(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
2024年12月5日(05.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/247687 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/JP2024/017603

(22) 国際出願日： 2024年5月13日(13.05.2024)

(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 2023-086764 2023年5月26日(26.05.2023) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 武田 雄介(**TAKEDA Yusuke**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田７丁目９番２号 ＫＤＸ五反田ビル９階 Tokyo (JP).

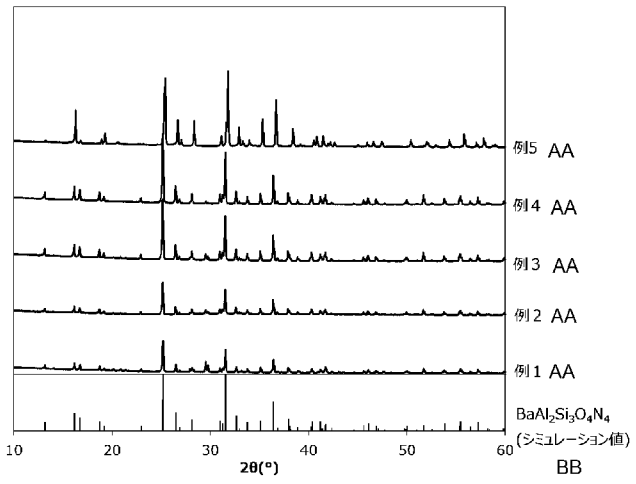
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

WO 2024/247687 A1

(54) **Title:** PHOSPHOR AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称： 蛍光体および発光装置

[図1]



AA Example
BB (Simulation value)

(57) **Abstract:** Disclosed is a phosphor which is represented by general formula $Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$. In the general formula, when c + d = 5, the composition ratios a1, a2, b, c, d, e, and f satisfy a1 > a2, $0.70 \leq a1 + a2 + b \leq 1.20$, $0.001 \leq b \leq 0.20$, $1.50 \leq c \leq 2.50$, $2.50 \leq d \leq 3.50$, $3.05 \leq e \leq 6.50$, and $2.75 \leq f \leq 4.40$. In addition, the peak wavelength of fluorescence emitted when the phosphor is irradiated with light having a wavelength of 350 nm is 412-420 nm.

[続葉有]

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$で示される蛍光体。この一般式において、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆは、ａ１＞ａ２、０．７０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．２０、０．００１≦ｂ≦０．２０、１．５０≦ｃ≦２．５０、２．５０≦ｄ≦３．５０、３．０５≦ｅ≦６．５０および２．７５≦ｆ≦４．４０を満たす。また、この蛍光体に波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長は４１２～４２０ｎｍである。

明　細　書

発明の名称 ： 蛍光体および発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体および発光装置に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、産業上、発光装置における波長変換部材、つまり、短波長の光を長波長の光に変換する部材を構成するために用いられることがある。

近年のＬＥＤ（発光ダイオード）の普及により、蛍光体は産業上ますます重要となってきている。

[0003] 特許文献１の請求項１には、一般式：$Me_aRe_bAl_cSi_dO_eN_f$（ただし、ＭｅはＳｒ及びＢａから選ばれる一種以上の元素であり、ＲｅはＥｕである。）で示される蛍光体であって、組成比ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆが次の関係を有する蛍光体が記載されている。

ａ＋ｂ＝１

０．００５＜ｂ＜０．２５

１．６０＜ｃ＜２．６０

２．４５＜ｄ＜４．０５

３．０５＜ｅ＜５．００

２．７５＜ｆ＜４．４０

[0004] また、特許文献２には、実施例１１として、設計組成が$Ce_{0.05}Sr_{0.95}Al_2Si_3O_4N_4$で表される蛍光体が記載されている。特許文献２には、この蛍光体にピーク波長が３４０ｎｍの励起光を照射したときに、ピーク波長が４１１ｎｍの発光が観測されたことも記載されている。

[0005] さらに、特許文献１および２に記載された蛍光体と類似する化学構造または化学組成を有する蛍光体が記載された文献として、特許文献３を挙げることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１４／０９１７７６号

特許文献2：国際公開第２０１３／０６９６９６号

特許文献3：国際公開第２０１５／０９３４２９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らの予備的検討の結果、例えば特許文献１～３に記載されているような従来の蛍光体には、外部量子効率などの発光特性の点で改良の余地があった。

[0008] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。本発明の目的の１つは、外部量子効率などの発光特性が良好な蛍光体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、以下に提供される発明を完成させ、上記課題を解決した。

[0010] １．

一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$で示される蛍光体であって、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆが次の関係を有し、

波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長が４１２～４２０ｎｍである蛍光体。

$a1 > a2$

$0.70 \leqq a1 + a2 + b \leqq 1.20$

$0.001 \leqq b \leqq 0.20$

$1.50 \leqq c \leqq 2.50$

$2.50 \leqq d \leqq 3.50$

$3.05 \leqq e \leqq 6.50$

$2.75 \leqq f \leqq 4.40$

２．

１．に記載の蛍光体であって、

０．５０≦ａ１≦０．９９である蛍光体。

３．

１．または２．に記載の蛍光体であって、

０≦ａ２≦０．１０である蛍光体。

４．

１．～３．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のスペクトルの半値幅が７５～１３０ｎｍである蛍光体。

５．

１．～４．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

波長５００ｎｍの光の吸収率が１～１０％である蛍光体。

６．

１．～５．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

波長３５０ｎｍの光を照射したときの内部量子効率が５０～９０％である蛍光体。

７．

１．～６．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

当該蛍光体をＸ線回折測定することで得られるＸ線回折スペクトルにおいて、２θが２５．０～２６．０°の範囲内にあるピークの強度をＡとし、２θが２９．０～３０．０°の範囲内にあるピークの強度をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値が０．３以下である蛍光体。

８．

１．～７．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

波長７００ｎｍの光の拡散反射率が９２～９７％である蛍光体。

９．

１．～８．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

波長８００ｎｍの光の拡散反射率が９２～９７％である蛍光体。

１０．

１．～９．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

メジアン径D_{50}が１０～５０μｍの粉末である蛍光体。

１１．

１．～１０．のいずれか１つに記載の蛍光体であって、

Ｅｕを実質的に含まない蛍光体。

１２．

発光素子と、１．～１１．のいずれか１つに記載の蛍光体と、を備える発光装置。

１３．

１２．に記載の発光装置であって、

前記発光素子が、波長３００～４００ｎｍの発光を有する発光素子である発光装置。

１４．

１２．または１３．に記載の発光装置であって、

前記発光素子が、ＬＥＤ素子である発光装置。

１５．

１２．～１４．のいずれか１つに記載の発光装置であって、

照明装置または信号装置である発光装置。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、外部量子効率などの発光特性が良好な蛍光体が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例および比較例の蛍光体のＸ線回折スペクトルを表す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ、詳細に説明する。

本明細書中、数値範囲の説明における「Ｘ～Ｙ」との表記は、特に断らない限り、Ｘ以上Ｙ以下のことを表す。例えば、「１～５質量％」とは「１質

量％以上５質量％以下」を意味する。

[0014] ＜蛍光体＞

本実施形態の蛍光体は、一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$で示される蛍光体である。

この一般式において、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆは、次の関係を有する。

ａ１＞ａ２

０．７０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．２０

０．００１≦ｂ≦０．２０

１．５０≦ｃ≦２．５０

２．５０≦ｄ≦３．５０

３．０５≦ｅ≦６．５０

２．７５≦ｆ≦４．４０

[0015] また、本実施形態の蛍光体に、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長は、４１２～４２０ｎｍである。

[0016] 本実施形態の蛍光体については、組成の観点では、比較的少量のＣｅを含む点が特徴の１つである。過去の知見に基づけば、この比較的少量のＣｅは発光中心として機能すると考えられる。

また、組成の観点では、ａ１＞ａ２である、つまり、Ｓｒに比べてＢａが比較的多く含まれること、および、ａ１＞ａ２であることにより自動的にａ１＞０であり、組成中にＢａが必ず含まれること（ａ２＝０であり得るため）も、特徴的である。

詳細は不明であるが、発光中心であるＣｅと、それをとりまくＢａなどの他元素の存在比率が適当であることが、本実施形態の蛍光体の良好な外部量子効率につながっている可能性がある。

[0017] また、本発明者は、検討を通じ、上記組成のおよびその周辺の組成において、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長が、外部量子効率の大きさと相関しているらしいことを知見した。この知見に基

づき、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長を設計指標の１つとして採用した。そして、具体的には、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長が４１２～４２０ｎｍとなるように蛍光体を設計することで、外部量子効率を高めることができた。

詳細は不明であるが、外部量子効率の良化の妨げとなる異相、不純物、微粉などが蛍光体中に多く含まれる場合、これらの存在のために蛍光のピーク波長は４１２～４２０ｎｍの範囲外となる（４２０ｎｍ超となることが多い）と推測される。これに対し、蛍光体中の異相、不純物、微粉などが少ない場合、蛍光のピーク波長は４１２～４２０ｎｍの範囲内に収まると考えられる。

[0018] 本実施形態の蛍光体は、適切な原料を適切な比率で用い、適切な製造プロセスを経ることで製造することができる。良好な発光特性を有する蛍光体を得るためには、原料の選択および配合の最適化に加え、製造条件の最適化も効果的である。例えば、製造プロセスについては、後述する酸処理や分級処理を行うことで発光特性を一層向上できる場合がある。

一方、製造条件が不適切な場合、適切な原料を適切な比率で用いたとしても所望の特性を有する蛍光体を得られないこともあり得る。

[0019] 本実施形態の蛍光体について説明を続ける。

[0020] （一般式）

一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$において、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆの値については、それぞれ以下に記載の通りである。

[0021] ａ１、ａ２およびｂについては、ａ１＞ａ２、０．７０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．２０かつ０．００１≦ｂ≦０．２０であればよい。

特に良好な発光特性の観点から、ａ１については、好ましくは０．５０≦ａ１≦０．９９、より好ましくは０．７０≦ａ１≦０．９９、さらに好ましくは０．８５≦ａ１≦０．９７、特に好ましくは０．９０≦ａ１≦０．９６である。

特に良好な発光特性の観点から、ａ２については、好ましくは０≦ａ２≦０．１０、より好ましくは０≦ａ２≦０．０５、さらに好ましくは０≦ａ２≦０．０２である。ａ２はゼロであってもよい。

特に良好な発光特性の観点から、ｂについては好ましくは０．００１≦ｂ≦０．１５、より好ましくは０．００３≦ｂ≦０．１０である。

ａ１＋ａ２＋ｂについては、好ましくは０．８０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．１０、より好ましくは０．９０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．００である。

[0022] ｃは、１．５０≦ｃ≦２．５０であればよいが、好ましくは１．７０≦ｃ≦２．３０、より好ましくは１．８０≦ｃ≦２．２０、さらに好ましくは１．９０≦ｃ≦２．１０である。

[0023] ｄは、２．５０≦ｄ≦３．５０であればよいが、好ましくは２．７０≦ｄ≦３．３０、より好ましくは２．８０≦ｄ≦３．２０、さらに好ましくは２．９０≦ｄ≦３．１０である。

[0024] ｅは、３．０５≦ｅ≦６．５０であればよいが、好ましくは４．００≦ｅ≦６．５０、より好ましくは４．５０≦ｅ≦６．２５、さらに好ましくは５．００≦ｅ≦６．００、特に好ましくは５．００≦ｅ≦５．８０、とりわけ好ましくは５．００≦ｅ≦５．５０である。

[0025] ｆは、２．７５≦ｆ≦４．４０であればよいが、好ましくは３．００≦ｆ≦４．３０、より好ましくは３．００≦ｆ≦４．００、さらに好ましくは３．２０≦ｆ≦３．８０である。

[0026] 結晶構造の安定化などの観点から、各数値間の相対的な大きさについては、以下のとおりであることが好ましい。

ｃ／ｄ：

好ましくは０．５０＜ｃ／ｄ＜０．８０、より好ましくは０．５５＜ｃ／ｄ＜０．７５、さらに好ましくは０．６０＜ｃ／ｄ＜０．７５、特に好ましくは０．６２＜ｃ／ｄ＜０．７３

ｅ／ｆ：

好ましくは０．９０＜ｅ／ｆ＜２．００、より好ましくは１．００＜ｅ／

ｆ＜１．９０、さらに好ましくは１．２０＜ｅ／ｆ＜１．８０

[0027] 本実施形態の蛍光体は、通常、Ｅｕを実質的に含まない。前述のように、本実施形態の蛍光体においては、Ｃｅが発光中心として働くと考えられるためである。

「実質的に含まない」とは、具体的には、前述の一般式において、ｃ＋ｄ＝５としたときのＥｕの比率が、好ましくは０．００１以下、より好ましくは０．０００１以下であることをいう。

好ましくは、本実施形態の蛍光体はＥｕを含まない。

[0028]（波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光について）

本実施形態の蛍光体は、化学組成などに起因して、発せられる蛍光のスペクトルが特徴的であり得る。

一例として、本実施形態の蛍光体に、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のスペクトルの半値幅（半値全幅）は、好ましくは７５～１３０ｎｍ、より好ましくは７５～１００ｎｍ、さらに好ましくは８０～９５ｎｍ、特に好ましくは８０～９０ｎｍである。

別観点として、本実施形態の蛍光体に、波長３５０ｎｍの光を照射したときの内部量子効率は、好ましくは５０～９５％、より好ましくは６０～９５％、さらに好ましくは７０～９０％である。

さらに別の観点として、本実施形態の蛍光体に、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光の、ＸＹＺ表色系における色度ｘは、好ましくは０．１６８～０．１８２、より好ましく０．１７０～０．１８０であり、また、色度ｙは、好ましくは０．０９５～０．１３５、より好ましくは０．１００～０．１３０である。

[0029]（波長５００ｎｍの光の吸収率）

本実施形態の蛍光体の、波長５００ｎｍの光の吸収率が適当であることにより、外部量子効率などの発光特性を一層高められる場合がある。

具体的には、本実施形態の蛍光体の、波長５００ｎｍの光の吸収率は、好ましくは１～１０％、より好ましくは３～９％、さらに好ましくは４～８％

、特に好ましくは４～７％である。

[0030]（結晶構造およびＸ線回折スペクトル）

本発明者の知見によれば、本実施形態の蛍光体は、通常、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶と同一または類似した結晶構造を有する。具体的には、本実施形態の蛍光体は、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$におけるＢａの一部が、ＣｅまたはＳｒに置換固溶したものと捉えることができる。

上記結晶構造に起因して、本実施形態の蛍光体のＸ線回折スペクトルは、通常、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶のＸ線回折スペクトルで観察されるピークの位置とほぼ同じ位置（２θ）に、ピークがある。

参考のため、シミュレーションに基づく、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶のＸ線回折スペクトル中のピークの位置を、図１の一番下に示しておく。

[0031] 一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶のＸ線回折スペクトルと、本実施形態の蛍光体のＸ線回折スペクトルとを比較し、前者では表れていないが後者では表れている回折ピークを分析することで、本実施形態の蛍光体中の異相の比率を見積もりうる。ここで「異相」とは、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶構造とは異なる結晶構造を有し、本実施形態の蛍光体の発光特性に寄与しないまたは悪影響を及ぼしうる相のことである。

具体的には、本実施形態の蛍光体をＸ線回折測定することで得られるＸ線回折スペクトルにおいて、２θが２５．０～２６．０°の範囲内にあるピークの強度をＡとし、２θが２９．０～３０．０°の範囲内にあるピークの強度をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値は、好ましくは０．３以下、より好ましくは０．２以下である。理想的にはＢ／Ａの値はゼロであるが、製造コストなども考慮すると、現実的には０．０１～０．３が好ましく、０．０３～０．２がより好ましい。

[0032]（波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率）

本実施形態の蛍光体の、波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率は適当であることが好ましい、このことにより、本実施形態の蛍光体の発光特性などは一層向上する場合がある。

詳細は不明であるが、波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率についても、蛍光体の表面状態や、蛍光体中の、蛍光体の発光特性に寄与しないまたは悪影響を及ぼしうる異相などの量に関係している可能性がある（拡散反射率も、例えば蛍光体の製造における酸処理や水簸処理の条件により変化しうる）。また、過去の知見によれば、発光に直接関係しない波長領域の拡散反射率の大きさと、母体結晶の結晶性の高さとの間には相関関係がある場合がある。結晶性が低いと発光（蛍光）を阻害しうるため、拡散反射率が大きく結晶性が高い方が良いと考えられる。これら推定理由により、波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率を適切に調整することにより、蛍光体の発光特性などの性能を一層向上できると考えられる。

[0033] 具体的には、本実施形態の蛍光体の、波長７００ｎｍの光の拡散反射率は、好ましくは９２～９８％、より好ましくは９３～９７％である。

また、本実施形態の蛍光体の、波長８００ｎｍの光の拡散反射率は、好ましくは９２～９８％、より好ましくは９３～９７％である。

[0034]（粒子径分布：メジアン径D_{50}など）

本実施形態の蛍光体は、典型的には粉末状である。別の言い方として、本実施形態の蛍光体は、蛍光体粒子の集合体である。

粉末状である本実施形態の蛍光体の粒径分布が適当であることにより、発光特性などの諸性能の一層の向上を図ることができる場合がある。粒径分布は、例えば、後述する蛍光体の製造工程において、粉砕の条件や水簸処理の条件などを変えることで調整することができる。

[0035] 具体的には、粉末状である本実施形態の蛍光体の、メジアン径D_{50}（レーザー回折・散乱法により求められる体積基準の累積５０％粒子径）は、好ましくは１０～５０μｍ、より好ましくは１０～４０ｎｍである。

また、粉末状である本実施形態の蛍光体の、レーザー回折・散乱法により求められる、体積基準の累積１０％粒子径D_{10}は、好ましくは３～２５μｍ、より好ましくは５～２０μｍである。

また、粉末状である本実施形態の蛍光体の、レーザー回折・散乱法により求められる、体積基準の累積９０％粒子径D_{90}は、好ましくは２０～８０μｍ、より好ましくは２５～７０μｍである。

[0036] 別観点として、（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}の値は、好ましくは１．２０～１．９０、より好ましくは１．３０～１．８０である。この数値は、粉末状である蛍光体の粒径分布が比較的シャープであることを示す。粒径分布がシャープであるということは、粉末状である蛍光体中の蛍光体粒子が、少なくとも粒径の点で均質的であるということを意味する。そしてこのことは安定的な発光に繋がったり、製品ロット間での発光特性のばらつきを小さくすることに繋がったりすることが期待される。また、（$D_{90}-D_{10}$）／D_{50}の値が大きすぎないということは、粉末状である蛍光体中の、発光特性の向上に寄与しないまたは発光特性に悪影響を及ぼす、粗大粒子や粒径が極めて小さい蛍光体（微粉）の比率が比較的少ないことを表すともいえる。

[0037] （蛍光体の製造方法）

本実施形態の蛍光体は、適切な原料を適当な比率で用い、適切な製造プロセスを経ることにより製造することができる。用いる原料やその配合が不適切であったり、製造条件が不適切であったりする場合には、良好な発光特性を有する蛍光体を製造できない場合がある。

以下、好ましい製造プロセスの一例を説明する。

[0038] ・原料の準備

まず、Ｂａ、Ｅｕなどを含む原料を準備する。原料は、通常、粉末状である。

Ｂａを含む原料としては、$BaAl_2O_4$、$BaCO_3$、ＢａＯ、Ba_2N、Ba_3N_2などを挙げることができる。これらの中でも、最終的に製造される蛍光体の性能の一層の向上の観点からは、$BaAl_2O_4$が好ましい。

本実施形態の蛍光体がＳｒを含む場合、Ｓｒを含む原料としては、$SrAl_2O_4$、$SrCO_3$、ＳｒＯ、Sr_2N、Sr_3N_2などを挙げることができる。

Ｃｅを含む原料としては、ＣｅＯなどを挙げることができる。

Ｓｉを含む原料としては、Si_3N_4などを挙げることができる。

Ａｌを含む原料としては、Al_2O_3などを挙げることができる。

[0039] ・原料の秤量および混合

準備した原料を秤量し、十分に混合して混合物とする。各原料の量（モル比）は、前述の一般式におけるａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆの値から逆算した適当な量とする。均一な混合や粗大粒子の除去のため、混合物は篩を通過させることが好ましい。

[0040] ・焼成

上記混合物を、耐熱性容器（好ましくは窒化ホウ素性容器）に充填し、加熱することで焼成物とする。

焼成の温度は、好ましくは１５００～１８００℃、より好ましくは１５００～１７００℃である。

焼成の時間（上記温度で維持する時間）は、好ましくは１～１２時間、より好ましくは２～８時間である。

焼成は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。この際、ガスの圧力は０．０１～０．１ＭＰａ・Ｇ程度とすることが好ましい。

[0041] ・解砕／粉砕

焼成して得られた蛍光体（焼成物）は、通常、塊状である。よって、適宜解砕することが好ましい。また、粒径の調整のために粉砕処理を施してもよい。粉砕には例えばジェットミルを用いることができる。

[0042] ・アニール

焼成して得られた蛍光体（焼成物）に、焼成時の加熱温度かそれより低温での加熱（アニール）を施すことにより、蛍光体の発光特性などの性能を一

層向上できる場合がある。詳細は不明であるが、アニールにより、蛍光体中の結晶構造の均質化、再構成などが起こっていると推測される。

アニールは、蛍光体（焼成物）を耐熱性容器に入れて行うことが好ましい。耐熱性容器としては、好ましくは窒化ホウ素性容器を挙げることができる。

アニールの温度は、好ましくは１４００～１５５０℃、より好ましくは１４５０～１５５０℃である。

アニールの時間（上記温度で維持する時間）は、好ましくは２～２４時間、より好ましくは４～１２時間である。

アニールは、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。この際、ガスの圧力は０．０１～０．１ＭＰａ・Ｇ程度とすることが好ましい。

[0043] ・酸処理

本実施形態の蛍光体には、酸処理が施されることが好ましい。酸処理は、例えば、蛍光体を酸水溶液に浸漬し、適宜攪拌することにより行うことができる。酸処理により、蛍光体表面の異物や、蛍光に寄与しないまたは発光特性に悪影響を及ぼす異相を除去または低減できる場合がある。つまり、酸処理により蛍光体の特性を一層向上できる場合がある。ちなみに、酸処理で蛍光体表面の異物や異相が除去または低減された結果として、蛍光体の光吸収率や拡散反射率は変化する場合がある。

[0044] 酸水溶液としては、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、塩酸、硝酸から選ばれる１種以上の酸を含む水溶液を用いることができる。

酸処理は、蛍光体を、数分から数時間程度（例えば１０分から６時間）、酸水溶液中で撹拌することにより行うことができる。攪拌には公知のスターラ等を用いることができる。実験室においてはマグネチックスターラーを好ましく用いることができる。

攪拌時の温度は、例えば５０～１００℃、好ましくは６５～８５℃である（液体をこの温度に維持する）。攪拌の時間は、例えば１分～２時間、好ま

しくは１０分～１時間程度である。攪拌速度は、撹拌装置のスケールにもよるが、実験室レベルのスケールでは、例えば３００～６００ｒｐｍ、好ましくは３５０～５００ｒｐｍである。比較的高速での撹拌により、蛍光体に強いせんだん力が加わるため、異物や異相をより一層強く除去することができ、ひいては蛍光体の一層の性能向上を期待することができる。

酸処理の後、適宜、ろ過、水洗、乾燥などを行うことが望ましい。また、酸処理後の蛍光体の回収に際しては、デカンテーション、吸引ろ過などを適切に行うことが好ましい。

[0045] ・分級（好ましくは水簸処理）

粉末状である蛍光体中の、発光特性の向上に寄与しないまたは発光特性に悪影響を及ぼす、粒径が極めて小さい蛍光体（微粉）の量を低減するため、分級を行うことが好ましい。分級には様々な具体的方法があり得るが、本実施形態においては水簸処理により分級を行うことが好ましい。分級を行う場合、分級点は、３～１０μｍ程度に設定することが好ましい。ちなみに、水簸処理により分級を行う場合、分級点は、ストークスの式に基づく計算や、数回の試し実験により知ることができる。

水簸処理は、好ましくは、粉末状である蛍光体を、ヘキサメタリン酸Ｎａ水溶液または水に分散させて分散液を作り、そしてその分散液を静置し、その後に上澄み液を除去することにより行うことができる。その他、分級の具体的なやり方は公知の方法を適宜適用することができる。

[0046] ＜発光装置＞

上述の蛍光体と、発光素子とを組み合わせることで、発光装置を構成することができる。具体的には、蛍光体を励起させることが可能な光を発する発光素子と、その発光素子から発せられた光を受けて蛍光を発する上述の蛍光体と、により、発光装置を構成することができる。

蛍光体は、通常、封止材により封止されて、波長変換部材の形で発光装置中に組み込まれる。

[0047] 上述の蛍光体の特性を鑑み、発光素子は、波長３００～４００ｎｍの発光

を有する発光素子であることが好ましく、波長３４５～３８５ｎｍの発光を有する発光素子であることがより好ましい。

製造コストや種々の用途への適用を踏まえると、発光素子は、ＬＥＤ素子であることが好ましい。

[0048] 本実施形態の発光装置の適用用途は特に限定されない。本実施形態の発光装置は、例えば、液晶表示装置用バックライト、プロジェクタの光源装置、照明装置、信号装置などに適用可能である。その他、本実施形態の発光装置は自動運転表示用のランプ（自動車が自動運転中であることを車外に示すための表示灯）として好ましいと考えられる。これは、本実施形態の発光装置から発せられる光が、ＳＡＥ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ（Ｓｏｃｉｅｔｙ ｏｆ Ａｕｔｏｍｏｔｉｖｅ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｓ、米国自動車技術者協会）が提唱する、自動運転表示用のランプの特性（色度ｘ、ｙなど）に適合しうるためである。

[0049] 上記以外の用途として、本実施形態の発光装置は、検査用光源に好ましく適用可能と考えられる。

従来、工業的な検査用光源としては、ブロードな発光スペクトルを有するハロゲンランプが用いられてきた。そのブロードな発光スペクトルをＬＥＤで再現するためには、励起されたときにブロードなスペクトルの蛍光を発する蛍光体を波長変換部材として備えるＬＥＤを用いることが好ましい。

[0050] 本実施形態の蛍光体を、波長３００～４００ｎｍの光で励起したときに発せられる蛍光のスペクトルは、波長４００ｎｍかそれよりやや長波長の領域において、比較的ブロードで平坦である。よって、本実施形態の蛍光体と発光素子とを組み合わせて構成した発光装置は、上記目的に適う。

[0051] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0052] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

[0053] ＜原料の準備＞

以下の原料を準備した。

$BaAl_2O_4$：株式会社高純度化学研究所製

$SrAl_2O_4$：株式会社高純度化学研究所製

Si_3N_4：ＵＢＥ株式会社製（品番：Ｅ１０）

Al_2O_3：住友化学株式会社製（品番：ＡＡ－０３）

ＣｅＯ：信越化学工業株式会社製（品番：Ｃ）

[0054] ＜蛍光体の製造＞

以下要領で蛍光体を製造した。

（１）原料の秤量および混合

各原料を、以下の表１に記載の質量比で秤量した。秤量した原料のすべてを、チャック付きのポリエチレン製の袋に入れ、袋のチャックを閉じ、１分間、袋を振った。このようにして原料の混合物を得た。得られた混合を＃１００の篩に通篩し、篩を通過した混合物を次工程に用いた。

[0055] [表1]

表１ 原料の配合組成〔単位：質量部〕

	例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
$BaAl_2O_4$	57.75	61.13	61.13	61.13	0.00
$SrAl_2O_4$	0.00	0.00	0.00	0.00	55.88
Si_3N_4	34.08	34.77	34.77	34.77	39.47
Al_2O_3	3.84	1.93	1.93	1.93	2.19
CeO	4.33	2.17	2.17	2.17	2.46

[0056] 参考のため、上記組成の原料が完全に反応したと仮定した場合の、一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$においてｃ＋ｄ＝５としたときのａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆの値を表２に示す。

[0057]

[表2]

表2

		例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
Ba	a1	0.90	0.95	0.95	0.95	0.00
Sr	a2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.95
Ce	b	0.10	0.05	0.05	0.05	0.05
Al	c	2.10	2.05	2.05	2.05	2.05
Si	d	2.90	2.95	2.95	2.95	2.95
O	e	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
N	f	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

[0058] （２）焼成

（１）で得られた混合物およそ１００ｇを、容量４００ｃｃの窒化ホウ素製容器（デンカ社製、Ｎ１グレード）に充填した。そして、以下条件で焼成した。

［焼成条件］

・焼成炉：富士電波工業社製の多目的焼成炉

・焼成温度と保持時間：例１および２は最高温度１６５０℃で４ｈｒ、例３～５は最高温度１５５０℃で４ｈｒ

・焼成雰囲気：N_2　０．０３ＭＰａ・Ｇ（N_2）

[0059] （３）解砕／粉砕

焼成の終了後、容器内から、得られた焼成物を回収した。

そして、例１～３においては、乳鉢を用いて、＃２００の篩を全通する程度に焼成物を解砕した。

一方、例４および５においては、乳鉢を用いて解砕し、その後、日本ニューマッチック工業社製の装置ＰＪＭ－８０ＳＰを用い、試料供給速度：２０ｇ／ｍｉｎ、粉砕エア圧：０．５ＭＰａの条件でジェットミル粉砕を行った。

[0060] （４）アニール工程

（３）の解砕／粉砕を経たサンプルを、容量４００ｃｃの窒化ホウ素製容器（デンカ社製、Ｎ１グレード）に充填した。その後、下記焼成条件でアニ

ール処理を実施した。アニール処理後、室温まで自然冷却し、そして容器から焼成物を回収した。回収物は乳鉢を用いて＃２００の篩を全通するように解砕した。

［アニール条件］

・焼成炉：富士電波工業社製の多目的焼成炉

・焼成温度と保持時間：１５００℃で８ｈｒ

・焼成雰囲気：N_2　０．０３ＭＰａ・Ｇ（N_2）

[0061]（５）酸処理およびデカンテーション

フッ素樹脂製ビーカーに、硝酸（６０質量％、富士フイルム和光純薬社製）１０ｍＬとイオン交換水７０ｍＬを入れた。このビーカーを、ウォーターバスを用いて、ビーカー内の液体（酸水溶液）が６０℃になるよう加熱した。

加熱された酸水溶液に、（４）でアニール処理し解砕されたサンプル約２０ｇを入れ、３０分間撹拌した。撹拌にはマグネチックスターラーを用いた。また、回転速度は４００ｒｐｍに設定した。

撹拌終了後、ビーカーをウォーターバスから持ち上げて移動させ、約１０分間静置した。その後、上澄み液を除去するデカンテーションの操作を計３回実施した。

デカンテーションを経て得られたスラリー状のサンプルを吸引濾過して回収した。そして、回収したサンプルを１００℃×１２ｈｒの条件で乾燥させた。乾燥後のサンプルは＃２００のナイロン篩で通篩した。

[0062]（６）分級（水簸処理）

事前に、ストークスの式に基づき、水簸処理を行う場合の、粒子径７μｍ以下の微粉を除去するために必要十分な蛍光体粉末の沈降時間を計算した。

上記計算に基づき、分散媒に分散させた上記（５）のサンプルを、容積５００ｍＬの棒瓶に入れ、所定時間静置した後、所定高さ以上の上澄み液を除去した。分散媒としては０．０５質量％ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を用いた。この操作は数回繰り返した。最終的に沈殿物として得られた粉末

をろ過によって回収し、乾燥した。このようにして、乾燥した粉末状の蛍光体を得た。

[0063] ＜組成分析＞

例１～５の蛍光体のうち一部について、組成分析を行った。

蛍光体中のＢａ、Ｓｒ、Ｃｅ、Ａｌ、Ｓｉ含有率は、加圧酸分解法により蛍光体を溶解させた後、ＩＣＰ発光分光分析装置（Ａｇｉｌｅｎｔ社製５１１０ＶＤＶ）を用いて定量分析した。

また、蛍光体中のＯ、Ｎ含有率は、酸素窒素分析計装置（株式会社堀場製作所製、ＥＭＧＡ－９２０）を用いて定量分析した。」

これら分析結果に基づき、一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$において、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆを求めた。

組成分析の結果を表３に示す。

（附言：例２および３の蛍光体の組成分析は行わなかったが、例２および３の原料組成は例４と同じであること、および、例２および３の製造プロセスは例４と類似していることを踏まえれば、例２および３の蛍光体の組成は、例４と近似していると考えられる。）

[0064] [表3]

表3

		例1（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
Ba	a1	0.92	0.94	0.01
Sr	a2	0.00	0.00	0.87
Ce	b	0.021	0.006	0.005
Al	c	2.06	1.97	1.88
Si	d	2.94	3.03	3.12
O	e	5.35	5.18	5.41
N	f	3.67	3.42	3.67

[0065] ＜粒径分布測定＞

Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　ＳＹＮＣ（マイクロトラック・ベル株式会社製）を用い、ＪＩＳ　Ｒ１６２９：１９９７に準拠したレーザー回折散乱法により

測定した。イオン交換水８０ｍＬに蛍光体粉末０．２ｇを投入し、そこにホーン式の超音波ホモジナイザー（出力３００W、ホーン径２６ｍｍ）で９０秒間、分散処理を行い、その後、ＳＹＮＣで粒径分布を測定した。得られた粒径分布から、体積基準のメジアン径D_{50}などを求めた。

得られたD_{50}などの値を表４に示す。

[0066] [表4]

表4

	例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
D_{10}(μm)	14.1	13.2	9.4	7.9	8.3
D_{50}(μm)	34.6	33.4	18.4	14.2	15.3
D_{90}(μm)	68.2	66.1	42.9	27.3	29.1
$(D_{90}-D_{10})/D_{50}$	1.56	1.58	1.83	1.37	1.36

[0067] ＜Ｘ線回折測定＞

得られたサンプルのＸ線回折スペクトルを測定した。測定にはＲｉｇａｋｕ社の装置Ｕｌｔｉｍａ　ＩＶ－Ｎを用いた。

得られたＸ線回折スペクトルにおいて、２θが２５．０～２６．０°の範囲内にあるピークの強度（極大値）Ａと、２θが２９．０～３０．０°の範囲内にあるピークの強度（極大値）Ｂの値を読み取った。そして、Ｂ／Ａの値を計算した。

[0068] 得られたＸ線回折スペクトルを図１に示す。図１の下部には、参考のため、シミュレーションに基づく、一般式$BaAl_2Si_3O_4N_4$で表される無機化合物の結晶のＸ線回折スペクトル中のピークの位置も示している。

また、Ｂ／Ａの値を表５に示す。

[0069] [表5]

表5

	例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
A	47980	50227	87463	99813	99337
B	18177	10737	10463	4683.3	3936.7
B/A	0.38	0.21	0.12	0.05	0.04

[0070] ＜波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率、および、波長５００ｎｍの光の吸収率＞

波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率については、日本分光社製紫外可視分光光度計（Ｖ－５５０）に積分球装置（ＩＳＶ－４６９）を取り付けて測定した。具体的には、まず、標準反射板（スペクトラロン）でベースライン補正を行った。その後、蛍光体粉末を充填した固体試料ホルダーを所定の位置に取り付けて、７００ｎｍおよび８００ｎｍの各波長の光に対する拡散反射率を測定した。

[0071] 波長５００ｎｍの光の吸収率については、照射する光の波長を３５０ｎｍではなく５００ｎｍとし、Ｑｅｘ、Ｑｒｅｆの算出は４９５ｎｍ以上５１０ｎｍ以下の波長範囲のスペクトルからを算出したこと以外は、以下に示す＜性能評価＞（波長３５０ｎｍの光を照射したときの吸収率、内部量子効率および外部量子効率）と同様にして、波長５００ｎｍの光の吸収率（％）を求めた。

[0072] 波長７００ｎｍまたは８００ｎｍの光の拡散反射率、および、波長５００ｎｍの光の吸収率を表６に示す。

[0073] [表6]

表6

		例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
拡散反射率（%）	800nm	94.1	96.3	95.1	95.4	90.9
	700nm	93.7	96.2	95.0	95.1	90.6
波長 500nm の光の吸収率(%)		7.8	6.8	4.5	5.2	15.9

[0074] ＜評価＞

（波長３５０ｎｍの光を照射したときの吸収率、内部量子効率および外部量子効率）

分光光度計（大塚電子株式会社製ＭＣＰＤ－７０００）を用いて、蛍光体に波長３５０ｎｍの光を照射したときの吸収率、内部量子効率および外部量子効率を求めた。具体的手順は以下のようにした。

（１）粉末状の蛍光体を、凹型セル内に充填した。このとき、充填した蛍光

体の表面が平滑になるようにした。このセルを、積分球の所定の位置に取り付けた。この積分球に、発光光源（Ｘｅランプ）から３５０ｎｍ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。この単色光を蛍光体に照射し、蛍光スペクトルを測定した。

（２）積分球の所定の位置に、反射率が９９％の標準反射板（Ｌａｂｓｐｈｅｒｅ社製スペクトラロン）を取り付けて、波長３５０ｎｍの励起光のスペクトルを測定した。その際、３４５ｎｍ以上３６０ｎｍ以下の波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数（Ｑｅｘ）を算出した。

（３）積分球の所定の位置に、粉末状の蛍光体を充填したセルを取り付けて、得られたスペクトルデータから励起反射光フォトン数（Ｑｒｅｆ）及び蛍光フォトン数（Ｑｅｍ）を算出した。励起反射光フォトン数は、励起光フォトン数と同じ波長範囲で、蛍光フォトン数は、３６０ｎｍ以上７００ｎｍ以下の範囲で算出した。

（４）得られたＱｅｘ、ＱｒｅｆおよびＱｅｍを以下式に代入して、吸収率、内部量子効率および外部量子効率を求めた。

吸収率＝（Ｑｅｘ－Ｑｒｅｆ）／Ｑｅｘ

内部量子効率＝Ｑｅｍ／（Ｑｅｘ－Ｑｒｅｆ）

外部量子効率＝Ｑｅｍ／Ｑｅｘ

後掲の表７には、上記各値に１００を掛けて％表記した値を記載した。

[0075] また、この測定で得られた蛍光スペクトルから、ピーク波長、半値幅、色度ｘ値及び色度ｙ値を求めた。

色度の求め方について補足しておくと、ＪＩＳ　Ｚ　８７２４（色の測定方法－光源色－）に準じた方法で、ＪＩＳ　Ｚ　８７０１に規定されるＸＹＺ表色系における算出法により、色度座標（ｘ、ｙ）を算出した。

[0076] 評価結果をまとめて表７に示す。

[0077]

[表7]

表7

		例1（実施例）	例2（実施例）	例3（実施例）	例4（実施例）	例5（比較例）
波長 350nm の光を照射したときの諸特性	吸収率	68.5%	53.7%	48.1%	43.5%	50.9%
	内部量子効率	58.1%	72.0%	81.7%	89.4%	65.1%
	外部量子効率	39.8%	38.7%	39.3%	38.9%	33.1%
	色度 x	0.185	0.177	0.175	0.172	0.166
	色度 y	0.159	0.128	0.122	0.105	0.102
	ピーク波長(nm)	415.8	416.8	419.0	417.5	419.0
	半値幅(nm)	101.3	88.5	87.0	84.3	86.0

[0078] 表７に示されるとおり、例１～４の蛍光体の外部量子効率は例５よりも良好であった。つまり、一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$で示され、ａ１＞ａ２、０．７０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．２０、０．００１≦ｂ≦０．２０、１．５０≦ｃ≦２．５０、２．５０≦ｄ≦３．５０、３．０５≦ｅ≦６．５０、２．７５≦ｆ≦４．４０を満たし、かつ、波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長が４１２～４２０ｎｍである蛍光体は、良好な発光特性を示した。

このような良好な発光特性は、組成の観点では、蛍光体が比較的少量のＣｅを含むこと、Ｓｒに比べてＢａの含有量が比較的多いこと、などに起因していると考えられる。

[0079] ＜参考：製造プロセスの条件変更に伴う特性の変化＞

参考のため、以下２つの蛍光体を製造した。そして、これら蛍光体の特性の測定・評価をして、例５の蛍光体と比較した。

（例５－１）

上記＜蛍光体の製造＞において、（４）アニール工程、（５）酸処理およびデカンテーションおよび（６）水簸分級を行わなかった以外は例４と同様にして製造した蛍光体

（例５－２）

上記＜蛍光体の製造＞において、（５）酸処理およびデカンテーションおよび（６）水簸分級を行わなかった以外は例４と同様にして製造した蛍光体

[0080] 結果をまとめて表８に示す。

[0081] [表8]

表8

		例４－１（比較例）	例４－２（比較例）	例４（実施例）
波長 350nm の光を照射したときの諸特性	吸収率	66.9%	61.8%	43.5%
	内部量子効率	38.4%	41.7%	89.4%
	外部量子効率	25.7%	25.8%	38.9%
	色度 x	0.194	0.184	0.172
	色度 y	0.195	0.176	0.105
	ピーク波長(nm)	439.3	426.3	417.5
	半値幅(nm)	121.5	106.8	84.3
X線回折ピーク強度	A	80783	85580	99813
	B	19220	4496.7	4683.3
	B/A	0.24	0.05	0.05

[0082] 表８から理解されるように、アニール工程や酸処理を行わなかった例４－１および４－２では、諸特性は例４と異なっていた。例えば、例４－１および４－２において、蛍光スペクトルのピーク波長は５２０ｎｍ超であった。また、例４－１のＸ線回折により求められるＢ／Ａの値は大きかった。これらのことから、焼成後の適切な処理により、異相、不純物等を適切に低減することにより発光特性を最適化しうることが理解される。

[0083] この出願は、２０２３年５月２６日に出願された日本出願特願２０２３－０８６７６４号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] 一般式$Ba_{a1}Sr_{a2}Ce_bAl_cSi_dO_eN_f$で示される蛍光体であって、ｃ＋ｄ＝５としたときの組成比ａ１、ａ２、ｂ、ｃ、ｄ、ｅおよびｆが次の関係を有し、

波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のピーク波長が４１２～４２０ｎｍである蛍光体。

ａ１＞ａ２

０．７０≦ａ１＋ａ２＋ｂ≦１．２０

０．００１≦ｂ≦０．２０

１．５０≦ｃ≦２．５０

２．５０≦ｄ≦３．５０

３．０５≦ｅ≦６．５０

２．７５≦ｆ≦４．４０

[請求項2] 請求項１に記載の蛍光体であって、

０．５０≦ａ１≦０．９９である蛍光体。

[請求項3] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

０≦ａ２≦０．１０である蛍光体。

[請求項4] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

波長３５０ｎｍの光を照射したときに発せられる蛍光のスペクトルの半値幅が７５～１３０ｎｍである蛍光体。

[請求項5] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

波長５００ｎｍの光の吸収率が１～１０％である蛍光体。

[請求項6] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

波長３５０ｎｍの光を照射したときの内部量子効率が５０～９０％である蛍光体。

[請求項7] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

当該蛍光体をＸ線回折測定することで得られるＸ線回折スペクトルにおいて、2θが２５．０～２６．０°の範囲内にあるピークの強度

をＡとし、２θが２９．０～３０．０°の範囲内にあるピークの強度をＢとしたとき、Ｂ／Ａの値が０．３以下である蛍光体。

[請求項8] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

波長７００ｎｍの光の拡散反射率が９２～９７％である蛍光体。

[請求項9] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

波長８００ｎｍの光の拡散反射率が９２～９７％である蛍光体。

[請求項10] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

メジアン径D_{50}が１０～５０μｍの粉末である蛍光体。

[請求項11] 請求項１または２に記載の蛍光体であって、

Ｅｕを実質的に含まない蛍光体。

[請求項12] 発光素子と、請求項１または２に記載の蛍光体と、を備える発光装置。

[請求項13] 請求項１２に記載の発光装置であって、

前記発光素子が、波長３００～４００ｎｍの発光を有する発光素子である発光装置。

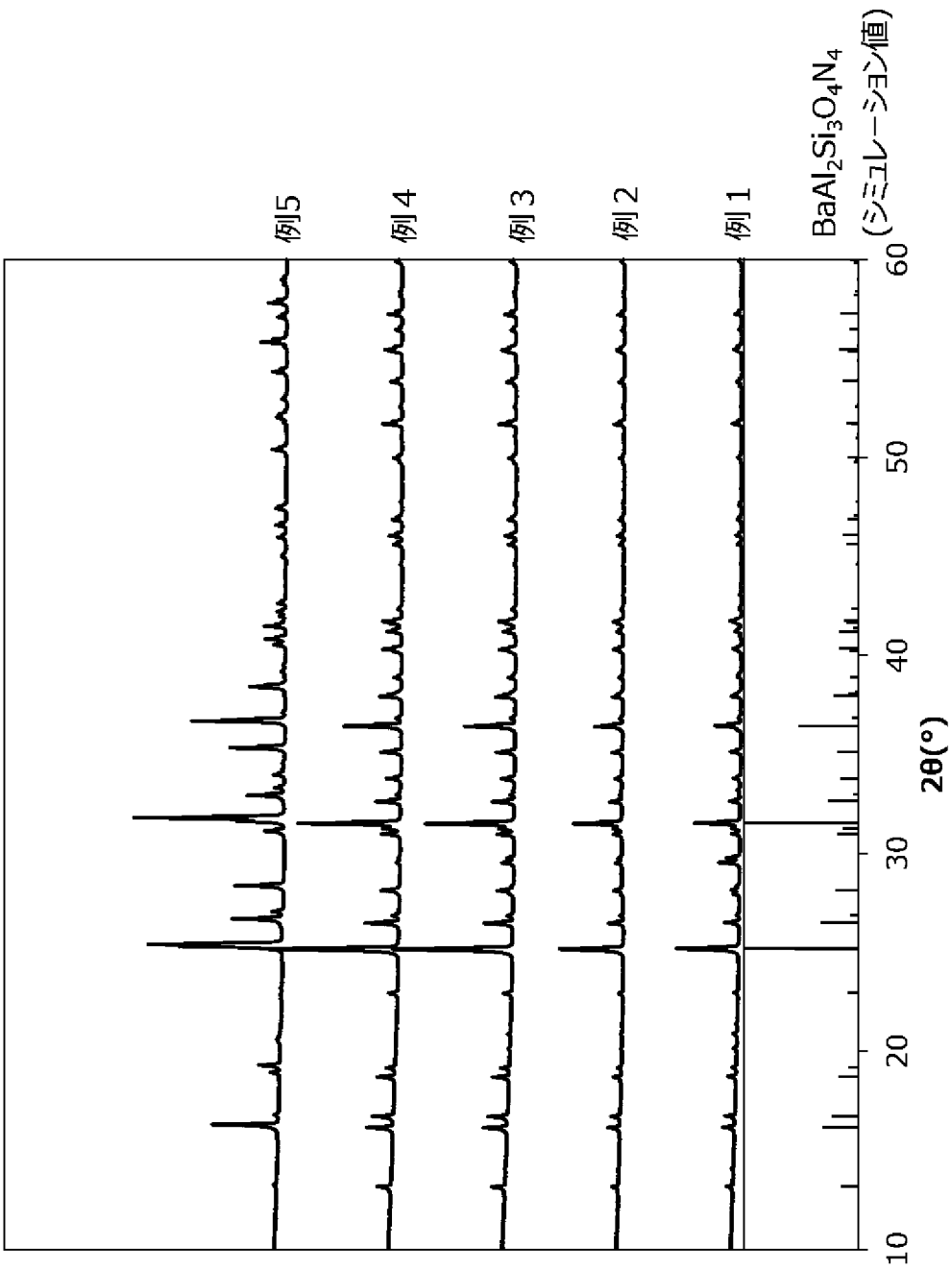
[請求項14] 請求項１２に記載の発光装置であって、

前記発光素子が、ＬＥＤ素子である発光装置。

[請求項15] 請求項１２に記載の発光装置であって、

照明装置または信号装置である発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/017603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/64(2006.01)i; ***H01L 33/50***(2010.01)i
FI: C09K11/64; H01L33/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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.
X	CN 102181285 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY OF CHINA) 14 September 2011 (2011-09-14) claims 20-21, paragraphs [0075], [0076], fig. 3, example 2	1-5, 11-15
Y	claims 20-21, paragraphs [0075], [0076], fig. 3, example 2	6-10
Y	WO 2015/093429 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 25 June 2015 (2015-06-25) paragraphs [0016], [0017], [0020], [0028]	6-9
Y	JP 2011-37913 A (SHOWA DENKO K.K.) 24 February 2011 (2011-02-24) paragraph [0076]	6-9
Y	WO 2013/069696 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 16 May 2013 (2013-05-16) claim 1, paragraph [0100]	10

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
08 July 2024	**23 July 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/017603

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 102181285 A	14 September 2011	(Family: none)	
WO 2015/093429 A1	25 June 2015	TW 201529527 A	
JP 2011-37913 A	24 February 2011	US 2012/0119234 A1 paragraph [0173] EP 2463353 A1 KR 10-2012-0037034 A CN 102575161 A	
WO 2013/069696 A1	16 May 2013	US 2013/0207538 A1 claim 1, paragraph [0110]	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/017603

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09K 11/64(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i
FI: C09K11/64; H01L33/50

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（ＩＰＣ））

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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)

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	CN 102181285 A (UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY OF CHINA) 14.09.2011 (2011-09-14) 請求項20-21,段落[0075]-[0076],図3,実施例2	1-5,11-15
Y	請求項20-21,段落[0075]-[0076],図3,実施例2	6-10
Y	WO 2015/093429 A1 (電気化学工業株式会社) 25.06.2015 (2015-06-25) 段落[0016]-[0017],[0020],[0028]	6-9
Y	JP 2011-37913 A (昭和電工株式会社) 24.02.2011 (2011-02-24) 段落[0076]	6-9
Y	WO 2013/069696 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 16.05.2013 (2013-05-16) 請求項1,段落[0100]	10

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.07.2024	23.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

川嶋　宏毅 4V 1777

電話番号 03-3581-1101 内線 3478

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/017603

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 102181285 A	14.09.2011	（ファミリーなし）	
WO 2015/093429 A1	25.06.2015	TW 201529527 A	
JP 2011-37913 A	24.02.2011	US 2012/0119234 A1 段落[0173] EP 2463353 A1 KR 10-2012-0037034 A CN 102575161 A	
WO 2013/069696 A1	16.05.2013	US 2013/0207538 A1 請求項1,段落[0110]	