

(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5月23日(23.05.2024)



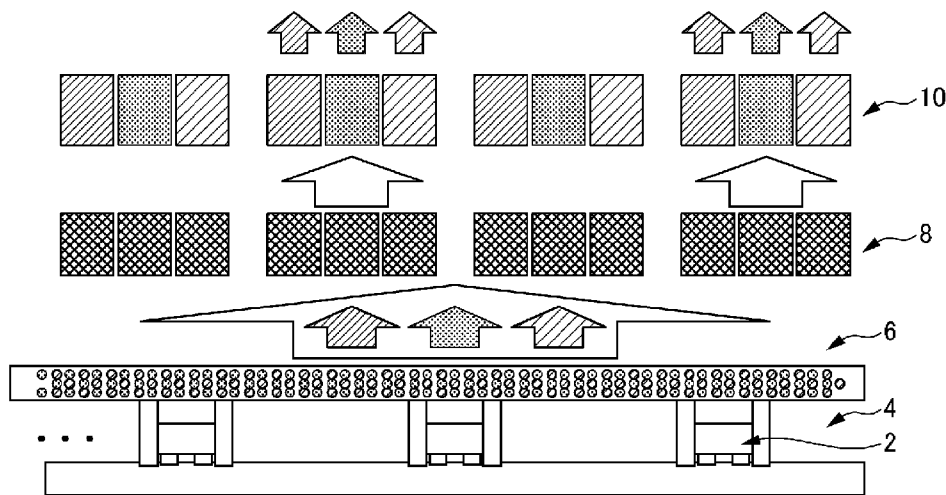
(10) 国際公開番号

WO 2024/106510 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) C09K 11/62 (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/56 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/041277
- (22) 国際出願日: 2023年11月16日(16.11.2023)
- (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 2022-185000 2022年11月18日(18.11.2022) JP
- (71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.)
- [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小島 大智(KOJIMA Daichi); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 篠倉 明日香(SASAKURA Asuka); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 木村 広人(KIMURA Hiroto); 〒3620021 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 関口 正夫, 外(SEKIGUCHI Masao et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座4-10-10 銀座山王ビル6F LOGOS 総合特許商標事務所 Tokyo (JP).

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

(54) 発明の名称: 蛍光体シート、発光素子、及び発光装置



20

(57) Abstract: Provided are: a phosphor sheet having a high absorption rate while being thin; and a light-emitting element and a light-emitting device which are provided with the phosphor sheet. The phosphor sheet comprises a phosphor powder and a resin, has a wavelength range in which an absorption rate is at least 30% within the range of 350 nm to 480 nm, and has a film thickness of at most 18 μm.

(57) 要約: 薄膜化されながらも吸収率の高い蛍光体シート、並びに前記蛍光体シートを備える発光素子及び発光装置を提供すること。蛍光体粉末と樹脂とを含み、励起光の波長が350nm以上480nm以下の範囲内に吸収率が30%以上となる波長域を有し、膜厚が18μm以下である、蛍光体シート。

[続葉有]



WO 2024/106510 A1

(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, 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))

明 細 書

発明の名称： 蛍光体シート、発光素子、及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体シート、発光素子、及び発光装置に関する。

背景技術

[0002] ディ스플레이に使用される色変換材として、量子ドット（QD）フィルムと蛍光体シートが注目を集めている。量子ドット（QD）は分子サイズの球形半導体材料であり、高精彩であるものの、耐熱耐湿性に弱く、また有毒であるとの欠点がある。一方で、蛍光体シートは、耐熱耐湿性に優れ、無毒であるとともに、これを用いたディスプレイは高輝度且つ高精彩という利点がある。

[0003] 蛍光体シートは、蛍光体粉末と樹脂を含んだシートであり、光源（励起源）としての発光ダイオード（LED）と組み合わせることで、様々な色調の光を発することができる。例えば、緑色蛍光体と赤色蛍光体を含む蛍光体シートに青色LEDからの放射光を照射することで、白色光を得ることができる。ここで緑色蛍光体は、青色光を緑色光に変換する蛍光体であり、赤色蛍光体は、青色光を赤色光に変換する蛍光体である。青色LEDからの放射光（青色光）は、その一部が蛍光体シートに含まれる緑色蛍光体や赤色蛍光体で色変換されて緑色光及び赤色光となる。また一部の青色光が色変換されずに蛍光体シートを透過する。透過した青色光と色変換された緑色光及び赤色光とが合成されて白色光となる。また緑色蛍光体と赤色蛍光体と青色蛍光体を含む蛍光体シートを青色LEDまたは近紫外LEDと組み合わせることで、白色光を得ることができる。このようなLEDは色再現性に優れるため、照明、携帯端末のバックライト、またはディスプレイなどの様々な発光装置で多用されている。

[0004] LED用蛍光体材料として、例えば、特許文献1には、Sr、Ba及びCaのうちの一つ又は二種以上の組み合わせからなる元素、Ga及びSを含有

する母体結晶と、発光中心とを含有する緑色蛍光体が開示されている（特許文献1の請求項1）。また、この緑色蛍光体を、照明用やディスプレイ用として用いることが記載されている（特許文献1の[0001]）。特許文献2には、一般式： $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で示されEuを固溶したβ型サイアロンに関して、青や紫外の発光ダイオードチップを用いた発光装置に利用可能であることが記載されている（特許文献2の請求項1及び[0001]）。

[0005] ところで、近年、液晶及び有機ELに次ぐ新しいディスプレイとしてミニLEDディスプレイへの注目が集まっている。液晶ディスプレイでは、液晶裏側に設けた面光源（バックライト）から光を照射して画像表示を行っている。一方で、ミニLEDディスプレイは、面光源の代わりに、基板上に多数配置されたミニLEDを備えている。ミニLEDは、その直径が100～200μm程度と微小であり、非常に薄い膜厚の蛍光体シートを備えている。多数のミニLEDを光源として用いることで、輝度及びコントラスト比の高い映像を、早い応答速度と低い消費電力で実現可能という特長がある。

[0006] ミニLEDディスプレイを開示する文献として、例えば、特許文献3には、バックライトモジュール及び表示モジュールを含む表示装置が開示されている。また、この表示装置においてバックライトモジュールの採光領域内に第1の光源が設置されること、第1の光源が赤色ミニLED、緑色ミニLED及び青色ミニLEDからなることが記載されている（特許文献3の請求項1及び11）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2009/136505号

特許文献2：特開2012-056804号公報

特許文献3：特表2022-522915号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このように、ミニLEDディスプレイなどの発光装置に蛍光体シートを用いることが提案されるものの、従来の蛍光体シートには、改良の余地があった。すなわち、発光素子には発光効率の高いことが求められる。また、素子の発光効率を高めるためには、蛍光体シートの外部量子効率（EQE）を高めることが重要である。外部量子効率は、下記（1）に示されるように、内部量子効率（IQE）と吸収率（Abs）の積で表される。

[0009] [数1]

$$(EQE) = (IQE) \times (Abs) \cdots (1)$$

[0010] 上記（1）式に示すように、蛍光体シートの外部量子効率（EQE）は内部量子効率（IQE）と吸収率（Abs）に比例する。このうち、特に吸収率は、蛍光体シートの微細構造により大きく変化するため、外部量子効率を高める上で、吸収率を高めることが重要である。言い換えると、蛍光体シートの吸収率を高めることで、蛍光体シートの外部量子効率、及び素子の発光効率を高めることが可能となる。

[0011] 一方で、発光素子には、小型化、薄型化、及び高機能化の要望がある。この要望に応じて、発光素子に備えられる蛍光体シートの薄膜化が望まれている。蛍光体シートを薄くすることで、素子の小型化及び薄型化が可能になるとともに、他の部品の搭載スペースが確保されるため、高機能化にもつながる。

[0012] しかしながら、蛍光体シートを薄くすると、シートに吸収されずに透過する光の割合が多くなる。そのため、蛍光体シートの吸収率が低下するという問題がある。蛍光体シートの薄膜化と吸収率の向上とはトレードオフの関係があるということもできる。従来の蛍光体シートでは、薄膜化を進めつつ、高い吸収率を維持することは困難であった。

[0013] 本発明者らは、このような従来の問題点に鑑みて鋭意検討を行った。その結果、蛍光体粉末と樹脂を含む蛍光体シートにおいては、従来の技術常識と

は異なり、粉末を構成する粒子が粗大な場合よりも微細な場合の方が、シートの吸収率が高くなることを見出した。

[0014] すなわち、従来から、蛍光体粉末に含まれる粒子の粒径が大きいほど内部量子効率及び吸収率が高くなることが知られており、微粒子を除去する技術が提案されている。例えば、特許文献1には、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算10%の粒子径(D10)を4.5 μ m以上に規制することにより蛍光体粒子の吸収率を65%以上にすることができ、蛍光体粒子の外部量子効率を高めることができると記載されている(特許文献1の[0013])。また特許文献2には、平均粒子径D50があまりに小さいと発光効率が低くなること、粒度調整後に水中分級処理によって5 μ m以下の微粉を除去することが記載されている(特許文献2の[0023]及び[0031])。

[0015] これに対して、本発明者らが調べたところ、粉末単味の状態では粗大粒子の方が蛍光体の吸収率は高くなるものの、粒子を樹脂に分散させた蛍光体シートでは、微細粒子であっても吸収率が高くなるとの知見を得た。本発明者らが更に検討を進めた結果、微細粒子に加えて中径粒子を含む蛍光体シートでは、微細粒子と中径粒子の割合を適切な範囲内に制御することで、薄膜化されながらも吸収率の高い蛍光体シートを得ることができるとの知見を得た。

[0016] 本発明は、このような知見に基づき完成されたものであり、薄膜化されながらも吸収率の高い蛍光体シート、並びに前記蛍光体シートを備える発光素子及び発光装置の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、下記(1)～(14)の態様を包含する。なお本明細書において「～」なる表現は、その両端を含む。すなわち「X～Y」は「X以上Y以下」と同義である。また本明細書において、技術的な矛盾が生じない限り、好適な態様の任意の組み合わせを採用することができる。例えば、好適な数

値範囲の一方と他方を任意に組み合わせることができる。

- [0018] (1) 蛍光体粉末と樹脂とを含み、励起光の波長が350 nm以上480 nm以下の範囲内に吸収率が30%以上となる波長域を有し、膜厚が18 μ m以下である、蛍光体シート。
- [0019] (2) 前記波長域での吸収率が90%以下である、上記(1)の蛍光体シート。
- [0020] (3) 前記蛍光体粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される粒径5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上、且つ粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上90%以下であり、さらに体積粒度分布における累積50%径(D_v50)が10 μ m以下である、上記(1)又は(2)の蛍光体シート。
- [0021] (4) 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときの粒径2.5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が10%以上、粒径2.5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上80%以下である、上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体シート。
- [0022] (5) 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときのモード径が7.0 μ m未満である、上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体シート。
- [0023] (6) 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときのモード径が7.0 μ m未満である、上記(4)の蛍光体シート。
- [0024] (7) 蛍光体粉末と樹脂とを含み、膜厚が18 μ m以下である蛍光体シートであって、

前記蛍光体粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される粒径5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上、且つ粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上90%以下であり、さらに体積粒度分布における累積50%径(D_v50)が10 μ m以下である、蛍光

体シート。

[0025] (8) 蛍光体粉末と樹脂とを含み、膜厚が $18\ \mu\text{m}$ 以下である蛍光体シートであって、

前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときの粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の体積頻度の合計が 10% 以上、粒径 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の体積頻度の合計が 5% 以上 80% 以下である、蛍光体シート。

[0026] (9) 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したモード径が $7.0\ \mu\text{m}$ 未満である、上記(7)又は(8)の蛍光体シート。

[0027] (10) 前記樹脂 100 質量部に対する蛍光体粉末の量と蛍光体シートの膜厚との積が 100 質量部 $\cdot\ \mu\text{m}$ 以上である上記(1)～(9)のいずれかの蛍光体シート。

[0028] (11) 前記蛍光体粉末は、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と、ガリウム(Ga)と、硫黄(S)と、を含む母体結晶、並びに、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と硫黄(S)とを含む母体結晶の何れか1種と、発光中心とを含む、上記(1)～(10)のいずれかの蛍光体シート。

[0029] (12) 上記(1)～(11)のいずれかの蛍光体シートと励起源とを備える、発光素子。

[0030] (13) 上記(12)の発光素子を備える、発光装置。

[0031] (14) ミニLEDディスプレイである、上記(13)の発光装置。

発明の効果

[0032] 本発明によれば、薄膜化されながらも吸収率の高い蛍光体シート、並びに前記蛍光体シートを備える発光素子及び発光装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]ミニLEDディスプレイの説明に供する図面である。

- [図2]蛍光体粉末（実施例1及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図3]蛍光体粉末（実施例2及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図4]蛍光体粉末（実施例3～9及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図5]蛍光体粉末（実施例10及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図6]蛍光体粉末（実施例11及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図7]蛍光体粉末（実施例12及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図8]蛍光体粉末（実施例13及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図9]蛍光体粉末（実施例14及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図10]蛍光体粉末（実施例15及び比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図11]蛍光体粉末（比較例1）の体積頻度分布曲線を示す。
- [図12]蛍光体粉末（比較例2）の体積頻度分布曲線を示す。

発明を実施するための形態

[0034] 本発明の具体的な実施形態（以下、「本実施形態」という）について説明する。なお本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の変更が可能である。

[0035] <<1. 蛍光体シート>>

本実施形態の蛍光体シートは、蛍光体粉末と樹脂とを含む。すなわち樹脂と、この樹脂中に分散している蛍光体粉末と、を含む。蛍光体粉末は、蛍光特性発現の主体となる粉末であり、外部からの光エネルギーを吸収し、エネルギーの異なる光に変えて、エネルギーが変えられた光を放出する。また粉末とは多数の粒子の集合体を意味する。多数の粒子が粉末を構成するということもできる。樹脂の硬化によって、蛍光体粉末が均等に分散した状態となり、蛍光体シートとしての機能を発揮することができる。

[0036] 本実施形態の蛍光体シートは、その膜厚が $18\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。蛍光体シートの厚さを $18\mu\text{m}$ 以下にすることで、この蛍光体シートを備える発光素子及び発光装置の薄型化及び小型化が可能となる。膜厚は $15\mu\text{m}$ 以下であってもよい。膜厚の下限は限定されない。しかしながら、高い吸収率を確保する観点から、膜厚は $1\mu\text{m}$ 以上、 $3\mu\text{m}$ 以上、または $5\mu\text{m}$

m以上であってよい。膜厚は1 μ m以上18 μ m以下が好ましく、3 μ m以上18 μ m以下がより好ましく、5 μ m以上15 μ m以下がさらに好ましい。

[0037] 本実施形態の蛍光体シートは、励起光の波長が350 nm以上480 nm以下の範囲内に吸収率が30%以上となる波長域を有する。すなわち、上述した励起光波長域（350 nm以上480 nm以下）の少なくとも1点で、蛍光体シートの吸収率が30%以上になる。上記励起源波長域の全領域で吸収率が30%以上であってよく、あるいは一部の波長についてのみ、例えば450 nmで吸収率が30%以上であってもよい。吸収率の高い蛍光体シートを用いることで、発光効率の高い発光素子を作製することが可能となる。発光効率の観点から吸収率は高いほど好ましい。吸収率は35%以上が好ましく、40%以上がさらに好ましい。

[0038] 発光素子の用途によっては、励起源からの光の一部を蛍光体シートに透過させ、透過した光を利用する場合がある。例えば、緑色蛍光体、赤色蛍光体、及び青色LEDを組み合わせた三波長型白色LEDでは、青色LEDまたは近紫外LEDが発した光の一部が蛍光体シートを透過し、それにより白色光を得ている。このような用途では、吸収率は95%以下、90%以下、または85%以下であってもよい。吸収率は30%以上95%以下が好ましく、35%以上90%以下がより好ましく、40%以上85%以下がさらに好ましい。

[0039] なお、波長域350 nm以上480 nm以下の励起光に対する吸収率を規定する理由は、発光素子の励起源として近紫外光もしくは青色光のLEDを用いるケースが多く、この波長域で規定することが適切であるからである。なお、緑色蛍光体、赤色蛍光体、及び青色LEDを組み合わせた三波長型白色LEDにおいては、白色光を得るために、440 nm以上460 nm以下に中心波長を有する励起光に対する吸収率を規定することがより好ましい。

[0040] 好適な第1態様では、蛍光体粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される粒径5 μ m未満の粒子（第1微細粒子）の体積頻度の合計

が5%以上、且つ粒径 $5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子（第1中径粒子）の体積頻度の合計が5%以上90%以下である。さらに体積粒度分布における累積50%径（体積平均粒径； D_v50 ）は $10\mu\text{m}$ 以下である。

[0041] 従来の技術では、蛍光体粉末から小さな粒子を除去し、大きな粒子のみが存在する粒度分布とすることで、内部量子効率の向上を図っている。これに対して、第1の態様では、蛍光体粉末の平均粒径を小さくするとともに、その粒度分布を比較的ブロードなものとしている。これにより蛍光体シート中で蛍光体粉末が密にパッキングされ、その結果、吸収率を高めることが可能となる。また、ミニLEDディスプレイ用途に求められる部材の薄型化に沿った設計が容易になる。

[0042] 第1態様では、微細粒子（第1微細粒子）の体積頻度の合計は5%以上である。微細粒子の体積頻度の合計を5%以上とすることで、蛍光体シートの吸収率が高くなり、それにより発光素子の発光効率を高めることが可能となる。高い吸収率を得る観点から、微細粒子の体積頻度の合計は10%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましい。一方で、微細粒子の割合を適度に小さくすることで、中径粒子（第1中径粒子）を含ませることが可能になるため、内部量子効率がより一層高くなる。高い内部量子効率を得る観点から、微細粒子の体積頻度の合計は95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。微細粒子（第1微細粒子）の体積頻度の合計は5%以上95%以下が好ましく、10%以上95%以下がより好ましく、30%以上90%以下がさらに好ましく、50%以上90%以下が特に好ましい。

[0043] 第1態様では、中径粒子（第1中径粒子）の体積頻度の合計は5%以上90%以下である。中径粒子の割合を5%以上に高めることで、蛍光体シートの内部量子効率を高めることが可能となる。体積頻度の合計は5%以上が好ましく、6%以上がより好ましく、7%以上がさらに好ましい。一方で、中径粒子の割合を適度に小さくすることで、微細粒子を含ませることが可能になるため、吸収率がより一層高くなる。高い吸収率を得る観点から、中径粒

子の体積頻度の合計は90%以下が好ましく、85%以下がより好ましく、80%以下が特に好ましい。中径粒子（第1中径粒子）の体積頻度の合計は5%以上90%以下が好ましく、6%以上85%以下が好ましく、7%以上80%以下がより好ましい。

[0044] 第1態様では、微細粒子（第1微細粒子）と中径粒子（第1中径粒子）の体積頻度の合計は10%以上である。言い換えれば、粒径10 μ m以上の粒子（粗大粒子）の体積頻度の合計は90%以下である。吸収率と内部量子効率を高め得る観点から、粗大粒子（第1粗大粒子）の割合は小さいことが望ましい。粗大粒子の体積頻度の合計は30%以下が好ましく、20%以下がより好ましく、15%以下がさらに好ましく、10%以下が最も好ましい。粗大粒子の体積頻度の合計は0%以上30%以下が好ましく、0%以上20%以下がより好ましく、0%以上15%以下がさらに好ましく、0%以上10%以下が最も好ましい。

[0045] なお微細粒子の体積頻度の合計は、蛍光体シートに含まれる蛍光体粉末の粒度分布を測定して体積基準での頻度分布曲線を求め、この頻度分布曲線における粒径5 μ m未満の粒子の頻度を合算することで求めることができる。同様に、中径粒子の体積頻度の合計は、この頻度分布曲線における粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子の頻度を合算することで求めることができる。粗大粒子の体積頻度の合計（%）は、 $[100 - (\text{微細粒子の体積頻度の合計}) - (\text{中径粒子の体積頻度の合計})]$ で求めることができる。

[0046] また蛍光体粉末の粒度分布は、有機溶剤などの溶媒で蛍光体シート中の樹脂を溶解して蛍光体粉末を得、得られた蛍光体粉末についての測定を行うことで求めることができる。また、蛍光体シート作製時に加える蛍光体粉末の粒度分布を調べてもよい。

[0047] 第1態様では、塗布性の観点から累積50%径（体積平均粒径； $D_v 50$ ）は10 μ m以下が好ましい。 $D_v 50$ は9.0 μ m以下が好ましく、8.0 μ m以下がより好ましい。一方で、内部量子効率を担保する観点から、 $D_v 50$ は1.0 μ m以上が好ましく、2.0 μ m以上がより好ましい。 D_v

50は1.0 μm 以上10 μm 以下が好ましく、1.0 μm 以上9.0 μm 以下がより好ましく、2.0 μm 以上8.0 μm 以下がさらに好ましい。なおD_v50は、蛍光体粉末の体積基準での累積分布曲線を求め、この累積分布曲線における50%径として求めることができる。上述した蛍光体粉末の粒径および体積平均粒径は、後述の様に被覆を設けた粒子についても、これらを満たすものであってもよい。

[0048] 好適な第2態様では、蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときの粒径2.5 μm 未満の粒子（第2微細粒子）の体積頻度の合計が10%以上、粒径2.5 μm 以上10 μm 未満の粒子（第2中径粒子）の体積頻度の合計が5%以上80%以下である。

[0049] 第2態様では、微細粒子（第2微細粒子）の体積頻度の合計は10%以上である。微細粒子の体積頻度の合計を10%以上とすることで、蛍光体シートの吸収率が高くなり、それにより発光素子の発光効率を高めることが可能となる。高い吸収率を得る観点から、微細粒子の体積頻度の合計は20%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましい。高い内部量子効率を得る観点から、微細粒子の体積頻度の合計は95%以下が好ましく、90%以下がより好ましい。微細粒子（第2微細粒子）の体積頻度の合計は10%以上95%以下が好ましく、20%以上95%以下がより好ましく、30%以上90%以下がさらに好ましく、40%以上90%以下が最も好ましい。

[0050] 第2態様では、中径粒子（第2中径粒子）の体積頻度の合計は5%以上80%以下である。中径粒子の割合を5%以上に高めることで、蛍光体シートの内部量子効率を高めることが可能となる。内部量子効率を高める観点から、体積頻度の合計は8%以上が好ましく、10%以上がより好ましい。また、高い吸収率を得る観点から、中径粒子の体積頻度の合計は70%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。中径粒子（第2中径粒子）の体積頻度の合計は8%以上70%以下が好ましく、10%以上60%以下がより好ま

しい。

- [0051] 第2態様では、微細粒子（第2微細粒子）と中径粒子（第2中径粒子）の体積頻度の合計は15%以上である。言い換えれば、粒径10 μ m以上の粒子（粗大粒子）の体積頻度の合計は85%以下である。吸収率と内部量子効率を高め得る観点から、粗大粒子（第2粗大粒子）の割合は小さいことが望ましい。粗大粒子の体積頻度の合計は、10%以下が好ましく、3%以下がより好ましい。粗大粒子（第2粗大粒子）の体積頻度の合計は0%以上10%以下が好ましく、0%以上3%以下がより好ましい。
- [0052] なお、微細粒子の体積頻度の合計は、蛍光体シートの断面SEM観察から求めた体積基準の頻度分布曲線分布における粒径2.5 μ m未満の粒子の頻度を合算することで求めることができる。同様に、中径粒子の体積頻度の合計は、この頻度分布曲線における粒径2.5 μ m以上10 μ m未満の粒子の頻度を合算することで求めることができる。粗大粒子の体積頻度の合計（%）は、 $[100 - (\text{微細粒子の体積頻度の合計}) - (\text{中径粒子の体積頻度の合計})]$ で求められる。
- [0053] また、体積基準の頻度分布曲線は、蛍光体シート断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、得られた断面SEM像から蛍光体粉末の断面粒度分布を求め、この断面粒度分布を体積基準分布に換算して求めることができる。
- [0054] 第2の態様でも、第1の態様と同様、蛍光体粉末の平均粒径を小さくするとともに、その粒度分布を比較的ブロードなものとしている。それにより、吸収率のみならず、内部量子効率を高めることが可能となる。また、ミニLEDディスプレイ用途に求められる部材の薄型化に沿った設計が容易になる。上述した蛍光体粉末の粒径は、後述の様に被覆を設けた粒子についても、これらを満たすものであってもよい。
- [0055] なお、レーザー回折法（第1態様）と断面SEM（第2態様）による粒度分布測定は、測定原理や測定するサンプルの状態が異なるため、両者の測定値は必ずしも一致しない。例えば、レーザー回折法では、溶媒中に分散した粉末にレーザーを照射し、散乱した光を元に体積分布に換算して求めるため

、粗大粒子が存在すれば体積の重みづけの観点から粗大粒子による影響が大きくなる。両者の測定値は必ずしも一致しないため、それぞれの手法に応じた最適範囲を定めることが望ましい。

[0056] 第1態様及び第2態様のいずれであっても、好ましくは、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときのモード径が7.0 μ m未満である。モード径は、粒度（頻度）分布曲線において最も高い頻度を与える径である。上述した微細粒子及び中径粒子の頻度を満足した上で、モード径を7.0 μ m未満にすることで、微細粒子と中径粒子の割合が最適化され、吸収率と内部量子効率をバランスよく高めることが可能となる。内部量子効率を維持したまま吸収率を高める観点から、モード径は6.0 μ m以下が好ましく、5.0 μ m以下がより好ましく、4.5 μ m以下がさらに好ましい。上述した蛍光体粉末のモード径は、後述の様に被覆を設けた粒子についても、これらを満たすものであってもよい。

[0057] 本実施形態の蛍光体シートは、所定の吸収率及び膜厚を有する限り、第1及び第2態様を満足するものに限定されない。しかしながら高い吸収率を確実に確保する観点から、第1及び第2態様のいずれかまたは両方を満足することが望ましい。

[0058] 蛍光体粉末は、蛍光性を示す限り、その材料組成は限定されない。蛍光材料は、母体結晶と発光中心（付活剤）で構成され、適切な母体結晶に発光中心が数%程度の量で固溶しているものが多い。蛍光材料として、酸化物系、硫化物系、酸硫化物系、窒化物系、及び酸窒化物系などの材料が知られており、いずれの材料を用いてもよい。

[0059] 例えば、酸化物系蛍光材料として $(Y, Gd, Lu)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_3 Mg Si_2 O_8 : Eu^{2+}$ 、 $Ca Al_{12} O_{19} : Mn^{4+}$ 、 $Ca_3 Sc_2 Si_3 O_{12} : Ce^{3+}$ 、 $Ca Sc_2 O_4 : Ce^{3+}$ 、 $(Ba, Sr)_3 SiO_5 : Eu^{2+}$ 、 $Li_2 Sr SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_9 Sc_2 Si_6 O_{24} : Eu^{2+}$ 、 $Ca_3 Si_2 O_7 : Eu^{2+}$ 、 $Li Sr PO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Ca La_4 Si_3 O_{13} : Eu^{3+}$ 、 Ba_2

$Gd_3Li_3Mo_8O_{32} : Eu^{3+}$ 及び $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ などが挙げられる。

[0060] 硫化物系蛍光材料として $(Ba, Sr, Ca)Ga_2S_4 : Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Ga_2S_4 : Ce^{3+}$ 、 $(Sr, Ca)S : Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Cd)S : Eu^{2+}$ 及び $ZnS : Cu$ などが挙げられる。

[0061] 酸硫化物系蛍光材料として $(La, Y)_2O_2S : Eu^{3+}$ 、 $La(Ca, Sr)Ga_3S_6O : Eu^{2+}$ 及び $La_2O_2S : Eu^{3+}$ などが挙げられる。

[0062] 窒化物系蛍光材料として $(Ba, Sr, Ca)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Ca, Sr)AlSiN_3 : Eu^{2+}$ 、 $La_3Si_6N_{11} : Ce^{3+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)LiAl_3N_4 : Eu^{2+}$ 、 $Sr(Mg_3SiN_4) : Eu^{2+}$ 及び $(Ba, Sr)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ などが挙げられる。

[0063] 酸窒化物系蛍光材料として、Eu含有 α 型サイアロン、Eu含有 β 型サイアロン、 $Ba_9Sc_3Si_6O_{21}N_3 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_3Si_6O_{12}N_2 : Eu^{2+}$ 、 $BaSi_2O_2N_2 : Eu^{2+}$ 及び $(Ba, Sr, Ca)AlSi(ON)_3 : Eu^{2+}$ などが挙げられる。

[0064] その他の蛍光材料として、例えば $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$ 及び $K_2(Si, Ge, Ti)F_6 : Mn^{4+}$ などが挙げられる。

[0065] 好適な一態様によれば、蛍光体粉末は、上述した硫化物系蛍光材料として列挙した組成にもあるように、アルカリ土類金属として同等の性質を発生しうるバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と、ガリウム(Ga)と、硫黄(S)と、を含む母体結晶、並びに発光中心を含む。発光中心として、ユーロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、マンガン(Mn)及びサマリウム(Sm)からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むことが好ましい。LEDから発生した青色光による励起での内部量子効率を更に高める観点から、発光中心は、Euを含むことが好ましく、Euの二価イオン(Eu^{2+})を含むことがより好ましく、 Eu^{2+} のみを含むことがさらに好ましい。より好適には、蛍光体粉末は、一般式： $MGa_2S_4 : A$ (但し、Mは

、Ba、Sr、及びCaからなる群から選択される少なくとも一種の元素、AはEu²⁺等の発光中心元素)で表される結晶を含む。このような組成を有する蛍光体粉末は、近紫外領域～青色領域の波長(300nm～510nm程度)の励起光によって緑色の発光を示す。

[0066] 好適な別の一態様によれば、蛍光体粉末は、上述した硫化物系蛍光材料として列挙した組成にもあるように、アルカリ土類金属として同等の性質を発生しうるバリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)及びカルシウム(Ca)からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と硫黄(S)とを含む母体結晶、並びに発光中心を含む。発光中心として、ユーロピウム(Eu)、セリウム(Ce)、マンガン(Mn)及びサマリウム(Sm)からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むことが好ましい。より好適には、蛍光体粉末は、一般式:MS:A(但し、Mは、Ba、Sr及びCaからなる群から選択される少なくとも一種の元素、AはEu²⁺等の発光中心元素)で表される結晶を含む。このような組成を有する蛍光体粉末は、紫外領域～可視光領域の波長(250nm～610nm程度)の励起光によって赤色の発光を示す。

[0067] 蛍光体粉末が、一般式:MGa₂S₄:A(但し、Mは、Ba、Sr、及びCaからなる群から選択される少なくとも一種の元素、AはEu²⁺等の発光中心元素)で表される結晶、または一般式:MS:A(但し、Mは、Ba、Sr及びCaからなる群から選択される少なくとも一種の元素、AはEu²⁺等の発光中心元素)で表される結晶を含む場合、蛍光体粉末の発光特性向上の観点から発光中心元素Aの比率を調整することが好ましい。具体的には、発光強度をさらに向上させる観点から、蛍光体粉末中に含まれる元素Mのモル量X_Mと発光中心元素Aのモル量X_Aとの和(X_M+X_A)に対する元素Aのモル量X_Aの比(X_A/(X_M+X_A))は、緑色蛍光体の場合、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.07以上、さらに好ましくは0.10以上であり、赤色の場合、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.003以上、さらに好ましくは0.005以上である。また、濃度消光

が発生することを防止する観点から、 $XA / (XM + XA)$ は、緑色蛍光体の場合、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.25以下、さらに好ましくは0.20以下であり、赤色の場合、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.04以下、さらに好ましくは0.02以下である。

[0068] 蛍光体シートに含まれる蛍光体粉末として、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、緑色発光を示す蛍光体粉末、赤色発光を示す蛍光体粉末を組み合わせることで、三波長型白色LEDを作製することができる。

[0069] 蛍光体粉末は表面被覆層を備えてもよく、あるいは備えなくてもよい。しかしながら、耐湿性等の耐久性を向上させることができるという観点から、表面被覆層を備えていることが好ましい。耐久性を向上させつつ、蛍光体が有する良好な発光性を維持する観点から、被覆層は、二酸化ケイ素 (SiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、及び/又はホウ素 (B) を含有する酸化物や、硫酸バリウム ($BaSO_4$) 等の金属硫酸塩、窒化アルミニウム、窒化ガリウム等の窒化物等の無機化合物の一種以上からなることが好ましい。

[0070] 樹脂は、結合材として働くものであれば、その種類は限定されない。例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、及び二液混合硬化性樹脂から選択される一種以上を用いることができる。熱可塑性樹脂の例として、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリアクリル酸又はそのエステルやポリメタクリル酸又はそのエステル等のポリアクリル酸系樹脂、ポリスチレンやポリ塩化ビニル等のポリビニル系樹脂；トリエアセチルセルロース等のセルロース系樹脂；ポリウレタン等のウレタン樹脂などが挙げられる。また熱硬化性樹脂の例として、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。光硬化性樹脂として、アクリル樹脂、ウレタン

樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステルアルキド樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、ポリマーだけでなく、オリゴマー、モノマーも使用することができる。二液混合硬化性樹脂の例として、エポキシ樹脂が挙げられる。

[0071] 本実施形態で規定される吸収率及び膜厚を満足する限り、蛍光体シートに含まれる蛍光体粉末と樹脂の割合は限定されない。しかしながら、より高い吸収率及び内部量子効率を得られるという観点から、蛍光体粉末の量は、樹脂100質量部に対して10質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましい。また、シートの形状を維持するという観点から、蛍光体粉末の量は、樹脂100質量部に対して200質量部以下が好ましく、150質量部以下がより好ましく、100質量部以下がさらに好ましい。蛍光体粉末の量は、樹脂100質量部に対して10質量部以上200質量部以下が好ましく、10質量部以上150質量部以下がより好ましく、20質量部以上100質量部以下がさらに好ましい。

[0072] 蛍光体シートの吸収率をより一層高くする観点から、樹脂100質量部に対する蛍光体粉末の量と蛍光体シートの膜厚との積は100質量部・ μm 以上が好ましく、300質量部・ μm 以上がより好ましく、400質量部・ μm 以上がさらに好ましく、500質量部・ μm 以上が特に好ましい。蛍光体粉末の量と蛍光体シートの膜厚の積の上限は、特に限定されないが、典型的には3600質量部・ μm 以下である。

[0073] 蛍光体シートは、蛍光体粉末及び樹脂以外の他の成分を含んでもよい。このような他の成分として、有機溶剤等の溶媒、あるいは分散剤、レベリング材、表面改質剤、粘着剤、及び／又は拡散材などの添加剤が挙げられる。

[0074] 本実施形態の蛍光体シートは、薄膜化されながらも吸収率が高い。そのため、この蛍光体シートを用いて得られる発光素子や発光装置の薄型化及び小型化を可能にするとともに、発光特性の向上に寄与する。

[0075] <<2. 蛍光体シートの製造方法>>

本実施形態の蛍光体シートは、上述した要件を満足する限り、その製造方法は限定されない。しかしながら、好適な製造方法は、原料から蛍光体粗粉

末を合成する工程（合成工程）、得られた蛍光体粗粉末に、解砕及び分級などの粒度調整処理を行って蛍光体粉末を作製する工程（粒度調整工程）、及び得られた蛍光体粉末と樹脂とを混合及び混練して分散組成物を作製し、得られた分散組成物をシート成形して蛍光体シートを作製する工程（シート化工工程）を有する。

[0076] バリウム（Ba）、ストロンチウム（Sr）及びカルシウム（Ca）からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と、ガリウム（Ga）と、硫黄（S）とを含む母体結晶、並びに発光中心としてユーロピウム（Eu）を含む蛍光体粉末を一例に挙げて、その好適な製造方法を以下に説明する。

[0077] <合成工程>

合成工程では、原料から蛍光体粗粉末を合成する。例えば、ストロンチウム（Sr）原料、バリウム（Ba）原料及びカルシウム（Ca）原料のうち少なくとも一種、ガリウム（Ga）原料、硫黄（S）原料、並びにユーロピウム（Eu）原料を秤量及び混合して原料混合物を得る。ストロンチウム（Sr）原料、バリウム（Ba）原料及びカルシウム（Ca）原料として、各元素の酸化物、複酸化物、及び／又は炭酸塩を用いることができる。ガリウム（Ga）原料として、酸化物（ Ga_2O_3 、 GaO ）を用いることができる。硫黄（S）原料として、硫化ストロンチウム（ SrS ）、硫化バリウム（ BaS ）、硫化カルシウム（ CaS ）、硫黄（S）、硫化ケイ素（ SiS_2 ）、硫化セリウム（ Ce_2S_3 ）、硫化水素（ H_2S ）ガスなどを用いることができる。ユーロピウム（Eu）原料として、フッ化ユーロピウム（ EuF_3 ）、酸化ユーロピウム（ Eu_2O_3 ）、塩化ユーロピウム（ $EuCl_3$ ）などのユーロピウム化合物を用いることができる。

[0078] 蛍光体粉末の波長調整や発光効率を向上させるために、プラセオジウム（Pr）やサマリウム（Sm）等の希土類元素を原料に添加してもよい。また励起効率向上のため、スカンジウム（Sc）、ランタン（La）、ガドリニウム（Gd）、ルテチウム（Lu）等の希土類元素から選択される少なくとも一種の元素を増感剤として原料に添加してもよい。ただし、これらの添加

量は、ストロンチウム（Sr）に対してそれぞれ5モル%以下とすることが好ましい。これらの元素の含有量が5モル%を超えると、異相が多量に析出して、輝度が著しく低下する恐れがある。また、アルカリ金属元素、銀イオン（Ag⁺）等の1価の陽イオン金属、塩素（Cl）、フッ素（F）、ヨウ素（I）等のハロゲンイオンを電荷補償剤として原料に添加してもよい。その添加量は、電荷補償効果及び輝度の点で、アルミニウム族や希土類元素の含有量と等量程度とすることが好ましい。

- [0079] 原料の混合方法は限定されない。乾式及び湿式のいずれで行ってもよい。乾式混合する場合には、例えばジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーやボールミル等の混合機で混合し、必要に応じて乾燥させて原料混合物を作製すればよい。湿式混合する場合には、例えば水等の溶媒を原料に加えて懸濁液とし、ジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーやボールミル等の混合機で混合した後、篩等を用いてメディアを分離し、さらに減圧乾燥や真空乾燥などの乾燥法によって懸濁液から溶媒を除去すればよい。
- [0080] 次に、得られた原料混合物を焼成して焼成物を作製する。焼成前に、必要に応じて原料混合物に粉碎、分級、及び／又は乾燥を施してもよく、あるいは施さなくてもよい。
- [0081] 焼成は、1000℃以上の温度で行うことが好ましい。1000℃以上であれば、十分且つ均一な焼成を行うことができる。焼成温度の上限は、焼成炉の耐久温度、生成温度によって決まるため一概に決めることはできない。しかしながら1000℃以上1200℃以下の温度で焼成することが好ましい。焼成時間は、焼成温度に関連して決められる。しかしながら2時間以上24時間以下程度が好ましい。
- [0082] 焼成雰囲気として、不活性ガス又は還元性ガス等を採用することができる。例えば、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気、硫黄雰囲気、水素ガスを含むアルゴン雰囲気、水素ガスを含む窒素雰囲気、及び／又は硫化水素雰囲気等が挙げられる。そのなかでも硫化水素雰囲気下で焼成することが好まし

い。

[0083] 原料混合物が硫黄（S）原料を含む場合には、硫化水素、二硫化炭素又は不活性ガスの雰囲気下で焼成することができる。硫化水素や二硫化炭素を用いた場合には、これらは焼成時に硫黄化合物となり、生成物の分解を抑制する効果がある。一方で原料が硫黄原料を含まない場合には、硫化水素又は二硫化炭素などの硫黄含有雰囲気下で焼成することが好ましい。このようにして得た焼成物を蛍光体粗粉末として次工程に適用する。

[0084] <粒度調整工程>

粒度調整工程では、得られた蛍光体粗粉末に、解砕及び分級などの粒度調整処理を行って蛍光体粉末を作製する。解砕は、ボールミル、スタンプミル、ジェットミル、らいかい機、及び／又はペイントシェーカーなどの公知の解砕機を用いて行えばよい。また必要に応じて、解砕により得られた解砕物に分級処理を施してもよい。分級は、篩や気流分級機などの公知の手法で行えばよい。このようにして蛍光体粉末を作製することができる。

[0085] なお、本実施形態においては、前述のようにして解砕や分級して得られた微細粒子も有効に活用することが好ましい。すなわち、中径粒子だけでなく微細粒子を含んだ蛍光体からなる蛍光体粉末とすることで、吸収率が十分に高くなるとともに、内部量子効率を高めることができる。

[0086] 本実施形態の製造方法において、解砕後に得られた蛍光体粉末の粒度分布を制御することが好ましい。具体的には、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される微細粒子の体積頻度の合計が5%以上、中径粒子の体積頻度の合計が5%以上90%以下、 D_{v50} が $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内に入るように蛍光体粉末の粒度を調整する。

[0087] 粒度分布の調整手法は限定されない。しかしながら解砕時の条件や分級処理の条件を制御することで、粒度分布を調整できる。例えば、ボールミルを用いて解砕する場合には、処理時間、ボールミル回転数、メディア（ボール）サイズ、及びメディア（ボール）充填率等の条件を調整すればよい。ジェットミルを用いて解砕する場合には、粉碎圧、供給ガス種等の条件を調整す

ればよい。また分級処理を行う場合には、篩の目開きや、分級点（カットポイント）を調整すればよい。ボールミル解砕において、メディアサイズを調整する場合には、複数のサイズのメディアを組み合わせて用いることが望ましい。

[0088] <シート化工程>

シート化工程では、得られた蛍光体粉末と樹脂とを混合及び混練して分散組成物を作製し、得られた分散組成物をシート成形して蛍光体シートを作製する。混合及び混練は、攪拌型分散機、自公転攪拌混合機、三本ロール、ニーダー、単軸又は二軸混練機等の公知の混合装置や混練装置を用いて行えばよい。またシート成形は、バーコーター、リバースロールコーター、ブレードコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、キスコーター、ナチュラルロールコーター、エアナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、アプリケーター、ディップコーター、カーテンコーター、スピンコーター、及びナイフコーターなどのシート化装置等を用いて行うことができる。

[0089] このようにして、本実施形態の蛍光体シートを作製することができる。なお1種単独の蛍光体粉末を用いて製造した例を説明したが、2種以上の蛍光体粉末を併用してもよい。その場合には、別個に製造した蛍光体粉末を粒度調整工程で混合すればよい。例えば、緑色発光を示す蛍光体粉末と赤色発光を示す蛍光体粉末を別個に合成し、これらを混合した後に得られた混合粉末に解砕及び／分級処理を施してもよい。また、シート化工程で有機溶剤等の溶媒、あるいは分散剤、レベリング材、表面改質剤、粘着剤、及び／又は拡散材などの添加剤を加えてもよい。

[0090] <<3. 発光素子>>

本実施形態の発光素子は、上述した蛍光体シートと励起源とを備える。励起源は、蛍光体に向けて光を放射して蛍光体を励起する働きがある。励起源として、波長250nm以上510nm以下の光を含んで発するLEDが好

適である。励起源からの光が蛍光体に入射する限り、蛍光体と励起源の配置は限定されない。しかしながら、励起源の直上に蛍光体を配置することが好ましい。これにより励起源から放射される全ての光を蛍光体が吸収し、色変換することができる。例えば、発光素子をミニLEDディスプレイに適用する場合には、下部に励起源たるLEDを配置し、その上部に蛍光体シートを配置することが好ましい。本実施形態の発光素子は、上述した蛍光体シートを備えるが故に薄型化及び小型化が可能であり、且つ発光効率が高いという特長を有する。

[0091] <<4. 発光装置>>

本実施形態の発光装置は、上述した発光素子を備える。発光装置は、好適にはミニLEDディスプレイである。本実施形態の発光装置は、薄型化及び小型化が可能であり、且つ発光効率が高いという特長を有する。

[0092] ミニLEDディスプレイの断面模式図の一例を図1に示す。ミニLEDディスプレイ(20)は、パッケージ(4)内に收容された近紫外光もしくは青色LED(2)と、近紫外光もしくは青色LED(2)の上に配置された蛍光体シート(6)と、蛍光体シート(6)の上に配置された液晶(8)及びカラーフィルター(10)を備える。蛍光体シート(6)は緑色蛍光体と赤色蛍光体を含んでいる。近紫外光もしくは青色LED(2)から放射された近紫外光もしくは青色光は、その一部が蛍光体シート(6)で色変換され、残りが蛍光体シートを透過する。色変換された光と透過光が合成されて、蛍光体シート上面から白色光となって放射される。放射される白色光は、液晶(8)により透過を制御され、カラーフィルターを介して赤色光、緑色光、及び青色光となって外部に放射される。

実施例

[0093] 本発明を以下の実施例を用いて更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0094] (1) 蛍光体シートの作製

[実施例1]

<緑色蛍光体粉末の合成>

硫化バリウム (BaS)、硫化ストロンチウム (SrS)、硫化ユーロピウム (EuS)、及び硫化ガリウム (Ga_2S_3) を準備し、モル比で、 Ba 量が0.22、 Sr 量が0.65、 Eu 量が0.13、及び Ga 量が2.00となるように秤量した。次いで、得られた秤量物を直径3mmのジルコニアボールを用いてペイントシェーカーで100分間混合して原料組成物を得た。その後、得られた原料組成物を硫化水素 (H_2S) ガス雰囲気下で、昇温速度 $5^\circ C/分$ 、焼成温度 $1100^\circ C$ 及び焼成時間6時間の条件で焼成して、一般式 $(Ba, Sr)Ga_2S_4 : Eu$ で示される緑色蛍光体粉末を得た。この際、ユーロピウム (Eu) 濃度 ($XA / (XM + XA)$) が6.5mol%となるように原料の配合量を調整した。

[0095] <赤色蛍光体粉末の合成>

炭酸カルシウム ($CaCO_3$) を秤量し、ビーズミルを用いて粉碎し、乾燥処理した後、硫化水素ガス雰囲気中 $850^\circ C$ で4時間焼成した。次に酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を加えてアルゴン (Ar) ガス雰囲気下で、昇温速度 $5^\circ C/分$ 、焼成温度 $1000^\circ C$ 及び焼成時間4時間の条件で焼成して、一般式 $CaS : Eu$ で示される赤色蛍光体粉末を得た。この際、ユーロピウム (Eu) 濃度 ($XA / (XM + XA)$) が0.3mol%となるように原料の配合量を調整した。

[0096] <混合及び粒度調整>

得られた緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末を質量比7:3でエタノールとともにアルミナポットに投入し、固形分濃度が50質量%の混合液を得た。この際、緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末を混合した。次いで、ボールミルを用いた乾式解砕処理を混合液に施して解砕物を得た。ボールミル解砕時に直径15mm、10mm、7mm及び3mmのジルコニアボールを用いた。この際、ジルコニアの真比重 $6.0 g/cm^3$ を用いてジルコニアボールの体積を算出し、この体積が混合液の体積と等しくなるようにジルコニアボールの投入量を調整した。またボールミル解砕は、ポット回転数 $300 rpm$ の

条件で行った。得られた解砕物を蛍光体粉末として評価した。緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末の混合割合、及びポットへのジルコニアボール投入量を表1にまとめて示す。

[0097] <シート化>

次いで、得られた蛍光体粉末を表2に示す割合でシリコーン樹脂に混合し、公転自転型攪拌脱泡装置を用いて分散してスラリーを作製した。なお、分散は以下の条件で行った。その後、得られた分散組成物から塗膜を蛍光体シートとして作製し、その評価を行った。得られた蛍光体シートの厚みを表2に示す。

[0098] - 公転自転型攪拌脱泡装置：株式会社写真化学、K a k u h u n t e r
S K - 3 0 0 S I I

- 運転モード：攪拌モード

- 公転回転数：1 0 0 0 r p m

- 自転回転数：公転に対して4 0 %で追従

- 運転時間：2分

[0099] [実施例2～13]

緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末の混合割合、及びボールミルポットへのボール投入量を表1に示すように変更した。それ以外は実施例1と同様の手順で蛍光体シートを作製した。なお、実施例4～9は実施例3で解砕処理して得た蛍光体粉末を用いて蛍光体シートを作製した。また、実施例12では赤色蛍光体粉末を加えず、実施例13では緑色蛍光体粉末を加えなかった。

[0100] [実施例14～15]

赤色蛍光体粉末の合成を以下の手順で行った。まず、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) を秤量し、ビーズミルを用いて粉碎し、乾燥処理した後、硫化水素ガス雰囲気中850℃で4時間焼成した。次に酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を加えてアルゴン (Ar) ガス雰囲気下で、昇温速度5℃/分、焼成温度1000℃及び焼成時間4時間の条件で焼成して、一般式SrS : Euで示される赤色蛍光体粉末を得た。この際、ユーロピウム (Eu) 濃度 (XA

／ (XM+XA)) が0.5mol%となるように原料の配合量を調整した。

[0101] また、緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末の混合割合、及びボールミルポットへのボール投入量を表1に示すように変更した。それ以外は実施例1と同様の手順で蛍光体シートを作製した。なお、実施例15では緑色蛍光体粉末を加えなかった。

[0102] [比較例1及び2]

緑色蛍光体粉末と赤色蛍光体粉末の混合割合、及びボールミルポットへのボール投入量を表1に示すように変更した。それ以外は実施例1と同様の手順で蛍光体シートを作製した。

[0103] [表1]

表1 蛍光体粉末の解砕処理条件

	粉末重量比 緑 : 赤	ボールミル			
		ボール投入量 (g)			ボールミル 時間 (h)
		直径15mm	直径7mm	直径3mm	
実施例1	7 : 3	0	100	400	5
実施例2	7 : 3	0	300	400	5
実施例3	7 : 3	0	300	200	2
実施例4					
実施例5					
実施例6					
実施例7					
実施例8					
実施例9	5 : 5	0	300	200	1.5
実施例10					
実施例11					
実施例12	10 : 0	0	250	450	4
実施例13	0 : 10	0	100	400	1.5
実施例14	7 : 3	0	300	200	2
実施例15	0 : 10	0	100	400	1.5
比較例1	7 : 3	500	200	0	0.5
比較例2	6 : 4	500	200	0	1

[0104] (2) 評価

実施例1～15、比較例1及び2で得られた蛍光体シートについて、各種特性の評価を以下の手順で行った。

[0105] <粉末粒度分布>

レーザー回折粒度分布測定器（マイクロトラック・ベル株式会社、MT 3300EX11）を用いて蛍光体粉末の粒度分布を測定した。まず、99.5%エタノール溶液で装置の循環系内部を満たし、透過率が95~60%となるように試料（蛍光体粉末）を投入した。投入の際は、超音波分散（40W、180秒）などの分散処理を試料に施した。次いで、測定セル内の溶媒中粒子を循環させながら粒度を測定した。測定により、体積基準での頻度粒度分布曲線及び累積粒度分布曲線を求め、これらから、粒径5 μ m未満の粒子（微細粒子）の体積頻度の合計、粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子（中径粒子）の体積頻度の合計、及び累積50%径（D50）を求めた。また粒径10 μ m以上の粒子（粗大粒子）の体積頻度の合計を[100 -（微細粒子の体積頻度の合計） -（中径粒子の体積頻度の合計）]から求めた。なお粒度測定は以下に示す条件で行った。

- [0106] - 流速：80%
- 超音波：40W、180秒
- Set Zero時間：10秒
- 測定時間：30秒
- 測定回数：1回
- 透過性：透過
- 粒子屈折率：2.46
- 粒子形状：非球形
- 溶媒屈折率：1.36

[0107] <断面粒度分布>

蛍光体シートをスクライバー（OML LABORATORY, Replacement Scriber）を用いて切断し、得られたシート断面を走査型電子顕微鏡（Thermo Scientific社, Phenom XL G2; SEM）を用いて観察した。観察は、倍率2000~10000倍、及び加速電圧10~15kVの条件で行い、反射電子像を求めた。

[0108] 次いで、得られた断面SEM像から画像解析式粒度分布測定ソフトウェア（Mountech社，Mac-View）を用いて粒度分布を求めた。具体的には、粒子数が約300個になるまで粒子を描画し、粒子数をカウントした。解析により、体積基準での頻度粒度分布曲線及び累積粒度分布曲線を求め、これから、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 未満の粒子（微細粒子）の体積頻度の合計、及び粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 未満の粒子（中径粒子）の体積頻度の合計を求めた。また粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子（粗大粒子）の体積頻度の合計を
[100 - (微細粒子の体積頻度の合計) - (中径粒子の体積頻度の合計)]
から求めた。なお解析は以下に示す条件で行った。

[0109] - 粒径区分：Mac-View標準粒径
- ふるい：ふるい・下
- 基準データ：Heywood径
- 分布形式：体積分布

[0110] <蛍光特性（吸収率、外部量子効率、内部量子効率）>

得られた蛍光体シートについて、内部量子効率（IQE）、外部量子効率（EQE）、及び吸収率（Abs）を測定した。測定は、蛍光体シートの一方の面から波長 450nm のLED光を照射し、もう一方の面から抜け出た光を分光器（Ocean Insight社，USB4000）で測定した。

[0111] 励起光を 450nm とした場合の蛍光体の吸収率、内部量子効率および外部量子効率の計算式を以下に示す。

[0112] $P_1(\lambda)$ を 450nm のLED光スペクトルとし、 $P_2(\lambda)$ を試料スペクトルとした。スペクトル $P_1(\lambda)$ が励起波長範囲 $451\text{nm}\sim 481\text{nm}$ で囲む面積 L_1 を、下記(i)式にしたがって求め、得られた値を励起強度とした。スペクトル $P_2(\lambda)$ が励起波長範囲 $451\text{nm}\sim 481\text{nm}$ で囲む面積 L_2 を、下記(ii)式にしたがって求め、得られた値を試料散乱強度とした。スペクトル $P_2(\lambda)$ が励起波長範囲 $482\text{nm}\sim 800\text{nm}$ で囲む面積 E_2 を、下記(iii)式にしたがって求め、得られた値を試料蛍光強度とし

た。

[0113] [数2]

$$L_1 = \int_{451}^{481} P_1(\lambda) d\lambda \quad \dots (i)$$

$$L_2 = \int_{451}^{481} P_2(\lambda) d\lambda \quad \dots (ii)$$

$$E_2 = \int_{482}^{800} P_2(\lambda) d\lambda \quad \dots (iii)$$

[0114] 吸収率 (Abs) は励起光の試料による減少分の入射光の比であり、下記 (iv) 式にしたがって算出した。また外部量子効率 (EQE) は、試料から放出される蛍光の光子数 N_{em} を、試料に照射された励起光の光子数 N_{ex} で除した値であり、下記 (v) 式にしたがって算出した。さらに、内部量子効率 (IQE) は、試料から放出される蛍光の光子数 N_{em} を、試料に吸収される励起光の光子数 N_{abs} で除した値であり、下記 (vi) 式にしたがって算出した。

[0115] [数3]

$$Abs = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \quad \dots (iv)$$

$$EQE = \frac{N_{em}}{N_{ex}} = \frac{E_2 - \frac{L_2}{L_1}}{L_1} \quad \dots (v)$$

$$IQE = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{E_2 - \frac{L_2}{L_1}}{L_1 - L_2} \quad \dots (vi)$$

[0116] (3) 評価結果

実施例 1～15、比較例 1 及び 2 の蛍光体シートについて、含まれる蛍光体粉末の粒度分布とシートの蛍光特性を表 2 にまとめて示す。また実施例 1～15、比較例 1 及び 2 について、レーザー回折散乱式粒度分布測定によっ

て測定される蛍光体粉末の体積頻度分布曲線を図 2 ~ 1 2 に示す。

[0117] 実施例 1 ~ 1 5 の蛍光体シートは、これらに含まれる蛍光体粉末が第 1 及び第 2 態様で規定される粒度分布を満足していた。またシート厚が 1 8 μm 以下であった。そしてシート厚が小さいにも関わらず、吸収率は 3 0 % 以上と高かった。

[0118] これに対して、比較例 1 及び 2 では、蛍光体粉末が第 1 及び第 2 態様で規定される粒度分布を満足していなかった。そのため吸収率が 3 0 % 未満であった。

[0119]

[表2]

表2 蛍光体シートの特性

	樹脂100質量部に 対する蛍光体量 (質量部)	シート厚 (μm)	樹脂100質量部に 対する蛍光体シートの 光体粉末の量と蛍光体シートの 膜厚の積(質量部 $\cdot\mu\text{m}$)	粉末粒度分布			断面粒度分布				蛍光特性			
				粒径5 μm 未満の 粒子の体積割合の 合計(%)	粒径5 μm 以上10 μm 未満における体積割合 の合計(%)	粒径10 μm 以上の 粒子の体積割合の 合計(%)	Dv50 (μm)	粒径2.5 μm 未満の 体積割合の合計 (%)	粒径2.5~10 μm の 体積割合の合計 (%)	粒径10 μm 以上の 粒子の体積割合の 合計(%)	モード径 (μm)	吸収率 Abs (%)	内部 吸収効率 IQE (%)	外部 吸収効率 EQE (%)
実施例1	30	10	300	73	18	9	1.6	90	10	0	2.5	35	52	18
実施例2	30	10	300	90	7	3	1.5	66	32	0	3.5	36	48	17
実施例3	40	10	400					77	23	0	2.1	35	76	27
実施例4	70	10	700					69	31	0	2.5	58	60	35
実施例5	40	15	600					52	48	0	3.5	52	74	39
実施例6	70	15	1050	65	27	8	3.5	73	27	0	3.5	65	56	36
実施例7	40	5	200					30	70	0	4.1	36	71	26
実施例8	90	10	900					56	44	0	2.9	69	63	44
実施例9	30	10	300					62	38	0	4.1	35	65	23
実施例10	40	10	400	51	41	8	4.6	59	41	0	3.5	40	74	30
実施例11	60	10	600	89	9	2	2.6	82	18	0	1.7	83	40	33
実施例12	40	10	400	90	9	1	2.5	56	42	0	2.1	45	70	31
実施例13	70	10	700	12	79	9	6.4	45	55	0	2.9	45	30	13
実施例14	70	10	700	72	21	7	3.2	68	32	0	3.9	69	58	40
実施例15	70	10	700	27	47	26	6.4	36	64	0	4.9	82	57	47
比較例1	40	10	400	4	15	81	15	7	88	5	7.0	15	97	14
比較例2	30	15	450	3	21	76	13	6	73	21	11.7	26	98	25

符号の説明

- [0120] 2 近紫外光もしくは青色LED
4 パッケージ
6 蛍光体シート
8 液晶
10 カラーフィルター
20 ミニLEDディスプレイ

請求の範囲

- [請求項1] 蛍光体粉末と樹脂とを含み、励起光の波長が350nm以上480nm以下の範囲内に吸収率が30%以上となる波長域を有し、膜厚が18 μ m以下である、蛍光体シート。
- [請求項2] 前記波長域での吸収率が90%以下である、請求項1に記載の蛍光体シート。
- [請求項3] 前記蛍光体粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される粒径5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上、且つ粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上90%以下であり、さらに体積粒度分布における累積50%径(D_v50)が10 μ m以下である、請求項1又は2に記載の蛍光体シート。
- [請求項4] 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときの粒径2.5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が10%以上、粒径2.5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上80%以下である、請求項1又は2に記載の蛍光体シート。
- [請求項5] 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときのモード径が7.0 μ m未満である、請求項3に記載の蛍光体シート。
- [請求項6] 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときのモード径が7.0 μ m未満である、請求項4に記載の蛍光体シート。
- [請求項7] 蛍光体粉末と樹脂とを含み、膜厚が18 μ m以下である蛍光体シートであって、
前記蛍光体粉末は、レーザー回折散乱式粒度分布測定によって測定される粒径5 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上、且つ粒径5 μ m以上10 μ m未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上90%以下であり、さらに体積粒度分布における累積50%径(D_v50)が

10 μm 以下である、蛍光体シート。

[請求項8] 蛍光体粉末と樹脂とを含み、膜厚が18 μm 以下である蛍光体シートであって、

前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したときの粒径2.5 μm 未満の粒子の体積頻度の合計が10%以上、粒径2.5 μm 以上10 μm 未満の粒子の体積頻度の合計が5%以上80%以下である、蛍光体シート。

[請求項9] 前記蛍光体粉末は、蛍光体シートの断面SEM観察によって測定される粒度分布を体積基準に換算したモード径が7.0 μm 未満である、請求項7又は8に記載の蛍光体シート。

[請求項10] 前記樹脂100質量部に対する蛍光体粉末の量と蛍光体シートの膜厚との積が100質量部・ μm 以上である、請求項1、2、7及び8のいずれか一項に記載の蛍光体シート。

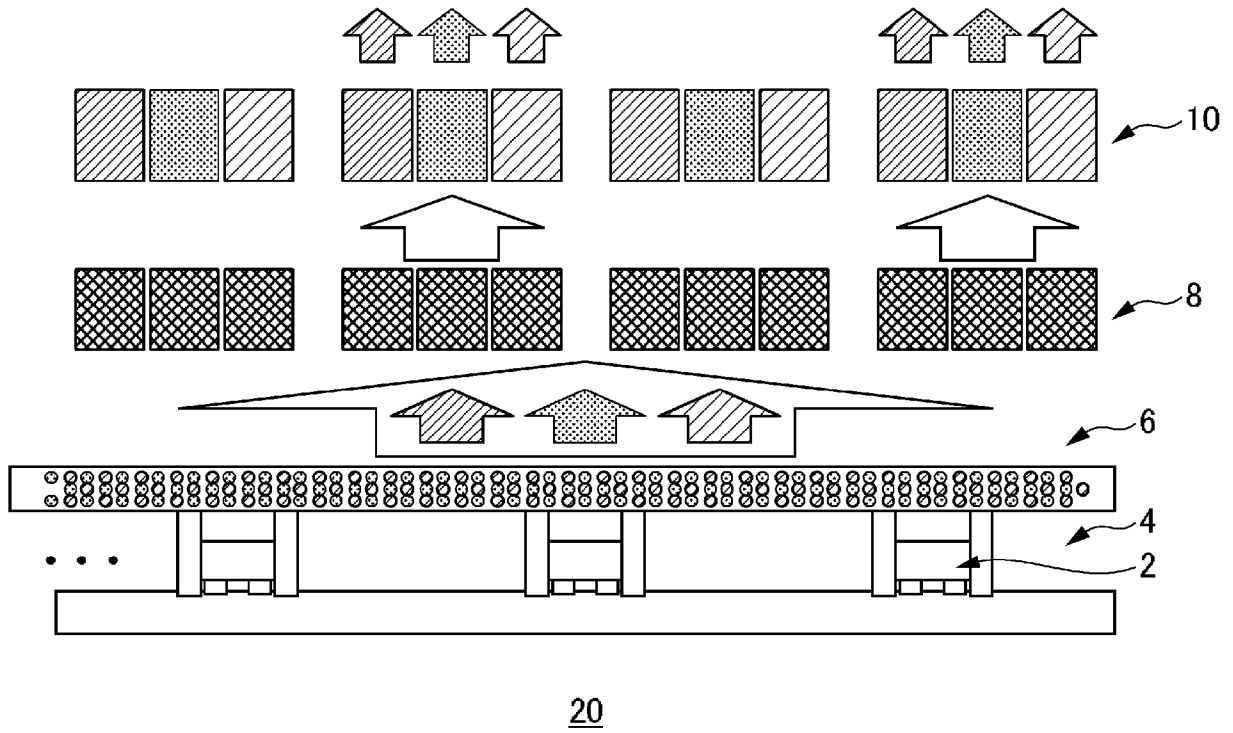
[請求項11] 前記蛍光体粉末は、バリウム (Ba)、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と、ガリウム (Ga) と、硫黄 (S) と、を含む母体結晶、並びに、ストロンチウム (Sr) 及びカルシウム (Ca) からなる群から選択される少なくとも一種の金属元素と硫黄 (S) とを含む母体結晶の何れか1種と、発光中心とを含む、請求項1、2、7及び8のいずれか一項に記載の蛍光体シート。

[請求項12] 請求項1、2、7及び8のいずれか一項に記載の蛍光体シートと励起源とを備える、発光素子。

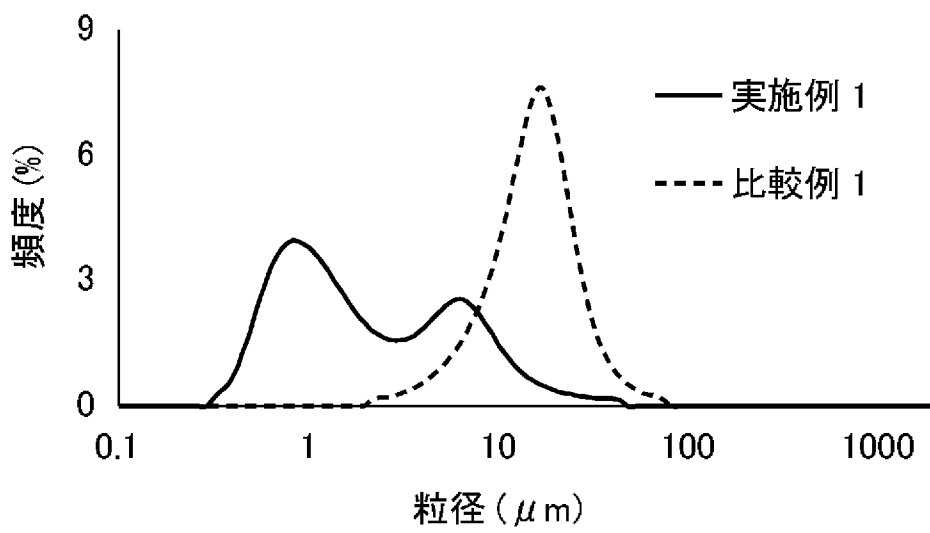
[請求項13] 請求項12に記載の発光素子を備える、発光装置。

[請求項14] ミニLEDディスプレイである、請求項13に記載の発光装置。

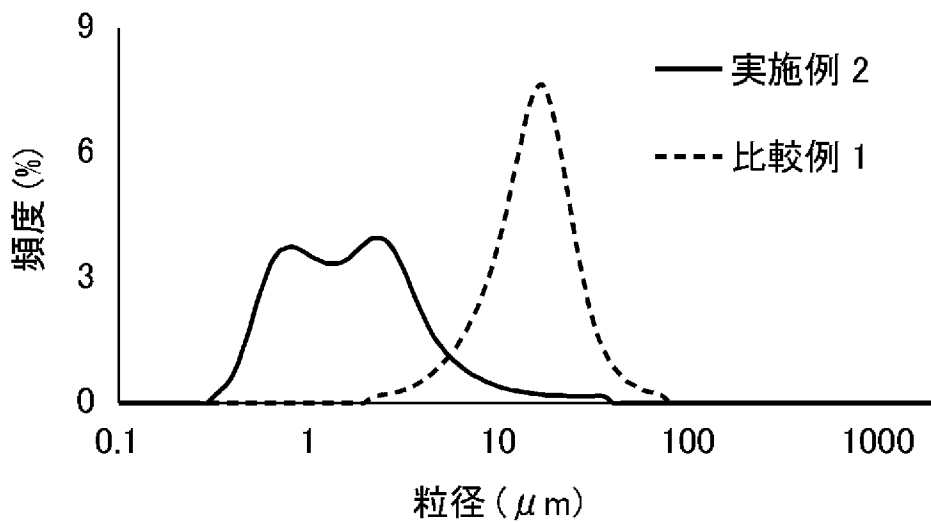
[図1]



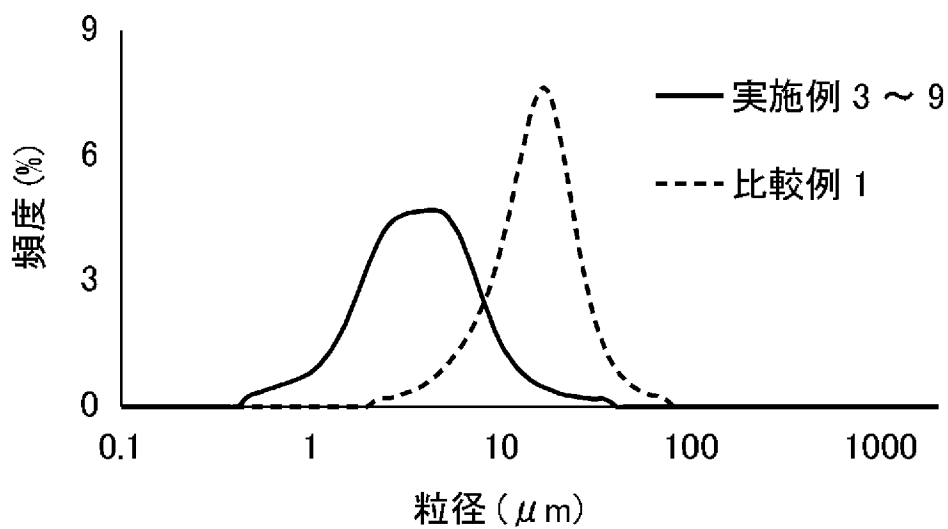
[図2]



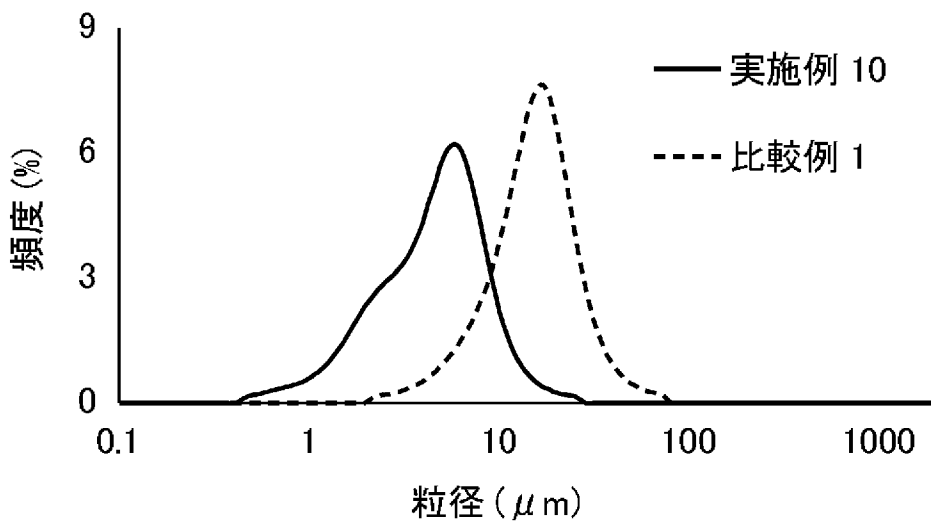
[図3]



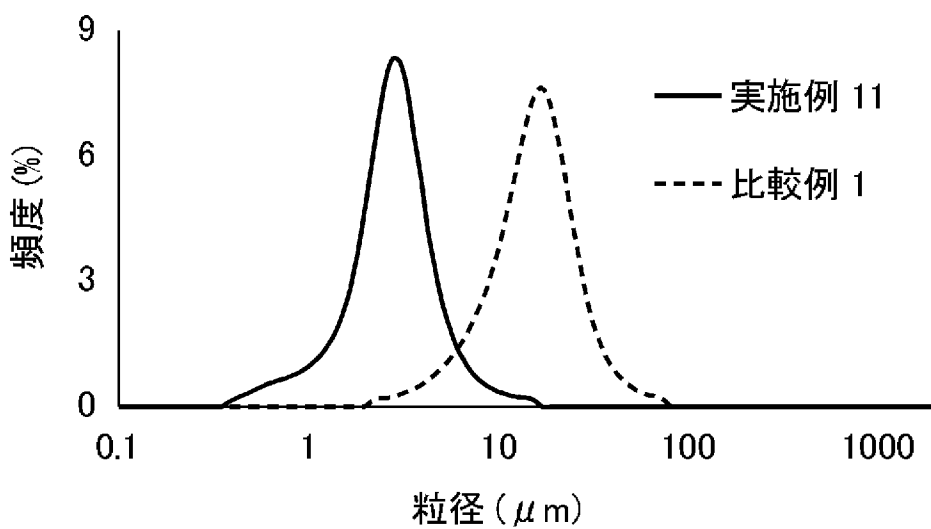
[図4]



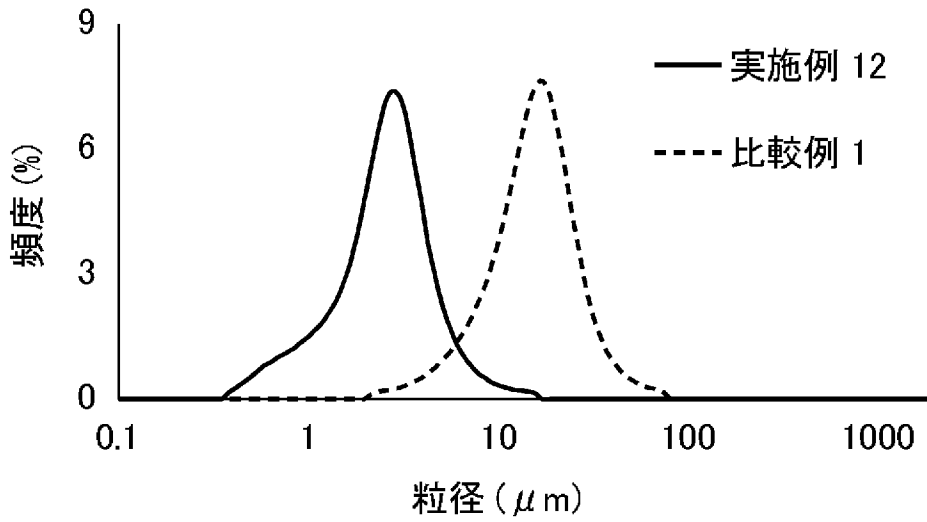
[図5]



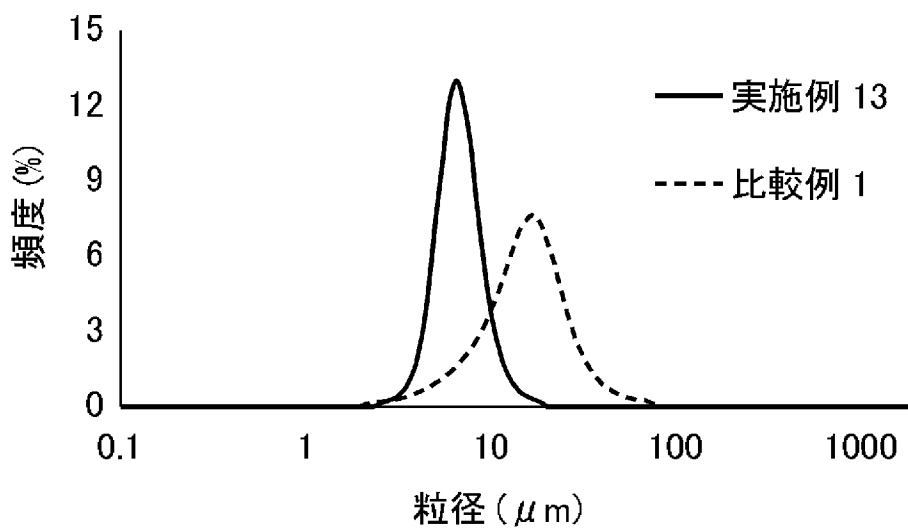
[図6]



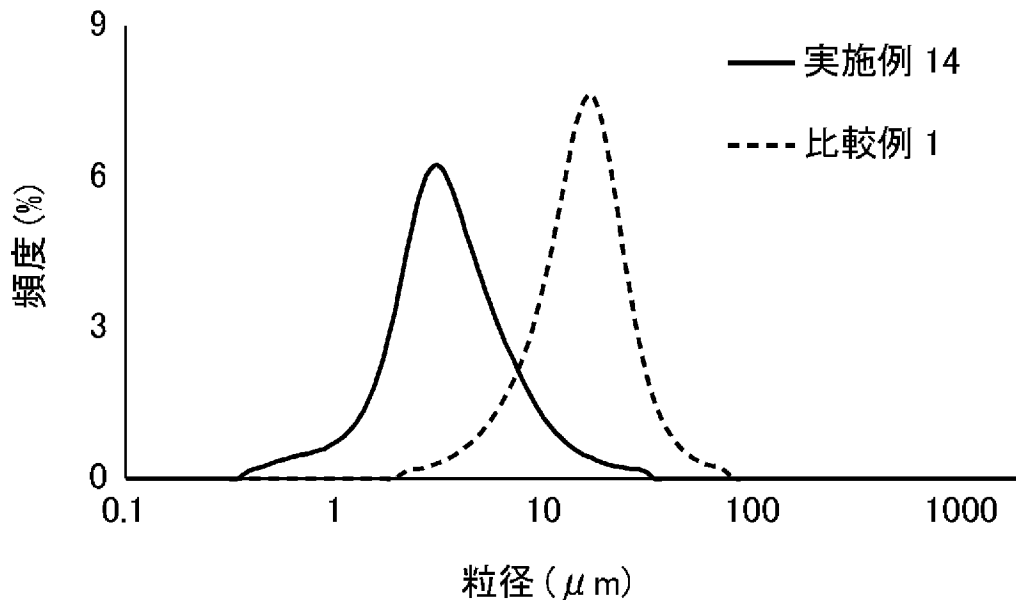
[図7]



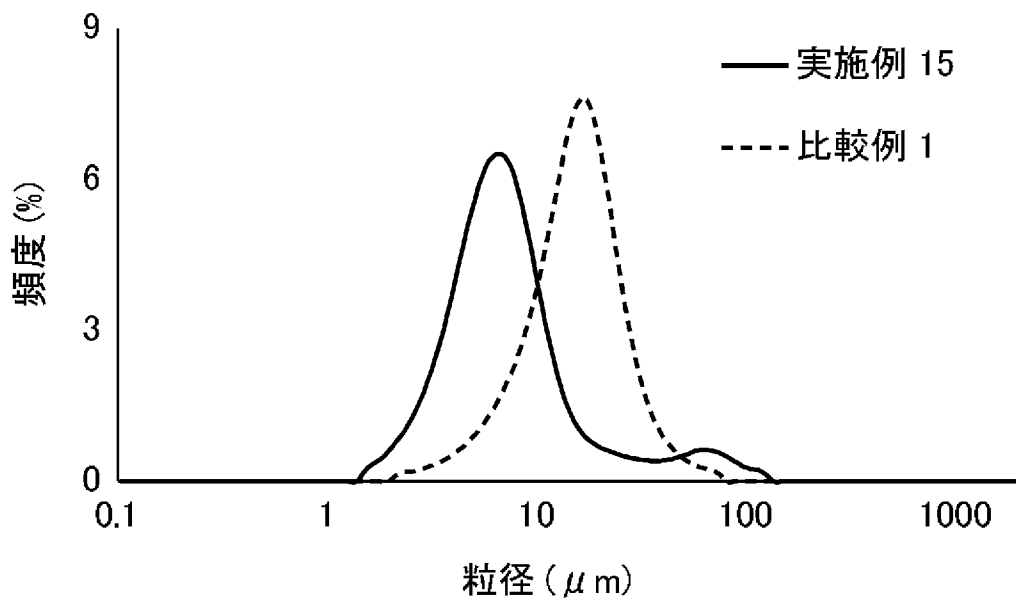
[図8]



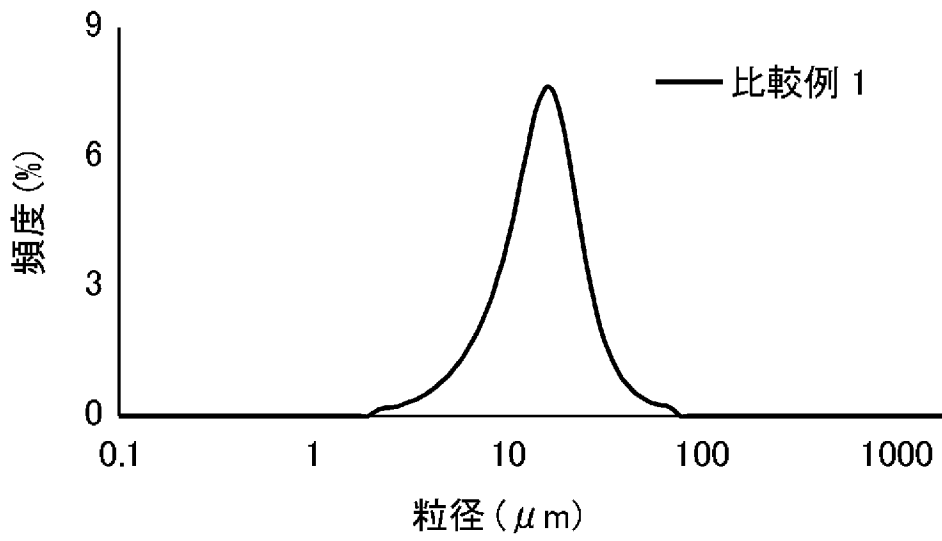
[図9]



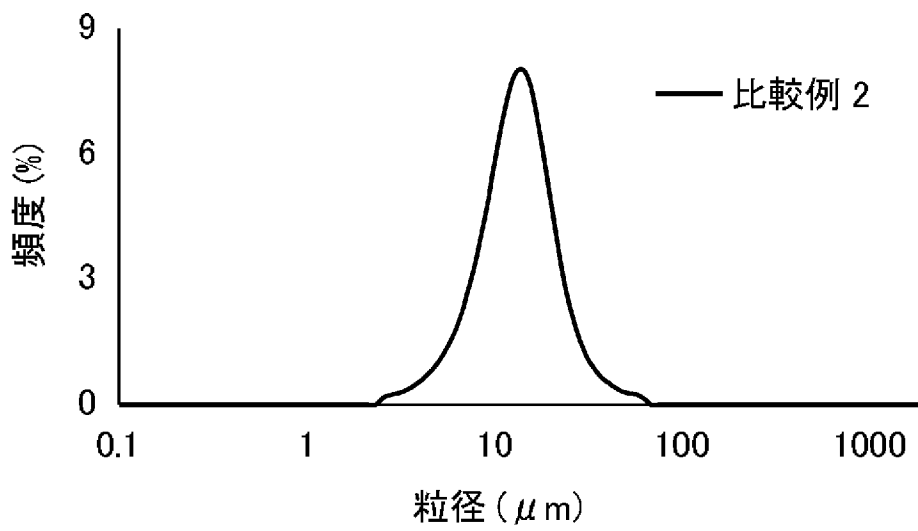
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/041277

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G02B 5/20</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/02</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/56</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/62</i> (2006.01)i; <i>H01L 33/50</i> (2010.01)i FI: G02B5/20; C09K11/02 Z; C09K11/62; C09K11/56; 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) G02B5/20; C09K11/02; C09K11/56; C09K11/62; 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-193379 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 July 1999 (1999-07-21) claims, paragraphs [0013], [0038], [0056], etc.	1-14
Y	WO 2009/136505 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 12 November 2009 (2009-11-12) claims, paragraph [0033], etc.	1-14
Y	JP 2022-522915 A (WUHAN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 April 2022 (2022-04-21) claims, etc.	14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 January 2024		Date of mailing of the international search report 06 February 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/041277

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 11-193379 A	21 July 1999	(Family: none)	
WO 2009/136505 A1	12 November 2009	US 2011/0253940 A1 claims, paragraph [0065], etc. TW 201000599 A JP 2011-132537 A	
JP 2022-522915 A	21 April 2022	US 2021/0405448 A1 claims, etc. WO 2021/159561 A1 EP 3885823 A1 CN 111176018 A KR 10-2021-0104649 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G02B 5/20(2006.01)i; C09K 11/02(2006.01)i; C09K 11/56(2006.01)i; C09K 11/62(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i FI: G02B5/20; C09K11/02 Z; C09K11/62; C09K11/56; H01L33/50</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）） G02B5/20; C09K11/02; C09K11/56; C09K11/62; 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 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <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>			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																		
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																											
<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 11-193379 A（松下電器産業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 特許請求の範囲、 [0013] [0038] [0056] 等</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2009/136505 A1（三井金属鉱業株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 請求の範囲、 [0033] 等</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2022-522915 A（武漢華星光電技術有限公司）21.04.2022（2022 - 04 - 21） 特許請求の範囲等</td> <td>14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</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>“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</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>“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>“&” 同一パテントファミリー文献</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></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></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の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </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 11-193379 A（松下電器産業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 特許請求の範囲、 [0013] [0038] [0056] 等	1-14	Y	WO 2009/136505 A1（三井金属鉱業株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 請求の範囲、 [0033] 等	1-14	Y	JP 2022-522915 A（武漢華星光電技術有限公司）21.04.2022（2022 - 04 - 21） 特許請求の範囲等	14	* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 11-193379 A（松下電器産業株式会社）21.07.1999（1999 - 07 - 21） 特許請求の範囲、 [0013] [0038] [0056] 等	1-14																										
Y	WO 2009/136505 A1（三井金属鉱業株式会社）12.11.2009（2009 - 11 - 12） 請求の範囲、 [0033] 等	1-14																										
Y	JP 2022-522915 A（武漢華星光電技術有限公司）21.04.2022（2022 - 04 - 21） 特許請求の範囲等	14																										
* 引用文献のカテゴリー	“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																											
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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																											
“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	“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																											
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																											
“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																												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.01.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>06.02.2024</p>																											
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>藤岡 善行 20 9225</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3271</p>																											

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/JP2023/041277

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-193379 A	21.07.1999	(ファミリーなし)	
WO 2009/136505 A1	12.11.2009	US 2011/0253940 A1 請求の範囲、[0065] 等 TW 201000599 A JP 2011-132537 A	
JP 2022-522915 A	21.04.2022	US 2021/0405448 A1 特許請求の範囲等 WO 2021/159561 A1 EP 3885823 A1 CN 111176018 A KR 10-2021-0104649 A	