

(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  
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092696 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/JP2017/040646
- (22) 国際出願日: 2017年11月10日(10.11.2017)
- (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 2016-222140 2016年11月15日(15.11.2016) 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: 野見山 智宏(NOMIYAMA, Tomohiro); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). ▲高▼村 麻里奈(TAKAMURA, Marina); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 武田 雄介(TAKEDA, Yusuke); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人(AXIS PATENT INTERNATIONAL); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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))

(54) Title: RED-EMITTING PHOSPHOR, LIGHT-EMITTING MEMBER, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 赤色蛍光体、発光部材、及び発光装置

(57) Abstract: Provided is a red-emitting phosphor having an excellent luminance. Also provided are a high-luminance light-emitting member and a high-luminance light-emitting device each produced using the red-emitting phosphor. The red-emitting phosphor is one in which the main crystal phase is a phosphor having the same crystal structure as that of  $\text{CaAlSiN}_3$  and represented by general formula:  $\text{MAlSiN}_3$ . In the general formula, M represents an element group that is composed of two or more elements selected from Eu, Sr, Mg, Ca and Ba and essentially containing Eu and Sr. The red-emitting phosphor has an Eu content of 0.7 to 6.0% by mass inclusive, an Sr content of 40 to 50% by mass inclusive and a Ca content of 0.7% by mass or less.

(57) 要約: 輝度の優れた赤色蛍光体の提供。さらに、その赤色蛍光体を用いた、高輝度の発光部材及び発光装置の提供。赤色蛍光体を、主結晶相が  $\text{CaAlSiN}_3$  と同一の結晶構造を有する、一般式が  $\text{MAlSiN}_3$  で示される蛍光体であり、前記一般式中の M は、Eu、Sr、Mg、Ca、Ba の中から選ばれる、Eu と Sr を必須とする少なくとも2種以上の元素からなる元素群であり、Eu 含有率が 0.7 質量%以上 6.0 質量%以下、Sr 含有率が 40 質量%以上 50 質量%以下、Ca 含有率が 0.7 質量%以下である赤色蛍光体とする。



WO 2018/092696 A1

## 明 細 書

発明の名称：赤色蛍光体、発光部材、及び発光装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、赤色蛍光体、及び前記赤色蛍光体を用いた発光部材及び発光装置に関する。より詳しくは、LED（発光ダイオードともいう）又はLD（レーザーダイオードともいう）向けに好ましく用いることができる、輝度の高い赤色蛍光体、及び前記赤色蛍光体を用いた発光部材及び発光装置に関する。

### 背景技術

[0002] 白色LEDは、半導体発光素子と蛍光体との組み合わせにより疑似白色光を発光するデバイスであり、その代表的な例として、青色LEDとYAG黄色蛍光体の組み合わせが知られている。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、赤色発光成分が不足しているために、照明用途では演色性が低く、液晶バックライトのような画像表示装置では色再現性が悪いという問題がある。そこで、不足している赤色発光成分を補うために、特許文献1にはYAG蛍光体とともに、赤色を発光する窒化物又は酸窒化物蛍光体を併用することが提案されている。

[0003] 赤色を発光する窒化物蛍光体として、 $\text{CaAlSiN}_3$ （一般にCASNとも記載される）と同一の結晶構造を有する無機化合物を母体結晶として、これに例えば $\text{Eu}^{2+}$ などの光学活性な元素で付活したものが知られている。特許文献2には、CASNの母体結晶を $\text{Eu}^{2+}$ で付活して蛍光体としたもの（即ちEu付活CASN蛍光体）は、高輝度で発光すると記載されている。CASN蛍光体の発光色は、赤色領域でも、より長い波長側のスペクトル成分を多く含むため、高く深みのある演色性を実現できる反面、視感度の低いスペクトル成分も多くなるため、白色LED用としては、よりいっそうの輝度向上が求められている。

[0004] さらに特許文献2には、前記 $\text{CaAlSiN}_3$ のCaの一部を、さらにSrで

置換した (S r, C a) A l S i N<sub>3</sub>を E u<sup>2+</sup>で付活した蛍光体 (一般に E u 付活 S C A S N 蛍光体とも言う) が得られることが記載されている。この E u 付活 S C A S N 蛍光体は、同 C A S N 蛍光体よりも、光ピーク波長が短波長側にシフトして、視感度が高い領域のスペクトル成分が増えることから、高輝度白色 L E D 用の赤色蛍光体として有望とされている。

[0005] 但し S C A S N 蛍光体の場合は、特許文献 3 の記載に見られるように、S r 含有率が 4 0 質量%以上になると輝度が S r 含有率が 4 0 質量%未満のものに比べて大きく低下してしまい、単純に C a の S r による置換えを進めても輝度が上がるわけではないという課題があり、白色 L E D 用として使用できる特性をさらに向上させた赤色蛍光体は得られていなかった。

[0006] そのため、業界では高い輝度の発光部材及び発光装置を提供するために、高輝度の赤色蛍光体の開発が期待されていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0007] 特許文献1：特開 2 0 0 4 - 0 7 1 7 2 6 号公報  
特許文献2：国際公開第 2 0 0 5 / 0 5 2 0 8 7 号  
特許文献3：特開 2 0 0 6 - 0 0 8 7 2 1 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、輝度の優れた赤色蛍光体を提供することを目的とする。さらに、その赤色蛍光体を用いることにより、高輝度の発光部材及び発光装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、C A S N と同一の結晶構造を有する無機化合物を母体結晶とする C A S N 系の蛍光体において、これを構成する元素の特定、及び特定された元素のうち E u 含有率、S r 含有率、及び C a 含有率を特定の組成範囲に規定すると、蛍光体の輝度が極

めて高まることを見出し、本発明の完成に至ったものである。なお本明細書では、CASNと同一の結晶構造を有する無機化合物をCASN系と記載する。また本発明の赤色蛍光体は、CASNと同一の結晶構造ではあるが、Caを全てSrで置き換えた結果としてCaを含まない母体結晶の蛍光体も含んでいるが、このような場合も便宜的にCASN系蛍光体に含まれるとする。

[0010] すなわち本発明の実施形態では、以下を提供できる。

[0011] (1) 主結晶相が $\text{CaAlSiN}_3$ と同一の結晶構造を有する、一般式が $\text{MAAlSiN}_3$ で示される蛍光体であり、前記一般式中のMは、Eu、Sr、Mg、Ca、Baの中から選ばれる、EuとSrを必須とする少なくとも2種以上の元素からなる元素群であり、Eu含有率が0.7質量%以上6.0質量%以下、Sr含有率が40質量%以上50質量%以下、Ca含有率が0.7質量%以下である赤色蛍光体である。

[0012] (2) 前記一般式中のMが、Eu、Sr、およびCaからなる元素群である、前記(1)記載の赤色蛍光体であることが好ましい。

[0013] (3) 前記(1)または(2)記載の赤色蛍光体を含む発光部材である。

[0014] (4) 前記(3)記載の発光部材を有する発光装置である。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、輝度の高いCASN系の蛍光体を提供することができ、LEDなどの発光光源と組み合わせることで高輝度な発光部材(発光素子)を提供することができる。また、本発明によれば、発光素子と、発光素子を収納する器具とを有する発光装置を提供することができる。発光装置としては、例えば照明装置、バックライト装置、画像表示装置及び信号装置が挙げられる。

### 発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。本明細書においては、別段の断わりのない限りは、数値範囲はその上限値と下限値を含むものとする。

- [0017] 本発明の赤色蛍光体は、主結晶相が $\text{CaAlSiN}_3$ と同一の結晶構造を有する、一般式が $\text{MAI Si N}_3$ で示される蛍光体である。蛍光体の主結晶相が $\text{CaAlSiN}_3$ 結晶と同一の結晶構造であるか否かは、粉末X線回折により確認できる。結晶構造が $\text{CaAlSiN}_3$ と異なる場合、発光色が赤色でなくなったり、輝度が大きく低下したりするので好ましくない。従って、本発明の赤色蛍光体は、前記主結晶相以外の結晶相（異相ともいう）がなるべく混入していない単相であることが好ましいが、蛍光体特性に大きな影響がない限りにおいては、異相を含んでいても構わない。
- [0018] 前記一般式 $\text{MAI Si N}_3$ 中のMは、Eu、Sr、Mg、Ca、Baの中から選ばれる、EuとSrを必須とする少なくとも2種以上の元素からなる元素群である。なお、前記一般式におけるMには、原子の個数を表す添字が付されていないが、必ずしも1であることを示しているわけではないことに留意されたい。
- [0019] また本発明の赤色蛍光体では、Eu含有率が0.7質量%以上6.0質量%以下、Sr含有率が40質量%以上50質量%以下、またCa含有率が0.7質量%以下である。
- [0020] Euは蛍光体の発光を担う原子、即ち発光中心であるから、含有率が極端に少ないと蛍光体としての輝度が不十分となる。さらに、Sr含有率が40質量%以上である場合は特に、Eu含有率が0.7質量%未満であると上記特許文献3に示されているように輝度が極端に低下してしまう問題が発生する。しかしながらその一方で、本発明で規定した範囲を超えてEuの含有率が高くなりすぎると、Eu原子間のエネルギー伝達による、蛍光体の濃度消光として知られている損失現象が起こるため、逆に蛍光体の輝度が低下する傾向が見られる。また、Sr含有率が40質量%未満の領域になると、現象面では発光スペクトルのブロード化に伴い蛍光体の輝度も低下し、50質量%を超えると、主結晶相が $\text{CaAlSiN}_3$ と同一の結晶構造以外の異相の割合が増えてくるため好ましくない。なお本発明の赤色蛍光体においては、Caは必須の成分ではないため、その下限値は規定していない。但し、蛍光体原

料としてCaの化合物を用いない場合であっても、原料中の不純物に由来する不可避免的なCaとして数～数十ppm、即ち0を超えるCaを含む場合もあり、また、例えば安定焼成のために、蛍光体原料としてCaの化合物を用いる場合、蛍光体中のCa含有率が0.7質量%以下ならば蛍光体特性への影響は少ないが、0.7質量%を超えると、発光スペクトルのブロード化に伴う蛍光体の輝度低下が著しくなるため、Ca含有率は0.7質量%以下となるように抑える必要がある。

[0021] なお、本発明の赤色蛍光体では特に規定していないが、不可避成分として酸素(O)が微量検出されることもあるが、蛍光体としての特性を損なわない限り特に問題にはならず、本発明の赤色蛍光体においては、結晶構造を維持しながら全体として電気的中性が保たれるようにM元素の含有率、Si/AI比、N/O比などが調整される。

[0022] また、本発明の赤色蛍光体は微粒子として用いられるが、そのメジアン径( $d_{50}$ とも記載する)があまりに小さいと蛍光輝度が低くなる傾向にあり、あまりに大きいとLEDの発光面へ蛍光体の搭載した際の発光色の色度にバラツキが生じたり発光色の色むらが生じたりする傾向にあるため、 $d_{50}$ は $5\mu\text{m}$ 以上 $35\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、前記 $d_{50}$ は、JIS R 1622及びR 1629に準じて、レーザー回折散乱法で測定した体積平均径より算出した値である。

[0023] さらに本発明の赤色蛍光体は、レーザー回折散乱法に測定した粒子径分布における10体積%径( $d_{10}$ とも記載する)が $4\mu\text{m}$ 以上であり、90体積%径( $d_{90}$ とも記載する)が $55\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0024] 前記 $d_{10}$ が $4\mu\text{m}$ よりも小さな微細な粒子は可視光を散乱しやすく、蛍光体全体の励起効率低下を促進させる傾向がある。一方、前記 $d_{90}$ が $55\mu\text{m}$ より大きな粒子の蛍光体は、LEDに用いる封止樹脂中への分散や、他の種類の蛍光体との混合が不均一になり、LEDの色度バラツキや照射面の色むら発生の原因になる可能性がある。なお、粒子径の分布、即ち $d_{10}$ 、 $d$

50、d90の値は、焼成温度や時間を変えることで調整することができる。

- [0025] 本発明の赤色蛍光体の製造方法には特に限定はなく、従来のCASN系の蛍光体と同様の製造方法を用いてこれを得ることができる。以下に、蛍光体を構成する元素の供給源となる、各種無機化合物の粉末を混合した状態で含む原料混合物を、窒素雰囲気中において、所定の温度条件で焼成する、本発明の実施形態に係る赤色蛍光体の製造方法を例示する。
- [0026] この製造方法では、原料として、蛍光体を構成する元素の窒化物、即ち窒化カルシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ストロンチウム、窒化ユーロピウムの粉末が好適に使用されるが、酸化物を使用することも可能である。例えば、蛍光体中の含有率が非常に少ないユーロピウム源として、窒化ユーロピウムよりも入手が容易な酸化ユーロピウムの粉末を使用しても構わない。
- [0027] 前記原料を混合する方法は特に限定されないが、特に空気中の水分及び酸素と激しく反応する窒化カルシウム、窒化ストロンチウム、窒化ユーロピウムは、不活性雰囲気中で置換されたグローブボックス内で扱うようにして原料混合粉末となし、さらに原料混合粉末の焼成容器への充填もグローブボックス内で実施するのが適切である。
- [0028] なお、前記焼成容器は、高温の窒素雰囲気下において安定で、原料混合粉末及びその反応生成物と反応しにくい材質で構成されることが好ましく、窒化ホウ素製、例えばモリブデン、タンタル、タングステンなどの高融点金属製、カーボン製などの容器が挙げられる。また、焼成容器は蓋付きの容器が好ましい。
- [0029] グローブボックスから原料混合粉末を充填した焼成容器を取り出したら、速やかに焼成炉内にセットして焼成を開始することが好ましく、その後、窒素雰囲気中で1600℃以上2000℃以下の条件で原料混合粉末を焼成する。焼成温度が1600℃より低いと未反応残存量が多くなり、2000℃を超えるとCaAlSiN<sub>3</sub>と同一結晶構造の主相が分解するので好ましくない

- 。
- [0030] 本発明では原料混合粉末の焼成時間は規定しないが、未反応物が多く存在したり、粒成長不足であったり、或いは生産性の低下という不都合が生じない焼成時間の範囲が適宜選択され、一般的には2時間以上24時間以下であることが好ましい。
- [0031] 原料混合粉末を焼成する雰囲気圧力は、焼成温度に応じて設定される。即ち、本発明の赤色蛍光体は、約1800℃までの温度では大気圧で安定して存在することができるが、これ以上の温度では焼成物である蛍光体の分解を抑制するために加圧雰囲気にする必要がある。雰囲気圧力は高く設定するほど、蛍光体の分解温度も高くできるが、工業的生産性を考慮すると1MPaG（ゲージ圧）未満とすることが好ましい。
- [0032] 焼成により得られる本発明の赤色蛍光体の状態は、原料配合や焼成条件によって、粉体状、塊状、焼結体と様々である。実際の発光装置に用いる発光部材としての蛍光体として使用する場合には、解砕、粉砕及び／又は分級操作を組み合わせ、蛍光体を所定のサイズの粉末にする。LED用蛍光体として好適に使用する場合には、蛍光体の平均粒径が5～35μmとなるように調整することが好ましい。
- [0033] また本発明の赤色蛍光体の製造にあつては、蛍光体中の不純物を除去する目的で酸処理を実施したり、蛍光体の結晶性を向上する目的でアニール処理をさらに実施しても良い。
- [0034] 本発明の赤色蛍光体は、半導体発光素子を、本発明の赤色蛍光体を含む封止材で封止している発光部材に使用することができ、前記発光部材及び前記発光部材を有する発光装置も、それぞれ本発明の一実施形態である。なお、本発明の赤色蛍光体は、350nm以上500nm以下の波長を含有する紫外光や可視光を照射することにより励起されて、波長605nm以上650nm以下の波長領域にピークのある蛍光を発する特性を有するため、前記半導体発光素子としては、紫外LEDまたは青色LEDが好ましく用いられる。また本発明の赤色蛍光体を含む封止材に、必要に応じてさらに緑～黄色を発



する蛍光体及び／又は青色蛍光体を加えることにより、全体として白色光が得られるようになる。

### 実施例

[0035] 本発明をさらに実施例を示し、詳細に説明する。但し、本発明は実施例に示した内容のみに限定されるものではない。

[0036] (実施例1)

以下に実施例1で示す本発明蛍光体の製造方法、評価方法について、具体的に説明する。なお、実施例1の蛍光体は、原料の混合工程、焼成工程及び酸処理工程を経ることによって製造されたものである。

[0037] (製造方法)

実施例1の蛍光体の原料として、 $\alpha$ 型窒化ケイ素粉末 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、S N-E 10グレード、宇部興産社製) 64.1g、窒化アルミニウム粉末 (A I N、Eグレード、トクヤマ社製) 56.1g、酸化ユーロピウム粉末 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、R Uグレード、信越化学工業社製) 2.4gを予め予備混合し、次いで水分が1質量ppm以下、酸素分が1質量ppm以下である窒素雰囲気中に保持したグローブボックス中で、窒化カルシウム粉末 ( $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、M a t e r i o n社製) 1.0gと窒化ストロンチウム粉末 ( $\text{Sr}_3\text{N}_2$ 、純度2N、高純度化学研究所社製) 126.4gをさらに加えて乾式混合し、原料混合粉末を得た。この原料混合粉末250gを、タングステン製の蓋付き容器に充填した。

[0038] 原料混合粉末を充填した容器を、グローブボックスから取出し、カーボンヒーターを備えた電気炉内に速やかにセットして、炉内を0.1PaG以下まで十分に真空排気した。真空排気を継続したまま加熱を開始し、600°C到達後からは炉内に窒素ガスを導入し、炉内雰囲気圧力を0.9MPaGとした。窒素ガスの導入開始後も1950°Cまで昇温を続け、この焼成の保持温度で8時間の焼成を行い、その後加熱を終了して冷却させた。

[0039] 室温まで冷却した後、容器から回収された赤色の塊状物は乳鉢で解砕して、最終的に目開き75 $\mu\text{m}$ の篩を通過した粉末を得た。

[0040] 前記篩を通過した粉末は、粉末濃度が25質量%となる2.0Mの塩酸中に

1時間浸し、さらに攪拌しながら1時間煮沸する酸処理を実施した。その後、約25℃の室温で粉末と塩酸液とを分離してから、100℃~120℃の乾燥機中で12時間乾燥し、乾燥後の粉末を目開き150μmの篩で分級した。篩を通過した粉末は、アルミナルツボに入れて、大気中、昇温速度10℃/minで昇温し、400℃で4時間アニール処理し、実施例1の蛍光体を得た。

[0041] (結晶構造の確認)

得られた実施例1の蛍光体は、X線回折装置(株式会社リガク製Ultima IV)を用い、CuKα線を用いた粉末X線回折パターンによりその結晶構造を確認した。この結果、得られた実施例1の蛍光体の粉末X線回折パターンには、CaAlSiN<sub>3</sub>結晶と同一の回折パターンが認められた。

[0042] (Eu、Sr、Caの定量分析)

得られた実施例1の蛍光体中のEu、Sr、Ca含有率は、加圧酸分解法により前記蛍光体を溶解させた後、ICP発光分光分析装置(株式会社リガク製、CIROS-120)を用いて定量分析した。その結果、実施例1の蛍光体中のEu含有率は0.9質量%、Sr含有率は44質量%、Ca含有率は0.5質量%であった。

[0043] (粒子径の測定)

実施例1の蛍光体の粒子径分布を、粒度分布測定装置(マイクロトラック・ベル株式が社製マイクロトラックMT3000II)を用いたレーザー回折・散乱法により測定した。

その結果、実施例1の蛍光体のd10は10μm、d50は17μm、d90は30μmであった。

[0044] (蛍光特性の評価)

実施例1の蛍光体の蛍光特性は、ローダミンBと副標準光源により補正した分光蛍光光度計(日立ハイテクノロジーズ社製、F-7000)を用いて評価した。測定には、光度計に付属の固体試料ホルダーを使用し、励起波長455nmでの蛍光スペクトルを求めた。この結果、実施例1の蛍光体が発し

た蛍光スペクトルのピーク波長は616nmであった。なお蛍光体の輝度は、測定装置や条件によって変化するため、実施例1の蛍光スペクトルのピーク強度の値を100%として、他の実施例、比較例の評価基準とした。本発明では、蛍光スペクトルのピーク強度の値が95%以上であれば、本発明の目的である輝度を満たすと判定した。

[0045] 実施例1の蛍光体のEu、Sr、Ca含有率、d10、d50、d90の粒子径、蛍光スペクトルのピーク波長、及びピーク強度（実施例1を基準とする相対値）を以下に示す表1にまとめた。

[0046] [表1]

	蛍光体中の含有率 (質量%)			蛍光体の粒子径 ( $\mu\text{m}$ )			ピーク波長 (nm)	ピーク強度 (%)
	Eu	Sr	Ca	d10	d50	d90		
実施例1	0.9	44	0.5	10	17	30	616	100
実施例2	1.3	44	0.4	9	16	31	624	102
実施例3	1.7	44	0.3	11	17	29	624	102
実施例4	2.5	44	0.3	10	17	29	627	103
実施例5	3.1	42	0.2	10	17	30	629	101
実施例6	3.8	44	0.2	11	17	30	632	101
実施例7	4.5	41	0.2	10	16	31	633	101
実施例8	5.3	41	0.2	9	18	29	635	98
実施例9	0.9	45	0.0	11	19	37	615	99
実施例10	1.2	45	0.0	10	20	38	623	101
実施例11	1.6	45	0.0	12	19	40	623	101
実施例12	2.5	44	0.0	11	18	38	624	102
実施例13	3.2	44	0.0	11	20	38	627	99
実施例14	3.8	45	0.0	10	21	40	629	99
実施例15	4.5	43	0.0	12	22	41	630	99
実施例16	5.3	41	0.0	11	20	38	633	96
実施例17	0.8	44	0.4	7	13	22	615	100
実施例18	0.9	44	0.5	15	27	47	618	103
比較例1	1.9	40	1.0	8	16	28	625	94
比較例2	1.8	39	0.7	8	15	27	623	90
比較例3	6.1	40	0.1	9	18	29	640	93
比較例4	1.9	38	2.6	9	16	27	631	89

[0047] (実施例 2 ~ 16、比較例 1 ~ 4)

実施例 1 と同じ原料粉末を使用し、蛍光体中の E u、S r、C a 含有率を変えた以外は、実施例 1 と同じ製造条件で、実施例 2 ~ 16、比較例 1 ~ 4 の蛍光体の粉末を作製した。

[0048] (実施例 17)

実施例 17 は、焼成の保持温度を 1850℃として8時間焼成したこと以外は実施例 1 と同じ条件で作製した。

[0049] (実施例 18)

実施例 18 は、焼成の保持温度を 1950℃として20時間焼成したこと以外は実施例 1 と同じ条件で作製した。

[0050] 実施例 2 ~ 18、及び比較例 1 ~ 4 の蛍光体についても、実施例 1 と同じ方法で、それぞれの E u、S r、C a 含有率、d10、d50、d90 の各粒子径、ピーク波長及びピーク強度の値（相対値）を求めた。これらの結果は、実施例 1 の結果と合わせて表 1 に示した。なお、実施例 9 ~ 16 の蛍光体は、原料に C a を含む化合物を用いなかったが、原料中の不純物に由来すると思われる数~数十 ppm の C a を含んでいた。

[0051] 表 1 に示される実施例、比較例の結果から、蛍光体中の E u、S r、C a 含有率を特定の範囲に規定した本発明の赤色蛍光体は、蛍光ピーク強度が相対的に高いことが判る。

### 産業上の利用可能性

[0052] 本発明の C A S N 系の蛍光体は、青色光により励起され、高輝度の赤色発光を示すことから、青色光を光源とする白色 L E D 用蛍光体として好適に使用できるものであり、照明器具、画像表示装置などの発光装置に好適に使用できる。

### 請求の範囲

- [請求項1] 主結晶相が $\text{CaAlSiN}_3$ と同一の結晶構造を有する、一般式が $\text{MAlSiN}_3$ で示される蛍光体であり、前記一般式中のMは、Eu、Sr、Mg、Ca、Baの中から選ばれる、EuとSrを必須とする少なくとも2種以上の元素からなる元素群であり、Eu含有率が0.7質量%以上6.0質量%以下、Sr含有率が40質量%以上50質量%以下、Ca含有率が0.7質量%以下である赤色蛍光体。
- [請求項2] 一般式中のMが、Eu、Sr、およびCaからなる元素群である、請求項1記載の赤色蛍光体。
- [請求項3] 請求項1または2記載の赤色蛍光体を含む発光部材。
- [請求項4] 請求項3記載の発光部材を有する発光装置。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/040646

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int. Cl. C09K11/64 (2006.01) i, H01L33/50 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 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 1971-2017  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2017  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105462588 A (HEBEI LEDPHOR OPTOELECTORNICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 April 2016, claims 1-10, embodiments 3-5, 9-12, 15-16 (Family: none)	1-4
X	CN 103773365 A (YANTAI SHIELD ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 07 May 2014, claims 1-6, table 4 (Family: none)	1-4

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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“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	Date of mailing of the international search report
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/JP2017/040646

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2012/0080704 A1 (CHIMEI CORPORATION) 05 April 2012, claims 1-20, example 7 & JP 2012-77300 A & TW 201213506 A & TW 201215661 A & TW 201215662 A & TW 201219542 A & CN 102443391 A	1-4
X	CN 101805610 A (JIANGSU BREE OPTONICS CO., LTD.) 18 August 2010, claims 1-6, table 3 (Family: none)	1, 3-4
X	WO 2005/052087 A1 (INDEPENDENT ADMINISTRATIVE INSTITUTION NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 09 June 2005, claims 1-39, embodiment 15 & US 2007/0007494 A1 claims 1-40, example 15 & EP 1696016 A1 & CN 1918262 A & KR 10-2006-0123209 A & TW 200530374 A	1, 3-4
X	WO 2013/166774 A1 (BEIJING JINGCHUANGDA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 November 2013, claims 1-11, example 16 & CN 102660268 A	1, 3-4
X	KIM H. S. et al., Synthesis and Luminescence Properties of (Sr,Ca)AlSiN <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup> Phosphors under Atmospheric-Pressure, ESC Journal of Solid State Science and Technology, 2014, 3 (12), R234-R237	1, 3-4
X	CN 103820107 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 May 2014, claims 1-9, examples 3, 4 (Family: none)	1, 3-4
X	WO 2005/103199 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 03 November 2005, claims 1-42, page 41, line 13 & JP 2005-336450 A & JP 2006-49799 A & US 2007/0259206 A1 & EP 1749074 A1 & KR 10-2007-0004101 A & TW 200611963 A	1, 3-4
X	CN 104087294 A (JIANGSU LUGHUA NEW MATERIALS CO., LTD.) 08 October 2014, claims 1-8, example 5 (Family: none)	1, 3-4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2017/040646

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WATANABE, Hiromu et al., Synthesis of Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> AlSi <sub>3</sub> N <sub>3</sub> from intermetallic precursor, Journal of Ceramic Society of Japan, 2009, 117(1), 115-119	1, 3-4
X	WATANABE, Hiromu et al., Crystal structure and luminescence of Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> AlSi <sub>3</sub> N <sub>3</sub> , Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181, 1848-1852	1, 3-4



A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/64, H01L33/50										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <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>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017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	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2017年									
日本国実用新案登録公報	1996-2017年									
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 105462588 A (HEBEI LEDPHOR OPTOELECTORNICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 2016.04.06, 請求項1-10、実施例3-5, 9-12, 15-16 (ファミリーなし)	1-4								
X	CN 103773365 A (YANTAI SHIELD ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 2014.05.07, 請求項1-6、表4 (ファミリーなし)	1-4								
<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。										
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 24.11.2017	国際調査報告の発送日 19.12.2017									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 安孫子 由美 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 3444								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2012/0080704 A1 (CHI MEI CORPORATION) 2012. 04. 05, Claims 1-20, Example 7 & JP 2012-77300 A & TW 201213506 A & TW 201215661 A & TW 201215662 A & TW 201219542 A & CN 102443391 A	1-4
X	CN 101805610 A (JIANGSU BREE OPTONICS CO., LTD.) 2010. 08. 18, 請求項 1 - 6、表 3 (ファミリーなし)	1, 3-4
X	WO 2005/052087 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005. 06. 09, 請求項 1 - 39、実施例 15 & US 2007/0007494 A1 Claims 1-40, Example 15 & EP 1696016 A1 & CN 1918262 A & KR 10-2006-0123209 A & TW 200530374 A	1, 3-4
X	WO 2013/166774 A1 (BEIJING JINGCHUANGDA SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 2013. 11. 14, Claims 1-11, Example 16 & CN 102660268 A	1, 3-4
X	KIM Hyo Sung et al, Synthesis and Luminescence Properties of (Sr, Ca)AlSi <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup> Phosphors under Atmospheric-Pressure, ESC Journal of Solid State Science and Technology, 2014, 3(12), R234-R237	1, 3-4
X	CN 103820107 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2014. 05. 28, Claims 1-9, Examples 3, 4 (ファミリーなし)	1, 3-4
X	WO 2005/103199 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2005. 11. 03, Claims 1-42, Page 41 line 13 & JP 2005-336450 A & JP 2006-49799 A & US 2007/0259206 A1 & EP 1749074 A1 & KR 10-2007-0004101 A & TW 200611963 A	1, 3-4
X	CN 104087294 A (JIANGSU LUOHUA NEW MATERIALS CO., LTD.) 2014. 10. 08, Claims 1-8, Example 5 (ファミリーなし)	1, 3-4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WATANABE Hiromu et al, Synthesis of Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> AlSi <sub>3</sub> from intermetallic precursor, Journal of Ceramic Society of Japan, 2009, 117(1), 115-119	1, 3-4
X	WATANABE Hiromu et al, Crystal structure and luminescence of Sr <sub>0.99</sub> Eu <sub>0.01</sub> AlSi <sub>3</sub> , Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181, 1848-1852	1, 3-4