

(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
2017年3月30日(30.03.2017)



(10) 国際公開番号

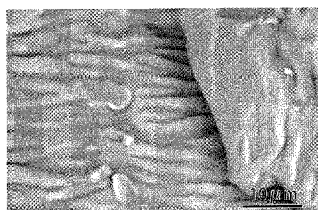
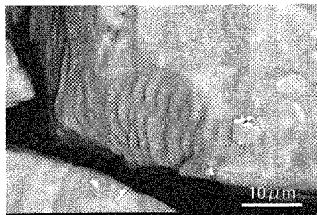
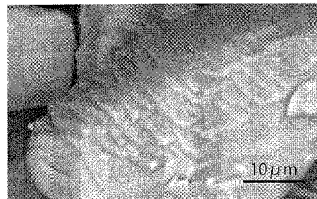
WO 2017/051457 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/076939
- (22) 国際出願日: 2015年9月24日(24.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 服部 靖 (HATTORI Yasushi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 加藤 雅礼 (KATO Masahiro); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 三石 巖 (MITSUISHI Iwao); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP). 福田 由美 (FUKUDA Yumi); 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産室内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外 (KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: FLUORESCENT SUBSTANCE, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND LIGHT-EMITTING DEVICE INCLUDING SAID FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 蛍光体、その製造方法、およびその蛍光体を用いた発光装置



(57) Abstract: [Problem] To provide a yellow-fluorescent substance which combines small particle diameter with high efficiency. [Solution] The fluorescent substance of an embodiment emits yellow light when excited with blue light and has a composition represented by the following general formula (1). $((\text{Sr}_p\text{M}_{1-p})_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Al}_z\text{Si}_{10-z}\text{O}_u\text{N}_w$ (1) The fluorescent substance is characterized by being configured of particles each having a rugged structure in the surface.

(57) 要約: 【課題】小粒径と高効率を両立した黄色蛍光体の提供。【解決手段】実施形態にかかる蛍光体は、青色光で励起した際に、黄色光を放射するものであり、下記一般式(1): $((\text{Sr}_p\text{M}_{1-p})_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Al}_z\text{Si}_{10-z}\text{O}_u\text{N}_w$ (1) で表わされる組成を有する蛍光体であって、前記蛍光体の粒子は、表面に凹凸構造を有する粒子であることを特徴とする蛍光体。

WO 2017/051457 A1



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

蛍光体、その製造方法、およびその蛍光体を用いた発光装置

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、蛍光体、その製造方法、およびその蛍光体を用いた発光装置に関するものである。

背景技術

[0002] 白色発光装置は、例えば青色光での励起により赤色発光する蛍光体、青色光での励起により緑色発光する蛍光体、および青色LEDを組み合わせて構成される。青色光での励起によって黄色光を発光する蛍光体を用いれば、より少ない種類の蛍光体を用いて白色発光装置を構成することができる。こうした黄色発光蛍光体としては、例えば酸窒化物蛍光体が知られている。

[0003] そして、このような白色発光装置に用いられる蛍光体には、粒子が1～40 μm程度の粒径で、高い発光効率を有することが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-307090号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、蛍光体の粒径を最適のサイズに抑え、かつ、高い発光効率を有する蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 実施形態にかかる蛍光体は、250～500 nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～650 nmの波長範囲内に発光ピークを示す。この蛍光体は、下記一般式（1）：



1)

(ここで、

Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一種であり、

Rは、CeおよびEuから選ばれる少なくとも一種であり、

$0.5 \leq p \leq 1$ 、

$0 < x \leq 1$ 、

$0.8 \leq y \leq 1.1$ 、

$2 \leq z \leq 3.5$ 、

$0 < u \leq 1$ 、

$1.8 \leq z - u$ 、および

$1.3 \leq u + w \leq 1.5$

である)

で表わされる組成を有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、表面に凹凸構造を有し、

前記粒子の前記凹凸構造を有する面に対応する断面曲線と、前記断面曲線を平均することにより求められる平均線と定めたとき、前記断面曲線が、前記平均線を基準とした高さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である山頂を連続的に有しており、前記断面曲線の隣接する2つの山頂の平均線に平行な方向の間隔が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする蛍光体である。

[0007] また、実施形態にかかる発光装置は、

$250 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、

前記蛍光体を含有する蛍光発光層と
を具備することを特徴とするものである。

[0008] また、別の実施形態にかかる発光装置は、

$250 \sim 430 \text{ nm}$ の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、

前記蛍光体と、

前記発光素子からの光で励起した際に、400～490 nmの波長範囲内にピークを有する発光を示す別の蛍光体とを含有する蛍光発光層とを具備することを特徴とするものである。

[0009] また、実施形態にかかる蛍光体の製造方法は、前記蛍光体の製造方法であって、

Srの炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、窒化物、炭化物、珪化物、塩化物から選択されるSr含有原料と、

Mの窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択されるM含有原料と、

Alの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるAl含有原料と、

Siの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるSi含有原料と、

CeもしくはEuの塩化物、酸化物、窒化物および炭酸塩から選択されるRを含有する原料と、を混合して原料混合物を調製する、原料混合工程、

前記原料混合物を焼成して焼成物を形成させる第1の焼成工程、

前記焼成物を粉砕して結晶の破断面を露出させる粉砕工程、

粉砕された焼成物をさらに焼成する第2の焼成工程

を含むことを特徴とするものである。

[0010] さらに、実施形態によるもうひとつの蛍光体は、

250～500 nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～650 nmの波長範囲内に発光ピークを示し、下記一般式(1)

:



1)

(ここで、

Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一種であり、

Rは、CeおよびEuから選ばれる少なくとも一種であり、

$0.5 \leq p \leq 1$ 、

$0 < x \leq 1$ 、

$$\begin{aligned}
 &0.8 \leq y \leq 1.1, \\
 &2 \leq z \leq 3.5, \\
 &0 < u \leq 1, \\
 &1.8 \leq z - u, \text{ および} \\
 &1.3 \leq u + w \leq 1.5
 \end{aligned}$$

である)

で表わされる組成を有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、表面に凹凸構造を有し、

前記粒子の前記凹凸構造を有する面に対応する断面曲線と、前記断面曲線を平均することにより求められる平均線と定めたとき、前記断面曲線が、前記平均線を基準とした高さが $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ である山頂を連続的に有しており、前記断面曲線の隣接する2つの山頂の平均線に平行な方向の間隔が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であり、

Srの炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、窒化物、炭化物、珪化物、塩化物から選択されるSr含有原料と、

Mの窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択されるM含有原料と、

Alの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるAl含有原料と、

Siの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるSi含有原料と、

CeもしくはEuの塩化物、酸化物、窒化物および炭酸塩から選択されるRを含有する原料と、を混合して原料混合物を調製し、

前記原料混合物を焼成して焼成物を形成させ、

前記焼成物を粉砕して結晶の破断面を露出させ、

粉砕された焼成物をさらに焼成する

ことにより製造されたことを特徴とするものである。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の結晶構造を示す図。

[図2]実施形態による蛍光体の表面形状を示す電子顕微鏡写真。

[図3]蛍光体表面の断面曲線と平均線とを示す概念図。

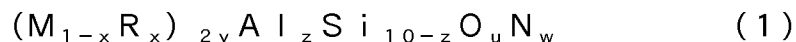
[図4]一実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

[図5]他の実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、実施形態を具体的に説明する。

[0013] 一実施形態にかかる蛍光体は、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～650nmの波長範囲内に発光ピークを示すので、黄緑色から赤色にわたる領域の光を発光できる蛍光体である。主として黄色の領域の光を発することから、以下においては本実施形態にかかる蛍光体を黄色発光蛍光体と称する。なお、簡単のために単に蛍光体と称することもある。かかる蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の結晶構造と実質的に同じ結晶構造を有する母体を含み、この母体はCeもしくはEuで付活されている。本実施形態にかかる蛍光体の組成は、下記一般式(1)で表わされる。



ここで、Mは主としてSrであり、RはCeもしくはEuであり、Mの一部はBa、CaおよびMgから選ばれる少なくとも一種で置換されていてもよい。

また、x、y、z、u、およびwは、それぞれ以下を満たす。

$$0 < x \leq 1、$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1、$$

$$2 \leq z \leq 3.5、$$

$$0 < u \leq 1、$$

$$1.8 \leq z - u、$$

$$1.3 \leq u + w \leq 1.5$$

[0014] 上記一般式(1)に示されるように、発光中心元素CeもしくはEuは蛍光体結晶を構成する金属元素の一部を置換する。Mは主としてSrであり、Mの一部は、Ba、CaおよびMgから選ばれる少なくとも一種で置換され

ていてもよい。M全体の15at.%以下、より望ましくは10at.%以下であれば、Ba、CaおよびMgから選ばれる少なくとも一種が含有されていても、異相の生成が促進されることはない。

[0015] M、CeおよびEuの合計の0.1モル%以上がCeもしくはEuであれば、十分な発光効率を得ることができる。xが0.5未満の場合には、発光確率の低下（濃度消光）を極力抑制することができる。したがって、xは0.001以上0.5以下が好ましい。発光中心元素Ceが含有されることによって、本実施形態にかかる蛍光体は、250～500nmの波長範囲内にピークを有する光で励起した際、黄緑色から赤色にわたる領域の発光、すなわち500～650nmの波長範囲内にピークを有する発光を示す。なお、CeもしくはEuの15at.%以下、より望ましくは10at.%以下であれば、不可避不純物的な他の金属元素が含有されていても所望の特性が損なわれることはない。例えば、Tb、およびMnなどである。

[0016] yが0.8未満の場合には、結晶欠陥が多くなって効率の低下を招くことがある。一方、yが1.1を越えると、過剰なアルカリ土類金属が異相として析出するため、発光特性の低下を招くことがある。yは、0.85以上1.06以下であることが好ましい。

[0017] zが2未満の場合には、過剰なSiが異相として析出することがあり、発光特性の低下を招くことがある。一方、zが3.5を越えると、過剰なAlが異相として析出するため、発光特性の低下を招くことがある。zは2.1以上3.3以下であることが好ましい。

[0018] uが1を越えると、結晶欠陥増加に伴い効率が低下することがある。uは0.001以上0.8以下であることが好ましい。

[0019] (z-u)が1.8未満の場合、もしくは(u+w)が13未満または15を超える場合、本実施形態において特定される結晶構造が維持できなくなることがある。場合によっては、異相が生成して、本実施形態の効果が発揮されない。(z-u)は2以上であることが好ましく、(u+w)は13.2以上14.2以下であることが好ましい。

[0020] 本実施形態にかかる蛍光体は、上述した好ましい条件を全て備えているので、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光、例えば400～500nmの波長範囲内にピークを有する青色光で励起した際に、黄色光を高い効率で発光することができる。

[0021] 本実施形態による蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 結晶をベースとして、その構成元素であるSr、Si、Al、O、またはNが他の元素で置き換わったり、CeもしくはEuなどのほかの金属元素が固溶したものであるということもできる。本発明において、このような結晶を $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 属結晶とよぶ。このような置き換え等によって、結晶構造が若干変化することがあるものの、骨格原子間の化学結合が切れるほどに原子位置が大きく変わることは少ない。原子位置は、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる。

[0022] 本実施形態による蛍光体の基本的な結晶構造が変化しない範囲において、本実施形態の効果を奏することができる。本実施形態にかかる蛍光体は、格子定数およびM-NおよびM-Oの化学結合の長さ（近接原子間距離）が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の場合とは異なることがある。その変化量が、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の格子定数、および $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ における化学結合の長さ（Sr-NおよびSr-O）の±15%以内であれば、結晶構造が変化していないと定義する。格子定数は、X線回折や中性子線回折により求めることができ、M-NおよびM-Oの化学結合の長さ（最近接原子間距離）は、原子座標から計算することができる。

[0023] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 結晶は単斜晶系、特に斜方晶系に属し、格子定数は、 $a=11.8\text{ \AA}$ 、 $b=21.6\text{ \AA}$ 、 $c=5.01\text{ \AA}$ である。また、空間群Pna21に属する。 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ における化学結合の長さ（Sr-NおよびSr-O）は、下記表1に示した原子座標から計算することができる。

[0024]

[表1]

表1

元素	x	y	z
Sr1	0.27857(6)	0.49070(3)	0.31162(19)
Sr2	0.35525(6)	0.69834(3)	0.7914(3)
Si, Al1	0.35788(16)	0.27697(9)	0.7909(7)
Si, Al2	0.07865(16)	0.70029(8)	0.7915(7)
Si, Al3	0.19194(16)	0.63952(8)	0.3041(7)
Si, Al4	0.00358(16)	0.54352(8)	0.2927(7)
Si, Al5	0.55677(16)	0.46692(8)	0.2985(7)
Si, Al6	0.39467(17)	0.34711(9)	0.2903(7)
Si, Al7	0.16173(16)	0.56553(8)	-0.1922(7)
Si, Al8	0.47243(16)	0.60941(8)	0.2992(8)
Si, Al9	0.1546(3)	0.34817(13)	0.5289(6)
Si, Al10	0.1553(3)	0.34966(14)	0.0231(6)
O, N1	0.0664(5)	0.3167(3)	0.280(2)
O, N2	0.2530(5)	0.3749(3)	0.283(2)
O, N3	0.2131(5)	0.2983(3)	0.773(2)
O, N4	0.1015(5)	0.3996(3)	-0.235(2)
O, N5	0.4050(6)	0.2731(3)	0.4571(16)
O, N6	0.3621(6)	0.2067(3)	0.9695(17)
O, N7	0.4919(6)	0.3985(3)	0.4519(17)
O, N8	0.4389(6)	0.3335(3)	0.9582(16)
O, N9	0.3356(5)	0.6342(3)	0.3472(15)
O, N10	0.0545(6)	0.5193(3)	-0.0253(17)
O, N11	0.1600(6)	0.6423(3)	-0.0419(16)
O, N12	0.1259(6)	0.5734(3)	0.4586(17)
O, N13	0.4887(6)	0.5338(3)	0.4528(17)
O, N14	0.7036(5)	0.4688(3)	0.331(2)

[0025] 本実施形態による蛍光体は、このような結晶構造を有することを必須とする。この範囲を超えて化学結合の長さが変化すると、その化学結合が切れて別の結晶となり、本発明による効果を得ることができなくなることがある。

[0026] 本実施形態による蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ と実質的に同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とし、その構成元素Mの一部が発光中心イオンCeもしくはEuに置換されたものであり、各元素の組成が所定の範囲内に規定されている。このときに量子効率が高いという好ましい特性を示す。

[0027] 上記表1に示した原子座標に基づく、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の結晶構造は、図1に示すとおりとなる。図1(a)はc軸方向への投影図であり、図

1 (b) は b 軸方向への投影図であり、図 1 (c) は a 軸方向への投影図である。図中、1 0 1 は S r 原子を表わし、その周囲は、S i 原子または A l 原子 1 0 2、および O 原子または N 原子 1 0 3 で囲まれている。S r₂A l₃S i₇O N₁₃の結晶は、X R D や中性子回折により同定することができる。

[0028] 本実施形態にかかる蛍光体は、蛍光体粒子の表面に特徴的な凹凸構造を有している。この蛍光体の外観形状は、例えば図 2 に示された実施形態による蛍光体の表面の電子顕微鏡写真から理解される。図 2 には、実施形態に係る表面構造である、鱗形状 (図 2 (a))、階段状 (図 2 (b))、および襞状 (図 2 (c)) の表面構造の例示である。このような凹凸構造は、一般的な蛍光体粒子の表面には観察されないものである。この凹凸構造を、図 3 を参照しながら説明すると以下の通りとなる。まず、蛍光体の凹凸構造を有する面に対して、垂直な面で蛍光体を切断したとき、その切断面に現れる曲線を断面曲線 (surface profile) とする。なお、表面の凹凸構造は、異方性を有する場合がある。この場合は、後述する「極大部分と、それに隣接する他の極大部分との間隔」が最小となる方向の切断面を採用する。

[0029] 次に、この断面曲線から平均線 (mean line) を求める。この平均線は、断面曲線を平均して直線化したものである。

[0030] そして、実施形態による蛍光体において、この断面曲線には複数の極大点および複数の極小点が現れる (図 3 参照)。平均線を基準とした極大点の高さが 0.05 ~ 2 μm、好ましくは 0.1 ~ 1 μm である点を山頂といい、このときの極大点の高さを、以下「山頂の高さ」という。そして、実施形態による蛍光体はこの山頂を連続的に有している。ここで、連続的とは山頂が例えば 4 個以上配列されていることを意味する。そして、連続する山頂のうち、隣接する 2 つの山頂の、平均線に平行な方向の間隔が 0.1 ~ 10 μm であり、好ましくは 0.2 ~ 2 μm である。以下、簡単のためにこの間隔を「山頂の間隔」という。

[0031] なお、山頂の高さにはばらつきがあり、例えば前記した範囲よりも高さの

低い極大点も存在するが、山頂の間隔を決定する場合には、そのような低い極大点は無視してもよい。また、すべての極大点のうち、80%以上の極大点が、高さが0.05～2 μm の範囲にあることが好ましい。

[0032] 本実施形態にかかる蛍光体は、その表面に上記した様な凹凸構造、例えば鱗形状もしくは階段状もしくは襞状の表面構造を有するものであることが好ましい。本実施形態にかかる蛍光体は、その粒子の表面に凹凸構造を有することにより、粒子内部からの光取り出し効率が向上することで自己吸収が低減され、発光効率が向上する利点がある。さらに、粉砕過程を通ることによって粒径が所定のサイズに制御され、かつ、再焼成過程を通ることによって粉砕によるダメージを軽減し、粒子のサイズと発光効率を両立し、かつ、取り扱いやすいサイズになる利点もある。

[0033] 本実施形態にかかる蛍光体の粒子の表面構造は、図2に示した様に、市販の電子顕微鏡によって観察することができる。この観察により得られる電子顕微鏡写真などを画像解析することにより、粒子表面の凹凸構造を確認することができる。

[0034] また、本発明の実施形態による蛍光体は、平均粒子径5～40 μm であることが好ましい。

[0035] 本実施形態にかかる蛍光体の結晶の平均粒子径は、市販の粒度分布測定装置によって測定することができる。たとえば、Sympatec社製レーザー回折式HELOS & RODOSを用いることができる。なお、蛍光体粒子が凝集し、塊状である場合には、結晶構造が破壊されないように解砕した上で測定を行う。なお、本発明において平均粒子径とはメジアン径(D50)を意味する。

[0036] また、本実施形態にかかる蛍光体は、波長450 nmの励起光を所定の波長の光に変換する効率が低い。本実施形態にかかる蛍光体の内部量子効率が低い理由は、蛍光体粒子両面の凹凸構造によって蛍光体内部からの発光光の取り出し効率が向上し、蛍光体の内部に生ずる吸収によるエネルギーのロスが減少するためであると考えられる。

[0037] 本実施形態における蛍光体の内部量子効率、波長450nmの光で励起したときに測定されるものである。具体的には、たとえばキセノンランプを光源として、その光を分光器で分光することで波長が450nmの光を準備する。この光で蛍光体を励起し、発光を蛍光分光光度計で測定することにより見積もることができる。この方法により測定される本実施形態にかかる蛍光体の内部量子効率は、80%より大きく、好ましくは85%より大きい。

[0038] 本実施形態にかかる蛍光体は、たとえば必要な金属元素を含む原料粉体を混合する工程（以下、原料混合工程という）、および原料混合物を焼成する工程（以下、第1の焼成工程という）に付すことによって製造することができる。そして、本実施形態においては、少なくとも一回の第1の焼成工程に付した後に、焼成物を粉砕する工程（以下、粉砕工程という）、および粉砕物を焼成に付す工程（第2の焼成工程）に付すことが好ましい。さらに、粉砕工程と第2の焼成工程との間に、粉砕により生じた微粒子を除去する工程（以下、微粒子除去工程という）に付すことがさらに好ましい。以下、各工程について詳細に説明すると以下の通りである。

[0039] 原料混合工程においては、蛍光体の原料となる化合物を混合して原料混合物を準備する。

Sr含有原料は、Srの炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、窒化物、炭化物、珪化物、塩化物から選択することができる。M含有原料は、Mの窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択することができる。Al含有原料は、Alの窒化物、酸化物および炭化物から選択することができ、Si含有原料は、Siの窒化物、酸化物および炭化物から選択することができる。発光中心元素Rを含有する原料は、CeもしくはEuの塩化物、酸化物、窒化物および炭酸塩から選択することができる。

なお、窒素は、窒化物原料から、または窒素を含む雰囲気中で焼成することによって蛍光体結晶に与えることができ、酸素は、酸化物原料から、または窒化物原料の表面酸化皮膜から蛍光体結晶に与えることができる。

[0040] 原料混合工程においては、例えば、原料粉体としての Sr_3N_2 、 CeCl_3

、 Si_3N_4 、 AlN などを、最終的に目的の組成となるような仕込み組成で混合して原料混合物を得る。 Sr_3N_2 の代わりに Sr_2N あるいは SrN 等、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。原料は、例えばグローブボックス中で乳鉢を用いて混合することができる。またこれらの原料の一部から、中間生成物を形成させ、その中間生成物に必要な原料をさらに混合して原料混合物を得ることもできる。このような中間生成物としては $(\text{SrCe})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_8$ 、および $(\text{SrCe})_3(\text{Si}, \text{Al})_{16}(\text{O}, \text{N})_{23}$ が挙げられる。このような中間生成物は、その組成に応じた割合で原料化合物を混合し、得られた混合物をるつぼ内に収容し、所定の条件で焼成することによって得ることができる。そして、得られた中間生成物に、最終的な蛍光体を得るために必要な原料を混合して、原料混合物を得ることができる。

[0041] 次に、第1の焼成工程において原料混合物を焼成に付す。第1の焼成工程では、原料混合物を、例えばるつぼ内に収容し、所定の条件で焼成する。るつぼの材質は特に限定されず、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボン、窒化アルミニウム、サイアロン、酸化アルミニウム、モリブデン、およびタングステン等から選択することができる。

[0042] 混合物の焼成は、大気圧以上の圧力で行なうことが望ましい。大気圧以上の圧力で焼成が行なわれると、窒化ケイ素が分解しにくい点で有利となる。窒化ケイ素の高温での分解を抑制するためには、雰囲気圧力を5気圧以上にするのがより好ましく、焼成温度は1400～2000℃の範囲が好ましい。こうした条件であれば、原料または生成物の昇華といった不都合を引き起こさずに、目的の焼成物が得られる。後述するように第1の焼成工程が複数ある場合には、その第1の焼成工程の一部またはすべてを加圧条件下に行うことが好ましく、第1の焼成工程のすべてを加圧条件下に行うことがより好ましい。また、焼成時間は、たとえば5～30時間、好ましくは10～25時間である。

[0043] なお、本実施形態にかかる蛍光体の製造法は、第1の焼成工程の後に、得

られた焼成物を粉砕する粉砕工程と、粉砕した焼成物を再び焼成する第2の焼成工程を含むことが好ましい。

[0044] 粉砕工程では、得られた焼成物を例えば乳鉢などを用いて粉砕する。この粉砕工程では、焼成によって相互に癒着した結晶を分離させるのに止まらず、単一の結晶を分割して、結晶の破断面を形成させることが好ましい。しかし、粉砕後の焼成物の粒子径が小さくなりすぎると目的とする発光特性を得ることが難しくなる場合がある。したがって、目的とする平均粒子径を予め決めておき、それよりも大きな粒子を目的の平均粒子径になる様に粉砕をすることがこのましい。例えば、第1の焼成工程によって、平均粒子径が100 μm の大粒子を形成させた後、平均粒子径が目的の粒子径、例えば約30 μm となるように、乳鉢や遊星ボールミルなどを用いて粉砕することができる。

[0045] 本実施形態にかかる蛍光体の製造法は、粉砕工程の後に、さらに微粒子除去工程を含むことが好ましい。微粒子除去工程では、粉砕によって生じた相対的に小さい微粒子を除去する。ここで、除去すべき微粒子の粒子径は、目的とする蛍光体の平均粒子径などに応じて決定されるべきである。具体的には、除去する微粒子の粒子径の上限は、目的とする蛍光体の平均粒子径に対して、0.2～0.4倍とするのが一般的である。具体的には、粉砕後の焼成物粒子からを、除去しようとする微粒子の大きさにより特定された目開きの篩により分別し、篩を通過しなかった粒子のみを集めて、第2の焼成工程に付すことができる。なお、篩は目的に応じて任意に選択することができるが、例えばナイロンなどの樹脂製のものが不純物金属の混入が抑制できるので好ましい。また、粉砕後の焼成物を篩上で純水などにより洗浄して、小さい微粒子を除去してもよい。

[0046] 第2の焼成工程における焼成温度は、1400～1800℃が好ましい。

[0047] 第2の焼成工程における焼成時間は、たとえば1～10時間、好ましくは2～5時間である。

[0048] このような方法によると、蛍光体の粒子表面に凹凸構造を有し、内部量子

効率の高い蛍光体を得ることができる。

[0049] なお、本実施形態にかかる蛍光体の製造方法は、さらなる焼成工程を組み合わせ、焼成工程を2回以上含むこともできる。たとえば、第1の焼成工程後、得られた焼結体を軽く解砕し、再度第1の焼成工程と同じ条件で焼成することで蛍光体結晶を成長させ、さらに量子効率を向上させることもできる。なお、ここで行われる解砕は、相互に癒着した焼成物を結晶ごとに分離させるものであり、上記した粉碎のように結晶粒子を破断するものではない。

[0050] また、焼成の雰囲気は、いずれの第1の焼成工程、または第2の焼成工程においても、酸素含有率が低いことが好ましい。これは、AlNなどの原料の酸化を避けるためであり、具体的には、窒素雰囲気、高圧窒素雰囲気、脱酸素雰囲気中で焼成を行なうことが望まれる。また、雰囲気中には、50%以下の水素が含まれていてもよい。

[0051] 第1の焼成工程後、または第2の焼成工程後には、必要に応じて洗浄等の後処理を施して、一実施形態にかかる蛍光体を得られる。洗浄には、例えば純水、酸などを用いることができる。酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸、またはこれらの混合酸等を用いることができる。

[0052] 酸洗浄後には、必要に応じてポストアニール処理を施してもよい。ポストアニール処理は、例えば窒素と水素とを含む還元雰囲気中に行なうことができ、こうしたポストアニール処理を施すことによって結晶性および発光効率が向上する。

[0053] 一実施形態にかかる発光装置は、前述の蛍光体を含む蛍光発光層と、前述の蛍光体を励起する発光素子とを具備する。図4は、一実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図である。

[0054] 図4に示す発光装置においては、基材400の上に、リード401、402およびパッケージカップ403が配置されている。基材400およびパッケージカップ403は樹脂性である。パッケージカップ403は、上部が底

部より広い凹部405を有しており、この凹部の側面は反射面404として作用する。

[0055] 凹部405の略円形底面中央部には、発光素子406がAgペースト等によりマウントされている。用い得る発光素子406は、400～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発するものである。例えば、発光ダイオード、およびレーザダイオード等が挙げられる。具体的には、GaN系等の半導体発光素子などが挙げられるが、特に限定されない。

[0056] 発光素子406のp電極およびn電極（図示せず）は、Auなどからなるボンディングワイヤー407および408によって、リード401およびリード402にそれぞれ接続されている。リード401および402の配置は、適宜変更することができる。

[0057] 発光素子406としては、n電極とp電極とを同一面上に有するフリップチップ型のものを用いることもできる。この場合には、ワイヤーの断線や剥離、ワイヤーによる光吸収等のワイヤーに起因した問題を解消して、信頼性の高い高輝度な半導体発光装置が得られる。また、n型基板を有する発光素子を用いて、次のような構成とすることもできる。発光素子のn型基板の裏面にn電極を形成し、基板上に積層されたp型半導体層の上面にはp電極を形成する。n電極はリード上にマウントし、p電極はワイヤーにより他方のリードに接続する。

[0058] パッケージカップ403の凹部405内には、一実施形態にかかる蛍光体410を含有する蛍光発光層409が配置される。蛍光発光層409においては、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層411中に、5～60質量%の量で蛍光体410が含有される。上述したように、本実施形態にかかる蛍光体は $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{13}\text{N}_{13}$ を母材としており、こうした酸窒化物は共有結合性が高い。このため、本実施形態にかかる蛍光体は疎水性であり、樹脂との相容性が極めて良好である。したがって、樹脂層と蛍光体との界面での散乱が著しく抑制されて、光取出し効率が向上する。

[0059] 本実施形態にかかる蛍光体は、黄色光を高い効率で発光できる。本実施形

態にかかる蛍光体を、400～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と組み合わせることによって、発光特性の優れた白色発光装置が得られる。

[0060] 発光素子406のサイズや種類、凹部405の寸法および形状は、適宜変更することができる。

[0061] 一実施形態にかかる発光装置は、図4に示したようなパッケージカップ型に限定されず、適宜変更することができる。具体的には、砲弾型LEDや表面実装型LEDの場合も、実施形態にかかる蛍光体を適用して同様の効果を得ることができる。

[0062] 図5は、他の実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図を示す。図示する発光装置においては、放熱性の絶縁基板501の所定の領域にはp電極およびn電極（図示せず）が形成され、この上に発光素子502が配置されている。放熱性の絶縁基板501の材質は、例えばAlNとすることができる。

[0063] 発光素子502における一方の電極は、その底面に設けられており、放熱性の絶縁基板501のn電極に電氣的に接続される。発光素子502における他方の電極は、金ワイヤー503により放熱性の絶縁基板501上のp電極（図示せず）に接続される。発光素子502としては、400～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光ダイオードを用いる。

[0064] 発光素子502上には、ドーム状の内側透明樹脂層504、蛍光発光層505、および外側透明樹脂層506が順次形成される。内側透明樹脂層504および外側透明樹脂層506は、例えばシリコン等を用いて形成することができる。蛍光発光層505においては、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層508中に、本実施形態にかかる蛍光体507が含有される。

[0065] 図5に示した発光装置においては、本実施形態にかかる蛍光体を含む蛍光発光層505は、真空印刷もしくはディスペンサによる滴下塗布といった手法を採用して、簡便に作製することができる。しかも、かかる蛍光発光層505は、内側透明樹脂層504と外側透明樹脂層506とによって挟まれて

いるので、取り出し効率が向上するという効果が得られる。

[0066] なお、本実施形態にかかる発光装置の蛍光発光層中には、本実施形態にかかる蛍光体とともに、青色光での励起により緑色発光する蛍光体、および青色光での励起により赤色発光する蛍光体が含有されていてもよい。この場合には、演色性がより優れた白色発光装置が得られる。異なる発光色の蛍光体を別個の蛍光発光層中に含有させて、黄色発光蛍光体を含有する蛍光発光層と、緑色発光蛍光体を含有する蛍光発光層と、赤色発光蛍光体を含有する蛍光発光層との積層構造とすることもできる。

[0067] 本実施形態にかかる蛍光体は、250～430nmの波長範囲内にピークを有する紫外領域の光で励起した場合にも、黄色発光が得られる。したがって、本実施形態にかかる蛍光体と、例えば紫外光での励起により青色発光（ピーク波長：400～490nmする蛍光体、および紫外発光ダイオード等の発光素子とを組み合わせ、白色発光装置を構成することもできる。こうした白色発光装置における蛍光発光層中には、本実施形態にかかる蛍光体とともに、紫外光での励起により他の波長範囲内にピークを有する光を発する蛍光体が含有されてもよい。例えば、紫外光での励起により赤色発光する蛍光体、および紫外光での励起により緑色発光する蛍光体などが挙げられる。

[0068] 上述したように、本実施形態にかかる蛍光体は、黄色光を高い効率で発光できる。こうした本実施形態にかかる蛍光体を、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と組み合わせることによって、少ない種類の蛍光体を用いて、発光特性の優れた白色発光装置を得ることができる。

[0069] 以下、蛍光体および発光装置の具体例を示す。

[0070] [比較例1]

Sr含有原料、Ce含有原料、Si含有原料、Al含有原料として、 Sr_3N_2 、 CeCl_3 、 Si_3N_4 、 AlN を用意し、グローブボックス中でそれぞれ秤量した。 Sr_3N_2 、 CeCl_3 、 Si_3N_4 、 AlN の配合質量は、それぞれ2.889g、0.222g、5.402g、1.414gとした。配合

された原料粉体は、遊星ボールミルで乾式混合した。

[0071] 得られた混合物を窒化ホウ素のつばに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850℃10時間焼成し、蛍光体粉末を得た。この蛍光体の組成を分析したところ ($\text{Sr}_{1.96}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_{2.36}\text{Si}_{7.64}\text{O}_{0.41}\text{N}_{13.43}$) であった。また平均粒子径は長軸が150μm超、短軸が50μm超の柱状の結晶であった。

[0072] 得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、蛍光体の表面には平均線を基準とした高さが5μmを超える大きな山頂が多数存在していた。表面には平均線を基準とした高さが5～10μmである山頂はあるものの、それらは不連続なものであった。

[0073] この蛍光体の光吸収率は87.2%、発光効率は69.4%であり、量子効率は79.6%であった。

[0074] なお、光吸収率、発光効率、および量子効率は、以下の様にして測定した。まず、石英でできたシャーレに蛍光体を100mg充填して試料を作成した。この試料に波長450nmの光を照射して蛍光体を励起し、発光を蛍光分光光度計（浜松ホトニクス株式会社製、絶対量子収率測定システムC9920-02G（商品名））により観測することで測定した。ここで、波長450nmの励起光は、キセノンランプ光源から放射される光を分光することによって得た。

[0075] [比較例2]

比較例1で得られた蛍光体をめのう乳鉢で21分間粉砕して、比較例2の蛍光体を得た。

得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、粉砕して露出した蛍光体の表面に高さが1～5μmである山頂はあるものの、それらは不連続なものであった。具体的には、1～5μmの山が存在するが、それらは1～10μm内に3つ以上並んでいなかった。また平均粒子径が小さ

い微粒子が大量に含まれていた。

[0076] この蛍光体の光吸収率は62.7%、発光効率は48.0%であり、量子効率は76.6%であった。

[0077] [比較例3]

比較例2の蛍光体を、窒化ホウ素るつばに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850℃で4時間焼成し、比較例3の蛍光体粉末を得た。

[0078] 得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、蛍光体の表面に高さが1~10μmである山頂はあるものの、それらは不連続なものであった。比較的大きな粒子に微粒子が付着し、また平均粒子径が小さい微粒子は比較例2の蛍光体よりも減少していた。

[0079] この蛍光体の光吸収率は75.4%、発光効率は60.4%であり、量子効率は80.1%であった。

[0080] [比較例4]

比較例3の蛍光体を目開きが10μmのナイロン製篩に乗せ、攪拌しながら純水を注ぐことで、微粒子を除去して、比較例4の蛍光体を得た。

[0081] 得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、微粒子はほとんど除去されていた。蛍光体の表面には高さが1~10μmである山頂はあるものの、それらは不連続なものであった。

[0082] この蛍光体の光吸収率は79.7%、発光効率は60.7%であり、量子効率は76.2%であった。

[0083] [比較例5]

比較例2の蛍光体を目開きが10μmのナイロン製篩に乗せ、攪拌しながら純水を注ぐことで、微粒子を除去して、比較例5の蛍光体を得た。

得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、微粒子はほとんど除去されていた。蛍光体の表面には高さが1~10μmである

山頂はあるものの、それらは不連続なものであった。

[0084] この蛍光体の光吸収率は80.8%、発光効率は62.2%であり、量子効率は77.0%であった。

[0085] [実施例1]

比較例5の蛍光体の蛍光体を窒化ホウ素るつばに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850℃4時間焼成し、実施例1の蛍光体粉末を得た。この蛍光体の平均粒子径は33μmであった。

[0086] 得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。また電子顕微鏡写真を解析したところ、蛍光体表面には凹凸構造があり、高さが0.1~1μmである山頂を連続的に有しており、隣接する2つの山頂の間隔は0.1~10μmの範囲内であった。

[0087] この蛍光体の光吸収率は84.3%、発光効率は70.7%であり、量子効率は83.9%であった。

[0088] [実施例2]

Sr含有原料、Ce含有原料、Si含有原料、Al含有原料として、Sr₃N₂、CeCl₃、Si₃N₄、AlNを用意し、グローブボックス中でそれぞれ秤量した。Sr₃N₂、CeCl₃、Si₃N₄、AlNの配合質量は、それぞれ2.889g、0.222g、5.402g、1.414gとした。配合された原料粉体は、遊星ボールミルで乾式混合した。

[0089] 得られた混合物を窒化ホウ素るつばに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850℃10時間焼成し、大粒径の蛍光体(Sr_{1.96}Ce_{0.06})Al_{2.36}Si_{7.64}O_{0.41}N_{13.43}を得た。

[0090] 得られた大粒径の蛍光体(SrCe)₂Al₃Si₇ON₁₃、遊星ボールミルで60分間粉碎し、目開きが75μmのナイロンメッシュを通過させ、粉碎されていない粗大粒子を取り除き、そのあと10μmのナイロン製篩に乗せ、攪拌しながら純水を注ぐことで、微粒子を除去し、その後1850℃で4時間焼成し、実施例2の蛍光体を得られた。実施例2の蛍光体の内部量子効

率は85%であった。

[0091] 得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。またこの蛍光体の平均粒子径は $30\mu\text{m}$ であった。

[0092] また電子顕微鏡で観察を行うと、約 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 間隔の凹凸構造を確認することができた。

[0093] [実施例3]

実施例2の蛍光体と焼成時間と昇温速度を変えた以外は同様の方法で、実施例3の蛍光体を焼成した。実施例3の蛍光体の吸収率は86%、内部量子効率は89%であった。

[0094] [実施例4]

実施例1の蛍光体とCeの原料をCeNに変えた以外は同様の方法で、実施例3の蛍光体を焼成した。実施例4の蛍光体の吸収率は86%、内部量子効率は86%であった。

[0095] 実施例1の蛍光体を用いて、図5に示した構成の発光装置を作製した。なお、内側透明樹脂層504の材質としてはシリコーン樹脂を用い、ディスプレイにより形成した。蛍光発光層505の形成には、本実施例1の蛍光体を15質量%含有する透明樹脂を用いた。用いた透明樹脂は、シリコーン樹脂である。さらに、蛍光発光層505の上の外側透明樹脂層506の形成には、内側透明樹脂層504の場合と同様のシリコーン樹脂を用いた。

[0096] この発光装置を積分球内に設置し、 20mA 、 3V で駆動させたところ、色温度 5000K 、光束効率 145lm/W 、 $R_a=74$ であった。色温度、光束効率および R_a は、瞬間マルチチャンネル分光計から得られた。

[0097] 本実施例の蛍光体を、発光ピーク波長が 450nm の青色LEDと組み合わせることによって、本実施形態にかかる発光装置が得られた。この発光装置は、発光効率が高い白色LED照明となる。

[0098] 本発明の実施形態によれば、白色LEDデバイスにおいて樹脂の分散性が高く、取り扱いやすいアスペクト比の小さい黄色発光蛍光体が提供される。

本実施形態にかかる蛍光体を青色LEDと組み合わせた際には、歩留まりよく高効率な白色発光装置を得ることができる。

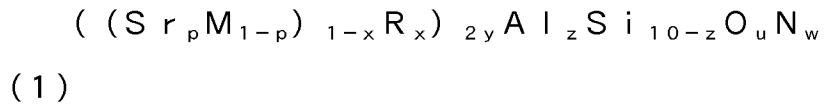
[0099] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行なうことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

符号の説明

[0100] 101…Sr原子； 102…Si原子またはAl原子
103…O原子またはN原子； 400…基材； 401…リード； 402…リード
403…パッケージカップ； 404…反射面； 405…凹部；
406…発光チップ； 407…ボンディングワイヤー
408…ボンディングワイヤー； 409…蛍光発光層； 410…蛍光体
411…樹脂層； 501…絶縁基板； 502…発光素子
503…ボンディングワイヤー； 504…内側透明樹脂層； 505…
蛍光発光層
506…外側透明樹脂層； 507…蛍光体； 508…樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～650nmの波長範囲内に発光ピークを示し、下記一般式(1)：



(ここで、

Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一種であり、

、

Rは、CeおよびEuから選ばれる少なくとも一種であり、

$0.5 \leq p \leq 1$ 、

$0 < x \leq 1$ 、

$0.8 \leq y \leq 1.1$ 、

$2 \leq z \leq 3.5$ 、

$0 < u \leq 1$ 、

$1.8 \leq z - u$ 、および

$1.3 \leq u + w \leq 1.5$

である)

で表わされる組成を有する蛍光体であって、

前記蛍光体は、表面に凹凸構造を有し、

前記粒子の前記凹凸構造を有する面に対応する断面曲線と、前記断面曲線を平均することにより求められる平均線と定めたとき、前記断面曲線が、前記平均線を基準とした高さが0.05～2μmである山頂を連続的に有しており、前記断面曲線の隣接する2つの山頂の平均線に平行な方向の間隔が0.1～10μmの範囲内であることを特徴とする蛍光体。

[請求項2] 平均粒子径が5～40μmの粒子である、請求項1に記載の蛍光体。

- [請求項3] 前記凹凸構造が、鱗形状、階段状、または襞状である、請求項1または2に記載の蛍光体。
- [請求項4] 前記Mの一部が、Ba、CaおよびMgからなる群から選ばれる元素で置換されている、請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [請求項5] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ の結晶が有する構造の格子定数に対する、前記蛍光体の結晶における格子定数の差分が、 $\pm 15\%$ 以内である、請求項1～4のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [請求項6] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ におけるSr-NおよびSr-Oの化学結合の長さに対する、前記蛍光体の結晶におけるSr-NおよびSr-Oの化学結合の長さの差分が、 $\pm 15\%$ 以内である、請求項1～5のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [請求項7] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 属結晶である、請求項1～6のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [請求項8] 250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、
請求項1～7のいずれか1項に記載の蛍光体を含有する蛍光発光層と
を具備することを特徴とする発光装置。
- [請求項9] 250～430nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、
請求項1～7のいずれか1項に記載の蛍光体と、前記発光素子からの光で励起した際に、400～490nmの波長範囲内にピークを有する発光を示す別の蛍光体とを含有する蛍光発光層と
を具備することを特徴とする発光装置。
- [請求項10] Srの炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、窒化物、炭化物、珪化物、塩化物から選択されるSr含有原料と、
Mの窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択されるM含有原料と、

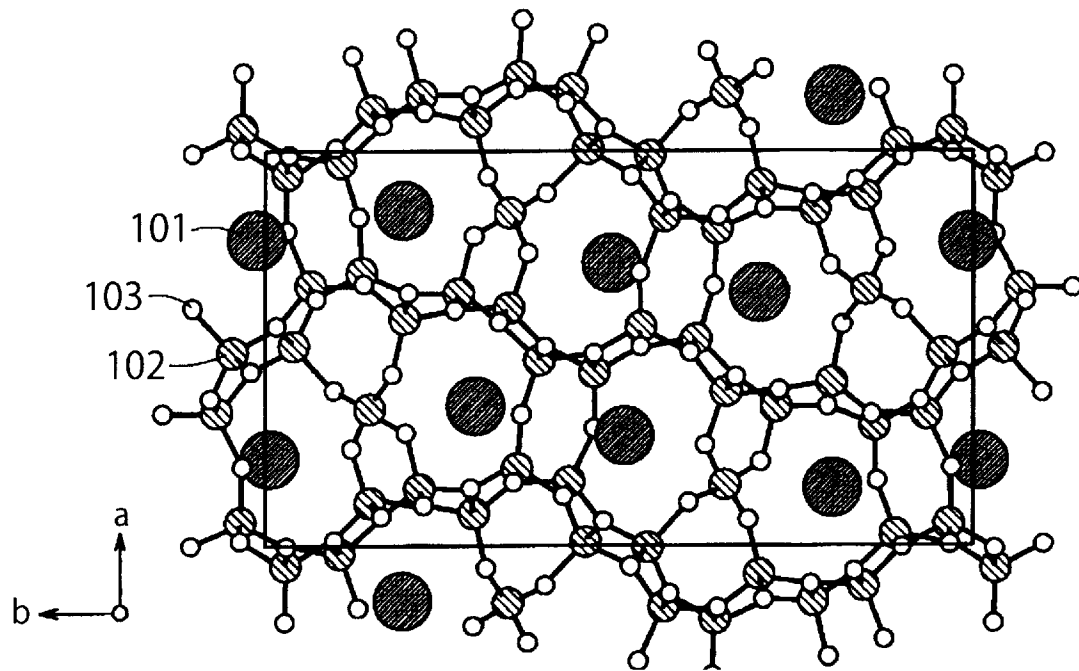
A l の窒化物、酸化物および炭化物から選択される A l 含有原料と、
S i の窒化物、酸化物および炭化物から選択される S i 含有原料と、
C e もしくは E u の塩化物、酸化物、窒化物および炭酸塩から選択される R を含有する原料と、を混合して原料混合物を調製する、原料混合工程、
前記原料混合物を焼成して焼成物を形成させる第 1 の焼成工程、
前記焼成物を粉砕して結晶の破断面を露出させる粉砕工程、
粉砕された焼成物をさらに焼成する第 2 の焼成工程
を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

[請求項 11] 前記第 1 の焼成工程の焼成温度が 1 4 0 0 ～ 2 0 0 0 ℃であり、前記第 2 の焼成工程の焼成温度が 1 4 0 0 ～ 2 0 0 0 ℃である請求項 1 0 に記載の方法。

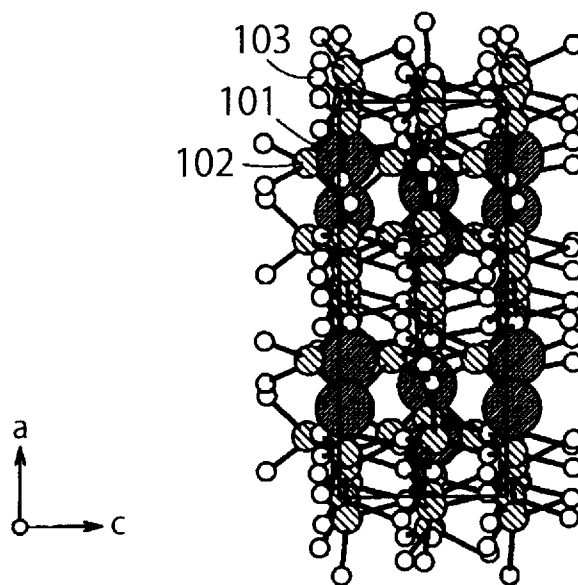
[請求項 12] 前記粉砕工程と、前記第 2 の焼成工程との間に、粉砕により生じた微粒子を除去する微粒子除去工程をさらに含む、請求項 1 0 または 1 1 に記載の方法。

[請求項 13] 第 1 の焼成工程または第 2 の焼成工程の一部またはすべてを、5 気圧以上の加圧条件下に行う、請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

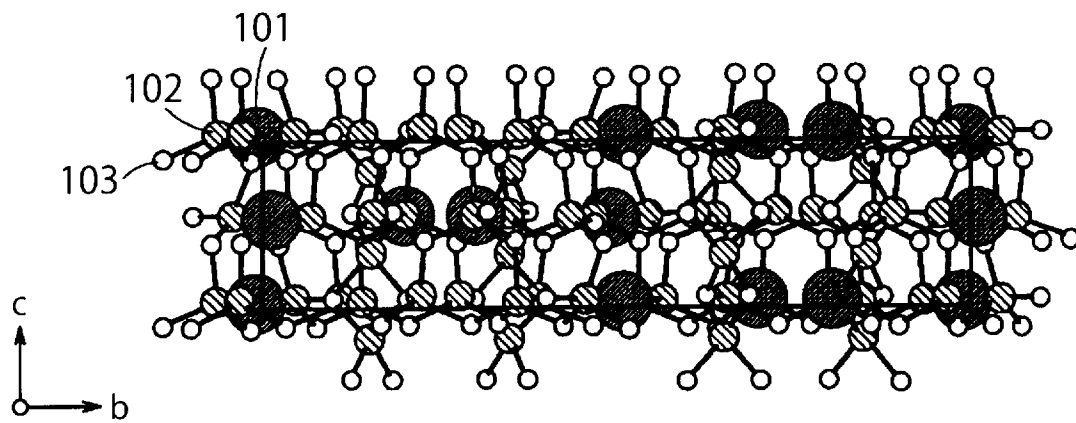
[図1A]



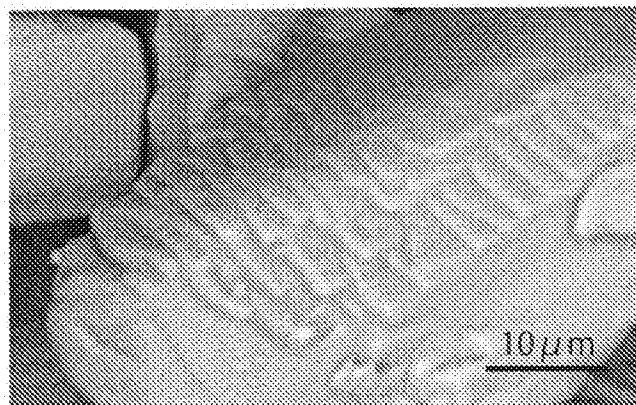
[図1B]



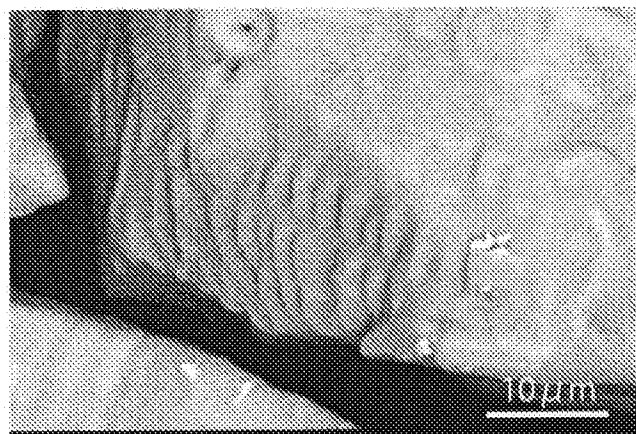
[図1C]



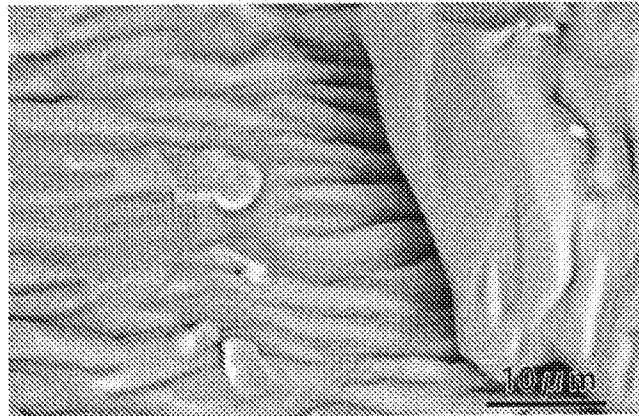
[図2A]



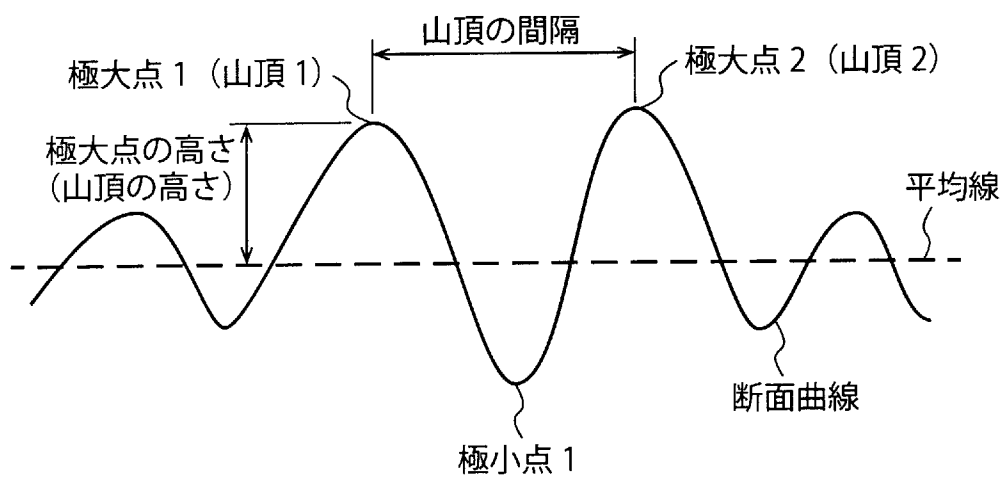
[図2B]



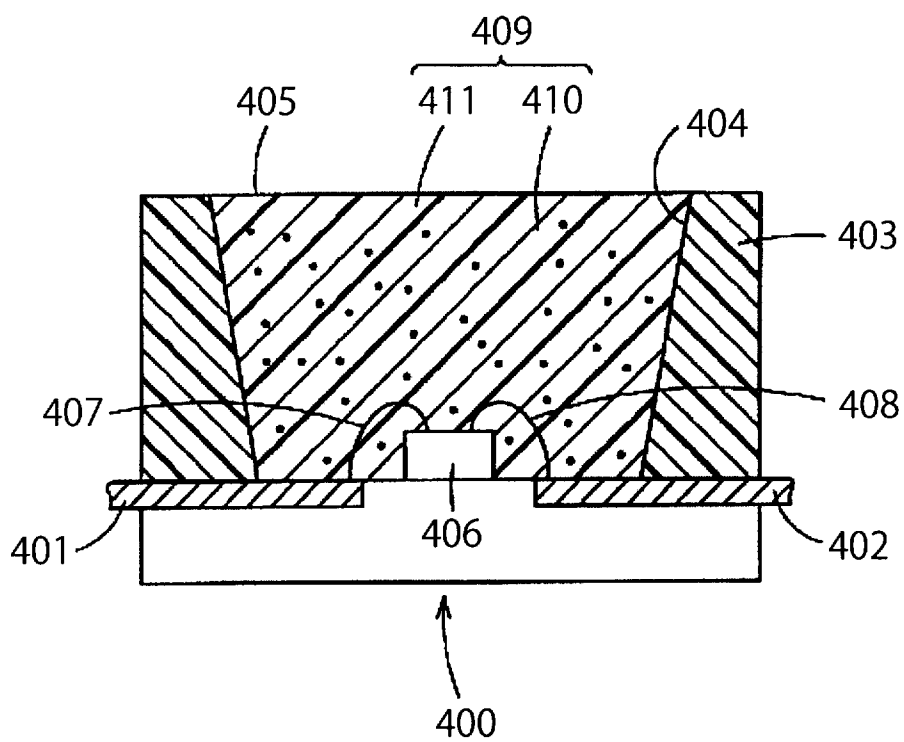
[図2C]



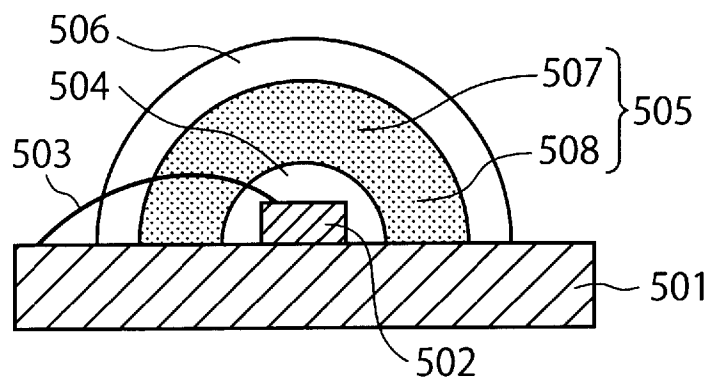
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/64, C09K11/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/137436 A1 (Toshiba Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), claims; paragraphs [0032] to [0075]; examples & US 2015/0030855 A1 claims; paragraphs [0047] to [0108]; examples & EP 2837669 A1 & CN 104204134 A	1-13
A	WO 2013/137435 A1 (Toshiba Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), entire text & KR 10-2014-0121432 A entire text	1-13
A	JP 2015-157919 A (Toshiba Corp.), 03 September 2015 (03.09.2015), entire text (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 October 2015 (19.10.15)

Date of mailing of the international search report
27 October 2015 (27.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/076939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-104041 A (Toshiba Corp.), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text & US 2013/0241387 A1 entire text & EP 2597129 A1 & CN 103113895 A & KR 10-2013-0054123 A	1-13
A	JP 2014-224182 A (Toshiba Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), entire text & US 2014/0339583 A1 entire text & EP 2803714 A1 & CN 104164231 A & KR 10-2014-0135091 A	1-13
A	JP 2011-195688 A (Toshiba Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/64, C09K11/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2013/137436 A1（株式会社東芝）2013.09.19, 特許請求の範囲、 [0032]-[0075]、実施例等 & US 2015/0030855 A1, 特許請求の範囲、 [0047]-[0108], 実施例等 & EP 2837669 A1 & CN 104204134 A	1-13
A	WO 2013/137435 A1（株式会社東芝）2013.09.19, 全文 & KR 10-2014-0121432 A, 全文	1-13
A	JP 2015-157919 A（株式会社東芝）2015.09.03, 全文（ファミリー なし）	1-13

☒ 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

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

馬籠 朋広

4 V

4 5 1 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-104041 A (株式会社東芝) 2013.05.30, 全文 & US 2013/0241387 A1, 全文 & EP 2597129 A1 & CN 103113895 A & KR 10-2013-0054123 A	1-13
A	JP 2014-224182 A (株式会社東芝) 2014.12.04, 全文 & US 2014/0339583 A1, 全文 & EP 2803714 A1 & CN 104164231 A & KR 10-2014-0135091 A	1-13
A	JP 2011-195688 A (株式会社東芝) 2011.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1-13