

(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
2022年4月21日(21.04.2022)



(10) 国際公開番号

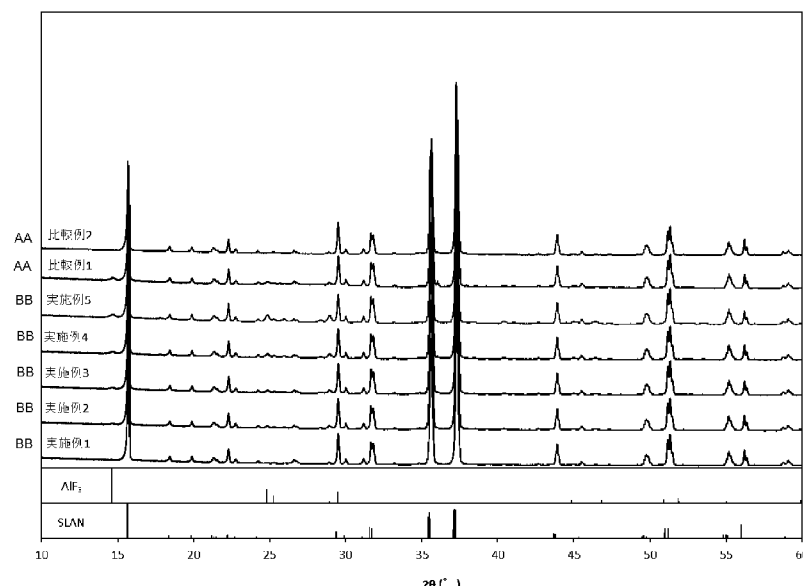
WO 2022/080263 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/037389
- (22) 国際出願日: 2021年10月8日(08.10.2021)
- (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 2020-172401 2020年10月13日(13.10.2020) JP
- (71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武田 雄介 (**TAKEDA Yusuke**); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (**HAYAMI Shinji**); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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,

(54) **Title:** PHOSPHOR, METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体、蛍光体の製造方法、及び発光装置

[図1]



AA Comparative example
BB Example

(57) **Abstract:** A phosphor according to the present invention contains an inorganic compound in which Eu as an activator is solid-soluted in a crystal represented by $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ or an inorganic crystal having the same crystal structure as the crystal represented by $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$. The phosphor contains a fluorine element, and the content of the fluorine element is at least 0.5 weight% and less than 15 weight% in 100 weight% of the phosphor.

[続葉有]

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, 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))

(57) 要約: 本発明の蛍光体は、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体であって、フッ素元素を含み、フッ素元素の含有量が、当該蛍光体100重量%中、0.5重量%以上15重量%未満である。

明 細 書

発明の名称： 蛍光体、蛍光体の製造方法、及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体、蛍光体の製造方法、及び発光装置に関する。

背景技術

[0002] これまで $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}$ 蛍光体（SLAN蛍光体）について様々な開発がなされてきた。この種の技術として、例えば、特許文献1に記載の技術が知られている。特許文献1には、混合原料物を焼成して得られるフッ素元素を含有するSLAN蛍光体が記載されている（特許文献1の請求項10等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-088881号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1に記載のSLAN蛍光体において、外部量子効率、及び耐湿性の点で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者はさらに検討したところ、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体、いわゆるSLAN蛍光体において、当該蛍光体中に含まれるフッ素含有量の数値範囲を適切に制御することにより、外部量子効率、及び耐湿性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 本発明によれば、

$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶

と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体であって、

フッ素元素を含み、

前記フッ素元素の含有量が、当該蛍光体100重量%中、0.5重量%以上15重量%未満である、

蛍光体が提供される。

[0007] また本発明によれば、

$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体の製造方法であって、

前記無機化合物を構成する各元素を含む原料を混合し原料混合粉末を得る混合工程と、

前記原料混合粉末を焼成して焼成物を得る焼成工程と、

前記焼成物を酸処理する酸処理工程と、

酸処理後における前記焼成物を、液温が -10°C 以上 25°C 以下の、フッ化水素を含む溶液に接触させるフッ素処理工程と、を含む、
蛍光体の製造方法が提供される。

[0008] また本発明によれば、

上記の蛍光体、及び発光素子を備える発光装置が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、外部量子効率、及び耐湿性に優れた蛍光体、蛍光体の製造方法、及び発光装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例1～5、比較例1～2のX線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本実施形態の蛍光体を概説する。

[0012] 本実施形態の蛍光体は、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤

として固溶された無機化合物を含有する蛍光体である。この蛍光体は、フッ素元素を含み、フッ素元素の含有量が、当該蛍光体100重量%中、0.5重量%以上15重量%未満となるように構成される。

[0013] 本発明者の知見によれば、蛍光体中に含まれるフッ素元素の含有量を上記下限値以上とすることで、耐湿性を向上でき、一方、フッ素元素の含有量を上記上限値以下とすることで、外部量子効率を向上できることが見出された。

[0014] 詳細なメカニズムは定かでないが、SLAN蛍光体は、水と接触すると分解しやすい性質を有しているが、フッ素元素を含むことによって表面が水に対して安定化し、耐湿性が向上すると考えられる。一方で、フッ素元素を過剰に含むと、蛍光体の外部量子効率が低下する恐れがある。

[0015] 本実施形態の蛍光体によれば、フッ素元素の含有量を上記範囲内とすることで、耐湿性を向上させつつも、外部量子効率の低下を抑制できる。すなわち、耐湿性および外部量子効率のバランス良く向上できる。

[0016] 以下、本実施形態の蛍光体を詳述する。

[0017] 本実施形態の蛍光体は、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有するSLAN蛍光体である。Euは、結晶中のSrに置換される賦活物質である。

[0018] 本明細書中、「 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造」とは、特許6335884号で定義される KLi_3GeO_4 ホスト格子構造を有することを意味する。

KLi_3GeO_4 構造は、空間群 $P-1$ の三斜晶系結晶構造を有する。

KLi_3GeO_4 構造で結晶化するものとして、化学量論組成 $\text{M}_{1-x-y-z}\text{Z}_z\text{B}_3\text{DN}_{4-n}\text{O}_n$ ： ES_x ， RE_y を有する化合物が挙げられる。

ここで、Mは、Ca、Sr及びBaから成る群より選択され、

Zは、一価のNa、K及びRbから成る群より選択され、

Bは、三価のAl及びGaから成る群より選択され、

Dは、一価のL i 及びC u から成る群より選択され、

E S は、二価のE u であり、

R E は、三価のC e、P r、S m、G d、T b 及びD y から成る群より選択され、

$0 < x \leq 0.2$; $0 \leq y \leq 0.2$; $0 < x + y \leq 0.4$; $y/x < 0.1$;

$0 \leq z < 1$;

$0 \leq n \leq 0.1$; である。

K L i₃ G e O₄ 構造型の具体例の一つは、S r_{1-x} [L i A l₃] N₄ : E u_x が挙げられる。

ただし、S r_{1-x} [L i A l₃] N₄ : E u_x 中、Nの一部がOに置換されてもよく、A lの一部がL iに置換されてもよく、E uの一部がC eに置換されてもよい。

[0019] 蛍光体は、フッ素元素を含む。

蛍光体中に含まれるフッ素元素の含有量の下限は、蛍光体100重量%中、0.5重量%以上、好ましくは1.1重量%以上、より好ましくは1.5重量%以上、さらに好ましくは2.0重量%以上である。これにより、高温多湿環境下に暴露されたときでも優れた耐湿性が発揮され、外部量子効率の低減が抑制される。

一方、蛍光体中に含まれるフッ素元素の含有量の下限は、蛍光体100重量%中、15重量%未満、好ましくは14重量%以下、より好ましくは13重量%以下である。これにより、外部量子効率の低減を抑制できる。

[0020] 蛍光体は、表面が被覆部で被覆された蛍光体粒子を含むように構成されてもよい。

[0021] 被覆部は、蛍光体を含む粒子（蛍光体粒子）の最表面の少なくとも一部を構成する。

被覆部は、フッ素元素及びアルミニウム元素を含有するフッ素含有化合物を含むように構成されてもよい。被覆部に含まれるフッ素含有化合物は、例えば、フッ素元素及びアルミニウム元素を含有する単一の化合物や、フッ素

元素とアルミニウム元素とが直接に共有結合した化合物を含み、好ましくは、 AlF_3 を含む。

[0022] フッ素含有化合物を含む被覆部が蛍光体粒子の最表面の少なくとも一部を構成することにより、粒子を構成する蛍光体の耐湿性を向上させることができる。なお、蛍光体の耐湿性をより一層向上させる観点から、被覆部が AlF_3 を含むことがより好ましい。

[0023] 被覆部の態様は特に制限されない。被覆部の態様として、例えば、粒子状のフッ素含有化合物が蛍光体を含む粒子の表面に多数分布（散在）している態様や、フッ素含有化合物が蛍光体を含む粒子の表面を連続的に被覆する態様が挙げられる。被覆部は、粒子表面の一部又は全体を覆うように構成してもよい。

[0024] 蛍光体中におけるフッ素元素の含有量を P 重量%とし、当該蛍光体の比表面積を $Q\text{ m}^2/\text{g}$ としたとき、 P 及び Q が、例えば、 $0.1 \leq Q/P \leq 5$ を満たすように構成されてもよい。

Q/P の下限は、例えば、 0.1 以上、好ましくは 0.15 以上、より好ましくは 0.20 以上である。これにより、外部量子効率を向上できる。

一方、 Q/P の上限は、例えば、 5 以下、好ましくは 3 以下、より好ましくは 1.0 以下である。これにより、耐湿性を向上できる。

[0025] 蛍光体の比表面積は、 BET 法で測定される BET 比表面積の場合、例えば、 $0.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g} \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $2.1\text{ m}^2/\text{g} \sim 2.8\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積を上記下限値以上とすることにより、蛍光体の信頼性を高められる。比表面積を上記上限値以下とすることにより、蛍光体の発光特性を高められる。

[0026] また、 $Cu-K\alpha$ 線を用いて測定した当該蛍光体の X 線回折パターンにおいて、回折角 2θ が 14.0° 以上 15.0° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_1 とし、回折角 2θ が 36.5° 以上 38.5° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_2 としたとき、 I_1 、 I_2 が、例えば、 $0.050 \leq I_1/I_2 \leq 0.085$ を満たすように構成されてもよい。

[0027] I_1/I_2 の上限は、例えば、0.085以下であり、好ましくは0.083以下、より好ましくは0.080以下である。これにより、高い耐湿性を維持して発光特性を向上できる。一方、 I_1/I_2 の下限は、例えば、0.050以上、好ましくは0.051以上、より好ましくは0.055である。これにより、高い耐湿性を維持できる。

[0028] ここで、発光強度 I_1 の最大ピークは、 AlF_3 に帰属されるピークを含む。発光強度 I_2 の最大ピークは、 $SrLiAl_3N_4$ (SLAN) に帰属されるピークを含む。

[0029] 本実施形態では、例えば、蛍光体中に含まれる各成分の種類や配合量、蛍光体の調製方法等を適切に選択することにより、上記フッ素元素含有量、比表面積、及び I_1/I_2 を制御することが可能である。これらの中でも、例えば、蛍光体の製造において、フッ素元素を含むフラックスを使用すること、室温よりも低温条件下でフッ素処理工程を行うこと、フラックスやフッ素処理のフッ素濃度を適切に制御すること等が、上記フッ素元素含有量、比表面積、及び I_1/I_2 を所望の数値範囲とするための要素として挙げられる。

[0030] 波長300nmの光照射に対する蛍光体の拡散反射率が、例えば、60%以上、好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上である。

また、蛍光スペクトルのピーク波長における光照射に対する蛍光体の拡散反射率が、例えば、80%以上、好ましくは83%以上、より好ましくは85%以上である。

このような拡散反射率を蛍光体が備えることにより、発光効率及び発光強度が向上する。

[0031] 蛍光体を波長455nmの青色光で励起したときの発光スペクトルにおいて、ピーク波長が、例えば640nm以上670nm以下の範囲にあり、その半値幅が、例えば、45nm以上60nm以下の範囲にあるように構成されてもよい。

半値幅の下限は、例えば、45nm以上、好ましくは50nm以上、より好ましくは53nm以上である。一方、上限は例えば、60nm以下、好ま

しくは58nm以下、より好ましくは55nm以下である。このような特性を蛍光体が備えることにより、優れた演色性や色再現性が期待できる。

[0032] 蛍光体を波長455nmの青色光で励起した場合、CIE-xy色度図におけるx値が、例えば、 $0.68 \leq x \leq 0.735$ を満たすように構成されてもよい。このような特性を蛍光体が備えることにより、優れた演色性や色再現性が期待できる。x値の下限は、例えば、0.68以上、好ましくは0.69以上、より好ましくは0.70以上である。これにより、色純度の良い赤色発光をさらに期待できる。x値の上限は、例えば、0.735以下、好ましくは0.720以下、より好ましくは0.715以下である。x値を上記上限値以下とすることにより、明るさ指標（視感度）を考慮した輝度（光束）が低下することを抑制できる。

[0033] 本実施形態の蛍光体粒子の製造方法について説明する。

[0034] 蛍光体粒子の製造方法は、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体の製造方法であって、無機化合物を構成する各元素を含む原料を混合し原料混合粉末を得る混合工程と、原料混合粉末を焼成して焼成物を得る焼成工程と、焼成物を酸処理する酸処理工程と、酸処理後における焼成物を、液温が -10°C 以上 25°C 以下の、フッ化水素を含む溶液に接触させるフッ素処理工程と、を含む。

以下、各工程について詳述する。

[0035] （混合工程）

混合工程では、蛍光体の組成を構成する各元素を含む原料混合物と、フラックスとしてLiF等のフッ素元素含有化合物とを混合して混合物を得る。例えば、目的とする蛍光体粒子が得られるように秤量した各原料を混合して粉末状の混合物を得てもよい。

[0036] 原料を混合する方法は、特に限定されないが、例えば、乳鉢、ボールミル、V型混合機、遊星ミル等の混合装置を用いて十分に混合する方法がある。

なお、空気中の水分や酸素と激しく反応する窒化ストロンチウム、窒化リ

チウム等は、内部が不活性雰囲気で置換されたグローブボックス内や混合装置を用いて取り扱うことが適切である。

[0037] 混合工程において、Alの仕込み量をモル比で3としたときのSrの仕込み量がモル比で1.1以上であることが好ましい。Srの仕込み量をモル比で1.1以上とすることにより、焼成工程中のSrの揮発等により蛍光体中のSrが不足することが抑制され、Srの欠陥が生じにくくなり、結晶性が良好に保たれる。この結果、狭帯域の蛍光スペクトルが得られ、発光強度を高めることができる。また、混合工程において、Alの仕込み量をモル比で3としたときのSrの仕込み量がモル比で1.2以下であることが好ましい。Srの仕込み量をモル比で1.2以下とすることにより、Srを含む異相の増加を抑制し、酸処理工程により異相の除去が容易になり、発光強度を高めることができる。同様の理由で、Liの仕込み量も、量論組成比よりも多い組成比で仕込むことが好ましい。

[0038] 混合工程において用いられる各原料は、蛍光体の組成に含まれる金属元素の金属単体及び当該金属元素を含む金属化合物からなる群より選ばれる1種以上を含むことができる。金属化合物としては、窒化物、水素化物、フッ化物、酸化物、炭酸塩、塩化物等が挙げられる。このうち、蛍光体の発光強度を向上させる観点から、窒化物が好ましく用いられる。具体的には、Srを含む金属化合物として、 Sr_3N_2 、 SrN_2 、 SrN 等が挙げられる。Liを含む金属化合物として、 Li_3N 、 LiN_3 等が挙げられる。Euを含む金属化合物としては、 Eu_2O_3 、 EuN 、 EuF_3 が挙げられる。Alを含む金属化合物としては、 AlN 、 AlH_3 、 AlF_3 、 $LiAlH_4$ 等が挙げられる。

[0039] 混合工程において、フラックスの添加量の下限は、フラックスと原料混合物との合計100質量%に対して、例えば、1質量%以上、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上である。これにより、内部量子効率に優れた蛍光体粒子を実現できる。一方、フラックスの添加量の上限は、フラックスと原料混合物との合計100質量%に対して、例えば、10質量%以下でもよく、好ましくは5質量%以下でもよい。

フラックスとして、LiF単独で使用してもよいが、他のフラックスと併用して使用してもよい。

[0040] (焼成工程)

焼成工程では、上述した混合物を焼成する。例えば焼成容器の内部に充填した混合物を焼成してもよい。

[0041] 焼成容器は、気密性を高められる構造を備えていることが好ましい。焼成容器は、高温の雰囲気ガス下において安定で、原料の混合体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、例えば、窒化ホウ素製、カーボン製の容器や、モリブデンやタンタルやタングステン等の高融点金属製の容器を使用することが好ましい。

[0042] [焼成温度]

焼成工程における焼成温度の下限は、900℃以上が好ましく、1000℃以上がより好ましく、1100℃以上がさらに好ましい。一方、焼成温度の上限は、1500℃以下が好ましく、1400℃以下がより好ましく、1300℃以下がさらに好ましい。焼成温度を上記範囲とすることにより、焼成工程終了後の未反応原料を少なくでき、また主結晶相の分解を抑制することができる。

[0043] [焼成雰囲気ガスの種類]

焼成工程における焼成雰囲気ガスの種類としては、例えば元素としての窒素を含むガスを好ましく用いることができる。具体的には、窒素及び／又はアンモニアを挙げることができ、特に窒素が好ましい。また同様に、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスも好ましく用いることができる。なお焼成雰囲気ガスは1種類のガスで構成されていても、複数の種類のガスの混合ガスであっても構わない。

[0044] [焼成雰囲気ガスの圧力]

焼成雰囲気ガスの圧力は、焼成温度に応じて選択されるが、通常0.1 MPa・G以上10 MPa・G以下の範囲の加圧状態である。焼成雰囲気ガスの圧力が高いほど、蛍光体の分解温度は高くなるが、工業的生産性を考慮す

ると0.5 MPa・G以上1 MPa・G以下とすることが好ましい。

[0045] [焼成時間]

焼成工程における焼成時間は、未反応物が多く存在したり、蛍光体の粒子が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時間範囲が選択される。焼成時間の下限は、0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、2時間以上がさらに好ましい。また、焼成時間の上限は、48時間以下が好ましく、36時間以下がより好ましく、24時間以下がさらに好ましい。

[0046] (粉砕工程)

粉砕工程では、焼成工程後の原料混合物（焼成物）を、粉砕して粉砕物を得る。

[0047] 焼成工程により得られる焼成物の状態は、原料配合や焼成条件によって、粉体状、塊状と様々である。解砕・粉砕工程及び／又は分級操作工程によって、焼成物を、所定のサイズの粉末状にできる。

[0048] 上述の解砕・粉砕工程では、その処理に由来する不純物の混入を防ぐため、焼成物と接触する機器の部材が、窒化ケイ素、アルミナ、サイアロンといったセラミックス製であることが好ましい。

[0049] なお、粉砕物の平均粒子径は、蛍光体粒子の平均粒子径D50が51 μm以上30 μm以下となるように調整されてもよい。平均粒子径の上限は、例えば、30 μm以下であり、好ましくは25 μm以下、より好ましくは20 μm以下である。一方、平均粒子径の下限は、例えば、1 μm以上、好ましくは3 μm以上、より好ましくは5 μm以上である。これによって、蛍光体粒子は、励起光の吸収効率および及び発光効率に優れたものとなるため、LED用等に好適に用いることができる。

[0050] (酸処理工程)

酸処理工程では、粉砕物に対して、酸とアルコールと含む混合液を用いて酸処理する。

酸処理は、酸とアルコールと含む混合液中に粉砕物に加えてもよく、アル

コール中の粉砕物に酸を加えてもよい。酸処理中、混合液を静置してもよいが、適当な条件で攪拌してもよい。

また、酸処理後、必要に応じて、アルコールを用いてデカンテーション（固液分離処理）を施してもよい。デカンテーションは、1回又は2回以上行ってもよい。これにより、粉砕物中から酸を洗浄除去できる。

その後、粉砕物を、ろ過、乾燥する。

[0051] 酸としては、例えば、無機酸を使用してもよい。その具体例としては、硝酸、塩酸、硫酸、及びリン酸等が挙げられる。無機酸の中でも、硝酸又は塩酸の少なくとも一方を含むことが好ましい。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] 混合液は、水溶媒を含んでもよい。水の含有量は1.5質量%～20質量%、好ましくは12質量%～17質量%である。これによって異相の除去が容易になり、発光強度を高めることができるので好ましい。

[0053] アルコールとしては、例えば、脂肪族アルコール、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が用いられる。

[0054] 混合液中の酸の濃度が、例えば、0.1質量%～5質量%、好ましくは0.5質量%～3質量%となるようにアルコールと酸とを混合してもよい。

[0055] 酸処理によって、原料に含まれる不純物元素、焼成容器に由来する不純物元素、焼成工程で生じた異相、粉砕工程にて混入した不純物元素を溶解除去できる。すなわち、酸処理は、異物等を洗浄できる。これにより、蛍光体の内部量子効率を向上できる。

[0056] 酸処理の一例として、酸とアルコールとを含む混合液に、例えば0.5時間以上5時間以下程度、粉砕物を分散・浸漬させてもよい。

[0057] （フッ素処理工程）

フッ素処理では、酸処理工程後における粉砕物等の酸処理物に、フッ素処理を施す。

[0058] フッ素処理には、フッ化水素（HF）を含む溶液として、フッ化水素を含む水溶液、いわゆるフッ化水素酸（フッ酸）が好ましく用いられる。

[0059] フッ化水素を含む溶液の液温の上限は、25℃以下、好ましくは23℃以下、より好ましくは20℃以下である。一方、液温の下限は、特に限定されないが、-10℃以上でもよく、-7℃以上でもよい。

[0060] すなわち、フッ素処理工程では、冷却したフッ化水素を含む溶液を、酸処理後における焼成物（酸処理物）に接触させる工程を含む。

フッ化水素を含む溶液の冷却方法は、公知の方法が使用されるが、例えば、冷却物質を用いてもよく、環境温度を低下する等の方法を用いてもよい。

[0061] 発明者の知見によれば、SLAN蛍光体において、フッ化水素を含む溶液に含まれる水分と反応することがあり、溶液の液温が高いと反応速度が益々増加されるため、劣化度合が大きくなる恐れがあることが見出された。さらに鋭意検討した結果、フッ化水素を含む溶液の液温を低温に下げること、かかる反応を抑制し、劣化度合が多くなることを抑制できることが判明した。

[0062] 本明細書中、液温は、フッ化水素を含む溶液に酸処理物を入れる前の温度、及び／又は、フッ素処理終了時における温度と定義できる。

[0063] フッ化水素を含む溶液に酸処理物を接触させると、液温が上昇することがある。そのため、フッ素処理工程中、すなわち、フッ素処理中の開始から終了まで、酸処理後における焼成物（酸処理物）に接触させたフッ化水素を含む溶液の液温を、例えば、25℃以下、好ましくは23℃以下に保つことが好ましい。このときの液温の下限は、特に限定されないが、-10℃以上でもよく、-7℃以上でもよい。

[0064] フッ化水素を含む溶液中のフッ化水素の濃度の下限は、例えば、1質量%以上、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上である。一方、上記フッ化水素の濃度の上限は、例えば、60質量%以下、好ましくは55質量%以下、より好ましくは55質量%以下である。

フッ化水素の濃度を上記下限値以上とすることにより、蛍光体を含む粒子の最表面の少なくとも一部に $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ を含む被覆部を形成することができる。一方、フッ化水素の濃度を上記上限値以下とすることにより、粒

子とフッ化水素との反応が激しくなり過ぎることを抑制することができる。

[0065] フッ素処理において、液相処理する方法が採用でき、例えば、フッ化水素を含む溶液中に粉砕物を加えてもよく、粉砕物にフッ化水素を含む溶液を加えてもよい。液相処理は、気相処理する方法と比べて、生産性を高められる。

[0066] 粉砕物と溶液とを含む混合液を、所定時間静置してもよいが、公知の手段で攪拌してもよい。

粉砕物とフッ化水素を含む溶液との混合は、スターラー等の攪拌手段により行うことができる。

混合時間の下限は、5分以上が好ましく10分以上がより好ましく、15分以上がさらに好ましい。一方、上記の混合時間の上限は、30分以下が好ましく、25分以下がより好ましく、20分以下がさらに好ましい。

混合時間を上記範囲とすることにより、蛍光体を含む粒子の最表面の少なくとも一部に $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ を含む被覆部を安定的に形成することができる。

[0067] 本実施形態において、酸処理工程における酸及び溶媒の種類、酸の濃度、フッ素処理工程における、HF濃度、フッ素処理の時間、フッ素処理後に行う加熱処理工程における加熱温度及び加熱時間等を適切に調整することにより、蛍光体を含む粒子の表面を被覆する被覆部を形成できる。

[0068] (加熱処理工程)

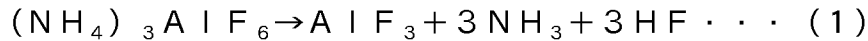
加熱処理では、フッ素処理後の粉砕物を加熱する。

[0069] フッ素処理により得られる結果物が被覆部として $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ を含む場合、加熱処理工程を実施することにより、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ の一部又は全部を、 AlF_3 に変更できる。

[0070] 加熱処理工程における加熱温度の下限は、220℃以上が好ましく、250℃以上がより好ましい。一方、上記加熱温度の上限は、380℃以下が好ましく、350℃以下がより好ましく、330℃以下がさらに好ましい。

[0071] 加熱温度を上記下限以上とすることにより、下記反応式(1)を進行させ

ることにより、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ を AlF_3 に変えることができる。



[0072] 一方、加熱温度を上記上限以下とすることにより、蛍光体の結晶構造を良好に維持し、発光強度を高めることができる。

[0073] 加熱時間の下限は、1時間以上が好ましく、1.5時間以上がより好ましく、2時間以上がさらに好ましい。一方、加熱時間の上限は、6時間以下が好ましく、5.5時間以下がより好ましく、5時間以下がさらに好ましい。加熱時間を上記範囲とすることにより、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ を耐湿性がより高い AlF_3 に確実に変えることができる。

[0074] なお、加熱処理工程は大気中あるいは窒素雰囲気下で実施することが好ましい。これによれば、加熱雰囲気の物質自身が上記の反応式(1)を阻害することなく、目的の物質を生成することができる。

[0075] 以下、本実施形態に係る発光装置について説明する。

本実施形態に係る発光装置は、上記蛍光体と発光素子とを有する。

[0076] 発光素子として、紫外LED、青色LED、蛍光ランプの単体又はこれらの組み合わせを用いることができる。発光素子は、250nm以上550nm以下の波長の光を発するものが望ましく、なかでも420nm以上500nm以下の青色LED発光素子が好ましい。

[0077] 蛍光体粒子として、蛍光体粒子の他に、他の発光色を持つ蛍光体粒子を併用してもよい。

他の発光色の蛍光体粒子として、青色発光蛍光体粒子、緑色発光蛍光体粒子、黄色発光蛍光体粒子、橙色発光蛍光体粒子、赤色蛍光体があり、例えば、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 、 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 、 $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 等が挙げられる。

[0078] 他の蛍光体粒子は、特に限定されるものではなく、発光装置に要求される輝度や演色性等に応じて適宜選択可能である。蛍光体粒子と他の発光色の蛍

光体粒子とを混在させることにより、昼白色や電球色等の様々な色温度の白色を実現することができる。

[0079] 発光装置の具体例として、例えば、照明装置、バックライト装置、画像表示装置、信号装置等が挙げられる。

[0080] 発光装置は、蛍光体粒子を備えることにより、高い発光強度を実現しつつ、信頼性を高めることができる。

[0081] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0082] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0083] <蛍光体の製造>

(実施例1)

[混合工程]

大気中で、 AlN （トクヤマ社製）、 Eu_2O_3 （信越化学工業社製）及び LiF （富士フィルム和光純薬製）を秤量、混合したのち、目開き $150\mu\text{m}$ のナイロン篩で凝集物を解砕し、プレ混合物を得た。

プレ混合物を、水分 1ppm 以下、酸素 1ppm 以下とした不活性雰囲気を持しているグローブボックス中に移動させた。その後、一般式： $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{Al}_3\text{N}_{4-d}\text{O}_d$ （ただし、 $\text{M}^1=\text{Sr}$ 、 $\text{M}^2=\text{Li}$ 、 $\text{M}^3=\text{Eu}$ ）において、化学量論比（ $a=1$ 、 $b=1$ ）で a の値が 15% 過剰、 b の値が 20% 過剰になるように、 Sr_3N_2 （太平洋セメント社製）及び Li_3N （Materialion社製）を秤量後、追加配合して混合後、目開き $150\mu\text{m}$ のナイロン篩で凝集物を解砕して蛍光体の原料混合物を得た。 Sr 及び Li は焼成中に飛散しやすいため、理論値より多めに配合した。

ここで、 Al のモル比を3としたときの Sr の仕込み量をモル比で1.1

5とするとともに、Euの仕込み量をモル比で0.01とした。原料混合物とフラックスの合計量100質量%に対して、5質量%のLiFを添加した。

[0084] [焼成工程]

次いで、得られた原料混合物を蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（デンカ株式会社製）に充填した。

次いで、原料混合物を充填した容器をグローブボックスから取り出した後、グラファイト断熱材を備えたカーボンヒーター付きの電気炉（富士電波工業社製）にセットし、焼成工程を実施した。

焼成工程の開始にあっては、電気炉内を真空状態まで一旦脱ガスしたのち、室温から0.8 MPa・Gの加圧窒素雰囲気下で焼成を開始した。電気炉内の温度が1100℃に到達後は、8時間温度を保ちながら焼成を続け、その後室温まで冷却した。

[0085] [粉碎工程]

得られた焼成物は乳鉢で粉碎後、目開き75 μmのナイロン篩で分級し、回収した。

[0086] [酸処理工程]

得られた焼成物の粉体を、500 mLのメタノール（純度99%）（国産化学社製）に10 mLの硝酸（HNO₃濃度60%）（和光純薬社製）を加えた混合溶液に加えて3時間攪拌して酸処理を施し、その後、分級し、蛍光体粉末を得た。

[0087] [フッ素処理工程]

氷浴中、フッ化水素（HF）を蒸留水に混合し、HF濃度が5質量%のフッ酸を調製した。引き続き、氷浴中、調製した液温5℃のフッ酸に蛍光体粉末を加え、15分間攪拌することによりフッ素処理を実施した。このとき、フッ酸の液温は、蛍光体粉末の投入後から2～3分後まで約20℃に上昇し、その後、徐々に低下し、フッ素処理終了まで約10℃を保った。

フッ素処理工程の後、メタノールによるデカンテーションで溶液が中性に

なるまで洗浄し、濾過による固液分離を行った後、固形分を乾燥し、それを目開き 45 μm の篩を全通させることで、凝集物を解砕し、蛍光体粒子を得た。

[0088] [加熱処理工程]

フッ素処理後における蛍光体粒子を、大気雰囲気下で 300℃、4 時間の加熱処理を施し、実施例 1 の蛍光体粒子を得た。

[0089] (実施例 2～5)

上記 [フッ素処理工程] において、HF 濃度が 10 質量%のフッ酸を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2 の蛍光体粒子を得た。

上記 [フッ素処理工程] において、HF 濃度が 20 質量%のフッ酸を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 の蛍光体粒子を得た。

上記 [フッ素処理工程] において、HF 濃度が 30 質量%のフッ酸を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の蛍光体粒子を得た。

上記 [フッ素処理工程] において、HF 濃度が 46 質量%のフッ酸を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 5 の蛍光体粒子を得た。

[0090] (比較例 1)

上記 [フッ素処理工程] において、氷浴にいれず、室温下で、フッ化水素 (HF) を蒸留水に混合し、HF 濃度が 30 質量%のフッ酸を調製し、引き続き、室温下で、調製した液温 28℃のフッ酸に蛍光体粉末を加え、15 分間攪拌することによりフッ素処理を実施した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の蛍光体粒子を得た。

このとき、フッ酸の液温は、蛍光体粉末の投入後から 2～3 分後まで約 50℃に上昇し、その後、徐々に低下し、フッ素処理終了まで約 30～40℃を保った。

[0091] (比較例 2)

上記 [フッ素処理工程] 及び上記 [加熱処理工程] を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の蛍光体粒子を得た。

[0092]

[表1]

表 1

HF処理	環境条件	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
	HF濃度	氷浴中 5質量%	氷浴中 10質量%	氷浴中 20質量%	氷浴中 30質量%	氷浴中 46質量%	室温下 30質量%	実施なし
加熱処理	温度	300℃	300℃	300℃	300℃	300℃	300℃	実施なし
	時間	4時間	4時間	4時間	4時間	4時間	4時間	
F量 (重量%):P		2.5	5.2	6.4	8.4	11.0	22.4	0.2
比表面積 (m ² /g):Q		2.12	2.19	2.23	2.45	2.51	-	2.04
Q/P		0.85	0.42	0.35	0.29	0.23	-	8.87
XRD ピーク強度	I ₁ (14.0~15.0°)	5.12	5.65	6.01	6.61	7.76	8.70	-
	I ₂ (36.5~38.5°)	100	100	100	100	100	100	100
	I ₁ /I ₂	0.051	0.057	0.060	0.066	0.078	0.087	-
拡散反射率	300nm	74	75	74	74	77	73	72
	ピーク波長	91	90	89	89	89	89	91
光学特性 (455nm)	吸収率	83.9%	83.4%	82.3%	82.1%	80.2%	79.0%	85.8%
	内部量子効率	81.5%	79.4%	78.5%	78.7%	78.9%	73.2%	81.3%
	外部量子効率	68.4%	66.2%	64.6%	64.7%	63.3%	57.8%	69.7%
	色度 x	0.710	0.710	0.710	0.710	0.710	0.711	0.711
	色度 y	0.290	0.290	0.290	0.290	0.290	0.289	0.289
	ピーク波長(nm)	657	655	656	656	658	655	656
	半値幅(nm)	54	54	54	53	54	53	54
耐湿性試験	0時間	100	100	100	100	100	100	100
	10時間	81	99	99	99	98	99	74

[0093] 得られた蛍光体粒子について、以下の評価を実施した。

[0094] <X線回折法による分析>

得られた実施例1～5、比較例1～2の蛍光体粒子、AlF₃、及びSrL

$\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ (SLAN) について、X線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）を用い、Cu-K α 線を用いて、下記の測定条件でX線回折パターンを測定した。X線回折パターンを図1に示す。

（測定条件）

X線源：Cu-K α 線（ $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ）、

出力設定：40 kV・40 mA

光学系：集中法

検出器：半導体検出器

測定時光学条件：発散スリット = $2/3^\circ$

散乱スリット = 8 mm

受光スリット = 開放

回折ピークの位置 = 2θ （回折角）

測定範囲： $2\theta = 20^\circ \sim 70^\circ$

スキャン速度： $2^\circ (2\theta) / \text{sec}$ ，連続スキャン

走査軸： $2\theta / \theta$

試料調製：粉末状の蛍光体粒子をサンプルホルダーに載せた。

ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値とした。

[0095] 実施例1～5の蛍光体粒子において、 2θ が 36.5° 以上 38.0° 以下の範囲に、SLANに帰属されるピークが確認され、 2θ が 14.0° 以上 15.0° 以下の範囲に AlF_3 に帰属されるピークが確認された。

回折角 2θ が 14.0° 以上 15.0° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_1 とし、回折角 2θ が 36.5° 以上 38.0° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_2 とし、 I_2 の値を100として規格化した。

なお、比較例2の蛍光体粒子において、 14.0° 以上 15.0° 以下の範囲に AlF_3 に帰属されるピークが確認されなかった。

[0096] また、得られたX線回折パターンから蛍光体粒子の結晶構造を確認した。実施例1～5の蛍光体粒子は、いずれも、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で表される結晶相の組成を有する蛍光体であることを確認した。

[0097] <XPSによる表面分析>

得られた実施例1～5蛍光体粒子について、XPSによる表面分析を実施した。

実施例1～5の蛍光体粒子の最表面において、AlとFとが存在し、AlとFとが共有結合していることが確認された。

XPSによる表面分析結果と、上記のX線回折法による分析により、次のことが示された。

実施例1～5の蛍光体粒子の最表面の少なくとも一部を AlF_3 で被覆した表面被覆蛍光体粒子であった。また、比較例2の蛍光体粒子の最表面には $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 及び AlF_3 は存在していなかった。

[0098] <光学特性>

(吸収率、内部量子効率、外部量子効率、ピーク波長、半値幅、色度 x , y)

積分球($\phi 60\text{ mm}$)の側面開口部($\phi 10\text{ mm}$)に反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製、スペクトラロン)をセットした。この積分球に、発光光源としてのXeランプから455 nmの波長に分光した単色光を光ファイバーにより導入し、反射光のスペクトルを分光光度計(大塚電子社製、MCPD-7000)により測定した。その際、450～465 nmの波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数(Q_{ex})を算出した。次に、凹型のセルに表面が平滑になるように、得られた蛍光体粒子を充填したものを積分球の開口部にセットし、波長455 nmの単色光を照射し、励起の反射光及び蛍光スペクトルを分光光度計により測定した。

得られたスペクトルデータから励起反射光フォトン数(Q_{ref})及び蛍光フォトン数(Q_{em})を算出した。励起反射光フォトン数は、励起光フォトン数と同じ波長範囲で、蛍光フォトン数は、465～800 nmの範囲で算出した。

得られた三種類のフォトン数から、下記の式に基づいて、455 nm光吸収率、内部量子効率、及び外部量子効率を求めた。

$$455\text{ nm光吸収率}(\%) = ((Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}) \times 100$$

$$\text{内部量子効率} = Q_{em} / (Q_{ex} - Q_{ref}) \times 100$$

$$\text{外部量子効率}(\%) = (Q_{em} / Q_{ex}) \times 100$$

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

なお、色度は JIS Z 8724（色の測定方法－光源色－）に準じた方法で、JIS Z 8701に規定されるXYZ表色系における算出法により、色度座標（ x 、 y ）を算出した。但し、色度座標算出に用いる波長範囲は550～780 nmとした。

[0099] <拡散反射率>

拡散反射率は、日本分光社製紫外可視分光光度計（V-550）に積分球装置（ISV-469）を取り付けて測定した。標準反射板（スペクトラロン）でベースライン補正を行い、得られた蛍光体粒子を充填した固体試料ホルダーを取り付けて、波長300 nmの光に対する拡散反射率（%）、及びピーク波長の光に対する拡散反射率（%）の測定を行った。

[0100] <フッ素元素の含有率>

試料燃焼装置（三菱化学アナリティック社製、AQF-2100H）及びイオンクロマト（日本ダイオネクス社製、ICS1500）を用いた分析結果を用いて、蛍光体粒子100重量%中に含まれるフッ素元素の含有量（重量%）を算出した。

[0101] <比表面積>

得られた蛍光体粒子の比表面積は、日本ベル社製比表面積測定装置（BELSORP-mini）による定容量式ガス吸着法によりJIS R1626 1996に準拠して測定し、BET多点解析により算出した。表1中、「－」は未実施を表す。

[0102] <耐湿性試験>

恒温恒湿器（ヤマト科学株式会社製、IW-222）を用いて、得られた

蛍光体粒子を、60℃、90%RHの環境に10時間静置する耐湿性試験を実施した。

耐湿性試験前後における蛍光体粒子の外部量子効率を、上記＜光学特性＞と同様にして測定し、耐湿性試験前（0時間）の外部量子効率を100としたとき、耐湿性試験後（10時間）の外部量子効率の相対値を算出した。結果を表1に示す。

[0103] 実施例1～5の蛍光体は、比較例1の蛍光体と比べて外部量子効率に優れており、比較例2の蛍光体と比べて耐湿性に優れる結果を示した。

[0104] この出願は、2020年10月13日に出願された日本出願特願2020-172401号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体であって、
- フッ素元素を含み、
- 前記フッ素元素の含有量が、当該蛍光体100重量%中、0.5重量%以上15重量%未満である、
- 蛍光体。
- [請求項2] 請求項1に記載の蛍光体であって、
- 当該蛍光体中における前記フッ素元素の含有量をP重量%とし、当該蛍光体の比表面積を $Q\text{ m}^2/\text{g}$ としたとき、P及びQが、 $0.1 \leq Q/P \leq 5$ を満たす、蛍光体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の蛍光体であって、
- Cu-K α 線を用いて測定した当該蛍光体のX線回折パターンにおいて、回折角 2θ が 14.0° 以上 15.0° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_1 とし、回折角 2θ が 36.5° 以上 38.0° 以下の範囲内にあるピークの最大強度を I_2 としたとき、 I_1 、 I_2 が、 $0.050 \leq I_1/I_2 \leq 0.085$ を満たす、蛍光体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の蛍光体であって、
- 表面が被覆部で被覆された蛍光体粒子を含む、蛍光体。
- [請求項5] 請求項4に記載の蛍光体であって、
- 前記被覆部が AlF_3 を含む、蛍光体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の蛍光体であって、
- 波長300nmの光照射に対する拡散反射率が60%以上であり、
- 蛍光スペクトルのピーク波長における光照射に対する拡散反射率が80%以上である、蛍光体。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の蛍光体であって、

波長455nmの青色光で励起した場合、ピーク波長が640nm以上670nm以下の範囲にあり、半値幅が45nm以上60nm以下である、蛍光体。

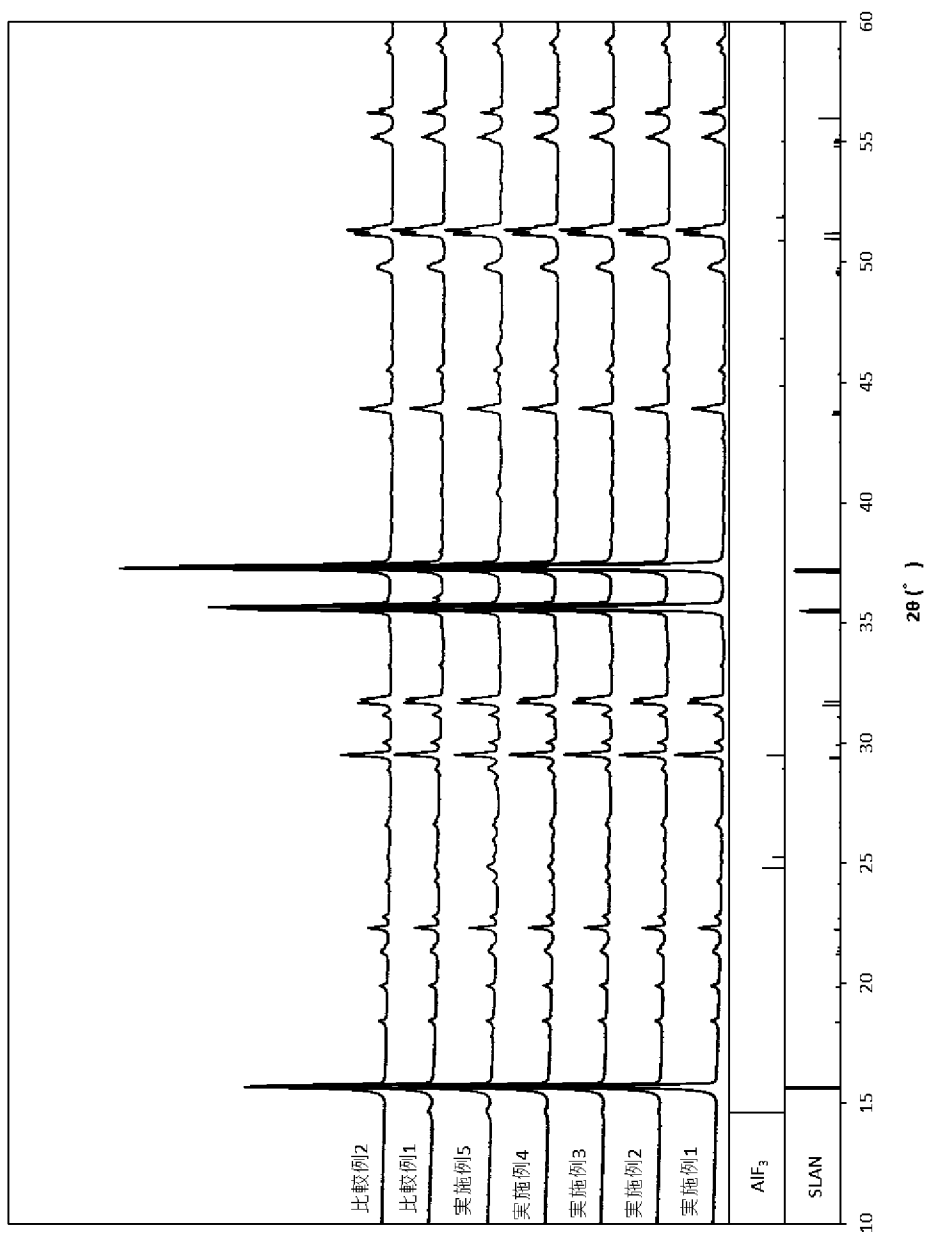
[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載の蛍光体であって、
波長455nmの青色光で励起した場合、発光色の色純度がCIE-x-y色度図において、 x 値が $0.68 \leq x \leq 0.735$ を満たす、
蛍光体。

[請求項9] $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶、又は $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体の製造方法であって、
前記無機化合物を構成する各元素を含む原料を混合し原料混合粉末を得る混合工程と、
前記原料混合粉末を焼成して焼成物を得る焼成工程と、
前記焼成物を酸処理する酸処理工程と、
酸処理後における前記焼成物を、液温が -10°C 以上 25°C 以下の、フッ化水素を含む溶液に接触させるフッ素処理工程と、を含む、
蛍光体の製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の蛍光体の製造方法であって、
前記フッ素処理工程において、酸処理後における前記焼成物に接触させた前記フッ化水素を含む溶液の液温を 25°C 以下に保つ、
蛍光体の製造方法。

[請求項11] 請求項1～8のいずれか一項に記載の蛍光体、及び発光素子を備える発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/037389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 11/08**(2006.01)i; **C09K 11/64**(2006.01)i; **H01L 33/50**(2010.01)i

FI: C09K11/64; C09K11/08 G; C09K11/08 B; H01L33/50

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/08; 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 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 A	JP 2018-30938 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 01 March 2018 (2018-03-01) paragraphs [0018], [0057]-[0076], fig. 3, 4	1-2, 4, 7-8, 11 3, 5-6, 9-10
X A	JP 2019-7023 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 17 January 2019 (2019-01-17) claims, paragraphs [0042]-[0050], [0085]-[0118], fig. 2, 7	1-2, 4, 7-8, 11 3, 5-6, 9-10
X A	JP 2017-88881 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) examples 1-5, fig. 2	1-2, 7-8, 11 3-6, 9-10
X A	JP 2018-95769 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, examples 1-7	1-2, 7-8, 11 3-6, 9-10
A	WO 2019/188377 A1 (DENKA CO., LTD.) 03 October 2019 (2019-10-03) entire text	1-11

☒ 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

20 December 2021

Date of mailing of the international search report

28 December 2021

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

International application No.

PCT/JP2021/037389**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-44039 A (NICHIA CHEM. IND., LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) entire text	1-11
A	CN 105400513 A (HANGZHOU YINGHE PHOTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16 March 2016 (2016-03-16) entire text	1-11
P, X	WO 2020/209147 A1 (DENKA CO., LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) entire text	1-11
P, X	WO 2020/209148 A1 (DENKA CO., LTD.) 15 October 2020 (2020-10-15) entire text	1-11
P, X	WO 2021/015004 A1 (DENKA CO., LTD.) 28 January 2021 (2021-01-28) entire text	1-11
P, X	WO 2020/241482 A1 (DENKA CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/037389

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-30938	A	01 March 2018	US 2018/0057739 A1 paragraphs [0031], [0082]- [0108], fig. 3, 4 EP 3287507 A1 CN 107779194 A	
JP	2019-7023	A	17 January 2019	US 2017/0250320 A1 paragraphs [0059]-[0067], [0110]-[0152], fig. 2, 7, claims JP 2017-155209 A JP 2021-28399 A	
JP	2017-88881	A	25 May 2017	US 2017/0130126 A1 examples 1-5, fig. 2 EP 3168280 A1 CN 106967424 A JP 2018-111820 A	
JP	2018-95769	A	21 June 2018	US 2018/0171221 A1 examples 1-7, claims	
WO	2019/188377	A1	03 October 2019	US 2021/0130689 A1 entire text CN 111902517 A TW 201942333 A	
JP	2019-44039	A	22 March 2019	US 2019/0062633 A1 entire text US 2021/0032536 A1 US 2020/0255730 A1 CN 109423284 A	
CN	105400513	A	16 March 2016	(Family: none)	
WO	2020/209147	A1	15 October 2020	(Family: none)	
WO	2020/209148	A1	15 October 2020	(Family: none)	
WO	2021/015004	A1	28 January 2021	(Family: none)	
WO	2020/241482	A1	03 December 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/08(2006.01)i; C09K 11/64(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i FI: C09K11/64; C09K11/08 G; C09K11/08 B; H01L33/50														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K11/08; 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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021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	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021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）														
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	JP 2018-30938 A（日亜化学工業株式会社）01.03.2018（2018-03-01） [0018], [0057]-[0076], 図3, 4	1-2, 4, 7-8, 11												
A		3, 5-6, 9-10												
X	JP 2019-7023 A（日亜化学工業株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 特許請求の範囲, [0042]-[0050], [0085]-[0118], 図2, 7	1-2, 4, 7-8, 11												
A		3, 5-6, 9-10												
X	JP 2017-88881 A（日亜化学工業株式会社）25.05.2017（2017-05-25） 実施例1-5, 図2	1-2, 7-8, 11												
A		3-6, 9-10												
X	JP 2018-95769 A（日亜化学工業株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 特許請求の範囲, 実施例1-7	1-2, 7-8, 11												
A		3-6, 9-10												
A	WO 2019/188377 A1（デンカ株式会社）03.10.2019（2019-10-03） 全文	1-11												
☒ 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。														
<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、一般的な技術水準を示すもの</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>“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>“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>“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>“&” 同一パテントファミリー文献</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	“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、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	“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、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 20.12.2021	国際調査報告の発送日 28.12.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 黒川 美陶 4V 3342 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

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
A	JP 2019-44039 A (日亜化学工業株式会社) 22.03.2019 (2019 - 03 - 22) 全文	1-11
A	CN 105400513 A (HANGZHOU YINGHE PHOTOELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 16.03.2016 (2016 - 03 - 16) 全文	1-11
P, X	WO 2020/209147 A1 (デンカ株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 全文	1-11
P, X	WO 2020/209148 A1 (デンカ株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 全文	1-11
P, X	WO 2021/015004 A1 (デンカ株式会社) 28.01.2021 (2021 - 01 - 28) 全文	1-11
P, X	WO 2020/241482 A1 (デンカ株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 全文	1-11

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/JP2021/037389

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-30938	A	01.03.2018	US 2018/0057739 A1 [0031], [0082]-[0108], Figures 3, 4 EP 3287507 A1 CN 107779194 A	
JP	2019-7023	A	17.01.2019	US 2017/0250320 A1 [0059]-[0067], [0110]- [0152], Figures 2, 7, Claims JP 2017-155209 A JP 2021-28399 A	
JP	2017-88881	A	25.05.2017	US 2017/0130126 A1 Examples 1-5, Figure 2 EP 3168280 A1 CN 106967424 A JP 2018-111820 A	
JP	2018-95769	A	21.06.2018	US 2018/0171221 A1 Examples 1-7, Claims	
WO	2019/188377	A1	03.10.2019	US 2021/0130689 A1 全文 CN 111902517 A TW 201942333 A	
JP	2019-44039	A	22.03.2019	US 2019/0062633 A1 全文 US 2021/0032536 A1 US 2020/0255730 A1 CN 109423284 A	
CN	105400513	A	16.03.2016	(ファミリーなし)	
WO	2020/209147	A1	15.10.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/209148	A1	15.10.2020	(ファミリーなし)	
WO	2021/015004	A1	28.01.2021	(ファミリーなし)	
WO	2020/241482	A1	03.12.2020	(ファミリーなし)	