

(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9月13日(13.09.2018)



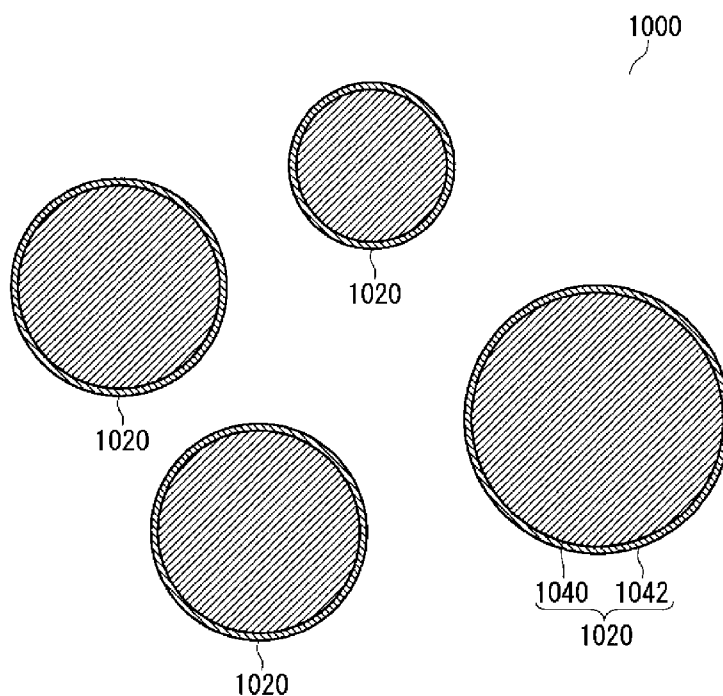
(10) 国際公開番号

WO 2018/163232 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/66* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008716
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (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: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 菱木 達也 (HISHIKI Tatsuya); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 吉竹 英俊, 外(YOSHITAKE Hidetoshi et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区域見1丁目4番70号住友生命OBPプラザビル10階 Osaka (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, 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,

(54) Title: FLUORESCENT POWDER, AND METHOD FOR PRODUCING FLUORESCENT POWDER

(54) 発明の名称: 蛍光体粉末および蛍光体粉末を生産する方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to inhibit dissolution of Ba included in a fluorescent powder into diluted hydrochloric acid and other acids. Each of a plurality of fluorescent particles included in this fluorescent powder is provided with a core particle, and an outer shell which coats the core particle. The core particles comprise a perovskite oxide, and emit infrared fluorescence if irradiated with ultraviolet excitation light. The perovskite oxide has a composition which is represented by the general formula ABO_3 , wherein A mainly

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))

comprises Ba, and B mainly comprises Sn.

(57) 要約: 蛍光体粉末に含まれる Ba の希塩酸その他の酸への溶出を抑制する。蛍光体粉末に含まれる複数の蛍光体粒子の各々は、芯粒子および芯粒子を被覆する外殻を備える。芯粒子は、ペロブスカイト型酸化物からなり、紫外線の励起光が照射された場合に赤外線蛍光を発する。ペロブスカイト型酸化物は、一般式 ABO_3 で表され A が主に Ba からなり B が主に Sn からなる組成を有する。

明 細 書

発明の名称： 蛍光体粉末および蛍光体粉末を生産する方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体粉末および蛍光体粉末を生産する方法に関する。

背景技術

[0002] BaSnO_3 およびその変性物からなる蛍光体粉末は、紫外線の励起光が照射された場合に赤外線蛍光を発する材料として知られている。

[0003] 例えば、特許文献1に記載された技術においては、組成式 BaSnO_3 で表される組成を有するペロブスカイト型酸化物からなり紫外線領域の光を赤外線領域の光に変換する蛍光体微粒子が太陽電池の発電効率の向上に用いられる。

[0004] 特許文献2に記載された技術においては、一般式 $\text{Ba}_{1-x}\text{SnA}_x\text{O}_3$ で表されAがLiまたはNaでありxが $0 < x < 0.4$ を満たす組成を有しUV光の照射により赤外光を発光する光発光体粒子がセキュリティフィルムに用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016/121792号

特許文献2：国際公開第2015/133412号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] BaSnO_3 およびその変性物は、希塩酸その他の酸に溶解しやすく、 BaSnO_3 およびその変性物からなる蛍光体粉末からは、Baが溶出しやすい。当該蛍光体粉末から希塩酸その他の酸にBaが溶出しやすいことは、当該蛍光体粉末を製品に用いることに対する障害となる。

[0007] 例えば、「玩具の安全性」に関する規格である欧州規格EN71の第3部「特定元素の移行」は、子供が玩具を食べた場合のことを考慮して、37℃

における Ba を含む 8 種類の重金属元素の 0.07 mol/L の濃度を有する希塩酸に対する溶出量が 1000 mg/kg 以下であることを求めている。

[0008] 本発明は、この問題を解決するためになされる。本発明が解決しようとする課題は、 BaSnO_3 およびその変性物からなる蛍光体粉末に含まれる Ba の希塩酸その他の酸への溶出を抑制することである。

課題を解決するための手段

[0009] 蛍光体粉末に含まれる複数の蛍光体粒子の各々は、芯粒子および芯粒子を被覆する外殻を備える。芯粒子は、ペロブスカイト型酸化物からなり、紫外線の励起光が照射された場合に赤外線の蛍光を発する。ペロブスカイト型酸化物は、一般式 ABO_3 で表され A が主に Ba からなり B が主に Sn からなる組成を有する。外殻は、無機化合物からなる。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、 BaSnO_3 およびその変性物からなる蛍光体粉末に含まれる Ba の希塩酸その他の酸への溶出が抑制される。

[0011] この発明の目的、特徴、局面、および利点は、以下の詳細な説明と添付図面とによって、より明白となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]第1実施形態の蛍光体粉末を図示する模式図である。

[図2]第1実施形態の蛍光体粉末を生産する手順を図示するフローチャートである。

[図3]実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察の結果を示す写真である。

[図4]実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子の表面の付近の TEM による観察の結果を示す写真である。

[図5]実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子の表面の付近のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置による分析の結果を示す元素マップである。

発明を実施するための形態

[0013] 1 第1実施形態

1. 1 蛍光体粉末

図1は、第1実施形態の蛍光体粉末を図示する模式図である。

[0014] 図1に図示される蛍光体粉末1000は、紫外線の励起光が照射された場合に赤外線蛍光を発し、多数の蛍光体粒子1020を含む。多数の蛍光体粒子1020の各々である各蛍光体粒子1020は、芯粒子1040および外殻1042を備える。

[0015] 芯粒子1040は、一般式 ABO_3 で表されAが主にBaからなりBが主にSnからなる組成を有するペロブスカイト型酸化物からなる。ペロブスカイト型酸化物は、望ましくは一般式 $Ba_{1-x}SnZn_xO_3$ で表されxが $0 \leq x \leq 0.2$ を満たす組成を有する。

[0016] 外殻1042は、耐酸性および紫外線透過性を有する無機化合物からなり、芯粒子1040を被覆する。これにより、希塩酸その他の酸が各蛍光体粒子1020に接触した場合に当該酸が芯粒子1040に接触することが抑制され、芯粒子1040に含まれるBaが当該酸に溶出することが抑制される。

[0017] 外殻1042は、望ましくはシリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)またはシリカジルコニア複合酸化物(SiO_2-ZrO_2)からなる。外殻1042がシリカ、アルミナまたはシリカジルコニア複合酸化物以外の無機化合物からなることも許される。

[0018] シリカ、アルミナまたはシリカジルコニア複合酸化物からなる外殻1042により芯粒子1040が被覆されることにより、蛍光体粉末1000の内部量子効率(IQE)が約10%向上する。その第1の理由は、蛍光の発光を阻害する芯粒子1040の不對電子ダングリングボンド等の表面欠陥が外殻1042により解消するためであると推測される。その第2の理由は、シリカ、アルミナおよびシリカジルコニア複合酸化物が $BaSnO_3$ の屈折率2.1より低い屈折率を有するため、蛍光体粒子1020の表面における紫外

線の反射が抑制され、芯粒子 1040 の紫外線の吸収量が増加するためであると推測される。例えば、シリカは、 BaSnO_3 の屈折率 2.1 より低い屈折率 1.4 を有する。アルミナは、 BaSnO_3 の屈折率 2.1 より低い屈折率 1.8 を有する。シリカジルコニア複合酸化物は、 BaSnO_3 の屈折率 2.1 より低い屈折率 1.4 – 2.1 を有する。

[0019] 蛍光体粉末 1000 が酸およびアルカリの両方に接触する可能性がある場合は、外殻 1042 は、望ましくはシリカの耐アルカリ性より高い耐アルカリ性を有するシリカジルコニア複合酸化物からなる。

[0020] 外殻 1042 は、望ましくは 1.0 nm 以上の厚さを有する。外殻 1042 が 1.0 nm 以上の厚さを有することにより、蛍光体粉末 1000 からの Ba の溶出が効果的に抑制される。

[0021] 1.2 蛍光体粉末の生産

図 2 は、第 1 実施形態の蛍光体粉末を生産する手順を図示するフローチャートである。

[0022] 図 2 に図示される工程 S101 においては、粉末が準備される。準備された粉末に含まれる複数の粒子の各々であるは、一般式 ABO_3 で表され元素 A が主に Ba からなり元素 B が主に Sn からなる組成を有するペロブスカイト型酸化物である。

[0023] 粉末の準備においては、出発原料の粉末が準備され、準備された出発原料の粉末が互いに混合されて混合粉末が準備され、準備された混合粉末が熱処理される。混合粉末に含まれる出発原料の粉末は、熱処理が行われている間に互いに反応する。出発原料の粉末の各々は、ペロブスカイト型酸化物を構成する酸素以外の構成元素の酸化物である。構成元素の酸化物が、熱処理が行われている間に構成元素の酸化物になる前駆体に置き換えられてもよい。前駆体は、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩等である。

[0024] 工程 S101 に続く工程 S102 – S104 においては、準備された粉末に含まれる複数の粒子の各々である各粒子にセラミック薄膜コーティングが行われる。これにより、各粒子が芯粒子 1040 になり、芯粒子 1040 が

外殻 1042 に囲まれる構造を有する蛍光体粒子 1020 が得られ、多数の蛍光体粒子 1020 を含む蛍光体粉末 1000 が得られる。

[0025] 工程 S102 においては、金属アルコキシド溶液が準備される。外殻 1042 がシリカからなる場合は、準備される金属アルコキシド溶液は、シリカアルコキシド溶液であり、例えばエタノールテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (TEOS) 溶液である。外殻 1042 がアルミナからなる場合は、準備される金属アルコキシド溶液は、アルミニウムアルコキシド溶液であり、例えばアルミニウムイソプロポキシド ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) 溶液である。外殻 1042 がシリカジルコニア複合酸化物である場合は、準備される金属アルコキシド溶液は、シリカアルコキシド／ジルコニウムアルコキシド混合溶液であり、例えば TEOS／テトラ－i－プロポキシジルコニウム ($\text{Zr}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$) 混合溶液である。

[0026] 工程 S103 においては、準備された粉末が準備された金属アルコキシド溶液に分散させられて分散液が調製される。分散は、攪拌、超音波処理等により行われる。

[0027] 工程 S104 においては、粉末が金属アルコキシド溶液に分散させられたまま金属アルコキシド溶液に含まれる金属アルコキシドが加水分解させられる。金属アルコキシドの加水分解においては、分散液に触媒が添加され、分散液が加熱される。金属アルコキシドの加水分解物は、さらに重縮合する。これにより、酸化物等の無機化合物が生成し、分散させられた粉末に含まれる複数の粒子の各々が生成した無機化合物により被覆され、コーティング済の粉末が得られる。

[0028] 工程 S105 においては、コーティング済の粉末からの未反応の金属アルコキシドの分離、コーティング済の粉末のアニール等の後処理が必要に応じて行われ、蛍光体粉末 1000 が得られる。熱処理は、外殻 1042 中の原子間結合を強固にし、外殻 1042 の耐酸性および耐アルカリ性をさらに向上させ、蛍光体粉末 1000 に含まれる Ba の溶出をさらに抑制する。

[0029] 外殻 1042 の厚さは、金属アルコキシド溶液における金属アルコキシド

の濃度、分散液に添加される触媒の量、金属アルコキシドを加水分解させる際の分散液の温度、金属アルコキシドを加水分解させる際の分散液を加熱する時間等により制御される。

実施例

[0030] 1 比較例 1

比較例 1 においては、出発原料である炭酸バリウム (BaCO_3)、酸化スズ (SnO_2) および硝酸亜鉛六水和物 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の粉末をバリウム (Ba) 原子とスズ (Sn) 原子と亜鉛 (Zn) 原子とのモル比が 0.995 : 1 : 0.005 になるように秤量し、秤量した粉末を混合および粉砕して混合粉末を得た。混合および粉砕は、秤量した粉末を乳鉢に入れた後に適量のエタノールをさらに乳鉢に入れてペースト状物を得、エタノールが揮発して乾燥した混合粉末が得られるまでペースト状物を搗ることにより行った。また、得た混合粉末を高純度アルミナるつぽに入れ大気雰囲気下において 1300℃ で焼成し、 $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末を合成した。比較例 1 においては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に対してセラミック薄膜コーティングを行わず、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末をそのまま蛍光体粉末とした。

[0031] 2 実施例 1

実施例 1 においては、比較例 1 と同様に $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末を合成した。実施例 1 においては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に対してシリカのコーティングを行い、シリカからなる外殻に芯粒子が被覆された構造を各蛍光体粒子が有する蛍光体粉末を得た。

[0032] シリカのコーティングにおいては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末を超音波処理によりエタノールに分散させ、 $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末が分散した分散液を得た。また、当該分散液をマグネティックスターラーにより攪拌しながら TEOS を当該分散液に添加した。これにより、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末が TEOS 溶液に分散した分散液を得た。

[0033] 続いて、当該分散液をマグネティックスターラーにより攪拌しながら、加水分解の触媒となる希薄硝酸水溶液を分散液に添加し、一定の時間にわたって分散液の温度が60℃に維持されるようにウォーターバスにより当該分散液を加熱した。これにより、TEOSが加水分解し、コーティング済の粉末が分散した分散液を得た。

[0034] 続いて、当該分散液を室温まで冷却した。これにより、冷却された分散液を得た。

[0035] 続いて、コーティング済の粉末から未反応のTEOSを分離する処理を3回繰り返した。当該処理においては、10分間かけて遠心分離処理を行った後に上澄み液を除去し、溶媒を添加した後にシェイカーにより5分間かけて攪拌処理を行った。遠心分離処理においては、回転数を3000rpmとした。溶媒は、水またはエタノールとした。これにより、コーティング済の粉末が溶媒に分散した分散液を得た。

[0036] 続いて、ロータリーエバポレーターを用いて真空脱気を行い溶剤を除去した。これにより、コーティング済の粉末を得た。

[0037] 得たコーティング済の粉末に対しては、アニールを行わなかった。すなわち、得たコーティング済の粉末をそのまま蛍光体粉末とした。

[0038] 3 実施例2

実施例2においては、比較例1と同様に $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末を合成した。実施例2においては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に対してシリカのコーティングを行い、シリカからなる外殻に芯粒子が被覆された構造を各蛍光体粒子が有する蛍光体粉末を得た。

[0039] シリカのコーティングにおいては、実施例1と同様にコーティング済の粉末を得た。得たコーティング済の粉末に対しては、アニールを行った。これにより、蛍光体粉末を得た。アニールは、得たコーティング済の粉末を300℃で熱処理することにより行った。

[0040] 4 実施例3

実施例3においては、比較例1と同様に $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末

を合成した。実施例3においては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に対してアルミナのコーティングを行い、アルミナからなる外殻に芯粒子が被覆された構造を各蛍光体粒子が有する蛍光体粉末を得た。アルミナのコーティングは、TEOSに代えてアルミニウムイソプロポキシドを用いた点を除いては、実施例2のシリカのコーティングと同様に行った。

[0041] 5 実施例4

実施例4においては、比較例1と同様に $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末を合成した。実施例4においては、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に対してシリカジルコニア複合酸化物のコーティングを行い、シリカジルコニア複合酸化物からなる外殻に芯粒子が被覆された構造を各蛍光体粒子が有する蛍光体粉末を得た。シリカジルコニア複合酸化物のコーティングは、TEOSに代えてTEOSおよびテトラ－i－プロポキシジルコニウムの混合物を用いた点を除いては、実施例2のシリカのコーティングと同様に行った。当該混合物は、Si原子とZr原子とのモル比が1：1となるようにTEOSおよびテトラ－i－プロポキシジルコニウムを互いに混合したものである。

[0042] 6 外殻の厚さの推定

以下では、外殻の材質である酸化物を構成するカチオン元素をカチオン元素Mという。

[0043] 6.1 比表面積の測定

比較例1および実施例1－4について、合成した $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末の比表面積を測定した。比表面積は、株式会社マウンテック製の比表面積測定装置マックスゾーブhm1208により測定した。測定においては、吸着剤として窒素を用い、吸着温度は77kとした。測定された比表面積は、 $0.55\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0044] 6.2 比表面積換算径の計算

BaSnO_3 の密度 $\rho = 7.24\text{ g}/\text{cm}^3$ および測定された比表面積 $s = 0.55\text{ m}^2/\text{g}$ から比表面積換算径 $6/\rho s$ を計算した。計算された比表

面積換算径は、 $1.5\ \mu\text{m}$ であった。

[0045] 6. 3 重量濃度の測定

実施例 1 – 4 について、蛍光体粉末に含まれるカチオン元素 Ba, Sn, Zn および M の重量濃度を測定した。重量濃度は、蛍光 X 線ノンスタンダード FP 法により測定した。測定された重量濃度を表 1 に示す。

[0046]

[表1]

	外殻の材質		7-ニール	重量濃度					外殻の厚さの推定値
	酸化物	加イオン元素M		Ba (wt%)	Sn (wt%)	Zn (wt%)	M (wt%)	M/(Ba+Sn+Zn+M) (wt%)	
実施例1	SiO ₂	Si	無し	52.1	47.4	0.15	0.07	0.07	1nm以上
実施例2	SiO ₂	Si	有り	52.1	47.4	0.15	0.07	0.07	1nm以上
実施例3	Al ₂ O ₃	Al	有り	52.0	47.1	0.16	0.07	0.07	1nm以上
実施例4	SiO ₂ -ZrO ₂	Si, Zr	有り	52.4	46.9	0.15	Si:0.04, Zn:0.13	Si:0.04, Zn:0.13	1nm以上

[0047] 6. 4 重量濃度の計算

実施例 1-4 について、測定されたカチオン元素 Ba, Sn, Zr および M の重量濃度から蛍光体粉末に含まれるカチオン元素 Ba, Sn, Zr およ

びMの重量に対する外殻に含まれるカチオンMの重量の比である重量濃度 $M / (Ba + Sn + Zn + M)$ を計算した。計算された重量濃度 $M / (Ba + Sn + Zn + M)$ を表1に示す。

- [0048] 6. 5 重量濃度 $M / (Ba + Sn + Zn + M)$ からの外殻の厚さの推定
 実施例1および2について、シリカの理論密度 2.2 g/cm^3 および一般的なゾルゲル法により合成されたアモルファスシリカの相対密度の範囲 $0.9 - 0.5$ から外殻のかさ密度の範囲を推定した。推定された外殻のかさ密度の範囲は、 $1.98 - 1.10 \text{ g/cm}^3$ であった。また、推定された外殻のかさ密度の範囲 $1.98 - 1.10 \text{ g/cm}^3$ および計算された重量濃度 $0.07 \text{ wt\%}$ から外殻の厚さの範囲を推定した。推定された外殻の厚さの範囲は、 $1.15 - 2.07 \mu\text{m}$ であった。外殻の厚さの推定においては、 $Ba_{0.995}SnZn_{0.005}O_3$ 粉末に含まれる粒子が球状であり、外殻が各粒子の全体を欠陥なく被覆しており、外殻の厚さが均一であると仮定した。
- [0049] 実施例3について、アルミナの理論密度 3.95 g/cm^3 および一般的なゾルゲル法により合成されたアモルファスアルミナの相対密度の範囲 $0.9 - 0.5$ から外殻のかさ密度の範囲を推定した。推定された外殻のかさ密度の範囲は、 $3.56 - 1.98 \text{ g/cm}^3$ であった。また、推定された外殻のかさ密度の範囲 $3.56 - 1.98 \text{ g/cm}^3$ および計算された重量濃度 $0.07 \text{ wt\%}$ から外殻の厚さの範囲を推定した。推定された外殻の厚さの範囲は、 $1.14 - 2.05 \mu\text{m}$ であった。外殻の厚さの推定においては、 $Ba_{0.995}SnZn_{0.005}O_3$ 粉末に含まれる粒子が球状であり、外殻が粒子の全体を欠陥なく被覆しており、外殻の厚さが均一であると仮定した。
- [0050] 実施例4について、シリカジルコニア複合酸化物の理論密度 3.94 g/cm^3 および一般的なゾルゲル法により合成されたアモルファスシリカジルコニア複合酸化物の相対密度の範囲 $0.9 - 0.5$ から外殻のかさ密度の範囲を推定した。推定された外殻のかさ密度の範囲は、 $3.55 - 1.97 \text{ g/cm}^3$ であった。また、推定された外殻のかさ密度の範囲 $3.55 - 1.97 \text{ g/cm}^3$ および計算された重量濃度 $Si : 0.04 \text{ wt\%}$ および $Zr : 0.$

13 wt %から外殻の厚さの範囲を推定した。推定された外殻の厚さの範囲は、 $1.25 - 2.24 \mu\text{m}$ であった。外殻の厚さの推定においては、 $\text{Ba}_{0.995}\text{SnZn}_{0.005}\text{O}_3$ 粉末に含まれる粒子が球状であり、外殻が粒子の全体を欠陥なく被覆しており、外殻の厚さが均一であると仮定した。また、シリカジルコニア複合酸化物に含まれるSi原子とZrのモル比は1 : 1であるとした。Si原子とZrのモル比が1 : 1であることは、表1に示される重量濃度から計算されるモル比 $(0.04 / 28.1) / (0.13 / 91.2)$ が1に近いことにより裏付けられる。

[0051] 6. 6 透過型電子顕微鏡による観察およびEDX装置による分析からの外殻の厚さの推定

実施例2について、蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察するとともに、TEMに取り付けられたエネルギー分散型X線分析(EDX)装置により当該蛍光体粒子中のSiの分布を分析した。TEMには、株式会社日立製作所製の透過型電子顕微鏡H-9000NARを用いた。EDX装置には、株式会社堀場製作所製のEMAX Evolutionを用いた。観察される試料には、前処理としてFIB法(μサンプリング法)による薄片化を施した。

[0052] 図3は、実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子のTEMによる観察の結果を示す写真である。図4は、実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子の表面の付近のTEMによる観察の結果を示す写真である。図5は、実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子の表面の付近のEDXによる分析の結果を示す元素マップである。図5の元素マップの視野は、図4の写真の視野と同じである。図5の元素マップは、Siの分布を示す。

[0053] 図3、図4および図5からは、実施例2の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子は、 $1.16 - 1.74 \mu\text{m}$ の厚さを有する外殻を備えることが推定される。

[0054] TEMによる観察は、局所的な観察に過ぎないが、TEMによる観察およびEDX装置による分析からの外殻の厚さの推定結果は、重量濃度M/(B

a + S n + Z n + M) からの外殻の厚さの推定結果を概ね一致する。また、後述するように、実施例 2 の蛍光体粉末の B a 溶出量は、比較例 1 の蛍光体粉末の B a 溶出量の $1 / 100$ 以下となっている。このため、表 1 に示されるように実施例 2 の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子は 1 nm 以上の厚さを有する外殻を備えると推定され、当該外殻は芯粒子の全体を欠陥なく被覆していると推定される。

[0055] 同様に、実施例 1, 3 および 4 の蛍光体粉末に含まれる蛍光体粒子も、表 1 に示されるように 1 nm 以上の厚さを有する外殻を備えると推定され、当該外殻は芯粒子の全体を欠陥なく被覆していると推定される。

[0056] 7 B a 溶出量の測定

比較例 1 および実施例 1 - 4 について、B a 溶出量を測定した。B a 溶出量は、先述の欧州規格 E N 7 1 にしたがって測定した。その結果を表 2 に示す。

[0057] [表2]

	外殻の材質		アニール	Ba溶出量 (mg/kg)	IQEの 向上率 (%)
	酸化物	添加元素M			
比較例1	—	—	—	330000	—
実施例1	SiO ₂	Si	無し	960	12
実施例2	SiO ₂	Si	有り	820	14
実施例3	Al ₂ O ₃	Al	有り	750	12
実施例4	SiO ₂ -ZrO ₂	Si, Zr	有り	790	8

[0058] 表 2 に示されるように、コーティングが行われなかった比較例 1 においては、B a 溶出量が 330000 mg/kg に達するのに対して、コーティングが行われた実施例 1 - 4 においては、B a 溶出量が 1000 mg/kg 以下に収まっていた。

[0059] また、アニールが行われた実施例 2 の B a 溶出量は、アニールが行われなかった実施例 1 の B a 溶出量よりも少なかった。アニールによる B a 溶出量

の減少は、アニールにより外殻中の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が強固になったことによると考えられる。

[0060] 8 IQEの向上率

比較例1および実施例1-4について、IQEを測定した。IQEは、日本分光株式会社製の分光蛍光光度計FP8600により測定した。測定においては、60mmφ積分球ユニットISF834および16mmφ蛍光セルを用い、励起光の波長範囲を350-380nmとし、蛍光の測定波長範囲を750-1010nmとした。

[0061] また、実施例1-4について、測定したIQEから比較例1のIQEに対するIQEの向上率を計算した。その結果を表2に示す。

[0062] コーティングが行われた実施例1-4においては、コーティングが行われなかった比較例1と比較して、IQEが8-14%向上した。

[0063] この発明は詳細に説明されたが、上記した説明は、すべての局面において、例示であって、この発明がそれに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

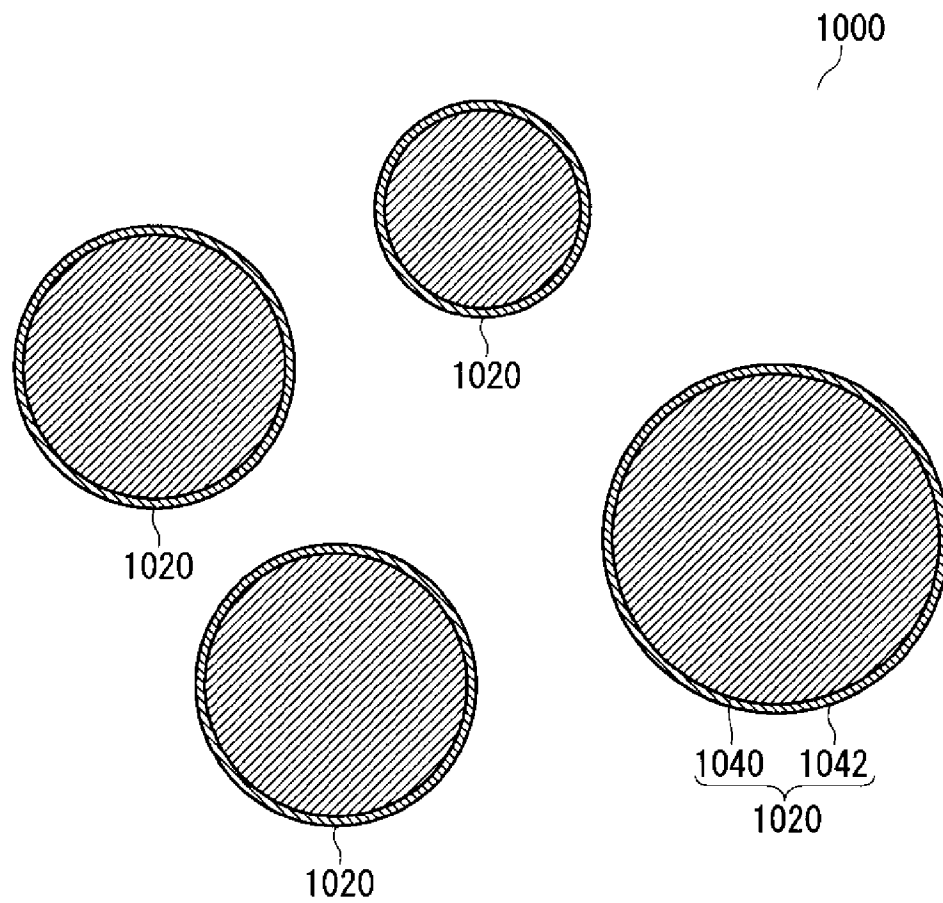
符号の説明

- [0064] 1000 蛍光体粉末
1020 蛍光体粒子
1040 芯粒子
1042 外殻

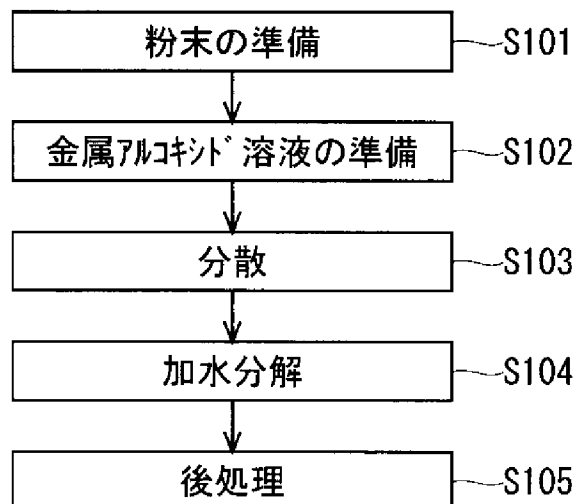
請求の範囲

- [請求項1] 複数の蛍光体粒子を含む蛍光体粉末であって、
前記複数の蛍光体粒子の各々が、
一般式 ABO_3 で表され A が主に Ba からなり B が主に Sn からなる組成を有するペロブスカイト型酸化物からなり、紫外線の励起光が照射された場合に赤外線蛍光を発する芯粒子と、
無機化合物からなり前記芯粒子を被覆する外殻と、
を備える蛍光体粉末。
- [請求項2] 前記無機化合物は、耐酸性および紫外線透過性を有する請求項1の蛍光体粉末。
- [請求項3] 前記無機化合物は、シリカ、アルミナまたはシリカジルコニア複合酸化物である請求項1または2の蛍光体粉末。
- [請求項4] 前記ペロブスカイト型酸化物は、一般式 $Ba_{1-x}SnZn_xO_3$ で表され x が $0 \leq x \leq 0.2$ を満たす組成を有する請求項1から3までのいずれかの蛍光体粉末。
- [請求項5] 前記外殻は、1 nm以上の膜厚を有する請求項1から4までのいずれかの蛍光体粉末。
- [請求項6] 複数の粒子を含み前記複数の粒子の各々が一般式 ABO_3 で表され A が主に Ba からなり B が主に Sn からなる組成を有するペロブスカイト型酸化物である粉末を準備する工程と、
金属アルコキシドを含む金属アルコキシド溶液を準備する工程と、
前記粉末を前記金属アルコキシド溶液に分散させる工程と、
前記粉末が前記金属アルコキシド溶液に分散させられたまま前記金属アルコキシドを加水分解し無機化合物を生成し、前記無機化合物により前記複数の粒子の各々を被覆する工程と、
を備える請求項1から5までのいずれかの蛍光体粉末を生産する方法。

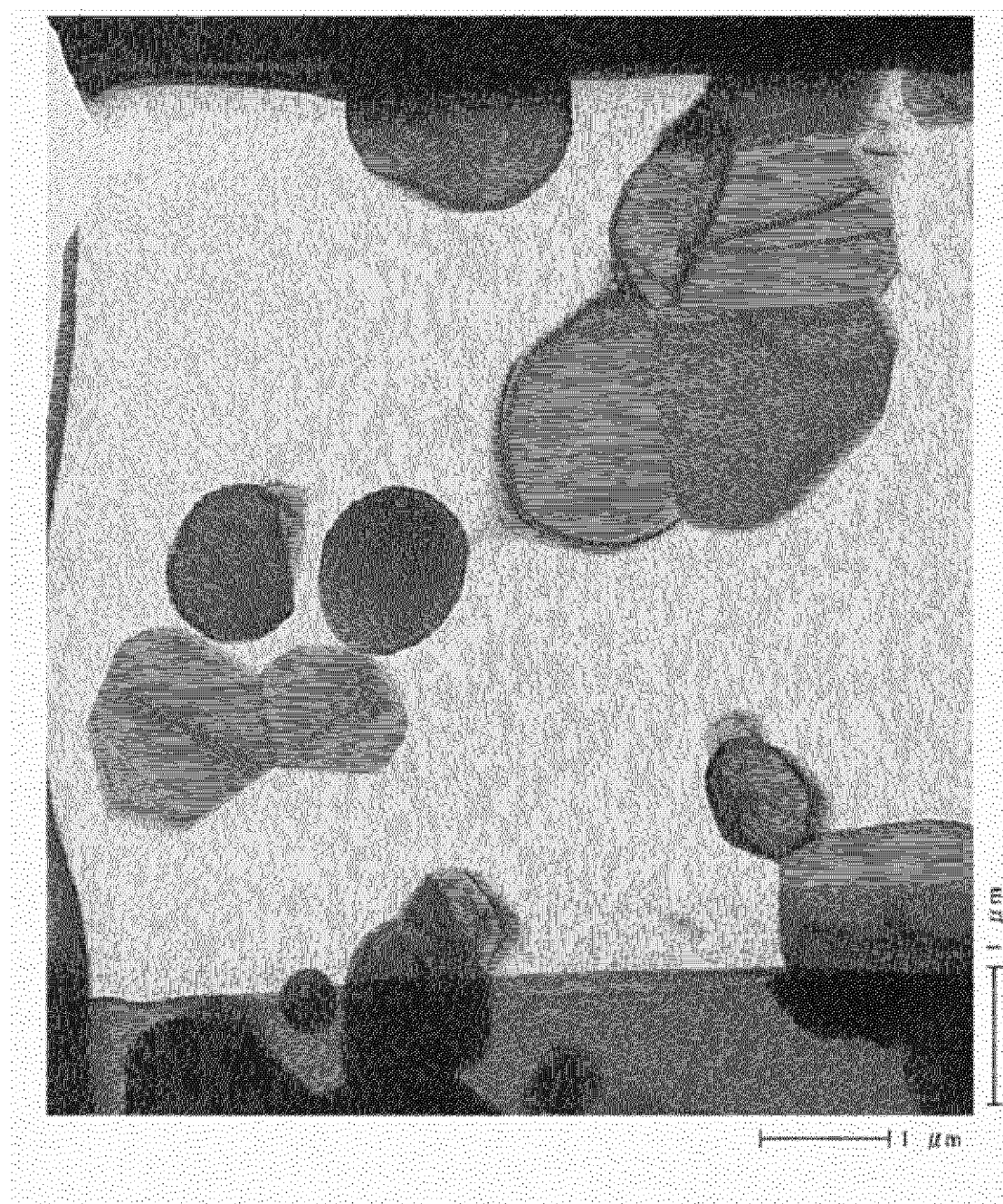
[図1]



[図2]



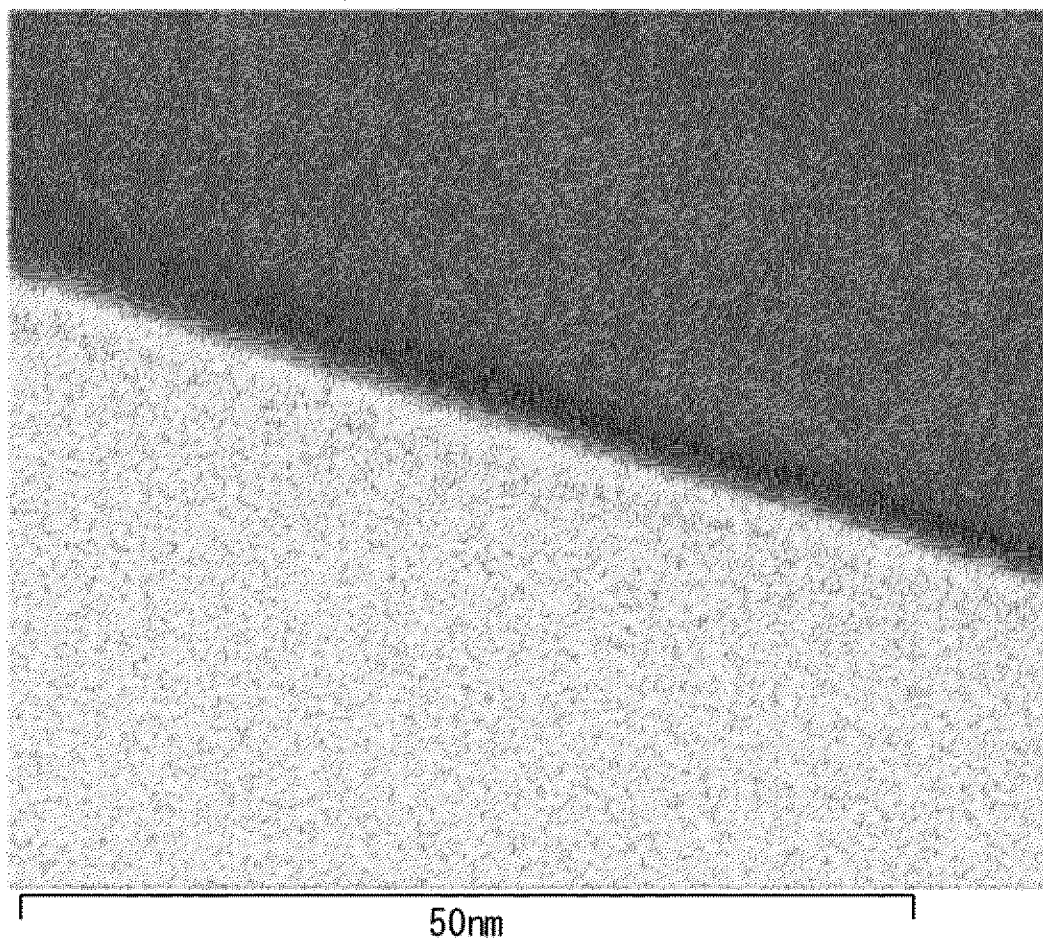
[図3]



試料名 : 190 SC4	
装置 : H-9000NAR	倍率 : 25,000倍
MST-16-113467 IDNo. 8023c	加速電圧 : 300kV

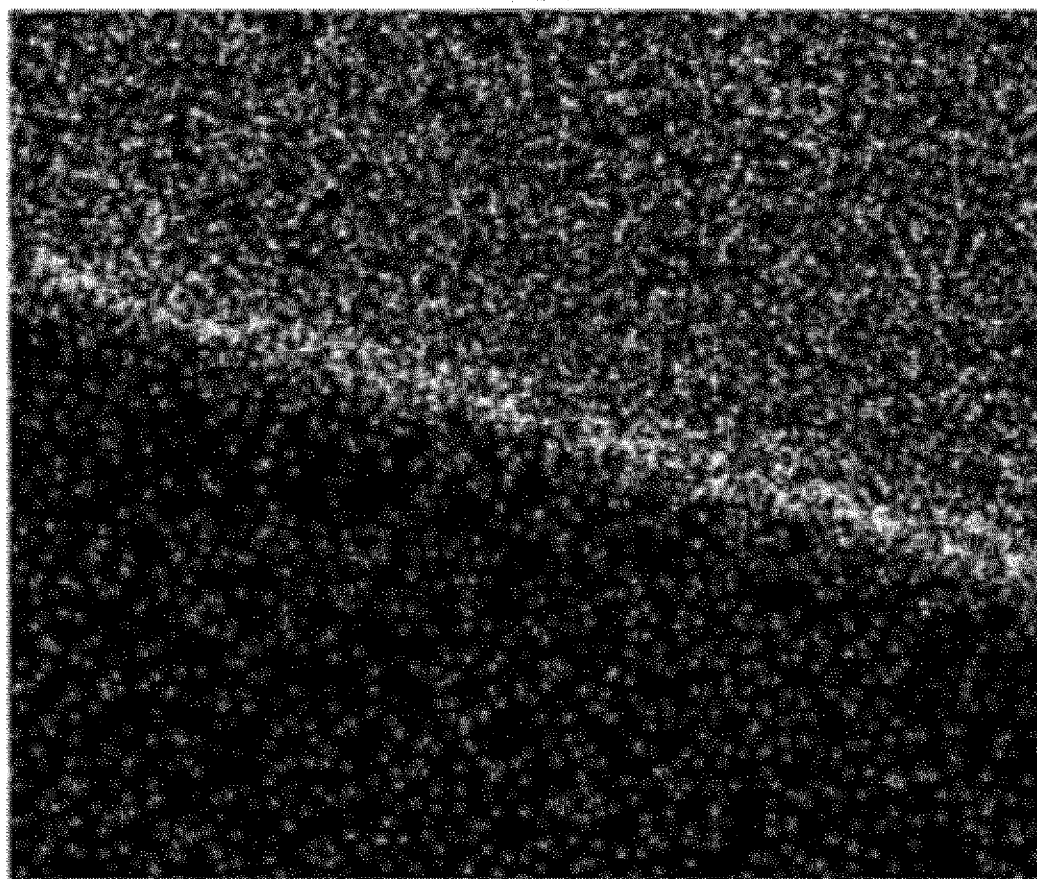
[図4]

Bright-field-STEM



[図5]

Si Kシリース*



50nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(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)

C09K11/08, C09K11/66

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017/022344 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 09 February 2017 (09.02.2017), claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2012-251082 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-146102 A (Kyushu Institute of Technology), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; examples (Family: none)	1-6

☒ 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
16 March 2017 (16.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

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/JP2017/008716

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	P 2008-111080 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 May 2008 (15.05.2008), claims; paragraphs [0006], [0012] to [0020], [0029], [0090] to [0091]; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 10-060428 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims; examples (particularly, example 4) (Family: none)	1-5
Y	JP 2013-212998 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraphs [0013] to [0015], [0044], [0047]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(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 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08, C09K11/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017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)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
Y	WO 2017/022344 A1 (日本碍子株式会社) 2017.02.09, 請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2012-251082 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.12.20, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2007-146102 A (国立大学法人九州工業大学) 2007.06.14, 特許請求の範囲, 実施例等 (ファミリーなし)	1-6

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

16.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

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)

井上 恵理

4 V

4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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
Y	P 2008-111080 A (三菱化学株式会社) 2008.05.15, 特許請求の範囲, 段落[0006], [0012]－[0020], [0029], [0090]－[0091], 実施例等 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 10-060428 A (富士写真フイルム株式会社) 1998.03.03, 特許請求の範囲, 実施例 (特に、実施例 4) 等 (ファミ リーなし)	1-5
Y	JP 2013-212998 A (住友化学株式会社) 2013.10.17, 特許請求の範囲, 段落[0013]－[0015], [0044], [0047], 実施例等 (ファミリーなし)	1-5