

(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10月6日(06.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/209178 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/001816
- (22) 国際出願日: 2022年1月19日(19.01.2022)
- (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 2021-059685 2021年3月31日(31.03.2021) 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: 近藤 良祐 (**KONDO Ryouusuke**); 〒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). 酒井 謙嘉 (**SAKAI Noriyoshi**); 〒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). 三谷 駿介 (**MITANI Shunsuke**); 〒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: 長谷川 芳樹, 外 (**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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, 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))

(54) **Title:** EUROPIUM-ACTIVATED β -TYPE SIALON FLUORESCENT BODY, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、及び発光装置

(57) **Abstract:** One aspect of the present disclosure provides a europium-activated β -type sialon fluorescent body containing boron, wherein the boron is contained in an amount of 60-500 ppm.

(57) 要約: 本開示の一側面は、ホウ素を含有し、上記ホウ素の含有量が60~500ppmである、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を提供する。

WO 2022/209178 A1

明 細 書

発明の名称：

ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、及び発光装置

技術分野

[0001] 本開示は、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、及び発光装置に関する。

背景技術

[0002] 酸窒化物蛍光体は、温度上昇に伴う輝度の低下が小さく、耐久性に優れた蛍光体として知られている。酸窒化物蛍光体の中でも、ユウロピウムを賦活した β 型サイアロンは、紫外光、又は可視光線等によって励起することが可能である緑色蛍光体として知られている。

[0003] β 型サイアロン蛍光体は、例えば、窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、及び酸化ユウロピウム粉末を含む原料混合物を窒素雰囲気下で加熱することで得られる。 β 型サイアロン蛍光体の実用化検討の中で、輝度を向上させる検討もなされている。

[0004] 例えば、特許文献1には、アルミニウム化合物と第一のユウロピウム化合物と窒化ケイ素とを含む混合物を熱処理して第一の熱処理物を得る第一熱処理工程と、第一の熱処理物と第二のユウロピウム化合物とを希ガス雰囲気中で熱処理して第二の熱処理物を得る第二熱処理工程と、を含む β サイアロン蛍光体の製造方法が記載されている。また特許文献2には、 β 型サイアロン蛍光体の原料混合物を窒素雰囲気下で $1820^{\circ}\text{C}\sim 2200^{\circ}\text{C}$ の温度で焼成して焼成物を得る焼成工程と、上記焼成物を還元性雰囲気下で 1100°C 以上の温度でアニールするアニール工程を備える β 型サイアロン蛍光体の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-002278号公報

特許文献2：国際公開第2010／143590号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 蛍光体の光学性能は、主に照射光に対する吸収、及び量子効率等に基づいて評価されるが、これらは主に粉体での評価である。一方で、発光装置等において使用される蛍光体は、透明封止樹脂等に分散された状態であり、蛍光体の置かれている環境や密度が異なる。そのため、粉体を対象として行われる蛍光体の評価から期待される効果が、硬化樹脂中に蛍光体を分散された場合には十分に発揮されないなど、両評価が一致しない場合もあり得る。
- [0007] 本開示は、粉体評価における外部量子効率と、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態での発光特性と、に優れるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体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

- [0008] 本開示の一側面は、ホウ素を含有し、上記ホウ素の含有量が60～500ppmである、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を提供する。
- [0009] 上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、ホウ素を所定の含有量で含むことによって、粉体として優れた外部量子効率を発揮し、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態で優れた発光特性を発揮し得る。
- [0010] 上記ホウ素の含有量が100～350ppmであってよい。
- [0011] 上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、波長600nmの光に対する吸収率が6.0%以下であってよい。上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は緑色蛍光体であり、525nm程度の緑色蛍光よりも長波長側の吸収が抑制されていることによって外部量子効率をより向上させることができる。
- [0012] 本開示の一側面は、一次光を発する発光素子と、上記一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換体と、を備える発光装置であって、上記波長変換体が、上述のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を含む、発光装置を提供する。

[0013] 上記発光装置は、波長変換体として上述のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を含むことから、発光効率に優れる。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、粉体評価における外部量子効率と、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態での発光特性と、に優れるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、シート評価を行う際の測定方法について説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、以下の実施形態は、本開示を説明するための例示であり、本開示を以下の内容に限定する趣旨ではない。

[0017] 本明細書において例示する材料は特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。組成物中の各成分の含有量は、組成物中の各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0018] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の一実施形態は、ホウ素を含有する。上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、 β 型サイアロンを主結晶として含んでよく、 β 型サイアロンからなくてもよい。ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、本開示の趣旨を損なわない範囲で異相を含み得る。ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ の組成式で表される組成を有してもよい。上記組成式中、 z は、0、 $0 < z \leq 4$ 、2であってよく、又は0、 $0 < z \leq 0.5$ であってよい。ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の組成は、当該蛍光体を製造する際の原料組成物の成分及び組成比を変更することで、調整することができる。

[0019] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の組成において、窒素原子(N)及び酸素原子(O)の含有量は酸素窒素分析装置によって定量することがで

き、ユウロピウム（E u）、ケイ素（S i）、アルミニウム（A l）、及びホウ素（B）の含有量は I C P 発光分光分析装置を用いて元素の定量分析を行うことができる。

[0020] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体における上記ホウ素の含有量が 60～500 p p m となっている。本開示に係るユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は粉体評価における外部量子効率と、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態での発光特性と、の双方に優れたものとなっている。このような効果が得られる理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推定する。すなわち、本開示に係るユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体においては、当該蛍光体の製造において生じる蛍光体中の欠陥となる空孔が所定量で含有されるホウ素のイオンで補填されることによって欠陥が低減され、外部量子効率に優れたものとなっており、シート評価においても光の変換に関与しない吸収によるエネルギー損失が低減されることによって、優れた発光特性が得られると推定される。

[0021] 上記ホウ素の含有量の下限值は、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の全量を基準として、例えば、80 p p m 以上、90 p p m 以上、又は 100 p p m 以上であってよい。ホウ素の含有量の下限值が上記範囲内であることで、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の外部量子効率と当該蛍光体を硬化樹脂中に分散させた際の発光強度をより高い水準で両立できる。上記ホウ素の含有量の上限值は、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の全量を基準として、例えば、450 p p m 以下、400 p p m 以下、又は 350 p p m 以下であってよい。ホウ素の含有量の上限值が上記範囲内であることで、過剰に添加されたホウ素由来の異相の発生を抑制し、非発光成分の生成を抑制できるため、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の発光特性の低下を抑制することができる。上記ホウ素の含有量は上述の範囲内で調整してよく、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の全量を基準として、例えば、100～350 p p m であってよい。なお、 β 型サイアロン蛍光体の製造の際に窒化ホウ素製の容器を使用する場合があるが、別途ホウ素源を加えな

い場合、得られる蛍光体中のホウ素の含有量は60ppm未満であり、一般的には50ppm前後となることが多い。

[0022] ユロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の体積基準の累積粒度分布における50%累積径(D50)は、蛍光体の用途等に応じて調整してよい。ユロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の体積基準の累積粒度分布における50%累積径(D50)は、例えば、0.1~50 μ m、3~40 μ m、又は6~30 μ mであってよい。D50は、例えば、蛍光体製造の際の加熱温度及び加熱時間等の条件を調整すること、並びに分級等によって制御できる。

[0023] 本明細書におけるD50は、レーザ回折・散乱法によって測定される体積基準の粒子径の分布曲線において、小粒径からの積算値が全体の50%に達した時の粒子径をいう。蛍光体の粒子径に関する分布曲線は、JIS R 1629:1997「ファインセラミックス原料のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法」に記載のレーザ回折・散乱法による粒子径分布測定方法に準拠して行う。測定には粒子径分布測定装置を用いることができる。具体的には、まず、測定対象となる蛍光体0.1gをイオン交換水100mLに投入し、ヘキサメタリン酸Naを少量添加し、超音波ホモジナイザーを用いて3分間、分散処理を行ったものを測定サンプルとし、粒子径分布測定装置を用いて粒度を測定して、得られた粒度分布からD50を決定する。D50は、メディアン径とも呼ばれ、対象となる粒子の平均粒径を意味する。なお、粒子径分布測定装置としては、例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製の「Microtrac MT3300EX II」(製品名)を使用できる。超音波ホモジナイザーとしては、例えば、株式会社日本精機製作所製の「Ultrasonic Homogenizer US-150E」(製品名、チップサイズ: ϕ 20、Amplitude:100%、発振周波数:19.5KHz、振幅:約31 μ m)を使用できる。

[0024] ユロピウム賦活 β 型サイアロンは所定量のホウ素を含有することによって、600nmの波長の光に対する吸収率が抑制されている。600nmの波長の光に対する上記蛍光体中のユロピウムの吸収は小さく、上記蛍光体

から生じる蛍光の影響も少ない波長である。このため、600 nmの波長の光に対する吸収率が高い場合、欠陥や非発光成分である異相による吸収であると考えられる。本開示に係るユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体では、例えば、波長600 nmの光に対する吸収率を6.0%以下とすることができる。当該ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、波長600 nmの光に対する吸収が抑制されており、欠陥や非発光成分である異相の影響が少ないため、外部量子効率により優れたものとなり得る。

[0025] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の外部量子効率は、例えば、63%以上、又は64%以上とすることができる。本明細書における光の吸収率、及び量子効率は、特に断りのある場合を除き、波長が455 nmの青色光を用いて蛍光体を励起した場合に得られる量子効率を意味する。外部量子効率は、具体的には本明細書の実施例に記載の方法で測定して求める。

[0026] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は粉体評価における外部量子効率に優れるばかりでなく、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態での発光特性にも優れる。より具体的には、上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体と硬化樹脂とを含むシートに対して、波長455 nmの光をシートに照射した場合に、従来のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体に比べて大きな光束（単位：lm）を生じ得る。したがって、本開示に係るユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を用いた場合には、従来の蛍光体を用いるよりも明るい発光素子を調製することができ、実用上有益である。

[0027] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、単独で用いてもよく、その他の蛍光体と組み合わせて用いることもできる。ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は内部量子効率に優れることから、例えば、LED等の発光装置に好適に使用できる。蛍光体を硬化樹脂中に分散させて使用してもよい。硬化樹脂は、特に制限されず、例えば、発光装置等の封止樹脂として使用される樹脂等を用いることができる。

[0028] 発光装置の一実施形態は、一次光を発する発光素子と、上記一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換

体と、を備える発光装置である。上記波長変換体が、上述のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を含む。一次光を発する発光素子は、例えば、InGaN青色LED等であってよい。上記発光素子及び波長変換体は、封止樹脂等に分散されていてもよい。封止樹脂としては、それ自体が無色であるものが望ましく、可視光波長に対する透過性に優れるものを用いることができる。封止樹脂は一般には、透明であると認識されるものを用いることができる。上述のような樹脂としては、例えば、シリコン樹脂又はアクリル樹脂等であってよい。

[0029] 本開示に係るユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体は、例えば、以下のような方法によって製造することができる。ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の製造方法の一例としては、一以上の加熱処理によって、ケイ素源、アルミニウム源、及びユウロピウム源を含有し、それらのうちの少なくとも1種を窒化物として含む原料組成物から β 型サイアロンを含む焼成体を得る工程（以下、焼成工程ともいう）と、希ガス、還元性ガス、及び不活性ガスからなる群より選択される少なくとも一種を含む雰囲気下で、一以上のアニール処理によって、上記焼成体と、ホウ素を構成元素として有する化合物と、を含む混合物からアニール処理体を得る工程（以下、アニール工程ともいう）と、を有する方法であってよい。以下、この例について説明する。

[0030] 原料組成物は、ユウロピウム賦活 β 型サイアロンの構成元素となる元素を有する化合物を含み、少なくとも、ケイ素源、アルミニウム源、及びユウロピウム源を含有する。原料組成物において、ケイ素源、アルミニウム源、及びユウロピウム源の少なくとも一種は窒化物である。当該窒化物は、ユウロピウム賦活 β 型サイアロンの構成元素となる窒素を有することから窒素源でもある。ケイ素源とは、ケイ素を構成元素とする化合物又は単体を意味し、アルミニウム源とは、アルミニウムを構成元素とする化合物又は単体を意味し、ユウロピウム源とは、ユウロピウムを構成元素とする化合物又は単体を意味する。

[0031] 本明細書では、ケイ素を構成元素とする化合物をケイ素化合物ともいい、

アルミニウムを構成元素とする化合物をアルミニウム化合物ともいい、ユウロピウムを構成元素とする化合物をユウロピウム化合物ともいう。ケイ素化合物、アルミニウム化合物及びユウロピウム化合物はそれぞれ、窒化物、酸化物、酸窒化物、及び水酸化物のいずれかであってよい。また、原料組成物は、 β 型サイアロン又はユウロピウム賦活 β 型サイアロンを更に含有してもよい。ここで、 β 型サイアロン又はユウロピウム賦活 β 型サイアロンは、骨材又は核となる材料である。

[0032] ケイ素化合物は、例えば、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、及び酸化ケイ素 (SiO_2) 等が挙げられる。窒化ケイ素としては、 α 分率の高いものを用いることが好ましい。窒化ケイ素の α 分率は、例えば、80質量%以上、90質量%以上、又は95質量%以上であってよい。窒化ケイ素の α 分率が上記範囲内であると、一次粒子成長を促進することができる。窒化ケイ素としては、酸素含有量の小さなものを用いることが好ましい。窒化ケイ素の酸素含有量は、例えば、3.0質量%以下、又は1.3質量%以下であってよい。窒化ケイ素の酸素含有量が上記範囲内であると、 β 型サイアロンの結晶における欠陥の発生を抑制できる。

[0033] アルミニウム化合物は、例えば、窒化アルミニウム (AlN)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、及び水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等が挙げられる。

[0034] ユウロピウム化合物は、例えば、ユウロピウムの酸化物（酸化ユウロピウム）、ユウロピウムの窒化物（窒化ユウロピウム）、及びユウロピウムのハロゲン化物等が挙げられる。ユウロピウムのハロゲン化物は、例えば、フッ化ユウロピウム、塩化ユウロピウム、臭化ユウロピウム、及びヨウ化ユウロピウム等が挙げられる。ユウロピウムの化合物は、好ましくは酸化ユウロピウムを含む。ユウロピウムの化合物におけるユウロピウムの価数は、2価又は3価であってよく、好ましくは2価である。

[0035] 原料混合物は、各化合物を秤量し、混合することによって調製できる。混合には、乾式混合法又は湿式混合法を用いてもよい。乾式混合法は、例えば

、V型混合機等を用いて各成分を混合する方法であってよい。湿式混合方法は、例えば、水等の溶媒又は分散媒を加えて溶液又はスラリーを調製し各成分を混合して、その後、溶媒又は分散媒を除去する方法であってよい。

[0036] 焼成工程における加熱温度は、例えば、1800～2500℃、1800～2400℃、1850～2100℃、1900～2100℃、1900～2050℃、又は1920～2050℃であってよい。焼成工程における加熱温度を1800℃以上とすることによって、 β 型サイアロンの粒子成長を促進するとともに、ユウロピウムの固溶量をより十分なものとすることができる。焼成工程における加熱温度を2500℃以下とすることによって、 β 型サイアロンの結晶が分解されることを十分に抑制することができる。

[0037] 焼成工程における加熱時間は、 β 型サイアロンの一次粒子成長を促進する観点では長い方がよいが、加熱時間が長過ぎると結晶欠陥が増加し得るため、例えば、1～30時間、3～25時間、又は5～20時間であってよい。

[0038] 焼成工程における原料混合物の加熱は、例えば、窒素雰囲気下で行ってもよい。窒素分圧が高い条件で加熱することによって高温時の窒化ケイ素の分解が抑制できる。また高温で処理することで粒子成長が促進できる。焼成工程における原料混合物の加熱は、例えば、加圧下で行ってもよい。この際の圧力は、例えば、0.01～200MPaG、0.02～200MPaG、0.1～200MPaG、0.1～100MPaG、0.1～50MPaG、0.1～15MPaG、又は0.1～5MPaGであってよい。

[0039] 焼成工程における加熱処理の回数は、1回であってもよいが、例えば、2回以上であってよく、2～5回、又は2～4回であってよい。複数回の加熱処理を行うことによって、より発光強度に優れるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を得ることができる。

[0040] 焼成工程では一以上の加熱処理を行うが、複数回の加熱処理を行う場合、順次、第一加熱処理、第二加熱処理等といい、各加熱処理を行う工程を、順次、第一焼成工程、第二焼成工程等といってよい。例えば、上述の製造方法が、焼成工程において2回の加熱処理を行う場合、当該焼成工程は、窒化物

を含む原料組成物を第一加熱処理して第一の加熱処理体を得る工程と、上記第一の加熱処理体を第二加熱処理して第二の加熱処理体を得る第二焼成工程とを含むともいう。そして、この場合、第二の加熱処理体が、 β 型サイアロンを含む焼成体に該当する。複数回の加熱処理を行う前に、ケイ素源、アルミニウム源、及びユウロピウム源を更に混合して、加熱処理を行ってもよい。

[0041] 焼成工程が2以上の加熱処理を行う場合、第一焼成工程の加熱温度、加熱時間、加熱の際の雰囲気、及び加熱の際の圧力は上述の加熱工程における加熱温度、加熱時間、加熱の際の雰囲気、及び加熱の際の圧力をそれぞれ適用できる。そして、第二焼成工程以降の加熱温度、加熱時間、加熱の際の雰囲気、及び加熱の際の圧力は、第一焼成工程と同じであってよく、異なってもよい。ただし、第二焼成工程以降における加熱温度、加熱時間、加熱の際の雰囲気、及び加熱の際の圧力が第一焼成工程と異なる場合であっても、上述の加熱工程に関して示した条件の範囲内であるものとする。

[0042] 焼成工程において得られる焼成体は、 β 型サイアロンの結晶を有し、その一部に発光中心となる元素が固溶した固溶体であり、それ自体が蛍光を発し得るものである。焼成工程によって得られる焼成体は、塊状となる場合があり、アニール工程に先んじて、解砕等によって粒度を調整してもよい。

[0043] 次にアニール工程を行う。本例の製造方法におけるアニール工程とは、上述の焼成工程で得られた焼成体と、ホウ素を構成元素として有する化合物と、を含む混合物をアニール処理する工程を意味する。アニール工程において、一以上の加熱処理によって混合物からアニール処理体を得られる。

[0044] ホウ素を構成元素として有する化合物は、例えば、酸化物、窒化物、及びオキソ酸等であってよいが、好ましくはオキソ酸である。ホウ素を構成元素として有する化合物は、例えば、酸化ホウ素 (B_2O_3)、窒化ホウ素 (BN)、及びホウ酸 (H_3BO_3) であってよい。

[0045] ホウ素を構成元素として有する化合物の配合量は、上記混合物の全量に対して、例えば、0.05～0.70質量%、0.07～0.65質量%、又

は0.08～0.60質量%であってよい。上記配合量を0.05質量%以上とすることで、ホウ素を蛍光体により容易に導入することができ、得られるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の外部量子効率をより向上させることができる。上記配合量を0.70質量%以下とすることで、得られるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の発光特性の低下を抑制できる。ホウ素を構成元素として有する化合物の種類によって、ホウ素の組成比が異なるため、好ましい配合量は上述の範囲内で調整することができる。

[0046] アニール工程は、希ガス、還元性ガス、及び不活性ガスからなる群より選択される少なくとも一種を含む雰囲気下でアニール処理を行う。アニール処理を希ガス、還元性ガス又は不活性ガスを含む雰囲気下で行うことによって、固溶体中のユウロピウムにおける2価のユウロピウムの割合を高めることができる。

[0047] 上記希ガスは、例えば、アルゴン、及びヘリウム等を含有してよく、アルゴン含有してよく、アルゴンからなってもよい。上記還元性ガスは、例えば、アンモニア、炭化水素、一酸化炭素、及び水素等を含有してよく、水素含有してよく、水素からなってもよい。不活性ガスは、例えば、窒素等を含有してよく、窒素からなってもよい。アニール工程の雰囲気は、上記希ガス、上記還元性ガス、及び不活性ガスの2種以上の混合ガスであってもよい。アニール工程の雰囲気を上記混合ガスとする場合、上記還元性ガスの含有量は、混合ガスの全体積を基準として、例えば、1～50体積%、又は4～20体積%であってよい。上記不活性ガスの含有量は、混合ガスの全体積を基準として、例えば、1～50体積%、又は4～20体積%であってよい。上述の還元性ガス、不活性ガス及び混合ガスの体積は、標準状態における体積に基づく値である。

[0048] アニール処理の際の圧力は、焼成工程における圧力と同じであってもよいが、好ましくは焼成工程における圧力条件よりも低く、より好ましくは大気圧である。

[0049] アニール処理の温度は、焼成工程における加熱温度よりも低く設定する必

要がある。アニール処理の温度の上限値は、例えば、 1700°C 以下、又は 1680°C 以下であってよい。アニール処理の温度の上限値を上記範囲内とすることで、焼成体中で更なる粒子成長が進行し固溶体間で凝集、二次粒子の形成などが生じ粒子が粗大化することを抑制できる。アニール処理の温度の下限値は、例えば、 1000°C 以上、 1100°C 以上、 1200°C 以上、 1300°C 以上、又は 1400°C 以上であってよい。アニール処理の温度の下限値を上記範囲内とすることで、アニール処理体に含まれる β 型サイアロンの結晶欠陥密度を減少させ、量子効率をより向上させることができる。アニール処理の温度は上述の範囲内で調整することができ、例えば、 $1000\sim 1700^{\circ}\text{C}$ 、又は $1100\sim 1680^{\circ}\text{C}$ であってよい。

[0050] アニール処理における加熱時間は、アニール処理体に含まれる蛍光体における結晶欠陥をより減少させる観点から、例えば、 $1\sim 30$ 時間、 $2\sim 25$ 時間、又は $3\sim 20$ 時間であってよい。

[0051] アニール工程では一以上のアニール処理を行うが、複数回のアニール処理を行う場合、順次、第一アニール処理、第二アニール処理等といい、各アニール処理を行う工程を、順次、第一アニール工程、第二アニール工程等といふ。例えば、上述の製造方法が、アニール工程において2回のアニール処理を行う場合、当該アニール工程は、焼成体を第一アニール処理して第一のアニール処理体を得る工程と、上記第一のアニール処理体を第二アニール処理して第二のアニール処理体を得る第二アニール工程とを含むともいう。そして、この場合、第二のアニール処理体が、上述のアニール処理体に該当する。

[0052] アニール工程が2以上のアニール処理を行う場合、第一アニール工程のアニール処理の温度、加熱時間、及び加熱の際の圧力は上述のアニール工程におけるアニール処理の温度、加熱時間、及び加熱の際の圧力をそれぞれ適用できる。そして、第二アニール工程以降のアニール処理の温度、加熱時間、及び加熱の際の圧力は、第一アニール工程と同じであってよく、異なってもよい。ただし、第二アニール工程以降におけるアニール処理の温度、加熱時

間、及び加熱の際の圧力が第一アニール工程と異なる場合であっても、上述のアニール工程に関して示した条件の範囲内であるものとする。

[0053] アニール工程におけるアニール処理の回数は、1回であってもよいが、例えば、2回以上であってもよく、2～5回、又は2～4回であってもよい。複数回のアニール処理を行うことによって、アニール処理体に含まれる β 型サイアロンの結晶欠陥密度を減少させ、より量子効率に優れるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を得ることができる。

[0054] アニール工程においてアニール処理を複数回行う場合、上述のホウ素を構成元素として有する化合物は、第一アニール工程において一括して配合してもよく、また複数回のアニール工程に分割して配合してもよいが、好ましくは第一アニール工程において一括して配合する。なお、これらの化合物等を分割して配合する場合、ホウ素を構成元素として有する化合物の合計の配合量に関する説明は、複数のアニール工程において配合するホウ素を構成元素として有する化合物の総量として読み替えて適用するものとする。

[0055] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の製造方法は、焼成工程及びアニール工程に加えて、その他の工程を有していてもよい。その他の工程としては、例えば、アニール工程において得られるアニール処理体を酸及びアルカリの少なくともいずれか一方で処理する工程、アニール処理体若しくは酸処理等を経たアニール処理体の粒度を調整する分級工程等を有してもよい。アニール処理体を酸で処理する工程を酸処理工程といい、アニール処理体をアルカリで処理する工程をアルカリ処理工程という。

[0056] 酸処理工程又はアルカリ処理工程によって、例えば、アニール処理体に含まれる蛍光体における結晶欠陥密度の更なる減少、 β 型サイアロンの熱分解等によって生成した固溶体表面に存在するケイ素の除去、及び第一焼成体の調製時に副生した窒化アルミニウム（AlN）の疑似多形であるAlNポリタイポイド等の除去ができる。酸は、例えば、フッ化水素酸及び硝酸等を含んでよい。酸はフッ化水素酸及び硝酸の混酸であってもよい。アルカリは、例えば、水酸化ナトリウム等を含んでよい。

[0057] 分級工程は、例えば、湿式分級法及び乾式分級法のいずれで行ってもよい。湿式分級としては、例えば、アニール処理体をイオン交換水及び分散剤（例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム等）を含む混合溶媒、又はイオン交換水及びアンモニア水を含む混合溶媒中に加えて攪拌した後に静置することで粒子径が小さい粒子を除去する水簸分級法等を挙げることができる。

[0058] 以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明する。ただし、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0060] （比較例１）

〔ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の調製〕

容器に、窒化ケイ素（ Si_3N_4 、 α 分率：９５質量％、酸素含有量：１．３質量％）が９６．０質量％、窒化アルミニウム（ AlN ）が２．８質量％、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）が０．５質量％、及び酸化ユウロピウム（ Eu_2O_3 ）が０．７質量％となるように各原材料を測り取り、Ｖ型混合機（筒井理化学機械株式会社製）によって混合し、混合物を得た。得られた混合物を目開き $250\mu\text{m}$ の篩を全通させ凝集物を取り除くことで、原料組成物を得た。篩を通らない凝集物は粉碎し、篩を通るように粒径を調整した。

[0061] 蓋付き円筒型窒化ホウ素容器（デンカ株式会社製、窒化ホウ素（商品名：デンカ ボロンナイトライド N-1）を主成分とする成型品、内径：１０ｃｍ、高さ：１０ｃｍ）に、上述のとおり調製した原料組成物を２００ｇ測り取った。その後、この容器を、カーボンヒーターを備える電気炉中に配置し、窒素ガス雰囲気下（圧力：０．９０ＭＰａＧ）で 2020°C まで昇温し、 2020°C の加熱温度で、８時間加熱を行った（焼成工程）。加熱後、上記容器内で、緩く凝集した塊状となった試料を乳鉢に採り解砕した。解砕後、目開きが $250\mu\text{m}$ の篩に通して粉末状の第一焼成体を得た。

[0062] 次に、上記第一焼成体を円筒型窒化ホウ素容器に充填して、この容器を、カーボンヒーターを備える電気炉内に配置した。アルゴンガス雰囲気下（圧力：0.025 MPa G）で1450℃まで昇温し、1450℃の加熱温度で、3時間加熱を行った（アニール工程）。加熱後、上記容器内で粒子が緩く凝集した塊状物を乳鉢で解砕し、250 μmの篩に通すことによって粉体を得た。

[0063] 次に、得られた粉体を、フッ化水素酸（濃度：50質量%）及び硝酸（濃度：70質量%）の混酸（フッ化水素酸と硝酸とを体積比で1：1となるように混合したもの）に添加し、75℃の温度下で攪拌させながら30分間酸処理を行った。酸処理後、攪拌を終了し粉体を沈殿させて、上澄み及び酸処理で精製した微粉を除去した。その後、蒸留水を更に加え再度攪拌した。攪拌を終了し粉体を沈殿させ上澄み及び微粉を除去した。かかる操作を水溶液のpHが8以下で、上澄み液が透明になるまで繰り返し、得られた沈殿物をろ過、乾燥することで、ユウロピウム賦活β型サイアロン蛍光体を得た。

[0064] （実施例1）

アニール工程において、第一焼成体とホウ酸（ H_3BO_3 ）の合計量100質量%に対してホウ酸の配合量が0.1質量%となるように、ホウ酸を配合して、混合物を調製したうえで、これを水素ガス雰囲気下で加熱したこと以外は、比較例1と同様にして、ユウロピウム賦活β型サイアロン蛍光体を得た。

[0065] （実施例2）

ホウ酸の配合量を0.5質量%に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ユウロピウム賦活β型サイアロン蛍光体を得た。

[0066] （比較例2）

ホウ酸の配合量を1.0質量%に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、ユウロピウム賦活β型サイアロン蛍光体を得た。

[0067] （比較例3）

β型サイアロン蛍光体の標準試料（株式会社サイアロン製、NIMS S

t a n d a r d G r e e n l o t N o . N S G 1 3 0 1) を比較例 3 の蛍光体とした。

[0068] <ホウ素の含有量の測定>

実施例 1 ～ 2、及び比較例 1 ～ 2 で調製した各ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、並びに比較例 3 の蛍光体について、ホウ素の含有量を以下に示す方法で測定した。結果を表 1 に示す。

[0069] ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体をまず、加圧酸分解法によって溶解させ、試料溶液を調製した。得られた試料溶液について I C P 発光分光分析装置（株式会社島津製作所製、型式：I C P E - 9 0 0 0）を用いて元素の定量分析を行うことによって、ホウ素を含む各構成元素を測定した。

[0070] [ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体の評価]

実施例 1 ～ 2、及び比較例 1 ～ 2 で調製した各ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、並びに比較例 3 の蛍光体について、波長 4 5 5 n m の励起光を照射した場合の吸収率、内部量子効率、外部量子効率、色度 X、並びに波長 6 0 0 n m の励起光を照射した場合の吸収率を、後述する方法で評価した。結果を表 1 に示す。

[0071] <吸収率、内部量子効率、及び外部量子効率>

波長 4 5 5 n m の励起光を照射した場合の蛍光体の吸収率（励起光吸収率）、内部量子効率及び外部量子効率は、以下の手順で算出した。まず、測定対象である蛍光体を、凹型セルに表面が平滑になるように充填し、積分球の開口部に取り付けた。発光光源である X e ランプから 4 5 5 n m の波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて蛍光体の励起光として上記積分球内に導入した。この励起光である単色光を測定対象である蛍光体に照射し、蛍光スペクトルを測定した。測定には、分光光度計（大塚電子株式会社製、型式：M C P D - 7 0 0 0）を用いた。

[0072] 得られた蛍光スペクトルのデータから、蛍光体の発光強度を決定した。また得られた蛍光スペクトルのデータから、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465～800nmの範囲で算出した。また同じ装置を用い、積分球の開口部に反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製、スペクトラロン（登録商標））を取り付けて、波長が455nmの励起光のスペクトルを測定した。その際、450～465nm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。

[0073] 上述の算出結果から、以下に示す計算式に基づいて、測定対象である蛍光体の455nmの励起光の吸収率、及び内部量子効率を求めた。

$$455\text{ nmの励起光の吸収率} = ((Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}) \times 100$$

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

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

なお、上記式から外部量子効率と、455nmの励起光の吸収率、及び内部量子効率との関係式は以下のように表すことができる。

$$\text{外部量子効率} = 455\text{ nm光吸収率} \times \text{内部量子効率}$$

[0074] <色度X>

色度Xは、蛍光スペクトルの465～780nmの範囲の波長域におけるスペクトルデータから、JIS Z 8781-3:2016「測色－第3部：CIE三刺激値」で規定されるXYZ表色系におけるCIE色度座標x値（色度X）をJIS Z 8724:2015「色の測定方法－光源色」に記載の方法に準拠して測定及び算出することで求めた。

[0075] <600nm光吸収率>

積分球の側面開口部に反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製スペクトラロン（登録商標））をセットした。この積分球に、発光光源（Xeランプ）から600nmの波長に分光した単色光を光ファイバーにより導入し、反射光スペクトルを分光光度計（大塚電子株式会社製MCPD-7000）により測定した。その際、590～610nmの波長範囲のスペクトルから入射光フォトン数（ $Q_{ex}(600)$ ）を算出した。

[0076] 次に、凹型のセルに表面が平滑になるように β 型サイアロン蛍光体を充填して積分球の開口部にセットした後、波長600nmの単色光を照射し、入射反射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入射反射光光子数($Q_{ref}(600)$)を算出した。入射反射光光子数($Q_{ref}(600)$)は入射光光子数($Q_{ex}(600)$)と同じ波長範囲で算出した。得られた二種類の光子数から下記の式に基づいて600nm光吸収率を算出した。

$$600\text{nm光吸収率} = ((Q_{ex}(600) - Q_{ref}(600)) / Q_{ex}(600)) \times 100$$

[0077] 蛍光体の吸収率、内部量子効率、外部量子効率、及び色度Xに関する各測定値は、測定装置のメーカー、製造ロットナンバーなどが変わると値が変動する場合がある。したがって、各種測定値としては、本明細書に記載の測定方法によって測定する値を採用する。しかし、測定装置のメーカー、製造ロットナンバー等を変更する場合は、上述した β 型サイアロン蛍光体の標準試料による測定値を基準値として、各測定値の補正を行うこともできる。基準値を得るための標準試料としては、上記比較例3として挙げた β 型サイアロン蛍光体の標準試料を用いることができる。

[0078] <シート評価>

実施例1～2、及び比較例1～2で調製した各ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体、並びに比較例3の蛍光体を用いて、後述する方法でシート評価を行った。結果を表1に示す。

[0079] まず、以下の手順で評価用サンプルを調製した。容器に、上記ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体40質量部と、シリコーン樹脂（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名：OE-6630）60質量部とを測り取り、自転・公転ミキサー（シンキー社製、型式：ARE-310）を用いて攪拌及び脱泡処理を行うことによって、混合物を調製した。攪拌は、回転数：2000rpmで2分30秒間かけて行い、脱泡処理は回転数：2200rpmで2分30秒間かけて行った。

[0080] 上述のように調製された混合物を透明なフッ素樹脂フィルム（株式会社フロンケミカル製、商品名：NR5100-003：100P）上に滴下し、その滴下物の上からもう一枚のフッ素樹脂フィルムを重ね、2枚のフッ素樹脂フィルム間に液膜を形成した積層体を得た。所定の隙間が設けられた2本のローラー間に上記積層体を通すことで、フッ素樹脂フィルム間の液膜の厚みを調整した。なお、ローラー間の隙間は、上記フッ素樹脂フィルムの厚さの2倍に $40\mu\text{m}$ 加えた値に設定した。

[0081] 次に、上記積層体を 150°C 、60分間の条件で加熱することによって、シリコン樹脂を硬化させた。その後、2枚のフッ素樹脂フィルムをはく離することによって、評価用サンプルである硬化シートを得た。得られた硬化シートの厚さは、 $40\pm 4\mu\text{m}$ であった。

[0082] 得られた評価用サンプルを対象に励起光を照射し、シートから発せられる光束を測定した。図1に、シート評価を行う際の測定方法について説明するための模式図示す。評価装置200は、土台10と、土台10の中央に設けられた発光素子30と、土台10上に発光素子を囲うように設けられ、評価用サンプルを設置するための設置台20とを有する。当該評価装置200に評価用サンプル100を設置した。発光素子30は青色発光ダイオードを用い、青色発光ダイオードと評価用サンプルの下面との距離 t は 2mm に設定した。

[0083] 評価用サンプル100の下方から、波長 455nm の励起光を照射し、評価用サンプル100の上面（発光素子側とは反対側の主面）から発せられた波長 $500\sim 800\text{nm}$ の光の光束 I_g を測定した。光束の測定には、大塚電子株式会社製の全光束測定システム（型式：HM-9030）を用いた。

[0084] 測定に用いた青色発光ダイオードは、ピーク波長が 455nm であり、色度 x が $0.145\sim 0.165$ であり、色度 y が $0.023\sim 0.037$ である発光ダイオード（品番：SMT形、PLCC-6、 0.2W 、SMD5050LED）を用いた。

[0085]

[表1]

	アニール工程の条件			蛍光体	粉体評価						シート評価
	雰囲気	添加剤		ホウ素の含有量 [ppm]	励起光波長： 455nm				励起光波長： 600nm		
		種類	配合量 [質量%]		吸収率 [%]	内部量子 効率[%]	外部量子 効率[%]	色度 x	吸収率 [%]		
比較例 1	H ₂	—	—	50	82	78	64	0.373	7.3	3.43	
実施例 1	H ₂	H ₃ BO ₃	0.1	110	80	84	67	0.371	5.2	3.58	
実施例 2	H ₂	H ₃ BO ₃	0.5	310	81	79	64	0.372	5.7	3.84	
比較例 2	H ₂	H ₃ BO ₃	1.0	600	79	79	62	0.369	5.8	3.56	
比較例 3	—	—	—	54	74	75	56	0.356	7.6	3.25	

産業上の利用可能性

[0086] 本開示によれば、粉体評価における外部量子効率と、硬化樹脂中に分散させシート状に成形した状態での発光特性と、に優れるユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を提供できる。

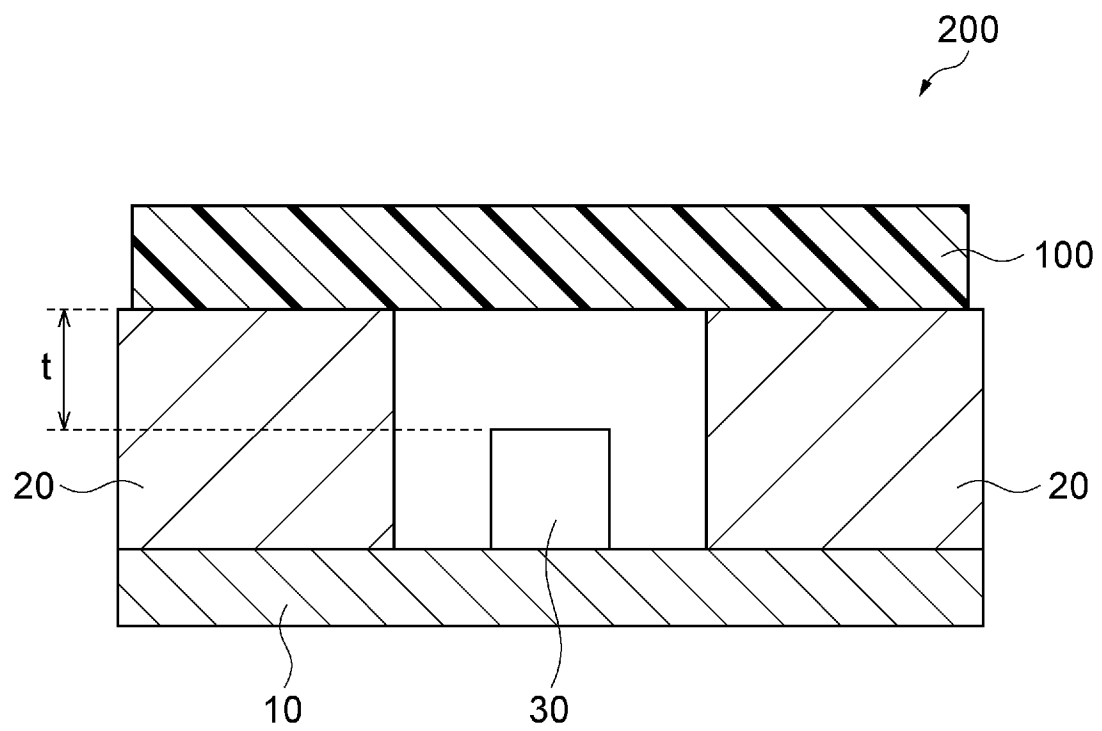
符号の説明

[0087] 10…土台、20…設置台、30…発光素子、100…評価用サンプル、200…評価装置。

請求の範囲

- [請求項1] ホウ素を含有し、前記ホウ素の含有量が60～500ppmである、ユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項2] 前記ホウ素の含有量が100～350ppmである、請求項1に記載のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項3] 波長600nmの光に対する吸収率が6.0%以下である、請求項1又は2に記載のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体。
- [請求項4] 一次光を発する発光素子と、前記一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換体と、を備える発光装置であって、
 前記波長変換体が、請求項1～3のいずれか一項に記載のユウロピウム賦活 β 型サイアロン蛍光体を含む、発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/001816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09K 11/64**(2006.01)i; **H01L 33/50**(2010.01)i; **G02B 5/20**(2006.01)i

FI: C09K11/64; H01L33/50; G02B5/20

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; H01L33/50; G02B5/20

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	CN 106753346 A (GRIEM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) claims, examples 1-4, 12, 14-15, 18	1-4
A	WO 2012/032818 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 15 March 2012 (2012-03-15) claims, examples 1-4	1-4
A	WO 2011/142228 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 17 November 2011 (2011-11-17) claims, examples 1, 2	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
 “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

15 March 2022

Date of mailing of the international search report

29 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/001816

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	106753346	A	31 May 2017	(Family: none)	
WO	2012/032818	A1	15 March 2012	JP 2012-57070	A
				TW 201213507	A
WO	2011/142228	A1	17 November 2011	US 2013/0106277	A1
				claims, examples 1, 2	
				EP 2570400	A1
				CN 102939273	A
				KR 10-2013-0026446	A
				TW 201144409	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09K 11/64(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i; G02B 5/20(2006.01)i FI: C09K11/64; H01L33/50; G02B5/20		
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）） C09K11/64; H01L33/50; G02B5/20		
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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 106753346 A (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 31.05.2017 (2017-05-31) 特許請求の範囲, 実施例1-4, 12, 14-15, 18	1-4
A	WO 2012/032818 A1 (電気化学工業株式会社) 15.03.2012 (2012-03-15) 請求の範囲, 実施例1-4	1-4
A	WO 2011/142228 A1 (電気化学工業株式会社) 17.11.2011 (2011-11-17) 請求の範囲, 実施例1, 2	1-4
☐ 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、一般的な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 “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 15.03.2022		国際調査報告の発送日 29.03.2022
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

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/JP2022/001816

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
CN	106753346	A	31.05.2017	(ファミリーなし)			
WO	2012/032818	A1	15.03.2012	JP	2012-57070	A	
				TW	201213507	A	
WO	2011/142228	A1	17.11.2011	US	2013/0106277	A1	
				請求の範囲, 実施例1, 2			
				EP	2570400	A1	
				CN	102939273	A	
				KR	10-2013-0026446	A	
				TW	201144409	A	