

(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
2023年12月28日(28.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/249069 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/20 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
B82Y 20/00 (2011.01) *C09K 11/65* (2006.01)
C09K 11/00 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/023052

(22) 国際出願日: 2023年6月22日(22.06.2023)

(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 2022-100756 2022年6月23日(23.06.2022) JP

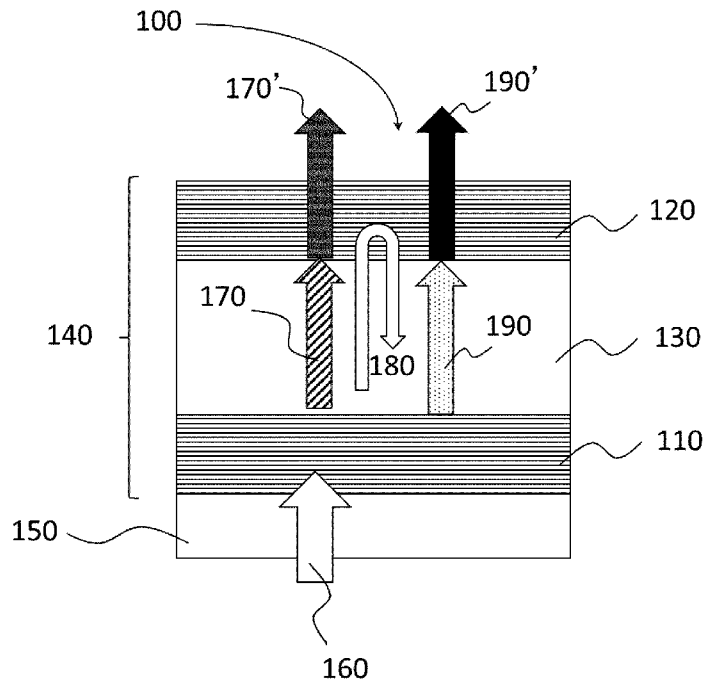
(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS

SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 長尾 忠昭(NAGAO Tadaaki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). バルマン クマール バルン(BARMAN Kumar Barun); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). エルナンデス ピニャ ダビード(HERNANDEZ PINILLA David); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(54) Title: WAVELENGTH CONVERSION ELEMENT, AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 波長変換素子、および、それを用いた発光装置



(57) Abstract: A wavelength conversion element of the present invention comprises: a first reflective layer; a second reflective layer; and a phosphor layer located between these reflective layers. The first reflective layer reflects light in a first wavelength region. The second reflective layer reflects light in a second wavelength region that overlaps at least a portion of the first wavelength region. The phosphor layer has an excitation wavelength dependence on light-emission wavelength and converts projected excitation light into light having a longer wavelength than the excitation light. / The first reflective

(74) 代理人: 相 田 悟, 外 (AIDA Satoru et al.);
〒1040031 東京都中央区京橋 1-19-4 T A
F 京橋ビル 2 階 京橋知財事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

layer and the second reflective layer resonate, therebetween, light of a wavelength in a region of overlap between the first wavelength region and the second wavelength region, the light being of the light obtained by wavelength-converting the excitation light by the phosphor layer. The resonated light is converted by the phosphor layer into light of a wavelength longer than the longest wavelength in the second wavelength region. At the second reflective layer, of the light obtained by the excitation light being wavelength-converted by the phosphor layer, light of a wavelength outside the second wavelength region and light of a wavelength longer than the longest wavelength in the second wavelength region and obtained by the resonated light being wavelength-converted by the phosphor layer are each transmitted by, and exit from, the second reflective layer.

(57) 要約: 本発明の波長変換素子は、第1の反射層、第2の反射層、および、これらの間に位置する蛍光体層を備え、第1の反射層は、第1の波長領域の光を反射し、第2の反射層は、第1の波長領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域の光を反射し、蛍光体層は、発光波長の励起波長依存性を有し、照射された励起光を、これよりも長い波長を有する光に変換し、第1の反射層と第2の反射層とは、これらの間で、励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち、第1の波長領域と第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光を共振し、共振した光は、蛍光体層で第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光に変換され、第2の反射層は、励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち第2の波長領域外の波長の光、および、共振した光が蛍光体層で波長変換された、第2の波長領域の最長よりも長い波長の光はそれぞれ、第2の反射層を透過して出射する。

明 細 書

発明の名称：波長変換素子、および、それを用いた発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、波長変換素子、および、それを用いた発光装置に関する。詳細には、本発明は、白色発光する波長変換素子、および、それを用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球上に豊富に存在する炭素を原料とする、炭素ナノ粒子蛍光体が開発されている（例えば、特許文献1）。特許文献1は、炭素ナノ粒子蛍光体が水溶性溶媒に分散した組成物であって、炭素ナノ粒子蛍光体は、炭素原子、酸素原子、窒素原子および必要に応じて水素原子を含有し、X線光電子分光スペクトルにおいて、C-N結合および／またはC-O結合に由来するピーク（285.98 eV）の強度が、C-C結合および／またはC-H結合に由来するそれ（284.95 eV）よりも大きく、ラマンスペクトルは、GバンドおよびDバンドに基づくピークを有する、組成物が、紫外光励起によって青色発光する蛍光体となることを報告する。

[0003] また、特許文献1は、このような炭素ナノ粒子蛍光体を赤色蛍光体や緑色蛍光体と組み合わせ、紫外光を発する励起源とともに用いることで、白色発光装置を提供することを開示する。しかし、このような白色発光装置は、いったん蛍光体と組み合わせた後では、色度を調整することが困難であった。また、このような白色発光装置からの発光を、黒体軌跡に近い色温度を有するものとするには、蛍光体の組合せについて高精度な調整が必要であった。このため、より簡便に色度や色温度の調整ができれば有利である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018／163955号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、1種の蛍光体のみを用いて色度を調整可能な波長変換素子および発光装置を提供することである。本発明のさらなる課題は、1種の蛍光体のみを用いて黒体軌跡に沿った白色を発光する波長変換素子および発光装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明による波長変換素子は、第1の反射層、第2の反射層、および、前記第1の反射層と前記第2の反射層との間に位置する蛍光体層を備え、前記蛍光体層は、発光波長の励起波長依存性を有し、照射された励起光を、該励起光よりも長い波長を有する光に変換し、前記第1の反射層は、前記励起光の波長よりも長波長側に位置する第1の波長領域の光を反射し、前記第2の反射層は、前記第1の波長領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域の光を反射し、前記第1の反射層と前記第2の反射層との間で、前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち、前記第1の波長領域と前記第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光が共振し、前記蛍光体層は、前記共振した光を、前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光に変換し、前記第2の反射層は、前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち前記第2の波長領域外の光、および、前記共振した光が前記蛍光体層で波長変換された前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光をそれぞれ透過して出射し、これにより上記課題を解決する。

前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち前記第2の波長領域外の光、および、前記共振した光が前記蛍光体層で波長変換された前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長を有する光が混合されて、白色発光してもよい。

前記第1の波長領域は、480nm以上590nm以下の範囲であり、前記第2の波長領域は、450nm以上520nm以下の範囲であってもよい。

前記出射する光の発光スペクトルが、450nm以上500nm以下の波

長範囲、および、580nm以上650nm以下の波長範囲にそれぞれピークを有し、前記各ピークはいずれも、その強度が前記励起光の出力依存性を有してもよい。

前記第1の波長領域は、480nm以上590nm以下の範囲であり、前記第2の波長領域は、395nm以上425nm以下の範囲、および、500nm以上560nm以下の範囲であってもよい。

前記出射する光の発光スペクトルが、450nm以上500nm以下の波長範囲、および、580nm以上650nm以下の波長範囲にそれぞれピークを有し、前記450nm以上500nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、前記励起光の出力依存性を有さず、前記580nm以上650nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、前記励起光の出力依存性を有してもよい。

前記蛍光体層は、330nm以上420nm以下の波長の光によって励起されて、450nm以上500nm以下の波長範囲にピークを有する青色光を発してもよい。

前記蛍光体層は、炭素ナノ粒子蛍光体、有機ナノ粒子蛍光体、有機金属錯体蛍光体、無機蛍光体、および、半導体量子ドット蛍光体からなる群から選択される蛍光体を含有してもよい。

前記蛍光体層は、炭素ナノ粒子蛍光体を含有し、紫外線の照射によって青色発光してもよい。

前記炭素ナノ粒子蛍光体は、炭素元素、酸素元素、窒素元素、および、水素元素を含有し、前記炭素元素は、アモルファス炭素、および、グラファイト状炭素として存在し、前記アモルファス炭素、および、前記グラファイト状炭素が、これらの総量に占める割合はそれぞれ、前記アモルファス炭素が60体積%以上99体積%未満、前記グラファイト状炭素が1体積%以上40体積%未満であり、前記窒素元素は、少なくともピリジン型窒素、アミド型窒素、ピロール型窒素、および、グラファイト型窒素として存在し、前記ピリジン型窒素の含有量は、前記グラファイト型窒素のそれより多くてもよい。

前記炭素元素の含有量 p （原子％）、前記窒素元素の含有量 q （原子％）および前記酸素元素の含有量 r （原子％）は、それぞれ、

$$0.58 \leq p / (p + q + r) \leq 0.65$$

$$0.15 \leq q / (p + q + r) \leq 0.30$$

$$0.12 \leq r / (p + q + r) < 0.25$$

を満たしてもよい。

前記蛍光体層は、前記炭素ナノ粒子蛍光体が分散した樹脂成形体であってもよい。

前記励起光は、 330 nm 以上 420 nm 以下の範囲の波長を有してもよい。

前記第1の反射層は、窒化アルミニウム層と二酸化ケイ素層との超格子構造を有してもよい。

前記第2の反射層は、酸化タンタル層と二酸化ケイ素層との超格子構造を有してもよい。

本発明による発光装置は、励起源と波長変換素子とを備え、前記波長変換素子は上記波長変換素子であり、これにより上記課題を解決する。

前記励起源は、 330 nm 以上 420 nm 以下の範囲の波長を有する励起光を発してもよい。

前記励起源は、発光ダイオード（LED）、レーザダイオード（LD）、半導体レーザ、および、有機EL発光体（OLED）からなる群から選択されてもよい。

前記励起源は、出力可変であってもよい。

前記発光装置は、白色発光ダイオード、白色発光ダイオードを複数含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトであってもよい。

発明の効果

[0007] 本発明の波長変換素子は、第1の反射層と、第2の反射層と、これらの間に位置し、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体層とを備える。第1の反射層が、第1の波長領域の光を反射し、第2の反射層が、前記第1の波長

領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域の光を反射する。これにより、波長変換素子では、前記第1の波長領域と前記第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光が共振する。蛍光体層は、発光波長の励起波長依存性を有するため、照射された励起光の波長変換に加えて、波長変換素子内に閉じ込められ、共振した光の波長変換を行うことができる。この結果、本発明の波長変換素子は、励起光が波長変換された光と、共振した光が波長変換された光とを合わせた、色度が調整された発光を可能にする。また、第1の波長領域および第2の波長領域を適切に設定することにより、黒体軌跡に沿った白色発光を可能にする。このような波長変換素子を励起源とともに用いれば、白色照明装置や、ディスプレイのバックライトなどの発光装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の波長変換素子を示す模式図である。

[図2]本発明の発光装置を示す模式図である。

[図3]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）の合成工程を示す図である。

[図4]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末のXRDパターンを示す図である。

[図5]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液の種々の倍率のTEM像を示す図である。

[図6]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液のXPSスペクトルを示す図である。

[図7]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液の逆置み込みHRXPSスペクトルを示す図である。

[図8]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液の発光スペクトルを示す図である。

[図9]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液の2次元発光マッピングを示す図である。

[図10]炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）含有樹脂成形体の発光の様子を示す図である。

[図11]炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）溶液の発光スペクトルを示す図である。

。

[図12A]例1の波長変換素子における反射層M1の透過スペクトルを示す図である。

[図12B]例1の波長変換素子における反射層M1の透過スペクトルを示す図である。

[図12C]例1の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である

。

[図12D]例1の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図13A]例2の波長変換素子における反射層M1の透過スペクトルを示す図である。

[図13B]例2の波長変換素子における反射層M2の透過スペクトルを示す図である。

[図13C]例2の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である

。

[図13D]例2の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図14A]例3の波長変換素子における反射層M1の透過スペクトルを示す図である。

[図14B]例3の波長変換素子における反射層M3の透過スペクトルを示す図である。

[図14C]例3の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である

。

[図14D]例3の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図15A]例4の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。

[図15B]例4の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図16A]例2の波長変換素子を用いた発光装置について、異なる出力の励起光を照射した場合の発光スペクトルを示す図である。

[図16B]図16Aの発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図17A]例3の波長変換素子を用いた発光装置について、異なる出力の励起光を照射した場合の発光スペクトルを示す図である。

[図17B]図17Aの発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[図18]グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) の合成手順で得られた黄色粉末のXRDパターンを示す図である。

[図19]グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) の合成手順で得られた黄色粉末の ^{13}C -CP-MAS-NMRスペクトルを示す図である。

[図20]グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) 分散液の発光スペクトルを示す図である。

[図21A]例5の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。

[図21B]例5の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

(実施の形態1)

実施の形態1として、本発明の波長変換素子について説明する。

図1は、本発明の波長変換素子を示す模式図である。

- [0010] 本発明の波長変換素子100は、第1の反射層110と、第2の反射層120と、これらの間に位置する蛍光体層130とを備える。蛍光体層130は、照射された励起光を、該励起光よりも長い波長を有する光に変換し、かつ、発光波長の励起波長依存性を有するものであれば、特に制限はない。発光波長の励起波長依存性とは、励起光の波長を長波長側にシフトさせると、発光波長も長波長側にシフトし、励起光の波長を短波長側にシフトさせると、発光波長も短波長側にシフトするという性質である。
- [0011] 第1の反射層110は、励起光の波長よりも長波長側に位置する第1の波長領域（第1のストップバンドとも呼ぶ）の光を反射し、それ以外の波長の光を透過する。第2の反射層120は、第1の波長領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域（第2のストップバンドとも呼ぶ）の光を反射し、それ以外の波長の光を透過する。なお、第2の波長領域は、第1の波長領域の全部を含んでいてもよい。
- [0012] なお、図1では、第1の反射層110、第2の反射層120、および、これらの間に位置する蛍光体層130からなる積層体140が、基板150上に配置された波長変換素子100が示される。基板150は必須ではないが、波長変換素子100の取り扱いが簡便となるため、使用することが好ましい。基板150は、少なくとも励起光の波長に対して50%以上の透過率を有する材料からなればよい。基板150は、励起光の波長以上1 μ m以下の範囲の波長の光に対して70%以上の透過率を有する材料からなることが好ましい。この場合、波長変換素子100で変換された光を、基板150を介して取り出すことができる。
- [0013] 基板150は、例示的には、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス等のガラス、フッ化カルシウム、フッ化バリウム等のフッ化物単結晶、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂であってよい。これらは、350nm程度の紫外線から1 μ mの波長範囲に対して透過率が80%を超えるため、好ましい。

- [0014] 図1に示す構成により、積層体140内において、特定波長を有する光が閉じ込められ、共振する。共振することで増強した特定波長を有する光は、積層体140内の蛍光体層130において、さらに波長変換される。この結果、本発明の波長変換素子は、励起源からの励起光が波長変換された光と、共振・増強した特定波長を有する光が波長変換された光とを合わせた光を発するため、1種の蛍光体のみを用いて、色度が調整された発光を可能にする。詳細に説明する。
- [0015] 波長変換素子100では、励起源（図示せず）からの励起光160が、基板150を介して入射する。なお、波長変換素子100に入射する励起光160の波長のピーク位置は、第1の反射層110が有する第1の波長領域の下限よりも短波長側であることが前提である。
- [0016] 励起光160は、第1の反射層110を透過し、蛍光体層130に達する。蛍光体層130は、励起光160によって励起され、励起光160よりも長い波長を有する光170を発する（波長変換する）。
- [0017] 波長変換された光170は、第2の反射層120に入射する。第2の反射層120は、光170のうち第2の波長領域を有する光180を反射し、それ以外の光170'を透過する。第2の反射層120で反射された光180のうち、第1の波長領域と第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光は、積層体140内で繰り返し反射され、共振する。蛍光体層130は発光波長の励起波長依存性を有するため、積層体140内で反射・共振された光180によって励起され、光180の波長よりも長い波長を有する光190を発する（波長変換する）。波長変換された光190のうち、第2の反射層120の第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光190'が、第2の反射層120を透過し、波長変換素子100から出射される。
- [0018] この結果、波長変換素子100は、少なくとも、波長変換された光170のうち第2の反射層120を透過した光170'と、波長変換された光190のうち第2の反射層120を透過した光190'とを発し、これらが混合された発光色を示すことができる。例えば、光170'と光190'とが混

合されて、白色発光してもよい。

[0019] なお、波長変換された光 170 が第 2 の波長領域（第 2 のストップバンド）に完全に含まれる場合には、そのストップバンドの透過率にもよるが、波長変換された光 170 のほとんどが第 2 の反射層 120 で反射され、第 2 の反射層 120 を透過する光 170' は極めて少なくなる。本発明はこのような場合も含む。

[0020] したがって、本発明の波長変換素子 100 において、第 1 の反射層 110 の第 1 のストップバンド、および、第 2 の反射層 120 の第 2 のストップバンドの波長範囲、さらには、これらストップバンドやそれ以外の波長領域の透過率を調整することにより、光 170' の波長および強度、ならびに、光 190' の波長および強度を制御できるので、波長変換素子 100 からの発光色の色度・色温度を調整することができる。

[0021] 次に、330nm 以上 420nm 以下の波長を有する紫外線での励起によって、450nm 以上 500nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する青色の光を発光する、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体を用いた場合の波長変換素子 100 の発光色の色度・色温度調整について説明する。

[0022] <黄色～赤色発光>

第 1 の反射層 110 は、480nm 以上 590nm 以下の範囲の第 1 の波長領域の光を反射し、それ以外の波長を透過する。また、第 2 の反射層 120 は、450nm 以上 520nm 以下の範囲の第 2 の波長領域の光を反射し、それ以外の波長を透過する。この場合、紫外線を照射することにより、黄色～赤色発光する。

[0023] 詳細には、紫外線である励起光 160 は、第 1 の反射層 110 を透過し、蛍光体層 130 において青色の光 170 に波長変換される。光 170 のうち、第 2 のストップバンドに位置する波長のものは、第 2 の反射層 120 において反射されて光 180 となり、この光 180 が積層体 140 内で共振する。次いで、積層体 140 内で共振し、増強された光 180 は、蛍光体層 130 中の蛍光体を励起して、例えば、580nm 以上 650nm 以下の波長を

有する黄色～赤色の光 190 に波長変換される。光 190 のうち、第 2 のストップバンドの最長波長よりも長い波長のものは、第 2 の反射層 120 を透過し、光 190' として出射される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合に、黄色～赤色発光する波長変換素子を提供できる。

[0024] このとき、第 1 の反射層 110、または、第 2 の反射層 120 の透過率（あるいは反射率）を選択することにより、色度を調整できる。例えば、第 2 の反射層 120 における第 2 のストップバンドの透過率が 50% であれば、青色の光 170 の一部が第 2 の反射層 120 を透過し、光 170' として出射されるため、わずかな青色と黄色～赤色とが混合した発光を可能にする。

[0025] より好ましくは、第 1 の反射層 110 については、第 1 のストップバンドの透過率が実質 0% で、第 1 のストップバンド以外の透過率が 60% 以上であり、第 2 の反射層 120 については、第 2 のストップバンドの透過率が 3% 以上 5% 以下で、第 2 のストップバンド以外の透過率が 60% 以上である。これにより、黄色～橙色発光の波長変換素子を提供できる。

[0026] また、波長変換素子 100 は、出射光の発光スペクトルが、450 nm 以上 500 nm 以下の波長範囲、および、580 nm 以上 650 nm 以下の波長範囲にそれぞれピークを有し、これらのピーク強度が、照射される紫外線（励起光）の出力依存性を有するものであってもよい。すなわち、励起光の出力が大きいほど、発光強度が高くなる。この場合には、色度は、励起光の出力の変化によっても変化しないので、安定した波長変換素子を提供できる。

[0027] <白色発光>

第 1 の反射層 110 は、480 nm 以上 590 nm 以下の範囲の第 1 の波長領域の光を反射し、それ以外の波長を透過する。また、第 2 の反射層 120 は、395 nm 以上 425 nm 以下の範囲、および、500 nm 以上 560 nm 以下の範囲の第 2 の波長領域の光を反射し、それ以外の波長の光を透過する。この場合、紫外線を照射することにより、白色発光する。

[0028] 詳細には、紫外線である励起光160は、第1の反射層110を透過し、蛍光体層130において青色の光170に波長変換される。光170のうち波長425nmを超え500nm未満の波長を有する光170'は、第2の反射層120を透過し、出射される。他方、第2の反射層120を透過することなく反射された光180のうち、500nm以上の波長を有する光は、積層体140内で共振する。次いで、積層体140内で共振し、増強された光180は、蛍光体層130を励起して、例えば、580nm以上650nm以下の波長を有する黄色～赤色の光190に波長変換される。光190は、第2の反射層120を透過し、光190'として出射される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合に、青色光と黄色～赤色光とが混合した白色発光する波長変換素子を提供できる。

[0029] 好ましくは、第2の反射層120における425nmより長く500nm未満の波長の光の透過率を調整することにより、青色の光170のうち、第2の反射層120で反射され、共振される光180の強度が制御され、この光180が波長変換されて生じる黄色～赤色の光190の強度が制御される。その結果、電球色、温白色、昼白色、昼光色といった種々の色温度の白色発光を可能にする。より好ましくは、第1の反射層110について、第1のストップバンドの透過率が実質0%で、第1のストップバンド以外の透過率が60%以上であり、第2の反射層120について、第2のストップバンドの透過率が7%以上15%以下で、第2のストップバンド以外の透過率が60%以上である。これにより、黒体軌跡に沿った白色発光を示す波長変換素子を提供できる。

[0030] また、波長変換素子100は、出射光の発光スペクトルが、450nm以上500nm以下の範囲、および、580nm以上650nm以下の範囲にそれぞれピークを有し、450nm以上500nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、照射される紫外線（励起光）の出力依存性を有さず、580nm以上650nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、照射される励起光の出力依存性を有していてもよい。この場合には、励起光の出力を変化させる

と、色度および色温度を制御できるので、励起源と組み合わせた際に、励起源の出力制御によって色度を調整可能な発光装置を提供できる。このため、例えば、励起光の出力を大きくするとより電球色に近くなり、励起光の出力を小さくすると青白光に近くなるような、色度座標内の黒体軌跡に沿って色温度が変化する白色発光を可能にする。

[0031] 特に、第1の反射層110および第2の反射層120を適切に選択することにより、詳細には、第1のストップバンドおよび第2のストップバンドの波長範囲、さらには、第1の反射層110および第2の反射層120の透過率を適宜選択することにより、本発明の波長変換素子100は、色度座標内の黒体軌跡に沿って色温度が変化する白色発光を呈し、その偏差を ± 0.01 の範囲内に抑えることが可能である。このような選択は、蛍光体の発光特性を理解する当業者であれば、本願明細書の内容から実施可能である。

[0032] 上述したように、第2の反射層120の第2の波長領域は、第1の反射層110の第1の波長領域の少なくとも一部と重複するが、第2の波長領域は、第1の波長の全部を含んでいてもよい。

[0033] 第2の反射層120が第1の反射層110と同じ場合、微妙な色度の調整ができる。反射層の第1の波長領域および第2の波長領域が、いずれも、480nm以上590nm以下の範囲であり、紫外励起青色発光する蛍光体を用いた場合について、以下に説明する。

[0034] 紫外線である励起光160は、第1の反射層110を透過し、蛍光体層130において青色の光170に波長変換される。光170のほとんどは、第2の反射層120を透過し、光170'となる。他方、第2の反射層120でわずかに反射した光180は、積層体140内で共振される。このとき、光180の共振による増強は限定的であるため、光180を励起光とし、蛍光体層130での波長変換により生じる黄色～赤色の光190もわずかなとなる。このわずかな光が第2の反射層120を透過し、光190'となる。したがって、波長変換素子から出射される光は、青色光と、わずかな黄色～赤色光とが混合したものとなるため、微妙な色度が調整された青色の光を出射

する波長変換素子を提供できる。

[0035] 次に、本発明の波長変換素子100の各構成要素について説明する。

第1の反射層110および第2の反射層120は、上述したように特定の波長を有する光を反射し、それ以外の波長を透過できるものであれば特に制限はない。代表的には、分布ブラッグ反射器（DBR: Distributed Bragg Reflector）を使用できる。このようなDBRは、屈折率が互いに異なる2種以上の誘電体を積層した超格子構造を有する。誘電体としては、窒化ガリウム（GaN）、窒化アルミニウム（AlN）等の窒化物、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）等の酸化物が挙げられる。これらから、相対的に屈折率が異なる誘電体を2種以上選択し、膜厚および対の数を適宜変更すればよい。

[0036] 例えば、第1の反射層110は、窒化アルミニウム層と二酸化ケイ素層との超格子構造を採用できる。第2の反射層120は、酸化タンタル層と二酸化ケイ素層との超格子構造を採用できる。膜厚および対の数を変更することにより、上述した第1のストップバンドおよび第2のストップバンドを調整できる。

[0037] 蛍光体層130は、励起光の照射によって、照射された励起光を、これよりも長い波長を有する光に変換し、かつ、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体を含有する限り、特に制限はない。発光波長の励起波長依存性の有無は、蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを測定することにより、容易に判定できる。

[0038] 蛍光体層130に含まれる蛍光体として、波長330nm以上420nm以下の紫外線によって励起されて、450nm以上500nm以下の波長範囲にピークを有する青色光を発するものを採用できる。このような蛍光体を用いることにより、紫外線を励起光として、黄色～赤色発光、さらには白色発光する波長変換素子を提供できる。あるいは、波長420nm以上480nm以下の青色光によって励起されて、波長490nm以上550nm以下

の緑色光、あるいは、波長550nm以上770nm以下の黄色～赤色光を発する蛍光体を採用してもよい。このような蛍光体を用いることにより、青色光を励起光として、白色発光する波長変換素子を提供できる。

[0039] 蛍光体層130は、好ましくは、炭素ナノ粒子蛍光体、有機ナノ粒子蛍光体、有機金属錯体蛍光体、無機蛍光体、および、半導体量子ドット蛍光体からなる群から選択される少なくとも1種の蛍光体を含有する。

[0040] 有機ナノ粒子蛍光体は、例えば、4, 4' - (2, 7-bis [4 - {1, 2, 2-triphenylvinyl} phenyl] -9H-fluorene-9, 9-diyl) bis (N, N, N-trimethylbutan-1-aminum) bromide (TPEFN)、tenbis (monoacylglycerol) bisphenol-A、Ttrz-DI nano-dot (TNAP (N, N, 6, 10-tetra (naphthalen-2-yl) -6, 10-dihydro-6, 10-diaza-16b-boraanthra [3, 2, 1-de] tetracen-8-amine) 等がある。これらの有機ナノ粒子蛍光体は公知であり、容易に入手・製造できる。あるいは、アモルファスイオン化ポリマー、2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジン、[Pt (tpp) (ed)] + [Pt (ftpp) (CN)₂] - (ここで、tpp = 2 - (4 - (トリフルオロメチル) フェニル) ピリジン、ed = エタン-1, 2-ジアミン、ftpp = 2 - (4 - フルオロ-3 - (トリフルオロメチル) フェニル) ピリジンである)、非芳香族系有機凝集誘起発光 (AIE) 物質、1, 2-ジナフチルーオルソーカルボラン、ピロメリット酸ジイミド (PMDI)、ビス (3, 4, 5-トリス (16-アルキルオキシ) モノベンゾイルグリセリド) ビスフェノールA10分子 (16-EDFONP) 等であってもよい。

[0041] 有機金属錯体蛍光体は、例えば、Ca-MOF、LIFM-41、[Ca₃ (HL)₂ (DMF)₅]_n、(DMF = N, N-dimethylformamide、H₄L = 2' -amino- [1, 1' : 4', 1'' -terp

henyl] - 3, 3'', 5, 5'' - tetracarboxylic acid)、[Pt (tpp) (ed)] + [Pt (ftpp) (CN)₂] - (tpp = 2 - (4 - (trifluoromethyl) phenyl) pyridine, ed = ethane-1, 2-diamine, ftpp = 2 - (4 - fluoro-3 - (trifluoromethyl) phenyl) pyridine))、2D Ge-TCNQ マイクロプレート結晶 (TCNQ, 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane)、あるいは、含La有機錯体 ([Eu_{2-x}La_x (phen)₂ (k²-TC)₂ (μ²-TC)₂ (η³-TC)₂] · 2 (H₂O) (Eu_{2-x}La_{x-3}; x = 0.47 - 1.51) (例えば、R. Lee Ayscue 111ら, *norg. hem.* 2020, 59, 11, 7539-7552を参照)、[Tb_{2-y}La_y (phen)₂ (k²-TC)₂ (μ²-TC)₄] · 2 (H₂O) (Tb_{2-y}La_{y-4}; y = 0.42, 0.67) (上記文献参照) 等のランタノイド有機ハイブリッド、(Ln-POM) [N (C₆H₅)₄]₃K₂Sm (C₇H₅O₂) (H₂O)₂ (α-PW₁₁O₃₉) · 11 H₂O、[Ln (3, 4'-oba) (phen) (ox)_{0.5}]_n (Ln = Smの場合1, Euの場合2, Gdの場合3, Tbの場合4, Dyの場合5) 等のランタノイド系ポリ酸等がある。これらの有機金属錯体蛍光体は公知であり、容易に入手・製造できる。あるいは、C₄N₂H₁₄PbC₁₄などの有機無機金属ハロゲン化物であってもよい。

[0042] 無機蛍光体は、例えば、(NH₄)SnCl₆:Sb³⁺、Cs₂ScCl₅ · H₂Oペロブスカイト、BaZrO₃:M (ただしMは、Eu³⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、および、Y³⁺、Tb³⁺、Yb³⁺等のEu³⁺以外のランタノイドカチオンから選択される少なくとも1種)、Y₂O₃:Bi、Ba₉Lu₂Si₆O₂₄:Bi³⁺、Eu³⁺等がある。これらの無機蛍光体は公知であり、容易に入手・製造できる。

[0043] 半導体量子ドット蛍光体は、例えば、CsPbBr₃、CdSe/CdS、Zn_{0.45}Cd_{0.55}、Siナノ粒子、In₂S₃:Mn、Cu、MoS₂、WS

2、ZnS、酸化レニウム等がある。これらの半導体量子ドット蛍光体は公知であり、容易に入手・製造できる。

[0044] 炭素ナノ粒子蛍光体は、アモルファス炭素、グラファイト状炭素などの炭素を主成分とするナノ粒子からなる蛍光体である。炭素ナノ粒子蛍光体は、波長330nm以上420nm以下の紫外線の照射によって励起され、450nm以上500nm以下の波長範囲にピークを有する青色光を発するものが好ましい。このような炭素ナノ粒子蛍光体を、以下に詳細に説明する。

[0045] 炭素ナノ粒子蛍光体は、好ましくは、炭素元素、酸素元素、窒素元素、および、水素元素を含有し、前記炭素元素は、アモルファス炭素、および、グラファイト状炭素として存在し、前記アモルファス炭素、および、前記グラファイト状炭素炭素が、これらの総量に占める割合はそれぞれ、前記アモルファス炭素が60体積%以上99体積%未満、前記グラファイト状炭素が1体積%以上40体積%未満であり、前記窒素元素は、少なくともピリジン型窒素、アミド型窒素、ピロール型窒素、および、グラファイト型窒素として存在し、前記ピリジン型窒素の含有量は、前記グラファイト型窒素のそれよりも多い。アモルファス炭素とグラファイト状炭素との体積割合、ならびに、窒素元素の存在形態およびその割合が所定の関係を満たす場合に、紫外線照射によって青色発光し、かつ、発光波長の励起波長依存性を有する。なお、アモルファス炭素とグラファイト状炭素との含有量は、Cu-K α 線を用いた粉末X線回折における $2\theta = 20.5^\circ$ 、 27° の各ピークの強度を用いて算出される。

[0046] 炭素ナノ粒子蛍光体は、より好ましくは、前記アモルファス炭素、および、前記グラファイト状炭素炭素が、これらの総量に占める割合がそれぞれ、前記アモルファス炭素について60体積%以上65体積%以下、前記グラファイト状炭素について35体積%以上40体積%未満である。これにより色純度のよい蛍光体となり得る。

[0047] 炭素ナノ粒子蛍光体は、好ましくは、炭素元素の含有量p（原子%）、窒素元素の含有量q（原子%）および酸素元素の含有量r（原子%）がそれぞれ

れ、

$$0.58 \leq p / (p + q + r) \leq 0.65$$

$$0.15 \leq q / (p + q + r) \leq 0.30$$

$$0.12 \leq r / (p + q + r) < 0.25$$

を満たす。これにより、上記色度座標内の黒体軌跡からの偏差を ± 0.03 の範囲に抑えることができる。より好ましくは、前記 p と q とが、 $0.25 \leq q / p \leq 0.3$ を満たす。

[0048] このような炭素ナノ粒子蛍光体は、窒素を含有する有機溶媒に炭素源を溶解させた原料溶液を、加熱することによって製造される。また、原料溶液には、窒素源を溶解させてもよい。

[0049] 炭素源としては、加熱によって分解されて炭素となる有機物が採用される。このような有機物としては、クエン酸、クエン酸一水和物、クエン酸アンモニウム、安息香酸、アスコルビン酸、グルコース、フルクトース、および、スクロースからなる群から選択される少なくとも1種が例示される。窒素を含有する有機溶媒としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミドが例示される。

[0050] 有機溶媒中の炭素源の濃度は、好ましくは、 0.05 mol/L 以上 0.2 mol/L 以下とする。この範囲であれば、アモルファス炭素、および、グラファイト状炭素の、これらの総量に対する体積百分率が、いずれも前述の好ましい範囲にある蛍光体を得られる。より好ましくは、有機溶媒中の炭素源の濃度は、 0.1 mol/L 以上 0.15 mol/L 以下とする。これにより、紫外線が照射されたときに、炭素ナノ粒子蛍光体の発光する色が、CIE 1931色度座標上の (x, y) の値で $0.2 \leq x < 0.3$ および $0.25 \leq y \leq 0.4$ を満たすことができる。

[0051] 窒素源としては、エチレンジアミン、アンモニア、ホルムアミド、アルギニン等が例示される。

[0052] 加熱は、炭素源を分解し、炭素と有機溶媒中の窒素あるいは窒素源中の窒素とが反応する限り、条件に特に制限はない。好ましくは、原料溶液を、1

50℃以上230℃以下の温度で、5時間以上15時間以下の時間、加熱する。この条件であれば、反応が効率的に進み、炭素ナノ粒子蛍光体が得られる。加熱は、より好ましくは、170℃以上210℃以下の温度で、7時間以上10時間以下の時間、行う。

[0053] このようにして炭素ナノ粒子蛍光体が溶媒中に分散した状態で得られる。炭素ナノ粒子蛍光体を粉末で得る場合には、得られた生成物から遠心分離等によって固形分を回収し、真空中で加熱乾燥してもよい。

[0054] 蛍光体層130は、上述の蛍光体からなる単結晶体であってもよいし、上述の蛍光体からなる粉末が分散した樹脂成形体であってもよい。樹脂成形体を使用する樹脂は、紫外域から可視域までの波長の光を透過する水溶性高分子であればよく、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマーなどを選択できる。このような樹脂であれば、スピンコートや滴下等によって薄膜状の蛍光体層130成形したり、乾燥によってバルク状の蛍光体層130成形したりできる。また、電界紡糸等によってファイバ状の樹脂成形体を提供することもできる。このような樹脂成形体であれば、取り扱いが容易である。

[0055] 樹脂成形体中の蛍光体の含有量は、例えば、蛍光体として、炭素ナノ粒子蛍光体を用いる場合、好ましくは、0.01質量%以上5質量%以下の範囲である。この範囲であれば、濃度消光を抑制し、高い発光強度および高い量子効率が期待できる。より好ましくは、炭素ナノ粒子蛍光体の含有量は、0.01質量%以上1質量%以下の範囲である。なお、含有量は選択した蛍光体に応じて適宜設計され得る。

[0056] 本発明の波長変換素子100の製造方法は、図1に示される積層体140が得られる限り、特に制限はない。例えば、蛍光体が粉末である場合には、基板150上に物理的气相成長法、化学的气相成長法等により第1の反射層110を形成し、次いで、第1の反射層110上に、蛍光体を含有する溶液をドロップキャスト法、スプレーコート法、浸漬法、スピンコート法等によ

り付与して蛍光体層 130 を形成し、次いで、物理的气相成長法、化学的气相成長法等により蛍光体層 130 上に第 2 の反射層 120 を形成する方法が採用できる。他方、蛍光体が単結晶体である場合には、例えば、単結晶体である蛍光体層 130 の一方の面上に、物理的气相成長法、化学的气相成長法等により第 1 の反射層 110 を形成し、蛍光体層 130 のもう一方の面上に、同様に、第 2 の反射層 120 を形成すればよい。

[0057] (実施の形態 2)

実施の形態 2 として、本発明の波長変換素子、すなわち実施の形態 1 に係る波長変換素子を用いた発光装置について説明する。

図 2 は、本発明の発光装置を示す模式図である。

[0058] 図 2 の発光装置 200 は、基板実装型白色発光ダイオードランプを示す。本発明の発光装置 200 は、少なくとも励起源 240 と波長変換素子 100 とを備え、波長変換素子 100 は、実施の形態 1 で説明した波長変換素子である。このような構成により、所望の発光色を有する発光装置を提供できる。

[0059] 励起源 240 としては、200 nm 以上 600 nm 以下の波長範囲にピークを有する光を発するものが使用される。このような励起源としては、発光ダイオード (LED)、レーザダイオード (LD)、有機 EL 発光体 (OLED)、半導体レーザ、蛍光ランプなどが例示される。

[0060] 励起源 240 の励起光の波長は、選択した蛍光体に応じて適宜設定される。例えば、蛍光体層 130 の蛍光体が紫外励起で青色発光する場合には、励起源 240 として、330 nm 以上 420 nm 以下の範囲にピークを有する紫色発光ダイオードを用いるとよい。例えば、蛍光体層 130 の蛍光体が青色励起で緑色発光や赤色発光する場合には、励起源 240 として、430 nm 以上 480 nm 以下の範囲にピークを有する青色発光ダイオードを用いるとよい。

[0061] 励起源 240 は、その出力が可変となるものを採用してもよい。これにより、波長変換素子 100 の設計によっては、励起光の出力を制御することに

よって色度や色温度を調整できる。

[0062] 発光装置200は、リードワイヤ210、220を有し、これらは可視光反射率の高い白色のアルミナ基板230に固定されている。一方のリードワイヤ210の片端には、励起源240として、例えば、発光ピーク波長が380nmである紫色発光ダイオード素子が載置され、導電性ペースト等により電氣的に接続されている。もう一方のリードワイヤ220の片端には、金細線250を介して励起源240が電氣的に接続されている。リードワイヤ210、220の他端は、外部に出ており、電極として機能する。

[0063] 励起源240の上には、実施の形態1に係る波長変換素子100が載置されている。ここでの波長変換素子100は、例えば、480nm以上590nm以下の範囲の第1の波長領域の光を反射し、それ以外の波長を透過する第1の反射層110、395nm以上425nm以下の範囲、および、500nm以上560nm以下の範囲の第2の波長領域の光を反射し、それ以外の波長を透過する第2の反射層120、ならびに、紫外線照射によって励起され、450nm以上500nm以下の範囲にピークを有する青色光を発し、発光波長の励起波長依存性を有する炭素ナノ粒子蛍光体が分散した樹脂成形体である蛍光体層130からなる積層体140を、石英基板上に備えるものとする。

[0064] ここでは、第1の反射層110については、第1の波長領域の透過率を実質0%、それ以外の波長領域の平均透過率を70%とする。また、第2の反射層120については、第2の波長領域の透過率を10%、波長425nmを超え500nm未満の範囲の平均透過率を60%、波長395nm未満ならびに波長560nmを超える範囲の平均透過率を80%とする。

[0065] アルミナ基板230の周縁には、白色のシリコン樹脂等によって形成された壁面部材280が設けられ、アルミナ基板230の中央部に、波長変換素子100が載置された励起源240が位置する。励起源240および波長変換素子100は、壁面部材280で囲まれた凹部に充填された、エポキシ樹脂等の透明な樹脂270で封止されている。

- [0066] 発光装置200のリードワイヤ210、220に通電すると、励起源240はピーク波長が380nmである光を発する。この光は、本発明の波長変換素子100に入射し、石英基板および第1の反射層110を透過し、蛍光体層130で、青色光（図1の光170）に波長変換される。光170のうち、425nmより長く500nm未満の波長を有する光170'は、第2の反射層120を透過し、波長変換素子100から出射される。
- [0067] 光170のうち、425nm以下の波長、および、500nm以上の波長を有する光は、第2の反射層120で反射される。反射された光のうち、500nm以上の波長を有する光180は、第1の反射層110でも反射されるため、第1の反射層110と第2の反射層120との間で繰り返し反射され、共振する。共振した光180は、蛍光体層130を励起し、黄色～赤色光（図1の光190）に波長変換される。光190のうち、波長560nmを超える光190'は、第2の反射層120を透過し、波長変換素子100から出射される。
- [0068] 通電中は、励起源240から常時紫外光が発光されるので、前述の波長変換および共振が繰り返し起こり、光170'および光190'が波長変換素子100から出射され続ける。
- [0069] 波長変換素子100から出射された光170'および光190'は、壁面部材280で反射され、樹脂270を透過して発光装置200から出射される。発光装置200から出射された光は、青色などの光170'および黄色～赤色の光190'が混合されたものであるため、白色光となる。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合であっても、第1の反射層110および第2の反射層120のストップバンドを調整することにより、青色光（光170'）と黄色～赤色光（光190'）とが混合された白色光を発する発光装置200を提供できる。加えて、波長変換素子の設計や励起源の出力の調整によっては、黒体軌跡に沿った白色発光を可能にする発光装置200を提供することもできる。
- [0070] 実施の形態2において、波長変換素子100における第1の反射層110

、第2の反射層120および蛍光体層130に採用する蛍光体については、上述の構成に限らず、所望の発光色を得るために適宜調整できる。実施の形態1に係る波長変換素子100を採用すれば、1種類の蛍光体を用いた場合であっても、任意の発光色の発光装置を提供でき、青色から赤色、白色、さらには赤外まで可変な発光装置を提供できる。このような改変も本発明の範囲内である。

[0071] 図2を参照して、基板実装型白色発光ダイオードランプを説明したが、実施の形態1に係る波長変換素子を砲弾型白色発光ダイオードランプに採用してもよい。このような改変は当業者であれば容易に行える。

[0072] 実施の形態2に係る発光装置は、実施の形態1に係る波長変換素子を含む白色発光ダイオードの他、これを複数含む照明器具、液晶パネル用バックライト等であってもよい。

[0073] 次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0074] [炭素ナノ粒子蛍光体 (CD1)]

紫外光の照射によって青色（シアン）発光し、発光波長が励起波長に依存して可変である、炭素ナノ粒子蛍光体 (CD1) を、ソルボサーマル法を用いて合成した。

図3は、炭素ナノ粒子蛍光体 (CD1) の合成工程を示す図である。

[0075] 詳細には、炭素源としてクエン酸0.12M（富士フイルム和光純薬株式会社製）を、有機溶媒としてホルムアミド20mL（富士フイルム和光純薬株式会社製）に溶解させ、原料溶液を調製した。次いで、原料溶液を200℃で8時間、加熱した。

[0076] 得られた生成物を遠心分離（回転速度；800rpm）し、分離された固形分を、まずエタノールで、次いで超純水（メルク社製、Milli-Q（登録商標）にて製造されたもの）で、それぞれ数回ずつ洗浄した。洗浄後の固形分を真空中（真空度；1～1000Pa）で60℃、4時間乾燥させ、炭素ナノ

粒子蛍光体（CD1）粉末を得た。

[0077] このようにして得た炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末について、X線回折装置（Rigaku社製、Rint Ultima111）を用いて、Cu-K α 線照射によるX線回折測定を行った。結果を図4に示す。

[0078] 図4は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末のXRDパターンを示す図である。

[0079] 図4によれば、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末のXRDパターンは、 $2\theta = 20.5^\circ$ 近傍にブロードなピークを示すとともに、 $2\theta = 27^\circ$ 近傍にシャープなピークを示していた。この結果から、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末は、アモルファス炭素およびグラファイト状炭素を主成分とすることが分かった。これらのピーク強度に基づいて、アモルファス炭素およびグラファイト状炭素の体積百分率を算出したところ、アモルファス炭素が62%、グラファイト状炭素が38%であった。

[0080] 炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末を、ジメチルスルホキシド（DMSO、富士フイルム和光純薬株式会社製）に分散させ、20nmのシリンジフィルターを通した。このとき、DMSO中の炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）の濃度は、0.0025質量%（0.025mg/mL）であった。このようにして得た炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液を、ランプが発する波長365nmの光で照射したところ、青色発光が確認された。

[0081] 炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液を分散法により調製し、高分解能透過電子顕微鏡（HR-TEM）（JEOL製、JEM 2100F）により観察した。結果を図5に示す。

[0082] 図5は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液の種々の倍率のTEM像を示す図である。

[0083] 図5によれば、点線で示すように、アモルファス炭素に由来する層構造が確認された。また、丸で囲む領域を拡大したところ、格子縞が確認され、結晶性のグラファイト状炭素が存在することが判明した。炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）の平均粒径は、1nm以上20nm以下の範囲にあることが分か

った。平均粒径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて1000倍以上の倍率で得られた透過画像中の、任意の500nm四方の領域に観察される少なくとも100個のナノ粒子について粒径を計測し、その平均値として算出した。なお、ナノ粒子は完全な球形ではないので、最長径をナノ粒子の粒径とした。以上から、液体試料中には炭素ナノ粒子蛍光体が分散していることが確認された。

[0084] 液体試料の化学状態解析および組成分析を、X線光電子分光（XPS）分析装置（アルバック・ファイ株式会社製、Quatera SXM）により行った。結果を図6および図7に示す。

[0085] 図6は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液のXPSスペクトルを示す図である。

[0086] 図6によれば、液体試料中の炭素ナノ粒子蛍光体には、炭素元素、酸素元素、窒素元素が存在することが分かった。なお、XPSスペクトルでは、溶媒（DMSO）中の元素によるピークは除去されている。また、組成分析の結果によれば、炭素が62.31原子%、窒素が17.32原子%、酸素が20.37原子%含まれており、N/C原子比は0.28であり、炭素元素の含有量p（原子%）、窒素元素の含有量q（原子%）および酸素元素の含有量r（原子%）の、これらの合計に対する比が、それぞれ、

$$0.58 \leq p / (p + q + r) \leq 0.65$$

$$0.15 \leq q / (p + q + r) \leq 0.30$$

$$0.12 \leq r / (p + q + r) < 0.25$$

を満たすことを確認した。

[0087] 図7は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液の逆畳み込みHRXPSスペクトルを示す図である。

[0088] 図7は、図6に示すXPSスペクトルのうち、N-1sピークについて逆畳み込みをした結果を示す。図7によれば、N-1sピークは、398.7 eV、399.6 eV、400.3 eV、401.3 eVの結合エネルギーに相当する、主要な4つのピークで構成されることが分かった。これらのピ

ークはそれぞれ、炭素フレームワーク内の窒素ドーピングセンターの種類、すなわち、ピリジン型窒素、アミド型窒素、ピロール型窒素、グラファイト型窒素に相当するものと判定された。

[0089] 分光光度計（Thermo Scientific社製、Nicolet iS50 FTIR）を用い、全反射赤外分光（ATR-FTIR）法により、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液のFTIRスペクトルを測定したところ、アミド結合に含まれるC=O結合（ 1697 cm^{-1} 付近）、芳香族に含まれるC=C結合（ 1530 cm^{-1} 付近）、ならびにフェノールに含まれるOH結合およびCH結合（ $1310\sim 1380\text{ cm}^{-1}$ 付近）を有することが分かった。このことから、炭素ナノ粒子蛍光体は、-OH、C=O、C=C、C-H等の官能基や結合を有することが示された。

[0090] 炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液の吸収スペクトルを、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定したところ、 200 nm 以上 600 nm 以下の範囲の波長の光をよく吸収することが分かった。炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液の発光スペクトルを、分光蛍光光度計（日本分光株式会社製、FP-8500）を用いて測定した。結果を図8および図9に示す。

[0091] 図8は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液の発光スペクトルを示す図である。

[0092] 図8には、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液に、波長 370 nm の励起光を照射した際の発光スペクトルが示される。発光スペクトルによれば、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液は、波長 370 nm の励起光により、 450 nm にピークを有する青色発光することが分かる。

[0093] 図9は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）溶液の2次元発光マッピングを示す図である。

[0094] 図9では、グレースケールで示されるが、明るく示される領域が発光していることを示す。

また、図9には種々の波長の励起光を照射した際の様子も併せて示す。図9

によれば、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）分散液は、励起光の波長が変化すると発光波長が変化し、発光波長の励起波長依存性を有することが分かった。詳細には、励起光の波長が400nm～450nmのとき青緑色発光し、励起光の波長が500nmのとき緑色（ピーク波長525nm近傍）発光し、励起光の波長が550nm～575nmのとき橙色発光し、励起光の波長が600nmのとき赤色（ピーク波長660nm）発光した。

[0095] 次に、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末が分散した樹脂成形体を形成した。脱イオン水（60mL）に、ポリビニルピロリドン（PVP）粉末（2g）を添加し、90℃で3時間保持し、PVP水溶液（PVP濃度：3.3質量%）を調製した。PVP水溶液（4mL）に、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）粉末を添加・攪拌した。これを石英ガラス上にドロップキャストし、90℃で1時間乾燥させ、石英ガラス／薄膜状樹脂成形体の積層体を得た。積層体に種々の波長の励起光を照射し、観察した。結果を図10に示す。

[0096] 図10は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD1）含有樹脂成形体の発光の様子を示す図である。

[0097] 図10では、グレースケールで示されるが、明るく示される領域が発光していることを示す。図10によれば、得られた樹脂成形体は、図9に示す液体試料と同様に、励起光の波長が変化するとともに発光波長が変化した。

[0098] [炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）]

紫外光の照射によって青色（シアン）発光し、発光波長が励起波長に依存しない、炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）を、酸を用いた水熱合成法により合成した。

[0099] 炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）の合成条件は、特許文献1に記載の実施例1と同一であり、特許文献1と同様に、紫外光の照射によって青色発光することを確認した。CD1と同様に、炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）粉末をDMFに分散させた炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）分散液の発光スペクトルを、分光蛍光光度計を用いて測定した。結果を図11に示す。

[0100] 図11は、炭素ナノ粒子蛍光体（CD2）分散液の発光スペクトルを示す

図である。

[0101] 図 1 1 によれば、励起波長を変化させても、発光ピーク波長（445 nm）は変化せず、炭素ナノ粒子蛍光体（CD 2）は、発光波長の励起波長依存性を有しないことが分かった。

[0102] [例 1 ～例 4：波長変換素子]

例 1 ～例 4 では、上述の紫外励起により青色発光する炭素ナノ粒子蛍光体 CD 1 または CD 2 と、表 1 に示す反射層とを組み合わせることで、表 2 に示す波長変換素子を製造した。

[0103] [表 1]

反射層			高屈折率層 の厚さ(nm)	低屈折率層 の厚さ(nm)	ストップバンド位置 (バンド幅)	反射率(%)
記号	種類	対の数				
M1	AlN/SiO ₂	16	65	98	493nm-585nm(92nm)	99
M2	Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	5	178	240	470nm-515nm(45nm)	95
M3	Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	5	170	290	400nm-422nm(22nm), 507nm-557nm(50nm)	82, 92

表 1：反射層M1～M3の一覧

[0104] [表 2]

例	基板	第 1 の反射層	蛍光体層	第 2 の反射層	励起源
1	石英ガラス	M1	CD1@PVP	M1	紫外線LED(355nm)
2	石英ガラス	M1	CD1@PVP	M2	紫外線LED(355nm)
3	石英ガラス	M1	CD1@PVP	M3	紫外線LED(355nm)
4	石英ガラス	M1	CD2@PVP	M3	紫外線LED(355nm)

表 2：例 1 ～例 4 の発光素子の詳細

[0105] まず、ターゲットとして窒化アルミニウム（AlN）、酸化ケイ素（SiO₂）および酸化タンタル（Ta₂O₅）を、基板として石英ガラスを、それぞれ RF（高周波）スパッタ装置（芝浦メカトロニクス株式会社製、CFSE-4EP-LL）に設置し、石英ガラス上に反射層 M1 ～M3 を製膜した。スパッタ条件は、基板間距離 110 mm、RF 出力 300 W、基板加熱なしであった。

[0106] 反射層 M1 は、AlN と SiO₂ との対を 16 対積層し、高屈折率層である

AlNが合計65nm、低屈折率層であるSiO₂が合計98nmの厚さを有するものとした。反射層M2は、Ta₂O₅とSiO₂との対を5対積層し、高屈折率層であるTa₂O₅が合計178nm、低屈折率層であるSiO₂が合計240nmの厚さを有するものとした。反射層M3は、Ta₂O₅とSiO₂との対を5対積層し、高屈折率層であるTa₂O₅が合計170nm、低屈折率層であるSiO₂が合計290nmの厚さを有するものとした。それぞれの反射層M1～M3の透過スペクトルを、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定した。結果を図12A、図12B、図13A、図13B、図14Aおよび図14Bにそれぞれ示す。

[0107] 次に、反射層M1上に、CD1またはCD2が分散した樹脂成形体である蛍光体層を形成した。脱イオン水（60mL）に、ポリビニルピロリドン（PVP）粉末（2g）を添加し、90℃で3時間保持し、PVP水溶液（PVP濃度：3.3質量%）を調製した。PVP水溶液（4mL）に、CD1またはCD2を添加・攪拌した。これを反射層M1～M3上にドロップキャストし、90℃で1時間乾燥させ、石英ガラス／反射層／蛍光体層の積層体を得た。このようにして得られた蛍光体層中の炭素ナノ粒子蛍光体の含有量は、0.07質量%であった。

[0108] 次に、石英ガラス／反射層／樹脂成形体の積層体をRFスパッタ装置に設置し、樹脂成形体上に反射層M1～M3を製膜した。各反射層の成膜条件は、上述した通りであった。このようにして、例1～例4の波長変換素子を得た。

[0109] 例1～例4の波長変換素子を、励起源としての、波長355nmに発光ピークをもつ紫外発光ダイオード素子と組み合わせ、発光装置とした。紫外発光ダイオード素子の紫外光（出力0.03mW）を、例1～例4の波長変換素子の石英ガラス側から入射させ、波長変換素子から出射する光の発光スペクトルを測定した。結果を図12C、図13C、図14Cおよび図15Aにそれぞれ示す。また、発光スペクトルからCIE1931の色度（x, y）を算出した。結果を図12D、図13D、図14Dおよび図15B、ならびに

表 3 にそれぞれ示す。

[0110] [表3]

例	発光色	CIE1931	CCT(K)
1	青色	$x=0.20,y=0.21$	220996
2	温白色	$x=0.42,y=0.44$	3382
3	白	$x=0.34,y=0.33$	5147
4	青色	$x=0.25,y=0.28$	14506

表 3：例 1～例 4 の発光素子の詳細

[0111] 図 1 2 A および図 1 2 B はそれぞれ、例 1 の波長変換素子における反射層 M 1 の透過スペクトルを示す図である。図 1 2 C は、例 1 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。図 1 2 D は、例 1 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

図 1 3 A および図 1 3 B はそれぞれ、例 2 の波長変換素子における反射層 M 1 および反射層 M 2 の透過スペクトルを示す図である。図 1 3 C は、例 2 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。図 1 3 D は、例 2 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

図 1 4 A および図 1 4 B はそれぞれ、例 3 の波長変換素子における反射層 M 1 および反射層 M 3 の透過スペクトルを示す図である。図 1 4 C は、例 3 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。図 1 4 D は、例 3 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

図 1 5 A は、例 4 の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、お

よび前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。図15Bは、例4の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[0112] 図12A、図12B、図13Aおよび図14Aはそれぞれ、反射層M1の透過スペクトルを示す。図13Bは、反射層M2の透過スペクトルを示す。図14Bは、反射層M3の透過スペクトルを示す。これらの透過スペクトルから、前記各反射層が、表1に示す設計通りのものであることが確認された。反射層M1のストップバンドの透過率は実質0%であり、それ以外の領域の平均透過率は70%であった。反射層M2のストップバンドの透過率は5%であり、それ以外の領域の平均透過率は75%であった。反射層M3のストップバンドの透過率は、短波長側で18%、長波長側で8%であり、それ以外の領域の平均透過率は80%であった。

[0113] 図12C、図13C、図14Cおよび図15Aの発光スペクトルにおいて、点線で示す発光スペクトルは、いずれも、各例で使用した蛍光体層を、波長355nmの光で励起した際の発光スペクトルである。

[0114] 図12C、図12Dおよび表3によれば、紫外光での励起により青色発光し、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体、および第1の反射層と第2の反射層ともに反射層M1を採用した例1の波長変換素子は、励起源として紫外発光ダイオード素子と組み合わせることにより、青色の微妙な色度が調整された発光装置となることが分かった。

[0115] 詳細には、紫外線である励起光は、反射層M1を透過し、蛍光体層において青色の光に波長変換される。青色光のほとんどは、対向する反射層M1を透過して出射され、ごくわずかに反射された光のみが反射層間で共振される。このとき、共振された光は十分に増強されないため、共振された光が蛍光体層で波長変換されて発せられる黄色～赤色の光も、強度の低いものとなる。この黄色～赤色の光が、対向する反射層M1を透過し、前述の青色光と共に射出される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合であっても、蛍光体からの青色光と、わずかな黄色～赤色光とが混合す

るため、青色の微妙な色度が調整された波長変換素子を提供できる。

[0116] 図13C、図13Dおよび表3によれば、紫外励起青色発光し、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体とともに、第1の反射層として反射層M1を採用し、第2の反射層として反射層M2を採用した例2の波長変換素子と、励起源とを組み合わせることにより、青色光の発光が抑制され、黄色～赤色光の発光が増大し、黄色～赤色発光する発光装置となることが分かった。

[0117] 詳細には、紫外線である励起光は、反射層M1を透過し、蛍光体層において青色の光に波長変換される。青色光の一部は、反射層M2を透過して出射されるが、青色光の他の一部は、反射層M2において反射され、反射層M1とM2との間で共振される。共振され、増強された青色光は、蛍光体層を励起し、黄色～赤色光に波長変換される。この黄色～赤色の光は、反射層M2を透過して出射される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合に、青色光の発光が抑制され、黄色～赤色光の発光が増大した発光装置を提供できる。

[0118] 図14C、図14Dおよび表3によれば、紫外励起青色発光し、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体とともに、第1の反射層として反射層M1を採用し、第2の反射層として反射層M3を採用した例3の波長変換素子と、励起源とを組み合わせることにより、青色光および黄色～赤色光の発光が増大し、白色発光する発光装置となることが分かった。

[0119] 詳細には、紫外線である励起光は、反射層M1を透過し、蛍光体層において青色の光に波長変換される。青色光のうち、波長が422nmを超え507nm未満である成分は、反射層M3を透過し、出射される。他方、青色光のうち、波長が422nm以下の成分、および波長が507nm以上の成分は、反射層M3において反射され、反射層M1とM3との間で共振される。共振され、増強された青色光の成分は、蛍光体層を励起し、黄色～赤色光に波長変換される。この黄色～赤色光は、反射層M3を透過して出射される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合に、青色光と黄色～赤色光とが混合した白色発光する波長変換素子を提供できる。

[0120] 図15A、図15Bおよび表3によれば、紫外励起青色発光し、発光波長が励起波長依存性を有さない蛍光体とともに、第1の反射層として反射層M1を採用し、第2の反射層として反射層M3を採用した例4の波長変換素子の場合、例3の波長変換素子を用いた場合と異なり、白色発光しなかった。このことから、蛍光体は、その発光波長が励起波長依存性を有することが必須であることが示された。

[0121] 以上より、第1の反射層と、第2の反射層と、これらの間に位置し、発光波長の励起波長依存性を有し、照射された励起光を、該励起光よりも長い波長を有する光に変換する蛍光体層とを備える波長変換素子において、第1の反射層を、励起光のピーク波長よりも長波長側に位置する第1の波長領域の光を反射するものとし、第2の反射層を、第1の波長領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域を有する光を反射するものとするにより、色度が調整された発光が可能な波長変換素子を提供できることが示された。このような発光は、第1の反射層と第2の反射層との間で、蛍光体層から発せられた光のうち、第1の波長領域と第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光が共振し、共振した光が、蛍光体層で第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光に変換され、励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち第2の波長領域外の波長の光、および、共振した光が蛍光体層で波長変換された第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光が、それぞれ第2の反射層を透過して出射され、これらの光が混合されることに起因するものである。

[0122] また、採用した蛍光体にあわせて、第1の反射層の第1の波長領域と第2の反射層の第2の波長領域とを調整することにより、青色発光、黄色～赤色発光、さらには白色発光する波長変換素子を提供できることが示された。

[0123] 次に、例2および例3の波長変換素子を用いて、355nmに発光ピークをもつ紫外発光ダイオード素子の出力を0.03mWから0.65mWまで変化させた際の波長変換素子から出射する光の発光スペクトルを測定した。また、発光スペクトルからCIE1931の色度(x, y)を算出した。こ

これらの結果を図 1 6 A、図 1 6 B、図 1 7 A、図 1 7 B および表 4 に示す。

[0124] 図 1 6 A は、例 2 の波長変換素子を用いた発光装置について、異なる出力の励起光を照射した場合の発光スペクトルを示す図であり、図 1 6 B は、図 1 6 A の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

図 1 7 A は、例 3 の波長変換素子を用いた発光装置について、異なる出力の励起光を照射した場合の発光スペクトルを示す図であり、図 1 7 B は、図 1 7 A の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[0125] [表4]

励起源の出力(mW)	CIE1931	CCT(K)
0.03	x=0.34,y=0.33	5147
0.11	x=0.38,y=0.37	3966
0.28	x=0.43,y=0.39	3005
0.36	x=0.45,y=0.41	2840

表 4：例 3 の発光素子の詳細

[0126] 図 1 6 A によれば、例 2 の波長変換素子に紫外線を照射した際の発光スペクトルは、450nm 以上 500nm 以下の範囲、および、580nm 以上 650nm 以下の範囲にそれぞれピークを有し、これらのピーク強度は、紫外線、すなわち励起光の出力依存性を有していた。この場合、図 1 6 B に示すように、色度は、励起光の出力の変化によっても変化しないので、安定した波長変換素子を提供できることが示された。

[0127] 一方、図 1 7 A によれば、例 3 の波長変換素子に紫外線を照射した際の発光スペクトルは、450nm 以上 500nm 以下の範囲、および、580nm 以上 650nm 以下の範囲にそれぞれピークを有し、450nm 以上 500nm 以下の範囲のピーク強度は、紫外線、すなわち励起光の出力依存性を有さず、580nm 以上 650nm 以下の範囲のピーク強度は、励起光の出力依存性を有するものであった。

[0128] この場合、図 1 7 B に示すように、励起光の出力を変化させることによっ

て、色度および色温度を制御できるので、励起源の出力によって色温度を調整可能な発光装置となることが示された。図 17B によれば、励起光の出力を大きくするとより電球色に近くなり、励起光の出力を小さくすると青白光に近くなった。さらに、驚くべきことに、このような色度および色温度の制御は、すべて、黒体軌跡に沿っており、その偏差は ± 0.01 の範囲内であった。

[0129] [グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$)]

炭素ナノ粒子蛍光体とは異なる蛍光体として、グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) を、以下の手順で合成した。

[0130] メラミンを、窒素雰囲気中でアルミナるつぼに封入し、 550°C で 2 時間加熱した。加熱時の昇温速度は、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。加熱により、メラミン 5 g につき 2.5 g の黄色粉末が得られた。

[0131] このようにして得た黄色粉末について、X 線回折装置 (Rigaku 社製、Rint Ultima III) を用いて、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線照射による X 線回折測定を行った。結果を図 18 に示す。

[0132] 図 18 は、グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) の合成手順で得られた黄色粉末の XRD パターンを示す図である。

[0133] 図 18 によれば、 $2\theta = 27.6^{\circ}$ 近傍に、グラファイト状窒化炭素の 002 反射に帰属される鋭いピークが確認されるとともに、 $2\theta = 12.9^{\circ}$ 近傍に、グラファイト状窒化炭素の 001 反射に帰属される比較的小さいブロードなピークが確認された。 $2\theta = 27.6^{\circ}$ 近傍に確認された鋭いピークは、グラファイト構造に特徴的なものであり、その位置は、グラファイト層の間隔を示している。 $2\theta = 12.9^{\circ}$ 近傍に確認されたブロードなピークは、グラファイト状の層内におけるヘプタジン環構造同士の位置関係を示している。

[0134] 上記黄色粉末について、核磁気共鳴装置を用いて ^{13}C -CP-MAS-NMR スペクトルを測定した。結果を図 19 に示す。

[0135] 図 19 は、グラファイト状窒化炭素蛍光体 ($g-C_3N_4$) の合成手順で得られ

た黄色粉末の ^{13}C -CP-MAS-NMRスペクトルを示す図である。

[0136] 図19によれば、164.5 ppmおよび156.5 ppmに、それぞれ共振が確認された。164.5 ppmの共振は、アミノ基($-\text{NH}_2$)が付加された炭素原子に由来するものである。156.5 ppmの共振は、トリアジン環またはヘプタジン環において3個の窒素原子と結合したsp²炭素に由来するものである。

[0137] 上記粉末XRDパターンおよび固体NMRスペクトルから、得られた黄色粉末が、グラファイト状窒化炭素($\text{g-C}_3\text{N}_4$)であることが確認された。

[0138] グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)粉末を、ジメチルスルホキシド(DMSO、富士フイルム和光純薬株式会社製)に分散させ、20 nmのシリンジフィルターを通して、グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液を得た。このとき、DMSO中のグラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)の濃度は、0.0025質量%(0.025 mg/mL)であった。このようにして得たグラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液の発光スペクトルを、分光蛍光光度計(日本分光株式会社製、FP-8500)を用いて測定した。結果を図20に示す。

[0139] 図20は、グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液の発光スペクトルを示す図である。

[0140] 図20には、グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液に、種々の波長の励起光を照射した際の発光スペクトルが示される。発光スペクトルによれば、グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液は、300 nmから400 nmの波長の励起光により、460 nm付近にピークを有する青色発光することが分かる。また、発光スペクトルによれば、グラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)分散液は、発光波長の励起波長依存性を有することも分かる。

[0141] [例5：波長変換素子]

例5では、上述の紫外励起により青色発光するグラファイト状窒化炭素蛍光体($\text{g-C}_3\text{N}_4$)と、表5に示す反射層とを組み合わせることで、表6に示す

波長変換素子を製造した。

[0142] [表5]

反射層			高屈折率層 の厚さ(nm)	低屈折率層 の厚さ(nm)	ストップバンド位置 (バンド幅)	反射率(%)
記号	種類	対の数				
M4	Ta ₂ O ₅ /SiO ₂	9	200	80	450nm-550nm(100nm)	98

表 5：反射層M4の一覧

[0143] [表6]

例	基板	第 1 の反射層	蛍光体層	第 2 の反射層	励起源
5	石英ガラス	M4	g-C ₃ N ₄ @PVP	M4	紫外線LED(355nm)

表 6：例5の発光素子の詳細

[0144] まず、ターゲットとして窒化アルミニウム（AlN）、酸化ケイ素（SiO₂）および酸化タンタル（Ta₂O₅）を、基板として石英ガラスを、それぞれRF（高周波）スパッタ装置（芝浦メカトロニクス株式会社製、CFSE-4EP-LL）に設置した。次に、石英ガラス上に、スパッタリングにより、Ta₂O₅とSiO₂との対を9対積層し、反射層M4を製膜した。各層の厚みは、高屈折率層であるTa₂O₅が合計200nm、低屈折率層であるSiO₂が合計80nmとした。スパッタ条件は、基板間距離110mm、RF出力300W、基板加熱なしであった。

[0145] 得られた反射層M4の透過スペクトルを、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、V-570）を用いて測定したところ、波長450nmから550nmの範囲にストップバンドを有することが確認された。

[0146] 次に、反射層M4上に、g-C₃N₄が分散した樹脂成形体である蛍光体層を形成した。脱イオン水（60mL）に、ポリビニルピロリドン（PVP）粉末（2g）を添加し、90℃で3時間保持し、PVP水溶液（PVP濃度：3.3質量%）を調製した。PVP水溶液（4mL）に、g-C₃N₄を添加・撹拌した。これを反射層M4上にドロップキャストし、90℃で1時間乾燥させ、石英ガラス／反射層／蛍光体層の積層体を得た。このようにして得られた蛍光体層中のグラファイト状窒化炭素蛍光体の含有量は、0.07質量%で

あった。

[0147] 次に、石英ガラス／反射層／樹脂成形体の積層体をRFスパッタ装置に設置し、樹脂成形体上に反射層M4を製膜した。反射層の成膜条件は、上述した通りであった。このようにして、例5の波長変換素子を得た。

[0148] 例5の波長変換素子を、励起源としての、波長355nmに発光ピークをもつ紫外発光ダイオード素子と組み合わせ、発光装置とした。紫外発光ダイオード素子の紫外光（出力0.03mW）を、例5の波長変換素子の石英ガラス側から入射させ、波長変換素子から出射する光の発光スペクトルを測定した。結果を図21Aに示す。また、発光スペクトルからCIE1931の色度（ x ， y ）を算出した。結果を図21Bおよび表7にそれぞれ示す。

[0149] [表7]

例	発光色	CIE1931	CCT(K)
5	白	$x=0.36, y=0.39$	4643

表7：例5の発光素子の詳細

[0150] 図21Aは、例5の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトル、および前記波長変換素子に使用した蛍光体層の発光スペクトルをそれぞれ示す図である。図21Bは、例5の波長変換素子を用いた発光装置の発光スペクトルから算出した色度を示す図である。

[0151] 図21Aの発光スペクトルにおいて、点線で示す発光スペクトルは、使用した蛍光体層を、波長355nmの光で励起した際の発光スペクトルである。

[0152] 図21A、図21Bおよび表7によれば、紫外光での励起により青色発光し、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体、および第1の反射層と第2の反射層ともに反射層M4を採用した例5の波長変換素子は、励起源として紫外発光ダイオード素子と組み合わせることにより、青色光の発光強度が減少するとともに、黄色～赤色光の発光強度が増大することで、白色発光する

発光装置となることが分かった。

- [0153] 詳細には、紫外線である励起光は、反射層M4を透過し、蛍光体層において青色の光に波長変換される。青色光のうち、波長が450nm未満である成分、および、波長が550nmを超える成分はそれぞれ、反射層M4を透過し、出射される。他方、青色光のうち、波長が450nm以上550nm以下の成分は、その一部が反射層M4を透過して出射されるものの、他の一部は反射層M4において反射され、互いに対向する反射層M4の間で共振される。共振され、増強された青色光の成分は、蛍光体層を励起し、黄色～赤色光に波長変換される。この黄色～赤色光は、反射層M4を透過して出射される。このようにして、紫外励起青色発光する蛍光体単体を用いた場合に、青色光と黄色～赤色光とが混合した白色発光する波長変換素子を提供できる。

産業上の利用可能性

- [0154] 本発明によれば、発光波長の励起波長依存性を有する蛍光体を用い、一對の反射層のストップバンドの幅を選択するだけで、色度および色温度が調整された波長変換素子を提供できるので、素子設計に有利である。特に、蛍光体の長波長成分を増強できるので、白色発光する波長変換素子を提供できる。このような波長変換素子は、照明装置、ディスプレイのバックライト等の発光装置に利用される。

符号の説明

- [0155] 100 波長変換素子
110 第1の反射層
120 第2の反射層
130 蛍光体層
140 積層体
150 基板
160 励起光
170、170'、180、190、190' 光

- 2 0 0 発光装置
- 2 1 0、2 2 0 リードワイヤ
- 2 3 0 アルミナ基板
- 2 4 0 励起源
- 2 5 0 金細線
- 2 7 0 樹脂
- 2 8 0 壁面部材

請求の範囲

[請求項1]

第1の反射層、

第2の反射層、および、

前記第1の反射層と前記第2の反射層との間に位置する蛍光体層を備え、

前記蛍光体層は、発光波長の励起波長依存性を有し、照射された励起光を、該励起光よりも長い波長を有する光に変換し、

前記第1の反射層は、前記励起光の波長よりも長波長側に位置する第1の波長領域の光を反射し、

前記第2の反射層は、前記第1の波長領域の少なくとも一部と重複する第2の波長領域の光を反射し、

前記第1の反射層と前記第2の反射層との間で、前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち、前記第1の波長領域と前記第2の波長領域とが重複する領域にある波長の光が共振し、

前記蛍光体層は、前記共振した光を、前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光に変換し、

前記第2の反射層は、前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち前記第2の波長領域外の波長の光、および、前記共振した光が前記蛍光体層で波長変換された前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長の光をそれぞれ透過して出射する、波長変換素子。

[請求項2]

前記励起光が蛍光体層で波長変換された光のうち前記第2の波長領域外の光、および、前記共振した光が前記蛍光体層で波長変換された前記第2の波長領域の最長波長よりも長い波長を有する光が混合されて、白色発光する、請求項1に記載の波長変換素子。

[請求項3]

前記第1の波長領域は、480nm以上590nm以下の範囲であり、

前記第2の波長領域は、450nm以上520nm以下の範囲である、請求項1または2に記載の波長変換素子。

- [請求項4] 前記出射する光の発光スペクトルが、450nm以上500nm以下の波長範囲、および、580nm以上650nm以下の波長範囲にそれぞれピークを有し、
- 前記各ピークはいずれも、その強度が前記励起光の出力依存性を有する、請求項3に記載の波長変換素子。
- [請求項5] 前記第1の波長領域は、480nm以上590nm以下の範囲であり、
- 前記第2の波長領域は、395nm以上425nm以下の範囲、および、500nm以上560nm以下の範囲である、請求項1または2に記載の波長変換素子。
- [請求項6] 前記出射する光の発光スペクトルが、450nm以上500nm以下の波長範囲、および、580nm以上650nm以下の波長範囲にそれぞれピークを有し、
- 前記450nm以上500nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、前記励起光の出力依存性を有さず、
- 前記580nm以上650nm以下の波長範囲にあるピーク強度は、前記励起光の出力依存性を有する、請求項5に記載の波長変換素子。
- [請求項7] 前記蛍光体層は、330nm以上420nm以下の波長によって励起されて、450nm以上500nm以下の範囲にピークを有する青色光を発する、請求項1から6のいずれかに記載の波長変換素子。
- [請求項8] 前記蛍光体層は、炭素ナノ粒子蛍光体、有機ナノ粒子蛍光体、有機金属錯体蛍光体、無機蛍光体、および、半導体量子ドット蛍光体からなる群から選択される蛍光体を含有する、請求項1から7のいずれかに記載の波長変換素子。
- [請求項9] 前記蛍光体層は、炭素ナノ粒子蛍光体を含有し、紫外線の照射によって青色発光する、請求項8に記載の波長変換素子。
- [請求項10] 前記炭素ナノ粒子蛍光体は、炭素元素、酸素元素、窒素元素、およ

び、水素元素を含有し、

前記炭素元素は、アモルファス炭素、および、グラファイト状炭素として存在し、

前記アモルファス炭素、および、前記グラファイト状炭素が、これらの総量に占める割合はそれぞれ、前記アモルファス炭素が60体積%以上99体積%未満、前記グラファイト状炭素が1体積%以上40体積%未満であり、

前記窒素元素は、少なくともピリジン型窒素、アミド型窒素、ピロール型窒素、および、グラファイト型窒素として存在し、

前記ピリジン型窒素の含有量は、前記グラファイト型窒素のそれよりも多い、請求項9に記載の波長変換素子。

[請求項11] 前記炭素元素の含有量 p (原子%)、前記窒素元素の含有量 q (原子%) および前記酸素元素の含有量 r (原子%) は、それぞれ、

$$0.58 \leq p / (p + q + r) \leq 0.65$$

$$0.15 \leq q / (p + q + r) \leq 0.30$$

$$0.12 \leq r / (p + q + r) < 0.25$$

を満たす、請求項10に記載の波長変換素子。

[請求項12] 前記蛍光体層は、前記炭素ナノ粒子蛍光体が分散した樹脂成形体である、請求項9から11のいずれかに記載の波長変換素子。

[請求項13] 前記励起光は、330nm以上420nm以下の範囲の波長を有する、請求項1から12のいずれかに記載の波長変換素子。

[請求項14] 前記第1の反射層は、窒化アルミニウム層と二酸化ケイ素層との超格子構造を有する、請求項1から13のいずれかに記載の波長変換素子。

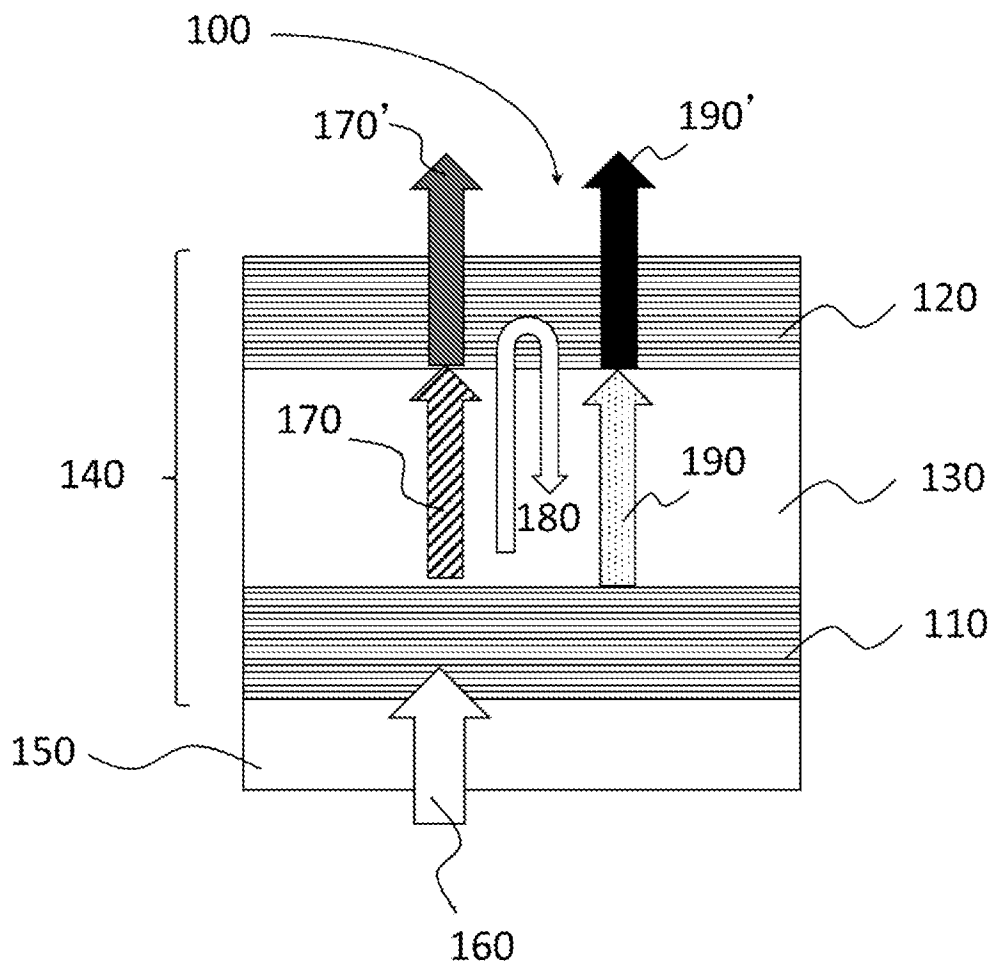
[請求項15] 前記第2の反射層は、酸化タンタル層と二酸化ケイ素層との超格子構造を有する、請求項1から14のいずれかに記載の波長変換素子。

[請求項16] 励起源と波長変換素子とを備える、発光装置であって、
前記波長変換素子は、請求項1から15のいずれかに記載の波長変

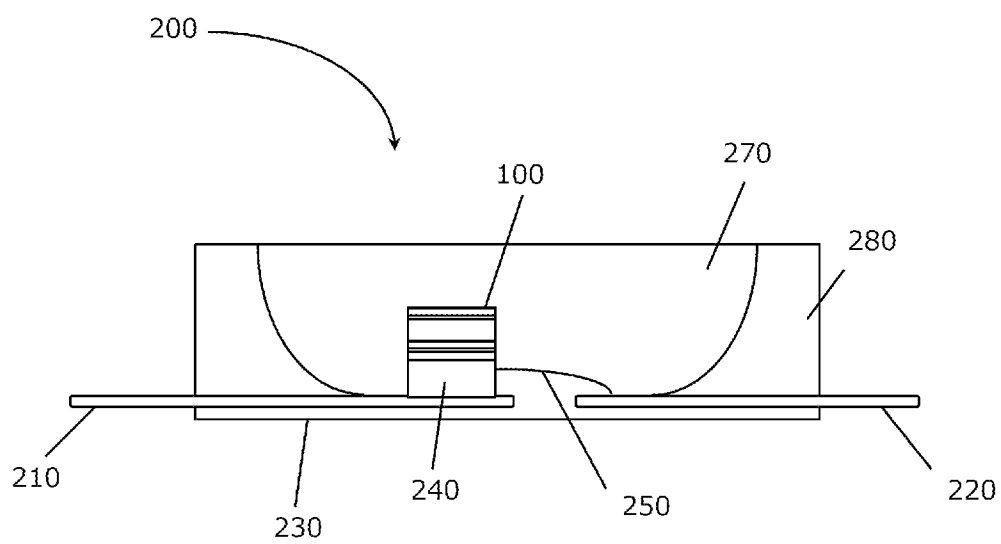
換素子である、発光装置。

- [請求項17] 前記励起源は、330nm以上420nm以下の範囲の波長を有する励起光を発する、請求項16に記載の発光装置。
- [請求項18] 前記励起源は、発光ダイオード（LED）、レーザダイオード（LD）、半導体レーザ、および、有機EL発光体（OLED）からなる群から選択される、請求項16または17に記載の発光装置。
- [請求項19] 前記励起源は、出力可変である、請求項16から18のいずれかに記載の発光装置。
- [請求項20] 前記発光装置は、白色発光ダイオード、白色発光ダイオードを複数含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトである、請求項16から19のいずれかに記載の発光装置。

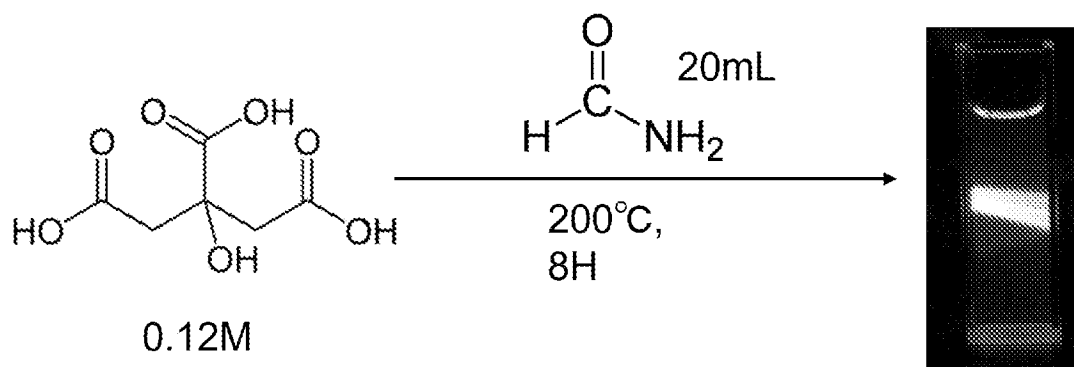
[図1]



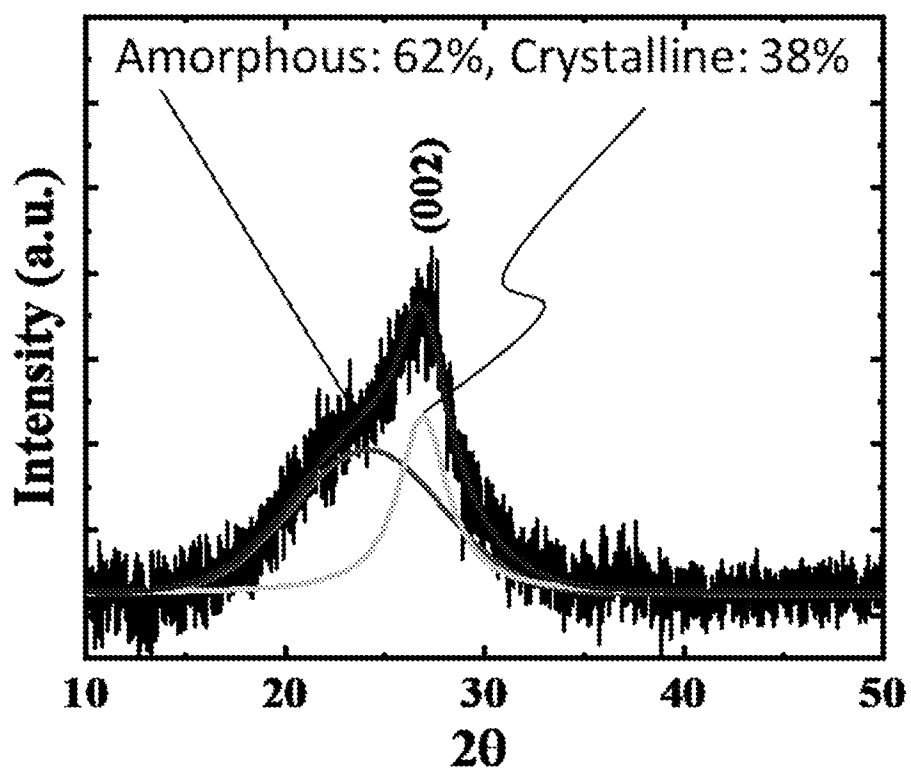
[図2]



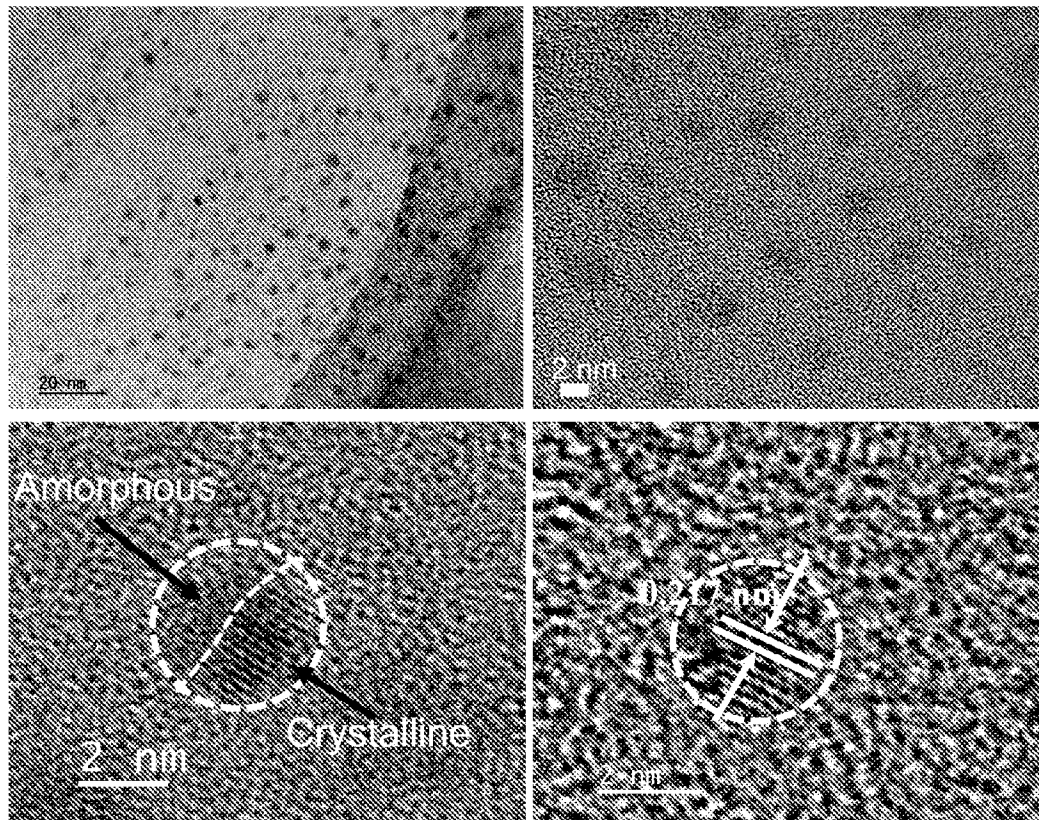
[図3]



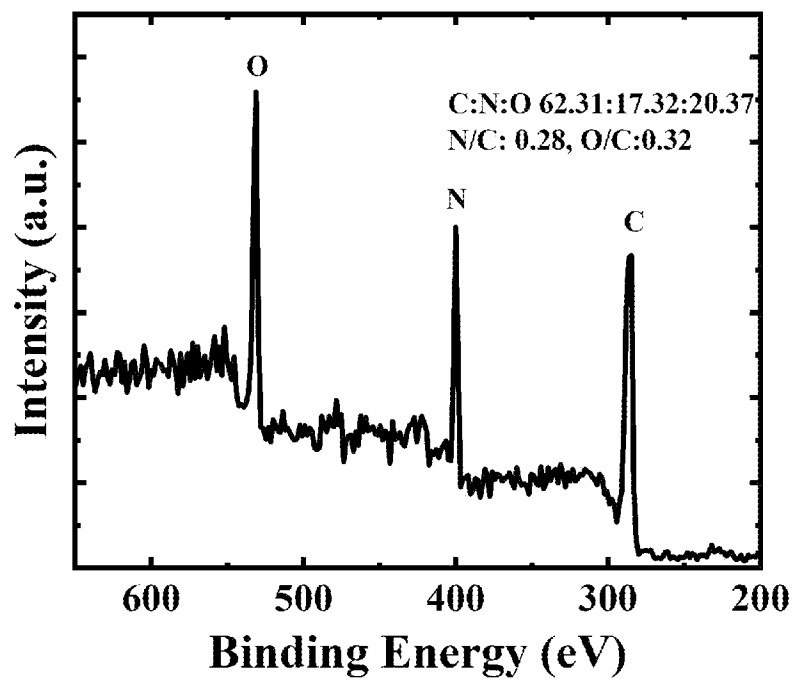
[図4]



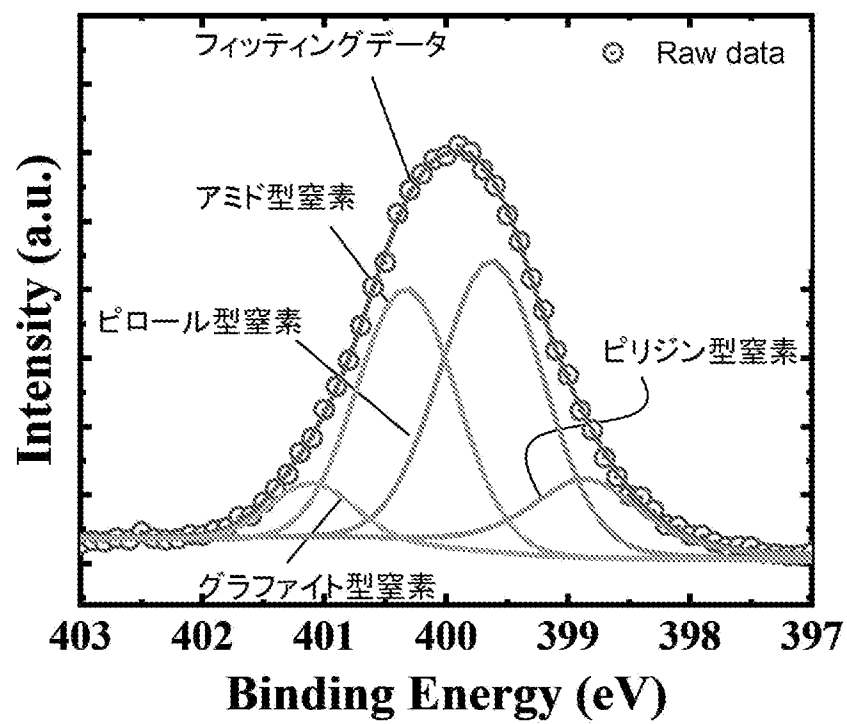
[図5]



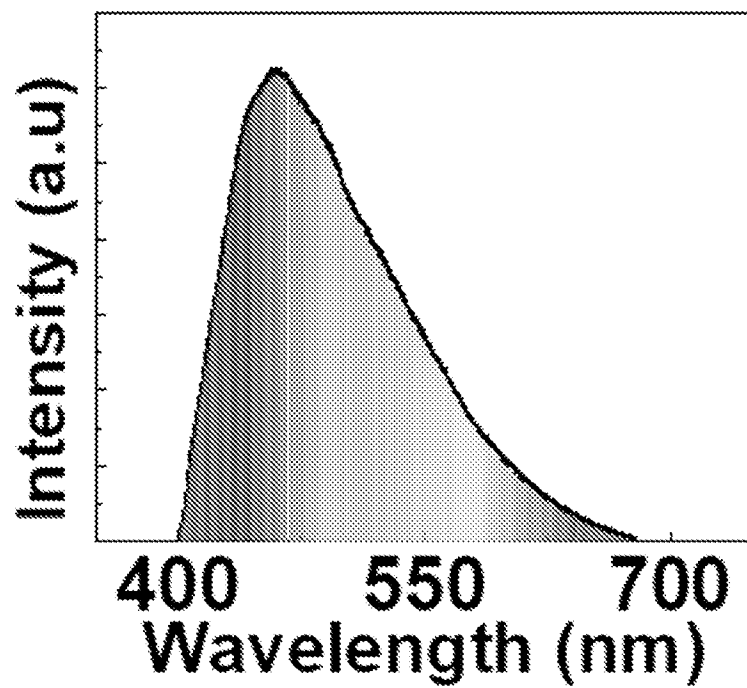
[図6]



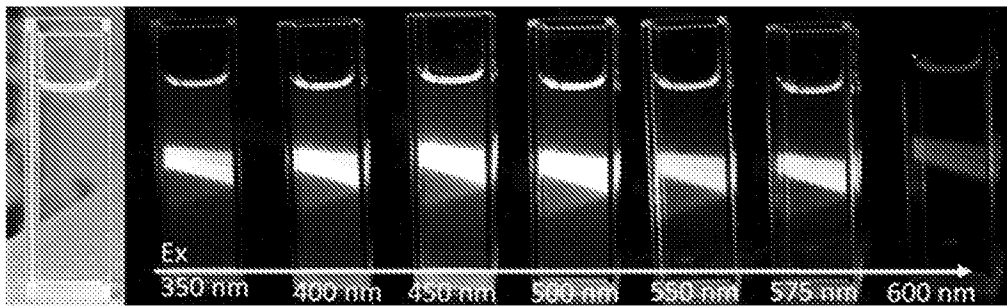
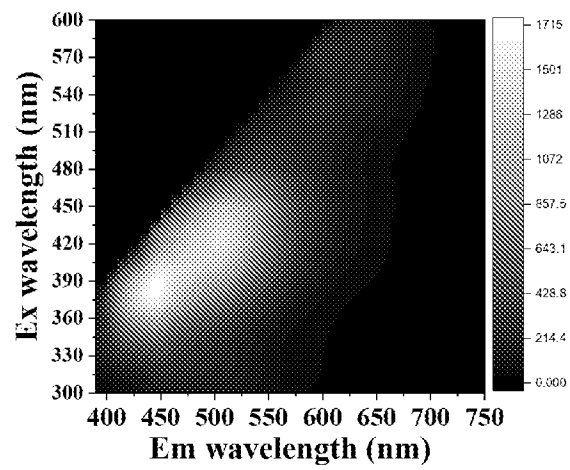
[図7]



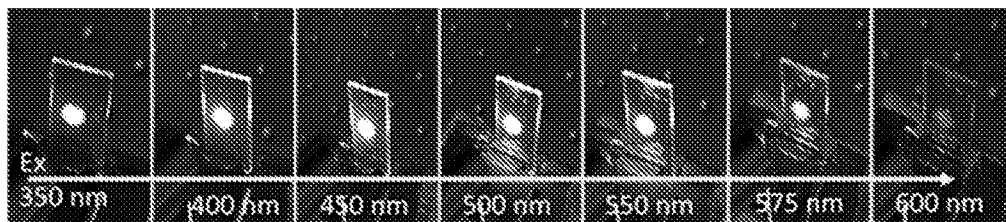
[図8]



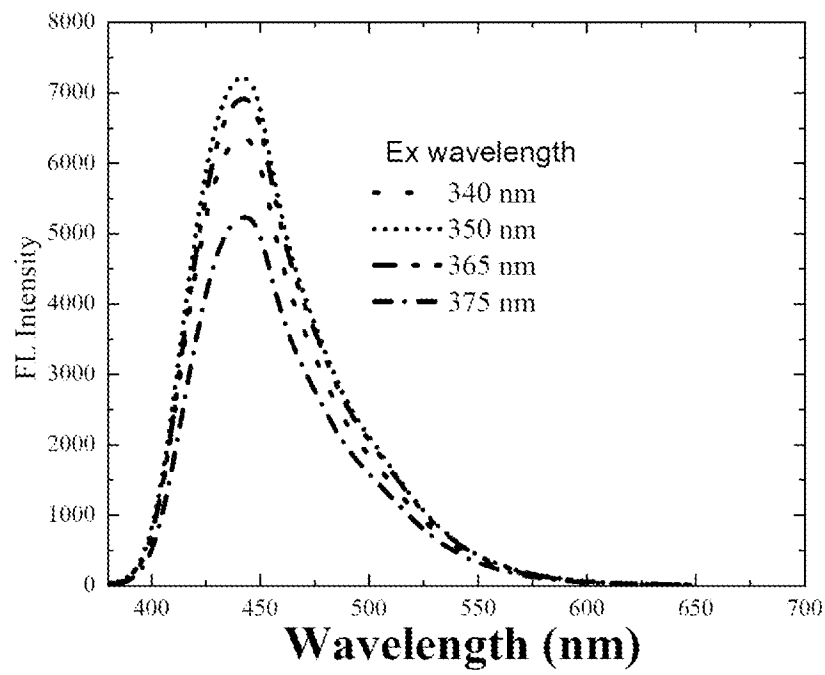
[図9]



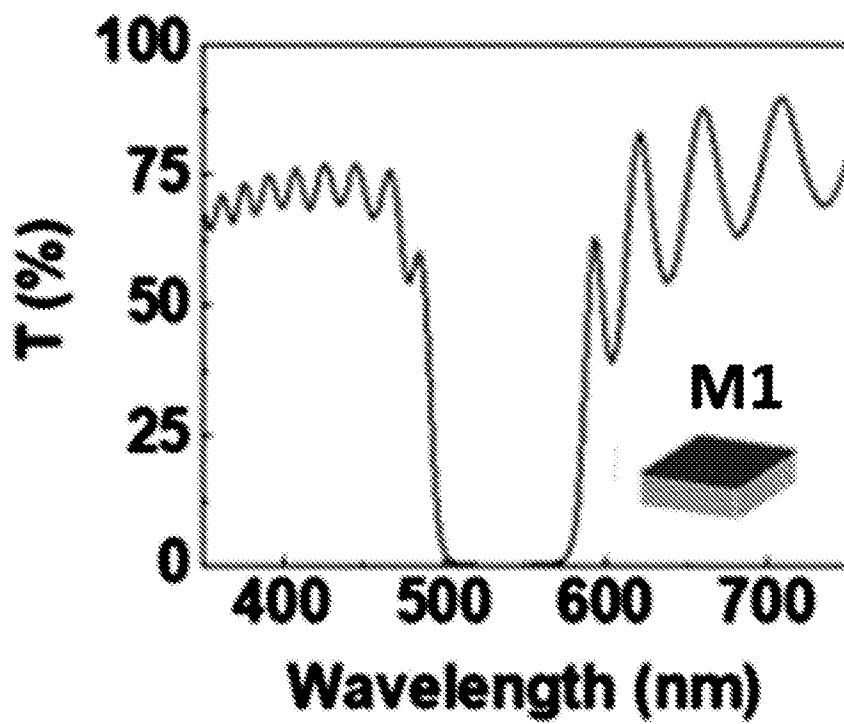
[図10]



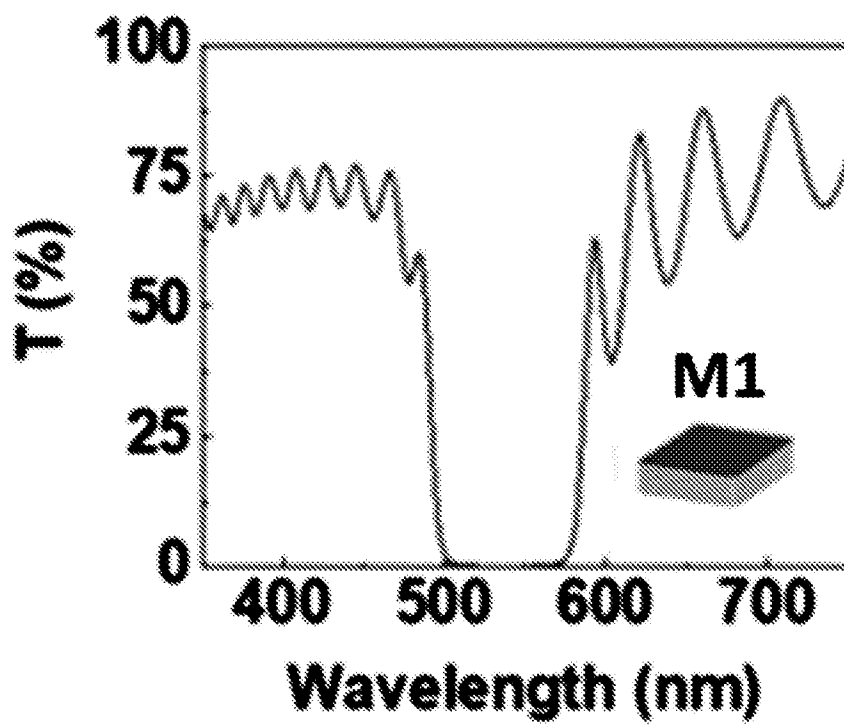
[図11]



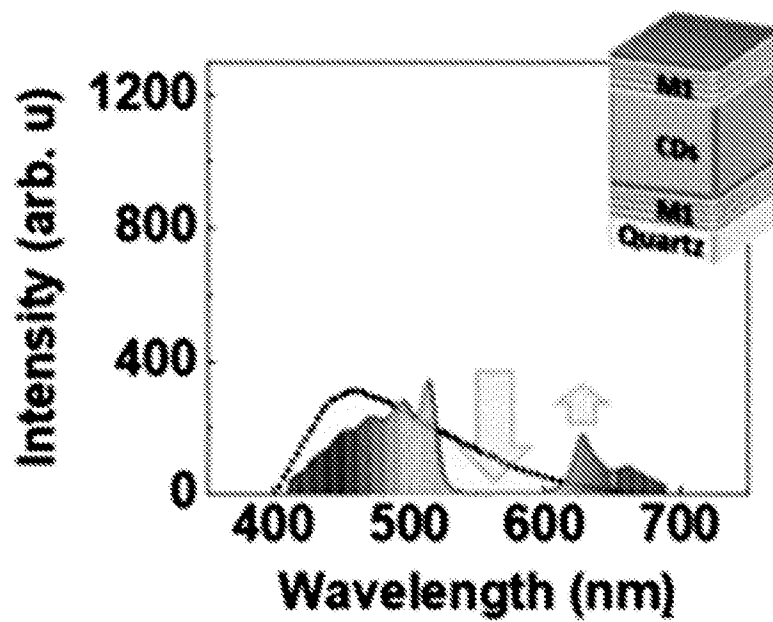
[図12A]



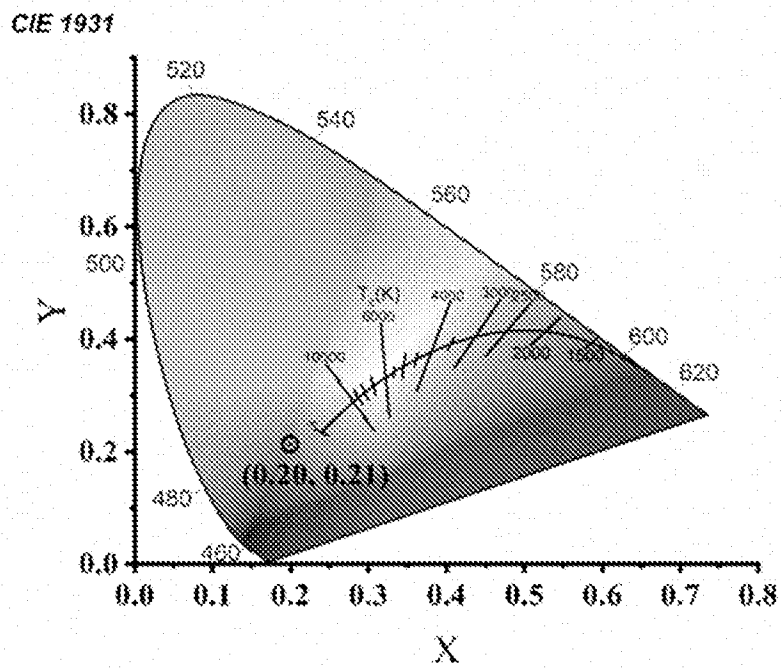
[図12B]



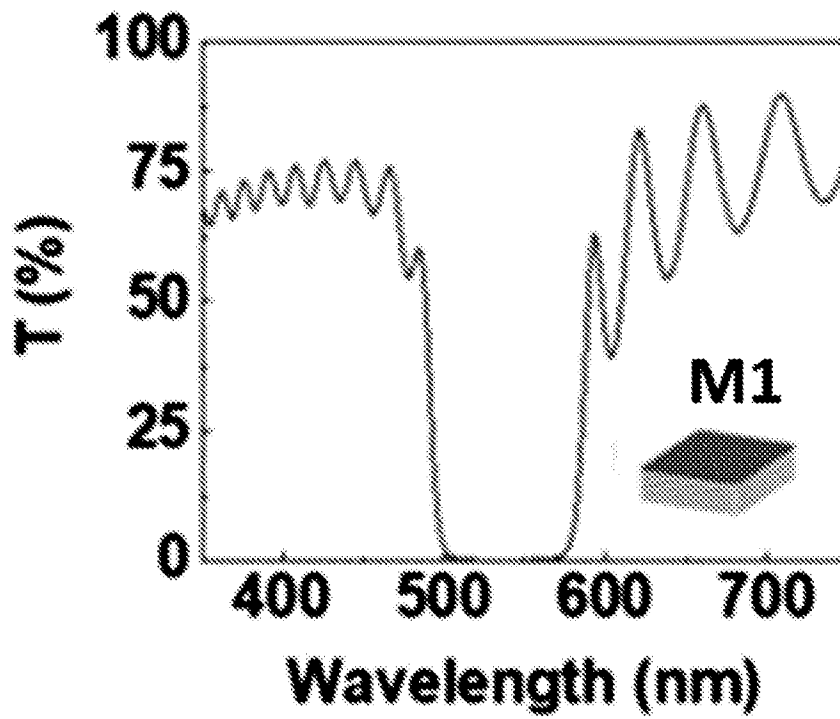
[図12C]



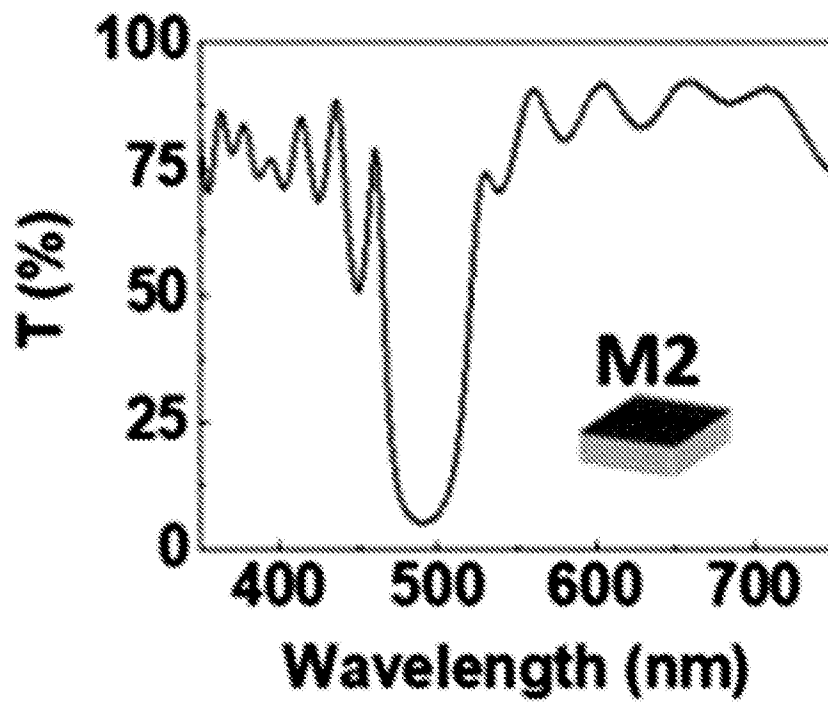
[図12D]



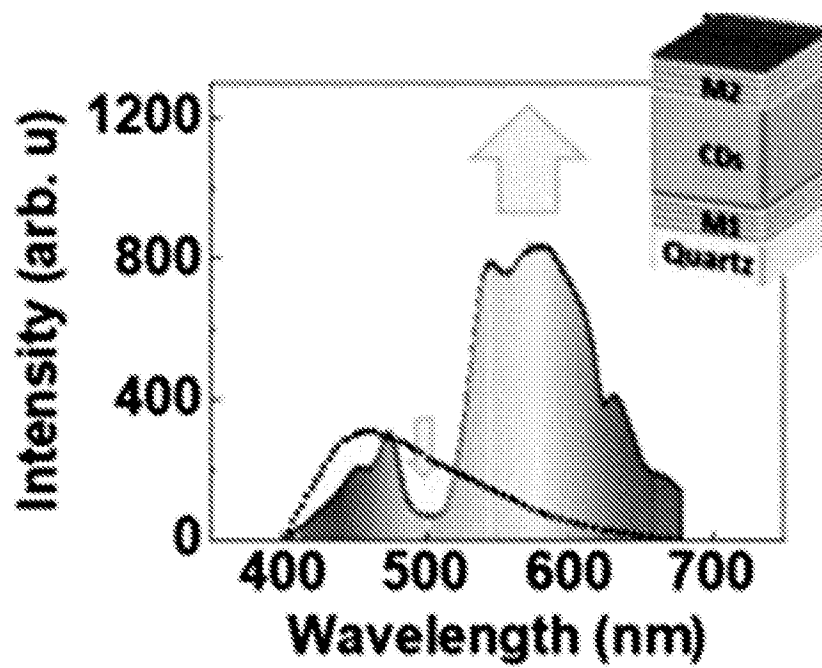
[図13A]



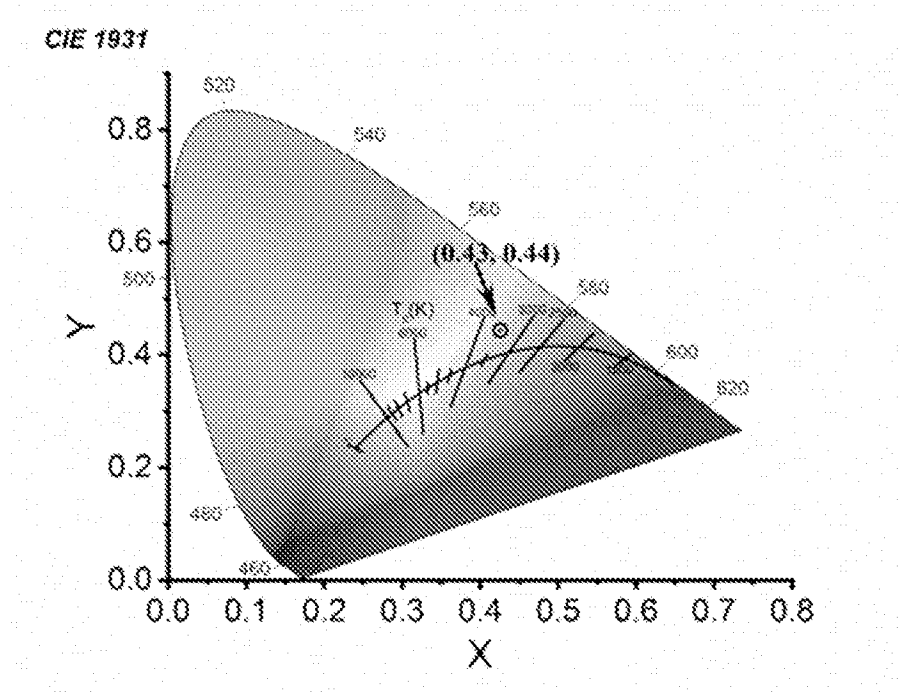
[図13B]



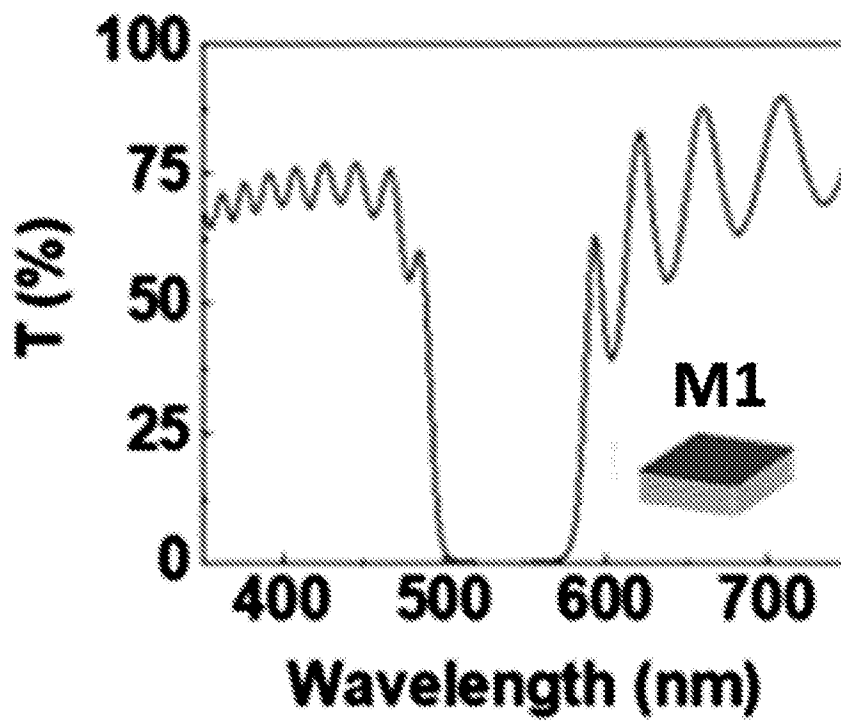
[図13C]



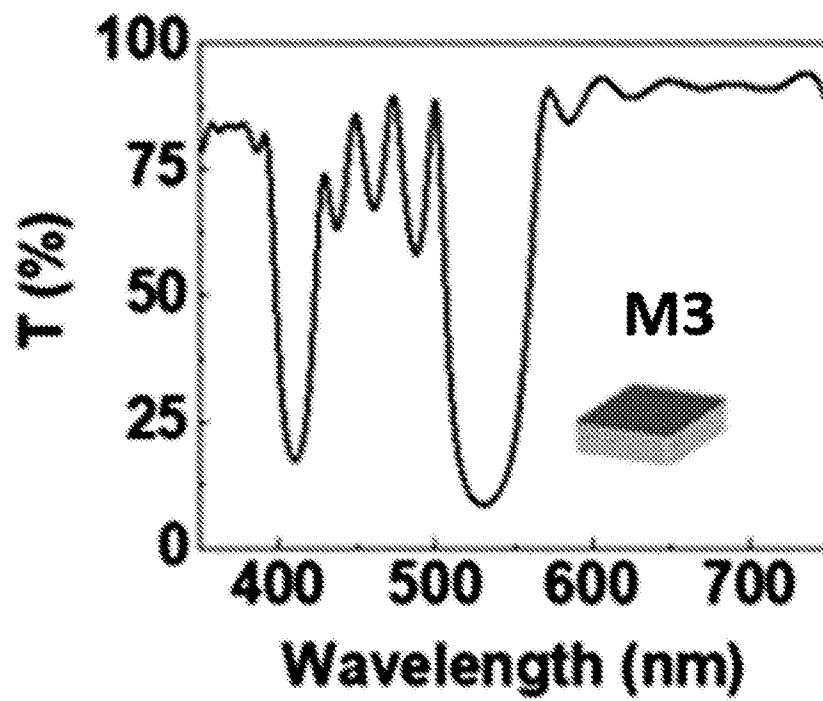
[図13D]



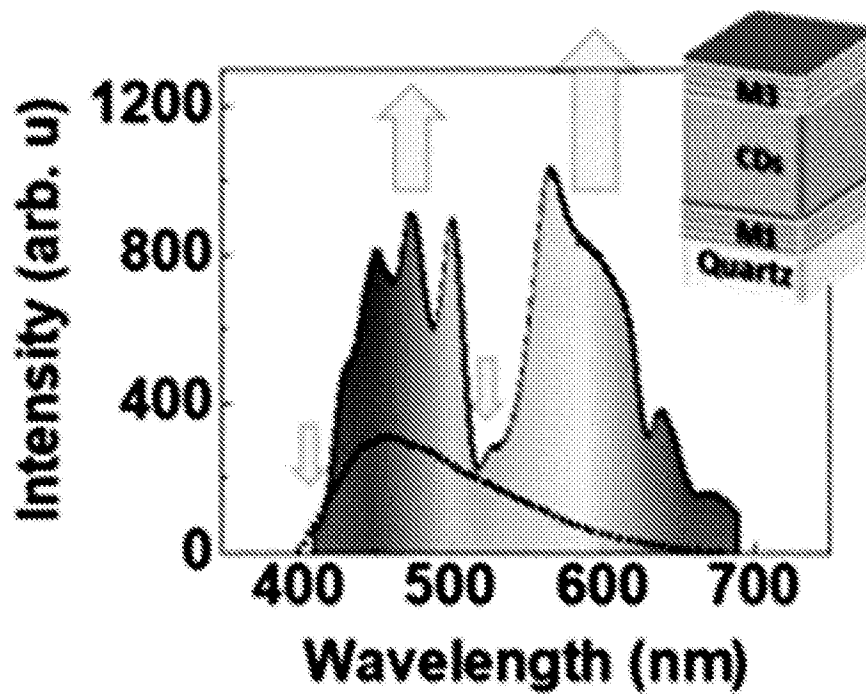
[図14A]



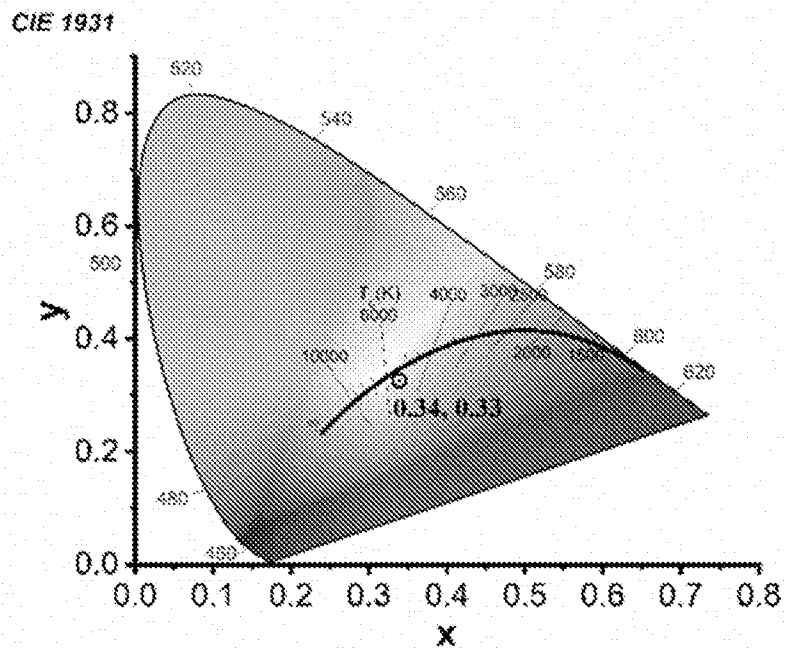
[図14B]



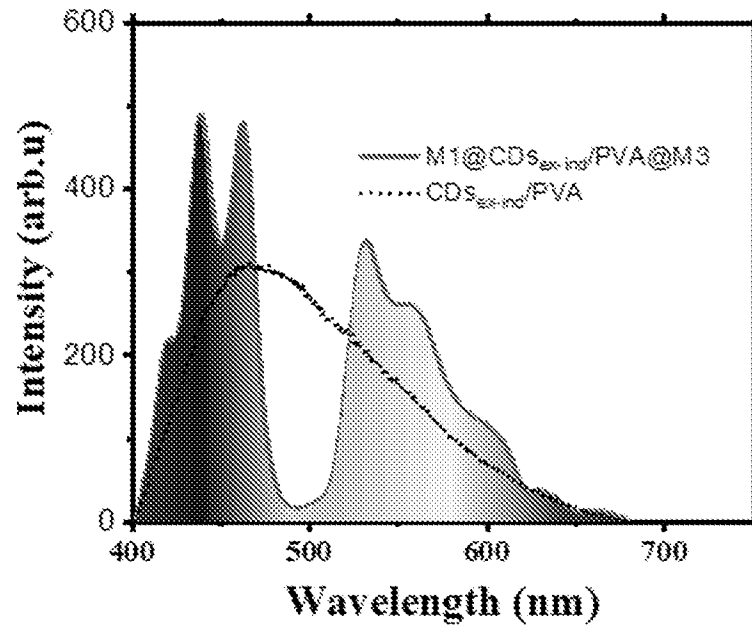
[図14C]



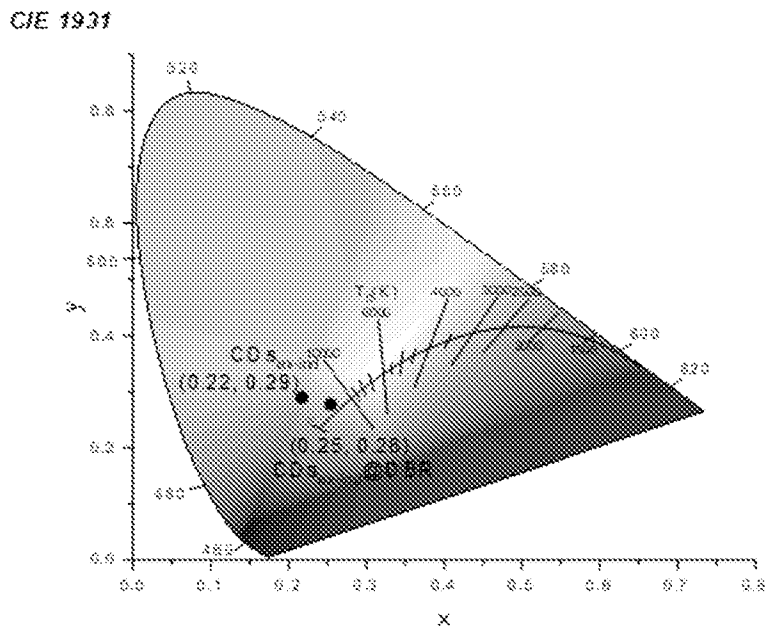
[図14D]



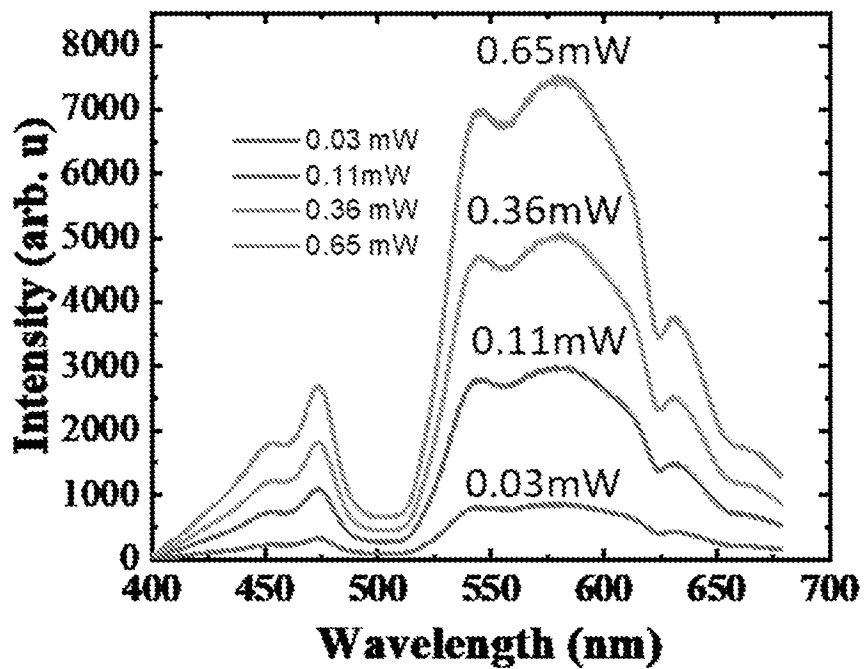
[図15A]



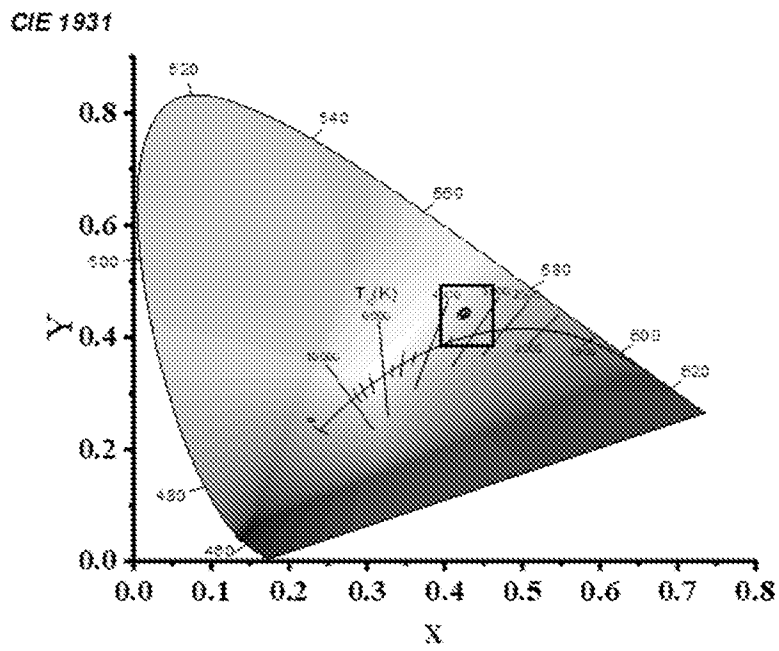
[図15B]



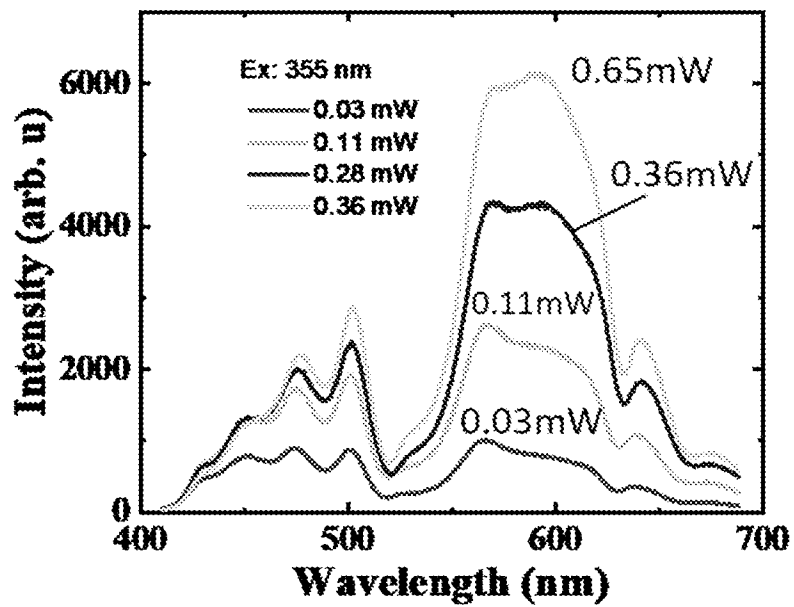
[図16A]



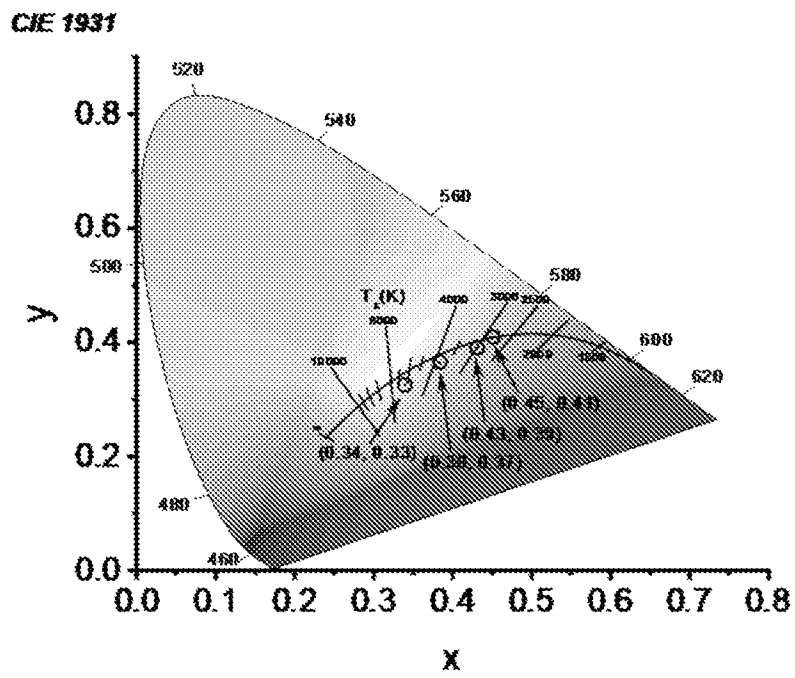
[図16B]



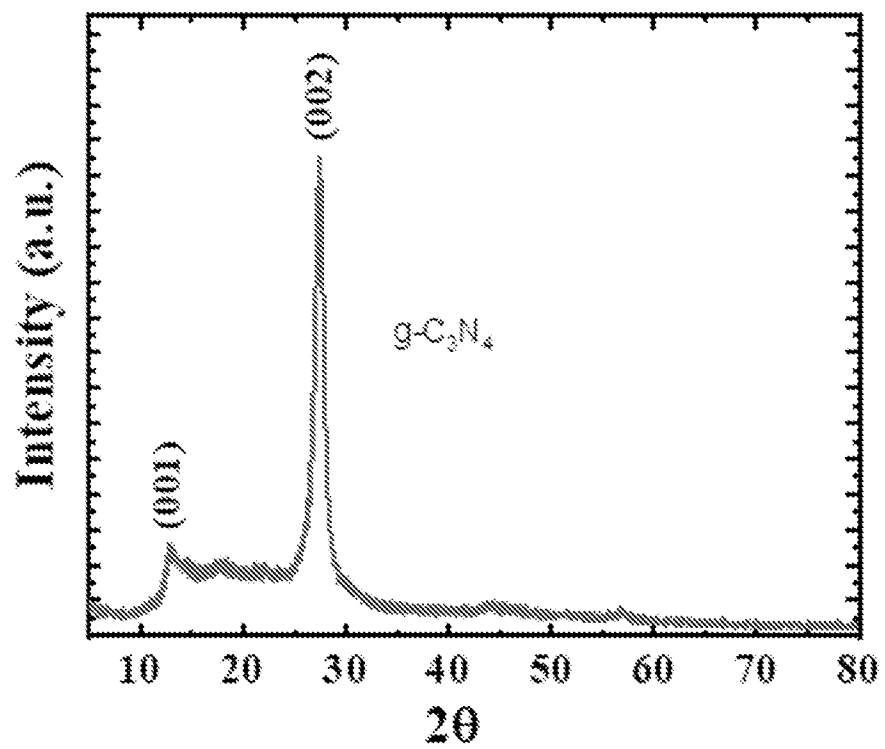
[図17A]



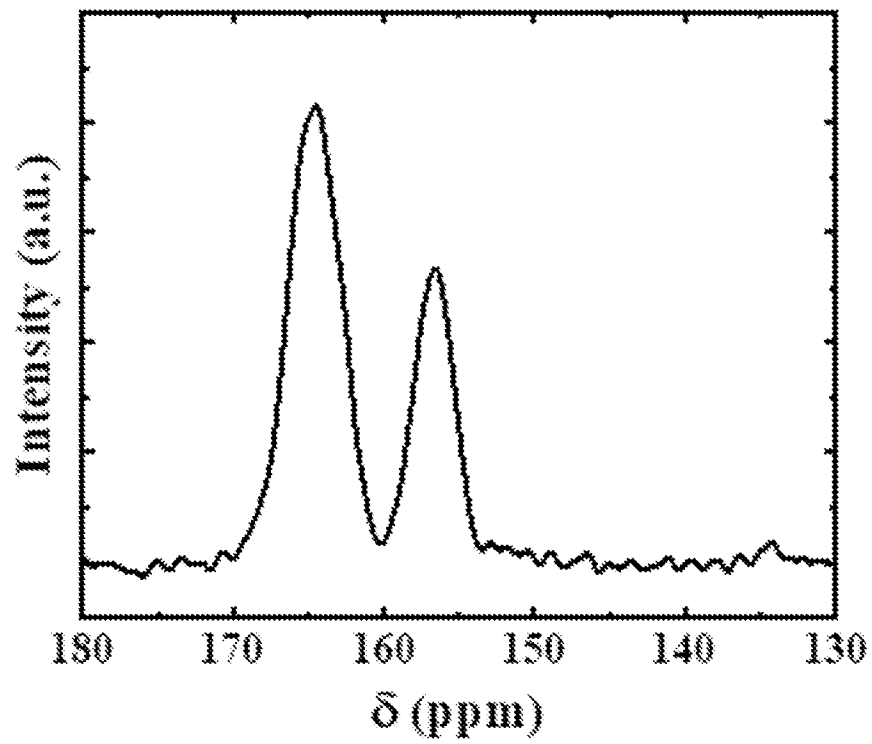
[図17B]



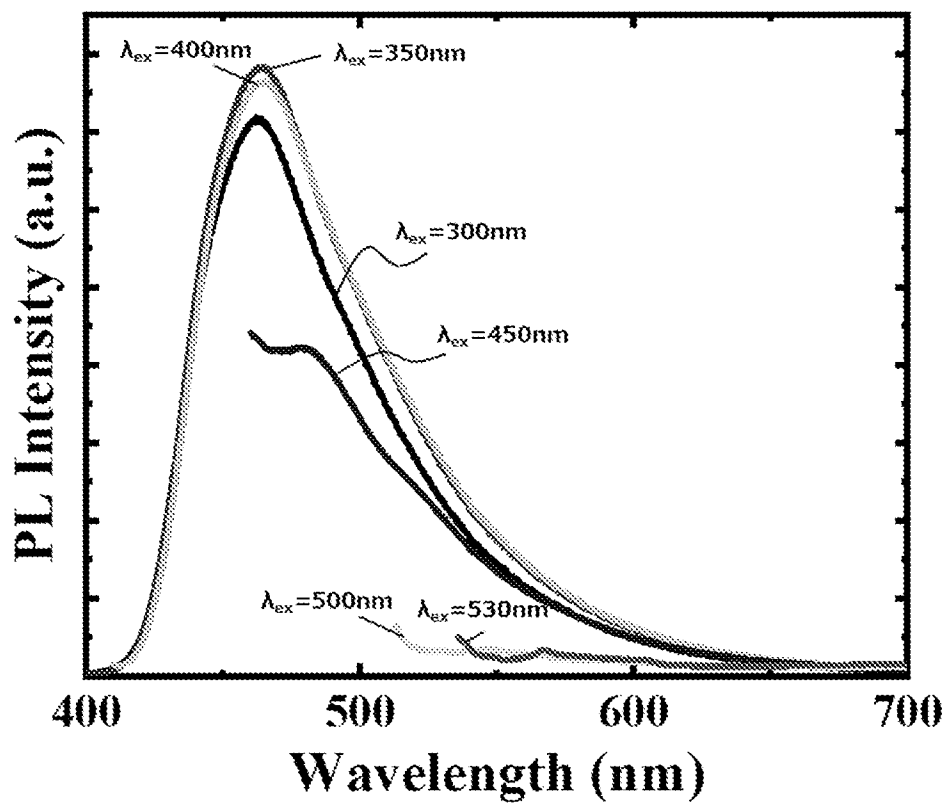
[図18]



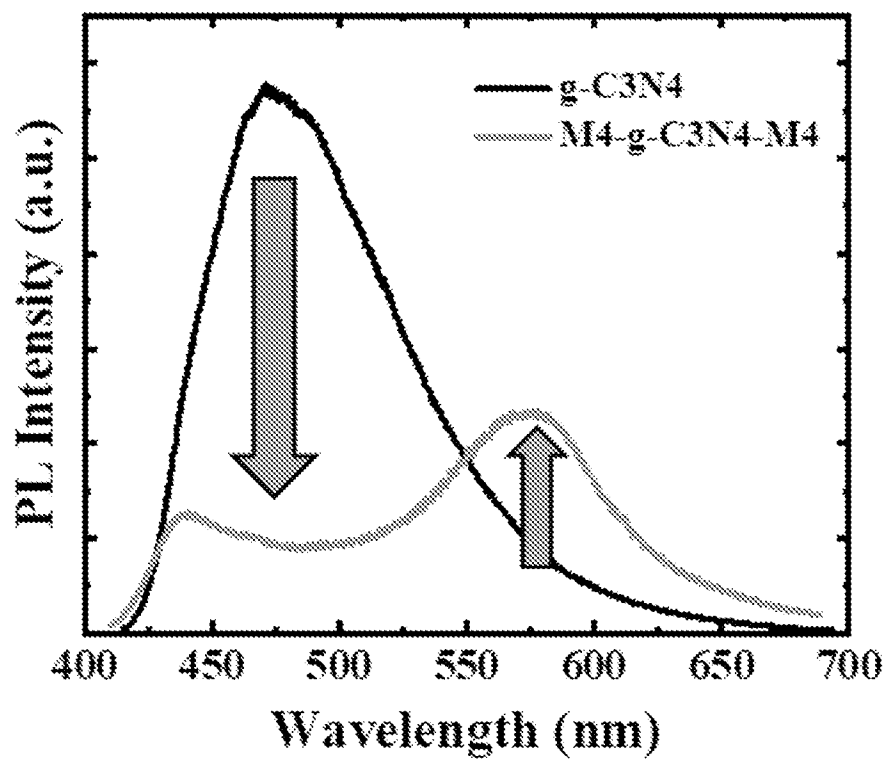
[図19]



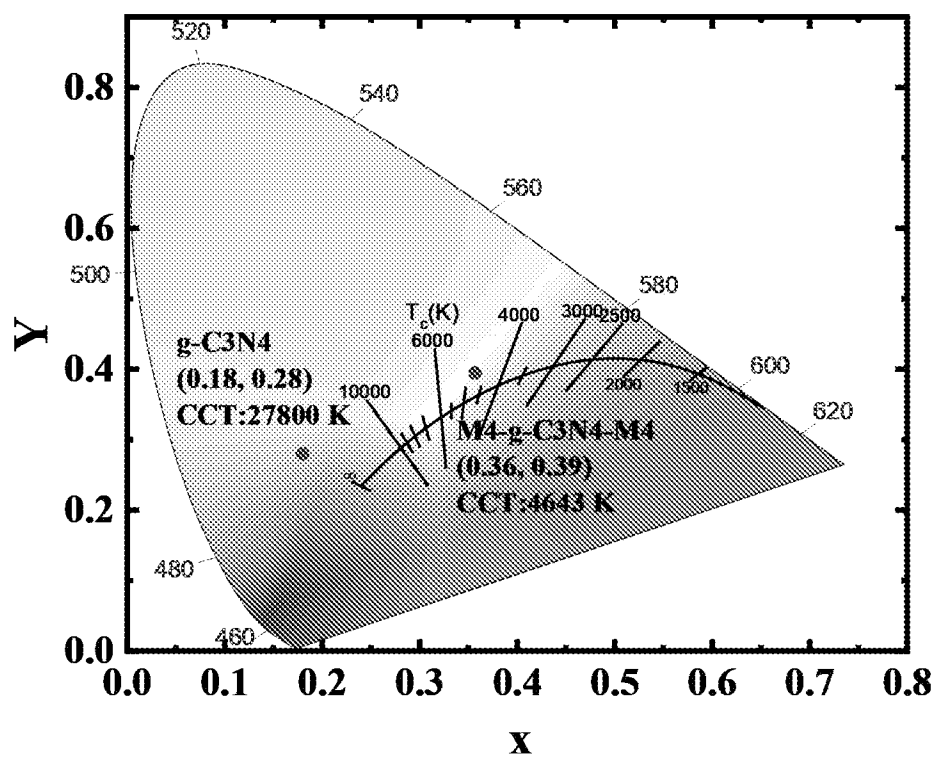
[図20]



[図21A]



[図21B]

CIE 1931

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/023052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/20(2006.01)i; **B82Y 20/00**(2011.01)i; **C09K 11/00**(2006.01)i; **C09K 11/02**(2006.01)i; **C09K 11/06**(2006.01)i;
C09K 11/65(2006.01)i; **H01L 33/50**(2010.01)i
 FI: G02B5/20; H01L33/50; C09K11/65; C09K11/00 Z; C09K11/02 Z; C09K11/06; B82Y20/00

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)

G02B5/20; B82Y20/00; C09K11/00; C09K11/02; C09K11/06; C09K11/65; 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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	US 2008/0128728 A1 (LUMINUS DEVICES, INC.) 05 June 2008 (2008-06-05) paragraphs [0088], [0171], [0178]-[0194], fig. 27, etc.	1, 7-8, 13-20
Y		2-6, 9-12
Y	JP 2015-511775 A (KONINKLIJKE PHILIPS N.V.) 20 April 2015 (2015-04-20) paragraph [0005], etc.	2-6
Y	WO 2018/163955 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 13 September 2018 (2018-09-13) claims, paragraph [0007], etc.	9-12



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

04 August 2023

Date of mailing of the international search report

15 August 2023

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/JP2023/023052

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2008/0128728	A1	05 June 2008	WO 2008/091585 A2 p. 19, lines 20-32, p. 45, lines 17-24, p. 47, line 8 to p. 51, line 25, fig. 27, etc. CN 101164170 A TW 201125159 A KR 10-2010-0063149 A	
JP	2015-511775	A	20 April 2015	US 2015/0048395 A1 paragraph [0006], etc. WO 2013/144927 A1 EP 2831933 A1 CN 104205375 A KR 10-2015-0003237 A	
WO	2018/163955	A1	13 September 2018	US 2020/0048548 A1 claims, paragraph [0012], etc. EP 3594312 A1 CN 110382663 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/20(2006.01)i; B82Y 20/00(2011.01)i; C09K 11/00(2006.01)i; C09K 11/02(2006.01)i; C09K 11/06(2006.01)i; C09K 11/65(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i FI: G02B5/20; H01L33/50; C09K11/65; C09K11/00 Z; C09K11/02 Z; C09K11/06; B82Y20/00										
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）） G02B5/20; B82Y20/00; C09K11/00; C09K11/02; C09K11/06; C09K11/65; 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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023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 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	US 2008/0128728 A1 (LUMINUS DEVICES, INC.) 05.06.2008 (2008 - 06 - 05) [0088] [0171] [0178] ~ [0194]、図27等	1, 7-8, 13-20								
Y		2-6, 9-12								
Y	JP 2015-511775 A (コーニンクレッカ フィリップス エヌ ヴェ) 20.04.2015 (2015 - 04 - 20) [0005] 等	2-6								
Y	WO 2018/163955 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13.09.2018 (2018 - 09 - 13) 請求の範囲、[0007] 等	9-12								
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 04.08.2023		国際調査報告の発送日 15.08.2023								
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） 藤岡 善行 20 9225 電話番号 03-3581-1101 内線 3271								

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/JP2023/023052

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2008/0128728	A1	05.06.2008	WO	2008/091585	A2	
					19頁20-32行、45		
					頁17-24行、47頁8		
					行-51頁25行、図27		
					等		
				CN	101164170	A	
				TW	201125159	A	
				KR	10-2010-0063149	A	
JP	2015-511775	A	20.04.2015	US	2015/0048395	A1	
					[0006]等		
				WO	2013/144927	A1	
				EP	2831933	A1	
				CN	104205375	A	
				KR	10-2015-0003237	A	
WO	2018/163955	A1	13.09.2018	US	2020/0048548	A1	
					請求の範囲、[0012]		
					等		
				EP	3594312	A1	
				CN	110382663	A	