

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)）

明 細 書

発明の名称： 蛍光体、および発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体、および発光装置に関する。

背景技術

[0002] 白色LED (Light Emitting Diode) を製造するために、通常、蛍光体が用いられる。すなわち、青色LEDから発せられる青色光から白色光を得るための波長変換材料として、蛍光体が用いられる。

照明用途での白色LEDの普及や、画像表示装置への白色LEDの適用検討などに伴い、青色光をより長波長の光に変換可能な蛍光体の開発が継続されている。

[0003] このような蛍光体の1つとして、例えば、特許文献1には、一般式 $M_x (Si, Al)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ (ただし、MはLi及び一種以上のアルカリ土類金属元素であり、 $0.52 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.06 \leq y \leq 0.23$) で示され、Mの一部がCe元素で置換されている蛍光体であって、Si/Al原子比が1.5以上6以下であり、かつO/N原子比が0以上0.1以下であり、Mの5～50mol%がLiであり、Mの0.5～10mol%がCeである蛍光体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5969391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者が検討した結果、上記特許文献1に記載の蛍光体において、蛍光特性の点で改善の余地があることが判明した。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、蛍光特性に優れた蛍光体粉末を提供することを目的の1つと

して、今回、検討を行った。

[0007] 本発明者らは、検討の結果、以下に提供される発明を完成させた。

[0008] 本発明の一態様によれば、以下の蛍光体、および発光装置が提供される。

1. 一般式 $M_x (Si, Al)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ (ただし、MはLi及び一種以上のアルカリ土類金属元素であり、 $0.52 \leq x \leq 0.90$ 、 $0 \leq y \leq 0.36$) で示され、Mの一部がCe元素で置換されている蛍光体の粒子を含む蛍光体粉末であって、

前記蛍光体の粒子の表面の一部が隆起している表面変質部を含む、蛍光体粉末。

2. 1. に記載の蛍光体粉末であって、

前記表面変質部が、扁平状構造を含む、蛍光体粉末。

3. 1. 又は2. に記載の蛍光体粉末であって、

前記表面変質部が、酸化物または水酸化物を含む、蛍光体粉末。

4. 1. ～3. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、

レーザー回折散乱法で測定される当該蛍光体粉末の体積頻度粒度分布において、小粒子側からの累積体積が50%となる点の粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が8 μm 以上25 μm 以下である、蛍光体粉末。

5. 1. ～4. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、

前記蛍光体は、Mの2mol%以上5以下mol%がCeとなるように構成される、蛍光体粉末。

6. 1. ～5. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、

500～850 nmの波長範囲で当該蛍光体の拡散反射率スペクトルを測定したとき、波長700 nmの光に対する拡散反射率 X_1 と、455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピーク波長の光に対する拡散反射率 X_2 と、の差分 $X_1 - X_2$ が、3.0%以下である蛍光体。

7. 1. ～6. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、

455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピーク波長の光に対する拡散反射率 X_2 が、88%以上97%以下である蛍光体。

8. 1. ～ 7. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、
455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピークの波長が、580 nm以上610 nm以下である、蛍光体。
9. 1. ～ 8. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末であって、
455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピークの半値幅が、130 nm以上142 nm以下である、蛍光体。
10. 1. ～ 9. のいずれか一つに記載の蛍光体粉末と発光光源とを備える発光装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、蛍光特性に優れた蛍光体粉末、それを用いた発光装置が提供される。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]発光装置の構造の一例を示す概略断面図である。
[図2]実施例1の蛍光体粉末のSEM写真を示す。
[図3]実施例2の蛍光体粉末のSEM写真を示す。
[図4]実施例3の蛍光体粉末のSEM写真を示す。
[図5]比施例1の蛍光体粉末のSEM写真を示す。
[図6]比施例2の蛍光体粉末のSEM写真を示す。
[図7]比施例3の蛍光体粉末のSEM写真を示す。

発明を実施するための形態

- [0011] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図は概略図であり、実際の寸法比率とは一致していない。
- [0012] 本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量％」とは「1質量％以上5質量％以下」を意味する。
- [0013] <蛍光体>

本実施形態の蛍光体粉末は、一般式 $M_x (Si, Al)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ で表

される蛍光体の粒子を含み、一般式中、MはLi及び一種以上のアルカリ土類金属元素、 $0.52 \leq x \leq 0.90$ 、 $0 \leq y \leq 0.36$ で、Mの一部はCe元素で置換されている。

[0014] また本実施形態の蛍光体粉末は、蛍光体の粒子の表面の少なくとも一部が隆起している表面変質部を含む。

[0015] 本発明者の知見によれば、還元性ガス雰囲気中、焼成温度よりも比較的低温にて、開放系にある蛍光体粒子を加熱するというアニール処理により、詳細なメカニズムは定かではないが、一般式 $M_x(Si, Al)_2(N, O)_{3 \pm y}$ で表される蛍光体粒子の表面を適切に改質できることが判明した。すなわち、かかるアニール処理により、蛍光体の粒子表面に表面変質部が複数形成された蛍光体粒子が得られる。

このような表面変質部を表面に有する蛍光体粒子を含む蛍光体粉末は、内部量子効率や600nmにおける拡散反射率等の発光特性を向上できることが判明し、本発明が完成するに至った。

[0016] 通常、蛍光体粉末の製造工程中の破砕処理により蛍光体の破砕片が形成されて、この破砕片が蛍光体粒子に付着することが知られている。しかしながら、アニール処理を実施しない場合、蛍光体粒子の表面に蛍光体の破砕片が付着するが、表面変質部は形成されないことが本発明者により確認された。

[0017] 本実施形態の蛍光体粒子の表面にある表面変質部は、上記の蛍光体の破砕片とは、形状、付着態様および組成の少なくとも1点以上の点で相違する。

[0018] 蛍光体粒子のSEM写真により、表面変質部は、破砕片のように粒子表面に破砕面を有さず、扁平状構造を含んでもよい。また、表面変質部は、蛍光体粒子の表面と間にくびれ部分を有さない構造を有してもよい。

[0019] 表面変質部の多くは、蛍光体粒子の水洗により表面から脱落しないで、表面に付着したままの状態となる。一方の破砕片の多くは、蛍光体粒子の水洗により表面から脱落する。表面変質部は、蛍光体粒子の表面に化学的および／または物理的に破砕片よりも強く付着する。

[0020] また、蛍光体粉末の化学組成分析の結果、上記アニール処理後の酸素含有

量が、アニール処理前と比べて、高くなることが判明した。このような結果から、詳細なメカニズムは定かではないが、表面変質部は、蛍光体の粒子の表面が改質したものとして、蛍光体の酸化物または水酸化物を含むと考えられる。

[0021] なお、表面変質部は、一般式 $M_x (Si, Al)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ で表される蛍光体をアニール処理することにより蛍光体粒子の表面に形成される。一方、結晶相が β 相のサイアロン蛍光体（いわゆる β 型サイアロン蛍光体）をアニール処理したとしても、その表面に表面変質部は形成されないことが確認されている。なお、 β 型サイアロン蛍光体の粒子表面には、付着するものがあるとしても、蛍光体の破砕片が挙げられる。

[0022] 蛍光体粒子のSEM写真により、複数の表面変質部は、蛍光体粒子の一つの表面において、表面の一部に互いに離間して付着した状態である粒子群を含んでもよいが、表面の一部が露出しないように互いに連結して被覆層を形成してもよい。いずれの場合も、蛍光体粒子の表面の少なくとも一部には、表面が露出している部分を有することが好ましい。また、複数の表面変質部が複数の筋状の被覆層を形成してもよいが、蛍光体粒子が筋状の被覆層を有しないでもよい。

[0023] 近年、発光装置において高出力化・低背化が進められており、蛍光体を実装される発光装置中の動作環境は、ますます高温となる傾向にある。

本実施形態の蛍光体粉末は、このような高温環境での使用にも用いることができる。

[0024] 本実施形態の蛍光体粉末は、少なくとも、蛍光体粒子の表面に付着した表面変質部を含む点において、特許文献1に記載された蛍光体と相違する。本実施形態の蛍光体は、特許文献1に記載された蛍光体に比べて、蛍光特性に優れており、例えば、内部量子効率の点で、青色光を効率よく長波長の光に変換する。

[0025] 本実施形態の蛍光体に関する説明を続ける。

[0026] （結晶構造、化学組成など）

蛍光体結晶の骨格構造は、 $(\text{Si}, \text{Al}) - (\text{N}, \text{O})_4$ 正四面体が結合することにより構成されており、その間隙にM元素が位置するものである。上記一般式の組成は、M元素の価数と量、 Si/Al 比、 N/O 比のパラメータの全体により電気的中性が保たれる幅広い範囲で成立する。上記一般式で示される代表的な蛍光体として、M元素がCaで $x = 1$ 、更に $\text{Si}/\text{Al} = 1$ 、 $\text{O}/\text{N} = 0$ となる CaAlSiN_3 がある。 CaAlSiN_3 のCaの一部がEuで置換された場合には赤色蛍光体に、Ceで置換された場合には黄～橙色蛍光体になる。

[0027] 本実施形態の蛍光体の結晶構造は、通常、 CaAlSiN_3 結晶をベースとしたものである。この蛍光体の特徴の1つは、Ce付活でも非常に高い発光効率を得られるように構成元素、組成を大きく変えた点にある。

上記一般式において、M元素はLi元素とアルカリ土類金属元素の組み合わせであり、その一部が発光中心となるCe元素で置換されている。Li元素を用いることにより、二価のアルカリ土類元素及び三価のCe元素との組み合わせにより、M元素の平均価数を幅広く制御できる。また、 Li^+ のイオン半径は非常に小さく、その量により結晶サイズを大きく変化させることができ、多様な蛍光発光が得られる。

上記一般式におけるM元素の係数 x は、0.52以上0.90以下、好ましくは0.60以上0.90以下、より好ましくは0.70以上0.90以下である。係数 x が0.9を越える、つまり CaAlSiN_3 結晶に近づくと蛍光強度が低下する傾向にあり、係数 x が0.52よりも小さいと、目的とする結晶相以外の異相が多量に生成するために蛍光強度が著しく低下する傾向がある。

[0028] 上記一般式における (N, O) の係数 y は、0以上0.36以下が好ましく、0以上0.30以下がより好ましく、0以上0.23以下がさらに好ましい。これにより、蛍光強度を高められる。

[0029] 本実施形態において、 O/N 原子比（モル比）は、0以上0.1以下、好ましくは0.01以上0.08以下、さらに好ましくは0.02以上0.0

7 以下である。O/N原子比があまりに大きいと異相生成量が増大し、発光効率が低下するとともに、結晶の共有結合性が低下し、温度特性の悪化（高温での輝度低下）を引き起こす傾向にある。

[0030] Si/AI原子比（モル比）に関しては、通常、M元素の平均価数や量、および、O/N原子比を所定の範囲とすると必然的に決められる。Si/AI原子比は1.5以上6以下、好ましくは2以上4以下、より好ましくは2.5以上4以下である。

[0031] 蛍光体中のLi含有量は、M元素の5～50mol%、好ましくは15～49mol%、さらに好ましくは25～48mol%である。Liの効果は5mol%以上で発揮されやすいが、50mol%を越えると目的とする蛍光体の結晶構造が維持できず異相を生成してしまい、発光効率が低下しやすい。

念のため述べておくと、「Li含有量」とは、最終的に得られる蛍光体中のLi含有量であり、原料配合ベースの量ではない。原料に使用するLi化合物は蒸気圧が高く揮発しやすく、高温で窒化物・酸窒化物を合成しようとした場合、相当な量が揮発する。つまり、原料配合ベースのLi量は最終生成物中の含有量とは大きく乖離しているので、蛍光体中のLi含有量を意味しない。

[0032] 蛍光体の発光中心であるCeの含有量は、あまりに少ないと発光への寄与が小さくなる傾向にあり、あまりに多いとCe³⁺間のエネルギー伝達による蛍光体の濃度消光が起こる傾向にある。よって、Ceの含有量は、M元素の2～5mol%、好ましくは2.5～5mol%である。

[0033] 上記一般式におけるM元素として用いられるアルカリ土類金属元素は、いずれの元素でも構わないが、Caを用いた場合に、高い蛍光強度が得られ、幅広い組成範囲で結晶構造が安定化する。よって、M元素はCaであることが好ましい。複数のアルカリ土類金属元素の組み合わせであってもよく、例えばCa元素の一部がSr元素に置き換わってもよい。

[0034] 蛍光体の結晶構造は、斜方晶系であり、前述したCaAlSiN₃結晶と同

一の構造であってよい。 CaAlSiN_3 結晶の格子定数は、一例として、 $a=0.98007\text{ nm}$ 、 $b=0.56497\text{ nm}$ 、 $c=0.50627\text{ nm}$ である。本実施形態において、格子定数は、通常、 $a=0.93500\sim 0.96500\text{ nm}$ 、 $b=0.55000\sim 0.57000\text{ nm}$ 、 $c=0.48000\sim 0.50000\text{ nm}$ であり、 CaAlSiN_3 結晶に比べ、いずれも小さい値となる。この格子定数の範囲は、前述した構成元素及び組成を反映したものである。

[0035] 蛍光体中に存在する結晶相は、上記の結晶単相が好ましい。ただし、蛍光特性に大きい影響がない限り、蛍光体は異相を含んでいても構わない。青色光励起の場合に蛍光特性への影響が低い異相としては、 α サイアロン、 AlN 、 LiSi_2N_3 、 $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$ などが挙げられる。異相の量は、粉末X線回折法で評価した際の上記結晶相の最強回折線強度に対する他の結晶相の回折線強度が40%以下であるような量であることが好ましい。

[0036] 本実施形態の蛍光体は、紫外～可視光の幅広い波長域の光で励起される。例えば波長455 nmの青色光が照射された場合に、ピーク波長が580～610 nmの橙色で、蛍光スペクトルの半値幅が130～142 nmのブロードな蛍光発光を示すことがある。

このような蛍光体は、幅広い発光装置用蛍光体として好適である。また、本実施形態の蛍光体は、 CaAlSiN_3 を代表とする従来の窒化物・酸窒化物系蛍光体と同様に、耐熱性、耐化学的安定性に優れ、また温度上昇による輝度低下が小さい特性を有する。このような特性は、特に耐久性が要求される用途に好適である。

[0037] (拡散反射率)

別観点として、本実施形態の蛍光体の、波長700 nmの光に対する拡散反射率 $\times 1$ は、好ましくは89%以上98%以下、より好ましくは91%以上98%以下、特に好ましくは92%以上98%以下である。 $\times 1$ がこのような数値範囲内にあることで、発光強度がより高まる傾向がある。

[0038] さらに別観点として、本実施形態の蛍光体の、蛍光ピーク波長の光に対す

る拡散反射率 X_2 は、好ましくは88%以上97%以下、より好ましくは90%以上97%以下、特に好ましくは91%以上97%以下である。 X_2 がこのような数値範囲内にあることで、発光強度がより高まる傾向がある。

[0039] さらに別観点として、 X_2 と X_1 の差($X_2 - X_1$)は、好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは2.0%以下、特に好ましくは0.1%以上1.8%以下である。これにより、蛍光体の特性がさらに向上する。

[0040] さらに別観点として、波長800nmの光に対する拡散反射率を X_3 としたとき、 X_3 と X_1 の差($X_3 - X_1$)は、好ましくは0.1%以上1.4%、さらに好ましくは0.1%以上1.0%以下、特に好ましくは0.1%以上0.8%以下である。これにより、蛍光体の特性がさらに向上する。

[0041] (粒径分布)

本実施形態の蛍光体に含まれる粒子(蛍光体粒子)の粒径分布を適切に設計することで、量子効率をより高めたり、諸性能のバランスを高めたりすることができる場合がある。

具体的には、本実施形態の蛍光体の、レーザー回折散乱法で測定される体積基準累積50%径 D_{50} (いわゆるメジアン径)は、好ましくは8 μm 以上25 μm 以下、より好ましくは10 μm 以上20 μm 以下、さらに好ましくは12 μm 以上20 μm 以下である。

[0042] 別観点として、本実施形態の蛍光体の、レーザー回折散乱法で測定される体積基準累積10%径 D_{10} は、好ましくは2 μm 以上15 μm 以下、より好ましくは5 μm 以上12 μm 以下である。 D_{10} が比較的大きな値であることは、蛍光体中の微粉(青色光の変換効率を下げる傾向がある、微細すぎる蛍光体粒子)の量が比較的小さいことに対応する。よって、 D_{10} がある程度大きな値であることにより、青色光の変換効率がより高まる傾向がある。

[0043] さらに別観点として、本実施形態の蛍光体の、レーザー回折散乱法で測定される体積基準累積90%径 D_{90} は、好ましくは15 μm 以上50 μm 以下、より好ましくは18 μm 以上40 μm 以下である。 D_{90} が大きすぎないということは、蛍光体中の粗大粒子の量が小さいことに対応する。 D_{90} が大き

すぎない蛍光体は、発光装置の色度バラツキの低減に有効である。

(光吸収率)

別観点として、本実施形態の蛍光体の、波長700nmにおける光吸収率 A_{700} は、好ましくは1%以上10%以下、さらに好ましくは2%以上9%以下、特に好ましくは3%以上9%以下である。これにより、内部量子効率を高められる。

[0044] さらに別観点として、本実施形態の蛍光体の、波長600nmにおける光吸収率 A_{600} の値は、好ましくは1%以上13%以下、より好ましくは2%以上12%以下、さらに好ましくは3%以上11%以下である。 A_{600} が大きすぎないことで、蛍光特性がより一層向上すると考えられる。

[0045] 別観点として、本実施形態の蛍光体の、455nmの励起光に対する内部量子効率の値は、好ましくは80%以上である。

さらに別観点として、本実施形態の蛍光体の、455nmの励起光に対する外部量子効率の値は、好ましくは70%以上である。

[0046] (製造方法)

本実施形態の蛍光体は、例えば、以下の(1)～(4)を含む一連の工程により製造可能である。蛍光体表面における表面変質部の形成を適切に調整する観点で、蛍光体の製造工程は、(4)アニール処理工程を含むことが好ましい。

(1) 原料混合粉の調製工程

(2) 焼成工程

(3) 焼成物の粉碎工程

(4) アニール処理工程

[0047] 以下、(1)～(4)について具体的に説明する。

[0048] (1) 原料混合粉の調製工程

原料混合粉の調製工程においては、通常、適当な原料粉末を混合して、原料混合粉を得る。

原料粉末としては、構成元素の窒化物、即ち窒化ケイ素、窒化アルミニウ

ム、窒化リチウム、窒化セリウム、アルカリ土類元素の窒化物（例えば窒化カルシウム）などが好適に使用される。一般的に、窒化物粉末は空気中では不安定であり、粒子表面が酸化物層で覆われており、窒化物原料を使用した場合でも、結果的に、ある程度の酸化物が原料に含まれている。蛍光体のO／N比を制御する場合、これらを考慮するとともに、酸素が不足する場合は、窒化物の一部を酸化物（加熱処理により酸化物になる化合物を含む）としてもよい。酸化物の例としては、酸化セリウムなどを挙げることができる。

[0049] 原料粉末のうち、リチウム化合物は加熱による揮発が顕著であり、焼成条件によってはほとんどが揮発してしまうことがある。そこで、リチウム化合物の配合量は、焼成条件に応じて、焼成過程の揮発量を考慮して決めることが好ましい。

[0050] 窒化物原料粉末のうち、窒化リチウム、窒化セリウム、アルカリ土類元素の窒化物は、空気中の水分と激しく反応する。よって、これらの取り扱いは不活性雰囲気中で置換されたグローブボックス内で行うことが好ましい。

作業の効率性の観点から、（i）まず、空気中で取り扱い可能な窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び各種酸化物原料粉末を所定量秤量し、予め空気中で十分に混合して予備混合粉を調製し、（ii）その後、グローブボックス内で、予備混合粉と、窒化リチウム等の水分と反応しやすい物質とを混合して、原料混合粉を調製することが好ましい。

[0051] （2）焼成工程

焼成工程では、（1）原料混合粉の調製工程で調製した原料混合粉を、適当な容器に充填して、焼成炉などを用いて加熱する。

[0052] 焼成の温度は、反応を十分に進める観点と、リチウムの揮発を抑える観点から、1600～2000℃が好ましく、1700～1900℃がより好ましい。

焼成時間は、反応を十分に進める観点と、リチウムの揮発を抑える観点から、2～24時間が好ましく、4～16時間がより好ましい。

[0053] 焼成工程は、窒素雰囲気下で行われることが好ましい。また、焼成雰囲気

の圧力を適切に調整することが好ましい。具体的には、焼成雰囲気圧力は、 $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 以上が好ましい。焼成温度が特に 1800°C 以上である場合、蛍光体が分解しやすい傾向があるが、焼成雰囲気圧力が高いことで、蛍光体の分解を抑制することができる。

ちなみに、工業的生産性を考慮すると、焼成雰囲気圧力は $1 \text{ MPa} \cdot \text{G}$ 未満が好ましい。

[0054] 原料混合粉を充填する容器は、高温の窒素雰囲気下において安定で、原料混合粉やその反応生成物と反応しない材質で構成されることが好ましい。容器の材質は、好ましくは窒化ホウ素である。

[0055] (3) 焼成物の粉碎工程

(2)で得られる焼成物は、通常、塊状であるため、機械的に力を加えることである程度小さいサイズに粉碎することが好ましい。

粉碎には、クラッシャー、乳鉢、ボールミル、振動ミル、ジェットミル、スタンプミル等の各種装置を用いることができる。これら装置のうち2つ以上を組み合わせることで粉碎してもよい。後掲の実施例においては、まずスタンプミルを用いて焼成物の粗粉碎物を得、その後、その粗粉碎物を、ジェットミルを用いてより細かく粉碎している。詳細は不明であるが、このような粉碎を行うことにより、拡散反射率 X_1 が 88% 以上 99.9% 以下である蛍光体を得やすい。

[0056] (4) アニール処理

アニール処理では、所定量の蛍光体を坩堝に充填し、水素ガスを含む還元性ガス雰囲気下、焼成炉内で、所定温度で所定時間、蛍光体を加熱する。

具体的には、アニール温度は、上記の焼成温度よりも低く、 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。アニール時間は、アニール温度に応じて適宜設定する。

アニール時の雰囲気は、還元性を有するものであり、例えば、窒素ガス（不活性ガス）中に4体積%程度の水素ガス（還元性ガス）を含むものが好ましい。

蓋なしの坩堝を使用し、坩堝中の蛍光体の充填量が少ないことが好ましい。アニール処理中、混合ガス雰囲気と蛍光体の表面とを十分に接触させることが可能となる。

アルミナ製の緻密質な坩堝を使用することが好ましい。炉内に含まれる成分と坩堝とが反応し、雰囲気環境が意図せずに変化することを抑制できる。

詳細なメカニズムは定かではないが、還元性混合ガス雰囲気中、比較的低温にて、開放系にある蛍光体を加熱するというアニール処理により、かかる蛍光体の表面を適切に改質できると考えられる。

[0057] <発光装置、画像表示装置および照明装置>

本実施形態の蛍光体と、発光光源とを組み合わせることで、発光装置を得ることができる。

発光光源は、典型的には紫外線又は可視光を発光する。例えば、発光光源が青色LEDである場合、発光光源から発せられる青色光が蛍光体に当たり、そして青色光はより長波長の光に変換される。すなわち、本実施形態の蛍光体は、青色光をより長波長の光に変換する波長変換材料として使用可能である。

[0058] 発光装置の具体的構成の一例を、図1を参照しつつ説明する。

図1は、発光装置の構造の一例を示す概略断面図である。図1に示されるように、発光装置100は、発光素子120（発光光源）、ヒートシンク130、ケース140、第1リードフレーム150、第2リードフレーム160、ボンディングワイヤ170、ボンディングワイヤ172および複合体40を備える。

[0059] 発光素子120は、励起光を発する半導体素子である。半導体素子には、発光ダイオード（LED）および、共振器を備える発光素子（LD）のいずれも使用できる。発光素子120としては、たとえば、近紫外から青色光に相当する300nm以上500nm以下の波長の光を発生するLEDチップを使用することができる。

[0060] 発光素子120はヒートシンク130上面の所定領域に実装されている。

ヒートシンク 130 上に発光素子 120 を実装することにより、発光素子 120 の放熱性を高めることができる。なお、ヒートシンク 130 に代えて、パッケージ用基板を用いてもよい。

発光素子 120 の上面側に配設された一方の電極（図示せず）が、金線などのボンディングワイヤ 170 を介して第 1 リードフレーム 150 の表面と接続されている。また、発光素子 120 の上面に形成されている他方の電極（図示せず）は、金線などのボンディングワイヤ 172 を介して第 2 リードフレーム 160 の表面と接続されている。

[0061] ケース 140 には、底面から上方に向かって孔径が徐々に拡大する略漏斗形状の凹部が形成されている。発光素子 120 は、上記凹部の底面に設けられている。発光素子 120 を取り囲む凹部の壁面は反射板の役目を担う。

[0062] 複合体 40 は、ケース 140 によって壁面が形成される上記凹部に充填されている。複合体 40 は、発光素子 120 から発せられる励起光をより長波長の光に変換する波長変換部材である。

複合体 40 は、樹脂などの封止材 30 中に、少なくとも本実施形態の蛍光体が分散したものである。より品質の高い白色光を得るため、封止材 30 は、本実施形態の蛍光体だけでなく、その他の蛍光体を含んでもよい。

発光装置 100 は、発光素子 120 の光と、発光素子 120 から発せられる光を吸収して励起される蛍光体粒子 1 から発せられる光との混合色を発する。発光装置 100 は、発光素子 120 の光と蛍光体粒子 1 から発生する光との混色により白色を発光することが好ましい。

[0063] ちなみに、図 1 では、表面実装型の発光装置が例示されているが、発光装置は表面実装型に限定されず、砲弾型や COB（チップオンボード）型、CSP（チップスケールパッケージ）型であってもよい。

[0064] 発光装置の使い道としては、ディスプレイなどの画像表示装置や、照明装置が挙げられる。例えば、発光装置 100 をバックライトとして用いて、液晶ディスプレイを製造することができる。また、発光装置 100 を 1 つまたは複数個用いて、適切な配線を施すなどすることで、照明装置を製造するこ

ともできる。

[0065] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0066] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

<蛍光体粉末の製造>

(比較例 1)

(1) 原料混合粉の調製

まず、予備混合を行った。具体的には、表 1 に記載の原料のうち、 Si_3N_4 (宇部興産社製、E10 グレード)、 AlN (トクヤマ社製、E グレード) および CeO_2 (信越化学工業社製、C グレード) を、小型 V 型混合機を用いて 30 分間混合 (ドライブレンド) し、その後、目開き $150\text{ }\mu\text{m}$ のナイロン製の篩で通篩した。これにより予備混合粉を得た。

次に、窒素雰囲気グローブボックス内で、予備混合粉に、表 1 に記載の原料の残り (Ca_3N_2 (太平洋セメント社製の Ca_3N_2) および Li_3N (Materialion 社製の Li_3N)) を加え、十分にドライブレンドし、その後、目開き $500\text{ }\mu\text{m}$ の篩で通篩した。これにより原料混合粉を得た。

[0067] (2) 焼成

原料混合粉を窒化ホウ素製の容器に充填した。この容器を炉に入れ、原料混合粉を、 $0.72\text{ MPa}\cdot\text{G}$ の N_2 雰囲気下、 1800°C で 8 時間焼成した。

[0068] (3) 焼成物の粉砕

(2) で得られた焼成物を、スタンプミルを用いて粉砕した。スタンプミルによる粉砕は、目開き $250\text{ }\mu\text{m}$ の振動篩の通過率が 90% を超えるまで繰り返した。

スタンプミルによる粉砕を経た焼成物を、さらに、ジェットミル（日本ニューマチック工業製、PJM-80SP）を用いて粉砕した。粉砕条件は、試料供給速度：50g/min、粉砕エア圧：0.3MPaとした。

以上により、蛍光体粉末を得た。

[0069]（実施例1、2および比較例2）

比較例1で得られた蛍光体粉末に、表1に記載の条件のアニール処理を施して、蛍光体粉末を得た。

かかるアニール処理は、表1に記載の条件に従って、所定サンプル量の蛍光体粉末をアルミナ製坩堝（蓋なし）に充填し、表1に記載の所定雰囲気下、所定焼成炉内で、所定の最大温度（ただし、室温から最大温度まで昇温速度3℃/minで昇温）で所定時間、坩堝に充填した蛍光体粉末を加熱した。加熱後、最大温度から500℃まで約1.3℃/minで冷却、500℃から300℃まで約1.1℃/minで冷却、300℃以降は炉内で冷却した。

なお、実施例2のアニール処理には、実施例1と比べて、サンプル量を増大させ、加熱温度を高く設定した。比較例2のアニール処理には、H₂ガスを含まず、N₂ガスが充填した雰囲気を採用した。実施例1～3では、N₂ガスに対して所定量のH₂ガスを混合した混合ガスを大気圧フローにて導入し、雰囲気に充填させた。

[0070]（実施例3）

比較例3で得られた蛍光体粉末に、表1に記載の条件のアニール処理を施して、蛍光体粉末を得た。

[0071]（比較例2）

β型サイアロン蛍光体粉末（デンカ社製、グレード名：GR-MW540K8SD）に、表1に記載の条件のアニール処理を施して、β型サイアロンの蛍光体粉末（アニール処理後）を得た。

[0072]＜化学組成／結晶構造の確認＞

一部の蛍光体粉末について、以下のように組成を分析した。

C a、L i、C e、S iおよびA lの量：アルカリ融解法により蛍光体粉末を溶解させ、その後、ICP発光分光分析装置（A g i l e n t社製5 1 1 0 V D V）により測定した。

OおよびNの量：酸素窒素分析装置（H O R I B A社製、E M G A - 9 2 0）により測定した。

測定結果に基づき、一般式 $M_x (S i, A l)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ における x 、 y 、 $S i / A l$ 原子比、 O / N 原子比、 M の $L i$ 比率、および、 M の $C e$ 比率を求めた。

[0073] 実施例1～3の蛍光体に対しては、X線回折装置（株式会社リガク社製U l t i m a l V - N）を用い、 $C u - K \alpha$ 線による粉末X線回折（X R D）測定を行った。得られたX R Dパターンの解析から、斜方晶系で格子定数 $a = 0.9486 \text{ nm}$ 、 $b = 0.5586 \text{ nm}$ 、 $c = 0.4933 \text{ nm}$ の結晶を主相の存在が確認された。

[0074] <SEM写真>

得られた実施例1～3、および比較例1～3の蛍光体粉末の表面について、走査電子顕微鏡（電子線の加速電圧：3 k V、倍率：2 0 0 0及び5 0 0 0倍）を用いてSEM写真を撮影した。

図2は実施例1、図3は実施例2、図4は実施例3の蛍光体粉末を示す。

図5は比施例1、図6は比施例2、図7は比施例3の蛍光体粉末を示す。

[0075] 比較例1～3では、上記のSEM写真により、蛍光体粒子の表面の大部分に平滑面が露出しており、その平滑面上に蛍光体が破砕して形成された破砕片が付着しているのが確認された。また、比較例1～3の蛍光体粉末を水洗することにより、上記の破砕片が蛍光体粒子表面からある程度除去されることが確認された。

[0076] 一方、実施例1～3では、上記のSEM写真により、蛍光体粒子の表面に、複数の隆起部分が存在することが確認された。隆起部分には、上記の破砕片とは異なり破砕面がなく、扁平構造を有するものがいくつか確認された。

また、上記の蛍光体粉末の化学組成分析の結果、酸素元素量（重量％）に

において、実施例 1～2 が比較例 1 よりも高く、実施例 3 が比較例 3 よりも高い結果を示した。実施例 1～3 の蛍光体粉末を水洗しても、上記隆起部分は、水洗後の蛍光体粒子の表面からほとんど除去されないことが確認された。このような結果から、蛍光体粒子の表面の一部に形成された隆起部分は、上記のアニール処理により蛍光体の表面が変質して形成された表面変質部であると判断した。

[0077] ＜拡散反射率の測定＞

拡散反射率は、日本分光社製紫外可視分光光度計（V-550）に積分球装置（ISV-469）を取り付けた装置を用いて測定した。測定に際しては、標準反射板（スペクトラロン）でベースライン補正を行った。

蛍光体粉末を充填した固体試料ホルダーを装置内の所定の位置に取り付けて、500～850 nm の波長範囲で拡散反射スペクトルを測定し、波長 600 nm の光、波長 700 nm の光、波長 800 nm の光、および、蛍光体粉末の蛍光ピーク波長の光（後述）に対する拡散反射率を求めた。

[0078] ＜粒径分布の測定＞

粒径分布は、LS13320（ベックマン・コールター株式会社製）を用い、JIS R 1629:1997 に準拠したレーザー回折散乱法により測定した。測定溶媒には水を使用した。

具体的な手順として、まず、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを 0.05 質量% 加えた水溶液に少量の蛍光体粉末を投入した。次に、ホーン式の超音波ホモジナイザー（出力 300 W、ホーン径 26 mm）で分散処理を行って分散液を作製した。この分散液を測定溶媒に適量添加して粒径分布を測定した。得られた累積体積頻度分布曲線から、10% 体積径（ D_{10} ）、50% 体積径（ D_{50} ）および 90% 体積径（ D_{90} ）を求めた。

[0079] ＜蛍光スペクトルの測定＞

ローダミン B と副標準光源で補正を行った分光蛍光光度計（日立ハイテクサイエンス社製、F-7000）を用いて、蛍光体粉末の蛍光スペクトルを測定した。具体的には、波長 455 nm の単色光で蛍光体粉末を励起させる

ことにより発せられる蛍光のスペクトルを測定し、蛍光ピーク波長（nm）および蛍光ピークにおける半値幅（nm）を求めた。

[0080] <内部量子効率および外部量子効率の測定>

分光光度計（大塚電子株式会社製MCPD-7000）を用い、各蛍光体粉末の内部量子効率および外部量子効率を、以下の手順で求めた。

（１）蛍光体粉末を、凹型セルの窪み部分に、表面が平滑になるように充填した。この凹型セルを、積分球内の所定の位置（試料部）に取り付けた。この積分球に、発光光源（Xeランプ）から455nmの波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて導入した。この単色光（励起光）を、凹型セルの窪み部分に充填された蛍光体粉末に照射し、蛍光スペクトルを測定した。得られたスペクトルデータから、励起反射光フォトン数（ Q_{ref} ）及び蛍光フォトン数（ Q_{em} ）を算出した。励起反射光フォトン数は450nm以上465nm以下の波長範囲で蛍光フォトン数は、465nm以上800nm以下の範囲で算出した。

（２）また、試料部に、凹型セルの代わりに、反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製スペクトラロン）を取り付けて、波長455nmの励起光のスペクトルを測定した。そして、450nm以上465nm以下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。

（３）上記（１）および（２）で求めた Q_{ref} 、 Q_{em} および Q_{ex} から、以下式に基づき内部量子効率および外部量子効率を算出した。

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

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

[0081] <波長600nmにおける光吸収率の測定>

積分球を備える分光光度計（大塚電子株式会社製MCPD-7000）を用い、各蛍光体粉末の波長600nmにおける光吸収率を、以下の手順で求めた。

（１）積分球内の所定の位置（試料部）に、反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製スペクトラロン）を取り付けて、発光光源（Xeラ

ンプ) から600nmの波長に分光した単色光を標準反射板に照射した。そして、波長595～610nmの範囲で励起光の光子数 (Q_{ex}) を算出した。

(2) 標準反射板を測定サンプルに替えた以外は(1)と同様にして、サンプルの励起反射光子数 (Q_{ref}) を算出した。測定サンプルとしては、蛍光体粉末を、凹型セルの窪み部分に、表面が平滑になるように充填したものをを用いた。

(3) 式 $(Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}$ により、波長600nmにおける光吸収率 A_{600} を算出した。

[0082] <波長700nmにおける光吸収率の測定>

積分球を備える分光光度計(大塚電子株式会社製MCPD-7000)を用い、各蛍光体粉末の波長700nmにおける光吸収率を、以下の手順で求めた。

(1) 積分球内の所定の位置(試料部)に、反射率が99%の標準反射板(Labsphere社製スペクトラロン)を取り付けて、発光光源(Xeランプ)から700nmの波長に分光した単色光を標準反射板に照射した。そして、波長695～710nmの範囲で励起光の光子数 (Q_{ex}) を算出した。

(2) 標準反射板を測定サンプルに替えた以外は(1)と同様にして、サンプルの励起反射光子数 (Q_{ref}) を算出した。測定サンプルとしては、蛍光体粉末を、凹型セルの窪み部分に、表面が平滑になるように充填したものをを用いた。

(3) 式 $(Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}$ により、波長700nmにおける光吸収率 A_{700} を算出した。

[0083] 各種情報をまとめて表1に示す。

[0084]

[表1]

表1											
原料 (質量%)	比較例1		実施例1	実施例2		—	比較例2	比較例3	実施例3		
	Ce/N ₂		15.844			—			19.283		
	Li ₃ N		4.746						3.851		
	CeO ₂		4.267						4.154		
アニール条件	Si/N ₄		59.970						54.740		
	AlN		15.174						17.973		
	温度×時間	800°C×8h	900°C×8h						800°C×8h	800°C×8h	
	雰囲気	アニール無し	N ₂ -4%H ₂	N ₂ -4%H ₂			N ₂ -4%H ₂	N ₂ -4%H ₂			
焼成炉		高温雰囲気炉	高温雰囲気炉			高温雰囲気炉	高温雰囲気炉				
サンプル量/坩堝		5g/S坩堝	25g/L坩堝			アニール無し	5g/S坩堝		5g/S坩堝		
化学組成	x	0.79	0.80	0.80				0.79	0.79		
	y	0.01	0.09	-0.02				0.12	0.12		
	Si/Al	3.36	3.37	3.34			-	2.58	2.58		
	O/N	0.05	0.06	0.05				0.05	0.05		
	Li/M(mol%)	45.80	46.97	46.27				35.39	35.39		
	Ce/M(mol%)	3.55	3.43	3.55				3.44	3.44		
	800nm	92.8	94.3	95.5			94.3	94.4	93.2		
拡散反射率 (%)	X1(λ=700nm)	91.0	93.7	94.9			92.9	91.9	92.5		
	600nm	85.3	92.5	92.8			95.7	85.1	91.8		
	800nm-700nm	1.8	0.6	0.6			0.2	2.4	0.7		
	X2(λ=ピーク波長)	85.7	92.4	93.1			91.7	85.2	91.7		
	X1-X2	5.3	1.3	1.8			4.7	6.7	0.8		
	D ₁₀ (μm)	8.2	8.6	8.6				8.5	8.5		
	D ₅₀ (μm)	15.7	16.2	16.2			-	16.7	16.7		
粒度分布	D ₉₀ (μm)	27.8	28.7	29.3				29.6	29.9		
	(D90-D10)/D50	1.25	1.24	1.28				1.27	1.28		
	ピーク波長(nm)	604.0	599.0	603.8			542.8	540.6	597.0		
	半値幅(nm)	141.9	136.8	138.6			54.7	53.3	143.1		
黄光スペクトル(455nm励起)	内部量子効率	77.3%	84.5%	84.8%			86.1%	46.2%	70.9%		
	外部量子効率	67.7%	73.9%	73.9%			69.1%	36.5%	62.5%		
	吸収率	14.9%	8.2%	8.3%			3.6%	16.1%	10.9%		
	600nm	7.1%	5.4%	4.4%			2.6%	7.3%	9.0%		
700nm											

[0085] 表1に示されるとおり、実施例1～3の一般式M_x(Si, Al)₂(N, O)_{3±y}で表される蛍光体粉末は、比較例1～3と比べて、内部量子効率や600nmにおける拡散反射率等の発光特性が優れる結果を示した。

なお、比較例3のβ型サイアロンの蛍光体は、実施例1と同様のアニール処理を施すと、アニール処理前と比べて、内部量子効率や600nmにおける拡散反射率が大きく低下する結果を示した。

[0086] この出願は、2022年11月11日に出願された日本出願特願2022-181260号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取

り込む。

符号の説明

[0087] 1 蛍光体粒子

3 0 封止材

4 0 複合体

1 0 0 発光装置

1 2 0 発光素子

1 3 0 ヒートシンク

1 4 0 ケース

1 5 0 第1 リードフレーム

1 6 0 第2 リードフレーム

1 7 0 ボンディングワイヤ

1 7 2 ボンディングワイヤ

請求の範囲

- [請求項1] 一般式 $M_x (Si, Al)_2 (N, O)_{3 \pm y}$ (ただし、MはLi及び一種以上のアルカリ土類金属元素であり、 $0.52 \leq x \leq 0.90$ 、 $0 \leq y \leq 0.36$) で示され、Mの一部がCe元素で置換されている蛍光体の粒子を含む蛍光体粉末であって、
前記蛍光体の粒子の表面の一部が隆起している表面変質部を含む、
蛍光体粉末。
- [請求項2] 請求項1に記載の蛍光体粉末であって、
前記表面変質部が、扁平状構造を含む、
蛍光体粉末。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の蛍光体粉末であって、
前記表面変質部が、酸化物または水酸化物を含む、
蛍光体粉末。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の蛍光体粉末であって、
レーザー回折散乱法で測定される当該蛍光体粉末の体積頻度粒度分布において、小粒子側からの累積体積が50%となる点の粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が $8 \mu m$ 以上 $25 \mu m$ 以下である、
蛍光体粉末。
- [請求項5] 請求項1又は2に記載の蛍光体粉末であって、
前記蛍光体は、Mの2mol%以上5以下mol%がCeとなるように構成される、
蛍光体粉末。
- [請求項6] 請求項1又は2に記載の蛍光体であって、
500～850nmの波長範囲で当該蛍光体の拡散反射率スペクトルを測定したとき、波長700nmの光に対する拡散反射率X1と、
455nmの励起光を照射したときの蛍光ピーク波長の光に対する拡散反射率X2と、の差分 $X1 - X2$ が、3.0%以下である
蛍光体。
- [請求項7] 請求項1又は2に記載の蛍光体であって、
455nmの励起光を照射したときの蛍光ピーク波長の光に対する
拡散反射率X2が、88%以上97%以下である
蛍光体。
- [請求項8] 請求項1又は2に記載の蛍光体であって、

455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピークの波長が、580 nm以上610 nm以下である、蛍光体。

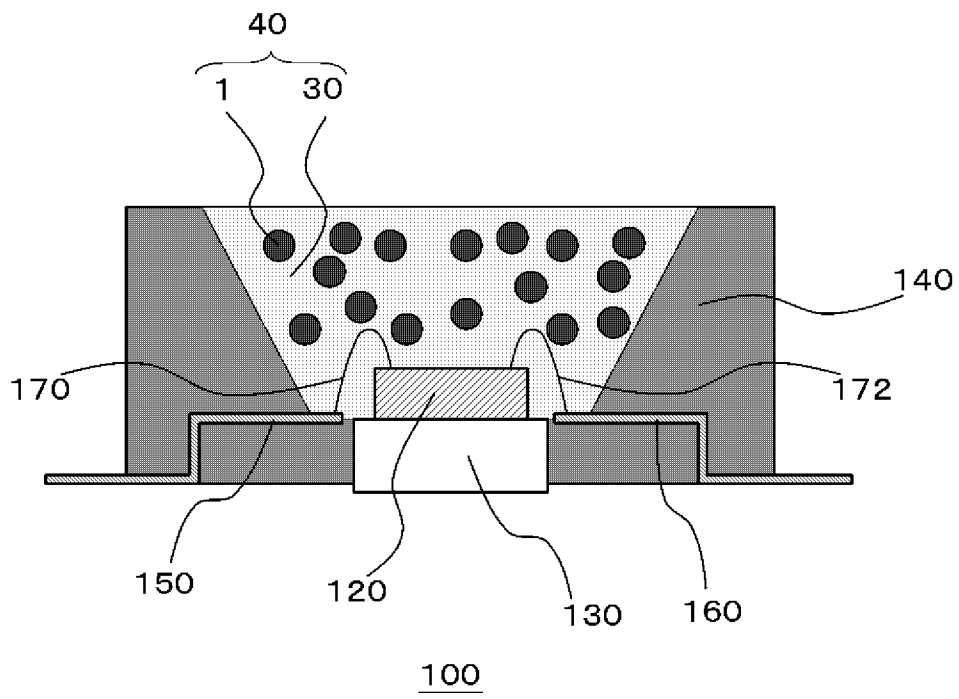
[請求項9] 請求項1又は2に記載の蛍光体であって、

455 nmの励起光を照射したときの蛍光ピークの半値幅が、130 nm以上142 nm以下である、蛍光体。

[請求項10] 請求項1又は2に記載の蛍光体粉末と発光光源とを備える発光装置

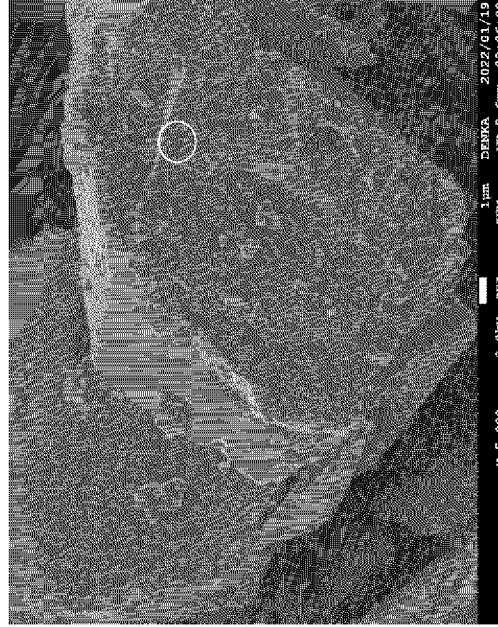
。

[図1]

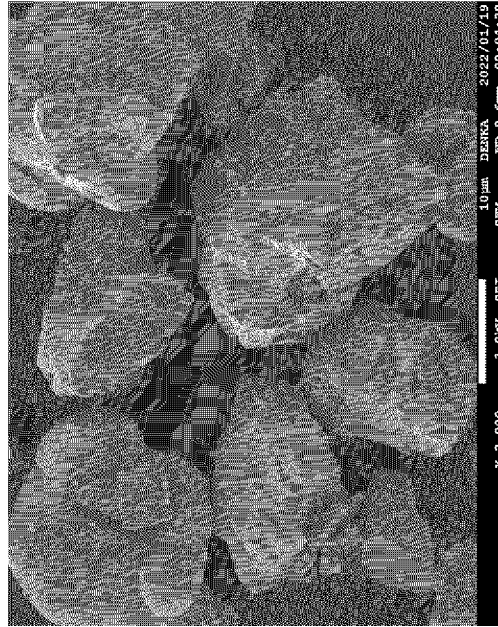


[図2]

(b)



(a)

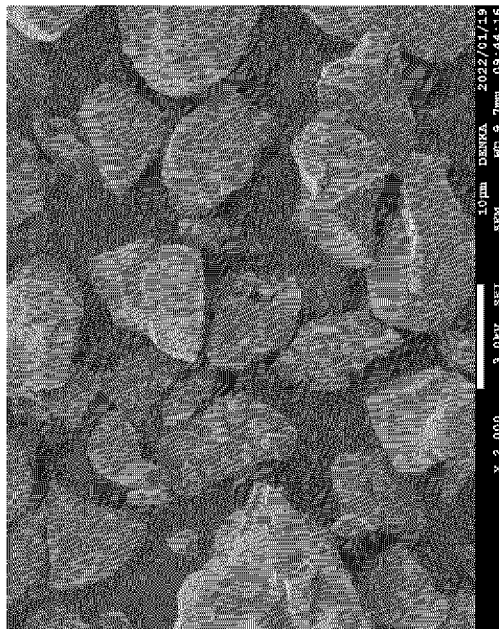


[図3]

(b)

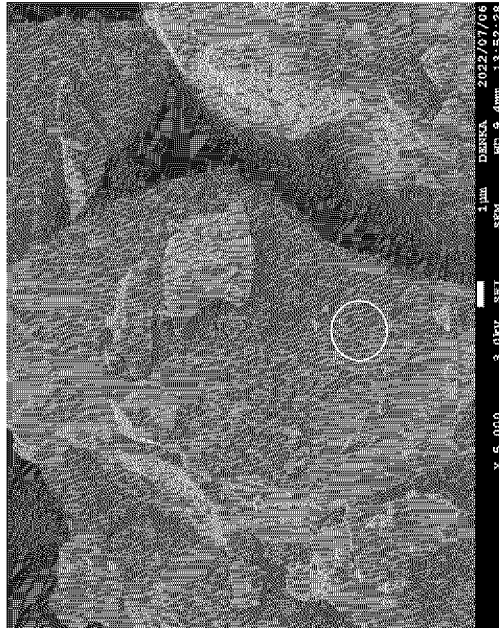


(a)

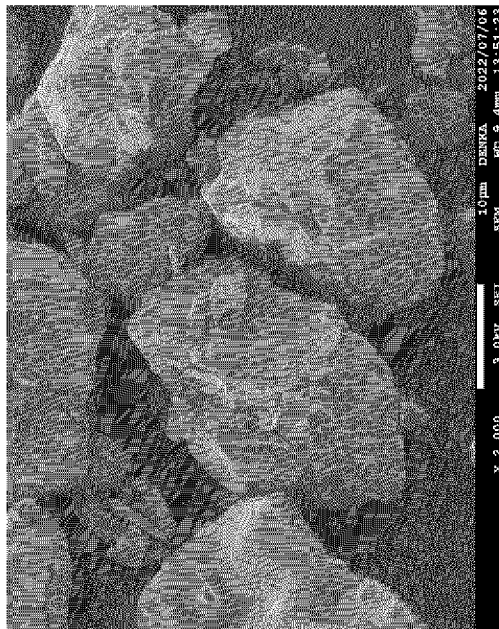


[図4]

(b)



(a)

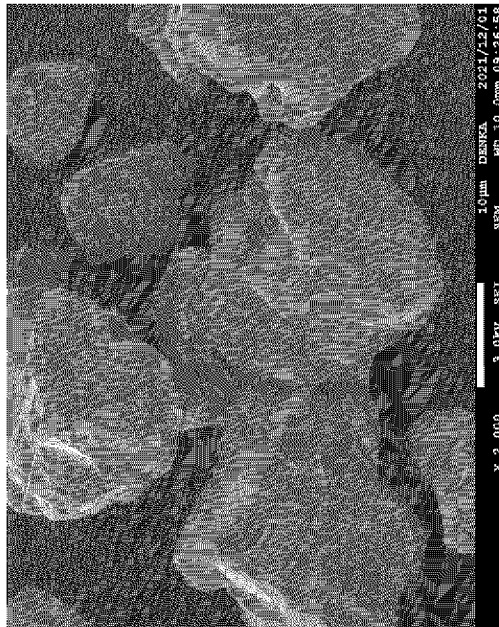


[図5]

(b)

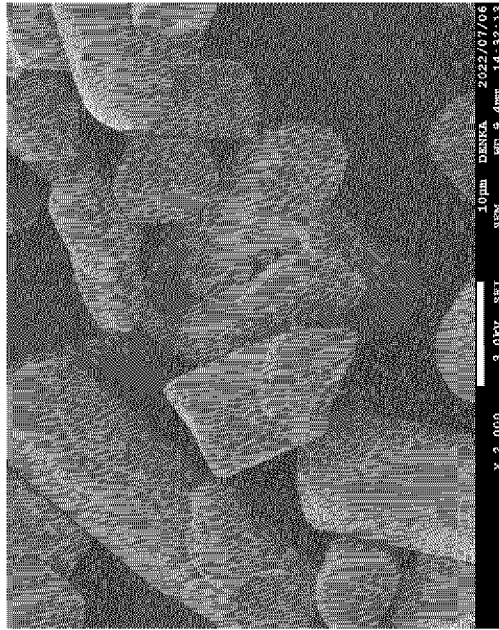


(a)

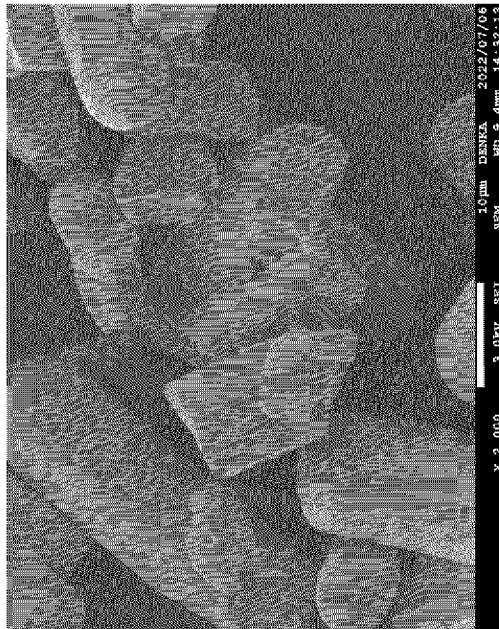


[図6]

(b)

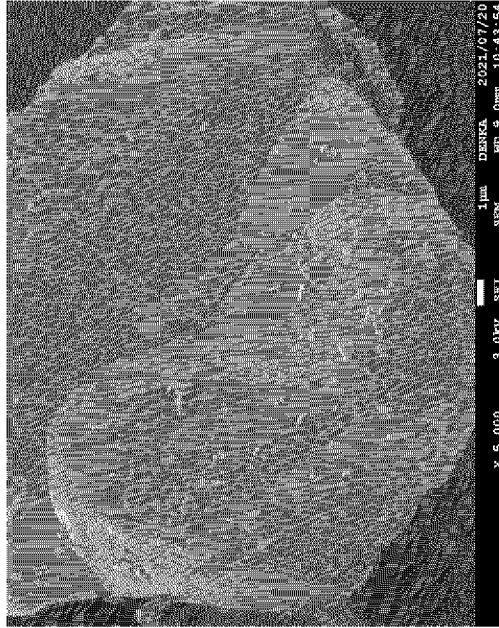


(a)

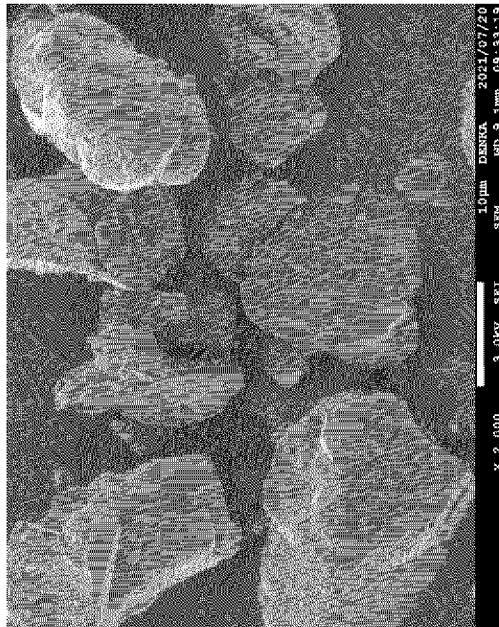


[図7]

(b)



(a)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040042

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

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/64; C09K11/08; 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)

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.
Y	WO 2022/123997 A1 (DENKA COMPANY LIMITED) 16 June 2022 (2022-06-16) claims, paragraphs [0065]-[0087], table 1, example 1, etc.	1-10
Y	JP 2022-148407 A (DENKA COMPANY LIMITED) 06 October 2022 (2022-10-06) paragraphs [0029]-[0034], [0041], [0048]-[0049], table 1, examples, etc.	1-10
Y	JP 2022-148419 A (DENKA COMPANY LIMITED) 06 October 2022 (2022-10-06) paragraphs [0020], [0049]-[0054], [0070]-[0071], table 1, examples, etc.	1-10
Y	JP 2022-47259 A (DENKA COMPANY LIMITED) 24 March 2022 (2022-03-24) paragraphs [0030]-[0033], [0052]-[0053], table 1, examples, etc.	1-10
Y	JP 2022-47262 A (DENKA COMPANY LIMITED) 24 March 2022 (2022-03-24) paragraphs [0030]-[0033], [0052]-[0053], table 1, examples, etc.	1-10
A	WO 2012/067130 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24 May 2012 (2012-05-24) claims, examples, etc.	1-10

☒ 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

13 December 2023

Date of mailing of the international search report

09 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040042**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-539490 A (BEIJING YUJI SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 October 2013 (2013-10-24) claims, examples, etc.	1-10
A	WO 2014/003076 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 03 January 2014 (2014-01-03) claims, examples, etc.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040042

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2022/123997	A1	16 June 2022	CN	116529896	A
				KR	10-2023-0105684	A
JP	2022-148407	A	06 October 2022	(Family: none)		
JP	2022-148419	A	06 October 2022	(Family: none)		
JP	2022-47259	A	24 March 2022	(Family: none)		
JP	2022-47262	A	24 March 2022	(Family: none)		
WO	2012/067130	A1	24 May 2012	US	2013/0328478	A1
				claims, examples, etc.		
				EP	2641957	A1
				CN	103347978	A
JP	2013-539490	A	24 October 2013	US	2013/0127333	A1
				claims, examples, etc.		
				WO	2012/088788	A1
				CN	102559177	A
WO	2014/003076	A1	03 January 2014	US	2015/0146408	A1
				claims, examples, etc.		
				EP	2868730	A1
				CN	104080886	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; C09K 11/08(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)i FI: C09K11/64; C09K11/08 G; H01L33/50		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K11/64; C09K11/08; 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 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） 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
Y	WO 2022/123997 A1（デンカ株式会社）16.06.2022（2022-06-16） 請求の範囲, [0065]-[0087], 表1, 実施例1等	1-10
Y	JP 2022-148407 A（デンカ株式会社）06.10.2022（2022-10-06） [0029]-[0034], [0041], [0048]-[0049], 表1, 実施例等	1-10
Y	JP 2022-148419 A（デンカ株式会社）06.10.2022（2022-10-06） [0020], [0049]-[0054], [0070]-[0071], 表1, 実施例等	1-10
Y	JP 2022-47259 A（デンカ株式会社）24.03.2022（2022-03-24） [0030]-[0033], [0052]-[0053], 表1, 実施例等	1-10
Y	JP 2022-47262 A（デンカ株式会社）24.03.2022（2022-03-24） [0030]-[0033], [0052]-[0053], 表1, 実施例等	1-10
A	WO 2012/067130 A1（電気化学工業株式会社）24.05.2012（2012-05-24） 請求の範囲, 実施例等	1-10
A	JP 2013-539490 A（北京宇極科技発展有限公司）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲, 実施例等	1-10
☒ 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 13.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024	
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） 林 建二 4V 6119 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/003076 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 03.01.2014 (2014 - 01 - 03) 請求の範囲, 実施例等	1-10

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/JP2023/040042

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/123997	A1	16.06.2022	CN	116529896	A	
				KR	10-2023-0105684	A	
JP	2022-148407	A	06.10.2022	(ファミリーなし)			
JP	2022-148419	A	06.10.2022	(ファミリーなし)			
JP	2022-47259	A	24.03.2022	(ファミリーなし)			
JP	2022-47262	A	24.03.2022	(ファミリーなし)			
WO	2012/067130	A1	24.05.2012	US	2013/0328478	A1	
				特許請求の範囲, 実施例等			
				EP	2641957	A1	
				CN	103347978	A	
JP	2013-539490	A	24.10.2013	US	2013/0127333	A1	
				特許請求の範囲, 実施例等			
				WO	2012/088788	A1	
				CN	102559177	A	
WO	2014/003076	A1	03.01.2014	US	2015/0146408	A1	
				特許請求の範囲, 実施例等			
				EP	2868730	A1	
				CN	104080886	A	