

(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9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176564 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008420
- (22) 国際出願日: 2023年3月6日(06.03.2023)
- (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 2022-040209 2022年3月15日(15.03.2022) 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: 田中 萌子 (TANAKA Moeko); 〒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). 野見山 智宏 (NOMIYAMA Tomohiro); 〒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, 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, 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))

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

(54) 発明の名称: 蛍光体粉末、蛍光体粉末の製造方法、及び発光装置

(57) Abstract: One aspect of the present disclosure provides a phosphor powder that contains phosphor particles which have a main crystal phase that has the same crystal structure as CaAlSiN_3 , while being represented by general formula $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3$ (wherein x and y satisfy $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ and $0.0500 \leq y \leq 0.0900$).

(57) 要約: 本開示の一側面は、主結晶相が CaAlSiN_3 と同一の結晶構造を有し、一般式: $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3$ [一般式において、 x 及び y は、 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 、及び $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ を満たす] で表される蛍光体粒子を含む、蛍光体粉末を提供する。



WO 2023/176564 A1

明 細 書

発明の名称：蛍光体粉末、蛍光体粉末の製造方法、及び発光装置
技術分野

[0001] 本開示は、蛍光体粉末、蛍光体粉末の製造方法、及び発光装置に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード等の発光素子を有する発光装置は、一般照明、液晶ディスプレイ用のバックライト、及びLEDディスプレイ等に使用されている。LEDディスプレイでは、例えば、青色に発光する発光素子と、発光素子からの一次光を吸収して、波長の異なる光を発する波長変換体と、を有する発光素子が用いられる。そして、波長変換体として、例えば、赤色蛍光体及び緑色蛍光体等の各種蛍光体を用いられる。

[0003] 赤色蛍光体としては、カズン（CASN）蛍光体及びエスカズン（SCASN）蛍光体などのCASN系蛍光体が知られている（例えば、特許文献1等）。これらのCASN系蛍光体は、一般に、ユウロピウム酸化物又はユウロピウム窒化物と、カルシウム窒化物、ケイ素窒化物、及びアルミニウム窒化物と、を含む原料粉末を加熱することによって合成される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公報第2005/052087号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 色再現性の高いLEDディスプレイを得る観点から、緑色蛍光体及び赤色蛍光体として、それぞれの波長域に発光ピーク波長を有し、十分な発光強度を示す蛍光体を用いることが重要である。マイクロLEDディスプレイのように、青色LED上に緑色蛍光体又は赤色蛍光体を充填した硬化樹脂層を配置し、青色の一次光を励起光とする波長変換によってマルチカラー化を求める場合には、上記硬化樹脂層の高色域化を図ることが求められる。

[0006] 赤色蛍光体に関しては、蛍光体の発光スペクトルが長波長域にシフトし、赤味が深まるにつれ、ヒト視感度曲線との重なりが減少するため、明るさが不足する傾向にある。つまり、赤色蛍光体においては、これを用いた発光装置の演色性を高めるために赤味を求めると、明るさを求めることは、両立することが難しい特性となっている。

[0007] 本開示は、十分な赤味を有する蛍光を発しつつ、優れた明るさを呈することが可能な蛍光体粉末、及びその製造方法を提供することを目的とする。本開示はまた、上述のような蛍光体粉末を用い、優れた演色性を発揮し得る発光装置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、主結晶相が CaAlSiN_3 と同一の結晶構造を有し、一般式： $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3$ [一般式において、 x 及び y は、 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 、及び $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ を満たす] で表される蛍光体粒子を含む、蛍光体粉末を提供する。

[0009] 上記蛍光体粉末は、主結晶が CaAlSiN_3 と同一の結晶構造を有する蛍光体粒子を含むことから、赤色蛍光体として機能し得る。そして、上記蛍光体粉末は、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca) 及びユウロピウム (Eu) の元素比が上記所定の範囲内となることで、十分な赤味を有する蛍光を発しつつ、優れた明るさを呈することが可能となっている。このような効果が得られる理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推定する。まず、SCASN 蛍光体では、組成式中のカルシウムの含有率が小さくなると（すなわち、結晶格子中のカルシウムのサイトの一部が他元素に置き換わる割合が高まると）、発光スペクトルの半値幅が狭まり輝度が向上するものの、発光ピーク波長が短波長側にシフトし、蛍光の赤味が低下する傾向にある。一方で、SCASN 蛍光体において組成式中のユウロピウムの含有率が大きくなると、ユウロピウムの増加に伴う濃度消光が発生し、発光効率が低下するものの、発光ピーク波長が長波長側にシフトする傾向にある。スト

ロンチウム、カルシウム及びユウロピウムは結晶格子中の同一のサイトを共有する元素であるところ、上記蛍光体粉末では、組成式中のストロンチウム、カルシウム及びユウロピウムの割合が上述の x 及び y の範囲を満たす特定のものとなっていることで、発光輝度の向上、及び波長位置が調整されることによってヒト視感度曲線との重なりを増加させつつ、十分な赤味を帯びる波長域に発光ピーク位置を留めるとともに、発光強度を向上させることができるものと推定する。

[0010] 上記蛍光体粉末は、波長455nmの光を照射したときの発光ピーク波長が635nm以上であってよい。発光ピーク波長が635nm以上であることで、上記蛍光体粉末はより赤味に優れる蛍光を発する赤色蛍光体としてより好適に使用できる。

[0011] 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蛍光体粉末を含む、発光装置を提供する。

[0012] 上記発光装置は、上述の蛍光体粉末を含むことから、優れた演色性を発揮し得る。上記発光装置はまた、上述の蛍光体粉末を含むことから、十分な明るさを呈することが期待し得る。

[0013] 本開示の一側面は、ストロンチウム源、カルシウム源、アルミニウム源、ケイ素源、窒素源、及びユウロピウム源を含む原料粉末と、CASN系化合物で構成される核剤とを含む混合粉末を加熱処理することによって焼成物を得る焼成工程と、上記焼成物を上記焼成工程における加熱処理の温度よりも低い温度で加熱処理することでアニール処理物を得るアニール工程と、を有し、上記原料粉末において、アルミニウムの物質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質量の比が1.0000を超え、アルミニウムの物質量を基準として、カルシウムの物質量が0.0050以上であり、且つ、ユウロピウムの物質量が0.0880以下である、蛍光体粉末の製造方法を提供する。

[0014] 上記蛍光体粉末の製造方法は、原料粉末において、アルミニウムの物質質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質質量の比が1を超え、且つカルシウム及びユウロピウムの物質質量が所定の範囲内となるように調整されており、さらに、核剤の存在する状況下で焼成を行い、所望の粒子を構成させることによって、上述の一般式で表される蛍光体粉末を調製することが可能となっている。従来、CASN系蛍光体の製造においては、目的組成に合わせて原料混合を行うことが一般的であり、その際、アルミニウムの物質質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質質量の比が1となるように配合を調整している。例えば、カルシウムの量を増加させて、上述の比が1を外れるようにした場合、異相の生成を招き、発光効率の低下を招くことが生じていた。これに対して、カルシウム及びユウロピウムの配合量を所定の範囲内となるように調整することによって、上述の異相の発生を抑制でき、本開示に係る製造方法によって上述の蛍光体が製造できることを見出した。

発明の効果

[0015] 本開示によれば、十分な赤味を有する蛍光を発しつつ、優れた明るさを呈することが可能な蛍光体粉末、及びその製造方法を提供できる。本開示によればまた、上述のような蛍光体粉末を用い、優れた演色性を発揮し得る発光装置を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、視感度曲線とSCASN蛍光体の発光スペクトルとの関係を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本開示の実施形態を説明する。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。

[0018] 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て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。

[0019] 蛍光体粉末の一実施形態は、主結晶相が CaAlSiN_3 と同一の結晶構造を有し、一般式： $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3$ [一般式において、 x 及び y は、 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 、及び $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ を満たす] で表される蛍光体粒子を含む。一般式： $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3$ において、 x の値は、例えば、 0.0105 以上、 0.0108 以上、 0.0110 以上、又は 0.117 以上であってよく、 0.0280 以下、 0.0250 以下、又は 0.0240 以下であってよい。 y の値は、例えば、 0.0600 以上、 0.0700 以上、又は 0.0750 以上であってよく、 0.0880 以下、又は 0.0850 以下であってよい。蛍光体粉末は、蛍光体粒子の集合であることを示す。上記蛍光体粒子は、CASN 蛍光体であってよく、SCASN 蛍光体であってもよい。

[0020] 蛍光体粒子の結晶構造は粉末 X 線回折法によって確認することができる。また蛍光体粒子の組成におけるストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、ユウロピウム (Eu)、アルミニウム (Al)、及びケイ素 (Si) の含有量は、測定対象を加圧酸分解して試料溶液を調製し、これに対して、ICP 発光分光分析装置を用いた定量分析によって決定することができる。

[0021] 上記蛍光体粉末の発光ピーク波長の下限值は、例えば、 635 nm 以上、 636 nm 以上、 637 nm 以上、 637 nm 超、又は 638 nm 以上であってよい。発光ピーク波長の下限值が上記範囲内であることで、上記蛍光体粉末はより赤味に優れる傾向を発する赤色蛍光体としてより好適に使用できる。上記蛍光体粉末の発光ピーク波長の上限值は、例えば、 645 nm 以下、 642 nm 以下、 640 nm 以下、 640 nm 未満、又は 639 nm 以下であってよい。発光ピーク波長の上限值が上記範囲内であることで、上記蛍光体粉末の発光スペクトルとヒト視感度曲線との重なりをより増加させることができ、明るさに優れた赤色蛍光体としてより好適に使用できる。上記蛍

光体粉末の発光ピーク波長は上述の範囲内で調整してよく、例えば、635～645 nmであってよい。

[0022] 上記蛍光体粉末の発光ピーク波長における半値幅は、比較的小さなものとなっている。上記蛍光体粉末における発光ピーク波長における半値幅の上限値は、例えば、75.0 nm以下、74.8 nm以下、74.6 nm以下、74.5 nm以下、74.4 nm以下、74.4 nm未満、又は74.3 nm以下であってよい。上記半値幅の上限値が上記範囲内であることで、蛍光体粉末の発光輝度をより向上させることができる。上記蛍光体粉末における発光ピーク波長における半値幅の下限値は、例えば、70.0 nm以上、71.0 nm以上、72.0 nm以上、73.0 nm以上、又は73.5 nm以上であってよい。上記半値幅の下限値が上記範囲内であることで、より赤味に優れた発光を実現し得る。上記蛍光体粉末における発光ピーク波長における半値幅は上述の範囲内であってよく、例えば、70.0～75.0 nm、又は73.5～74.3 nmであってよい。

[0023] 本明細書において蛍光体の発光ピーク波長は、波長455 nmの光を照射したときの蛍光スペクトル測定によって決定される値を意味する。本明細書において半値幅は、半値全幅 (Full Width at Half Maximum: FWHM) を意味し、波長455 nmの光を照射したときの蛍光スペクトル測定によって得られる蛍光スペクトルから決定することができる。

[0024] 蛍光体粉末の平均粒径の上限値は、例えば、40.0 μm 以下、30.0 μm 以下、又は25.0 μm 以下であってよい。上記平均粒径の上限値を上記範囲内とすることによって、LED発光面に蛍光体粉末を用いた際に、発光色の色度のばらつきを抑制することができる。蛍光体粉末の平均粒径の下限値は、例えば、0.1 μm 以上、0.5 μm 以上、又は1.0 μm 以上であってよい。上記平均粒径の下限値を上記範囲内とすることによって、輝度の低下をより抑制することができる。蛍光体粉末の平均粒径は上述の範囲内で調整してよく、例えば、0.1～40.0 μm 、0.5～30.0 μm 、

又は1.0～25.0 μm とすることができる。

[0025] 本明細書における平均粒径は、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(D50、メジアン径)を意味する。蛍光体粉末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粉末0.1gをイオン交換水100mLに投入し、ヘキサメタリン酸ナトリウムを少量添加し、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、メジアン径とも呼ばれる。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： $\phi 20$ 、Amplitude:100%、発振周波数:19.5kHz、振幅:約31 μm)を使用できる。

[0026] 上述の蛍光体粉末は、十分な赤味を有する蛍光を発しつつ、優れた明るさを呈することが可能であることから、LED等の発光装置及び表示装置等に使用される蛍光体として好適に使用できる。このようにして得られる発光装置等は優れた演色性及び十分な明るさを呈し得る。

[0027] 上述の蛍光体粉末は、例えば、以下のような方法で製造することができる。蛍光体粉末の製造方法の一実施形態は、ストロンチウム源、カルシウム源、アルミニウム源、ケイ素源、窒素源、及びユウロピウム源を含む原料粉末と、CASN系化合物で構成される核剤とを含む混合粉末を加熱処理することによって焼成物を得る焼成工程と、上記焼成物を上記焼成工程における加熱処理の温度よりも低い温度で加熱処理することでアニール処理物を得るア

ニール工程と、を有する。

- [0028] ストロンチウム源、カルシウム源、アルミニウム源、ケイ素源、窒素源、及びユウロピウム源は、それぞれ、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、窒素 (N)、及びユウロピウム (Eu) の供給源となる化合物又は単体を意味する。なお、ストロンチウム源として、例えば、窒化ストロンチウムを用いた場合、窒化ストロンチウムはストロンチウム源であると同時に窒素源でもある。
- [0029] ストロンチウム化合物は、例えば、窒化ストロンチウム (Sr_3N_2)、酸化ストロンチウム (SrO)、及び水酸化ストロンチウム ($Sr(OH)_2$) 等が挙げられる。
- [0030] カルシウム化合物は、例えば、窒化カルシウム (Ca_3N_2)、酸化カルシウム (CaO)、及び水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$) 等が挙げられる。
- [0031] 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 ($Al(OH)_3$) 等が挙げられる。
- [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、無機化合物の一次粒子の成長を促進することができる。
- [0033] ユウロピウム源は、ユウロピウムの供給源となるような化合物又は単体を意味する。ユウロピウムを構成元素として有する化合物（ユウロピウム化合物）としては、例えば、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が、好ましくは酸化物である。
- [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] 上記原料粉末において、アルミニウムの物質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質量の比が1.0000を超え、アルミニウムの物質量を基準として、カルシウムの物質量が0.0050以上であり、且つ、ユウロピウムの物質量が0.0880以下である。

[0036] 上記原料粉末において、アルミニウムの物質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質量の比の下限值は、例えば、1.0200以上、1.0300以上、1.0400以上、1.0450以上、又は1.0500以上であってよい。上記比の下限値を上記範囲内とすることで、得られる蛍光体粉末が発する蛍光スペクトルの赤味と明るさをより高水準で両立し得る。上記原料粉末において、アルミニウムの物質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質量の比の上限值は、例えば、1.5000以下、1.4000以下、1.3000以下、1.2000以下、又は1.1000以下であってよい。上記比の上限值が上記範囲内であることで、異相の生成をより十分に抑制させることができる。上記原料粉末において、アルミニウムの物質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質量の比は上述の範囲内で調整してよく、例えば、1.0000超1.5000以下、1.0000超1.3000以下、又は1.0200～1.2000であってよい。

[0037] 上記原料粉末におけるカルシウムの物質量の下限值は、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0050以上、0.0100以上、0.0105以上、0.0108以上、0.0110以上、0.0130以上、又は0.0150以上であってよい。カルシウムの物質量の下限值が上記範囲内であることで、赤味により優れた発光を実現し得る。上記原料粉末におけるカルシウムの物質量の上限值は、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0280以下、0.0250以下、0.0240以下、又は0.

0.220以下であってよい。カルシウムの物質量の上限値が上記範囲内であることで、発光輝度をより向上させ得る。上記原料粉末におけるカルシウムの物質量は上述の範囲内で調整してよく、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0050~0.0280であってよい。

[0038] 上記原料粉末におけるユウロピウムの物質量の下限値は、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0550以上、0.0600以上、0.0650以上、又は0.0700以上であってよい。ユウロピウムの物質量の下限値が上記範囲内であることで、赤味により優れた発光を実現し得る。上記原料粉末におけるユウロピウムの物質量の上限値は、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0880以下、0.0860以下、0.0850以下、又は0.0830以下であってよい。ユウロピウムの物質量の上限値が上記範囲内であることで、発光輝度をより向上させ得る。上記原料粉末におけるユウロピウムの物質量は上述の範囲内で調整してよく、アルミニウムの物質量を基準として、例えば、0.0550~0.0880であってよい。

[0039] 混合粉末に配合されるCASN系化合物で構成される核剤は、CaAlSi₃N₃と同一の結晶構造を有するものであればよく、発光中心元素を含有するものであってもよい。

[0040] 焼成工程における焼成は、例えば、焼成の対象となる混合粉末を耐熱性の蓋つき容器に充填し、容器ごと加熱する方法で行ってもよい。耐熱性の容器を構成する素材としては、例えば、窒化ホウ素、タングステン、モリブデン、及びタンタル等が挙げられる。加熱には、電気炉等を用いることができる。

[0041] 焼成工程は、CaAlSi₃N₃と同一の結晶構造を形成し、当該結晶構造を構成する際の組成のバラつきを低減するために、焼成温度、焼成時間、焼成圧力、及び焼成雰囲気等の条件を調整して行う。

[0042] 焼成工程における焼成温度は、工程を通して一定であることが望ましい。焼成工程における焼成温度は、例えば、1500℃以上、又は1550℃以

上であってよい。上記焼成温度の下限値を上記範囲内とすることで、得られる焼成物における組成のバラつきをより低減することができる。焼成工程における焼成温度は、例えば、2000℃以下、1980℃以下、又は1950℃以下であってよい。上記焼成温度の上限値を上記範囲内とすることで、無機化合物の原料となる各種化合物の揮発を抑制することができ、また形成される無機化合物の分解を抑制し、結晶構造が壊れることを抑制できる。焼成工程における焼成温度は上述の範囲内で調整でき、例えば、1500～2000℃、又は1550～1950℃であってよい。

[0043] 焼成工程における焼成時間の下限値は、例えば、0.5時間以上、1.0時間以上、1.5時間以上、3.0時間以上、又は4.0時間以上であってよい。上記焼成時間の下限値を上記範囲内とすることで、原料となる各種化合物のCaAlSiN₃結晶相と同一の結晶構造を有する焼成物への変換をより促進でき、蛍光体粉末の製造における歩留まりを向上させることができる。焼成工程における焼成時間の上限値は、例えば、30.0時間以下、20.0時間以下、10.0時間以下、又は8.0時間以下であってよい。上記焼成時間の上限値を上記範囲内とすることで、焼成物中の一次粒子の過度の結晶成長をより抑制できる。焼成工程における焼成時間は上述の範囲内で調整でき、例えば、0.5～30.0時間、1.5～10.0時間、又は4.0～8.0時間であってよい。

[0044] 本明細書において焼成時間とは、加熱対象物の周囲環境の温度が所定の温度に到達してから当該温度で維持する時間（保持時間）を意味する。

[0045] 焼成工程は、大気圧下、又は加圧下で行われてよい。焼成工程を加圧環境下で行う場合、焼成工程の焼成圧力の下限値は、例えば、0.1MPaG以上、又は0.2MPaG以上であってよい。上記焼成圧力の下限値が上記範囲内であることで、上記焼成物を構成する主結晶の分解をより抑制することができる。焼成工程の焼成圧力の上限値は、例えば、1.0MPaG以下、又は0.9MPaG以下であってよい。上記焼成圧力の上限値が上記範囲内であることで、上記無機化合物の分解をより抑制することができる。焼成工

程の圧力は上述の範囲内で調整でき、例えば、0.1～1.0 MPa G、又は0.1～0.9 MPa Gであってよい。

[0046] 本明細書における圧力はゲージ圧を意味する。

[0047] 焼成工程は、希ガス、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行うことが望ましい。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。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。

[0048] アニール工程では、上記焼成物を上記焼成工程における加熱処理の温度よりも低い温度で加熱処理することでアニール処理物を得る。

[0049] アニール工程における加熱処理の温度は、例えば、1200℃以上、1250℃以上、又は1300℃以上であってよい。上記加熱処理の温度の下限值が上記範囲内であることで、焼成工程や粉砕工程で生じた結晶欠陥を低減することができ、より発光効率の高い蛍光体粉末を得ることができる。アニール工程における加熱処理の温度は、例えば、1450℃以下、1400℃以下、又は1350℃以下であってよい。上記加熱処理の温度の上限値が上記範囲内であることで、主相の分解をより抑制しつつ、結晶欠陥を十分に低減することができる。アニール工程における加熱処理の温度は上述の範囲内で調整でき、例えば、1200～1450℃、又は1250～1350℃であってよい。

[0050] アニール工程における加熱処理の時間の下限値は、例えば、0.5時間以上、1.0時間以上、1.5時間以上、3.0時間以上、又は4.0時間以上であってよい。アニール工程における加熱処理の時間の上限値は、例えば、30.0時間以下、20.0時間以下、10.0時間以下、8.0時間以下、又は5.0時間以下であってよい。アニール工程における加熱処理の時間は上述の範囲内で調整でき、例えば、0.5～30.0時間、1.5～10.0時間、又は4.0～8.0時間であってよい。

[0051] アニール工程は、大気圧下、又は加圧下で行われてよい。アニール工程を

加圧環境下で行う場合、アニール工程の圧力の下限值は、例えば、 0.1 MPaG 以上、又は 0.2 MPaG 以上であってよい。上記圧力の下限值が上記範囲内であることで、蛍光体粒子の分解をより抑制することができる。アニール工程の圧力の上限値は、例えば、 1.0 MPaG 以下、又は 0.9 MPaG 以下であってよい。上記圧力の上限値が上記範囲内であることで、形成される蛍光体粒子の分解をより抑制することができる。アニール工程の圧力は上述の範囲内で調整でき、例えば、 $0.1 \sim 1.0 \text{ MPaG}$ 、又は $0.1 \sim 0.9 \text{ MPaG}$ であってよい。

[0052] アニール工程は、希ガス、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行うことが望ましい。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。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。

[0053] 上述の蛍光体粉末の製造方法は、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。その他の工程は、例えば、解砕工程、分級工程、及び酸処理工程等が挙げられる。

[0054] 解砕工程は、例えば、焼成工程で得られる焼成物、又はアニール工程で得られるアニール処理物が塊状で得られる場合があるため、これを解砕し、粒度を調整する工程である。粉砕工程においては、乳鉢等を用いてもよく、また一般的な粉砕機又は解砕機を用いることもできる。粉砕機及び解砕機としては、例えば、ボールミル、ジェットミル、及びヘンシェルミキサー等が挙げられる。焼成物の塊状物については比較的強度の高い方法等で解砕してもよいが、アニール処理物の塊状物の解砕の際には、蛍光体粒子の表面への傷、割れ等の発生を抑制する観点から、緩やかな条件で解砕を行うことが望ましい。緩やかな条件での解砕とする観点から、例えば、粉砕工程は、イオン交換水等の媒体を共存させた湿式におけるボールミル粉砕で行われることが望ましい。また、ボールミルにはジルコニアボールを使用できる。

[0055] 分級工程は、蛍光体粉末の発光輝度等を低下させるような微粒子分を除去

する工程であってよい。蛍光体粉末に求められる光学特性の要求レベルが高い場合には、上述の蛍光体粉末の製造方法は、分級工程を有することが望ましい。分級工程は、例えば、デカンテーション法を用いてよい。分級工程は、処理対象物（例えば、解砕工程を経た蛍光体粉末）を分散媒中に投入し、分散液を調製して攪拌した後、当該分散液中の蛍光体粉末を沈殿させ、上澄みを除去することによって行う。上澄み除去後、沈殿物をろ集し、乾燥させることで、微粒子分の除去された蛍光体粉末を得ることができる。分級工程では、上述の分散液の調製、上澄みの除去を繰り返し行ってよい。分散媒としては、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウムの水溶液等が挙げられる。

[0056] 酸処理工程は、蛍光体粉末を酸処理することによって、発光に寄与しない不純物の含有量を低減する工程であってよい。酸としては、例えば、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、塩酸、及び硝酸等を挙げることができる。酸は、フッ化水素酸、硫酸、リン酸、塩酸、及び硝酸からなる群より選択される少なくとも1種を含んでよく、混酸であってよいが、好ましくは塩酸である。酸処理工程は、蛍光体粉末を上述の酸に接触させることによって行う。具体的には、上記酸を含む水溶液中に上述の蛍光体粉末を投入し、分散液を調製して、攪拌しながら所定時間処理を行う。

[0057] 酸処理工程における上記攪拌時間の下限値は、例えば、0.1時間以上、0.5時間以上、又は1.0時間以上であってよい。上記攪拌時間の上限値は、例えば、6.0時間以下、3.0時間以下、又は1.5時間以下であってよい。また、酸処理工程において、上記水溶液を、冷却、加温、又は煮沸させた状態で酸処理を行ってもよく、この際の水溶液の温度は、例えば、20～90℃、又は30～80℃であってよい。酸処理の後に、蛍光体粉末を水で洗浄し酸を除去して、乾燥させてもよい。乾燥の際の温度は、例えば、100～120℃であってよい。乾燥の際の時間は、例えば、12時間程度であってよい。

[0058] 上述の蛍光体粉末は、表示装置等の発光装置に使用する蛍光体として好適である。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。

[0059] 一次光を発する発光素子は、例えば、InGa_N青色LED等であってよい。

[0060] 上記波長変換体は、上述の蛍光体粉末を含む。上記波長変換体は、上述の蛍光体粉末の他に、他の蛍光体を含んでもよい。他の蛍光体としては、例えば、上述の蛍光体粉末以外の赤色蛍光体、黄色蛍光体、黄緑色蛍光体、及び緑色蛍光体等を含んでもよい。その他の蛍光体は、蛍光体組成物を用いる用途に応じて選択することができ、例えば、発光装置に要求される輝度、色味、及び演色性等に応じて選択して組み合わせることができる。赤色蛍光体としては、例えば、従来のCAS_N系蛍光体等が挙げられる。緑色～黄色蛍光体（緑色から黄色の波長帯域に蛍光波長を有する蛍光体）としては、例えば、YAG蛍光体、LuAG蛍光体等が挙げられる。黄色蛍光体としては、Ca- α -SiAlON蛍光体等、緑色蛍光体としては β -SiAlON蛍光体等が挙げられる。

[0061] 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。

[0062] なお、ディスプレイ等の表示装置には、情報伝達のため、十分な明るさを呈することが求められる。そのためには、ディスプレイから発せられる発光成分がヒトの比視感度の高い領域に属することが望ましい。比視感度は、一般に、国際照明委員会（CIE）による標準比視感度曲線に基づいて決定される。この標準比視感度曲線との重なりが多い発光スペクトルを有する光である程、ヒトが明るく感じることになる。標準比視感度曲線は550nm付近をピークに400～700nmに亘って広がる正規分布に近い曲線を描き、例えば、明所では555nm付近の光をヒトは最も強く感じるとされてい

る。

[0063] 図1に示すように、一般に、SCASN蛍光体の発光スペクトルは、標準比視感度曲線と重なる領域を有することから、SCASN蛍光体は赤色蛍光体として有用とされている。SCASN蛍光体の発光スペクトルは一般に600~800nmに亘る発光スペクトルを有する。ここで、上述の蛍光体粉末は、組成式中のストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの割合が上述のx及びyの範囲を満たす特定のものとなっていることで、発光スペクトルのピーク位置が短波長側にシフトし、標準比視感度曲線との重なりがより大きく十分な明るさも呈するものとなっている。また十分な赤味も呈することから、上述の蛍光体粉末は、明るさに優れる表示素子を製造するために有用な赤色蛍光体となり得る。

[0064] 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

[0065] 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。

[0066] (実施例1)

[核剤の調製]

まず、容器に、60.61gの α 型窒化ケイ素(Si_3N_4 、宇部興産株式会社製、SN-E10グレード)、53.13gの窒化アルミニウム(AlN 、株式会社トクヤマ製、Eグレード)、及び13.68gの酸化ユウロピウム(Eu_2O_3 、信越化学工業株式会社製)を入れ、予備混合した。

[0067] 次に、水分が1質量ppm以下、酸素濃度が50ppm以下に調整された窒素雰囲気中に保持したグローブボックス中で、上記容器に、5.76gの窒化カルシウム(Ca_3N_2 、Materion社製)、及び106.82gの窒化ストロンチウム(Sr_3N_2 、株式会社高純度化学研究所製、純度2N)を更に入れ、乾式混合し、混合物を得た。

[0068] グローブボックス内で、240gの上記混合物を、タングステン製の蓋つき容器に充填した。この蓋つき容器の蓋を閉じた後、グローブボックスから取り出し、カーボンヒーターを備える電気炉内に配置した。その後、電気炉内の圧力が0.1PaG以下となるまで十分に真空排気した。

[0069] 真空排気を継続したまま、電気炉内の温度が600℃になるまで昇温した。600℃に到達した後、電気炉内に窒素ガスを導入し、電気炉内の圧力が0.9MPaGとなるように調整した。その後、窒素ガスの雰囲気下で、電気炉内の温度が1950℃になるまで昇温し、1950℃に到達してから8時間かけて加熱処理した。その後、加熱を終了し、室温まで冷却した。室温まで冷却した後、容器から赤色の塊状物を回収した。回収した塊状物を乳鉢で解砕及び通篩し、平均粒径16μmの核粒子（核剤）を調製した。

[0070] [蛍光体粉末の製造]

容器に、51.50gのα型窒化ケイ素（Si₃N₄、宇部興産株式会社製、SN-E10グレード）、45.14gの窒化アルミニウム（AlN、株式会社トクヤマ製、Eグレード）、15.50gの酸化ユウロピウム（Eu₂O₃、信越化学工業株式会社製）、及び24.00gの上述のように調製した核剤を、それぞれ測り取り、予備混合した。

[0071] 次に、水分が1質量ppm以下、酸素濃度が50ppm以下に調整された窒素雰囲気中に保持したグローブボックス中で、上記容器に、0.27gの窒化カルシウム（Ca₃N₂、Materion社製）、及び103.58gの窒化ストロンチウム（Sr₃N₂、株式会社高純度化学研究所製、純度2N）を更に測り取り、乾式混合した。これによって混合粉末を得た。核剤と原料粉末との仕込み量の関係（質量%）、及び原料粉末中における各元素の仕込み量の内訳（mol比）を表1に示した。

[0072] グローブボックス内で、240gの上記混合粉末を、タングステン製の蓋つき容器に充填した。この蓋つき容器の蓋を閉じた後、グローブボックスから取り出し、カーボンヒーターを備える電気炉内に配置した。その後、電気炉内の圧力が0.1PaG以下となるまで十分に真空排気した。

[0073] 真空排気を継続したまま、電気炉内の温度が600℃になるまで昇温した。600℃に到達した後、電気炉内に窒素ガスを導入し、電気炉内の圧力が0.9MPaGとなるように調整した。その後、窒素ガスの雰囲気下で、電気炉内の温度が1950℃になるまで昇温し、1950℃に到達してから8時間かけて加熱処理した。その後、加熱を終了し、室温まで冷却させた。室温まで冷却した後、容器から赤色の塊状物を回収した。回収した塊状物を解砕、通篩し、粒度を調整して焼成粉を得た。

[0074] 得られた焼成粉をタングステン容器に充填し、カーボンヒーターを備えた電気炉内に速やかに移し、炉内の圧力が0.1PaG以下となるまで十分に真空排気した。真空排気を継続したまま加熱を開始し、温度が600℃に到達したところで、炉内にアルゴンガスを導入し、炉内雰囲気の圧力が大気圧となるように調整した。アルゴンガスの導入を開始した後も1350℃まで昇温を続けた。温度が1350℃に到達してから8時間かけて加熱処理した。その後、加熱を終了して室温まで冷却した。室温まで冷却した後、容器から、アニール処理後の粉体を回収した。回収した粉体は、篩を通過させ粒度を調整した。このようにして、アニール粉を得た。

[0075] アニール粉を、室温下、2.0Mの塩酸に、スラリー濃度が25質量%となるように投入して1時間浸した。これにより酸処理を行った。酸処理後、塩酸スラリーを攪拌しながら1時間煮沸処理した。煮沸処理後のスラリーを室温まで冷却し濾過し、固形分から酸処理液を分離し、酸処理物を得た。酸処理物を、100～120℃の範囲の温度設定をした乾燥機内に12時間置いて乾燥させることで酸処理粉を得た。

[0076] 酸処理粉をアルミナ製坩堝に充填し、大気中、昇温速度10℃/分で昇温し、400℃で3時間加熱処理した。加熱処理後、室温になるまで放置し、加熱処理粉末を得た。

[0077] 得られた加熱処理粉末に対して、X線回折装置（株式会社リガク製、商品名：Ultima IV）を用いて、CuK α 線を用いた粉末X線回折を行った。得られたX線回折パターンには、CaAlSi₃N₃結晶と同一の回折パタ

ーンが認められ、主結晶相がCaAlSiN₃結晶と同一の結晶構造を有することが確認された。当該加熱処理粉末を実施例1の蛍光体粉末とした。

[0078] (実施例2、比較例1～4)

原料粉末中における各元素の仕込み量の内訳(mol比)が表1に記載したのものとなるように混合比を調整したこと以外は、実施例1と同様にして、蛍光体粉末を調製した。

[0079] [表1]

	混合粉末の仕込み							
	核剤 [質量%]	原料粉末 [質量%]	原料粉末の内訳 [mol比]					
			Sr	Ca	Eu	Al	Si	Sr+Ca+Eu
実施例1	10.0	90.0	0.9700	0.0050	0.0800	1.0000	1.0000	1.0550
実施例2	10.0	90.0	0.9560	0.0200	0.0790	1.0000	1.0000	1.0550
比較例1	10.0	90.0	0.9750	—	0.0800	1.0000	1.0000	1.0550
比較例2	10.0	90.0	0.9500	0.0050	0.1000	1.0000	1.0000	1.0550
比較例3	10.0	90.0	0.9470	0.0130	0.0400	1.0000	1.0000	1.0000
比較例4	10.0	90.0	0.9260	0.0240	0.0500	1.0000	1.0000	1.0000

[0080] <蛍光体粉末の評価>

上述のようにして実施例1～2、及び比較例1～4で得られた蛍光体粉末のそれぞれについて、後述する方法に沿って、組成比、蛍光の発光ピーク波長及び半値幅、並びに、演色指数及び全光束の測定を行った。結果を表2に示す。

[0081] [組成比]

蛍光体粉末を加圧酸分解させ、試料溶液を調製し、これを対象としてICP発光分光分析装置を用いた定量分析を行うことで、蛍光体粉末を構成する元素の組成比を決定した。

[0082] [蛍光の発光ピーク波長及び半値幅]

蛍光体粉末の蛍光スペクトルは、ローダミンBと副標準光源によって補正を行った分光蛍光光度計(株式会社日立ハイテクノロジーズ製、商品名:F-7000)を用いて測定した。測定には、光度計に付属の固体試料ホルダーを使用し、励起波長:455nmに対する蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルから、発光スペクトルのピーク波長及び半値幅を決定

した。

[0083] [演色指数及び全光束]

蛍光体粉末の演色性及び全光束は、LuAG蛍光体と共にシリコン樹脂に配合し、白色LEDを調製し、これを評価サンプルとして評価した。

[0084] まず、蛍光体粉末とLuAG黄色蛍光体（波長455nmの励起光を受けた際の発光ピーク波長が535nm）とをシリコン樹脂に配合し脱泡及び混練することで混練物を得た。得られた混練物を、ピーク波長450nmの青色LED素子を接合した表面実装タイプのパッケージに、ポッティングし、熱硬化させることによって、白色LEDを調製した。ここで、蛍光体粉末とYAG蛍光体との配合量比は、通電発光時に白色LEDの色度座標（x、y）が（0.460、0.411）となるように調整した。

[0085] 得られた白色LEDを、通電発光させた際の特異演色指数R9と全光束とを、全光束測定装置（大塚電子株式会社製、直径500mmの積分半球と分光光度計（MCPD-9800）とを組合せた装置）を用いて測定した。

[0086] [表2]

	蛍光体粉末					評価				
	組成比 [mol 比]					平均粒径 [μm]	発光ピーク 波長 [nm]	半値幅 [nm]	演色指数 R9	全光束 [10 ⁻⁴ · lm]
	Sr	Ca (x の値)	Eu (y の値)	Al	Si					
実施例 1	0.8588	0.0118	0.0824	1.0000	0.9353	22.0	639	74.3	67.0	1.85
実施例 2	0.8241	0.0237	0.0761	1.0000	0.9259	21.3	638	74.3	61.7	1.88
比較例 1	0.8556	0.0058	0.0789	1.0000	0.8919	23.3	637	73.3	56.6	1.90
比較例 2	0.8130	0.0116	0.0956	1.0000	0.9052	23.0	640	74.5	73.9	1.84
比較例 3	0.8845	0.0234	0.0463	1.0000	0.9264	31.3	633	72.8	41.0	1.95
比較例 4	0.8587	0.0327	0.0555	1.0000	0.9267	29.5	635	73.0	54.8	1.90

産業上の利用可能性

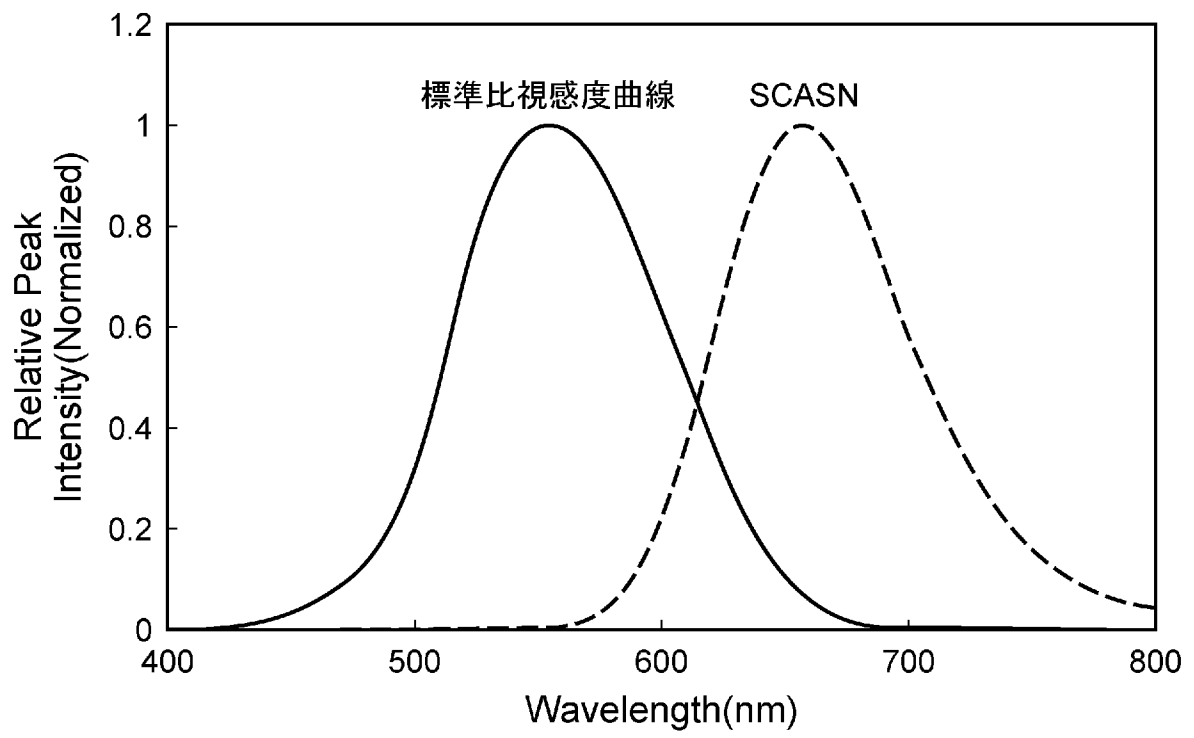
[0087] 本開示によれば、十分な赤味を有する蛍光を発しつつ、優れた明るさを呈

することが可能な蛍光体粉末、及びその製造方法を提供できる。本開示によればまた、上述のような蛍光体粉末を用い、優れた演色性を発揮し得る発光装置を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 主結晶相がCaAlSiN₃と同一の結晶構造を有し、
一般式： $(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$ [一般式において、x及びyは、 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 、及び $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ を満たす] で表される蛍光体粒子を含む、蛍光体粉末。
- [請求項2] 波長455nmの光を照射したときの発光ピーク波長が635nm以上である、請求項1に記載の蛍光体粉末。
- [請求項3] 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又は2に記載の蛍光体粉末を含む、発光装置。
- [請求項4] ストロンチウム源、カルシウム源、アルミニウム源、ケイ素源、窒素源、及びユウロピウム源を含む原料粉末と、CASN系化合物で構成される核剤とを含む混合粉末を加熱処理することによって焼成物を得る焼成工程と、
前記焼成物を前記焼成工程における加熱処理の温度よりも低い温度で加熱処理することでアニール処理物を得るアニール工程と、を有し、
前記原料粉末において、
アルミニウムの物質質量に対する、ストロンチウム、カルシウム、及びユウロピウムの合計の物質質量の比が1.0000を超え、
アルミニウムの物質質量を基準として、カルシウムの物質質量が0.0050以上であり、且つ、ユウロピウムの物質質量が0.0880以下である、
蛍光体粉末の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008420

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09K 11/64</i> (2006.01)i; <i>C09K 11/08</i> (2006.01)i; <i>H01L 33/50</i> (2010.01)i FI: C09K11/64; C09K11/08 B; H01L33/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/08; C09K11/64; H01L33/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 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); Japio-GPG/FX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110157417 A (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 23 August 2019 (2019-08-23) claims, examples	1-3
A	US 2015/0308657 A1 (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 29 October 2015 (2015-10-29) table 1, claims	1-3
A	US 2012/0080704 A1 (CHI MEI CORPORATION) 05 April 2012 (2012-04-05) examples, claims	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 April 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 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.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-3

Claims 1-3 have the special technical feature of a "phosphor powder comprising phosphor particles that have a main crystal phase with the same crystal structure as CaAlSiN_3 and are represented by general formula: $(\text{Sr}_{1-x-y}, \text{Ca}_x, \text{Eu}_y)\text{AlSi}(\text{N},\text{O})_3$, wherein x and y fulfill $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ and $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ ", and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 4

Claim 4 and claim 1 classified as invention 1 share the technical feature of SCASN phosphor powder. The specification (paragraphs [0007] and [0027]) describes that the SCASN phosphor powder of claim 1 can be produced by the method of claim 4. However, while the Ca content in claim 1 is " $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ ", the content in claim 4 is "0.0050 or more" without limitation on the upper limit. In addition, while the Eu content in claim 1 is " $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ ", the content in claim 4 is "0.0880 or less" without limitation of the lower limit. Therefore, the method for producing the phosphor powder of claim 4 cannot be considered to be a method for producing the SCASN phosphor powder having the composition specified in claim 1. Moreover, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Therefore, claim 4 cannot be classified as invention 1, and is thus classified as invention 2.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-3**

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
 - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
 - No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008420

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	110157417	A	23 August 2019	(Family: none)	
US	2015/0308657	A1	29 October 2015	WO 2014/094657	A1
				EP 2937400	A1
				CN 102994079	A
				CN 103756674	A
				TW 201425534	A
				KR 10-2015-0065802	A
US	2012/0080704	A1	05 April 2012	JP 2012-77288	A
				claims, examples	
				JP 2012-77300	A
				JP 2013-151682	A
				JP 2012-87288	A
				JP 2012-87289	A
				US 2012/0080999	A1
				US 2012/0091486	A1
				US 2012/0091879	A1
				US 2018/0086974	A1
				TW 201213506	A
				TW 201215661	A
				TW 201215662	A
				TW 201219542	A
				CN 102443391	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 B; H01L33/50		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09K11/08; C09K11/64; H01L33/50 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 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); Japio-GPG/FX		
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	CN 110157417 A (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 23.08.2019 (2019 - 08 - 23) 請求の範囲, 実施例	1-3
A	US 2015/0308657 A1 (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 29.10.2015 (2015 - 10 - 29) Table 1, Claims	1-3
A	US 2012/0080704 A1 (CHI MEI CORPORATION) 05.04.2012 (2012 - 04 - 05) Examples, Claims	1-3
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	国際調査報告の発送日	
28.04.2023	16.05.2023	
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） 黒川 美陶 4V 3342 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1-3

請求項1-3は、「主結晶相がCaAlSiN₃と同一の結晶構造を有し、一般式： $(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$ [一般式において、x及びyは、 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 、及び $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ を満たす]で表される蛍光体粒子を含む、蛍光体粉末」という特別な技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

（発明2）請求項4

請求項4は、発明1に区分された請求項1と、SCASN蛍光体粉末という共通の技術的特徴を有している。また、明細書段落0007、0027には、請求項1のSCASN蛍光体粉末は、請求項4の方法で製造できることが記載されている。しかしながら、請求項1はCa含有量が「 $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ 」であるのに対し、請求項4は「0.0050以上」であって上限は特定されていない。また、請求項1はEu含有量が「 $0.0500 \leq y \leq 0.0900$ 」であるのに対し、請求項4は「0.0880以下」であって下限は特定されていない。したがって、請求項4の蛍光体粉末の製造方法は、請求項1で特定する組成を有するSCASN蛍光体粉末を製造する方法とは認められない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

したがって、請求項4は発明1に区分できないため、発明2に区分する。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項1-3

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2023/008420

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 110157417 A	23.08.2019	(ファミリーなし)	
US 2015/0308657 A1	29.10.2015	WO 2014/094657 A1	
		EP 2937400 A1	
		CN 102994079 A	
		CN 103756674 A	
		TW 201425534 A	
		KR 10-2015-0065802 A	
US 2012/0080704 A1	05.04.2012	JP 2012-77288 A	
		請求の範囲, 実施例	
		JP 2012-77300 A	
		JP 2013-151682 A	
		JP 2012-87288 A	
		JP 2012-87289 A	
		US 2012/0080999 A1	
		US 2012/0091486 A1	
		US 2012/0091879 A1	
		US 2018/0086974 A1	
		TW 201213506 A	
		TW 201215661 A	
		TW 201215662 A	
		TW 201219542 A	
		CN 102443391 A	