

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

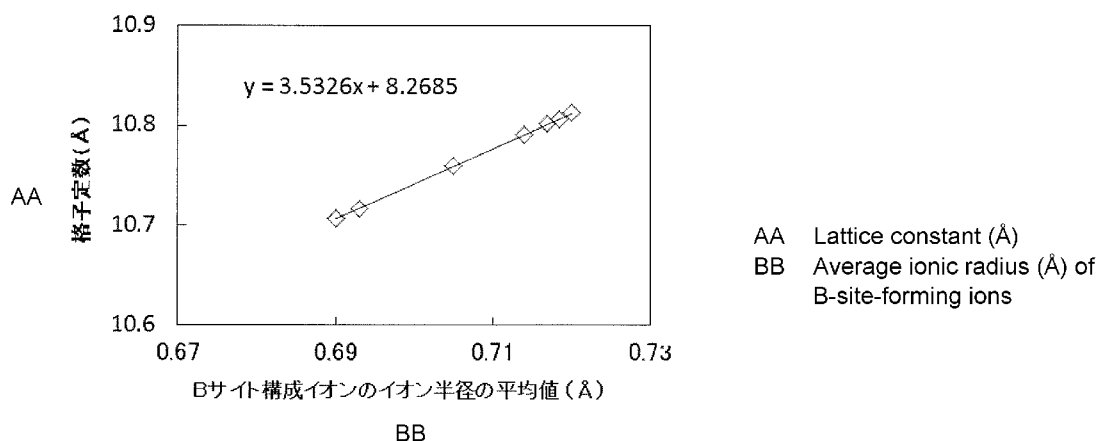
WO 2018/029906 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/78 (2006.01) C04B 35/50 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/014945
- (22) 国際出願日: 2017年4月12日(12.04.2017)
- (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 2016-158829 2016年8月12日(12.08.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 呉 竹 悟 志 (KURETAKE, Satoshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: LIGHT-EMITTING CERAMIC AND WAVELENGTH CONVERTER

(54) 発明の名称: 発光セラミックス及び波長変換装置

図2



(57) Abstract: Provided is a light-emitting ceramic capable of manifesting various light emission peak wavelengths. The light-emitting ceramic is made of a pyrochlore compound and contains at least 0.01 mol% Bi per 100 mol% ABO_W (wherein A includes at least one selected from the group consisting of La, Y, and Gd, and includes a total of at least 80 mol% of the at least one selected from the group consisting of La, Y, and Gd; B includes at least one selected from the group consisting of Zr, Sn, and Hf; and W is a positive number in order to maintain electrical neutrality); wherein B at least includes Sn, and the ceramic further contains at least one selected from the group consisting of Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb, and Lu.

ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：様々な発光ピーク波長を実現し得る発光セラミックスを提供する。 ABO_W （ただし、Aは、La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、前記La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr, Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数）100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、前記Bは少なくともSnを含み、さらに、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている、発光セラミックス。

明 細 書

発明の名称：発光セラミックス及び波長変換装置

技術分野

[0001] 本発明は、発光セラミックス及び発光セラミックスを用いた波長変換装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、光が照射されると、照射された光と異なる波長の光を出射する発光セラミックスが知られている。下記の特許文献1には、 ABO_w （但し、AはLa, Y, Gd, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Bは、Zr, Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種と、Biとを含み、Wは電気的中性を保つための正の数である。）で表されるパイロクロア型化合物を主成分とするセラミックスを還元雰囲気中において熱処理して得られた発光セラミックスが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO2014/119416 A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 蛍光体を利用する種々の用途においては、用途や目的に適した発光ピーク波長及び／または発光スペクトル形状を有する蛍光体が用いられている。従って、様々な発光ピーク波長及び／または発光スペクトル形状を有する蛍光体を供給することが求められている。特許文献1では、発光セラミックスの構成元素の組み合わせや組成比を変化させることにより、発光ピーク波長や発光スペクトル形状が変化されている。しかしながら、特許文献1に記載のような構成だけでは、より一層広い範囲の様々な発光ピーク波長を有する波長変換素子を提供することができなかった。

[0005] 本発明の目的は、様々な発光ピーク波長を実現し得る発光セラミックス、

該発光セラミックスを用いた波長変換装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本願の第1の発明に係る発光セラミックスは、 ABO_w （ただし、Aは、La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、前記La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr、Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数）100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、前記Bは少なくともSnを含む。第1の発明に係る発光セラミックスには、さらに、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている。

[0007] 本願の第2の発明に係る発光セラミックスは、 ABO_w （ただし、Aは、La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、前記La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr、Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数）100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、前記Bは少なくともZrまたはHfを含む。第2の発明に係る発光セラミックスには、さらに、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている。また、前記Aは少なくともLaを50mol%以上含む。

[0008] 以下、第1の発明及び第2の発明を総称する際に本発明とする。

[0009] 本発明に係る発光セラミックスの他の特定の局面では、前記Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の含有量が、合計で0.1mol%以上である。この場合には、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuか

らなる群から選択された少なくとも一種の元素を含むことで発光ピーク波長をより一層大きくシフトさせることができる。

[0010] なお、本明細書において、元素の含有量 $m \text{ mol} \%$ は、特に明記されていない限り、 $ABO_w 100 \text{ mol} \%$ に対する割合である。

[0011] 本発明に係る発光セラミックスの他の特定の局面では、前記 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、 Bi の含有量以上である。この場合には、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種の元素を含むことで発光ピーク波長をより一層大きくシフトさせることができる。

[0012] 本発明に係る発光セラミックスの他の特定の局面では、前記 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、 $20 \text{ mol} \%$ 未満である。この場合には、光透過性を効果的に改善することができる。より好ましくは、 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、 $10 \text{ mol} \%$ 以下である。

[0013] 本発明に係る発光セラミックスの別の特定の局面では、前記 A に Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr もしくは Ba のいずれかが含まれており、または、前記 B に Sc 、 Ga 、 In 、 Yb もしくは Lu のいずれかが含まれている。

[0014] 本発明に係る発光セラミックスのさらに他の特定の局面では、紫外線を照射されたときの可視域における発光ピーク波長が、前記 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種が含有されていることにより、前記 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Ga 、 In 、 Yb 及び Lu からなる群から選択された少なくとも一種が含有されていないことを除いては同じ発光セラミックスの発光ピーク波長に比べて 10 nm 以上異なっている。

[0015] 本発明に係る波長変換装置は、本発明に従って構成されている発光セラミックスと、前記発光セラミックスに紫外線を照射する光源とを備える。

[0016] なお、本願で言う「発光セラミックス」とは、紫外線などの光を照射した際に、照射した光のエネルギーの少なくとも一部を吸収し、その吸収したエネルギーを照射した光の波長とは異なる波長の光として放射するセラミックスのことをいう。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、より一層様々な発光ピーク波長を実現し得る発光セラミックス及び波長変換装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態としての波長変換装置を説明するための概略構成図である。

[図2]図2は、Bサイト構成イオンのイオン半径の平均値と、格子定数との関係を示す図である。

[図3]図3は、Aサイト構成イオンのイオン半径の平均値と、格子定数との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明することにより、本発明を明らかにする。

[0020] なお、本明細書に記載の各実施形態は、例示的なものであり、異なる実施形態間において、構成の部分的な置換または組み合わせが可能であることを指摘しておく。

[0021] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0022] (第1の発明に係る発光セラミックス)

本願の第1の発明に係る発光セラミックスは、 ABO_w （ただし、Aは、La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、上記La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr、Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数）100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物から

なる発光セラミックスにおいて、上記Bは少なくともSnを含む。第1の発明に係る発光セラミックスには、さらに、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている。

[0023] (第2の発明に係る発光セラミックス)

本願の第2の発明に係る発光セラミックスは、 ABO_w （ただし、Aは、La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、上記La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr, Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数）100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、上記Bは少なくともZrまたはHfを含む。第2の発明に係る発光セラミックスには、さらに、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている。また、上記Aは少なくともLaを50mol%以上含む。

[0024] (本発明の発光セラミックスの詳細)

本願の第1, 第2の発明に係る発光セラミックスは、上記組成比を有するセラミック材料を焼成し、しかる後、還元雰囲気中において熱処理することにより得られる。本発明の発光セラミックスは、セラミックスであるため、単結晶の発光材料に比べて、製造が容易である。上記焼成において、上記セラミック材料は、粉末状のまま焼成されてもよいし、一旦所定形状に成形した後に焼成されてもよい。いずれにおいても還元雰囲気中において熱処理されることで発光セラミックスが得られる。発光セラミックスは粉末状でもよく、樹脂やガラスなどに分散させてもよい。粉末状や樹脂もしくはガラスに分散させた状態のいずれの場合でも、波長変換機能を有する素子を作製するための素材として利用することができる。上記 ABO_w において、Wは、電気的中性を保つための正の数である。例えば、Wが3.5の場合、 ABO_w の具

体例としては、 A_2 及び B_2O_7 が挙げられる。

[0025] 本発明の発光セラミックス ABO_w は、パイロクロア型化合物からなる。パイロクロア構造は、欠陥蛍石型構造の超格子構造であるため、 ABO_w は両者の中間的な構造をとることがあるが、本発明では、X線回折において超格子ピークである $(3\ 1\ 1)$ あるいは $(3\ 3\ 1)$ のピークが見える限り、パイロクロア型化合物とする。

[0026] 本発明においては、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素が含有されているが、この少なくとも一種の元素は、Biと共に添加されている。少なくとも一種の上記元素が共添加され、Aサイトにおいて、La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種の一部が、あるいは、Bサイトにおいて、Zr, Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種の一部が、上記少なくとも一種の元素により置換されていることになる。

[0027] Biについても、Bサイトにおいて、Zr, Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種の一部がBiにより置換されていることになる。

[0028] 本発明においては、Aサイト100mol%において、La, Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種の元素を合計で、80mol%以上含まれている。このことにより、様々な発光ピーク波長の発光セラミックスを容易に得ることができる。

[0029] 好ましくは、特許文献1に記載のように、Bサイトが、Biを0.001mol%以上、5mol%以下の範囲で含むことが好ましい。それによって、発光の量子収率を効果的に高めることができる。より好ましくは、0.01mol%以上、3mol%以下の範囲であり、さらに好ましくは、0.05mol%以上、1mol%以下である。また、本発明に係る発光セラミックスは、可視域、すなわち波長450nm以上、800nm以下の範囲において、光透過率が50%以上であることが好ましく、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは70%以上であることが好ましい。

[0030] Biは、 ABO_w 100mol%に対し、0.01mol%以上の割合で含

有されている。それによって、発光ピーク波長が様々な発光セラミックスを容易に得ることができる。

[0031] 本発明に係る発光セラミックスでは、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素は、Biと共に添加されているが、この共添加された元素は、Aサイトに置換されていてもよく、Bサイトに置換されていてもよい。いずれの場合においても、共添加により、発光ピーク波長を大きくシフトさせ、様々な発光ピーク波長の発光セラミックスを提供することができる。

[0032] Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量すなわち共添加量は、合計で0.1mol%以上であることが好ましく、それによって、発光ピーク波長が様々な発光セラミックスをより一層容易に提供することができる。

[0033] 好ましくは、上記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量は、Biの含有量以上である。その場合には、上記波長シフトがより一層確実に起こり、より一層様々な発光ピーク波長の発光セラミックスを提供することができる。

[0034] 上記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の添加量が少なすぎると、元の発光スペクトルに比べて、発光ピーク波長の波長シフトが生じ難い。ここで、発光ピーク波長の波長シフトとは、紫外線を照射された時の可視域における発光ピーク波長が、上記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素が添加されていないことを除いては同じ組成の発光セラミックスの発光ピーク波長に比べて、10nm以上異なっている場合に、波長シフトが生じているとする。

[0035] 従って、本発明においては、上記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素

の共添加により、様々な発光ピーク波長の発光セラミックスを提供することが可能とされている。

[0036] 上記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有量は、好ましくは、A 100mol%またはB 100mol%に対し、20mol%未満であり、より好ましくは、10mol%以下である。この場合には、光透過率に優れた発光セラミックスを得ることができる。

[0037] また、AサイトはBiを含まないことが好ましい。

[0038] (発光セラミックスの製造方法)

上記発光セラミックスは、 ABO_w の組成のセラミックスを焼成により得たのちに、還元雰囲気中において熱処理することにより得られる。この還元雰囲気中において熱処理することにより発光セラミックスが得られる理由は、以下の通りと考えられる。

[0039] すなわち、特許文献1に示される通り、焼成により作製されたセラミックス ABO_w において、Biは5価で存在すると考えられる。セラミックス ABO_w を還元雰囲気中において熱処理すると、還元前の酸素サイトからBiに電子が供給されることにより、上記Biが5価から3価に変化するものと考えられる。この3価のBiが形成されることによりセラミックスが発光するようになるものと考えられる。つまり、3価のBiの最外殻電子軌道である $6s^2$ 軌道にある電子が、励起光の照射により、よりエネルギーの高い $6s6p$ 軌道へ遷移し、その後、元の $6s^2$ 軌道に失活する際に光が出射されるものと考えられる。

[0040] 本発明の発光セラミックスの具体的な製造方法を以下において説明する。

[0041] まず、セラミック原料粉末を所定の形状に形成し、未焼成のセラミック成形体を形成する。次に、その未焼成のセラミック成形体を酸素を含む雰囲気中において焼成することにより、セラミックス ABO_w を作製する。セラミックス ABO_w の焼成雰囲気は、酸素濃度が98体積%以上であることが好ましい。焼成温度（最高温度）は、例えば、1500℃以上、1800℃以下程

度とすることができる。焼成工程における焼成温度（最高温度）保持時間は、例えば、5時間以上、100時間以下程度とすることができる。

[0042] 次に、得られたセラミックス ABO_w を還元雰囲気中において熱処理（還元熱処理）することにより発光セラミックスを作製する。セラミックス ABO_w を熱処理する還元雰囲気は、例えば、 H_2/H_2O 雰囲気であってもよい。セラミックス ABO_w の熱処理温度（最高温度）は、例えば、800℃以上、1200℃以下であることが好ましく、900℃以上、1100℃以下であることがより好ましい。また、セラミックス ABO_w の熱処理温度（最高温度）における保持時間は、例えば、1時間以上、100時間以下程度とすることができる。

[0043] なお、セラミックス ABO_w の波長400nm以上、600nm以下における光透過率は、上記熱処理により向上する。これは、セラミックス ABO_w を焼成により作製する際に生じたホールがカラーセンターとなって波長400nm以上、600nm以下といった短波長の光を吸収していたところ、上記還元アニールによって還元前の酸素サイトから電子が供給され、カラーセンターとなっていたホールが中和されたためであると考えられる。

[0044] なお、上述の通り、本発明に係る発光セラミックスは、 ABO_w で表されるが、AとBのモル比（A：B）は、厳密に1：1に限定されるものではない。本発明において、発光セラミックス ABO_w には、AとBのモル比（A／B）が0.95以上、1.05以下であるものも含まれるものとする。

[0045] 本発明に係る発光セラミックスの主成分の結晶系は、立方晶であってもよい。

[0046] また、発光セラミックスは、 ABO_w で表されるものであるが、A、B、O成分以外に、不可避免的に混入する不純物（以下、「不可避免の不純物」とする。）を含むものであってもよい。不可避免の不純物の具体例としては、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 等が挙げられる。

[0047] （波長変換装置の実施形態）

図1は、本発明の一実施形態としての波長変換装置を示す概略構成図であ

る。

[0048] 波長変換装置 6 は、波長変換部 1 と光源 2 とを含む。波長変換部 1 は、本発明の発光セラミックスからなる。基板 4 上に光源 2 が設けられている。光源 2 の周囲を囲みつつ、光源 2 から出射される光の光軸を囲むように、リフレクタ 3 が基板 4 上に配置されている。波長変換部 1 は、リフレクタ 3 の光出射側端部に固定されており、光源 2 と離隔された位置で光源 2 に対して対向されている。光源 2 としては、例えば、LED などを用いることができる。

[0049] 駆動に際しては、光源 2 から励起光を波長変換部 1 に向かって照射する。励起光の一部がリフレクタ 3 によって反射され、波長変換部 1 に到達する。波長変換部 1 は、励起光により励起され、発光する。

[0050] なお、波長変換装置 6 について説明したが、本発明の波長変換装置は、図 1 に示した波長変換装置 6 に限定されるものではなく、本発明の発光セラミックスからなる波長変換部とこの発光セラミックスに光を出射する光源とを有する様々な形態の波長変換装置を提供することができる。

[0051] (実施例及び比較例)

次に本発明の発光セラミックスの実施例及び比較例を述べることにより、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0052] (実施例 1)

原料として、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 SnO_2 、 MgCO_3 、 CaCO_3 、 ZnO_2 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 Sc_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 、及び Bi_2O_3 を用意した。これらの原料を下記の表 1 のモル比で示す組成比となるように秤量し、ボールミルを用いて 20 時間湿式混合した。得られた混合物を乾燥した後、1300℃で 3 時間仮焼し、仮焼物を得た。

[0053] 上記仮焼物を、水及び有機分散剤とともにボールミルに入れ、12 時間湿式粉碎した。得られた粉碎物を湿式成形法により、直径 30 mm × 厚さ 5 mm

mの円盤状に成形した。得られた円盤状の成型物を、同じ組成の粉体に埋め、約98体積%の酸素濃度の酸素雰囲気下において、1700℃の温度で20時間焼成し、焼結体を得た。得られた焼結体の両面を、厚みが0.5mmの基板となるように鏡面研磨した。しかる後、上記基板を1/2の大きさの半円状に切断した。切断された基板を、酸素分圧が 1.7×10^{-13} MPaの $N_2/H_2/H_2O$ 混合ガスの還元雰囲気中において、熱処理し、評価サンプルを得た。熱処理に際しての最高温度は1000℃とし、1000℃における保持時間は3時間とした。

[0054] 上記のようにして、下記の表1及び表2に示す組成No. 1～11の評価サンプルを得た。

[0055] 上記のようにして得られた評価サンプルについて、Horiba Jobin Yvon社製、FluoroMax-4Pを用い、波長365nmの紫外線を照射し、その際の発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの発光ピーク波長を下記の表1及び表2に示す。なお、表中の波長の誤差は5nm程度である。また、各評価サンプルは透明性を有していたので、島津製作所製、紫外可視分光光度計UV-2500PCを用い、可視光域での直線透過率を測定し、700nmにおける値を表1及び表2に直線透過率として示した。

[0056] なお、表1及び表2における仕込み組成比は、モル比である。

[0057]

[表1]

【表1】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Mg	Ca	Zn	Sr	Ba	Sn	Bi				
1	1						0.999	0.001		700	72.6	
2	0.99	0.01					0.999	0.001		575	72.4	
3	0.99		0.01				0.999	0.001		575	70.5	
4	0.99			0.01			0.999	0.001		575	70.8	
5	0.99				0.01		0.999	0.001		570	72.6	
6	0.99					0.01	0.999	0.001		575	71.8	

[表2]

【表2】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A		B									
	La	Sn	Sc	Ga	In	Yb	Lu	Bi				
1	1	0.999							0.001	700	72.6	
7	1	0.989	0.01						0.001	550	72.5	
8	1	0.989		0.01					0.001	550	73.1	
9	1	0.989			0.01				0.001	550	73.1	
10	1	0.989				0.01			0.001	560	72.6	
11	1	0.989						0.01	0.001	565	72.9	

[0059] 表1及び表2から、Aサイトに、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素を加えることにより、比較例である組成No. 1に比べ、発光ピーク波長を大きく変化させ得ることがわかる。例えば、組成No. 2では、Mgの含有割合が1mol%であるため、発光ピーク波長は組成No. 1の700nmから、575nmまで大きくシフトしていることがわかる。また、表1及び表2から明らかなように、Aサイト及びBサイトのいずれにMg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素を含有させた場合においても、上記波長シフトが十分に生じていることがわかる。さらに、直線透過率においても、70%以上と十分に高いことがわかる。

[0060] (実施例2)

実施例1と同様にして、但し下記の表3、表4及び表5に示す組成No. 12～24の評価サンプルを得た。得られた各評価サンプルについて、実施例1と同様に、発光ピーク波長と直線透過率とを求めた。結果を、表3、表4及び表5に示す。なお、表3、表4及び表5における仕込み組成比は、モル比である。

[0061] [表3]

【表3】

組成No.	仕込み組成比(モル比)				発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A		B			
	La	Ca	Sn	Bi		
1	1		0.999	0.001	700	72.6
12	0.9995	0.0005	0.999	0.001	700	72.7
13	0.999	0.001	0.999	0.001	685	72.2
14	0.998	0.002	0.999	0.001	600	71.9
15	0.995	0.005	0.999	0.001	575	73.1
16	0.99	0.01	0.999	0.001	575	70.5
17	0.98	0.02	0.999	0.001	570	68.4
18	0.95	0.05	0.999	0.001	570	67.3
19	0.9	0.1	0.999	0.001	570	62.1
20	0.8	0.2	0.999	0.001	570	46.5

[0062]

[表4]

【表4】

組成No.	仕込み組成比(モル比)				発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A		B			
	La	Ca	Sn	Bi		
1	1		0.999	0.001	700	72.6
12	0.9995	0.0005	0.999	0.001	700	72.7
21	0.9995	0.0005	0.9999	0.0001	570	72.4

[0063] [表5]

【表5】

組成No.	仕込み組成比(モル比)				発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A		B			
	La	Ca	Sn	Bi		
1	1		0.999	0.001	700	72.6
21	0.9995	0.0005	0.9999	0.0001	570	72.4
22	0.95	0.05	0.99	0.01	570	69.4
23	0.95	0.05	0.97	0.03	570	68.1
24	0.95	0.05	0.95	0.05	600	63.8

[0064] 表3から明らかなように、Aサイトに、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素としてCaを含有させた場合、組成No. 12の場合には、波長シフトが起きていないことがわかる。すなわち、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素としてのCaの添加量がAサイトに対して0.05mol%以下では、波長シフトが起きていない。これに対して、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素としてのCaの添加量がAサイトに対して0.1mol%以上の場合には、波長シフトが起きている。従って、多様な発光ピーク波長の発光セラミックスを提供することができる。

[0065] なお、組成No. 20では、Caの含有量がAサイトにおいて20mol%であり、この場合、波長シフトは生じているものの、直線透過率が50%未満と低かった。しかし、組成No. 17~19では、Caの含有量がAサイトにおいて10mol%以下であり、この場合、波長シフトが生じつつ、直線透過率が60%以上と高くできる。さらに、組成No. 13~16では

、Caの含有量がAサイトにおいて1mol%以下であり、この場合、波長シフトが生じつつ、直線透過率が70%以上と高くできる。よって、好ましくは、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素としてのCaの添加量は、Aサイトにおいて0.1mol%以上、20mol%未満とすることが望ましい。より好ましくは、Caの添加量は、10mol%以下であることが望ましいことがわかる。さらに好ましくは、Caの添加量は、1mol%以下であることが望ましいことがわかる。

[0066] 表4の組成No. 12と組成No. 21との対比から明らかなように、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素としてのCaがAサイトにおいて0.05mol%含有されていたとしても、Biの含有量よりも少ない組成No. 12では、波長シフトが生じていない。これに対して、組成No. 21では、Biの添加量よりもCaの添加量が多いため、波長シフトが生じている。よって、好ましくは、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有されたサイトに対する含有量は、BiのBサイトに対する含有量よりも多いことが望ましいことがわかる。

[0067] また、表5の組成No. 21～24から、Biの含有量を変化させたとしても、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有されたサイトに対する含有量がBiのBサイトに対する含有量以上であれば、波長シフトが生じていることがわかる。

[0068] よって、波長シフトを生じさせて、様々な発光ピーク波長の発光セラミックスを得るには、Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有されたAサイトに対する含有量は、0.1mol%以上、あるいはBiのBサイトに対する含有量以上とすることが望ましい。また、光透過率の観点からは、上記

Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の元素の含有されたAサイトに対する含有量は20mol%未満、より好ましくは10mol%以下であることが望ましい。

[0069] (実施例3)

実施例1と同様にして、下記の表6に示す組成No. 25～34の評価サンプルを得た。各評価サンプルについて、実施例1と同様に、発光ピーク波長及び直線透過率を求めた。なお、表6においては、組成No. 1及び組成No. 7の結果も示す。

[0070] [表6]

【表6】

組成No.	仕込み組成比(モル比)						発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A			B				
	La	Gd	Y	Sn	Sc	Bi		
1	1			0.999		0.001	700	72.6
7	1			0.989	0.01	0.001	550	72.5
25		1		0.999		0.001	620	68.9
26		1		0.989	0.01	0.001	560	71.2
27			1	0.999		0.001	600	69.4
28			1	0.989	0.01	0.001	565	68.7
29	0.5	0.5		0.999		0.001	635	68.9
30	0.5	0.5		0.989	0.01	0.001	560	64.4
31	0.5		0.5	0.999		0.001	630	65.8
32	0.5		0.5	0.989	0.01	0.001	560	68.7
33		0.5	0.5	0.999		0.001	620	67.0
34		0.5	0.5	0.989	0.01	0.001	560	66.6

[0071] 表6から明らかなように、BサイトにSnが含まれておれば、Aサイトにおいて、La、GdまたはYのいずれが含有されている場合においても、波長シフトの効果が得られることがわかる。

[0072] (実施例4)

実施例1と同様にして、下記の表7～表11に示す組成No. 35～62の評価サンプルを得た。実施例1と同様にして、発光ピーク波長及び直線透過率を求めた。結果を表7～表11に併せて示す。

[0073]

[表7]

【表7】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Gd	Y	Zr	Sn	Hf	Sc	Bi				
35	1			0.999				0.001		650		74.3
36	1			0.989				0.01	0.001	560		73.5
37		1		0.999					0.001	520		62.4
38		1		0.989				0.01	0.001	520		60.8
39			1	0.999					0.001	530		65.2
40			1	0.989				0.01	0.001	530		63.9

[表8]

【表8】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Gd	Y	Zr	Sn	Hf	Sc	Bi				
41	0.5	0.5		0.999				0.001		630		69.7
42	0.5	0.5		0.989				0.01	0.001	565		70.3
43	0.5	0.1	0.4	0.999					0.001	620		71.1
44	0.5	0.1	0.4	0.989				0.01	0.001	560		70.5
45	0.1	0.9		0.999					0.001	520		68.4
46	0.1	0.9		0.989				0.01	0.001	520		67.7
47	0.1	0.5	0.4	0.999					0.001	525		65.9
48	0.1	0.5	0.4	0.989				0.01	0.001	520		68.0

[0075] 表7の組成No. 35と組成No. 36の結果から明らかなように、Bサ

イトの主たる元素がZrの場合、Aサイトの主たる元素がLaの場合に、波長シフトが生じている。これに対して、Bサイトの主たる元素がZrの場合に、Aサイトの主たる元素がGdやYの場合には波長シフトは生じていない。

[0076] 表8の組成No. 41～48の評価結果から明らかなように、BサイトがZrのとき、Aサイトの主たる元素であるLaの含有割合が50mol%以上であれば、波長シフトが生じていることがわかる。

[0077] なお、組成No. 47と組成No. 48との対比では、発光ピーク波長が5nm異なっている。しかしながら、発光ピーク波長の5nmの違いは測定誤差範囲と考えられる。

[0078]

[表9]

【表9】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Gd	Y	Zr	Sn	Hf	Sc	Bi				
49	0.5	0.25	0.25			0.999		0.001		640	62.3	
50	0.5	0.25	0.25			0.989	0.01	0.001		560	64.4	
51	0.1	0.45	0.45			0.999		0.001		510	60.8	
52	0.1	0.45	0.45			0.989	0.01	0.001		510	61.6	

[表10]

【表10】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Gd	Y	Zr	Sn	Hf	Sc	Bi				
53	1			0.5		0.499			0.001	640	71.3	
54	1			0.5		0.489	0.01		0.001	560	70.0	
55	0.5	0.25	0.25	0.5		0.499			0.001	630	69.5	
56	0.5	0.25	0.25	0.5		0.489	0.01		0.001	565	67.1	
57	0.1	0.45	0.45	0.5		0.499			0.001	520	63.3	
58	0.1	0.45	0.45	0.5		0.489	0.01		0.001	520	66.4	

[0080] [表11]

【表11】

組成No.	仕込み組成比(モル比)										発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm
	A					B						
	La	Gd	Y	Zr	Sn	Hf	Sc	Bi				
59	0.5	0.25	0.25	0.399	0.4	0.2		0.001		620	61.8	
60	0.5	0.25	0.25	0.389	0.4	0.2	0.01	0.001		560	60.3	
61	0.1	0.45	0.45	0.399	0.4	0.2		0.001		620	59.5	
62	0.1	0.45	0.45	0.389	0.4	0.2	0.01	0.001		560	60.1	

- [0081] 表9から明らかなように、Bサイトの主たる元素がHfの場合、Aサイトの主たる元素のLaの含有割合が50mol%以上であれば、波長シフトが生じている。
- [0082] また、表10から明らかなように、Bサイトの主たる元素がZr及びHfの場合、Aサイトの主たる元素のLaが50mol%以上であれば、波長シフトが生じていることがわかる。
- [0083] 表11から明らかなように、SnがBサイトに含有されている場合であれば、Aサイトの主たる元素のLaの含有量が50mol%以上でなくても、波長シフトが生じていることがわかる。
- [0084] 従って、表9～表11から明らかなように、BサイトにSnが含まれておらず、BサイトにZr又はHfのいずれかが含まれている場合、Aサイトの主たる元素のLaが50mol%以上であれば、波長シフトの効果が得られることがわかる。
- [0085] 上記各種元素の添加による波長シフトの原因は定かではないが、以下の通りと考えられる。
- [0086] 添加元素の種類に関係なく、発光ピーク波長の変化が見られるため、添加イオンの価数とその置換サイトの関係が影響している可能性があると思われる。すなわち、通常三価イオンの位置するAサイトへの二価イオンの置換、通常四価イオンの位置するBサイトへの三価イオンの置換が影響している可能性があると考えられる。そこで、実際の評価サンプルにおける添加元素の存在サイトについて検討した。組成No. 3及び組成No. 11の評価サンプルを例にとり、格子定数からの推測を行った。
- [0087] まず、LaZrO₃をベースに、BサイトのZrをSnで0, 5, 10, 20, 50, 90, 100mol%置換した試料を作製し、その格子定数の実測値をBサイト構成イオンのイオン半径の平均値に対してプロットした。この結果を図2に示す。また、同様にAサイトのLaをYで0, 20, 50, 80mol%置換した試料を作製し、その格子定数の実測値をAサイト構成イオンのイオン半径の平均値に対してプロットした。この結果を図3に示

す。ここで、イオン半径の平均値は、各イオンの6配位イオン半径と、そのイオンの構成比率との積をする方法により求めた。なお、イオン半径としては、以下のシャノンの値を求めた。

[0088] 「Zr⁴⁺、Sn⁴⁺、La³⁺、Y³⁺、Ca²⁺、Lu³⁺」の6配位イオン半径＝「0.72、0.69、1.032、0.90、1.00、0.86」

[0089] 図2及び図3から、Bサイト及びAサイトのいずれにおいても、イオン半径の平均値と格子定数はほぼ線形の関係にあり、ベガード則に従っていることがわかる。ここで得られた線形近似の関係式を用いることにより、添加物が特定のサイトの元素に置換した場合の、格子定数の増減量を計算することができる。

[0090] 組成No. 3の評価サンプルにおけるCa、組成No. 11の評価サンプルにおけるLuの場合について、それらがAサイトまたはBサイトに1mol%置換した際の格子定数の増減量の推測値と、XRDスペクトルにより実際に求めた値とを比較した。結果を下記の表12に示す。

[0091] [表12]

【表12】

組成No.	添加元素		格子定数の増減
3	Ca	全てAサイトに置換する場合	-0.001
		全てBサイトに置換する場合	0.011
		実測値(XRD)	-0.004
11	Lu	全てAサイトに置換する場合	-0.005
		全てBサイトに置換する場合	0.006
		実測値(XRD)	-0.001

[0092] 正確な一致は見られないものの、表12から格子定数の減少が見られる評価サンプル組成No. 3では、CaはAサイトに置換しており、格子定数の変化がほとんど見られない評価サンプル組成No. 11では、LuはAサイト及びBサイトの双方に置換していることが推測される。従って、Aサイトへの二価イオンの置換、Bサイトへの三価イオンの置換が、発光ピーク波長の変化の要因であると考えられる。

[0093] なお、上記実施例1～4では、組成No. 1～62の評価サンプルを用意

したが、この組成No. 1～62における各元素の割合は、仕込み組成比におけるモル比である。この仕込み組成比のモル比は、実際に得られた焼結体からなる評価サンプル中における各元素の含有割合としてのモル比と同等である。これは、XRF分析により、得られた焼結体の含有割合により確かめられている。下記の表13に組成No. 3及び組成No. 11より得られた焼結体である評価サンプルにおける元素含有割合をXRF分析により得た結果を示す。

[0094] [表13]

【表13】

La	Ca	Sn	Lu	Bi
0.991	0.009	0.999	0	0.001
0.998	0	0.993	0.009	0.001

[0095] 表1の組成No. 3及び表2の組成No. 11における各元素の仕込み組成比と、表13における各元素のXRF分析により得られたモル比とが同等であることが分かる。

[0096] (実施例5)

前述した組成No. 1と、下記の表14に示す組成No. 63の評価サンプルを、実施例1と同様にして得た。また、組成No. 1及び組成No. 63の評価サンプルについて、実施例1と同様にして、発光ピーク波長を求めた。また、格子定数を測定した。結果を下記の表14に併せて示す。

[0097] [表14]

【表14】

表 1-1

組成No.	仕込み組成比(モル比)					発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	格子定数
	A		B				
	La	Y	Zr	Sn	Bi		
63	1		0.099	0.9	0.001	700	10.717
1	1			0.999	0.001	700	10.706

[0098] 表14から明らかなように、組成No. 1及び組成No. 63のいずれの評価サンプルにおいても、発光ピーク波長のシフトは起きていない。

[0099] (実施例6)

実施例1と同様にして、下記の表15に示す組成No. 35, 36, 64

～ 71 の評価サンプルを得た。実施例 1 と同様にして、評価サンプルの発光ピーク波長、直線透過率を求めた。また、組成 No. 35 の評価サンプルについては、格子定数を併せて示す。

[0100] [表15]

【表15】

表15

組成No.	仕込み組成比				発光ピーク波長(nm) ※365nm照射時	直線透過率(%) @700nm	格子定数 (Å)
	A	B					
	La	Zr	Sc	Bi			
35	1	0.999		0.001	650	74.3	10.813
36	1	0.989	0.01	0.001	560	73.5	—
64	1	0.9985	0.0005	0.001	650	73.5	—
65	1	0.998	0.001	0.001	605	73.2	—
66	1	0.997	0.002	0.001	565	72.9	—
67	1	0.979	0.02	0.001	560	72.6	—
68	1	0.899	0.1	0.001	560	64.1	—
69	1	0.799	0.2	0.001	560	49.3	—
70	1	0.9994	0.0005	0.0001	560	73.4	—
71	1	0.999	0.0005	0.0005	620	72.8	—

[0101] 組成 No. 35 と組成 No. 36 との対比により、Sc を含有させた場合にも、発光ピーク波長がシフトし、かつ十分な直線透過率の得られることがわかる。また、組成 No. 64 ～ 69 の結果から、Ca の場合と同様に、Sc を共添加した場合、Sc の含有割合が 0.1 mol % 以上であれば、十分な波長シフトが生じることがわかる。また、20 mol % を超えると、直線透過率が組成 No. 69 の評価サンプルの場合よりも低くなっていることが確かめられている。また、組成 No. 70, 71 の評価サンプルから明らかのように、Sc を共添加した場合においても、Bi の含有割合が変化すると、発光ピーク波長のシフト量が変化することがわかる。

[0102] なお、本発明に係る発光セラミックスでは、最終的に調製により得られた ABO_w で表されるパイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、各元素は A サイトまたは B サイトに存在している。各元素が、A サイトまたは B サイトのいずれに存在しているかについては、例えば、放射光を用いた XAFS (X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE) により確認することができる。この XAFS は、元素の存在サイトの情報を得ることができ、定性的な分析に用いられることが多いが、解析により、元素の占有率の定量も可能である。

[0103] すなわち、X線領域では、各元素は、内殻遷移に伴った元素固有の吸収を有する。この吸収スペクトルから、着目している元素に配位している原子の種類、数、結合距離、対称性といった情報が得られる。材料中において、所定のサイトに存在することがわかっている元素における情報と、XAFSの測定結果とから、各元素がいずれのサイトに存在するかを知ることができる。

符号の説明

- [0104] 1…波長変換部
2…光源
3…リフレクタ
4…基板
6…波長変換装置

請求の範囲

[請求項1] ABO_w (ただし、Aは、La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、前記La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr、Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数) 100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、

前記Bは少なくともSnを含み、

さらに、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されている、発光セラミックス。

[請求項2] ABO_w (ただし、Aは、La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を含み、前記La、Y及びGdからなる群から選択された少なくとも一種を合計で80mol%以上含み、Bは、Zr、Sn及びHfからなる群から選択された少なくとも一種を含み、Wは電気的中性を保つための正の数) 100mol%に対し、Biが0.01mol%以上含有されている、パイロクロア型化合物からなる発光セラミックスにおいて、

前記Bは少なくともZrまたはHfを含み、

さらに、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されており、

前記Aは少なくともLaを50mol%以上含む、発光セラミックス。

[請求項3] 前記Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Sc、Ga、In、Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の含有量が、合計で0.1mol%以上である、請求項1または2に記載の発光セラミック

ス。

[請求項4] 前記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、Biの含有量以上である、請求項1または2に記載の発光セラミックス。

[請求項5] 前記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、20mol%未満である、請求項1～4のいずれか1項に記載の発光セラミックス。

[請求項6] 前記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種の含有量は、10mol%以下である、請求項5に記載の発光セラミックス。

[請求項7] 前記AにMg, Ca, Zn, SrもしくはBaのいずれかが含まれており、または、

前記BにSc, Ga, In, YbもしくはLuのいずれかが含まれている、請求項1または2に記載の発光セラミックス。

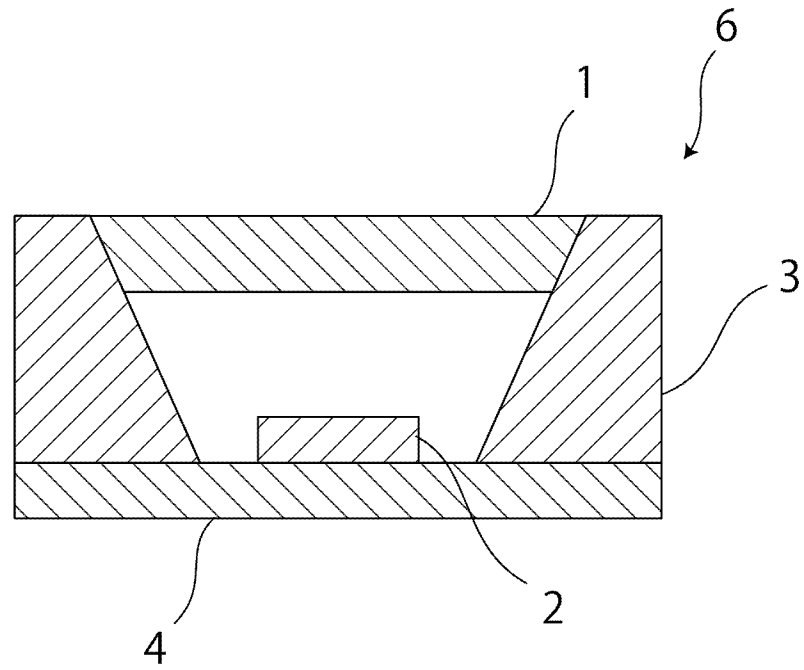
[請求項8] 紫外線を照射されたときの可視域における発光ピーク波長が、前記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されていることにより、前記Mg, Ca, Zn, Sr, Ba, Sc, Ga, In, Yb及びLuからなる群から選択された少なくとも一種が含有されていないことを除いては同じ発光セラミックスの発光ピーク波長に比べて10nm以上異なっている、請求項1または2に記載の発光セラミックス。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の発光セラミックスと、

前記発光セラミックスに紫外線を照射する光源と、を備える、波長変換装置。

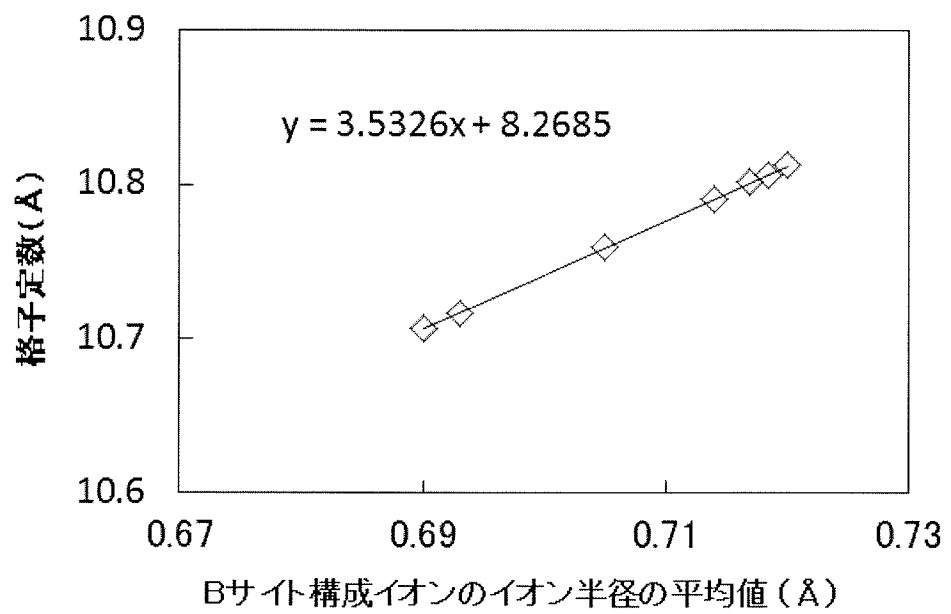
[図1]

図1



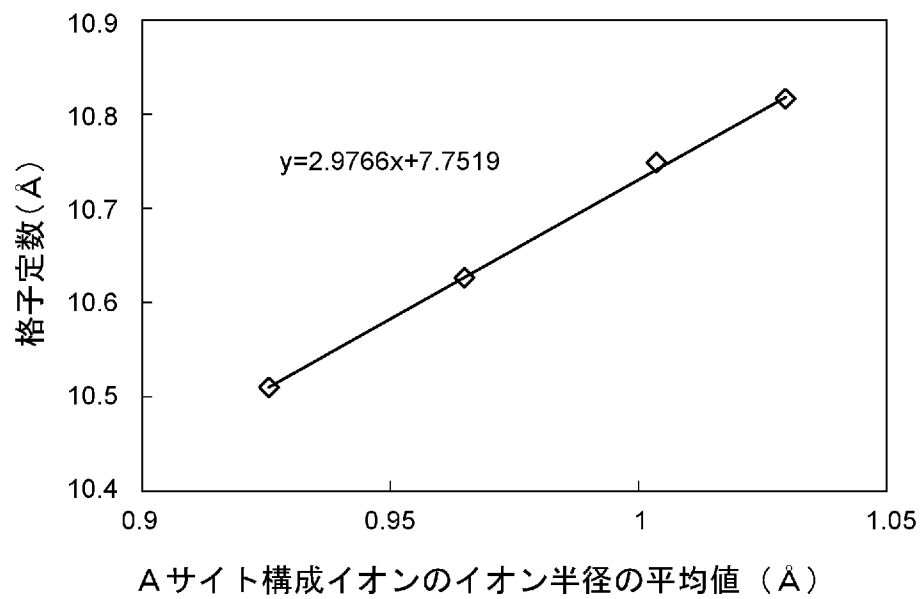
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/78(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/78, C04B35/01, C04B35/50, H01L33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII) keyword: PAIROKUROA, KEIKO
(in Japanese) and related terms, CPlus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/158580 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraphs [0071] to [0091]; examples 1 to 34 & US 2013/0105697 A1 claims; paragraphs [0081] to [0099]; examples 1 to 34 & JP 5527413 B2	1-9
A	WO 2013/058065 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0054]; example 1 & US 2014/0209954 A1 claims; paragraph [0064]; example 1 & TW 201322505 A & CN 103890982 A	1-9



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

23 May 2017 (23.05.17)

Date of mailing of the international search report

30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/014945

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-1637 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraph [0053]; examples 1 to 12 (Family: none)	1-9
A	WO 2014/104143 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims & US 2015/0291879 A1 claims & CN 104884573 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/78(2006.01)i, C04B35/01(2006.01)i, C04B35/50(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/78, C04B35/01, C04B35/50, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) キーワード: パイロクロア, 蛍光 及びそれに類する用語
CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2011/158580 A1 (株式会社村田製作所) 2011.12.22, 特許請求の範囲, [0071]-[0091], 実施例 1-34 & US 2013/0105697 A1 特許請求の範囲, [0081]-[0099], 実施例 1-34 & JP 5527413 B2	1-9
A	WO 2013/058065 A1 (株式会社村田製作所) 2013.04.25, 特許請求の範囲, [0054], 実施例 1 & US 2014/0209954 A1 特許請求の範囲, [0064], 実施例 1 & TW 201322505 A & CN 103890982 A	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

林 建二

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

6 1 1 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-1637 A (株式会社村田製作所) 2012. 01. 05, 特許請求の範囲, [0053], 実施例 1-12 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2014/104143 A1 (三菱化学株式会社) 2014. 07. 03, 特許請求の範囲 & US 2015/0291879 A1 特許請求の範囲 & CN 104884573 A	1-9