

(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9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159244 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/73 (2006.01) C01B 25/455 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004247

(22) 国際出願日: 2018年2月7日(07.02.2018)

(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 2017-037510 2017年2月28日(28.02.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社小糸製作所(KOITO MANUFACTURING CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1088711 東京都港区高輪四丁目8番3号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 Tokyo (JP). 国立

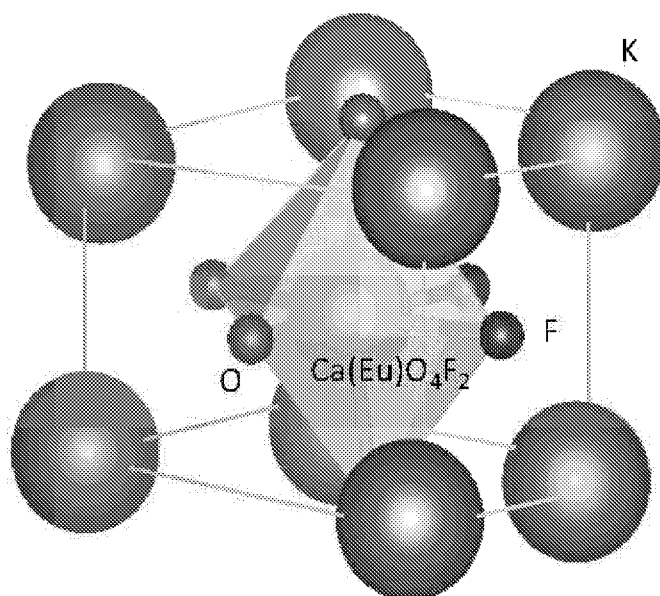
大学法人名古屋大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 Aichi (JP).

(72) 発明者: 大長久芳 (DAICHO Hisayoshi); 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP). 四ノ宮裕 (SHINOMIYA Yu); 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP). 榎本公典 (ENOMOTO Kiminori); 〒4248764 静岡県静岡市清水区北脇500番地株式会社小糸製作所静岡工場内 Shizuoka (JP). 細野秀雄 (HOSONO Hideo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 松石聡 (MATSUISHI Satoru);

(54) Title: FLUOROPHORE

(54) 発明の名称: 蛍光体

[図15]



(57) Abstract: In one embodiment of this fluorophore, a luminescent site has a perovskite crystal structure represented by ABX_3 (where A and B are cations and X is an anion), and a luminescent element is located at a B site that serves as the body center of the perovskite crystal structure.

(57) 要約: ある態様の蛍光体は、発光サイトが ABX_3 (A, Bはカチオン、Xはアニオン) で表されるペロブスカイト結晶構造を持ち、該ペロブスカイト結晶構造の体心となるBサイトに発光元素が位置している。

[続葉有]



WO 2018/159244 A1



〒1528550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 番
1 号国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).
澤 博(SAWA Hiroshi); 〒4648601 愛知県名古屋
市千種区不老町 1 番国立大学法人名古屋大
学内 Aichi (JP). 中埜 彰俊(NAKANO Akitoshi);
〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町 1 番
国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 森 下 賢 樹 (MORISHITA Sakaki);
〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西 2 -
1 1 - 1 2 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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,
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))

明 細 書

発明の名称： 蛍光体

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 近年、蛍光灯や白熱電球の代替光源として白色発光ダイオード（ＬＥＤ）が普及してきている。このような白色ＬＥＤにおいても、従来の光源と同様に自然光に近い高い演色性が求められている。現在主流の白色ＬＥＤは、青色発光の半導体発光素子と黄色蛍光体とを組み合わせたものが一般的である。

[0003] しかしながら、青色光と黄色光とを合成した疑似白色では赤色成分が不足となるため、高い演色性を実現することは困難であった。そこで、高い演色性を実現すべく、赤色成分を補う赤色蛍光体を黄色蛍光体（又は緑色蛍光体）と組み合わせた混合蛍光体を用いた白色ＬＥＤも考案されている。

[0004] 従来、様々な赤色蛍光体が開発されているが、例えば、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ といった組成の赤色蛍光体が開発されている（特許文献１～３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特許第３８３７５８８号公報

特許文献２：特開２００８－１０６２２４号公報

特許文献３：特開２００５－０９３９１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来の赤色蛍光体は、上述の組成の蛍光体を含め窒化物が主流である。窒化物の蛍光体の合成には、脱酸素雰囲気、高温高圧等の特殊な環境が必要であり、製造コストの増大を招いている。

[0007] また、上述の赤色蛍光体は、励起端が500～550nmの間にある。そのため、このような赤色蛍光体を、白色光を実現するために他の色で発光する蛍光体と一緒に用いる場合、青色、緑色、黄色等の蛍光体が発する光を吸収して赤色に変換してしまう。その結果、蛍光体の含有量や塗布形態のわずかな変動に対して、所望の発光色から色度が大きくずれるといったことが生じ得るため、色調整が難しい。また、発光効率の低下を引き起こすことにもなる。

[0008] 本発明はこうした状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、新規な蛍光体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するために、本発明のある態様の蛍光体は、発光サイトが ABX_3 （A、Bはカチオン、Xはアニオン）で表されるペロブスカイト結晶構造を持ち、該ペロブスカイト結晶構造の体心となるBサイトに発光元素が位置している。

[0010] この態様によると、発光サイトがペロブスカイト結晶構造の新規な蛍光体を実現できる。

[0011] Xは、2種以上のアニオンで構成されていてもよい。これにより、カチオンBとアニオンXとからなる BX_6 八面体の結合に係わる電子密度を不均一にできる。その結果、結晶場分裂が大きくなり、比較的低エネルギーの光で励起され発光する蛍光体を実現できる。

[0012] アニオンは、酸素、ハロゲン及び窒素からなる群から選択される2種以上の元素で構成されていてもよい。

[0013] アニオンは、酸素およびフッ素で構成されていてもよい。

[0014] Bは、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{2+} 及び Yb^{2+} からなる群より選択される1種以上のカチオンであってもよい。これにより、 $4f-5d$ 遷移が容易となる。

[0015] ペロブスカイト結晶構造のAサイトに位置するカチオンのイオン半径 r_A は、Bサイトに位置するカチオンのイオン半径 r_B よりも大きい。これにより、

大きなストークスシフトを有する蛍光体を実現できる。

[0016] ペロブスカイト結晶構造のXサイトに位置するアニオンとしての酸素と、 MO_4 （Mは、3～5価の金属元素）四面体構造の酸素とが共有されていてもよい。

[0017] 以上の構成要素の任意の組合せ、本発明の表現を製造方法、灯具や照明などの装置、発光モジュール、光源などの間で変換したものもまた、本発明の態様として有効である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、新規な蛍光体を提供できる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]結晶の状態に応じた励起及び発光のメカニズムを説明するための図である。

[図2]窒化物を母体とする一般的な赤色蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルの一例を示す図である。

[図3]ストークスシフトを説明するための模式図である。

[図4]配位座標を示す模式図である。

[図5]ペロブスカイト結晶構造を示す図である。

[図6]図6（a）は、6配位のBX₆八面体の模式的に示す図、図6（b）は、6配位における5d軌道のエネルギー状態を説明するための図である。

[図7]分裂した軌道の広がりを模式的に示した図である。

[図8]実施例1に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図9]デカップリングなしで計測した共鳴スペクトルの結果を示す図である。

[図10]P-Fの相互作用を消去してデカップリング測定した共鳴スペクトルの結果を示す図である。

[図11] ^{31}P - $\{^{19}\text{F}\}$ CP-CPMAS測定の結果を示す図である。

[図12]本実施の形態に係る蛍光体の結晶構造を示す模式図である。

[図13]発光サイトが有する結晶構造を説明するための図である。

[図14]図12に示す蛍光体の結晶構造を他の方向から見た模式図である。

[図15]本実施の形態に係るペロブスカイト結晶構造の発光サイトを示す図である。

[図16]本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をa軸から見た模式図である。

[図17]本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をb軸から見た模式図である。

[図18]本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をc軸から見た模式図である。

[図19]実施例1に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図20]実施例1に係る蛍光体発光の温度特性を示す図である。

[図21]八面体 EuO_4F_2 における電子雲の広がりを示す模式図である。

[図22]実施例1に係る蛍光体に高いエネルギーの紫外線を照射した場合の発光スペクトルを示す図である。

[図23]実施例1に係る蛍光体の拡散反射スペクトルを示す図である。

[図24]実施例2に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図25]実施例2に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図26]実施例3に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図27]実施例3に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図28]実施例4に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図29]実施例4に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図30]実施例5に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図31]実施例5に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図32]実施例6に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図33]実施例6に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図34]実施例7に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図35]実施例7に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図36]実施例8に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図37]実施例8に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

[図38]実施例9に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[図39]実施例9に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

- [0020] 以下、本発明を好適な実施の形態をもとに図面を参照しながら説明する。各図面に示される同一または同等の構成要素、部材、処理には、同一の符号を付するものとし、適宜重複した説明は省略する。また、実施の形態は、発明を限定するものではなく例示であって、実施の形態に記述されるすべての特徴やその組合せは、必ずしも発明の本質的なものであるとは限らない。
- [0021] 本実施の形態に係る蛍光体は、紫外線または短波長可視光で効率良く励起され発光する蛍光体である。具体的には、420nm以下の近紫外光または短波長可視光で強い励起を示し、発光スペクトルのピーク波長が600nm以上の赤色光を発する蛍光体である。また、本実施の形態に係る蛍光体は、ハロ酸化物の母体結晶にEu²⁺イオン等の賦活剤をドープすることで赤色発光を実現している。
- [0022] また、本実施の形態に係る蛍光体は、ストークスシフトが大きい（0.8～1.2eV程度）赤色蛍光体である。そのため、青色、緑色、黄色等の他の蛍光体が発する可視光が吸収されにくい。なお、ストークスシフトとは、励起端波長と発光スペクトルのピーク波長とのエネルギー差をいう。ここで、励起端波長とは、励起スペクトルにおける長波長側の励起強度の低下が急減し始める波長を示している。
- [0023] はじめに、本願発明に想到するまでの経緯について説明する。励起光密度の高い半導体発光素子の光に対応する蛍光体は、速い励起－発光のサイクル

が必要となる。そのためには、電子スピン状態を維持したまま遷移できる $4f-5d$ 許容遷移が好適である。

[0024] $4f-5d$ 遷移が可能な元素は、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} の希土類元素等が挙げられる。それらの希土類元素の外殻軌道は $6s$ であり、その内殻に $4f$ 軌道がある。 $4f-5d$ 遷移では、 $4f$ 軌道の電子が外殻に位置する $5d$ 軌道に遷移することで、励起状態を形成する。このとき、 $5d$ 軌道の電子雲の広がりが多いほど、この軌道のエネルギーレベルが下がり、遷移確率が高くなる。

[0025] 図 1 は、結晶の状態に応じた励起及び発光のメカニズムを説明するための図である。低エネルギーで励起するには、複雑な（あるいは歪んだ対称性の低い構造の）発光サイト構造か、共有結合性が必要である。

[0026] 例えば、自由イオンでの $4f-5d$ 遷移には 4.0 eV 以上のエネルギーが必要である。その場合、波長が $380\sim450\text{ nm}$ 程度の近紫外線または短波長可視光を発する半導体発光素子の光では遷移が発生しない。そこで、 $4f-5d$ 遷移エネルギーを下げるには、結晶中にドーブし、希土類イオンの周りにアニオンを配位させることが有効である。 $5d$ 軌道は、アニオンの配位により、2つの作用（重心シフト E_o 、結晶場分裂 E_{cfs} ）で低エネルギー化する。

[0027] 重心シフト E_o は、希土類元素（カチオン）にアニオンが配位することで、周りの負電荷の影響により、5つの $5d$ 軌道全体が低エネルギー化する。その効果は、配位するアニオンがイオン結合性の場合は小さく、共有結合性が増すと大きくなる。

[0028] イオン結合性の場合、結合に寄与する価電子はアニオン側に分布する。 $5d$ 軌道に励起した電子は、マイナスチャージのアニオンと電氣的反発が大きく、 $5d$ 軌道の電子雲の広がり（遷移エネルギーレベルの低下）は限定的になる。

[0029] 共有結合性の場合、結合に寄与する価電子はアニオンとカチオンが共有する。共有結合性のアニオンのマイナスチャージは、イオン結合性のマイナス

チャージより小さい。したがって、5 d 軌道に励起した電子の静電反発は小さくなり、5 d 軌道の電子雲は、大きく広がり、有効的な遷移エネルギーの低下が起こる。つまり、重心シフトを大きくするには、共有結合性を高めることが重要であることがわかる。

[0030] 結晶場分裂 E_{cf} は、希土類元素（カチオン）にアニオンが配位した立体構造により、5 つある 5 d 軌道の縮退が解け、5 d 軌道のエネルギーレベル（軌道準位）が分裂することである。アニオンがない方向の 5 d 軌道は、アニオンとの静電反発は小さく、5 d 軌道の電子雲は広がりやすい（エネルギーレベルが低くなる）。一方、アニオンが配位している方向は、静電反発が大きくなり、エネルギーレベルが高くなる。つまり、5 d 軌道の縮退を大きく分裂させるためには、歪んだ配位子場が必要になる。

[0031] 図 2 は、窒化物を母体とする一般的な赤色蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルの一例を示す図である。近年普及している赤色蛍光体は、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 等の窒化物を母体とする蛍光体である。これらの蛍光体は、共有結合性を高めることで、重心シフトを大きくしているため、図 2 に示すように、励起帯（励起スペクトル）は長波長側まで広がっており、紫外領域の光だけでなく青色、緑色、黄色の可視光まで吸収してしまう。

[0032] 図 3 は、ストークスシフトを説明するための模式図である。ストークスシフトは、励起状態での結晶構造の緩和によって起こる。蛍光体が基底状態 4 f から励起状態 5 d に励起されたとき、励起した電子軌道は配位アニオンに近づく。このとき、静電反発により、カチオン（希土類）に比べ軽い（原子量が小さい）アニオンの位置がずれる。しかし、アニオンの周りには元々他のカチオンが存在するため、平衡位置までの移動となる。このようなアニオンの移動により、励起状態の結晶構造は、基底状態とは異なってくる。この励起状態での結晶構造変化（緩和 1）が起こった後に、基底状態に戻り、それに伴い発光が起こる。

[0033] カチオンである発光元素は、図 3 に示すように、基底状態から励起されて

励起状態となり、励起状態での結晶構造変化（緩和）後に発光する。この際、エネルギー状態が変化する。この変化は、一般には配位座標で表される。図4は、配位座標を示す模式図である。配位座標の縦軸は、発光元素の価電子のエネルギーレベル、横軸は、結晶の基底状態で最もエネルギーレベルが下がる発光元素－アニオン間の距離をゼロとし、その変位を示す。

[0034] 発光元素の4f電子は、励起光を吸収した瞬間に、エネルギーレベルが上がり、励起状態になる。励起状態では、配位アニオンとの静電反発を解消する緩和が起こり、平衡状態までエネルギーレベルが下がる。その時点から発光が始まるため、励起エネルギーより小さなエネルギーの遷移、長波長シフトが起こる。このとき、考慮しなければならないのはフォノン振動である。変位が大きくなれば、フォノン振動が大きくなる。その場合、系のエネルギーレベルが上昇する。また、温度が上昇し、励起状態でのフォノン振動により基底状態の振動レベルと等しくなると、非輻射遷移となる。一般にストークスシフトが大きくなると温度特性の低下が懸念されていた。

[0035] 本願発明者らは、上記の知見や考察に基づいて、ストークスシフトを増大させる新しい結晶構造を有する蛍光体の可能性に想到した。

[0036] 蛍光体の励起／発光は、発光中心元素内の電子軌道遷移によって起こる。そのため、白色LEDのような高輝度光源における蛍光体には、遷移速度の速い4f－5d遷移をする発光元素（例えば、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} ）が望ましい。4f－5d遷移の励起は、6s軌道の内殻にある4f軌道の電子が励起エネルギーを吸収し、6s軌道の外殻に広がる5d軌道に遷移する。発光は、5d軌道から4f軌道に戻ることで起こる。そのため、大きなストークスシフトを示すには、励起状態での5d軌道の広がりが大きくなることが重要となる。5d軌道の広がりは、発光元素周りの結晶構造によって決まる。そこで、本願発明者らは、5d軌道の広がりを大きくする結晶構造を考案した。

[0037] はじめに、本実施の形態に係る蛍光体が有する結晶構造の一つとして、ペロブスカイト結晶構造に着目した。図5は、ペロブスカイト結晶構造を示す図である。

[0038] 組成式 ABX_3 で表されるペロブスカイト結晶は、理想的には、立方晶系の単位格子をもち、立方晶の各頂点（Aサイト）に金属Aが、体心サイト（Bサイト）に金属Bが、立方晶の各面心サイト（Xサイト）にアニオンXが配置されている。また、金属Bには6つのアニオンXが配位し、 BX_6 八面体を形成している。また、本実施の形態に係る発光サイトでは、Bサイトに4f-5d遷移する発光元素が位置している。このように、本実施の形態に係る蛍光体は、発光サイトがペロブスカイト結晶構造の新規な蛍光体である。

[0039] BX_6 八面体を形成しているアニオンXは、2種類以上のアニオンからなってもよい。具体的には、アニオンXの一つは酸素である。また、他の一種のアニオンXは、ハロゲンである。ハロゲンの中では、特にフッ素が好ましい。また、別の形態としては、酸素以外のもう一種のアニオンXが窒素であってもよい。

[0040] 本実施の形態に係るAサイトは、イオン半径の大きな1価または2価のカチオンが占有している。Aサイトに位置するカチオンのイオン半径 r_A は、Bサイトに位置する発光元素のイオン半径 r_B より大きい。また、イオン半径 r_A はイオン半径 r_B より10%以上大きくてもよい。なお、Aサイトを占有するカチオンは、1価のカチオンからなる場合、2価のカチオンからなる場合、または、その両者からなる場合が有り得る。このように構成された本実施の形態に係る蛍光体は、低エネルギーでの励起が可能であり、ストークスシフトも大きくなっている。

[0041] 図6（a）は、6配位の BX_6 八面体の模式的に示す図、図6（b）は、6配位における5d軌道のエネルギー状態を説明するための図である。低エネルギー励起のメカニズムにおいては、前述の6配位の BX_6 八面体の対称性を低下させるミックスリガンド（複数種の配位子）を有することが好ましい。一般のペロブスカイト構造は ABO_3 で表され、Bサイトには6つの酸素イオンが配位している。したがって、Bサイトは、イオン結合性が強く、また、対称性が高く、配位子場の歪が少ない。そのため、白色LEDに用いられる半導体発光素子の波長（380～450nm）の光のような小さなエネルギーでは

励起が難しい。

[0042] そこで、本実施の形態に係る蛍光体は、発光サイトのBサイトに2種以上のアニオンXを配位させることで、 BX_6 八面体の結合に係わる電子密度を不均一にした。その結果、結晶場分裂が大きくなり、白色LEDに用いられるの半導体発光素子の発光（低エネルギー）で励起されるエネルギーレベルまで励起帯が下がってくる。このとき5d軌道の縮退は、軸方向にあるアニオンXとの静電反発を避けるように広がるため、 e_g 軌道より t_{2g} 軌道のエネルギーレベルが下がる。 t_{2g} 軌道の中でも、アニオンXの密度が低い d_{xz} 、 d_{yz} 方向のエネルギーレベルが下がる。

[0043] 図7は、分裂した軌道の広がりを模式的に示した図である。図7に示すように、分裂した d_{xz} 、 d_{yz} 軌道は、立方晶の各頂点に位置するAサイト方向に広がる。Aサイトのカチオンは正電荷にチャージしている。Bサイトから広がってきた d_{xz} 、 d_{yz} 軌道の電子はAサイトに引き付けられる（Aサイトのカチオンは、イオン半径が大きく質量が大きいため、静電引力によって引き付けられない。）。

[0044] d_{xz} 、 d_{yz} 軌道の電子雲が静電引力によって大きく広がるため、 d_{xz} 、 d_{yz} 軌道のエネルギーレベルは励起状態で低下する。そのため、ストークスシフトは大きくなる。通常の励起状態の緩和は、5d電子とアニオンの静電斥力によりアニオンの配位位置が変わり、配位子場の構造が大きく変化することで生じると考えられる。これに対して、本考案の結晶構造は5d電子とカチオンの静電引力により5d軌道を広げることから、配位子場の構造変化は少ない。このことは、カチオンの原子量が大きく重いため、動きづらいことが理由である。よって、本実施の形態に係る蛍光体は、ストークスシフトが大きいにも関わらず、安定した温度特性を示す。

[0045] 本実施の形態に係る第1の蛍光体（例えば、赤色蛍光体）と、第1の蛍光体と異なる色の蛍光を発する第2の蛍光体（例えば、青色蛍光体、緑色蛍光体、黄色蛍光体、橙蛍光体等）と、第1の蛍光体および第2の蛍光体を励起する光を発する半導体発光素子と、を備えた発光モジュールは、以下の効果

を奏する。

[0046] 第1に、本実施の形態に係る第1の蛍光体の吸収が、半導体発光素子の発光波長より長い波長域においてほとんどないため、他の発光色の第2の蛍光体と混合した時に、色ずれを起こしにくくなる。第2に、本実施の形態に係る第1の蛍光体は、アニオンの移動による励起状態の緩和を起こさないため、励起による結晶構造変化が少なく、ストークスシフトが大きいにも関わらず、温度特性が良好となる。

[0047] (実施例1)

実施例1に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、

カチオンAが K^+ 、カチオンBが Eu^{2+} 、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。なお、 Eu^{2+} 以外にカチオンBとして Ce^{3+} 、 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 等を添加してもよい。これにより、 $4f-5d$ 遷移が容易となる。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。なお、Mは、3～5価の金属元素であってもよい。

[0048] 実施例1に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、KF、 K_2CO_3 粉末を $150^\circ C$ 、2時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、KF、 K_2CO_3 、 $CaHPO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比 $1.000:0.500:0.990:0.010:0.0050$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。この原料混合粉末をアルミナ坩堝に入れ、 $1000^\circ C$ で6時間焼成し、焼成粉末を得た。焼成する際の雰囲気は、 $N_2/H_2=95/5$ の混合ガス雰囲気である。そして、得られた焼成粉末を純水で洗浄し、実施例1に係る蛍光体を得た。

[0049] [X線回折パターン]

次に、X線回折測定について説明する。まず、粉末X線回折装置 (RINT Ultima III: Rigaku製) により、Cuの $K\alpha$ 線を発するX線管球を用い、サンプリング幅 0.01° 、スキャンスピード $0.05^\circ/m$

i n の条件で粉末X線回折測定を行った。図8は、実施例1に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。

[0050] 図8に示すように、実施例1に係る蛍光体に含まれる結晶の少なくとも一部が、CuのK α 特性X線を用いたX線回折パターンにおいて、回折角 2θ が $31.0^{\circ} \sim 33.0^{\circ}$ の範囲に第1回折ピークP1、第2回折ピークP2及び第3回折ピークP3が存在し、最も強度の高い第1回折ピークP1の回折強度を100とした場合に、第2回折ピークP2および第3回折ピークP3の回折強度は30～50である。また、回折角 2θ が $27.0^{\circ} \sim 29.0^{\circ}$ の範囲に回折強度が15～25の第4回折ピークP4を有している。また、回折角 2θ が $41.0^{\circ} \sim 43.0^{\circ}$ の範囲に回折強度が15～25の第5回折ピークP5を有している。また、回折角 2θ が $29.0^{\circ} \sim 31.0^{\circ}$ の範囲に回折強度が10～15の第6回折ピークP6を有している。また、回折角 2θ が $36.0^{\circ} \sim 39.0^{\circ}$ の範囲に回折強度が10～15の第7回折ピークP7を有している。また、回折角 2θ が $13.0^{\circ} \sim 15.0^{\circ}$ の範囲に回折強度が5～10の第8回折ピークP8を有している。

[0051] また、実施例1に係る蛍光体の粉末サンプルについて、測定により得られたX線回折パターンから、データ処理ソフト(Rapid Auto: Rigaku製)を用い、本実施の形態に係る蛍光体の結晶系、ブラベ格子、空間群、及び格子定数を以下の通り決定した。

結晶系：単斜晶

ブラベ格子：単純格子

空間群：P2₁/m

格子定数：

$$a = 7.3161(4) \text{ \AA}$$

$$b = 5.8560(6) \text{ \AA}$$

$$c = 12.6434(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^{\circ}$$

$$\beta = 90.3200^{\circ}$$

$$V = 541.673782 \text{ \AA}^3$$

[0052] その後、結晶構造解析ソフトを用い、原子座標を決定した。上記解析の結果、前述の結晶は、X線回折に広く用いられるX線回折データベースであるICDD (International Center for Diffraction Data) に登録されていない新規構造の結晶であることが判明した。

[0053] なお、実施1の蛍光体は、アニオンに酸素とフッ素を含む。酸素とフッ素は周期表で隣り合わせの元素であり、X線回折のデータからだけではその占有位置を特定することは困難である。

[0054] そこで、Fの占有位置を把握するために、実施例1に係るサンプルの固体NMR測定を行った。固体NMRでは、スピン量子数が $1/2$ の元素の結合状態が把握でき、 ^{19}F と ^{31}P の結合関係を調べられる。測定は、磁場強度 11.7 T (500 MHz)のJNM-ECZ500R (日本電子製)を用い行った。 3.2 mm の測定プローブに約 $50\text{ }\mu\text{L}$ のサンプルを詰め、室温 (約 23°C)で測定した。

[0055] はじめに ^{31}P のDD-MAS (Dipolar Decoupling - Magic Angle Spinning) 測定を行った。図9は、デカップリングなしで計測した共鳴スペクトルの結果を示す図である。図9に示すように、 0.64 ppm と 0.76 ppm に共鳴スペクトルを確認した。次に、 ^{19}F の磁気回転比に相当するラジオ波 (470.6 MHz)を照射し、P-Fの相互作用を消去してデカップリング測定した。図10は、P-Fの相互作用を消去してデカップリング測定した共鳴スペクトルの結果を示す図である。図10に示すように、共鳴スペクトルは1本のブロードな信号に変わった。この結果は、Pの原子振動にFが何らかの干渉をしていることを示しているが、カップリングの有無の判断に至らなかった。

[0056] 次に、 $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ CP-CPMAS (Cross Polarization - Magic Angle Spinning) 測定を行った。接触時間は $50\sim 20000\text{ }\mu\text{s}$ で可変して計測した。図11は、 $^{31}\text{P}\{^{19}\text{F}\}$ CP-CPMAS測定の結果を示す図であ

る。図 11 に示すように、接触時間を $20000\ \mu\text{s}$ まで伸ばしても信号強度の極大値が現れず、接触時間の経過とともに単調に信号強度が増加した。このことから、フッ素はリンの近傍にあるが、フッ素とリンが直接結合していないことがわかる。

[0057] リンはテトラゴナルな配位構造を取りやすい。前述の固体 NMR の結果から、リンには 4 つの酸素が配位していると判断した。そこで、実施例 1 の X 線回折データを基に行う構造解析では、 $(\text{PO}_4)^{3-}$ の形で結晶中に存在するとして構造解析を行った。

[0058] 各元素と原子座標との関係を表 1 に示す。

[表1]

	x	Y	z
Ca 01	0.80199	0.75000	0.07630
Eu 01	0.80199	0.75000	0.07630
Ca 02	0.70720	0.75000	0.56512
Eu 02	0.70720	0.75000	0.56512
K 03	0.78425	0.25000	0.41989
K 04	0.70332	0.25000	0.93312
K 05	0.51539	0.25000	0.68663
K 06	0.97756	0.75000	0.81193
P 07	0.99058	0.25000	0.66057
P 08	0.48832	0.75000	0.83670
F 09	0.00000	0.50000	0.00000
F 10	0.50000	0.00000	0.50000
O 13	0.65718	0.75000	0.90970
O 14	0.99976	0.75000	0.21783
O 15	0.88731	0.03479	0.62419
O 16	0.37493	0.53512	0.85990
O17	0.54455	0.75000	0.72003
O 18	0.81841	0.75000	0.38966

[0059] また、結晶構造解析の結果を図12に示す。図12は、本実施の形態に係る蛍光体の結晶構造を示す模式図である。発光元素Eu²⁺の占有位置はCaサイトになる(表1参照)。なお、図12に示す結晶構造は、b軸方向から

見た場合を示している。

[0060] 図13は、発光サイトが有する結晶構造を説明するための図である。 Eu^{2+} サイトは、6個のアニオンが配位した八面体構造をしている。アニオンの内訳は、酸素イオン4個とフッ素イオン2個である。八面体 EuO_4F_2 の構造は、2つのフッ素イオンが互いに隣接した位置をとるcis型構造をしている。

[0061] 八面体 EuO_4F_2 のフッ素イオンは、本結晶のb軸方向に直線状に並んでおり、八面体 EuO_4F_2 の頂点を共有する形で八面体 EuO_4F_2 同士をつなげている。その結果、八面体 EuO_4F_2 は、フッ素イオンを中心にb軸方向にジグザグにつながっている（図14参照）。八面体 EuO_4F_2 の各酸素イオンは、 PO_4 四面体と頂点を共有している。

[0062] 図14は、図12に示す蛍光体の結晶構造を他の方向から見た模式図である。図14に示すように、b軸を中心にc軸を 30° 回転させた方向から結晶をみると、フッ素イオンと PO_4 四面体によって、八面体 EuO_4F_2 が千鳥格子状に並んでいる。カリウムイオンは、八面体 EuO_4F_2 の千鳥格子の間を埋めるように並んでいる。カリウムイオンと八面体 EuO_4F_2 の關係に着目すると組成式 ABX_3 で表されるペロブスカイト構造をしている。

[0063] 図15は、本実施の形態に係るペロブスカイト結晶構造の発光サイトを示す図である。図15に示すように、8個のカリウムイオンは、立方格子の頂点部に位置する（Aサイト）。八面体 EuO_4F_2 のアニオンとしての酸素イオンおよびフッ素イオンは、カリウムが構成する立方格子の面心に位置する。そして、ユーロピウム（またはカルシウム）イオンは、立方格子の体心に位置する（Bサイト）。Aサイトを占めるカリウムイオン（ K^+ ）のイオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、Bサイトを占めるユーロピウムイオン（ Eu^{2+} ）のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し29%大きい。

[0064] 2価のユーロピウムイオンを中心としたcis型八面体 EuO_4F_2 の電子密度は、電気陰性度の高いフッ素側に偏る。そのため、八面体の電子分布の対称性は崩れるため、2価ユーロピウムイオンの5d軌道の縮退が解ける。

その結果、2価ユーロピウムの内殻4f軌道にある価電子は、低いエネルギーでも5d軌道の d_{xz} または d_{yz} 軌道に遷移しやすくなる。 d_{xz} または d_{yz} 軌道の方向は、ペロブスカイト構造を構成する立方格子の頂点方向になる。その位置には、イオン半径の大きなカチオン K^+ が占有している。その結果、 Eu^{2+} の5d電子(d_{xz} または d_{yz} 軌道)の電子雲とカチオン K^+ の間に静電引力が生じる。このとき、 K^+ イオンは質量が大きく動きにくいいため、 d_{xz} または d_{yz} 軌道電子雲の広がりが大きくなる。その結果、 d_{xz} または d_{yz} 軌道の電子の存在確率は高くなり、エネルギーレベルが下がるため、大きなストークスシフトを示す。

[0065] [単位格子]

図12や図14に示す結晶構造の単位格子を以下に示す。図16は、本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をa軸から見た模式図である。図17は、本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をb軸から見た模式図である。図18は、本実施の形態に係る蛍光体の単位格子をc軸から見た模式図である。単位格子には、表1に示した座標の原子が含まれている。なお、a軸は座標($x, 0, 0$)、b軸は($0, y, 0$)、c軸は($0, 0, z$)に対応する。

[0066] [励起スペクトルおよび発光スペクトル]

図19は、実施例1に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、マルチチャンネル光学分光器(PMA C5966-31(浜松ホトニクス製))を用いて室温で行った。発光スペクトルは400nm励起で測定した。励起スペクトルは、モニタ波長を400nm励起時の発光ピーク波長に合わせ、測定した。

[0067] 図19に示すように、実施例1に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が330~420nmの範囲、より詳述すると350~390nmの範囲にある。また、励起端波長 λ_e は420nm程度であり、その波長のエネルギーは2.938eVである。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が658nmであり、半値幅が152nmであり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは1.884eVである。したがって、ストークスシフトは、

1. 054 eVである。また、この蛍光体が発する光の色度座標 (c_x 、 c_y) は、(0.613, 0.384) である。

[0068] 実施例1で得られた粉体サンプルを透明樹脂中に埋め込み、測定面が平坦になるように研磨後、E P M A (日本電子製) を用いて組成分析を行った。その結果、実施例1に係る蛍光体の組成比は、 $K F \cdot C a_{0.99} K P O_4 : E u^{2+}_{0.01}$ であることが明らかになった。

[0069] 図20は、実施例1に係る蛍光体発光の温度特性を示す図である。図17は、波長が400 nmの光で励起した30℃の発光強度を100%として規格化した各温度の相対強度を示す。150℃で発光強度の維持率が30℃比90%以上であり、ストークスシフトが大きいにもかかわらず、良好な温度特性が確認できた。

[0070] [短波長励起による発光]

本願発明者らは、実施例1のペロブスカイト構造の発光サイトは、高いエネルギー(短波長)で励起させると発光色が青緑色にシフトすることを見出した。

[0071] 前述のように、実施例1に係る蛍光体の発光中心Euに対するアニオンは、 $E u O_4 F_2$ のcis型八面体構造を取る。つまり、各結晶軸方向にアニオンが位置することになる(図6(a)参照)。例えば、3.10 eV (400 nm)程度の低いエネルギーで実施例1に係る蛍光体を励起した場合、5d軌道の結晶場分裂による t_{2g} 軌道のエネルギー準位が下がり、この方向に5d軌道が広がる。

[0072] 一方、高いエネルギー4.13 eV (300 nm)で励起した場合、5d軌道の結晶場分裂によるエネルギー準位の高い軌道 e_g 、つまり、アニオンが存在する軸方向に5d軌道の電子雲が広がる。図21は、八面体 $E u O_4 F_2$ における電子雲の広がりを示す模式図である。軸方向に広がった5d軌道には、ペロブスカイト立方体の頂点位置にあるカチオンの静電引力は作用しない。代わりに、軸方向にあるアニオンとの静電反発力(斥力)が作用する。そのため、5d軌道の広がりには抑制され、発光は短波長側の光にシフトする。図

22は、実施例1に係る蛍光体に高いエネルギーの紫外線を照射した場合の発光スペクトルを示す図である。図22に示すように、実施例1に係る蛍光体では、発光スペクトルのピーク波長 λ_2 が476nmの青緑色発光が確認できた。

[0073] 次に、ひとつの発光元素が2色の発光を示す証拠として、実施例1に係る蛍光体の拡散反射スペクトルを測定した。図23は、実施例1に係る蛍光体の拡散反射スペクトルを示す図である。図23のラインL1が示すように、420nm以下の光のほとんどが吸収されていることがわかる。これに赤色発光の励起スペクトルL2（モニタ波長622nm）と青緑発光の励起スペクトル（モニタ波長476nm）L3を重ね合わせる。このことから、赤色発光の励起帯は330～420nmにあり、青緑発光の励起帯は250～320nm付近に確認できる。これは一つの発光中心が励起波長の違いで発光色を変えていることを表している。

[0074] このように、本実施の形態に係る蛍光体は、第1の波長の光（例えば、ピーク波長が380～450nmの近紫外線または短波長可視光）で赤色発光するとともに、第1の波長の光よりも短波長の第2の波長の光（例えば、200～350nmの禁紫外線）で赤色より短波長側の色（例えば、波長が450nm～550nmの青色から緑色）で発光する。

[0075] （実施例2）

実施例2に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオンAが K^+ （0.997）及び Na^+ （0.003）、カチオンBが Eu^{2+} 、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。

[0076] 実施例2に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、KF、NaF、 K_2CO_3 粉末を150℃、2時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、KF、 K_2CO_3 、NaF、 $CaHPO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比0.994：0.500：0.006：0.960：0.040：0.020（mol）の割合となるように精秤し、ア

ルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例 1 と同様の処理を行い実施例 2 に係る蛍光体を得た。実施例 2 で得られた粉体サンプルは、実施例 1 と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例 2 に係る蛍光体の組成比は、 $(K_{0.994}, Na_{0.006}) F \cdot Ca_{0.96} K P O_4 : Eu^{2+}_{0.04}$ であることが明らかになった。

[0077] 図 24 は、実施例 2 に係る蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。測定は、サンプリング幅 0.02° 、スキンスピード $2.0^\circ / \text{min}$ で行った。P1, P2, P3 はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例 1 と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Eu の占有サイトも実施例 1 同様に B サイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。A サイトを占めるカリウムとナトリウムの占有率を考慮した平均イオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、B サイトを占める Eu^{2+} のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し 29% 大きい。

[0078] 図 25 は、実施例 2 に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例 1 と同様の方法で測定した。

[0079] 図 25 に示すように、実施例 2 に係る蛍光体の励起スペクトル L1 は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 425 nm 程度であり、その波長のエネルギーは 2.917 eV である。一方、発光スペクトル L2 は、ピーク波長 λ_2 が 658 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.884 eV である。したがって、ストークスシフトは、 1.033 eV である。また、この蛍光体が発する光の色度座標 (c_x, c_y) は、 $(0.553, 0.377)$ である。

[0080] (実施例 3)

実施例 3 に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオン A が K^+ (0.997) 及び Rb^+ (0.003)、カチオ

ンBが Eu^{2+} 、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。

[0081] 実施例3に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、KF、RbF、 K_2CO_3 粉末を 150°C 、2時間で乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、KF、 K_2CO_3 、RbF、 CaHPO_4 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比 $0.994 : 0.600 : 0.005 : 0.960 : 0.040 : 0.020$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例1と同様の処理を行い実施例3に係る蛍光体を得た。実施例3で得られた粉体サンプルは、実施例1と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例3に係る蛍光体の組成比は、 $(\text{K}_{0.994}, \text{Rb}_{0.006})\text{F} \cdot \text{Ca}_{0.96}\text{KPO}_4 : \text{Eu}^{2+}_{0.04}$ であることが明らかになった。

[0082] 図26は、実施例3に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。測定は、実施例2と同条件で行った。P1, P2, P3はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例1と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることを確認した。よって、Euの占有サイトも実施例1同様にBサイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。Aサイトを占めるカリウムとルビジウムの占有率を考慮した平均イオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、Bサイトを占める Eu^{2+} のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し、29%大きい。

[0083] 図27は、実施例3に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例1と同様の方法で測定した。

[0084] 図27に示すように、実施例3に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 395 nm 程度であり、その波長のエネルギーは 3.139 eV である。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が 654 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.896

eVである。したがって、ストークスシフトは、1.243 eVである。また、この蛍光体が発する光の色度座標 (c_x 、 c_y) は、(0.583, 0.391) である。

[0085] (実施例4)

実施例4に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオンAが K^+ (0.95) 及び Li^+ (0.05)、カチオンBが Eu^{2+} 、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。

[0086] 実施例4に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、KF、LiF、 K_2CO_3 粉末を150℃、2時間で乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、KF、 K_2CO_3 、LiF、 $CaHPO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比0.90:0.500:0.10:0.960:0.040:0.020 (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例1と同様の処理を行い実施例4に係る蛍光体を得た。実施例4で得られた粉体サンプルは、実施例1と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例4に係る蛍光体の組成比は、 $(K_{0.90}, Li_{0.10})F \cdot Ca_{0.96}KPO_4 : Eu^{2+}_{0.04}$ であることが明らかになった。

[0087] 図28は、実施例4に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。測定は、実施例2と同条件で行った。P1、P2、P3はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例1と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Euの占有サイトも実施例1同様にBサイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。Aサイトを占めるカリウムとリチウムの占有率を考慮した平均イオン半径1.48 Åは、Bサイトを占める Eu^{2+} のイオン半径1.17 Åに対し、26%大きい。

[0088] 図29は、実施例4に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例1と同様の方法で測

定した。

[0089] 図29に示すように、実施例2に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が330～420nmの範囲、より詳述すると350～390nmの範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は425nm程度であり、その波長のエネルギーは2.917eVである。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が659nmであり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは1.881eVである。したがって、ストークスシフトは、1.036eVである。また、この蛍光体が発する光の色度座標(c_x 、 c_y)は、(0.511, 0.383)である。

[0090] (実施例5)

実施例5に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオンAが K^+ (0.95)及び Ag^+ (0.05)、カチオンBが Eu^{2+} 、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。

[0091] 実施例5に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、KF、AgF、 K_2CO_3 粉末を150℃、2時間で乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、KF、 K_2CO_3 、AgF、 $CaHPO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比0.90:0.500:0.10:0.960:0.040:0.020(mol)の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例1と同様の処理を行い実施例5に係る蛍光体を得た。実施例5で得られた粉体サンプルは、実施例1と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例5に係る蛍光体の組成比は、 $(K_{0.90}, Ag_{0.10})F \cdot Ca_{0.96}KPO_4 : Eu^{2+}_{0.04}$ であることが明らかになった。

[0092] 図30は、実施例5に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。測定は、実施例2と同条件で行った。P1, P2, P3はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例1と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることを

確認した。よって、Euの占有サイトも実施例1同様にBサイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。Aサイトを占めるカリウムと銀の占有率を考慮した平均イオン半径 $1.50 \text{ \AA}$ は、Bサイトを占める Eu^{2+} のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し、28%大きい。

[0093] 図31は、実施例5に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例1と同様の方法で測定した。

[0094] 図31に示すように、実施例5に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 423 nm 程度であり、その波長のエネルギーは 2.931 eV である。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が 662 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.873 eV である。したがって、ストークスシフトは、 1.058 eV である。また、この蛍光体が発する光の色度座標(c_x 、 c_y)は、 $(0.610, 0.374)$ である。

[0095] (実施例6)

実施例6に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオンAが K^+ 、カチオンBが Eu^{2+} (0.97) 及び Yb^{2+} (0.03)、アニオンXが O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオンMは P^{5+} である。

[0096] 実施例6に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、 KF 、 K_2CO_3 粉末を 150°C 、2時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、 KF 、 K_2CO_3 、 CaHPO_4 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 Eu_2O_3 、 Yb_2O_3 を化学量論比 $1.0000 : 0.5000 : 0.9700 : 0.030 : 0.0145 : 0.0005$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例1と同様の処理を行い実施例6に係る蛍光体を得た。実施例6で得られた粉体サンプルは、実施例1と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施

例 6 に係る蛍光体の組成比は、 $\text{KF} \cdot \text{Ca}_{0.97}\text{KPO}_4 : \text{Eu}^{2+}_{0.029}, \text{Yb}^{2+}_{0.001}$ であることが明らかになった。

[0097] 図 3 2 は、実施例 6 に係る蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。測定は、実施例 2 と同条件で行った。P 1, P 2, P 3 はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例 1 と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Eu の占有サイトも実施例 1 同様に B サイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。A サイトを占めるカリウムの平均イオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、B サイトを占める Eu^{2+} と Yb^{2+} の占有率を考慮した平均イオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し、29% 大きい。

[0098] 図 3 3 は、実施例 6 に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例 1 と同様の方法で測定した。

[0099] 図 3 3 に示すように、実施例 6 に係る蛍光体の励起スペクトル L 1 は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 421 nm 程度であり、その波長のエネルギーは 2.945 eV である。一方、発光スペクトル L 2 は、ピーク波長 λ_2 が 661 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.876 eV である。したがって、ストークスシフトは、 1.069 eV である。また、この蛍光体が発する光の色度座標 (c_x, c_y) は、 $(0.605, 0.380)$ である。

[0100] (実施例 7)

実施例 7 に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオン A が K^+ 、カチオン B が Eu^{2+} (0.97) 及び Ce^{3+} (0.03)、アニオン X が O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオン M は P^{5+} である。

[0101] 実施例 7 に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、 KF 、 K_2CO_3 粉末を 150°C 、2 時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブ

ボックス内で、 KF 、 K_2CO_3 、 CaHPO_4 、 $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$ 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 を化学量論比 $1.0000:0.4995:0.9700:0.0300:0.0145:0.001$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例1と同様の処理を行い実施例7に係る蛍光体を得た。実施例7で得られた粉体サンプルは、実施例1と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例7に係る蛍光体の組成比は、 $\text{KF} \cdot \text{Ca}_{0.97}\text{KPO}_4 : \text{Eu}^{2+}_{0.029}, \text{Ce}^{3+}_{0.001}$ であることが明らかになった。

[0102] 図34は、実施例7に係る蛍光体のX線回折パターンを示す図である。測定は、実施例2と同条件で行った。P1, P2, P3はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例1と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Euの占有サイトも実施例1同様にBサイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。Aサイトを占めるカリウムの平均イオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、Bサイトを占める Eu^{2+} と Ce^{3+} の占有率を考慮した平均イオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し、29%大きい。

[0103] 図35は、実施例7に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例1と同様の方法で測定した。

[0104] 図35に示すように、実施例7に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 418 nm 程度であり、その波長のエネルギーは 2.966 eV である。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が 655 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.893 eV である。したがって、ストークスシフトは、 1.073 eV である。また、この蛍光体が発する光の色度座標(c_x, c_y)は、 $(0.608, 0.380)$ である。

[0105] (実施例8)

実施例 8 に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオン A が K^+ 、カチオン B が Eu^{2+} 、アニオン X が O^{2-} 及び F^- (0.995) : Cl (0.005) である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオン M は P^{5+} である。

[0106] 実施例 8 に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、 KF 、 K_2CO_3 粉末を $150^\circ C$ 、2 時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、 KF 、 K_2CO_3 、 KCl 、 $CaHPO_4$ 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比 $0.995 : 0.500 : 0.005 : 0.990 : 0.010 : 0.005$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例 1 と同様の処理を行い実施例 8 に係る蛍光体を得た。実施例 8 で得られた粉体サンプルは、実施例 1 と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例 8 に係る蛍光体の組成比は、 $K(F_{0.995}, Cl_{0.005}) \cdot Ca_{0.99}KPO_4 : Eu^{2+}_{0.01}$ であることが明らかになった。

[0107] 図 36 は、実施例 8 に係る蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。測定は、実施例 2 と同条件で行った。P1, P2, P3 はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例 1 と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Eu の占有サイトも実施例 1 同様に B サイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。A サイトを占めるカリウムのイオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、B サイトを占める Eu^{2+} のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し、29% 大きい。

[0108] 図 37 は、実施例 8 に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例 1 と同様の方法で測定した。

[0109] 図 37 に示すように、実施例 8 に係る蛍光体の励起スペクトル L1 は、ピーク波長 λ_1 が $330 \sim 420 \text{ nm}$ の範囲、より詳述すると $350 \sim 390 \text{ nm}$ の範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は 414 nm 程度であり、その

波長のエネルギーは 2.995 eV である。一方、発光スペクトル L_2 は、ピーク波長 λ_2 が 658 nm であり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは 1.884 eV である。したがって、ストークスシフトは、 1.111 eV である。また、この蛍光体が発する光の色度座標 (c_x 、 c_y) は、 $(0.553, 0.378)$ である。

[0110] (実施例 9)

実施例 9 に係る蛍光体において、発光サイトの結晶構造 ABX_3 を構成する元素は、カチオン A が K^+ 、カチオン B が Eu^{2+} 、アニオン X が O^{2-} 及び F^- である。また、発光サイトのペロブスカイト構造同士をつなぐ四面体 MO_4 を構成するカチオン M は P^{5+} (0.999) 及び V^{5+} (0.001) である。

[0111] 実施例 9 に係る蛍光体は以下の方法で製造される。はじめに、 KF 、 K_2CO_3 粉末を 150°C 、2 時間乾燥する。そして、乾燥 N_2 を充填したグローブボックス内で、 KF 、 K_2CO_3 、 $CaHPO_4$ 、 V_2O_5 、 $(NH_3)_2HPO_4$ 、 Eu_2O_3 を化学量論比 $1.000 : 0.500 : 0.980 : 0.001 : 0.018 : 0.010$ (mol) の割合となるように精秤し、アルミナ乳鉢中で粉碎混合し、原料混合粉末を得た。その後は、実施例 1 と同様の処理を行い実施例 9 に係る蛍光体を得た。実施例 9 で得られた粉体サンプルは、実施例 1 と同様の方法で組成分析を行った。その結果、実施例 9 に係る蛍光体の組成比は、 $KF \cdot Ca_{0.98}K(P_{0.999}, V_{0.001})O_4 : Eu^{2+}_{0.02}$ であることが明らかになった。

[0112] 図 38 は、実施例 9 に係る蛍光体の X 線回折パターンを示す図である。測定は、実施例 2 と同条件で行った。P1、P2、P3 はオーバーラップして観察されるため、その部分を拡大したパターンを図中に挿入した。その結果、実施例 1 と同様の回折パターンが得られ、同じ結晶構造をしていることが確認された。よって、Eu の占有サイトも実施例 1 同様に B サイトであり、その配位構造はペロブスカイト構造をしている。A サイトを占めるカリウムのイオン半径 $1.51 \text{ \AA}$ は、B サイトを占める Eu^{2+} のイオン半径 $1.17 \text{ \AA}$ に対し大きい。

[0113] 図39は、実施例9に係る蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。励起発光スペクトルの測定は、実施例1と同様の方法で測定した。

[0114] 図39に示すように、実施例9に係る蛍光体の励起スペクトルL1は、ピーク波長 λ_1 が330～420nmの範囲、より詳述すると350～390nmの範囲にある。また、励起端の波長 λ_e は426nm程度であり、その波長のエネルギーは2.910eVである。一方、発光スペクトルL2は、ピーク波長 λ_2 が658nmであり、ピーク波長 λ_2 のエネルギーは1.884eVである。したがって、ストークスシフトは、1.034eVである。また、この蛍光体が発する光の色度座標(c_x 、 c_y)は、(0.555, 0.372)である。

[0115] 以上、本発明を上述の実施の形態や各実施例を参照して説明したが、本発明は上述の実施の形態や各実施例に限定されるものではなく、実施の形態や各実施例の構成を適宜組み合わせたものや置換したものについても本発明に含まれるものである。また、当業者の知識に基づいて実施の形態や各実施例における組合せや処理の順番を適宜組み替えることや各種の設計変更等の変形を実施の形態や各実施例に対して加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

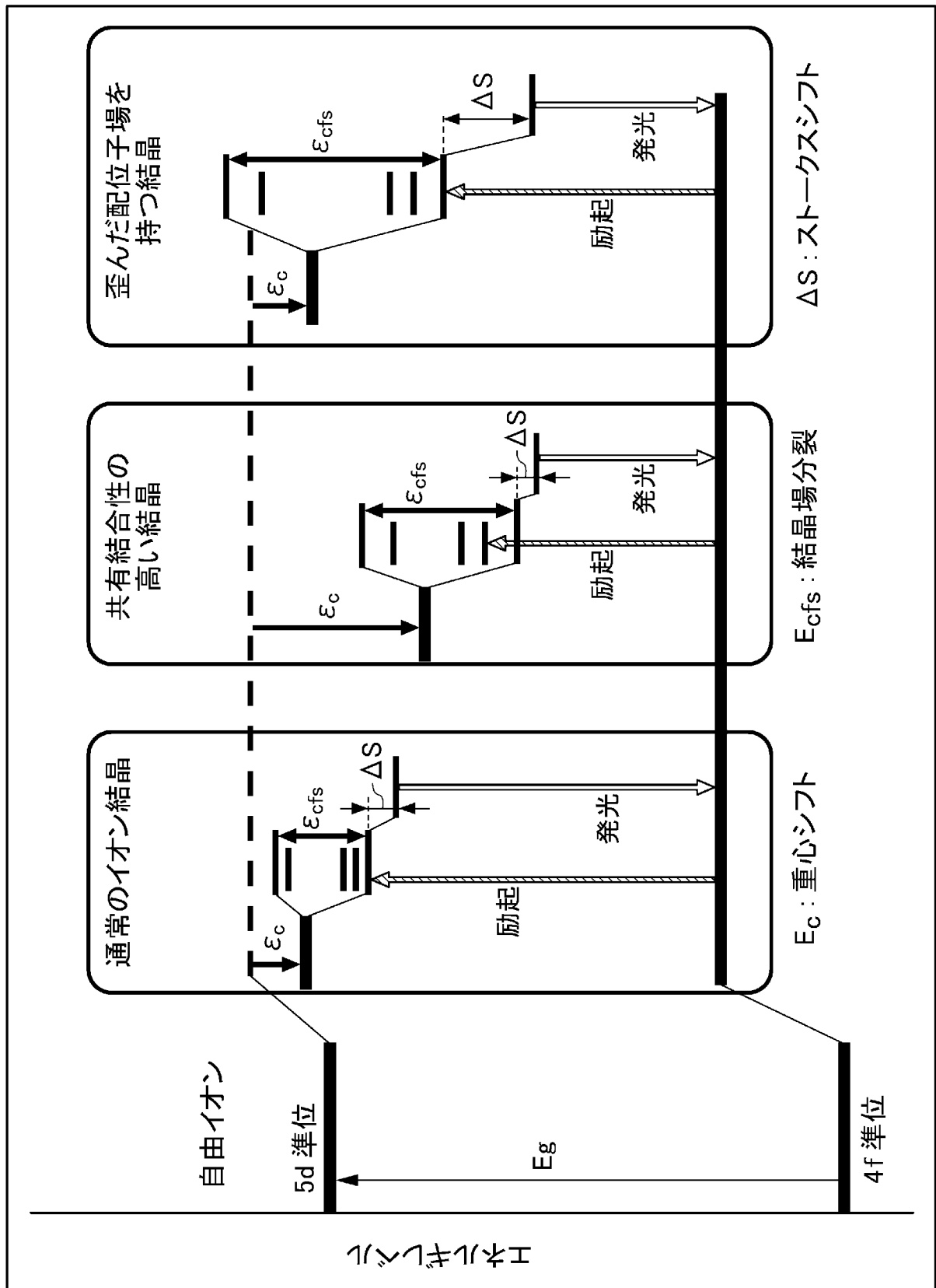
[0116] 本発明は、光源や灯具に利用できる。

請求の範囲

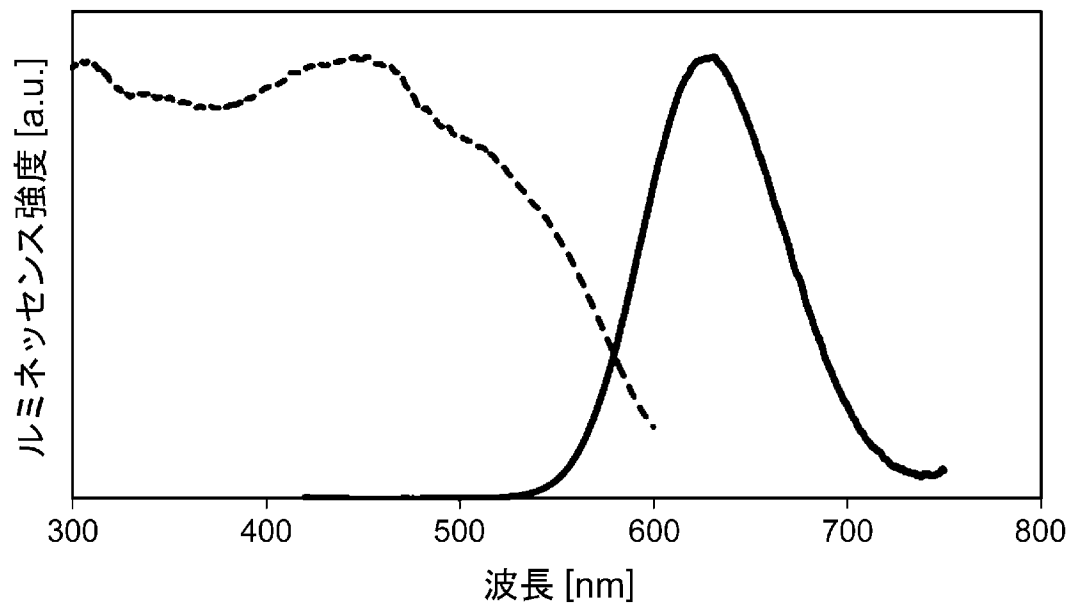
- [請求項1] 発光サイトが ABX_3 (A , B はカチオン、 X はアニオン) で表されるペロブスカイト結晶構造を持ち、該ペロブスカイト結晶構造の体心となる B サイトに発光元素が位置していることを特徴とする蛍光体。
- [請求項2] 前記 X は、2 種以上のアニオンで構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。
- [請求項3] 前記アニオンは、酸素、ハロゲン及び窒素からなる群から選択される 2 種以上の元素で構成されていることを特徴とする請求項 2 に記載の蛍光体。
- [請求項4] 前記アニオンは、酸素およびフッ素で構成されていることを特徴とする請求項 3 に記載の蛍光体。
- [請求項5] 前記 B は、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{2+} 及び Yb^{2+} からなる群より選択される 1 種以上のカチオンであることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。
- [請求項6] 前記ペロブスカイト結晶構造の A サイトに位置するカチオンのイオン半径 r_A は、 B サイトに位置するカチオンのイオン半径 r_B よりも大きいことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。
- [請求項7] 前記ペロブスカイト結晶構造の X サイトに位置するアニオンとしての酸素と、 MO_4 (M は、3～5 価の金属元素) 四面体構造の酸素とが共有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。
- [請求項8] 420 nm 以下の近紫外光または短波長可視光で励起されることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。
- [請求項9] 発光スペクトルのピーク波長が 600 nm 以上の赤色光を発することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。
- [請求項10] ストークスシフトが 0.8～1.2 eV であることを特徴とする請

求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

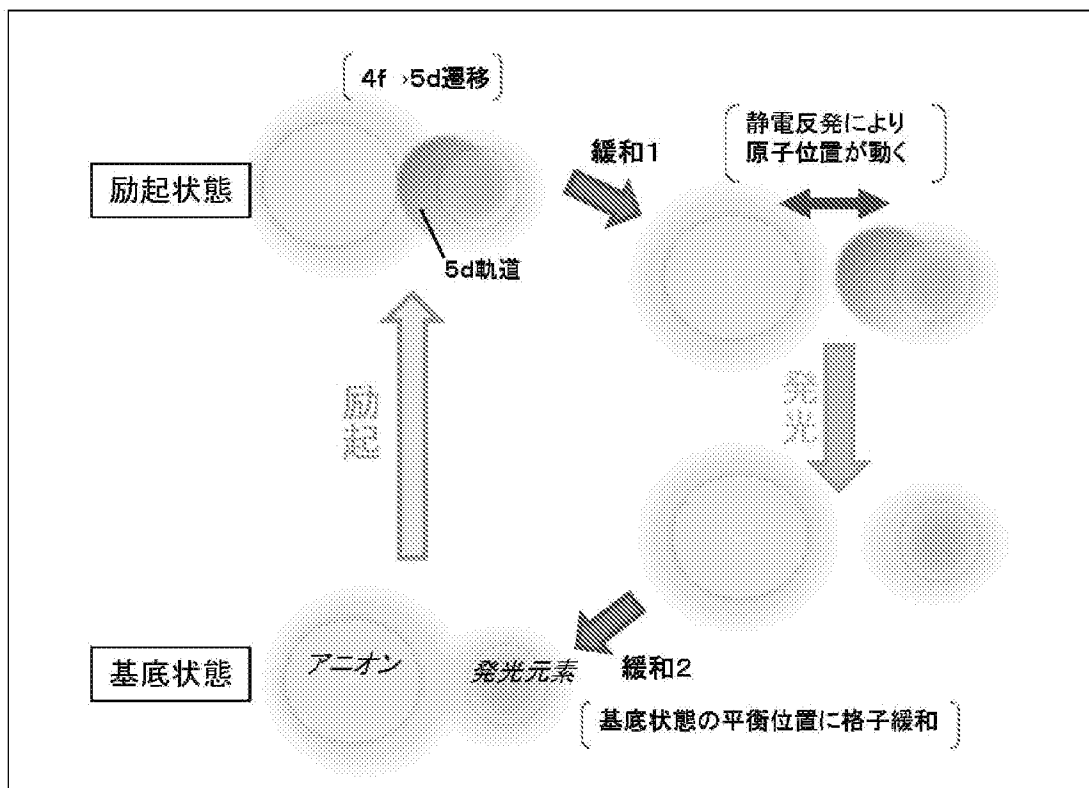
[図1]



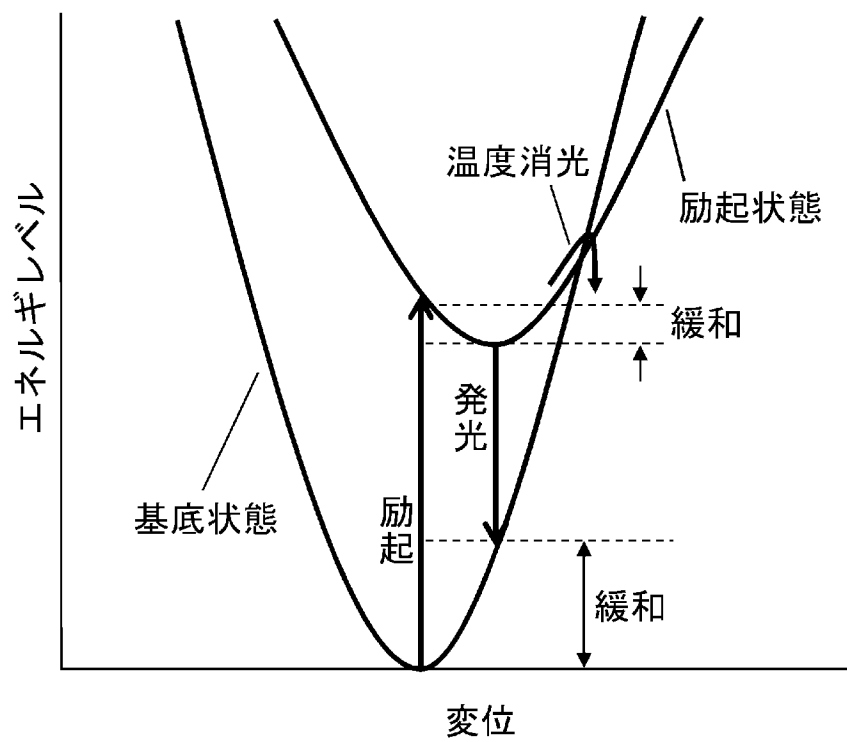
[図2]



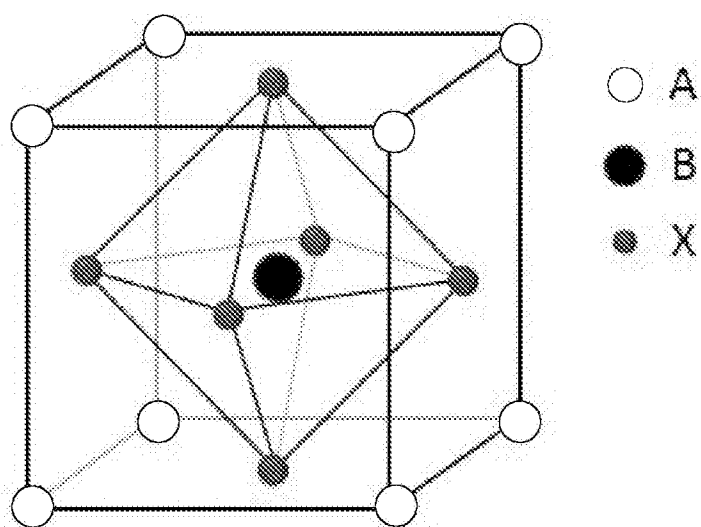
[図3]



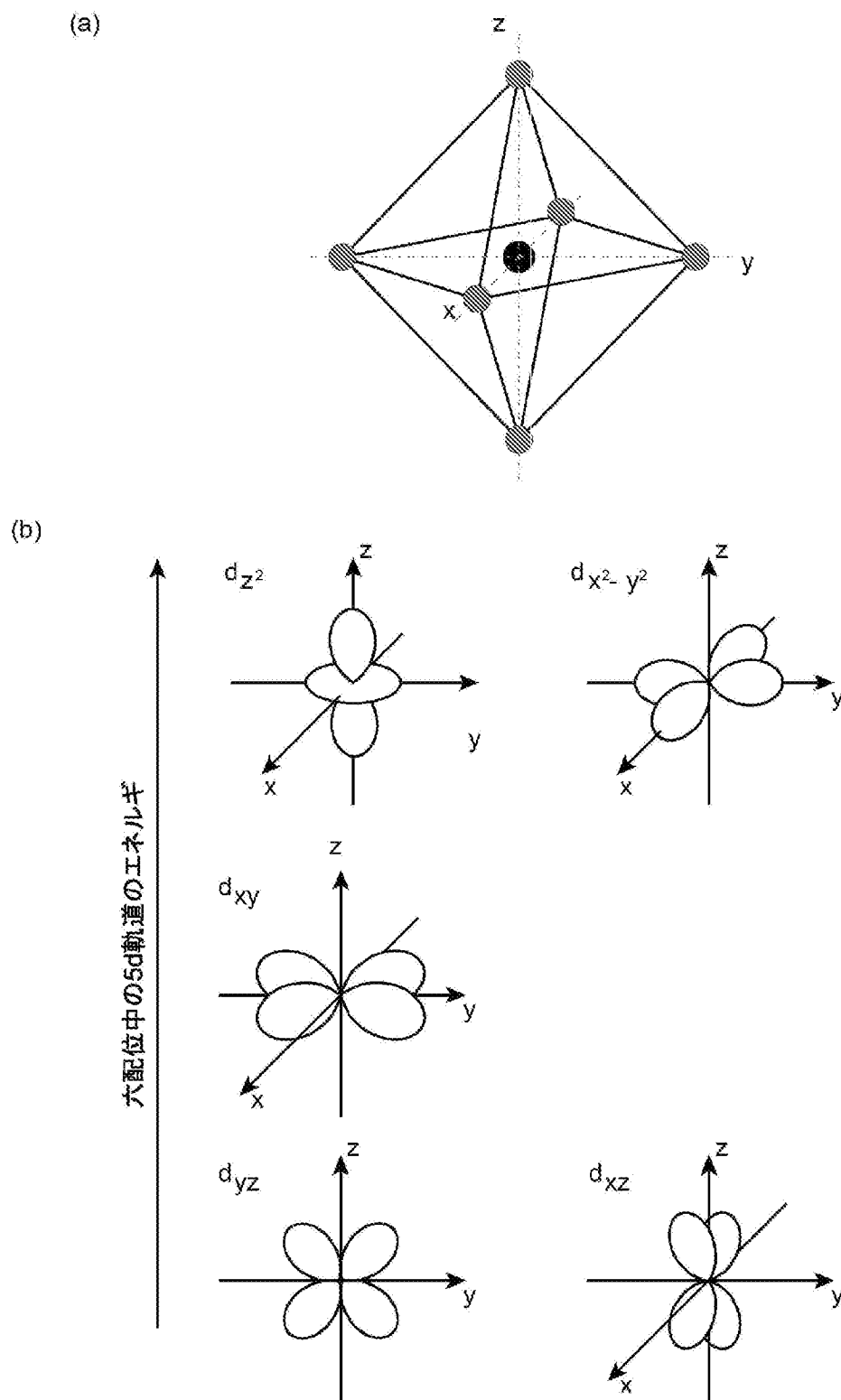
[図4]



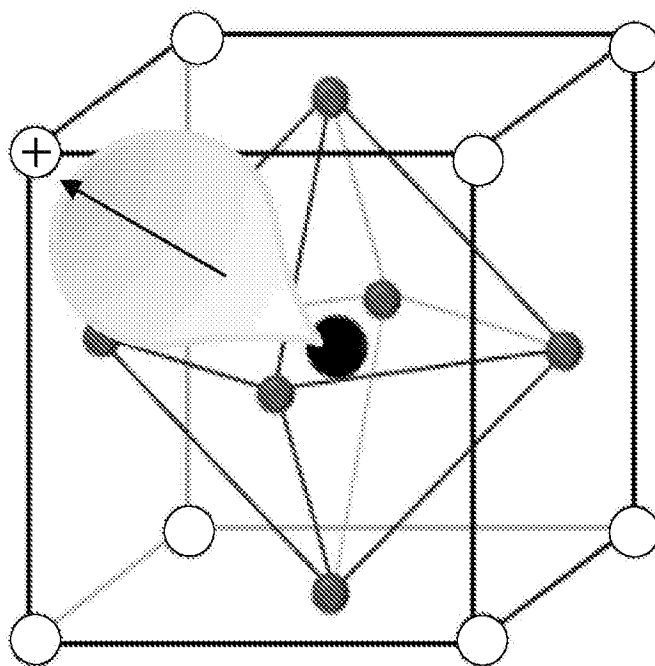
[図5]



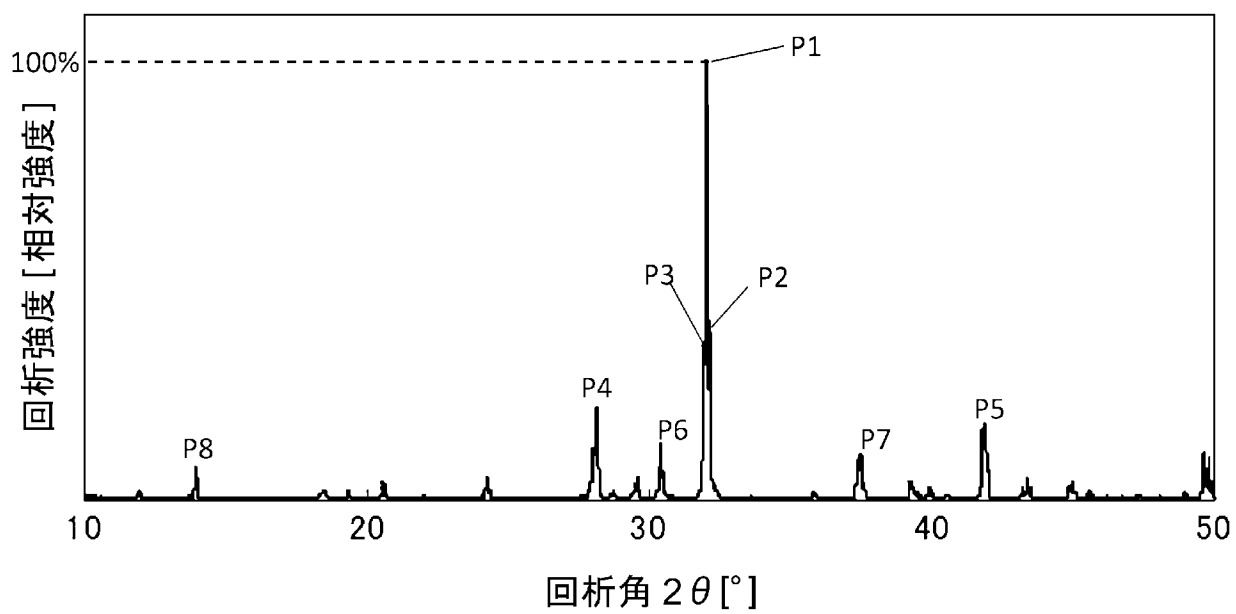
[図6]



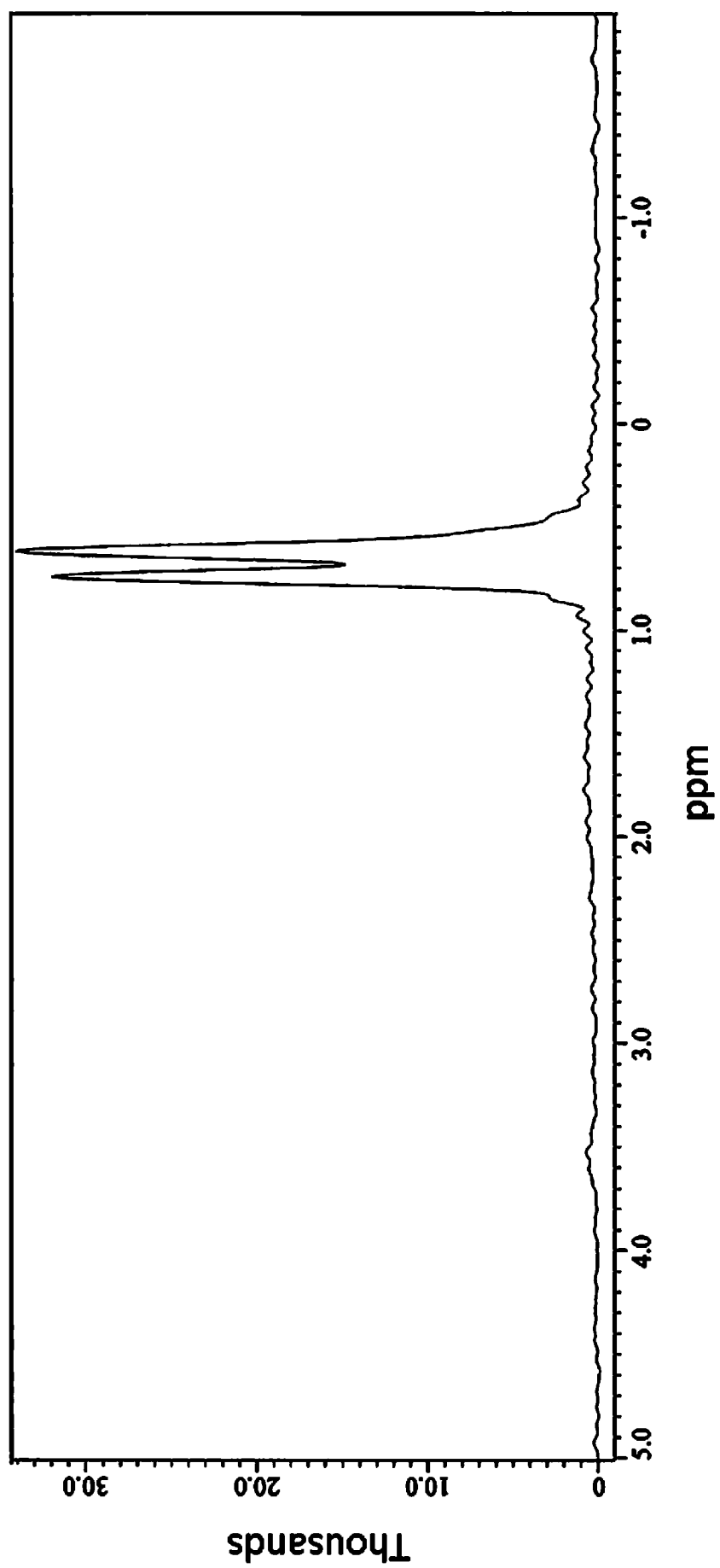
[図7]



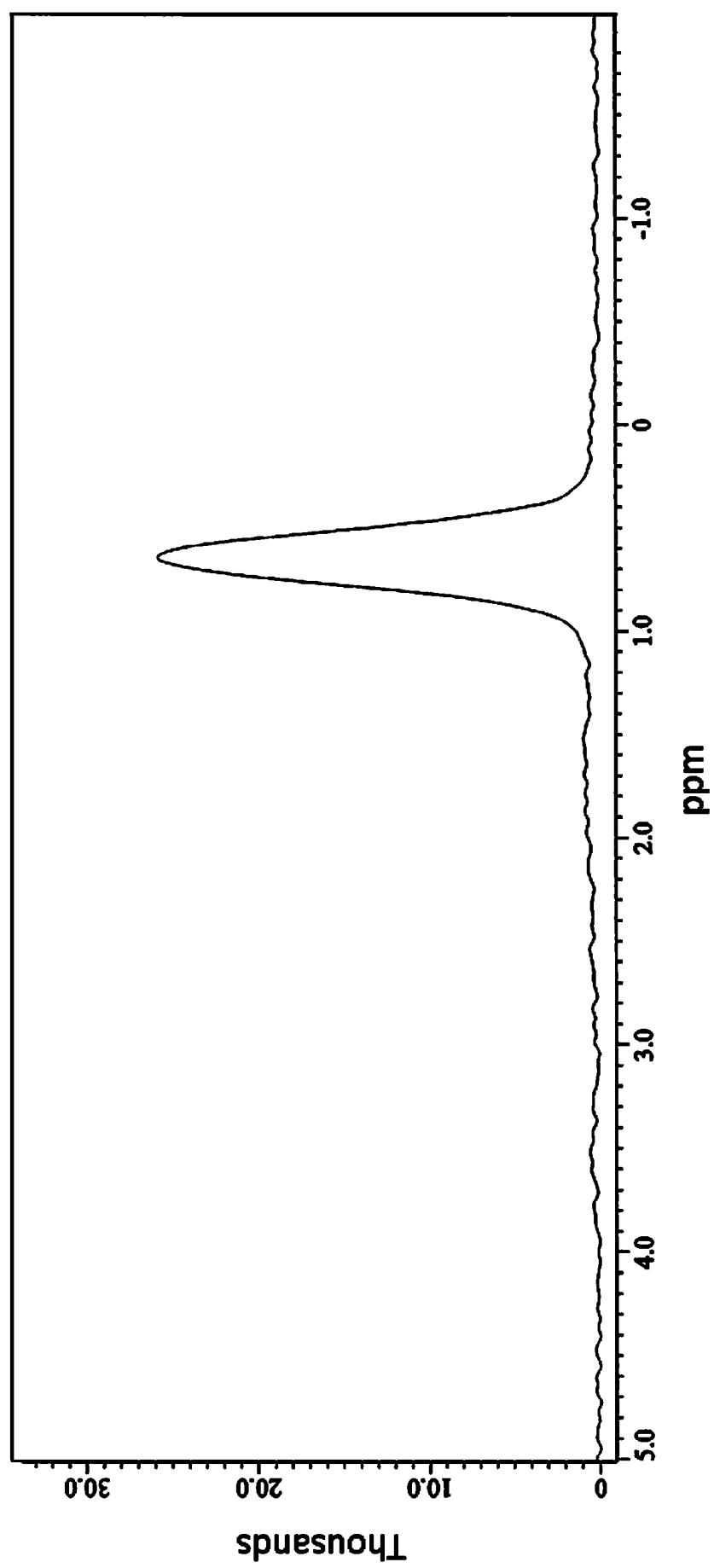
[図8]



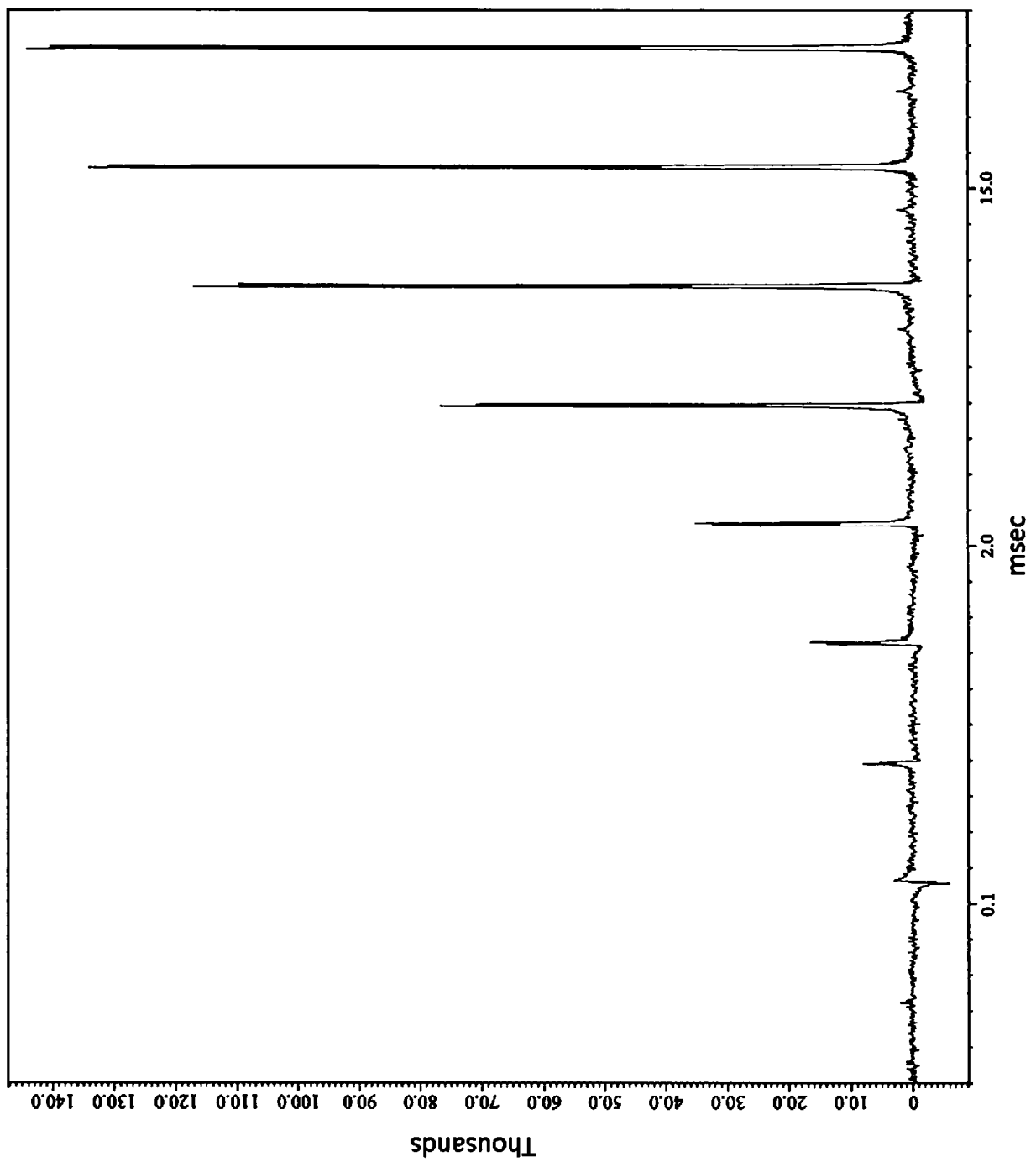
[図9]



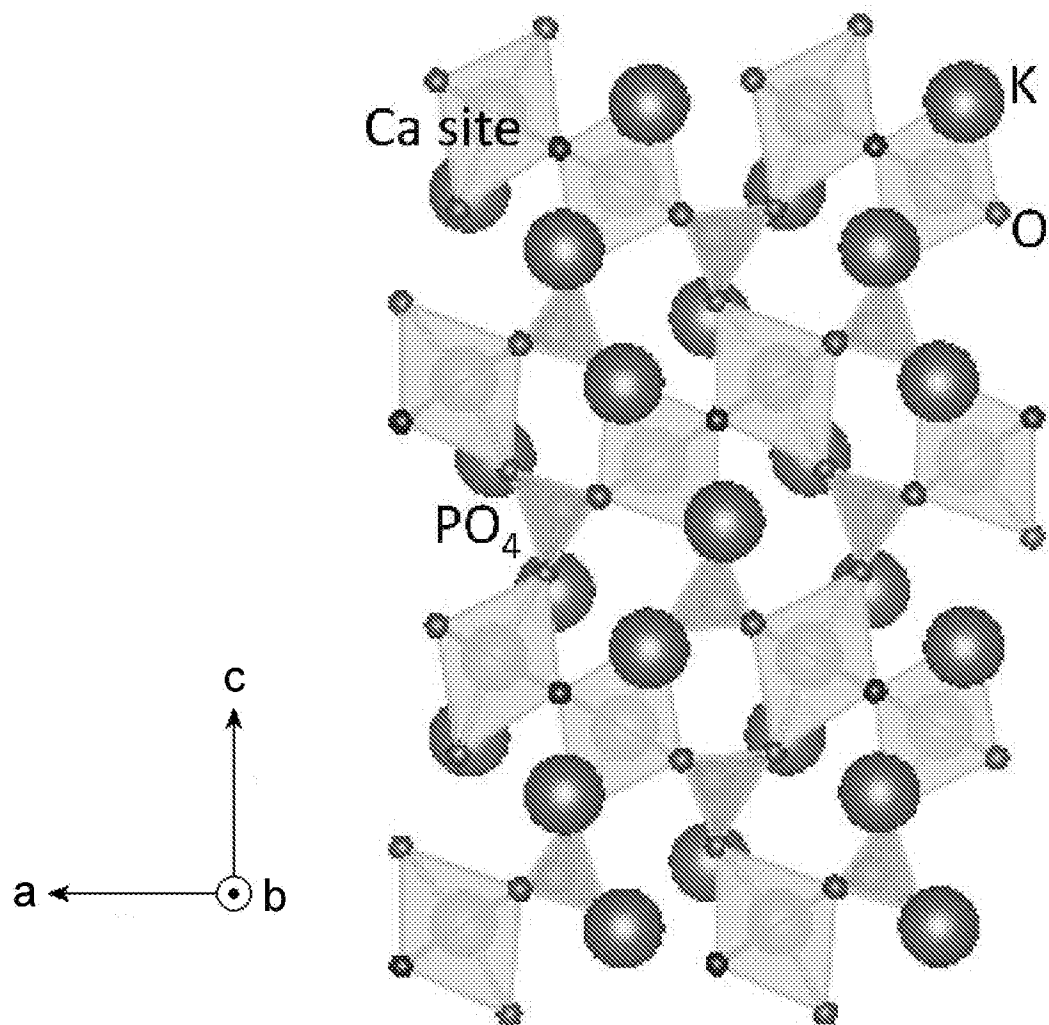
[図10]



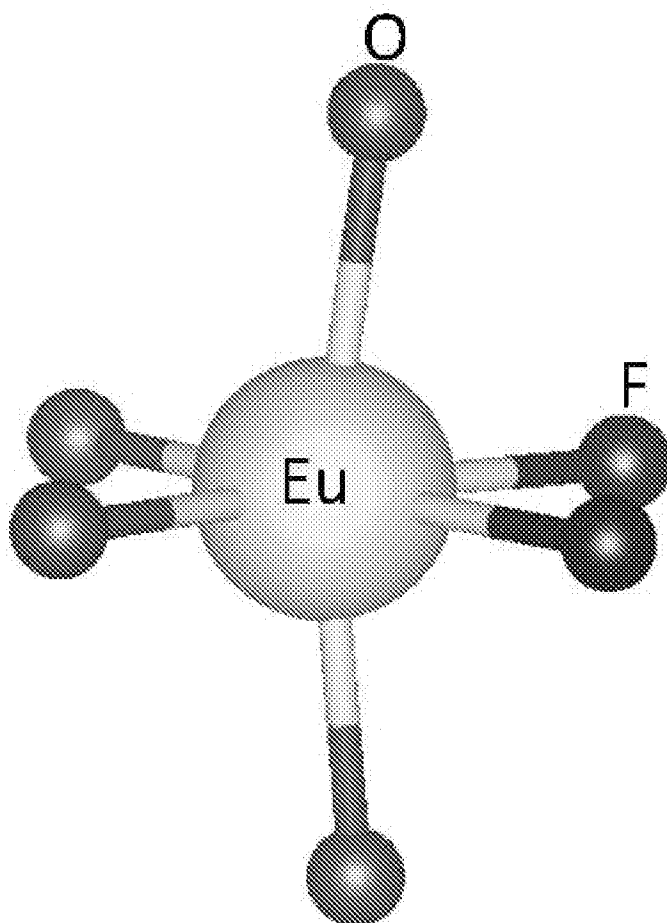
[図11]



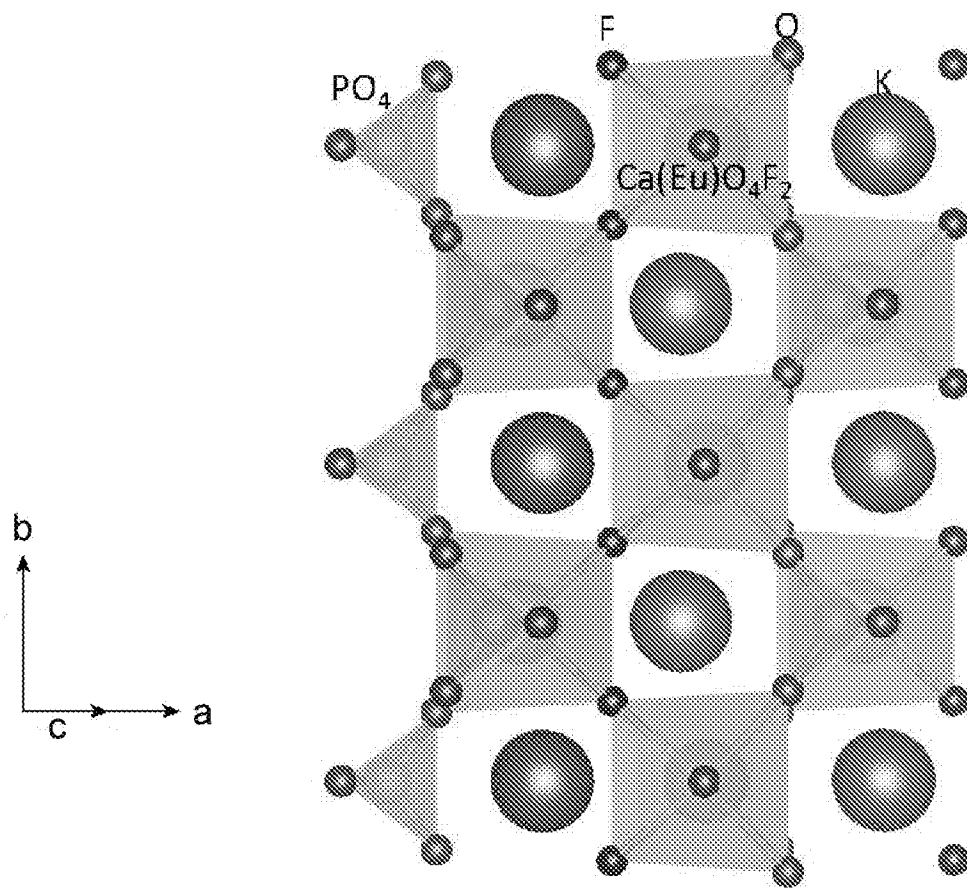
[図12]



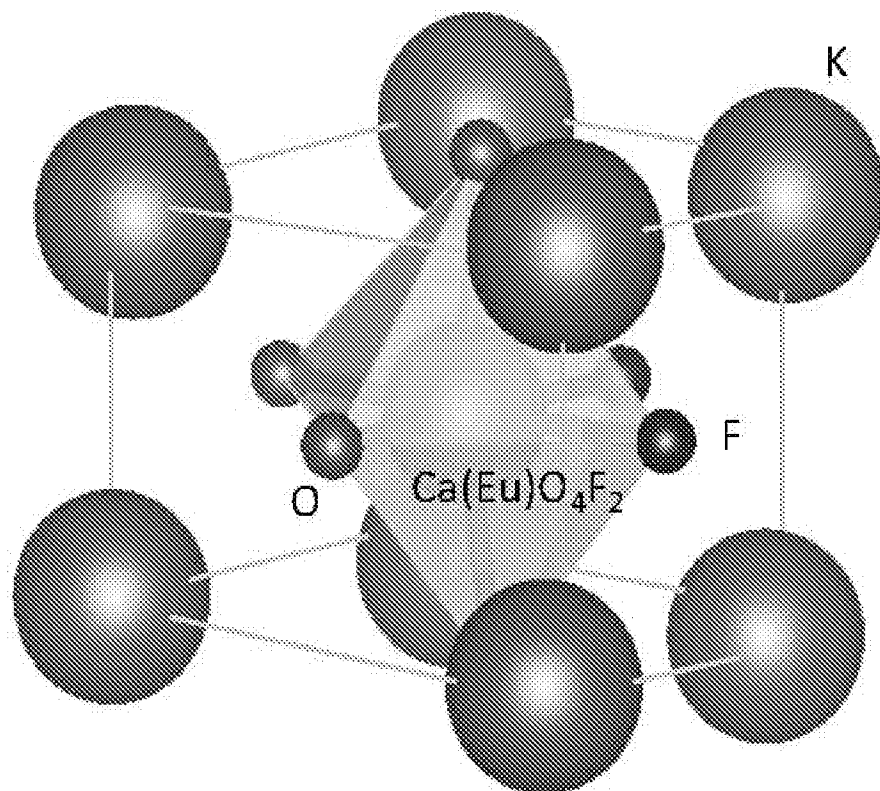
[図13]



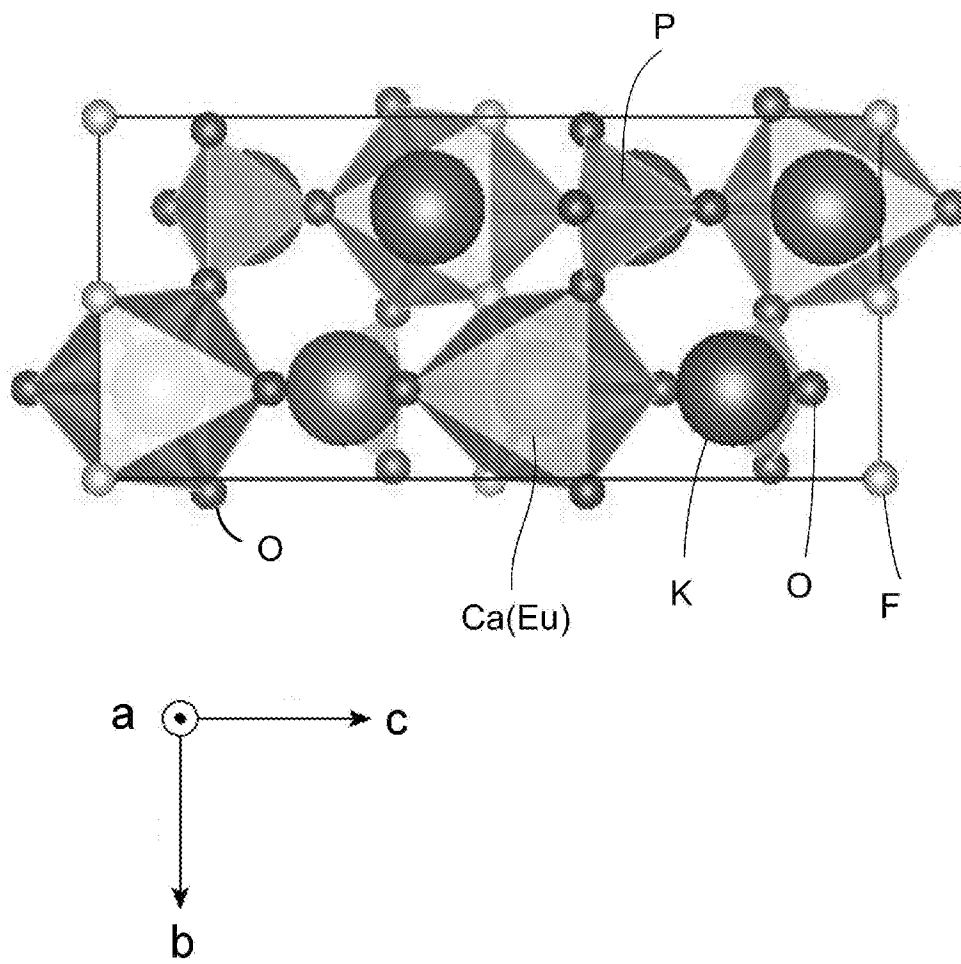
[図14]



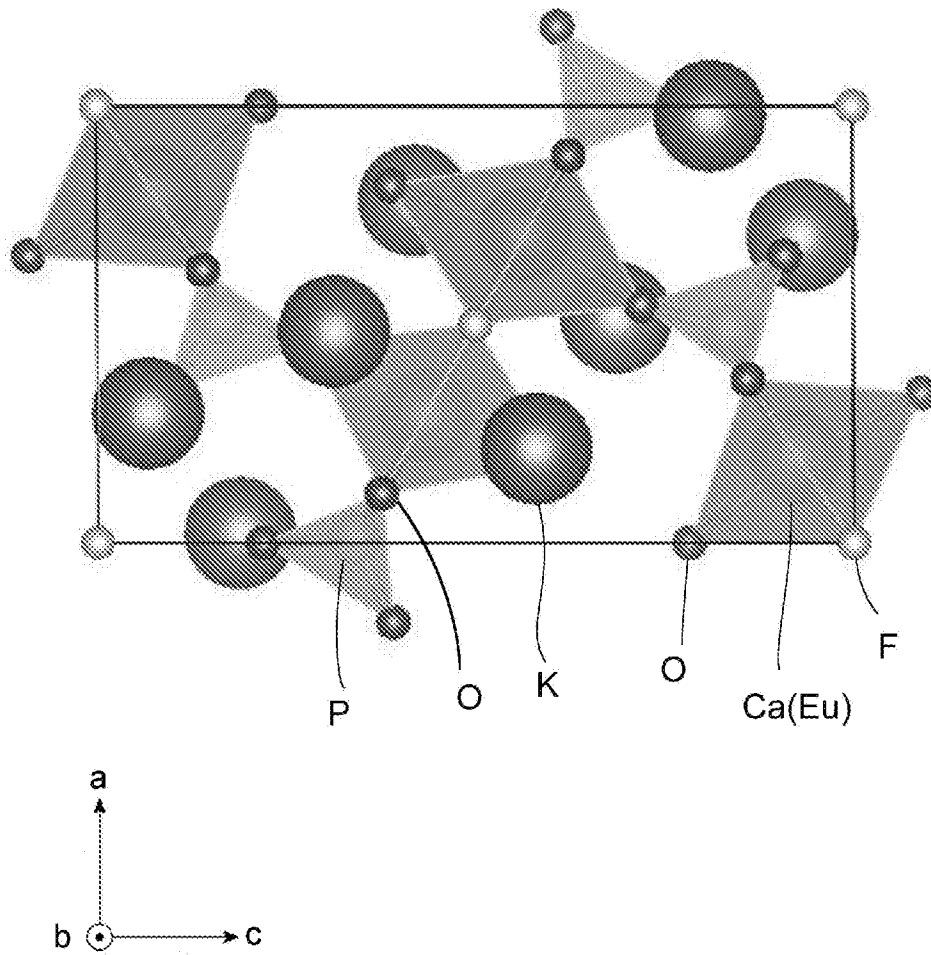
[図15]



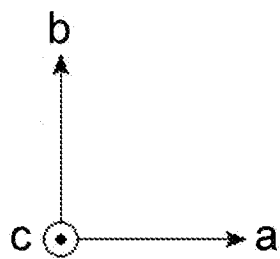
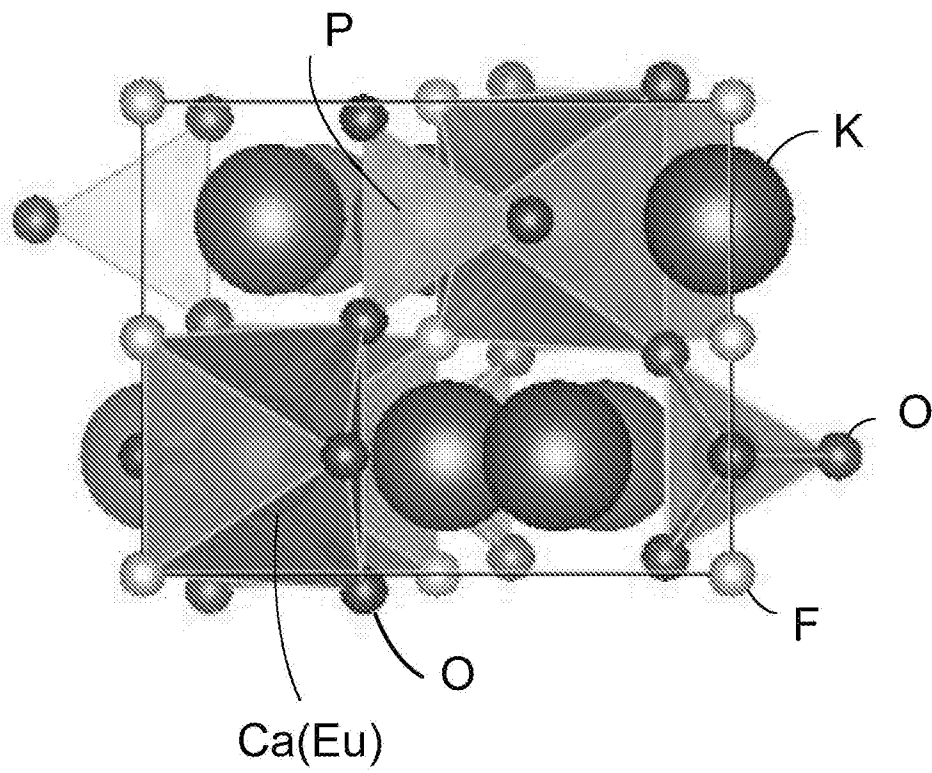
[図16]



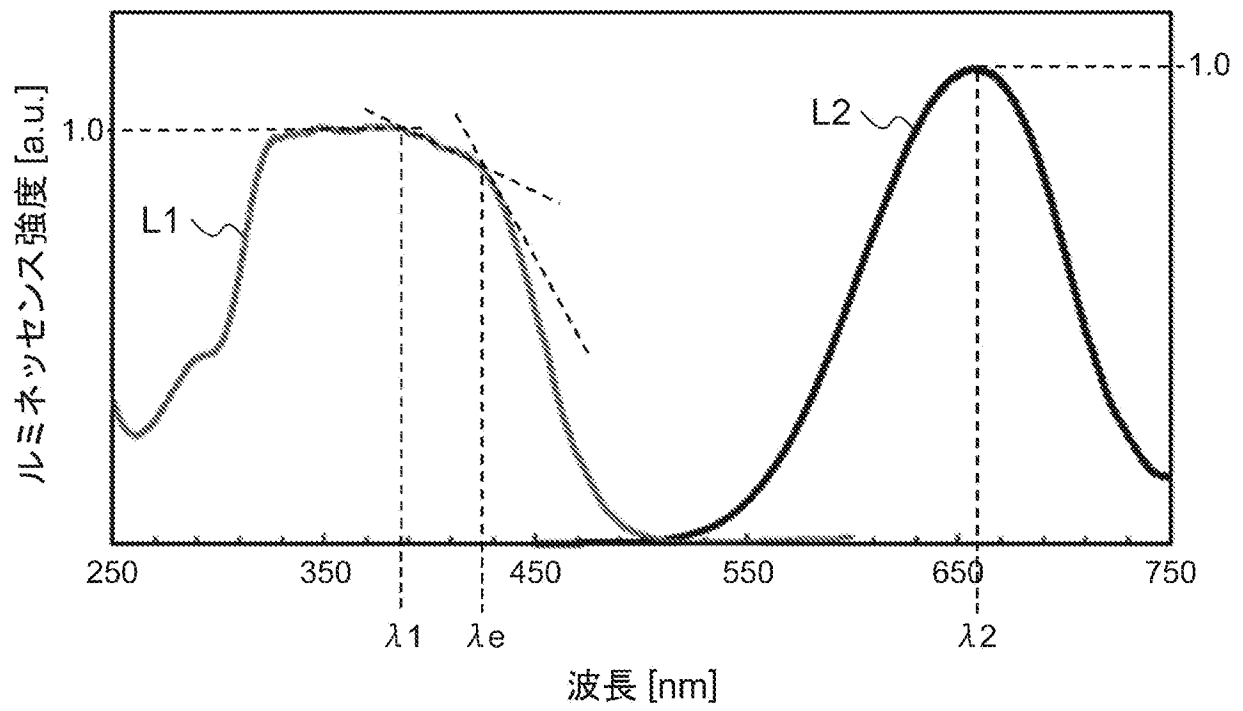
[図17]



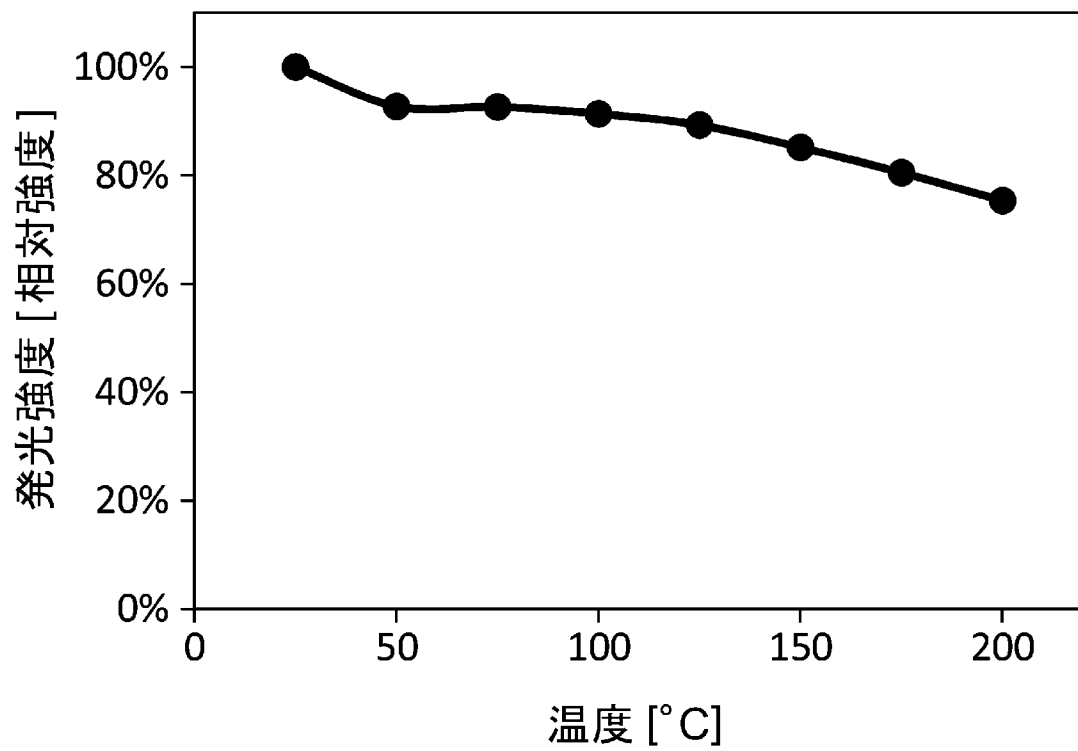
[図18]



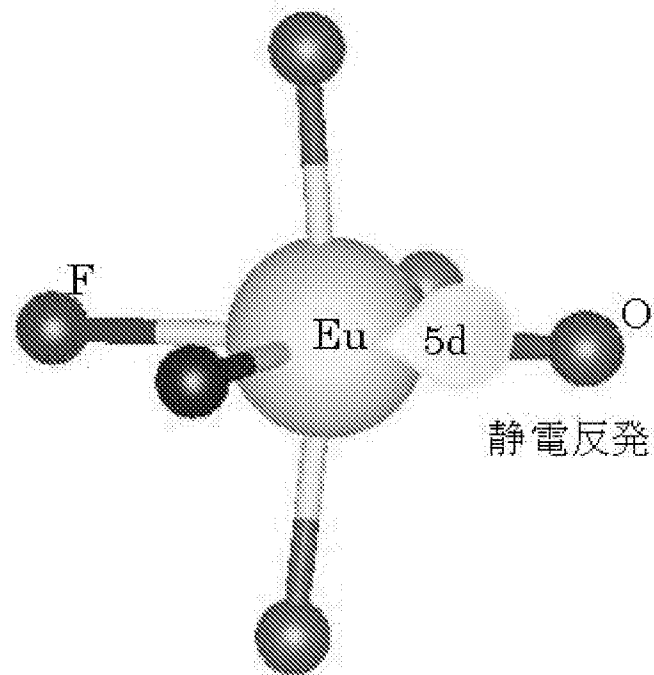
[図19]



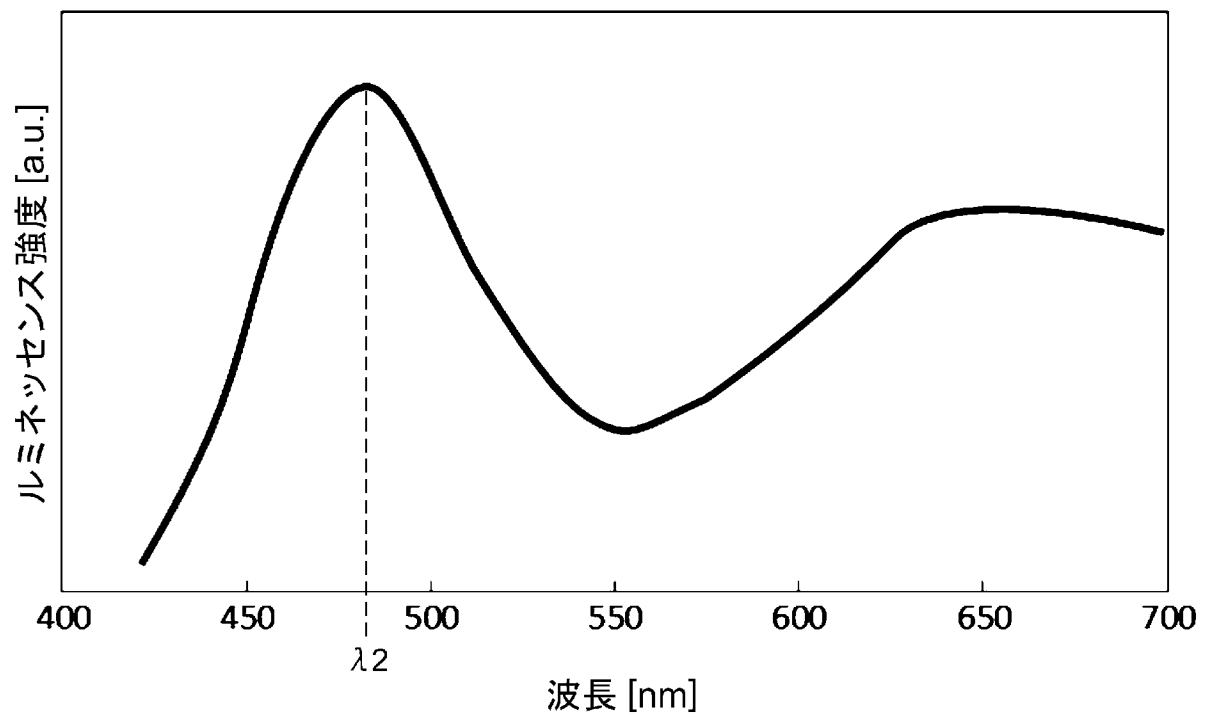
[図20]



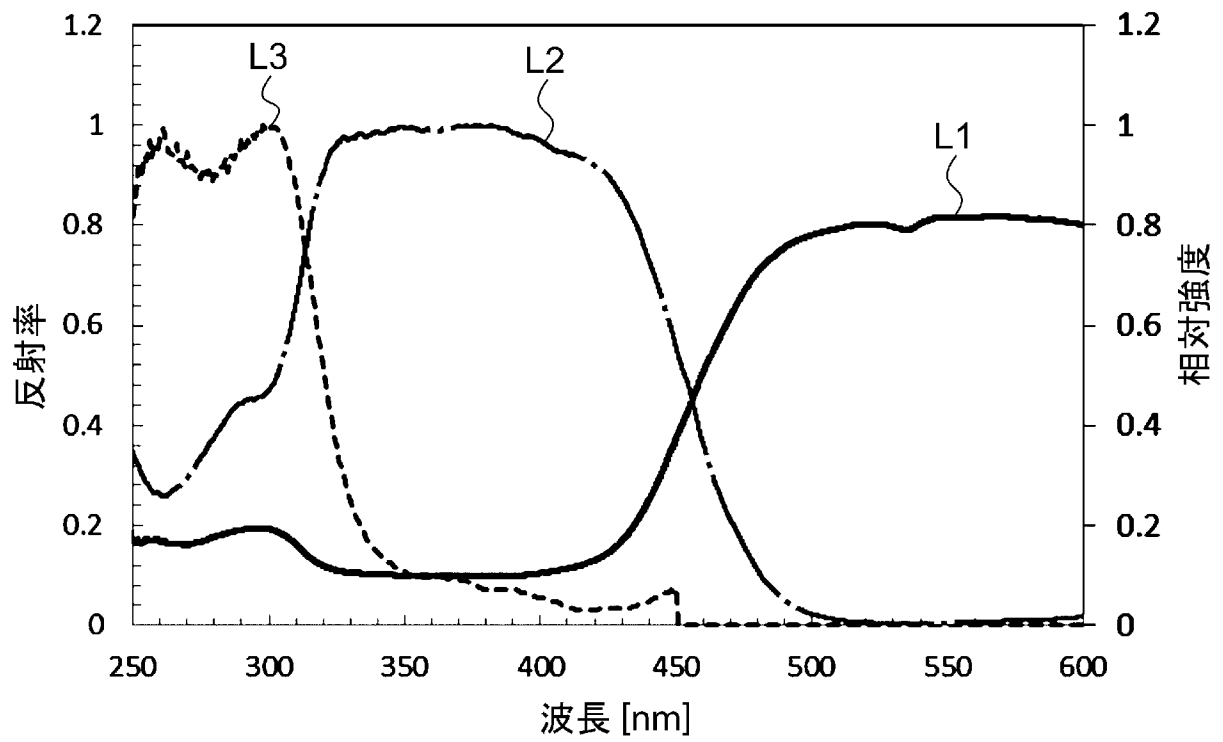
[図21]



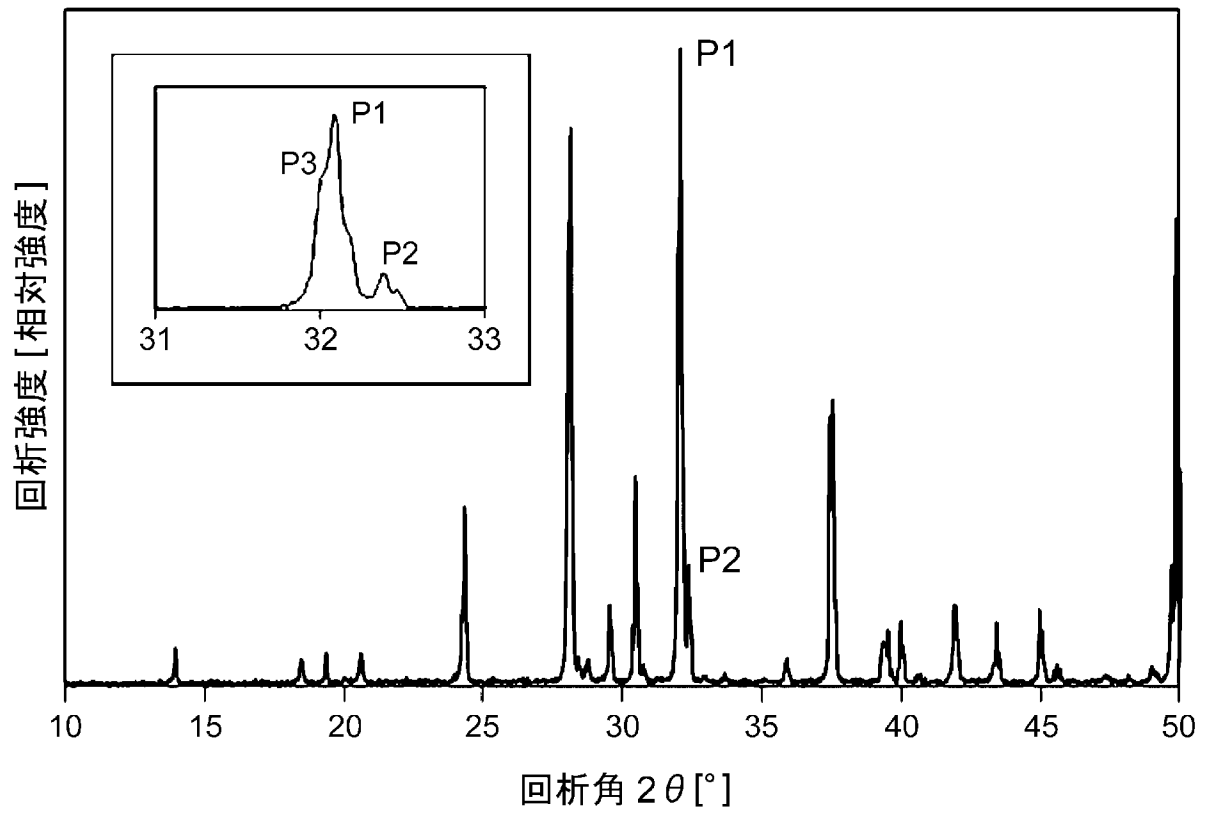
[図22]



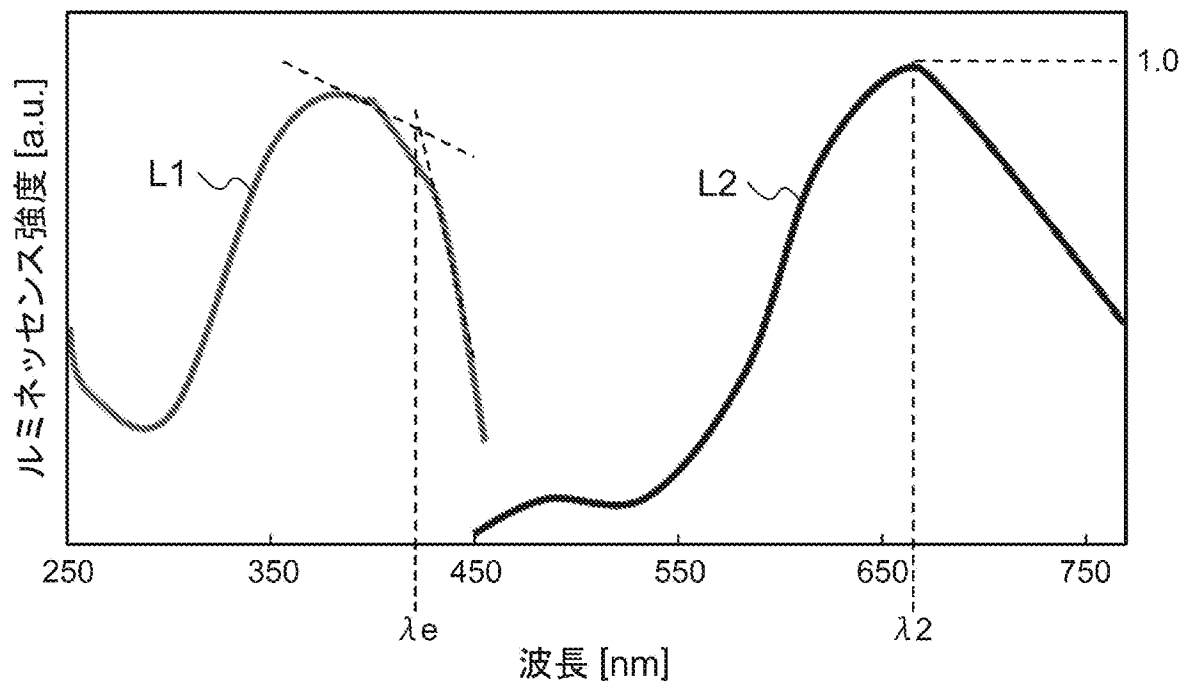
[図23]



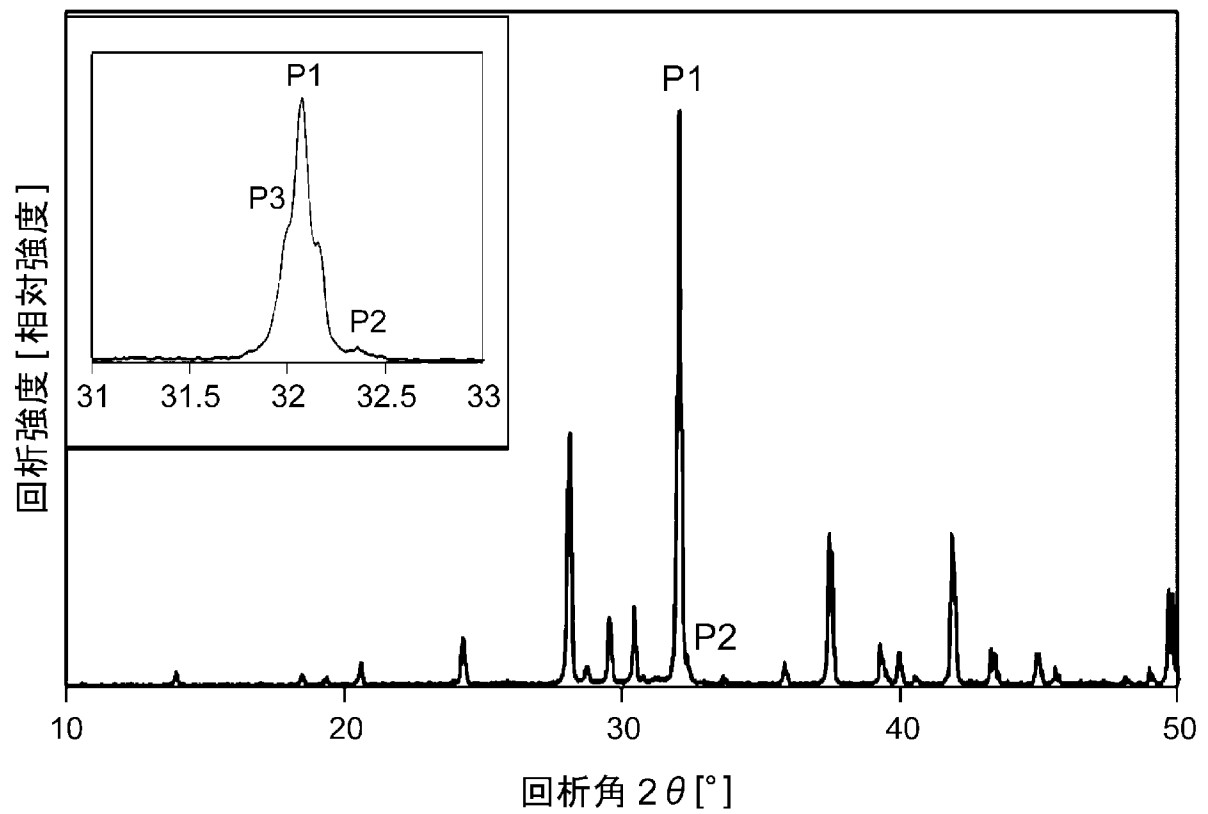
[図24]



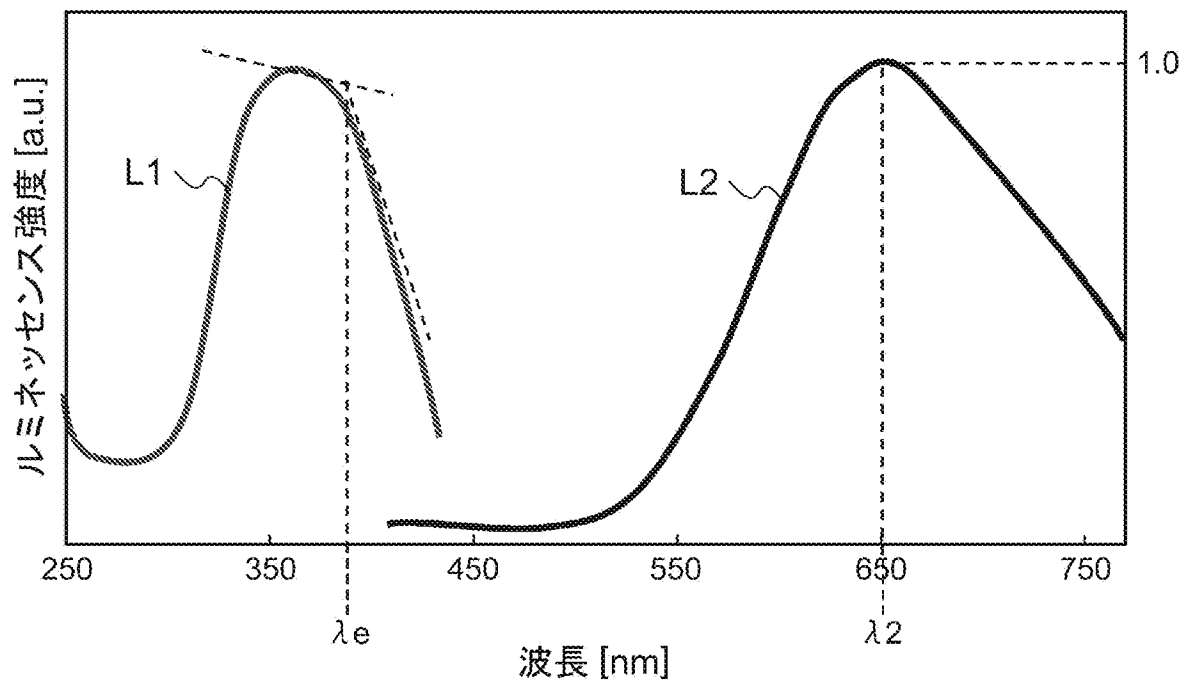
[図25]



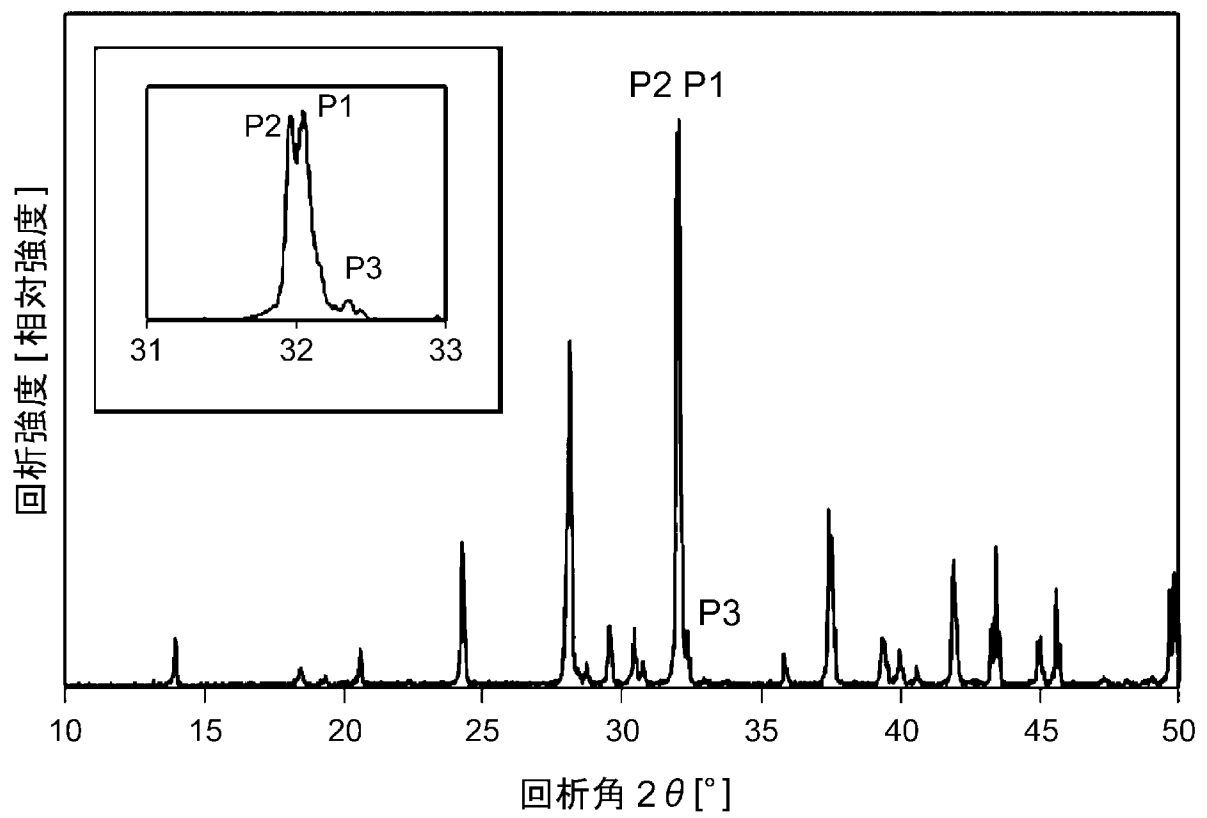
[図26]



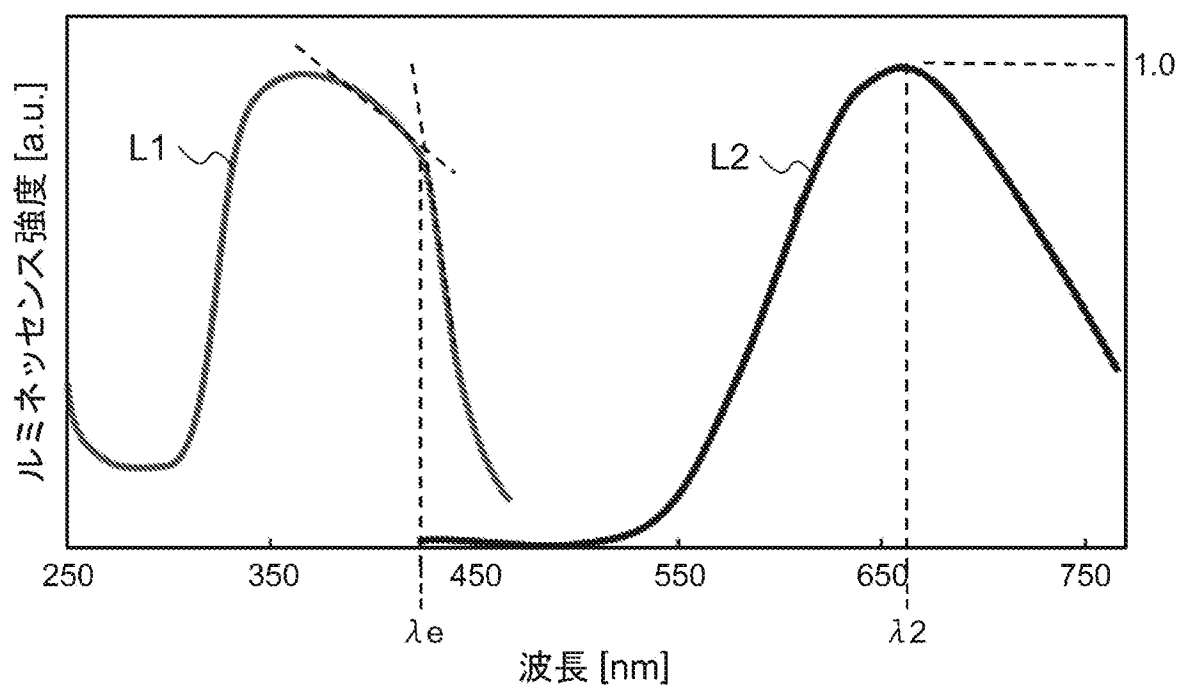
[図27]



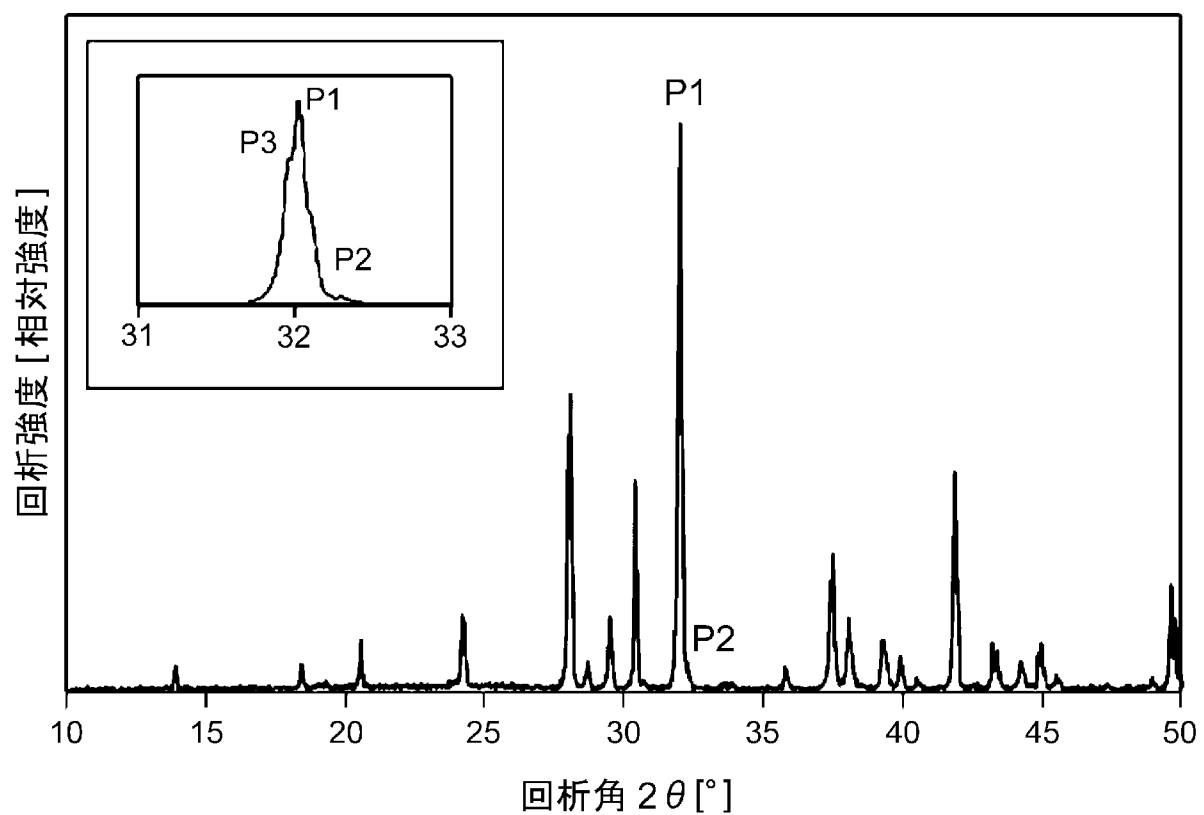
[図28]



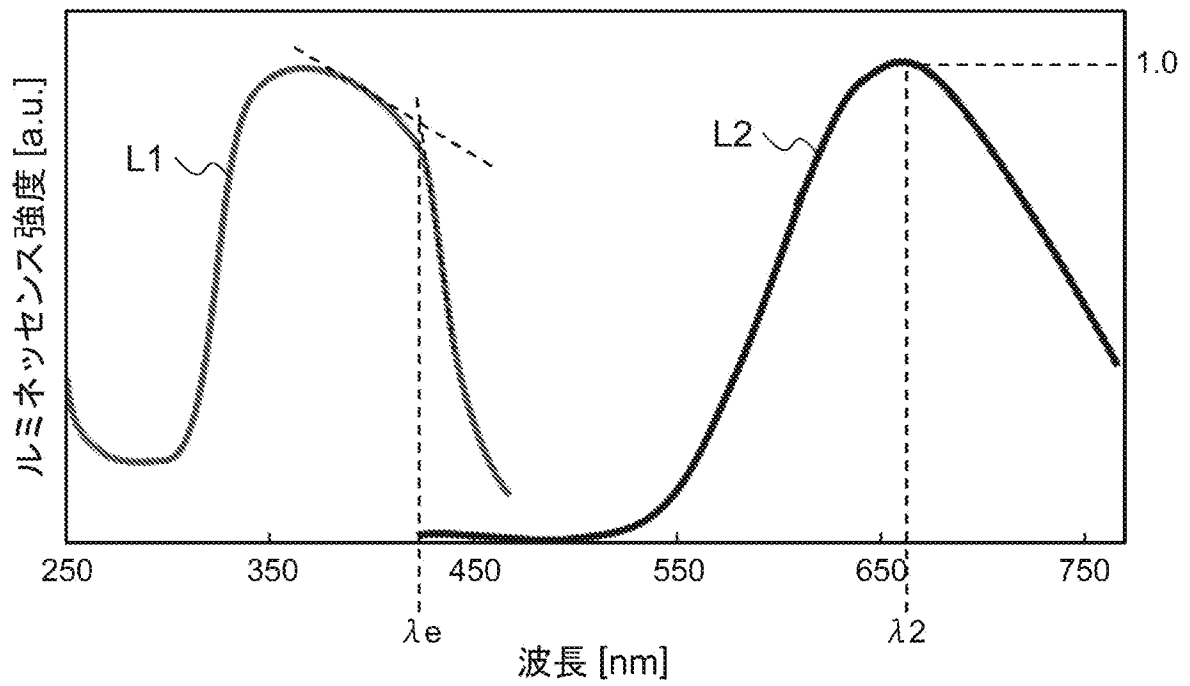
[図29]



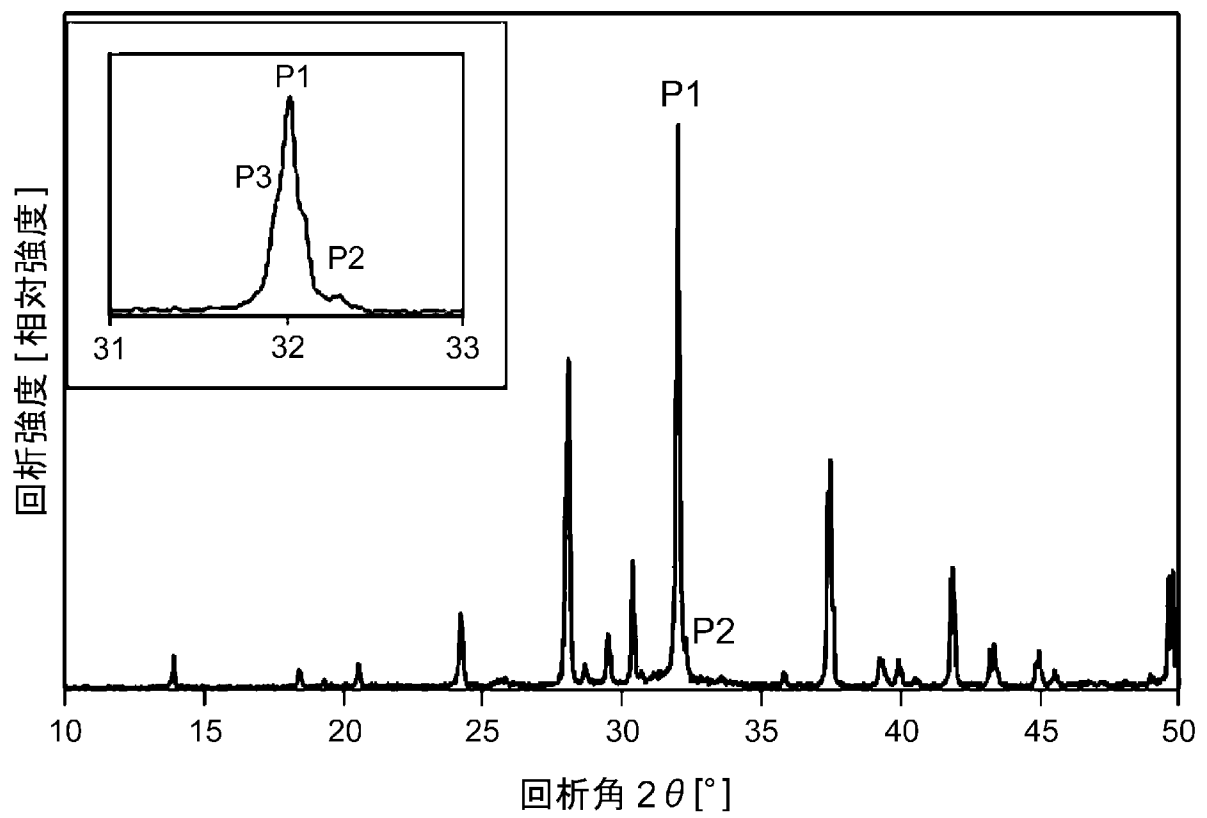
[図30]



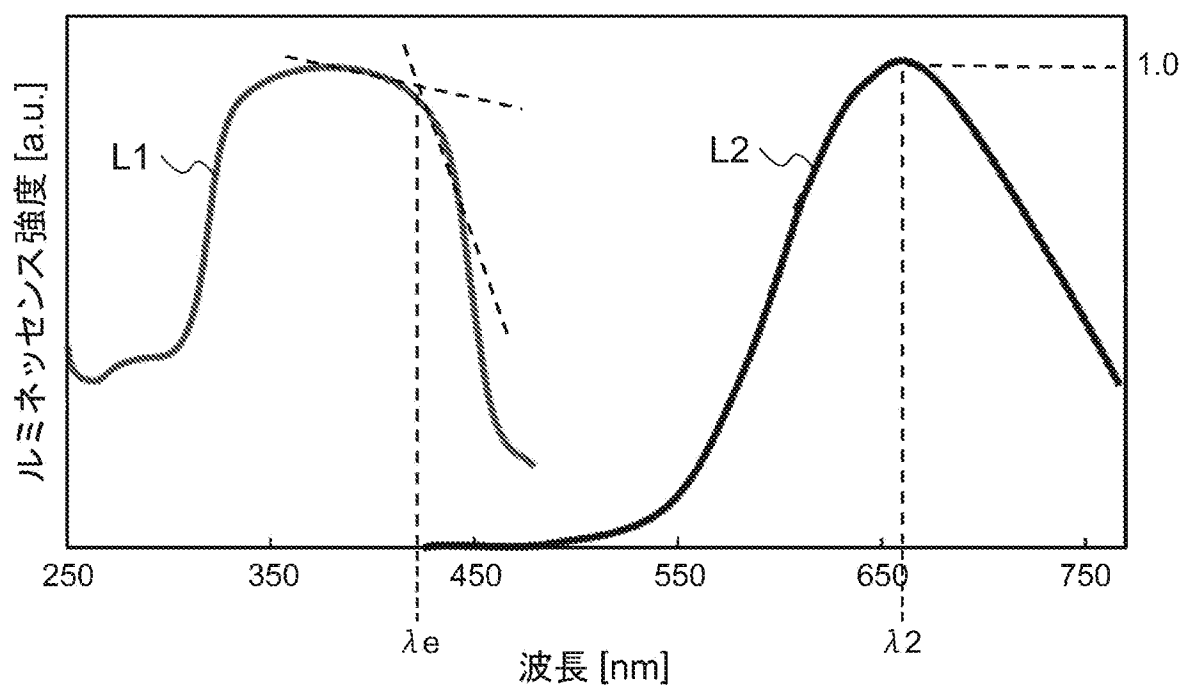
[図31]



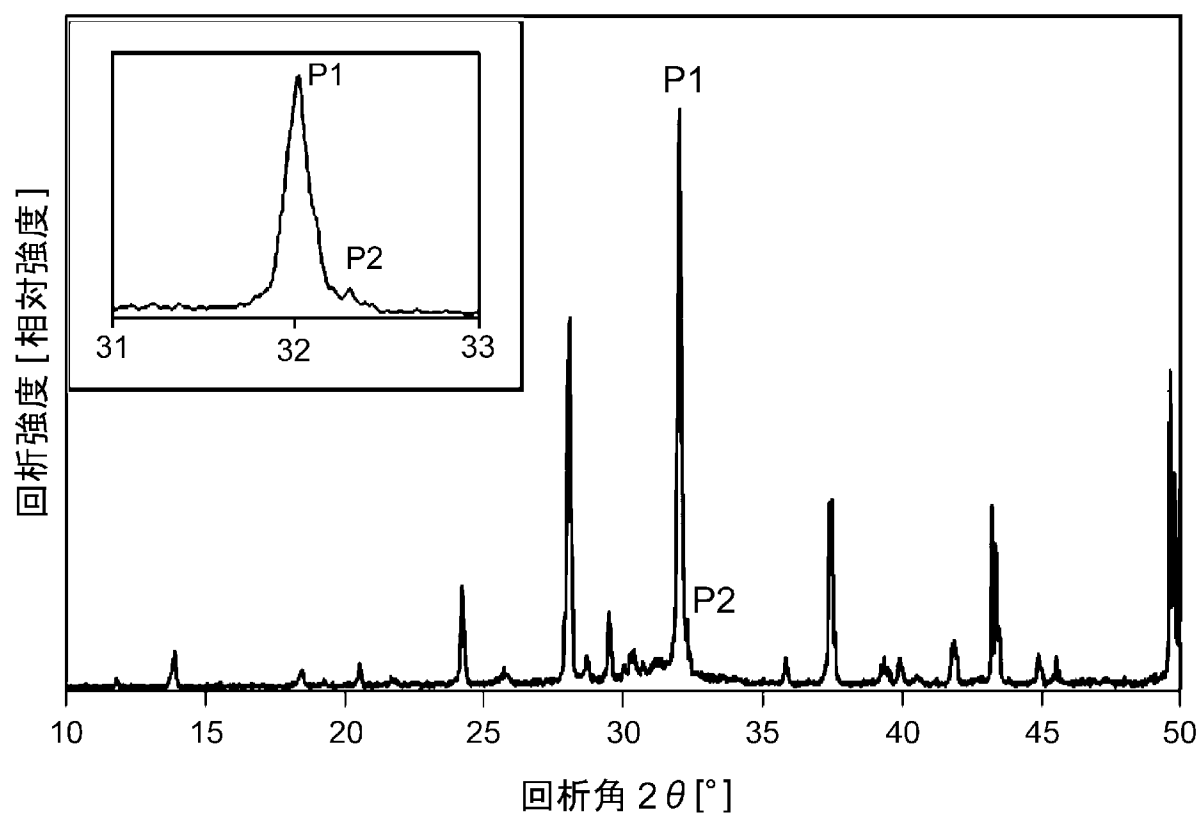
[図32]



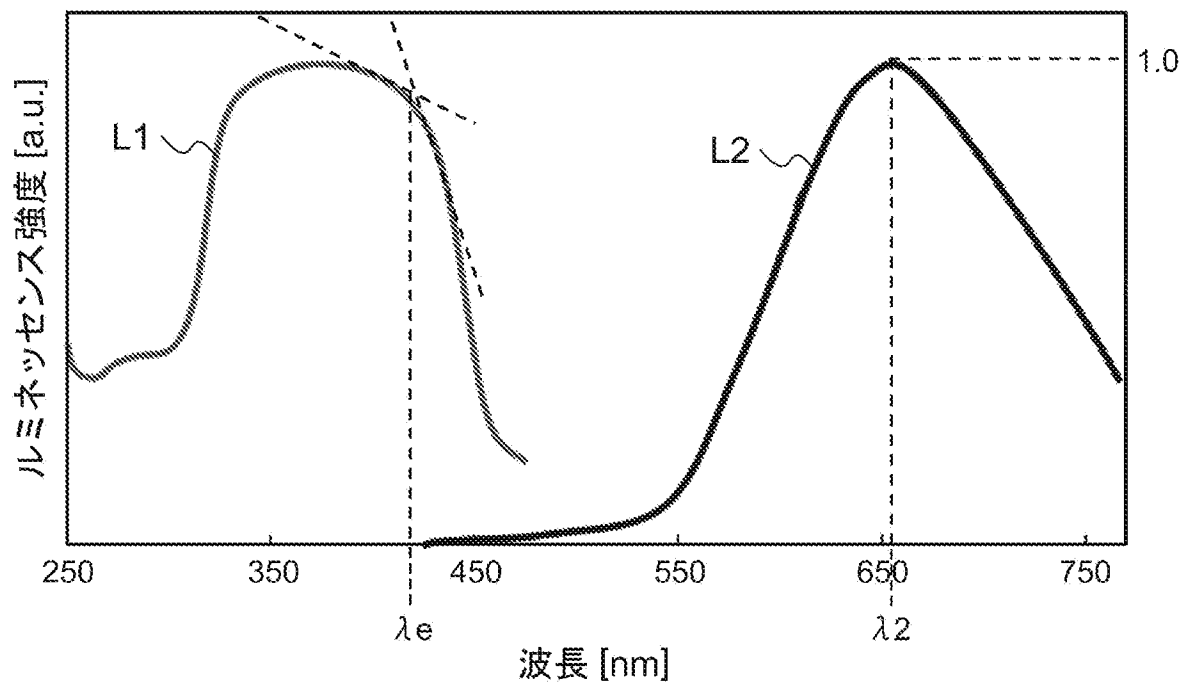
[図33]



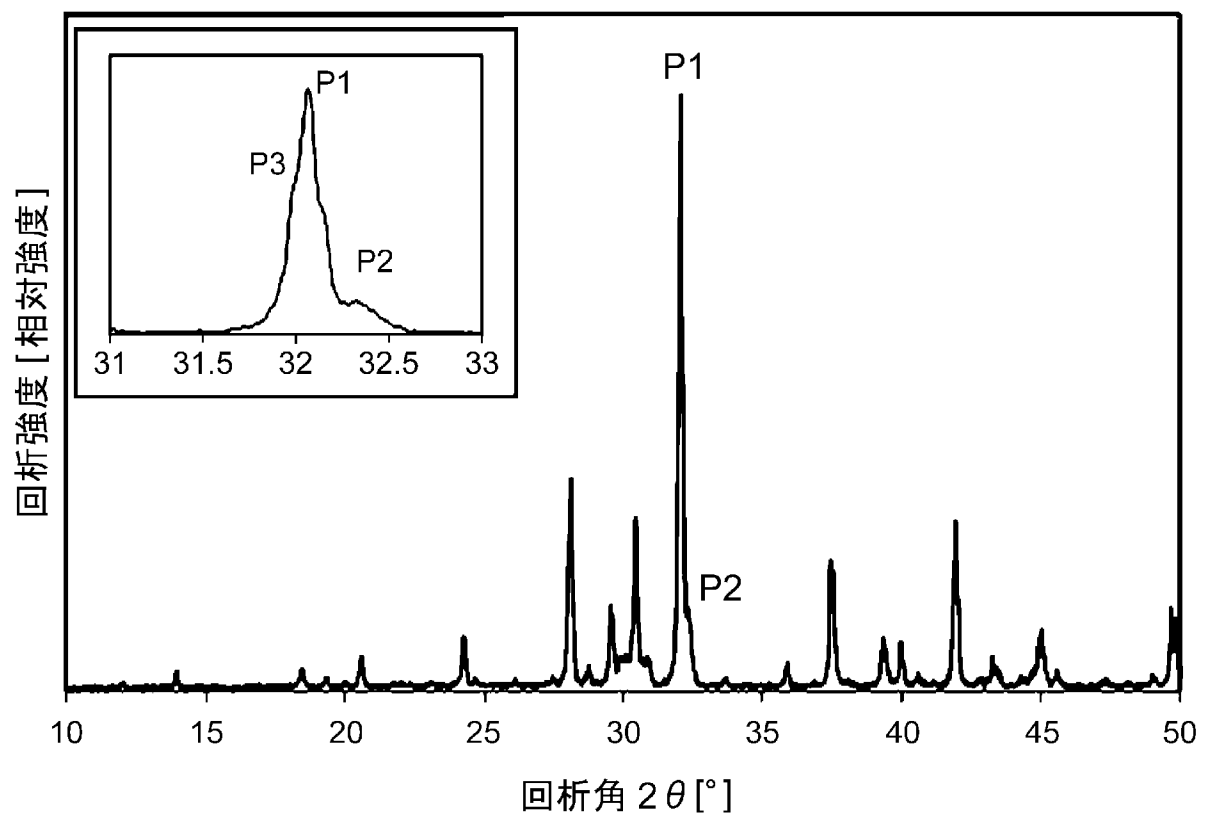
[図34]



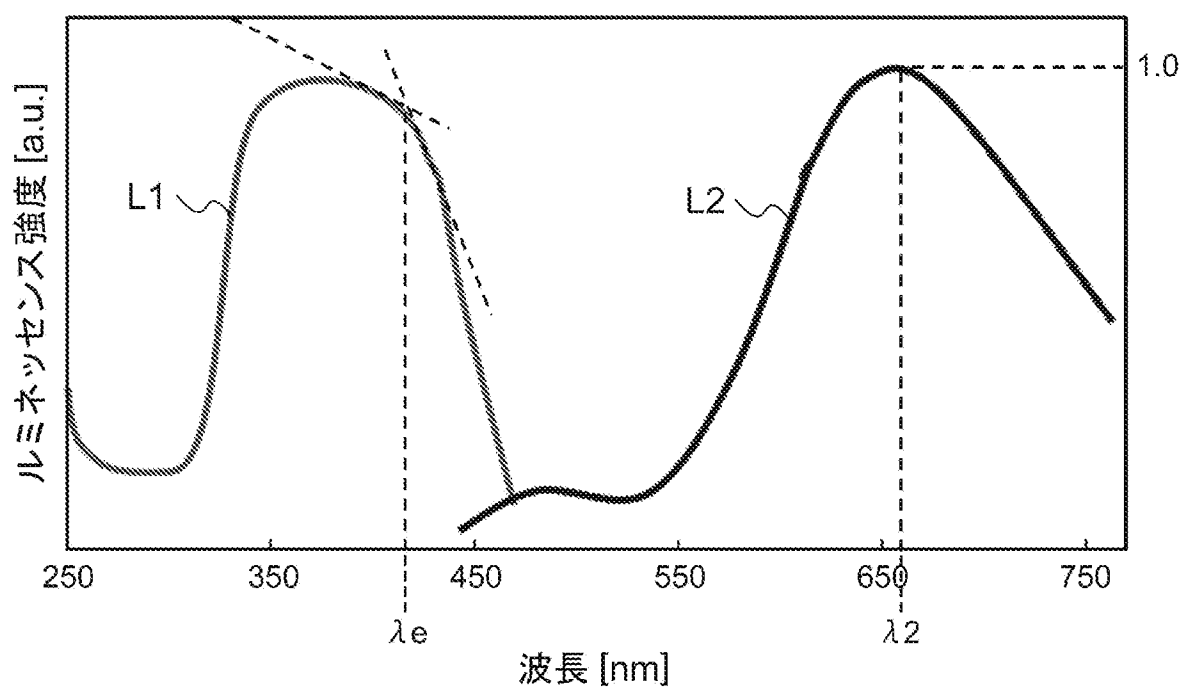
[図35]



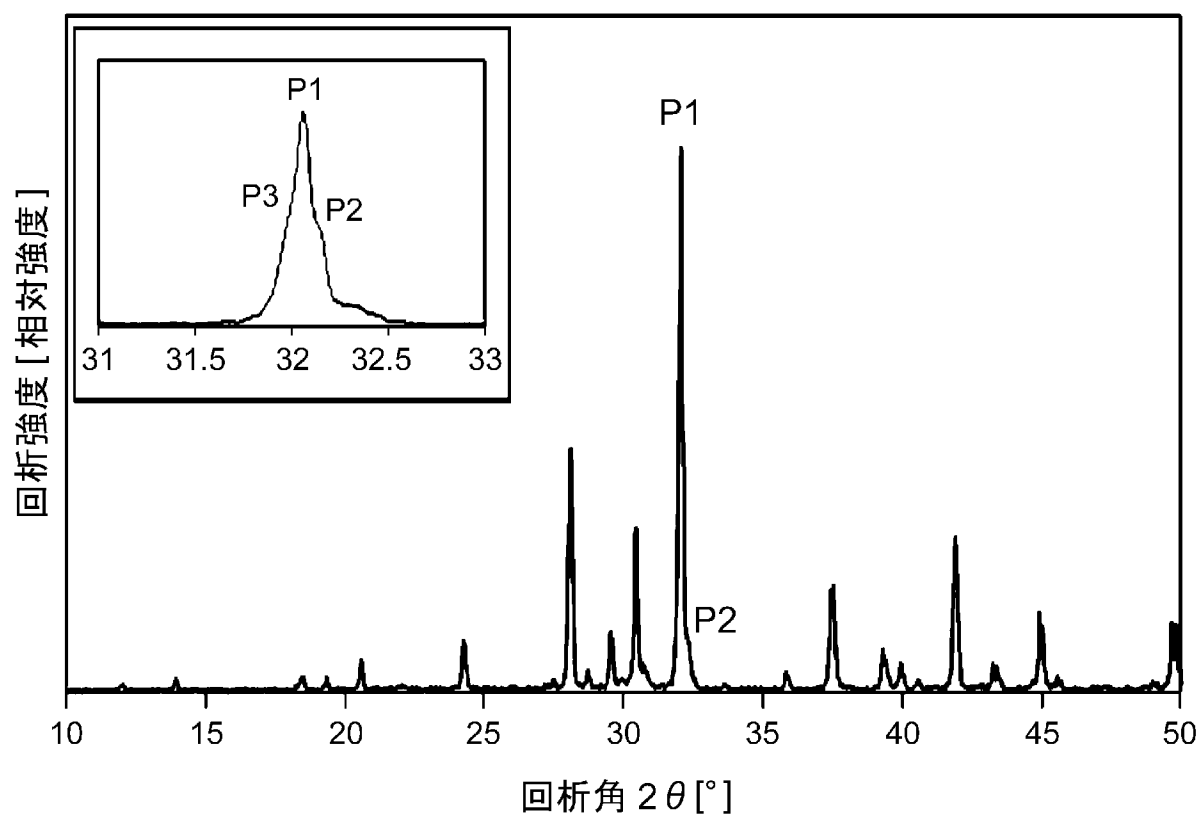
[図36]



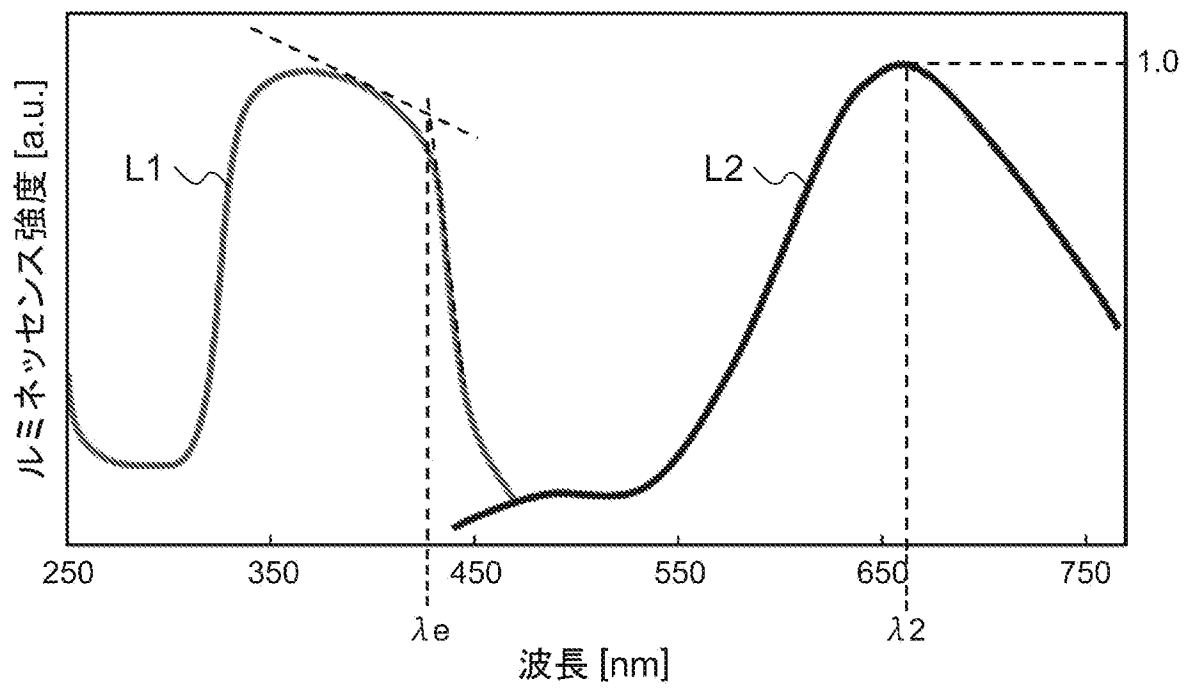
[図37]



[図38]



[図39]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K11/73 (2006.01) i, C01B25/455 (2006.01) 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)

Int.Cl. C09K11/73, C01B25/455

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	榎本公典ら, Eu2+付活ハロリン酸蛍光体の赤色発光特性, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 03 March 2016, 21p-S423-10, ISBN:978-4-86348-555-6, non-official translation (ENOMOTO, Kiminori et al., "Blue light emission characteristics of Eu2+ activated halo-phosphate fluorescent material", Lecture proceedings of 63th spring academic lecture of The Japan Society for Applied Physics)	1-10
X	中埜彰俊ら, Eu2+付活ハロリン酸赤色蛍光体の放射光粉末 X 線構造解析, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 03 March 2016, 21p-S423-11, ISBN:978-4-86348-555-5, ("Synchrotron powder X-ray structural analysis of the red phosphor with Eu. 2+. -doped halo-phosphate composition"), non-official translation (NAKANO, Akitoshi et al., Lecture proceedings of 63th spring academic lecture of The Japan Society for Applied Physics)	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

16 March 2018 (16.03.2018)

Date of mailing of the international search report

03 April 2018 (03.04.2018)

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/JP2018/004247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-036303 A (KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 23 February 2012, claims 1-6, paragraph [0020], examples (Family: none)	1, 6, 8-10
X	JP 2013-001877 A (KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 07 January 2013, claims 1-6, paragraph [0021], examples (Family: none)	1, 6, 8-10
X	永水廣太ら, 希土類添加ペロプスカイト構造スズ酸塩蛍光体の XAFS 解析, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2010, 18a-TF-8, ISBN: 978-4-86348-155-8, non- official translation (NAGAMIZU, Kota et al., "XAFS analysis of stannate fluorescent material with perovskite structure to which rare-earth added", Extended Abstracts of the 57th spring Meeting; The Japan Socety of Applied Physics and the Related Societies)	1, 6, 8-10
X	植田和茂ら, ペロプスカイト型 LaScO ₃ における A または B サイト占 有希土類イオンからの発光, 公益社団法人日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム講演予稿集, 2016, 1C23, ISSN:S0301201064, (UEDA, Kazushige et al., "Light emission from rare-earth ions occupying A or B site in perovskite type LaScO ₃ ", Lecture proceedings of 29th fall symposium of non-profit incorporated association, The Ceramic Society of Japan)	1, 6, 8-10
X	SELVADURAI, A. P. Blessington et al., "Investigation of structural and optical spectroscopy of 5% Pr doped (Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ ferroelectric ceramics: site depended study", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 03 July 2015, 26, 7655-7665, ISSN:1573-482X	1, 6, 8-10
X	SLETNES, M. et al., "Photoluminescence of A- and B- site Eu ³⁺ -substituted (SrxBa _{1-x}) ₂ CaWyMol-yO ₆ phosphors", Journal of Solid State Chemistry, 2016, 237, 72-80, ISSN:0022-4596	1, 5, 6, 8-10
X	JIA, Weiyi et al., "Emission of Pr ³⁺ from two sites in CaHfO ₃ perovskite", Journal of Luminescence, 2007, 122-123, 55-57, ISSN:0022-2313	1, 6, 8-10
X	YE, Shi et al., "Structural effects on Stokes and anti-Stokes luminescence of double-perovskite (Ba,Sr) ₂ CaMoO ₆ :Yb ³⁺ , Eu ³⁺ ", Journal of Applied Physics, 2011, 110, 013517, ISSN:0021-8979	1, 5, 6, 8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2017-043764 A (KOITO MANUFACTURING CO., LTD.) 02 March 2017, entire text & US 2017/0058198 A1 whole document & DE 102016115924 A & CN 106479494 A & KR 10-2017-0026236 A	1-10
P, X	JP 2017-171706 A (KOITO MANUFACTURING CO., LTD.) 28 September 2017, entire text (Family: none)	1-10
P, X	DAICHO, H. et al., "A novel red-emitting K ₂ Ca(P ₀₄)F:Eu ²⁺ phosphor with a large Stokes shift", Chemical Communications, 2018, 54, 884-887, published online 06 December 2017, ISSN:1364-548X	1-10
P, X	WO 2017/142089 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 24 August 2017, claims 1-6, paragraphs [0012], [0024] (Family: none)	1, 5, 6, 8-10
P, X	JP 2018-002712 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 11 January 2018, claims 1-11, examples (Family: none)	1, 5, 6, 8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/73(2006.01)i, C01B25/455(2006.01)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 (IPC))

Int.Cl. C09K11/73, C01B25/455

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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), JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	榎本 公典ら, Eu ²⁺ 付活ハロリン酸蛍光体の赤色発光特性, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2016.03.03, 21p-S423-10, ISBN:978-4-86348-555-6	1-10
X	中埜 彰俊ら, Eu ²⁺ 付活ハロリン酸赤色蛍光体の放射光粉末X線構造解析, 第63回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2016.03.03, 21p-S423-11, ISBN:978-4-86348-555-5	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

16.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

安孫子 由美

4 Z

3 4 4 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X	JP 2012-036303 A (国立大学法人九州工業大学) 2012. 02. 23, 請求項 1 - 6、【0020】、実施例 (ファミリーなし)	1, 6, 8-10
X	JP 2013-001877 A (国立大学九州工業大学) 2013. 01. 07, 請求項 1 - 6、【0021】、実施例 (ファミリーなし)	1, 6, 8-10
X	永水 廣太ら, 希土類添加ペロブスカイト構造スズ酸塩蛍光体の X A F S 解析, 2010 年春季第 57 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 2010, 18a-TF-8, ISBN:978-4-86348-155-8	1, 6, 8, 10
X	植田 和茂ら, ペロブスカイト型 LaScO ₃ における A または B サイト占有希土類イオンからの発光, 公益社団法人日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム講演 予稿集, 2016, 1C23, ISSN:S0301201064	1, 6, 8, 10
X	SELVADURAI A.P. Blessington et al, Investigation of structural and optical spectroscopy of 5% Pr doped (Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃ ferroelectric ceramics: site depended study, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2015. 07. 03, 26, 7655-7665, ISSN:1573-482X	1, 6, 8-10
X	SLETNES M. et al, Photoluminescence of A- and B-site Eu ³⁺ -substituted (SrxBa _{1-x}) ₂ CaWyMo _{1-y} O ₆ phosphors, Journal of Solid State Chemistry, 2016, 237, 72-80, ISSN:0022-4596	1, 5, 6, 8-10
X	JIA Weiyi et al, Emission of Pr ³⁺ from two sites in CaHfO ₃ perovskite, Journal of Luminescence, 2007, 122-123, 55-57, ISSN:0022-2313	1, 6, 8-10
X	YE Shi et al, Structural effects on Stokes and anti-Stokes luminescence of double-perovskite (Ba, Sr) ₂ CaMoO ₆ :Yb ³⁺ , Eu ³⁺ , Journal of Applied Physics, 2011, 110, 013517, ISSN:0021-8979	1, 5, 6, 8-10

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
P, X	JP 2017-043764 A (株式会社小糸製作所) 2017. 03. 02, 全文 & US 2017/0058198 A1 Whole document & DE 102016115924 A & CN 106479494 A & KR 10-2017-0026236 A	1-10
P, X	JP 2017-171706 A (株式会社小糸製作所) 2017. 09. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, X	DAICHO H. et al, A novel red-emitting K ₂ Ca(P ₂ O ₇):Eu ²⁺ phosphor with a large Stokes shift, Chemical Communications, 2018, 54, 884-887, Published online 2017.12.06, ISSN:1364-548X	1-10
P, X	WO 2017/142089 A1 (住友化学株式会社) 2017. 08. 24, 請求項 1-6、[0012] [0024] (ファミリーなし)	1, 5, 6, 8-10
P, X	JP 2018-002712 A (住友化学株式会社) 2018. 01. 11, 請求項 1-11、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 8-10