

(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1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003605 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/64* (2006.01)
C01B 21/082 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022701
- (22) 国際出願日: 2017年6月20日(20.06.2017)
- (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 2016-131268 2016年7月1日(01.07.2016) 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: 小林 学 (KOBAYASHI Manabu); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 稲葉 亮治 (INABA Ryoji); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 野見山 智宏 (NOMIYAMA Tomohiro); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 武田 雄介 (TAKEDA Yusuke); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 渡邊 真太郎 (WATANABE Shintaro); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風国際特許事務所 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, 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).

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING RED FLUORESCENT SUBSTANCE

(54) 発明の名称: 赤色蛍光体の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a red fluorescent substance having an excellent luminance is provided. The process is for producing a red fluorescent substance containing strontium, and includes a burning step in which strontium nitride having a hydrogen content of 500 ppm or less is used as a starting material and a starting-material mixture containing the strontium nitride is burned. It is preferable that the production process should comprise a mixing step in which a plurality of starting materials are mixed and the burning step in which the starting-material mixture obtained in the mixing step is burned. It is preferable that the red fluorescent substance containing strontium be a red fluorescent substance comprising a base crystal phase having the same crystal phase as (Sr,Ca)AlSiN₃.

(57) 要約: 輝度の優れた赤色蛍光体を製造する方法を提供する。水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを原料として用い、当該窒化ストロンチウムを含む原料混合物を焼成する焼成工程を有する、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法を提供する。前記製造方法は、複数の原料を混合する混合工程と、混合工程後の原料混合物を焼成する焼成工程を有することが好ましい。前記ストロンチウムを含む赤色蛍光体は、(Sr,Ca)AlSiN₃と同一の結晶相を母体結晶相とする赤色蛍光体である赤色蛍光体であることが好ましい。

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：赤色蛍光体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、赤色蛍光体の製造方法に関する。具体的には、本発明は、母体結晶が $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と実質的に同一の結晶構造を有する、LEDなどの発光素子の光を吸収して赤色を発光する、一般にSCASN蛍光体と呼ばれる蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 白色LEDは、発光光源である半導体発光素子と、発光光源の比較的エネルギーが高く、波長の短い光の一部を励起光として吸収して、波長の長い別の色に変換する蛍光体との組み合わせにより疑似白色光を発光するデバイスであり、その代表的な組み合わせの例として、青色LEDとYAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）黄色蛍光体が知られている。しかし、この組み合わせによる白色LEDは、その色度座標値としては白色領域に入るものの、赤色発光成分が不足しているために、照明用途では演色性が低く、液晶バックライトのような画像表示装置では色再現性が悪いという課題がある。

そのため、特許文献1には、不足している赤色発光成分を補うために、YAG蛍光体とともに、赤色を発光する窒化物又は酸窒化物蛍光体を併用することが提案されている。

[0003] 赤色を発光する窒化物蛍光体としては、 CaAlSiN_3 と同一の結晶相を有する母体結晶に、光学活性な元素を付活した無機化合物が知られ、なかでも Eu^{2+} で付活（賦活ともいう）した CaAlSiN_3 蛍光体は、特に高輝度で発光するとされている（例えば、特許文献2）。

また、特許文献2には、結晶相を維持したままCaの一部をSrで置換することにより、発光ピーク波長が短波長側にシフトした蛍光体を得られることが記載されている。前記の蛍光体は、例えば Eu^{2+} で付活した (Sr, C)

a) AlSiN_3 蛍光体と呼ばれ、 CaAlSiN_3 蛍光体よりも発光波長が短く、視感度が高い領域のスペクトル成分が増える傾向にあることから、高輝度白色LED用の赤色蛍光体として有効である。

[0004] しかし、 CaAlSiN_3 蛍光体や $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 蛍光体などの CaAlSiN_3 系窒化物蛍光体は、赤色でも特に波長の長い赤色領域までスペクトル成分を多く含むため、高い演色性を実現できる反面、視感度の低いスペクトル成分の割合も多くなり、白色LEDとしての輝度は全般的に低くなってしまう傾向にあるという問題点を有していた。

そのため、当業界では高い発光輝度の発光装置を提供するために、赤色蛍光体の高輝度化が期待されていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-071726号公報

特許文献2：国際公報第2005/052087号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明は、輝度の優れた赤色蛍光体を製造する方法を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく、赤色蛍光体、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 蛍光体を製造する際に使用する原料の一部に用いる窒化ストロンチウムについて鋭意検討した結果、水素含有率が特定の値以下にある窒化ストロンチウムを原料に用いると、高輝度を有する赤色蛍光体を製造することが可能となることを見出し、本発明の完成に至った。

[0008] すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 本発明は、水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを原料として用い、当該窒化ストロンチウムを含む原料混合物を焼成する焼

成工程を有する、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法である。

(2) 本発明は、水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを原料として用い、複数の原料を混合する混合工程と、混合工程後の原料混合物を焼成する焼成工程を有する、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法である。

(3) 水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムが、金属ストロンチウムと水素とを反応させて得た水素化ストロンチウムと、窒素とを反応させたものである、前記(1)または(2)記載の赤色蛍光体の製造方法である。

(4) 窒化ストロンチウムの水素含有率が15ppm以上である、前記(1)～前記(3)のいずれかひとつに記載の赤色蛍光体の製造方法である。

(5) ストロンチウムを含む赤色蛍光体が、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とする赤色蛍光体である、前記(1)～前記(4)のいずれかひとつに記載の赤色蛍光体の製造方法である。

(6) 前記原料混合物は少なくとも窒化ストロンチウムと窒化カルシウムを含むものであり、当該原料混合物における $\text{Sr}/(\text{Ca} + \text{Sr}) = 0.35 \sim 0.95$ (モル数比)である、前記(1)～前記(5)のいずれかひとつに記載の赤色蛍光体の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、輝度の優れた赤色蛍光体を製造する方法を提供することができる。

本発明によれば、輝度の高い赤色蛍光体、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とし、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の、製造方法を提供することができる。前記赤色蛍光体と、LED等の発光光源と組み合わせることで高輝度な発光素子を提供することができる。

なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるものではなく、本明細書中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0011] 本発明の実施により製造されるものは赤色蛍光体であり、前記赤色蛍光体の主結晶相は、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とするものである。

本明細書では便宜上、蛍光体の主結晶相の組成が一般式 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ で示されると記載するが、そのような組成の蛍光体が得られるように原料を配合しても、焼成時に蛍光体の組成が変動する可能性がある。本明細書に係る赤色蛍光体の組成は、そのような変動分をも包摂した表現である。

赤色蛍光体の主結晶相が、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相であるか否かは、粉末X線回折測定により確認することができる。

主結晶相が、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相になるように製造した赤色蛍光体の結晶構造が、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と異なっている場合には、発光色が赤色ではなくなったり、蛍光強度が大きく低下したりするので、好ましくない。

主結晶相は、前記 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一で、単相の結晶であることが好ましいが、蛍光体特性に大きな影響がない限り、異相を含んでいても構わない。異相の有無は、例えば粉末X線回折により目的の結晶相によるもの以外のピークの有無により判別することができる。

[0012] 赤色蛍光体である、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ の結晶構造は、 $(\text{Si}, \text{Al})-\text{N}_4$ 正四面体を結合させた構成であり、その間隙に Sr 原子及び Ca 原子が位置する結晶構造を有する。

この $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ において、結晶構造の間隙に位置する Sr^{2+} 又は Ca^{2+} の一部を、発光中心として作用する Eu^{2+} で置換すると、いわゆる SrCaSiN 蛍光体と呼ばれる赤色蛍光体となる。

[0013] 本発明の赤色蛍光体が、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相

を母体結晶相とする蛍光体である場合、 Sr と Ca の比率は特に規定はされないが、高輝度を発現する好ましい範囲という観点から、 $Sr / (Ca + Sr) = 0.35 \sim 0.95$ （モル数比）であることが好ましく、更に好ましくは $Sr / (Ca + Sr) = 0.40 \sim 0.90$ （モル数比）である。

[0014] Eu 含有率は、あまりに少ないと発光への寄与が小さくなる傾向にあり、あまりに多いと Eu^{2+} 相互間のエネルギー伝達による、一般に濃度消光と呼ばれる現象が起きやすくなる傾向にあるため、原料における Eu 含有率は $0.01 \sim 0.4$ 原子%とすることが好ましい。

原料における Eu 含有率のより好ましい範囲は、 $0.01 \sim 0.3$ 原子%であり、更に好ましくは $0.04 \sim 0.2$ 原子%であり、より更に好ましくは $0.06 \sim 0.15$ 原子%である。

[0015] 本実施形態の製造方法により得られる蛍光体には、不可避免的成分として微量の酸素（ O ）が含まれる。そして、蛍光体の組成パラメータである Ca 及び Sr の占有率、 Si / Al 比、並びに N / O 比などは、結晶構造を維持しながら全体として電気的中性が保たれるように調整される。

[0016] 本実施形態に係る赤色蛍光体の製造方法で、原料として用いる窒化ストロンチウムの水素含有率は 500 ppm 以下である。

前記窒化ストロンチウムの水素含有率が 500 ppm を超えると、蛍光体の輝度が低下する傾向にある。このような窒化ストロンチウムの水素含有率が蛍光体の輝度に関与することは、本発明者らが窒化ストロンチウムの水素含有率に着目したことにより、新たに見出した知見である。

なお、より好ましい窒化ストロンチウムの水素含有率の範囲は、 15 ppm 以上 500 ppm 以下であり、更に好ましくは 30 ppm 以上 480 ppm 以下の範囲である。さらに窒化ストロンチウムの水素含有率の範囲は、発光強度向上の点から、より更に好ましくは 30 ppm 以上 380 ppm 以下であり、特に好ましくは 30 ppm 以上 160 ppm である。

[0017] 本実施形態に係る赤色蛍光体の製造方法で、原料として用いる窒化ストロンチウムに含有される水素は、例えば $Sr-H$ の状態であっても、表面酸素

に結合したO-Hの状態であっても良いように、窒化ストロンチウムに含まれている状態は問わない。

なお、本実施形態に係る赤色蛍光体の製造方法では、原料として用いる窒化ストロンチウムへの不可避免な水素の含有が否定できない場合があるが、原料として用いる窒化ストロンチウムの水素含有率の上限値（即ち500ppm）については、金属ストロンチウムと水素とを反応させて得た水素化ストロンチウムと、窒素とを反応させることにより得た窒化ストロンチウムに含まれる水素に関して好ましく適用することができる。ただし、本発明のストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法は、特に窒化ストロンチウムに水素が含有されるまでの由来や窒化ストロンチウムの製法までを限定するものではない。

従って、本実施形態において、前記窒化ストロンチウムに含有される水素は、例えば、金属ストロンチウムと水素とを反応させて得た水素化ストロンチウムと、窒素とを反応させることにより窒化ストロンチウムを製造するプロセスに由来する水素であっても良いし、窒化ストロンチウムの表面変質によって生じるO-H基由来の水素であっても良い。

[0018] 前記水素化ストロンチウムは、例えば、金属ストロンチウムを、水素雰囲気下にて、100℃～200℃（好適には130℃～180℃）で、6時間～24時間（好適には8時間～16時間）加熱し、水素化処理することにより製造することができる。

前記窒素ストロンチウムは、例えば、水素化ストロンチウムを、窒素ガス雰囲気下にて、500℃～1500℃（好適には500℃～1000℃）で、0.5～12時間（好適には1～5時間）加熱し、窒化処理することにより製造することができる。好適には、窒素ガスを管状炉内に流しなら窒化処理を行うことが好ましい。

さらに、窒化処理後の窒素ストロンチウムを回収し、本発明の赤色蛍光体の製造方法で原料として用いる窒化ストロンチウムとすることが好ましい。

回収後、目開き290μmの篩を通過したものだけを分級選別することが

好ましい。これにより、 $290\mu\text{m}$ 以下の窒化ストロンチウムを得ることができる。

[0019] なお本発明のストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法において、蛍光体の原料として用いる窒化ストロンチウムは、本発明のもう一つの実施形態でもあり、その窒化ストロンチウムの同定は、前記窒化ストロンチウムのX線回折パターンと、結晶構造解析におけるX線回折パターンのデータベースであるJCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードとの比較を行なうことでできる。このJCPDSカードには、窒化ストロンチウムとして、 Sr_2N 、 SrN 、 SrN_2 及び Sr_4N_3 が掲載されているが、各種窒化ストロンチウムの中でも、安定性に優れる SrN 、 Sr_2N 又はこれらの混合体を主結晶相とする窒化ストロンチウム (Sr_3N_2) が好ましい。

[0020] 本発明のストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法は、例えば従来の (Sr , Ca) AlSiN_3 蛍光体と同様の製造方法を用いることができる。本発明は、好適には、さらにユーロピウムを含む赤色蛍光体の製造方法であり、より好適には、ストロンチウム及びユーロピウムを含む (Sr , Ca) AlSiN_3 蛍光体の製造方法である。

本発明の製造方法において、前述した水素含有率が 500ppm 以下である窒化ストロンチウムを原料として少なくとも用いることが好ましい。

[0021] さらに、複数の原料を混合する工程であって、当該原料に水素含有率が 500ppm 以下である窒化ストロンチウムを含有する混合工程と、混合工程後の原料混合物を焼成する焼成工程とを、含むことが好適である。前記複数の原料は、少なくともストロンチウム化合物、カルシウム化合物、アルミニウム化合物及びケイ素化合物を含むものが好適であり、さらにユーロピウム化合物を含むものがより好適である。これら原料は単独で又は組み合わせて使用することも可能である。

各原料は粉末であることが好ましく、目開き $75\mu\text{m}$ の篩を通過するものが好ましい。これにより、粒径 $75\mu\text{m}$ 以下の粉末を得ることができる。

使用する各原料の酸素含有率は、1.0 mass %以下が好ましい。

[0022] また、 $(Sr, Ca)AlSiN_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とする赤色蛍光体を製造する場合、上述した本発明の赤色蛍光体の $Sr / (Ca + Sr)$ のモル比となるように原料混合物を調整することが好ましい。具体的には、混合工程における原料混合物の $Sr / (Ca + Sr)$ のモル比が、好ましくは $Sr / (Ca + Sr) = 0.35 \sim 0.95$ （モル数比）、より好ましくは $Sr / (Ca + Sr) = 0.40 \sim 0.90$ （モル数比）であることが、好適である。

[0023] ここでは、本発明の一つの実施形態として、前記 $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 蛍光体を、焼成により構成しうる原料混合粉末を、窒素雰囲気中において所定の温度範囲で焼成して製造する方法を例示する。

[0024] この製造方法では、原料として赤色蛍光体を構成する元素の窒化物を用いることが好ましいが、酸化物を使用することも可能である。

例えば、赤色蛍光体が $(Sr, Ca)AlSiN_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とする場合は、即ち窒化ストロンチウム、窒化カルシウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ユーロピウムが好適に使用されるが、これらの酸化物（例えば、酸化ユーロピウムなど）を使用することも可能である。また、窒化ケイ素は α 型を使用することが好ましい。これらは単独で又は組み合わせて使用することも可能である。

例えば、発光中心として作用することから添加量が非常に少ないユーロピウム源として、入手が容易な酸化ユーロピウムを使用しても構わない。前記原料混合物にユーロピウムを含む場合、前記原料混合物中のユーロピウム含有率は、上述した原料におけるEu含有率の好ましい範囲内であることが好ましい。

[0025] 上述した原料を混合する方法は特に限定されないが、例えば、空気中の水分及び酸素と激しく反応する化合物（例えば、窒化カルシウム、窒化ストロンチウム、窒化ユーロピウム等）を用いる場合は不活性雰囲気で置換されたグローブボックス内で取り扱うことが適切である。これらから1種又は2種

以上のものを選択し使用することも可能である。

[0026] さらに、混合工程において、ケイ素化合物、アルミニウム化合物及びユーロピウム化合物の中間原料混合物を使用することが好適である。この中間原料混合物は、ケイ素化合物、アルミニウム化合物及びユーロピウム化合物を、予め溶媒使用のボールミル混合を行い、乾燥後に目開き $75\ \mu\text{m}$ の篩を通過して得ることができる。前記ケイ素化合物は、 α 型窒化ケイ素粉末であることが好適である。前記アルミニウム化合物は、窒化アルミニウム粉末であることが好適である。前記ユーロピウム化合物は、酸化ユーロピウム粉末であることが好適である。前記溶媒は、エタノール等の炭素数 1～3 のアルコールであることが好ましい。

[0027] 混合工程において、前記中間原料混合物と、原料窒化ストロンチウム及びカルシウム化合物とを粉碎混合して、最終の原料混合物とすることが、好適である。前記カルシウム化合物は、窒化カルシウムであることが好適である。（中間原料混合物）：（原料窒化ストロンチウムと窒化カルシウム）の配合比率は、 $45\sim55\ \text{mass}\% : 55\sim45\ \text{mass}\%$ であることが好ましい。

[0028] 焼成容器は、高温の窒素雰囲気下において化学的に安定で、原料混合粉末及びその反応生成物と反応しにくい材質で構成されることが好ましく、例えば、窒化ホウ素製、カーボン製などの容器が挙げられる。

[0029] 焼成については、例えばグローブボックスから、原料混合粉末を充填した焼成容器を取り出し、速やかに焼成炉内にセットし、窒素雰囲気中で、焼成温度 1600°C 以上 1950°C 以下（好適には 1600°C 以上 1900°C 以下）で焼成することが好ましく、さらに 1700°C 以上 1900°C 以下が好ましい。焼成温度が 1600°C より低いと未反応残存量が多くなり、 1950°C より高いと主結晶相が分解するので、焼成温度 1600°C 以上 1950°C 以下が好ましい。

[0030] 焼成時間に特に限定はないが、原料の未反応物が多く存在したり、赤色蛍光体の主結晶相の成長が不足したり、或いは赤色蛍光体の生産性が著しく低

下したりという不都合が生じない焼成時間の範囲が選択される。本発明の好ましい実施形態では、焼成時間は一般に2時間以上24時間以下（好適には2時間以上12時間以下、さらに好適には2時間以上6時間以下）の範囲内に設定される。

[0031] 焼成雰囲気圧力は、焼成温度に応じて選択される。本発明の製造方法により得られる赤色蛍光体が、例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とする蛍光体である場合、大気圧下で約1800℃までは前記蛍光体は安定して存在することができるが、これ以上の温度では前記蛍光体の分解を抑制するため、加圧雰囲気に設定することが好ましい。雰囲気圧力(MPaG; 以下「MPa」とする)が高いほど、前記蛍光体の分解温度は高くなるが、工業的生産性を考慮すると1MPa未満（好適には0.1MPa以上、より好適には0.5MPa以上0.9MPa以下）とすることが好ましい。

[0032] 本発明の赤色蛍光体の製造方法で得られた、焼成工程後の赤色蛍光体を含む焼成物の状態は、原料配合や焼成条件によって、粉体状、塊状、焼結体状と様々である。蛍光体として使用する場合には、解砕、粉碎及び／又は分級操作を組み合わせて得られた前記焼成物を所定のサイズの粉末にする。例えば、目開き45 μm の篩を通過したものだけを分級選別することが好ましい。

LED用蛍光体として好適に使用する場合には、焼成物の平均粒径が5～30 μm となるように調整することが好ましい。

[0033] 前記赤色蛍光体を含む焼成物に含まれる不純物を除去する目的で、前記焼成物に酸処理を施したり、赤色蛍光体の結晶性を向上する目的で、アニール処理を更に実施したりしても良い。

[0034] 本発明の製造方法により得られた赤色蛍光体は、350nm以上500nm以下の波長を含有する紫外光や可視光を放射する発光光源の光を照射すると、前記赤色蛍光体は、波長610nmから650nm近傍に蛍光ピークのある赤色光を発する。特に紫外LED又は青色LEDといった発光光源と、

前記赤色蛍光体とを組み合わせ、必要に応じてさらに緑～黄色蛍光体及び／又は青色蛍光体とを組み合わせることにより、容易に白色光を発する発光素子を得ることができる。

実施例

[0035] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明のストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法について説明する。なお、以下に説明する実施例は、本技術の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本技術の範囲が狭く解釈されることはない。

本説明は、水素含有濃度が異なる窒化ストロンチウムを原料とし用いた、実施例及び比較例の赤色蛍光体を製造する方法の説明でもあり、得られた赤色蛍光体の特性評価により、水素含率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを用いた赤色蛍光体の製造方法を評価したものであり、それと同時に、水素含有率が500ppm以下である、赤色蛍光体の原料である窒化ストロンチウムを評価したものである。

[0036] (実施例1)

<窒化ストロンチウムの製造>

金属ストロンチウム (Strem Chemicals Inc. 製、38-0074グレード、純度99.9%) を耐圧容器内に入れ、真空排気した後、水素を充填し、150℃で12時間加熱することにより水素化処理した。得られた水素化ストロンチウムを管状炉内にセットし、さらに窒素ガスを管状炉内に流しながら700℃で3時間加熱して、前記水素化ストロンチウムを窒化処理した。得られた窒素ストロンチウムを回収し、目開き290μmの篩を通ったものだけを分級選別して、赤色蛍光体の原料とする実施例1の赤色蛍光体の製造方法に用いる窒化ストロンチウム (以下、原料窒化ストロンチウムという) を得た。

[0037] <結晶相の分析>

前記原料窒化ストロンチウムについて、X線回折装置 (株式会社リガク製Ultima IV) を用いて、CuKα線による粉末X線回折を行った。得

られたX線回折パターンを図1に示す。図1に示すX線回折パターンを、JCPDSカードと照合したところ、窒化ストロンチウム (Sr_3N_2) が生成されていることが確認された。

[0038] <水素含有量の分析>

前記原料窒化ストロンチウムについて、無機元素分析装置 (LECO製TCH-600) を用いて、水素含有率を測定した。その結果、480 ppmの水素が含まれていた。この結果は表1に示した。

[0039] (実施例2～4、比較例1～3)

窒化処理の加熱温度、加熱時間を変更して行った以外は実施例1と同様の方法を持って、実施例2～4及び比較例1～3の原料窒化ストロンチウムを得た。これらの水素含有率の結果は、実施例1と併せて表1に示した。

[0040] [表1]

	赤色蛍光体の原料に用いた 窒化ストロンチウムの水素含有率 (ppm)
実施例1	480
実施例2	30
実施例3	160
実施例4	380
比較例1	550
比較例2	820
比較例3	2000

[0041] (実施例5)

<赤色蛍光体の製造>

赤色蛍光体の原料としての α 型窒化ケイ素粉末 (宇部興産株式会社製SN-E10グレード、酸素含有率1.0 mass%) 52.2 mass%、窒化アルミニウム粉末 (トクヤマ株式会社製Eグレード、酸素含有率0.8 mass%) 45.8 mass%、酸化ユーロピウム (信越化学工業株式会社製RUグレード) 2.0 mass%を、ナイロン製ポットと窒化ケイ素製ボールを使用し溶媒としてエタノールを使用して、ボールミル混合を行った。溶媒を乾燥除去後、目開き75 μm の篩を通ったものだけに分級選別して、

凝集物を取り除いた中間原料混合物を得た。

[0042] 前記中間原料混合物と、先に示した水素含有率480ppmの原料窒化ストロンチウム、及び、窒化カルシウム粉末（Materion社製、純度99%、粒径75 μ m以下、酸素含有率0.6mass%）を、雰囲気を窒素置換したグローブボックス内に搬入し、Sr／（Sr＋Ca）比が0.90になるように、中間原料混合物：原料窒化ストロンチウム：窒化カルシウム＝49.5mass%：48.3mass%：2.2mass%の割合で、さらに乳鉢により混合して最終の原料混合物を得た。

[0043] 前記原料混合物を、グローブボックス内で蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器（電気化学工業株式会社製N－1グレード）に充填し、グローブボックスから取り出し、カーボンヒーターの電気炉内に速やかにセットし、電気炉内を0.1Pa以下まで十分に真空排気した。真空排気したまま加熱を開始し、600℃到達後から窒素ガスを電気炉内に導入し、炉内雰囲気圧力を0.9MPaとした。窒素ガス導入後もそのまま1800℃まで昇温し、1800℃で4時間の焼成を行った。

[0044] 電気炉への通電を止めて常温にまで冷却した後、ボールミルを用いて焼成物を解砕し、さらに目開き45 μ mの振動篩により分級した。

[0045] 分級後の焼成物に対して、X線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）を用い、CuK α 線を用いた粉末X線回折を行った。得られたX線回折パターンは、（Sr，Ca）AlSiN₃と同一の結晶相と同一の回折パターンであり、従って、前記焼成物の主結晶相が（Sr，Ca）AlSiN₃と同一の結晶相を母体結晶相としており、前記焼成物はストロンチウムを含む赤色蛍光体であることが確認された。

[0046] 得られた赤色蛍光体中に含まれるCa、Sr量は、加圧酸分解法により前記焼成物を溶解させた後、ICP発光分光分析装置（株式会社リガク製、CIROS－120）を用いて測定した。その結果、この焼成物中のSr／（Ca＋Sr）は0.90（モル比）であった。

[0047] （蛍光体特性）

得られた実施例 1 の赤色蛍光体の蛍光スペクトルは、ローダミン B と副標準光源により補正を行った分光蛍光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、F-7000）を用いて行った。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 455 nm での蛍光スペクトルを求めた。蛍光スペクトルのピーク波長は 630 nm であった。この結果は、表 2 に示した。なお、表 2 の発光強度は、蛍光スペクトルのピーク強度を指標とし、以下の実施例、比較例においては、実施例 5 と全く同じサンプリング方法及び条件でピーク強度を測定し、実施例 5 を 100% とした場合の相対値とし、100% 以上であれば良好な輝度を有すると判定した。

[0048] （実施例 6～8、比較例 4～6）

原料窒化ストロンチウムを、それぞれ実施例 2～4、比較例 1～3 で製造した窒化ストロンチウムに変更した以外は、実施例 5 と同じ方法にて実施例 6～8、比較例 4～6 の赤色蛍光体を作製した。また実施例 5 と同じ方法にて、実施例 6～8、比較例 4～6 の赤色蛍光体を測定し、実施例 5 の結果と併せて表 2 に示した。

[0049] [表2]

	赤色蛍光体の原料に用いた 窒化ストロンチウムの水素含有率 (ppm)	蛍光体(SCASN)		
		Sr/(Sr+Ca)比	ピーク波長(nm)	発光強度(%)
実施例5	480	0.90	630	100.0
実施例6	30	0.90	630	100.2
実施例7	160	0.90	630	100.2
実施例8	380	0.90	630	100.1
比較例4	550	0.90	630	99.7
比較例5	820	0.90	630	98.0
比較例6	2000	0.90	630	91.0

[0050] （実施例 9）

$Sr / (Sr + Ca)$ 比が 0.75 となるように原料比を変更した以外は実施例 5 と同じ方法にて実施例 9 の赤色蛍光体を作製した。発光強度は実施例 5 を 100% としたときの相対値とした。その結果は、表 3 に示した。

[0051] （実施例 10、比較例 7、8）

窒化ストロンチウムをそれぞれ実施例 3、比較例 1、2 で準備した原料窒化ストロンチウムに変更した以外は、実施例 9 と同じ方法にて実施例 10、比較例 7、8 の赤色蛍光体を作製した。発光強度は実施例 9 を 100%としたときの相対値とした。その結果は、実施例 9 の結果と併せて表 3 に示した。

[0052] [表3]

	赤色蛍光体の原料に用いた 窒化ストロンチウムの水素含有率 (ppm)	蛍光体(SCASN)		
		Sr/(Sr+Ca)比	ピーク波長(nm)	発光強度(%)
実施例9	480	0.75	636	100.0
実施例10	160	0.75	636	100.1
比較例7	550	0.75	636	99.6
比較例8	820	0.75	636	97.6

[0053] (実施例 11)

Sr/(Sr+Ca)比が0.40となるように原料比を変更した以外は実施例 5 と同じ方法にて実施例 11 の赤色蛍光体を作製した。

[0054] (実施例 12、比較例 9、10)

原料窒化ストロンチウムをそれぞれ実施例 3、比較例 1、2 で準備した原料窒化ストロンチウムに変更した以外は、実施例 11 と同じ方法にて実施例 12、比較例 9、10 の蛍光体粉末を作製した。発光強度は実施例 11 を 100%としたときの相対値とした。その結果は、実施例 11 の結果と併せて表 4 に示した。

[0055] [表4]

	赤色蛍光体の原料に用いた 窒化ストロンチウムの水素含有率 (ppm)	蛍光体(SCASN)		
		Sr/(Sr+Ca)比	ピーク波長(nm)	発光強度(%)
実施例11	480	0.40	641	100.0
実施例12	160	0.40	641	100.2
比較例9	550	0.40	641	99.5
比較例10	820	0.40	641	96.2

[0056] 表 2～4 に示されるように、原料の窒化ストロンチウム中の水素含有率が 500 ppm 以上になると発光強度が大きく低下した。このことからストロ

ンチウムを含む赤色蛍光体の、原料窒化ストロンチウム中の水素含有率を500ppm以下とすることにより、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の輝度が向上することが分かった。

[0057] 以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

産業上の利用可能性

[0058] 本発明のストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法により得られる赤色蛍光体、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶とする蛍光体は、青色光により励起され、高輝度の赤色発光を示すことから、青色光を光源とする白色LED用蛍光体として好適に使用できるものであり、照明器具、画像表示装置などの発光装置に好適に使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを原料として用い、当該窒化ストロンチウムを含む原料混合物を焼成する焼成工程を有する、ストロンチウムを含む赤色蛍光体の製造方法。
- [請求項2] 水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムを原料として用い、複数の原料を混合する混合工程と、混合工程後の原料混合物を焼成する焼成工程を有する、請求項1記載の赤色蛍光体の製造方法。
- [請求項3] 水素含有率が500ppm以下である窒化ストロンチウムが、金属ストロンチウムと水素とを反応させて得た水素化ストロンチウムと、窒素とを反応させたものである、請求項1または2記載の赤色蛍光体の製造方法。
- [請求項4] 窒化ストロンチウムの水素含有率が15ppm以上である、請求項1～3のいずれか一項記載の赤色蛍光体の製造方法。
- [請求項5] ストロンチウムを含む赤色蛍光体が、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ と同一の結晶相を母体結晶相とする赤色蛍光体である、請求項1～4いずれか一項記載の赤色蛍光体の製造方法。
- [請求項6] 前記原料混合物は少なくとも窒化ストロンチウムと窒化カルシウムを含むものであり、当該原料混合物における $\text{Sr}/(\text{Ca} + \text{Sr}) = 0.35 \sim 0.95$ （モル数比）である、請求項1～5のいずれか一項記載の赤色蛍光体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C01B21/082(2006.01)i, C09K11/64(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)

C09K11/08, C01B21/082, C09K11/64

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: SEKISHOKU KEIKOTAI, CHIKKA SUTORONCHIUMU (in Japanese) and related terms

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-77027 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 May 2014 (01.05.2014), claims; paragraphs [0004] to [0049]; examples 1 to 9 & US 2015/0307353 A1 claims; paragraphs [0008] to [0066]; examples 1 to 9 & WO 2014/057695 A1 & EP 2907863 A1	1-2, 4-6 1-6
X Y	WO 2015/001860 A1 (Denka Co., Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0004] to [0042]; examples 1 to 5 & TW 201504394 A	1-2, 4-6 1-6

☒ 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
12 July 2017 (12.07.17)

Date of mailing of the international search report
25 July 2017 (25.07.17)

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/JP2017/022701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2015/002139 A1 (Denka Co., Ltd.), 08 January 2015 (08.01.2015), claims; paragraphs [0004] to [0047]; examples 1 to 8 & TW 201510177 A	1-2, 4-6 1-6
Y	JP 2014-181152 A (Taiheiyo Cement Corp.), 29 September 2014 (29.09.2014), claims; paragraphs [0002], [0007], [0022], [0026]; example 3 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C01B21/082(2006.01)i, C09K11/64(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. C09K11/08, C01B21/082, C09K11/64

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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: 赤色蛍光体, 窒化ストロンチウム 及びそれに類する用語

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-77027 A (電気化学工業株式会社) 2014.05.01, 特許請求の範囲, [0004]-[0049], 実施例 1-9 & US 2015/0307353 A1 特許請求の範囲, [0008]-[0066], 実施例 1-9 & WO 2014/057695 A1 & EP 2907863 A1	1-2, 4-6 1-6
X Y	WO 2015/001860 A1 (デンカ株式会社) 2015.01.08, 特許請求の範囲, [0004]-[0042], 実施例 1-5 & TW 201504394 A	1-2, 4-6 1-6

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

12.07.2017

国際調査報告の発送日

25.07.2017

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)

林 建二

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

6119

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	WO 2015/002139 A1 (デンカ株式会社)	1-2, 4-6
Y	2015. 01. 08, 特許請求の範囲, [0004]-[0047], 実施例 1-8 & TW 201510177 A	1-6
Y	JP 2014-181152 A (太平洋セメント株式会社) 2014. 09. 29, 特許請求の範囲, [0002], [0007], [0022], [0026], 実施 例 3 等 (ファミリーなし)	1-6