

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-536282
(P2013-536282A)

(43) 公表日 平成25年9月19日(2013.9.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/79 (2006.01)	C09K 11/79 CPR	4H001
C09K 11/58 (2006.01)	C09K 11/58 ZNM	
C09K 11/87 (2006.01)	C09K 11/87	
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 J	
	C09K 11/08 B	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2013-523453 (P2013-523453)
 (86) (22) 出願日 平成22年8月13日 (2010.8.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年2月12日 (2013.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2010/075972
 (87) 国際公開番号 W02012/019359
 (87) 国際公開日 平成24年2月16日 (2012.2.16)

(71) 出願人 512226860
 ▲海▼洋王照明科技股▲ふん▼有限公司
 中華人民共和国▲庵▼▲東▼省深▲せん▼
 市南山区南▲海▼大道▲海▼王大廈エイ座
 22▲せん▼
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (74) 代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介
 (72) 発明者 周 明 杰
 中華人民共和国▲広▼▲東▼省深▲ちえん
 ▼市南山区南▲海▼大道 ▲海▼王大廈エ
 イ座22▲層▼

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ酸塩発光材料及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、ケイ酸塩発光材料及びその製造方法を提供する。前記発光材料は、一般式 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]}$: $x Ce^{3+}, y M^0$ (式中、 M^2 は Ca、Sr、Ba、Mg から選ばれる少なくとも1種であり、且つ少なくとも Ca を含有し、 M^3 は Sc、又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は Ag、Au、Pt、Pd、又は Cu の金属ナノ粒子から選ばれる1種であり、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ である。) で示される。従来技術における発光材料に比べて、前記発光材料は、より高い発光効率を有し、性能や構成がさらに安定している。また、前記方法は、その製造プロセスが簡単で、コストが低廉であり、工業化生産に好適である。

【選択図】 図2

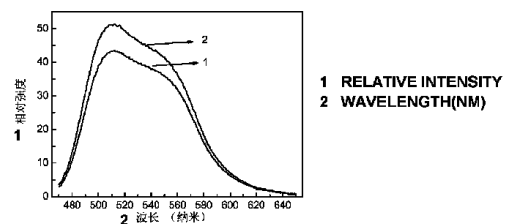


図 2 / FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化学式が、 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a + 3(b + x) / 2 + 2c]}$: $x Ce^{3+}$, $y M^0$ である、ケイ酸塩蛍光粉。

式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 は Sr、Ba、Mg から選ばれる少なくとも 1 種と Ca との組み合わせであり、 M^3 は Sc、又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd 又は Cu のナノ粒子から選ばれる 1 種である。

【請求項 2】

M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、
 化学式 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a + 3(b + x) / 2 + 2c]}$: $x Ce^{3+}$, $y M^0$ (式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 は Sr、Ba、Mg から選ばれる少なくとも 1 種と Ca との組み合わせであり、 M^3 は Sc 又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd、又は Cu のナノ粒子から選ばれる 1 種である。) における対応元素の化学量論比により、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、Si 源化合物、Ce 源化合物と M^0 の金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と、
 Si 源化合物のアルコール溶液に M^0 の金属ナノ粒子コロイドゾルと M^2 源化合物、 M^3 源化合物及び Ce 源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、
 混合液の pH 値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、
 前駆体を仮焼する工程と、
 仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程と、
 を備える、ケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 3】

前記 Si 源化合物は、テトラエチル・オルトシリケートであり、
 前記 M^2 源化合物は、 M^2 の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも 1 種であり、
 前記 M^3 源化合物は、 M^3 の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも 1 種であり、
 前記 Ce 源化合物は、Ce の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 2 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 4】

前記 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る方法は、
 M^0 源化合物を溶解させ、さらに助剤、還元剤を加入し、反応が終了した後、表面処理剤を加入して処理を行って、 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程を含み、
 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける前記助剤の含有量は $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であり、
 前記還元剤の添加量と M^0 金属粒子とのモル比は、 $1.2 : 1 \sim 4.8 : 1$ であり、
 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける前記表面処理剤の含有量は $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることを特徴とする、請求項 2 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 5】

前記 M^0 金属ナノ粒子のコロイドゾルを得る工程において、
 前記 M^0 源化合物は、硝酸銀、塩化金酸、塩化白金酸、塩化パラジウム、硝酸銅から選ばれる少なくとも 1 種であり、
 前記助剤は、ポリビニルピロリドン、クエン酸ナトリウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも 1 種であり、

10

20

30

40

50

前記還元剤は、ヒドラジン水和物、アスコルビン酸、又は硼水素化ナトリウムから選ばれる少なくとも1種であり、

前記表面処理剤は、ポリビニルピロリドン、3-アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項4に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項6】

前記混合液の調製工程において、Si源化合物のアルコール溶液におけるアルコールは、エタノールであることを特徴とする、請求項2に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項7】

前記前駆体を得る工程において、前記混合液のpH値は3～6であり、前記水浴で加熱し反応させる際の温度は60～95であり、前記乾燥温度は80～120であることを特徴とする、請求項2に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

10

【請求項8】

前記前駆体を得る工程において、前記混合液のpH値を硝酸で調整することを特徴とする、請求項7に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項9】

前記前駆体の仮焼温度は700～1000で、仮焼時間は3～5時間であり、

前記前駆体の還元雰囲気の下での焙焼温度は1250～1500で、焙焼時間が2～12時間であることを特徴とする、請求項2に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項10】

20

前記還元雰囲気は、窒素と水素の混合ガス雰囲気、一酸化炭素還元雰囲気、水素還元雰囲気から選ばれる1種であることを特徴とする、請求項9に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料の技術分野に属し、具体的には、ケイ酸塩蛍光粉及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

30

白色光LED(Light Emitting Diodes)は、電気消費量が小さく、使用寿命が長く、環境に優しいなどの長所を持っている。発光効率の向上、及び生産コストの低下につれて、白色光LEDは、白熱電灯、蛍光灯、高輝度放電灯(High-intensity discharge, HID)に続いて、次世代の照明光源として期待できる。固体光源の白色光LEDで伝統の真空光源を代えることは、トランジスタで伝統の真空管を代えることと同じく、破壊的な技術革新であり、必ず照明分野における革命を引き起こすと期待されている。

【0003】

現在、LED白色光を実現するために最も通常に用いられる方法は、青色光LEDチップと、青色光により効果的に励起される黄色光の蛍光粉とを組み合わせる白色光LEDとする方法である。このような方法によれば、割に高い発光効率を得ることができるが、その発光波長に赤色光が不十分であるため、暖かい白色光と高演色性の白色光LEDを得ることができない。白色光LEDを実現するもう1つの方法は、青色光LEDチップと、緑色及び赤色の蛍光粉とを組み合わせ、高演色性かつ低色温度の白色光LEDを得る方法である。しかしながら、このような緑色蛍光粉と窒化物の赤色蛍光粉は、その発光輝度が割に低く、かつ生産コストが高い。白色光LED用の緑色蛍光材料として、また、半値幅が狭いという主な短所があり、広い発光スペクトルを持っている現有の発光材料は、その発光効率が比較的に低い。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0004】

本発明は、これに鑑みてなされたものであり、金属ナノ粒子がドーブされ、発光効率が高く、性能及び構成も安定であるケイ酸塩蛍光粉を提供することを目的とする。

【0005】

また、本発明は、製造プロセスが簡単で、低コストのケイ酸塩蛍光粉の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の技術的課題を解決するためのケイ酸塩蛍光粉は、その化学式が、 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]}$ ： $x Ce^{3+}$ 、 $y M^0$ であることを特徴とする。

10

【0007】

式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。

【0008】

また、本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造方法は、
 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、

20

化学式 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]}$ ： $x Ce^{3+}$ 、 $y M^0$ （
式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。）における対応元素の化学量論比により、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、Si源化合物、Ce源化合物及び M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と、
Si源化合物のアルコール溶液に M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルと M^2 源化合物、 M^3 源化合物及びCe源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、

混合液のpH値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、

30

前駆体を仮焼する工程と、

仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して、前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程と、
を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明のケイ酸塩蛍光粉は、既存の技術に比べて、少なくとも以下の長所を持っている。

【0010】

(1)本発明の蛍光粉は、金属ナノ粒子をドーブすることにより、比較的高い発光効率を持っている。

40

【0011】

(2)本発明の蛍光粉の発光スペクトルは割に広く、この蛍光粉体及び赤色を発光する蛍光粉を青色光LEDチップに被覆することで、高演色性且つ低色温度の白色光を得ることができる。

【0012】

(3)本発明の蛍光粉の構成、性能は非常に安定しており、水浸漬、高温加熱等の処理を経た後でも、その性能に基本的に変化がない。

【0013】

(4)該ケイ酸塩蛍光粉の製造方法において、対応する反応物を比例的に添加し、固相

50

法によって蛍光粉を得ることができるため、製造プロセスが簡単であり、コストが低廉で、幅広い産業への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

以下、図面及び実施形態に基づいて、本発明を更に具体的に説明する。

【図1】本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造プロセスの流れを示す図である。

【図2】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉、及び比較例で製造した蛍光粉の460nm青色光励起の下での発光スペクトル図であり、その中で、グラフ1は、実施例1で製造した蛍光粉の発光スペクトルであり、グラフ2は、比較例で製造した蛍光粉の発光スペクトルである。

10

【図3】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉の、モニタリング波長505nm励起下での発光スペクトル図である。

【図4】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉と $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 赤色蛍光粉との混合物、及びYAG黄色蛍光粉を、それぞれ青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトル図であり、その中で、グラフ3は、実施例1で製造した蛍光粉と $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 赤色蛍光粉との混合物を青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトルであり、グラフ4は、YAG黄色蛍光粉を青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

20

以下、本発明の目的、技術手段及び利点を更に明らかにするために、図面と実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、ここで具体的に記載された実施例は、本発明を解釈するためのものに過ぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】

本実施例は、化学式が $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x Ce^{3+}, y M^0$ であるケイ酸塩蛍光粉を提供し、式中、 $2.8 \leq a \leq 3.2$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.1$ 、 $2.9 \leq c \leq 3.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} \leq y \leq 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。

30

【0017】

本実施例で、金属ナノ粒子をケイ酸塩蛍光粉にドーブさせ、金属ナノ粒子の表面に発生した表面プラズモン(Surface Plasmon: SP)共鳴効果により、蛍光粉の発光強度を高める。金属ナノ粒子の表面に発生した表面プラズモンは、金属と誘電体との界面に沿って伝搬する波であり、その振幅は、界面から離れた距離につれて指数関数的に減衰している。蛍光粉に金属粒子をドーブした場合、表面プラズモン・ポラリトン(SPPs: Surface plasmon polaritons)の性質、色分散関係、励起モード、カップリング効果などは、いずれも大きな変化を生ずる。SPPsによる電磁界は、光波の伝搬をサブ波長サイズ構造に制限させることができるのみならず、光周波数からマイクロ波の周波数帯までの電磁放射を産生・制御することができ、光の伝搬を自発的に制御することを実現でき、蛍光粉の光学モード密度を向上させて、自発放射率を強めることができる。また、表面プラズモンのカップリング効果を用いて、蛍光粉の内部量子効率を大幅に向上させることができるため、ケイ酸塩蛍光粉の発光強度を高めることができる。

40

【0018】

上記ケイ酸塩蛍光粉は、400~500nmの範囲内において強い吸収を有し、青色光LEDチップの励起に非常に適し、白色光LEDに応用することができ、従来技術に比べて、少なくとも下記の長所を有している。

【0019】

(1)本発明の蛍光粉は、金属ナノ粒子をドーブすることにより、比較的高い発光効率

50

を持っている。

【0020】

(2) 従来の Eu^{2+} をドーブしたケイ酸塩緑色蛍光粉に比べて、本実施例のケイ酸塩蛍光粉は比較的広い発光スペクトルを有している。その理由は、このようなケイ酸塩において、 Ce^{3+} の 4f エネルギー準位は $^2F_{7/2}$ 及び $^2F_{5/2}$ に分裂され、 Ce^{3+} の発光ピークは、505 nm 程度のメインピーク及び 540 nm 程度のショルダーピーク含むことになり、発光スペクトルが割に広がるからである。該ケイ酸塩蛍光粉体及び赤色を発光する蛍光粉を青色光 LED チップに被覆することにより、高演色性且つ低色温度を有する白色光を得ることができる。

【0021】

(3) 本発明の蛍光粉の構成、性能は非常に安定しており、水浸漬、高温加熱等の処理を経た後での、その性能は基本的に変わらない。

【0022】

さらに、図 1 に示すように、本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造方法は、

S1: M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、

S2: 化学式 $M_a^2 M_b^3 Si_c O_{a+3(b+x)/2+2c}$: $x Ce^{3+}$, $y M^0$ (式中、 $2.8 \leq a \leq 3.2$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.1$ 、 $2.9 \leq c \leq 3.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} \leq y \leq 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 は Sr、Ba、Mg から選ばれる少なくとも 1 種と Ca との組み合わせであり、 M^3 は Sc、又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd 又は Cu のナノ粒子から選ばれる 1 種である。) における対応元素の化学量論比により、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、Si 源化合物、Ce 源化合物と M^0 の金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と

S3: Si 源化合物のアルコール溶液に M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルと M^2 源化合物、 M^3 源化合物及び Ce 源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、

S4: 混合液の pH 値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、

S5: 前駆体を仮焼する工程と、

S6: 仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程と、

を備える。

【0023】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の S1 工程において、前記 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルの製造方法は、 M^0 源化合物を溶解させ、さらに助剤、還元剤を加入し、反応が終了した後、表面処理剤を加入して処理を行って、 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程を備えることが好ましい。

【0024】

前記 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルの製造において、さらに好ましくは、

1) M^0 源化合物を秤量して溶媒に溶解して、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の液体に調製・希釈し、前記溶媒は、水及び揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、揮発性のアルコールは、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0025】

2) マグネチック攪拌をしながら、1 種、又は 1 種以上の助剤を、前記 1) の液体に溶解させる。

【0026】

3) 対応質量の還元剤物質を秤量して溶媒に溶解して、濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 0.1 \text{ mol/L}$ の範囲の還元剤溶液を調製する。前記溶媒は、水及び揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、揮発性のアルコールは、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0027】

4) マグネチック攪拌の下で、3) で得られた還元剤溶液を、還元剤と M^0 金属イオンとのモル比が $1.2 : 1 \sim 4.8 : 1$ になるように、2) で得られた溶液中に加入し、 $10 \text{ min} \sim 45 \text{ min}$ 反応させて、 M^0 金属ナノ粒子を含有する反応液を得、この反応液における M^0 金属ナノ粒子の濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。

【0028】

5) 前記4) で調製した反応液を量り取り、表面処理剤を加入して $3 \text{ h} \sim 24 \text{ h}$ の攪拌処理を行い、 M^0 金属ナノ粒子のコロイドゾルを得る。

【0029】

M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける上記助剤の含有量は、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることが好ましい。還元剤の添加量と M^0 金属ナノ粒子とのモル比は、 $1.2 : 1 \sim 4.8 : 1$ であることが好ましい。 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける表面処理剤の含有量は、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることが好ましい。

【0030】

上記 M^0 源化合物は、硝酸銀、塩化金酸、塩化白金酸、塩化パラジウム、硝酸銅から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。助剤は、ポリビニルピロリドン(PVP)、クエン酸ナトリウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記還元剤は、ヒドラジン水和物、アスコルビン酸、又は硼水素化ナトリウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記表面処理剤は、ポリビニルピロリドン、3-アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0031】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S2において、前記Si源化合物は、テトラエチル・オルトシリケートであることが好ましいが、これに限定されるものではない。前記 M^2 源化合物は、 M^2 の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記 M^3 源化合物は、 M^3 の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記Ce源化合物は、Ceの硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0032】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S3において、前記Si源化合物アルコール溶液におけるアルコールは、揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。混合液のpH値は、 $3 \sim 6$ であることが好ましい。前記水浴で加熱し反応させる際の温度は、 $60 \sim 95$ であることが好ましく、その加熱方法は、水浴による加熱に限られるものではなく、本技術分野によく用いられる加熱方法を使用してもよい。前記乾燥温度は、 $80 \sim 120$ である。

【0033】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S4において、前記前駆体の仮焼は、好ましくは、先ず前駆体を研磨した後に仮焼処理を行う。これにより、前駆体の前処理効果を向上することができる。前記仮焼温度は、 $700 \sim 1000$ であり、時間は $3 \sim 5$ 時間であることが好ましい。

【0034】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S5において、前記前駆体の還元雰囲気下での焙焼温度は $1250 \sim 1500$ 、焙焼時間は $2 \sim 12$ 時間であることが好ましい。この還元雰囲気は、窒素及び水素の混合ガス還元雰囲気、一酸化炭素(CO)還元雰囲気、水素(H_2)還元雰囲気から選ばれる1種であることが好ましい。その中で、 N_2 と H_2 の混合ガス還元雰囲気における N_2 と H_2 との体積比は、 $95 : 5$ であることが好ましいが、これに限定されるものではない。このような還元雰囲気中で仮焼する目的は、燃焼過程に生

10

20

30

40

50

成した少量の + 4 価の C e イオンと M⁰ イオンを、 + 3 価の C e イオンと M⁰ 単体ナノ粒子に還元させて、 $M^2_a M^3_b S i_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x C e^{3+}, y M^0$ 化合物を生成させ、 $M^2_a M^3_b S i_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x C e^{3+}, y M^0$ の発光性能を効率的に確保するためである。

【0035】

前記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法において、対応する反応物を比例的に添加し、且つ固相法を用いることで蛍光粉を得ることができるため、その製造プロセスが簡単で、コストが低廉であり、幅広い産業への応用が期待できる。

【0036】

以下、具体的な実施例を挙げて、ケイ酸塩蛍光粉の異なる構成及びその製造方法、並びにその性能などについて説明する。

【0037】

実施例 1

化学式が $C a_{2.9} S c_2 S i_3 O_{12} : 0.1 C e^{3+}, 1 \times 10^{-3} A g$ であるケイ酸塩蛍光粉

硝酸銀 3.4 mg と、クエン酸ナトリウム 35.28 mg を秤量し、脱イオン水 18.4 mL に溶解させ、1.5 分間攪拌した後、硼水素化ナトリウム 3.8 mg をエタノール 10 mL に溶解して得られた 0.01 mol/L の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 1.6 mL をゆっくりと滴下した。攪拌を続けながら 2 分間反応させて、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の Ag ナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン (PVP) 0.01 g を秤量して脱イオン水 7 mL に溶解させ、その後、Ag 金属ナノ粒子 2 mL を加入し、12 時間攪拌した。 $6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のテトラエチル・オルトシリケートを量り取って 10 mL のエタノールに溶解させ、その後、攪拌しながら、処理された Ag 金属ナノ粒子、2 mol/L の硝酸カルシウム溶液 2.9 mL、1 mol/L の硝酸スカンジウム溶液 4 mL、0.05 mol/L の硝酸セリウム溶液 4 mL を順次に加し、その後、硝酸で pH 値を 3 ~ 4 に調整した後、該溶液を 85 °C の水浴に入れて 4 時間反応させ、100 °C の焙炉で 12 時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨してマッフル炉に設置して 900 °C で 3 時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で 95% N₂ + 5% H₂ の弱い還元雰囲気の下、1300 °C で 5 時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $C a_{2.9} S c_2 S i_3 O_{12} : 0.1 C e^{3+}, 1 \times 10^{-3} A g$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0038】

該ケイ酸塩蛍光粉、及び比較例で製造した蛍光粉の 460 nm 青色光励起の下での発光スペクトルを、図 2 に示した。図 2 において、グラフ 1 は、本実施例で製造した蛍光粉の発光スペクトルであり、グラフ 2 は、比較例で製造した蛍光粉の発光スペクトルである。発光スペクトルグラフから分かる通り、金属ナノ粒子を加入することにより、蛍光粉の発光強度を大幅に向上することができた。

【0039】

また、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉の、モニタリング波長 505 nm 励起の下での発光スペクトルグラフは、図 3 に示す通りである。図 3 から分かる通り、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉の発光強度は高い。

【0040】

本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉と Sr₂Si₅N₈:Eu 赤色蛍光粉との混合物を、青色光 LED チップに封止した後の発光スペクトルは、図 4 に示すグラフ 3 の通りである。図 4 に示すグラフ 4 は、YAG 黄色蛍光粉を、青色光 LED チップに封止した後の発光スペクトルである。図 4 より分かる通り、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉及び Sr₂Si₅N₈:Eu の赤色蛍光粉で封止された白色光 LED は、色温度が 4860 であり、演色評価数が 90% に達し、発光効率は YAG 黄色蛍光粉で封止された白色光 LED の発光効率の 110% に達した。YAG 黄色蛍光粉で封止された白色光 LED の色温度は 6400 であり、演色評価数は 78% であった。これにより、本発明の緑色蛍光粉と赤色蛍光粉とで封止することで、高光効率・高演色評価数・低色温度の白色光 LED を得ること

10

20

30

40

50

ができた。

【0041】

実施例2

化学式が $\text{Ca}_{2.0}\text{Sr}_{0.8}\text{Sc}_{1.8}\text{Si}_{2.9}\text{O}_{11.315} : 0.01\text{Ce}^{3+}, 1 \times 10^{-4}\text{Au}$ であるケイ酸塩蛍光粉

塩化金酸 1.64 mg を秤量してエタノール 7.5 mL に溶解し、完全に溶解した後、
 攪拌しながら、クエン酸ナトリウム 5.6 mg 及び臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム 2.4 mg のを加入した。硼水素化ナトリウム 0.76 mg を秤量してエタノール 10 mL に溶解させて、濃度 0.002 mol/L の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 10 mL を得た。マグネチック攪拌をしながら、塩化金酸のアルコール溶液に硼水素化ナトリウムアルコール溶液 2.5 mL を加入し、30 分間反応を続けて、Au 含有量 4×10^{-4} mol/L の Au ナノ粒子コロイドゾルを得、その後、ポリビニルピロリドン 0.2 g を秤量して脱イオン水 5 mL に溶解させ、溶解した後、 4×10^{-4} mol/L の Au 金属ナノ粒子 0.5 mL を加入し、24 時間攪拌した。 5.8×10^{-3} mol のテトラエチル・オルトシリケートを量り取ってエタノール 10 mL に溶解し、その後、攪拌しながら、処理された Au 金属ナノ粒子、2 mol/L の塩化カルシウム溶液 2 mL、2 mol/L の硝酸ストロンチウム溶液 0.8 mL、1 mol/L の硝酸スカンジウム溶液 3.6 mL、0.05 mol/L の硝酸セリウム溶液 0.4 mL を順次に加し、その後、硝酸で pH 値を 3 ~ 4 に調整した後、該溶液を 60 の水浴に入れて 5 時間反応させ、120 の焙炉で 8 時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して 700 で 5 時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で 95% $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ の弱い還元雰囲気の下、1500 で 2 時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $\text{Ca}_{2.0}\text{Sr}_{0.8}\text{Sc}_{1.8}\text{Si}_{2.9}\text{O}_{11.315} : 0.01\text{Ce}^{3+}, 1 \times 10^{-4}\text{Au}$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。

10

20

【0042】

実施例3

化学式が $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{1.0}\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.6}\text{Si}_{3.3}\text{O}_{13.025} : 0.05\text{Ce}^{3+}, 2 \times 10^{-3}\text{Pt}$ であるケイ酸塩蛍光粉

塩化白金酸 5.2 mg を秤量してエタノール 17 mL に溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながら、クエン酸ナトリウム 8 mg 及びドデシルスルホン酸ナトリウム 1.2 mg を加入し、その後、硼水素化ナトリウム 0.4 mg をエタノール 10 mL に溶解して得られた 1×10^{-3} mol/L の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 0.4 mL をゆっくりと滴下し、5 分間反応させ、さらに 1×10^{-2} mol/L のヒドラジン水和物溶液 2.6 mL を加入して 40 分間反応させて、Pt 含有量 5×10^{-4} mol/L である Pt ナノ粒子コロイドゾルを得た。3-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.15 g を秤量して脱イオン水 6 mL に溶解させ、 5×10^{-4} mol/L の Pt 金属ナノ粒子 8 mL を加入し、18 時間攪拌した。 6.6×10^{-3} mol のテトラエチル・オルトシリケートを量り取ってエタノール 10 mL に溶解させ、その後、攪拌しながら、処理された Pt 金属ナノ粒子、2 mol/L の硫酸ストロンチウム溶液 1.5 mL、2 mol/L の硝酸バリウム溶液 0.7 mL、2 mol/L の硝酸ストロンチウム溶液 1 mL、1 mol/L の塩化イットリウム溶液 3 mL、0.05 mol/L の硝酸セリウム溶液 2 mL を順次に加し、その後、硝酸で pH 値を 3 ~ 4 に調整した後、該溶液を 75 の水浴に入れて 4 時間反応させ、110 の焙炉で 3 時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して 1000 で 3 時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で 95% $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ の弱い還元雰囲気の下、1250 で 12 時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{1.0}\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.6}\text{Si}_{3.3}\text{O}_{13.025} : 0.05\text{Ce}^{3+}, 2 \times 10^{-3}\text{Pt}$ の蛍光粉を得た。 6.6×10^{-3} mol のテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール 10 mL に溶解させ、その後、攪拌しながら処理された Ag 金属ナノ粒子、2 mol/L の硝酸カルシウム溶液 1.5 mL、2 mol/L の硝酸バリウム溶液 0.7 mL、2 mol/L の硝酸ストロンチウム溶液 1

30

40

50

mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液2 mL、0.05 mol/Lの硝酸セリウム溶液2 mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85の水浴に入れて4時間反応させ、100の焙炉で3時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して1000で3時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉でCOの弱い還元雰囲気の下、1250で12時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $Ca_{1.5}Ba_{0.7}Sr_{1.0}Sc_{1.5}Y_{0.6}Si_{3.3}O_{13.025}$: $0.05Ce^{3+}$, $2 \times 10^{-3}Pt$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0043】

実施例4

化学式が $Ca_{2.74}Mg_{0.06}Sc_2Si_{3.1}O_{12.3}$: $0.2Ce^{3+}$, $1 \times 10^{-2}Pd$ であるケイ酸塩蛍光粉 10

塩化パラジウム0.43gを秤量して脱イオン水15mLに溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながら、クエン酸ナトリウム1.1g及びドデシル硫酸ナトリウム0.4gを加し、その後、硼水素化ナトリウム0.038gをエタノール10mLに溶解して得られた0.1 mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液5mLをゆっくりと滴下し、20分間反応させて、Pd含有量 5×10^{-3} mol/LであるPdナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン0.3gを秤量して脱イオン水5mLに溶解させ、そして 5×10^{-3} mol/LのPd金属ナノ粒子4mLを加し、3時間攪拌した。 6.2×10^{-3} molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10mLに溶解させ、その後、攪拌しながら、処理されたPd金属ナノ粒子、2 mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.74mL、0.2 mol/Lの硝酸マグネシウム溶液0.6mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液4mL、0.2 mol/Lの硫酸セリウム溶液2mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を95の水浴に入れて3時間反応させ、80の焙炉で5時間乾燥して得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して800で5時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95%N₂+5%H₂の弱い還元雰囲気の下、1400で4時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $Ca_{2.74}Mg_{0.06}Sc_2Si_{3.1}O_{12.3}$: $0.2Ce^{3+}$, $1 \times 10^{-2}Pd$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。 20

【0044】

実施例5

化学式が $Ca_{1.0}Sr_{1.0}Mg_{0.9}Sc_{1.9}Si_{2.95}O_{11.77}$: $0.08Ce^{3+}$, $8 \times 10^{-4}Cu$ であるケイ酸塩蛍光粉 30

硝酸銅1.6mgを秤量し、エタノール16mLに溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながらポリビニルピロリドン12mgを加し、その後、硼水素化ナトリウム0.4mgをエタノール10mLに溶解して得られた 1×10^{-3} mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液4mLをゆっくりと滴下し、攪拌を続けてながら2分間反応させて、 4×10^{-4} mol/LのCuナノ粒子コロイドゾルを得た。 5.9×10^{-3} molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10mLに溶解した後、攪拌しながら、処理されたCu金属ナノ粒子、2 mol/Lの硝酸カルシウム溶液1mL、2 mol/Lの硝酸ストロンチウム溶液1mL、0.3 mol/Lの硝酸マグネシウム溶液6mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液3.8mL、0.04 mol/Lの硝酸セリウム溶液2mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85の水浴に入れて3時間反応させ、100の焙炉で8時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して750で5時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉でH₂の弱い還元雰囲気の下、1350で8時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $Ca_{1.0}Sr_{1.0}Mg_{0.9}Sc_{1.9}Si_{2.95}O_{11.77}$: $0.08Ce^{3+}$, $8 \times 10^{-4}Cu$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。 40

【0045】

実施例6

化学式が $Ca_{2.88}Sc_{1.94}Y_{0.06}Si_3O_{12}$: $0.12Ce^{3+}$, $8 \times$ 50

10⁻³ Agであるケイ酸塩蛍光粉

硝酸銀6.8mgと、クエン酸ナトリウム70.56mgを秤量して、脱イオン水18.4mLに溶解させ、1.5分間攪拌した後、硼水素化ナトリウム7.6mgをエタノール10mLに溶解して得られた0.01mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液3.2mLをゆっくりと滴下した。攪拌を続けてながら2分間反応させて、2×10⁻³mol/LのAgナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン0.01gを秤量して脱イオン水7mLに溶解させ、その後、Ag金属ナノ粒子8mLを加入し、6時間攪拌した。6×10⁻³molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10mLに溶解させた後、攪拌しながら、処理されたAg金属ナノ粒子、2mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.88mL、1mol/Lの硝酸スカンジウム溶液3.88mL、0.06mol/Lの硝酸イットリウム溶液2mL、0.2mol/Lの塩化セリウム溶液1.2mLのを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85℃の水浴に入れて4時間反応させ、100℃の焙炉で6時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して800℃で6時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95%N₂+5%H₂の弱い還元雰囲気の下、1450℃で5時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{2.88}Sc_{1.94}Y_{0.06}Si₃O₁₂:0.12Ce³⁺、8×10⁻³Agのケイ酸塩蛍光粉を得た。

10

【0046】

比較例

化学式がCa_{2.9}Sc₂Si₃O₁₂:0.1Ce³⁺であるケイ酸塩蛍光粉

20

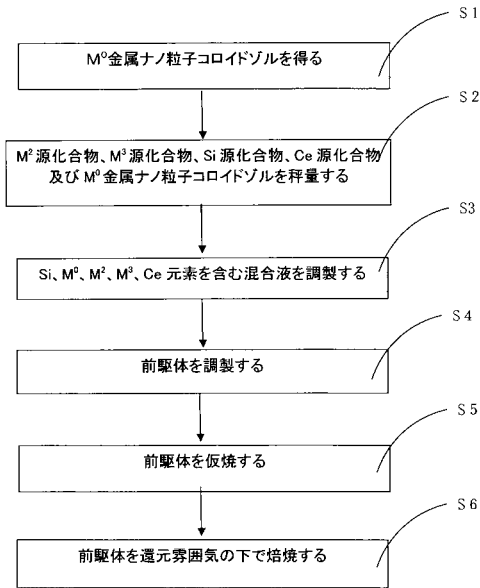
6×10⁻³molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10mLに溶解させ、その後、攪拌しながら、2mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.9mL、1mol/Lの硝酸スカンジウム溶液4mL、0.05mol/Lの硝酸セリウム溶液4mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85℃の水浴に入れて4時間反応させ、100℃の焙炉で12時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して900℃で3時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95%N₂+5%H₂の弱い還元雰囲気の下、1300℃で5時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{2.9}Sc₂Si₃O₁₂:0.1Ce³⁺のケイ酸塩蛍光粉を得た。該ケイ酸塩蛍光粉の460nm青色光励起の下での発光スペクトルは、図2に示すグラフ2の通りである。発光スペクトルグラフから、本比較例のケイ酸塩蛍光粉の発光強度が、実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉の発光強度より弱いことが確認された。

30

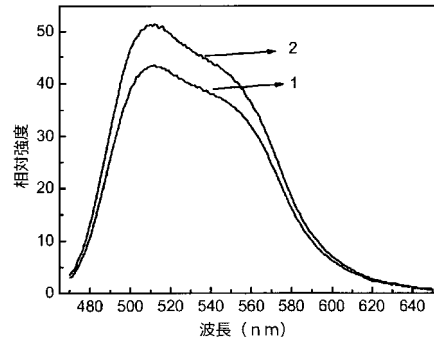
【0047】

以上は、本発明の好ましい実施例に過ぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲内で行なった任意の変更・同等の入替・改良などは、すべて本発明の保護範囲に含まれるべきである。

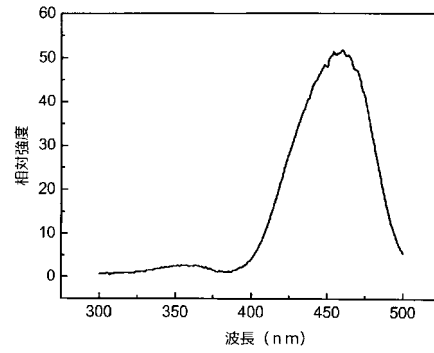
【 図 1 】



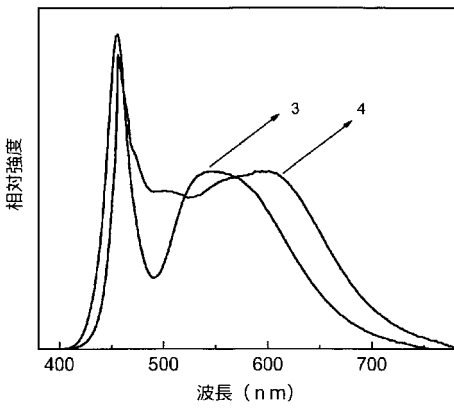
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【手続補正書】

【提出日】平成25年2月12日(2013.2.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式が、 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x Ce^{3+}, y M^0$ である、ケイ酸塩蛍光粉。

式中、 $2.8a$ 、 3.2 、 $1.8b$ 、 2.1 、 $2.9c$ 、 3.3 、 $0.01x$ 、 0.2 、 1×10^{-4} 、 y 、 1×10^{-2} であり、 M^2 は Sr、Ba、Mg から撰ばれる少なくとも1種と Ca との組み合わせであり、 M^3 は Sc、又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd 又は Cu のナノ粒子から撰ばれる1種である。

【請求項2】

化学式が、 $Ca_{2.9} Sc_2 Si_3 O_{12} : 0.1 Ce^{3+}, 1 \times 10^{-3} Ag, Ca_{2.8} Sr_{0.8} Sc_{1.8} Si_{2.9} O_{11.315} : 0.01 Ce^{3+}, 1 \times 10^{-4} Au$ 、 $Ca_{1.5} Ba_{0.7} Sr_{1.0} Sc_{1.5} Y_{0.6} Si_{3.3} O_{13.025} : 0.05 Ce^{3+}$ 、 $2 \times 10^{-3} Pt$ 、 $Ca_{2.74} Mg_{0.06} Sc_2 Si_3 O_{12.3} : 0.2 Ce^{3+}$ 、 $1 \times 10^{-2} Pd$ 、 $Ca_{1.0} Sr_{1.0} Mg_{0.9} Sc_{1.9} Si_{2.95} O_{11.77} : 0.08 Ce^{3+}$ 、 $8 \times 10^{-4} Cu$ 、又は $Ca_{2.88} Sc_{1.94} Y_{0.06} Si_3 O_{12} : 0.12 Ce^{3+}$ 、 $8 \times 10^{-3} Ag$ である、ケイ酸塩蛍光粉。

【請求項3】

M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、

化学式 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x Ce^{3+}, y M^0$ (式中、 $2.8a$ 、 3.2 、 $1.8b$ 、 2.1 、 $2.9c$ 、 3.3 、 $0.01x$ 、 0.2 、 1×10^{-4} 、 y 、 1×10^{-2} であり、 M^2 は Sr、Ba、Mg から選ばれる少なくとも1種と Ca との組み合わせであり、 M^3 は Sc 又は Sc と Y との組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd、又は Cu のナノ粒子から選ばれる1種である。) における対応元素の化学量論比により、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、Si 源化合物、Ce 源化合物と M^0 の金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と、

Si 源化合物のアルコール溶液に M^0 の金属ナノ粒子コロイドゾルと M^2 源化合物、 M^3 源化合物及び Ce 源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、

混合液の pH 値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、

前駆体を仮焼する工程と、

仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程と、

を備える、ケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項4】

前記 Si 源化合物は、テトラエチル・オルトシリケートであり、

前記 M^2 源化合物は、 M^2 の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも1種であり、

前記 M^3 源化合物は、 M^3 の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも1種であり、

前記 Ce 源化合物は、Ce の硝酸塩、硫酸塩、塩化物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、請求項3に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項5】

前記 M⁰ 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る方法は、

M⁰ 源化合物を溶解させ、さらに助剤、還元剤を加入し、反応が終了した後、表面処理剤を加入して処理を行って、M⁰ 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程を含み、

M⁰ 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける前記助剤の含有量は $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ~ $2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であり、

前記還元剤の添加量と M⁰ 金属粒子とのモル比は、 $1.2 : 1 \sim 4.8 : 1$ であり、

M⁰ 金属ナノ粒子コロイドゾルにおける前記表面処理剤の含有量は $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ ~ $2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることを特徴とする、請求項 3 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 6】

前記 M⁰ 金属ナノ粒子のコロイドゾルを得る工程において、

前記 M⁰ 源化合物は、硝酸銀、塩化金酸、塩化白金酸、塩化パラジウム、硝酸銅から選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記助剤は、ポリビニルピロリドン、クエン酸ナトリウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記還元剤は、ヒドラジン水和物、アスコルビン酸、又は硼水素化ナトリウムから選ばれる少なくとも 1 種であり、

前記表面処理剤は、ポリビニルピロリドン、3-アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 5 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 7】

前記混合液の調製工程において、Si 源化合物のアルコール溶液におけるアルコールは、エタノールであることを特徴とする、請求項 3 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 8】

前記前駆体を得る工程において、前記混合液の pH 値は 3 ~ 6 であり、前記水浴で加熱し反応させる際の温度は 60 ~ 95 であり、前記乾燥温度は 80 ~ 120 であることを特徴とする、請求項 3 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 9】

前記前駆体を得る工程において、前記混合液の pH 値を硝酸で調整することを特徴とする、請求項 8 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 10】

前記前駆体の仮焼温度は 700 ~ 1000 で、仮焼時間は 3 ~ 5 時間であり、

前記前駆体の還元雰囲気の下での焙焼温度は 1250 ~ 1500 で、焙焼時間が 2 ~ 12 時間であることを特徴とする、請求項 3 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【請求項 11】

前記還元雰囲気は、窒素と水素の混合ガス雰囲気、一酸化炭素還元雰囲気、水素還元雰囲気から選ばれる 1 種であることを特徴とする、請求項 10 に記載のケイ酸塩蛍光粉の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光材料の技術分野に属し、具体的には、ケイ酸塩蛍光粉及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

白色光LED (Light Emitting Diodes) は、電気消費量が小さく、使用寿命が長く、環境に優しいなどの長所を持っている。発光効率の向上、及び生産コストの低下につれて、白色光LEDは、白熱電灯、蛍光灯、高輝度放電灯 (High-intensity discharge, HID) に続いて、次世代の照明光源として期待できる。固体光源の白色光LEDで伝統の真空光源を代えることは、トランジスタで伝統の真空管を代えることと同じく、破壊的な技術革新であり、必ず照明分野における革命を引き起こすと期待されている。

【0003】

現在、LED白色光を実現するために最も通常に用いられる方法は、青色光LEDチップと、青色光により効果的に励起される黄色光の蛍光粉とを組み合わせる白色光LEDとする方法である。このような方法によれば、割に高い発光効率を得ることができるが、その発光波長に赤色光が不十分であるため、暖かい白色光と高演色性の白色光LEDを得ることができない。白色光LEDを実現するもう1つの方法は、青色光LEDチップと、緑色及び赤色の蛍光粉とを組み合わせ、高演色性かつ低色温度の白色光LEDを得る方法である。しかしながら、このような緑色蛍光粉と窒化物の赤色蛍光粉は、その発光輝度が割に低く、かつ生産コストが高い。白色光LED用の緑色蛍光材料として、また、半値幅が狭いという主な短所があり、広い発光スペクトルを持っている現有の発光材料は、その発光効率が比較的に低い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、これに鑑みてなされたものであり、金属ナノ粒子がドーブされ、発光効率が高く、性能及び構成も安定であるケイ酸塩蛍光粉を提供することを目的とする。

【0005】

また、本発明は、製造プロセスが簡単で、低コストのケイ酸塩蛍光粉の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の技術的課題を解決するためのケイ酸塩蛍光粉は、その化学式が、 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a + 3(b + x) / 2 + 2c]}$: $x Ce^{3+}$, $y M^0$ であることを特徴とする。

【0007】

式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。

【0008】

また、本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造方法は、 M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、化学式 $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a + 3(b + x) / 2 + 2c]}$: $x Ce^{3+}$, $y M^0$ (式中、 $2.8 < a < 3.2$ 、 $1.8 < b < 2.1$ 、 $2.9 < c < 3.3$ 、 $0.01 < x < 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。)における対応元素の化学量論比により、 M^2 源化合物、 M^3 源化合物、Si源化合物、Ce源化合物及び M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と、Si源化合物のアルコール溶液に M^0 金属ナノ粒子コロイドゾルと M^2 源化合物、 M^3 源化合物及びCe源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、

混合液のpH値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、

前駆体を仮焼する工程と、

仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して、前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程と、を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明のケイ酸塩蛍光粉は、既存の技術に比べて、少なくとも以下の長所を持っている。

【0010】

(1)本発明の蛍光粉は、金属ナノ粒子をドーブすることにより、比較的高い発光効率を持っている。

【0011】

(2)本発明の蛍光粉の発光スペクトルは割に広く、この蛍光粉体及び赤色を発光する蛍光粉を青色光LEDチップに被覆することで、高演色性且つ低色温度の白色光を得ることができる。

【0012】

(3)本発明の蛍光粉の構成、性能は非常に安定しており、水浸漬、高温加熱等の処理を経た後でも、その性能に基本的に変化がない。

【0013】

(4)該ケイ酸塩蛍光粉の製造方法において、対応する反応物を比例的に添加し、固相法によって蛍光粉を得ることができるため、製造プロセスが簡単であり、コストが低廉で、幅広い産業への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

以下、図面及び実施形態に基づいて、本発明を更に具体的に説明する。

【図1】本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造プロセスの流れを示す図である。

【図2】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉、及び比較例で製造した蛍光粉の460nm青色光励起の下での発光スペクトル図であり、その中で、グラフ1は、実施例1で製造した蛍光粉の発光スペクトルであり、グラフ2は、比較例で製造した蛍光粉の発光スペクトルである。

【図3】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉の、モニタリング波長505nm励起下での発光スペクトル図である。

【図4】本発明の実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉と $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 赤色蛍光粉との混合物、及びYAG黄色蛍光粉を、それぞれ青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトル図であり、その中で、グラフ3は、実施例1で製造した蛍光粉と $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 赤色蛍光粉との混合物を青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトルであり、グラフ4は、YAG黄色蛍光粉を青色光LEDチップに装着した後の発光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の目的、技術手段及び利点を更に明らかにするために、図面と実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、ここで具体的に記載された実施例は、本発明を解釈するためのものに過ぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】

本実施例は、化学式が $M^2_a M^3_b Si_c O_{[a+3(b+x)/2+2c]} : x Ce^{3+}, y M^0$ であるケイ酸塩蛍光粉を提供し、式中、 $2.8 \leq a \leq 3.2$ 、 $1.8 \leq b \leq 2.1$ 、 $2.9 \leq c \leq 3.3$ 、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ 、 $1 \times 10^{-4} \leq y \leq 1 \times 10^{-2}$ であり、 M^2 はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、 M^3 はSc、又はScとYとの組み合わせであり、 M^0 は金属ナノ粒子を示し、Ag

、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。

【0017】

本実施例で、金属ナノ粒子をケイ酸塩蛍光粉にドーブさせ、金属ナノ粒子の表面に発生した表面プラズモン(Surface Plasmon: SP)共鳴効果により、蛍光粉の発光強度を高める。金属ナノ粒子の表面に発生した表面プラズモンは、金属と誘電体との界面に沿って伝搬する波であり、その振幅は、界面から離れた距離につれて指数関数的に減衰している。蛍光粉に金属粒子をドーブした場合、表面プラズモン・ポラリトン(SPPs: Surface plasmon polaritons)の性質、色分散関係、励起モード、カップリング効果などは、いずれも大きな変化を生ずる。SPPsによる電磁界は、光波の伝搬をサブ波長サイズ構造に制限させることができるのみならず、光周波数からマイクロ波の周波数帯までの電磁放射を産生・制御することができ、光の伝搬を自発的に制御することを実現でき、蛍光粉の光学モード密度を向上させて、自発放射率を強めることができる。また、表面プラズモンのカップリング効果を用いて、蛍光粉の内部量子効率を大幅に向上させることができるため、ケイ酸塩蛍光粉の発光強度を高めることができる。

【0018】

上記ケイ酸塩蛍光粉は、400~500nmの範囲内において強い吸収を有し、青色光LEDチップの励起に非常に適し、白色光LEDに応用することができ、従来技術に比べて、少なくとも下記の長所を有している。

【0019】

(1)本発明の蛍光粉は、金属ナノ粒子をドーブすることにより、比較的高い発光効率を持っている。

【0020】

(2)従来のEu²⁺をドーブしたケイ酸塩緑色蛍光粉に比べて、本実施例のケイ酸塩蛍光粉は比較的広い発光スペクトルを有している。その理由は、このようなケイ酸塩において、Ce³⁺の4fエネルギー準位は²F_{7/2}及び²F_{5/2}に分裂され、Ce³⁺の発光ピークは、505nm程度のメインピーク及び540nm程度のショルダーピーク含むことになり、発光スペクトルが割に広がるからである。該ケイ酸塩蛍光粉体及び赤色を発光する蛍光粉を青色光LEDチップに被覆することにより、高演色性且つ低色温度を有する白色光を得ることができる。

【0021】

(3)本発明の蛍光粉の構成、性能は非常に安定しており、水浸漬、高温加熱等の処理を経た後での、その性能は基本的に変わらない。

【0022】

さらに、図1に示すように、本発明のケイ酸塩蛍光粉の製造方法は、

S1: M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程と、

S2: 化学式M²_aM³_bSi_cO_{a+3(b+x)/2+2c}: xCe³⁺, yM⁰
(式中、2.8 a 3.2、1.8 b 2.1、2.9 c 3.3、0.01 x
0.2、1×10⁻⁴ y 1×10⁻²であり、M²はSr、Ba、Mgから選ばれる少なくとも1種とCaとの組み合わせであり、M³はSc、又はScとYとの組み合わせであり、M⁰は金属ナノ粒子を示し、Ag、Au、Pt、Pd又はCuのナノ粒子から選ばれる1種である。)における対応元素の化学量論比により、M²源化合物、M³源化合物、Si源化合物、Ce源化合物とM⁰の金属ナノ粒子コロイドゾルを秤量する工程と

S3: Si源化合物のアルコール溶液にM⁰金属ナノ粒子コロイドゾルとM²源化合物、M³源化合物及びCe源化合物の溶液を加入して混合液を得る工程と、

S4: 混合液のpH値を、酸性を呈すまで調整し、水浴で加熱し反応させた後、乾燥して前駆体を得る工程と、

S5: 前駆体を仮焼する工程と、

S6: 仮焼された前駆体を、還元雰囲気の下で焙焼して前記ケイ酸塩蛍光粉を得る工程

と、

を備える。

【0023】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法のS1工程において、前記M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルの製造方法は、M⁰源化合物を溶解させ、さらに助剤、還元剤を加入し、反応が終了した後、表面処理剤を加入して処理を行って、M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルを得る工程を備えることが好ましい。

【0024】

前記M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルの製造において、さらに好ましくは、

1) M⁰源化合物を秤量して溶媒に溶解して、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の液体に調製・希釈し、前記溶媒は、水及び揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、揮発性のアルコールは、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0025】

2) マグネチック攪拌をしながら、1種、又は1種以上の助剤を、前記1)の液体に溶解させる。

【0026】

3) 対応質量の還元剤物質を秤量して溶媒に溶解して、濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \sim 0.1 \text{ mol/L}$ の範囲の還元剤溶液を調製する。前記溶媒は、水及び揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、揮発性のアルコールは、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0027】

4) マグネチック攪拌の下で、3)で得られた還元剤溶液を、還元剤とM⁰金属イオンとのモル比が1.2:1~4.8:1になるように、2)で得られた溶液中加入し、10min~45min反応させて、M⁰金属ナノ粒子を含有する反応液を得、この反応液におけるM⁰金属ナノ粒子の濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ である。

【0028】

5) 前記4)で調製した反応液を量取り、表面処理剤を加入して3h~24hの攪拌処理を行い、M⁰金属ナノ粒子のコロイドゾルを得る。

【0029】

M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルにおける上記助剤の含有量は、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることが好ましい。還元剤の添加量とM⁰金属ナノ粒子とのモル比は、1.2:1~4.8:1であることが好ましい。M⁰金属ナノ粒子コロイドゾルにおける表面処理剤の含有量は、 $1.5 \times 10^{-4} \text{ g/mL} \sim 2.1 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ であることが好ましい。

【0030】

上記M⁰源化合物は、硝酸銀、塩化金酸、塩化白金酸、塩化パラジウム、硝酸銅から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。助剤は、ポリビニルピロリドン(PVP)、クエン酸ナトリウム、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記還元剤は、ヒドラジン水和物、アスコルビン酸、又は硼水素化ナトリウムから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記表面処理剤は、ポリビニルピロリドン、3-アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0031】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S2において、前記S_i源化合物は、テトラエチル・オルトシリケートであることが好ましいが、これに限定されるものではない。前記M²源化合物は、M²の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。前記M³源化合物は、M³の硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれ

る少なくとも1種であることが好ましい。前記Ce源化合物は、Ceの硝酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0032】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S3において、前記Si源化合物アルコール溶液におけるアルコールは、揮発性のアルコールであることが好ましく、その中で、エタノールであることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0033】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S4において、混合液のpH値は、3～6であることが好ましい。前記水浴で加熱し反応させる際の温度は、60～95であることが好ましく、その加熱方法は、水浴による加熱に限られるものではなく、本技術分野によく用いられる加熱方法を使用してもよい。前記乾燥温度は、80～120である。

【0034】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S5において、前記前駆体の仮焼は、好ましくは、先ず前駆体を研磨した後に仮焼処理を行う。これにより、前駆体の前処理効果を向上させることができる。前記仮焼温度は、700～1000であり、時間は3～5時間であることが好ましい。

【0035】

上記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法の工程S6において、前記前駆体の還元雰囲気下での焙焼温度は1250～1500、焙焼時間は2～12時間であることが好ましい。この還元雰囲気は、窒素及び水素の混合ガス還元雰囲気、一酸化炭素(CO)還元雰囲気、水素(H₂)還元雰囲気から選ばれる1種であることが好ましい。その中で、N₂とH₂の混合ガス還元雰囲気におけるN₂とH₂との体積比は、95：5であることが好ましいが、これに限定されるものではない。このような還元雰囲気中で仮焼する目的は、燃焼過程に生成した少量の+4価のCeイオンとM⁰イオンを、+3価のCeイオンとM⁰単体ナノ粒子に還元させて、M²_aM³_bSi_cO_[a+3(b+x)/2+2c]：xCe³⁺、yM⁰化合物を生成させ、M²_aM³_bSi_cO_[a+3(b+x)/2+2c]：xCe³⁺、yM⁰の発光性能を効率的に確保するためである。

【0036】

前記ケイ酸塩蛍光粉の製造方法において、対応する反応物を比例的に添加し、且つ固相法を用いることで蛍光粉を得ることができるため、その製造プロセスが簡単で、コストが低廉であり、幅広い産業への応用が期待できる。

【0037】

以下、具体的な実施例を挙げて、ケイ酸塩蛍光粉の異なる構成及びその製造方法、並びにその性能などについて説明する。

【0038】

実施例1

化学式がCa_{2.9}Sc₂Si₃O₁₂：0.1Ce³⁺、1×10⁻³Agであるケイ酸塩蛍光粉

硝酸銀3.4mgと、クエン酸ナトリウム35.28mgを秤量し、脱イオン水18.4mLに溶解させ、1.5分間攪拌した後、硼水素化ナトリウム3.8mgをエタノール10mLに溶解して得られた0.01mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液1.6mLをゆっくりと滴下した。攪拌を続けながら2分間反応させて、1×10⁻³mol/LのAgナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン(PVP)0.01gを秤量して脱イオン水7mLに溶解させ、その後、Ag金属ナノ粒子2mLを加入し、12時間攪拌した。6×10⁻³molのテトラエチル・オルトシリケートを量り取って10mLのエタノールに溶解させ、その後、攪拌しながら、処理されたAg金属ナノ粒子、2mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.9mL、1mol/Lの硝酸スカンジウム溶液4mL、0.05mol/Lの硝酸セリウム溶液4mLを順次加入し、その後、硝酸でpH値を3～4に調整した後、該溶液を85の水浴に入れて4時間反応させ、100の焙炉で12時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨してマッフル炉に設置して

900 で3時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% N₂ + 5% H₂の弱い還元雰囲気の下、1300 で5時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{2.9}Sc₂Si₃O₁₂:0.1Ce³⁺, 1×10⁻³ Agのケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0039】

該ケイ酸塩蛍光粉、及び比較例で製造した蛍光粉の460nm青色光励起の下での発光スペクトルを、図2に示した。図2において、グラフ1は、本実施例で製造した蛍光粉の発光スペクトルであり、グラフ2は、比較例で製造した蛍光粉の発光スペクトルである。発光スペクトルグラフから分かる通り、金属ナノ粒子を加入することにより、蛍光粉の発光強度を大幅に向上することができた。

【0040】

また、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉の、モニタリング波長505nm励起の下での発光スペクトルグラフは、図3に示す通りである。図3から分かる通り、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉の発光強度は高い。

【0041】

本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉とSr₂Si₅N₈:Eu赤色蛍光粉との混合物を、青色光LEDチップに封止した後の発光スペクトルは、図4に示すグラフ3の通りである。図4に示すグラフ4は、YAG黄色蛍光粉を、青色光LEDチップに封止した後の発光スペクトルである。図4より分かる通り、本実施例で製造したケイ酸塩蛍光粉及びSr₂Si₅N₈:Euの赤色蛍光粉で封止された白色光LEDは、色温度が4860であり、演色評価数が90%に達し、発光効率はYAG黄色蛍光粉で封止された白色光LEDの発光効率の110%に達した。YAG黄色蛍光粉で封止された白色光LEDの色温度は6400であり、演色評価数は78%であった。これにより、本発明の緑色蛍光粉と赤色蛍光粉とで封止することで、高光効率・高演色評価数・低色温度の白色光LEDを得ることができた。

【0042】

実施例2

化学式がCa₂Sr_{0.8}Sc_{1.8}Si_{2.9}O_{11.315}:0.01Ce³⁺, 1×10⁻⁴ Auであるケイ酸塩蛍光粉

塩化金酸1.64mgを秤量してエタノール7.5mLに溶解し、完全に溶解した後、攪拌しながら、クエン酸ナトリウム5.6mg及び臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム2.4mgのを加入した。硼水素化ナトリウム0.76mgを秤量してエタノール10mLに溶解させて、濃度0.002mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液10mLを得た。マグネチック攪拌をしながら、塩化金酸のアルコール溶液に硼水素化ナトリウムアルコール溶液2.5mLを加入し、30分間反応を続けて、Au含有量4×10⁻⁴mol/LのAuナノ粒子コロイドゾルを得、その後、ポリビニルピロリドン0.2gを秤量して脱イオン水5mLに溶解させ、溶解した後、4×10⁻⁴mol/LのAu金属ナノ粒子0.5mLを加入し、24時間攪拌した。5.8×10⁻³molのテトラエチル・オルトシリケートを量り取ってエタノール10mLに溶解し、その後、攪拌しながら、処理されたAu金属ナノ粒子、2mol/Lの塩化カルシウム溶液2mL、2mol/Lの硝酸ストロンチウム溶液0.8mL、1mol/Lの硝酸スカンジウム溶液3.6mL、0.05mol/Lの硝酸セリウム溶液0.4mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を60の水浴に入れて5時間反応させ、120の焙炉で8時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して700 で5時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% N₂ + 5% H₂の弱い還元雰囲気の下、1500 で2時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca₂Sr_{0.8}Sc_{1.8}Si_{2.9}O_{11.315}:0.01Ce³⁺, 1×10⁻⁴ Auのケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0043】

実施例3

化学式がCa_{1.5}Ba_{0.7}Sr_{1.0}Sc_{1.5}Y_{0.6}Si_{3.3}O_{13.02}

$5 : 0.05 \text{ Ce}^{3+}$, $2 \times 10^{-3} \text{ Pt}$ であるケイ酸塩蛍光粉

塩化白金酸 5.2 mg を秤量してエタノール 17 mL に溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながら、クエン酸ナトリウム 8 mg 及びドデシルスルホン酸ナトリウム 1.2 mg を加入し、その後、硼水素化ナトリウム 0.4 mg をエタノール 10 mL に溶解して得られた $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 0.4 mL をゆっくりと滴下し、5分間反応させ、さらに $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のヒドラジン水和物溶液 2.6 mL を加入して40分間反応させて、Pt含有量 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であるPtナノ粒子コロイドゾルを得た。3-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.15 g を秤量して脱イオン水 6 mL に溶解させ、 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のPt金属ナノ粒子 8 mL を加入し、18時間攪拌した。 $6.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のテトラエチル・オルトシリケートを量取ってエタノール 10 mL に溶解させ、その後、攪拌しながら、処理されたPt金属ナノ粒子、 2 mol/L の硫酸ストロンチウム溶液 1.5 mL 、 2 mol/L の硝酸バリウム溶液 0.7 mL 、 2 mol/L の硝酸ストロンチウム溶液 1 mL 、 1 mol/L の塩化イットリウム溶液 3 mL 、 0.05 mol/L の硝酸セリウム溶液 2 mL を順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を75℃の水浴に入れて4時間反応させ、110℃の焙炉で3時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して1000℃で3時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ の弱い還元雰囲気の下、1250℃で12時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $\text{Ca}_{1.5} \text{Ba}_{0.7} \text{Sr}_{1.0} \text{Sc}_{1.5} \text{Y}_{0.6} \text{Si}_{3.3} \text{O}_{13.02}$
 $5 : 0.05 \text{ Ce}^{3+}$, $2 \times 10^{-3} \text{ Pt}$ の蛍光粉を得た。

【0044】

実施例4

化学式が $\text{Ca}_{2.74} \text{Mg}_{0.06} \text{Sc}_2 \text{Si}_{3.1} \text{O}_{12.3} : 0.2 \text{ Ce}^{3+}$, $1 \times 10^{-2} \text{ Pd}$ であるケイ酸塩蛍光粉

塩化パラジウム 0.43 g を秤量して脱イオン水 15 mL に溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながら、クエン酸ナトリウム 1.1 g 及びドデシル硫酸ナトリウム 0.4 g を加入し、その後、硼水素化ナトリウム 0.038 g をエタノール 10 mL に溶解して得られた 0.1 mol/L の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 5 mL をゆっくりと滴下し、20分間反応させて、Pd含有量 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ であるPdナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン 0.3 g を秤量して脱イオン水 5 mL に溶解させ、そして $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ のPd金属ナノ粒子 4 mL を加入し、3時間攪拌した。 $6.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール 10 mL に溶解させ、その後、攪拌しながら、処理されたPd金属ナノ粒子、 2 mol/L の硝酸カルシウム溶液 2.74 mL 、 0.2 mol/L の硝酸マグネシウム溶液 0.6 mL 、 1 mol/L の硝酸スカンジウム溶液 4 mL 、 0.2 mol/L の硫酸セリウム溶液 2 mL を順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を95℃の水浴に入れて3時間反応させ、80℃の焙炉で5時間乾燥して得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して800℃で5時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% $\text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$ の弱い還元雰囲気の下、1400℃で4時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、 $\text{Ca}_{2.74} \text{Mg}_{0.06} \text{Sc}_2 \text{Si}_{3.1} \text{O}_{12.3} : 0.2 \text{ Ce}^{3+}$, $1 \times 10^{-2} \text{ Pd}$ のケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0045】

実施例5

化学式が $\text{Ca}_{1.0} \text{Sr}_{1.0} \text{Mg}_{0.9} \text{Sc}_{1.9} \text{Si}_{2.95} \text{O}_{11.77} : 0.08 \text{ Ce}^{3+}$, $8 \times 10^{-4} \text{ Cu}$ であるケイ酸塩蛍光粉

硝酸銅 1.6 mg を秤量し、エタノール 16 mL に溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しながらポリビニルピロリドン 12 mg を加入し、その後、硼水素化ナトリウム 0.4 mg をエタノール 10 mL に溶解して得られた $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の硼水素化ナトリウムのアルコール溶液 4 mL をゆっくりと滴下し、攪拌を続けてながら2分間反応させて、 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のCuナノ粒子コロイドゾルを得た。 $5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の

テトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10 mLに溶解した後、攪拌しながら、処理されたCu金属ナノ粒子、2 mol/Lの硝酸カルシウム溶液1 mL、2 mol/Lの硝酸ストロンチウム溶液1 mL、0.3 mol/Lの硝酸マグネシウム溶液6 mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液3.8 mL、0.04 mol/Lの硝酸セリウム溶液2 mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85 °Cの水浴に入れて3時間反応させ、100 °Cの焙炉で8時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して750 °Cで5時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉でH₂の弱い還元雰囲気の下、1350 °Cで8時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{1.0} Sr_{1.0} Mg_{0.9} Sc_{1.9} Si_{2.95} O_{11.77} : 0.08 Ce³⁺, 8 × 10⁻⁴ Cuのケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0046】

実施例6

化学式がCa_{2.88} Sc_{1.94} Y_{0.06} Si₃ O₁₂ : 0.12 Ce³⁺, 8 × 10⁻³ Agであるケイ酸塩蛍光粉

硝酸銀6.8 mgと、クエン酸ナトリウム70.56 mgを秤量して、脱イオン水18.4 mLに溶解させ、1.5分間攪拌した後、硼水素化ナトリウム7.6 mgをエタノール10 mLに溶解して得られた0.01 mol/Lの硼水素化ナトリウムのアルコール溶液3.2 mLをゆっくりと滴下した。攪拌を続けてながら2分間反応させて、2 × 10⁻³ mol/LのAgナノ粒子コロイドゾルを得た。ポリビニルピロリドン0.01 gを秤量して脱イオン水7 mLに溶解させ、その後、Ag金属ナノ粒子8 mLを加し、6時間攪拌した。6 × 10⁻³ molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10 mLに溶解させた後、攪拌しながら、処理されたAg金属ナノ粒子、2 mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.88 mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液3.88 mL、0.06 mol/Lの硝酸イットリウム溶液2 mL、0.2 mol/Lの塩化セリウム溶液1.2 mLのを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85 °Cの水浴に入れて4時間反応させ、100 °Cの焙炉で6時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して800 °Cで6時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% N₂ + 5% H₂の弱い還元雰囲気の下、1450 °Cで5時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{2.88} Sc_{1.94} Y_{0.06} Si₃ O₁₂ : 0.12 Ce³⁺, 8 × 10⁻³ Agのケイ酸塩蛍光粉を得た。

【0047】

比較例

化学式がCa_{2.9} Sc₂ Si₃ O₁₂ : 0.1 Ce³⁺であるケイ酸塩蛍光粉

6 × 10⁻³ molのテトラエチル・オルトシリケートを秤量してエタノール10 mLに溶解させ、その後、攪拌しながら、2 mol/Lの硝酸カルシウム溶液2.9 mL、1 mol/Lの硝酸スカンジウム溶液4 mL、0.05 mol/Lの硝酸セリウム溶液4 mLを順次に加し、その後、硝酸でpH値を3~4に調整した後、該溶液を85 °Cの水浴に入れて4時間反応させ、100 °Cの焙炉で12時間乾燥して前駆体を得、得られた前駆体を研磨した後、マッフル炉に設置して900 °Cで3時間熱処理を行い、さらに、チューブ炉で95% N₂ + 5% H₂の弱い還元雰囲気の下、1300 °Cで5時間焼結して還元させ、室温まで冷却して、Ca_{2.9} Sc₂ Si₃ O₁₂ : 0.1 Ce³⁺のケイ酸塩蛍光粉を得た。該ケイ酸塩蛍光粉の460 nm青色光励起の下での発光スペクトルは、図2に示すグラフ2の通りである。発光スペクトルグラフから、本比較例のケイ酸塩蛍光粉の発光強度が、実施例1で製造したケイ酸塩蛍光粉の発光強度より弱いことが確認された。

【0048】

以上は、本発明の好ましい実施例に過ぎず、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲内で行なった任意の変更・同等の入替・改良などは、すべて本発明の保護範囲に含まれるべきである。

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2010/075972
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09K 11/79 (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)		
IPC: C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
See extra sheet		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101677117A (ADVANCED OPTOELECTRONIC CO. LT.) 24 March 2010(24.03.2010), see claim 4	1-10
A	MIN Y. L. et al., Au@Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Rare Earth Oxide Hollow Sub-Microspheres with Encapsulated Gold Nanoparticles and Their Optical Properties, Solid State Sciences, 2009, Vol. 11, No. 1, pages 96-101, especially experimental section and fig. 6, CODEN: SSSCFJ. ISSN: 1293-2558	1-10
A	KADIR A. et al., Fluorescent Core-Shell Ag@SiO ₂ Nanocomposites for Metal-Enhanced Fluorescence and Single Nanoparticle Sensing Platforms, J. Am. Chem. Soc., 2007, Vol. 129, No.6, pages 1524-1525, especially Figure 2, CODEN: JACSAT. ISSN: 0002-7863	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 05. May 2011 (05.05.2011)		Date of mailing of the international search report 19 May 2011 (19.05.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer DI, Yanxin Telephone No. (86-10)62086319

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/075972

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101677117A	24.03.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/075972

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

WPI, EPODOC, CNKI, CPRS, CA, STN: nano, Sr, Ba, Ca, Mg, Ce, Si, O, silicon, oxygen, cerium, core, shell, coat, strontium, barium, calcium, magnesium

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2010/075972
A. 主题的分类		
C09K 11/79 (2006.01) i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: C09K		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
参见附加页		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN101677117A(先进开发光电股份有限公司)24.3 月 2010(24.03.2010), 参见权利要求 4	1-10
A	MIN Y. L.等, Au@Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Rare Earth Oxide Hollow Sub-Microspheres with Encapsulated Gold Nanoparticles and Their Optical Properties, Solid State Sciences, 2009, 第 11 卷, 第 1 期, 第 96-101 页, 特别是试验部分和图 6, CODEN: SSSCFJ. ISSN: 1293-2558	1-10
A	KADIR A. 等, Fluorescent Core-Shell Ag@SiO ₂ Nanocomposites for Metal-Enhanced Fluorescence and Single Nanoparticle Sensing Platforms, J. Am. Chem. Soc, 2007, 第 129 卷, 第 6 期, 第 1524-1525 页, 特别是图 2, CODEN: JACSAT. ISSN: 0002-7863	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 05.5 月 2011 (05.05.2011)		国际检索报告邮寄日期 19.5 月 2011 (19.05.2011)
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451		受权官员 狄延鑫 电话号码: (86-10) 62086319

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/075972

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101677117A	24.03.2010	无	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/075972

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNKI, CPRS, CA, STN: 海洋王照明, 马文波, 廖秋荣, 周明杰, 锶, 钡, 钙, 镁, 铈, 硅, 核, 壳, 包覆, 银, 金, 铂, 钯, 铜, 纳米, nano, Sr, Ba, Ca, Mg, Ce, Si, O, silicon, oxygen, cerium, core, shell, coat, strontium, barium, calcium, magnesium

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 馬 文 波
中華人民共和国 広 東 省 深 圳 市 南山 区 南 海 大道 海 王 大厦 エイ 座 2 2 層

(72)発明者 廖 秋 ろん
中華人民共和国 広 東 省 深 圳 市 南山 区 南 海 大道 海 王 大厦 エイ 座 2 2 層

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA05 CF02 XA08 XA12 XA14 XA20 XA21 XA29 XA38
XA39 XA46 XA47 XA56 XA78 XA79 YA29 YA46 YA47 YA58
YA78 YA79