

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 9 月 28 日 (28.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/101095 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *H01L 33/00* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/305609
- (22) 国際出願日: 2006 年 3 月 20 日 (20.03.2006)
- (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2005-081573 2005 年 3 月 22 日 (22.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人 物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 - 1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 広崎 尚登 (HIROSAKI, Naoto) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 - 1 独立行政法人 物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 相川 俊彦 (AIKAWA, Toshihiko); 〒1710022 東京都豊島区南池袋二丁目 1 2 番 5 号 第 3 中野ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOSPHOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体とその製造方法

(57) Abstract: A green phosphor that exhibits a green luminance higher than those of conventional rare-earth-activated sialon phosphors, having durability higher than those of conventional oxide phosphors, and that emits light by ultraviolet or visible light. There is provided a phosphor comprising a crystal of oxynitride or nitride with β -type Si_3N_4 crystal structure and, solid dissolved therein, Eu, which phosphor emits a fluorescence having a peak at a wavelength falling within the wavelength range of 500 to 600 nm upon excitation source irradiation. The luminous intensity within the wavelength range of 500 to 600 nm is high, so that the phosphor is excellent as a green phosphor.

(57) 要約: 従来の希土類付活サイアロン蛍光体より緑色の輝度が高く、従来の酸化物蛍光体よりも耐久性に優れ、紫外および可視光で発光する緑色蛍光体を提供する。 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に Eu が固溶してなり、励起源を照射することにより波長 500 nm から 600 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する蛍光体を得ることに成功した。500 nm から 600 nm の波長域での発光強度が高く、緑色の蛍光体として優れている。

WO 2006/101095 A1

明 細 書

蛍光体とその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持ち、250nm～500nmの波長の紫外線または可視光あるいは電子線により励起され500nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ緑色蛍光を発する蛍光体とその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 蛍光体は、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下し劣化しがちであり、輝度低下の少ない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。
- [0003] このサイアロン蛍光体の一例は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。まず、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1MPa)の窒素中において1700℃の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造される(例えば、特許文献1参照)。このプロセスで得られるEuイオンを付活した α サイアロンは、450から500nmの青色光で励起されて550から600nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。
- [0004] さらに、JEM相($\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$)を母体結晶として、Ceを付活させた青色蛍光体(特許文献2参照)、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体(特許文献3参照)、 CaAlSiN_3 を母体結晶としてEuを付活させた赤色蛍光体(特

許文献4参照)が知られている。

- [0005] しかしながら、紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、青や黄色だけでなく緑色に発光する蛍光体も求められている。

特許文献1:特開2002-363554号公報

特許文献2:特願2003-208409号

特許文献3:特願2003-346013号

特許文献4:特願2003-394855号

- [0006] 別のサイアロン蛍光体として、 β 型サイアロンに希土類元素を添加した蛍光体(特許文献5参照)が知られており、Tb、Yb、Agを付活したものは525nmから545nmの緑色を発光する蛍光体となることが示されている。しかしながら、合成温度が1500℃と低いために付活元素が十分に結晶内に固溶し難く、粒界相に全て若しくは大部分が残留すると考えられるため高輝度の蛍光体は得られない。

特許文献5:特開昭60-206889号公報

- [0007] 別のサイアロン蛍光体として、 β 型サイアロンに2価のEuを添加した蛍光体(特許文献6参照)があり、緑色の蛍光体となることが示されている。しかし、緑色の発光強度が特に優れれば、サイアロン蛍光体としてより好ましいものとなることはいうまでもない。

特許文献6:特願2004-070894号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明の目的は、このような要望に応えようとするものであり、Eu添加による希土類付活サイアロン蛍光体において、緑色の輝度が特に高く、耐久性に優れる緑色蛍光体を提供しようというものである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、かかる状況の下で、Eu、および、Si、Al、O、Nの元素を含有する窒化物について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲、特定の固溶状態および特定の結晶相を有するものは、500nmから600nmの範囲の波長に発光ピークを持つ蛍光体となることを見出した。すなわち、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物また

は酸窒化物を母体結晶とし、2価のEuイオンを発光中心として添加した固溶体結晶は500nm以上600nm以下の範囲の波長にピークを持つ発光を有する蛍光体となることを見出した。なかでも、1820℃以上の温度で合成した β 型サイアロンは、Euが β 型サイアロンの結晶中に固溶することにより、500nmから550nmの波長にピークを持つ色純度が良い緑色の蛍光を発することを見いだした。

- [0010] β 型 Si_3N_4 結晶構造は P6_3 または $\text{P6}_3/\text{m}$ の対称性を持ち、理想原子位置を持つ構造として定義される(非特許文献1参照)。この結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物としては、 β 型 Si_3N_4 および β 型サイアロン($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ただし $0 \leq z \leq 4.2$)などが知られている。また、 β 型サイアロンは、1700℃以下の合成温度では結晶中には金属元素を固溶せず、焼結助剤などとして添加した金属酸化物は粒界にガラス相を形成して残留することが知られている。金属元素をサイアロン結晶中に取り込む場合は、特許文献1に記載の α 型サイアロンが用いられる。表1に β 型窒化ケイ素の原子座標に基づく結晶構造データを示す。

非特許文献1: CHONG-MIN WANG ほか4名 “Journal of Materials Science” 1996年、31巻、5281～5298ページ

- [0011] [表1]

表 1. β 型 Si_3N_4 結晶の原子座標

	x / a	y / a	z / c
Si : 6 (h)	0.7686	0.1744	0.2500
N1 : 6 (h)	0.0298	0.3294	0.2628
N2 : 2 (c)	0.6667	0.3333	0.2392

空間群 : P6_3

格子定数 $a=0.7595\text{nm}$, $c=0.29023\text{nm}$
R. Grun, Acta Crystallogr. B35 (1979) 800

- [0012] β 型 Si_3N_4 や β 型サイアロンは耐熱材料として研究されており、そこには本結晶に光学活性な元素を固溶させることおよび固溶した結晶を蛍光体として使用することについての記述は、特許文献5にて特定の元素について調べられているだけである。
- [0013] 特許文献5によれば、500nmから600nmの範囲の波長に発光ピークをもつ蛍光体としては、Tb、Yb、Agを添加した場合だけが報告されている。しかしながら、Tbを

添加した蛍光体は励起波長が300nm以下であり白色LED用途には使用することができず、また発光寿命が長いことため残像が残りディスプレイ用途には適し難い。また、YbやAgを添加したものは輝度が低い。また、その後特許文献6により、 β 型 Si_3N_4 構造を持つ結晶を蛍光体として使用する試みがなされているが、いっそうの発光強度向上が望ましいことは言うまでもない。

[0014] すなわち、Euを固溶させた β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロン結晶に関し、紫外線および可視光や電子線またはX線で励起され高い輝度の緑色発光を有する蛍光体として使用し得るが、特定の組成の蛍光体においてそのような効果が著しく大きい。その結果、以下(1)～(5)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で著しく高い輝度の発光現象を示す蛍光体とその蛍光体の製造方法を提供するものである。その構成は、以下(1)～(5)に記載のとおりである。

[0015] (1)組成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e$ (式中、 $a+b+c+d+e=1$ とする)で表され、式中のパラメータ a 、 c 、 d が、

$$0.00035 \leq a \leq 0.002 \cdots \cdots (1)$$

$$0.008 \leq c \leq 0.025 \cdots \cdots (2)$$

$$0.0005 \leq d \leq 0.01 \cdots \cdots (3)$$

の条件を満たす β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ結晶にEuが固溶したサイアロン結晶を含み、励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ緑色発光を発光する、蛍光体。

[0016] (2)該パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e が、

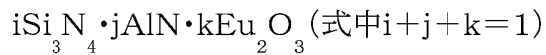
$$0.72 \leq (a+b+c) / (d+e) \leq 0.78$$

の条件を満たす、前記(1)に記載の蛍光体。

[0017] (3)該サイアロン結晶が、 $f\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot g\text{AlN} \cdot h\text{Eu}_2\text{O}_3$ (式中 $f+g+h=1$)のモル組成で表され、パラメータ g と h は、 $0.04 \leq g \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq h \leq 0.006$ の条件を満たす、前記(1)又は(2)に記載の蛍光体。

[0018] (4)窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末と、Euを含む原料との混合物を、窒素雰囲気中において1820℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成する工程を含む、前記(1)から(3)のいずれかに記載の蛍光体を製造する、蛍光体の製造方法。

[0019] (5)Euを含む原料が酸化ユーロピウムであり、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、酸化ユーロピウムの混合割合が、モル表記で



で表され、パラメータjとkは、 $0.04 \leq j \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq k \leq 0.006$ の条件を満たす、前記(4)に記載の蛍光体の製造方法。

[0020] 本発明の蛍光体は、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロン結晶を主成分として含有していることにより、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より500nm～600nmの波長域での発光強度が高く、緑色の蛍光体として優れている。励起源に曝された場合でも、この蛍光体は、輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される有用な蛍光体となる窒化物を提供するものである。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例および比較例のパラメータaとcを示す図。 $0.00035 \leq a \leq 0.002$ および $0.008 \leq c \leq 0.025$ の範囲を太線で示した。

[図2]実施例および比較例のパラメータg(AlN)とh(Eu_2O_3)を示す図。 $0.04 \leq g \leq 0.14$ および $0.002 \leq h \leq 0.006$ の範囲を太線で示した。

[図3]実施例7の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトル

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明の実施例に基づいて詳しく説明する。

[0023] 本発明の蛍光体は、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロンの固溶体(以下、 β 型 Si_3N_4 属結晶と呼ぶ)を主成分として含んでなるものである。 β 型 Si_3N_4 属結晶は、X線回折や中性子線回折により同定することができ、純粋な β 型 Si_3N_4 と同一の回折を示す物質の他に、構成元素が他の元素と置き換わることにより格子定数が変化したものも β 型 Si_3N_4 属結晶とすることができる。さらに、固溶の形態によっては結晶中に点欠陥、面欠陥、積層欠陥が導入されて、粒内の欠陥部に固溶元素が濃縮されることがあるが、その場合もX線回折によるチャートの基本的な形態が変わらないものは、 β 型 Si_3N_4 属結晶とすることができる。また、欠陥形成の周期性により長周期構造を持つポリタイプを形成することがあるが、この場合も基本となる構造が β 型 Si_3N_4 結晶構造であるものは β 型 Si_3N_4 属結晶とすることができる。

- [0024] ここで、純粋な β 型 Si_3N_4 の結晶構造とは $P6_3/m$ または $P6_3/m$ の対称性を持つ六方晶系に属し、理想原子位置を持つ構造として定義される（非特許文献1参照）結晶構造である。実際の結晶では、各原子の位置は、各位置を占める原子の種類によって理想位置から ± 0.05 程度は変化することができる。
- [0025] その基本的な結晶構造の格子定数は、 $a=0.7595\text{nm}$ 、 $c=0.29023\text{nm}$ であるが、その構成成分とする Si が Al などの元素で置き換わったり、N が O でなどの元素で置き換わったり、Eu などの金属元素が固溶することによって格子定数は変化する。しかし、基本的な結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は大きく変わることはない。従って、格子定数と純粋な β 型 Si_3N_4 の面指数が与えられれば、X線回折による回折ピークの位置 (2θ) がほぼ一義的に決まることになる。そして、新たな物質について測定したX線回折結果から計算した格子定数と面指数を用いて計算した回折のピーク位置 (2θ) のデータとが一致したときに当該結晶構造が同じものであると特定することができるのである。
- [0026] 本発明では、蛍光発光の点からは、その構成成分たる β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロン結晶相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが好ましいが、特性が低下しない範囲で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロン結晶相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために好ましい。
- [0027] β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロン結晶を母体結晶とし、金属元素 Eu を母体結晶に固溶させることによって、2価の Eu イオンが発光中心として働き、蛍光特性を発現する。
- [0028] 本発明の蛍光体に励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する。この範囲にピークを持つ発光スペクトルは緑色の光を発する。なかでも波長500nmから550nmの範囲の波長にピークを持つある程度の幅を有する比較的シャープな形状のスペクトルでは発光する色は、CIE色度座標上の (x, y) 値で、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.5 \leq y \leq 0.83$ の値をとり、色純度が良い緑色である。
- [0029] 蛍光体の励起源としては、100nm以上500nm以下の波長の光（真空紫外線、深

紫外線、紫外線、近紫外線、紫から青色の可視光)および電子線、X線などを用いると高い輝度の蛍光を発する。

[0030] 本発明では、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つサイアロンの中で、組成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e$ (式中、 $a+b+c+d+e=1$ とする)で表され、式中のパラメータ a 、 c 、 d が、

$$0.00035 \leq a \leq 0.002 \cdots \cdots (1)$$

$$0.008 \leq c \leq 0.025 \cdots \cdots (2)$$

$$0.0005 \leq d \leq 0.01 \cdots \cdots (3)$$

の条件を満たすものは、励起源を照射することにより特に緑色の発光強度が高い蛍光体となる。パラメータ a は発光を担うEuイオンの量であり、0.00035より小さいと発光イオンが少なすぎて発光強度が低下するおそれがある。0.002より大きいと発光イオン間の相互作用により濃度消光が起こり発光強度が低下するおそれがある。パラメータ c はサイアロンを構成するためのAlの量であり、0.008より小さいと安定なサイアロンを形成し難く、Euイオンが結晶内に取り込まれ難くなると考えられ、発光強度が低下するおそれがある。一方、0.025より大きくなるとAlの固容量が多すぎて発光強度が低下するおそれがある。パラメータ d は酸素量であり、0.0005より小さいとEuが固溶し難くなるため発光強度が低下するおそれがあり、0.01より大きいと窒化物結晶としての電子状態が変化すると考えられ発光強度が低下するおそれがある。

[0031] そのなかでも、陽イオンの量($a+b+c$)と陰イオンの量($d+e$)の比が、 $0.72 \leq (a+b+c)/(d+e) \leq 0.78$ の条件を満たす組成は、安定なサイアロンを形成するため発光強度が高くなると考えられる。この範囲外では、安定なサイアロンを形成し難くなるため、発光強度が低下するおそれがある。更に好ましくは、 $(a+b+c)/(d+e) = 0.75$ 又は $(a+b+c)/(d+e)$ が実質的に0.75である。

[0032] さらに、 $f\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot g\text{AlN} \cdot h\text{Eu}_2\text{O}_3$ (式中 $f+g+h=1$)のモル組成で表され、パラメータ g と h は、 $0.04 \leq g \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq h \leq 0.006$ の条件を満たすものは、いっそう発光強度が高い。

[0033] 本発明では、結晶相として β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の単相から構成されることが好ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶

相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために好ましい。含有量の割合はX線回折測定を行い、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相とそれ以外の結晶相のそれぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

[0034] 本発明の蛍光体の形態は特に限定されるものではないが、粉末として使用する場合は、平均粒径50nm以上20 μm 以下の単結晶であることが、高輝度が得られるため好ましい。さらには、アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が1.5以下の球形のものが分散や塗布工程での取り扱いが容易であり好ましい。

[0035] 本発明の蛍光体の製造方法は特に限定されるものではないが、一例として次の方法を挙げることができる。

[0036] 金属化合物の混合物であって焼成することにより、 $\text{Eu}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e$ 組成を構成する原料混合物を、窒素雰囲気中において焼成する。最適焼成温度は組成により異なるので一概に規定できないが、一般的には1820℃以上2200℃以下の温度範囲で、安定して緑色の蛍光体を得られる。焼成温度が1820℃より低いと、発光中心となる元素Euが β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に固溶することなく酸素含有量が高い粒界相中に残留すると考えられるため、酸化物ガラスをホストとする発光となって、青色などの低波長の発光となり、緑色の蛍光は得られ難い。特許文献5では、焼成温度が1550℃であり、このような温度で焼成したものは、Euが粒界に残留すると考えられる。即ち、特許文献5では同じEuを付活元素とした場合でも発光波長は410～440nmの青色であり、本発明の蛍光体の発光波長である500～550nmの緑色とは本質的に異なる。また、焼成温度が2200℃以上では、装置の耐久性を考えると、特殊な装置が必要となり工業的にあまり好ましいものではない。尚、ここでは通常の固相(一部に液相や気相を含む場合を含んでよい)反応による製造方法を挙げているが、製造方法はこれに限られない。他の製造方法を用いることもでき、Euが固溶するような他の条件で製造することも可能であることはいうまでもない。

- [0037] 金属化合物の混合物は、Euの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、または酸窒化物から選ばれるEuを含む金属化合物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとの混合物がよい。これらは、反応性に富み、高純度な合成物を得ることができることに加えて、工業原料として生産されており入手しやすい利点がある。
- [0038] 原料として、Euを含む原料が酸化ユーロピウムであり、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、酸化ユーロピウムを用いると反応性がよく、取り扱いが容易であるため好ましい。これらの原料の混合割合が、モル表記で $i\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot j\text{AlN} \cdot k\text{Eu}_2\text{O}_3$ (式中 $i+j+k=1$)で表され、パラメータ j と k は、 $0.04 \leq j \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq k \leq 0.006$ の条件を満たす組成は、その焼成した蛍光体について、高輝度が得られるためこの組成範囲がより好ましい。
- [0039] 窒素雰囲気は0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲のガス雰囲気がよい。より好ましくは、0.5MPa以上10MPa以下がよい。窒化ケイ素を原料として用いる場合、1820℃以上の温度に加熱すると窒素ガス雰囲気が0.1MPaより低いと、原料が熱分解するので好ましくない。0.5MPaより高いとほとんど分解しない。10MPaあれば十分であり、100MPa以上となると圧力が高いため、耐久性のある特殊な装置が必要となり、工業生産に向かないと考えられる。
- [0040] 粉体または凝集体形状の金属化合物を、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成する方法によれば、特に高い輝度が得られる。粒径数 μm の微粉末を出発原料とする場合、混合工程を終えた金属化合物の混合物は、粒径数 μm の微粉末が数百 μm から数mmの大きさに凝集した形態をなす(粉体凝集体と呼ぶ)。本発明では、粉体凝集体を嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成する。
- [0041] すなわち、通常のサイアロンの製造ではホットプレス法や金型成形後に焼成を行っており粉体の充填率が高い状態で焼成されているが、本発明では、粉体に機械的な力を加えることなく、また予め金型などを用いて成形することなく、混合物の粉体凝集体の粒度をそろえたものを、そのままの状態で容器などに嵩密度40%以下の充填率で充填する。必要に応じて、該粉体凝集体を、ふるいや風力分級などを用いて、

平均粒径 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下に造粒して粒度制御することができる。また、スプレードライヤなどを用いて直接的に $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の形状に造粒してもよい。また、容器は窒化ホウ素製を用いると蛍光体との反応が少ない利点がある。

[0042] 嵩密度を40%以下の状態に保持したまま焼成するのは、原料粉末の周りに自由な空間がある状態で焼成すると、反応生成物が自由な空間に結晶成長することにより結晶同士の接触が少なくなり、表面欠陥が少ない結晶を合成することが出来るためである。これにより、輝度が高い蛍光体を得られる。嵩密度が40%を超えると焼成中に部分的に緻密化が起こって、緻密な焼結体となってしまう結晶成長の妨げとなり蛍光体の輝度が低下するおそれがある。また微細な粉体を得られ難い。また、粉体凝集体の大きさは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下が、焼成後の粉砕性に優れるため特に好ましい。嵩密度の下限は、特に限定されるものではないが、工業的には、次のように考えることができる。即ち、この嵩密度の範囲は、原料となる粉体粒子の大きさや形状によって異り、一般的な市販の原料粉末を用いる場合は、10%程度を下限とするのが妥当である。

[0043] 次に、充填率40%以下の粉体凝集体を前記条件で焼成する。焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気は窒素であることから、金属抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。焼成の手法は、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼結手法が、嵩密度を高く保ったまま焼成するために好ましい。

[0044] 焼成して得られた粉体凝集体が固く固着している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉砕機により粉砕する。なかでも、ボールミル粉砕は粒径の制御が容易である。このとき使用するボールおよびポットは、窒化ケイ素焼結体またはサイアロン焼結体製が好ましい。特に好ましくは、製品となる蛍光体と同組成のセラミックス焼結体製が好ましい。粉砕は平均粒径 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径 20nm 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ を超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなるおそれがあり、発光素子と組み合わせ発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一になり易い。 20nm 以下となると、粉体を取り扱う操作性が悪くなるおそれがある。粉砕だけで目的の粒

径が得られない場合は、分級を組み合わせることができる。分級の手法としては、篩い分け、風力分級、液体中での沈殿法などを用いることができる。

[0045] 粉砕分級の一方法として酸処理を行っても良い。焼成して得られた粉体凝集体は、多くの場合、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶が微量のガラス相を主体とする粒界相で固く固着した状態となっている。この場合、特定の組成の酸に浸すとガラス相を主体とする粒界相が選択的に溶解して、単結晶が分離する。これにより、それぞれの粒子が単結晶の凝集体ではなく、 β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶1個からなる粒子として得られる。このような粒子は、表面欠陥が少ない単結晶から構成されるため、蛍光体の輝度が特になくなる。

[0046] 以上の工程での微細な蛍光体粉末が得られるが、輝度をさらに向上させるには熱処理が効果的である。この場合は、焼成後の粉末、あるいは粉砕や分級により粒度調整された後の粉末を、1000℃以上で焼成温度以下の温度で熱処理することができる。1000℃より低い温度では、表面の欠陥除去の効果が少ないおそれがある。焼成温度以上では粉砕した粉体どうしが再度固着し易くなるため好ましくない。熱処理に適した雰囲気は、蛍光体の組成により異なるが、窒素、空気、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の雰囲気を用いることができ、特に窒素雰囲気が欠陥除去効果に優れるため好ましい。

[0047] 以上のようにして得られる本発明の窒化物は、通常の酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つことができ、500 nm以上600 nm以下の範囲にピークを持つ緑色の発光ができる。従って、照明器具、画像表示装置に好適である。これに加えて、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

[0048] 次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これらの実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0049] 実施例1～14；

原料粉末は、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93% 、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末(宇部興産社製のE10グレード)、比表面積 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量 0.79% の窒化アルミニウム粉末、純度 99.9% の酸化ユーロピウム粉末を用いた。これらの原料粉末は、例えば、窒化アルミニウムはトクヤマ社製のFグレードを、酸化ユーロピウムは信越化学社製の製品を用いた。

[0050] 表2で示される設計組成の化合物を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピウム粉末とを表3の組成となるように所定量秤量し、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールとn-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。図1と図2に組成のパラメータを示す。

[0051] [表2]

	設計組成パラメータ				
	a (Eu)	b (Si)	c (Al)	d (O)	e (N)
実施例 1	0.00092	0.4148	0.0149	0.00138	0.56798
実施例 2	0.00089	0.4203	0.0085	0.00134	0.56894
実施例 3	0.00062	0.4136	0.0167	0.00093	0.56815
実施例 4	0.00061	0.4150	0.0151	0.00092	0.56840
実施例 5	0.00061	0.4164	0.0134	0.00092	0.56864
実施例 6	0.00094	0.4119	0.0183	0.00140	0.56748
実施例 7	0.00093	0.4134	0.0166	0.00139	0.56773
実施例 8	0.00093	0.4141	0.0157	0.00139	0.56786
実施例 9	0.00092	0.4155	0.0141	0.00138	0.56811
実施例 10	0.00091	0.4162	0.0133	0.00137	0.56823
実施例 11	0.00124	0.4132	0.0164	0.00186	0.56732
実施例 12	0.00123	0.4146	0.0147	0.00184	0.56757
実施例 13	0.00122	0.4160	0.0131	0.00183	0.56781
実施例 14	0.00184	0.4142	0.0144	0.00276	0.56674
比較例 1	0.00297	0.4140	0.0133	0.00445	0.56528
比較例 2	0.00044	0.4219	0.0072	0.00067	0.56977
比較例 3	0.00015	0.4221	0.0073	0.00022	0.57017
比較例 4	0.00306	0.4135	0.0138	0.00459	0.56508
比較例 5	0.00031	0.4152	0.0152	0.00046	0.56881
比較例 6	0.00199	0.3988	0.0322	0.00299	0.56397
比較例 7	0.00067	0.3996	0.0330	0.00100	0.56577
比較例 8	0.00086	0.4268	0.0010	0.00129	0.57005
比較例 9	0.00087	0.4255	0.0025	0.00130	0.56984
比較例 10	0.00088	0.4230	0.0054	0.00132	0.56939
比較例 11	0.00245	0.4139	0.0141	0.00368	0.56591

[0052] [表3]

	組成パラメータ			組成 (質量%)		
	f (Si ₃ N ₄)	g (AlN)	h (Eu ₂ O ₃)	Si ₃ N ₄	AlN	Eu ₂ O ₃
実施例 1	0.9000	0.0970	0.0030	96.167	3.029	0.804
実施例 2	0.9400	0.0570	0.0030	97.492	1.728	0.781
実施例 3	0.8900	0.1080	0.0020	96.052	3.406	0.542
実施例 4	0.9000	0.0980	0.0020	96.395	3.067	0.537
実施例 5	0.9100	0.0880	0.0020	96.733	2.734	0.533
実施例 6	0.8800	0.1170	0.0030	95.474	3.709	0.817
実施例 7	0.8900	0.1070	0.0030	95.823	3.366	0.810
実施例 8	0.8950	0.1020	0.0030	95.996	3.197	0.807
実施例 9	0.9050	0.0920	0.0030	96.337	2.862	0.801
実施例 10	0.9100	0.0870	0.0030	96.506	2.696	0.798
実施例 11	0.8900	0.1060	0.0040	95.595	3.327	1.078
実施例 12	0.9000	0.0960	0.0040	95.940	2.990	1.070
実施例 13	0.9100	0.0860	0.0040	96.279	2.659	1.062
実施例 14	0.9000	0.0940	0.0060	95.489	2.914	1.597
比較例 1	0.9030	0.0873	0.0097	94.769	2.677	2.554
比較例 2	0.9500	0.0485	0.0015	98.147	1.464	0.389
比較例 3	0.9500	0.0495	0.0005	98.372	1.498	0.130
比較例 4	0.9000	0.0900	0.0100	94.599	2.764	2.637
比較例 5	0.9000	0.0990	0.0010	96.625	3.106	0.269
比較例 6	0.8000	0.1940	0.0060	91.770	6.503	1.727
比較例 7	0.8000	0.1980	0.0020	92.713	6.705	0.582
比較例 8	0.9900	0.0070	0.0030	99.042	0.205	0.753
比較例 9	0.9800	0.0170	0.0030	98.741	0.501	0.758
比較例 10	0.9600	0.0370	0.0030	98.126	1.105	0.769
比較例 11	0.9000	0.0920	0.0080	95.041	2.839	2.120

[0053] ロータリーエバポレータによりn-ヘキサンを除去し、混合粉体の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉砕した後に500 μ mのふるいを通すことにより流動性に優れる粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつぼに自然落下させて入れた。つぎに、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.99体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500℃で表4に示す温度(1900℃または2000℃)まで昇温し、その温度で8時間保持した。合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定(XRD)を行った。その結果、得られたチャートは全て β 型窒化ケイ素構造を有していた。

[0054] [表4]

	1900℃焼成			2000℃焼成		
	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 (任意単位)	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 (任意単位)
実施例 1	301	534	3996	307	535	6545
実施例 2	302	528	5215	301	528	4183
実施例 3	302	529	3637	303	529	5606
実施例 4	301	528	4003	267	530	5716
実施例 5	301	528	3762	304	530	6211
実施例 6	302	536	5000	304	535	6427
実施例 7	303	536	5373	303	536	7575
実施例 8	303	537	5583	305	536	7096
実施例 9	303	536	5229	303	537	7101
実施例 10	301	536	4719	304	537	7470
実施例 11	303	536	4957	307	536	7071
実施例 12	301	535	4774	306	537	7017
実施例 13	302	535	4626	304	538	6861
実施例 14	304	536	3468	301	537	4889
比較例 1	299	527	993			
比較例 2	299	525	731			
比較例 3	201	338	118			
比較例 4	300	527	1437			
比較例 5	299	526	960			
比較例 6	300	528	1553			
比較例 7	298	528	1783			
比較例 8	347	581	397	353	583	437
比較例 9	348	562	499	348	567	533
比較例 10	302	526	2812	302	527	2079
比較例 11	302	539	2693	302	537	4086

[0055] この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した結果、表4に示す様に、260～310nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークがあり、発光スペクトルにおいて、520～540nmの範囲の波長にピークがある緑色蛍光体であることが分かった。図3に実施例7のスペクトルを示す。380nm以下の紫外光の他に400nm～450nmの紫光ないしは青色で励起できることがわかる。また、他の実施例のスペクトルも実施例7と同様に紫外光から紫ないし青色の光の幅広い波長の光で励起されて緑色を発する蛍光体であった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内では比較できるが、別の実験結果との比較は難しい。

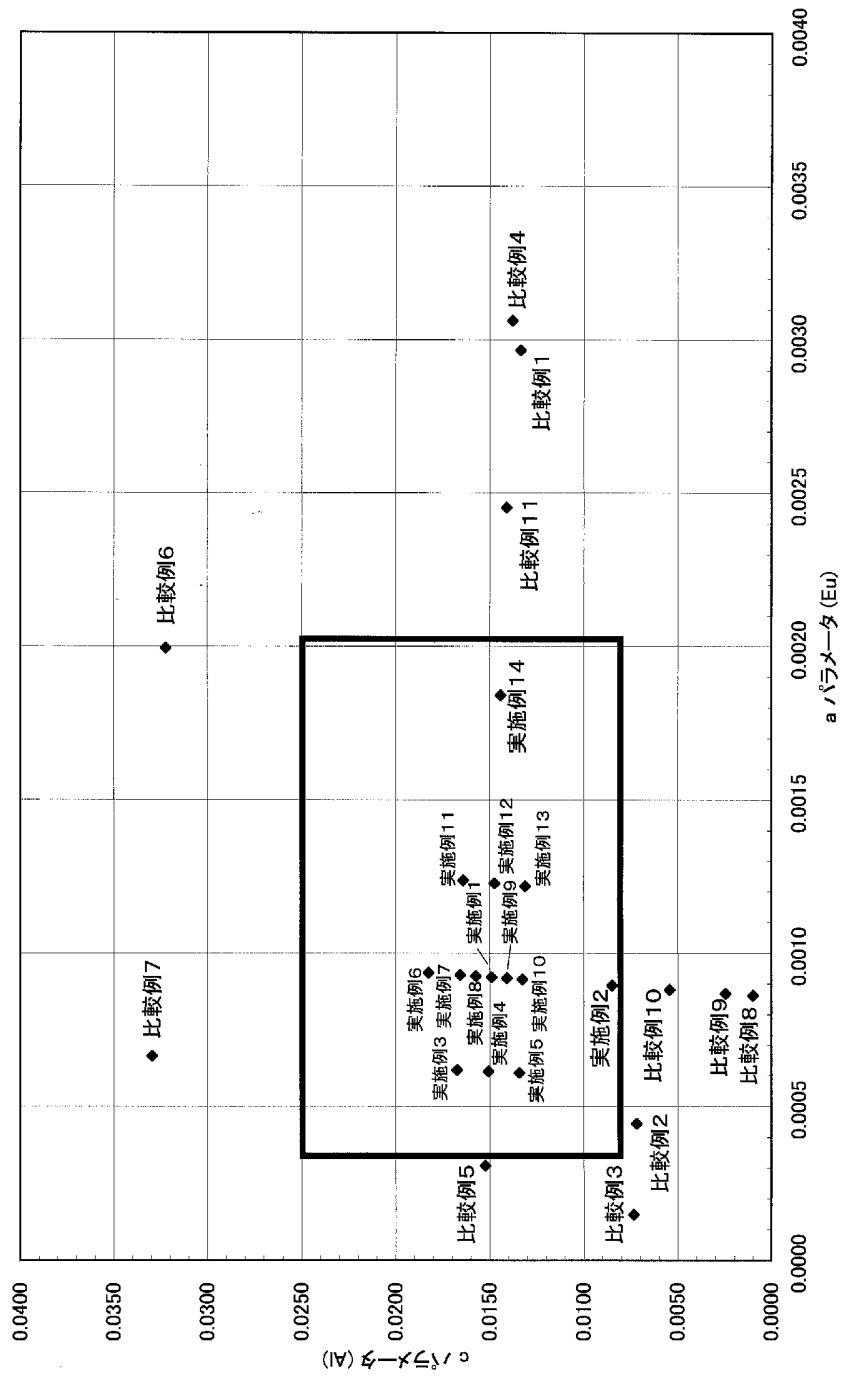
[0056] 比較例1～11；

表2から表4に示す組成および焼成温度の他は実施例と同様の手法で無機化合物粉末を作成した。図1と図2にパラメータを示す。得られた粉末の励起発光スペクトルを測定したところ、表3に示す様に緑色の発光であるものの、組成範囲が本発明の範囲外であるため発光強度はより低かった。

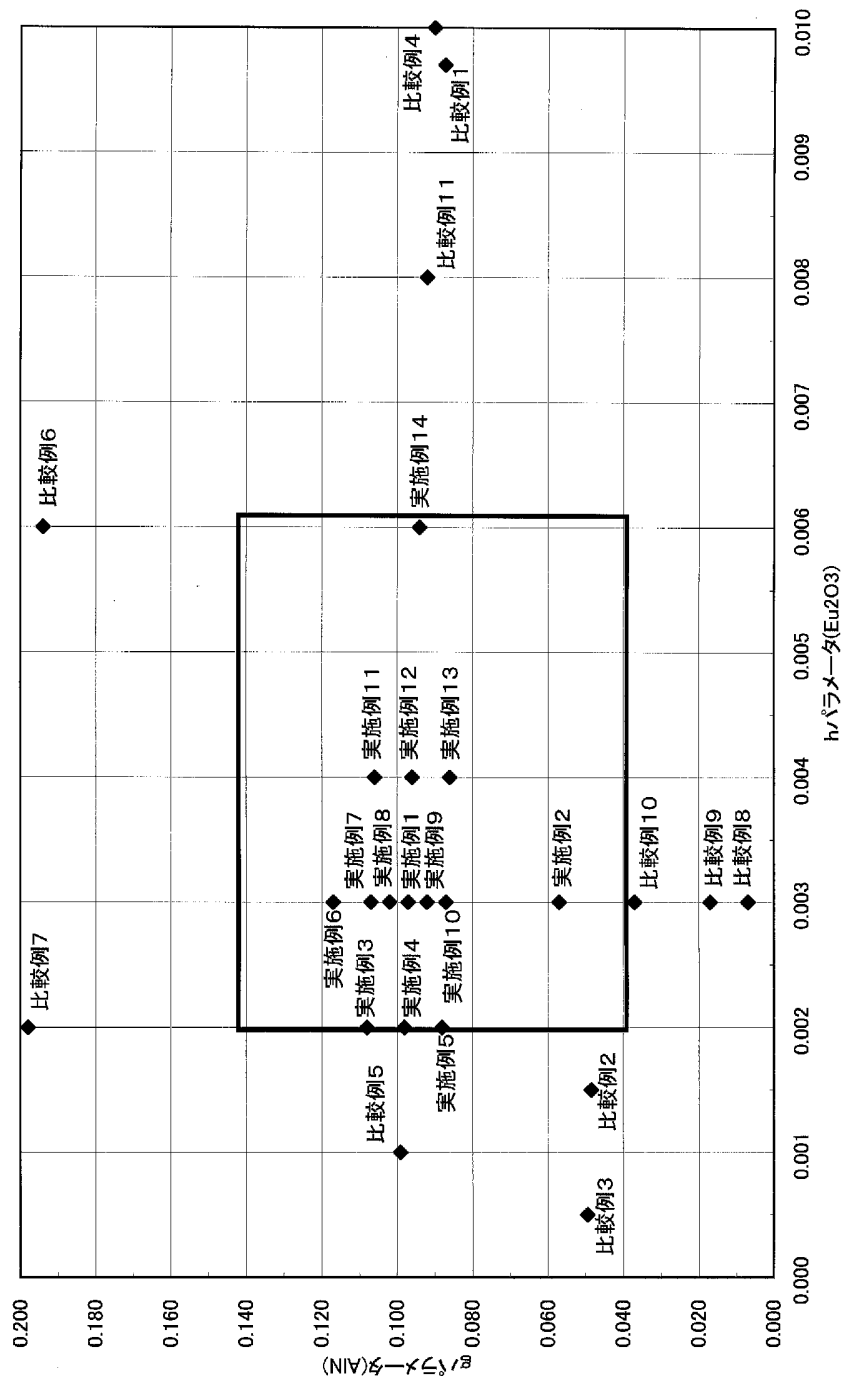
請求の範囲

- [1] 組成式 $\text{Eu}_a \text{Si}_b \text{Al}_c \text{O}_d \text{N}_e$ (式中、 $a+b+c+d+e=1$ とする) で表され、式中のパラメータ a 、 c 、 d が、
- $$0.00035 \leq a \leq 0.002 \cdots \cdots (1)$$
- $$0.008 \leq c \leq 0.025 \cdots \cdots (2)$$
- $$0.0005 \leq d \leq 0.01 \cdots \cdots (3)$$
- の条件を満たす β 型 Si_3N_4 結晶構造を持つ結晶に Eu が固溶したサイアロン結晶を含み、励起源を照射することにより波長 500nm から 600nm の範囲の波長にピークを持つ緑色蛍光を発光する、蛍光体。
- [2] 該パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e が、
- $$0.72 \leq (a+b+c) / (d+e) \leq 0.78$$
- の条件を満たす、請求項 1 項に記載の蛍光体。
- [3] 該サイアロン結晶が、 $f\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot g\text{AlN} \cdot h\text{Eu}_2\text{O}_3$ (式中 $f+g+h=1$) のモル組成で表され、パラメータ g と h は、 $0.04 \leq g \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq h \leq 0.006$ の条件を満たす、請求項 1 から 2 のいずれかに記載の蛍光体。
- [4] 窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末と、Eu を含む原料との混合物を、窒素雰囲気中において 1820°C 以上 2200°C 以下の温度範囲で焼成する工程を含む、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の蛍光体を製造する、蛍光体の製造方法。
- [5] Eu を含む原料が酸化ユーロピウムであり、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、酸化ユーロピウムの混合割合が、
- $$i\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot j\text{AlN} \cdot k\text{Eu}_2\text{O}_3 \text{ (式中 } i+j+k=1 \text{)}$$
- のモル組成で表され、パラメータ j と k は、 $0.04 \leq j \leq 0.14$ 、かつ、 $0.002 \leq k \leq 0.006$ の条件を満たす、請求項 4 項に記載の蛍光体の製造方法。

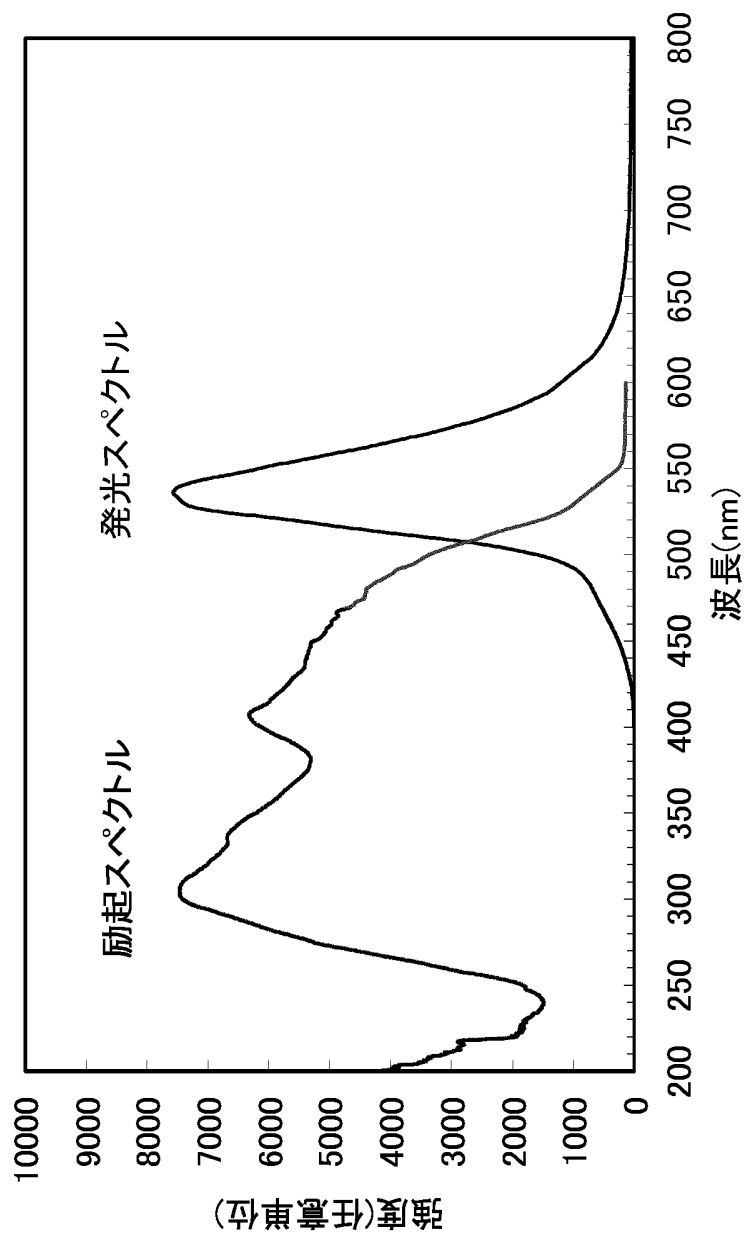
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/305609

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01)		
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) C09K11/00-11/89, H01L33/00		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-206889 A (N.V. Phillips' Gloellampenfabrieken), 18 October, 1985 (18.10.85), Claims; example 1; table 1 & EP 155047 A1	1-5
A	JP 2002-363554 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims & EP 1264873 A2	1-5
A	JP 2004-238505 A (Ube Industries, Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims & EP 1445295 A1	1-5
☐ 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 May, 2006 (16.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01)			
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. C09K 11/00-11/89, H01L 33/00			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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）			
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 請求の範囲の番号	
A	JP 60-206889 A (エヌ・バー・フリッツ ス・フルーレン・ペンファブリーク) 1985. 10. 18, 特許請求の範囲、実施例 1、表 1 & EP 155047 A1	1 - 5	
A	JP 2002-363554 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2002. 12. 18, 特許請求の範囲 & EP 1264873 A2	1 - 5	
A	JP 2004-238505 A (宇部興産株式会社) 2004. 08. 26, 特許請求の範囲 & EP 1445295 A1	1 - 5	
☐ 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. 05. 2006		国際調査報告の発送日 23. 05. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 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） 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9155