

(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
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053595 A1

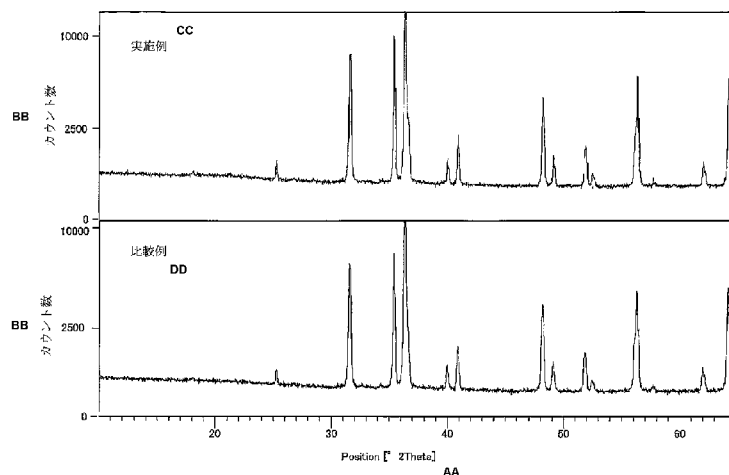
- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074165
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-235942 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 上田 恭太 (UEDA, Kyota). 木島 直人 (KIJIMA, Naoto). 小室直之 (KOMURO, Naoyuki).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NITRIDE FLUOPHOR BY USING COPRECIPITATED MATERIAL, NITRIDE FLUOPHOR, AND MATERIAL THEREFOR

(54) 発明の名称: 共沈原料を用いた窒化物蛍光体の製造方法、窒化物蛍光体、及びその原料

[図1]



AA POSITION [° 2Theta]
BB NUMBER OF COUNTS
CC WORKING EXAMPLE
DD COMPARATIVE EXAMPLE

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing an inexpensive nitride fluophor having high luminance and high efficiency. The method for producing a nitride fluophor containing at least one type of alkaline-earth metal element and at least one type of element that serves as an activator involves using, as a material, a nitride obtained by coprecipitation and containing at least one type of alkaline-earth metal element and at least one type of element that serves as an activator.

(57) 要約: 安価で高輝度、高効率な窒化物蛍光体の製造方法を提供すること。共沈法により得られた、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素と、を含有する窒化物を原料として用いることを特徴とする、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と賦活剤として働く少なくとも1種の元素を有する窒化物蛍光体の製造方法。



WO 2012/053595 A1

WO 2012/053595 A1



SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

共沈原料を用いた窒化物蛍光体の製造方法、窒化物蛍光体、及びその原料
技術分野

[0001] 本発明は窒化物蛍光体の製造方法、その方法で得られる窒化物蛍光体、及びそれに使用される原料にも関する。

背景技術

[0002] 近年白色LEDの開発により、LEDを用いたバックライトや、照明装置が登場し、そのエネルギー消費の少なさから、急速に従来の白熱電球や、蛍光灯との置き換わりが生じている。

この白色LEDは、Ga N系青色発光ダイオードの発する青色領域の可視光を吸収して黄色光を発光することから、蛍光体に吸収されなかったダイオードの青色光との混色により白色の発光が得られるものが多く用いられている。しかしながら、かかる黄色発光の蛍光体のみを使用する青色LEDと黄色蛍光体の白色発光素子は、演色性、あるいは色再現範囲の点では、不十分なものであった。

[0003] このため、近年この青LEDと黄色蛍光体の組み合わせに、赤色蛍光体を加えたり、あるいは青LEDと緑蛍光体と赤色蛍光体を用いる方法、さらには使用するLEDを紫から近紫外線とし、これに青色蛍光体と緑蛍光体と赤色蛍光体を用いる方法などが提案されている。そしてこれらに使用される蛍光体としては、窒化物、あるいは酸窒化物蛍光体（以下両者合わせて窒化物系蛍光体という）が新たに開発され、できるだけ高効率、高輝度の蛍光体であることが求められている。

特に赤色蛍光体に関しては、近紫外線での励起が弱く、他の蛍光体からの、可視範囲にある光を吸収して光るため、効率と輝度を向上させることの重要性は高い。

[0004] 現在LED用の赤色蛍光体として開発されている蛍光体としては、いわゆる2

5 8 蛍光体（特許文献 1 参照）、C A S N 蛍光体（特許文献 2 参照、製造方法は、特許文献 3 などに詳しい記載があるので参照）、1 1 4 7 蛍光体（特許文献 4 参照）などが知られている。そしてこれら蛍光体の多くは、アルカリ土類金属元素と、ケイ素と窒素を主要構成元素として含み、ここに賦活剤となる元素がドーピングされている。これらの元素は、それぞれ窒化物または酸化物の形で混合され、窒素雰囲気下、高温で焼成することにより、蛍光体とされている。窒化物と酸化物とでは、特定の目的、あるいは量的に実質的に影響がほとんど無い限り、酸素の混入を減らすために窒化物が好ましいとして使用されている。また、それぞれの構成元素を窒化物とするのではなく、これらの全てあるいは一部を合金化し、これを窒化する方法も行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第 0 1 / 0 3 9 5 7 4 号パンフレット

特許文献2：日本特許第 3 8 3 7 5 8 8 号公報

特許文献3：日本特許第 4 3 6 2 6 2 5 号公報

特許文献4：日本特許第 4 2 2 8 0 1 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながらかかる高効率、高輝度な蛍光体に関しては、常に更なる改良を要求されており、1 %でも効率が高く、高輝度の蛍光体を得るべく、研究開発が進められている。

また、製造方法としては、安価で効率のよい方法が望まれており、新たな、安価で高輝度、高効率な蛍光体の製造方法が待ち望まれている。

すなわち本発明の目的は、安価で特性の優れた窒化物蛍光体の製造方法と、該製造方法により得られる高輝度な窒化物蛍光体を提供することである。

さらに、本発明の別の目的は、このような蛍光体を容易に得ることのでき

る共沈窒化物の原料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] そこで本発明者らは、鋭意検討の結果、窒化物蛍光体の製造の際に、共沈法により得られた、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素を含有する窒化物を原料として用いることにより、窒化物蛍光体の輝度を向上させることが出来ることを見だし、本発明に到達した。

[0008] すなわち本発明は、以下の要旨を有するものである。

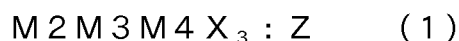
(1) 共沈法により得られた、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素とを含有する窒化物を、原料として用いる、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と賦活剤として働く少なくとも1種の元素を有する窒化物蛍光体の製造方法。

(2) 該窒化物が、アンモニア液中で少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素とを共沈させて得たものである上記(1)に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

(3) 該窒化物が、アミド化合物及び／またはイミド化合物である上記(1)または(2)に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

(4) 前述のいずれかの製造方法にて製造された少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と賦活剤として働く少なくとも1種の元素を有する窒化物蛍光体。

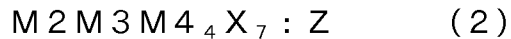
(5) 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(1)で表される上記(4)に記載の窒化物蛍光体。



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₃は、3価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種ま

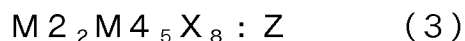
たは2種以上の元素であり、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)

[0009] (6) 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(2)で表される上記(4)に記載の窒化物蛍光体。



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₃は、3価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)

(7) 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(3)で表される上記(4)に記載の窒化物蛍光体。



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)

(8) アルカリ土類金属元素と賦活剤元素の共沈アミド化合物を800～1300℃で熱分解することを特徴とする当該アルカリ土類金属と賦活剤元素の共沈窒化物の製造方法。

(9) アルカリ土類金属元素が、カルシウム又はストロンチウムである上記

(8) に記載の共沈窒化物の製造方法。

(10) 賦活剤元素が、ユーロピウム又はセリウムである上記(8)又は(9)に記載の共沈窒化物の製造方法。

(11) 窒素ガス下、熱分解することを特徴とする上記(8)乃至(10)のいずれかに記載の共沈窒化物の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明により、従来より高輝度の窒化物系蛍光体を容易にかつ安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の製法によるCASN蛍光体と、従来法によるCASN蛍光体のXRD(X線回折)チャートを比較した図である。

[図2]本発明の製法によるCASN蛍光体と、従来法によるCASN蛍光体の走査型電子顕微鏡による観察結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の最大の特徴は、窒化物蛍光体の製造方法において、共沈法により得られた、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素(以下、賦活剤元素と略記することがある。)を含有する窒化物を原料として用いることにある。

共沈法とは、一般に2種以上の元素を、何らかの媒体中に溶解させ、それを析出させることにより、極めて均一な混合物を得る方法をいう。

ここで用いられるアルカリ土類金属元素は、特に限定はされないが、一般的にCa、Sr、Baが用いられ、好ましくはCa及び／又はSrである。

[0013] また、用いられる賦活剤として働く元素としては、特に限定はされないが、好ましくはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。このうち特に好ましくはMn、Ce、Eu、Tb、Dyであり、最も好ましくはCeまたはEuである。

かかる賦活剤として働く少なくとも1種の元素と、少なくとも1種のアルカ

リ土類金属元素を含有する共沈窒化物は、公知のどのような方法を用いて製造してもよいが、下に一例を挙げる。

[0014] まず、アンモニア液体中に所望のモル比でアルカリ土類金属元素と賦活剤元素を溶解させる。次にアンモニアを蒸発させ、共沈させたアミド化合物またはイミド化合物を得る。

得られたアミド化合物またはイミド化合物を還元性あるいは不活性ガス雰囲気中で500～1200℃程度で熱処理することにより、少なくともアルカリ土類金属元素と賦活剤元素とを含む窒化物共沈品を製造することが出来る。

[0015] 以下にこの共沈窒化物の製造方法についてより詳しく説明する。

共沈窒化物を製造する方法は、公知の種々の方法が使用可能であるが、以下にその一例として、アミド化合物を経由する方法について説明する。

アルカリ土類金属元素と賦活剤元素を、目的とする共沈窒化物のモル比に合わせ秤量する。

これらを、アンモニアと反応させアミド化合物を製造する。

通常は圧力容器内に秤量したアルカリ土類金属元素と賦活剤元素を入れ、好ましくは真空引きした後、アンモニアを入れ、反応させる。

[0016] アンモニアの使用量は、アルカリ土類金属元素1モルに対して、2モル以上が好ましく、アンモニアは溶媒も兼ねているため、多ければ多いほど好ましい。また、アルカリ土類金属元素、賦活剤元素とアンモニアの反応温度は、元素の組合せによって適宜決定すればよいが、-77～300℃が好ましく、20～200℃がより好ましく、50～100℃が更に好ましい。アルカリ土類金属元素、賦活剤元素とアンモニアは液相を形成することから、これらアルカリ土類金属と賦活剤元素は均一に分散され、その後、アルカリ土類金属元素アミドと賦活剤元素アミドを含有する組成物となる。従って、反応時間は液相が形成されるまでの時間であり、通常1分～72時間が好ましく、特に1時間～3時間程度が好ましい。

[0017] 尚、液相を形成する際に、目的の蛍光体の必要に応じ、アルミニウム等の

3価の金属元素等を加えることもできる。好ましい3価の金属元素としてはアルミニウムである。

このようにして得られた少なくともアルカリ土類金属元素と賦活剤元素とを含むアミド化合物は焼成することにより共沈窒化物とすることができる。

[0018] このようなアルカリ土類金属と賦活剤元素を含むアミド化合物を熱分解反応する温度は、500℃以上が好ましく、更に510℃以上が好ましく、800℃以上がより好ましく、1000℃以上がさらに好ましい。温度の上限値は、アルカリ土類金属元素窒化物と賦活剤元素窒化物が分解しない温度であるが、熱分解反応炉の耐熱性や加熱を行う際の経済性から、1500℃以下とすることが好ましい。従って、アルカリ土類金属アミドを熱分解反応する温度は、510～1500℃が好ましく、さらに好ましくは800～1300℃、特に好ましくは1000～1200℃である。

[0019] 出発原料の前記アミド化合物は、空気中で酸化しやすいので、熱分解反応は、真空下又は窒素ガス若しくはアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、特に窒素ガス又はアルゴンガス等の不活性ガス下で行うことが好ましい。また、不活性ガス雰囲気下で熱分解反応を行う場合、その圧力は特に制限はないが、常圧で行うのが経済的で好ましい。また、熱分解は、バッチ式でも連続式でもよいが、量産する場合は、連続式が好ましい。

[0020] 熱分解反応時間は、装置、反応温度、原料使用量などにより適宜決定すればよいが、通常10分～48時間とすることが好ましく、1時間～24時間がさらに好ましく、特に3時間～12時間が好ましい。

熱分解反応装置は、1500℃程度の熱に耐えられる装置であればよく、例えば、管状炉、電気炉、バッチ式キルン、ロータリーキルンなどを用いればよい。

熱分解反応終了後は、例えばバッチ式の場合には、熱分解反応装置内には目的とする共沈窒化物のみが粉体状で残存するので、回収は極めて容易である。

[0021] 一方、連続式の場合には、例えば、N₂やArで内部が満たされたロータリ

ーキルンを用いれば、容易に共沈窒化物が連続的に回収される。

本方法により得られる共沈窒化物は、熱分解反応により容易に内部まで反応が進行すること、賦活剤元素が極めて均一に分散しているため、高純度、高均一性であり、窒化物蛍光体の製造に適している。

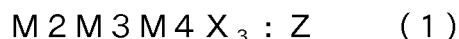
特に本発明に用いられる共沈窒化物は、アルカリ土類金属としてカルシウム及び／又はストロンチウムを含有することが好ましく、賦活剤元素としてはユーロピウム及び／又はセリウムを含有することが好ましい。

[0022] また、もちろん上述の途中で得られるアミド化合物を熱分解反応しない状態でも、少なくともアルカリ土類金属元素と賦活剤元素とを含む共沈窒化物として使用することができる。

また、ここまでアミド化合物を用いて説明したが、イミド化合物を経由しても、同様の共沈窒化物を得ることができる。

かかる上述の方法などにより得られた共沈品を使用する以外は、本発明の蛍光体は公知の手法を用いて製造することが出来る。

[0023] 以下では、本発明の製造方法を用いて好適に製造される蛍光体のうち、下記式(1)、



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₃は、3価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)で表される蛍光体(以下CASN蛍光体と略記することがある。)を例にとって説明するが、もちろん本発明は、その要旨を超えない限り、本蛍光体に限定されるものではない。

[0024] 本発明においては、少なくともM₂とZを含む共沈窒化物を原料として使

用する。このときのM2とZの組成比が、所望の蛍光体中での組成比になっていない場合、M2とZの共沈窒化物以外の他の原料を用いて不足分を補うことができる。例えばZが不足するのであれば、Zの窒化物や酸化物で不足分を補ってもよいし、あるいは他のM3やM4とZの共沈窒化物を用いてもよい。また、M2とZの組成比を変えた共沈窒化物を2種以上用意しておいて、これらを適当な割合で混合することにより、所望のM2とZの組成比を得ることも出来る。

[0025] また、M3としては、B、Al、Ga、Inなどが好ましい。

M3の原料としては、M3の窒化物が好ましく、具体的には、AlN、GaN、BN、InNなどが挙げられ、特に好ましくはAlNである。

もちろん、式1の蛍光体に、発光波長制御や耐久性向上などの目的で酸素を敢えて含有させたい場合には、一部の材料を酸化物、例えば Al_2O_3 などを加えてもよい。また前述のように、M3の少なくとも一部を共沈窒化物中に共沈させることも可能である。

[0026] また、M4としては、Si、Ge、及びSnから選ばれる1種または2種以上の元素が好ましい。

このM4の原料としては、 Si_3N_4 、 Ge_3N_4 、 Sn_3N_4 などが好ましく、特に好ましくは Si_3N_4 である。

また、XはO、N、及びFから選ばれる1種又は2種以上の元素であるが、特に好ましくはO及び／又はNである。これらはM2とZの窒化物共沈品や、M3の原料、M4の原料から取り込まれる。Fの主な供給源は、後述のフッ化物のフラックスである。

[0027] 本発明の製造方法においては、これらの原料を、 $1200\sim 2200^\circ\text{C}$ の範囲で焼成し、窒化物蛍光体を得る。

このとき、本発明では、必要に応じて、これらの原料の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物をフラックスとして添加して焼成することができる。このような無機化合物としては、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる1種または2種以上の元素のフッ化物

、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の１種または２種以上の混合物を挙げることができる。添加した無機化合物は、焼成温度で液相を生成し、金属化合物をぬらして反応を促進する。なかでも、フッ化カルシウムは反応促進効果が高い。無機化合物の添加量は、これらの原料の混合物１００重量部に対して、０．１重量部以上１０重量部以下がよい。０．１重量部より少ないと、反応促進効果が少なく。１０重量部より多いと無機化合物が蛍光体中に残留して輝度を低下させるので好ましくない。蛍光体中への在留が多い場合は、焼成後に無機化合物を溶解する溶剤で洗浄して、無機化合物の含有量を低減させることが好ましい。

[0028] これらの原料の混合には、例えばボールミル、振動ミル、Ｖ型混合機、攪拌機等の通常工業的に用いられている装置を用いることが出来る。

上記の混合工程を終えた原料の混合物は、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（以下、粉体凝集体と略記することがある）。

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。すなわち、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。容器としては、これら原料の混合物との反応性が低いことから、窒化ホウ素焼結体が好ましい。必要に応じて、該粉体凝集体を、ふるいなどを用いて、平均粒径５００ μm 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 μm 以下の形状に造粒してもよい。

[0029] 嵩密度を４０％以下の状態に保持したまま焼成するのは、これら原料の混合物の粉末の周りに、自由な空間が保持されたままの状態では焼成すると、焼成後の生成物である $\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{X}_3\text{:Z}$ で表される蛍光体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るため、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、輝度が高い蛍光体が

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したり、蛍光体の微細な粉体を得られない。また、粉体凝集体の大きさは500 μm 以下が、焼成後の粉砕性に優れるため特に好ましい。

[0030] 次に、得られたこれらの原料の混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成することにより蛍光体を調製する。焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気が窒素を含有する不活性雰囲気であることから、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。

[0031] 窒素を含有する不活性雰囲気として、窒素ガス、窒素とアルゴンの混合ガス、窒素と水素の混合ガス、アンモニアガスなどを挙げることができるが、通常は、窒素ガスが用いられる。ガスの圧力は、0.05 MPa以上100 MPa以下の圧力範囲が好ましい。0.05 MPaより低いと原料の窒化ケイ素が分解し、100 MPaより高いと工業的にコストが増大する。好ましくは、0.1 MPa以上1 MPa以下の窒素雰囲気が、生産性に優れる。焼成温度が、1200℃より低いと反応が十分には進まず、2200℃以上では粒成長が著しくなるため好ましくない。焼成温度は、好ましくは、1500℃以上1900℃以下であり、輝度が高い蛍光体を得られる。

[0032] 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業的に通常用いられる粉砕機により粉砕する。なかでも、ボールミル粉砕によれば高輝度の蛍光体を得られる。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。粉砕は平均粒径20 μm 以下となるまで施すことが好ましい。特に好ましくは平均粒径0.05 μm 以上5 μm 以下である。平均粒径が20 μm を超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて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る。0.0

5 μm 以下となると、蛍光体粉体表面の欠陥量が多くなるため蛍光体の組成によっては発光強度が低下する。

粉碎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。

[0033] 粉碎分級の一方法として酸処理を行ってもよい。焼成して得られた粉体凝集体は、多くの場合、上記式（１）で表される蛍光体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、上記式（１）で表される蛍光体の単結晶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高くなる。

[0034] この処理に有効な酸として、フッ化水素酸、硫酸、塩酸、フッ化水素酸と硫酸の混合物を挙げることができる。中でも、フッ化水素酸と硫酸の混合物はガラス相の除去効果が高い。

以上の工程により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、あるいは粉碎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。焼成温度以上では粉碎した粉体同志が再度固着す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、及び水素から選ばれる１種又は２種以上の混合雰囲気中を使用することができ、特に窒素雰囲気が欠陥除去効果に優れるため好ましい。

以上、本発明を式１で表される蛍光体を用いて説明したが、同様の手法により、式（２）、式（３）で示される蛍光体も製造することが出来る。

実施例

[0035] 以下、本発明を、実施例を用いて説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0036] 太平洋セメント社製 Ca_3N_2 /EuN共沈窒化物と、宇部興産社製 Si_3N_4 、トクヤマ社製AlNを原料とし、これらを $\text{Ca} + \text{Eu} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 1 : 1$ （モル比）になるよう、不活性ガスを満たしたグローボックスで、原料を秤量し、粉碎・混合しBN坩堝に充填した。グローボックス内を真空脱気することにより、得られた混合原料／BN坩堝をよく真空脱気した後、0.92 MPaの窒素ガス雰囲気下、1600℃、2時間、さらに、1800℃、2時間で焼成してCASN蛍光体を得た。

このとき用いた Ca_3N_2 /EuN共沈窒化物は、以下のような手順で作成した。金属Caと金属Euを所望のモル比とし、その約150倍の体積のある反応容器に入れ、 $(\text{Ca} + \text{Eu})$ 1モルに対し、47モルのアンモニアを加え、100℃2時間反応させ、カルシウムとユーロピウムの共沈したアミド組成物を得た。この共沈したアミド組成物を窒素雰囲気下、1000℃で4時間加熱し、 Ca_3N_2 /EuN共沈窒化物を得た。

[0037] （比較例 1）

太平洋セメント社製 Ca_3N_2 /EuN共沈品の代わりに、市販のCerac社製 Ca_3N_2 とレアメタリック社製 Eu_2O_3 を使用して、EuとCaの量を実施例1とあわせた以外は、実施例1同様にして、実施例1と実質的に同じ組成のCASN蛍光体（CASN : Eu）を作製した。

[0038] （評価）

実施例1と比較例1の蛍光体の内部量子効率を測定したところ、実施例1のCASN蛍光体の内部量子効率は、93.4%であり、一方比較例1のCASN蛍光体は89.9%であった。また、実施例1の蛍光体と比較例1の蛍光体の外観を比較すると、比較例の蛍光体の方が、くすんだ感じであった。

比較例1と比較して内部量子効率は実施例1が高かった。これはCASN蛍光

体粉末の体色を比較して、実施例 1 に ‘くすみ’ が認められなかった結果とよく一致した。

また、Cu-K α 線による X 線回折パターンを測定した結果を、図 1 に示す。

[0039] 図 1 において、上が実施例 1 の CASN 蛍光体の回折パターンであり、下が比較例 1 の CASN 蛍光体の回折パターンである。両者を比べると、実施例 1 の蛍光体の回折パターンの方が、ピークのカウント数が大きい。この差は、結晶性の差を表していると考えられ、実施例 1 の蛍光体、すなわち共沈窒化物を原料として使用した方が、結晶性のよい蛍光体を得やすいことが判る。

続いて、発光スペクトルと、ピーク波長、ピーク高さ、及び半値幅について測定した。その結果を表 1 に示す。

[0040] [表 1]

表 1 比較例 1 と実施例 1 の発光特性

	ピーク 波 長 (nm)	ピーク 高さ	CIE x	CIE y	輝度	半 値 幅 (nm)
比較例 1	653	53.0	0.656	0.333	155.5	89
実施例 1	654	52.8	0.656	0.333	156.5	90

[0041] 表 1 中の、「CIE x」，「CIE y」とは、国際照明委員会（CIE）が定める CIE xy 色度図上における色度点の x 座標と y 座標を意味する。

表 1 の結果からも分かるように比較例 1 と実施例 1 との間において発光スペクトル形状の差を認めることはできなかった。

また、図 2 として、比較例 1 と実施例 1 の CASN 蛍光体粉末の走査型電子顕微鏡写真を示す。

実施例 1 の蛍光体粉末は晶癖が確認でき、また、結晶粒子サイズが揃っていることが観察された。

尚、本実施例では、CASN 蛍光体を例にとって説明したが、CASN 以外の窒化物蛍光体でも本発明と同様の効果が期待できる。特に式（2）で表

される蛍光体は、その母体の一般式が $\text{CaSiN} + \text{Si}_3\text{N}_4$ に相当し、比較的近い組成を有することから、 CaSiN 蛍光体同様に、結晶性に優れ、内部量子効率の高い窒化物蛍光体を得ることができると推察される。

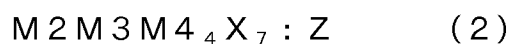
産業上の利用可能性

[0042] 本発明により、結晶性に優れ、内部量子効率の高い窒化物蛍光体を提供することができ、本発明の窒化物蛍光体を用いることにより、より高い輝度のLEDを提供することが出来る。

尚、2010年10月20日に出願された日本特許出願2010-235942号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として取り入れるものである。

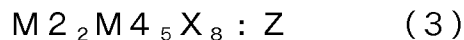
請求の範囲

- [請求項1] 共沈法により得られた、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素とを含有する窒化物を、原料として用いる、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と賦活剤として働く少なくとも1種の元素を有する窒化物蛍光体の製造方法。
- [請求項2] 該窒化物が、アンモニア液中で少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と、賦活剤として働く少なくとも1種の元素とを共沈させて得たものである請求項1に記載の窒化物蛍光体の製造方法。
- [請求項3] 該窒化物が、アミド化合物及び／またはイミド化合物である請求項1または2に記載の窒化物蛍光体の製造方法。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の製造方法にて製造された、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素と賦活剤として働く少なくとも1種の元素を有する窒化物蛍光体。
- [請求項5] 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(1)で表される請求項4に記載の窒化物蛍光体。
- $$M_2 M_3 M_4 X_3 : Z \quad (1)$$
- (ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₃は、3価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)
- [請求項6] 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(2)で表される請求項4に記載の窒化物蛍光体。



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₃は、3価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)

[請求項7] 前記の方法で製造された窒化物蛍光体が、下記式(3)で表される請求項4に記載の窒化物蛍光体。



(ただしM₂は、少なくとも1種のアルカリ土類金属元素を含み、Z元素以外の2価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、M₄は、4価の金属元素からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、Xは、O、N、及びFからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素であり、ZはMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素である。)

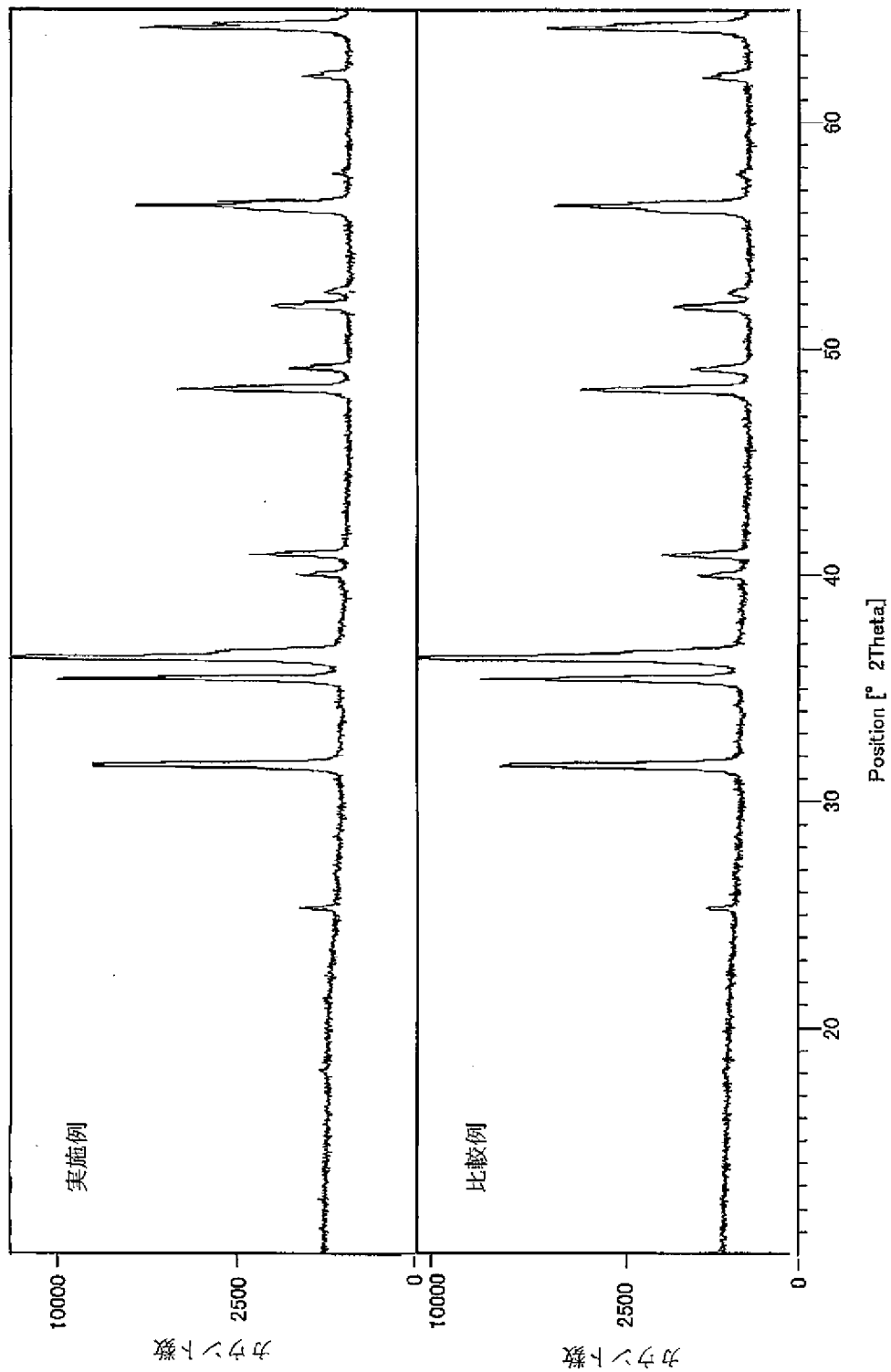
[請求項8] アルカリ土類金属元素と賦活剤元素の共沈アミド化合物を800～1300℃で熱分解することを特徴とする当該アルカリ土類金属と賦活剤元素の共沈窒化物の製造方法。

[請求項9] アルカリ土類金属元素が、カルシウム又はストロンチウムである請求項8に記載の共沈窒化物の製造方法。

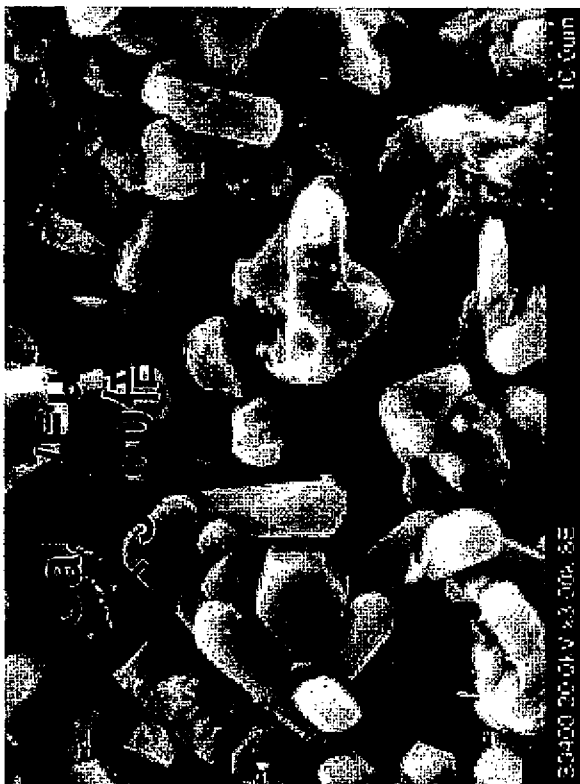
[請求項10] 賦活剤元素が、ユーロピウム又はセリウムである請求項8又は9に記載の共沈窒化物の製造方法。

[請求項11] 窒素ガス下、熱分解することを特徴とする請求項8乃至10のいずれか一項に記載の共沈窒化物の製造方法。

[図1]



[図2]



実施例



比較例

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/80(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)

C09K11/64, C09K11/08, C09K11/66, C09K11/80

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X Y	JP 2010-196049 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; examples; paragraphs [0043], [0045] to [0049], [0055], [0230] (Family: none)	1, 4 1-11

☒ 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
17 January, 2012 (17.01.12)

Date of mailing of the international search report
31 January, 2012 (31.01.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3837588 B2 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 25 October 2006 (25.10.2006), claims; examples 1 to 84; tables 3, 8, 9, 13, 16 & US 2007/0007494 A1 & EP 1696016 A1 & WO 2005/052087 A1 & KR 10-2006-0123209 A & CN 1918262 A & KR 10-2007-0117003 A & CN 101195742 A & KR 10-2009-0095675 A & CN 101628711 A & KR 10-2010-0044266 A & TW 2005-30374 A & TW 2009-48933 A	1-5, 8-11
Y	JP 4362625 B2 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 11 November 2009 (11.11.2009), claims; examples 1 to 37; tables 3, 8, 9 & US 2007/0007494 A1 & EP 1696016 A1 & WO 2005/052087 A1 & KR 10-2006-0123209 A & CN 1918262 A & KR 10-2007-0117003 A & CN 101195742 A & KR 10-2009-0095675 A & CN 101628711 A & KR 10-2010-0044266 A & TW 2005-30374 A & TW 2009-48933 A	1-5, 8-11
Y	JP 4228012 B2 (NEC Lighting, Ltd.), 25 February 2009 (25.02.2009), claims; examples; paragraphs [0024], [0025], [0028] & US 2008/0150412 A1 & EP 1967565 A2 & KR 10-2008-0058192 A & CN 101220272 A	6
Y	JP 2003-515665 A (Osram Opto Semiconductors GmbH), 07 May 2003 (07.05.2003), claims; paragraphs [0026] to [0029] & US 2003/0020101 A1 & US 2003/0024438 A1 & EP 1104799 A1 & EP 1153101 A & EP 1238041 A & WO 2001/039574 A1 & WO 2001/040403 A1 & DE 60017596 T & DE 60038668 T & HU 105080 A & HU 200436 A & TW 524840 A & TW 581801 A & CN 1337988 A	7
Y	JP 2009-161576 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims; examples; paragraph [0082] (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074165

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-301174 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 21 October 2003 (21.10.2003), paragraphs [0010] to [0012] & US 2003/0190806 A1 & TW 257917 B & CN 1461791 A & KR-10-2003-0081066 A	2, 3, 8-11
Y	JP 2010-222213 A (Taiheiyo Cement Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; examples; paragraphs [0002], [0020] (Family: none)	3, 8-11
Y	JP 54-145400 A (Ube Industries, Ltd.), 13 November 1979 (13.11.1979), claims; examples; page 1, lower right column, lines 15 to 19 & US 4196178 A & GB 2020264 A & DE 2915023 A & FR 2425291 A & SE 7903031 A	3, 8-11
A	JP 63-291878 A (Nippondenso Co., Ltd.), 29 November 1988 (29.11.1988), claims; examples; page 2, lower left column, lines 9 to 12 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/66(2006.01)i, C09K11/80(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 (I P C))

Int.Cl. C09K11/64, C09K11/08, C09K11/66, C09K11/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
X Y	JP 2010-196049 A (三菱化学株式会社) 2010.09.09, 特許請求の範囲、実施例、段落 0 0 4 3, 0 0 4 5 ~ 0 0 4 9, 0 0 5 5, 0 2 3 0 (ファミリーなし)	1, 4 1-11
Y	JP 3837588 B2 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2006.10.25, 特許請求の範囲、実施例 1~84、表 3, 8, 9, 13, 16 & US 2007/0007494 A1 & EP 1696016 A1 & WO 2005/052087 A1 & KR 10-2006-0123209 A & CN 1918262 A & KR 10-2007-0117003 A	1-5, 8-11

☒ 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

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福永 千尋

4 H

4 6 7 3

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

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
Y	& CN 101195742 A & KR 10-2009-0095675 A & CN 101628711 A & KR 10-2010-0044266 A & TW 2005-30374 A & TW 2009-48933 A JP 4362625 B2 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2009.11.11, 特許請求の範囲、実施例 1～37、表3, 8, 9 & US 2007/0007494 A1 & EP 1696016 A1 & WO 2005/052087 A1 & KR 10-2006-0123209 A & CN 1918262 A & KR 10-2007-0117003 A & CN 101195742 A & KR 10-2009-0095675 A & CN 101628711 A & KR 10-2010-0044266 A & TW 2005-30374 A & TW 2009-48933 A	1-5, 8-11
Y	JP 4228012 B2 (NECライティング株式会社) 2009.2.25, 特許請求の範囲、実施例、段落0024, 0025, 0028 & US 2008/0150412 A1 & EP 1967565 A2 & KR 10-2008-0058192 A & CN 101220272 A	6
Y	JP 2003-515665 A (オスラム オプト セミコンダクターズ ゲゼル シャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2003.05.07, 特許請求の範囲、段落0026～0029 & US 2003/0020101 A1 & US 2003/0024438 A1 & EP 1104799 A1 & EP 1153101 A & EP 1238041 A & WO 2001/039574 A1 & WO 2001/040403 A1 & DE 60017596 T & DE 60038668 T & HU 105080 A & HU 200436 A & TW 524840 A & TW 581801 A & CN 1337988 A	7
Y	JP 2009-161576 A (三菱化学株式会社) 2009.07.23, 特許請求の範囲、実施例、段落0082 (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 2003-301174 A (日亜化学工業株式会社) 2003.10.21, 段落0010～0012 & US 2003/0190806 A1 & TW 257917 B & CN 1461791 A & KR-10-2003-0081066 A	2, 3, 8-11
Y	JP 2010-222213 A (太平洋セメント株式会社) 2010.10.07, 特許請 求の範囲、実施例、段落0002, 0020 (ファミリーなし)	3, 8-11
Y	JP 54-145400 A (宇部興産株式会社) 1979.11.13, 特許請求の範囲、 実施例、第1頁右下欄第15～19行 & US 4196178 A & GB 2020264 A & DE 2915023 A & FR 2425291 A & SE 7903031 A	3, 8-11
A	JP 63-291878 A (日本電装株式会社) 1988.11.29, 特許請求の範囲、 実施例、第2頁左下欄第9～12行 (ファミリーなし)	1-11