

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6070536号
(P6070536)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/08 (2006.01)

C O 9 K 11/59 (2006.01)

C O 9 K 11/08 B

C O 9 K 11/59 C P R

請求項の数 4 (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-270026 (P2013-270026) | (73) 特許権者 | 000183303 |
| (22) 出願日 | 平成25年12月26日 (2013.12.26) | | 住友金属鉱山株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2015-124305 (P2015-124305A) | | 東京都港区新橋5丁目11番3号 |
| (43) 公開日 | 平成27年7月6日 (2015.7.6) | (74) 代理人 | 100067736 |
| 審査請求日 | 平成27年10月27日 (2015.10.27) | | 弁理士 小池 晃 |
| | | (74) 代理人 | 100096677 |
| | | | 弁理士 伊賀 誠司 |
| | | (74) 代理人 | 100106781 |
| | | | 弁理士 藤井 稔也 |
| | | (72) 発明者 | 高梨 昌二 |
| | | | 千葉県市川市中国分3-18-5 住友金 |
| | | | 属鉱山株式会社 市川研究所内 |
| | | 審査官 | 仁科 努 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 シリケート蛍光体粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

原料粉末とフラックスとを焼成して固相法により黄緑色～緑色に発光するシリケート蛍光体粒子を得るシリケート蛍光体粒子の製造方法であって、

炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化ユーロピウム、二酸化ケイ素および／または炭酸カルシウムの各原料粉末を秤量し、上記各原料粉末を混合した後に仮焼成を行い、仮焼成粉末（A）を得る第1工程と、

上記第1工程で得られた仮焼成粉末（A）を解砕した後に、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選択される何れか1種以上のフラックスを、上記第1工程で得られた仮焼成粉末（A）に対して2質量％～10質量％となるように添加し混合して仮焼成を行い、仮焼成粉末（B）を得る第2工程と、

上記第2工程で得られた仮焼成粉末（B）を解砕した後に、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選択される何れか1種以上のフラックスを、上記第2工程で添加したフラックス全量と合計した総量で、上記第1工程で得られた仮焼成粉末（A）に対して10質量％～30質量％となるように添加し混合して本焼成を行い、焼成物を得る第3工程と

を有し、

上記第2工程と上記第3工程で用いるフラックスが異なり、かつ、上記第3工程で用いるフラックスは少なくとも塩化バリウム又は塩化ストロンチウムを含むことを特徴とするシリケート蛍光体粒子の製造方法。

10

20

【請求項 2】

上記第 1 工程および上記第 2 工程では、酸化雰囲気下において $1000 \sim 1100$ で仮焼成を行い、上記第 3 工程では、還元雰囲気下において $1050 \sim 1250$ で本焼成を行うことを特徴とする請求項 1 に記載のシリケート蛍光体粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記第 3 工程で得られた焼成物を冷却して解砕し残留物を除去する第 4 工程をさらに有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のシリケート蛍光体粒子の製造方法。

【請求項 4】

上記第 2 工程で用いるフラックスは、炭酸バリウム、酸化バリウム、又は炭酸バリウムと炭酸ストロンチウムの混合物のいずれかであり、上記第 3 工程で用いるフラックスは、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウムと塩化ストロンチウムの混合物、又は塩化バリウムと酸化バリウムの混合物のいずれかである請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のシリケート蛍光体粒子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固相法による黄緑色～緑色に発光するシリケート蛍光体粒子の製造方法に関する。詳しくは、高い発光特性を有するアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

白色 LED 用の蛍光体材料としてよく知られている酸化物蛍光体として、例えば、組成式 $(Sr, Eu)_3SiO_5$ 、 $(Sr, Ba, Eu)_3SiO_5$ 、 $(Sr, Ba, Eu)_2SiO_4 : Eu$ などによって表されるアルカリ土類金属シリケート蛍光体がある。これらは、高輝度型白色 LED 用蛍光体として利用される蛍光体であり、青色 LED からの励起光の一部を吸収することにより黄色に発光し、さらに青色励起光と混ざり合うことにより白色光を得ている。特に、高演色型白色 LED 用蛍光体に用いられる $(Sr, Ba, Eu)_2SiO_4 : Eu$ は、黄緑色～緑色に発光することで演色性を高めている。

【0003】

30

特許文献 1 および特許文献 2 には、 $(Sr, Ba, Eu)_2SiO_4$ にカルシウム (Ca) が添加された、 $(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$ (ただし、 $a3$ 、 $b3$ 、 x は、各々、 $0 \leq a3 \leq 1$ 、 $0 \leq b3 \leq 1$ 、 $0 < x < 1$ を満足する数値である。) で表されるシリケート蛍光体が開示されている。このシリケート蛍光体は、 $Ba-Sr-Ca$ の組成を変えることによって、発光のピーク波長が $505 \text{ nm} \sim 598 \text{ nm}$ の範囲内で変化させることができると言われている。さらに、 $170 \text{ nm} \sim 350 \text{ nm}$ の範囲内の光照射の下では、比較的高効率の発光を示す蛍光体であることも知られている。

【0004】

40

特許文献 1 および特許文献 2 に記載のシリケート蛍光体の製造方法では、構成成分元素の原料として炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、および二酸化ケイ素 (SiO_2) の他、必要に応じて炭酸カルシウム ($CaCO_3$) の各粉末を、湿式混合法により混合および乾燥する。その後、混合乾燥物粉末を大気中で仮焼成し、得られた仮焼成粉末中に、所定量の塩化カルシウム ($CaCl_2$) や塩化アンモニウム (NH_4Cl) などのフラックスを加えて乾式混合後、 H_2 雰囲気中で本焼成する。そして、得られた焼成物から洗浄を経て、粒子を取り出す。

【0005】

この方法によれば、安価かつ容易に $(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$ を製造することができる。また、この方法によれば、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$

50

～20 μmの高輝度粒子を得ることができるといわれている。しかしながら、 $(Sr_{1-a_3-b_3-x}Ba_{a_3}Ca_{b_3}Eu_x)_2SiO_4$ は、焼結収縮が少なく、その外観色は黄色味が強いことがあり、高い発光特性を有しているとはいえない。

【0006】

通常、シリケート蛍光体である酸化物粒子にフラックスを添加して焼成すると、フラックス効果により、フラックス中に酸化物粒子の溶解が起こる。その結果、液相を介して構成成分元素の拡散により粒成長し、また、 Eu^{2+} ドーピングが促進されることで、蛍光体特性の向上した粒子が得られるといわれている。

【0007】

しかしながら、 $(Sr_{1-a_3-b_3-x}Ba_{a_3}Ca_{b_3}Eu_x)_2SiO_4$ の原料である酸化物や炭酸塩を混合して得られた混合物を仮焼成および本焼成する、いわゆる固相法におけるシリケート蛍光体の製造方法においては、フラックス効果が確実に発揮されるとは言えず、高い発光特性のシリケート蛍光体を安定して得ることができないという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2003-110150号公報

【特許文献2】特開2004-115633号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、黄緑色～緑色に発光するシリケート蛍光体粒子である $(Sr, Ba, Eu)_2SiO_4$ の構成成分元素を含む酸化物および炭酸塩からなる原料を使用して、固相法によりシリケート蛍光体粒子を作製する場合に、フラックスの添加条件および仮焼成条件の最適化を行うことにより、フラックス効果が十分に発揮され、高い発光特性を有するシリケート蛍光体粒子を安定して得ることができるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0010】

したがって、本発明の目的は、高い発光特性を有するシリケート蛍光体粒子を安定的に固相法により作製することが可能な黄緑色～緑色に発光するシリケート蛍光体粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上述の目的を達成するために、本発明のシリケート蛍光体粒子の製造方法は、原料粉末とフラックスとを焼成して固相法により黄緑色～緑色に発光するシリケート蛍光体粒子を得るシリケート蛍光体粒子の製造方法であって、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酸化ユーロピウム、二酸化ケイ素および/または炭酸カルシウムの各原料粉末を秤量し、各原料粉末を混合した後に仮焼成を行い、仮焼成粉末(A)を得る第1工程と、第1工程で得られた仮焼成粉末(A)を解砕した後に、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選択される何れか1種以上のフラックスを、第1工程で得られた仮焼成粉末(A)に対して2質量%～10質量%となるように添加し混合して仮焼成を行い、仮焼成粉末(B)を得る第2工程と、第2工程で得られた仮焼成粉末(B)を解砕した後に、塩化バリウム、塩化ストロンチウム、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムからなる群より選択される何れか1種以上のフラックスを、第2工程で添加したフラックス全量と合計した総量で、第1工程で得られた仮焼成粉末(A)に対して10質量%～30質量%となるように添加し混合して本焼成を行い、焼成物を得る第3工程とを有し、第2工程と第3工程で用いるフラックスが異なり、かつ、第3工程で用いるフラックスは少なくとも塩化バリウム又は塩化ストロンチウムを含むことを特徴とする。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、黄緑色～緑色に発光し、内部量子効率が70%以上の高い発光特性を有するアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を安定的に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態にかかるシリケート蛍光体粒子の製造方法およびシリケート蛍光体粒子について、以下に示す項目に沿って詳細に説明する。なお、本発明にかかるシリケート蛍光体粒子の製造方法およびシリケート蛍光体粒子は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変更を加えることは可能である。

1. シリケート蛍光体粒子

2. シリケート蛍光体粒子の製造方法

2-1. 第1工程：1回目の仮焼成

2-2. 第2工程：2回目の仮焼成

2-3. 第3工程：本焼成

2-4. 第4工程：洗浄および乾燥

3. シリケート蛍光体粒子の評価

【0015】

<1. シリケート蛍光体粒子>

まず、本実施形態にかかる製造方法により得られるシリケート蛍光体粒子について説明する。

【0016】

シリケート蛍光体粒子は、白色LEDに好適に利用することができるアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子であって、黄緑色～緑色に発光するものである。シリケート蛍光体粒子は、ケイ素(Si)と酸素(O)の他に、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)およびユーロピウム(Eu)の各構成元素を含むものである。また、シリケート蛍光体粒子は、必要に応じてカルシウム(Ca)を含めることができる。また、シリケート蛍光体粒子の平均粒子径(D50)は、15μm～30μmである。シリケート蛍光体粒子の平均粒子径(D50)をこの範囲内にすることで、詳細は後述するが、優れた発光特性を有するシリケート蛍光体粒子を得ることができる。この平均粒子径(D50)を測定するレーザ回折式湿式粒度分布測定装置には、例えば、株式会社島津製作所製のSALD700を用いることができる。

【0017】

また、シリケート蛍光体粒子の平均粒子径(D50)を15μm～30μmとすることによって、例えば、白色LEDの作製において、緑色蛍光体や黄色蛍光体と共に樹脂に練り込む場合に、良好に分散するようになり、練り込み性を向上させることができる。

【0018】

次に、シリケート蛍光体粒子の組成および発光特性について説明する。

【0019】

シリケート蛍光体粒子の組成式は、 $(Sr_{1-a-x}Ba_aEu_x)_2SiO_4$ (但し、aおよびxは、0.55～0.70および0.05～0.10)で表される。すなわち、シリケート蛍光体粒子では、バリウム(Ba)が55mol%～70mol%、ストロンチウム(Sr)が20mol%～40mol%、ユーロピウム(Eu)が5mol%～10mol%の範囲内にある。

【0020】

例えば、各構成成分の組成を $(Ba_{0.70}, Sr_{0.24}, Eu_{0.06})_2SiO_4$ で表される化合物相とすると、緑色に発光するシリケート蛍光体粒子が得られる。このシリケート蛍光体粒子では、バリウム(Ba)を55mol%～70mol%、ストロンチウム(Sr)は20mol%～40mol%の範囲内とすることで、430nm～47

10

20

30

40

50

0 nmの波長範囲の光で励起した場合における発光スペクトルが、510 nm～570 nmの波長範囲に発光ピークを有する。また、賦活剤であるユーロピウム（Eu）の組成範囲は、5 mol %～10 mol %の範囲が好ましい。シリケート蛍光体粒子では、5 mol %未満では発光輝度が低下し、逆に10 mol %を超えると濃度消光によって十分な発光輝度を得ることはできない。

【0021】

なお、シリケート蛍光体粒子においては、ストロンチウム（Sr）の置換量を多くしたり、バリウム（Ba）の一部にカルシウム（Ca）を加えたりすることで、さらに黄色味を帯びた発光色となり、550 nm以上の長波長側に発光ピークがシフトする。このようなシリケート蛍光体粒子では、シリケート蛍光体粒子の発光効率が低下すると共に、耐水性も徐々に低下する。そのため、カルシウム（Ca）は必要に応じて添加する。

10

【0022】

このように、シリケート蛍光体粒子では、少なくともケイ素（Si）、酸素（O）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）およびユーロピウム（Eu）の各構成元素を含み、平均粒子径（D50）を15 μm～30 μmの範囲内とすることで、黄緑色から緑色に発光し、内部量子効率が70 %以上の非常に高い発光特性を有する。このような特性のシリケート蛍光体粒子を、白色LED用蛍光体に適用した場合には、極めて優れた演色性を示す。

【0023】

< 2. シリケート蛍光体粒子の製造方法 >

20

次に、本実施形態にかかるシリケート蛍光体粒子の製造方法について説明する。

【0024】

< 2-1. 第1工程：1回目の仮焼成 >

第1工程では、上述の組成式となるように、出発原料として炭酸ストロンチウム（SrCO₃）、炭酸バリウム（BaCO₃）、酸化ユーロピウム（Eu₂O₃）、二酸化ケイ素（SiO₂）、または必要に応じて炭酸カルシウム（CaCO₃）の粉末を秤量し、全ての原料粉末を混合して乾燥させた後、混合物粉末を酸化雰囲気下において1000～1100の温度で仮焼成を行い、仮焼成粉末（A）を得る。

【0025】

出発原料としては、製造するシリケート蛍光体の構成成分元素を含む酸化物および炭酸塩を使用する。すなわち、第1工程では、炭酸ストロンチウム（SrCO₃）、炭酸バリウム（BaCO₃）、酸化ユーロピウム（Eu₂O₃）および二酸化ケイ素（SiO₂）の各原料粉末を、所定の組成式となるように秤量する。各原料粉末としては、全て99.9 %以上の純度を有し、1 m³/g～100 m³/gの比表面積を有するものが好ましい。

30

【0026】

第1工程では、秤量した各原料粉末を用いて混合を行う。各原料粉末の混合方法としては、乾式または湿式のどちらでも構わないが、廃液の問題を考えると乾式混合が好ましい。乾式混合は、例えば、メディア径が10 mmのボールミルを用いて行うことができるが、その他に、Vブレンダーやロッキングミキサなどを利用することができる。

40

【0027】

第1工程では、混合した原料粉末を仮焼成する場合には、電気炉などの加熱装置を用いて1000～1100の温度範囲で、大気中で1時間～3時間かけて行い仮焼成粉末（A）を得る。仮焼成中は、酸欠を防止するために酸素や空気などを導入した酸化雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、第1工程では、大気中で仮焼成を行うことができる。

【0028】

< 2-2. 第2工程：2回目の仮焼成 >

第2工程では、第1工程で得られた仮焼成粉末を乾式解砕した後に、炭酸バリウム（BaCO₃）、炭酸ストロンチウム（SrCO₃）、酸化バリウム（BaO）および酸化ストロンチウム（SrO）からなる群より選択される何れか1種以上のフラックスを、第1

50

工程で得られた仮焼成粉末 (A) に対して 2 質量% ~ 10 質量% となるように添加する。そして、第 2 工程では、これらを再度混合した後に、得られた混合粉末を酸化雰囲気下において 1000 ~ 1100 で仮焼成して仮焼成粉末 (B) を得る。

【0029】

第 2 工程では、第 1 工程で得られた仮焼成粉末 (A) を乾式ボールミルで解砕して、350 μm の篩いにて分級しておくことが好ましい。これは、仮焼成粉末 (A) と後述するフラックスとを均一に混合するためである。次に、第 2 工程では、解砕した仮焼成粉末 (A) にフラックスを添加して仮焼成を行う。ここでは、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、酸化バリウム (BaO) および酸化ストロンチウム (SrO) からなる群より選択される何れか 1 種以上のフラックスを選択して添加することができる。これらのうち、最も好ましいものは、炭酸バリウム (BaCO_3) である。

10

【0030】

第 2 工程におけるフラックスの添加量は、第 1 工程で得られた仮焼成粉末 (A) に対して 2 質量% ~ 10 質量% とする。第 2 工程では、5 質量% 以上のフラックスを添加すると、より確実なフラックス効果が期待できる。第 2 工程では、フラックスの添加後、混合した粉末を電気炉などの加熱装置を用いて 1000 ~ 1100 の温度範囲で、酸化雰囲気下において 1 時間 ~ 3 時間かけて仮焼成して仮焼成粉末を得る。仮焼成中は、酸欠を防止するために酸素や空気などを導入した酸化雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、第 2 工程では、大気中で仮焼成を行うことができる。

【0031】

20

< 2 - 3 . 第 3 工程 : 本焼成 >

第 3 工程は、第 2 工程で得られた仮焼成粉末 (B) を解砕した後に、塩化バリウム (BaCl_2)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、酸化バリウム (BaO) および酸化ストロンチウム (SrO) からなる群より選択される何れか 1 種以上のフラックスを、第 2 工程で添加したフラックス全量と合計した総量で、第 1 工程で得られた仮焼成粉末 (A) に対して 10 質量% ~ 30 質量% となるように添加し混合して、還元雰囲気下において、1050 ~ 1250 で本焼成を行い、焼成物を得る。

【0032】

第 3 工程では、第 2 工程で得られた仮焼成粉末 (B) を乾式ボールミルで解砕して、350 μm の篩いにて分級しておくことが好ましい。これは、仮焼成粉末 (B) と後述するフラックスとを均一に混合するためである。次に、第 3 工程では、解砕した仮焼成粉末 (B) にフラックスを添加し、これらをカーボン容器などに入れて本焼成を行う。ここでは、塩化バリウム (BaCl_2)、塩化ストロンチウム (SrCl_2)、酸化バリウム (BaO) および酸化ストロンチウム (SrO) からなる群より選択される何れか 1 種以上のフラックスを選択して添加することができる。

30

【0033】

これらのうち、特に塩化バリウム (BaCl_2) や塩化ストロンチウム (SrCl_2) などの塩化物を用いることが好ましい。その理由は、塩化バリウム (BaCl_2) の融点が 960 であり、また、塩化ストロンチウム (SrCl_2) の融点が 870 であることから、上述した本焼成における 1050 ~ 1250 の範囲内で確実にフラックスの液相が形成されるため、仮焼成粉末 (B) の表面を濡らし仮焼成粉末 (B) を融解しやすくするのに適しているからである。また、フラックスの塩化物は、温水溶解性に優れているので、後述する第 4 工程において、温水を用いて焼成物からフラックスを除去しやすいという利点もある。

40

【0034】

第 3 工程におけるフラックスの添加量は、第 2 工程で添加したフラックス全量と合計した総量で、第 1 工程で得られた仮焼成粉末 (A) に対して 10 質量% ~ 30 質量% とする。10 質量% 未満では、フラックス効果が十分でなく、また 30 質量% を超えて添加すると、粒成長の低下、粒子表面の汚染など、過剰なフラックス残留により発光特性の低下が起こるため好ましくない。例えば、第 3 工程では、第 2 工程で炭酸バリウム (BaCO_3)

50

）を5質量%添加して仮焼成を行い、第3工程で塩化バリウム（ BaCl_2 ）を10質量%添加し、第2工程および第3工程で添加するフラックスの総量を15質量%とすることができる。

【0035】

第3工程における塩化バリウム（ BaCl_2 ）や塩化ストロンチウム（ SrCl_2 ）などの塩化物のフラックスの好適な添加量は10質量%～20質量%であり、酸化バリウム（ BaO ）や酸化ストロンチウム（ SrO ）などの酸化物のフラックスの好適な添加量は2質量%～5質量%である。第3工程では、いずれも、上記範囲を超えて添加すると、粒成長の低下や粒子表面における過剰なフラックスの残留などの問題が生じて、シリケート蛍光体粒子の発光特性の低下要因となるため好ましくない。

10

【0036】

第3工程における焼成温度は、1050～1250、好ましくは1150～1200であり、電気炉などの加熱装置を用い、その温度を1時間～5時間保持することで、最も高い発光特性を有するシリケート蛍光体粒子が得られやすい。第3工程では、焼成温度が高すぎると、仮焼成粉末およびフラックスとカーボン容器との反応や、仮焼成粉粒子の表面からフラックスの揮発が起こるため好ましくない。また、第3工程における焼成では、例えば、 H_2 濃度を1%以上、好ましくは3%以上の還元雰囲気下で行うと、賦活成分であるユーロピウム（Eu）の還元ドーブが効率的に進むため好ましく、安全面から4%を上限とするのがよい。

【0037】

20

第3工程では、第2工程で得られた仮焼成粉末（B）とフラックスとを混合して還元雰囲気下で焼成を行うと、フラックスの存在により粒成長を促進させることができる。一般的に、フラックスの存在下において還元雰囲気下で焼成して得られる蛍光体粒子は、平均粒子径（ D_{50} ）が数十 μm の単分散に近く円形度の高い粒子となることが知られている。このような粒子を用いて、例えば、白色LEDの作製において、緑色蛍光体や黄色蛍光体と共に樹脂に練り込む場合に、良好に分散するようになり、練り込み性を向上させることができる。すなわち、第3工程では、粒成長の促進により、得られるシリケート蛍光体粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が15 μm ～30 μm となる。なお、シリケート蛍光体粒子の平均粒子径（ D_{50} ）は、フラックスの種類やその添加量その他、本焼成の温度によって調整することができる。

30

【0038】

< 2-4. 第4工程：洗浄および乾燥 >

第4工程は、第3工程で得られた焼成物を冷却した後に解砕し、温水中で攪拌して残留物を除去し、シリケート蛍光体粒子を得る。

【0039】

第3工程で得られた焼成物は、フラックスの溶解により、焼結収縮した固形物となっていることがある。そこで、第4工程では、焼成体が固形物となっている場合には、塊状の焼成物を粒子状にするため、焼成物をスタンプミルなどで350 μm 程に粗解砕する。一方、焼成体が粉末となっている場合には、焼成体を粗解砕する必要はない。

【0040】

40

その後、ポットに解砕粉と60の温水を加え、湿式ボールミルで3分間湿式解砕を行う。第3工程で得られた焼成物では、シリケート蛍光体粒子とその粒界にフラックスが残留している。第4工程では、温水を用いることでフラックスが溶解し、シリケート蛍光体粒子のみが残留する形で取り出される。溶解物（フラックス）とシリケート蛍光体粒子とを固液分離した後、アルコール洗浄して、乾燥することによりシリケート蛍光体粒子が得られる。

【0041】

このように、本発明のシリケート蛍光体粒子の製造方法では、仮焼成を2回に分けて行い、各仮焼成時に添加するフラックスの種類や添加量を特定し、さらにフラックスの添加を2回目の仮焼成と本焼成とに分けることで、黄緑色から緑色に発光し、平均粒子径（ D

50

50) が $15\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、内部量子効率が70%以上の非常に高い発光特性を有するアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を作製することができる。そして、このような優れた発光特性を有するシリケート蛍光体粒子を白色LED用蛍光体に適用することで、極めて優れた演色性を示す白色LED用蛍光体を提供することができる。

【0042】

< 3. シリケート蛍光体粒子の評価 >

シリケート蛍光体粒子は、分光蛍光光度計(日本分光社製のFP6500)により励起スペクトル($450\ \text{nm}$)を測定し、シリケート蛍光体粒子の吸収率(abs)、外部量子効率(EQE)、内部量子効率(IQE)および発光ピーク長(Em)を算出することで、発光特性を評価することができる。また、シリケート蛍光体粒子は、乾式粒度分布計(日本分光社製のVD400nano)により粒度分布を測定し、平均粒子径(D50)を求めることができる。

10

【実施例】

【0043】

以下、各実施例および各比較例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】

(実施例1)

「第1工程」

実施例1における第1工程では、炭酸ストロンチウム(SrCO_3 : 堺化学製のSW-K) $201.0\ \text{g}$ 、炭酸バリウム(BaCO_3 : 日本化学製のLSR) $791.8\ \text{g}$ 、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3 : 高純度化学製) $72.7\ \text{g}$ 、二酸化ケイ素(SiO_2 : トクヤマ製のNSS3N) $174.1\ \text{g}$ の粉末をSUS製ポットに入れ、10分間混合を行った。第1工程では、これにより得られた混合粉末を80 で乾燥させた後に、1000 で1時間、 $5\ \text{L/min}$ でairを導入して電気炉で仮焼成を行った。

20

【0045】

「第2工程」

実施例1における第2工程では、第1工程で得られた仮焼成粉末(A) $100\ \text{g}$ を取り出し、乾式ボールミルにて10分間解砕した後に、 $350\ \mu\text{m}$ の篩いにて分級した。第2工程では、これにより得られた分級粉末に、フラックスとして炭酸バリウム(BaCO_3)を5質量%添加し、再度混合した。第2工程では、これにより得られた混合粉末を1000 で1時間、 $5\ \text{L/min}$ でairを導入して電気炉で二度目の仮焼成を行った。

30

【0046】

「第3工程」

実施例1における第3工程では、第2工程で得られた仮焼成粉末(B)を、再度乾式ボールミルにて10分間解砕した後に、塩化バリウム(BaCl_2)を10質量%添加し、カーボン容器にこれらの粉末を入れて1200 で1時間、 $\text{Ar}-3\%\ \text{H}_2$ 雰囲気中において電気炉で焼成した。

【0047】

「第4工程」

実施例1における第4工程では、第3工程で得られた焼成物をスタンプミルで粗解砕し、 $350\ \mu\text{m}$ の篩いで分級した。第4工程では、これにより得られた分級粉末をポットに入れ、60 の温水を加えて湿式ボールミルにて3分間解砕した。溶解物と粒子を固液分離した後、アルコール洗浄して80 で乾燥し、組成式($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

40

【0048】

(実施例2)

実施例2では、実施例1の原料組成にて、「第2工程」での添加するフラックスを「炭酸バリウム(BaCO_3)5質量%」を「炭酸バリウム(BaCO_3)5質量%と炭酸ストロンチウム(SrCO_3)2質量%」に変更したこと、および「第3工程」で添加する

50

フラックスを、「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%」を、「塩化バリウム (BaCl_2) 13 質量%」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0049】

(実施例 3)

実施例 3 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 3 工程」で添加するフラックスを、「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%」から「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%と塩化ストロンチウム (SrCl_2) 5 質量%」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

10

【0050】

(実施例 4)

実施例 4 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 3 工程」で添加するフラックスを、「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%」から「塩化ストロンチウム (SrCl_2) 10 質量%」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0051】

(実施例 5)

実施例 5 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 2 工程」での添加するフラックスを、「炭酸バリウム (BaCO_3) 5 質量%」から「酸化バリウム (BaO) 5 質量%」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

20

【0052】

(実施例 6)

実施例 6 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 3 工程」で添加するフラックスを、「塩化バリウム (BaCl_2) を 10 質量%」から「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%と酸化バリウム (BaO) 2 質量%」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

30

【0053】

(実施例 7)

実施例 7 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 3 工程」で本焼成温度を、「1200」から「1100」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0054】

(実施例 8)

実施例 8 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 3 工程」で本焼成温度を、「1200」から「1050」に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

40

【0055】

(比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 2 工程」および「第 3 工程」でフラックスを添加しないこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0056】

(比較例 2)

比較例 2 では、実施例 1 の原料組成にて、「第 2 工程」および「第 3 工程」でフラック

50

スを添加しないこと、および第 1 工程の出発原料に、フラックスとして「塩化バリウム (BaCl_2) を 10 質量%」添加したこと以外は実施例 1 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0057】

(比較例 3)

比較例 3 では、実施例 5 の原料組成にて、「第 2 工程」でフラックス「酸化バリウム (BaO) 5 質量%」を添加しないこと、および「第 3 工程」で添加するフラックスを、「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%」から「塩化バリウム (BaCl_2) 10 質量%と酸化バリウム (BaO) 5 質量%」に変更し、フラックスを第 3 工程のみに添加するようにしたこと以外は実施例 5 と同様にして、組成式 ($\text{Sr}_{0.24}\text{Ba}_{0.69}\text{Eu}_{0.07}$) $_2\text{SiO}_4$ のアルカリ土類金属シリケート蛍光体粒子を得た。

【0058】

【表 1】

| | 発光特性 | | | | 粒度分布 D50 (μm) |
|-------|---------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| | 吸収率 (Abs) (%) | 外部量子効率 (EQE) (%) | 内部量子効率 (IQE) (%) | 発光ピーク波長 (Em) (nm) | |
| 実施例 1 | 87.8 | 64.4 | 73.0 | 525 | 25.8 |
| 実施例 2 | 87.3 | 64.1 | 73.1 | 525 | 25.3 |
| 実施例 3 | 87.1 | 63.8 | 72.9 | 525 | 24.8 |
| 実施例 4 | 88.5 | 64.3 | 72.3 | 526 | 24.2 |
| 実施例 5 | 87.9 | 64.8 | 73.4 | 526 | 24.9 |
| 実施例 6 | 88.1 | 63.3 | 71.6 | 525 | 24.3 |
| 実施例 7 | 87.7 | 63.9 | 72.4 | 525 | 22.1 |
| 実施例 8 | 88.1 | 63.3 | 71.6 | 525 | 19.4 |
| 比較例 1 | 29.3 | 4.1 | 13.9 | 525 | 2.2 |
| 比較例 2 | 22.1 | 1.1 | 5.0 | 522 | 3.4 |
| 比較例 3 | 86.3 | 31.5 | 36.3 | 524 | 13.8 |

【0059】

以上の結果から分かるように、実施例 1 ~ 実施例 8 では、得られたシリケート蛍光体粒子について、いずれも安定的に内部量子効率 (IQE) が 70 % を越え、発光波長も 525 nm で安定しており、極めて蛍光体としての特性 (発光特性) に優れていることが確認できた。

【0060】

一方、比較例 1 ~ 比較例 3 では、得られたシリケート蛍光体粒子について、高い発光特性が確認できず、また、平均粒子径 (D50) も非常に小さく、フラックスによる粒成長が見られないことが確認できた。すなわち、フラックスを添加しない場合、およびフラックスを添加条件がシリケート蛍光体粒子の製造方法とは異なる場合においては、内部量子効率 (IQE) が十分に改善されず、また、粒成長も不十分であることが判明した。

【0061】

実施例 1 ~ 実施例 8 および比較例 1 ~ 比較例 3 の結果より、仮焼成を 2 回に分けて行い

、各仮焼成時に添加するフラックスの種類や添加量を特定し、さらにフラックスの添加を2回目の仮焼成と本焼成とに分けることで、得られたシリケート蛍光体粒子は、平均粒子径(D50)を $15\text{ }\mu\text{m} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内とし、黄緑色から緑色に発光し、内部量子効率が70%以上の非常に高い発光特性を有することが確認できた。これにより、このような特性のシリケート蛍光体粒子を、白色LED用蛍光体に適用した場合には、極めて優れた演色性を示す。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-088399(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0164365(US,A1)
特開2005-277441(JP,A)
特開2013-151617(JP,A)
国際公開第2008/102628(WO,A1)
国際公開第2009/017206(WO,A1)
特開2001-311075(JP,A)
特開平10-077469(JP,A)
特開平09-291275(JP,A)
特開平01-213388(JP,A)
特開昭63-268789(JP,A)
特表昭62-501566(JP,A)
特開昭56-099279(JP,A)
特開昭55-135190(JP,A)
特開昭50-019685(JP,A)
欧州特許出願公開第01995294(EP,A1)
国際公開第2007/091687(WO,A1)
中国特許出願公開第101379164(CN,A)
韓国特許第10-2008-0091295(KR,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/08

C09K 11/59