

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142289 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/JP2007/061529
- (22) 国際出願日: 2007年6月7日 (07.06.2007)
- (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2006-160408 2006年6月9日 (09.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町2丁目1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎 卓 (KAWASAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 川越 美満 (KAWAGOE, Mitsuru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平山 一幸 (HIRAYAMA, Kazuyuki); 〒1600022 東京都新宿区新宿2-3-10 新宿御苑ビル6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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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, MT, 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: FLUORESCENT MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ILLUMINATOR EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いた照明器具

(57) Abstract: A fluorescent material which comprises a β -Sialon represented by the general formula $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ as a base material and europium in solution as a luminescent center, and is a powder which, when examined by the laser diffraction/scattering method, gives a particle diameter distribution in which the cumulative 10% diameter (D_{10}) is 7-20 μm and the cumulative 90% diameter (D_{90}) is 50-90 μm . It is less apt to decrease in luminescent intensity. Also provided is an illuminator employing this fluorescent material. This fluorescent material can be produced by mixing a silicon nitride powder, an aluminum nitride powder, an aluminum compound as an optional ingredient, and an europium compound and keeping the resultant raw-material powder in a nitrogen atmosphere or non-oxidizing atmosphere at 1,850-2,050°C for 9 hours or longer.

(57) 要約: 蛍光体は、一般式: $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で示される β 型サイアロンが母体材料であり、発光中心として Eu が固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における 10% 径 (D_{10}) が 7~20 μm であり、かつ 90% 径 (D_{90}) が 50~90 μm の粉末であり、発光強度の低下の少ない蛍光体とこの蛍光体を用いた照明器具を提供することができる。この蛍光体は、窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、必要に応じてアルミニウム含有化合物と、Eu 含有化合物とを混合してなる原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で 1850~2050°C の温度で 9 時間以上保持することで製造することができる。

WO 2007/142289 A1

明 細 書

蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いた照明器具

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体及びその製造方法並びにそれを用いた照明器具に関する。さらに、詳しくは、本発明は、紫外線或いは青色光で励起されて可視光線を発するβ型サイアロンからなる蛍光体とその製造方法並びにこの蛍光体を用いた白色発光ダイオードのような照明器具に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体として、母体材料にケイ酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩、硫化物を用い発光中心に遷移金属もしくは希土類金属を用いたものが広く知られている。

[0003] 一方、白色発光ダイオード(以下、白色LEDと記載する)については、紫外線或いは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ものが注目され、開発が進んでいる。

[0004] しかしながら、前記した従来の蛍光体では、励起源に曝される結果として、蛍光体の輝度が低下するという問題がある。

[0005] 輝度低下の少ない蛍光体として、最近、窒化物や酸窒化物蛍光体は結晶構造が安定で、励起光や発光を長波長側にシフトできる材料であることから、注目されている。

[0006] 窒化物、酸窒化物蛍光体として、特定の希土類元素を付活させたα型サイアロンは、有用な蛍光特性を有することが知られており、白色LED等への適用が検討されている(特許文献1~5、非特許文献1参照)。

[0007] また、希土類元素を付活させた $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{N}_8$ 、 CaSiAlN_3 又はβ型サイアロンも、同様の蛍光特性を有することが見出されている(特許文献6、7及び8、非特許文献2、3参照)。

[0008] 他にも、窒化アルミニウム、窒化ケイ素マグネシウム、窒化ケイ素カルシウム、窒化ケイ素バリウム、窒化ガリウム、窒化ケイ素亜鉛、等の窒化物や酸窒化物を母体材料とした蛍光体が提案されている。

[0009] β 型サイアロンは β 型窒化ケイ素の固溶体であり、 β 型窒化ケイ素のSi位置にAlが、N位置にOが置換固溶したものである。単位胞に2式量の原子があるので、一般式として、 $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ が用いられる。ここで、組成Zは0～4.2であり、固溶範囲は非常に広く、また(Si、Al)/(N、O)のモル比は、3/4を維持する必要がある。そこで、一般的に原料としては、窒化ケイ素の他に、酸化ケイ素と窒化アルミニウムとを、或いは酸化アルミニウムと窒化アルミニウムとを加えて加熱することで β 型サイアロンが得られる。

[0010] β 型サイアロンの結晶構造内にEuイオンを充分固溶させると、紫外から青色の光で励起され、500～550nmの緑～黄色光の発光を示す。

[0011] ところで、白色LEDの白色光は、単色光とは異なり複数の色の組み合わせが必要であり、一般的な白色LEDは、例えば特許文献9～10に開示されているように、紫外LED又は青色LEDとそれらの光を励起源とし、可視光を発する蛍光体との組み合わせにより構成されている。従って蛍光体が発する光の強度が小さいと、LEDが発する白色光の強度も低下してしまう。

[0012] 信号灯、標識灯に用いられる有色光とは異なり、白色光は物を明るく照らす照明用の光として用いられる場合が多い。従って、白色LEDを液晶装置等の表示装置のバックライトや各種室内外の一般照明などの照明器具として用いる場合、十分な強度の白色光を発することが重要な課題になる。

[0013] 特許文献1:特開2002-363554号公報

特許文献2:特開2003-336059号公報

特許文献3:特開2003-124527号公報

特許文献4:特開2003-206481号公報

特許文献5:特開2004-186278号公報

特許文献6:特開2004-244560号公報

特許文献7:特開2005-255895号公報

非特許文献1:J. W. H. van Krebel "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, p. 145-161 (1998)

非特許文献2:第65回応用物理学会学術講演会講演予稿集(2004年9月、東北学

院大学)No. 3 p. 1282-1284

非特許文献3:第52回応用物理学関連連合講演会講演予稿集(2005年3月、埼玉大学)No. 3 p. 1615

特許文献8:特開2005-255895号公報

特許文献9:特開平5-152609号公報

特許文献10:特開平7-99345号公報

特許文献11:特許第2927279号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0014] 白色LEDの発光強度低下の原因になる β 型サイアロン蛍光体の蛍光強度の低下は、 β 型サイアロン蛍光体の粒子径によるところが大きい。蛍光は、蛍光体に吸収された励起光が蛍光に変換されることによって発生するが、励起光の一部は吸収されず蛍光体表面で反射されて散乱光になる。蛍光体の粒子径が小さい程、蛍光体単位質量当たりの表面積が増大するので、同じ質量の蛍光体であっても粒子径が小さい程蛍光体表面で反射されて散乱光となる励起光の割合が増え、その結果、蛍光体に吸収される励起光が減るために、発生する蛍光の強度も低下してしまう。
- [0015] 特許文献8に開示された従来の β 型サイアロン蛍光体は、平均粒径が50nm~20 μ mの範囲に調整されたものであった。
- [0016] ところで、白色LEDに要求される蛍光体の蛍光強度が近年急激に増大しつつあり、従来の β 型サイアロン蛍光体の蛍光強度では、もはや充分とは言い難くなってきた。
- [0017] 蛍光強度の向上対策として、蛍光体粉末の粒子径を大きくすることが考えられる。粒子径を大きくする方法は、例えば原料粉末を加熱して得た β 型サイアロンの焼成後の粉末を粉砕する際に、粉砕が緩くなるように調整して粒子径の大きな粒子が残りやすくする方法などがあげられるが、従来、 β 型サイアロン蛍光体粉末は、平均粒径を大きくすると、照明器具等に適用する際に分散性が悪くなり、色むらが発生する問題があった。
- [0018] 本発明は、従来技術の課題を解決することを目的とし、本発明者が β 型サイアロン

からなる蛍光体の粒子径調整方法を種々検討した結果、焼成時における加熱条件を工夫することによって、特定の粒子径分布を有する β 型サイアロン蛍光体を得ることができ、その特定の粒度分布を有するが故に、当該蛍光体が従来技術の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

課題を解決するための手段

- [0019] 上記目的を達成するため、本発明の蛍光体は、一般式： $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンが母体材料であり、発光中心としてEuが固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における10%径(D_{10})が7~20 μm であり、かつ、90%径(D_{90})が50~90 μm の粉末であることを特徴とする。
- [0020] 本発明の上記蛍光体の製造方法は、窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末又は加熱により分解して酸化アルミニウムを産生するアルミニウム含有化合物の何れかと、酸化ユーロピウム粉末又は加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物と、からなる出発原料を混合して原料粉末とする工程と、上記原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で加熱して β 型サイアロン粉末からなる蛍光体とする工程と、を含み、上記加熱を、1850~2050 $^{\circ}\text{C}$ の温度で9時間以上保持することを特徴とする。
- [0021] 本発明による蛍光体の製造方法の別の構成によれば、窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末又は加熱により分解して酸化アルミニウムを産生するアルミニウム含有化合物の何れかと、酸化ユーロピウム粉末又は加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物と、からなる出発原料を混合して原料粉末とする工程と、上記原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で加熱して β 型サイアロン粉末からなる蛍光体とする工程と、を含み、加熱を少なくとも2回に分けて行い、複数回の加熱操作の間に、解砕操作を行うことを特徴とする。
- [0022] 上記構成において、好ましくは、出発原料に β 型サイアロンを1.5~20質量%含有させる。
- [0023] 上記構成において、好ましくは、出発原料を密度1.75g/cm³以上の窒化ホウ素材質の容器に充填して加熱する。

[0024] 本発明の照明器具は、蛍光体と発光光源と、を含み、蛍光体が、一般式： $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心としてEuが固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における10%径 (D_{10}) が7~20 μm であり、かつ90%径 (D_{90}) が50~90 μm の粉末であることを特徴とする。

[0025] 上記構成において、発光光源は、好ましくは、紫外線又は可視光を発光する。

発明の効果

[0026] 本発明のサイアロンからなる蛍光体は、Euを含有する β 型サイアロンからなる蛍光体であり、 β 型サイアロンが有する独自の結晶構造故に、Euが発光中心として機能し、紫外線又は可視光で効率良く励起されて、500~550nmの黄色~緑色可視光領域にピークを有する発光を安定して生じさせることができる。したがって、この蛍光体は単独もしくは他の蛍光体と組み合わせることで種々の照明器具、特に青色LEDや紫外LEDを光源とする白色LEDに好適に使用できる。本発明の蛍光体は後に詳述する製造方法を適用して製造することができる、

[0027] 従来の β 型サイアロンからなる蛍光体粉末は、蛍光強度を増大させるために粒子径を大きくすると、分散性が悪化して色むらを発生しやすいが、本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法によれば、粒子径が大きくかつ分散性が良好な蛍光体粉末を、簡便に、従って、工程費用が掛かない方法で製造できるので、安価で、蛍光強度が高く色むらの少ない、すなわち性能低下の少ない粉末状の β 型サイアロンからなる蛍光体を提供することができる。

[0028] 本発明の照明器具は、前記 β 型サイアロンからなる蛍光体を用いている。 β 型サイアロンは熱的にも化学的にも安定であるため、 β 型サイアロンからなる蛍光体は高温で用いても輝度変化が少なく、また長寿命であるという特徴がある。 β 型サイアロンの蛍光体の場合には、波長440~480nmの可視光を発することのできる青色LEDや、波長350~410nmの紫外光を発することのできる紫外LEDを発光光源に用い、前記発光光源の光と β 型サイアロン蛍光体及び必要に応じて赤色や青色の蛍光体を組み合わせることにより白色光を容易に提供でき、例えば、液晶装置等の表示装置のバックライトや各種室内外の一般照明などの照明器具等の多様な用途に適用可

能である。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の実施例に係る照明器具(表面実装型LED)の概略説明図である。

符号の説明

- [0030] 1:青色LEDチップ
 2:蛍光体
 3:ワイヤー
 4:封止樹脂
 5:容器
 6, 7:導電性端子

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明を好ましい実施の形態により詳細に説明する。

本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の組成は、一般式: $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ で示されるが、蛍光特性を発現させるために、Eu含有量が0.05~0.3atm%であれば発光特性が確実に得られるので好ましい。

[0032] 本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体のレーザー一回折散乱法によって測定した粒子径分布は、体積基準の積算分率における10%径(D_{10})が7~20 μm でありかつ、90%径(D_{90})が50~90 μm である。 D_{10} と D_{90} を規定することによって、特定の粒子径分布幅を有する β 型サイアロン蛍光体粉末が得られる。本発明者等は、このように特定の粒子径分布幅とすることによって、粒子径が大きな蛍光体粉末であっても、照明器具等に適用する際の分散性悪化や色むら発生が解消できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち、10%径(D_{10})が7 μm 以上ならば蛍光強度が高くなり、20 μm 以下であれば分散性が良好であるし、90%径(D_{90})が50 μm 以上であれば蛍光強度が高くなり、90 μm 以下であれば分散性が良好である。とくに、10%径(D_{10})が8~15 μm であり、90%径(D_{90})が60~80 μm であることが本発明の効果をj得るのに一層好ましい。

[0033] 本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法は、窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末又は加熱により分解して酸化アルミニウムを産

生するアルミニウム含有化合物と、更に、酸化ユーロピウム粉末又は加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物とを、 β 型サイアロンの所望組成に対応して配合、混合してなる原料粉末を用いるものである。本発明ではこの原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で加熱して β 型サイアロンからなる蛍光体を製造するもので、具体的には前記原料を1850～2050℃の温度で9時間以上保持することで、前記粒子径分布を有する β 型サイアロンからなる蛍光体を得ることができる。従って、当該製造方法で得られる蛍光体は、その特定の粒子径分布を有するが故に、その発光特性が低下することが防止される。

[0034] 本発明に於いて、加熱により分解して酸化アルミニウムを産生するアルミニウム含有化合物としては、例えば水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム等が挙げられる。また、加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物としては、例えば水酸化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、シュウ酸ユーロピウム等が挙げられる。

[0035] 本発明において、特定の粒子径分布幅とする、すなわち粒子径分布において体積基準の積算分率における10%径(D_{10})が7～20 μm でありかつ、90%径(D_{90})が50～90 μm とする具体的な方法は、前記した通りに、加熱、焼成時における保持温度を1850～2050℃とし、保持時間を9時間以上とすることである。

[0036] 従来、 β 型サイアロン蛍光体の焼成時に、例えば、好適な焼成温度として1820～2200℃、雰囲気の圧力として0.1MPa～100MPa等が規定されていたが、焼成時の保持時間については明確な規定はなく、実施例として2時間及び8時間が例示されていたのみであった(特許文献8参照)。本発明者らは、当該加熱条件について実験的に検討し、特定の原料を用いる際に9時間以上の保持時間を採用することで、特定の粒子径分布を有する β 型サイアロンからなる蛍光体が見出されたものである。

[0037] 従来は、加熱、焼成時における保持時間が8時間以下であっても、焼成後における粉砕又は分級等によって、平均粒径を大きめに調整すること自体は可能ではあった。しかし、その場合には照明器具等に適用する際に分散性が悪くなり、色むらが発生する問題があった。それに対し、本発明では、加熱、焼成時における保持時間を9時

間以上とすることによって、特定の粒子径分布を有する β 型サイアロンからなる蛍光体が得られる。なお、保持時間の上限は特に定めはないが、極端に長時間保持しても、特定の粒子径分布幅を得る効果はもはや顕著には改善されず、むしろ経済的な損失が大きくなるため、48時間を上限とするのが好ましい。

- [0038] 本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の製造に適する、加熱時における窒素雰囲気又は非酸化雰囲気中の圧力については、0.3～4MPaが好適である。
- [0039] 本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法は、原料粉末の加熱を少なくとも2回以上に分けて行い、複数回の加熱操作の間に、解砕操作を行うことによっても可能である。この場合、解砕操作前の加熱、焼成においては、加熱時における窒素雰囲気又は非酸化雰囲気中の温度、圧力及び保持時間は、それぞれ、1350～1700℃、0.1～1MPa及び1分間～12時間が好ましい。焼成後、冷却して取り出した焼成品は、解砕を行う。解砕の具体的な方法は、凝集の度合いに応じてそのままふるいを通すか、又は、人力で揉みほぐす、ローラー等を用いて人力で押し潰す、乳棒を用い軽く叩く、又はすり潰してほぐす、等の後にふるいを通してよい。
- [0040] 本発明では、前記の解砕操作後、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気において再度の加熱処理を施す。この時の、好ましい加熱条件としては、例えば、温度は1820～2200℃、雰囲気中の圧力は0.1MPa～100MPa、保持時間は1時間以上等が挙げられる。
- [0041] 本発明の出発原料は、前記混合粉末であるが、これに β 型サイアロンを1.5～20質量%含有させてなる混合粉末を用いれば、加熱焼成時に粒子径分布幅が調整しやすくなるため、さらに好ましい。 β 型サイアロンの含有量を1.5～20質量%としたのは、1.5質量%以上で本発明の効果が安定して得られ、20質量%以下で前記効果が十分に得られるためである。
- [0042] 加熱時に出発原料を充填する容器は、加熱保持条件において変質することなく、さらに出発原料、焼成品及び雰囲気中の何れとも反応しない材質であることが必要になる。このような材質として、例えば窒化ホウ素(BN)がある。本発明において、密度1.75g/cm³以上の窒化ホウ素成型体材質、好ましくは密度2.10g/cm³以上の熱分解窒化ホウ素(P-BN)材質の容器を用いれば、加熱焼成時に粒子径分布

幅が調整しやすくなるため、さらに好ましい。なお、出発原料を容器に充填する際には、例えばかさ密度(JIS R 1628-1997における初期かさ密度)を $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下程度とし、かさ高くすることが加熱中の粒子同士の凝集を抑制する観点から一層好ましい。

[0043] 上記した操作で得られる β 型サイアロンは、解砕及び必要に応じて分級を行うことによって、最終の粒子径調整がなされる。解砕の具体的な方法は、ふるいを通すか、又は人力で揉みほぐす、ローラー等を用いて人力で押し潰す、乳棒を用い軽く叩く若しくはすり潰してほぐす、石うす、らいかい機、ボールミル、振動ミル若しくはジェットミル等の粉碎機を用いる等の方法であるが、必要に応じてこれらの後にふるいを通してても良い。

[0044] 分級の具体的な方法は、ふるい分け、気流分級、水簸分級又は遠心沈降分級等である。解砕は強度に行う程粒子径が小さくなりやすいため、本発明における解砕は、ふるいを通すか、又は人力で揉みほぐす、ローラー等を用いて人力で押し潰す、乳棒を用い軽く叩く若しくはすり潰してほぐす等の後、必要であればふるいを通す等の、比較的軽度の解砕が好ましい。

[0045] 解砕及び必要に応じた分級によって、本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体の粒子径分布を調整することができる。本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体のレーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、体積基準の積算分率における10%径(D_{10})が $7\sim 20\ \mu\text{m}$ でありかつ、90%径(D_{90})が $50\sim 90\ \mu\text{m}$ である。

[0046] 粒子径分布測定の方法として、レーザー回折散乱法の他に、遠心沈降光透過法、X線透過法、遮光法、電気的検知帯法などもあげられるが、本発明では、再現性が良好であり操作が比較的簡便であることから、レーザー回折散乱法を用いた。ただし、この方法では、粒子の一部が他の粒子の表面に付着したままでは正確な粒子径分布が測定できないため、粒子の媒体である液体中で、粒子同士の付着を無くして完全に分散させるため、液体に適当な分散剤を添加し、さらに超音波を印加した後に測定する。

[0047] β 型サイアロンからなる蛍光体の結晶構造の同定は、粉末X線回折装置(XRD)等を用いて行うことができるし、発光強度は、例えば分光蛍光光度計を用い、所定の波

長及び強度の励起光照射時における、所定波長の蛍光の強度を測定することによって知ることができる。

[0048] β 型サイアロンからなる蛍光体は、発光光源と蛍光体から構成される照明器具に使用され、特に350～500nmの波長を含有している紫外光や可視光を励起源として照射することにより、500～550nmの範囲の波長にピークを持つ発光特性を有するので、紫外LED又は青色LED並びに必要なに応じて赤色及び／又は青色蛍光体との組み合わせにより、容易に白色光が得られるという特徴がある。又、 β 型サイアロンは、高温にさらしても劣化せず、更に耐熱性に優れており酸化雰囲気及び水分環境下における長期間の安定性にも優れているので、これらを反映して当該照明器具が高輝度で長寿命になるという特徴を有する。

[0049] 白色光を発する照明器具の主な用途は、表示灯とは異なり、物に光を当てて照らすための発光であるので、物の色を正しく反映するために安定した色調が要求される。このため発光光源である青色LEDだけでなく蛍光体である β 型サイアロンに対しても、ばらつきの少ない安定した発光強度が要求される。

[0050] 本発明の照明器具は、少なくとも一つの発光光源と本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体を用いて構成される。本発明の照明器具としては、LED、蛍光ランプなどが含まれ、例えば、特許文献9～11などに記載されている公知の方法により、本発明の蛍光体を用いてLEDを製造することが出来る。なお、この場合において、発光光源は350～500nmの波長の光を発する紫外LED又は青色LED、特に好ましくは440～480nmの波長の光を発する青色LEDを用いることが好ましく、これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となりうる。

[0051] 照明器具において、本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体を単独で使用方法以外に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することもできる。特に青色LEDを励起源とした場合、本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体と黄色光の発光を示す蛍光体とを組み合わせる時に、幅広い色温度の白色発光が可能となる。このような蛍光体としては、Euが固溶した α 型サイアロンが挙げられる。また、更に $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 等の赤色蛍光体と組み合わせ

ることにより、色再現性や演色性が向上でき、液晶装置等の表示装置に好適な色再現性を有するバックライトや、演色性に優れる各種室内外の一般照明などの照明器具等を提供することができる。

実施例

[0052] (実施例1の説明)

電気化学工業社製 α 型窒化珪素粉末(NP-600グレード、酸素含有量1.3質量%)95.5質量%、トクヤマ社製窒化アルミニウム粉末(Fグレード、酸素含有量0.9質量%)3.3質量%、大明化学社製酸化アルミニウム粉末(TM-DARグレード)0.4質量%、信越化学工業社製酸化ユーロピウム粉末(RUグレード)0.8質量%を表1に示すように配合し、合計で1.0kgになるようにした。なお、この場合のEu含有量は0.09atm%である。

[表1]

	配合(質量%)				Eu含有量 (atm%)	BN容器密度 (g/cm ³)	焼成条件		
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃			保持時間 (hr)	温度 (°C)	圧力 (MPa)
実施例1	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	1.80	12	1950	0.9
実施例2	94.2	3.5	1.0	1.3	0.14	1.80	24	1900	0.9
実施例3	93.9	3.5	1.0	1.6	0.18	1.80	36	1850	0.5
実施例4	93.0	4.0	2.2	0.8	0.09	1.80	10	2000	2.0
比較例1	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	1.80	8	1950	0.9
比較例2	93.9	3.5	1.0	1.6	0.18	1.80	8	1850	0.5
実施例11	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	(熱分解BN容器)	12	1950	0.9
比較例4	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	1.60	12	1950	0.9

[0053] これを、ロッキングミキサー(愛知電機製、RM-10)を用いて60分間乾式で混合し、更に目開き150 μ mのステンレス製篩を全通させて、 β 型サイアロン合成用の原料粉末を得た。なお、原料粉末を100mlのメスシリンダーに充填し、粉末の質量をかさ体積で割ることによってかさ密度を測定したところ、0.4g/cm³であった。

[0054] この原料粉末を、内寸で直径14.8cm×高さ13.8cmの蓋付きの円筒形窒化ホウ素製容器(電気化学工業製、N-1グレード、密度1.80g/cm³)に580g充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1950°Cで12時間の加熱処理を行った。得られた生成物は、緩く凝集した塊状であり、清浄なゴム手袋を着用した手指で軽くほぐすことができた。こうして軽度の解砕を行った後、目開き45 μ mの篩を通した。これらの操作によって、550gの合成粉末を得た。X線回折装置を用

い(マックサイエンス製、MXP3)粉末X線回折測定を行った結果、合成粉末は β 型サイアロン単相であった。コールター社製(LS-230型)粒度分布測定装置を用い、レーザー回折散乱法による粒子径分布測定を行った結果、体積基準の積算分率における10%径(D_{10})は $8.5\mu\text{m}$ 、90%径(D_{90})は $63.2\mu\text{m}$ であった。なお、粒子径分布測定用試料の調製は、原則JIS R 1629-1997 解説付表1の窒化けい素の測定条件に従った。

[0055] また、日立ハイテクノロジーズ社製分光蛍光光度計(F4500)を用いて青色光励起(波長455nm)における蛍光スペクトルを測定し、スペクトルのピーク強度(発光強度)とピーク波長を求めた。ピーク強度は測定装置や条件によって変化するため、同一条件で測定した実施例及び比較例での相対比較を行った。結果を表2に示す。

[0056] 表2に示しているように、実施例1の β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は665(任意尺度)であり、そのピーク波長は541nmであった。

[表2]

	粉末X線回折測定結果	D_{10} (μm)	D_{90} (μm)	蛍光スペクトル(455nm励起)	
				ピーク強度 (任意尺度)	ピーク波長 (nm)
実施例1	β サイアロン	8.5	63.2	665	541
実施例2	β サイアロン	10.9	77.9	643	538
実施例3	β サイアロン	12.6	78.4	692	536
実施例4	β サイアロン	7.5	56.9	686	540
比較例1	β サイアロン	6.8	44.4	496	540
比較例2	β サイアロン	6.4	41.5	481	533
実施例5	β サイアロン	9.2	71.2	720	540
実施例6	β サイアロン	12.7	77.9	706	539
実施例7	β サイアロン	19.1	87.0	735	535
実施例8	β サイアロン	8.1	62.1	686	541
比較例3	β サイアロン	6.8	47.0	536	540
実施例9	β サイアロン	10.8	73.3	716	541
実施例10	β サイアロン	12.9	80.2	745	540
実施例11	β サイアロン	10.1	68.1	725	541
比較例4	β サイアロン	6.7	44.6	469	540

[0057] (実施例2~4、比較例1~2の説明)

実施例2~4では、実施例1で用いた原料粉末と同じ原料粉末を用い、これらの配合と焼成条件を表1に示すように変更した他は、実施例1と同様にして合成粉末を得た。

表1に示すように、実施例2で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末94.2質量%、窒化アルミニウム粉末3.5質量%、酸化アルミニウム粉末1.0質量%、酸化ユーロピウム粉末1.3質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.14atm%である。焼成条件は、0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1900°Cで24時間の加熱処理を行った。

[0058] 実施例3で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末93.9質量%、窒化アルミニウム粉末3.5質量%、酸化アルミニウム粉末1.0質量%、酸化ユーロピウム粉末1.6質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.18atm%である。焼成条件は、0.5MPaの加圧窒素雰囲気中、1850°Cで36時間の加熱処理を行った。

[0059] 実施例4で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末93.0質量%、窒化アルミニウム粉末4.0質量%、酸化アルミニウム粉末2.2質量%、酸化ユーロピウム粉末0.8質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.09atm%である。焼成条件は、2.0MPaの加圧窒素雰囲気中、2000°Cで10時間の加熱処理を行った。

[0060] 比較例1で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末95.5質量%、窒化アルミニウム粉末3.3質量%、酸化アルミニウム粉末0.4質量%、酸化ユーロピウム粉末0.8質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.09atm%である。焼成条件は、0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1950°Cで8時間の加熱処理を行った。

[0061] 比較例2で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末93.9質量%、窒化アルミニウム粉末3.5質量%、酸化アルミニウム粉末1.0質量%、酸化ユーロピウム粉末1.6質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.18atm%である。焼成条件は、0.5MPaの加圧窒素雰囲気中、1850°Cで8時間の加熱処理を行った。

[0062] さらにこれを実施例1と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行い、結果を表2に示した。

表2に示すように、実施例2~4及び比較例1, 2で得た合成粉末は何れも β 型サイ

アロン単相であった。実施例2で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $10.9\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $77.9\mu\text{m}$ であった。実施例2で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は643であり、そのピーク波長は538nmであった。

[0063] 実施例3で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $12.6\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $78.4\mu\text{m}$ であった。実施例3で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は692であり、そのピーク波長は536nmであった。

[0064] 実施例4で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $7.5\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $56.9\mu\text{m}$ であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は686であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0065] 比較例1で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $6.8\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $44.4\mu\text{m}$ であった。比較例1で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は496であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0066] 比較例2で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $6.4\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $41.5\mu\text{m}$ であった。比較例2で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は481であり、そのピーク波長は533nmであった。

[0067] (実施例5の説明)

実施例5では、実施例1で用いた原料粉末と同じ原料粉末を、内寸で直径14.8cm×高さ13.8cmの蓋付きの円筒形窒化ホウ素製容器(電気化学工業製、N-1グレード、密度 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$)に560g充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1500°Cで1時間の加熱処理を行った。冷却後、容器から取り出した焼成品は、目開き $833\mu\text{m}$ (20メッシュ)のナイロンふるいを通した後に再度容器に充填し、0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1950°Cで8時間の加熱処理を行った。得られた生成物は、緩く凝集した塊状であり、清浄なゴム手袋を着用した手指で軽くほぐすことができた。こうして軽度の解砕を行った後、目開き $45\mu\text{m}$ の篩を通した。これらの操作によって、450gの合成粉末を得た。粉末X線回折測定を行った結果、合成粉末は β 型サイアロン単相であった。レーザー回折散乱法による粒子径分布測定を行った結果、 D_{10} は $9.2\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $71.2\mu\text{m}$ であった。

[0068] さらに蛍光スペクトルを測定し、スペクトルのピーク強度(発光強度)とピーク波長を求めた結果を表2に示した。実施例5で得たβ型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は720であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0069] (実施例6~8、比較例3の説明)

実施例6~8及び比較例3に示す原料粉末の配合と焼成条件を表3に示すようにした他は、実施例5と同様に2回焼成を行って合成粉末を得た。

表3に示すように、実施例6で用いた原料粉末は、α型窒化珪素粉末94.2質量%、窒化アルミニウム粉末3.5質量%、酸化アルミニウム粉末1.0質量%、酸化ユーロピウム粉末1.3質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.14atm%である。焼成条件は、第1回目の加熱条件が0.8MPaの加圧窒素雰囲気中、1600℃で2時間の加熱処理であり、第2回目の加熱条件は0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1900℃で24時間の加熱処理とした。

[表3]

	配合(質量%)				Eu含有量(atm%)	BN容器密度(g/cm ³)	1回目加熱条件			2回目加熱条件		
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃			保持時間(hr)	温度(℃)	圧力(MPa)	保持時間(hr)	温度(℃)	圧力(MPa)
実施例5	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	1.78	1	1500	0.9	12	1950	0.9
実施例6	94.2	3.5	1.0	1.3	0.14	1.78	2	1600	0.8	24	1900	0.9
実施例7	93.9	3.5	1.0	1.6	0.18	1.78	4	1400	0.5	36	1850	0.5
実施例8	93.0	4.0	2.2	0.8	0.09	1.78	1	1600	1.5	10	2000	2.0
比較例3	95.5	3.3	0.4	0.8	0.09	1.78	1	1800	0.9	12	1950	0.9

[0070] 実施例7で用いた原料粉末は、α型窒化珪素粉末93.9質量%、窒化アルミニウム粉末3.5質量%、酸化アルミニウム粉末1.0質量%、酸化ユーロピウム粉末1.6質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.18atm%である。焼成条件は、第1回目の加熱条件が0.5MPaの加圧窒素雰囲気中、1400℃で4時間の加熱処理であり、第2回目の加熱条件は0.5MPaの加圧窒素雰囲気中、1850℃で36時間の加熱処理とした。

[0071] 実施例8で用いた原料粉末は、α型窒化珪素粉末93.0質量%、窒化アルミニウム粉末4.0質量%、酸化アルミニウム粉末2.2質量%、酸化ユーロピウム粉末0.8質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.09atm%である。焼成条件は、第1回目の加熱条件が1.5MPaの加圧窒素雰囲気

中、1600℃で1時間の加熱処理であり、第2回目の加熱条件は2.0MPaの加圧窒素雰囲気中、2000℃で10時間の加熱処理とした。

[0072] 比較例3で用いた原料粉末は、 α 型窒化珪素粉末95.5質量%、窒化アルミニウム粉末3.3質量%、酸化アルミニウム粉末0.4質量%、酸化ユーロピウム粉末0.8質量%となるように配合し、合計で1.0kgになるようにした。この場合のEu含有量は0.09atm%である。焼成条件は、第1回目の加熱条件が0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1800℃で1時間の加熱処理であり、第2回目の加熱条件は0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1950℃で12時間の加熱処理とした。

[0073] さらにこれを実施例5と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行い、結果を表2に示した。

表2に示すように、実施例6～8及び比較例3で得た合成粉末は何れも β 型サイアロン単相であった。実施例6で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は12.7 μm 、 D_{90} は77.9 μm であった。実施例6で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は706であり、そのピーク波長は539nmであった。

[0074] 実施例7で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は19.1 μm 、 D_{90} は87.0 μm であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は735であり、そのピーク波長は535nmであった。

[0075] 実施例8で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は8.1 μm 、 D_{90} は62.1 μm であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は686であり、そのピーク波長は541nmであった。

[0076] 比較例3で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は6.8 μm 、 D_{90} は47.0 μm であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は536であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0077] (実施例9の説明)

実施例9では、実施例1で用いた原料粉末に、 β 型サイアロン粉末を3質量%添加した他は、実施例1と同様にして合成粉末を得た。これを実施例1と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行った。結果は表2に示すように、実施例9

で得た合成粉末は β 型サイアロン単相であった。この β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $10.8\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $73.3\mu\text{m}$ であった。実施例9で得た β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は716であり、そのピーク波長は541nmであった。

[0078] (実施例10の説明)

実施例10では、実施例5で用いた原料粉末に、 β 型サイアロン粉末を10質量%添加した他は、実施例5と同様にして合成粉末を得た。これを実施例5と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行った。結果は表2に示すように、実施例10で得た合成粉末は β 型サイアロン単相であった。実施例10で得た β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $12.9\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $80.2\mu\text{m}$ であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は745であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0079] (実施例11の説明)

円筒形の熱分解窒化ホウ素製容器(信越化学工業製、密度 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$)を用いた他は、表1に示すように実施例1と同様にして合成粉末を得た。さらにこれを実施例1と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行った。表2に示すように、実施例11で得た合成粉末は β 型サイアロン単相であった。実施例11の β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $10.1\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $68.1\mu\text{m}$ であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は725であり、そのピーク波長は541nmであった。

[0080] (比較例4の説明)

密度 $1.60\text{g}/\text{cm}^3$ の円筒形窒化ホウ素製容器(電気化学工業製、NB-1000グレード)を用いた他は、表1に示すように実施例1と同様にして合成粉末を得た。さらにこれを実施例1と同様にして粉末X回折、粒度分布及び蛍光強度の測定を行った。表2に示すように、比較例4で得た合成粉末は β 型サイアロン単相であった。比較例4の β 型サイアロンの粒子径分布測定による D_{10} は $6.7\mu\text{m}$ 、 D_{90} は $44.6\mu\text{m}$ であった。この β 型サイアロン蛍光体の455nm励起による蛍光スペクトルのピーク強度は469であり、そのピーク波長は540nmであった。

[0081] (実施例12~22、比較例5~8の説明)

実施例1~11、比較例1~4で得られた β 型サイアロン蛍光体10gを水100gにエポキシシランカップリング剤(信越シリコーン(株)社製、KBE402)1.0gと共に加え、攪拌しながら一晩放置した。その後、ろ過乾燥したシランカップリング剤で処理された上記サイアロン蛍光体の適量をエポキシ樹脂(サンユレック(株)社製NLD-SL-2101)10gに混練し、発光波長460nmの青色LED素子の上にポッティングし、真空脱気し、110°Cで前記樹脂を加熱硬化し、実施例12~22及び比較例5~8の表面実装型LEDを作製した。これに10mAの電流を流して発生する光の発光スペクトルを測定して得たランプ効率を表4に示す。

[表4]

	ランプ効率 (Lm/W)
実施例12	42.1
実施例13	40.6
実施例14	46.2
実施例15	44.4
実施例16	50.3
実施例17	49.1
実施例18	52.4
実施例19	44.8
実施例20	50.8
実施例21	54.6
実施例22	51.3
比較例5	32.3
比較例6	30.8
比較例7	34.2
比較例8	28.9

[0082] 前記の表面実装型LED(白色LED)の構造を図1に示す。即ち、白色LEDは、青色LEDチップ1を導電性端子6に接続させて容器5の底部に設置し、青色LEDチップ1をワイヤー3で他の導電性端子7に接続した後、サイアロン蛍光体2と封止樹脂(エポキシ樹脂)4を加熱硬化して構成される。この表面実装型LEDに10mAの電流を流して発生する光の発光スペクトルを測定した。

[0083] 表4に示すように、実施例12, 13, 14のLEDのランプ効率(Lm/W)は、それぞれ、42.1, 40.6, 46.2であった。実施例15, 16, 17のLEDのランプ効率(Lm/W)

W)は、それぞれ、44.4, 50.3, 49.1であった。実施例18, 19, 20のLEDのランプ効率(Lm/W)は、それぞれ、52.4, 44.8, 50.8であった。実施例21, 22のLEDのランプ効率(Lm/W)は、それぞれ、54.6, 51.3であった。

一方、比較例5, 6, 7, 8のLEDのランプ効率(Lm/W)は、それぞれ、32.3, 30.8, 34.2, 28.9であった。

産業上の利用可能性

- [0084] 本発明の β 型サイアロンからなる蛍光体は、その特定の結晶構造及び組成、特定の粒子径分布に起因して、350～500nmの励起光により500～550nmの領域にピークを有する発光特性を示すので、紫外光又は青色光を光源とする照明器具、特に紫外LED又は青色LEDを発光光源とする白色LED用の蛍光体として好適であり、産業上非常に有用である。
- [0085] 本発明のサイアロン蛍光体の製造方法は、蛍光強度の大きい β 型サイアロンからなる蛍光体粉末を、簡便に、従って安価に提供できるので、産業上きわめて有用である。
- [0086] 本発明の照明器具は、発光色の色調が安定しており、耐熱性に優れ、しかも発光特性の温度変化が少ない β 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体を用いているので、物の色を正しく映し出すことが可能で、しかも長期に渡って高輝度を維持することができ、産業上有用である。

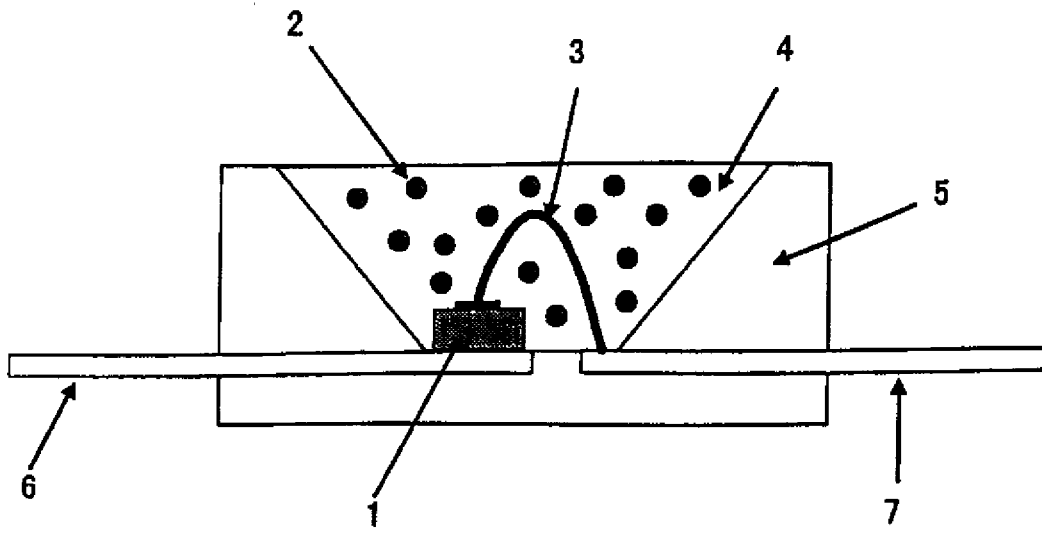
請求の範囲

- [1] 一般式: $\text{Si}_{6-Z} \text{Al}_Z \text{O}_Z \text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンが母体材料であり、発光中心として Eu が固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における 10% 径 (D_{10}) が 7~20 μm であり、かつ 90% 径 (D_{90}) が 50~90 μm の粉末であることを特徴とする、蛍光体。
- [2] 一般式: $\text{Si}_{6-Z} \text{Al}_Z \text{O}_Z \text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu を固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における 10% 径 (D_{10}) が 7~20 μm であり、かつ 90% 径 (D_{90}) が 50~90 μm の粉末からなる蛍光体の製造方法であって、
- 窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末又は加熱により分解して酸化アルミニウムを産生するアルミニウム含有化合物の何れかと、酸化ユーロピウム粉末又は加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物と、からなる出発原料を混合して原料粉末とする工程と、
- 上記原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で加熱して β 型サイアロン粉末からなる蛍光体とする工程と、を含み、
- 上記加熱を、1850~2050°C の温度で 9 時間以上保持することを特徴とする、蛍光体の製造方法。
- [3] 一般式: $\text{Si}_{6-Z} \text{Al}_Z \text{O}_Z \text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、発光中心として Eu を固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における 10% 径 (D_{10}) が 7~20 μm であり、かつ 90% 径 (D_{90}) が 50~90 μm の粉末からなる蛍光体の製造方法であって、
- 窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化アルミニウム粉末又は加熱により分解して酸化アルミニウムを産生するアルミニウム含有化合物の何れかと、酸化ユーロピウム粉末又は加熱により分解して酸化ユーロピウムを産生するユーロピウム含有化合物と、からなる出発原料を混合して原料粉末とする工程と、
- 上記原料粉末を、窒素雰囲気又は非酸化雰囲気下で加熱して β 型サイアロン粉末からなる蛍光体とする工程と、を含み、
- 上記加熱を少なくとも 2 回に分けて行い、該複数回の加熱操作の間に、解砕操作を

行うことを特徴とする、蛍光体の製造方法。

- [4] 前記出発原料に β 型サイアロンを1.5～20質量%含有させることを特徴とする、請求の範囲2又は3に記載の蛍光体の製造方法。
- [5] 前記出発原料を密度 $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の窒化ホウ素材質の容器に充填して加熱することを特徴とする、請求の範囲2～4の何れかに記載の蛍光体の製造方法。
- [6] 蛍光体と発光光源と、を含み、
上記蛍光体が、一般式： $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ で示される β 型サイアロンを母体材料とし、
発光中心としてEuが固溶しており、レーザー回折散乱法によって測定した粒子径分布は、積算分率における10%径(D_{10})が $7\sim 20\ \mu\text{m}$ であり、かつ90%径(D_{90})が $50\sim 90\ \mu\text{m}$ の粉末であることを特徴とする、照明器具。
- [7] 前記発光光源は、紫外線又は可視光を発することを特徴とする、請求の範囲6に記載の照明器具。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01) i, C09K11/08(2006.01) i, H01L33/00(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)

C09K11/00-11/89, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-255895 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims; Par. No. [0033]; examples & WO 2005/087896 A1 & US 2007/108896 A1	1-7
A	JP 60-206889 A (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 18 October, 1985 (18.10.85), Full text & EP 155047 A1	1-7

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
04 September, 2007 (04.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Naoto HIROSAKI et al., "Characterization and properties of green-emitting β -SiALON:Eu ²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.86, No.21, p.211905.1-211905.3, (2005)	1-7

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)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01L33/00

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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)
 JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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 2005-255895 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005.09.22, 特許請求の範囲, 段落【0033】, 実施例 & WO 2005/087896 A1 & US 2007/108896 A1	1-7
A	JP 60-206889 A (エヌ・ベー・フリツプス・フルーレンペンアブリケン) 1985.10.18, 全文 & EP 155047 A1	1-7
A	Naoto HIROSAKI et al., "Characterization and properties of green-emitting β -SiALON:Eu ²⁺ powder phosphors for white	1-7

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.09.2007	国際調査報告の発送日 18.09.2007
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求の範囲の番号
	light-emitting diodes", APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol. 86, No. 21, p. 211905. 1-211905. 3, (2005)	