

(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
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

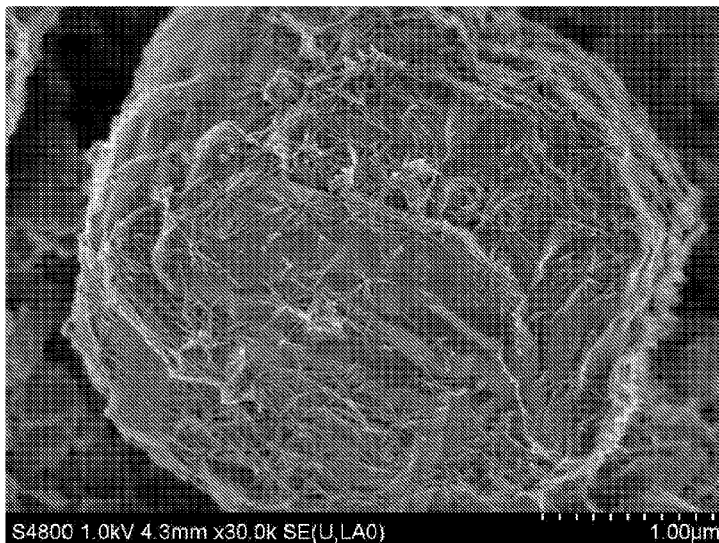
(10) 国際公開番号
WO 2010/137533 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058663
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 21 日(21.05.2010)
- (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 2009-129305 2009 年 5 月 28 日(28.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梅田 鉄(UMEDA, Tetsu) [JP/JP]; 〒3001207 茨城県牛久市ひたち野東 3 6 0 - 1 4 Ibaraki (JP). 川上 義貴(KAWAKAMI Yoshitaka) [JP/JP]; 〒7920009 愛媛県新居浜市星越町 2 0 - 1 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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, SE, SI, SK, 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))

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SURFACE-TREATED FLUORESCENT-SUBSTANCE PARTICLES, AND SURFACE-TREATED FLUORESCENT-SUBSTANCE PARTICLES

(54) 発明の名称: 表面処理蛍光体粒子の製造方法及び表面処理蛍光体粒子

[図2]



(57) Abstract: A process for producing surface-treated fluorescent-substance particles, which comprises a step in which an aqueous solution containing lanthanum is mixed with an aqueous solution containing phosphoric acid in the presence of fluorescent-substance particles to obtain a dispersion, and surface-treated fluorescent-substance particles comprising the fluorescent-substance particles and lanthanum phosphate adherent to the surface thereof are formed in the dispersion.

(57) 要約: ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを、蛍光体粒子の存在下で混合して得られる分散液中で、蛍光体粒子及びその表面に付着したリン酸ランタンを有する表面処理蛍光体粒子を形成させる工程を備える、表面処理蛍光体粒子の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

表面処理蛍光体粒子の製造方法及び表面処理蛍光体粒子

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理蛍光体粒子の製造方法及び表面処理蛍光体粒子に関する。

背景技術

[0002] 蛍光体が用いられている発光素子としては、蛍光体の励起源が紫外線である紫外線励起発光素子（例えば、液晶ディスプレイ用バックライト、3波長型蛍光ランプ、高負荷蛍光ランプ等）、励起源が真空紫外線である真空紫外線励起発光素子（例えば、プラズマディスプレイパネル、希ガスランプ等）、励起源が青色LED若しくは紫外LEDの発する光である白色LED、励起源が電子線である電子線励起発光素子（例えば、ブラウン管、フィールドエミッションディスプレイ、表面電界ディスプレイ等）、励起源がX線である発光素子（X線撮像装置等）等が挙げられる。

[0003] 蛍光体は、上記のような励起源を照射することにより発光する。輝度、色純度、耐久性、帯電特性、粒子径等の特性に関して、使用される環境に応じて最適な蛍光体が選択されている。例えば、紫外線励起発光素子、真空紫外線励起発光素子の青色蛍光体としては、従来から $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ （通称BAM）、あるいは $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ （通称CMS）が知られている。緑色蛍光体としては、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ 、 Tb^{3+} や $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、赤色蛍光体としては $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ が知られている。

[0004] このような蛍光体をディスプレイ等のデバイスに用いる場合、通常、蛍光体粒子を溶剤やバインダーとともに混合してスラリーやペーストを準備し、これらを基板等の発光面となる部位に塗布または印刷し、その後、乾燥及び加熱により溶剤やバインダーを除去する方法により、蛍光層が形成される。

このようにデバイスを製造する際に蛍光体が熱履歴を受けることにより、蛍光体の輝度が低下することがある。この現象は一般に蛍光体の焼成劣化等といわれている。また、デバイスを長期間にわたり使用（点灯）すると、励起源である紫外線、真空紫外線等の高エネルギーの入射を受け続けた蛍光体の輝度が低下したり、蛍光体の発光色（発光波長）が変化したりすることもある。これらの現象は、一般に蛍光体の長期劣化、寿命問題等といわれている。

- [0005] このような蛍光体の劣化の対策のために、例えば、蛍光体粒子の表面を耐久性に優れる材料で被覆する方法が採用されることがある（例えば、特許文献1～5参照）。被覆に使用される材料としては、例えば、 Al_2O_3 や SiO_2 等の単純酸化物に加え、窒化物、フッ化物、炭酸塩、複合酸化物、有機物等がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-73887号公報
特許文献2：米国特許7,223,482号明細書
特許文献3：特開2000-303065号公報
特許文献4：特開2003-82343号公報
特許文献5：特表2007-528426号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 上述したような、蛍光体粒子の表面を耐久性に優れる材料で被覆する方法によれば、蛍光体の焼成劣化や寿命問題に関しては、ある程度の効果を得ることも可能である。しかし、蛍光体粒子を各種材料で被覆する際に必要とされる加熱等の影響により、蛍光体粒子の初期の輝度が低下するという問題があった。

- [0008] そこで、本発明は、初期の輝度を十分に高く維持しながら、しかも、蛍光

体粒子を用いた各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下も十分に抑制することを可能にすることを主な目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するために、本発明は、ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを、蛍光体粒子の存在下で混合して得られる分散液中で、蛍光体粒子及びその表面に付着したリン酸ランタンを有する表面処理蛍光体粒子を形成させる工程を備える、表面処理蛍光体粒子の製造方法を提供する。
- [0010] 上記分散液中では、共沈反応によりリン酸ランタンが生成し、蛍光体粒子表面にリン酸ランタンが付着することによって、焼成処理を行わずに表面処理蛍光体粒子を製造することができる。そのため、蛍光体粒子の初期の輝度を十分に高いレベルに維持することができる。さらに、本表面処理蛍光体粒子によれば、蛍光体粒子を備える各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下も十分に抑制される。
- [0011] 本発明の製造方法においては、蛍光体粒子は、 $(\text{Ba}_{1-x-z}\text{Sr}_x\text{Eu}_z)\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.2$ を満たす。)で表される蛍光体、 $(\text{Ca}_{1-y-z}\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{MgSi}_2\text{O}_6$ (y は $0 \leq y \leq 1$ 、 z は $0.001 \leq z \leq 0.1$ を満たし、 $y+z \leq 1$ である。)で表される蛍光体、又は $(\text{Zn}_{2-w}\text{Mn}_w)\text{SiO}_4$ (w は $0.001 \leq w \leq 0.1$ を満たす。)で表される蛍光体を含むことが好ましい。
- [0012] 蛍光体粒子が $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を含む場合、特に蛍光体の焼成劣化及び長期劣化に課題がある。一方、蛍光体粒子が $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ (y は $0 \sim 1$ を示す)で表される蛍光体を含む場合、いわゆる温度消光の問題が生じやすい。蛍光体を用いたデバイスを点灯すると入射エネルギーや電子回路の発熱等によりデバイスの温度が上昇し、それに伴い蛍光体の温度も上昇して、その輝度が低下することがある。このような現象は蛍光体の温度消光といわれており、これがディスプレイや照明の色味が変わる原因となっている。蛍光体粒子が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ で表される蛍光体を

含む場合、水銀の吸着による輝度低下が問題となりやすい。本発明は、これらの問題を回避できるという点でも有用である。

[0013] 本発明の製造方法においては、表面処理蛍光体粒子が200℃以上に加熱されない方法により表面処理蛍光体粒子を分散液中から回収する工程を更に備えることが好ましい。

[0014] 200℃以上に加熱されない方法により表面処理蛍光体粒子を分散液中から回収することにより、表面処理蛍光体粒子を例えば約300～600℃の高温での焼成を経ることなくデバイスの製造等に用いることができる。その結果、蛍光体粒子の初期の輝度低下を特に効果的に防止することができる。

[0015] また、本発明は、蛍光体粒子と、ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを蛍光体粒子の存在下で混合する方法により、蛍光体粒子の表面に付着させたリン酸ランタンとを備える、表面処理蛍光体粒子を提供する。

[0016] 上記本発明に係る表面処理蛍光体粒子によれば、初期の輝度を十分に高く維持しながら、しかも、蛍光体粒子を用いた各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下も十分に抑制することが可能である。

[0017] 本発明の上記の表面処理蛍光体粒子においては、蛍光体粒子が $(Ba_{1-x-z}Sr_xEu_z)MgAl_{10}O_{17}$ (x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.2$ を満たす。)で表される蛍光体、 $(Ca_{1-y-z}Sr_yEu_z)MgSi_2O_6$ (y は $0 \leq y \leq 1$ 、 z は $0.001 \leq z \leq 0.1$ を満たし、 $y+z \leq 1$ である。)で表される蛍光体、又は、 $(Zn_{2-w}Mn_w)SiO_4$ (w は $0.001 \leq w \leq 0.1$ を満たす。)で表される蛍光体を含むことが好ましい。

[0018] 本発明の上記表面処理蛍光体粒子においては、蛍光体粒子の質量を基準としたリン酸ランタンの質量比が0.01～5質量%であることが好ましい。

[0019] リン酸ランタンの質量が増加すると蛍光体粒子の質量比が低下し、相対的な輝度が低下することから、蛍光体粒子の質量を基準としたリン酸ランタンの質量比は上記範囲であることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明の表面処理蛍光体粒子の製造方法によれば、共沈反応によりリン酸ランタンが生成し、蛍光体粒子表面に付着することによって、焼成処理を行わずに表面処理蛍光体粒子を製造することができる。そのため、蛍光体粒子の初期の輝度を十分に高いレベルに維持することができる。さらに、本表面処理蛍光体粒子によれば、蛍光体粒子を備える各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下も十分に抑制される。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]表面処理蛍光体粒子及び表面を処理していない蛍光体粒子の輝度と温度との関係を示すグラフである。

[図2]表面処理蛍光体粒子の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0023] 本実施形態に係る製造方法は、ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを、蛍光体粒子の存在下で混合して得られる分散液中で、蛍光体粒子及びその表面に付着したリン酸ランタンを有する表面処理蛍光体粒子を形成させる工程と、分散液から表面処理蛍光体粒子を回収する工程とを備える。

[0024] 蛍光体粒子を構成する蛍光体は特に限定されないが、焼成劣化が改善されるという観点からは $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ が好適に用いられる。一方、温度消光の改善の観点からは $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ （ y は0～1を示す）が好適に用いられる。また蛍光体の主要用途である液晶ディスプレイ用バックライト等で、励起源である紫外線を水銀を利用して生成するデバイスについては、蛍光体の水銀吸着による劣化が輝度低下の原因となる。リン酸ランタンは水銀の吸着を阻害する効果も有することから、そのような観点からは特に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ が好適に用いられる。また $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 並びに $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{MgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ （ y は0～1を示す）も好適に用いることができる。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ のB

aの一部をS rに置換した $Ba_{1-x}Sr_xMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (xは0～0.5を示す)についても同様の効果を得ることができる。

[0025] 蛍光体粒子の製法は特に限定されず、一般的な固相反応法に加え、共沈法、ゾルーゲル法、水熱法等を用いることができる。最も一般的な固相反応法では、蛍光体を構成する金属元素を含む酸化物、炭酸塩、水酸化物等を原料とし、目標組成である蛍光体のモル比と同じになるように秤量し、それらを混合、粉碎した後に焼成する。青色蛍光体 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ の場合、例えば $BaCO_3$ 、 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ 、 Al_2O_3 及び Eu_2O_3 を原料として用い、これらを $Ba : Mg : Al : Eu = 1 - z : 1 : 10 : z$ のモル比となるように秤量する。ここでzはBaの一部をEuに置換する割合を示し、一般的には $z = 0.01 \sim 0.2$ 程度の値である。秤量した原料を混合後、 $1400^\circ C$ 程度の水素含有還元雰囲気下で焼成することで目的の蛍光体を得ることができる。必要に応じて複数回の焼成、洗浄及び粉碎を繰り返してもよい。

[0026] $Ca_{1-y}Sr_yMgSi_2O_6 : Eu^{2+}$ の場合、例えば、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ 、 SiO_2 及び Eu_2O_3 を原料として用い、所定のモル比でこれらを混合する。また、 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ の場合、例えば ZnO 、 SiO_2 、及び MnO_2 を原料として用い、これらを所定のモル比で混合する。その他は $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ と同様の操作により、各蛍光体粒子を得ることができる。

[0027] 蛍光体粒子の表面処理（コーティング）は、いわゆる共沈法により行われる。蛍光体粒子表面には主としてリン酸ランタンが付着されるが、必要により他の材料を併用してもよい。

[0028] ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを混合することにより、共沈反応によりリン酸ランタンが生成する。この共沈反応を蛍光体粒子の存在下で行うことにより、生成したリン酸ランタンが蛍光体粒子の表面に付着して、表面処理蛍光体粒子が形成される。蛍光体粒子表面の全面がリン酸ランタンにより被覆されている必要はなく、蛍光体粒子自体の表面の一

部が露出していてもよい。

[0029] リン酸を含有する水溶液は、水と、水に溶解したリン酸 (H_3PO_4) 又はその塩とを含有する。また水溶液はアンモニア等で pH 値を調整してもよい。リン酸の塩としては、例えばリン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) が用いられる。これらリン酸又はリン酸塩を含有する水溶液を用いることにより、他の金属イオンの混入が抑制される。リン酸を含有する水溶液のリン濃度は $0.001\text{ mol/L} \sim 0.1\text{ mol/L}$ が好ましく、より好ましくは $0.005\text{ mol/L} \sim 0.05\text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは 0.01 mol/L 程度である。濃度が高すぎると蛍光体が酸で溶解したり、生成するリン酸ランタンの粒子が凝集する傾向がある。濃度が低すぎるとリン酸ランタンが蛍光体粒子の表面に付着しにくくなる傾向がある。

[0030] 例えば、このリン酸を含有する水溶液に蛍光体粒子を分散させて分散液を調製し、そこにランタンを含有する水溶液が加えられる。分散液中の蛍光体粒子の量は必ずしも限定されないが、リン酸を含有する水溶液 1 L に対し、好ましくは $10\text{ g} \sim 10000\text{ g}$ 、より好ましくは $100\text{ g} \sim 1000\text{ g}$ 程度である。蛍光体粒子の比重、粒径等に応じて最適に調整される。リン酸ランタンが蛍光体粒子表面に均一に付着するように、蛍光体粒子は分散液中で実質的に沈降していないことが望ましい。そのためには、共沈反応中、攪拌棒、マグネチックスターラー等により分散液を攪拌し続けることが望ましい。

[0031] ランタンを含有する水溶液は、例えば硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、酢酸ランタン ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) 等のランタン化合物を水に溶解して得ることができる。ランタンを含有する水溶液のランタン濃度は $0.001\text{ mol/L} \sim 0.1\text{ mol/L}$ が好ましく、より好ましくは $0.005\text{ mol/L} \sim 0.05\text{ mol/L}$ であり、特に好ましくは 0.01 mol/L 程度である。

[0032] ランタンを含有する水溶液をリン酸を含む分散液に添加する速度は、溶液の濃度や温度等により最適条件が変動し、必ずしも限定されないが、0.0

0.01 mol / 分 ~ 0.1 mol / 分程度である。ランタンとリン酸の割合は量論比である $La : P = 1 : 1$ でよいが、未反応のランタンイオンが漏出したり元のランタン塩に戻ったりしないように、 $La : P = 1 : 3$ のようにリン過剰条件で行ってもよい。未反応のリンは洗浄により容易に除去することができるからである。

[0033] ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを、蛍光体粒子の存在下で混合して分散液を得る方法は、上述のようにリン酸を含有する水溶液に蛍光体粒子を分散させてから、ランタンを含有する水溶液を添加する方法に限定されることはない。例えば、ランタンを含有する水溶液に蛍光体粒子を分散させ、そこにリン酸を含有する水溶液を添加してもよい。

[0034] 混合によるリン酸ランタンの生成は室温でもほぼ瞬時に完了するので、特に加熱操作は必須ではない。しかし反応を完全に終了させるため、また生成したリン酸ランタンの粒径や結晶性を制御するために混合前後の任意の時点（混合前、混合中又は混合後）で溶液を加温してもよい。この場合、温度は液の沸点以下であり、水溶液の場合は約 100℃以下であり、70~90℃が好ましい。

[0035] 分散液中に生成した表面処理蛍光体粒子を、濾過等の方法により取り出し、取り出された表面処理蛍光体粒子から純水による洗浄で余剰分を除去する。その後、洗浄された蛍光体粒子を 200℃未満、好ましくは 60~120℃の加熱により、乾燥する。このような方法により、表面処理蛍光体粒子を、200℃以上の加熱をとまなうことなく分散液中から回収することができる。乾燥によって表面蛍光体粒子が凝集した場合、解砕を行ってもよい。

[0036] 蛍光体粒子の表面のリン酸ランタンの付着量については特に限定はされないが、目的とする特性改善が得られる必要最小限でよい。リン酸ランタンは紫外線を実質的に吸収しないことから、蛍光体粒子表面への付着による輝度への影響は少ない。ただし、非発光材料であるリン酸ランタンの付着量が増加すると、蛍光体粒子の体積分率が低下して、相対的な輝度が低下する傾向がある。係る観点から、リン酸ランタンの付着量は蛍光体粒子の質量を基準

として0.01～5質量%が好ましく、0.1～1質量%がさらに好ましい。

実施例

[0037] 以下に実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。本実施例においては、蛍光体粒子の輝度を測定するために、分光光度計FP-6500（製品名、日本分光社製）を用いた。

[0038] 青色蛍光体 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を作製するために、 BaCO_3 、 $3\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Al_2O_3 並びに Eu_2O_3 を原料として用い、これらをモル比が $\text{Ba}:\text{Mg}:\text{Al}:\text{Eu}=1-0.1:1:10:0.1$ となるように秤量した。ここで0.1はBaの一部をEuに置換する割合を示す。秤量した原料を混合後、 1400°C 程度の水素含有還元雰囲気下で焼成することで目的の蛍光体粒子を得た。

[0039] （実施例1）

リンを含有する水溶液としてはリン酸（ H_3PO_4 ）水溶液を用い、ランタンを含有する水溶液としては硝酸ランタン（ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ）水溶液を用いた。0.01Mのリン酸水溶液37.5mlに、攪拌しながら青色蛍光体粒子である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 5.0gを加え、スラリー状の分散液を作製した。この分散液に対して、0.01Mの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を12.5ml滴下し、液温を 75°C まで昇温することで共沈反応を完結させた。その後、スラリー（分散液）をろ過し、取り出された固形分を水洗（50ml×3回）した。水洗後の固形分を 120°C で1時間の加熱により乾燥し、メノー乳鉢で解砕することで、リン酸ランタン（ LaPO_4 ）が蛍光体粒子の表面に0.2質量%付着した表面処理蛍光体粒子を得ることができた。

[0040] （実施例2）

0.01Mのリン酸水溶液37.5mlに、攪拌しながら青色蛍光体粒子である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 12.5gを加え、スラリー状の分散液を作製した。この分散液に対して、0.01Mの $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を1

2. 5 ml 滴下し、液温を 75℃まで昇温することで共沈反応を完結させた。その後、スラリー（分散液）をろ過し、取り出された固形分を水洗（50 ml × 3 回）した。水洗後の固形分を 120℃で 1 時間の加熱により乾燥し、メノー乳鉢で解砕することで、リン酸ランタン（ LaPO_4 ）が蛍光体粒子の表面に 0.5 質量%付着した表面処理蛍光体粒子を得ることができた。

[0041] （実施例 3）

0.01 M のリン酸水溶液 60.0 ml に、攪拌しながら青色蛍光体粒子である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+} 4.0 \text{ g}$ を加え、スラリー状の分散液を作製した。この分散液に対して、0.01 M の $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を 20.0 ml 滴下し、液温を 75℃まで昇温することで共沈反応を完結させた。その後、スラリー（分散液）をろ過し、取り出された固形分を水洗（50 ml × 3 回）した。水洗後の固形分を 120℃で 1 時間の加熱により乾燥し、メノー乳鉢で解砕することで、リン酸ランタン（ LaPO_4 ）が蛍光体粒子の表面に 1.0 質量%付着した表面処理蛍光体粒子を得ることができた。

[0042] （熱処理による輝度変化の評価）

実施例 1 ～ 3 で得られた表面処理蛍光体粒子と、表面処理を行っていない蛍光体粒子を、600℃で熱処理し、熱処理前後の各蛍光体粒子の室温での輝度（熱処理前の表面未処理の蛍光体粒子の輝度を 100 とする相対値）を測定した。結果を表 1 に示す。

[0043] [表 1]

	リン酸ランタン付着量	処理温度	輝度
実施例 1	0.2 質量%	熱処理前	102.6
		600℃	101.1
実施例 2	0.5 質量%	熱処理前	102.0
		600℃	101.4
実施例 3	1.0 質量%	熱処理前	102.0
		600℃	101.7
比較例 （表面未処理）	0 %	熱処理前	100.0
		600℃	96.0

（表面未処理で熱処理前を 100.0 とする）

[0044] 表 1 に示されるように、表面処理蛍光体粒子は、熱処理前に表面未処理の蛍光体粒子と比較してむしろ高い輝度を発現し、しかも、600℃の熱処理

を受けた後も輝度の低下は非常に小さかった。このことから、表面処理蛍光体粒子によれば、蛍光体を用いた各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下が十分に抑制されることが確認された。一方、表面未処理の蛍光体粒子の場合、熱処理後に輝度が比較的大きく低下した。

[0045] (輝度の温度依存性評価)

実施例 1 ～ 3 で得られた表面処理蛍光体粒子と、表面処理を行っていない蛍光体粒子を、室温 (25℃) から 100℃まで加熱し、その際の各蛍光体粒子の輝度の変化を測定した。結果を表 2 に示す。図 1 は、実施例 2 及び比較例 (表面未処理) の各蛍光体粒子の輝度と温度との関係を示すグラフである。

[0046] [表2]

	表面付着量	処理温度	輝度
実施例 1	0.2 質量%	25℃	100.0
		100℃	96.7
実施例 2	0.5 質量%	25℃	100.0
		100℃	97.1
実施例 3	1.0 質量%	25℃	100.0
		100℃	96.1
比較例 (表面未処理)	0%	25℃	100.0
		100℃	94.4

(各々 25℃での輝度を 100.0 とする)

[0047] 表 2 及び図 1 に示されるように、表面処理蛍光体粒子は、表面未処理の蛍光体粒子と比較して、室温から 100℃へ温度が上昇した際の輝度の低下が明らかに少なかった。

[0048] (表面処理蛍光体粒子の観察)

図 2 は、実施例 2 で得られた表面処理蛍光体粒子 (表面付着量 0.5 質量%) の電子顕微鏡写真である。図 2 から、蛍光体粒子の表面にリン酸ランタンが付着していることが確認された。

産業上の利用可能性

[0049] 本発明の表面処理蛍光体粒子の製造方法によれば、共沈反応によりリン酸

ランタンが生成し、蛍光体粒子表面に付着することによって、焼成処理を行わずに表面処理蛍光体粒子を製造することができる。そのため、蛍光体粒子の初期の輝度を十分に高いレベルに維持することができる。さらに、本表面処理蛍光体粒子によれば、蛍光体粒子を備える各種デバイスを製造する段階で受ける熱履歴による輝度の低下も十分に抑制される。

請求の範囲

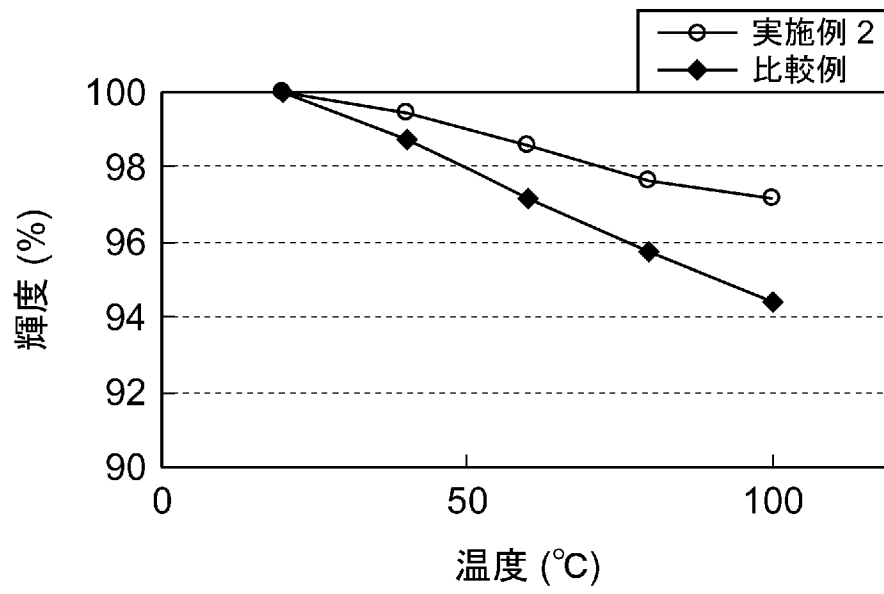
- [請求項1] ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを、蛍光体粒子の存在下で混合して得られる分散液中で、当該蛍光体粒子及びその表面に付着したリン酸ランタンを有する表面処理蛍光体粒子を形成させる工程を備える、表面処理蛍光体粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記蛍光体粒子が $(Ba_{1-x-z}Sr_xEu_z)MgAl_{10}O_{17}$ (x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.2$ を満たす。) で表される蛍光体を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記蛍光体粒子が $(Ca_{1-y-z}Sr_yEu_z)MgSi_2O_6$ (y は $0 \leq y \leq 1$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.1$ を満たし、 $y+z \leq 1$ である。) で表される蛍光体を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記蛍光体粒子が $(Zn_{2-w}Mn_w)SiO_4$ (w は $0.01 \leq w \leq 0.1$ を満たす。) で表される蛍光体を含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項5] 当該表面処理蛍光体粒子が 200°C 以上に加熱されない方法により当該表面処理蛍光体粒子を前記分散液中から回収する工程を更に備える、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 蛍光体粒子と、
ランタンを含有する水溶液とリン酸を含有する水溶液とを当該蛍光体粒子の存在下で混合する方法により、当該蛍光体粒子の表面に付着させたリン酸ランタンと、
を備える、表面処理蛍光体粒子。
- [請求項7] 前記蛍光体粒子が $(Ba_{1-x-z}Sr_xEu_z)MgAl_{10}O_{17}$ (x は $0 \leq x \leq 0.5$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.2$ を満たす。) で表される蛍光体を含む、請求項6に記載の表面処理蛍光体粒子。
- [請求項8] 前記蛍光体粒子が $(Ca_{1-y-z}Sr_yEu_z)MgSi_2O_6$ (y は $0 \leq y \leq 1$ 、 z は $0.01 \leq z \leq 0.1$ を満たし、 $y+z \leq 1$ である。) で表される蛍光体を含む、請求項6に記載の表面処理蛍光体粒

子。

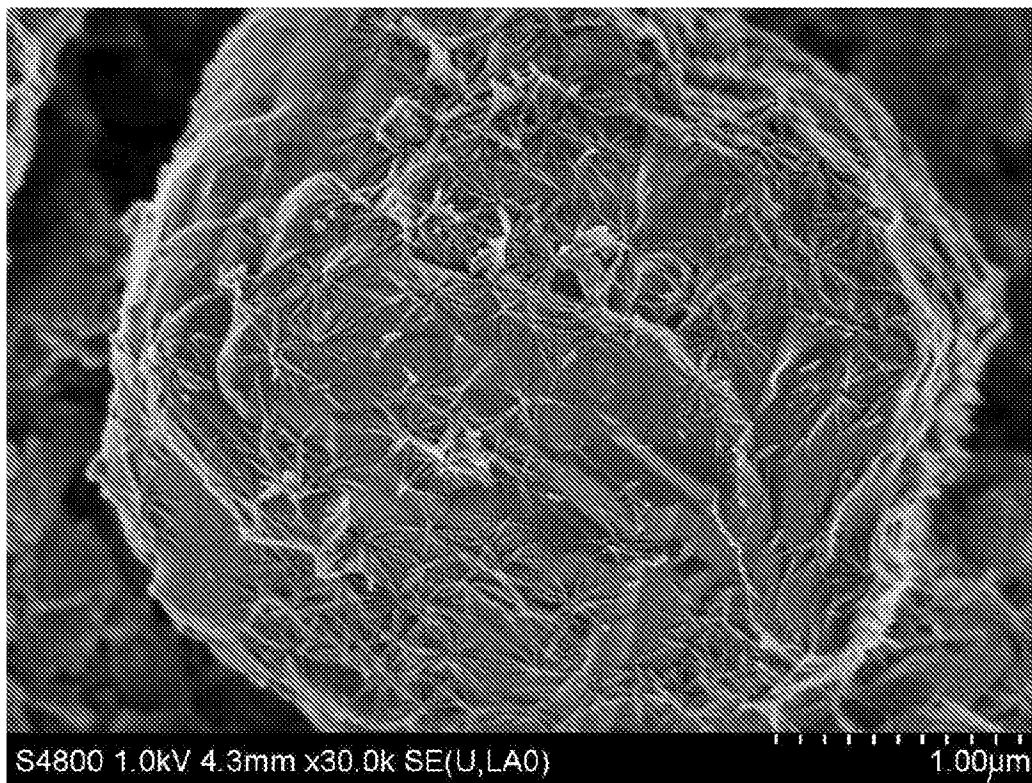
[請求項9] 前記蛍光体粒子が $(Zn_{2-w}Mn_w)SiO_4$ (w は $0.001 \leq w \leq 0.1$ を満たす。) で表される蛍光体を含む、請求項6に記載の表面処理蛍光体粒子。

[請求項10] 前記蛍光体粒子の質量を基準とした前記リン酸ランタンの質量比が $0.01 \sim 5$ 質量%である、請求項6～9のいずれか一項に記載の表面処理蛍光体粒子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/64(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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2009-068001 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0018] to [0024]; example 2 (Family: none)	1, 2, 4-7, 9, 10 3, 8
Y	JP 2007-281484 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims 2, 3; paragraphs [0043], [0044] & US 2007/0246734 A1 & KR 10-2007-0101046 A	3, 8

☒ 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 June, 2010 (16.06.10)Date of mailing of the international search report
29 June, 2010 (29.06.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-269938 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; paragraphs [0046] to [0051]; table 1 (example 13) (Family: none)	1, 5, 6, 10
X	JP 2004-182907 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 July 2004 (02.07.2004), claims; paragraphs [0015] to [0018] (Family: none)	1, 5, 6, 10
X	JP 2008-523169 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.), 03 July 2008 (03.07.2008), claim 14; paragraph [0014] & US 2009/0218581 A1 & WO 2006/061747 A2 & CN 101072844 A	1, 5, 6, 10
X	JP 2005-303289 A (Lumileds Lighting, U.S., L.L.C.), 27 October 2005 (27.10.2005), claim 21; paragraphs [0018], [0019] & JP 2006-520836 A & US 2004/0256974 A1 & US 2006/0158097 A1 & EP 1566426 A2 & EP 1604141 A2 & WO 2004/084261 A2 & CN 1761835 A	1, 5, 6, 10
A	WO 2008/012266 A1 (RHODIA OPERATIONS), 31 January 2008 (31.01.2008), entire text & JP 2009-544783 A & US 2010/0051868 A1 & EP 2052053 A1 & FR 2904323 A1 & CA 2659033 A1 & KR 10-2009-0034914 A & CN 101490211 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(2006.01)i, C09K11/64(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. C09K11/00-11/89

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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	JP 2009-068001 A（日亜化学工業株式会社）2009.04.02, 特許請求の範囲, [0018]-[0024], 実施例2（ファミリーなし）	1, 2, 4-7, 9, 10
Y		3, 8
Y	JP 2007-281484 A（三星電機株式会社）2007.10.25, 請求項2, 3, [0043], [0044] & US 2007/0246734 A1 & KR 10-2007-0101046 A	3, 8
X	JP 2006-269938 A（日亜化学工業株式会社）2006.10.05, 特許請求の範囲, [0046]-[0051], 表1（実施例13）（ファミリーなし）	1, 5, 6, 10

☒ 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 6 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 0

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）

柿崎 美陶

4 H

3 3 4 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

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
X	JP 2004-182907 A (松下電器産業株式会社) 2004.07.02, 特許請求の範囲, [0015]-[0018] (ファミリーなし)	1, 5, 6, 10
X	JP 2008-523169 A (コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ) 2008.07.03, 請求項 14, [0014] & US 2009/0218581 A1 & WO 2006/061747 A2 & CN 101072844 A	1, 5, 6, 10
X	JP 2005-303289 A (ルミレッズ ライティング ユーエス リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2005.10.27, 請求項 21, [0018], [0019] & JP 2006-520836 A & US 2004/0256974 A1 & US 2006/0158097 A1 & EP 1566426 A2 & EP 1604141 A2 & WO 2004/084261 A2 & CN 1761835 A	1, 5, 6, 10
A	WO 2008/012266 A1 (RHODIA OPERATIONS) 2008.01.31, 全文 & JP 2009-544783 A & US 2010/0051868 A1 & EP 2052053 A1 & FR 2904323 A1 & CA 2659033 A1 & KR 10-2009-0034914 A & CN 101490211 A	1 - 10