

(43) 国際公開日
2006年10月12日 (12.10.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/106948 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/59 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01)

C09K 11/62 (2006.01) C09K 11/67 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306903

(22) 国際出願日: 2006年3月31日 (31.03.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-106285 2005年4月1日 (01.04.2005) JP

特願2006-085148 2006年3月27日 (27.03.2006) JP

特願2006-085149 2006年3月27日 (27.03.2006) JP

特願2006-085150 2006年3月27日 (27.03.2006) JP

特願2006-086849 2006年3月28日 (28.03.2006) JP

特願2006-086850 2006年3月28日 (28.03.2006) 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 東京都港区芝五丁目3番8号 Tokyo (JP).

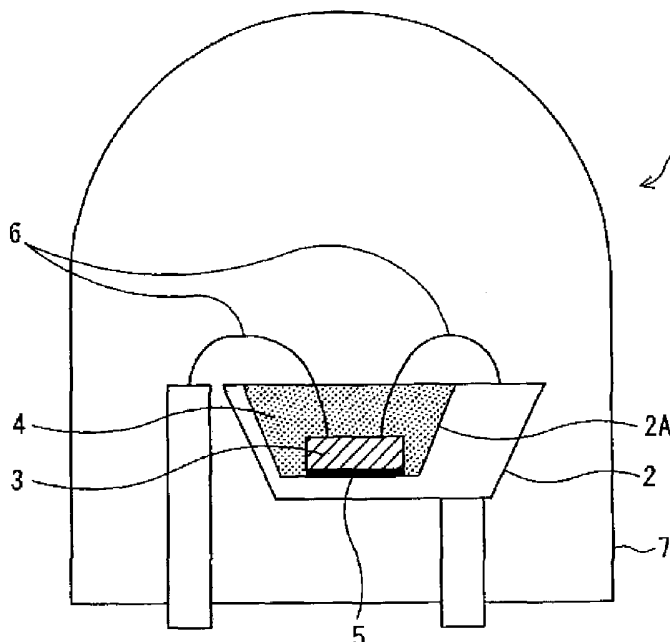
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊展 (WATANABE, Hiromu) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 伊藤ますみ (ITO, Masumi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 関敬一 (SEKI, Keiichi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 和田博 (WADA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 茂岩統之 (SHIGEIWA, Motoyuki) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 寺田薫 (TERADA, Kaoru) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 木島直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県

[続葉有]

(54) Title: ALLOY POWDER FOR AW MATERIAL OF INORGANIC FUNCTIONAL MATERIAL AND PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 無機機能材原料用合金粉末及び蛍光体

(57) Abstract: Provided are an alloy powder which is a raw material for producing an inorganic functional material such as a phosphor, a phosphor exhibiting high brightness, and methods for production thereof. The alloy powder comprises at least one metal element and at least one activating element M¹ and has a weight median diameter (D₅₀) of 5 μm to 40 μm. The method for producing a phosphor is characterized in that it includes a step of heating an alloy containing two or more metal elements constituting the phosphor in a nitrogen-containing atmosphere.

[続葉有]



横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 0 号日伸ビル 9 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 蛍光体等の無機機能材の製造原料である合金粉末、高輝度の蛍光体及びその製造方法が提供される。少なくとも 1 種の金属元素と、少なくとも 1 種の付活元素 M^1 とを含有し、重量メジアン径 D_{50} が $5 \mu m$ 以上 $40 \mu m$ 以下である無機機能材原料用合金粉末、及び蛍光体を構成する金属元素を 2 種以上含有する合金を、窒素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする蛍光体の製造方法。

明 細 書

無機機能材原料用合金粉末及び蛍光体

発明の分野

[0001] 本発明は、無機機能材原料用合金粉末及びその製造方法に関する。詳しくは、蛍光体の製造原料として好適な無機機能材原料用合金粉末とその製造方法に関する。また、本発明は、蛍光体及びその製造方法に関する。本発明はまた、この蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置、並びにその発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置に関する。

発明の背景

[0002] 蛍光体は、蛍光灯、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある、蛍光体は真空紫外線、紫外線、可視光線、電子線などの高いエネルギーを有する励起源により励起されて、紫外線、可視光線、赤外線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に長時間曝されると、蛍光体の輝度が低下するという問題があった。

[0003] そこで、近年、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、ホウ酸塩蛍光体、硫化物蛍光体、酸硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、三元系以上の窒化物について多くの新規物質が合成されている。特に最近、窒化珪素をベースとした多成分窒化物や酸窒化物において優れた特性を有する蛍光体が開発されている。

[0004] 特許文献1には、一般式 $M_x Si_y N_z : Eu$ [ここでMはCa, Sr, Baからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属元素であり、かつ $z = 2/3x + 4/3y$ である]で表される蛍光体が開示されている。これらの蛍光体は、アルカリ土類金属を窒化してアルカリ土類金属の窒化物を合成し、これに窒化珪素を加えて合成するか、又はアルカリ土類金属及び珪素のイミドを原料として N_2 又はAr気流中で加熱すること

によって合成されている。いずれも空気や水分に敏感なアルカリ土類金属を原料として使用しなくてはならず、工業的な大量合成には問題があった。

- [0005] また、特許文献2には、構造 $M_{16}Si_{15}O_6N_{32}$ のオキシニトリド、構造 $MSiAl_2O_3N_2$ 、 $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$ 、 $MSi_5Al_2ON_9$ 及び $M_3Si_5AlON_{10}$ のサイアロンから由来する酸窒化物蛍光体が開示されている。特に、MがSrの場合に、 $SrCO_3$ と AlN 、 Si_3N_4 とを1:2:1の割合で混合し、還元雰囲気中(N_2/H_2)で加熱し、 $SrSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$ が得られたことが記載されている。

この場合、得られる蛍光体は、酸窒化物のみであり、酸素を含まない窒化物は得られていない。

酸窒化物蛍光体として、 Eu^{2+} イオンを付活したCa-アルファサイアロン蛍光体が提案されている(特許文献4)。

- [0006] この蛍光体は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。

まず、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)の原料粉末を $Si:Al:Eu=13:9:1$ となるように混合し、原料混合粉末を200気圧の圧力を加えて圧縮成形した状態で、1気圧の窒素ガス中において1700℃の温度で1時間保持するホットプレス法により焼成してEu-アルファサイアロンが製造される。次に、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化カルシウム(CaO)の原料粉末を $Si:Al:Ca=13:9:3$ となるように混合し、原料混合粉末を200気圧の圧力を加えて圧縮成形した状態で、1気圧の窒素ガス中において1700℃の温度で1時間保持するホットプレス法により焼成してCa-アルファサイアロンが製造される。そして、この様にして得られたEu-アルファサイアロンとCa-アルファサイアロンの粉末を50:50の割合で混合し、1気圧の窒素ガス中において1700℃の温度で1時間保持するホットプレス法により焼成して、目的の Eu^{2+} イオンを付活したCa-アルファサイアロン蛍光体が製造される。このプロセスで得られる蛍光体は、波長450nmから500nmの青色光で励起されて波長550nmから600nmの黄色の光を発することが報告されている。

- [0007] しかしながら、紫外線や青色光を励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、使用時の劣化が小さい蛍光体が求められていた。

- [0008] また、上記窒化物又は酸窒化物蛍光体は、使用される原料粉末の反応性がいずれも低いことから、焼成時に原料混合粉末の間の固相反応を促進する目的で高温において圧縮成形した状態、すなわち原料粉末間の接触面積を多くして加熱されるために、非常に硬い焼結体の状態で合成される。よって、この様にして得られた焼結体は蛍光体の使用目的に適した微粉末状態まで粉砕する必要がある。ところが、硬い焼結体からなる蛍光体を通常の機械的粉砕方法、例えばジョークラッシャーやボールミルなどを使用して長時間と多大なエネルギーをかけて粉砕すると、蛍光体の結晶母体中に多数の欠陥を発生させてしまい、蛍光体の発光強度を著しく低下させてしまうという不都合が生じていた。
- [0009] このために、加熱時に圧縮成形せずに粉末状態で焼成する方法が試みられたが、低温では原料の窒化物粉末間での固相反応が促進せずに目的の蛍光体が生成しないため、1800℃以上の高温で蛍光体を合成する必要があった。ところが、このような高温での焼成時には窒化物原料からの窒素の脱離を伴う分解反応が起こるという不都合が発生するために、それを抑制する目的で5気圧以上の窒素ガス雰囲気下で焼成する必要があり、高い焼成エネルギーが必要とされるだけでなく、非常に高価な高温高压焼成炉が必要となり、蛍光体の製造コストを上昇させる原因となっていた。
- [0010] また、酸素濃度の低い窒化物を合成する際には、アルカリ土類金属酸化物の原料粉末を使用する代わりに窒化カルシウム(Ca_3N_2)、窒化ストロンチウム(Sr_3N_2)などアルカリ土類金属窒化物を使用することが必要であるが、一般に2価の金属窒化物は水分含有雰囲気下で不安定であり、水分と反応して水酸化物を生成しやすく、特にSrの場合はこの傾向が著しい。このため、合成される蛍光体に含有される酸素濃度を低く抑えることが難しかった。
- [0011] このようなことから、これらの金属窒化物を原料として使用しない新たな製造方法が求められていた。
- [0012] 近年、金属を出発原料とした窒化物蛍光体の製造方法に関し、特許文献3が報告された。特許文献3には窒化アルミニウム系蛍光体の製造方法の一例が開示され、原料として、遷移元素、希土類元素、アルミニウム及びその合金が使用できる旨が記

載されている。しかし、実際に合金を原料として用いた実施例は記載されておらず、Al源としてAl金属を用いることを特徴としている。また、原料に着火し、瞬時に高温(3000K)まで上昇させる燃焼合成法を用いる点で、本発明と大きく異なり、この方法で高特性の蛍光体を得ることは困難であると推測される。すなわち、瞬時に3000Kという高温まで昇温させる方法では付活元素を均一に分布させることは出来ず、特性の高い蛍光体を得ることは困難である。また、合金原料から得られるアルカリ土類元素を含む窒化物蛍光体、更に珪素を含む窒化物蛍光体に関する記載は無い。

[0013] ところで、Siとアルカリ土類金属元素を含む合金としては、 Ca_7Si 、 Ca_2Si 、 Ca_5Si_3 、 CaSi 、 Ca_2Si_2 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 SrSi 、 SrSi_2 、 Sr_4Si_7 、 Sr_5Si_3 、 Sr_7Si が知られている。また、Si、アルミニウム、及びアルカリ土類金属元素を含む合金としては、 $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等が知られている。中でも、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$: (A=Ca, Sr, Ba; B=Al, Ga)については、超伝導特性に関して検討が行われており、例えば、非特許文献1及び非特許文献2に記載がある。しかし、これらの合金を蛍光体原料として用いた例はない。また、これらの合金は、学術研究用に実験室レベルでその少量が調製されたものであり、従来において、このような合金を工業的に大量生産された例はない。

[0014] 前述の如く、 $\text{Sr}(\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 CaAlSiN_3 などのSiとアルカリ土類金属元素を含む蛍光体は、青色発光ダイオード又は近紫外発光ダイオードによって励起されて黄色ないし赤色の発光を示すことから、青色発光ダイオード又は近紫外発光ダイオードとの組み合わせにより、白色を発光するダイオードを構成するための材料として工業的に有用である。

[0015] しかしながら、従来においては、このような蛍光体を、合金を材料として製造するために必要とされるSiとアルカリ土類金属元素とを含む合金を、工業的に大量生産することができる技術は提供されていなかった。即ち、従来の合金の製造方法では、不純物が混入する; 沸点が低いアルカリ土類金属が揮発するため設計通りの組成の合金を得ることが困難である; 得られる合金の組成の均一性が低い; といった問題がある。

[0016] 一方で、蛍光体の製造のためには、不純物の混入はたとえ微量であっても得られる

蛍光体の発光特性に悪影響を及ぼし、また、例えば付活元素が均一に分布していること、設計通りの組成であることが、所望の発光特性を有する蛍光体の実現には必須の要件であることから、不純物の混入がなく、設計通りの合金組成で組成均一性の高い蛍光体原料用合金を工業的に大量生産可能な技術が必要となる。

- [0017] しかも、たとえこのような合金が得られたとしても、原料合金は塊状のままでは蛍光体化のための反応が殆ど進行しないため、所望の反応を円滑に進行できるような検討が必要とされている。

特許文献1:特表2003-515665号公報

特許文献2:特開2003-206481号公報

特許文献3:特開2005-54182号公報

非特許文献1:M.Imai、Applied Physics Letters、80(2002)1019-1021

非特許文献2:M.Imai、Physical Review B、68、(2003)、064512

特許文献4:特開2002-363554号公報

発明の概要

- [0018] 本発明の第1アスペクトは、合金を原料として蛍光体等の無機機能材を製造するにあたり、無機機能材化のための反応を効率的かつ均一に進行させて高性能の無機機能材を製造することができる無機機能材原料用合金粉末を提供することを目的とする。

第1アスペクトの合金粉末は、無機機能材の製造原料としての合金粉末であって、該合金が少なくとも1種の金属元素と、少なくとも1種の付活元素 M^1 とを含有し、該粉末の重量メジアン径 D_{50} が $5\mu m$ 以上 $40\mu m$ 以下であることを特徴とする。

この合金粉末は、該合金を窒素含有雰囲気下で粉砕する工程を経て製造されることができる。

- [0019] 第2アスペクトの目的は、窒化物原料の固相反応促進のための圧縮成形や焼成後の強力な長時間の粉砕処理や、高価な高温高圧焼成炉などを必要とせずに、化学組成が均一な蛍光体を安価に製造する方法を提供しようとするものである。特に、第2アスペクトは、このような工業的に有利な方法で、窒化物、酸窒化物、酸化物等を母体とする蛍光体を製造することを目的とする。

第2アスペクトの蛍光体の製造方法は、蛍光体を構成する金属元素を2種以上含有する合金を窒素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする。

[0020] 第3アスペクトは、簡便な手法により、蛍光体の輝度を向上させる技術を提供することを目的とする。

第3アスペクトの蛍光体は、窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体において、該蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度が50mS/m以下であることを特徴とする。

[0021] 第4アスペクトは、近紫外領域から青色領域の光により励起した時、黄色ないし橙色、もしくは橙色ないし赤色に発光する輝度及び発光効率の高い蛍光体を得ることを目的としている。

第4アスペクトの蛍光体は、CuK α 線(1.54184Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、下記に示す領域1～領域6におけるピーク強度比Iが8%以下であることを特徴とする。

ただし、ピーク強度比Iは 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 34° 以上 37° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する該当ピークの高さ I_p の比 $(I_p \times 100) / I_{\max}$ (%)である。ここで、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。

領域1は、 2θ が $10^\circ \sim 17^\circ$ の範囲である。

領域2は、 2θ が $18.3^\circ \sim 24^\circ$ の範囲である。

領域3は、 2θ が $25.3^\circ \sim 30.7^\circ$ の範囲である。

領域4は、 2θ が $32^\circ \sim 34.3^\circ$ の範囲である。

領域5は、 2θ が $37^\circ \sim 40^\circ$ の範囲である。

領域6は、 2θ が $41.5^\circ \sim 47^\circ$ の範囲である。

[0022] 第5アスペクトは、近紫外領域から青色領域の光により励起した時、黄色ないし橙色、もしくは橙色ないし赤色に発光する輝度及び発光効率の高い蛍光体を得ることを目的としている。

第5アスペクトの蛍光体は、窒化物又は酸窒化物を母体とし、付活元素 M^1 を有する蛍光体であって、付活元素 M^1 の85モル%以上が最高酸化数より低価数であること

を特徴とする。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]本発明の発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。
- [図2]本発明の発光装置を用いた面発光照明装置の一例を示す模式的断面図である。
- [図3]本発明の発光装置の他の実施の形態を示す模式的な斜視図である。
- [図4]発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。
- [図5]発光装置の発光スペクトルを示すチャートである。
- [図6]発光装置の発光スペクトルを示すチャートである。
- [図7]洗浄後の蛍光体の発光スペクトルを示すチャートである。
- [図8]洗浄後の蛍光体の粉末X線回折パターンを示すチャートである。
- [図9]未洗浄の蛍光体の粉末X線回折パターンを示すチャートである。
- [図10]蛍光体の粉末X線回折パターンを示すチャートである。
- [図11]蛍光体の粉末X線回折パターンを示すチャートである。
- [図12]Eu-K吸収端のEXAFSスペクトルを示すチャートである。
- [図13]Eu-L₃吸収端のXANESスペクトルを示すチャートである。

詳細な説明

- [0024] [第1アスペクトの詳細な説明]

本発明者らは、特定の範囲の重量メジアン径 D_{50} 、粒度分布の合金粉末を用いると、輝度及び発光効率の高い発光体等の無機機能材料を得ることができることを見出した。また、合金中に微量含まれる酸素、炭素等の濃度が、合金の活性及び得られた蛍光体の特性に大きな影響を与えることを見出した。

- [0025] 即ち、例えば、合金を原料の一部として蛍光体を製造するには、窒化、酸化、又は硫化反応等を行う必要があるが、その際、合金粉末の活性を制御することが極めて重要である。

合金粉末の活性を制御する最も有効な方法の一つは、粒径を調節することである。重量メジアン径 D_{50} が大きすぎると活性が低くて粒子内部が十分に反応せず、重量メジアン径 D_{50} が小さすぎると活性が高すぎて化学反応の制御が困難となり、目的とす

る物質が高い純度で得られない。

- [0026] 本発明の第1アスペクトはこのような知見に基いて達成されたものである。
- [0027] 第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末は、無機機能材の製造原料としての合金粉末であって、該合金が少なくとも1種の金属元素と、少なくとも1種の付活元素 M^1 とを含有し、該粉末の重量メジアン径 D_{50} が $5\mu m$ 以上 $40\mu m$ 以下であることを特徴とする。
- [0028] 合金粉末中に含まれる、粒径 $10\mu m$ 以下の合金粒子の割合が80重量%以下、粒径 $45\mu m$ 以上の合金粒子の割合が40重量%以下、QDが0.59以下、鉄分の量が500ppm以下であることが好ましい。
- [0029] 合金粉末中に含まれる酸素の量が0.5重量%以下であることが好ましい。
- [0030] 合金粉末中に含まれる炭素の量が0.06重量%以下であることが特に好ましい。
- [0031] この無機機能材原料用合金粉末は、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含んでもよい。
- [0032] この無機機能材原料用合金粉末は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含んでもよい。
- [0033] この無機機能材原料用合金粉末は、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含んでもよい。
- [0034] この無機機能材原料用合金粉末は、更に3価の金属元素 M^3 を含んでもよい。
- [0035] 付活元素 M^1 がCr、Mn、Fe、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種以上の元素であることが好ましい。
- [0036] 2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることが好ましい。
- [0037] 2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであることが好ましい。
- [0038] 付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はS

rを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含むことが好ましい。

[0039] この無機機能材原料用合金粉末は、蛍光体の製造原料として好適に用いることができる。

[0040] この無機機能材原料用合金粉末は、前記合金を窒素含有雰囲気下で粉砕する工程を経て製造されることができる。

[0041] この粉砕後、分級処理が行われることが好ましい。

[0042] 本発明の第1アспектによると、合金粉末の重量メジアン径 D_{50} 、粒度分布、合金中に含まれる微量元素の量を制御することにより、高特性の無機機能材を得ることができる。

本発明の第1アспектの無機機能材原料用合金粉末は、特に、蛍光体の製造用原料として好適であり、輝度や発光効率等の発光特性に優れた蛍光体を低コストで製造することが可能となる。

[0043] 以下、本発明の第1アспектについてさらに詳細に説明するが、第1アспектは以下の説明に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

第1アспектの説明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、以下においては、第1アспектの無機機能材原料用合金粉末として、蛍光体原料用合金粉末について主に説明するが、第1アспектの無機機能材原料用合金粉末は、蛍光体に限らず、その他の無機機能材の製造にも有効である。

また、本明細書において、合金粉末とは、合金粒子の集合体を指す。

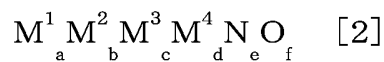
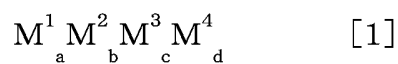
[0044] 〈無機機能材原料用合金粉末の合金組成〉

まず、第1アспектの無機機能材原料用合金粉末に好適な合金組成について説明する。第1アспектの無機機能材原料用合金粉末の合金組成は、少なくとも1種の金属元素と、少なくとも1種の付活元素 M^1 とを含むものである。ここで、付活元素 M^1 とは、無機機能材において、目的とする機能を発現させるために、或いは当該機能の発現性向上のために必要とされる元素であり、無機機能材の母体結晶中に微量

配合させるものである。

[0045] 第1アスペクトの合金粉末の合金は、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 とSi以外の金属元素の1種類以上とを含む合金であって、詳しくは、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むものである。2価の金属元素 M^2 としてはアルカリ土類金属元素を含むものが好ましく、このような合金組成であれば、Siとアルカリ土類金属元素とを含む $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}, \text{Ce}, \text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}, \text{Ce}$ 等の工業的に有用な黄色乃至橙色、もしくは橙色乃至赤色発光蛍光体を製造するための原料として有用である。

[0046] この合金は、特に、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、3価の金属元素 M^3 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含み、下記一般式[1]で表されることが好ましく、このような無機機能材原料用合金粉末は、下記一般式[2]で表される窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体の製造に好適である。



(但し、a、b、c、d、e、fはそれぞれ下記の範囲の値である。

$$0.00001 \leq a \leq 0.15$$

$$a+b=1$$

$$0.5 \leq c \leq 1.5$$

$$0.5 \leq d \leq 1.5$$

$$2.5 \leq e \leq 3.5$$

$$0 \leq f \leq 0.5 \quad)$$

[0047] 付活元素 M^1 としては、窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体を構成する結晶母体に含有可能な各種の発光イオンを使用することができるが、Cr、Mn、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる1種以上の元素を使用すると、発光特性の高い蛍光体を製造することが可能なので好ましい。また、付活元素 M^1 としては、Mn、Ce、Pr及びEuの1種又は2種以上を含むことが好ましく、特にCe及び／又はEuを含むことが高輝度の赤色発光を示す蛍光体を得ることができるので更に好ましい。また、輝度を上げることや蓄光性を付与するなど様々

な機能を持たせるために、付活元素 M^1 としてはCe及び／又はEu以外に共付活元素を1種又は複数種含有させても良い。

- [0048] 付活元素 M^1 以外の元素としては、各種の2価、3価、4価の金属元素が使用可能であるが、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の元素、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScよりなる群から選ばれる1種以上の元素、4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfよりなる群から選ばれる1種以上の元素であることが、発光特性の高い蛍光体を得ることができるので好ましい。
- [0049] また、2価の金属元素 M^2 の50モル％以上がCa及び／又はSrとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^2 の80モル％以上をCa及び／又はSrとするのがより好ましく、90モル％以上をCa及び／又はSrとするのが更に好ましく、 M^2 の全てをCa及び／又はSrとするのが最も好ましい。
- [0050] また、3価の金属元素 M^3 の50モル％以上がAlとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^3 の80モル％以上をAlとするのが好ましく、90モル％以上をAlとするのがより好ましく、 M^3 の全てをAlとするのが最も好ましい。
- [0051] また、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル％以上がSiとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^4 の80モル％以上をSiとするのが好ましく、90モル％以上をSiとするのがより好ましく、 M^4 の全てをSiとするのが好ましい。
- [0052] 特に、 M^2 の50モル％以上がCa及び／又はSrであり、かつ、 M^3 の50モル％以上がAlであり、かつ、 M^4 の50モル％以上がSiとなるようにすることにより、発光特性が特に高い蛍光体が製造できるので好ましい。
- [0053] また、前記一般式[1]，[2]におけるa～fの数値範囲の好適理由は次の通りである。
- [0054] aが0.00001より小さいと十分な発光強度が得られない傾向にあり、aが0.15より大きいと濃度消光が大きくなって発光強度が低くなる傾向にある。従って、aは0.00001 $\leq$ a $\leq$ 0.15の範囲となるように原料を混合する。同様の理由で、0.00001 $\leq$ a $\leq$

0.1が好ましく、 $0.001 \leq a \leq 0.05$ がより好ましく、 $0.002 \leq a \leq 0.04$ がさらに好ましく、 $0.004 \leq a \leq 0.02$ とするのが最も好ましい。

[0055] aとbの合計は、蛍光体の結晶母体中において付活元素 M^1 が金属元素 M^2 の原子位置を置換するので、1となるように原料混合組成を調整する。

[0056] cが0.5より小さい場合も、cが1.5より大きい場合も、製造時に異相が生じ、前記蛍光体の収率が低くなる傾向にある。従って、cは $0.5 \leq c \leq 1.5$ の範囲となるように原料を混合する。発光強度の観点からも $0.5 \leq c \leq 1.5$ が好ましく、 $0.6 \leq c \leq 1.4$ がより好ましく、 $0.8 \leq c \leq 1.2$ が最も好ましい。

[0057] dが0.5より小さい場合も、dが1.5より大きい場合も、製造時に異相が生じ、前記蛍光体の収率が低くなる傾向にある。従って、dは $0.5 \leq d \leq 1.5$ の範囲となるように原料を混合する。また、発光強度の観点からも $0.5 \leq d \leq 1.5$ が好ましく、 $0.6 \leq d \leq 1.4$ がより好ましく、 $0.8 \leq d \leq 1.2$ が最も好ましい。

[0058] eは窒素の含有量を示す係数であり、

$$e = 2/3 + c + (4/3)d$$

となる。この式に $0.5 \leq c \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq d \leq 1.5$ を代入すれば、eの範囲は

$$1.84 \leq e \leq 4.17$$

となる。しかしながら、前記一般式[2]で表される蛍光体組成において、窒素の含有量を示すeが2.5未満であると蛍光体の収率が低下する傾向にある。また、eが3.5を超えても蛍光体の収率が低下する傾向にある。従って、eは通常 $2.5 \leq e \leq 3.5$ である。

[0059] 前記一般式[2]で表される蛍光体中の酸素は、原料金属中の不純物として混入する場合、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に導入される場合などが考えられる。酸素の割合であるfは蛍光体の発光特性低下が容認できる範囲で $0 \leq f \leq 0.5$ が好ましい。

[0060] 合金の組成の具体例としては、EuSrCaAlSi合金、EuSrAlSi合金、EuCaAlSi合金、EuSrMgAlSi合金、EuCaMgAlSi合金、EuCaSi合金、EuSrCaSi合金、EuSrSi合金等が挙げられ、より具体的には $\text{Eu}_{0.008}\text{Sr}_{0.792}\text{Ca}_{0.2}\text{AlSi}$ 、 $\text{Eu}_{0.008}\text{Sr}_{0.892}\text{Ca}_{0.1}\text{AlSi}$ 、 $\text{Eu}_{0.008}\text{Sr}_{0.692}\text{Ca}_{0.3}\text{AlSi}$ 、 $\text{Eu}_{0.008}\text{Ca}_{0.892}\text{Mg}_{0.1}\text{AlSi}$ 等が挙げられる。

[0061] 蛍光体の組成の具体例としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$ 等が挙げられる。

[0062] ただし、第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末は、上述の窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体の原料に限らず、酸化物、硫化物、酸硫化物、炭化物等を母体とする蛍光体の原料にも用いることができ、また蛍光体に限らず、各種の無機機能材の原料として用いることができる。

[0063] 〈無機機能材原料用合金粉末中の不純物〉

第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末は、不純物としての酸素の含有量が0.5重量%以下であることが好ましい。酸素含有量が0.5重量%より多いと、例えば窒化物蛍光体の製造において、輝度の高い蛍光体を得ることができない。酸素含有量は特に0.4重量%以下、とりわけ0.3重量%以下であることが好ましい。

[0064] また、輝度の高い蛍光体を得るためには、炭素含有量は0.06重量%以下であることが好ましく、鉄分含有量は500ppm以下、特に300ppm以下、とりわけ100ppm以下であることが好ましい。

[0065] 鉄分含有量、酸素含有量、炭素含有量は少ないほど好ましく、その下限には特に制限はないが、原料の高純度化や合金製造工程での不純物混入の防止といった工業的手法の限界から、通常その下限は、鉄分含有量1ppm、酸素含有量0.01重量%、炭素含有量0.1重量%程度である。

[0066] 無機機能材原料用合金粉末中の鉄分含有量、酸素含有量及び炭素含有量を上記上限以下とするために、後述の無機機能材原料用合金粉末の製造方法において、原料金属として高純度のものを用いる；粉砕機の材質と被粉砕物との関係を適切に選択する；融解、鑄造、粉砕工程における雰囲気を選定する；などの工夫を行うことが好ましい。

[0067] 〈合金粉末の粒径〉

第1アスペクトにおいて、重量メジアン径とは、重量基準粒度分布曲線から求められる値である。前記重量基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定して得られるもので、例えば、気温25℃、湿度70%の環境下において、エチレングリコールに各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（堀場製作所製

「LA-300」)により、粒径範囲 $0.1\ \mu\text{m}\sim 600\ \mu\text{m}$ にて測定して得ることができる。この重量基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値を重量メジアン径 D_{50} と表記する。また、積算値が25%及び75%の時の粒径値をそれぞれ D_{25} 、 D_{75} と表記し、 $QD = (D_{75} - D_{25}) / (D_{75} + D_{25})$ と定義する。QDが小さいことは粒度分布が狭いことを意味する。

- [0068] 第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末は、合金粉末を構成する金属元素の活性度により粒径を調整する必要があり、重量メジアン径 D_{50} が通常 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下である。また、好ましくは粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が80重量%以下、粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の合金粒子の割合が40重量%以下、QDが0.59以下である。
- [0069] 第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末の重量メジアン径 D_{50} の下限は通常 $5\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $13\ \mu\text{m}$ 以上である。一方、上限は $40\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $35\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $32\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。重量メジアン径 D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ より小さいと、窒化等の反応時の発熱速度が大きすぎて反応の制御が困難となる場合があり、 $40\ \mu\text{m}$ より大きいと、粒子内部の窒化等の反応が不十分となる場合がある。
- [0070] 細粒子の割合、即ち、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合が80重量%より多いと、窒化等の反応時の発熱速度が大きすぎて反応の制御が困難となる傾向がある。粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の合金粒子の割合は、60重量%以下がより好ましく、50重量%以下がさらに好ましく、30重量%以下が特に好ましい。また、粗大粒子の割合、即ち粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の合金粒子の割合が40重量%より多いと、粒子内部の窒化等の反応が不十分となる粒子の割合が多く、例えば蛍光体の製造にあつては発光特性が低下する傾向がある。粒径 $45\ \mu\text{m}$ 以上の合金粒子の割合は、30重量%以下であることがさらに好ましい。
- [0071] また、QDが0.59より大きいと、窒化等の反応で得られた生成物が不均質となる傾向がある。QD値は、0.55以下であることがさらに好ましく、0.5以下であることが特に好ましい。
- [0072] [無機機能材原料用合金粉末の製造方法]

第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末を製造するには、1種以上の金属元

素と1種以上の付活元素 M^1 、より具体的には、例えば前述の一般式[1]の組成となるように、原料となる金属やその合金を秤量し、これを融解させて合金化し、次いで粉碎、分級を行う。その際、例えばSiとアルカリ土類金属元素を含む合金を製造する場合であれば、高融点(高沸点)のSi及び／又はSiを含む合金を融解させた後、低融点(低沸点)のアルカリ土類金属を融解させることが好ましい。また、融解時に揮発やルツボ材質との反応等により損失する金属元素については、必要に応じて予め過剰に秤量して添加してもよい。

[0073] 〈原料金属の純度〉

合金の製造に使用する金属の純度は、合成される蛍光体の発光特性の点から、付活元素 M^1 の金属原料としては不純物が0.1モル%以下、好ましくは0.01モル%以下まで精製された金属を使用することが好ましい。付活元素 M^1 としてEuを使用する場合には、Eu原料としてEu金属を使用することが好ましい。付活元素 M^1 以外の元素の原料としては、2価、3価、4価の各種金属等を使用するが、同様の理由から、いずれも含有される不純物濃度は0.1モル%以下が好ましく、0.01モル%以下の高純度の金属原料を使用することが発光特性の高い蛍光体を製造できる点で好ましい。

[0074] 〈原料金属の形状〉

原料金属の形状に制限は無いが、通常、直径数mmから数十mmの粒状又は塊状のものが用いられる。

2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を用いる場合、その原料としては、粒状、塊状など形状は問わないが、原料の化学的性質に応じて適切な形状を選択するのが好ましい。例えば、Caは粒状、塊状のいずれでも大気中で安定であり、使用可能であるが、Srは化学的により活性であるため、塊状の原料を用いることが好ましい。

[0075] 〈原料金属の融解〉

原料金属の融解にあたっては、特に、Siと2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含む蛍光体原料用合金を製造する場合、次の問題点がある。

[0076] Siの融点は1410℃であり、アルカリ土類金属元素の沸点と同程度である(例えば、

Caの沸点は1494℃、Srの沸点は1350℃、Baの沸点は1537℃である)。特に、Srの沸点がSiの融点より低いため、SrとSiを同時に融解させることは極めて困難である。

[0077] そこで、第1アспектではSi金属を先に融解させて好ましくは母合金を製造し、次いでアルカリ土類金属を融解することによって、この問題点を解決した。

さらに、このようにSi金属を融解後アルカリ土類金属の融解を行うことにより、得られる合金の純度が向上し、それを原料とする蛍光体の特性が著しく向上するという効果も奏される。

[0078] 第1アспектにおける原料金属の融解法については、特に制限はないが、通常、アーク融解法、高周波誘導加熱法(以下、「高周波融解法」と称する場合がある。)、抵抗加熱法、電子ビーム法等を用いることができる。中でも、アーク融解法、高周波融解法が好ましく、高周波融解法が特に好ましい。

以下、1)アーク融解・電子ビーム融解の場合、2)高周波融解の場合を例に更に詳しく説明する。

[0079] 1)アーク融解・電子ビーム融解の場合

アーク融解・電子ビーム融解の場合は、以下の手順で融解を行う。

i) Si金属又はSiを含む合金を電子ビームあるいはアーク放電により融解し、

ii) 次いで間接加熱によりアルカリ土類金属を融解し、Siとアルカリ土類金属元素を含む合金を得る。

ここで、Siを含む溶湯にアルカリ土類金属が溶け込んだ後、電子ビームあるいはアーク放電により加熱・攪拌して混合を促進しても良い。

[0080] 2)高周波融解の場合

アルカリ土類金属元素を含む合金は酸素との反応性が高いため、大気中ではなく真空あるいは不活性ガス中で融解する必要がある。このような条件では通常、高周波融解が好ましい。しかしながら、Siは半導体であり、高周波を用いた誘導加熱による融解が困難である。例えば、アルミニウムの20℃における比抵抗率は $2.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ であるのに対し、半導体用多結晶Siの比抵抗率は $10^5 \Omega \cdot m$ 以上である。このように比抵抗率が大きいものを直接高周波融解することはできないため、一般に導電性

のサセプタを用い、熱伝導や放射によりSiに熱移動を行って融解する。サセプタは、ディスク状、管状なども可能であるが坩堝を用いるのが好ましい。サセプタの材質は、黒鉛、モリブデン、炭化珪素などが一般に用いられるが、これらはアルカリ土類金属と反応しやすいという問題点がある。一方、アルカリ土類金属を融解可能な坩堝（アルミナ、カルシアなど）は絶縁体であり、サセプタとして使用することができない。従って、アルカリ土類金属とSiを坩堝に仕込んで高周波融解するにあたり、公知の導電性の坩堝（黒鉛など）をサセプタとして使用して、間接的な加熱によりSi金属とアルカリ土類金属を同時に融解することは不可能である。そこで、次のような順序で融解することで、この問題点を解決する。

i) Si金属を導電性の坩堝を使用して間接加熱により融解する。

ii) 次に、絶縁性の坩堝を使用して、アルカリ土類金属を融解することにより、Siとアルカリ土類金属元素を含む合金を得る。

[0081] 上記i)、ii)の工程の間でSi金属を冷却しても良いし、冷却せず連続してアルカリ土類金属を融解しても良い。連続して行う場合には導電性の容器にアルカリ土類金属の融解に適したカルシア、アルミナなどで被覆した坩堝を使用することもできる。

[0082] 更に具体的な工程を記述すると、以下の通りである。

i) 高周波融解にあたり、Si金属と金属M（例えばAl、Ga）を導電性の坩堝を使用して間接加熱により融解し、導電性の合金（母合金）を得る。

ii) 次いで、アルカリ土類金属耐性坩堝を使用して、i)の母合金を融解させた後、アルカリ土類金属を融解させることにより、Siとアルカリ土類金属元素を含む合金を得る。

[0083] Si金属あるいはSiを含む母合金を先に融解させ、次いでアルカリ土類金属を融解させる具体的方法としては、例えば、Si金属あるいはSiを含む母合金を先に融解させ、そこにアルカリ土類金属を添加する方法等が挙げられる。

[0084] Siを2価の金属元素 M^2 以外の金属Mと合金化して導電性を付与することもできる。この場合、得られる合金の融点がSiより低いことが好ましい。SiとAlの合金は、融点が1010℃付近と、アルカリ土類金属元素の沸点より融点が低くなるので特に好ましい。

Siと2価の金属元素 M^2 以外の金属Mとの母合金を用いる場合、その組成には特に制限はないが、母合金が導電性を有していることが好ましく、通常、モル比で $Si:M = 1:0.01 \sim 5$ の範囲として、アルカリ土類金属元素の沸点よりも融点の低い母合金を製造することが好ましい。

なお、Siを含む母合金に、さらにSi金属を加えることもできる。

[0085] 第1アспектにおいて、Si金属を融解させた後にアルカリ土類金属を融解させること以外に、他の原料金属の融解時期には特に制限はないが、通常、量が多いもの、もしくは、融点が高いものを先に融解させる。

付活元素 M^1 を均一に分散させるため、また、付活元素 M^1 の添加量は少量であるため、Siを融解させた後に付活元素 M^1 を融解させることが好ましい。

[0086] 前述の一般式[1]で表され、4価の金属元素 M^4 がSiであり、2価の金属元素 M^2 として少なくともSrを含む蛍光体原料用合金を製造する場合、次のような手順で融解させることが好ましい。

1) Siと3価の金属元素 M^3 との母合金を製造する。この際、好ましくはSiと M^3 とは、一般式[1]における $Si:M^3$ 比で合金化する。

2) 1)の母合金を融解させた後、Srを融解させる。

3) その後、Sr以外の2価の金属元素、付活元素 M^1 を融解させる。

[0087] このような原料金属の融解時の雰囲気は、不活性雰囲気が好ましく、中でもArが好ましい。

[0088] また、圧力は、通常、 $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下が好ましく、安全性の面から、大気圧以下で行うことが望ましい。

[0089] 〈溶湯の casting〉

原料金属の融解により製造された合金溶湯から直接蛍光体を製造するには技術的課題が多く存在する。そのため、原料金属の融解により製造された合金溶湯を金型に注入して成型する casting 工程を経て、凝固体を得る。ただし、この casting 工程において溶融金属の冷却速度によって偏析が生じ、溶融状態で均一組成であったものが組成分布に偏りが生じることもある。従って、冷却速度はできるだけ速いことが望ましい。また、金型は銅などの熱伝導性のよい材料を使用することが好ましく、熱が放散し

やすい形状であることが好ましい。また、必要に応じて水冷などの手段により金型を冷却する工夫をすることも好ましい。

[0090] このような工夫により、例えば厚さに対して底面積の大きい金型を用い、溶湯を金型へ注湯後、できるだけ早く凝固させることが好ましい。

[0091] また、合金の組成によって偏析の程度は異なるので必要な分析手段、例えばICP発光分光分析法などによって、得られた凝固体の数箇所より試料を採取して組成分析を行い、偏析の防止に必要な冷却速度を定めることが好ましい。

[0092] このような鑄造時の雰囲気は、不活性雰囲気が好ましく、中でもArが好ましい。

[0093] 〈鑄塊の粉碎〉

鑄造工程で得られた合金塊は次いで粉碎することにより、所望の粒径、粒度分布を有する合金粉末を調製することができる。粉碎方法としては、乾式法や、エチレングリコール、ヘキサン、アセトン等の有機溶媒を用いる湿式法で行うことが可能である。以下、乾式法を例に詳しく説明する。

この粉碎工程は、必要に応じて、粗粉碎工程、中粉碎工程、及び微粉碎工程等の複数の工程に分けてもよい。この場合、全粉碎工程を同じ装置を用いて粉碎することもできるが、工程によって使用する装置を変えてもよい。

[0094] 粗粉碎工程とは、直径1cm程度に粉碎する工程であり、ジョークラッシャー、ジャイレトリークラッシャー、クラッシングロール、インパクトクラッシャーなどの粉碎装置を使用することができる。中粉碎工程とは、直径1mm程度に粉碎する工程であり、コーンクラッシャー、クラッシングロール、ハンマーミル、ディスクミルなどの粉碎装置を使用することができる。微粉碎工程では、ボールミル、チューブミル、ロッドミル、ローラーミル、スタンプミル、エッジランナー、振動ミル、ジェットミルなどの粉碎装置を使用することができる。

[0095] 中でも、不純物の混入を防止する観点から、微粉碎工程では、ジェットミルを用いることが好ましい。ジェットミルを用いるためには、粒径数mm程度(例えば50 μ m～5 mm)まで予め合金塊を粉碎しておく必要がある。ジェットミルでは、主に、ノズル元圧から大気圧に噴射される流体の膨張エネルギーを利用して粒子の粉碎を行うため、粉碎圧力により粒径を制御すること、不純物の混入を防止することが可能である。粉

砕圧力は、装置によっても異なるが、通常、ゲージ圧で0.01MPa以上、2MPa以下の範囲であり、中でも、0.05MPa以上、0.4MPa未満が好ましく、0.1MPa以上、0.3MPa以下がさらに好ましい。

[0096] いずれの場合も粉碎工程中に鉄等の不純物の混入が起こらないよう、粉碎機の材質と被粉碎物の関係を適切に選択する必要がある。例えば、接粉部は、セラミックライニングが施されていることが好ましく、セラミックの中でも、アルミナ、タングステンカーバイド、ジルコニア等が好ましい。

また、合金粉末の酸化を防ぐため、粉碎は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は10%以下、特に5%以下が好ましい。また、酸素濃度の下限としては、通常、10ppm程度である。特定の範囲の酸素濃度とすることによって、粉碎中に合金の表面に酸化被膜が形成され、安定化すると考えられる。酸素濃度が5%より高い雰囲気中で粉碎工程を行う場合、粉碎中に粉塵が発熱燃焼する恐れがあるため、粉塵を生じさせないような設備が必要である。不活性ガスの種類に特に制限はないが、通常、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの気体のうち1種単独雰囲気又は2種以上の混合雰囲気が用いられ、特に経済性の観点から窒素が好ましい。

また、粉碎中に合金粉末の温度が上がらないように必要に応じて冷却してもよい。

[0097] 〈合金粉末の分級〉

粉碎工程で粉碎された合金粉末は、バイブレーティングスクリーン、シフターなどの網目を使用した篩い分け装置、エアセパレータ等の慣性分級装置、サイクロン等の遠心分離機を使用して、前述の所望の重量メジアン径 D_{50} 及び粒度分布に調整される。

[0098] この分級工程についても、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は10%以下、特に5%以下が好ましい。不活性ガスの種類に特に制限はないが、通常、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの1種又は2種以上が用いられ、特に経済性の観点から窒素が好ましい。

[0099] [蛍光体の製造]

第1アスペクトの無機機能材原料用合金粉末を用いて、蛍光体を製造する方法に

は特に制限はなく、酸化物、硫化物、窒化物など蛍光体の種類に応じて反応条件が設定されるが、以下に窒化反応を例にとって説明する。

[0100] 《合金の窒化》

合金粉末の窒化处理は例えば以下の様に行われる。

即ち、まず、窒化处理原料である合金粉末をるつぼ、或いはトレイに充填する。ここで使用するるつぼ或いはトレイの材質としては、窒化ホウ素、窒化珪素、窒化アルミニウム、タングステン等が挙げられるが、窒化ホウ素が耐食性に優れることから好ましい。

[0101] この合金粉末を充填したるつぼ或いはトレイを、雰囲気制御が可能な加熱炉に納めた後、窒素を含むガスを流通して系内を十分にこの窒素含有ガスで置換する。必要に応じて、系内を真空排気した後、窒素含有ガスを流通しても良い。

[0102] 窒化处理の際に使用する窒素含有ガスとしては、窒素を含むガス、例えば窒素、アンモニア、或いは窒素と水素の混合気体等が挙げられる。系内の酸素濃度は製造される蛍光体の酸素含有量に影響し、余り高い含有量となると高い発光が得られなくなるため、窒化处理雰囲気中の酸素濃度は、低いほど好ましく、通常1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下とする。また、必要に応じて、炭素、モリブデン等の酸素ゲッターを系内加熱部分に入れて、酸素濃度を低下させても良い。

[0103] 窒化处理は、窒素含有ガスを充填した状態或いは流通させた状態で加熱することにより行うが、その圧力は大気圧よりも幾分減圧、大気圧或いは加圧の何れの状態でも良い。大気中の酸素の混入を防ぐためには大気圧以上とするのが好ましい。大気圧未満にすると加熱炉の密閉性が悪い場合には多量の酸素が混入して特性の高い蛍光体を得ることができないおそれがある。窒素含有ガスの圧力は少なくともゲージ圧で0.2MPa以上が好ましく、10MPaから200MPaが最も好ましい。

[0104] 合金粉末の加熱は、通常800℃以上、好ましくは1000℃以上、更に好ましくは1200℃以上で、通常2200℃以下、好ましくは2100℃以下、更に好ましくは2000℃以下の温度で実施する。加熱温度が800℃より低いと、窒化处理に要する時間が非常に長くなり好ましくない。一方、加熱温度が2200℃より高いと、生成する窒化物が

揮発或いは分解し、得られる窒化物蛍光体の化学組成がずれて、特性の高い蛍光体が得られず、また、再現性も悪いものとなるおそれがある。

[0105] 窒化処理時の加熱時間(最高温度での保持時間)は、合金粉末と窒素との反応に必要な時間で良いが、通常1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、更に好ましくは60分以上とする。加熱時間が1分より短いと窒化反応が完了せず特性の高い蛍光体が得られない。加熱時間の上限は生産効率の面から決定され、通常24時間以下である。

[0106] 以下、第1アスペクトを実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0107] 〈原料金属〉

合金の原料に用いた金属単体は、いずれも不純物濃度0.01モル%以下の高純度品である。また、原料金属の形状は、Srは塊状、その他は粒状である。

[0108] 実施例1-1

〈母合金の製造〉

金属元素組成比がAl:Si=1:1(モル比)となるように各金属を秤量し、黒鉛るつぼを用い、アルゴン雰囲気の高周波誘導式溶融炉を用いて原料金属を溶融した後、るつぼから金型へ注湯して凝固させ、金属元素組成元素比がAl:Si=1:1である合金(母合金)を得た。

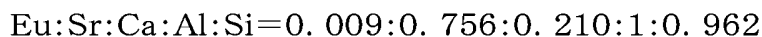
[0109] 〈蛍光体原料用合金の製造〉

Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.008:0.792:0.2:1:1(モル比)となるよう母合金、その他原料金属を秤量した。炉内を 5×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、炉内にアルゴンを所定圧まで充填した。この炉内で、カルシアるつぼ内で母合金を溶解し、次いでSrを溶解し、Eu、Caを加えて、全成分が融解した溶湯が誘導電流により攪拌されるのを確認後、るつぼから溶湯を金型へ注湯して凝固させた。

[0110] 得られた合金をアルカリ溶融し、希塩酸に溶解した後、ICP発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry;以下、「ICP法」と称する場合がある。)で組成分析を行ったところ、中心部は、

Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.009:0.782:0.212:1:0.986、

表面部は、



であり、分析精度の範囲で均一であることが確認された。

[0111] 得られた合金は $\text{Sr}(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ と類似した粉末X線回折パターンを示し、 AlB_2 型のアルカリ土類シリサイドと呼ばれる金属間化合物と同定された。

[0112] 〈蛍光体原料用合金の粉碎〉

得られた合金を窒素雰囲気(酸素濃度4%)でアルミナ乳鉢を用いて10分間粉碎し、目開き $53\mu\text{m}$ の篩い下を分離して、篩い上を再び10分間粉碎する操作を繰り返して合金粉末を得た。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。なお、元素分析は、酸素含有量は酸素窒素同時分析装置(Leco社製)、炭素含有量は炭素・硫黄分析装置(堀場製作所社製)、また、鉄はICP化学分析装置により行った。

また、合金粉末の粒度分布及び重量メジアン径 D_{50} は、気温 25°C 、湿度70%の環境下において、エチレングリコールに蛍光体を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置(堀場製作所製「LA-300」)により、粒径範囲 $0.1\mu\text{m}\sim 600\mu\text{m}$ にて測定して得られた重量基準粒度分布曲線から求め、積算値が50%のときの粒径値を重量メジアン径 D_{50} とした。また、この積算値が25%及び75%の時の粒径値をそれぞれ D_{25} 、 D_{75} とし、 $QD = (D_{75} - D_{25}) / (D_{75} + D_{25})$ でQDを算出した。

[0113] 参考例1-1

実施例1-1で得られた合金粉末10gを窒化ホウ素製るつぼ(内径55mm)に充填し、熱間等方加圧装置(HIP)内にセットし、装置内を $5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ まで真空排気した後、 300°C に加熱し、 300°C で真空排気を1時間継続した。その後、窒素を1MPa充填し、冷却後に0.1MPaまで放圧し、再び1MPaまで窒素を充填する操作を2回繰り返した。加熱開始前に50MPaまで窒素を充填し、約 $600^\circ\text{C}/\text{hr}$ で試料温度 1900°C まで昇温した。このとき、内圧を135MPaまで約 $50\text{MPa}/\text{hr}$ で窒素で昇圧した後、さらに190MPaまで昇圧し、 1900°C 、190MPaで1時間保持して蛍光体を得た。

[0114] 得られた蛍光体の粉末X線回折測定の結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶の結晶相が生成していた。蛍光分光光度計で465nm励起による発光特性を測定し、後述の

参考例1-2の蛍光体の輝度を100%として相対輝度を求めた。結果を表1に示した。

[0115] 実施例1-2

アルミナ乳鉢を用いた粉碎時間を5分とした以外は実施例1-1と同様にして合金粉末を得、その粒度分布、元素分析結果を表1に示した。また、参考例1-1と同様に窒化処理を行い、得られた蛍光体の発光特性を測定し、結果を表1に示した。

[0116] 実施例1-3

実施例1-1と同様にして得た合金を窒素雰囲気下でアルミナ乳鉢を用いて約1mmまで粗粉碎したものを、超音速ジェット粉碎機(日本ニューマチック工業株式会社製「PJM-80SP」)を用い、窒素雰囲気下(酸素濃度2%)、粉碎圧力0.15MPa、原料供給速度0.8kg/hrで粉碎した。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。また、参考例1-1と同様に窒化処理を行い、得られた蛍光体の発光特性を測定し、結果を表1に示した。

[0117] 実施例1-4

超音速ジェット粉碎機による粉碎圧力を0.1MPaとしたこと以外は、実施例1-3と同様にして合金粉末を得た。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。また、参考例1-1と同様に窒化処理を行い、得られた蛍光体の発光特性を測定し、結果を表1に示した。

[0118] 比較例1-1

超音速ジェット粉碎機による粉碎圧力を0.4MPa、原料供給速度を0.7kg/hrとしたこと以外は実施例1-3と同様に粉碎して合金粉末を得た。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。また、参考例1-1と同様に窒化処理を行い、得られた蛍光体の発光特性を測定し、結果を表1に示した。

[0119] 参考例1-2

金属元素組成比がEu:Ca:Al:Si=0.008:0.992:1:1となるように、 Eu_2O_3 、 Ca_3N_2 、 AlN 、及び Si_3N_4 をアルゴン雰囲気中で秤量し、混合機を用いて混合した。この混合粉を窒化ホウ素製のつばへ充填して、雰囲気加熱炉中にセットした。装置内を 1×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、装置内へ窒素を0.1MPaまで

充填した後、1600℃まで加熱し、5時間保持して目的の蛍光体を得た。

この蛍光体について、蛍光分光光度計で465nm励起による発光特性を測定したところ、発光波長は648nmであった。

[0120] 参考例1-3

アルミナ乳鉢を用いた粉碎時間を5時間とし、篩い分けを行わなかったこと以外は実施例1-1と同様に粉碎して合金粉末を得た。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。この合金粉末を用いて参考例1-1と同様に窒化処理を行ったところ、黒色の固体が得られたが、このものは発光しなかった。

[0121] 参考例1-4

実施例1-1と同様にして得た合金を、実施例1-3と同様に粗粉碎し、ステンレス製の機械式粉碎机を用いて、窒素雰囲気下で粉碎した。得られた合金粉末の粒度分布、元素分析結果を表1に示した。また、参考例1-1と同様に窒化処理を行い、得られた蛍光体の発光特性を測定し、結果を表1に示した。

[0122] [表1]

表1

	合金粉末の粒度分布、元素分析結果							蛍光体の発光特性	
	重量 メジアン径 D ₅₀ (μ m)	QD	10 μ m以下 (%) (註1)	45 μ m以上 (%) (註2)	酸素 含有量 (重量%)	炭素 含有量 (重量%)	鉄分 含有量 (ppm)	輝度 (%)	波長 (nm)
実施例1-1	27.2	0.50	17.6	23.7	0.2	0.03以下	100以下	172	629
実施例1-2	31.2	0.40	10.0	27.7	0.2	0.03以下	100以下	170	626
実施例1-3	14.2	0.38	28.6	2.9	0.3	0.03以下	100以下	188	627
実施例1-4	20.6	0.50	18.7	19.2	0.3	0.03以下	100以下	184	626
比較例1-1	4.0	0.30	96.9	0.0	0.3	0.03以下	100以下	113	627
参考例1-3	11.2	0.64	42.2	1.5	0.2	0.03以下	100以下	発光 せず	-
参考例1-4	21.6	0.36	9.4	5.0	0.3	0.03以下	618.0	79	628

註1: 粒径が10 μ m以下の合金粒子の割合

註2: 粒径が45 μ m以上の合金粒子の割合

[0123] 以上の結果から、第1アスペクトによれば高輝度の蛍光体を製造することができることが分かる。

[0124] [第2アスペクトの詳細な説明]

本発明者等は、蛍光体を構成する金属元素を2種以上含有する組成の合金を窒素含有雰囲気下で加熱することにより、第2アスペクトの目的が達成できることを見出した。

[0125] 第2アスペクトの蛍光体の製造方法は、蛍光体を構成する金属元素を2種以上含有する合金を、窒素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする。

[0126] 該合金のメジアン径 D_{50} は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0127] 該蛍光体は、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上を含むことが好ましい。

[0128] 該蛍光体は、付活元素 M^1 と、2価の金属元素 M^2 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 とを含むことが好ましい。

[0129] 該蛍光体は、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含むことが好ましい。

[0130] 該蛍光体は、さらに3価の金属元素 M^3 を含んでもよい。

[0131] 付活元素 M^1 がCr、Mn、Fe、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種以上の元素であり、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることが好ましい。

[0132] 該蛍光体は、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを含んでもよい。

[0133] 2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであってもよい。

[0134] 該蛍光体が窒化物又は酸窒化物を母体とすることが好ましい。

[0135] 第2アスペクトの蛍光体の製造方法では、前記合金を窒素含有雰囲気下で加熱して得られた蛍光体を再加熱してもよい。

[0136] 第2アスペクトの蛍光体の製造方法で製造された蛍光体と、液状媒体とを含有する

蛍光体含有組成物を提供する。

[0137] 第2アスペクトは、また、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が第2アスペクトの蛍光体の製造方法により製造された蛍光体を含有することを特徴とする発光装置を提供する。

[0138] 第2アスペクトは、この発光装置を有する画像表示装置を提供する。

[0139] 第2アスペクトは、この発光装置を有する照明装置を提供する。

[0140] 第2アスペクトアスペクトの蛍光体の製造方法によれば、高輝度の発光を示し、使用時の劣化の少ない、蛍光体を安価に提供することが可能になる。

また、第2アスペクトの蛍光体の製造方法は、窒化物、酸窒化物、酸化物、硫化物、酸硫化物、炭化物等の蛍光体に応用可能である。

[0141] 第2アスペクトの製造方法により得られる蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高輝度に発光し、特にEuを付活元素として選択した場合には、高輝度で長波長の橙色ないし赤色発光を示す。また、励起源に長時間曝された場合でも、この蛍光体は輝度が低下することなく、従って、蛍光灯、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに好適に使用される有用な蛍光体が提供される。

[0142] 以下、第2アスペクトについてさらに詳細に説明するが、第2アスペクトは以下の説明に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

なお、第2アスペクトの説明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

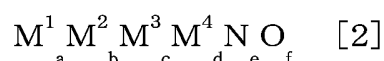
[0143] [蛍光体の組成]

第2アスペクトにより製造される蛍光体の組成については特に制限はないが、以下に例を挙げて説明する。

[0144] 第2アスペクトにより製造される蛍光体(以下「本発明の蛍光体」と称す。)は、好ましくは付活元素 M^1 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含むものであって、詳しくは、本発明の蛍光体は、付活元素 M^1 、2価

の金属元素 M^2 、及び4価の金属元素 M^4 を含むものである。例えば、 $Sr_2Si_5N_8:Eu$,
Ce等が挙げられる。ここで、2価の金属元素 M^2 としては、アルカリ土類金属元素が好ましい。

- [0145] 第2アスペクトの蛍光体は、また、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、3価の金属元素 M^3 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことができ、下記一般式[2]で表される窒化物又は酸窒化物を母体とすることが好ましい。



(但し、a、b、c、d、e、fはそれぞれ下記の範囲の値である。

$$0.00001 \leq a \leq 0.15$$

$$a+b=1$$

$$0.5 \leq c \leq 1.5$$

$$0.5 \leq d \leq 1.5$$

$$2.5 \leq e \leq 3.5$$

$$0 \leq f \leq 0.5 \quad)$$

- [0146] 付活元素 M^1 としては、窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体を構成する結晶母体に含有可能な各種の発光イオンを使用することができるが、Cr、Mn、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる1種以上の元素を使用すると、発光特性の高い蛍光体を製造することが可能なので好ましい。また、付活元素 M^1 としてはMn、Ce、Pr及びEuの1種又は2種以上を含むことが好ましく、特にCe及び／又はEuを含むことが高輝度の赤色発光を示す蛍光体を得ることができるので更に好ましい。また、輝度を上げることや蓄光性を付与するなど様々な機能を持たせるために、付活元素 M^1 としてはCe及び／又はEu以外に共付活元素を1種又は複数種含有させても良い。

- [0147] 付活元素 M^1 以外の元素としては、各種の2価、3価、4価の金属元素が使用可能であるが、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の元素、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScよりなる群から選ばれる1種以上の元素、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfよりなる群から選ばれる1種以上の元素であることが、発光特性の高い蛍光体を得

ることができるので好ましい。

[0148] また、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^2 の80モル%以上をCa及び／又はSrとするのがより好ましく、90モル%以上をCa及び／又はSrとするのが更に好ましく、 M^2 の全てをCa及び／又はSrとするのが最も好ましい。

[0149] また、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^3 の80モル%以上をAlとするのが好ましく、90モル%以上をAlとするのがより好ましく、 M^3 の全てをAlとするのが最も好ましい。

[0150] また、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiとなるように組成を調整すると発光特性の高い蛍光体を得られるので好ましいが、 M^4 の80モル%以上をSiとするのが好ましく、90モル%以上をSiとするのがより好ましく、 M^4 の全てをSiとするのが好ましい。

[0151] 特に、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、かつ、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、かつ、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiとなるようにすることにより、発光特性が特に高い蛍光体が製造できるので好ましい。

[0152] また、前記一般式[2]におけるa～fの数値範囲の好適理由は次の通りである。

[0153] aが0.00001より小さいと十分な発光強度が得られない傾向にあり、aが0.15より大きいと濃度消光が大きくなって発光強度が低くなる傾向にある。従って、aは $0.00001 \leq a \leq 0.15$ の範囲となるように原料を混合する。同様の理由で、 $0.0001 \leq a \leq 0.1$ が好ましく、 $0.001 \leq a \leq 0.05$ がより好ましく、 $0.002 \leq a \leq 0.04$ がさらに好ましく、 $0.004 \leq a \leq 0.02$ とするのが最も好ましい。

[0154] aとbの合計は、蛍光体の結晶母体中において付活元素 M^1 が金属元素 M^2 の原子位置を置換するので、1となるように原料混合組成を調整する。

[0155] cが0.5より小さい場合も、cが1.5より大きい場合も、製造時に異相が生じ、前記蛍光体の収率が低くなる傾向にある。従って、cは $0.5 \leq c \leq 1.5$ の範囲となるように原料を混合する。発光強度の観点からも $0.5 \leq c \leq 1.5$ が好ましく、 $0.6 \leq c \leq 1.4$ が

より好ましく、 $0.8 \leq c \leq 1.2$ が最も好ましい。

- [0156] d が0.5より小さい場合も、 d が1.5より大きい場合も、製造時に異相が生じ、前記蛍光体の収率が低くなる傾向にある。従って、 d は $0.5 \leq d \leq 1.5$ の範囲となるように原料を混合する。また、発光強度の観点からも $0.5 \leq d \leq 1.5$ が好ましく、 $0.6 \leq d \leq 1.4$ がより好ましく、 $0.8 \leq d \leq 1.2$ が最も好ましい。

- [0157] e は窒素の含有量を示す係数であり、

$$e = 2/3 + c + (4/3)d$$

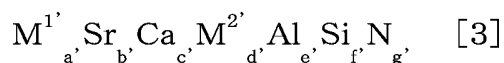
となる。この式に $0.5 \leq c \leq 1.5$ 、 $0.5 \leq d \leq 1.5$ を代入すれば、 e の範囲は

$$1.84 \leq e \leq 4.17$$

となる。しかしながら、前記一般式[2]で表される蛍光体組成において、窒素の含有量を示す e が2.5未満であると蛍光体の収率が低下する傾向にある。また、 e が3.5を超えても蛍光体の収率が低下する傾向にある。従って、 e は通常 $2.5 \leq e \leq 3.5$ である。

- [0158] 前記一般式[2]で表される蛍光体中の酸素は、原料金属中の不純物として混入する場合、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に導入される場合などが考えられる。酸素の割合である f は蛍光体の発光特性低下が容認できる範囲で $0 \leq f \leq 0.5$ が好ましい。

- [0159] 前記一般式[2]で表される蛍光体の中でも、下記一般式[3]で表される蛍光体とすることができる。



(但し、 a' 、 b' 、 c' 、 d' 、 e' 、 f' 、 g' はそれぞれ下記の範囲の値である。

$$0.00001 \leq a' \leq 0.15$$

$$0.1 \leq b' \leq 0.99999$$

$$0 \leq c' < 1$$

$$0 \leq d' < 1$$

$$a' + b' + c' + d' = 1$$

$$0.5 \leq e' \leq 1.5$$

$$0.5 \leq f' \leq 1.5$$

$$0.8 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$$

[0160] ここで、 $M^{1'}$ は前記一般式[2]における M^1 と同様に、Cr、Mn、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群から選ばれる付活元素を表す。付活元素 $M^{1'}$ としては中でも、Mn、Ce、Pr及びEuの1種又は2種以上を含むことが好ましく、特にEu及び／又はCeを含むことが好ましい。

[0161] $M^{2'}$ はMg及び／又はBaを表し、好ましくはMgである。Mgを含有させることにより、蛍光体の発光波長を長波にすることができる。

[0162] a' の範囲は、通常 $0.00001 \leq a' \leq 0.15$ であり、好ましくは $0.001 \leq a' \leq 0.05$ 、より好ましくは $0.002 \leq a' \leq 0.01$ である。

[0163] b' の範囲は、通常 $0.1 \leq b' \leq 0.99999$ であり、好ましくは $0.6 \leq b' \leq 0.99999$ 、より好ましくは $0.7 \leq b' \leq 0.99999$ である。

[0164] c' の範囲は、通常 $0 \leq c' < 1$ であり、好ましくは $0 \leq c' \leq 0.5$ 、より好ましくは $0 \leq c' \leq 0.3$ である。

[0165] d の範囲は、通常 $0 \leq d' < 1$ であり、好ましくは $0 \leq d' \leq 0.5$ 、より好ましくは $0 \leq d' \leq 0.2$ である。

[0166] a' 、 b' 、 c' 、 d' 相互の関係は通常、

$$a' + b' + c' + d' = 1$$

を満足する。

[0167] e' の範囲は通常、 $0.5 \leq e' \leq 1.5$ であり、好ましくは $0.8 \leq e' \leq 1.2$ 、より好ましくは $0.9 \leq e' \leq 1.1$ である。

[0168] f' の範囲は通常、 $0.5 \leq f' \leq 1.5$ であり、好ましくは $0.8 \leq f' \leq 1.2$ 、より好ましくは $0.9 \leq f' \leq 1.1$ である。

[0169] g' の範囲は、通常

$0.8(2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2(2/3 + e' + 4/3 \times f')$ であり、好ましくは $0.9(2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.1(2/3 + e' + 4/3 \times f')$ 、より好ましくは、 $2.5 \leq g' \leq 3.5$ である。

[0170] 以下に、一般式[3]において b' の値が、 $0.6 \leq b' \leq 0.99999$ の範囲であり、かつ、 $d' = 0$ である蛍光体、すなわち、Sr置換量が多い蛍光体を「SCASN蛍光体」と略

記する。

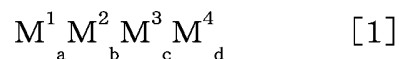
[0171] 本発明の蛍光体に含まれる酸素は、原料金属中の不純物として混入するもの、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に混入するものなどが考えられる。

酸素の含有量は蛍光体の発光特性低下が容認できる範囲で通常5重量%以下、好ましくは2重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。

尚、蛍光体の組成の具体例としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$ 等が挙げられる。

[0172] [蛍光体の製造方法]

本発明の蛍光体を製造するには、例えば下記一般式[1]の組成となるように、原料となる金属やその合金を秤量し、これを融解させて合金化して蛍光体原料用合金を製造し、次いでこの蛍光体原料用合金の粉碎し、その後、窒素含有雰囲気下で加熱することにより窒化を行う。その際、例えばSiとアルカリ土類金属元素を含む合金を製造する場合であれば、高融点(高沸点)のSi金属及び／又はSiを含む合金を融解させた後、低融点(低沸点)のアルカリ土類金属を融解させることが好ましい。また、融解時に揮発やルツボ材質との反応等により損失する金属元素については、必要に応じて、予め過剰に秤量し添加してもよい。



(但し、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ前記一般式[1]におけると同義である。)

[0173] 〈原料金属の純度〉

合金の製造に使用する金属の純度に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0174] 〈原料金属の形状〉

原料金属の形状に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0175] 〈原料金属の融解〉

原料金属の融解に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0176] 〈溶湯の鑄造〉

溶湯の鑄造に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0177] 〈鑄塊の粉碎〉

鑄塊の粉碎に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0178] 〈合金粉末の分級〉

粉碎工程で粉碎された合金粉末は、バイブレーティングスクリーン、シフターなどの網目を使用した篩い分け装置、エアセパレータ等の慣性分級装置、サイクロン等の遠心分離機を使用して、前述の所望の重量メジアン径 D_{50} 及び粒度分布に調整される。

[0179] この分級工程についても、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は10%以下、特に5%以下が好ましい。不活性ガスの種類に特に制限はないが、通常、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの1種又は2種以上が用いられ、特に経済性の観点から窒素が好ましい。

加熱処理前の合金粉末の重量メジアン径 D_{50} は、合金粉末を構成する金属元素の活性度により粒径を調整する必要があり、通常の場合、 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、また、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。また、Srを含有する場合は、雰囲気ガスとの反応性が高いため、合金粉末の重量メジアン径 D_{50} は、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $13\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。前述の重量メジアン径 D_{50} の範囲よりも小さいと、窒化等の反応時の発熱速度が大きくなり、反応の制御が困難となるおそれがある。一方で前述の重量メジアン径 D_{50} の範囲よりも大きいと、合金粒子内部での窒化等の反応が不十分となるおそれがある。

[0180] 〈蛍光体の製造〉

前述の合金を用いて蛍光体を製造する方法には特に制限はなく、酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物、酸硫化物、炭化物など蛍光体の種類に応じて反応条件が設定されるが、以下に窒化反応を例に説明する。

《合金の窒化》

蛍光体原料用合金の窒化处理に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

- [0181] このように合金を窒化处理することにより、窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体を得ることができるが、得られた窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体は必要に応じて、高い発光を得ることが可能となるので、再度、加熱処理することにより粒子成長させても良い。
- [0182] 窒化处理によって得られる窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体を再加熱処理する場合の加熱条件としては、好ましくは1200℃以上2200℃以下とする。この温度が1200℃未満では再加熱しても粒子成長させる効果が少ない。一方、2200℃を超える温度で加熱すると、無駄な加熱エネルギーを消費してしまうだけでなく、蛍光体の分解が起こり、雰囲気ガスの一部となる窒素の圧力を非常に高くしないと目的の蛍光体を製造できない。同様の理由で、加熱処理温度は1300℃以上が好ましく、1400℃以上が更に好ましく、1500℃以上が最も好ましい。また、2100℃以下が好ましく、2000℃以下が更に好ましく、1900℃以下が最も好ましい。
- [0183] 窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体を再加熱処理する際の雰囲気は、基本的には窒素含有ガス等の不活性雰囲気又は還元性雰囲気とする。雰囲気中の酸素濃度は、通常1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下とする。酸素濃度が1000ppmを越えるような酸素含有ガス中や大気中など酸化雰囲気下で再加熱処理すると、蛍光体が酸化されてしまい、目的の蛍光体を得ることができない。ただし、0.1ppm～10ppmの微量酸素を含有する雰囲気とすることで比較的低温での蛍光体の合成が可能となるので好ましい。
- [0184] 再加熱処理時の圧力は、大気中の酸素の混入を防ぐためには大気圧以上の圧力とするのが好ましい。大気圧未満の圧力とすると、窒化处理時の加熱工程と同様に加熱炉の密閉性が悪い場合には多量の酸素が混入して特性の高い蛍光体を得ることができないおそれがある。
- [0185] 再加熱処理時の加熱時間(最高温度での保持時間)は、通常1分間以上100時間以下とする。保持時間が短すぎると粒子成長が十分に進まず、また、保持時間が長

すぎる場合には、無駄な加熱エネルギーが消費されるだけでなく、蛍光体の表面から窒素が脱離して発光特性が低下する傾向がある。同様の理由により、保持時間は10分間以上とするのが好ましく、30分間以上とするのがより好ましく、24時間以下とするのが好ましく、12時間以下とするのがより好ましい。

[0186] [蛍光体の特性]

このアスペクトの製造方法により得られる蛍光体は、以下のような特性を有する。

[0187] 発光スペクトル

このアスペクトの製造方法により得られるEu付活SCASN蛍光体は、橙色ないし赤色蛍光体としての用途に鑑みて、波長465nmの光で励起した場合における発光スペクトルを測定した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

[0188] まず、このアスペクトの方法により製造された蛍光体(以下「本発明の蛍光体」と称す。)は、上述の発光スペクトルにおけるピーク波長 λ_p (nm)が、通常590nmより大きく、中でも600nm以上、また、通常650nm以下、中でも640nm以下の範囲であることが好ましい。この発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると黄味を帯びる傾向がある一方で、長過ぎると暗赤味を帯びる傾向があり、何れも橙色ないし赤色光としての特性が低下するおそれがあるので好ましくない。

[0189] また、このアスペクトの蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅(full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。)が、通常50nmより大きく、中でも70nm以上、更には75nm以上、また、通常120nm未満、中でも100nm以下、更には90nm以下の範囲であることが好ましい。この半値幅FWHMが狭過ぎると発光強度が低下するおそれがあり、広過ぎると色純度が低下するおそれがあるので、何れも好ましくない。

[0190] なお、このアスペクトの蛍光体を波長465nmの光で励起するには、例えば、GaN系発光ダイオードを用いることができる。また、本発明の蛍光体の発光スペクトルの測定、並びにその発光ピーク波長、ピーク相対強度及びピーク半値幅の算出は、例えば、日本分光社製蛍光測定装置等の装置を用いて行なうことができる。

[0191] 重量メジアン径 D_{50}

このアスペクトの蛍光体は、その重量メジアン径 D_{50} が、通常 $3\mu\text{m}$ 以上、中でも $5\mu\text{m}$

m以上、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、中でも $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。重量メジアン径 D_{50} が小さすぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向があり好ましくない。一方、重量メジアン径 D_{50} が大きすぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向があり好ましくない。

なお、このアспектにおける蛍光体の重量メジアン径 D_{50} は、例えばレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置等の装置を用いて測定することができる。

[0192] その他の特性

このアспектの蛍光体は、その内部量子効率が高いほど好ましい。その値は、通常0.5以上、好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上である。内部量子効率が低いと発光効率が低下する傾向にあり、好ましくない。

[0193] このアспектの蛍光体は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値は通常0.5以上、好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上である。吸収効率が低いと発光効率が低下する傾向にあり、好ましくない。

[0194] [蛍光体の用途]

このアспектの蛍光体は、高輝度であり、演色性が高いという特性を生かして、各種の発光装置に好適に用いることができる。例えば、本発明の蛍光体が、橙色ないし赤色蛍光体である場合、緑色蛍光体、青色蛍光体等を組み合わせれば、高演色性の白色発光装置を実現することができる。こうして得られた発光装置を、画像表示装置の発光部(特に液晶用バックライトなど)や照明装置として使用することができる。

[0195] [蛍光体含有組成物]

このアспектの蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液状媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。このアспектの蛍光体を液状媒体中に分散させたものを、適宜「このアспектの蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

[0196] このアспектの蛍光体含有組成物に使用可能な液状媒体としては、所望の使用条件下において液状の性質を示し、このアспектの蛍光体を好適に分散させると共に、好ましくない反応等を生じないものであれば、任意のものを目的等に応じて選択することが可能である。液状媒体の例としては、硬化前の熱硬化性樹脂、光硬化性

樹脂が挙げられ、例えば、付加反応型シリコーン樹脂、縮合反応型シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。また、無機系材料、例えば、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾルゲル法により加水分解重合して成る溶液を用いることができる。これらの液状媒体は一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0197] 液状媒体の使用量は、用途等に応じて適宜調整すればよいが、一般的には、本発明の蛍光体に対する液状媒体の重量比で、通常3重量%以上、好ましくは5重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは15重量%以下の範囲である。

[0198] また、このアスペクトの蛍光体含有組成物は、本発明の蛍光体及び液状媒体に加え、その用途等に応じて、その他の任意の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、拡散剤、増粘剤、増量剤、干渉剤等が挙げられる。具体的には、アエロジル等のシリカ系微粉、アルミナ等が挙げられる。

[発光装置]

次に、このアスペクトの発光装置について説明する。本アスペクトの発光装置は、励起光源としての第1の発光体と、第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを、少なくとも備えて構成される。

[0199] 第1の発光体

このアスペクトの発光装置における第1の発光体は、後述する第2の発光体を励起する光を発光するものである。第1の発光体の発光波長は、後述する第2の発光体の吸収波長と重複するものであれば、特に制限されず、幅広い発光波長領域の発光体を使用することができる。通常は、近紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用され、具体的数値としては、通常300nm以上、好ましくは330nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下のピーク発光波長を有する発光体を使用される。この第1の発光体としては、一般的には半導体発光素子が用いられ、具体的には発光ダイオード(light emitting diode。以下、適宜「LED」と略称する。)や半導体レーザーダイオード(semiconductor laser diode。以下、適宜「LD」と略称する。)等が使用できる。

[0200] 中でも、第1の発光体としては、GaN系化合物半導体を使用したGaN系LEDやL

Dが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN発光層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中で $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。

[0201] なお、上記において $X+Y$ の値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーピングしたものやドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。

[0202] GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが、発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが、発光効率がさらに高く、より好ましい。

[0203] 第2の発光体

このアスペクトの発光装置における第2の発光体は、上述した第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、後述する第1の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体)を含有するとともに、その用途等に応じて適宜、後述する第2の蛍光体(緑色蛍光体、青色蛍光体等)を含有する。

[0204] 蛍光体の組成には特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 等に代表される金属窒化物、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等に代表されるリン酸塩及びZnS、SrS、CaS等に代表される硫化物に、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Cu、Au、Al、Mn、Sb等の金属のイオンを付活元素又は共付活元素として組み合わせたものが好ましい。

[0205] 結晶母体の好ましい例としては、例えば、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 、 SrGa_2S_4 、SrS、ZnS等の硫

化物、 Y_2O_3S 等の酸硫化物、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 、 $YAlO_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)(Mg, Zn, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot Al_2O_3$ 、 $BaAl_2Si_2O_8$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 等のアルミン酸塩、 Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等の珪酸塩、 SnO_2 、 Y_2O_3 等の酸化物、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 等の硼酸塩、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 等のハロリン酸塩、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 等のリン酸塩等を挙げることができる。

[0206] ただし、上記の結晶母体及び付活元素又は共付活元素は、元素組成には特に制限はなく、同族の元素と一部置き換えることもでき、得られた蛍光体は近紫外から可視領域の光を吸収して可視光を発するものであれば用いることが可能である。

[0207] 具体的には、蛍光体として以下に挙げるものを用いることが可能であるが、これらはあくまでも例示であり、本発明で利用できる蛍光体はこれらに限られるものではない。なお、以下の例示では、構造の一部のみが異なる蛍光体を、適宜省略して示している。例えば、「 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 」、「 $Y_2SiO_5:Tb^{3+}$ 」及び「 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 」を「 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 」と、「 $La_2O_3S:Eu$ 」、「 $Y_2O_3S:Eu$ 」及び「 $(La, Y)_2O_3S:Eu$ 」を「 $(La, Y)_2O_3S:Eu$ 」とまとめて示している。省略箇所はカンマ(,)で区切って示す。

[0208] <第1の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体)>

このアスペクトの発光装置における第2の発光体は、橙色ないし赤色蛍光体(これを以下適宜「第1の蛍光体」と呼ぶ。)として、少なくとも上述の本発明の蛍光体を含有する。本発明の蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、本発明の蛍光体以外に、その他の一種又は二種以上の橙色ないし赤色蛍光体を、第1の蛍光体として併用してもよい。

[0209] 赤色の蛍光を発する蛍光体(以下適宜、「赤色蛍光体」という)が発する蛍光の具体的な波長の範囲を例示すると、ピーク波長が、通常570nm以上、好ましくは580nm以上、また、通常700nm以下、好ましくは680nm以下が望ましい。

[0210] このアスペクトの蛍光体以外の橙色ないし赤色蛍光体としては、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の

発光を行なう(Y, La, Gd, Lu) O_2S_2 :Euで表わされるユウロピウム付活希土類オキシカルコゲナイド系蛍光体等が挙げられる。

[0211] さらに、特開2004-300247号公報に記載された、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体であって、Al元素の一部又は全てがGa元素で置換されたアルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体も、本実施形態において用いることができる。なお、これらは酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体である。

[0212] また、そのほか、赤色蛍光体としては、(La, Y) O_2S_2 :Eu等のEu付活酸硫化物蛍光体、Y(V, P) O_4 :Eu、Y O_3 :Eu等のEu付活酸化物蛍光体、(Ba, Sr, Ca, Mg) SiO_2 :Eu、Mn、(Ba, Mg) SiO_4 :Eu、Mn等のEu、Mn付活珪酸塩蛍光体、(Ca, Sr) S_2 :Eu等のEu付活硫化物蛍光体、YAl O_3 :Eu等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、Li $\text{Y}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$:Eu、Ca $\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_8\text{O}_2$:Eu、(Sr, Ba, Ca) SiO_3 :Eu、Sr BaSiO_5 :Eu等のEu付活珪酸塩蛍光体、(Y, Gd) Al_3O_{12} :Ce、(Tb, Gd) Al_3O_{12} :Ce等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、(Ca, Sr, Ba) Si_2N_8 :Eu、(Mg, Ca, Sr, Ba) SiN_2 :Eu、(Mg, Ca, Sr, Ba)Al SiN_3 :Eu等のEu付活窒化物蛍光体、(Mg, Ca, Sr, Ba)Al SiN_3 :Ce等のCe付活窒化物蛍光体、(Sr, Ca, Ba, Mg) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$:Eu、Mn等のEu、Mn付活ハロリン酸塩蛍光体、(Ba, Mg) Si_3O_8 :Eu、Mn、(Ba, Sr, Ca, Mg) $(\text{Zn, Mg})\text{Si}_2\text{O}_8$:Eu、Mn等のEu、Mn付活珪酸塩蛍光体、3.5MgO・0.5MgF $_2$ ・GeO $_2$:Mn等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活 α サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、(Gd, Y, Lu, La) O_3 :Eu、Bi等のEu、Bi付活酸化物蛍光体、(Gd, Y, Lu, La) O_2S_2 :Eu、Bi等のEu、Bi付活酸硫化物蛍光体、(Gd, Y, Lu, La)VO $_4$:Eu、Bi等のEu、Bi付活バナジン酸塩蛍光体、SrY S_2 :Eu、Ce等のEu、Ce付活硫化物蛍光体、CaLa S_4 :Ce等のCe付活硫化物蛍光体、(Ba, Sr, Ca)MgP O_7 :Eu、Mn、(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn) P_2O_7 :Eu、Mn等のEu、Mn付活リン酸塩蛍光体、(Y, Lu) WO_6 :Eu、Mo等のEu、Mo付活タングステン酸塩蛍光体、(Ba, Sr, Ca) Si_xN_y :Eu、Ce(但し、x、y、zは、1以上の整数)等のEu、Ce付活窒化物蛍光体、(Ca, Sr, Ba, Mg) $(\text{PO}_4)_6(\text{F, Cl, Br, OH})$:Eu、Mn等のEu、Mn付活ハロリン酸塩

光体、 $((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x} Sc_x Ce_y)_2 (Ca, Mg)_{1-r} (Mg, Zn)_{2+r} Si_{2-q} Ge_q O_{12+\delta}$ 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

[0213] 赤色蛍光体としては、 β -ジケトネート、 β -ジケトン、芳香族カルボン酸、又は、ブレンステッド酸等のアニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる赤色有機蛍光体、ペリレン系顔料(例えば、ジベンゾ{[f, f']-4, 4', 7, 7'-тетраフェニル}ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン)、アントラキノン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料を用いることも可能である。

[0214] また、赤色蛍光体のうち、ピーク波長が580nm以上、好ましくは590nm以上、また、620nm以下、好ましくは610nm以下の範囲内にあるものは、橙色蛍光体として好適に用いることができる。このような橙色蛍光体の例としては、 $(Sr, Ba)_3 SiO_5 : Eu$ 、 $(Sr, Mg)_3 (PO_4)_2 : Sn^{2+}$ 等が挙げられる。

[0215] <第2の蛍光体>

更に、このアスペクトの発光装置における第2の発光体は、その用途に応じて、上述の第1の蛍光体(本発明の蛍光体)とは発光波長の異なる蛍光体を含有していてもよい(これを以下適宜「第2の蛍光体」と呼ぶ。)。第2の蛍光体としては、一種類の蛍光体を単独で使用してもよく、二種以上の蛍光体を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0216] 第1の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体)と併用する第2の蛍光体の例としては、緑色の発光を発する蛍光体(以下適宜「緑色蛍光体」という。)、及び、青色の発光を発する蛍光体(以下適宜「青色蛍光体」という。)が挙げられる。

[0217] {緑色蛍光体}

緑色の発光を発する蛍光体(以下適宜、「緑色蛍光体」という)が発する蛍光の具体的な波長の範囲を例示すると、ピーク波長が、通常490nm以上、好ましくは500nm以上、また、通常570nm以下、好ましくは550nm以下が望ましい。

[0218] このような緑色蛍光体として、例えば、破断面を有する破断粒子から構成され、緑

色領域の発光を行なう(Mg, Ca, Sr, Ba) $\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Euで表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行なう(Ba, Ca, Sr, Mg) SiO_2 :Euで表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリケート系蛍光体等が挙げられる。

[0219] また、そのほか、緑色蛍光体としては、 $\text{SrAl}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}$:Eu、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$:Eu等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:Eu、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{SiO}_2$:Eu、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{SiO}_2$:Eu、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$:Eu、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_9(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2(\text{Si}, \text{Ge})_6\text{O}_{24}$:Eu等のEu付活珪酸塩蛍光体、 Y_2SiO_5 :Ce, Tb等のCe, Tb付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$:Eu等のEu付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 - 2\text{SrCl}_2$:Eu等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体、 Zn_2SiO_4 :Mn等のMn付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$:Tb、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Tb等のTb付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$:Tb、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$:Tb等のTb付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4$:Eu, Tb, Sm等のEu, Tb, Sm付活チオガレート蛍光体、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Ce、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$:Ce等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$:Ce、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$:Ce等のCe付活珪酸塩蛍光体、 CaSc_2O_4 :Ce等のCe付活酸化物蛍光体、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$:Eu、Eu付活 β サイアロン、Eu付活 α サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Eu, Mn等のEu, Mn付活アルミン酸塩蛍光体、 SrAl_2O_4 :Eu等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}$:Tb等のTb付活酸硫化物蛍光体、 LaPO_4 :Ce, Tb等のCe, Tb付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al, Zn S:Cu, Au, Al等の硫化物蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3$:Ce, Tb、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$:Ce, Tb、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6$:K, Ce, Tb等のCe, Tb付活硼酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$:Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4$:Eu等のEu付活チオアルミネート蛍光体やチオガレート蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$:Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

[0220] また、緑色蛍光体としては、ピリジン-フタルイミド縮合誘導体、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素、テ

ルビウム錯体等の有機蛍光体を用いることも可能である。

[0221] {青色蛍光体}

青色の蛍光を発する蛍光体(以下適宜、「青色蛍光体」という)が発する蛍光の具体的な波長の範囲を例示すると、ピーク波長が、通常420nm以上、好ましくは440nm以上、また、通常480nm以下、好ましくは470nm以下が望ましい。

[0222] このような青色蛍光体としては、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})(\text{PO})_5\text{Cl}:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{B}_2\text{O}_5\text{Cl}:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類クロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行なう $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_4\text{O}_{14}:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類アルミネート系蛍光体等が挙げられる。

[0223] また、そのほか、青色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}$ 等のSn付活リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活チオガレート蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})(\text{PO})_4\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{PO})_5(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}$ 、 Mn 、 Sb 等のEu付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 等のEu付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 CaWO_4 等のタングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO})_4\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等のEu、 Mn 付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

[0224] また、青色蛍光体としては、例えば、ナフタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、ス

チリル系、クマリン系、ピラリゾン系、トリアゾール系化合物の蛍光色素、ツリウム錯体等の有機蛍光体等を用いることも可能である。

[0225] なお、上述のような蛍光体は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0226] 第2の蛍光体の選択

このアスペクトの発光装置において、以上説明した第2の蛍光体(赤色蛍光体、青色蛍光体、緑色蛍光体等)の使用の有無及びその種類は、発光装置の用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、本発明の発光装置を橙色ないし赤色発光の発光装置として構成する場合には、第1の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体)のみを使用すればよく、第2の蛍光体の使用は通常は不要である。

[0227] 一方、このアスペクトの発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合には、所望の白色光が得られるように、第1の発光体と、第1の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体)と、第2の蛍光体を適切に組み合わせればよい。具体的に、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合における、第1の発光体と、第1の蛍光体と、第2の蛍光体との好ましい組み合わせの例としては、以下のi)～iii)の組み合わせが挙げられる。

[0228] i) 第1の発光体として青色発光体(青色LED等)を使用し、第1の蛍光体として赤色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として緑色蛍光体を使用する。

[0229] ii) 第1の発光体として近紫外発光体(近紫外LED等)を使用し、第1の蛍光体として赤色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として青色蛍光体及び緑色蛍光体を併用する。

[0230] iii) 第1の発光体として青色発光体(青色LED等)を使用し、第1の蛍光体として橙色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として緑色蛍光体を使用する。

[0231] 第2の蛍光体の物性

本発明の発光装置に使用される第2の蛍光体の重量メジアン径は、通常 $10\mu\text{m}$ 以上、中でも $15\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、中でも $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。重量メジアン径が小さすぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集し

てしまう傾向があり好ましくない。一方、重量メジアン径が大きすぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向があり好ましくない。

[0232] 発光装置の構成

このアスペクトの発光装置は、上述の第1の発光体及び第2の発光体を備えていればよく、そのほかの構成は特に制限されないが、通常は、適当なフレーム上に上述の第1の発光体及び第2の発光体を配置してなる。この際、第1の発光体の発光によって第2の発光体が励起されて発光を生じ、且つ、この第1の発光体の発光及び／又は第2の発光体の発光が、外部に取り出されるように配置されることになる。この場合、赤色蛍光体は、青色蛍光体、緑色蛍光体とは必ずしも同一の層中に混合されなくてもよく、例えば、青色蛍光体と緑色蛍光体を含有する層の上に赤色蛍光体を含有する層が積層されていてもよい。

[0233] 上述の第1の発光体、第2の発光体及びフレームに加えて、通常は封止材料が用いられる。具体的に、この封止材料は、上述の第1の蛍光体及び／又は第2の蛍光体を分散させて第2の発光体を構成したり、第1の発光体、第2の発光体及びフレーム間を接着したりする目的で採用される。

[0234] 使用される封止材料としては、通常、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラル樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；シリコン樹脂等が挙げられる。また、無機系材料、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾル－ゲル法により加水分解重合して成る溶液又はこれらの組み合わせを固化した無機系材料、例えばシロキサン結合を有する無機系材料を用いることができる。

[0235] 発光装置の実施形態

以下、このアスペクトの発光装置について、具体的な実施の形態を挙げて、より詳細に説明するが、本発明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において任意に変形して実施することができる。

[0236] 図1は、このアспектの一実施形態に係る発光装置の構成を模式的に示す図である。本実施形態の発光装置1は、フレーム2と、光源である青色LED(第1の発光体)3と、青色LED3から発せられる光の一部を吸収し、それとは異なる波長を有する光を発する蛍光体含有部(第2の発光体)4からなる。

[0237] フレーム2は、青色LED3、蛍光体含有部4を保持するための樹脂製の基部である。フレーム2の上面には、図1中上側に開口した断面台形状の凹部(窪み)2Aが形成されている。これにより、フレーム2はカップ形状となっているため、発光装置1から放出される光に指向性をもたせることができ、放出する光を有効に利用できるようになっている。更に、フレーム2の凹部2A内面は、銀などの金属メッキにより、可視光域全般の光の反射率を高められており、これにより、フレーム2の凹部2A内面に当たった光も、発光装置1から所定方向に向けて放出できるようになっている。

[0238] フレーム2の凹部2Aの底部には、光源として青色LED3が設置されている。青色LED3は、電力を供給されることにより青色の光を発するLEDである。この青色LED3から発せられた青色光の一部は、蛍光体含有部4内の発光物質(第1の蛍光体及び第2の蛍光体)に励起光として吸収され、また別の一部は、発光装置1から所定方向に向けて放出されるようになっている。

[0239] また、青色LED3は前記のようにフレーム2の凹部2Aの底部に設置されているが、ここではフレーム2と青色LED3との間は銀ペースト(接着剤に銀粒子を混合したもの)5によって接着され、これにより、青色LED3はフレーム2に設置されている。更に、この銀ペースト5は、青色LED3で発生した熱をフレーム2に効率よく放熱する役割も果たしている。

[0240] 更に、フレーム2には、青色LED3に電力を供給するための金製のワイヤ6が取り付けられている。つまり、青色LED3の上面に設けられた電極(図示省略)とは、ワイヤ6を用いてワイヤボンディングによって結線されていて、このワイヤ6を通電することによって青色LED3に電力が供給され、青色LED3が青色光を発するようになっている。なお、ワイヤ6は青色LED3の構造にあわせて1本又は複数本が取り付けられる。

[0241] 更に、フレーム2の凹部2Aには、青色LED3から発せられる光の一部を吸収し異な

る波長を有する光を発する蛍光体含有部4が設けられている。蛍光体含有部4は、蛍光体と透明樹脂とで形成されている。蛍光体は、青色LED3が発する青色光により励起されて、青色光よりも長波長の光である光を発する物質である。蛍光体含有部4を構成する蛍光体は一種類であっても良いし、複数からなる混合物であってもよく、青色LED3が発する光と蛍光体発光部4が発する光の総和が所望の色になるように選べばよい。色は白色だけでなく、黄色、オレンジ、ピンク、紫、青緑等であっても良い。また、これらの色と白色との間の中間的な色であっても良い。また、透明樹脂は蛍光体含有部4の封止材料であり、ここでは、上述の封止材料を用いている。

[0242] モールド部7は、青色LED3、蛍光体含有部4、ワイヤ6などを外部から保護するとともに、配光特性を制御するためのレンズとしての機能を持つ。モールド部7には主にエポキシ樹脂を用いることができる。

[0243] 図2は、図1に示す発光装置1を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。図2において、8は面発光照明装置、9は拡散板、10は保持ケースである。

[0244] この面発光照明装置8は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース10の底面に、多数の発光装置1を、その外側に発光装置1の駆動のための電源及び回路等(図示せず。)を設けて配置したものである。発光の均一化のために、保持ケース10の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板9を固定している。

[0245] そして、面発光照明装置8を駆動して、発光装置1の青色LED3に電圧を印加することにより青色光等を発光させる。その発光の一部を、蛍光体含有部4において波長変換材料である本発明の蛍光体と必要に応じて添加した別の蛍光体が吸収し、より長波長の光に変換し、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により、高輝度の発光が得られる。この光が拡散板9を透過して、図面上方に出射され、保持ケース10の拡散板9面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

[0246] また、本発明の発光装置において、特に励起光源(第1の発光体)として面発光型のものを使用する場合、蛍光体含有部(第2の発光体)を膜状とするのが好ましい。即ち、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその

断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量あたり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

[0247] また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものをを用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の発光体とが空気や気体を介さないでぴたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

[0248] 図3は、このように、第1の発光体として面発光型のものを用い、第2の発光体として膜状のものを適用した発光装置の一例を示す模式的斜視図である。図3中、11は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、12は第1の発光体としての面発光型Ga N系LD、13は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、第1の発光体12のLDと第2の発光体11とそれぞれ別個につくっておいてそれらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、第1の発光体12の発光面上に第2の発光体11を製膜(成型)させても良い。これらの結果、第1の発光体12と第2の発光体11とを接触した状態とすることができる。

[0249] 〈発光装置の用途〉

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能であるが、高輝度であり、且つ、演色性も高いことから、中でも画像表示装置や照明装置の光源として、とりわけ好適に用いられる。なお、本発明の発光装置を画像表示装置の光源として用いる場合には、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。

[0250] 以下、第2アスペクトを実施例により更に具体的に説明するが、第2アスペクトはその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

[0251] 《原料金属》

合金の原料に用いた金属単体は、いずれも不純物濃度0.01モル%以下の高純度品である。また、原料金属の形状は、Srは塊状、その他は粒状である。

[0252] 実施例2-1

金属元素組成比(モル比)がAl:Si=1:1となるように各金属を秤量し、黒鉛ルツボを用い、アルゴン雰囲気で高周波誘導式溶融炉を用いて原料金属を溶融した後、ルツボから金型へ注湯して凝固させ、金属元素組成比がAl:Si=1:1である合金(母合金)を得た。

[0253] 次に、Eu:Ca:Al:Si=0.008:0.992:1:1となるよう母合金、その他原料金属を秤量した。炉内を 5×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、炉内にアルゴンを所定圧まで充填した。この炉内で、カルシアルツボ内で母合金を溶解し、次いでCa、Euを加えて、全成分が融解した溶湯が誘導電流により攪拌されるのを確認後、ルツボから水冷された銅製の金型(厚さ40mmの板状)へ溶湯を注湯して凝固させ、目的とする組成の合金を得た。

[0254] この合金をアルゴン雰囲気中で、アルミナルツボ内で粉碎した後、100meshのふるいにふるったふるい下を窒化ホウ素製トレイに充填し、管状式電気炉のアルミナ製反応管中にセットした。なお、ふるい下の粒径は、メジアン径 D_{50} が $58.6 \mu\text{m}$ であった。

[0255] この反応管に窒素を大気圧で流通させ、酸素濃度を20ppm以下に保ちながら、1600℃まで昇温して、その温度で10時間保持して、蛍光体を得た。

得られた蛍光体中に生成している結晶相を粉末X線回折法で同定した結果、 CaAlSiN_3 の斜方晶系の結晶が生成していることが確認された。また、蛍光体組成の分析を、金属元素はICP発光分光分析法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry;以下「ICP法」と称する場合がある。)により、ジョバイボン社製ICP化学分析装置「JY 38S」を使用して分析した。N、Oは全窒素酸素分析計(LECO社製)により行った。結果を表2に示した。

[0256] 蛍光分光光度計でこの蛍光体の波長465nm励起による発光特性を測定し、発光波長と、後述の比較例2-1の蛍光体の輝度を100%として相対輝度を求め、結果を表2に示した。

[0257] 実施例2-2

金属元素組成比がAl:Si=1:1(モル比)となるように各金属を秤量し、黒鉛ルツボを用い、アルゴン雰囲気で高周波誘導式溶融炉を用いて原料金属を溶融した後、ル

ツボから金型へ注湯して凝固させ、金属元素組成比がAl:Si=1:1である合金(母合金)を得た。

[0258] 次に、Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.008:0.792:0.2:1:1となるように母合金、及びその他原料金属を秤量した。炉内を 5×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、炉内にアルゴンを所定圧まで充填した。この炉内で、カルシアルツボを用いて母合金を溶解し、次いでSrを溶解し、さらに、Eu、Caを加えて、全成分が融解した溶湯が誘導電流により攪拌されるのを確認後、ルツボから水冷された銅製の金型(厚さ40mmの板状)へ溶湯を注湯して凝固させた。

[0259] 得られた厚み40mm板状合金についてICP法で組成分析を行った。板の重心付近一点と、板の端面一点から約10gサンプリングし、元素分析を行ったところ、板の中心部 Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.009:0.782:0.212:1:0.986、板の端部 Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.009:0.756:0.210:1:0.962であり、分析精度の範囲において実質的に同一組成であった。

得られた合金は $\text{Sr}(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ と類似した粉末X線回折パターンを示し、 AlB_2 型のアルカリ土類シリサイドと呼ばれる金属間化合物と同定された。

[0260] 次いで、この板状合金を実施例2-1と同様に粉碎し、得られた合金粉末1gを窒化ホウ素製ルツボ(内径18mm)に充填して、熱間等方加圧装置(HIP)内にセットし、装置内を 5×10^{-1} Paまで真空排気した後、300℃に加熱し、300℃で真空排気を1時間継続した。その後、窒素を1MPaまで充填し、冷却後に0.1MPaまで放圧し、再び1MPaまで窒素を充填する操作を二回繰り返した。加熱開始前に50MPaまで窒素を充填し、約600℃/hrで試料温度1800℃まで昇温した。それと同時に、内圧が135MPaになるまで約50MPa/hrで窒素を導入した後、さらに180MPaまで昇圧し、1800℃、180MPaで1時間保持して蛍光体を得た。

得られた蛍光体中に生成している結晶相を粉末X線回折法で同定した結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶系の結晶が生成していることが確認された。

[0261] 実施例2-1と同様にして、この蛍光体の組成を分析し、結果を表2に示した。

また、蛍光分光光度計でこの蛍光体の波長465nm励起による発光特性を測定し、発光波長と、後述の比較例2-1の蛍光体の輝度を100%として相対輝度を求め、

結果を表2に示した。

[0262] 実施例2-3

実施例2-2で得られた蛍光体を、実施例2-2で用いたのと同様の熱間等方圧加圧装置を用いて、再度、同条件で再加熱して、蛍光体を得た。

得られた蛍光体中に生成している結晶相を粉末X線回折法で同定した結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶系の結晶が生成していることが確認された。

[0263] 実施例2-1と同様にして、この蛍光体の組成を分析し、結果を表2に示した。

また、蛍光分光光度計でこの蛍光体の波長465nm励起による発光特性を測定し、発光波長と、後述の比較例2-1の蛍光体の輝度を100%として相対輝度を求め、結果を表2に示した。

[0264] 比較例2-1

金属元素組成比が $\text{Eu}:\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}=0.008:0.992:1:1$ となるように、 Eu_2O_3 、 Ca_3N_2 、 AlN 及び Si_3N_4 をアルゴン雰囲気中で秤量し、混合機を用いて混合した。この混合粉を窒化ホウ素製ルツボへ充填して、雰囲気加熱炉中にセットした。装置内を 1×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、装置内へ窒素を0.1MPaまで充填した後、1600℃まで加熱し、5時間保持して、蛍光体を得た。

[0265] 得られた蛍光体中に生成している結晶相を粉末X線回折法で同定した結果、 CaAlSiN_3 の斜方晶系の結晶が生成していることが確認された。

[0266] 実施例2-1と同様にして、この蛍光体の組成を分析し、結果を表2に示した。

また、蛍光分光光度計でこの蛍光体の波長465nm励起による発光特性を測定し、発光波長を求め、結果を表2に示した。またこのときの輝度を100%とした。

[0267] 比較例2-2

金属元素組成比が $\text{Eu}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}=0.008:0.792:0.2:1:1$ となるように、 EuN 、 Sr_3N_2 、 Ca_2N_3 、 AlN 及び Si_3N_4 をアルゴン雰囲気中で秤量し、混合機を用いて混合した。この混合粉を窒化ホウ素製ルツボへ充填して、雰囲気加熱炉中にセットした。装置内を 1×10^{-2} Paまで真空排気した後、排気を中止し、装置内へ窒素を0.9MPaまで充填した後、1800℃まで加熱し、2時間保持して、蛍光体を得た。

[0268] 得られた蛍光体中に生成している結晶相を粉末X線回折法で同定した結果、 CaAl

SiN₃の斜方晶系の結晶が生成していることが確認された。

[0269] 実施例2-1と同様にして、この蛍光体の組成を分析し、結果を表2に示した。

また、蛍光分光光度計でこの蛍光体の波長465nm励起による発光特性を測定し、発光波長と、前述の比較例2-1の蛍光体の輝度を100%として相対輝度を求め、結果を表2に示した。

[0270] [表2]

表2

	蛍光体組成分析値(原子比／Al=1.00)							発光波長 (nm)	相対輝度 (%)
	Al	Si	Ca	Sr	Eu	N	O		
実施例2-1	1.00	0.87	0.825	—	0.0050	2.74	0.04	648	109
比較例2-1	1.00	1.11	1.01	—	0.0082	3.19	0.14	648	100
実施例2-2	1.00	1.00	0.210	0.783	0.0089	3.01	0.19	624	138
実施例2-3	1.00	1.04	0.212	0.788	0.0089	3.04	0.11	628	184
比較例2-2	1.00	1.13	0.182	0.668	0.0101	2.84	0.43	632	124

[0271] 表2より明らかなように、本発明の方法に従って、合金の窒化処理により得られた蛍光体は、窒化物を原料とする従来法により得られた蛍光体に比べて著しく高い発光輝度を示す。

[0272] 実施例2-4

図4に示す発光装置を作製した。この発光装置の作製は以下の手順により行なった。なお、実施例2-4の各構成要素のうち、図4に対応する構成要素が描かれているものについては、適宜その符号をカッコ書きにて示す。

[0273] 第1の発光体(14)としては、青色発光ダイオード(以下適宜「LED」と略する。)であるCree社の460MBを用いた。これは、ドミナント波長456nm～458nmに発光する。この青色LED(14)を、フレーム(16)の凹部の底の端子(19)に、接着剤として銀ペーストを用いてダイボンディングした。この際、青色LED(14)で発生する熱の放熱性を考慮して、接着剤である銀ペーストは薄く均一に塗布した。150℃で2時間加熱し、銀ペーストを硬化させた後、青色LED(14)の電極とフレーム(16)の端子(18)とをワイヤボンディングした。ワイヤ(17)としては、直径25μmの金線を用いた。

[0274] 蛍光体含有部(15)の発光物質としては、橙色蛍光体である上記実施例3の蛍光体(この蛍光体を「蛍光体(A)」という場合がある。)と、凡そ波長520nm～760nmの光を発光する蛍光体である $\text{Ba}_{1.39}\text{Sr}_{0.46}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ (この蛍光体を「蛍光体(B)」という場合がある。)を用いて、蛍光体含有組成物を作製した。得られた蛍光体含有組成物を、上述のフレーム(16)のカップ形状の凹部に注入し、加熱して硬化させ、蛍光体含有部(15)を形成した。

[0275] 得られた発光装置を、その青色LED(14)に室温で20mAの電流を通電して駆動して、発光させた。その白色色度点を測定したところ、 $x/y=0.31/0.33$ であり、その演色評価数(Ra)は、90であった。

この発光装置の発光スペクトルを図5に示す。

[0276] 実施例2-5

実施例2-4において、蛍光体(B)の代わりに、凡そ波長560nm～750nmの光を発光する蛍光体である $\text{Ca}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Sc}_{1.94}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_{12}$ (この蛍光体を「蛍光体(C)」という場合がある。)を用いたこと以外は、実施例2-4と同様の手順により発光装置を作製した。

[0277] 得られた発光装置を、実施例2-4と同様の条件で発光させ、その白色色度点を測定したところ、 $x/y=0.31/0.33$ であり、その演色評価数(Ra)は、88であった。

この発光装置の発光スペクトルを図6に示す。

[0278] 本発明の製造方法により得られる窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体は、蛍光灯、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに好適に使用される。

[0279] [第3アスペクトの詳細な説明]

本発明者等は、合金を原料として製造された窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体において、この蛍光体を必要に応じて粉砕、分級し、当該蛍光体の10倍の重量の水に分散させた後、1時間静置して得られる上澄み液中の溶解イオンの量の指標である電気伝導度と、蛍光体の発光効率とに相関関係があることを見出した。

[0280] 第3アスペクトの蛍光体は、窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体において、該

蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度が50mS/m以下であることを特徴とする。

[0281] この蛍光体は、付活元素 M^1 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上とを含んでもよい。

[0282] この蛍光体は、付活元素 M^1 と、2価の金属元素 M^2 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 とを含んでもよい。

[0283] 蛍光体は、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含んでもよい。

[0284] 蛍光体は、さらに3価の金属元素 M^3 を含んでもよい。

[0285] 蛍光体は、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、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種以上の元素を含有してもよい。

[0286] 2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であつてもよい。

[0287] 2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであつてもよい。

[0288] 蛍光体は、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含んでもよい。

[0289] 蛍光体を分散させる水の電気伝導度が、0.001mS/m以上、1mS/m以下であつてもよい。

[0290] 蛍光体は、合金を原料として製造されることが好ましい。

[0291] 第3アスペクトは、上記蛍光体と、液状媒体とを含有する蛍光体含有組成物を提供する。

[0292] 第3アスペクトは、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が上記の蛍光体を含有することを特徴とする発光装置を提供する。

- [0293] 第3アスペクトは、この発光装置を有する画像表示装置を提供する。
- [0294] 第3アスペクトは、この発光装置を有することを照明装置を提供する。
- [0295] 第3アスペクトによると、簡便な手法により、蛍光体の輝度を向上させることができる。

また、この蛍光体を含有する組成物を用いることによって、発光効率の高い発光装置を得ることができる。この発光装置は、画像表示装置や照明装置等の用途に好適に用いられる。

- [0296] 以下、第3アスペクトについて詳細に説明するが、第3アスペクトは以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

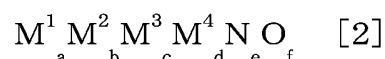
なお、第3アスペクトの説明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

- [0297] [蛍光体の組成]

第3アスペクトの窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体の組成については特に制限はないが、以下に例を挙げて説明する。

- [0298] 第3アスペクトの蛍光体は、好ましくは付活元素 M^1 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含むものであって、詳しくは、本発明の蛍光体は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むものである。例えば、 $Sr_2Si_5N_8:Eu, Ce$ 等が挙げられる。ここで、2価の金属元素 M^2 としては、アルカリ土類金属元素が好ましい。

- [0299] 第3アスペクトの蛍光体は、また、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、3価の金属元素 M^3 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことができ、下記一般式[2]で表される窒化物又は酸窒化物を母体とすることが好ましい。



(但し、a、b、c、d、e、fはそれぞれ下記の範囲の値である。

$$0.00001 \leq a \leq 0.15$$

$$a + b = 1$$

$$0.5 \leq c \leq 1.5$$

$$0.5 \leq d \leq 1.5$$

$$2.5 \leq e \leq 3.5$$

$$0 \leq f \leq 0.5 \quad)$$

この蛍光体の組成についての説明は第1アスペクトの合金組成の説明と共通する。

[0300] 付活元素 M^1 に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0301] 付活元素 M^1 以外の元素に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0302] また、2価の金属元素 M^2 に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

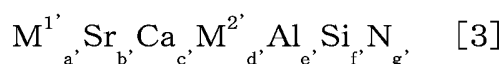
[0303] また、3価の金属元素 M^3 に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0304] また、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0305] 第1アスペクトと同じく、 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、かつ、 M^3 の50モル%以上がAlであり、かつ、 M^4 の50モル%以上がSiとなるようにすることにより、発光特性が特に高い蛍光体が製造できるので好ましい。

[0306] また、前記一般式[2]におけるa～fの数値範囲と、その好適理由に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0307] 前記一般式[2]で表される蛍光体の中でも、下記一般式[3]で表される蛍光体とすることができる。



(但し、 a' 、 b' 、 c' 、 d' 、 e' 、 f' 、 g' はそれぞれ下記の範囲の値である。

$$0.00001 \leq a' \leq 0.15$$

$$0.1 \leq b' \leq 0.99999$$

$$0 \leq c' < 1$$

$$0 \leq d' < 1$$

$$a' + b' + c' + d' = 1$$

$$0.5 \leq e' \leq 1.5$$

$$0.5 \leq f' \leq 1.5$$

$$0.8 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$$

[0308] この一般式[3]の説明は、第2アスペクトと同一であるので、第2アスペクトの説明が援用される。

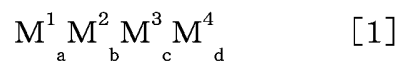
[0309] 第3アスペクトの蛍光体に含まれる酸素は、原料金属中の不純物として混入するもの、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に混入するものなどが考えられる。

酸素の含有量は蛍光体の発光特性低下が容認できる範囲で通常5重量%以下、好ましくは2重量%以下、最も好ましくは1重量%以下である。蛍光体の酸素含有量は後述する洗浄により減少する傾向がある。

蛍光体の組成の具体例としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{AlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$ 等が挙げられる。

[0310] [蛍光体の製造方法]

第3アスペクトの蛍光体を製造するには、例えば下記一般式[1]の組成となるように、原料となる金属やその合金を秤量し、これを融解させて合金化して蛍光体原料用合金を製造し、次いでこの蛍光体原料用合金の粉碎、窒化、洗浄を行う。その際、例えばSiとアルカリ土類金属元素を含む合金を製造する場合であれば、高融点(高沸点)のSi金属及び／又はSiを含む合金を融解させた後、低融点(低沸点)のアルカリ土類金属を融解させることが好ましい。



(但し、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、 a 、 b 、 c 、 d はそれぞれ前記一般式[1]におけると同義である。)

[0311] 〈原料金属の純度〉

合金の製造に使用する金属の純度に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0312] 〈原料金属の形状〉

原料金属の形状に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0313] 〈原料金属の融解〉

原料金属の融解に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0314] 〈溶湯の鑄造〉

溶湯の鑄造に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0315] 〈鑄塊の粉碎〉

鑄塊の粉碎に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0316] 〈合金粉末の分級〉

合金粉末の分級に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0317] 《合金の窒化》

蛍光体原料用合金の窒化处理に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0318] 〈洗浄〉

蛍光体原料用合金を窒化して得られた蛍光体をジョークラッシャー、スタンプミル、ハンマーミル等で粗粉碎した後、中性又は酸性の溶液を用いて洗浄を行う。

ここで用いる中性の溶液としては、水を用いることが好ましい。使用可能な水の種類は、特に制限はないが、脱塩水又は蒸留水が好ましい。用いる水の電気伝導度は、通常0.001mS/m以上、好ましくは0.01mS/m、また、通常1mS/m以下、好ましくは0.1mS/m以下である。また、水の温度は、通常、室温(25℃程度)が好ましいが、好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上、また、好ましくは90℃以下、さらに好ましくは80℃以下の温水又は熱水を用いることにより、目的とする蛍光体を得るための洗浄回数を低減することも可能である。

[0319] また、酸性の溶液としては酸性の水溶液が好ましい。酸性水溶液の種類に特に制限はないが、塩酸、硫酸などの鉱酸の1種又は2種以上を希釈した水溶液が使用できる。酸水溶液の酸の濃度は、通常0.1mol/l以上、好ましくは0.2mol/l以上、

また、通常5mol/l以下、好ましくは2mol/l以下である。中性の水溶液ではなく、酸性の水溶液を用いることは、蛍光体の溶解イオン量の低減効率の点で好ましいが、この洗浄に用いる酸水溶液の酸濃度が5mol/lを超えると蛍光体表面を溶解するおそれがあるため、好ましくなく、0.1mol/l未満では酸を用いた効果が十分に得られない。本発明では、この酸としてフッ酸のような腐食性の強い酸は必要としない。

[0320] 蛍光体の洗浄方法としては、特に制限はないが、具体的には、得られた蛍光体粒子を上述の中性又は酸性の溶液(以下「洗浄媒」と称す場合がある。)に入れて所定時間攪拌することにより分散させ、その後、蛍光体粒子を固液分離する方法が挙げられる。

[0321] 蛍光体を洗浄する際の攪拌手法には特に制限はなく、蛍光体粒子を均一に分散させることができればよい。例えば、チップスターラーや攪拌機等を用いることができる。

[0322] 洗浄媒量は特に制限はないが、過度に少ないと十分な洗浄効果が得られず、過度に多いと大量の洗浄媒を要し、不合理であることから、洗浄する蛍光体の重量の2倍以上、特に5倍以上で、1000倍以下、特に100倍以下であることが好ましい。

攪拌時間は、後述の実施例では10分間であるが、蛍光体と上述のような洗浄媒とを十分に接触させることができるような時間であれば良く、通常1分以上、1時間以下である。

[0323] 洗浄媒と蛍光体粒子とを固液分離する手法には、特に制限はなく、例えば、濾過、遠心分離、デカンテーション等が挙げられる。

[0324] ただし、蛍光体粒子の洗浄方法は、上述のような、洗浄媒中での蛍光体粒子の攪拌による分散後の固液分離に特に制限はなく、蛍光体粒子を洗浄媒の流体にさらす方法等であっても良い。

[0325] また、このような洗浄工程は複数回行っても良い。

また、複数回の洗浄工程を行う場合、水洗浄と酸水溶液による洗浄とを組み合わせで行なっても良いが、その場合、蛍光体への酸の付着を防止するために、酸水溶液で洗浄した後水洗浄を行うようにすることが好ましい。また、水洗浄後、酸水溶液で洗浄し、その後水洗浄するようにしても良い。

また、複数回の洗浄工程を行う場合、洗浄工程の間に前述の粉碎工程や分級工程を入れても良い。

[0326] 本発明において、蛍光体の洗浄は、洗浄後の蛍光体について、次のような水分散試験を行い、その時の上澄み液の電気伝導度が所定の値以下となるまで行う。

即ち、洗浄後の蛍光体を、必要に応じて乾式ボールミル等で解砕ないし粉碎し、篩又は水篩により分級を行って所望の重量メジアン径に整粒し、その後、当該蛍光体の10重量倍の水中で所定時間、例えば10分間攪拌して分散させた後、1時間静置することにより、水よりも比重の重い蛍光体粒子を自然沈降させる。このときの上澄み液の電気伝導度を測定し、その電気伝導度が通常、50mS/m以下、好ましくは10mS/m以下、最も好ましくは5mS/m以下となるまで、必要に応じて上述の洗浄操作を繰り返す。

[0327] この蛍光体の水分散試験に用いられる水としては、特に制限はないが、上述の洗浄媒の水と同様に脱塩水又は蒸留水が好ましく、特に電気伝導度は、通常0.001mS/m以上、好ましくは0.01mS/m以上、また、通常1mS/m以下、好ましくは0.1mS/m以下である。また、上記蛍光体の水分散試験に用いられる水の温度は、通常、室温(25℃程度)である。

[0328] このような洗浄を行うことにより、蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度が50mS/m以下である本発明の蛍光体を得ることができる。

[0329] なお、上記蛍光体の水分散試験における上澄み液の電気伝導度の測定は、東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」等を用いて行うことができる。

[0330] 上記蛍光体の水分散試験における上澄み液の電気伝導度は、蛍光体の構成成分が一部溶解した結果、イオンとなって水中に溶け出すことにより上昇する。上記上澄み液の電気伝導度が低い、ということは、蛍光体中のこの水溶性成分の含有量が少ないことを意味する。

前述の如く、蛍光体の酸素含有量も上述の洗浄によって減少するが、これは酸素を含む不純物相、例えば結晶性の悪い窒化物が加水分解して生じた水酸化物が除

去されるためと推察される。

[0331] 例えば、前述のSCASN蛍光体では、洗浄工程において、次のようなことが起きていると推定することができる。

1) 結晶性の悪い窒化物等が加水分解して、例えば $\text{Sr}(\text{OH})_2$ などの水酸化物となり、水中に溶解出す。温水、あるいは希薄な酸で洗浄すると、これらが効率よく除去され、電気伝導度が低下する。一方、酸濃度が高すぎると、あるいは、長時間酸にさらすと、母体のSCASN蛍光体自体が分解するおそれがあり、好ましくない。

2) 合金の窒化工程における焼成時に使用する窒化ホウ素(BN)製ルツボから混入したホウ素が、水溶性のホウ素窒素－アルカリ土類化合物を形成して蛍光体に混入するが、上記洗浄によりこれが分解・除去される。

[0332] 第3アспектにおける発光効率及び輝度向上の理由は完全には明らかとはされていないが、焼成直後の蛍光体を空気中に取り出したときわずかなアンモニア臭が感じられるところから、洗浄により、この未反応又は反応不十分な部分が分解して生成した部分が除去されたことによると考えられる。

[0333] なお、蛍光体は多くの場合、粉体で使用され、他の分散媒中に分散した状態で使用される。従って、これらの分散操作を容易にするため、蛍光体に各種表面処理を行うことが当業者の中では通常の手法として行われている。かかる表面処理が行われた蛍光体にあつては表面処理が行われる前の段階が本発明による蛍光体と理解するのが適切である。

[0334] 上記洗浄後は、蛍光体を付着水分がなくなるまで乾燥させて、使用に供する。

[0335] [蛍光体の特性]

粉末X線回折パターン

SCASN蛍光体の場合、上述の洗浄操作を行うことによって、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線($1.54184\text{ \AA}$)を用いた粉末X線回折ピークのうち、 $2\theta = 33.2 \pm 0.2^\circ$ のピーク強度(高さ)比が低下する傾向にある。これは、洗浄を行うことによって、蛍光体から不純物が除去されていることを示している。

[0336] SCASN蛍光体の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が $35.5^\circ \sim 37^\circ$ の範囲における最強ピークの高さ I_{max} に対する、 $2\theta = 33.2^\circ \pm 0.2^\circ$ のピークの高さ I_p の強度

比を $I = (I_p \times 100) / I_{\max}$ とするとき、 I は通常15%以下であり、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、特に3%以下が好ましい。ここでピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。

[0337] 発光スペクトル

第3アスペクトにより得られるEu付活SCASN蛍光体の発光スペクトルの説明は、第2アスペクトの発光スペクトルの説明と同一であり、第2アスペクトの説明が援用される。

[0338] 重量メジアン径 D_{50}

第3アスペクトの蛍光体の重量メジアン径 D_{50} の説明は第2アスペクトと同一であり、第2アスペクトにおける説明が援用される。

[0339] その他の特性

本発明の蛍光体は、その内部量子効率が高いほど好ましい。その値の説明は第2アスペクトの説明が援用される。

[0340] 本発明の蛍光体は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0341] [蛍光体の用途]

第3アスペクトの蛍光体の用途の説明については、第2アスペクトの説明が援用される。

[0342] [蛍光体含有組成物]

本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液状媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。これに関する説明は第2アスペクトの記述が援用される。

[0343] [発光装置]

次に、第3アスペクトの発光装置について説明する。第3アスペクトの発光装置は、励起光源としての第1の発光体と、第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを、少なくとも備えて構成される。この発光装置の説明は、第2アスペクトの発光装置と同一であり、第2アスペクトの記述が援用される。図1～3も援用される。

[0344] [発光装置の用途]

本発明の発光装置の用途の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0345] 以下、第3アスペクトを実施例によりさらに具体的に説明するが、第3アスペクトはその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

後述の各実施例及び各比較例において、各種の評価は以下の手法で行った。

[0346] 〈水分散試験における上澄み液の電気伝導度〉

篩により分級して重量メジアン径 $9\mu\text{m}$ に整粒した後(ただし、洗浄後の蛍光体粒子の重量メジアン径が $9\mu\text{m}$ の場合は、この操作は行わない。)、この蛍光体粒子を蛍光体重量の10倍量の水に入れ、スターラーを用いて10分間攪拌して分散させた。1時間放置後、蛍光体が沈降していることを確認し、上澄み液の電気伝導度を測定した。

電気伝導度は東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」を用いて、測定した。洗浄及び測定は室温で行った。

なお、各実施例及び各比較例で洗浄及び蛍光体の水分散試験に使用している水の電気伝導度は、 0.03mS/m である。

[0347] 〈発光スペクトル、色度座標、及び輝度〉

日本分光社製蛍光測定装置において、励起光源として150Wキセノンランプを用いた。キセノンランプの光を焦点距離10cmの回折格子分光器に通し、 $450\text{nm}\sim 475\text{nm}$ の光のみを光ファイバーを通じて蛍光体に照射した。励起光の照射により発生した光を焦点距離25cmの回折格子分光器により分光し、浜松フォトニクス社製マルチチャンネルCCD検出器「C7041」によって $300\text{nm}\sim 800\text{nm}$ の各波長の発光強度を測定した。続いて、パーソナルコンピュータによる感度補正等の信号処理を経て発光スペクトルを得た。

この発光スペクトルの $480\text{nm}\sim 800\text{nm}$ の波長領域のデータから、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標 x と y を算出した。

また、JIS Z8724に準拠して算出したXYZ表色系における刺激値 Y から、後述する参考例3-3における蛍光体の刺激値 Y の値を100%とした相対輝度を算出した。

尚、色度座標及び輝度は、励起青色光をカットして測定した。

[0348] 〈化学組成〉

ICP発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry; 以下、「ICP法」と称する場合がある。) により、ジョバイボン社製ICP化学分析装置「JY 38S」を使用して分析した。

[0349] 〈蛍光体の重量メジアン径 D_{50} 〉

測定前に、超音波分散器((株)カイジョー製)を用いて周波数を19KHz、超音波の強さを5Wとし、25秒間試料を超音波で分散させた。なお、分散液には、再凝集を防止するため界面活性剤を微量添加した水を用いた。

重量メジアン径の測定においては、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所製)を使用した。

[0350] 〈粉末X線回折測定〉

粉末X線回折測定条件の詳細は以下の通りである。

測定装置: PANalytical社製 PW1700型

粉末X線回折測定条件:

X線源: Cu-K α 線 ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$)、

出力設定: 40kV・30mA

測定時光学条件: 発散スリット = 1°

散乱スリット = 1°

受光スリット = 0.2mm

回折ピークの位置 2θ (回折角)

測定範囲: $2\theta = 10 \sim 89.95^\circ$

スキャン速度: 0.05度(2θ)/sec, 連続スキャン

試料調製: めのう乳鉢を用いて人力で粉砕し、試料成形治具(旧Philips社製

PW1001/00型)を使って成形

サンプルホルダー: PANalytical社製 PW1781/00型

試料部寸法

外径: 53mm

内径: 27mm

深さ:2.6mm

[0351] 〈原料金属〉

以下において、合金の原料に用いた金属単体は、いずれも不純物濃度0.01モル%以下の高純度品である。また、原料金属の形状は、Srは塊状、その他は粒状である。

[0352] 合成例3-1

第2アスペクトの実施例2-2で製造した合金を用いた。第2アスペクトで記述した通り、得られた厚み40mmの板状合金について板の重心付近一点と、板の端面付近一点から約10gサンプリングし、ICP法により元素分析を行ったところ、

板の中心部 Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.009:0.782:0.212:1:0.986、

板の端面 Eu:Sr:Ca:Al:Si=0.009:0.756:0.210:1:0.962

であり、分析精度の範囲において実質的に同一組成であった。従って、Euを始め、各々の元素が均一に分布していると考えられた。

[0353] 第2アスペクトの通り、この合金は $\text{Sr}(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ と類似した粉末X線回折パターンを示し、 AlB_2 型のアルカリ土類シリサイドと呼ばれる金属間化合物と同定されたものである。

[0354] この板状合金塊を、窒素気流中で重量メジアン径 $17.4\mu\text{m}$ に粉砕して得た合金粉末5gを、内径55mmの窒化ホウ素製トレイに充填し、熱間等方加圧装置(HIP装置)内にセットした。装置内を真空排気した後、 300°C に加熱し、 300°C で真空排気を1時間継続した。その後、窒素を1MPa充填し、冷却後に0.1MPaまで放圧し、再び1MPaまで窒素を充填する操作を2回繰り返した。加熱開始前に50MPaまで窒素を充填し、 $600^\circ\text{C}/\text{hr}$ で試料温度 1900°C まで昇温し、それと同時に内圧を平均 $45\text{MPa}/\text{hr}$ で190MPaまで昇圧した。その後装置内圧を190MPaに保ちながら 1900°C まで加熱し、この温度で1時間保持して目的の蛍光体を得て、粗粉砕を行った。

[0355] 得られた蛍光体の粉末X線回折測定の結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶の結晶相が生成していた。

[0356] 実施例3-1

合成例3-1で得られた蛍光体を重量比で10倍量の水に入れ、スターラーを用い

て10分間攪拌し、分散させた。1時間静置後、蛍光体が沈降していることを確認し、濾過することにより、蛍光体を分離した。

この洗浄後の蛍光体について、水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表3-1に示した。

また、洗浄後の蛍光体を120℃で乾燥した後、発光特性を計測し、結果を表3-1に示した。

表3-1において、輝度は、後述の参考例3-3で得られた蛍光体の輝度を100%としている。

[0357] 実施例3-2

合成例3-1で得られた蛍光体を重量比で10倍量の水に入れ、スターラーを用いて10分間攪拌し、分散させた。1時間静置後、蛍光体が沈降していることを確認し、濾過することにより、蛍光体を分離した。この操作を17回繰り返した。

この洗浄後の蛍光体について、水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表3-1に示した。

また、洗浄後の蛍光体を120℃で乾燥した後、発光特性を計測し、結果を表3-1に示した。

[0358] 実施例3-3

合成例3-1で得られた蛍光体を重量比で5倍量の0.5mol/l塩酸水溶液に入れ、スターラーを用いて10分間攪拌し、分散させた。1時間静置後、蛍光体が沈降していることを確認し、濾過することにより、蛍光体を分離した。この操作を6回繰り返した。

この洗浄後の蛍光体について、水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表3-1に示した。

また、洗浄後の蛍光体を120℃で乾燥した後、発光特性を計測し、発光スペクトルを図7に、発光特性のデータを表3-1及び表3-2に示した。

なお、表3-2において、相対ピーク強度は、後述の参考例3-3の相対ピーク強度を100%として示した。

また、この洗浄後の蛍光体の粉末X線回折パターンを図8に示す。図8から、 2θ が

35. 5° 以上37° 以下の範囲にある最強ピーク($I_{\max}$)に対する、 $2\theta = 33. 2^\circ \pm 0. 2^\circ$ のピーク強度比 I は1. 9%であることがわかった。

[0359] 参考例3-1

合成例3-1で得られた蛍光体について、洗浄を行うことなく、そのまま水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表3-1に示した。

また、発光特性を計測し、結果を表3-1及び表3-2に示した。

また、この蛍光体の粉末X線回折パターンを図9に示す。図9から、 2θ が35. 5° 以上37° 以下の範囲にある最強ピークに対する、 $2\theta = 33. 2^\circ \pm 0. 2^\circ$ のピーク強度比 I は4. 6%であることがわかった。

[0360] 合成例3-2

実施例3-4及び比較例3-2で使用した蛍光体は、HIP装置で焼成する前に、常圧窒素気流中、1030℃で8時間、仮焼成を行ったこと以外は合成例3-1と同様の方法で合成した。

[0361] 実施例3-4

合成例3-2で得られた蛍光体を重量比で10倍量の水に入れ、スターラーを用いて10分間攪拌し、分散させた。1時間静置後、蛍光体が沈降していることを確認し、濾過することにより、蛍光体を分離した。得られた蛍光体をボールミルで粉碎し、分級を行って重量メジアン径 D_{50} を $9\mu\text{m}$ とした。得られた蛍光体を重量比で5倍重量の0. 5mol/l塩酸水溶液に入れ、スターラーを用いて10分間攪拌し、分散させた。1時間静置後、濾過することにより蛍光体を分離し、さらに10倍量の水に分散して濾過する操作を6回繰り返した。得られた蛍光体の重量メジアン径 D_{50} は $9\mu\text{m}$ であったことから、前述の洗浄操作によって、重量メジアン径 D_{50} は変化しなかった。

この洗浄後の蛍光体について、水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表1に示した。また、発光特性を計測し、結果を表3-1に示した。

[0362] 参考例3-2

合成例3-2で得られた蛍光体を洗浄することなく、そのまま水分散試験を行い、上澄み液の電気伝導度を測定し、結果を表3-1に示した。また、発光特性を計測し、結果を表1に示した。

[0363] 参考例3-3

第2アスペクトの比較例2-1で製造した蛍光体を用いた。

この蛍光体について、蛍光分光光度計で465nm励起による発光特性を測定したところ、発光波長は648nmであった。

[0364] [表3]

表3-1

	処理方法	電気伝導度 (mS/m)	輝度 (%)	発光波長 (nm)
実施例3-1	水洗1回	50	188	627
実施例3-2	水洗17回	2.68	190	627
実施例3-3	塩酸洗浄6回	1.20	194	626
実施例3-4	水洗1回＋塩酸洗浄1回＋水洗6回	1.13	202	630
参考例3-1	水洗なし	221	183	627
参考例3-2	水洗なし	645	171	630

表3-2

	発光特性			相対ピーク強度 (%)
	ピーク波長 (nm)	色度座標		
		x	y	
実施例3-3	626	0.630	0.366	99.2
参考例3-1	627	0.632	0.364	95.5

[0365] これらの結果から明らかなように、蛍光体の洗浄操作により、水分散試験における上澄み液の電気伝導度が低下するにつれ、蛍光体の輝度が向上する。

また、実施例3-3と比較例3-1の粉末X線回折パターンを比較すると、実施例3-3においては結晶性が向上しており、洗浄により結晶性の悪い部分が除去されていることがわかる。

[0366] [第4アスペクトの詳細な説明]

本発明者らは、合金を原料として製造した蛍光体は、粉末X線回折パターンにおい

て、不純物ピークが低く、かつ、輝度及び発光効率が高いことを見出した。

[0367] 第4アスペクトの蛍光体は、CuK α 線(1.54184Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、前記領域1～領域6におけるピーク強度比Iが8%以下である窒化物又は酸窒化物を母体とする。

ただし、ピーク強度比Iは 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 34° 以上 37° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する該当ピークの高さ I_p の比 $(I_p \times 100) / I_{\max}$ (%)である。ここで、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。

[0368] この蛍光体は、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上とを含んでもよい。

[0369] この蛍光体は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含んでもよい。

[0370] 蛍光体は、2価の金属元素としてアルカリ土類金属元素を含んでもよい。

[0371] 蛍光体は、さらに3価の金属元素 M^3 を含んでもよい。

[0372] 蛍光体は、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、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種以上の元素を含有してもよい。

[0373] 2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であってもよい。

[0374] 2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであってもよい。

[0375] 蛍光体は、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、4価の金属元素 M^4 としてSiを含んでもよい。

[0376] 蛍光体は、合金を原料として製造されることが好ましい。

[0377] 蛍光体の発光ピーク波長は、好ましくは590nm以上、650nm以下である。

[0378] 第4アスペクトは、この蛍光体と、液状媒体とを含有する蛍光体含有組成物を提供する。

[0379] 第4アスペクトは、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が上記のいずれかの蛍光体を含むこと特徴とする発光装置を提供する。

[0380] 第4アスペクトは、この発光装置を有する画像表示装置を提供する。

[0381] 第4アスペクトは、この発光装置を有する照明装置を提供する。

[0382] 第4アスペクトの窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体は、従来の窒化物又は酸窒化物蛍光体よりも高輝度の発光を示すものであり、黄色ないし橙色、もしくは橙色ないし赤色の蛍光体として優れている。また、第4アスペクトの蛍光体は、長時間励起源に曝された場合でも、輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される有用な蛍光体である。また、母体の色が赤色系であり、紫外線を吸収することから、赤色の顔料及び紫外線吸収剤にも好適である。

また、この蛍光体を含有する組成物を用いることによって、発光効率の高い発光装置を得ることができる。この発光装置は、画像表示装置や照明装置等の用途に好適に用いられる。

[0383] 以下、第4アスペクトについて詳細に説明するが、第4アスペクトは以下の説明に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

なお、第4アスペクトの説明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む範囲を意味する。

[0384] [蛍光体の組成]

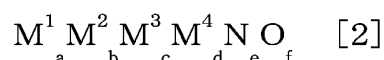
第4アスペクトの窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体の組成は第3アスペクトと同一であり、第3アスペクトの組成の説明がすべて援用される。第3アスペクトにおいて援用されている第1アスペクトの合金組成の説明及び第2アスペクトの説明も重ねて第4アスペクトに援用される。

念のため、第4アスペクトの蛍光体の組成について簡単に次に説明する。

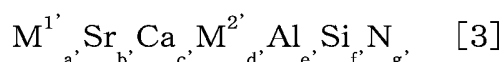
[0385] このアスペクトの蛍光体は、第3アスペクトの蛍光体と同じく、好ましくは付活元素M¹と、少なくともSiを含む4価の金属元素M⁴と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含む。

むものであって、詳しくは、本発明の蛍光体は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むものである。例えば、 $Sr_2Si_5N_8:Eu, Ce$ 等が挙げられる。ここで、2価の金属元素 M^2 としては、アルカリ土類金属元素が好ましい。

- [0386] 第3アスペクトの蛍光体は、また、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、3価の金属元素 M^3 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことができ、前記一般式[2]で表される窒化物又は酸窒化物を母体とすることが好ましい。



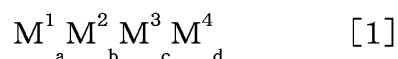
- [0387] そして、前記一般式[2]で表される蛍光体の中でも、下記一般式[3]で表される蛍光体とすることができる。



- [0388] この一般式[2]、[3]の説明は、既に十分になされているので、先行するアスペクトにおける説明が援用されることは明らかである。

- [0389] [蛍光体の製造方法]

第4アスペクトの蛍光体を製造するには、例えば、下記一般式[3]の組成となるように、原料となる金属やその合金を秤量し、これを融解させて合金化して蛍光体原料用合金を製造し、次いでこの蛍光体原料用合金の粉碎、窒化を行う。その際、例えばSiとアルカリ土類金属を含む合金を製造する場合であれば、高融点(高沸点)のSi金属及び／又はSiを含む合金を融解させた後、低融点(低沸点)のアルカリ土類金属を融解させることが好ましい。



(但し、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、a、b、c、dはそれぞれ前記第1アスペクトにおけると同義である。)

- [0390] 〈原料金属の純度〉

合金の製造に使用する金属の純度に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

- [0391] 〈原料金属の形状〉

原料金属の形状に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明

が援用される。

[0392] 〈原料金属の融解〉

原料金属の融解に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0393] 〈溶湯の鑄造〉

溶湯の鑄造に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0394] 〈鑄塊の粉碎〉

鑄塊の粉碎に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0395] 〈合金粉末の分級〉

合金粉末の分級に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0396] [蛍光体の製造]

合金粉末を用いて、第4アスペクトの蛍光体を製造する方法には特に制限はなく、酸化物、硫化物、窒化物など蛍光体の種類に応じて反応条件が設定されるが、以下に窒化反応を例にとって説明する。

[0397] 《合金の窒化》

合金粉末の窒化处理に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

〈窒化处理後の処理〉

合金の窒化处理後、得られた蛍光体について粉碎、分級処理を行なうことが好ましい。例えば、得られた蛍光体粒子の90%以上が5 μ m以上、20 μ m以下の粒子となるように粉碎、分級処理を行うことが特に好ましい。

[0398] [蛍光体の特性]

結晶構造

第4アスペクトの蛍光体の結晶構造に関して述べる。

本発明の蛍光体は、WO2005/052087記載のCASN構造と同一の斜方晶(Cmc

2I、# 36)の結晶構造を有する。格子定数は通常、 $9.8 \text{ \AA} \leq a \leq 9.93 \text{ \AA}$ 、 $5.6 \text{ \AA} \leq b \leq 5.8 \text{ \AA}$ 、 $5.0 \text{ \AA} \leq c \leq 5.2 \text{ \AA}$ 、 $280 \text{ \AA} \leq V \leq 300 \text{ \AA}$ であり、さらに好ましくは、 $9.8 \text{ \AA} \leq a \leq 9.93 \text{ \AA}$ 、 $5.69 \text{ \AA} \leq b \leq 5.77 \text{ \AA}$ 、 $5.1 \text{ \AA} \leq c \leq 5.18 \text{ \AA}$ 、 $285 \text{ \AA} \leq V \leq 298 \text{ \AA}$ 、である。

[0399] 粉末X線回折パターン

本発明者らは、第4アスペクトの蛍光体についてCuK α 線($1.54184 \text{ \AA}$)を用いた時に測定される粉末X線回折パターンについて検討を行った。粉末X線回折パターンの例を、下記表4に示す。表4では、X線粉末回折ピーク位置を 2θ (10° から 60° の範囲とする。)で表記している。

本発明の蛍光体は、前述の一般式[1]において、含有可能なSr、Caの量は変化させることが出来るが、表4において、例1、例2、例3、例4、例5の順でCaの量を減らし、Srの量を増加させている。いずれも CaAlSiN_3 と同型の斜方晶であり、最強ピーク以下いくつかのピークを示す。

表4から、Srの置換量によって、回折ピーク位置がずれることがわかる。CaよりもSrの方が、イオン半径が大きいため、Sr置換量が多いものほど格子定数が大きくなり、ピーク位置の 2θ の値が小さくなる。

[0400] [表4]

表4

	例1	例2	例3	例4	例5
ピーク番号	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
1	18.10	18.12	18.088	18.076	17.868
2	25.29	25.081	24.975	24.833	24.697
3	31.61	31.344	31.215	31.016	30.921
4	—	31.581	31.504	31.437	31.137
5	35.43	35.077	34.9	34.666	34.465
6	—	36.035	35.878	35.645	35.512
7	36.36	36.245	36.133	36.018	35.753
8	40.06	39.756	39.581	39.364	39.083
9	—	40.619	40.461	40.245	40.026
10	—	47.711	47.517	47.195	46.973
11	48.22	47.911	47.72	47.492	47.124
13	51.89	51.477	51.248	50.939	50.646
14	—	51.687	51.504	51.313	50.837
15	52.06	52.393	52.224	52.031	51.607
16	—	55.942	55.732	55.441	55.132
17	56.34	56.389	56.275	56.233	55.537
18	56.50	—	56.8	56.461	56.119

[0401] 第4アスペクトの蛍光体の CaAlSiN_3 結晶と同一の結晶構造に由来する粉末X線回折パターンにおけるピークの位置は、通常、例5を下限とし、例1を上限とする位置であり、好ましくは、例4を下限とし、例2を上限とする位置である。さらには、例3のピーク位置 $\pm 0.2^\circ$ の範囲内であることが好ましい。

[0402] 第4アスペクトの蛍光体は、表4に示すピークのうち、通常7本以上を有し、好ましくは10本以上を有する。

[0403] また、第4アスペクトの蛍光体は上記のピークを有すること以外に以下の特徴を有する。

すなわち、下記に示す領域1～領域6に現れるピークは第4アスペクトの蛍光体以外の結晶の存在を示すものであり、これらのピーク強度が低いことが好ましい。領域1～6にそれぞれ現われるピークは、ピーク強度比 I が通常8%以下、好ましくは5%以下、更に好ましくは3%以下である。

ただし、ピーク強度比 I は 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 34° 以上 37° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する該当ピークの高さ I_p の比 $(I_p \times 100) / I_{\max}$ (%)である。ここでピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。

[0404] 領域1: 2θ が $10^\circ \sim 17^\circ$ の範囲である。

領域2: 2θ が $18.3^\circ \sim 24^\circ$ の範囲である。

領域3: 2θ が $25.3^\circ \sim 30.7^\circ$ の範囲である。

領域4: 2θ が $32^\circ \sim 34.3^\circ$ の範囲である。

領域5: 2θ が $37^\circ \sim 40^\circ$ の範囲である。

領域6: 2θ が $41.5^\circ \sim 47^\circ$ の範囲である。

[0405] 発光スペクトル

例えば、第4アスペクトにより得られるEu付活SCASN蛍光体の発光スペクトルの説明は、第2アスペクトの発光スペクトルの説明と同一であり、第2アスペクトの説明が援用される。

[0406] 重量メジアン径 D_{50}

第4アスペクトの蛍光体の重量メジアン径 D_{50} の説明は第2アスペクトと同一であり、第2アスペクトにおける説明が援用される。

[0407] その他の特性

第4アスペクトの蛍光体は、その内部量子効率が高いほど好ましい。その値の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0408] 第4アスペクトの蛍光体は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0409] [蛍光体の用途]

第4アスペクトの蛍光体の用途の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0410] [蛍光体含有組成物]

本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液状媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。これに関連する説明は第2アスペクトの記述が援用される。

[0411] [発光装置]

次に、第4アスペクトの発光装置について説明する。第4アスペクトの発光装置は、励起光源としての第1の発光体と、第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを、少なくとも備えて構成される。この発光装置の説明は、第2アスペクトの発光装置と同一であり、第2アスペクトの記述が援用される。図1～3も援用される。

[0412] [発光装置の用途]

本発明の発光装置の用途の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0413] 以下、第4アスペクトを実施例によりさらに具体的に説明するが、第4アスペクトはその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

後述の各実施例及び各比較例において、各種の評価は以下の手法で行った。

[0414] 〈発光スペクトル、色度座標、及び輝度〉

発光スペクトル、色度座標、及び輝度の測定は第3アスペクトの記述が援用される。

[0415] 〈化学組成の分析〉

化学組成の分析は第3アスペクトの記述が援用される。

[0416] 〈粉末X線回折測定〉

粉末X線回折測定条件の説明は第3アスペクトの記述が援用される。

[0417] 〈原料金属〉

合金の原料に用いた金属単体は、いずれも不純物濃度0.01モル%以下の高純度品である。また、原料金属の形状は、Srは塊状、その他は粒状である。

[0418] 実施例4-1

第2アスペクトの実施例2-2によって製造した合金を用いた。第2アスペクトで記述した通り、得られた厚み40mmの板状合金について板の重心付近一点と、板の端面付近一点から約10gサンプリングし、ICP法により元素分析を行ったところ、

板の中心部 Eu: Sr: Ca: Al: Si = 0.009: 0.782: 0.212: 1: 0.986、

板の端面 Eu: Sr: Ca: Al: Si = 0.009: 0.756: 0.21: 1: 0.962

であり、分析精度の範囲において実質的に同一組成であった。従って、Euを始め、各々の元素が均一に分布していると考えられた。

[0419] 第2アスペクトで記述した通り、この合金は $\text{Sr}(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2$ と類似した粉末X線回折パターンを示し、 AlB_2 型のアルカリ土類シリサイドと呼ばれる金属間化合物と同定されたものである。

[0420] この板状合金塊を、窒素気流中で重量メジアン径 $20.0\ \mu\text{m}$ に粉碎して得た合金粉末5gを、内径55mmの窒化ホウ素製トレイに充填し、熱間等方加圧装置(HIP装置)内にセットした。装置内を $5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ まで真空排気した後、 300°C に加熱し、 300°C で真空排気を1時間継続した。その後、窒素を1MPa充填し、冷却後に0.1MPaまで放圧し、再び1MPaまで窒素を充填する操作を2回繰り返した。加熱開始前に50MPaまで窒素を充填し、 $600^\circ\text{C}/\text{時}$ で試料温度 1900°C まで昇温し、それと同時に内圧を平均 $45\text{MPa}/\text{時}$ で190MPaまで昇圧した。その後装置内圧を190MPaに保ちながら 1900°C まで加熱し、この温度で2時間保持して蛍光体を得た。

[0421] 得られた蛍光体の粉末X線回折パターンは図10に示す通りであり、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶の結晶相が生成していた。また、ピーク位置(2θ)は表5-3に示す通りであり、この蛍光体の各領域のピーク強度比は表5-1に示す通りであった。

また、この蛍光体について、発光特性の計測結果を表5-1に、ICP化学分析結果を表5-2に示した。

表5-1において、輝度は、後述の参考例4-1で得られた蛍光体の輝度を100%としている。

[0422] 比較例4-1

Eu: Sr: Ca: Al: Si = 0.008: 0.792: 0.2: 1: 1となるように、 EuN 、 Sr_3N_2 、 Ca_2N_3 、 AlN 、 Si_3N_4 をアルゴン雰囲気中で秤量し、乳鉢中で混合した。この混合粉を実施例4-1と同様に窒化して蛍光体を得た。

この蛍光体の粉末X線回折パターンを図11に、評価結果を表5-1、表5-2に示した。

得られた蛍光体の粉末X線回折測定の結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶の結晶相の他に、前述の領域1～6にピークとして現れる不純物が生成していた。発光ピークは波長628nmであった。

[0423] 比較例4-2

窒化を雰囲気加熱炉中(1600℃、常圧)で行ったこと以外は、実施例1と同様の操作を行って蛍光体を得た。この蛍光体の評価結果を表5-1、表5-2に示した。

得られた蛍光体の発光ピークは波長641nm、相対輝度は117%であった。

[0424] 参考例4-1

第2アスペクトの比較例2-1で製造した蛍光体を用いた。この蛍光体の発光ピーク波長は648nmであった。表5-3にこの蛍光体の粉末X線回折パターンのピーク位置(2θ)を示す。

[0425] [表5]

表5-1

	粉末X線回折ピーク強度比(%)						発光波長 (nm)	相対輝度 (%)
	領域1	領域2	領域3	領域4	領域5	領域6		
実施例4-1	<0.2	0.8	0.8	1.7	0.8	<0.2	627	195
比較例4-1	5.6	7.8	11	7.2	9.4	5	628	143
比較例4-2	4.7	33	29	9	26	12	641	117

表5-2

蛍光体組成(原子比Al=1)

	Al	Si	Ca	Sr	Eu	Sr/(Ca+Sr+Eu)
実施例4-1	1	1	0.21	0.79	0.0089	0.78
比較例4-1	1	1.13	0.182	0.67	0.01	0.78
比較例4-2	1	1	0.3	0.51	0.01	0.62

表5-3

ピーク位置(2 θ)

参考例4-1	実施例4-1
18.10	18.05
25.29	25.00
31.61	31.20
	31.40
35.43	34.82
	35.84
36.36	36.05
40.06	39.60
	40.49
	47.59
48.22	48.59
	48.84
51.89	51.34
52.06	52.22
	55.72
56.34	56.19
56.50	56.73

[0426] [第5アスペクトの詳細な説明]

本発明者らは、合金を原料として製造した蛍光体は高特性であり、また、全付活元

素における、付活元素の価数及びその割合と蛍光体の特性に相関関係があることを見出し、第5アスペクトに至った。

- [0427] 第5アスペクトの蛍光体は、窒化物又は酸窒化物を母体とし、付活元素 M^1 を有する蛍光体であって、付活元素 M^1 の85モル%以上が最高酸化数より低価数であることを特徴とする。
- [0428] この蛍光体は、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素1種以上とを含んでもよい。
- [0429] 蛍光体は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含んでもよい。
- [0430] この蛍光体は、2価の金属元素としてアルカリ土類金属元素を含んでもよい。
- [0431] この蛍光体は、3価の金属元素 M^3 を含んでもよい。
- [0432] この蛍光体は、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、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種以上の元素を含有してもよい。
- [0433] 2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であつてもよい。
- [0434] 2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであつてもよい。
- [0435] この蛍光体は、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含んでもよい。
- [0436] この蛍光体は、合金を原料として製造されることが好ましい。
- [0437] この蛍光体の発光ピーク波長が590nm以上、650nm以下であることが好ましい。
- [0438] 第5アスペクトは、この蛍光体と、液状媒体とを含有する蛍光体含有組成物を提供する。
- [0439] 第5アスペクトは、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換す

る蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体がこの蛍光体を含有する発光装置を提供する。

[0440] 第5アスペクトは、この発光装置を有する画像表示装置を提供する。

[0441] 第5アスペクトは、この発光装置を有することを照明装置を提供する。

[0442] 第5アスペクトの窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体は、従来の窒化物又は酸窒化物蛍光体よりも高輝度の発光を示すものであり、黄色ないし橙色、もしくは橙色ないし赤色の蛍光体として優れている。また、第5アスペクトの蛍光体は、長時間励起源に曝された場合でも、輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される有用な蛍光体である。また、母体の色が赤色系であり、紫外線を吸収することから、赤色の顔料及び紫外線吸収剤にも好適である。

また、この蛍光体を含有する組成物を用いることによって、発光効率の高い発光装置を得ることができる。この発光装置は、画像表示装置や照明装置等の用途に好適に用いられる。

[0443] 以下、第5アスペクトの実施の形態について詳細に説明するが、第5アスペクトは以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

なお、第5アスペクトの説明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0444] [蛍光体の組成]

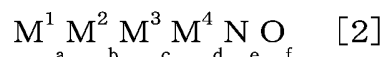
第5アスペクトの窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体の組成は、第3アスペクトと同一であり、第3アスペクトの組成の説明がすべて援用される。第3アスペクトにおいて援用されている第1アスペクトの合金組成の説明及び第2アスペクトの説明も重ねて第5アスペクトに援用される。

念のため、第5アスペクトの蛍光体の組成について簡単に次に説明する。

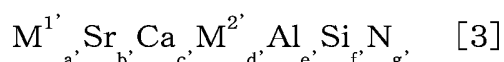
[0445] このアスペクトの蛍光体は、第3アスペクトの蛍光体と同じく、好ましくは付活元素 M^1 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含むものであって、詳しくは、本発明の蛍光体は、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むものである。例えば、 $Sr_2Si_5N_8:E$

u, Ce等が挙げられる。ここで、2価の金属元素 M^2 としては、アルカリ土類金属元素が好ましい。

- [0446] 第3アスペクトの蛍光体は、また、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、3価の金属元素 M^3 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことができ、前記一般式[2]で表される窒化物又は酸窒化物を母体とすることが好ましい。



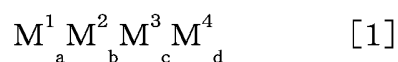
- [0447] そして、前記一般式[2]で表される蛍光体の中でも、下記一般式[3]で表される蛍光体とすることができる。



- [0448] この一般式[2]、[3]の説明は、既に十分になされているので、先行するアスペクトにおける説明が援用されることは明らかである。

- [0449] [蛍光体の製造方法]

第5アスペクトの蛍光体を製造するには、例えば、下記一般式[3]の組成となるように、原料となる金属やその合金を秤量し、これを融解させて合金化して蛍光体原料用合金を製造し、次いでこの蛍光体原料用合金の粉碎、窒化を行う。その際、例えばSiとアルカリ土類金属元素を含む合金を製造する場合であれば、高融点(高沸点)のSi金属及び／又はSiを含む合金を融解させた後、低融点(低沸点)のアルカリ土類金属を融解させることが好ましい。



(但し、 M^1 、 M^2 、 M^3 、 M^4 、a、b、c、dはそれぞれ前記第1アスペクトにおけると同義である。)

- [0450] 〈原料金属の純度〉

合金の製造に使用する金属の純度に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

- [0451] 〈原料金属の形状〉

原料金属の形状に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

- [0452] 〈原料金属の融解〉

原料金属の融解に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0453] 〈溶湯の鑄造〉

溶湯の鑄造に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0454] 〈鑄塊の粉碎〉

鑄塊の粉碎に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0455] 〈合金粉末の分級〉

合金粉末の分級に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

[0456] [蛍光体の製造]

合金粉末を用いて、第5アスペクトの蛍光体を製造する方法には特に制限はなく、酸化物、硫化物、窒化物など蛍光体の種類に応じて反応条件が設定されるが、以下に窒化反応を例にとって説明する。

[0457] 《合金の窒化》

合金粉末の窒化处理に関する説明は第1アスペクトと同一であり、第1アスペクトの説明が援用される。

〈窒化处理後の処理〉

合金の窒化处理後、得られた蛍光体について粉碎、分級処理を行なうことが好ましい。例えば、得られた蛍光体粒子の90%以上が $5\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下の粒子となるように粉碎、分級処理を行うことが特に好ましい。

[0458] [蛍光体の特性]

付活元素の価数及びその割合

第5アスペクトの蛍光体は、当該蛍光体に含まれる付活元素 M^1 の85モル%以上が最高酸化数より低価数であることを特徴とする。

[0459] 以下、第5アスペクトの蛍光体における橙色ないし赤色発光をもたらす好ましい付活元素の一つであるEuを例に説明する。付活元素 M^1 のEuは、少なくともその一部

が2価イオンである。具体的には、蛍光体中の全Euに占めるEu²⁺の割合は高いほど好ましく、通常85モル%以上、好ましくは90モル%以上、より好ましくは92モル%以上であることが好ましい。全Euに占めるEu²⁺の割合を高くする方法としては、蛍光体の製造工程において、例えば一酸化炭素、窒素／水素、水素などの何らかの還元雰囲気下で焼成する方法が知られているが、本発明においては合金を出発原料とすることで、全Euに占めるEu²⁺の割合を向上させることに成功した。

[0460] Eu²⁺の全Euに占める割合を求める手法の一例を以下に示す。

Eu²⁺の全Euに占める割合は、例えばEu-L₃吸収端のXANESスペクトルを測定することにより算出できる。XANESは、各元素の特性吸収端とその近傍に現れる共鳴吸収ピークの総称で、その元素の価数や構造を敏感に反映している。一般に、希土類のL₃吸収端XANESスペクトルに現れる強い共鳴ピークエネルギーは、希土類元素の価数によって決まることが知られており、Euの場合、Eu²⁺のピークはEu³⁺のピークより約8eV低いエネルギーを持つので、2つを分離して定量することが可能である。

また、発光中心原子周辺の局所的な構造は、たとえばEu-L₃吸収端又はEu-K吸収端のEXAFSスペクトルを測定することにより明らかにすることができる。EXAFSは、各元素の特性吸収端の高エネルギー側に現れる微細な振動構造のことで、吸収元素周辺の局所構造を敏感に反映する。EXAFSスペクトルを適切に処理した後フーリエ変換を行うことによって、吸収元素を中心とした動径構造関数が得られる。一般に、類似の組成及び結晶構造を有する限りは、Eu周辺の配位構造が揃うとピーク強度が増大する。

[0461] また、Eu-L₃吸収端又はEu-K吸収端EXAFSスペクトルのフーリエ変換において、第一近接原子(N、Oなどの陰イオン)に由来するピークがシャープであることが好ましい。また、第二近接原子(Si、Al、Sr、Caなどの陽イオン)に由来するピークに対する第一近接原子(N、Oなどの陰イオン)に由来するピークの強度が50%以上であることが好ましい。

ここで、Eu²⁺やCe³⁺のような4f5d-4f遷移で発光する付活元素は、最外殻軌道である5d軌道の順位が結晶場により影響を受けるため、発光特性は付活元素の環

境に非常に強く依存することが知られている。特に、付活元素の第一近接原子によって形成される環境は、発光特性に大きな影響を与えると推察される。

本発明者らは、EXAFSスペクトルのフーリエ変換において、第二近接原子に由来するピークの強度に対する、第一近接原子に由来するピークの強度が高いほど発光強度や輝度が向上する傾向があることを見出した。第一近接原子に由来するピークの強度(高さ)が相対的に大きいことは、相対的に第一近接原子－付活元素間の距離の分布が狭いこと、すなわち、結晶中の付活元素の第一近接原子が形成する環境がより均一に近いことを意味すると解釈される。付活元素の周囲の環境が均一に近づくことにより、発光効率が向上するものと推察される。

[0462] 発光スペクトル

例えば、第5アспектにより得られるEu付活SCASN蛍光体の発光スペクトルの説明は、第2アспектの発光スペクトルの説明と同一であり、第2アспектの説明が援用される。

[0463] 重量メジアン径 D_{50}

第5アспектの蛍光体の重量メジアン径 D_{50} の説明は第2アспектと同一であり、第2アспектにおける説明が援用される。

[0464] その他の特性

第5アспектの蛍光体は、その内部量子効率が高いほど好ましい。その値の説明は、第2アспектの説明が援用される。

[0465] 第5アспектの蛍光体は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値の説明は、第2アспектの説明が援用される。

[0466] [蛍光体の用途]

第5アспектの蛍光体の用途の説明は、第2アспектの説明が援用される。

[0467] [蛍光体含有組成物]

本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液状媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。これに関連する発明は第2アспектの記述が援用される。

[0468] [発光装置]

次に、第5アスペクトの発光装置について説明する。第5アスペクトの発光装置は、励起光源としての第1の発光体と、第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを、少なくとも備えて構成される。この発光装置の説明は、第2アスペクトの発光装置の説明と同一であり、第2アスペクトの記述が援用される。図1～3にも援用される。

[0469] [発光装置の用途]

本発明の発光装置の用途の説明は、第2アスペクトの説明が援用される。

[0470] 以下、第5アスペクトを実施例によりさらに具体的に説明するが、第5アスペクトはその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

後述の各実施例及び各比較例において、各種の評価は以下の手法で行った。

[0471] 〈発光スペクトル、色度座標、及び輝度〉

発光スペクトル、色度座標、及び輝度の説明は第4アスペクトにおける記述が援用される。

[0472] 〈化学組成の分析〉

化学組成の分析方法の説明は第4アスペクトにおける記述が援用される。

[0473] 〈XANES測定及びEXAFS測定〉

蛍光体のEu-L₃吸収端のX線吸収端近傍微細構造(X-ray absorption near-edge fine structure:XANES)スペクトル及び広域X線吸収微細構造(Extended X-ray absorption fine structure:EXAFS)は、大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 物質構造化学研究所 放射光利用研究施設(フotonファクトリー)のビームラインBL9Aに設置されているXAFS測定装置において、Si(111)2結晶分光器と高次光除去ミラーを用いて測定した。

X線のエネルギー較正は、金属銅箔のCu-K吸収端XANESスペクトルにおいて、8980.3eVに現れるプリエッジピークにおける分光器の角度を12.7185°として行い、さらに酸化ユーロピウムのEu-L₃吸収端XANES測定を実施して分光器の微小なずれを補正した。Eu-K吸収端のEXAFSは、財団法人高輝度光科学研究センター 大型放射光施設(SPring-8)のビームラインBL19B2第一ハッチに設置されているXAFS測定装置において、Si(311)2結晶分光器を用いて測定した。

[0474] Eu-L₃ 吸収端XANES及びEXAFSスペクトルの測定は、Eu-L₃ 吸収端(6970 eV付近)を含む約700eVの範囲で、透過法で行った。すなわち、窒素ガスを充填した電極長17cm及び31cmの電離箱をそれぞれ入射X線及びサンプルを透過したX線の検出器として用い、Lambert-Beerの式に従ってX線吸収係数を $\mu t = \ln(I_0/I)$ (ここで、 I_0 は入射X線強度、 I は透過X線強度を示す。)として定義した。Eu-L₃ 吸収端近傍においては、ピークのエネルギーを正確に得るため測定間隔を0.25eV(分光器の角度にして0.0006度)とした。Eu-K吸収端EXAFSスペクトルの測定は、Eu-K吸収端(48530eV付近)を含む約2000eVの範囲で、透過法で行った。すなわち、それぞれアルゴン75%-クリプトン25%混合ガス及びクリプトンガスを充填した電極長17cm及び31cmの電離箱を入射X線及びサンプルを透過したX線の検出器として用い、Lambert-Beerの式に従ってX線吸収係数を $\mu t = \ln(I_0/I)$ として定義した。

測定のための試料には、焼成後に篩を通した蛍光体粉末約400mg、又は蛍光体粉末約15mgを60mg程度の窒化ホウ素と混合し、メノウ乳鉢で均一になるまで混合したものを、150kg重/cm²の圧力下で直径10mmの錠剤に成形して用いた。

[0475] 得られたEu-L₃ 吸収端XANESスペクトルを、バックグラウンドの影響を取り除くため一階微分すると、Eu²⁺及びEu³⁺に由来するスペクトルパターンがそれぞれ6965-6976eV付近、6976-6990eV付近に出現した。そこで、それぞれのエネルギー範囲内における微分スペクトルの極大値と極小値の差を求め、これをEu²⁺、Eu³⁺標準試料のEu-L₃ 吸収端XANES微分スペクトルの極大値と極小値の差で割って規格化したものをEu²⁺、Eu³⁺ピークの強度 p 、 q として定義し、Eu全体に占めるEu²⁺の割合 r を $r = p/(p+q)$ として定義した。

一方、Eu-L₃ 吸収端EXAFSスペクトル及びEu-K吸収端EXAFSスペクトルは、一般的な方法によってデータ処理を実施した。すなわち、吸収端前のバックグラウンドをヴィクトリーン関数($\mu t = C \lambda^3 - D \lambda^4$)類似の関数でフィットして除去した後、吸収立ち上がりの変曲点を基準としてX線エネルギーを波数 k に変換し、キュービックスプライン法による原子吸収分除去、強度規格化を経てEXAFS関数 $\chi(k)$ を得た。さらに、EXAFS関数に波数の3乗をかけた関数 $k^3 \chi(k)$ をおよそ3から9Å⁻¹

の範囲でフーリエ変換し、動径構造関数を得た。すると、Euの第一近接原子(N, Oなどの陰イオン)及び第二近接原子(Si, Al, Sr, Caなどの陽イオン)に由来するピークが、それぞれ1.5～2.2Åと2.2～3.4Åに現れたので、それぞれの極大値をt, uとし、第二近接原子のピークに対する第一近接原子のピーク強度比sを $s=t/u$ として定義した。

[0476] 〈原料金属〉

合金の原料に用いた金属単体は、いずれも不純物濃度0.01モル%以下の高純度品である。また、原料金属の形状は、Srは塊状、その他は粒状である。

[0477] 実施例5-1

第4アスペクトの実施例1で合成した蛍光体を用いる。

[0478] 得られた蛍光体の粉末X線回折測定の結果、 CaAlSiN_3 と同型の斜方晶の結晶相が生成していた。

[0479] この蛍光体について、蛍光高度分光計で465nm励起による発光特性を測定し、後述の参考例5-1の蛍光体の発光強度を100%として相対輝度を求めたところ、195%であり、発光ピーク波長は627nmであった。

蛍光体のICP元素分析結果、 Eu^{2+} の割合、EXAFS解析結果を表6に示す。また、発光波長及び輝度を表7に、色度座標及び参考例5-1を100%とした発光ピーク強度を表8に示す。

また、Eu-K吸収端のEXAFSスペクトルを図12に、Eu-L₃吸収端XANESスペクトルを図13に示す。

[0480] 比較例5-1

Eu: Sr: Ca: Al: Si=0.008:0.792:0.2:1:1となるように、 EuN 、 Sr_3N_2 、 Ca_2N_3 、 AlN 、 Si_3N_4 をアルゴン雰囲気中で秤量し、乳鉢中で混合した。この混合粉を、加熱温度を1800℃、圧力を180MPa、加熱時間を1時間としたこと以外は実施例5-1と同様に窒化して蛍光体を得た。

この蛍光体について蛍光光度分光計で465nm励起による発光特性を測定し、後述の参考例5-1の蛍光体の発光強度を100%として相対輝度を求めた。発光ピーク波長は628nmであった。この蛍光体のICP元素分析結果、 Eu^{2+} の割合、EXAFS

解析結果を表6に示す。また、発光波長及び輝度を表7に示す。

また、Eu-K吸収端のEXAFSスペクトルを図12に、Eu-L₃吸収端XANESスペクトルを図13に示す。

図12において、実施例5-1は、比較例5-1と比較して、Euの第一近接原子(N、O等の陰イオン)に由来するピーク(約2Åの位置に存在する)がシャープになっている。これは、本発明の蛍光体は、従来の窒化物混合法により製造された蛍光体(比較例5-1)と比べ、第一近接原子が形成するEuの周りの配位環境が整っていることを示す。

[0481] 参考例5-1

第2アスペクトの比較例1で製造した蛍光体を用いた。

[0482] [表6]

表6

	原子比(AI=1)						全Eu中の Eu ²⁺ の 割合(%)	フーリエ変換の 第一近接ピーク 強度比s(%)	
	Eu	Sr	Ca	Al	Si	N		Eu-L ₃	Eu-K
実施例5-1	0.0089	0.79	0.21	1	1	3.01	94	52	68
比較例5-1	0.01	0.67	0.2	1	1.13	2.84	78	41	38

[0483] [表7]

表7

	発光波長 (nm)	輝度
実施例5-1	627	195
比較例5-1	628	143

[0484] [表8]

表8

	色度座標		相対ピーク強度 (%)
	x	y	
実施例5-1	0.634	0.362	102

[0485] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2005年4月1日付で出願された日本特許出願(特願2005-106285)、2006年3月27日付で出願された日本特許出願(特願2006-085148)、2006年3月27日付で出願された日本特許出願(特願2006-085149)、2006年3月27日付で出願された日本特許出願(特願2006-085150)、2006年3月28日付で出願された日本特許出願(特願2006-086849)及び2006年3月28日付で出願された日本特許出願(特願2006-086850)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] 無機機能材の製造原料としての合金粉末であつて、該合金が少なくとも1種の金属元素と、少なくとも1種の付活元素 M^1 とを含有し、該粉末の重量メジアン径 D_{50} が $5\mu m$ 以上 $40\mu m$ 以下であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [2] 請求項1において、合金粉末中に含まれる、粒径 $10\mu m$ 以下の合金粒子の割合が80重量%以下、粒径 $45\mu m$ 以上の合金粒子の割合が40重量%以下、QDが0.59以下、鉄分の量が500ppm以下であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [3] 請求項1において、合金粉末中に含まれる酸素の量が0.5重量%以下であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [4] 請求項1において、合金粉末中に含まれる炭素の量が0.06重量%以下であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [5] 請求項1において、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種類以上とを含むことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [6] 請求項5において、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [7] 請求項6において、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含むことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [8] 請求項6において、更に3価の金属元素 M^3 を含むことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [9] 請求項1において、付活元素 M^1 がCr、Mn、Fe、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種以上の元素であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [10] 請求項8において、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。

- [11] 請求項10において、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [12] 請求項10において、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含むことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [13] 請求項1において、蛍光体の製造原料であることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末。
- [14] 請求項1に記載の無機機能材原料用合金粉末を製造する方法であって、前記合金を窒素含有雰囲気下で粉砕する工程を備えることを特徴とする無機機能材原料用合金粉末の製造方法。
- [15] 請求項14において、前記粉砕後、分級処理を行うことを特徴とする無機機能材原料用合金粉末の製造方法。
- [16] 蛍光体を構成する金属元素を2種以上含有する合金を、窒素含有雰囲気下で加熱することを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [17] 請求項16において、該合金のメジアン径 D_{50} が $100\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [18] 請求項16において、該蛍光体が、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上とを含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [19] 請求項18において、該蛍光体が、付活元素 M^1 と、2価の金属元素 M^2 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 とを含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [20] 請求項19において、該蛍光体が、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [21] 請求項18において、該蛍光体が、さらに3価の金属元素 M^3 を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [22] 請求項21において、付活元素 M^1 がCr、Mn、Fe、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種以上の元素であり、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり

、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする蛍光体の製造方法。

[23] 請求項19において、該蛍光体が、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。

[24] 請求項22において、2価の金属元素 M^2 の50モル％以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル％以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル％以上がSiであることを特徴とする蛍光体の製造方法。

[25] 請求項16において、該蛍光体が窒化物又は酸窒化物を母体とすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

[26] 請求項16において、前記合金を窒素含有雰囲気下で加熱して得られた蛍光体を再加熱することを特徴とする蛍光体の製造方法。

[27] 請求項16に記載の方法により製造された蛍光体と、液状媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物。

[28] 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が請求項16に記載の方法により製造された蛍光体を含有することを特徴とする発光装置。

[29] 請求項28に記載の発光装置を有することを特徴とする画像表示装置。

[30] 請求項28に記載の発光装置を有することを特徴とする照明装置。

[31] 窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体において、該蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度が50mS/m以下であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。

[32] 請求項31において、付活元素 M^1 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上とを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。

[33] 請求項31において、付活元素 M^1 と、2価の金属元素 M^2 と、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 とを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。

[34] 請求項33において、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含むことを

特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。

- [35] 請求項31において、さらに3価の金属元素 M^3 を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [36] 請求項31において、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、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種以上の元素を含有することを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [37] 請求項35において、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [38] 請求項37において、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [39] 請求項38において、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [40] 請求項31において、蛍光体を分散させる水の電気伝導度が、0.001mS/m以上、1mS/m以下であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [41] 請求項31において、合金を原料として製造されたことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [42] 請求項31に記載の蛍光体と液状媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物。
- [43] 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が請求項31に記載の蛍光体を含有することを特徴とする発光装置。

- [44] 請求項43に記載の発光装置を有することを特徴とする画像表示装置。
- [45] 請求項43に記載の発光装置を有することを特徴とする照明装置。
- [46] CuK α 線(1. 54184 Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、下記に示す領域1～領域6におけるピーク強度比Iが8%以下であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- ただし、ピーク強度比Iは 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 34° 以上 37° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する該当ピークの高さ I_p の比 $(I_p \times 100) / I_{\max}$ (%)である。ここで、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。
- 領域1は、 2θ が $10^\circ \sim 17^\circ$ の範囲である。
- 領域2は、 2θ が $18.3^\circ \sim 24^\circ$ の範囲である。
- 領域3は、 2θ が $25.3^\circ \sim 30.7^\circ$ の範囲である。
- 領域4は、 2θ が $32^\circ \sim 34.3^\circ$ の範囲である。
- 領域5は、 2θ が $37^\circ \sim 40^\circ$ の範囲である。
- 領域6は、 2θ が $41.5^\circ \sim 47^\circ$ の範囲である。
- [47] 請求項46において、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素の1種以上とを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [48] 請求項46において、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [49] 請求項48において、2価の金属元素としてアルカリ土類金属元素を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [50] 請求項46において、さらに3価の金属元素 M^3 を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [51] 請求項46において、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、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種以上の元素を含有することを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [52] 請求項50において、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからな

る群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。

- [53] 請求項52において、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [54] 請求項53において、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [55] 請求項46において、合金を原料として製造されたことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [56] 請求項46において、発光ピーク波長が590nm以上、650nm以下であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [57] 請求項46に記載の蛍光体と液状媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物。
- [58] 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が請求項46に記載の蛍光体を含有することを特徴とする発光装置。
- [59] 請求項58に記載の発光装置を有することを特徴とする画像表示装置。
- [60] 請求項58に記載の発光装置を有することを特徴とする照明装置。
- [61] 窒化物又は酸窒化物を母体とし、付活元素 M^1 を有する蛍光体であって、付活元素 M^1 の85モル%以上が最高酸化数より低価数であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [62] 請求項61において、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 と、Si以外の金属元素1種以上とを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [63] 請求項61において、付活元素 M^1 、2価の金属元素 M^2 、及び少なくともSiを含む4

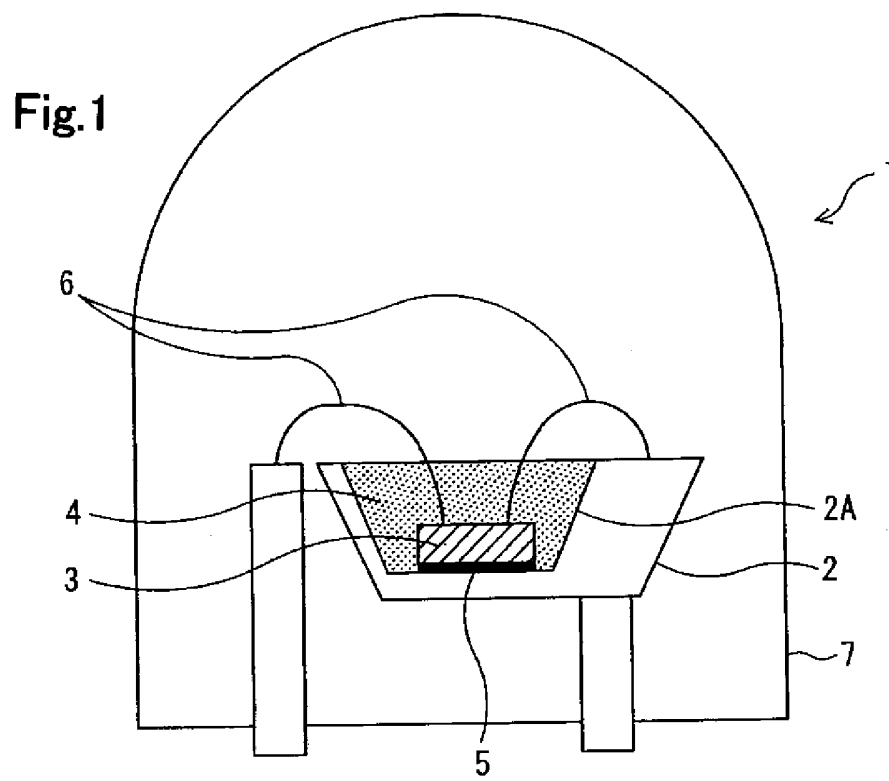
- 価の金属元素 M^4 を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [64] 請求項63において、2価の金属元素 M^2 としてアルカリ土類金属元素を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [65] 請求項61において、さらに3価の金属元素 M^3 を含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [66] 請求項61において、付活元素 M^1 としてCr、Mn、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbからなる群から選ばれる1種以上の元素を含有することを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [67] 請求項65において、2価の金属元素 M^2 がMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、3価の金属元素 M^3 がAl、Ga、In、及びScからなる群から選ばれる1種以上の元素であり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 がSi、Ge、Sn、Ti、Zr、及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [68] 請求項67において、2価の金属元素 M^2 の50モル%以上がCa及び／又はSrであり、3価の金属元素 M^3 の50モル%以上がAlであり、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 の50モル%以上がSiであることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [69] 請求項68において、付活元素 M^1 としてEu及び／又はCeを、2価の金属元素 M^2 としてCa及び／又はSrを、3価の金属元素 M^3 としてAlを、少なくともSiを含む4価の金属元素 M^4 としてSiを含むことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [70] 請求項61において、合金を原料として製造されたことを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [71] 請求項61において、発光ピーク波長が590nm以上、650nm以下であることを特徴とする窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体。
- [72] 請求項61に記載の蛍光体と液状媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物。
- [73] 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有す

る発光装置において、該蛍光体が請求項61に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

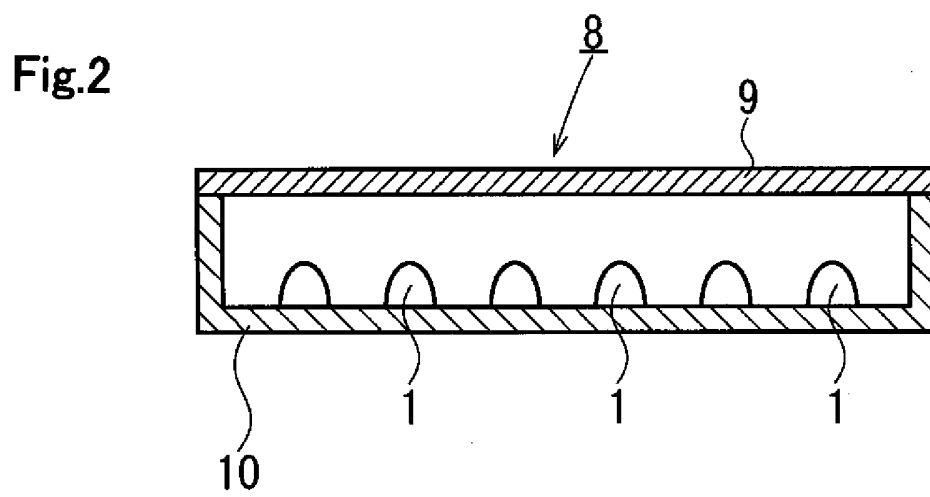
[74] 請求項73に記載の発光装置を有することを特徴とする画像表示装置。

[75] 請求項73に記載の発光装置を有することを特徴とする照明装置。

[図1]

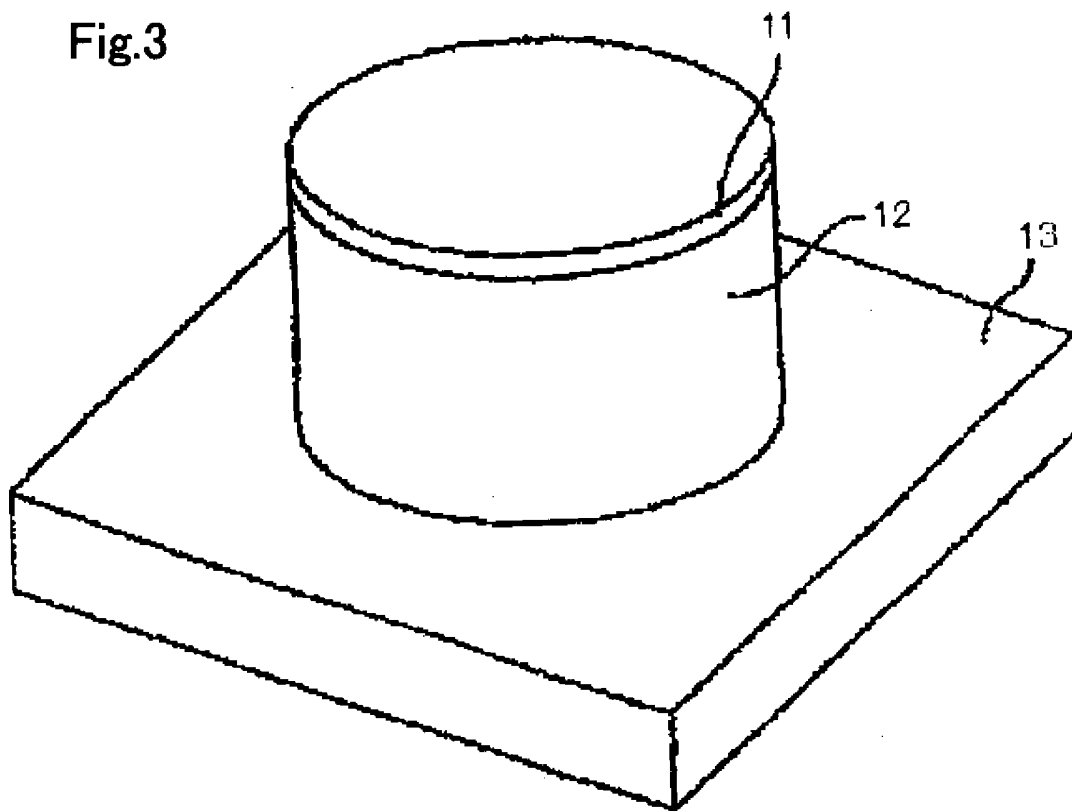


[図2]



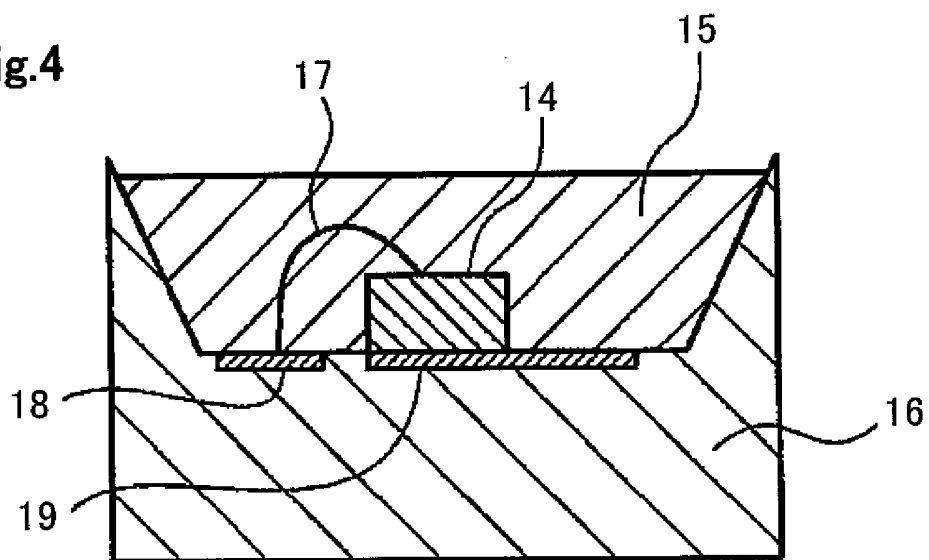
[図3]

Fig.3



[図4]

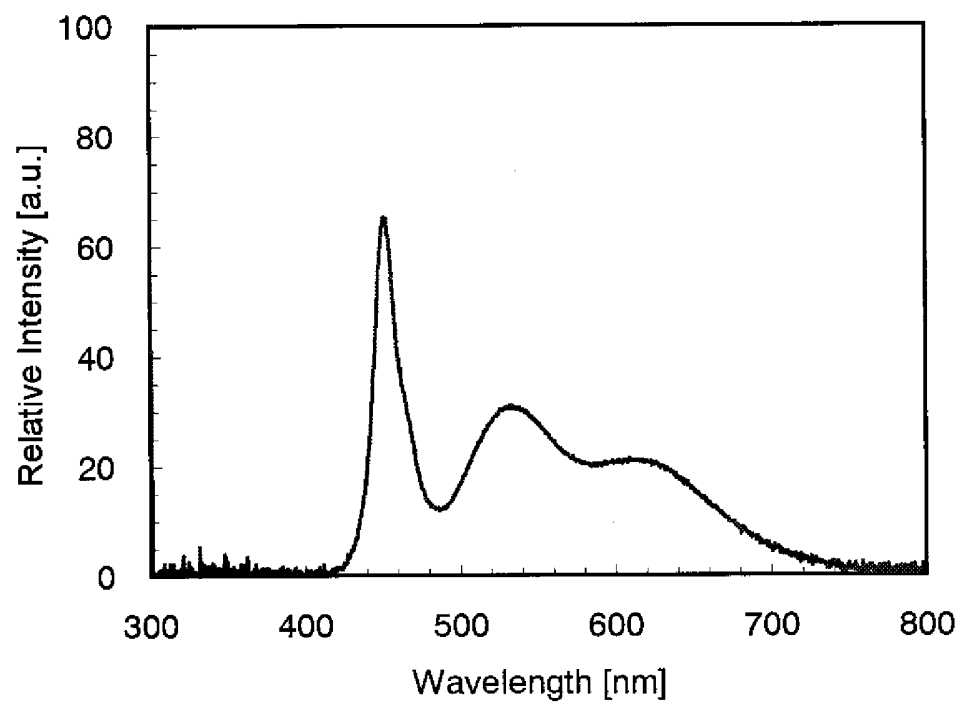
Fig.4



[図5]

Fig.5

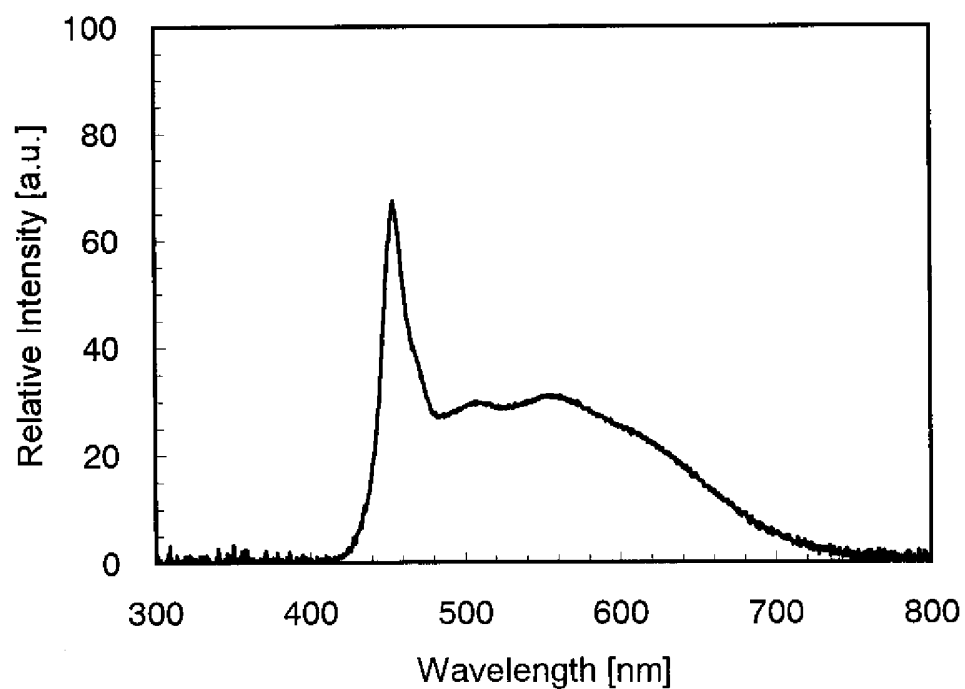
実施例 2 - 4



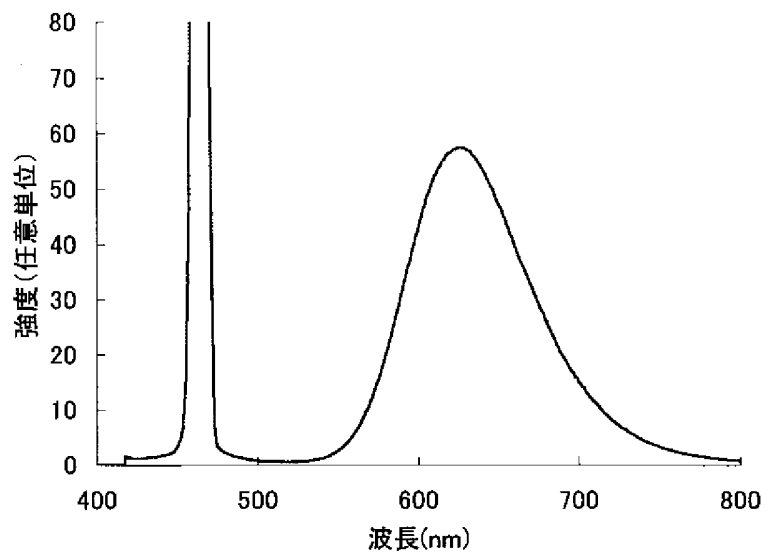
[図6]

Fig.6

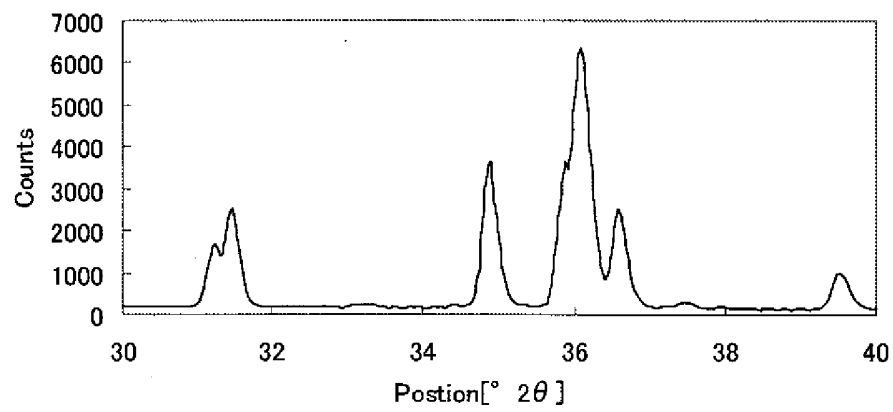
実施例 2 - 5



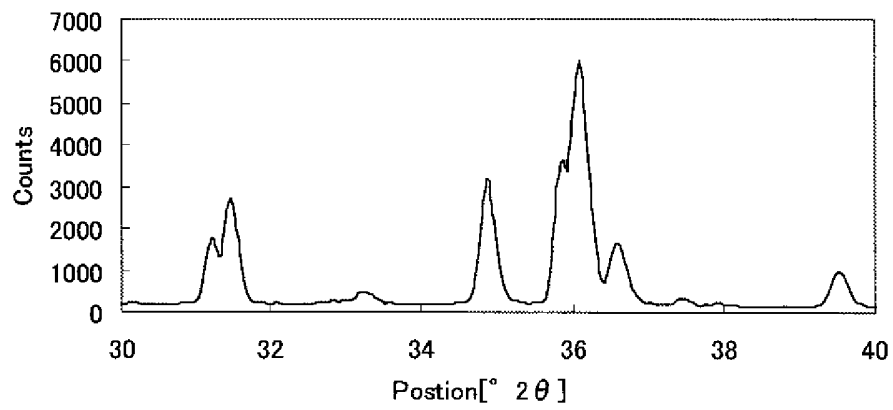
[図7]

Fig.7

[図8]

Fig.8

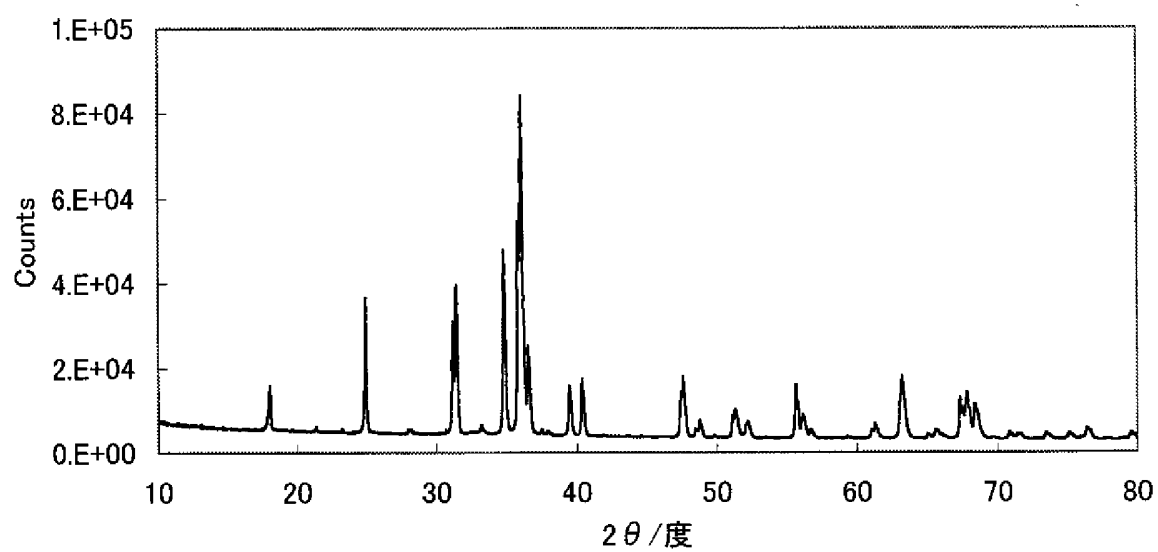
[図9]

Fig.9

[図10]

Fig.10

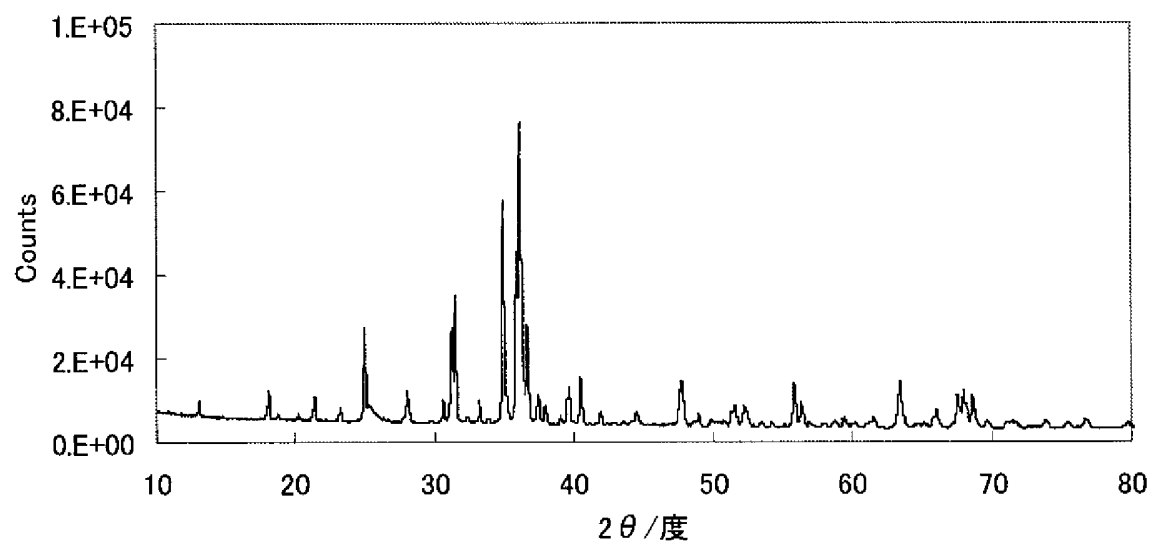
実施例 4 - 1



[図11]

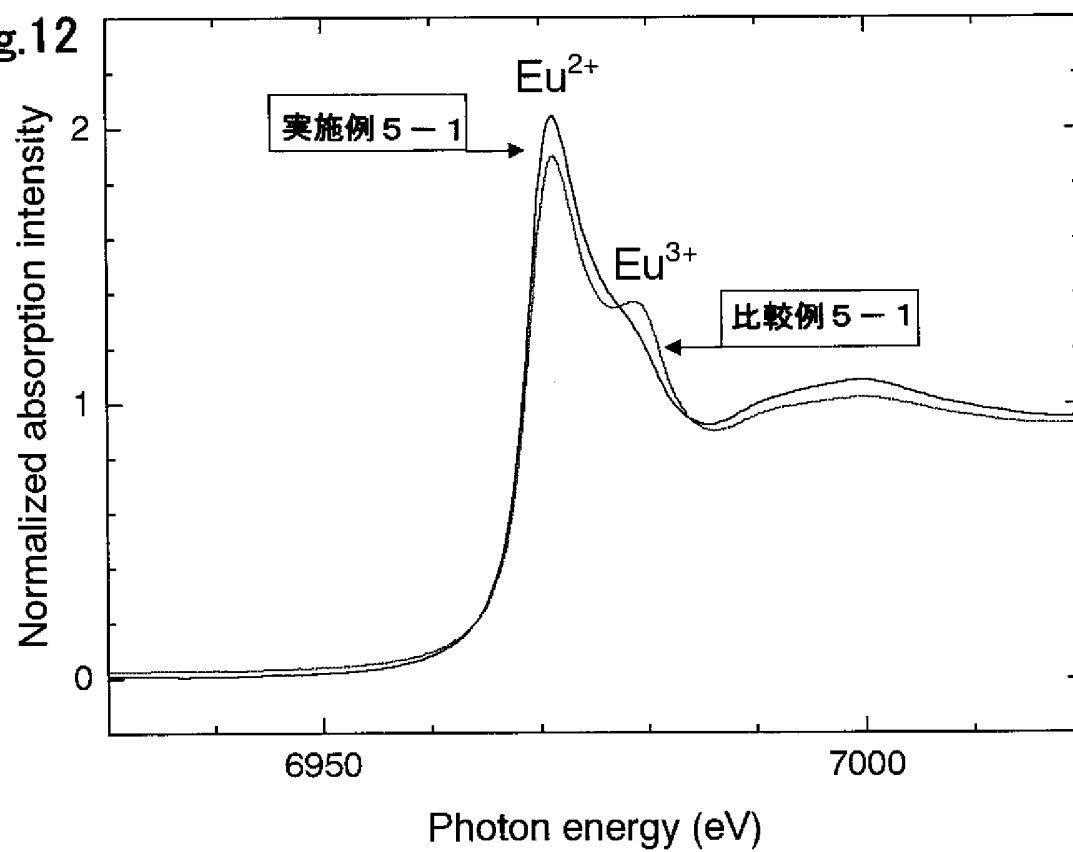
Fig.11

比較例 4 - 1



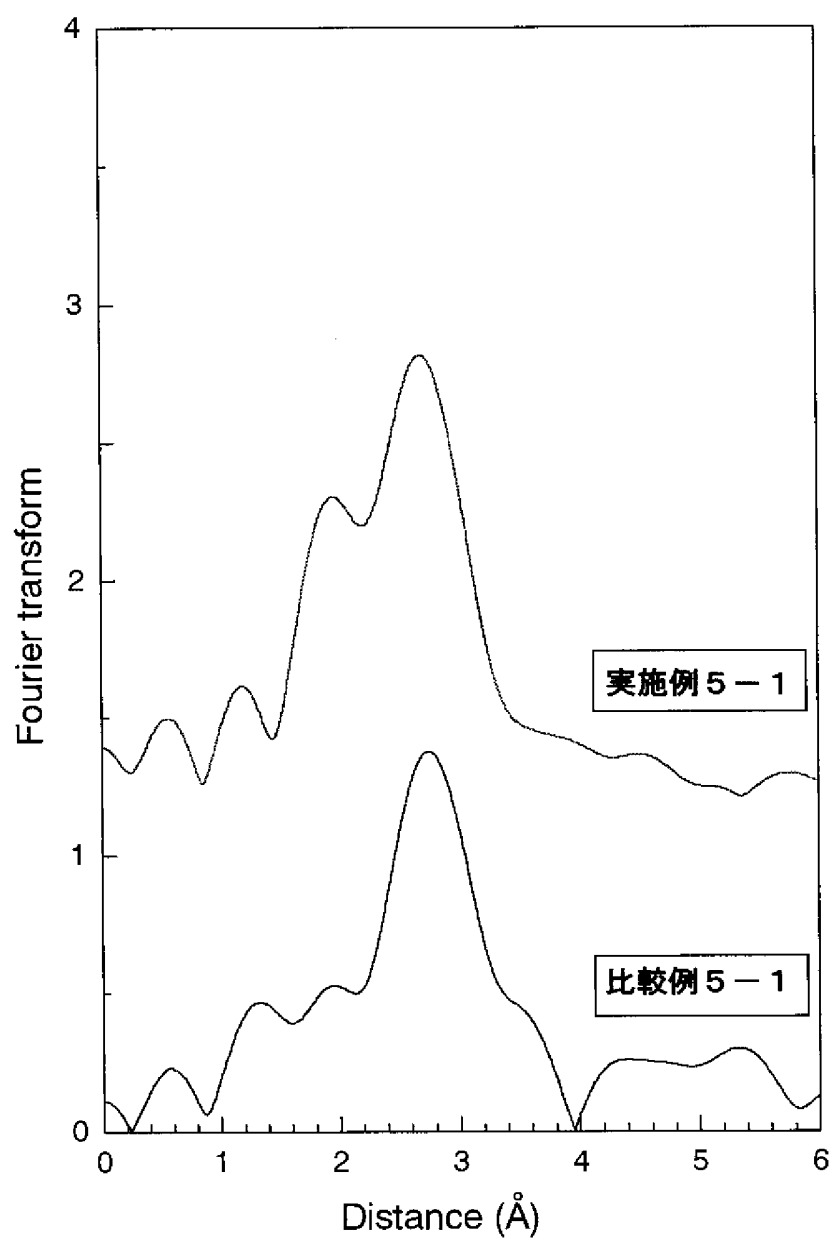
[図12]

Fig.12



[図13]

Fig.13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08 (2006.01), **C09K11/59** (2006.01), **C09K11/62** (2006.01), **C09K11/64** (2006.01), **C09K11/66** (2006.01), **C09K11/67** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-166179 A (Futaba Corp.), 22 June, 1999 (22.06.99), Claims; Par. Nos. [0025] to [0040] & FR 2771749 B1	1-15
A	JP 10-189291 A (Netsuren Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Claims 1, 15; Par. Nos. [0036] to [0037] & US 6080954 A & US 6156993 A	1-15
A	JP 2003-336050 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. No. [0031] & EP 1433831 A1 & US 2004/135504 A1 & WO 2003/080764 A1	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2006 (05.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306903

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-54182 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims; Par. Nos. [0044] to [0049] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306903

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 to 15

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306903

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

1. The inventions according to 1 to 15 relate to "an alloy powder for use as a raw material for an inorganic functional material which comprises at least one metal element and at least one activating element M^1 and has a weight median diameter D_{50} of 5 μm to 40 μm ".
2. The inventions according to 16 and 30 relate to "a method for producing a phosphor, which comprises heating an alloy containing two or more metal elements in a nitrogen-containing atmosphere".
3. The inventions according to 31 and 45 relate to "a phosphor comprising a nitride or an oxynitride as a base material, wherein when the phosphor is dispersed in the water having a weight of 10 times that of the phosphor and then is allowed to stand for 1 hr, the resultant supernatant has an electroconductivity of 50 mS/m or less".
4. The inventions according to 46 and 60 relate to "a phosphor comprising, as a base material, a nitride or an oxynitride which has a powder X-ray refractive pattern measured by using a $CuK\alpha$ ray wherein a peak intensity ratio (I) in the regions 1 to 6 is 8 % or less".
5. The inventions according to 61 and 75 relate to "a phosphor comprising, as a base material, a nitride or an oxynitride, wherein 85 % or more of the activating element M^1 incorporated therein has a valence number less than its maximum oxidation number.

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), **C09K11/59** (2006.01), **C09K11/62** (2006.01), **C09K11/64** (2006.01), **C09K11/66** (2006.01), **C09K11/67** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K 11/00-11/89

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 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-166179 A (双葉電子工業株式会社) 1999.06.22, 特許請求の範囲, 段落【0025】～【0040】 & FR 2771749 B1	1 - 1 5
A	JP 10-189291 A (高周波熱錬株式会社) 1998.07.21, 請求項 1, 請求項 1 5, 段落【0036】～【0037】 & US 6080954 A & US 6156993 A	1 - 1 5
A	JP 2003-336050 A (日亜化学工業株式会社) 2003.11.28, 段落【0031】 & EP 1433831 A1 & US 2004/135504 A1	1 - 1 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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

0 5 . 0 6 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 6 . 2 0 0 6

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)

藤原 浩子

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

4 V

9 1 5 5

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
A	& WO 2003/080764 A1 JP 2005-54182 A (東洋アルミニウム株式会社) 2005.03.03, 特許請求の範囲, 段落【0044】～【0049】 (ファミリーなし)	1 - 15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2) (a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（特別ページ参照）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1～15

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

1. 請求の範囲1～15に係る発明は、「少なくとも1種の金属元素と、少なくとも1種の付活元素M¹を含有し、重量メジアン径D₅₀が5 μ以上40 μ m以下である無機機能材原料用合金粉末」に関するものである。
2. 請求の範囲16～30に係る発明は、「金属元素を2種以上含有する合金を、窒素含有雰囲気下で加熱する蛍光体の製造方法」に関するものである。
3. 請求の範囲31～45に係る発明は、「蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄みの電気伝導度が50 mS/m以下である、窒化物または酸窒化物を母体とする蛍光体」に関するものである。
4. 請求の範囲46～60に係る発明は、「Cu Kα線を用いて測定された粉末X線回折パターンが領域1～6におけるピーク強度比Iが8%以下である窒化物または酸窒化物を母体とする蛍光体」に関するものである。
5. 請求の範囲61～75に係る発明は、「付活元素M¹の85モル%以上が最高酸化数より低価数である窒化物又は酸窒化物を母体とする蛍光体」に関するものである。