

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/033156 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070444
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 8 日(08.09.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-202509 2010 年 9 月 9 日(09.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山田 鈴弥(YAMADA Suzuya) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 江本 秀幸(EMOTO Hideyuki) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 野見山 智宏(NOMIYAMA Tomohiro) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 平山 一幸, 外(HIRAYAMA Kazuyuki et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 2 丁目 3 - 1 O 新宿御苑ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: β -TYPE SIALON AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: β 型サイアロン及び発光装置

(57) Abstract: Provided is a β -type sialon represented by the general formula: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ wherein the D10 and D90 values of the particle size distribution measured by a laser diffraction scattering method satisfy the relationship $(\text{D90}-\text{D10})/(\text{D90}+\text{D10}) < 0.8$.

(57) 要約: 一般式: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ で示され、レーザー回折散乱法で測定した粒径分布の D10 値と D90 値が、 $(\text{D90}-\text{D10})/(\text{D90}+\text{D10}) < 0.8$ の関係を満たす β 型サイアロン。



WO 2012/033156 A1

明 細 書

発明の名称： β 型サイアロン及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体として好適な β 型サイアロン及び β 型サイアロンを用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ で示される β 型サイアロンのホスト結晶に希土類元素を固溶させた β 型サイアロンが記載されている。特許文献 2 には、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、酸化ユーロピウムとを混合して約 2000℃で焼成し、焼成後に熱処理や酸処理を行うことで β 型サイアロンを製造する方法が記載されている。特許文献 3 には、 β 型サイアロンの酸素固溶量を低減させると、蛍光スペクトルが短波長化及び狭帯域化することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-255895号公報
特許文献2：国際公開第2008/062781号パンフレット
特許文献3：国際公開第2007/066733号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上述した製造方法では、十分な発光効率を備えた β 型サイアロンは再現性良く得られていなかった。

本発明は、より高い発光効率を有する β 型サイアロン及びこの β 型サイアロンを用いた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ で示され、レーザー回折散乱法で測定した粒径分布のD10値とD90値とが、 $(D90-D10)/$ (

$D90 + D10 < 0.8$ の関係を満たす β 型サイアロンである。

本発明の β 型サイアロンは、 $(D90 - D10) / (D90 + D10) < 0.8$ の関係を満たし、かつ、 a 軸格子定数と色度 x の関係が、 a 軸格子定数 ($\text{\AA}$) $\leq 0.1075 \times \text{色度 } x + 7.5742$ を満たすことが好ましい。

本発明の β 型サイアロンの a 軸格子定数は、 $7.6020 \text{ \AA}$ 以上 $7.6085 \text{ \AA}$ 以下、 c 軸格子定数が、 2.9040 以上 $2.9100 \text{ \AA}$ 以下が好ましい。

本発明の β 型サイアロンは、電子スピン共鳴スペクトルによる計測における 25°C での $g = 2.00 \pm 0.02$ の吸収に対応するスピン密度が、 2.0×10^{17} 個/ g 以下であるのが好ましい。

[0006] また、本発明の発光装置は、発光光源と、該発光光源上に配置された上記 β 型サイアロンを配合させた封止樹脂とを備える。

発明の効果

[0007] 本発明の β 型サイアロンは、高い発光ピーク強度を有する蛍光体として有用である。本発明の β 型サイアロンを用いることにより、発光装置の高輝度化を実現でき、更に液晶ディスプレイの光源に応用した際、高い色再現性が得られる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]横軸を CIE_x 、縦軸を a 格子定数としたときの実施例 1～8 及び比較例 1～3 の分布状態を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0010] 本実施形態の β 型サイアロンは、一般式： $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ で示される β 型サイアロンのホスト結晶に、発光中心として Eu が固溶されたものである（以下、単に β 型サイアロンと称する。）。 β 型サイアロンは、例えば、酸化ケイ素及び／又は酸化アルミニウムと、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムと、 Eu 化合物との原料混合物を窒素雰囲気下、 1800°C から 2200°C の範囲で焼成して得られ、焼成工程後には解砕処理、分級処理、アニール処

理、酸処理の一部又は全部を行ってもよい。

[0011] 本発明者らは、下記に示す式 1 の関係を満たすとき、より高い発光ピーク強度が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。式 1 の左辺の値が小さいほど、粒度の分布幅が狭くなり、発光ピーク強度が向上する傾向にある。

[0012] $(D90 - D10) / (D90 + D10) < 0.8$ (式 1)

[0013] D90 値及び D10 値は、レーザー回折散乱法にて測定した β 型サイアロンの個数粒径分布における 90% 累積値に対応する粒径及び 10% 累積値に対応する粒径である。

[0014] 原料混合物中の酸素とアルミニウムとのモル比（以下、O/A モル比という。）を 0.9 以上 1.3 以下の範囲とすることで、焼成時の粒子成長が制御され、式 1 の関係を満たす β 型サイアロンが得られる。O/A モル比が小さいと焼成時に粒子成長が十分に起きず、 β 型サイアロンの発光ピーク強度が低下する。逆に大きいと粒子のアスペクト比が大きくなり、 β 型サイアロンの発光ピーク強度が低下する。

[0015] 式 1 の関係を満たす β 型サイアロンを得るために、O/A モル比の調整以外に、 β 型サイアロンを水簸等の操作で分級処理して微粒子を除去する手段を用いてもよい。O/A モル比の調整と分級処理の両方の操作を行ってもよい。酸素のモル数は酸素分析装置で測定した酸素量から求めることができ、アルミニウムのモル数は ICP 発光分析法で測定したアルミニウム量から求めることができる。

[0016] β 型サイアロンの粒径分布は、式 1 の関係を満たすことに加え、D50 値が $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。平均粒径が小さくなると、 β 型サイアロンの吸収率が低下して発光ピーク強度が低くなる傾向があり、また、平均粒径が大きくなると発光装置に用いた場合に分散状態が悪くなり、発光効率の低下や色度のバラツキが大きくなる。

[0017] β 型サイアロンにあっては、式 1 の条件に加え、a 軸格子定数と色度 x の関係における次の式 2 を満たすものが、より高い発光ピーク強度を有するた

め、好ましい。

[0018] a 軸格子定数 ($\text{\AA}$) $\leq 0.1075 \times \text{色度 } x + 7.5742$ (式 2)

[0019] a 軸格子定数の制御は、 β 型サイアロンの製造工程の一つであるアニール工程によって行うことができる。アニール工程としては、 β 型サイアロンの粉末を真空中 1200°C 以上 1600°C 以下の温度範囲で熱処理する真空アニール工程、又は、窒素以外の希ガスを主成分とする不活性ガス雰囲気中 1200°C 以上 1600°C 以下の温度で熱処理する希ガスアニール工程があり、そのいずれか一方又は双方を行ってもよい。希ガスアニール工程では、不活性ガス雰囲気下には窒素ガスが含まれていてもよく、この場合の窒素分圧は 10 kPa 以下が望ましい。 a 軸格子定数が式 2 の範囲になるように、処理温度、処理時間、真空度、不活性ガス中の窒素分圧、ガス流量、等の処理条件の調整を行う。

[0020] 本発明者らは、 β 型サイアロンの a 軸格子定数が $7.6020\text{ \AA}$ 以上 $7.6085\text{ \AA}$ 以下、かつ、 c 軸格子定数が $2.9040\text{ \AA}$ 以上 $2.9100\text{ \AA}$ 以下である場合、 β 型サイアロンの発光が短波長化及び狭帯域化することを見出した。

[0021] 本実施形態の β 型サイアロンは、上述の式 1、式 2 を満足し、 a 軸格子定数が $7.6020\text{ \AA}$ 以上 $7.6085\text{ \AA}$ 以下、かつ、 c 軸格子定数が $2.9040\text{ \AA}$ 以上 $2.9100\text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。この条件を満たす β 型サイアロンは、発光ピーク強度が高く、かつ、発光が短波長化及び狭帯域化している。

[0022] 本実施形態の β 型サイアロンは、少なくとも上述の式 1 又は式 2 を満足し、電子スピン共鳴スペクトルによる計測における 25°C での $g = 2.00 \pm 0.02$ の吸収に対応するスピン密度が 2.0×10^{17} 個/ g 以下であることが好ましい。スピン密度が低いと β 型サイアロンの結晶性が向上し、さらに高い発光ピーク強度を有する。スピン密度を低くするには、 β 型サイアロンの結晶の歪の発生を抑制すればよい。具体的には、焼成工程での 1500°C から焼成温度までの昇温速度を $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下として焼成工程を行うこと

によって達成できる。焼成工程後は、上述したアニール工程と酸処理工程を行うことが望ましい。特に、式2及びa軸格子定数が $7.6020\text{ \AA}$ 以上 $7.6085\text{ \AA}$ 以下の条件を満たす β 型サイアロンは、発光が短波長側にあり発光ピーク強度が高い。

[0023] <発光装置>

本実施形態の発光装置は、発光光源と、発光光源上に上述した β 型サイアロンを配合させた封止樹脂とを有する発光装置である。

[0024] この発光装置は、 β 型サイアロンが高温での輝度低下が少ないので、輝度低下及び色度ズレが小さく、高温にさらしても劣化せず、更に、耐熱性に優れており酸化雰囲気及び水分環境下における長期間の安定性にも優れ、高輝度で長寿命なものである。

[0025] 本実施形態の発光装置は、液晶表示装置のバックライト、LED、蛍光灯ランプ、信号機、屋外での照明装置、室内照明装置、大型スクリーン、電子公告板などに好適である。

実施例

[0026] 以下、本発明に係る実施例を表1及び図1を参照しつつ、比較例と対比しながら詳細に説明する。表1は、実施例及び比較例における製造条件と製造された β 型サイアロンの評価を示したものであり、図1は、横軸をCIE色度のx値、縦軸をa格子定数としたときの、実施例、比較例の分布を示したものであり、図1中の破線は、式2の不等号が「=」のときを示す線である。

$$a\text{軸格子定数}(\text{\AA}) \leq 0.1075 \times \text{色度}x + 7.5742 \quad (\text{式2})$$

[0027]

[表1]

	アニール 処理	分級処理 (水篩)	x値	y値	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	[D90-D10] /[D90+D10]	a軸	c軸	CA値*	発光 ピーク 強度 (%)	スピン 強度 ($\times 10^{17}$)
実施例1	なし	なし	0.339	0.636	7.2	20.5	40.8	0.700	7.6120	2.9127	7.6106	123	2.2
実施例2	あり	10 μm CUT	0.363	0.618	8.0	14.7	26.7	0.539	7.6121	2.9127	7.6132	228	1.38
実施例3	あり	15 μm CUT	0.365	0.615	8.4	14.8	25.5	0.504	7.6119	2.9135	7.6134	233	1.14
実施例4	あり	なし	0.332	0.640	5.9	15.6	29.4	0.666	7.6082	2.9095	7.6099	201	2.11
実施例5	あり	なし	0.327	0.645	6.6	21.3	43.6	0.737	7.6074	2.9091	7.6094	195	2.75
実施例6	あり	なし	0.319	0.649	5.2	15.0	36.7	0.752	7.6062	2.9086	7.6085	183	2.54
実施例7	あり	なし	0.323	0.647	4.2	12.3	30.3	0.757	7.6072	2.9092	7.6089	206	1.20
実施例8	あり	15 μm CUT	0.323	0.648	10.7	25.8	46.9	0.628	7.6075	2.9090	7.6089	224	0.87
比較例1	なし	なし	0.309	0.655	3.0	10.4	47.5	0.881	7.6085	2.9096	7.6074	105	2.27
比較例2	なし	なし	0.301	0.662	2.2	8.8	51.3	0.918	7.6075	2.9093	7.6066	103	2.25
比較例3	なし	なし	0.291	0.663	1.9	14.8	109.7	0.966	7.6063	2.9088	7.6055	88	2.44

* CA値 = $0.1075 \times \text{色度 } x + 7.5742$

実施例 1

[0028] < β 型サイアロンの焼成>

β 型サイアロンの原料として、 α 型窒化ケイ素粉末（電気化学工業社製N P-400グレード、酸素固容量0.96質量%、 β 相固容量14.8質量%）、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製Fグレード、酸素固容量0.84質量%）、酸化アルミニウム粉末（大明化学社製TM-DARグレード）、酸化ユーロピウム粉末（信越化学工業社製RUグレード）を用いた。各原料中のAl量から計算したSiに対するz値が0.25、酸化ユーロピウム粉末以外の酸素量から計算したNに対するz値が0.25、酸化ユーロピウム粉末が0.29モル%、O/Alが1.0となるように配合して、原料混合物1kgを得た。

[0029] 原料混合物をロッキングミキサー（愛知電機社製RM-10）により60分間乾式で混合し、目開き150 μm のステンレス製篩を全通させて原料粉末を得た。

[0030] 原料粉末を窒化ホウ素製容器（電気化学工業社製N-1グレード）に充填し、カーボンヒーターの電気炉にて、1500℃～焼成温度までの昇温速度を5℃/分として、0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、2000℃で10時間の焼成を行った。得られた焼成物を解砕し、目開き45 μm の篩を通して

β 型サイアロンの粉末を得た。

- [0031] β 型サイアロンの蛍光スペクトルを、分光蛍光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製F4500）で測定した。455 nmの青色光を励起光として蛍光スペクトルのピーク波長の高さを測定し、同条件にて測定した化成オプト社製YAG:Ce蛍光体（P46-Y3）のピーク波長高さに対する相対値を発光ピーク強度として求めた。励起光には、分光したキセノンランプ光源を使用した。CIE色度については、瞬間マルチ測光システム（大塚電子社製MCPD-7000）にて、積分球を用いて455 nmの励起に対する光全光束発光スペクトル測定を行って求めた（参考文献：照明学会誌、第83巻 第2号 平成11年 p87-93、NBS標準蛍光体の量子効率の測定、大久保和明他、著）。

実施例1の β 型サイアロンの発光ピーク強度は123%、色度 $x=0.339$ 、色度 $y=0.636$ であった。

- [0032] 実施例1の β 型サイアロンの粒度分布をレーザー散乱法に基づく粒度分布測定により求めた。D10が7.2 μm 、D50が20.5 μm 、D90が40.8 μm であった。

- [0033] β 型サイアロンについて、Cuの $K\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定（XRD）を行った。

結晶相の同定及び β 型サイアロンの格子定数測定を行った結果、結晶相として β 型サイアロンと、第二相として、 $2\theta=33^\circ$ から 38° 付近に複数の微小な回折線が観察された。

その中で最も高い回折線強度は β 型サイアロンの（101）面の回折線強度に対して、1%以下であった。a軸格子定数の値は、7.6120、c軸格子定数は2.9127であった。

- [0034] スピン密度は以下のようにして求めた。

β 型サイアロン50 mgを電子スピン共鳴（以下、ESRと略記する。）測定用の試料管に入れ、25℃でESR測定を行った。測定には、日本電子

株式会社製の ESR 測定装置 (JES-FE2XG 型) を使用した。測定条件は、以下の通りであった。

磁場掃引範囲 : 3200 から 3400 gauss (320 から 340 mT)

磁場変調 : 100 kHz、5 gauss

照射マイクロ波 : 周波数 9.25 GHz、出力 10 mW

掃引時間 : 240 秒

データポイント数 : 2056 ポイント

標準試料 : MgO に Mn^{2+} を熱拡散させたものを実施例 1 の試料と同時に測定した。

[0035] ESR スペクトルは、電磁波の吸収スペクトルの凹凸を鋭敏に観測するため、通常、一次微分曲線として観測される。その吸収強度がスピン数に比例するので、ESR スペクトルを 2 回積分して微分曲線を積分曲線に直し、標準試料との面積比から定量した。

[0036] 標準試料のスピン数は、スピン数が既知である 1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル ($(C_6H_5)_2NNC_6H_2(NO_2)_3$ 、DPPH と呼ぶ。) の $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ベンゼン溶液 0.5 mL ($3.0 \times 10^{15} \text{ spins}$) について ESR 測定を行い、標準試料と DPPH 溶液のピーク面積比から求めた。実施例 1 の β 型サイアロンのスピン密度は 2.2×10^{17} であった。

実施例 2

[0037] 実施例 2 は、実施例 1 の β 型サイアロンをより粉砕して粒度を調整し、アニール工程、水中分級処理を行った β 型サイアロンである。以下の実施例、比較例は、特に言及しない限り、実施例 1 と同じ配合、製造方法で製造され、測定されたものである。

実施例 1 で焼成した β 型サイアロンを、音速ジェット粉砕機 (日本ニューマチック工業社製 PJM-80SP) により粉砕して、粒度の調整を行った。粒度調整を行った β 型サイアロンを円筒型窒化ホウ素製容器 (電気化学工

業社製N-1グレード)に充填し、カーボンヒーターの電気炉で大気圧のAr雰囲気中、1450℃で8時間のアニール工程を行い、目開き45μmの篩を通過させた。

粉碎したβ型サイアロンのXRD測定を行ったところ、微量のSiが検出された。粉末をさらに、50%フッ化水素酸と70%硝酸の1:1混酸中で酸処理し、水洗して乾燥させた。

乾燥後に水中分級処理を行って、10μm以下の微粉を除去した後、乾燥を行って実施例2のβ型サイアロンを製造した。

実施例 3

[0038] 実施例3のβ型サイアロンは、水中分級処理で15μm以下の微粉を除去した以外は実施例2と同じ条件で製造したものである。

[0039] (比較例1)

比較例1のβ型サイアロンは、Al量から計算したSiに対するz値を0.1、O/Alモル比を1.9とした以外は、実施例1と同じ条件で製造したものである。

[0040] (比較例2)

比較例2は、Al量から計算したSiに対するz値を0.08、O/Alモル比を2.4とした以外は、実施例1と同じ条件で製造したものである。

[0041] (比較例3)

比較例3は、Al量から計算したSiに対するz値を0.06、O/Alモル比を3.1とした以外は、実施例1と同じ条件で製造したものである。

実施例 4

[0042] 実施例4は、α型窒化ケイ素粉末(電気化学工業社製試作品)、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ社製Fグレード、酸素固容量0.84質量%)、酸化ユーロピウム粉末(信越化学工業社製RUグレード)を用い、Al量から計算したSiに対するz値を0.06、酸化ユーロピウム粉末を0.55モル%、O/Alモル比を1.1とした以外は実施例1と同じ条件で製造したものである。焼成後は、実施例2のアニール工程による処理と酸処理工程に

よる処理を行って実施例4の β 型サイアロンを製造したが、粉碎処理及び水中分級は行わなかった。

実施例 5

[0043] 実施例5は、Al量から計算したSiに対するz値を0.08、O/Alモル比を1.1とした以外は実施例4と同じ条件で製造したものである。

実施例 6

[0044] 実施例6は、Al量から計算したSiに対するz値を0.06、O/Alモル比を1.1とした以外は実施例4と同じ条件で製造したものである。

実施例 7

[0045] 実施例7は、O/Alモル比を1.2、焼成工程での1500℃から焼成温度までの昇温速度を1℃/分として焼成を行ったこと以外は実施例5と同じ条件で製造したものである。

実施例 8

[0046] 実施例8は、O/Alモル比を1.1とした以外は、実施例6と同じ条件で β 型サイアロンを焼成し、水中分級処理して15 μ m以下の微粉を除去した後、乾燥を行ったものである。

[0047] 実施例1～8の β 型サイアロンは、何れも式1の関係を満たし、比較例1～3に比べ、高い発光ピーク強度を示していた。

$$(D90 - D10) / (D90 + D10) < 0.8 \quad (\text{式1})$$

[0048] 分級処理により粒度の調整を行った実施例2、3及び8は、高い発光ピーク強度を示した。

[0049] アニール処理を行った実施例1乃至8は式2の直線の下側に位置し高い発光ピーク強度を示すことがわかる。実施例7及び8は発光ピーク強度が高く、かつ、発光波長が短波長側に位置していることがわかる。

[0050] 実施例7及び8の β 型サイアロンは、1500℃から焼成温度までの昇温速度を2℃/min以下の条件で焼成工程を行っており、軸格子定数が7.6020Å以上、7.6085Å以下、且つ、c軸格子定数が2.9040

Å以上、 2.9100 Å 以下の条件及びスピン密度が 2.0×10^{17} 個/g以下であるため、実施例1～6よりも高い発光ピーク強度を示していた。

[0051] (比較例4)

比較例2の β 型サイアロンと、 $\text{Ca}_{0.66}\text{Eu}_{0.04}\text{Si}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{0.7}\text{N}_{15.3}$ の組成を持つCa- α 型サイアロン：Eu蛍光体（発光ピーク波長： 585 nm 、 450 nm 励起での発光効率： 60% ）を、それぞれシランカップリング剤（信越シリコン社製KBE402）で処理し、二種類の蛍光体をエポキシ樹脂（サンユレック社製NLD-SL-2101）に混練し、発光波長 450 nm の青色LED素子の上にポッティングし、真空脱気、加熱硬化し、比較例4の表面実装型LEDを製造した。

[0052] (実施例9乃至12)

比較例2の β 型サイアロンの代わりに、実施例3、4、6、8の β 型サイアロンを用いて、実施例9乃至12の白色光の発光装置を製造した。

[0053] 比較例4及び実施例9乃至12の発光装置を同一通電条件で発光させ、輝度計により同一条件下での中心照度及び色度（CIE1931）を測定した。実施例9から12の発光装置の明るさは、色度座標（ x 、 y ）が（ 0.32 、 0.32 ）の白色発光装置で中心照度を比較例4の発光装置の明るさを 100% として表すと、実施例9では 145% （実施例3の β 型サイアロンを使用）、実施例10では 133% （実施例4の β 型サイアロンを使用）、実施例11では 126% （実施例6の β 型サイアロンを使用）、実施例12では 141% （実施例8の β 型サイアロンを使用）であった。

[0054] 本実施例9から12の発光装置は、 350 乃至 500 nm の波長の光を発する紫外LED又は青色LEDを励起光として、強度の強い緑色発光させることができ、他色を発光する蛍光体と組み合わせて、発光特性の良好な白色LEDとなった。

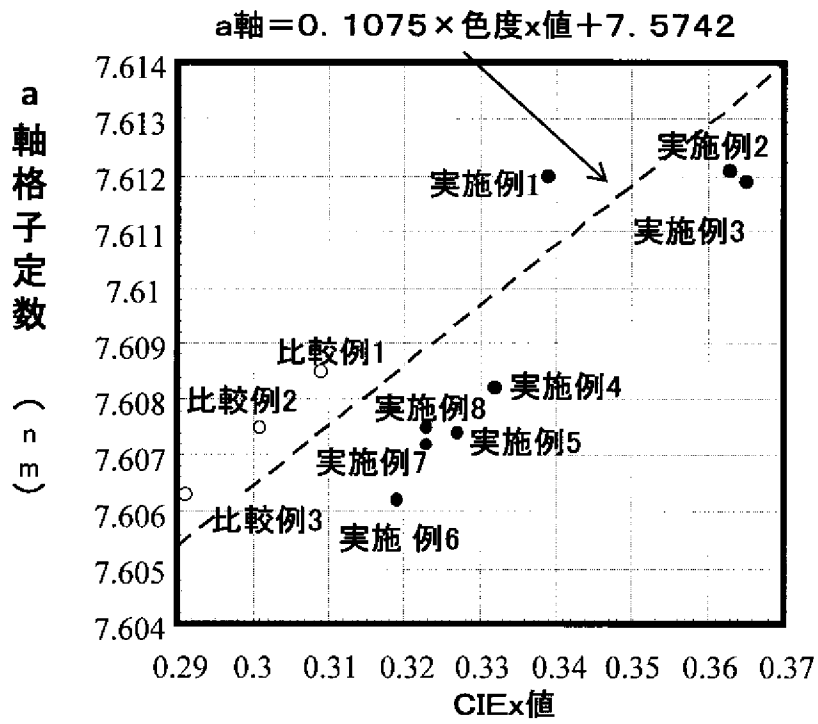
請求の範囲

- [請求項1] 一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$ で示される β 型サイアロンであって、レーザー回折散乱法で測定した粒径分布の D_{10} 値と D_{90} 値が $(D_{90}-D_{10})/(D_{90}+D_{10})<0.8$ の関係を満たす β 型サイアロン。
- [請求項2] 前記 β 型サイアロンの a 軸格子定数と色度 x が、 a 軸格子定数($\text{\AA}$) $\leq 0.1075 \times \text{色度}x + 7.5742$ の関係を満たす請求項1記載の β 型サイアロン。
- [請求項3] 前記 a 軸格子定数が $7.6020 \text{\AA}$ 以上 $7.6085 \text{\AA}$ 以下、且つ、 c 軸格子定数が $2.9040 \text{\AA}$ 以上 $2.9100 \text{\AA}$ 以下である請求項1記載の β 型サイアロン。
- [請求項4] 前記 a 軸格子定数が $7.6020 \text{\AA}$ 以上 $7.6085 \text{\AA}$ 以下、且つ、 c 軸格子定数が $2.9040 \text{\AA}$ 以上 $2.9100 \text{\AA}$ 以下である請求項2記載の β 型サイアロン。
- [請求項5] 電子スピン共鳴スペクトルによる計測における 25°C での $g=2.00 \pm 0.02$ の吸収に対応するスピン密度が 2.0×10^{17} 個/ g 以下である請求項1記載の β 型サイアロン。
- [請求項6] 電子スピン共鳴スペクトルによる計測における 25°C での $g=2.00 \pm 0.02$ の吸収に対応するスピン密度が 2.0×10^{17} 個/ g 以下である請求項2に記載の β 型サイアロン。
- [請求項7] 電子スピン共鳴スペクトルによる計測における 25°C での $g=2.00 \pm 0.02$ の吸収に対応するスピン密度が 2.0×10^{17} 個/ g 以下である請求項3記載の β 型サイアロン。
- [請求項8] 発光光源と該発光光源上に請求項1記載の β 型サイアロンを配合した封止樹脂とを有する発光装置。
- [請求項9] 発光光源と該発光光源上に請求項2記載の β 型サイアロンを配合した封止樹脂とを有する発光装置。
- [請求項10] 発光光源と該発光光源上に請求項3記載の β 型サイアロンを配合し

た封止樹脂とを有する発光装置。

[請求項11] 発光光源と該発光光源上に請求項4記載の β 型サイアロンを配合した封止樹脂とを有する発光装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64 (2006.01) i, H01L33/50 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/64, H01L33/50

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/062781 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 May 2008 (29.05.2008), claims 1 to 11; paragraphs [0029], [0039] to [0040], [0045], [0048] to [0049], [0064]; examples & US 2010/0053932 A1 & EP 2093272 A1 & KR 10-2009-0084946 A & CN 101600778 A	1-11
X	JP 2007-326981 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 December 2007 (20.12.2007), claims 1 to 7; examples & US 2010/0219741 A1 & EP 2045308 A1 & WO 2007/142289 A1 & KR 10-2009-0028724 A & CN 101466813 A	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 November, 2011 (09.11.11)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2011 (22.11.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070444

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-332324 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 27 December 2007 (27.12.2007), claims 1 to 10; paragraphs [0030] to [0031], [0049]; examples 9 to 16 & US 2010/0237767 A1 & EP 2022835 A1 & WO 2007/129713 A1 & KR 10-2009-0018085 A & KR 10-2011-0004916 A & KR 10-2011-0004917 A	1-11
A	JP 2005-255895 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 22 September 2005 (22.09.2005), entire text & US 2007/0108896 A1 & US 2009/0129052 A1 & US 2009/0153028 A1 & WO 2005/087896 A & DE 112005000044 T & CN 1839191 A & KR 10-2010-0114135 A & KR 10-2010-0114136 A	1-11
A	WO 2006/121083 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 16 November 2006 (16.11.2006), entire text & US 2009/0050845 A1 & EP 1884552 A1 & DE 602006019414 D & CN 101175834 A & KR 10-2007-0116697 A	1-11
P,X	JP 2010-241995 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 28 October 2010 (28.10.2010), examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/64, H01L33/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	WO 2008/062781 A1（電気化学工業株式会社）2008.05.29, 請求項 1 ～ 11、段落〔0029〕、〔0039〕～〔0040〕、〔0045〕、 〔0048〕～〔0049〕、〔0064〕、実施例 & US 2010/0053932 A1 & EP 2093272 A1 & KR 10-2009-0084946 A & CN 101600778 A	1-11	
X	JP 2007-326981 A（電気化学工業株式会社）2007.12.20, 請求項 1 ～ 7、実施例 & US 2010/0219741 A1 & EP 2045308 A1 & WO 2007/142289 A1 & KR 10-2009-0028724 A & CN 101466813 A	1-11	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 9 . 1 1 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 2 2 . 1 1 . 2 0 1 1	
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） 水島 英一郎 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 3 9 6 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-332324 A (電気化学工業株式会社) 2007. 12. 27, 請求項 1 ～ 10、段落【0030】～【0031】、【0049】、実施例 9～ 16 & US 2010/0237767 A1 & EP 2022835 A1 & WO 2007/129713 A1 & KR 10-2009-0018085 A & KR 10-2011-0004916 A & KR 10-2011-0004917 A	1-11
A	JP 2005-255895 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005. 09. 22, 全文 & US 2007/0108896 A1 & US 2009/0129052 A1 & US 2009/0153028 A1 & WO 2005/087896 A & DE 112005000044 T & CN 1839191 A & KR 10-2010-0114135 A & KR 10-2010-0114136 A	1-11
A	WO 2006/121083 A1 (独立行政法人物質・材料研究機構) 2006. 11. 16, 全文 & US 2009/0050845 A1 & EP 1884552 A1 & DE 602006019414 D & CN 101175834 A & KR 10-2007-0116697 A	1-11
P, X	JP 2010-241995 A (電気化学工業株式会社) 2010. 10. 28, 実施例 (フ ァミリーなし)	1-11