

(43) 国際公開日
2006 年 9 月 8 日 (08.09.2006)

PCT

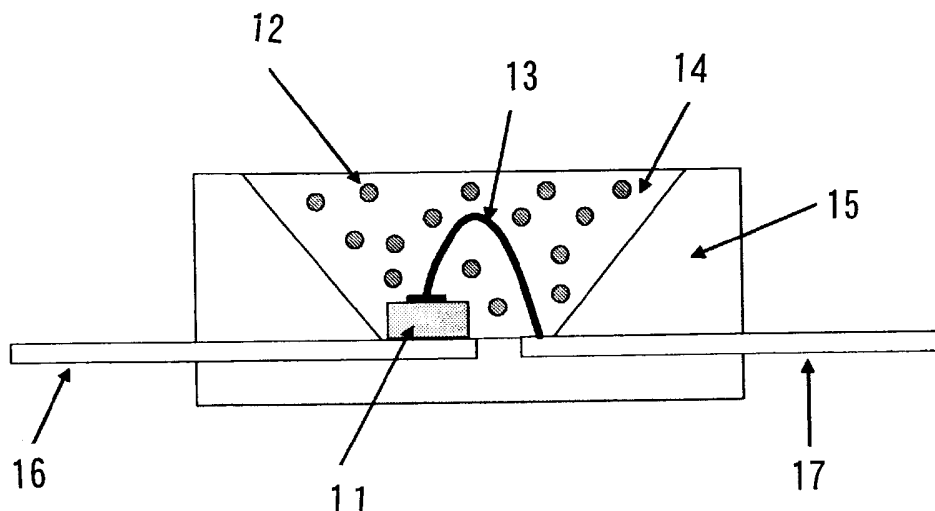
(10) 国際公開番号
WO 2006/093135 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) F21V 9/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/303730
- (22) 国際出願日: 2006 年 2 月 28 日 (28.02.2006)
- (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 2005-052270 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005) JP
特願 2005-118271 2005 年 4 月 15 日 (15.04.2005) JP
特願 2005-146917 2005 年 5 月 19 日 (19.05.2005) JP
特願 2005-304268 2005 年 10 月 19 日 (19.10.2005) 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二丁目 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): 江本 秀幸 (EMOTO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 伊吹山 正浩 (IBUKIYAMA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 野村 謙二 (NOMURA, Kenji) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町 3 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: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル 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,

/ 続葉有 /

(54) Title: FLUORESCENT SUBSTANCE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND LUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体とその製造方法、及びそれを用いた発光素子



(57) Abstract: This invention provides a fluorescent substance as a fluorescent material for white LED using blue LED or ultraviolet LED as a light source. The fluorescent substance comprises α -type sialon represented by general formula: $(M1)_X(M2)_Y(Si)_{12-(m+n)}Al_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ wherein M1 represents one or more elements selected from the group consisting of Li, Mg, Ca, Y, and lanthanide metals (excluding La and Ce); M2 represents one or more elements selected from Ce, Pr, Eu, Tb, Yb, and Er; and $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$, $0 < Y \leq 0.7$, $0.6 \leq m \leq 3.0$, $0 \leq n \leq 1.5$, and $X + Y = m/2$. The fluorescent substance is characterized in that the content of oxygen in the α -type sialon in a powder form is larger by not more than 0.4% by mass than a value obtained by calculation based on the above general formula.

/ 続葉有 /

WO 2006/093135 A1



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.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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),

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: 青色LEDまたは紫外LEDを光源とする白色LEDの蛍光体材料を提供する。一般式: $(M1)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$)で示される α 型サイアロンからなる蛍光体であって、該 α 型サイアロン粉末に含まれる酸素量が、前記一般式に基づいて計算される値より0.4質量%以下多いことを特徴とする蛍光体。

明 細 書

蛍光体とその製造方法、及びそれを用いた発光素子

技術分野

- [0001] 本発明は、紫外線乃至青色で励起され、可視光線を発する α 型サイアロン蛍光体、その製造方法、それを利用した発光素子、特に白色LEDに関する。

背景技術

- [0002] 蛍光体として、母体材料にケイ酸塩、リン酸塩、アルミン酸塩、又は硫化物を用い発光中心に遷移金属もしくは希土類金属を用いたものが広く知られている。一方、白色LEDについては、紫外線又は青色光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可視光線を発するものが注目され、開発が進んでいる。しかしながら、前記した従来の蛍光体では、励起源に曝される結果として、蛍光体の輝度が低下するという問題がある。輝度低下の少ない蛍光体として、最近、結晶構造が安定で、励起光や発光を長波長側にシフトできる材料であることから、窒化物や酸窒化物蛍光体が注目されている。

- [0003] 窒化物や酸窒化物蛍光体として、特定の希土類元素が付活された α 型サイアロンは、有用な蛍光特性を有することが知られており、白色LED等への適用が検討されている(特許文献1～5、非特許文献1参照)。また、希土類元素を付活した $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{N}_8$ や CaSiAlN_3 や β 型サイアロンも同様の蛍光特性を有することが見いだされている(特許文献6、非特許文献2, 3参照)。他にも、窒化アルミニウム、窒化珪素マグネシウム、窒化珪素カルシウム、窒化珪素バリウム、窒化ガリウム、窒化珪素亜鉛等の窒化物や酸窒化物の蛍光体(以下、順に窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体ともいう)が提案されている。

- [0004] α 型サイアロンは、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミウム及び結晶格子間に侵入固溶する元素の酸化物等からなる混合粉末を窒素中の高温で焼成することにより得られる。窒化ケイ素とアルミニウム化合物との比率と、侵入固溶させる元素の種類、並びに発光中心となる元素の割合等により、多様な蛍光特性が得られる。侵入固溶する元素はCa、Li、Mg、Y、又はランタニド金属(LaとCeを除く)であり、電気

的中性を保つために、Si-N結合が部分的にAl-N結合とAl-O結合で置換されている構造を有している。侵入固溶する元素の一部を発光中心となる希土類元素とすることにより蛍光特性が発現する。

[0005] ところで、現在までに得られている白色LEDは、発光効率が蛍光ランプに及ばないという事情があり、蛍光ランプよりも発光効率に優れるLED、特に白色LEDが産業上で省エネルギーの観点から強く要求されている。

[0006] 白色は、単色光とは異なり複数の色の組み合わせが必要であり、一般的な白色LEDは、紫外LED又は青色LEDと、前記LEDを励起源とし可視光を発する蛍光体との組み合わせにより構成されている。従って、白色LEDの効率向上のためには、紫外LED又は青色LEDのLED自体の発光効率向上と共に、そこに用いられる蛍光体の発光の効率向上、更には、発せられた光を外部に取り出す効率の向上が必要である。白色LEDの一般照明用まで含めた用途拡大のためには、これら全ての効率向上が必要である。

[0007] このような蛍光体の合成方法として、例えば α 型サイアロン粉末の場合、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ケイ素(SiO_2)、格子内に固溶可能な金属或いは元素の酸化物等の混合粉末を、カーボンの存在下で、窒素雰囲気中で加熱処理する還元窒化法が知られている(非特許文献4~6参照)。

[0008] この方法は、原料粉末が安価で、1500℃前後の比較的低温で合成できるという特徴がある。しかし、合成の途中過程で複数の中間生成物を經由するとともに、SiOやCO等のガス成分が発生するために、単相のものが得難く、組成の厳密な制御や粒度の制御が困難であった。

[0009] また、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及びこれらの格子内に固溶する金属或いは元素の酸化物等の混合物を高温で焼成し、得られた焼結体を粉砕することによっても α 型もしくは β 型サイアロン粉末が得られる。しかし、焼結体の粉砕操作によって蛍光体の発光強度が後述するように低下する問題があった。

[0010] また、白色LED用蛍光体は、エポキシ等の封止材料中にミクロンサイズの粒子として分散して使用されるのが一般的である。しかし、その分散状態や封止材料との相性は、LEDの光の取り出し効率に大きな影響を与える。更に、蛍光体の発光効率向

上や劣化防止を目的として、蛍光体の表面コートも検討されているが、その効果は蛍光体によって異なるために全く効果の無い場合もあり、不確定であった(特許文献7～9)。

[0011] さらに、窒化物や酸窒化物は、白色LEDに從來から用いられているYAG:Ceのような酸化物系蛍光体より屈折率が大きく、また比重が小さいため、酸化物蛍光体と同じように用いると、LEDとして十分な発光特性を得ることが出来なかった。

[0012] 特許文献1:特開2002-363554号公報

特許文献2:特開2003-336059号公報

特許文献3:特開2003-124527号公報

特許文献4:特開2003-206481号公報

特許文献5:特開2004-186278号公報

特許文献6:特開2004-244560号公報

特許文献7:特開2001-303037号公報

特許文献8:特開2000-204368号公報

特許文献9:国際公開第WO96/09353号パンフレット

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

非特許文献2:第65回応用物理学会学術講演会講演予稿集(2004年9月、東北学院大学)No. 3 p. 1282～1284

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

非特許文献4:M. Mitomo et. al. , "Preparation of α -SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation", Ceram. Int. , 14, 43—48(1988)

非特許文献5:J. W. T. van Rutten et al. , "Carbothermal Preparation and Characterization of Ca— α —SiAlON", J. Eur. Ceram. Soc. , 15, 599—604(1995)

非特許文献6:K. Komeya et al., "Hollow Beads Composed of Nanosize α -SiAlON Grains", J. Am. Ceram. Soc., 83, 995-997 (2000)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0013] 上記したように、従来技術においては、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体の粉体は、単に、構成元素を含む窒化物と付活元素を含む化合物を混合加熱したり、構成元素の酸化物の混合物をカーボン等で還元窒化するだけでは、十分な特性を持った蛍光体粉体を得ることは出来ないという問題があった。
- [0014] 特に、構成元素を含む窒化物と付活元素を含む酸化物を混合加熱する従来から知られている窒化物又は酸窒化物の製造方法においては、焼成過程での液相焼結により粒子間の結合が強固となるため、目的の粒度の粉末を得るために、過酷な条件での粉砕処理が必要となる。そして、粉砕条件が過酷になるほど不純物が混入する機会が多くなるとともに、各々の粒子表面に欠陥が導入される。蛍光体は、その表面近傍が励起光によって励起されて蛍光を発するので、粉砕処理により導入される表面欠陥は、蛍光特性に大きな影響を及ぼし、発光特性が劣化するという問題があった。
- [0015] 更に、窒化物粉体は不可避免的不純物として酸素を含んでおり、その酸素は、粒内に固溶しているものと、粒子表面に酸化物皮膜の形で存在しているものと2種類がある。粒子内に存在する酸素(以下、固溶酸素という)と表面に存在する酸素(以下、表面酸素という)の量は、窒化物粉体の製造履歴、保管状態、窒化物の種類、等によって異なっており、このため窒化物原料を用いて合成した蛍光体の発光特性をばらつかせる原因となっている。
- [0016] また、窒化物や酸窒化物は、白色LEDに従来から用いられているYAG:Ceのような酸化物系蛍光体より屈折率が大きく、また比重が小さいため、酸化物蛍光体と同じように用いると、LEDとして十分な発光特性を得ることが出来なかった。
- [0017] 従来技術においては、 α 型サイアロン蛍光体の発光効率改善は、主として結晶の骨格となる α 型窒化ケイ素へのAl-N、Al-O結合の置換量や結晶格子内へ侵入固溶する元素の種類、量、割合といった固溶組成に着目して進められてきており、組

成以外の要因についてはあまり検討されていない。

[0018] また、高温で焼成することにより得られた α 型サイアロン焼結体を粉砕する事によって α 型サイアロン粉末が得られるが、粉砕操作によっては α 型サイアロン粉末に付着する不純物の影響により蛍光体の発光強度が低下する問題があった。

[0019] また、白色LED用蛍光体は、一般的に、エポキシ樹脂等の封止材料中にミクロンサイズの粒子として分散して使用される。樹脂中への分散性や発色のバラツキといった観点からも粒子サイズを決める必要がある。 α 型サイアロン蛍光体は、細かな一次粒子が複数個焼結した二次粒子から構成されている。通常、粒度分布測定で得られる粒度情報はこの二次粒子に関するものであり、蛍光体への適用に際して前記二次粒子について検討されてはいるが、一次粒子に関しては着目されていなかった。

[0020] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、発光効率に優れるサイアロン蛍光体及びそれを用いた発光素子、特に青色LED又は紫外LEDを光源とする発光効率に優れる白色LED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

[0021] 本発明者は、窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体について各種の実験的検討を行い、特に蛍光体中の酸素量、蛍光体粒子表面の状態、表面コート、封止樹脂等の各種の要因を適切に組み合わせることによって当該蛍光体の蛍光特性が大きく左右されるとの知見を得て、本発明に至ったものである。

特に、 α 型サイアロンに関して色々検討した結果、特定構造の α 型サイアロンが550～600nmの範囲の波長にピークを持ち、しかも発光効率に優れること、そしてLED、特に青色LED又は紫外LEDを光源とする発光効率に優れる白色LEDに好適していることの知見を得てなされたものである。

[0022] 即ち、本発明は、一般式： $(M1)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb、及びErから選ばれる1種以上の元素で、 $0.3 \leq x+y \leq 1.5$ 、 $0 < y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $x+y = m/2$)で示される α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体であって、前記 α 型サイアロンの粉末中の酸素含有量が、前記一般式に基づいて計算される値より、該値

の0.4質量%を上回らない範囲で多くなっていることを特徴とする蛍光体を提供する。

- [0023] また、本発明は、金属の窒化物又は酸窒化物の粒子から構成される粉末状の蛍光体であって、前記金属の窒化物又は酸窒化物の粒子の少なくとも一部表面に、厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を有していることを特徴とする。ここで、nは透明膜の屈折率で1.2~2.5であり、本発明の好ましい実施態様において、nは1.5~2.0である。このような透明膜は、サイアロンの粒子の少なくとも一部表面にも同様に形成されることが好ましい。

本発明は、前記一般式が $(M1)_X (M2)_Y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ (但し、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$)であり、前記 α 型サイアロンの粉末を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であり、かつ前記一次粒子の80%(個数百分率)以上のものの直径が3~10 μ mである蛍光体を提供する。

- [0024] さらに、本発明は前記一般式が $(Ca, Eu)_{m/2} (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ であり、Eu含有量が0.1~0.35at%、格子定数aが0.780~0.790nm、格子定数cが0.560~0.580nmである蛍光体を提供する。

上記した各蛍光体において、M1が少なくともCaを含み、かつ、M2が少なくともEuを含むことが好ましく、より好ましくは前記M1がCaであり、かつ、M2がEuである。

- [0025] 上記蛍光体は、M1が少なくともCaを含み、M2が少なくともEuを含み、かつ、 $0.01 < Y/(X+Y) < 0.3$ であり、発光波長の最大強度が100~500nmにある紫外線又は可視光を照射することにより、550~600nmの範囲の波長域にピークがある発光特性を有することが好ましい。

- [0026] さらに、前記 α 型サイアロンの粉末からなる蛍光体は、好ましくは、 α 型サイアロンを構成する粒子の平均粒径が1~20 μ mであり、更に好ましくは、 α 型サイアロンを構成する元素以外の不純物が1質量%以下であることを特徴とする。

- [0027] さらに、本発明は、前記蛍光体と、発光波長の最大強度が240~480nmにあるLEDと、を構成要素として含んでいることを特徴とする発光素子を提供する。この発光素子は、好ましくは、LEDと、窒化物又は酸窒化物蛍光体と、を屈折率1.58~1.85の同じ樹脂層に埋め込み、該樹脂層表面を屈折率1.3~1.58の樹脂で覆うことが

好ましい。

[0028] 本発明は、発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、少なくとも前記蛍光体を用いることを特徴とする照明器具を提供する。前記蛍光体としては、M1が少なくともCaを含み、M2が少なくともEuを含み、かつ $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ であり、100～500nmの波長を持つ紫外線又は可視光を励起源として照射することにより550～600nmの範囲の波長にピークを持つ発光特性を有する蛍光体と、100～500nmの波長を持つ紫外線又は可視光を励起源として照射することにより500～550nmの範囲の波長にピークを持つ発光特性を有する蛍光体とを用いることが好ましい。

[0029] また、本発明は、発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、前記蛍光体として、一般式： $(\text{Ca}, \text{Eu})_{m/2} (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ で示される α 型サイアロンであって、Eu含有量が0.1～0.35at%であり、格子定数aが0.780～0.790nm、格子定数cが0.560～0.580nmの範囲にある α 型サイアロンからなる蛍光体を用いる照明器具を提供するものであり、この照明器具において好ましくは紫外線又は可視光を励起源として照射する。

[0030] また、本発明は、一般式： $(\text{M1})_X (\text{M2})_Y (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$) で示される α 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法であって、Caの原料として、酸素を含まないカルシウム化合物を用いることを特徴とする蛍光体の製造方法を提供する。

[0031] また、本発明は、一般式： $(\text{M1})_X (\text{M2})_Y (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$) で示される α 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法であって、Caの原料として、酸素を含まないカルシウム化合物と酸素を含むカルシウム化合物とを併用す

ることを特徴とする蛍光体の製造方法であり、好ましくは、酸素を含まないカルシウム化合物を、酸素を含むカルシウム化合物に対して、モル比で0.5倍以上を使用することを特徴とする蛍光体の製造方法であり、更に好ましくは、全原料中の酸素量を4質量%以下にすることを特徴とする蛍光体の製造方法である。

- [0032] さらに、本発明は、前記の蛍光体の製造方法において、蛍光体を製造した後、更に、前記蛍光体を酸処理することを特徴とする蛍光体の製造方法であり、好ましくは、一般式： $\text{Ca}_X \text{M2}_Y (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ （但し、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれた1種以上の元素で、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$ ）で示される α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体を、有機溶媒に懸濁させ、該懸濁液に有機金属錯体又は金属アルコキシドを滴下して、蛍光体を構成する α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位：ナノメートル)の透明膜を形成する製造方法、又は、前記蛍光体を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下して、蛍光体を構成する α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位：ナノメートル)の透明膜を形成する製造方法である。ここで、nは透明膜の屈折率で1.2~2.5である。

発明の効果

- [0033] 本発明の好ましい蛍光体は、窒化物もしくは酸窒化物、又は特定組成の α 型サイアロンであってしかも酸素含有量が特定されていることから、或いは、当該蛍光体を構成する粒子の少なくとも一部表面に所定の屈折率の透明材料が所定厚さ設けられた構造を有していることにより、従来品よりも蛍光特性、特に400~700nm領域の発光特性に優れる効果が得られる。これにより、いろいろなLEDに好ましく適用でき、特に、発光波長が240~480nmに最大強度を有するLEDと組み合わせることにより優れた白色LEDを得ることができる。
- [0034] 本発明の特定な構造を有している α 型サイアロンは、100~500nmの波長を持つ紫外線又は可視光、特に440~480nmの可視光で効率よく励起されて、550~600nmの領域にピークを有する発光を生じるので、いろいろな照明器具、特に青色LEDや紫外LEDを光源とする白色LEDに好適し、優れた発光特性により高いエネルギー

一効率が得られる。

[0035] 本発明の照明器具は、前記 α 型サイアロンからなる蛍光体を用いているので、高温で用いても輝度変化が少なく、また長寿命化を図ることができ、特に440～480nmの可視光を発することのできる青色LEDを発光光源に用いるときには、該発光光源の光と α 型サイアロンからの発光との組み合わせにより白色光を容易に得ることができ、いろいろな用途に適用可能である。

[0036] 本発明の蛍光体の製造方法によれば、前記特徴を有する蛍光体を安定して多量に製造できる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の蛍光体の一例を示す断面模式図。

[図2]本発明の発光素子の一例である砲弾型LEDの断面模式図。

[図3]本発明の発光素子の他の一例である断面模式図。

[図4]本発明の実施例4に係る照明器具(表面実装LED)の概略説明図。

符号の説明

- [0038] 1: 蛍光体入り封止材
2: 半導体素子部
3: リードフレーム
4: ワイヤ
5: 砲弾型透明樹脂
6: 蛍光体
7: 樹脂層
8: 封止樹脂
9: 窒化物又は酸窒化物蛍光体
10: 透明膜
11: 青色LEDチップ
12: α 型サイアロン蛍光体
13: リードフレーム
14: 封止樹脂

15:容器

16、17:導電性端子

発明を実施するための最良の形態

[0039] 本発明は、窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体について各種の実験的検討を行った結果、(1)特定組成の α サイアロンであってしかも酸素含有量を特定の値に制限する、(2)窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体の少なくとも一部表面に所定の屈折率の透明材料が所定の厚さに設けられた構造とする、(3) α 型サイアロンの組成とその一次粒子のサイズと形状を特定のものとする、或いは(4) α 型サイアロンの組成と結晶構造を特定する、ことによって優れた蛍光特性が確保できるようにしたものである。

[0040] まず、上記(1)について詳説する。なお、以後断りの無い限り、百分率は質量%を示す。

[0041] 本発明の好ましい蛍光体は、特定組成の α 型サイアロンからなっている。即ち、 α 型サイアロンについて、一般式： $(M1)_X (M2)_Y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素)で示されることは公知であるが、本発明においては、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$ の関係を有する α 型サイアロンが選択される。このような組成の α 型サイアロンは、蛍光特性の優れた蛍光体を得るうえで重要である。

[0042] 前記組成においてM1としては、安価で、安定した蛍光特性の蛍光特性が得られることからCaが好ましく選択される。さらに、この場合において、蛍光特性に優れることからM2としてはEuが選択される。さらにYはX+Yに対して、下限が好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上であり、上限が好ましくは0.5以下、より好ましくは0.3以下である。YがX+Yに対して上限(0.5)を超えると、いわゆる濃度消光を起こして蛍光体の発光強度が低下し、またEuは高価なのでコストアップにつながる。また、YがX+Yに対して0.01未満であると、発光中心が少なくなり輝度が低下する。

[0043] また、本発明においては、前記特定組成の α 型サイアロン粉末に含まれる酸素量が、前記一般式に基づいて計算される値より0.4質量%、好ましくは0.25質量%、

より好ましくは0.15質量%を上回らない範囲で多くなっている構成を有しており、この構成により従来のものに比べて蛍光特性が優れる効果が得られる。この結果、前記 α 型サイアロン粉末に含まれる酸素量は、下限については0.8質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、上限については2.5質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましい。

[0044] なお、前記構成を採用するとき、理由は不明であるが、粒子間の焼結を極力抑えた窒化物又は酸窒化物蛍光体を得ることができ、解砕程度の粉砕により容易に微粒子化できる効果をも得ることができる。そしてこの効果により、蛍光体として好適な粒度とすることができる特徴が得られる。さらに、この蛍光体は、前記特徴により粉砕処理によって生じる表面欠陥が少なくなり、前記発光特性が優れるという特徴を助長していると推定される。

[0045] 次に、(2)について詳述する。

本発明は、窒化物又は酸窒化物粉末状蛍光体を構成する粒子の少なくとも一部表面に、所定厚さの特定の透明膜を配置した構造をもたせることで、当該蛍光体の蛍光特性が向上するという知見、つまり、粒子表面に所定材質の透明膜を所定厚み設けるときに、蛍光体の蛍光特性を高めることができるという知見に基づいている。

[0046] 粒子表面に設ける透明膜について検討したところ、透明膜は適当な厚み範囲が存在し、所定の厚さより薄くなると、均一性の高い透明膜を設けることが難しくなり、また、蛍光体粒子表面の欠陥を低減させたり、粒子表面での蛍光体を励起する光(単に励起光という)の反射を防止する等の効果が小さくなり、また厚すぎれば膜自身による光の吸収が起きるために蛍光体の発光効率低下する傾向がある。加えて、優れた蛍光特性を再現性高く得るためには単に厚みを定めるだけでは不十分であり、透明膜の屈折率をも考慮して定めることが好ましい。

[0047] つまり、本発明においては、蛍光体が金属の窒化物又は酸窒化物の粒子から構成される粉末状の蛍光体であり、その構成粒子の少なくとも一部表面に、屈折率 n (1.2~2.5)の透明膜を、厚さ $(10\sim180)/n$ (単位:ナノメートル、 n :透明膜の屈折率)で設けた構造を有することを特徴としている。この構成を採用することで、蛍光体の粒子表面の欠陥における光の反射や吸収を防止するとともに、励起光の蛍光体にお

ける吸収率が向上し、高効率な蛍光体が安定して提供される。前記数値範囲外では、透明膜の厚さが適当な厚さの範囲を必ずしも達成することができないので好ましくない。なお、本発明の透明膜を有する粒子は、理想的には粒子表面全体に設けられていることが望ましく、このような構造は走査型電子顕微鏡を用いると図1に例示されるように観察される。本例では窒化物又は酸窒化物蛍光体9の表面全体が透明膜10で覆われている。しかし、本発明においては、粒子表面の一部、概ね半分以上が覆われていれば、本発明の効果が達成される。

[0048] 前記透明膜を構成する材質は、前記屈折率 n が1.2～2.5を有する透明な（特に用途に応じて紫外線から青色領域、特に240～480nm領域において、透過係数が80%以上の透明性を有するものが望ましい）材質のものであればどのようなものでも用いることができる。このような物質として、シリカ、チタニア、アルミナ、マグネシア、フッ化マグネシウム等の無機物質、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルスチレン等の樹脂を例示することができる。このうち、蛍光体の表面欠陥の低減効果を持たせるためには、無機物質を選択することが好ましい。

[0049] また、蛍光体はLED等の用途に適用されるとき、蛍光体を樹脂に埋め込んで使用される例が多いが、この場合、前記樹脂と蛍光体表面との間に前記透明膜層が介在することになる。この場合には、透明膜の屈折率は、前記樹脂の屈折率と蛍光体構成粒子の屈折率との間の値であることが光学的に望まれる。例えば、窒化珪素の屈折率は2.0であり、LEDを構成する封止樹脂として広く使われているエポキシ樹脂や、紫外線LED用に検討されているシリコン樹脂の屈折率は、どちらも1.5付近である。窒化物又は酸窒化物蛍光体の屈折率について公表データがないが、実験的に比較的屈折率は大いことが確認された。蛍光体と封止樹脂との屈折率差が大いことと、封止樹脂を通過して蛍光体表面に達した励起光がその表面で反射される原因となる。そこで、蛍光体表面に適切な屈折率を持つ膜を形成することは反射率低減、つまり蛍光体の蛍光効率向上に役立つ。従って、透明膜の屈折率について、好ましい範囲は1.5～2.0であり、更に好ましくは、1.6～1.9である。このような物質としては、マグネシアやアルミナが例示される。

[0050] 透明膜の材質とその厚さについては、透明膜材料と用途に応じて適切に選択する

ことが望まれる。具体例を挙げれば以下の通りである。即ち、マグネシアは屈折率が1.75付近なので、その膜厚を5～100nm、蛍光体を紫外励起型白色LED用に使う場合には、透明膜の厚さを5～70nm、好ましくは10～60nmに、青色励起型白色LED用に使う場合には、透明膜の厚さを10～100nm、好ましくは15～80nmとするのがよい。

[0051] 青色または紫外発光素子は主成分が窒化ガリウムであり、その屈折率は2.4～2.5程度と非常に大きいことが知られている。この場合、発光素子から効率よく光を取り出すために、屈折率の高い樹脂で発光素子を覆うことが望まれる。しかも蛍光体の覆う樹脂(蛍光体が埋め込まれる樹脂)は、発光素子を覆う樹脂と同一のものをを用いることが多い。このような用途においては、ポリカーボネート樹脂、フルオレン系エポキシ樹脂、フルオレン系シリコン樹脂、フェニルシラン系シリコン樹脂、硫黄系エポキシ樹脂等の屈折率の高い樹脂の使用が好ましい。加えて、光を発光素子の外に取り出す効率を高めるためには、それらの樹脂の外側を低屈折率の樹脂で覆うことが好ましい。このような樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂、フッ素系エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0052] したがって、窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体を発光素子に用いる場合、発光素子の構造については、蛍光体(構成粒子)の表面にアルミナやマグネシア等の屈折率1.6～1.9の透明膜を設け、それを屈折率1.58～1.85の樹脂、例えばフルオレン系エポキシ樹脂等の比較的高屈折率の樹脂と混合し、その混合物で半導体素子(発光ダイオード)を封止し、封止材の外周を更に屈折率1.3～1.58の樹脂、例えばフッ素系エポキシ樹脂等の比較的低屈折率の樹脂で囲む構造とすると、発光効率の高い発光素子を構成することができる。

[0053] 本発明は、前記蛍光体と、発光波長の最大強度が240～480nmにあるLEDとを構成要素として含んでいるLEDである。当該LEDは、上記した通りに、蛍光体が優れた蛍光特性を有していることを反映して、優れた発光効率を示す。更に、前記蛍光体のうち蛍光体構成粒子の少なくとも一部表面に透明膜を設けたものでは、一層発光効率に優れる特徴を有するので好ましく、更に透明層の屈折率が1.6～1.9としたものでは、樹脂に当該蛍光体を埋め込んでLEDに用いられたときにも蛍光体本来

の優れた蛍光特性を反映できることから一層好ましい。

[0054] 次に、(1)の蛍光体について、M1がCaの場合を例に、その製造方法を以下詳説する。

[0055] α サイアロンは、(a)窒化珪素、(b)窒化アルミニウムと酸化アルミニウムのいずれか1種以上、(c)M1を含有する化合物、及び(d)M2を含有する化合物とを、これらを所望の組成となるように適宜配合した混合原料を用いて、これを加熱して合成される。本発明においては、上述した通りに、酸素含有量について $0 \leq n \leq 1.5$ であり、しかも一般式に基づいて計算される値より、0.4質量%を超えない範囲で多いという条件を達成するために、極力酸素量が少ない原料を用いることが特徴である。

[0056] 即ち、本発明の蛍光体の製造方法の一つは、(a)窒化珪素、(b)窒化アルミニウム、(c)Caを含有する化合物、(d)M2を含有する化合物を原料に用い、しかも前記(c)Caを含有する化合物について、酸素を含まないカルシウム化合物を用いることを特徴とする。この場合、前記酸素を含まないカルシウム化合物としては、例えば、塩化カルシウム、硫化カルシウム、カルシウムシアナミド、炭化カルシウムが例示される。この構成を採用することにより、被粉砕性に優れ、蛍光特性に優れる蛍光体を安定して提供することができる。

[0057] 本発明の蛍光体の製造方法の好ましい実施態様として、(c)Caを含有する化合物について、酸素を含まないカルシウム化合物と酸素を含むカルシウム化合物とを併用することができる。この場合において、酸素を含まないカルシウム化合物としては、前記した塩化カルシウム、硫化カルシウム、窒化カルシウム、カルシウムシアナミド、炭化カルシウムが例示され、酸素を含むカルシウム化合物としては、例えば酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウムが例示される。この構成を採用するとき、CaO等の微粉で反応性に富む原料や安価なカルシウム化合物を使用することができ、安価に蛍光体を提供できるので、産業上大いに効果が期待される。

[0058] また、酸素を含まないカルシウム化合物と酸素を含むカルシウム化合物とを併用する場合、その割合は前者が後者に対してCaのモル比が0.5倍以上であることが好ましい。これは、酸素が多い原料を使用することにより、得られた蛍光体の酸素量が増

して、蛍光特性が低下するのを防止するためである。

[0059] さらに、前記混合原料に関して、 α 型サイアロン的一般式で表した場合、酸素含有量について $0 \leq n \leq 1.5$ であり、しかも一般式に基づいて計算される値より0.4質量%を超えない範囲で多いという条件を達成するために、混合原料における酸素量が少ないことが望ましい。本発明者の検討によれば、混合原料中の酸素量を4質量%以下とすると、確実に、前記条件を満足する蛍光体を得られることから好ましい。

[0060] さらに、本発明において、蛍光体(α 型サイアロン)は更に酸処理することが好ましい。本発明者の検討に拠れば、蛍光体を酸処理することで、蛍光体の酸素含有量を低減でき、その結果として蛍光特性の向上が図れる。そして、この操作を加えることにより、より一層蛍光特性に優れる蛍光体が安定して得ることができる効果が達せられる。酸処理に用いる酸としては、通常の酸でよいが、シリコンの酸化物を除去できる、例えば、フッ酸、又はフッ酸－硝酸、フッ酸－塩酸等の混酸が好ましい。

[0061] しかし、本発明者は、蛍光体中の酸素量が、金属成分の分析値を一般式に当てはめて計算することにより求められる酸素量以下の場合があることを経験している。この場合には、優れた蛍光特性を得られない。即ち、一般式から求められる酸素量より、実際の酸素量が少ない場合は、たとえ、X線回折法によって α 型サイアロン以外の結晶相が確認できない場合であっても、 α 型サイアロンとは異なる相が存在し、それによって十分な蛍光特性が得られないと考えられる。

[0062] 次に、(2)の蛍光体について、その製造方法を以下詳説する。

蛍光体表面への透明膜の形成方法については、従来から知られている湿式法、CVD法、スパッタ法、真空蒸着法、噴霧熱分解法、等の各種方法を用いることができるが、この中で、装置が簡単でありコスト上有利な点から、湿式法と噴霧熱分解法が好ましい方法であり、以下に湿式法の例を記す。

[0063] 即ち、本発明の蛍光体の製造方法は、窒化物又は酸窒化物蛍光体、例えば前記の所望組成を有する α 型サイアロンからなる蛍光体を、アルコールなどを初めとする有機溶媒中に懸濁させ、該懸濁液に有機金属錯体又は金属アルコシドとアルカリ性の水溶液を滴下して、蛍光体粒子表面に金属酸化物もしくは水酸化物の皮膜を形成し、その後必要に応じて空气中または窒素ガス等の不活性ガス中で焼成すること

により、蛍光体を構成する α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に所定厚さの透明膜を形成する方法である。滴下条件を制御することにより粒子表面に設けられる透明膜の厚みが容易に制御できるので、安定して、再現性高く蛍光特性に優れる蛍光体を提供できる。

[0064] 湿式法の他の好ましい実施形態として、前記蛍光体構成粒子を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下して、蛍光体を構成する α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ $(10 \sim 180)/n$ (単位: ナノメートル) の透明膜を形成する方法である。 n は透明膜の屈折率で1.2～2.5である。この方法においては、pHを調整したアルカリ、酸もしくは緩衝液中に、蛍光体構成粒子を攪拌機や超音波分散器を使用して懸濁させ、金属塩水溶液を滴下し、蛍光体表面に該金属の酸化物もしくは水酸化物の皮膜を形成した後、ろ過、洗浄、乾燥し、必要に応じて空気中または窒素ガス等の不活性ガス中で加熱処理する方法である。

[0065] また、この実施の態様において、透明膜形成後に、シランカップリング剤、好ましくはエポキシ系シランカップリング剤で処理することにより、LED作製時に埋め込まれる樹脂と蛍光体との密着性が向上し、また蛍光体の前記樹脂への分散性が向上し、その結果としてLEDの特性が向上する。

[0066] 次に、(3)の蛍光体について詳述する。

本例の蛍光体は、前記一般式が $(M1)_X (M2)_Y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ (但し、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$)であり、前記 α 型サイアロンの粉末を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であり、かつ前記一次粒子の80% (個数百分率) 以上のものの直径が $3 \sim 10 \mu m$ であることを特徴とする。以下、この蛍光体について説明する。

[0067] α 型サイアロンは、 α 型窒化ケイ素におけるSi-N結合の一部がAl-N結合及びAl-O結合に置換し、電気的中性を保つために、特定の陽イオンが格子内に侵入した固溶体であり、一般式: $M_Z (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ で表される。ここで、Mは格子内への侵入可能な元素であり、具体的にはLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属 (LaとCeを除く) から選ばれる1種以上である。Mの固溶量Z値は、Si-N結合のAl-N結合及びAl-O結合の置換率により決まる数値である。

- [0068] 蛍光特性を発現させるためには、Mの一部を固溶可能で発光中心となる元素とする必要があり、可視光発光の蛍光体を得るためには、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素を使用することが好ましい。格子内に侵入固溶する元素の内、発光に寄与しない元素をM1、発光中心となる元素をM2とすると、一般式は $(M1)_X (M2)_Y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ となる。ここで、 α 型サイアロン単相を得ると共に蛍光特性を発現させるためには、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ の範囲にあることが好ましい。
- [0069] 一般的に α 型サイアロンは、前記したように窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び侵入固溶する元素の化合物からなる混合粉末を高温の窒素雰囲気中で加熱して反応させることにより得られる。昇温の過程で、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、これらの表面酸化物、更に固溶元素の化合物が形成する液相を介して、物質の移動が起こり、 α 型サイアロンが生成する。そのために、合成後の α 型サイアロンは、複数の一次粒子が焼結して二次粒子、更に塊状物を形成するので、それを粉砕等することにより、粉末状とする。
- [0070] 本例の蛍光体は、発光特性と粒子形態との関係を検討した結果、一次粒子のサイズと分布及び形状が発光特性と密接に結びついているという知見に基づいて得られたものである。即ち、本発明の蛍光体においては、前記組成に加えて、蛍光体の粉末を構成する一次粒子について、平均のアスペクト比が3以下であること、更に、個数百分率で80%以上のものの直径が $3 \sim 10 \mu m$ を有することが選択される。好ましくは、平均のアスペクト比が2.5以下であり、更に、個数百分率で85%以上のものの直径が $3 \sim 10 \mu m$ である。
- [0071] 一次粒子のアスペクト比については、例えばLED用封止樹脂への分散性やLEDとしての発光強度、更に色調のバラツキの観点から、異方性が小さい方が好ましいが、一次粒子の平均アスペクト比が3以下であれば実用上問題がなく使用できる。一次粒子の平均アスペクト比については、走査型電子顕微鏡(SEM)により、少なくとも500個以上の一次粒子についてアスペクト比(長軸径/短軸径)を測定し算術平均すればよい。
- [0072] 一次粒子の大きさについては、その分布がシャープであることが好ましい。一次粒

子のサイズ分布が幅広い場合、当該蛍光体を使用するときに、発光強度及び色調のバラツキを生じることがある。一方、一次粒子があまりに小さいと、散乱により光の吸収率が低下するとともに、粒子間の焼結が強固に進行するため粉末(二次粒子)として所定の粒度を得るためには過度な粉碎処理が必要となり、粒子表面の欠陥生成により発光特性が悪くなったり、ハンドリング性が悪くなる等の不具合が生じる。上記の理由から本発明においては、一次粒子の大きさについて、直径が3~10 μ mを有するものが個数百分率で80%以上であることが選択される。なお、個数百分率は、後述する通りに、走査型電子顕微鏡(SEM)により、少なくとも500個以上の一次粒子について円相当径を測定し、その百分率をもって定めればよい。

[0073] また、本発明において、 α 型サイアロン蛍光体の微量添加元素と発光特性の関係を調べたところ、フッ素を5~300ppm、好ましくは20~270ppm、或いはホウ素を10~3000ppm、好ましくは200~1000ppm含有する場合に、一層良好な発光特性が得られるので好ましい。この現象は、フッ素については5ppm以上で、ホウ素については10ppm以上で顕著となるが、前者では300ppm、後者では3000ppmを越えた場合には効果の向上がほとんど得られなくなる。もちろん、フッ素とホウ素とが含有されていてもよい。なお、ホウ素の測定はICP発光分析法により、フッ素の測定はイオンクロマトグラフ法により、行うことができる。

[0074] フッ素やホウ素の微量添加方法は特に限定されないが、フッ素については、原料の一部にフッ化物を使用し合成中に過剰のフッ素を揮発させる方法が好ましい。また、ホウ素については、合成の際に原料混合粉末を充填する坩堝に六方晶窒化ホウ素製のものを使用し、高温中に坩堝より微量生成するホウ素含有揮発物を利用する方法が、微量且つ均一に添加する手法として好ましい。

[0075] また、 α 型サイアロン中のフッ素含有量は、後述する加熱処理において、揮発性のフッ素含有物として原料中のフッ素化合物の一部を揮発せることにより制御できるし、或いは加熱処理後に、塩酸や硫酸などの酸により処理することで、残留フッ素化合物を除去することによっても制御できる。

[0076] α 型サイアロンの結晶格子内に固溶する元素として、M1にCa、M2にEuを選択する場合には、100~500nmの波長を持つ紫外線又は可視光を励起源として照射す

ることにより550～600nmの範囲の波長域にピークを持ち、黄～橙色の発光を示す蛍光体を得られる。この蛍光体は、例えば、励起源として青色LEDを使用すると蛍光体から発光する黄色光と励起光の混合により白色LEDが得られることから、白色LED等を初めとする白色光を放つ照明器具を提供できるので好ましい。

[0077] α 型サイアロンの結晶格子内に固溶する元素に関して、発光中心となるEuの原子量比としては、 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ の範囲にあることが好ましい。 $Y / (X + Y)$ が0.01超ならば発光中心が少ないために発光輝度が低下することもないし、0.3未満ならば固溶しているEuイオン間の干渉により濃度消光を起こすことによって発光輝度が低下することもない。

[0078] 以下、本例の蛍光体を得る方法として、CaとEuとが固溶した α 型サイアロンの合成方法について例示する。しかし、製造方法はこれに限定されない。

本例の蛍光体は、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、カルシウム含有化合物及び酸化ユーロピウムの粉末を原料として使用する。これらの原料の中でフッ素源としては、フッ化物の沸点が比較的高いことからフッ化カルシウムを使用することが好ましい。しかし、カルシウム源を全てフッ化カルシウムとした場合には α 型サイアロン単相が得難くなるので、炭酸カルシウム等の加熱後に酸化カルシウムとなる化合物と混合することが好ましい。

[0079] 前記した各原料を混合する方法については、乾式混合する方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性溶媒中で湿式混合した後に溶媒を除去する方法などを採用することができる。なお、混合装置としては、V型混合機、ロッキングミキサー、ボールミル、振動ミル等が好適に使用される。

[0080] 所望組成となるように混合して得た粉末(以下、単に原料粉末という)を、少なくとも当該原料粉末が接する面が窒化ホウ素からなる坩堝等の容器内に充填し、窒素雰囲気中で1600～1800℃の温度範囲で所定時間加熱することにより α 型サイアロンを得る。容器材質に窒化ホウ素を使用するのは、原料各成分との反応性が非常に低いだけでなく、容器から発生するホウ素含有微量揮発成分が α 型サイアロンの一次粒子の結晶成長を促進する効果があるためである。なお、原料混合粉末の容器内への充填は、加熱中に粒子間焼結を抑制する観点から、できるだけ嵩高くすることが好

ましい。具体的には、原料混合粉末の合成容器への充填率を40体積%以下とすることが好ましい。

[0081] 加熱処理の温度が1600℃以上の場合には未反応生成物が多く存在したり、一次粒子の成長が不十分であつたりすることがなく、また1800℃以下であれば粒子間の焼結が顕著となつたりすることがないので好ましい。

[0082] 加熱処理における加熱時間については、未反応物が多く存在したり、一次粒子が成長不足であつたり、或いは、粒子間の焼結が生じてしまつたりするなどの不都合が生じない時間範囲が選択される。この加熱時間としては、2～24時間程度が好ましい範囲である。

[0083] 上述した操作で得られる α 型サイアロンは塊状なので、これを解砕、粉碎、及び場合によっては分級処理と組み合わせて所定のサイズの粉末にし、いろいろな用途へ適用される粉末状蛍光体となる。

[0084] LED用蛍光体として好適に使用するためには、一次粒子が複数個焼結してできた二次粒子の平均粒径が3～20 μm にすることが好ましい。二次粒子の平均粒径が3 μm 以上であれば発光強度が低くなることもなく、また平均粒径が20 μm 以下であればLEDを封止する樹脂への均一分散が容易で、発光強度及び色調のバラツキを抑制でき、実用上使用可能である。

[0085] 上記した製法で得られた α 型サイアロンからなる塊状物は、比較的易粉碎性に優れ、乳鉢等で容易に所定粒度に粉碎できる特徴を示すが、粉碎手段としてボールミルや振動ミル、ジェットミル等の一般的な粉碎機を使用することも当然許容される。

[0086] 次に(4)について詳述する。

本例の α 型サイアロンは、一般式： $(\text{Ca}, \text{Eu})_{m/2} (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ で示されるが、 α 型サイアロン単相を得るとともに蛍光特性を発現させる為に、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ の範囲であることが好ましく、この範囲内にあれば後述する発光特性が確実に得られる。具体的には、本例の α 型サイアロンは、一般式： $(\text{Ca}, \text{Eu})_{m/2} (\text{Si})_{12-(m+n)} (\text{Al})_{m+n} (\text{O})_n (\text{N})_{16-n}$ であり、Eu含有量が0.1～0.35at%、格子定数aが0.780～0.790nm、格子定数cが0.560～0.580nmである蛍光体である。好ましくは、Eu含有量が0.1～0.25at%、格子定数aが0.780～0.789nm

m、格子定数cが0.563～0.577nmである。

[0087] 上記一般式の α 型サイアロンであっても十分な発光特性が得られないことがある。しかし、該 α 型サイアロンのEu含有量が0.1～0.35at%、格子定数aが0.780～0.790nm、格子定数cが0.560～0.580nmの範囲にあるときに、発光特性が特に優れると蛍光体を得ることができる。

[0088] 本例の、格子定数aが0.784～0.787nm、格子定数cが0.569～0.572nmの範囲にある α 型サイアロンは、後述する実施例に例示した通りに、その組成を厳密に特定することにより得ることができる。即ち、Eu含有量が0.1～0.35at%を満足するように原料を配合し、その後の原料を焼成する際の雰囲気制御しながら α 型サイアロンを合成することで得ることができる。更に、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ とするとき前記特定範囲の格子定数を有する α 型サイアロンをより容易に得ることができる。

[0089] 一般的に α 型サイアロンは、前記したように窒化珪素、窒化アルミニウム及び侵入固溶する元素の化合物からなる混合粉末を高温の窒素雰囲気中で加熱して反応させることにより得られる。昇温の過程で窒化珪素、窒化アルミニウム、これらの表面酸化物、更に固溶元素の化合物が形成する液相を介して、物質の移動が起こり、 α 型サイアロンが生成する。そのために、合成後の α 型サイアロンは、複数の一次粒子が焼結して二次粒子、更に塊状物を形成するので、それを粉砕する等により、蛍光体として好適な粉末状とする。

[0090] 本例の α 型サイアロンについても、合成後の α 型サイアロンは同様に複数の一次粒子が焼結して二次粒子、更に塊状物を形成するので、それを粉砕、解砕する等により α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体を得ることになる。

このように粉砕、解砕して得られた α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体は、 α 型サイアロンの粉末を構成する粒子の平均粒径が1～20 μ mの場合に一層高い発光特性が得られる。粒子の平均粒径が前記範囲にあれば、微粉過ぎて散乱により光の吸収率が低下したり、粗粉であることにより発光強度及び色調にバラツキが生じることが抑制できるからである。

[0091] また、合成又は粉砕された α 型サイアロン粉末は、その製造過程に於いて、様々な不純物が混入し易い。本発明者の検討の結果に基づけば、 α 型サイアロン粉末で

構成元素以外の不純物が1質量%以下である場合に、発光強度が低下することなく、実用的に使用できる。

[0092] なお、前記不純物量を抑えるための各原料の混合方法及び混合装置、原料粉末を高温の窒素雰囲気中で加熱して反応させる方法と条件、並びに合成後の粉砕方法等は、前記の(3)の蛍光体の製造方法と実質的に同一であるので説明は省略する。

[0093] 本発明の蛍光体(α 型サイアロン)は、紫外線から可視光の幅広い励起範囲を有し、可視光を発光することから、発光素子及び照明器具に好適である。特に、 α 型サイアロンの結晶格子内への侵入元素としてCaとEuとを選択して得られる蛍光体は、ピーク波長が550～600nmの黄～橙色光の高輝度発光特性を有している。

[0094] したがって、本発明の α 型サイアロンは、発光光源と蛍光体とを構成要素とする発光素子、或いは該発光素子を用いて構成される照明器具の蛍光体として使用され、特に440～480nmの波長を含有している可視光を励起源として照射することにより、550～600nmの範囲の波長にピークを持つ発光特性を有するので、青色LEDとの組み合わせにより、容易に白色光が得られるという特徴がある。また、該 α 型サイアロンは、高温にさらしても劣化しないことから、また、耐熱性に優れており酸化雰囲気及び水分環境下での長期間の安定性にも優れているので、これらを反映して当該照明器具は高輝度で長寿命である特徴を有する。

[0095] 本発明の照明器具は、少なくとも一つの発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。本発明の照明器具としては、LED、蛍光ランプなどが含まれ、例えば、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報、特許第2927279号公報などに記載されている公知の方法により、本発明の蛍光体を用いてLEDを製造することができる。なお、この場合において、発光光源は350～500nmの波長の光を発する紫外LED又は青色LED、特に好ましくは440～480nmの波長の光を発する青色LEDを用いることが好ましく、これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となりうる。

[0096] さらに、本発明の蛍光体は、このような照明器具において単独で使用方法以外

に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することもできる。特に青色LEDを励起源とした場合、本発明の蛍光体とピーク波長が500～550nmの緑～黄色光の発光を示す蛍光体との組み合わせるときに、幅広い色温度の白色発光が可能となる。この様な蛍光体としては、Euが固溶した β 型サイアロンが挙げられる。また、更に CaSiAlN_3 :Eu等の赤色蛍光体と組み合わせることにより、演色性の向上が達成される。

[0097] 図2は本発明の発光素子の一例である砲弾型LEDの断面模式図である。図2において、1は蛍光体入り樹脂材、2は半導体素子部、3はリードフレーム、4はワイヤ、5は砲弾型透明樹脂である。本発明の蛍光体は、蛍光体入り樹脂材1に混入された状態で、半導体素子部2と組み合わせることにより白色LEDを構成する。

図3は本発明の発光素子の他の一例である断面模式図である。この発光素子は、容器15の底部に設置された半導体素子部2を、本発明の蛍光体6が埋め込まれている樹脂層7で被覆し、この樹脂層7の上面が封止樹脂8で封止されている。

実施例

[0098] 次に、実施例、比較例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1)

(実施例1-1)

本実施例の α 型サイアロンは、原料粉末の配合組成として、窒化ケイ素粉末(電気化学工業製、9FWグレード)を83.0質量部と、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ製、Fグレード)を10.5質量部と、酸化ユーロピウム粉末(信越化学工業製、RUグレード)を1.5質量部と、硫化カルシウム粉末(和光純薬工業製)を5.5質量部とした。

[0099] 次に、上記原料粉末を、エタノール溶媒中において、窒化ケイ素質ポットとボールによる湿式ボールミル混合を3時間行い、ろ過し、乾燥して混合粉末を得た。混合粉末の酸素量をLECO社製酸素分析計で測定したところ、1.2質量%であった。混合粉末100gを内径100mm、高さ60mmの窒化ホウ素製坩堝に充填し、カーボンヒーターの電気炉で大気圧の窒素雰囲気中、1750℃で12時間の加熱処理を行った。得られた生成物を瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き45 μm の篩を通した。これらの操作により α 型サイアロンの蛍光体である合成粉末を得た。

[0100] 得られた粉末の金属成分分析値から計算して得た、 α 型サイアロン粉末の組成は、 $\text{Ca}_{0.48} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{10.4} \text{Al}_{1.6} \text{O}_{0.5} \text{N}_{15.5}$ であり、組成 $X+Y=0.53$ 、 $Y/(X+Y)=0.09$ であった。組成から計算される酸素量は、1.36質量%であった。得られた α 型サイアロン蛍光体の酸素量をLECO社製酸素分析計で測定したところ、1.40質量%であった。また、蛍光特性について日立製作所製蛍光分光光度計を用いて測定したところ、励起波長400nmで測定した発光スペクトルのピーク波長は580nmであった。

[0101] 他の実施例、比較例との発光特性の対比については、本実施例のピーク波長における発光強度を100とし、他の実施例、比較例における、励起波長400nmで測定した発光スペクトルのピーク波長における発光強度を相対的に比較することとした。

[0102] (実施例1-2)

実施例1-1の原料粉末中の硫化カルシウム(以下、単にCaSと記すことがある)粉末5.5質量部の代わりに、硫化カルシウム粉末を2.8質量部と、炭酸カルシウム(以下、単に CaCO_3 と記すことがある)粉末(関東化学製、特級試薬)を3.8質量部としたこと以外は実施例1-1と同様にして、 α 型サイアロン蛍光体を製造した。なお、この時のCaS/ CaCO_3 のモル比は1である。また、原料混合粉の酸素量は3.4質量%であった。

[0103] 得られた α 型サイアロンの組成は、 $\text{Ca}_{0.48} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{10.4} \text{Al}_{1.6} \text{O}_{0.5} \text{N}_{15.5}$ であり、組成 $X+Y=0.53$ 、 $Y/(X+Y)=0.09$ であった。組成式から計算される酸素量は、1.36質量%であった。得られた α 型サイアロン蛍光体の酸素量をLECO社製酸素分析計で測定したところ、1.71質量%であった。また、実施例1と同様に蛍光特性を測定したところ、実施例1を100とした時、発光強度の相対値は85であった。

[0104] (比較例1-1)

実施例1-1の原料粉末中の硫化カルシウム粉末5.5質量部の代わりに、炭酸カルシウム粉末(関東化学製、特級試薬)を7.6質量部とした以外は、実施例1-1と同様にして α 型サイアロンの蛍光体を製造した。原料混合粉の酸素量は5.6質量%であった。

[0105] 得られた α 型サイアロンの組成は、 $\text{Ca}_{0.48} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{10.4} \text{Al}_{1.6} \text{O}_{0.5} \text{N}_{15.5}$ であり、組成

$X+Y=0.53$, $Y/(X+Y)=0.09$ であった。組成から計算される酸素量は、1.36質量%であった。得られたサイアロン蛍光体の酸素量をLECO社製酸素分析計で測定したところ、1.80質量%であった。また、発光強度の相対値は65であった。

[0106] (実施例1-3)

実施例1-2で得られた α サイアロン蛍光体を、48%フッ酸:60%硝酸:蒸留水=40:10:50(容積%)の混合溶液中に分散して50℃2時間保持し、蒸留水で洗浄ろ過し、更に濃硫酸:蒸留水=50:50(容積%)の混合溶液中に分散し、90℃で2時間保持し、蒸留水で洗浄ろ過し、乾燥した。得られた粉体の酸素量は、1.55質量%であった。また、発光強度の相対値は90であった。

[0107] (比較例1-2、実施例1-4)

原料粉末の配合組成として、窒化ケイ素粉(電気化学工業製、9FWグレード)を33.5質量部と、窒化アルミニウム粉(トクヤマ製、Fグレード)を29.5質量部と、酸化ユーロピウム粉(信越化学工業製、RUグレード)を2.5質量部と、窒化カルシウム(和光純薬工業製)を35.0質量部とした。

[0108] 次に、上記原料粉末を、キシレン溶媒中において、窒化ケイ素質ポットとボールによる湿式ボールミル混合を3時間行い、ろ過し、乾燥して混合粉末を得た。混合粉末100gを内径100mm、高さ60mmの窒化ホウ素製坩堝に充填し、カーボンヒーターの電気炉で圧力0.9MPaの窒素雰囲気中、1800℃12時間の加熱処理を行った。得られた生成物を瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き45 μ mの篩を通し、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 蛍光体粉末を得た。

[0109] 励起波長400nmで測定した発光スペクトルのピーク波長は650nmであった。以下の実施例、比較例においては、励起波長400nmで測定した発光スペクトルのピーク波長における発光強度を、本実施例のピーク波長における発光強度を100(比較例1-2)として、相対的に比較する。

[0110] 得られた $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 蛍光体粉末5.0gを、マグネシウムエトキシド(化学式: $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)0.5gを溶解したイソプロパノール50mlに良く分散させた。分散液を良く攪拌しながら、15%アンモニア水溶液50mlを滴下した。得られたスラリーをろ過洗浄乾燥し、1100℃にて窒素雰囲気中で1時間焼成してマグネシア被膜付き蛍光体を

得た。

[0111] 得られた蛍光体を透過型電子顕微鏡で観察した結果、マグネシア膜の厚さはおよそ60nmであった。蛍光スペクトルを測定した結果、発光スペクトル強度は115であった(実施例1-4)。

[0112] また、上記と同様の操作をして得たマグネシア膜について、屈折率を大塚電子社製反射分光膜厚計にて測定したところ、1.73であった。

[0113] (比較例1-3)

マグネシウムエトキシドの量を1.0gとしたこと以外は、実施例1-6と同様にしてマグネシア被膜付き蛍光体を得た。得られた蛍光体を透過型電子顕微鏡で観察した結果、マグネシア膜の厚さはおよそ110nmであった。蛍光スペクトルを測定した結果、発光スペクトル強度は、比較例1-2を100とした時、96であった。

[0114] (実施例1-5)

本実施例は、 α サイアロン蛍光体表面に透明膜としてアルミナ膜を製膜する例である。0.1M硼酸0.1M塩化カリウム水溶液50mlに、0.1M水酸化ナトリウム水溶液32mlを加え、蒸留水で100mlに希釈した。この水溶液中に、実施例1-1と同様にして得られた α サイアロン蛍光体粉末5.0gを投入し、よく分散させた。

[0115] 前記スラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液を用いて9.0~10.5の範囲に維持しながら、0.1M硫酸アルミニウム水溶液10mlを滴下して、スラリーの粒子表面にアルミニウム水酸化物微粒子が付着した蛍光体粒子を得た。この蛍光体粒子を洗浄・乾燥した後、空气中、600℃で2時間仮焼することにより、表面にアルミナ層が形成された蛍光体粉末を得た。蛍光体粒子を透過型電子顕微鏡で観察した結果、アルミナ層の厚さはおよそ50nmであった。蛍光分光光度計を用いて蛍光スペクトルを測定した結果、実施例1-1を100とした時、発光強度の相対値は108であった。

[0116] また、上記と同様の操作をして得たアルミナ層について、屈折率を実施例1-4と同様にして測定したところ、1.70であった。

[0117] (実施例1-6)

本実施例は α サイアロン蛍光体の表面にシリカ膜を形成した例である。実施例1-1と同様にして得た酸窒化物蛍光体粉末5.0gを、テトラエトキシシラン1.0gを溶解

したイソプロパノール50mlと蒸留水20mlの混合液に良く分散させた。分散液を良く攪拌しながら、15%アンモニア水溶液50mlを滴下し、その後、攪拌しながら加熱還流を2時間行った。得られたスラリーをろ過洗浄乾燥し、600℃にて窒素雰囲気下で1時間焼成してアモルファスシリカ被膜付き蛍光体を得た。

[0118] 得られた蛍光体を透過型電子顕微鏡で観察した結果、シリカ膜の厚さはおよそ70 nmであった。蛍光スペクトルを測定した結果、発光スペクトル強度は、実施例1-1を100とした時、113であった。

[0119] また、上記と同様の操作をして得たシリカ膜について、屈折率を実施例1-4と同様にして測定したところ1.48であった。

[0120] (実施例1-7)

実施例1-5と同様にして得たアルミナ被膜付き酸窒化物蛍光体10gを、水100gにエポキシ系シランカップリング剤(信越シリコーン製、KBE402)1.0gと共に加え、攪拌しながら一晩放置する。その後、ろ過乾燥したシランカップリング剤で処理された酸窒化物蛍光体0.5gを、エポキシ樹脂(サンユレック製NLD-SL-2101)5.0gに混練し、発光波長470nmの青色LEDの上にポッティングし、真空脱気し、110℃で加熱硬化を行い、表面実装LEDを作製した。この表面実装LEDに10mAの電流を流して発生する光の発光スペクトルを測定し、580nmにおける強度を100とした。

[0121] (実施例1-8)

実施例1-6と同様にして得たシリカ被膜付き酸窒化物蛍光体を用いて、実施例1-7と同様に表面実装LEDを作製し、発光スペクトルを測定した。

580nmにおける強度は、実施例1-7を100としたとき、95であった。

[0122] (実施例1-9)

実施例1-7に記載のエポキシ樹脂に代えて、フルオレン系エポキシ化合物を用いたエポキシ樹脂(屈折率1.6)をポッティングし、エポキシ樹脂の硬化後、表面にフッ素系コーティング剤(東京産業洋紙製、INT350、屈折率1.36)を塗布し、約1 μ mのフッ素樹脂層を設けた。この発光素子の発光スペクトルの580nmにおける強度は、実施例1-7を100としたとき、108であった。

[0123] (実施例1-10)

実施例1-4と同様にして得た窒化物蛍光体10gを、100mlの蒸留水にエポキシ系シランカップリング剤1.0gと共に添加し、攪拌しながら一晩放置した。その後、ろ過乾燥して発光スペクトルを測定したところ、650nmでの発光強度は、実施例1-4を100としたとき、104であった。

[0124] (比較例1-4)

実施例1-1と同様にして得たアルミナ皮膜の付いていない酸窒化物蛍光体を用いて、実施例1-7と同様にして、表面実装LEDを作製した。このLEDの発光スペクトルの580nmにおける強度は、実施例1-7を100としたとき、75であった。

[0125] (比較例1-5)

原料粉末として、窒化ケイ素粉末を51.0質量部と、窒化アルミニウム粉末を30.0質量部と、酸化ユーロピウム粉末(信越化学工業製、RUグレード)を3.1質量部と、硫化カルシウム粉末を17.0質量部と、の配合組成とした以外は、実施例1-1と同様にして、酸窒化物蛍光体を製造した。得られた粉末をX線回折装置で分析したところ、 α 型サイアロンに帰属できない多くのピークが検出された。金属成分の分析値から α 型サイアロンとして計算すると、 $\text{Ca}_{1.54} \text{Eu}_{0.10} \text{Si}_{7.2} \text{Al}_{4.8} \text{O}_{1.5} \text{N}_{14.5}$ であり、組成 $X + Y = 1.64$ であった。580nmにおける発光強度の相対値は、実施例1-1を100としたとき、50であった。

[0126] (実施例1-11)

窒化ケイ素粉末(電気化学工業製、9FWグレード)90.1質量部、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ製、Fグレード)9.0質量部、酸化ユーロピウム粉末(信越化学工業製、RUグレード)0.9質量部を、エタノール溶媒中、窒化珪素製ポットとボールを用いて2時間混合し、ろ過、乾燥して混合粉末を得た。混合粉末100gを内径100mm、高さ60mmの窒化ホウ素製坩堝に充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.9MPaの窒素雰囲気中、1900℃で12時間の加熱処理を行い、得られた生成物を瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き45 μm の篩を通した。これらの操作により β 型サイアロンの蛍光体である合成粉末を得た。蛍光特性について日立製作所製蛍光分光光度計を用いて測定したところ、励起波長400nmで測定した発光スペクトルのピーク波長は540nmであった。

[0127] この粉体を、実施例1－5と同様に処理して、表面に酸化アルミニウムの被膜を付け、蛍光特性を測定した。被膜を付けない β サイアロン蛍光体粉体の540nmにおける発光強度を100とした時、被膜を付けた蛍光体粉体は、110であった。

[0128] (実施例2)

(実施例2－1)

原料粉末として、電気化学工業(株)社製 α 型窒化ケイ素粉末(NP200グレード)、トクヤマ(株)社製窒化アルミニウム粉末(Fグレード)、関東化学(株)社製炭酸カルシウム粉末(特級試薬)、和光純薬(株)社製フッ化カルシウム粉末(特級試薬)、信越化学工業(株)社製酸化ユーロピウム粉末(RUグレード)を用いて、合成後に α 型サイアロン単相となる様に、表1に示す配合とした。

[0129] [表1]

表1

	混合組成(質量%)						合成条件	
	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	CaF ₂	Eu ₂ O ₃	B ₂ O ₃	温度(°C)	保持時間(hr)
実施例2-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	—	1700	16
実施例2-2	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07	—	1700	6
実施例2-3	81.35	10.19	3.52	2.75	2.19	—	1700	16
比較例2-1	80.98	10.14	7.43	—	1.45	—	1700	16
比較例2-2	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	1.00	1700	16
比較例2-3	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	—	1550	16

[0130] 配合した原料用粉末を、イソプロピルアルコールを溶媒として、プラスチック製ポットと窒化ケイ素質ボールを用いて、湿式ボールミル混合を行い、ロータリーエバポレータによる溶媒除去を行い、混合粉末を得た。

[0131] 前記混合粉末約50gを内径80mm、高さ50mmの十分に緻密な窒化ホウ素質る

つぼ(電気化学工業(株)社製、N-1グレード)にかさ密度がおおよそ $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ となる様に充填した。このるつぼに同材質の蓋をし、カーボンヒーターの電気炉内において、窒素大気圧雰囲気中で加熱処理を行った。加熱時の最高温度及び保持時間を表1に示す。得られた試料は、目開き $75\mu\text{m}$ の篩を通過するまで、瑪瑙乳鉢を用いて解砕した。

[0132] 上記操作で得られた粉末に対して、X線回折(XRD)法による結晶相の同定及びリートベルト解析による結晶相の定量評価、並びにレーザー回折散乱法による二次粒子の粒度分布測定を行った。また、走査型電子顕微鏡(SEM)により、粉末の観察を行い、得られた観察像から一次粒子の円相当径及びアスペクト比(長軸径/短軸径)を測定し、円相当径の分布($3\sim 10\mu\text{m}$ の円相当径の一次粒子個数が全一次粒子個数に占める割合)及び平均アスペクト比を算出した。なお、評価は少なくとも500個以上の一次粒子に対して行った。

[0133] また、分光蛍光光度計を用いて、青色光励起(波長 460nm)における蛍光スペクトルを測定し、スペクトルのピーク強度とピーク波長を求めた。なお、ピーク強度は測定装置や条件によって変化するため、単位は任意単位であり、同一条件で測定した実施例及び比較例での比較を行った。

[0134] 合成粉末中のホウ素量はICP発光分析法により測定し、フッ素量は次の方法により測定した。試料 0.5g を 1200°C の反応管内に導入し、 $95\sim 96^\circ\text{C}$ の水蒸気で加水分解し、発生ガスを $0.05\text{質量}\%\text{NaOH}$ 溶液 10ml に吸収したのち、イオンクロマトグラフ法により測定した。上記の評価結果を表2に示す。

[0135] [表2]

表2

	B 含有量 (ppm)	F 含有量 (ppm)	平均二次粒子 径 (μm)	一次粒子(SEM)		発光特性 (460nm 励起)	
				3~10 μm 粒子割合 (%)	平均アスペクト比	ピーク強度 (任意)	ピーク波長 (nm)
実施例2-1	590	40	10	92	1.5	685	587
実施例2-2	460	250	8.8	87	1.4	620	584
実施例2-3	620	30	12	90	1.5	590	589
比較例2-1	580	N.D.	14	40	1.3	360	590
比較例2-2	4520	35	11	90	1.5	480	588
比較例2-3	380	1200	7.5	20	1.1	430	582

[0136] XRD測定の結果、合成粉末は α 型サイアロン単相であり、平均粒径(二次粒子)は10 μm であった。SEM観察の結果、粒子形態はミクロンサイズの比較的等軸状の一次粒子が複数個焼結していた。一次粒子のうち、円相当径が3~10 μm に含まれる

割合は92%であり、平均アスペクト比は1.5であった。ホウ素含有量は590ppmで、フッ素含有量は40ppmであった。波長460nmの青色光で励起するとピーク波長587nmの黄橙色発光を示した。

[0137] (実施例2-2、2-3)

実施例2-1と同様の手法、手順に基づいて、実施例2-2と2-3を行った。原料粉末配合組成及び合成条件を表1に、合成品の評価結果を表2に示す。

[0138] (比較例2-1～2-3)

実施例2-1と同様の手法、手順に基づいて、比較例2-1～2-3を行った。但し、比較例2-2では、実施例2-1の原料粉末以外に和光純薬(株)社製酸化ホウ素粉末を外割で1質量%添加した。

[0139] 比較例2-1では、合成粉末を構成する一次粒子のサイズはサブ μm ～数 μm と幅広く、円相当径で3～10 μm に含まれる一次粒子の割合は40%であった。発光スペクトルのピーク波長は590nmと実施例2-1に近いが、発光強度は約半分であった。比較例2-2では、ホウ素含有量が4520ppmであり、発光スペクトルのピーク波長は、588nmであるが、発光強度は実施例2-1の約70%であった。比較例2-3では、フッ素含有量が1200ppmであり、X線回折の結果、 α 型サイアロン以外に、未反応の窒化ケイ素、窒化アルミニウム並びにユーロピウムの酸フッ化物の存在が確認された。SEM観察の結果、一次粒子は少数のミクロンサイズの粒子と多数のサブミクロン粒子から構成されており、円相当径が3～10 μm に含まれる一次粒子の割合は20%と低い。発光強度は実施例2-1の約60%であった。

[0140] (実施例2-4)

実施例2-1で得られた α 型サイアロン蛍光体10gを水100gにエポキシシランカップリング剤(信越シリコーン(株)社製、KBE402)1.0gと共に加え、攪拌しながら一晩放置した。その後、ろ過乾燥したシランカップリング剤で処理された α 型サイアロン蛍光体の適量をエポキシ樹脂(サンキュレック(株)社製NLD-SL-2101)10gに混練し、発光波長460nmの青色LEDの上にポッティングし、真空脱気し、110℃で前記樹脂を加熱硬化し、表面実装LEDを作製した。

[0141] 図4に白色LED(前記表面実装LED)の概略構造図を示す。即ち、図4に示す如く

白色LEDは、青色LEDチップ11を導電性端子16に接続させて容器15の底部に設置し、青色LEDチップ11をワイヤー3で他の導電性端子17に接続した後、 α 型サイアロン蛍光体12と封止樹脂(エポキシ樹脂)14とを混練したものを青色LEDチップ11の上にポッティングし、封止樹脂14を加熱硬化して構成される。この表面実装LEDに10mAの電流を流して発生する光の発光スペクトルを測定した。発光特性及び平均演色評価数を表3に示す。高輝度で相関色温度の低い(電球色)照明器具が得られた。

[0142] (実施例2-5)

蛍光体として、実施例2-1のものと波長460nm励起でピーク波長が535nmの黄緑色発光を示すEuをドープした β 型サイアロンの二種類を適量混合し、実施例2-4と同様の手法により、表面実装LEDを作製した。発光特性及び平均演色評価数を表3に示す。昼光色で、実施例2-4よりも演色性の高い照明器具が得られた。

[0143] [表3]

表3

	ランプ効率 (lm/W)	色度座標 (CIE1931)		相関色温度 (K)	平均演色評価数 Ra
		色調 x	色調 y		
実施例2-4	40.0	0.454	0.408	2860	68.5
実施例2-5	28.5	0.313	0.322	6450	85.0

[0144] (実施例3)

(実施例3-1)

原料粉として、電気化学工業社製 α 型窒化珪素粉末(9FWグレード)、トクヤマ社製窒化アルミニウム粉末(Fグレード)、関東化学社製炭酸カルシウム粉末(特級試薬)、和光純薬社製フッ化カルシウム粉末(特級試薬)、信越化学工業社製酸化ユーロピウム粉末(RUグレード)を用いて、合成後に α 型サイアロン単相となる様に配合した(表4参照)。

[0145] [表4]

表 4

	混 合 組 成 (質 量 %)				
	Si_3N_4	AlN	CaCO_3	CaF_2	Eu_2O_3
実施例 3-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.46
実施例 3-2	77.61	12.60	4.74	3.70	1.35
実施例 3-3	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07
実施例 3-4	69.88	17.15	6.67	5.20	1.10
実施例 3-5	66.15	19.33	7.57	5.90	1.05
比較例 3-1	85.12	8.29	3.04	2.37	1.19
比較例 3-2	62.50	21.44	8.42	6.57	1.07
比較例 3-3	66.00	16.94	5.86	4.57	3.64

[0146] 上記原料粉末を、エタノール溶媒中において、窒化珪素質ポットとボールによる湿式ボールミル混合を3時間行い、ロータリーエバポレーター等を用いて濾過し、乾燥して混合粉末を得た。

[0147] 混合粉末100gを内径100mm、高さ85mmの窒化硼素製坩堝に充填し、カーボンヒーターの電気炉で大気圧の窒素雰囲気中、1700℃で12時間の加熱処理を行った。得られた生成物を瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き45 μm の篩いを通した。これらの操作により合成粉末を得た。

[0148] 得られた粉末のXRD測定(マックスサイエンス社製MXP3を測定器として用いた)の結果、合成粉末は α 型サイアロン単相であった。

[0149] また、日立ハイテクノロジーズ社製分光蛍光光度計(F4500)を用いて、青色光励起(波長460nm)における蛍光スペクトルを測定し、スペクトルのピーク強度とピーク波長を求めた。なお、ピーク強度は測定装置や条件によって変化するため、単位は任意であり、同一条件で測定した実施例及び比較例での比較を行った。上記評価結果を表5に示す。

[0150] [表5]

表 5

	Eu含有量 (at%)	発光特性 (460nm励起)		格子定数 (nm)		平均二次粒径 (μm)	不純物合計含有量 (Fe, Co, Ni) (ppm)
		ピーク強度 (任意)	ピーク波長	a	c		
実施例3-1	0.175	570	587	0.781	0.567	11.8	300
実施例3-2	0.164	595	590	0.782	0.568	12	350
実施例3-3	0.132	615	591	0.784	0.570	13	330
実施例3-4	0.135	625	590	0.786	0.571	16	300
実施例3-5	0.134	617	588	0.787	0.572	17	500
比較例3-1	0.141	390	581	0.780	0.566	10.5	350
比較例3-2	0.134	150	587	0.788	0.572	18	13000
比較例3-3	0.450	485	595	0.786	0.571	15	500

[0151] 理学電気工業製蛍光X線(ZSX100e)及びLECO社製O/N分析(TC-436)による組成分析を行い、Eu含有量を求めた。その結果、0.175at%の含有量であった。

[0152] レーザー回折散乱法による粒子の粒度分布測定を行った(コールター社製LS230を測定機として用いた)。平均粒径(二次粒子)は11.8 μm であった。

[0153] ICP発光分析法により、合成粉末の不純物分析を行ったところ、Fe、Co、Niの合計量が300ppmであった。

[0154] XRD回折による格子定数測定の測定方法は特に限定はない。例えば、サンプルを内部標準物質と共に混合粉砕し、X線回折装置を用いて測定する方法がある。内部標準物質としては酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、シリコン等が一般的であるが、サンプルのピークと重ならないものが好ましい。X線回折測定後、格子定数の解析ソフトを用いて格子定数の精密化を行う。解析ソフトとしては、リガク社製のJADE等が挙げられる。

[0155] XRD回折による格子定数測定の結果、格子定数aが0.781nm、格子定数cが0.567nmであった。なお、格子定数測定については、JIS K0131に準拠した。

[0156] (実施例3-2～3-5)

実施例3-1と同様の手法、手順に基づいて、得られる α 型サイアロンのm値が1.

25～2になる様に原料を配合した(表4参照)。この配合した原料を実施例3-1と同じく処理することで、いろいろな合成粉末を得た。

[0157] これらの合成粉末についての結果を表5に示した。発光特性については、実施例3-4を頂点にピーク強度が高かった。格子定数測定では、格子定数a、c共に数値が大きくなった。

[0158] (比較例3-1～3-3)

実施例3-1と同様の手法、手順に基づいて、比較例3-1、3-2ではm値をそれぞれ0.8と2.25に、比較例3-3ではm値を1.75に、Eu含有量が0.35at%以上になる様に原料を配合し、実施例3-1と同じく処理して、合成粉末を得た。

[0159] なお、比較例3-2で得られた合成粉末を鋼鉄製のポットを使った振動ミルで1分間粉砕後、瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き45 μ mの篩いを通した。

[0160] これらの合成粉末の評価したところ、m値0.8(比較例3-1)では実施例3-1のm値1.0よりも更に発光特性が低下すると共に、格子定数値も小さくなり、m値2.25(比較例3-2)では実施例3-5のm値2よりも発光特性は下がるが、格子定数値は最大となった。

[0161] また、比較例3-3では発光特性は低くなるが、格子定数値は実施例3-4と変わらなかった。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明の蛍光体は、紫外線から可視光の幅広い励起範囲を有し、可視光を発光することから、発光素子、特に白色LEDに好適し、発光波長の最大強度が100～500nm、好ましくは240～480nmにある紫外線または可視光の励起光源と組み合わせることにより、発光素子や照明器具の蛍光体として好適する。

なお、2005年2月28日に出願された日本特許出願2005-052270号、2005年4月15日に出願された日本特許出願2005-118271号、2005年5月19日に出願された日本特許出願2005-146917号、及び2005年10月19日に出願された日本特許出願2005-304268号、の各々の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 一般式: $(M1)_X (M2)_Y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ (但し、M1はLi、Mg、Ca、Y及びランタニド金属(LaとCeを除く)からなる群から選ばれる1種以上の元素であり、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$)で示される α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体。
- [2] 前記 α 型サイアロンの粉末中の酸素含有量が、前記一般式に基づいて計算される値より、該値の0.4質量%を超えない範囲で多くなっている請求項1に記載の蛍光体。
- [3] 一般式: $(M1)_X (M2)_Y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ (但し、 $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$)で示される α 型サイアロンであり、前記 α 型サイアロンの粉末を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であり、かつ前記一次粒子の80%(個数百分率)以上のものの直径が3~10 μ mである α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体。
- [4] 前記一般式が $(Ca, Eu)_{m/2} (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ であり、Eu含有量が0.1~0.35at%、格子定数aが0.780~0.790nm、格子定数cが0.560~0.580nmである請求項1又は3に記載の蛍光体。
- [5] 金属の窒化物または酸窒化物の粒子から構成される粉末状の蛍光体であって、前記金属の窒化物または酸窒化物の粒子の少なくとも一部表面に、厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル、n:透明膜の屈折率(1.2~2.5))の透明膜が形成されていることを特徴とする蛍光体。
- [6] サイアロンの粉末粒子の少なくとも一部表面に透明膜を有し、該透明膜の屈折率nが1.2~2.5であり、厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル、n:透明膜の屈折率(1.2~2.5))の透明膜が形成されている請求項1~5のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [7] M1が少なくともCaを含み、かつ、M2が少なくともEuを含む請求項1~4のいずれか1項または請求項6に記載の蛍光体。
- [8] M1がCaであり、かつM2がEuである請求項7に記載の蛍光体。
- [9] 前記透明膜の屈折率nが1.5~2.0である請求項5~8のいずれか1項に記載の

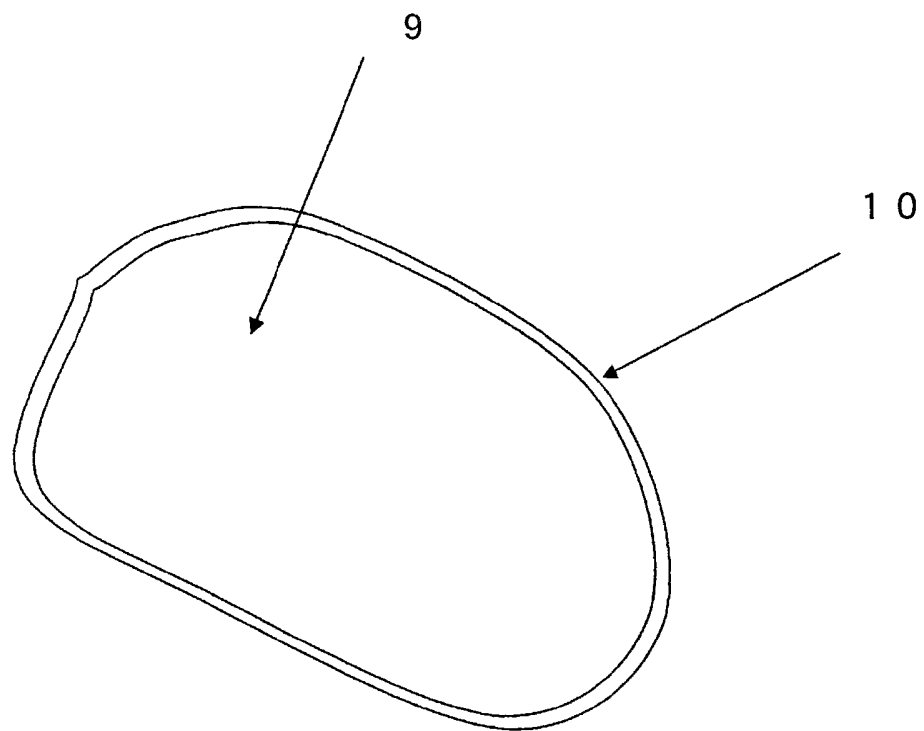
蛍光体。

- [10] フッ素を5～300ppm含有する請求項1～9のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [11] ホウ素を10～3000ppm含有する請求項1～10のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [12] M1が少なくともCaを含み、M2が少なくともEuを含み、かつ、 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ であり、発光波長の最大強度が100～500nmにある紫外線または可視光を照射することにより550～600nmの範囲の波長域にピークがある発光特性を有する請求項1～4及び請求項6～11のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [13] 前記 α 型サイアロンの粉末粒子の平均粒径が1～20 μ mである請求項1～4及び請求項6～11のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [14] 前記 α 型サイアロンを構成する元素以外の不純物が1質量%以下である請求項1～4及び請求項6～12のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [15] 一般式： $\text{Ca}_X(\text{M2})_Y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ （但し、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$ ）で示される α 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法であって、Caの原料として、酸素を含まないカルシウム化合物を用いることを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [16] Caの原料として、酸素を含まないカルシウム化合物と酸素を含むカルシウム化合物とを併用する請求項15に記載の蛍光体の製造方法。
- [17] 酸素を含まないカルシウム化合物を、酸素を含むカルシウム化合物に対して、モル比で0.5倍以上使用する請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [18] 全原料中の酸素含有量を4質量%以下とする請求項15～17のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。
- [19] 請求項15乃至18のいずれか1項に記載の方法において、蛍光体を製造した後、更に、前記蛍光体を酸処理する蛍光体の製造方法。
- [20] 一般式： $\text{Ca}_X(\text{M2})_Y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ （但し、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$ ）で示される α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体を有機溶媒に懸濁させ、該懸濁液に有機金属錯体または金属ア

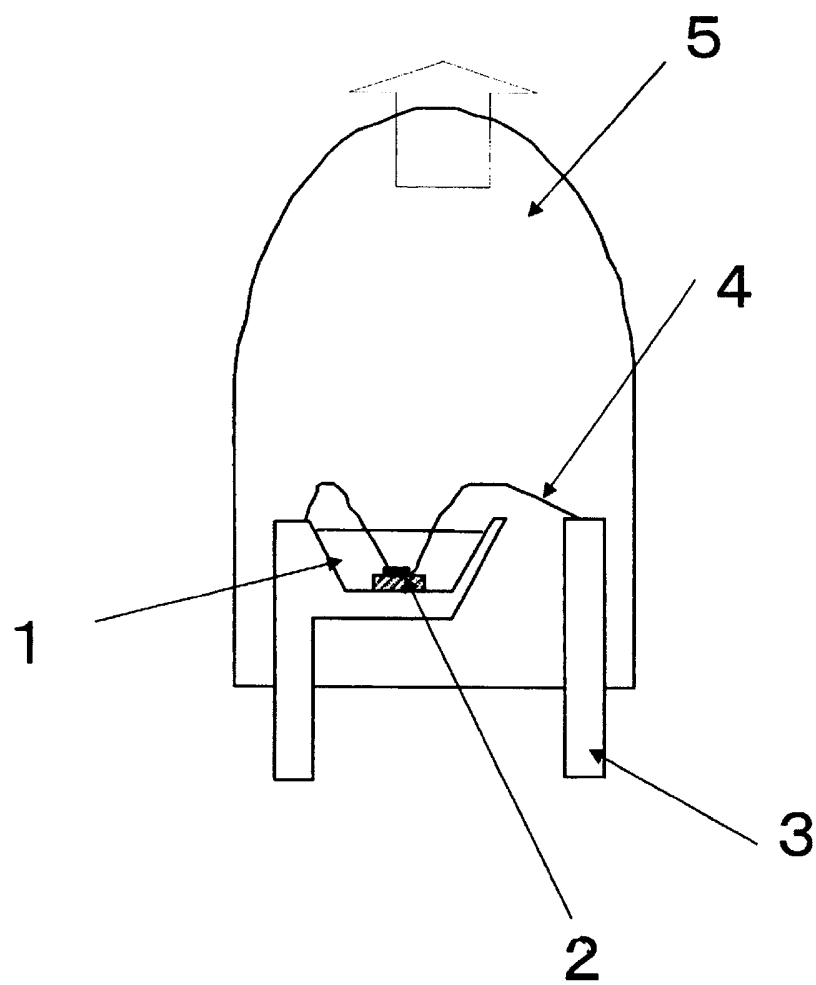
ルコキシンドを滴下して蛍光体を構成する α 型サイアロンの粒子の少なくとも一部表面に、厚さ $(10\sim 180)/n$ (単位:ナノメートル、 n :透明膜の屈折率 $(1.2\sim 2.5)$)の透明膜を形成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

- [21] 一般式: $\text{Ca}_X(\text{M2})_Y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ (但し、M2はCe、Pr、Eu、Tb、Yb及びErから選ばれる1種以上の元素であり、 $0.3\leq X+Y\leq 1.5$ 、 $0<Y\leq 0.7$ 、 $0.6\leq m\leq 3.0$ 、 $0\leq n\leq 1.5$ 、 $X+Y=m/2$)で示される α 型サイアロンからなる粉末状の蛍光体を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下して、蛍光体を構成する α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に、厚さ $(10\sim 180)/n$ (単位:ナノメートル、 n :透明膜の屈折率 $(1.2\sim 2.5)$)の透明膜を形成することを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [22] 発光光源と蛍光体とを構成要素として含んでいる発光素子において、前記蛍光体が少なくとも請求項1～14のいずれか1項に記載の蛍光体であることを特徴とする発光素子。
- [23] 前記発光光源が発光波長の最大強度が240～480nmにあるLEDである請求項22に記載の発光素子。
- [24] LEDと、請求項1～14のいずれか1項に記載の蛍光体とを、屈折率1.58～1.85の樹脂層に埋め込み、該樹脂層表面を屈折率1.3～1.58の樹脂で覆う請求項23に記載の発光素子。
- [25] 請求項22～24のいずれか1項に記載の発光素子を用いた照明器具。
- [26] 100～500nmの波長を持つ紫外線又は可視光を励起源として照射することにより500～550nmの範囲の波長にピークを持つ発光特性を有する蛍光体が用いられている請求項25に記載の照明器具。

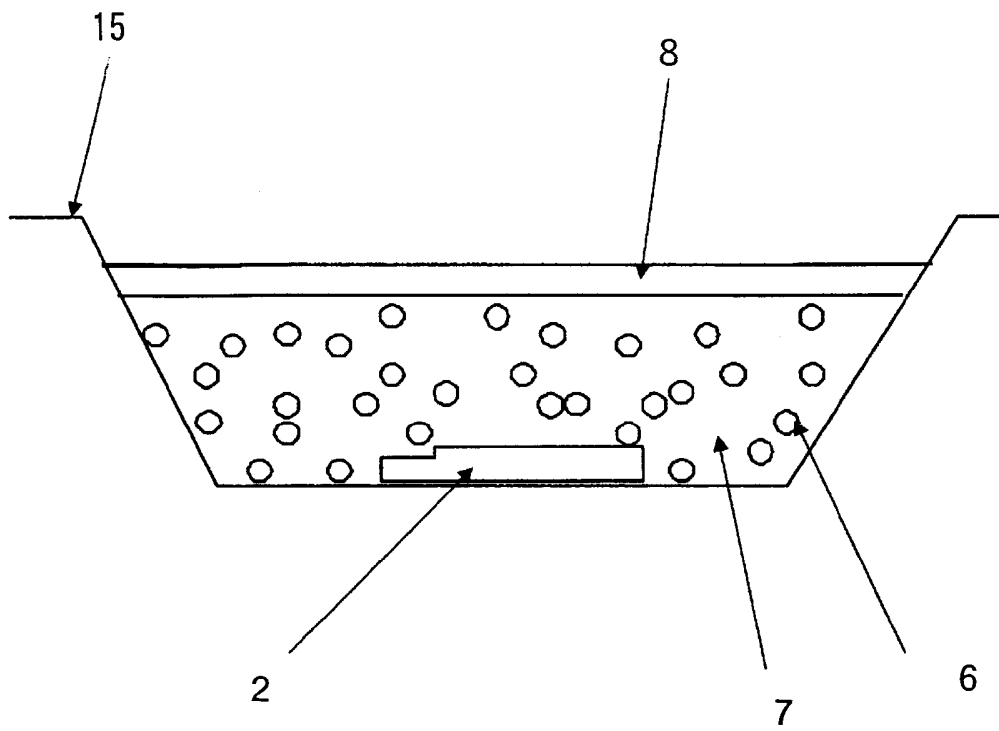
[図1]



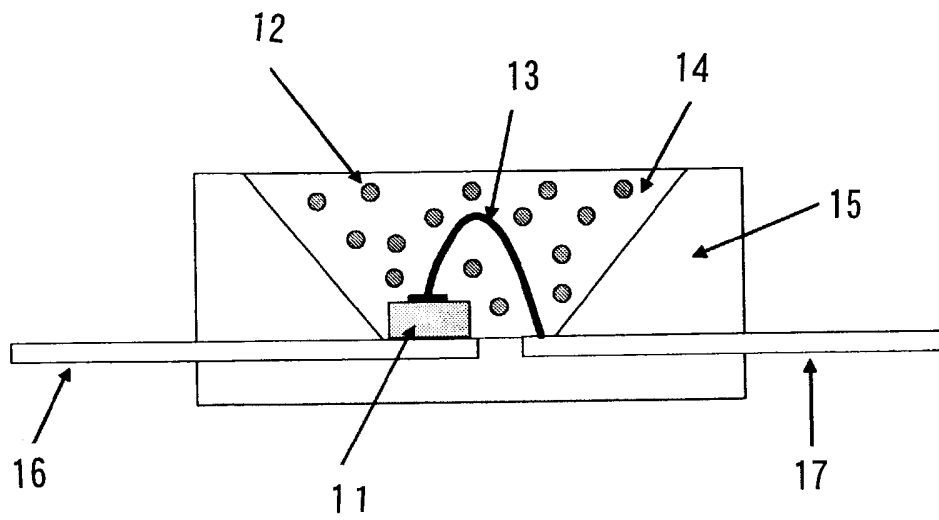
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01), F21V9/08 (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) C09K11/08, C09K11/64, F21V9/08, H01L33/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 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.
X	JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.),	1, 4, 7, 8, 12,
Y	25 April, 2003 (25.04.03),	22, 23, 25, 26
A	Full text	2, 6, 9, 11, 13,
	& EP 1278250 A2 & US 2003/30368 A1	14, 24
	& US 6657379 B2	10
X	JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.),	1, 4, 7, 8, 12,
Y	04 March, 2004 (04.03.04),	13, 22, 23, 25
A	Full text	2, 6, 9, 11, 14,
	(Family: none)	24, 26
		10
☒ 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 10 May, 2006 (10.05.06)		Date of mailing of the international search report 23 May, 2006 (23.05.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303730

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 2005-36038 A (Ube Industries, Ltd.), 10 February, 2005 (10.02.05), Full text	1, 4, 7, 12, 22, 23, 25
Y	& EP 1498466 A1 & US 2005/12075 A1	2, 6, 9, 11, 13, 14, 24, 26
A		10
Y	JP 2004-238505 A (Ube Industries, Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Full text	2, 4, 6-9, 11-14, 22-26
	& EP 1445295 A1 & US 2004/155225 A1	
Y	JP 2004-161807 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text	6-9, 11-14, 22-26
	& WO 2004/042834 A1 & EP 1560274 A1	
	& US 2006/1352 A1	
Y	JP 2003-321675 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 14 November, 2003 (14.11.03), Full text	11-14, 22-26
	& WO 2003/080764 A1 & EP 1433831 A1	
	& US 2004/135504 A1	
Y	JP 2005-19663 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Full text (Family: none)	24-26
Y	JP 11-214752 A (Matsushita Electronics Corp.), 06 August, 1999 (06.08.99), Full text (Family: none)	24-26
A	JP 2004-179644 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Full text (Family: none)	10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/303730

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:

1. The inventions of claim 1 and the claims dependent upon claim 1 relate to a powdery fluorescent substance of α -type sialon represented by $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$.
2. The inventions of claim 3 and the claims dependent upon claim 3 relate to a powdery fluorescent substance of α -type sialon represented by $(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ in which the aspect ratio and diameter of primary particles have been specified.

(continued to 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.:
Claims 1, 2, 4, 6 to 14, and 22 to 26

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/JP2006/303730

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

3. The inventions of claim 5 and the claims dependent upon claim 5 relate to a powdery fluorescent substance formed of a nitride or oxynitride of a metal which has a transparent film on its surface.

4. The inventions of claim 15 and the claims dependent upon claim 15 relate to a process for producing a fluorescent substance of α -type sialon represented by $(\text{Ca})_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ in which an oxygen-free compound is used as a source material for Ca.

5. The inventions of claim 20 and the claims dependent upon claim 20 relate to a process for producing a powdery fluorescent substance of α -type sialon represented by $(\text{Ca})_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ in which a transparent film is formed on the surface of the fluorescent substance using an organometal complex.

6. The inventions of claim 21 and the claims dependent upon claim 21 relate to a process for producing a powdery fluorescent substance of α -type sialon represented by $(\text{Ca})_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ in which a transparent film is formed on the surface of the fluorescent substance using an aqueous metal salt solution.

Here matter common to the inventions 1 and 2 is "a powdery fluorescent substance of α -type sialon represented by $(\text{M1})_x(\text{M2})_y(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ ", matter common to the inventions 1 and 3 is "a powdery fluorescent substance formed of a nitride or oxynitride of a metal", and matter common to the inventions of 1 and 4 to 6 is "a fluorescent substance of α -type sialon represented by $(\text{Ca})_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ ".

All the common matters are disclosed in a document: JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH) 2003. 04. 25, the whole description, a document: JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.) 2004. 03. 04, the whole description, a document: JP 2005-8794 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science) 2005. 01. 13, the whole description, and a document: JP 2005-36038 A (Ube Industries, Ltd.) 2005. 02. 10, the whole description, and thus are not novel.

Thus, all the above common matters remain in the bounds of prior art and are therefore not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Further, other common matter considered to be a special technical feature does not exist, and, thus, the inventions of claims 1 to 26 are not a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

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), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01), F21V9/08 (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 11/08, C09K 11/64, F21V 9/08, H01L 33/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 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	
X	J P 2 0 0 3 - 1 2 4 5 2 7 A (パテントートロイハントーゲ ゼルシャフト フュール エレクトリツシエ グリユーラムベン ミット ベシユレンクテル ハフツング) 2 0 0 3 . 0 4 . 2 5、 全文 & E P 1 2 7 8 2 5 0 A 2 & U S 2 0 0 3 / 3	1, 4, 7, 8, 12, 2 2, 23, 2 5, 26	
Y	0 3 6 8 A 1 & U S 6 6 5 7 3 7 9 B 2	2, 6, 9, 11, 13, 14, 24	
A		10	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 0 . 0 5 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 2 3 . 0 5 . 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100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 井上 千弥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 3 6 4 9

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（PCT17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PCT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。

1. 請求の範囲1及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、 $(M1)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ で示される α 型サイアロンの粉末状の蛍光体であり、
2. 請求の範囲3及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、 $(M1)_x (M2)_y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$ で示される α 型サイアロンの粉末状の蛍光体で、一次粒子のアスペクト比及び直径が特定されたものであり、

（特別頁に続く）

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ので、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ので、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、2、4、6-14、22-26

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。

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
X	J P 2 0 0 4 - 6 7 8 3 7 A (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 4 . 0 3 . 0 4、全文 (ファミリーなし)	1, 4, 7, 8, 1 2, 1 3, 2 2, 2 3, 2 5
Y		2, 6, 9, 1 1, 1 4, 2 4, 2 6
A		1 0
X	J P 2 0 0 5 - 3 6 0 3 8 A (宇部興産株式会社) 2 0 0 5 . 0 2 . 1 0、全文 & E P 1 4 9 8 4 6 6 A 1 & U S 2 0 0 5 / 1 2 0 7 5 A 1	1, 4, 7, 1 2, 2 2, 2 3, 2 5
Y		2, 6, 9, 1 1, 1 3, 1 4, 2 4, 2 6
A		1 0
Y	J P 2 0 0 4 - 2 3 8 5 0 5 A (宇部興産株式会社) 2 0 0 4 . 0 8 . 2 6、全文 & E P 1 4 4 5 2 9 5 A 1 & U S 2 0 0 4 / 1 5 5 2 2 5 A 1	2, 4, 6 - 9, 1 1 - 1 4, 2 2 - 2 6
Y	J P 2 0 0 4 - 1 6 1 8 0 7 A (日亜化学工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 1 0、全文 & W O 2 0 0 4 / 0 4 2 8 3 4 A 1 & E P 1 5 6 0 2 7 4 A 1 & U S 2 0 0 6 / 1 3 5 2 A 1	6 - 9, 1 1 - 1 4, 2 2 - 2 6
Y	J P 2 0 0 3 - 3 2 1 6 7 5 A (日亜化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 1 1 . 1 4、全文 & W O 2 0 0 3 / 0 8 0 7 6 4 A 1 & E P 1 4 3 3 8 3 1 A 1 & U S 2 0 0 4 / 1 3 5 5 0 4 A 1	1 1 - 1 4, 2 2 - 2 6
Y	J P 2 0 0 5 - 1 9 6 6 3 A (日亜化学工業株式会社) 2 0 0 5 . 0 1 . 2 0、全文 (ファミリーなし)	2 4 - 2 6
Y	J P 1 1 - 2 1 4 7 5 2 A (松下電子工業株式会社) 1 9 9 9 . 0 8 . 0 6、全文 (ファミリーなし)	2 4 - 2 6
A	J P 2 0 0 4 - 1 7 9 6 4 4 A (日亜化学工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 2 4、全文 (ファミリーなし)	1 0

3. 請求の範囲 5 及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、金属の窒化物または酸窒化物から構成される粉末状の蛍光体で、表面に透明膜が形成されているものであり、

4. 請求の範囲 1 5 及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、 $(Ca)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ で示される α 型サイアロンからなる蛍光体の製造方法で、Ca の原料として酸素を含まない化合物を使用するものであり、

5. 請求の範囲 2 0 及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、 $(Ca)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ で示される α 型サイアロンの粉末状の蛍光体の製造方法で、有機金属錯体を用いて蛍光体表面に透明膜を形成するものであり、

6. 請求の範囲 2 1 及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、 $(Ca)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ で示される α 型サイアロンの粉末状の蛍光体の製造方法で、金属塩水溶液を用いて蛍光体表面に透明膜を形成するものである。

ここで、上記発明 1 と 2 の間の共通の事項は「 $(M1)_x (M2)_y (Si)_{12} (O, N)_{16}$ で示される α 型サイアロンの粉末状の蛍光体」であり、発明 1 と 3 の間の共通事項は「金属の窒化物または酸窒化物から構成される粉末状の蛍光体」、発明 1 と 4 - 6 の間の共通事項は「 $(Ca)_x (M2)_y (Si)_{12-(m+n)} (Al)_{m+n} (O)_n (N)_{16-n}$ で示される α 型サイアロンからなる蛍光体」である。

しかしながら、これらの共通事項はいずれも、文献 J P 2 0 0 3 - 1 2 4 5 2 7 A (パテントートロイハントーゲゼルシャフト フュール エレクトリツシエ グリユーラムベンミット ベシユレンクテル ハフツング) 2 0 0 3 . 0 4 . 2 5、全文及び文献 J P 2 0 0 4 - 6 7 8 3 7 A (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 4 . 0 3 . 0 4、全文、文献 J P 2 0 0 5 - 8 7 9 4 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2 0 0 5 . 0 1 . 1 3、全文、文献 J P 2 0 0 5 - 3 6 0 3 8 A (宇部興産株式会社) 2 0 0 5 . 0 2 . 1 0、全文に開示されているから、新規なものではない。

よって、上記共通事項はいずれも先行技術の域を出ないから、P C T 規則 1 3 . 2 の第 2 文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

また、特別な技術的特徴と考えられる他の共通事項も存在しないので、請求の範囲 1 - 2 6 が、単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。