

(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
2011年3月3日(03.03.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/024296 A1

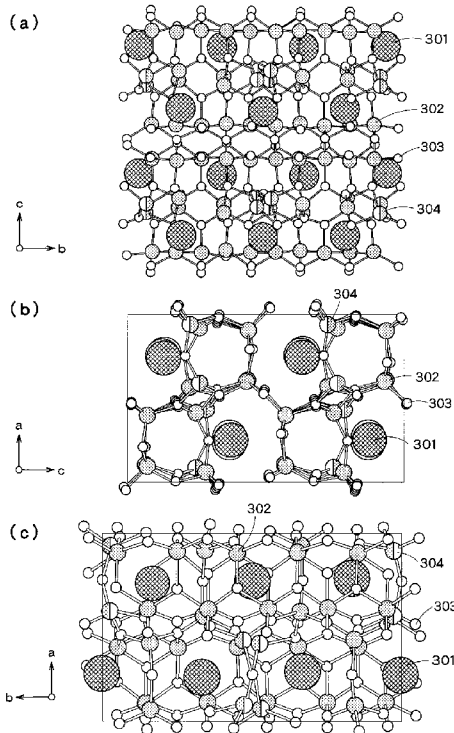
- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065104
- (22) 国際出願日: 2009年8月28日(28.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 福田 由美(FUKUDA Yumi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 松田 直寿(MATSUDA Naotoshi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 平松 亮介(HIRAMATSU Ryosuke) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 吉武 賢次, 外(YOSHITAKE Kenji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FLUORESCENT SUBSTANCE AND FLUORESCENT SUBSTANCE PRODUCED THEREBY

(54) 発明の名称: 蛍光体の製造方法およびそれにより製造された蛍光体

[図3]



(57) Abstract: A fluorescent substance having a high quantum efficiency and satisfactory temperature characteristics, and a process for producing the fluorescent substance. The fluorescent substance is a Sialon-type oxynitride fluorescent substance which comprises an inorganic compound having a composition comprising a metallic element (M), aluminum, silicon, and one of oxygen and nitrogen or both, part of the metallic element (M) having been replaced with an element (R) serving as an emission center. The substance has a low paramagnetic defect density. This fluorescent substance can be obtained by heat-treating a raw-material mixture in a nitrogen atmosphere to obtain an intermediate fired product and heat-treating the intermediate fired product in a mixed nitrogen/hydrogen gas atmosphere.

(57) 要約: [課題] 量子効率が高く、温度特性の良好な蛍光体と、その製造方法の提供。 [解決手段] 金属元素Mと、アルミニウムと、ケイ素と、OおよびNの一方または両方を含む組成を有する無機化合物の、金属元素Mの一部が発光中心元素Rにより置換された、常磁性欠陥密度の低いサイアロン系酸窒化物蛍光体。この蛍光体は、原料混合物を窒素雰囲気中で熱処理して中間焼成物を得て、さらにその中間焼成物を窒素水素混合気体雰囲気中で熱処理することにより得ることができる。



(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

蛍光体の製造方法およびそれにより製造された蛍光体

技術分野

[0001] 本発明は、発光装置に使用される蛍光体の製造方法およびそれにより製造された蛍光体に関するものである。特に、電界放出型ディスプレイ等のディスプレイ、および青色発光ダイオードまたは紫外発光ダイオードを光源とする発光装置に使用することができる蛍光体に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオードを用いたLEDランプは、携帯機器、PC周辺機器、OA機器、各種スイッチ、バックライト用光源、および表示板などの各種表示装置に用いられている。これらLEDランプは高効率化が強く望まれており、加えて一般照明用途には高演色化、バックライト用途には高色域化の要請がある。高効率化には、蛍光体の高効率化が必要であり、高演色化あるいは高色域化には青色光で励起された場合に緑色の発光を示す蛍光体が有用である。

[0003] また、高負荷LEDは駆動により発熱し、蛍光体の温度が100～200℃程度まで上昇することが一般的である。、このような温度上昇が起こると蛍光体の発光強度は一般に低下する。このため蛍光体は、温度が上昇した場合であっても発光強度の低下が少ないことが望まれている。

[0004] かかるLEDランプに用いるのに適当な、青色光で励起された場合に緑色の発光を示す蛍光体の例としてEu付活βサイアロン蛍光体が挙げられる（例えば特許文献1）。この蛍光体は450nm励起で効率がよいとされ、450nm励起では、吸収率65%、内部量子効率53%、発光効率35%程度の性能を有するものである。

[0005] また、昨今、フラットパネルディスプレイ装置に関する開発はが精力的に行われ、その開発はPDP（プラズマディスプレイ）やLCD（液晶ディス

プレイ)に重点が置かれている。しかしながら、より鮮明な画像を提供するという点でPDPやLCDを凌駕するものとして、電界放出型ディスプレイが期待されている。

[0006] 電界放出型ディスプレイは、赤色、緑色、および青色の蛍光体が配列されたスクリーンと、このスクリーンに対してCRTよりも狭い間隔で対向するカソードを備えている。カソードには電子源がエミッタ素子として複数配置され、その近傍に配置されたゲート電極との電位差に応じて電子を放出する。放出された電子は蛍光体側のアノード電圧（加速電圧）により加速されて蛍光体に衝突して、これにより蛍光体が発光し、鮮明な画像を表示することができる。

[0007] かかる構成の電界放出型ディスプレイに使用される蛍光体としては、十分に高い発光効率を有し、高電流密度の励起において飽和に至った際にも、十分に高い発光効率を示すことが要求される。このような点のみに着目すれば、これまでCRT用蛍光体に用いられてきた硫化物系蛍光体（ $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:Ag$ など）も、この候補と考えられる。しかしながら、低エネルギー陰極線ディスプレイスクリーンの励起条件下では、 ZnS のような硫化物系蛍光体は分解することが報告されている。この分解物は電子線を放出する熱フィラメントを著しく劣化させてしまうという問題点がある。特に、従来用いられている ZnS 系青色蛍光体は、赤色蛍光体および緑色蛍光体に比して輝度劣化が著しい傾向があるため、カラー画面の表示色が経時変化してしまうという問題が生じている。

[0008] また、本発明者らは、青色発光が可能なサイアロン系酸窒化物蛍光体を検討した（特許文献2）。この蛍光体は、従来の青色発光蛍光体に対して温度上昇による輝度低下が少ないものである。しかしながら、このような蛍光体よりもさらなる優れた特性をもつ蛍光体が望まれ、また青色発光以外の蛍光体についても、経時劣化を改良することが望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005-255895号公報

特許文献2：特開2006-335832号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, T. Hahn編, Springer (オランダ国) 発行

非特許文献2：J. Grins, S. Esmaeilzadeh, G. Svensson, Z. J. Shen, J. Euro. Cera. Soc. 19, 2723 (1999)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、前記したような従来の問題点に鑑みて、量子効率が高く、かつ温度特性の良好な蛍光体を製造する方法、およびそれにより製造された蛍光体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一実施態様にかかる酸窒化物蛍光体の製造方法は、I A族元素、II A族元素、アルミニウムを除くIII A族元素、III B族元素、希土類元素、およびケイ素を除くIV A族元素から選択される金属元素Mと、アルミニウムと、ケイ素と、酸素および窒素の一方または両方を含む組成を有し、前記金属元素Mの一部が、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、およびFeからなる群から選ばれる発光中心元素Rにより置換されている、酸窒化物蛍光体の製造方法であって、原料混合物を窒素雰囲気中で熱処理して中間焼成物を得る第一焼成工程、および前記中間焼成物を水素濃度1%以上100%以下の窒素水素混合気体雰囲気中で熱処理して、窒化物蛍光体を形成させる第二焼成工

程を有することを特徴とするものである。

- [0013] また、本発明の一実施態様による酸窒化物蛍光体は、ⅠＡ族元素、ⅠⅠＡ族元素、アルミニウムを除くⅠⅠⅠＡ族元素、ⅠⅠⅠＢ族元素、希土類元素、およびケイ素を除くⅠⅤＡ族元素から選択される金属元素Ｍと、アルミニウムと、ケイ素と、酸素および窒素の一方または両方を含む組成を有し、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ と同一の結晶構造を有し、前記金属元素Ｍの一部が、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、およびFeからなる群から選ばれる発光中心元素Ｒにより置換されており、電子スピン共鳴で測定した際に、 $g=2.002$ に検出される常磁性欠陥密度が $2 \times 10^{14} \text{ spins/g}$ 未満であることを特徴とするものである。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、量子効率が高く、発光強度の高い蛍光体が提供される。これら蛍光体は、温度が上昇した場合であっても発光強度の低下が抑制されており、実用性がきわめて高いものである。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明の一実施形態にかかる蛍光体を用いる発光装置の構成を表わす概略図。

[図2] $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 結晶構造を有する蛍光体のXRDプロファイル。

[図3] $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 結晶構造を示す図。(a)はa軸方向への投影図、(b)はb軸方向への投影図、(c)はc軸方向への投影図をそれぞれ示す。

[図4] $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 結晶構造を有する蛍光体のXRDプロファイル。

[図5] $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 結晶構造を示す図。(a)はa軸方向への投影図、(b)はb軸方向への投影図、(c)はc軸方向への投影図をそれぞれ

示す。

[図6] $(M'_{1-x/3}R_{x/3})Si_{10-p}Al_{18+p}O_pN_{32-p}$ 結晶構造を示す模式図。

[図7] $SrSi_9Al_{19}ON_{31}$ 結晶構造を有する蛍光体のXRDプロファイル。

[図8] 実施例 1 および比較例 1 による蛍光体の発光スペクトル。

[図9] 実施例 2 および比較例 2 による蛍光体の発光スペクトル。

[図10] 実施例 3 および比較例 3 による蛍光体の発光スペクトル。

[図11] 実施例 1 による蛍光体のESRスペクトル。

[図12] 実施例 2 による蛍光体のESRスペクトル。

[図13] 実施例 3 による蛍光体のESRスペクトル。

[図14] 比較例 1 による蛍光体のESRスペクトル。

[図15] 比較例 2 による蛍光体のESRスペクトル。

[図16] 比較例 3 による蛍光体のESRスペクトル。

[図17] 実施例 1 および比較例 1 による蛍光体の反射スペクトル。

[図18] 実施例 4 および比較例 4 による蛍光体の発光スペクトル。

[図19] 実施例 4 による蛍光体のESRスペクトル。

[図20] 比較例 4 による蛍光体のESRスペクトル。

[図21] 実施例 5 および比較例 5 による蛍光体の発光スペクトル。

[図22] 実施例 6 および比較例 6 による蛍光体の発光スペクトル。

[図23] 実施例 7 および比較例 7 による蛍光体の発光スペクトル。

[図24] 実施例 8 および比較例 8 による蛍光体の発光スペクトル。

発明を実施するための形態

- [0016] 本発明者らは、結晶構造および組成を限定した酸窒化物化合物に発光中心元素を添加することによって、量子効率が高く温度特性の良好な蛍光体が見出された。本発明における蛍光体の 1 つは、I A 族元素、II A 族元素、アルミニウムを除く III A 族元素、III B 族元素、希土類元素、およびケイ素を除く IV A 族元素から選択される金属元素 M と、アルミ

ニウムと、ケイ素と、酸素および窒素の一方または両方を含む組成を有する無機化合物を基本とする。そして、本発明による蛍光体は、その無機化合物を基本とし、その結晶構造を構成する金属元素Mの一部が、発光中心元素Rにより置換されている。ここで、発光中心元素Rは、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、およびFeから選ばれる元素である。以下、このような蛍光体は、Si、Al、O、およびNを含むことからサイアロン系蛍光体と呼ばれることがある。

[0017] 金属元素Mは、Li、Na、およびK等のIA族元素、Mg、Ca、Sr、およびBa等のIIA族元素、B、Ga、およびIn等のIIIA族元素、Y、およびSc等のIIIB族元素、Gd、La、およびLu等の希土類元素、ならびにGe等のIVA族元素から選ばれるものが好ましい。金属元素Mは、一種類の元素であっても、または2種類以上の元素が組み合わせられていてもよい。

[0018] 本発明における蛍光体は、これらの元素M、Al、Si、ならびにO、および／またはNを基本とする結晶構造を有するが、Mの一部が発光中心元素Rに置換されていることが必要である。

[0019] 発光中心元素Rとしては、前記した元素から必要に応じて任意に選択することができるが、発光波長の可変性等を考慮すると、これらのうち、EuおよびMnの少なくとも1種を用いることが好ましく、Euを用いることが最も好ましい。

[0020] 発光中心元素Rは、元素Mの少なくとも0.1モル%を置換することが望ましい。置換量が0.1モル%未満の場合には、十分な発光効果を得ることが困難となる。発光中心元素Rは、元素Mの全量を置き換えてもよいが、置換量が50モル%未満の場合には、発光確率の低下（濃度消光）を極力抑制することができる。そして、本発明による蛍光体は、この発光中心元素の存在によって、波長250～500nmの光で励起した際、その構造や発光中

心元素の種類に応じて、種々の波長の発光を示すものである。

[0021] 本発明による蛍光体は、常磁性欠陥密度が非常に低いことを特徴とする。具体的には、本発明による蛍光体は、電子スピン共鳴（以下、ESRという）により測定した場合に、 $g = 2.002$ で検出される常磁性欠陥密度が $2 \times 10^{14} \text{ spins/g}$ 未満、好ましくは $5 \times 10^{13} \text{ spins/g}$ 未満であることを特徴としている。すなわち、サイアロン系蛍光体のような多元系蛍光体では一般に常磁性欠陥が生じやすい。これは、結晶構造中のNとOとの置換、あるいはAlとSiとの置換が起こってサイアロン系酸窒化物が形成されるときに置換が十分にできず、そのために欠陥が生じるものと考えられる。したがって、本発明において特定されるような常磁性欠陥が少ないサイアロン系酸窒化物はこれまでに得られていなかった。そして本発明による常磁性欠陥が少ないサイアロン系酸窒化物蛍光体は、そのような構造上の特徴によって高い発光効率を達成しているのである。

[0022] このような常磁性欠陥密度はESRにより測定できるが、具体的には、試料にマイクロ波を照射しながら、磁場を掃引して行う。ESRは、不対電子が磁場中に置かれた時に生じる、準位間の遷移を観測する分光分析であるため、磁場が大きくなるに従って増大する準位間のエネルギー間隔と、マイクロ波のエネルギーとが、等しくなった時に吸収が観測される。ESRスペクトルは通常微分曲線で得られ、この微分曲線を一回積分すると吸収曲線、二回積分すると信号強度が得られる。

[0023] 本発明による常磁性欠陥密度が低い酸窒化物蛍光体は、任意の方法で製造することができる。そのような方法としては、例えば、後述するような２段階焼成などが挙げられる。一方で従来行われていた、一般的な焼成による製造方法では常磁性欠陥密度は高くなり、本発明で特定されるような低い常磁性欠陥密度を達成することは困難である。

[0024] 本発明による蛍光体の一実施態様は、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_{21}\text{N}_2$ と同一の結晶構造を有し、波長250～500nmの光で励起した際、青緑色から黄緑色にわたる領域の発光、すなわち波長490～580nmの間にピークを

有する発光を示す緑色発光蛍光体である。この蛍光体は、その構成元素であるSr、Si、Al、O、またはNが他の元素に置き換えられたり、Euなどのほかの金属元素が固溶したものであるということもできる。このような置き換え等によって、格子定数は変化し、結晶構造が若干変化することがある。しかし、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は、骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることは少ない。本発明の蛍光体は、基本的な結晶構造が変化しない範囲で本発明の効果を奏することができる、このような基本的な結晶構造が変化しない範囲は以下のように定義することができる。すなわち、本発明においては、X線回折や中性子線回折により求めた格子定数および原子座標から計算された M^1-N および M^2-N の化学結合の長さ（近接原子間距離）が、表1に示す $Sr_3Si_{13}Al_3O_{21}N_{21}$ の格子定数と原子座標から計算された $Al-N$ および $Si-N$ の化学結合の長さに比べて、それぞれ±15%以内であるときに結晶構造が変化していないと定義する。本発明による緑色発光蛍光体はこのような結晶構造を有するものである。この範囲を超えて化学結合の長さが変化すると、その化学結合が切れて別の結晶となり、本発明による効果が小さくなることもある。

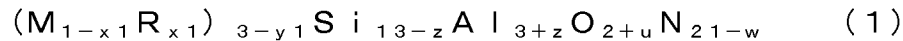
[0025]

[表1]

表1

	サイト	占有率	x	y	z
Sr1	4a	1	0.2500	0.0000	0.1238(9)
Sr2	4a	1	0.7667(11)	0.1679(10)	0.1312(8)
Sr3	4a	1	0.7667(11)	0.1679(10)	0.6312(8)
Si1	4a	0.5	0.0857(6)	0.5274(3)	0.2435(3)
Si2	4a	0.5	0.4143(6)	0.4726(3)	0.2435(3)
Si3	4a	0.5	0.0667(7)	0.4709(4)	0.2788(4)
Si4	4a	0.5	0.4333(7)	0.5291(4)	0.2788(4)
Si5	4a	1	0.1015(3)	0.4497(2)	0.0665(2)
Si6	4a	1	0.3985(3)	0.5503(2)	0.0665(2)
Si7	4a	1	0.9397(3)	0.3398(2)	0.2221(2)
Si8	4a	1	0.5603(3)	0.6602(2)	0.2221(2)
Si9	4a	1	0.0866(3)	0.1586(2)	0.2440(2)
Si10	4a	1	0.4134(3)	0.8414(2)	0.2440(2)
Si11	4a	1	0.9007(3)	0.1506(2)	0.4277(2)
Si12	4a	1	0.5993(3)	0.8494(2)	0.4277(2)
Si13	4a	1	0.9038(3)	0.3520(19)	0.4313(2)
Si14	4a	1	0.5962(3)	0.6480(19)	0.4313(2)
Si15	4a	1	0.1025(3)	0.0525(19)	0.0691(2)
Si16	4a	1	0.3975(3)	0.9475(19)	0.0691(2)
Si17	4a	1	0.6052(3)	0.2491(2)	0.4346(2)
Si18	4a	1	0.8948(3)	0.7509(8)	0.4346(2)
N1	4a	1	0.9936(9)	0.3559(8)	0.3289(6)
N2	4a	1	0.5064(9)	0.6441(8)	0.3289(6)
N3	4a	1	0.2500	0.5000	0.2960(1)
N4	4a	1	0.0171(10)	0.4419(5)	0.1733(6)
N5	4a	1	0.4829(10)	0.5581(5)	0.1733(6)
N6	4a	1	0.7456(8)	0.6671(7)	0.2049(6)
N7	4a	1	0.7544(8)	0.3329(7)	0.2049(6)
N8	4a	1	0.2110(2)	0.5458(11)	0.0630(1)
N9	4a	1	0.4760(18)	0.4535(14)	0.0120(1)
N10	4a	1	0.5322(19)	0.5488(11)	0.4870(1)
N11	4a	1	0.5320(2)	0.7498(14)	0.4870(1)
N12	4a	1	0.7943(18)	0.2494(11)	0.4400(1)
N13	4a	1	0.4706(19)	0.8488(11)	0.0100(1)
N14	4a	1	0.7901(18)	0.8475(16)	0.4500(1)
N15	4a	1	0.5442(19)	0.1508(12)	0.4920(1)
N16	4a	1	0.0407(11)	0.0624(6)	0.1785(6)
N17	4a	1	0.4593(11)	0.9376(6)	0.1785(6)
N18	4a	1	0.0514(12)	0.6421(7)	0.1812(7)
N19	4a	1	0.0316(12)	0.2506(7)	0.1742(6)
N20	4a	1	0.7881(19)	0.6483(12)	0.4380(1)
N21	4a	1	0.7897(17)	0.4504(10)	0.4460(1)
N22	4a	1	0.4486(12)	0.3579(7)	0.1812(7)
N23	4a	1	0.4684(12)	0.7494(7)	0.1742(6)

[0026] このような、本発明の一実施態様による緑色発光蛍光体の組成式は、下記一般式（１）で示されるものである。



式中、MおよびRは前記したとおりであり、

$0 < x_1 \leq 1$ 、好ましくは $0.001 \leq x_1 \leq 0.5$ 、

$-0.1 \leq y_1 \leq 0.15$ 、好ましくは $-0.09 \leq y_1 \leq 0.07$ 、

$-1 \leq z \leq 1$ 、好ましくは $0.2 \leq z \leq 1$ 、

$-1 < u - w \leq 1$ 、好ましくは $-0.1 \leq u - w \leq 0.3$ 、である。

[0027] 本発明の一実施態様による緑色発光蛍光体は、 $Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ と実質的に同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とし、その構成元素の一部が発光元素に置換されたものであり、各元素の組成が所定の範囲内に規定されていることによって、良好な量子効率を示す。

[0028] $Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ 結晶は斜方晶系で、格子定数は、 $a = 9.037(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 14.734(9) \text{ \AA}$ 、 $c = 14.928(10) \text{ \AA}$ であり、図2に示すXRDプロファイルを呈する。この結晶は空間群 $P2_12_12_1$ （非特許文献1に示された空間群のうちの19番目）に属する。なお、結晶の空間群は単結晶XRDにより決定することができる。 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶の結晶構造は図3に示す通りである。

[0029] 本発明による緑色発光蛍光体は、X線回折や中性子回折により同定することができる。すなわち、ここで示される $Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ のXRDプロファイルと同一のプロファイルを示す物質の他に、構成元素が他の元素に入れ替えられることにより格子定数が一定範囲で変化したものも、本発明による緑色発光蛍光体に包含されるものである。ここで、構成元素が他の元素で置き換わるものとは、 $Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ 結晶中のSrが元素Mおよび／または発光中心元素Rで、元素Siの位置が4価の元素からなる群、例えばGe、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で、Alの位置が3価の元素からなる群、例えばB、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、Luからなる群から選ばれる1種または2種

以上の元素で、OまたはNの位置がO、N、Cからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で置換された結晶のことである。また、AlがSiに互いに置き換えられると同時に、OとNが置き換えられた、例えば $\text{Sr}_3\text{Si}_{14}\text{Al}_2\text{ON}_{22}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{15}\text{AlN}_{23}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{12}\text{Al}_4\text{O}_3\text{N}_{20}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{11}\text{Al}_5\text{O}_4\text{N}_{19}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{10}\text{Al}_6\text{O}_5\text{N}_{18}$ 等も $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 属結晶である。

[0030] さらに、固溶量が小さい場合には、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{13}\text{Al}_3\text{O}_2\text{N}_{21}$ 属結晶の簡便な判定方法として次の方法がある。新たな物質について測定したXRDプロファイルの回折ピーク位置が主要ピークについて一致した時に、当該結晶構造が同じものと特定することができる。主要ピークとしては、回折強度の強い10本程度で判断すると良い。

[0031] 本発明における別の実施態様である蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ と同一の結晶構造を有し、波長250～500nmの光で励起した際に波長570～650nmの間にピークを有する発光を示す赤色発光蛍光体である。

[0032] この赤色発光蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ をベースとして、その構成元素であるSr、Si、Al、O、またはNが他の元素で置き換わったり、Euなどのほかの金属元素が固溶したものであるということもできる。しかしながら、前記した緑色発光蛍光体の場合と同様、このような置き換え等による僅かな結晶構造の変化は問題とならない。すなわち、本発明においては、X線回折や中性子線回折により求めた格子定数および原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さ（近接原子間距離）が、表2に示される $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の格子定数と原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さに比べて、それぞれ±15%以内であるときに結晶構造が変化していないと定義する。本発明による蛍光体はこのような結晶構造を有するものである。この範囲を超えて化学結合の長さが変化すると、その化学結合が切れて別の結晶となり、本発明による効果が小さくなることがある。

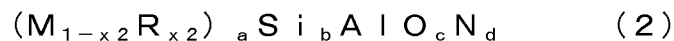
[0033]

[表2]

表2

	サイト	占有率	x	y	z
Sr1	4a	1	0.2786	0.49060(11)	0.5284(14)
Sr2	4a	1	0.3552(3)	0.69839(12)	0.048(2)
Si/Al1	4a	1	0.3582(9)	0.2769(3)	0.070(3)
Si/Al2	4a	1	0.5782(9)	0.7996(4)	0.047(5)
Si/Al3	4a	1	0.5563(8)	0.4672(3)	0.543(5)
Si/Al4	4a	1	0.4724(8)	0.6092(3)	0.556(4)
Si/Al5	4a	1	0.1910(7)	0.6397(3)	0.535(4)
Si/Al6	4a	1	0.0061(8)	0.5438(3)	0.546(4)
Si/Al7	4a	1	0.1625(9)	0.5661(3)	0.038(4)
Si/Al8	4a	1	0.3937(8)	0.3469(3)	0.547(4)
Si/Al9	4a	1	0.1552(18)	0.3483(8)	0.318(3)
Si/Al10	4a	1	0.1525(14)	0.3492(6)	0.813(2)
O/N1	4a	1	0.436(2)	0.8164(10)	0.061(11)
O/N2	4a	1	0.699(2)	0.4692(10)	0.513(10)
O/N3	4a	1	0.334(2)	0.6355(10)	0.511(9)
O/N4	4a	1	0.213(2)	0.2980(11)	0.056(12)
O/N5	4a	1	0.256(2)	0.3750(10)	0.563(9)
O/N6	4a	1	0.894(2)	0.6002(12)	0.549(14)
O/N7	4a	1	0.358(3)	0.2062(12)	0.893(6)
O/N8	4a	1	0.508(2)	0.4677(12)	0.885(6)
O/N9	4a	1	0.398(2)	0.2727(12)	0.392(6)
O/N10	4a	1	0.430(3)	0.3336(15)	0.896(7)
O/N11	4a	1	0.942(3)	0.4814(15)	0.371(8)
O/N12	4a	1	0.662(2)	0.8571(12)	0.893(6)
O/N13	4a	1	0.128(3)	0.5743(15)	0.381(7)
O/N14	4a	1	0.495(3)	0.3982(13)	0.383(6)

[0034] このような、本発明による赤色発光蛍光体のひとは、下記組成式 (2) で示されるものが好ましい。



(1) 中、MおよびRは前記した通りであり、

$0 < x/2 < 0.4$ 、好ましくは $0.02 \leq x/2 \leq 0.2$ 、

$0.65 < a < 0.70$ 、好ましくは $0.66 \leq a \leq 0.69$ 、

$2 < b < 3$ 、好ましくは $2.2 \leq b \leq 2.4$ 、

$0.3 < c < 0.6$ 、好ましくは $0.43 \leq c \leq 0.51$ 、

$4 < d < 5$ 、好ましくは $4.2 \leq d \leq 4.3$ である。

[0035] 本発明の一実施態様による赤色発光蛍光体は、 $Sr_2Si_7Al_3ON_{13}$ と実

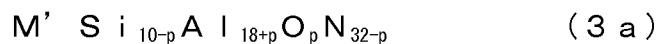
質的に同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とし、その構成元素の一部が発光元素に置換されたものであり、各元素の組成が所定の範囲内に規定されている。このときに良好な量子効率を示し、発光素子に用いられたときに温度消光が小さいという好ましい温度特性を示す。

[0036] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 結晶は斜方晶系で、格子定数は、 $a = 11.8033(13) \text{ \AA}$ 、 $b = 21.589(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 5.0131(6) \text{ \AA}$ であり、図4に示すXRDプロファイルを呈する。この結晶は空間群 $Pna2_1$ （非特許文献1に示された空間群のうちの164番目）に属する。なお、結晶の空間群は単結晶XRDにより決定することができる。 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 結晶の結晶構造は図5に示す通りである。

[0037] 本発明による蛍光体は、X線回折や中性子回折により同定することができる。すなわち、ここで示される $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ のXRDプロファイルと同一のプロファイルを示す物質の他に、構成元素が他の元素と入れ替わることにより格子定数が一定範囲で変化したものも、本発明による蛍光体に包含されるものである。ここで、構成元素が他の元素で置き換わるものとは、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 結晶中の Sr が元素Mおよび／または発光中心元素Rで、元素 Si の位置が4価の元素からなる群、例えば Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で、 Al の位置が3価の元素からなる群、例えば B 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 La 、 Gd 、 Lu からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で、 O または N の位置が O 、 N 、 C からなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で置換された結晶のことである。また、 Al が Si に互いに置き換わると同時に、 O と N が置き換わった、例えば $\text{Sr}_2\text{Si}_8\text{Al}_2\text{N}_{14}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{Al}_4\text{O}_2\text{N}_{12}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{Al}_5\text{O}_3\text{N}_{11}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{Al}_6\text{O}_4\text{N}_{10}$ 等も $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 属結晶である。

[0038] さらに、固溶量が小さい場合には、緑色発光蛍光体の場合と同様に、XRDプロファイルの回折ピーク位置によって、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 属結晶を判定することができる。

[0039] 本発明の実施形態にかかる蛍光体における母体のもうひとつは、下記一般式（3a）で表わされ、電子のエネルギー、もしくは波長250nmないし500nmの光で励起した際に、400～700nmの間に発光ピークを有するサイアロン系化合物が挙げられる。なお、M'として導入され得るIIA族金属としては、例えば、Ba, Ca, Sr, およびMgが挙げられ、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、M'として導入され得る希土類金属としては、例えば、Y, Gd, およびLaが挙げられ、単独でも2種以上を組み合わせ用いることができる。こうしたIIA族金属と希土類金属とを、組み合わせ用いることも可能である。



（上記一般式（3a）中、M'はIIA族金属および希土類金属からなる群から選択される金属であり、pは $0 < p \leq 10$ を満たす数値である。）

[0040] 本発明の実施形態にかかる蛍光体は、例えば、上記一般式（3）における金属M'の少なくとも一部を、発光中心元素で置換してなるものということもできる。こうした蛍光体は、下記一般式（3）で表わされる。



（上記一般式（3）中、M'はIIA族金属および希土類金属からなる群から選択される金属であり、Rは発光中心元素であり、pおよびyは、それぞれ次の関係を満たす数値である。 $0 < p \leq 10$ 、 $0 < x/3 \leq 1$ ）

[0041] この場合、発光中心元素は、金属M'の少なくとも0.1モル%を置換することが望まれる。置換量が0.1モル%未満の場合には、十分な発光効果を得ることが困難となる。IIA族金属M'の100%が発光中心元素で置換されてもよい。この場合には、効率がよりいっそう高められるといった効果が得られる。

[0042] なお、このような本発明におけるAlNポリタイポイド構造を有する酸窒化物蛍光体は、酸素を重量比で0.3～30%含有することが好ましい。酸化物は高温で液相となるため、合成時には酸化物の液相を介して合成が促進される。0.3重量%未満の場合には反応性が低下してしまい、良好な合成

を行なうのが困難となる。一方、酸素が30重量%を越えて多量に含まれる場合には、最早ポリタイポイド構造が得られないおそれがある。

[0043] 上記一般式(3)式で表わされる蛍光体の構造を模式的に示すと、図6に示す通りである(非特許文献2参照)。図6中、三角形は重心の位置の元素103としてAlまたはSiを有し、各頂点の元素102としてはNまたはOを有した正四面体構造を表わしている。図中の参照符号101は、IIA族金属M'を表わす。図示するように、上記一般式(3)式で表される蛍光体はAで示すM'を中心とする12配位の層、Bで示す互いに頂点を共有する正四面体からなる層、Cで示す互いに面を共有する正四面体からなる層およびDで示す互いに頂点を共有する正四面体からなる層の4層からなる。A、B、CおよびDの各層に含まれる正四面体構造の層数は図6の例に限らず、これと異なる数でも良い。即ちAlN₄正四面体構造が頂点共有したウルツァイト構造に周期的(間欠的)に、SiN₄構造およびM'を中心とした14面体構造が、位置101に層状に挟まった構造を有する。

[0044] 一般に、蛍光体は温度が上昇すると発光効率が低下する(温度消光)が、本発明の実施形態にかかる蛍光体は、温度が上昇したときの発光効率の低下が少なく、消光温度が高いという特徴を有する。温度消光に影響を及ぼす因子としては、発光中心イオンの大きさとこれが置換する蛍光体母体イオンの大きさの違いや、蛍光体母体の結晶格子安定性などが挙げられる。本発明の実施形態にかかるサイアロン系酸窒化物蛍光体は、上述した結晶構造と常磁性欠陥密度の低さに起因して、消光温度が高いものと推測される。

[0045] このような特性に関して、本発明者らは次のように考察した。すなわち、例えば図6に示されるようなAlN₄またはSiN₄正四面体構造を基本骨格とする窒化物蛍光体においては、正四面体の頂点共有数が多いほど結晶格子が堅固で安定である。図6に示される蛍光体は、頂点共有数が2~6であり、単位格子中に2頂点共有が4箇所、4頂点共有が約60箇所、6頂点共有が約24箇所である。これに対し、同様にSiN₄正四面体構造を基本骨格とし、青励起赤色蛍光体として知られるCa₂Si₅N₈:Euにおいては、平均

頂点共有数が2～3である。頂点共有数が従来の蛍光体よりも多いので、本発明の実施形態にかかる蛍光体は、結晶格子がより安定であると考えられる。発光中心が二次元層状構造中に存在すること、および14面体配位構造を取ることもまた、発光中心周りの安定性に寄与する。これらの構造的長が、本発明の実施形態にかかる蛍光体の消光温度を高めることとなると考えられる。

[0046] 本発明による酸窒化物蛍光体の製造方法は、前記したような組成および結晶構造を有する酸窒化物蛍光体を製造するためのものである。本発明において目的とする酸窒化物蛍光体は、例えば、元素Mの窒化物、またはシアナミド等の炭化物、AlやSiの、窒化物、酸化物、または炭化物、および発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を出発原料として用いて、合成することができる。より具体的には、元素MとしてSrを含有し、発光中心元素RとしてEuを含有する蛍光体を目的とする場合には、 Sr_3N_2 、AlN、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 およびEuNを出発原料として用いることができる。 Sr_3N_2 の代わりに Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Sr_2N 、SrN、あるいは $SrCO_3$ 等、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。これらを所望の組成になるように秤量混合し、原料混合物を得ることができる。混合に当たっては、例えば、グローブボックス中で乳鉢混合するといった手法が挙げられる。このとき、用いられる容器は特に限定されないが、めのう乳鉢などが一般的に用いられる。また、原料を脱水イソプロパノール、エタノール、または水などの適当な溶媒中でボールミル混合して原料混合物を得ることもできる。混合時間は特に限定されず、例えば2～72時間とされる。この場合には、焼成に先立って、溶媒を揮発させて除去しておくのが一般的である。

[0047] 得られた原料混合物は、必要に応じて乾燥や破碎された後、適当な容器に充填され、まず窒素雰囲気下で焼成されて、中間焼成物とされる。この焼成工程を、以下第一焼成工程という。この第一焼成工程を窒素雰囲気下において行うのは、原料、例えば窒化アルミニウムなどが過剰に酸化されることを防ぐためである。焼成を窒素雰囲気下で行うためには、例えば炉内に原料混

合物を配置した後、炉内を減圧し、その後に窒素を導入することで炉内の気体を窒素に置換する方法を用いることができる。このとき、原料混合物を容器に収容してもよい。またその容器に、気体以外の粉末などの出入りができない蓋をすることもできる。ここで、この蓋は容器を密閉するものではないことが好ましい。このように、容器内に出入りする気体の流量を制限することによって、容器内が不要に高圧になったりすることを防止することができる。

[0048] この第一焼成工程における焼成処理は、一般に1500～2000℃、好ましくは1800～2000℃で行われる。焼成温度が1500℃未満の場合には、目的とする蛍光体の形成が困難となることがある。一方、2000℃を越えると、材料あるいは生成物の昇華のおそれがある。また焼成時間は、一般に0.5～10時間、好ましくは2～6時間である。また、窒素雰囲気は大気圧以上で行うことが好ましく、5気圧以上で行うことがより好ましい。高圧下で焼成を行うことにより窒化ケイ素などの高温での分解を抑制することができるためである。

[0049] 第一の焼成工程後、得られた中間焼成物はさらに第二の焼成工程に付される。第二の焼成工程は、窒素水素混合気体雰囲気下で焼成がおこなわれる。すなわち、第二焼成工程は還元性雰囲気下で行われる。窒素水素混合気体中の水素の含有率は1%以上100%以下であることが必要であり、30%以上90%以下であることが好ましい。

[0050] この第二焼成工程における焼成処理は、一般に1000～1900℃、好ましくは1400～1800℃で行われる。ここで、第二焼成工程における加熱温度は、前記した第一焼成工程よりも低温であることが好ましい。このような温度にすることによって蛍光体の結晶構造を著しく変化させることなく、好ましい発光特性を示す。また焼成時間は、一般に0.1～20時間、好ましくは0.5～12時間である。

[0051] このように第二焼成工程を水素を含む雰囲気で行うことによって、蛍光体の発光強度などの特性が改良される。この理由酸窒化物蛍光体の結晶欠陥が

減少するためと考えられ、本発明の方法によれば、従来の不活性雰囲気下における焼成によって製造された蛍光体とは全く異なった特性を示す蛍光体を得ることができる。

[0052] なお、第二焼成工程は、中間焼成物を遮蔽された容器内に收容して焼成を行うことが好ましい。具体的には、第一焼成工程の後、得られた中間焼成物を粉碎して蓋付き容器に收容し、さらに中間焼成物を收容した蓋付き容器を、中蓋および外蓋を有す外套容器中に收容し、外套容器を炉内に配置し、容器内を減圧したのちに窒素水素混合気体を導入して容器内の気体を置換してから第二焼成工程に付すことが好ましい。ここで、蓋付き容器としては、例えば一般的なるつぼを用いることができる。すなわち、本発明において「遮蔽」とは容器を完全に密閉することを意味するのではない。容器内の気体の出入りを可能とすることによって、容器内の圧力が過度に変化することを防ぐとともに、原料と反応する水素または窒素の量を制限することによって、適切な組成を有する酸窒化物蛍光体を形成させることができる。

[0053] なお、第一焼成工程または第二焼成工程において原料混合物または中間焼成物を充填する容器は特に限定されない。しかしながら、蓋付き容器として用いるるつぼおよび蓋、または外套容器、中蓋および外蓋の材質は、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボン、窒化アルミニウム、サイアロン、酸化アルミ、モリブデンあるいはタングステン等を用いることができる。

[0054] 焼成後の粉体に洗浄等の後処理を必要に応じて施して、実施形態にかかる蛍光体を得られる。洗浄を行う場合には、例えば純水洗浄、酸洗浄により行なうことができる。

[0055] 本発明の方法により製造された蛍光体は、おのこの緑色・赤色・青色の発光を示すLEDだけではなく、白色LEDにも適用することができる。具体的には、前記した蛍光体に、ほかの波長の光を発光する複数種の蛍光体を組み合わせるにより、白色光を得ることができる。例えば、紫外光によりそれぞれ赤色、黄色（または緑色）、青色に発光する複数種の蛍光体を組み合わせるにより、白色光を得ることができる。あるいは、青色光により黄色に発光す

る蛍光体と、必要に応じて赤色に発光する蛍光体を組み合わせ、励起光である青色光と組み合わせることで白色発光を得ることもできる。

[0056] 本発明による蛍光体は、従来知られている任意の発光装置に用いることができる。図1は、本発明の一実施形態にかかる蛍光体を用いた発光装置の断面を示すものである。この発光装置は、250nm～500nmの波長の光を発光する発光素子と、その発光素子上に配置された、本発明の一実施態様による蛍光体を含む蛍光体層とを具備するものである。

[0057] 図1に示された発光装置においては、樹脂ステム100はリードフレームを成形してなるリード101およびリード102と、これに一体成形されてなる樹脂部103とを有する。樹脂部103は、上部開口部が底面部より広い凹部105を有しており、この凹部の側面には反射面104が設けられる。

[0058] 凹部105の略円形底面中央部には、発光チップ106がAgペースト等によりマウントされている。発光チップ106としては、例えば発光ダイオード、レーザダイオード等を用いることができる。さらには、紫外光を放射するものを用いることができ、特に限定されるものではない。紫外光以外にも、青色や青紫、近紫外光などの波長の光を発光可能なチップも使用可能である。例えば、Ga₂N系等の半導体発光素子等を用いることができる。発光チップ106の電極（図示せず）は、Auなどからなるボンディングワイヤー107および108によって、リード101およびリード102にそれぞれ接続されている。なお、リード101および102の配置は、適宜変更することができる。

[0059] 樹脂部103の凹部105内には、蛍光層109が配置される。この蛍光層109は、本発明の実施形態にかかる蛍光体110を、例えばシリコーン樹脂からなる樹脂層111中に5重量%から50重量%の割合で分散、もしくは沈降させることによって形成することができる。実施形態にかかる蛍光体には、共有結合性の高い酸窒化物が母体として用いられている。このため、本発明による蛍光体は一般に疎水性であり、樹脂との相容性が極めて良好

である。したがって、樹脂と蛍光体との界面での散乱が著しく抑制されて、光取出し効率が向上する。

[0060] 発光チップ106としては、n型電極とp型電極とを同一面上に有するフリップチップ型のものを用いることも可能である。この場合には、ワイヤーの断線や剥離、ワイヤーによる光吸収等のワイヤーに起因した問題を解消して、信頼性の高い高輝度な半導体発光装置が得られる。また、発光チップ106にn型基板を用いて、次のような構成とすることもできる。具体的には、n型基板の裏面にn型電極を形成し、基板上の半導体層上面にはp型電極を形成して、n型電極またはp型電極をリードにマウントする。p型電極またはn型電極は、ワイヤーにより他方のリードに接続することができる。発光チップ106のサイズ、凹部105の寸法および形状は、適宜変更することができる。

[0061] 本発明の実施形態にかかる発光装置は、図1に示したようなパッケージカップ型に限定されず、適宜変更することができる。具体的には、砲弾型LEDや表面実装型LEDの場合も、実施形態の蛍光体を適用して同様の効果を得ることができる。

[0062] 以下、諸例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

[0063] 実施例1

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.500g、0.647g、5.987g、0.748g、0.710gを、Arを充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850℃で4時間焼成して、設計組成が $(\text{Sr}_{0.87}\text{Eu}_{0.13})_3\text{Si}_{12.8}\text{Al}_{3.2}\text{O}_{2.2}\text{N}_{20.8}$ である中間焼成物を得た。得られた中間焼成物は、体色が黄緑色の粉体であり、それ自体が蛍光体であるので、ブラックライトで励起すると緑色発光が観察された。

[0064] この中間焼成物を蓋付きの窒化ホウ素製のつぼ、すなわち蓋付き容器に

充填し、この蓋付き容器をそれより一回り大きな窒化ホウ素製のつぼ、すなわち外套容器に格納した後、蓋をしたものを、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、 $1500^{\circ}C$ で12時間焼成して蛍光体を得た。このとき、外套容器には中蓋および外蓋のあるものを用いた。

[0065] 実施例 2

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.356 g、0.896 g、5.987 g、0.748 g、0.710 gを Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、 $1850^{\circ}C$ で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.82}Eu_{0.18})_3Si_{12.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{20.8}$ である中間焼成物を得た。得られた中間焼成物は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

[0066] この中間焼成物を実施例 1 と同様に容器に格納し、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、 $1500^{\circ}C$ で12時間焼成して蛍光体を得た。

[0067] 実施例 3

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.155 g、1.244 g、5.987 g、0.748 g、0.710 gを Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、 $1850^{\circ}C$ で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.75}Eu_{0.25})_3Si_{12.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{20.8}$ である中間焼成物を得た。得られた中間焼成物は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

[0068] この中間焼成物を実施例 1 と同様に格納し、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、 $1500^{\circ}C$ で12時間焼成して蛍光体を得た。

[0069] 比較例 1

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用

意した。これら各々2.500 g、0.647 g、5.987 g、0.748 g、0.710 gをArを充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製るつぼに充填し、7.5気圧のN₂雰囲気中、1850℃で4時間焼成して、設計組成が(Sr_{0.87}Eu_{0.13})₃Si_{12.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{20.8}である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

[0070] 比較例 2

出発原料としてSr₃N₂、EuN、Si₃N₄、Al₂O₃およびAlNを用意した。これら各々2.356 g、0.896 g、5.987 g、0.748 g、0.710 gをArを充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製るつぼに充填し、7.5気圧のN₂雰囲気中、1850℃で4時間焼成して、設計組成が(Sr_{0.82}Eu_{0.18})₃Si_{12.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{20.8}である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

[0071] 比較例 3

出発原料としてSr₃N₂、EuN、Si₃N₄、Al₂O₃およびAlNを用意した。これら各々2.155 g、1.244 g、5.987 g、0.748 g、0.710 gをArを充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製るつぼに充填し、7.5気圧のN₂雰囲気中、1850℃で4時間焼成して、設計組成が(Sr_{0.75}Eu_{0.25})₃Si_{12.8}Al_{3.2}O_{2.2}N_{20.8}である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

[0072] 蛍光体の評価

実施例1～3および比較例1～3の蛍光体の波長457 nmの励起光による発光スペクトルは図8～10に示す通りであった。また、実施例1～3お

よび比較例 1 ～ 3 の蛍光体の発光特性は表 3 に、常磁性欠陥密度は表 4 に示す通りであった。

[0073] [表3]

表3

	測定波長	発光強度
実施例1	522nm	1.26
比較例1		1.00
実施例2	526nm	1.23
比較例2		0.89
実施例3	530nm	0.95
比較例3		0.66

* 発光強度は各発光波長における比較例の発光強度を基準に規格化

[0074] [表4]

表4

	常磁性欠陥密度(spin/g)
実施例1	5.0×10^{13} 未満
実施例2	5.0×10^{13} 未満
実施例3	5.0×10^{13} 未満
比較例1	3.7×10^{14}
比較例2	5.3×10^{14}
比較例3	3.0×10^{14}

[0075] 比較例 1 および実施例 1 の室温における反射スペクトルは図 17 に示す通りであった。比較例 1 は実施例 1 よりも 500 ～ 550 nm 近傍の反射率が低く、黄緑色の発光を蛍光体自身が吸収していることが判る。比較例の発光強度が低い原因はこの蛍光体自身による吸収と考えられ、この光吸収は ESR で検出されている窒素欠陥に起因すると考えられる。

[0076] また、実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 3 の蛍光体の ESR スペクトルは、それぞれ図 11 ～ 16 に示す通りであった。実施例 1 ～ 3 の蛍光体の常磁性欠陥密度は検出限界 (5.0×10^{13} スピン/g) 以下であったが、比較例 1 ～ 3 の蛍光体は $g = 2.0023$ 前後の常磁性スピンの検出された。実施例 1 ～ 3 および比較例 1 ～ 3 の蛍光体の ESR スペクトルから求められた常磁性欠陥密度は表 3 に示す通りであった。比較例で検出されている常時性欠陥は窒素欠損に由来すると考えられる。

[0077] 実施例 4

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々 2.472 g、0.747 g、4.911 g、0.510 g、1.435 g を Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、1850°C で 4 時間焼成して、設計組成が $(\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ である蛍光体を合成した。

[0078] 焼成後の蛍光体は、体色がオレンジ色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、赤色発光が観察された。

[0079] この蛍光体を蓋付きの窒化ホウ素製のつぼ内に充填し、このつぼをこのつぼより一回り大きな窒化ホウ素製のつぼ内に格納後蓋をしたものを、1 気圧の N_2/H_2 雰囲気中、1650°C で 0.5 時間焼成した。

[0080] 比較例 4

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々 2.472 g、0.747 g、4.911 g、0.510 g、1.435 g を Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、1850°C で 4 時間焼成して、設計組成が $(\text{Sr}_{0.85}\text{Eu}_{0.15})_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ である蛍光体を合成した。

[0081] 焼成後の蛍光体は、体色がオレンジ色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、赤色発光が観察された。

[0082] 実施例 4 および比較例 4 の蛍光体の波長 457 nm の励起光による発光スペクトルは図 18 に示す通りであった。また、実施例 4 および比較例 4 の蛍光体の発光特性は表 5 に示す通りであった。

[表5]

表5

発光波長 (nm)	発光強度 (457nm励起)		常磁性欠陥密度 (spins/g)	
	実施例4	比較例4	実施例4	比較例4
522	1.26	1	5×10^{13} 未満	3.7×10^{14}
526	1.23	0.89	5×10^{13} 未満	5.3×10^{14}
530	0.95	0.66	5×10^{13} 未満	3.0×10^{14}
614	0.69	0.54	1×10^{14}	6.7×10^{14}

* 発光強度は比較例における発光強度を基準として規格化

[0083] また、図19および20に、実施例4および比較例4のオレンジ色粉体のESRスペクトルを、それぞれ示す。比較例4のオレンジ色粉体はgが2.002前後の常磁性欠陥が多量検出される一方で、実施例4のオレンジ色粉体からの検出量は僅かであった。実施例4および比較例4のオレンジ色粉体のESRによる常磁性欠陥密度を表5に併せて示す。比較例4で検出されている常時性欠陥は窒素欠損に由来すると考えられる。

[0084] 実施例5

出発原料として SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々0.664g、0.792g、3.788g、7.009gを秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のるつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、1800℃で4時間焼成して、設計組成が $(\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{Si}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0085] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0086] この蛍光体を蓋付きの窒化ホウ素製のるつぼ内に充填し、このるつぼをこのるつぼより一回り大きな窒化ホウ素製のるつぼ内に格納後蓋をしたものを、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、1650℃で0.5時間焼成した。

[0087] 比較例5

出発原料として SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々0.664g、0.792g、3.788g、7.009gを秤

量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、 $1800^\circ C$ で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.5}Eu_{0.5})Si_9Al_{19}ON_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0088] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0089] 実施例6

出発原料として $SrCO_3$ 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々0.332g、1.188g、3.788g、7.009gを秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、 $1800^\circ C$ で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.25}Eu_{0.75})Si_9Al_{19}ON_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0090] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0091] この蛍光体を蓋付きの窒化ホウ素製のつぼ内に充填し、このつぼをそれより一回り大きな窒化ホウ素製のつぼ内に格納後蓋をしたものを、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、 $1650^\circ C$ で0.5時間焼成した。

[0092] 比較例6

出発原料として $SrCO_3$ 、 Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々0.332g、1.188g、3.788g、7.009gを秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、 $1800^\circ C$ で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.25}Eu_{0.75})Si_9Al_{19}ON_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0093] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0094] 実施例7

出発原料として Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々1.584g、3.788g、7.009gを秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、18

00℃で4時間焼成して、設計組成が $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0095] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0096] この蛍光体を蓋付きの窒化ホウ素製のるつぼ内に充填し、このるつぼをこのるつぼより一回り大きな窒化ホウ素製のるつぼ内に格納後蓋をしたものを、1気圧の N_2/H_2 雰囲気中、1650℃で0.5時間焼成した。

[0097] 比較例7

出発原料として Eu_2O_3 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々1.584g、3.788g、7.009gを秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のるつぼに充填し、7気圧の N_2 雰囲気中、1800℃で4時間焼成して、設計組成が $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ である蛍光体を合成した。

[0098] 焼成後の蛍光体は、体色が薄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、青色発光が観察された。

[0099] 実施例5～7および比較例5～7の蛍光体の392nm励起における発光スペクトルは図21～23に各々示す通りであった。

[0100] 実施例8

出発原料として Ca_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々3.744g、0.204g、2.869g、3.274gを Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のるつぼに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850℃で4時間焼成して、設計組成が $(\text{Ca}_{0.984}\text{Eu}_{0.016})\text{SiAlN}_3$ である蛍光体を合成した。

[0101] 焼成後の蛍光体は、体色が赤色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、赤色発光が観察された。

[0102] この蛍光体を蓋付きの窒化ホウ素製のるつぼ内に充填し、このるつぼをこのるつぼより一回り大きな窒化ホウ素製のるつぼ内に格納後蓋をしたものを、

1 気圧の N_2/H_2 雰囲気中、 $1500^\circ C$ で 12 時間焼成した。

[0103] 比較例 8

出発原料として Ca_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 および AlN を用意した。これら各々 3.744 g、0.204 g、2.869 g、3.274 g を Ar を充填したバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、窒化ホウ素製のつぼに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、 $1850^\circ C$ で 4 時間焼成して、設計組成が $(Ca_{0.984}Eu_{0.016})SiAlN_3$ である蛍光体を合成した。

[0104] 焼成後の蛍光体は、体色が赤色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、赤色発光が観察された。

[0105] 実施例 8 および比較例 8 の蛍光体の 455 nm 励起における発光スペクトルは図 24 に示す通りであった。また、波長 455 nm の光で励起した時の 660 nm における実施例 8 の蛍光体の発光強度は、比較例 8 の蛍光体に対して、1.10 倍であった。

符号の説明

- [0106] 100 樹脂システム
- 101 リード
- 102 リード
- 103 樹脂部
- 104 反射面
- 105 凹部
- 106 発光チップ
- 107 ボンディングワイヤー
- 108 ボンディングワイヤー
- 109 蛍光層
- 110 蛍光体
- 111 樹脂層
- 301 Sr

302 S i または A l

303 O または N

請求の範囲

[請求項1]

I A族元素、II A族元素、アルミニウムを除くIIIA族元素、IIIB族元素、希土類元素、およびケイ素を除くIVA族元素から選択される金属元素Mと、アルミニウムと、ケイ素と、酸素および窒素の一方または両方を含む組成を有し、前記金属元素Mの一部が、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、およびFeからなる群から選ばれる発光中心元素Rにより置換されている、酸窒化物蛍光体の製造方法であって、

原料混合物を窒素雰囲気中で熱処理して中間焼成物を得る第一焼成工程、および

前記中間焼成物を水素濃度1%以上100%以下の窒素水素混合気体雰囲気中で熱処理して、窒化物蛍光体を形成させる第二焼成工程を有することを特徴とする酸窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項2]

前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式(1)：



(式中、MおよびRは前記した元素であり、

$$0 < x_1 \leq 1、$$

$$-0.1 \leq y_1 \leq 0.15、$$

$$-1 \leq z \leq 1、$$

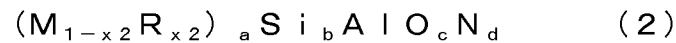
$$-1 < u - w \leq 1$$

の関係を満たす)

で表わされる組成を有し、かつ $Sr_3Si_{13}Al_3O_2N_{21}$ と同一の結晶構造を有するものであって、波長250～500nmの光で励起した際に波長490～580nmの間にピークを有する発光を示すものである、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3]

前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式(2)：



(式中、MおよびRは前記した元素であり、

$$0 < x/2 < 0.4,$$

$$0.65 < a < 0.70,$$

$$2 < b < 3,$$

$$0.3 < c < 0.6,$$

$$4 < d < 5$$

の関係を満たす)

で表わされる組成を有し、かつ $Sr_2Si_7Al_3ON_{13}$ と同一の結晶構造を有するものであって、波長250～500nmの光で励起した際に波長570～650nmの間にピークを有する発光を示すものである、請求項1に記載の製造方法。

[請求項4]

前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式(3)



(式中、M'はIIA族金属および希土類金属から選ばれる元素であり、

Rは前記した元素であり、

$$0 < p \leq 10,$$

$$0 < x/3 \leq 1$$

の関係を満たす)

で表わされる組成を有し、かつAlNポリタイポイド構造を有するものであって、電子のエネルギー、もしくは波長250～500nmの光で励起した際に波長400～700nmの間に発光ピークを有するものである、請求項1に記載の製造方法。

[請求項5]

前記第二焼成工程の焼成温度が、前記第一焼成工程の焼成温度よりも低い、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

[請求項6]

第一焼成工程の焼成温度が1500～2000℃であり、第二焼成工程の焼成温度が1000～1900℃である、請求項1～5のいずれ

れか 1 項に記載の方法。

[請求項7] 第一焼成工程の後、前記中間焼成物を粉碎して蓋付き容器に收容し、さらに前記蓋付き容器を中蓋および外蓋を有す外套容器中に收容し、前記外套容器を炉内に配置し容器内を減圧したのちに窒素水素混合気体を導入して容器内の気体を置換してから第二焼成工程に付す、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

[請求項8] I A 族元素、II A 族元素、アルミニウムを除く III A 族元素、III B 族元素、希土類元素、およびケイ素を除く IV A 族元素から選択される金属元素 M と、アルミニウムと、ケイ素と、酸素および窒素の一方または両方を含む組成を有し、 $\text{Sr}_3\text{Al}_3\text{Si}_{13}\text{O}_2\text{N}_{21}$ と同一の結晶構造を有し、前記金属元素 M の一部が、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、および Fe からなる群から選ばれる発光中心元素 R により置換されており、電子スピン共鳴で測定した際に、 $g=2.002$ に検出される常磁性欠陥密度が $2 \times 10^{14} \text{ spins/g}$ 未満であることを特徴とする酸窒化物蛍光体。

[請求項9] 前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式 (1) :



(式中、M および R は前記した元素であり、

$$0 < x \leq 1、$$

$$-0.1 \leq y \leq 0.15、$$

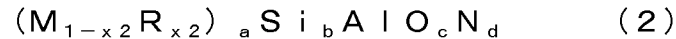
$$-1 \leq z \leq 1、$$

$$-1 < u - w \leq 1$$

の関係を満たす)

で表わされる組成を有し、波長 250 ～ 500 nm の光で励起した際に波長 490 ～ 580 nm の間にピークを有する発光を示すものである、請求項 8 に記載の酸窒化物蛍光体。

[請求項10] 前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式（2）：



（式中、MおよびRは前記した元素であり、

$$0 < x/2 < 0.4,$$

$$0.65 < a < 0.70,$$

$$2 < b < 3,$$

$$0.3 < c < 0.6,$$

$$4 < d < 5$$

の関係を満たす）

で表わされる組成を有し、波長250～500nmの光で励起した際に波長570～650nmの間にピークを有する発光を示すものである、請求項8に記載の酸窒化物蛍光体。

[請求項11] 前記酸窒化物蛍光体が、下記一般式（3）



（式中、M'はIIA族金属および希土類金属から選ばれる元素であり、

Rは前記した元素であり、

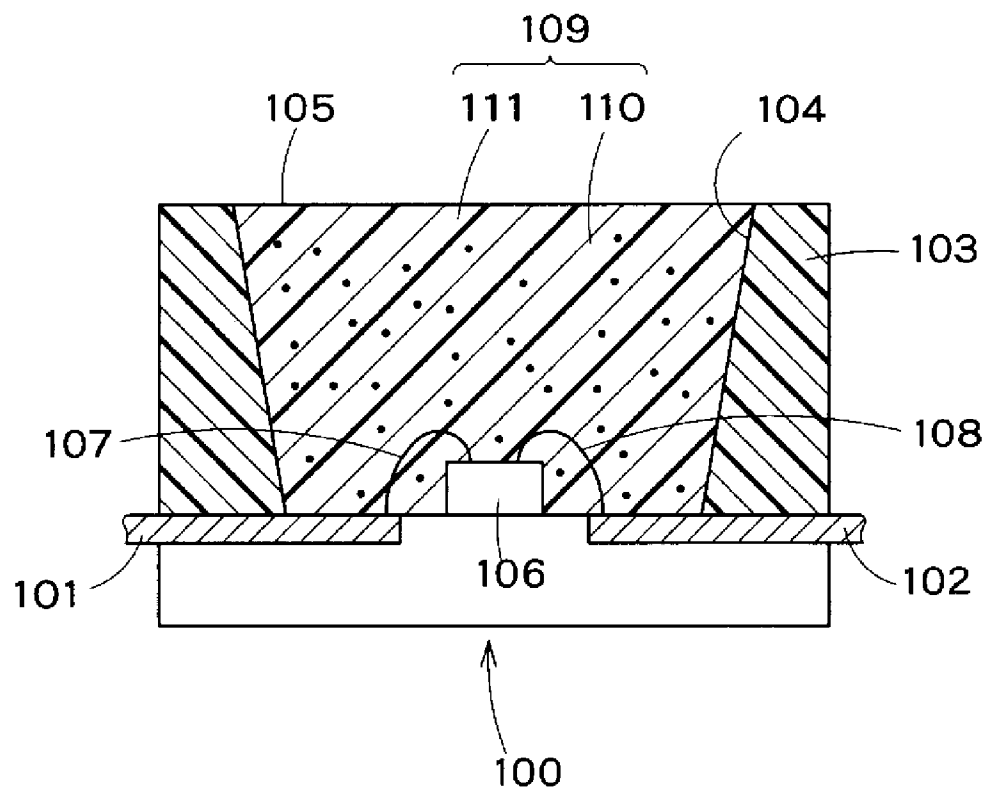
$$0 < p \leq 10,$$

$$0 < x/3 \leq 1$$

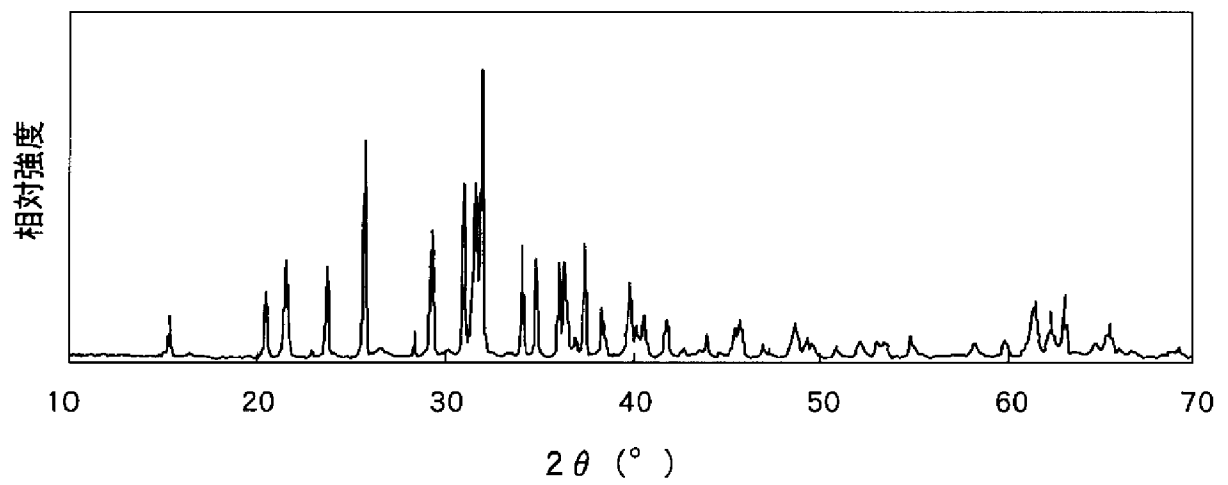
の関係を満たす）

で表される組成を有し、かつAlNポリタイポイド構造を有するものであって、電子のエネルギー、もしくは波長250nmないし500nmの光で励起した際に、400～700nmの間に発光ピークを有するものである、請求項8に記載の酸窒化物蛍光体。

[図1]

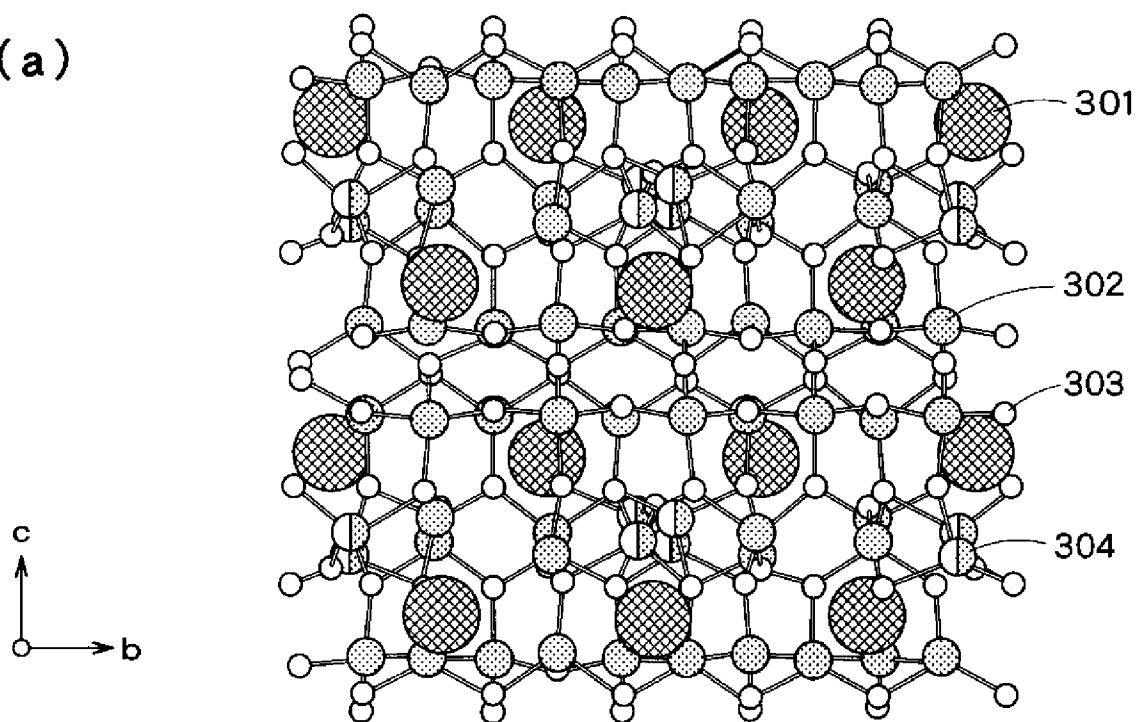


[図2]

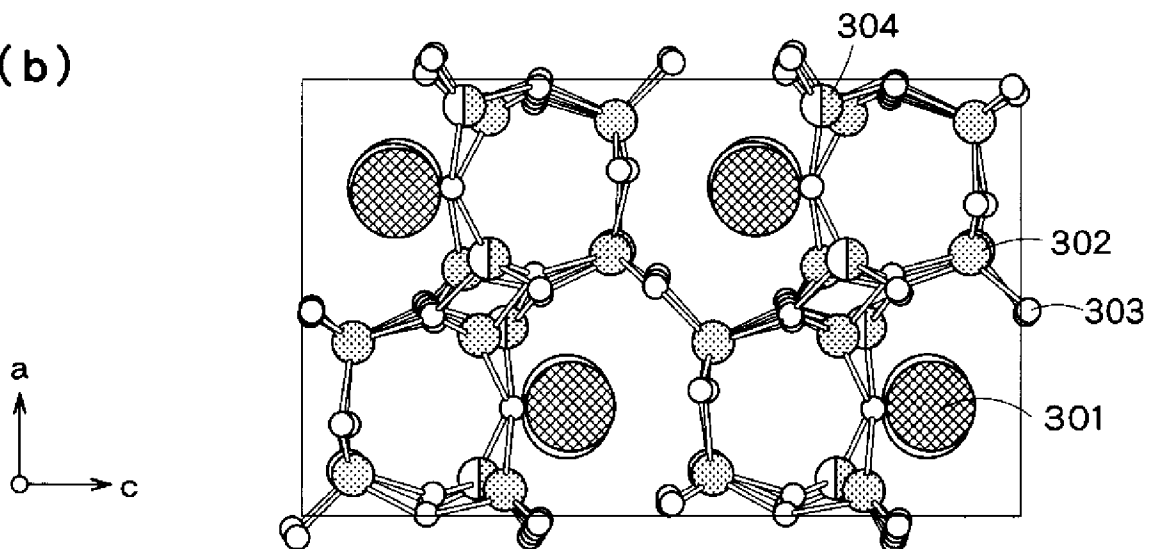


[図3]

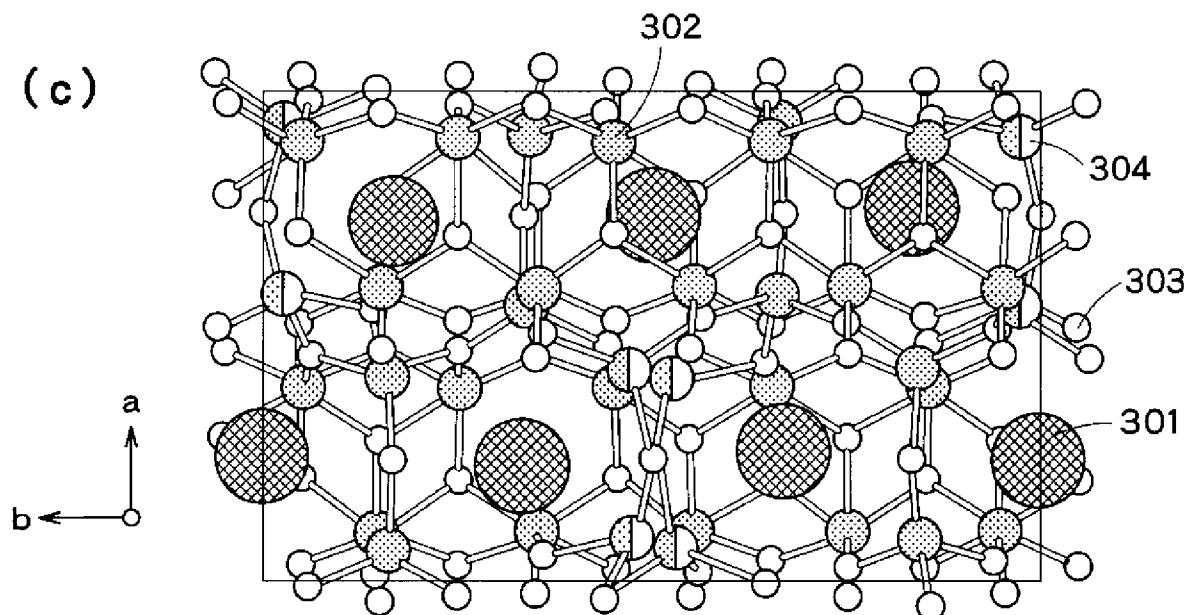
(a)



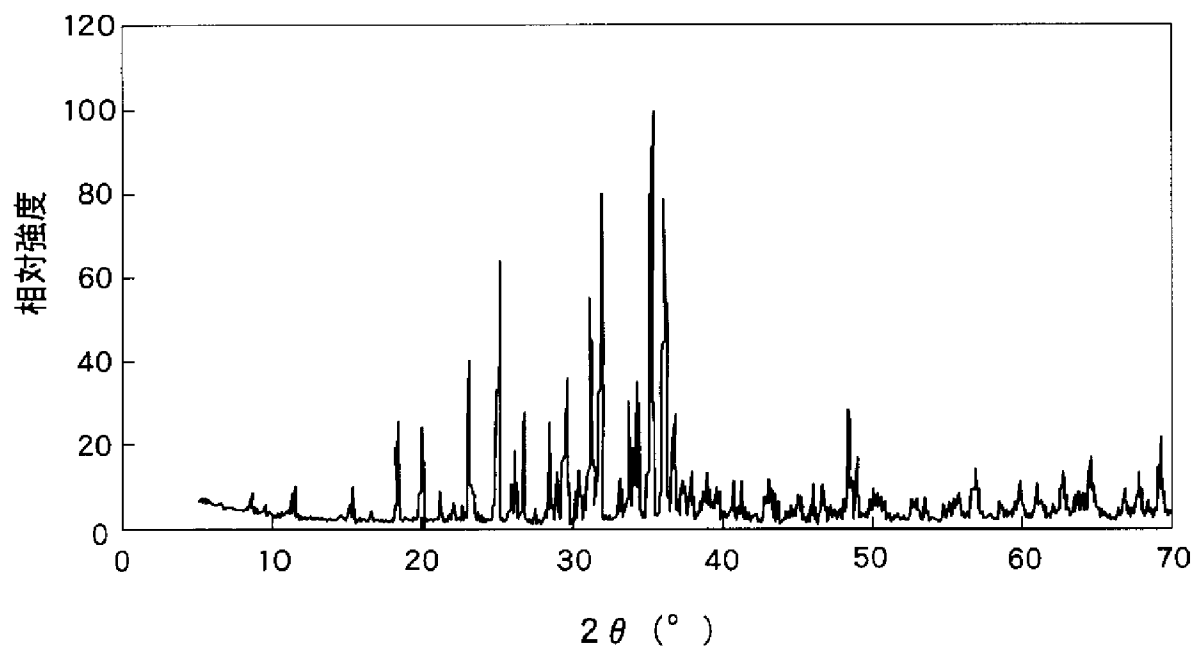
(b)



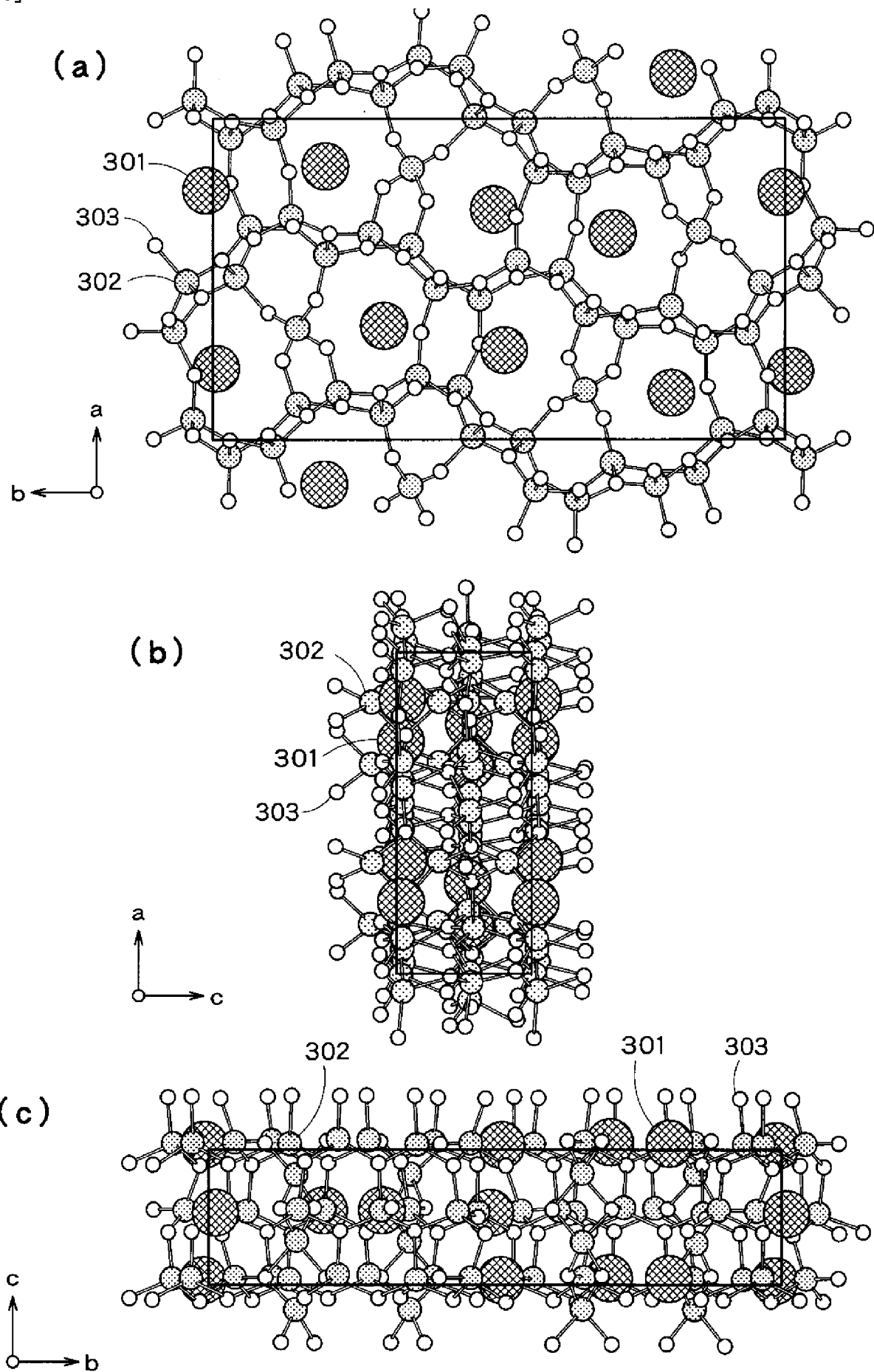
(c)



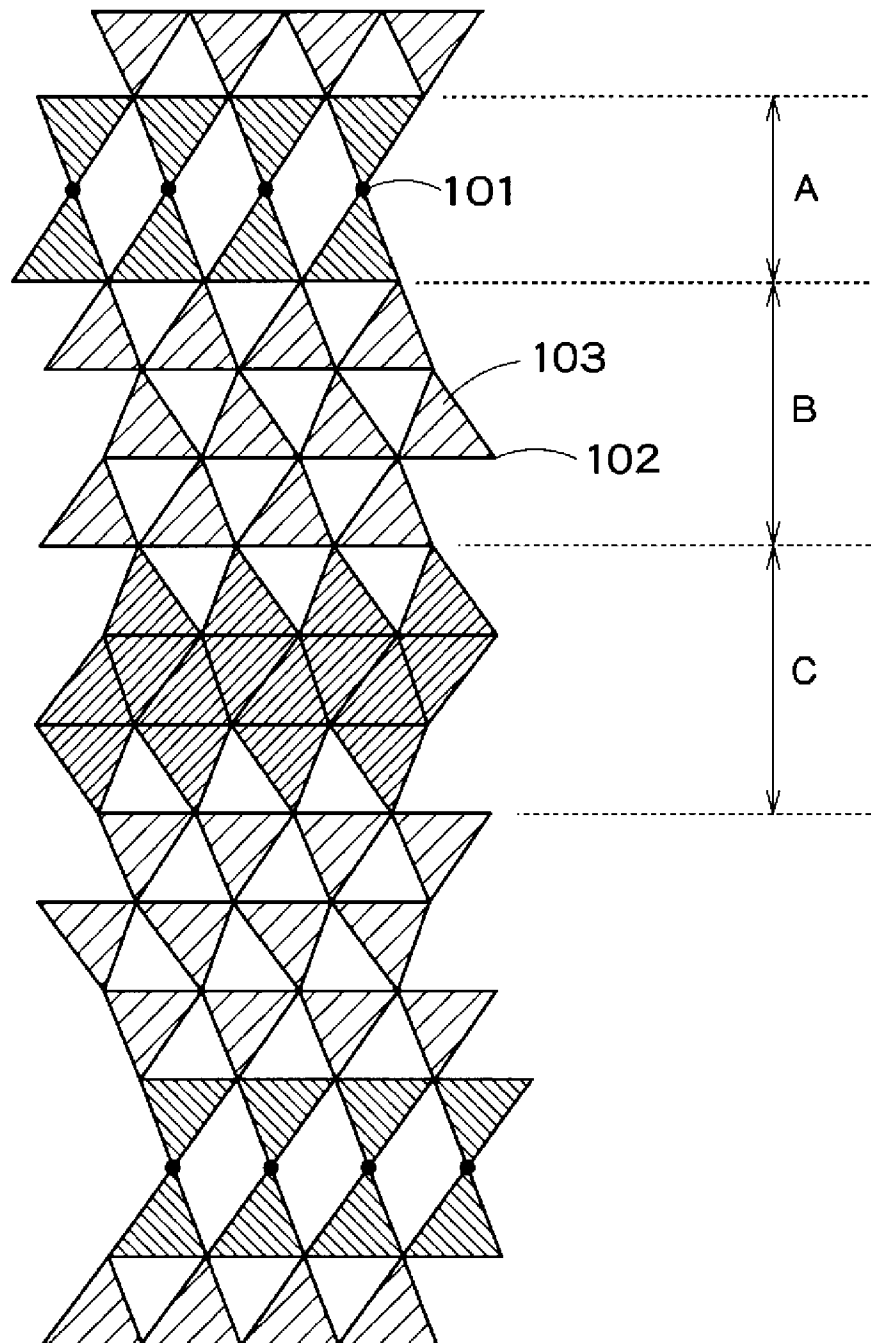
[図4]



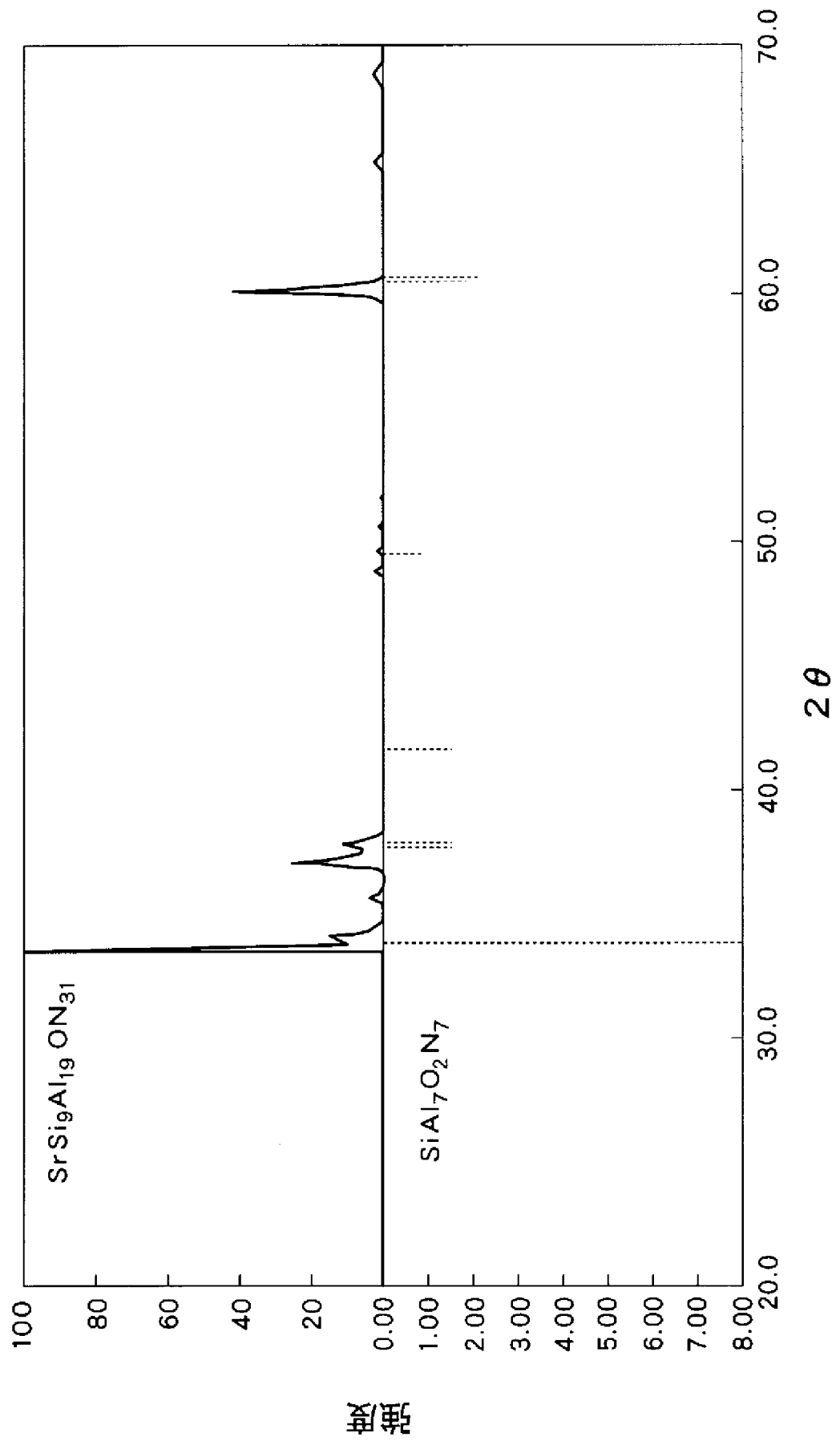
[図5]



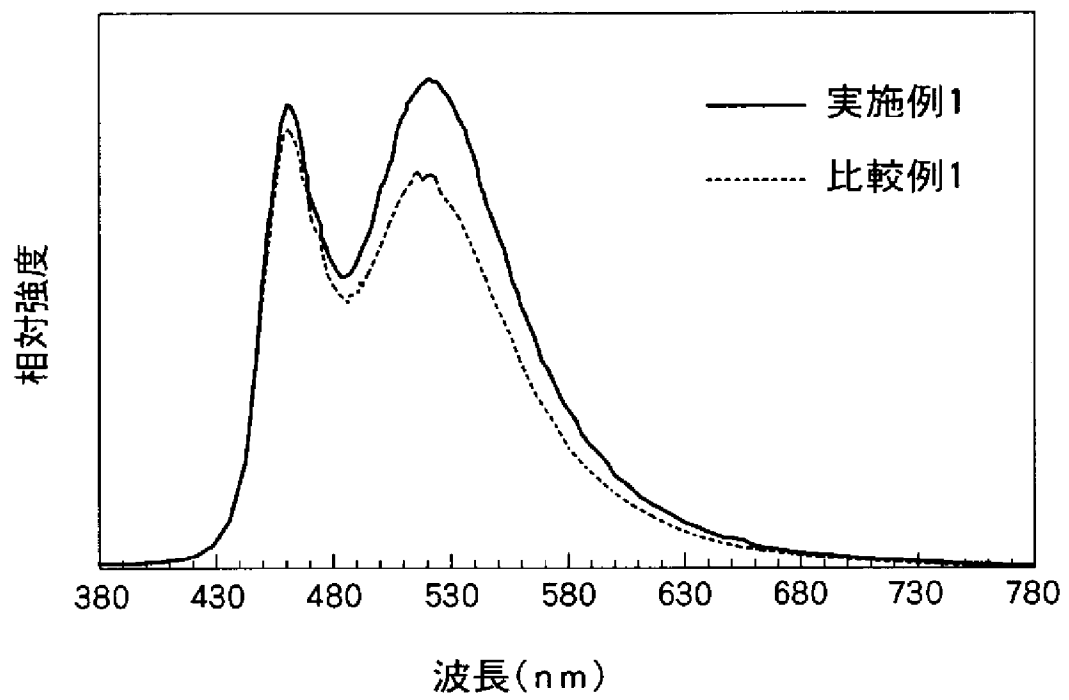
[図6]



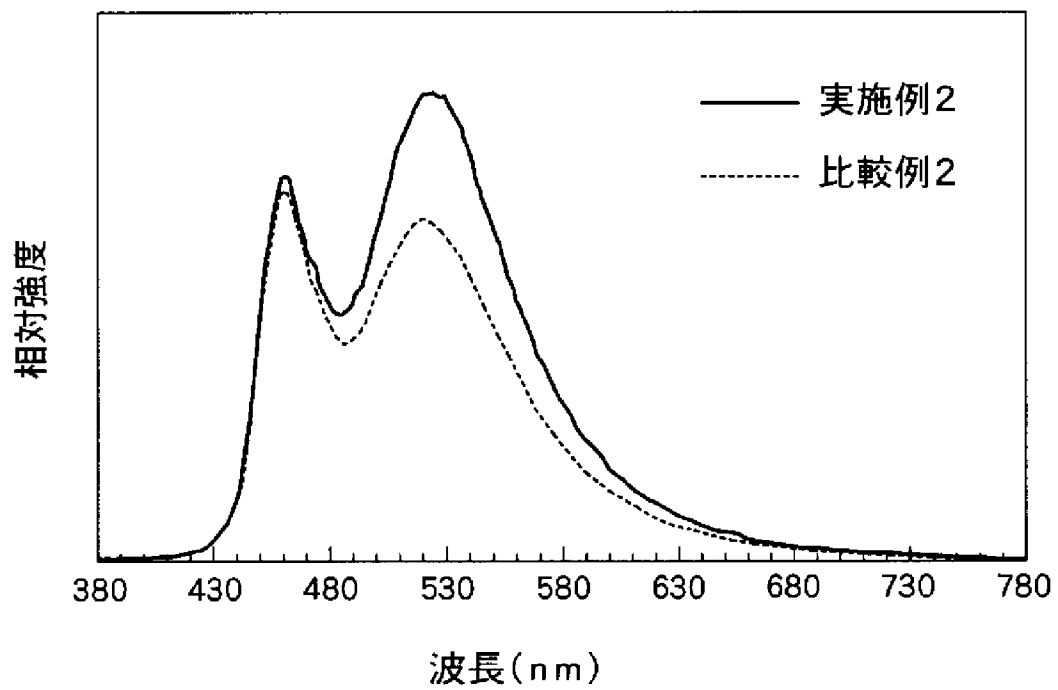
[図7]



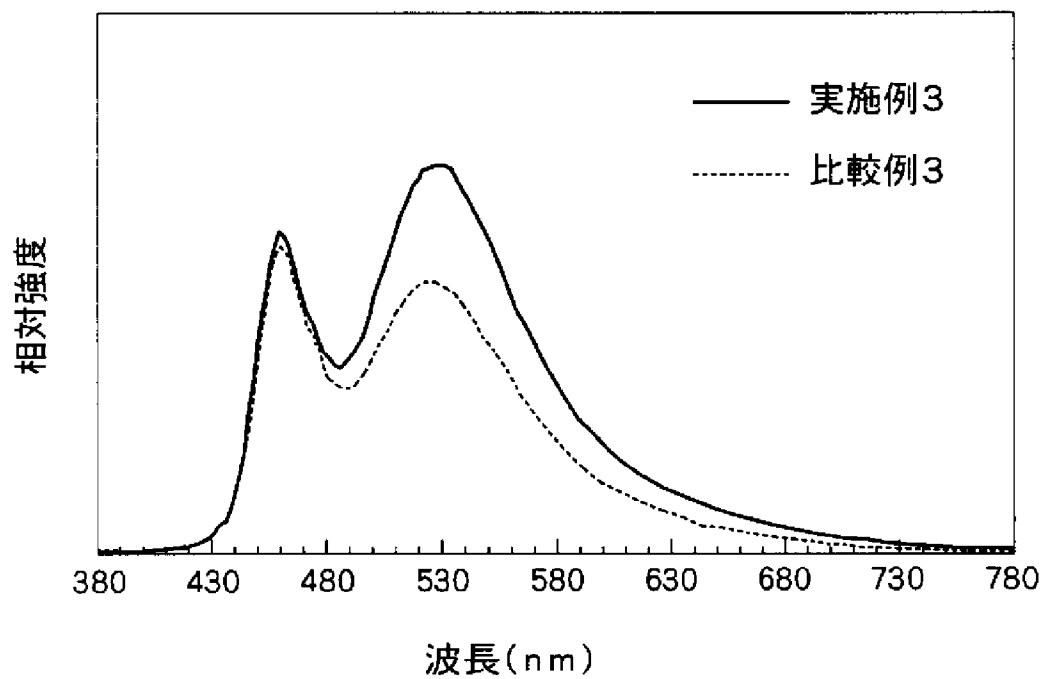
[図8]



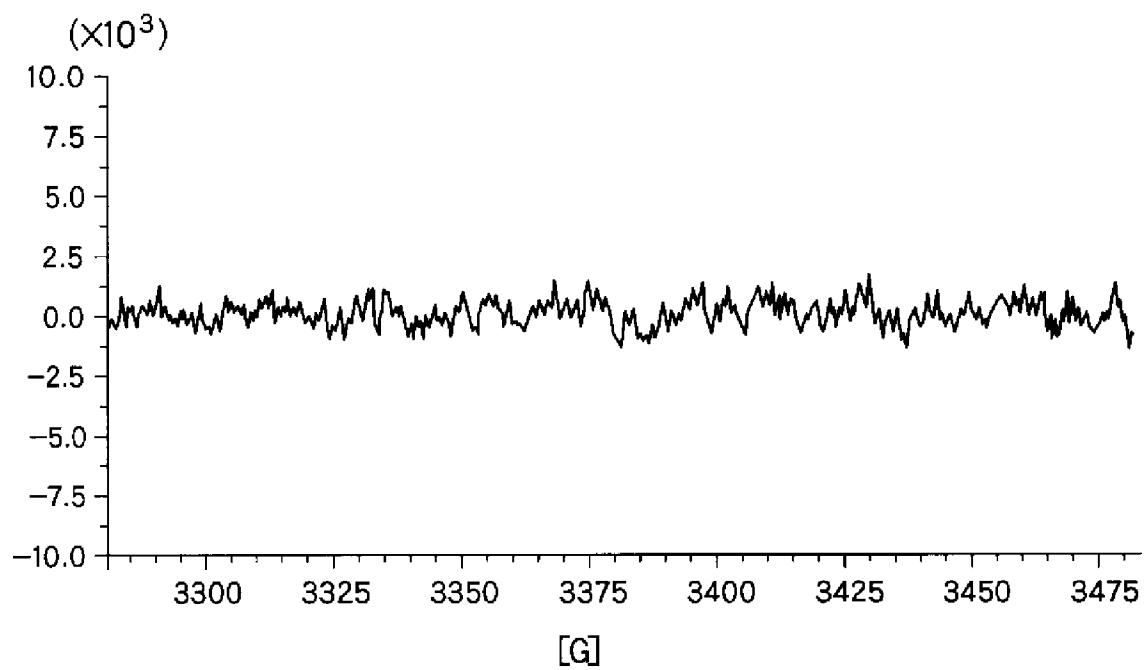
[図9]



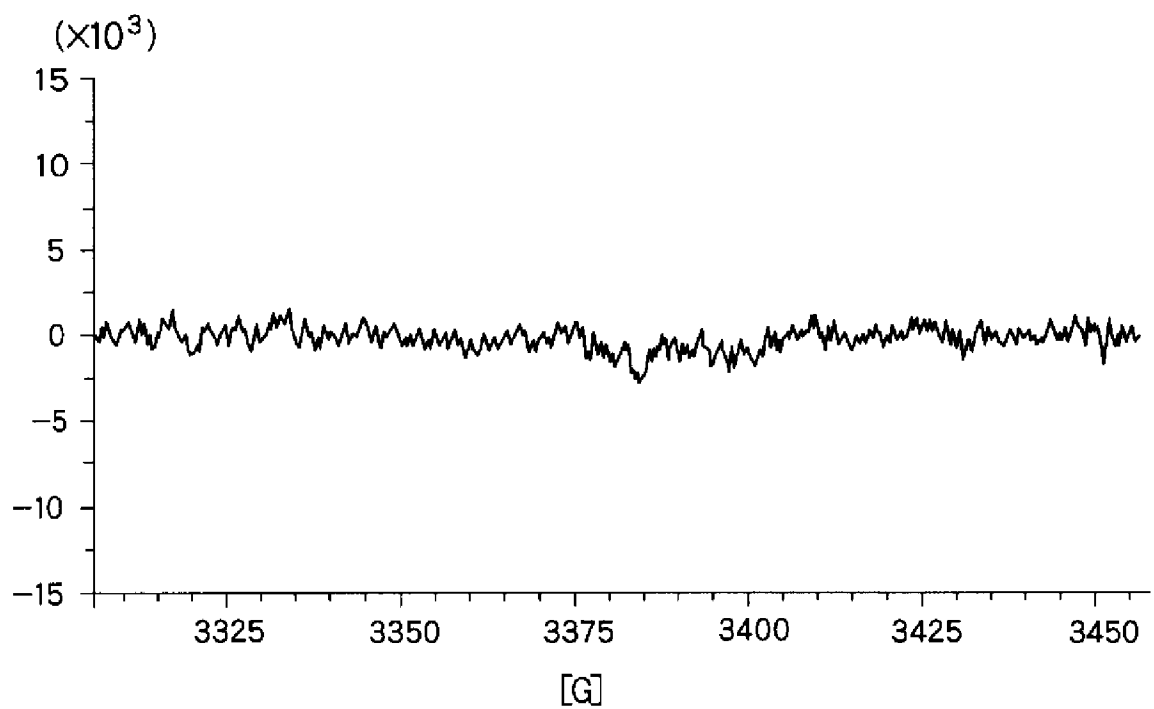
[図10]



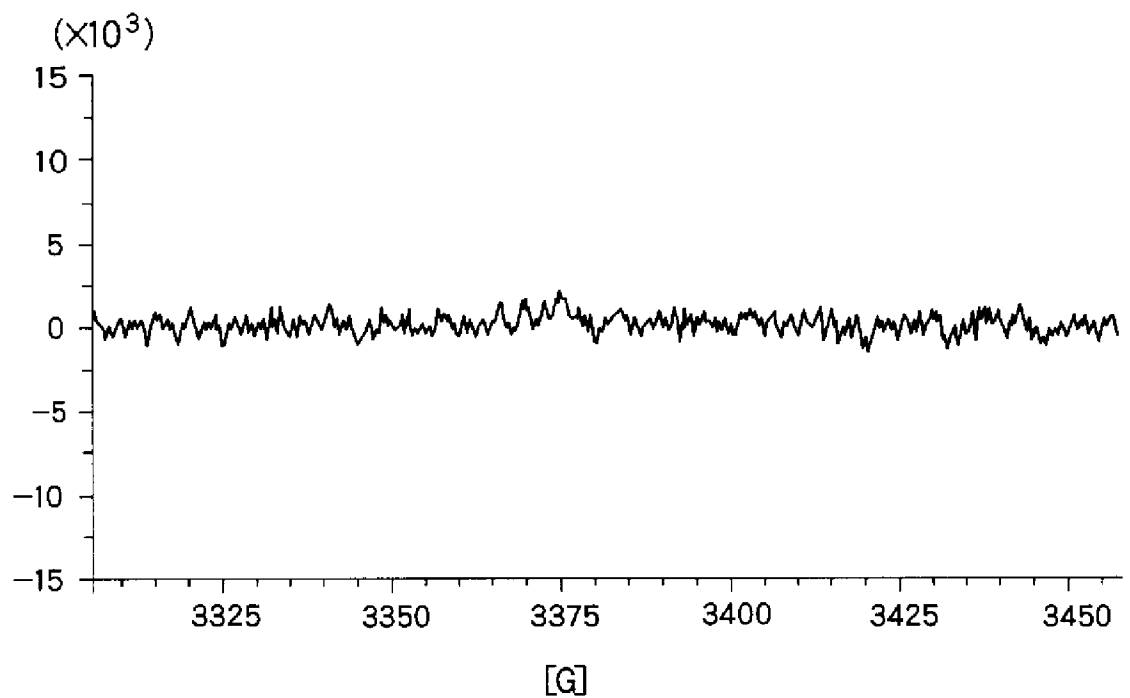
[図11]



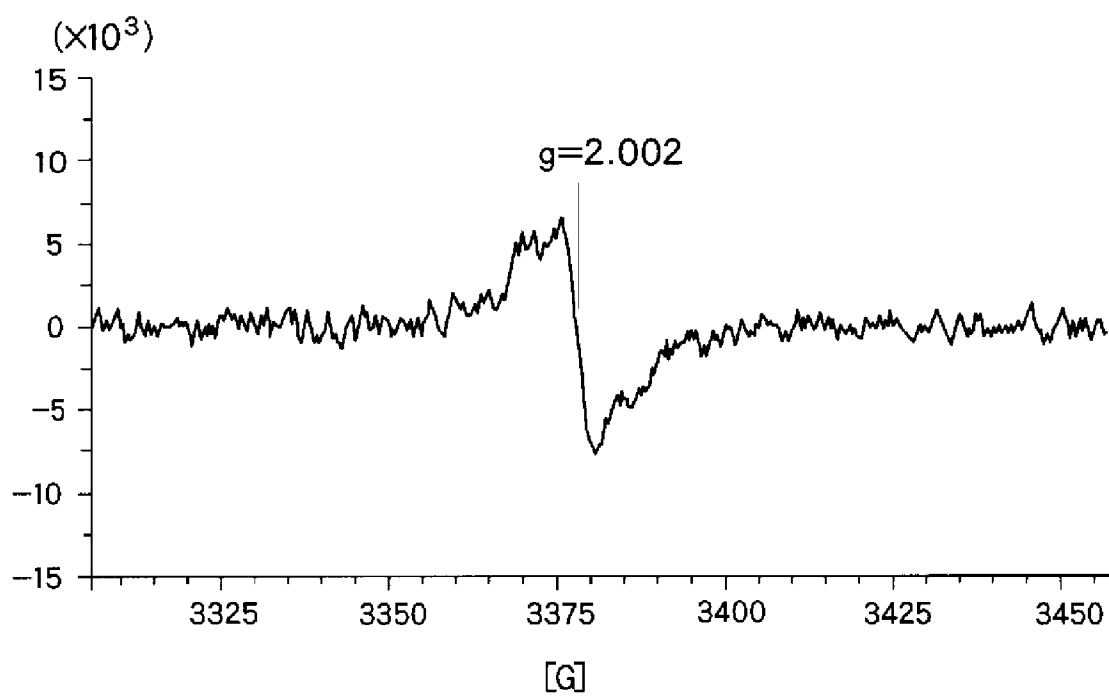
[図12]



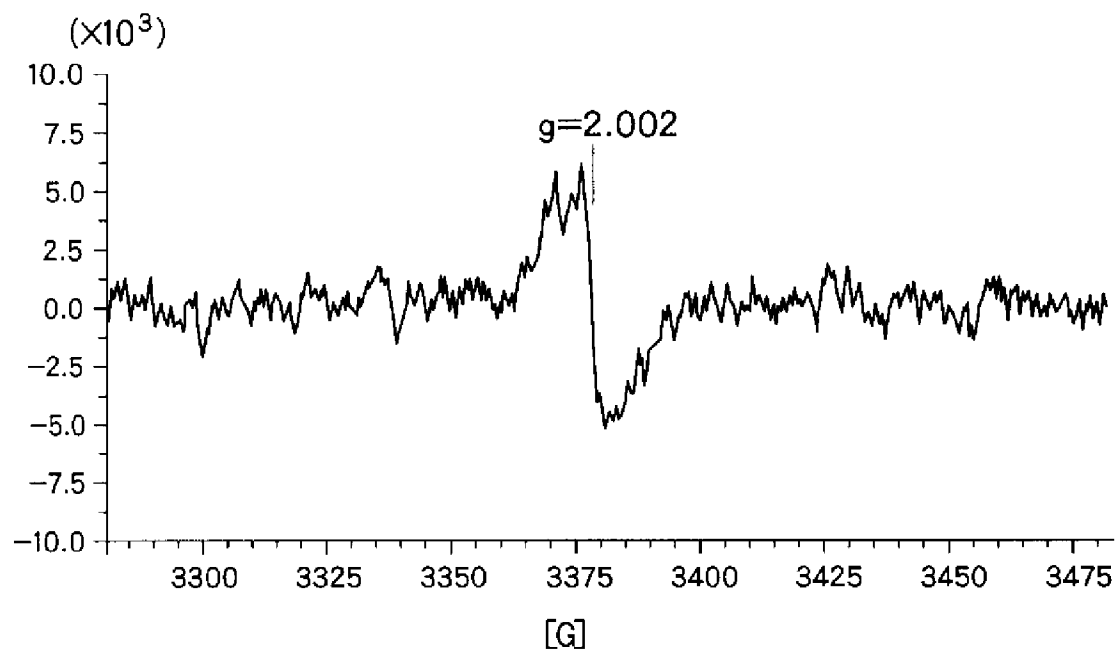
[図13]



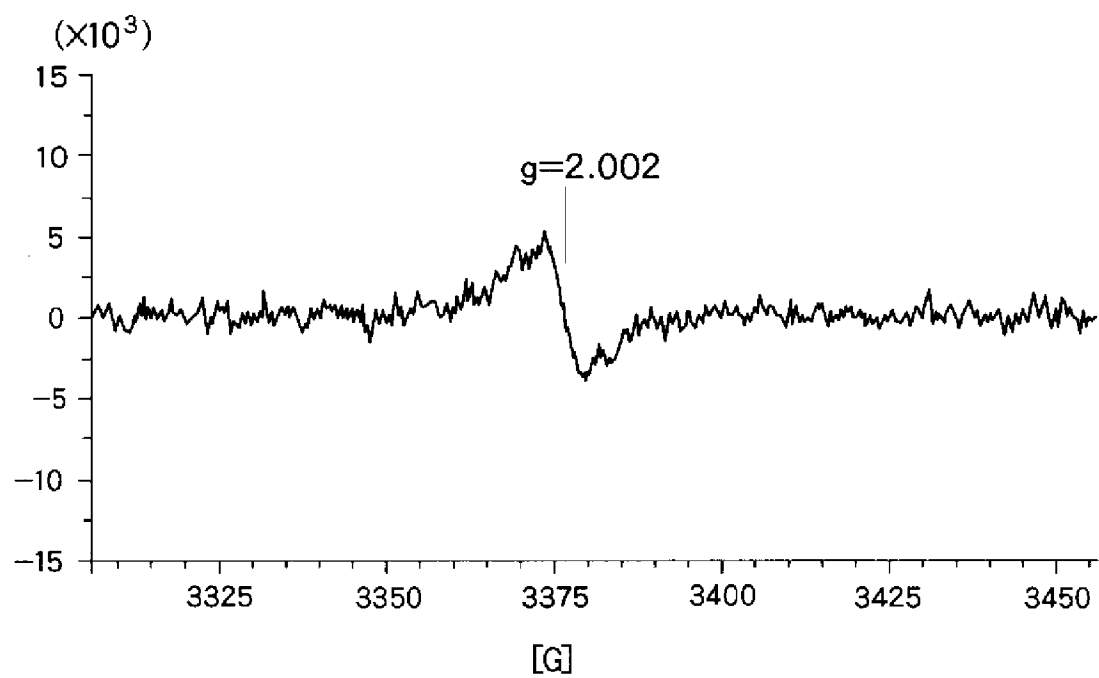
[図14]



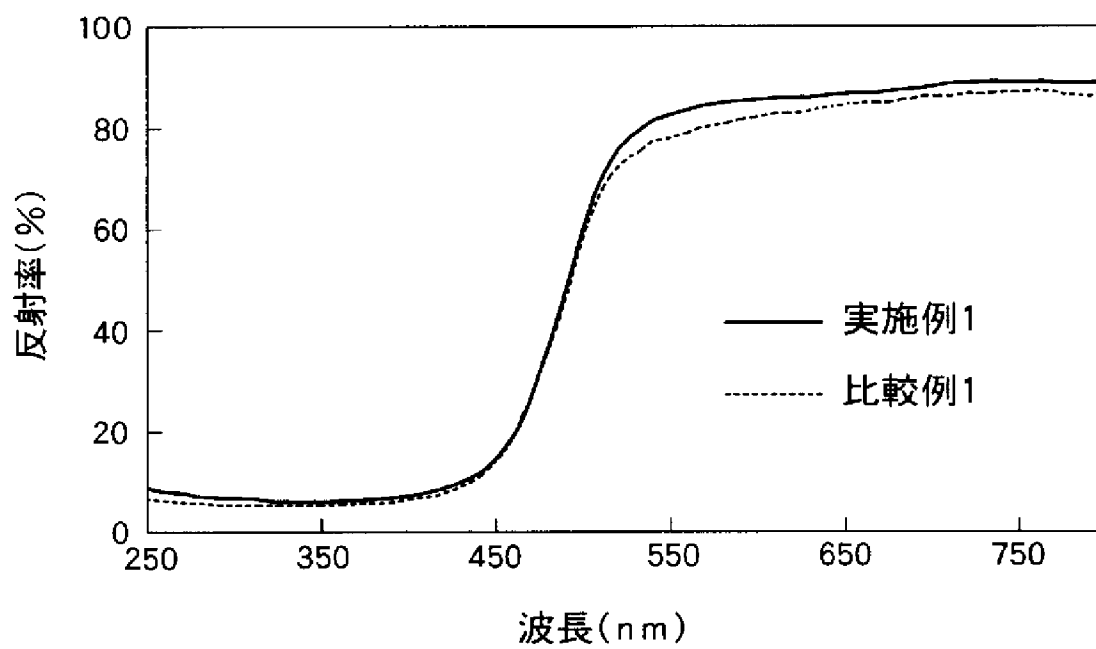
[図15]



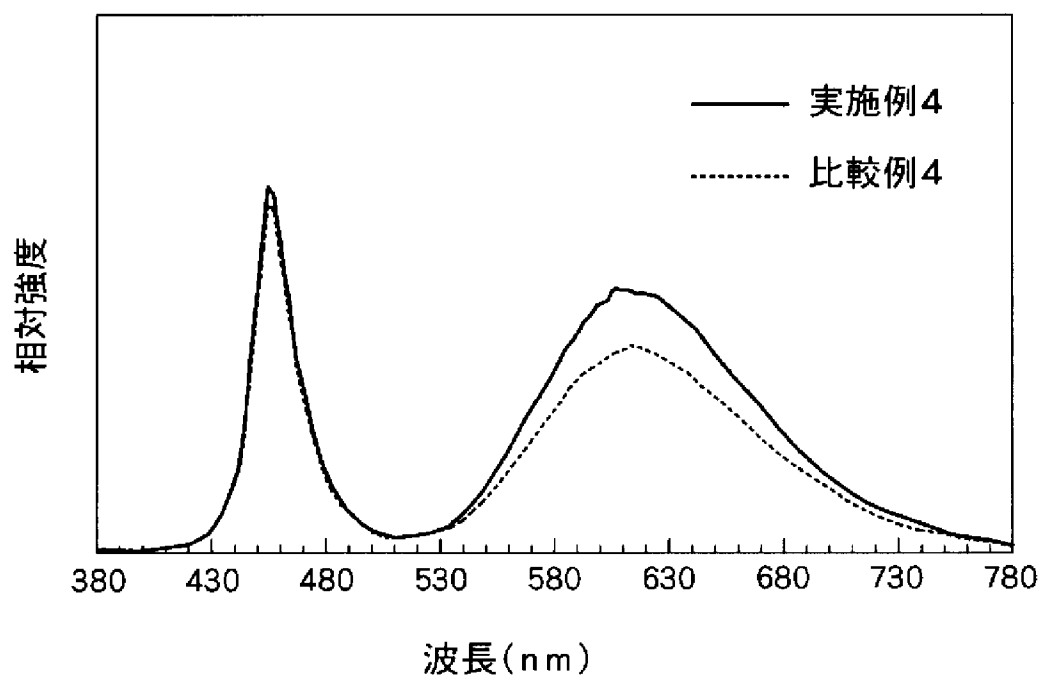
[図16]



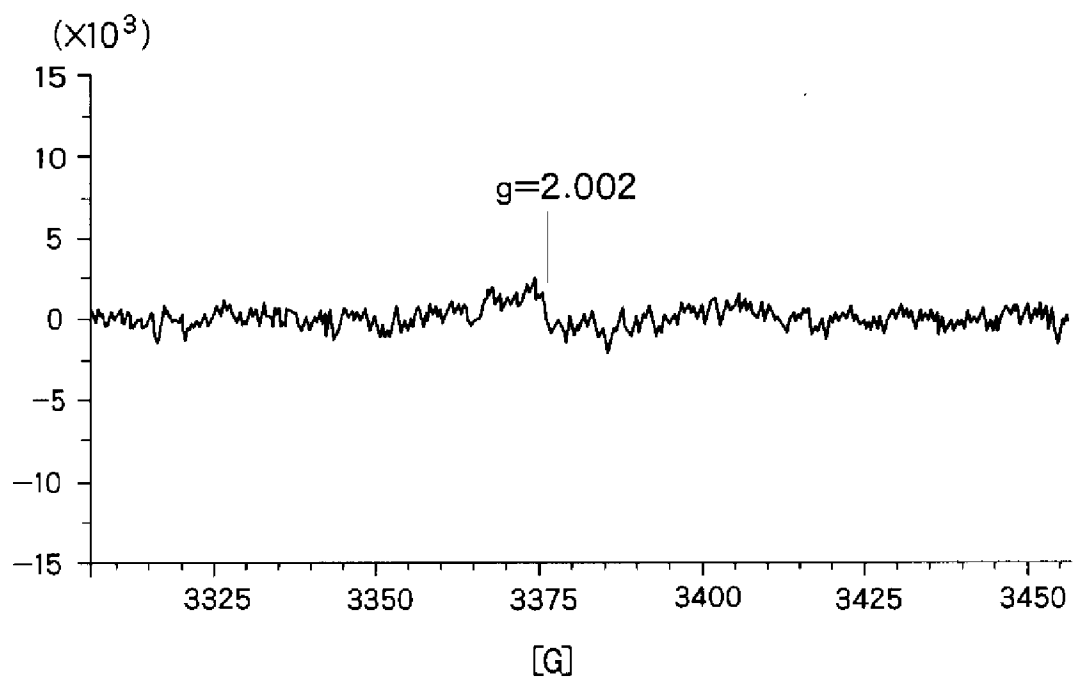
[図17]



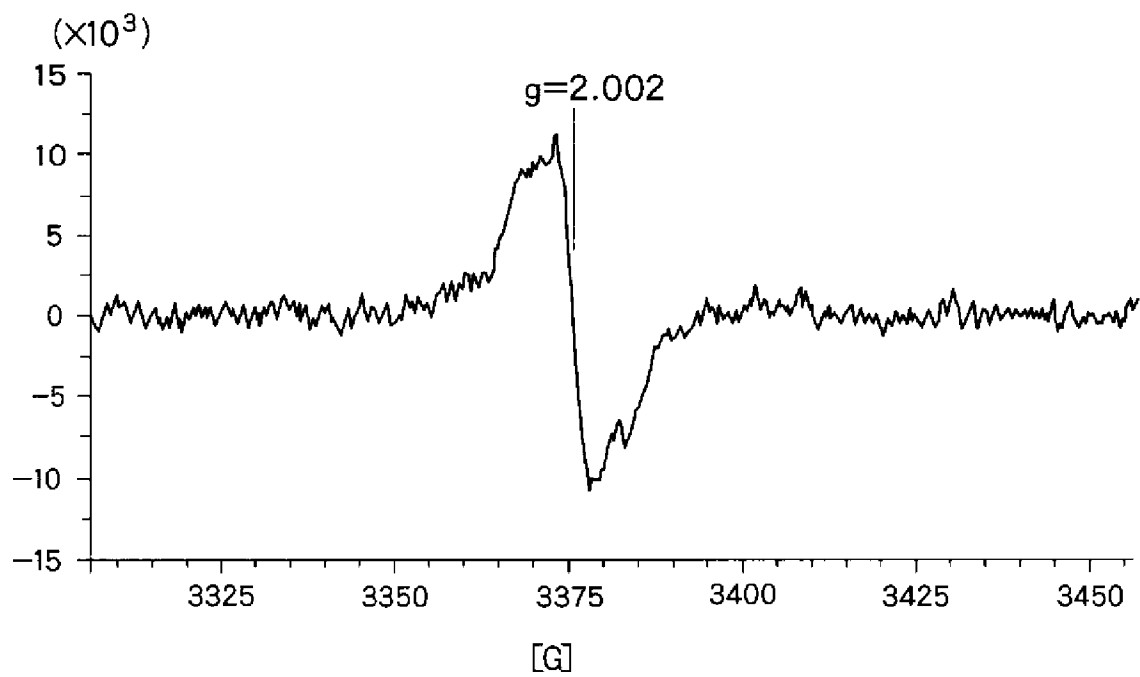
[図18]



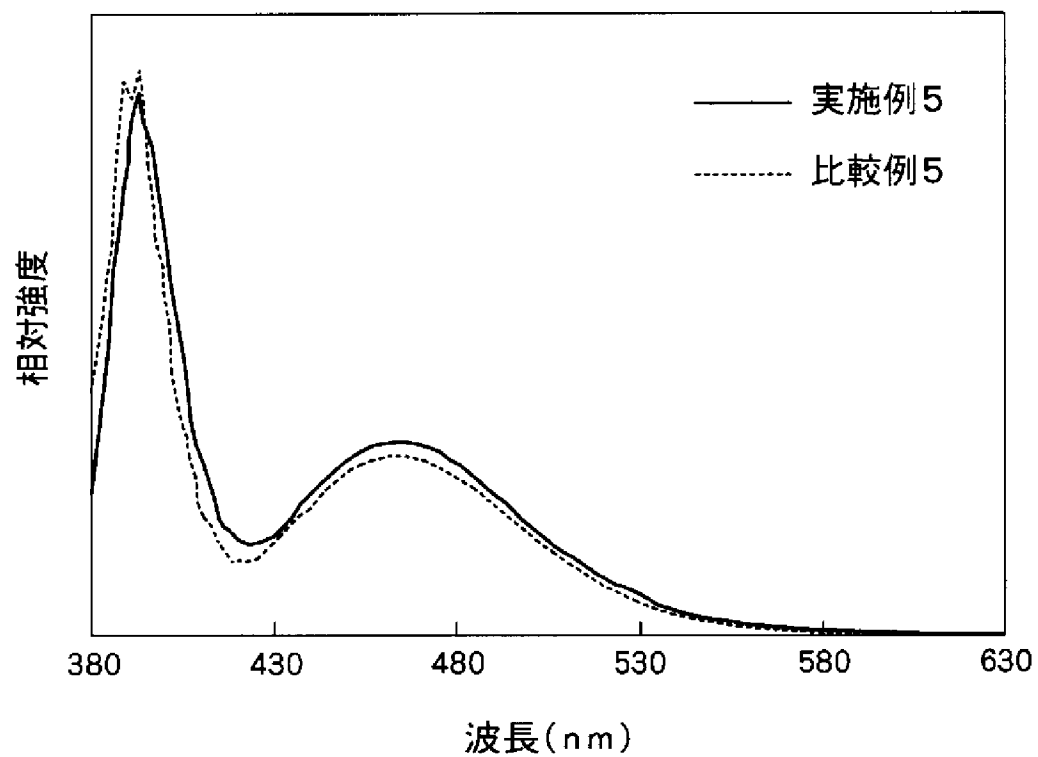
[図19]



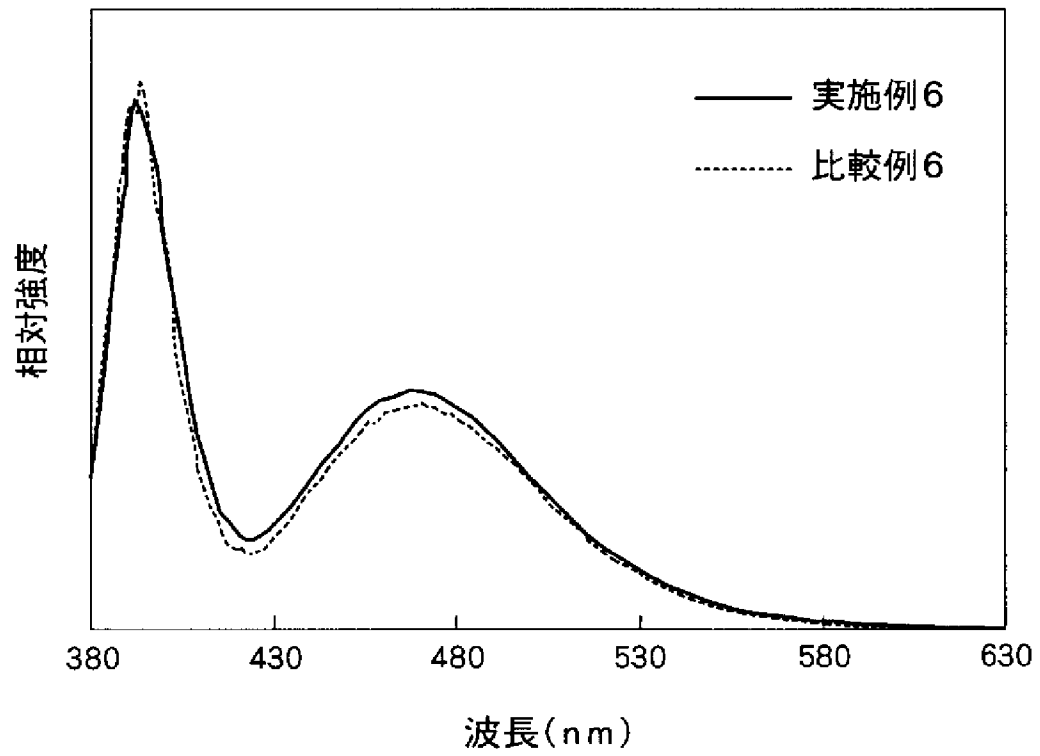
[図20]



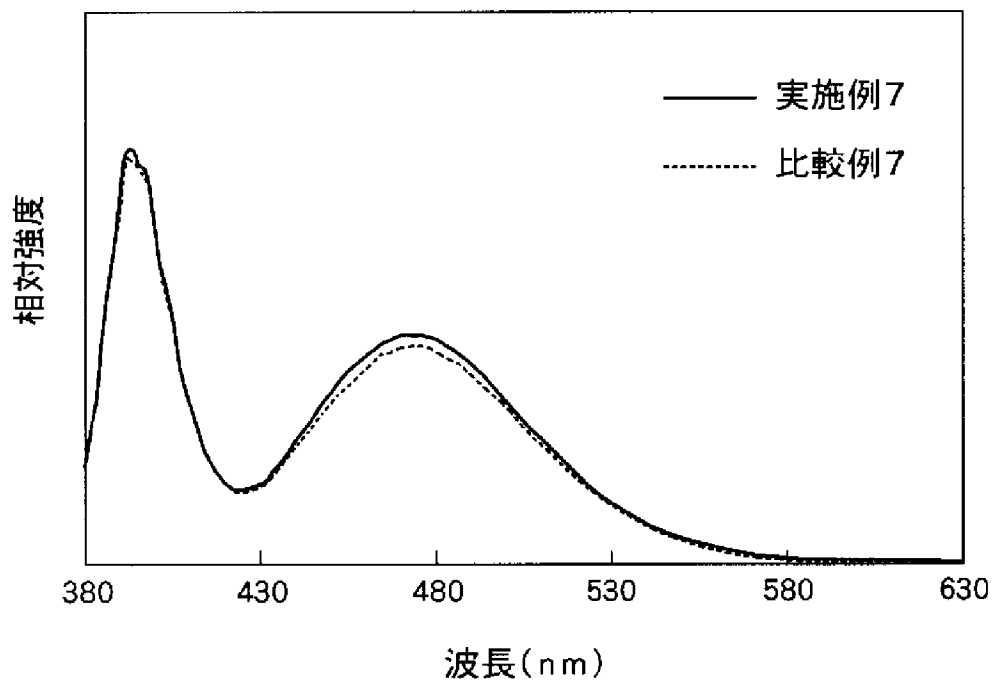
[図21]



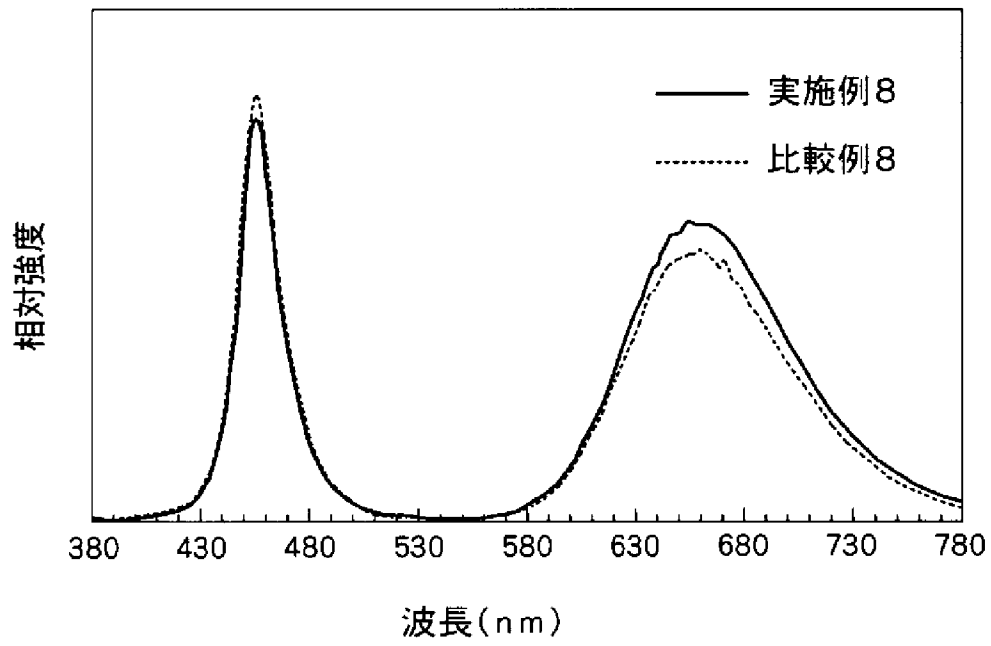
[図22]



[図23]



[図24]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/08, C09K11/64

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2008-189811 A (Osaka University), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text (Family: none)	1 2, 4-9, 11 3, 10
X Y A	JP 2005-48105 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text (Family: none)	1 2, 4-9, 11 3, 10
X Y A	JP 2008-177592 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text & US 2007/0259206 A1 & EP 1749074 A & WO 2005/103199 A1	1 2, 4-9, 11 3, 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
27 October, 2009 (27.10.09)

Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	Y.Fukuda, Luminescence Properties of Eu ²⁺ -Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes, Applied Physics Express, 2009.01.25, Vol 2, 12401-1~12401-3	2, 5-9 1, 3, 4, 10, 11
Y A	JP 2009-24030 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 05 February 2009 (05.02.2009), entire text (Family: none)	4-8, 11 1-3, 9, 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065104

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:

A matter common between the invention in claims 1-7 and the invention in claims 8-11 is an "oxynitride fluorescent substance in which ... Group IA elements, ... has been substituted by R."

However, as a result of a search, it has become obvious that the fluorescent substance is not novel because this fluorescent substance is disclosed in Y. Fukuda, Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes, Applied Physics Express, 25 January 2009 (25.01.2009), vol.2, 12401-1 to 12401-3.

(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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/JP2009/065104

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

Consequently, the fluorescent substance is within the scope of the prior art. That common matter is hence not a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2.

Therefore, there is no matter common between the invention in claims 1-7 and the invention in claims 8-11. Any other common matter is not considered to be a special technical feature in the meaning of the second sentence of PCT Rule 13.2. No technical relationship in the meaning of PCT Rule 13 can hence be found between those inventions.

To sum up, it is obvious that the inventions in claims 1-11 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/08 (2006.01)i, C09K11/64 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/08, C09K11/64

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

CA/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

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 Y A	JP 2008-189811 A (国立大学法人大阪大学) 2008.08.21, 全文 (ファミリーなし)	1 2, 4-9, 11 3, 10
X Y A	JP 2005-48105 A (松下電器産業株式会社) 2005.02.24, 全文 (ファミリーなし)	1 2, 4-9, 11 3, 10
X	JP 2008-177592 A (松下電器産業株式会社) 2008.07.31, 全文 & US	1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 2 0 0 9

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)

中西 祐子

4 V

3 6 4 9

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

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
Y A	2007/0259206 A1 & EP 1749074 A & WO 2005/103199 A1	2, 4-9, 11 3, 10
Y A	Y. Fukuda, Luminescence Properties of Eu ²⁺ -Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes, Applied Physics Express, 2009.01.25, Vol 2, 12401-1～12401-3	2, 5-9 1, 3, 4, 10, 11
Y A	JP 2009-24030 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2009.02.05, 全文 (ファミリーなし)	4-8, 11 1-3, 9, 10

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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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。

請求の範囲1－7に係る発明と、請求の範囲8－11に係る発明に共通の事項は、「IA族元素、・・・Rにより置換されている、酸窒化物蛍光体」である。

しかしながら、調査の結果、該蛍光体はY. Fukuda, Luminescence Properties of Eu²⁺-Doped Green-Emitting Sr-Sialon Phosphor and Its Application to White Light-Emitting Diodes, Applied Physics Express, 2009.01.25, Vol 2, 12401-1～12401-3 に開示されているから、新規でないことが明らかになった。

（特別ページに続く）

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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はあったが、異議申立てはなかった。

結果として該蛍光体は先行技術の域を出ないから、PCT 規則13.2 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。

そのため、請求の範囲 1－7に係る発明と請求の範囲 8－11に係る発明には共通の事項はない。PCT 規則13.2 の第2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの発明の間にPCT 規則13 の意味における技術的な関係を見いだすことができない。

したがって、請求の範囲 1－11に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。