

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054350 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C01B 21/082 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032907

(22) 国際出願日: 2019年8月22日(22.08.2019)

(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 2018-170866 2018年9月12日(12.09.2018) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [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: 小林 慶太 (**KOBAYASHI, Keita**); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 三谷 駿介 (**MITANI, Shunsuke**); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 近藤 良祐 (**KONDO, Ryouyusuke**); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 杉田 和也 (**SUGITA, Kazuya**); 〒8368510 福岡県大牟田

市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 松藤 拓弥 (**MATSUFUJI, Takuya**); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 梶山 亮尚 (**KAJIYAMA, Akihisa**); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (**AXIS PATENT INTERNATIONAL**); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目6番2号 新橋アイマークビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** FLUORESCENT MATERIAL AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体及び発光装置

(57) **Abstract:** This β -type sialon fluorescent material is represented by formula 1, wherein with respect to D10, D50 and D90 (unit: μm) as measured by a volume-basis laser diffraction/scattering method, D50 is 10 μm or less, and the values of D10, D50 and D90 satisfy the relationship represented by formula 2. Formula 1: $\text{Si}_{12-a}\text{Al}_a\text{O}_b\text{N}_{16-b}:\text{Eu}_x$ (in the formula, $0 < a \leq 3$; $0 < b \leq 3$; $0 < x \leq 0.1$) Formula 2: $(\text{D90}-\text{D10})/\text{D50} < 1.6$ (Herein, D10, D50 and D90 (unit: μm) are measured by a volume-basis laser diffraction/scattering method, and they are obtained by measuring 0.5 g of a fluorescent substance charged into 100 ml of an ion exchange aqueous solution with 0.05 wt% sodium hexametaphosphate mixed therein, the solution subjected to dispersion treatment using an ultrasonic homogenizer with a tip thereof placed at the center of the solution for 3 minutes at an oscillation frequency of 19.5 ± 1 kHz and an amplitude of 32 ± 2 μm .)

(57) 要約: 下記式1で示される β 型サイアロン蛍光体であって、レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90(単位はそれぞれ $[\mu\text{m}]$)に関し、D50が10 μm 以下であり、D10、D50、D90の値が下記式2の関係を満たす、 β 型サイアロン蛍光体。式1: $\text{Si}_{12-a}\text{Al}_a\text{O}_b\text{N}_{16-b}:\text{Eu}_x$ (式中、 $0 < a \leq 3$; $0 < b \leq 3$; $0 < x \leq 0.1$) 式2: $(\text{D90}-\text{D10})/\text{D50} < 1.6$ (ただし、前記レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90(単位は、それぞれ $[\mu\text{m}]$)が、測定する蛍光体0.5gを、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%混合したイオン交換水溶液100ml中に投入し、これを発振周波数19.5 $\pm$ 1kHz、振幅が32 $\pm$ 2 μm の超音波ホモジナイザーを用い、チップを液の中央部に配置して3分間分散処理した液を用いた測定値である。)

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 蛍光体及び発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ Ｅｍｉｔｔｉｎｇ Ｄｉｏｄｅ）で使用される蛍光体及び当該蛍光体を用いた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 発光装置として、青色ＬＥＤと緑色蛍光体、赤色蛍光体などを組み合わせて白色光を得るＬＥＤパッケージ（単にＬＥＤともいう）は広く知られている（特許文献１）。前記蛍光体の製造方法としては、例えば蛍光体原料を混合して焼成する工程に引き続き、前記焼成工程の焼成温度より低温で、不活性雰囲気や還元雰囲気又は真空中で、再焼成又はアニール処理を行う製法が一般的に知られている（特許文献２）。また、焼成工程の焼成温度より低温で再焼成又はアニール処理を行うことにより、蛍光体の蛍光特性が改善されることが知られている。さらに、蛍光体の粒子形態を制御することで、発光装置の明るさを改善できることも知られている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特許第４７６９１３２号公報

特許文献２：特許第５５０８８１７号公報

特許文献３：特許第５３６８９８５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 液晶ディスプレイは、小型化、薄型化させる開発が近年進められつつあり、そのような液晶ディスプレイのバックライトに使用されるＬＥＤも、さらに小型化、薄型化（例えばミニＬＥＤ、マイクロＬＥＤなど）が求められている。また、新規構造のディスプレイや発光装置向けとして、蛍光体を含む蛍光体シートや蛍光体プレートなどの開発も進められている（本発明では、

以上をまとめて「小薄化した蛍光発光デバイス」と呼ぶことがある）。このような小薄化した蛍光発光デバイスの開発や製造に対応するため、それに用いられる蛍光体にも小型化、即ち小粒子径化が求められている。なお、例えば小型化したLEDパッケージでは、LEDに対して単に蛍光体粒子のサイズの適合性を高めれば良いわけではなく、LEDの大きさに対して蛍光体の粒子径が不釣り合いに大きいと、LED輝度のバラつきや、色度のずれが発生しやすくなり、また製造時の収率も低下するため、その面からも蛍光体の小粒子径化が求められている。但し、徒に蛍光体を小粒子径化しても、その発光特性が劣化して輝度が低下する傾向がある。

[0005] したがって、蛍光体を小粒子径化してもその発光特性が劣化せず輝度も低下しないような新規な手法が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、D50が $10\mu\text{m}$ 以下であり、蛍光体への励起光（例えば455nm単色光）の波長を別の波長に変換する効率、即ち蛍光体の内部量子効率、及び光吸収率（前記励起光が蛍光体に吸収される割合）が高い β サイアロン型蛍光体を提供することを目的とする。また本発明の蛍光体を含む発光装置を提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは鋭意検討の結果、小粒子径化して微粉末とした蛍光体において、特に小さい分布域の粉末（以下、「超微粉」という）の割合を低減させることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は以下を提供できる。

[0008] (1) 下記式1で示される β 型サイアロン蛍光体であって、
レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90（単位はそれぞれ $[\mu\text{m}]$ ）に関し、D50が $10\mu\text{m}$ 以下であり、D10、D50、D90の値が下記式2の関係を満たす、 β 型サイアロン蛍光体。



（式中、 $0 < a \leq 3$; $0 < b \leq 3$; $0 < x \leq 0.1$ ）

$$\text{式2: } (D90 - D10) / D50 < 1.6$$

(ただし、前記レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90(単位は、それぞれ[μm])が、測定する蛍光体0.5gを、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%混合したイオン交換水溶液100ml中に投入し、これを発振周波数19.5±1kHz、振幅が32±2μmの超音波ホモジナイザーを用い、チップを液の中央部に配置して3分間分散処理した液を用いた測定値である。)

[0009] (2) 波長800nmの光に対する拡散反射率が95%以上である、(1)に記載のβ型サイアロン蛍光体。

[0010] (3) 波長600nmの光に対する光吸収率が6%以下である、(1)又は(2)に記載のβ型サイアロン蛍光体。

[0011] (4) β型サイアロン蛍光体の、BET法で測定した比表面積から算出した平均粒子径 D_{BET} [μm]と、前記レーザー回折・散乱法で測定したD50 [μm]とが、下記式3の関係を満たす、(1)～(3)のいずれか一項記載のβ型サイアロン蛍光体。

$$\text{式3: } D50 / D_{BET} < 2.1$$

[0012] (5) (1)～(4)のいずれか一項記載のβ型サイアロン蛍光体を含むLED又は蛍光体シート又は蛍光体プレートを有する発光装置。

発明の効果

[0013] 本発明の実施により、D50が10μm以下であるが、内部量子効率、及び光吸収率が高いβ型サイアロン蛍光体を得ることができる。また、本発明の蛍光体を用いた発光装置を提供することができる。なお本発明のβ型サイアロン蛍光体は、小薄化した蛍光発光デバイスの製造にも好ましく用いることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、具体的な実施形態を用いて本発明を説明するが、本発明の範囲は特定の実施形態に限定されない。

[0015] (β型サイアロン蛍光体及び発光装置)

本発明の蛍光体は、 $\text{Si}_{12-a}\text{Al}_a\text{O}_b\text{N}_{16-b}:\text{Eu}_x$ （式中、 $0 < a \leq 3$ ； $0 < b \leq 3$ ； $0 < x \leq 0.1$ ）の式で表される β 型サイアロン蛍光体である。

[0016] なおLEDや蛍光体シート、蛍光体プレートで本発明の蛍光体を使用する場合は、一般にシリコン系もしくはエポキシ系の樹脂中に、又は透明もしくは可視光を透過するセラミックス中に、本発明の蛍光体を分散させて使用する。本発明の β 型サイアロン蛍光体は、例えば数十 μm 程度の大きさのマイクロLEDや、厚さが数十 μm の蛍光体シートなど小薄化した蛍光発光デバイスの製造にも好ましく用いることができるが、レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD50が10 μm 以下であることが必要である。なおD50は、粒径分布曲線において、小粒子径側からの体積の累積で50%となる粒径であり、メディアン径ともいう。D50が10 μm より大きいと、例えばマイクロLEDを作製した際に、蛍光体を含む量や分散状態にばらつきが生じやすくなり、LEDの色や輝度のばらつきが大きくなる傾向があるため、製品の歩留まりが顕著に低下することがある。

[0017] また本発明の β 型サイアロン蛍光体は、レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90（単位はそれぞれ $[\mu\text{m}]$ 、ここでいうD50は、前記メディアン径D50と同じ）が、 $(D90 - D10) / D50 < 1.6$ の式を満たしている必要がある。

[0018] 従来の β 型サイアロン蛍光体は、蛍光体のレーザー回折・散乱法で測定した体積頻度を基準とするD50が、10～30 μm 程度であると β 型サイアロン蛍光体の結晶性も良く、LED輝度の向上にも適しているとされてきたが、このような蛍光体のD90は30～50 μm 、D100では100 μm に近い大きさとなる。なお本発明で50 μm を超える粒子径の粉（粒子）を「粗粉」と呼ぶことがある。D10は、粒径分布曲線において、小粒子径側からの体積の累積で10%となる粒径であり、D90は、粒径分布曲線において、小粒子径側からの体積の累積で90%となる粒径であり、D100は、粒径分布曲線において、小粒子径側からの体積の累積で100%となる粒径である。

[0019] 現在開発が進められている、数十 μm 程度の厚さの蛍光体シートの作製や、数十 μm 程度の大きさのLEDなどの小薄化した蛍光発光デバイス作製過程においては、例えば数十 μm 程度の充填ノズル中や、スクリーン印刷のメッシュに、蛍光体を分散させた樹脂や透明材料を安定して通すため、蛍光体のレーザー回折・散乱法で測定した体積頻度を基準とするD100は、ノズル内径やメッシュの目開きの3分の1以下の大きさに抑えることが一般に好ましいとされている。3分の1を超えるとノズル詰まりやメッシュ詰まりを起こし易くなるため、小薄化した蛍光発光デバイスの工業的な製造が困難となる。

[0020] 本発明の β 型サイアロン蛍光体を得る方法に特に限定はない。粗粉や超微粉がなるべく生成しないよう、蛍光体の粒子径の成長を制御しながら合成する方法でも良いし、例えば原料粉末の焼成により得た焼成物（本発明の β 型サイアロン蛍光体より大きなD50を有する、又は塊状である蛍光体）を、機械的な手段を用いて粉砕する方法でもよい。

[0021] 但し後者の方法で、10 μm 以下のD50を達成させようとする場合、一般には強く粉砕する必要があるが、蛍光体中の結晶欠陥を比較的多く有する超微粉の割合が増え、内部量子効率が低下する。また超微粉は比表面積が大きいため、反射が多くなる（蛍光体に吸収される光が低下する）ため、励起光の吸収率が低下する傾向がある。後者の方法では、超微粉についても許容される限り少なく含む β 型サイアロン蛍光体を得るため、例えば強い粉砕処理を実施後、次いで含まれている超微粉を除去することにより、蛍光体全体として反射が抑制され、吸収される励起光がより増加する。また、欠陥が多い超微粉が除去されるため、高い内部量子効率が得られ、小薄化した蛍光発光デバイスに好ましく用いられる β 型サイアロン蛍光体を得られる。

[0022] β 型サイアロン蛍光体から粗粉や超微粉を除去する方法についても特に限定はない。一般的には機械的な篩を用いたり、液状の媒質（好ましくは水）中の沈降速度が、粒子径によって異なることを利用し、デカンテーションにより粗粉や超微粉を除去することが可能である。さらに粒子径の違いにより

、その遠心力が異なる原理を応用した液体サイクロンや、風力を利用した旋回気流式分級機、その他公知の装置を適用することが可能である。また、これらの操作の際に、固液を分離する際には、ろ紙やメンブレンフィルターで濾過しても良いし、遠心力を応用した脱水装置、固液分離装置を適用しても良い。これらの装置や手段は適宜組み合わせたり、繰り返し実施しても良い。

[0023] 本発明の β 型サイアロン蛍光体の $D50$ は $10\mu m$ 以下に設定するが、併せて小薄化した蛍光発光デバイスの製造過程に支障を発生させるような粗粉、また蛍光体の輝度に影響を及ぼすような超微粉が、許容される程度に少なく含むように設定する必要がある、以上の観点から、本発明の β 型サイアロン蛍光体は、 $(D90 - D10) / D50 < 1.6$ の関係を満たす必要がある。即ち、ある $D50$ の値に対して $D90$ と $D10$ の差が一定値より小さいことを示すので、そのためには $D10$ より小さい粒子、及び $D90$ より大きい粒子が少ないことを示す。本発明では $D50$ は $10\mu m$ 以下であるため、 $D10$ より小さい粒子とは、粒子径が数 μm からサブミクロン以下となる粒子である。本発明では、 $(D90 - D10) / D50 < 1.6$ の関係を満たせば、必然的に β 型サイアロン蛍光体の特性に悪影響を及ぼす微粉（本明細書では、特に $0.2\mu m$ 以下の粒子を「超微粉」と定義する）の割合も少なくなる。

[0024] 一般に $(D90 - D10) / D50$ の値は、粒径分布の広がりを目安となる指標となる値であるが、この値が 1.6 以上となるような場合は、超微粉の割合が全体的に増えることで比表面積が増加し、反射、散乱が増加し、励起光の吸収率が低下してしまう問題が発生する。さらに、超微粉が多いと粉砕による欠陥が多い場合や、結晶性が悪い場合があり、内部量子効率が低下する問題も起こる。また、スパン値が大きいと $d50$ に対する $d10$ が小さくなり、超微粉の割合が大きくなり、LED化した際に超微粉によって光が散乱、反射され、LEDの外に光が発するまでにLED内で光が回遊し、リフレクターや樹脂などにより光が減衰（熱などに変化）し、LED全体の輝

度が低下しやすくなる。これは蛍光体と樹脂を混合して作成した蛍光体シートでも同様の傾向となる。蛍光体シートに青色の励起光を照射し、反対側から出てくる励起光の透過光と蛍光を測定し、照射した励起光に対して出てくる蛍光の割合を比較すると、スパン値が大きい、すなわち超微粉を多く含んだ蛍光体は励起光に対する蛍光の割合が低下する。

[0025] なおレーザー回折・散乱法で粉体の粒子径を測定する場合には、測定前に粉体同士の凝集を解き、分散媒中に十分に分散させておくことが肝要であるが、分散条件に相違があると測定値に差が生じることもあることから、本発明の β 型サイアロン蛍光体のレーザー回折・散乱法によるD10、D50、D90などの測定値は、JIS R1622及びR1629に従って、測定する蛍光体0.5gを、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%混合したイオン交換水溶液100ml中に投入し、これを発振周波数 19.5 ± 1 kHz、チップサイズ20 ϕ 、振幅が 32 ± 2 μ mの超音波ホモジナイザーを用いて、チップを液の中央部に配置して3分間分散処理した液を用いた測定値であると定める。ここで 19.5 ± 1 の表記は、18.5以上20.5以下の範囲であることを示し、 32 ± 2 は、30以上34以下の範囲であることを示す。

[0026] 本発明の β 型サイアロン蛍光体に関しては、粒子の大きさに関する規定の他に、 β 型サイアロン蛍光体の波長800nmの光に対する拡散反射率が95%以上であることが好ましい。即ち、 β 型サイアロン蛍光体の賦活元素であるEuが、本来は吸収しない、例えば波長800nmの光を蛍光体に照射して拡散反射率を確認すると、蛍光体の結晶欠陥や本発明の β 型サイアロン以外の化合物（異相ともいう）による余分な光の吸収を確認することが可能である。例えば機械的な粉碎を強く行うことで小粒子径の蛍光体を得られるが、同時に表面の結晶欠陥が増加し、この場合には波長800nmの光も欠陥に吸収されるため、拡散反射率が95%未満まで低下する現象があった。

[0027] また本発明の β 型サイアロン蛍光体については、粒子の大きさに関する規定の他に、 β 型サイアロン蛍光体の波長600nmの光に対する光吸収率が

6%以下であることが好ましい。 β 型サイアロン蛍光体については、波長800nmの光と同様に、蛍光体の賦活元素であるEuが本来吸収しない波長の光として、波長600nmの光がある。波長600nmの光の吸収率の多寡を評価することにより、蛍光体の欠陥などによる余分な光の吸収の度合いを確認することが可能である。

[0028] 本発明の β 型サイアロン蛍光体は、その製造時に粉砕処理を必須とはしない。しかし、強すぎる粉砕処理を実施してしまうと、結晶欠陥を多く含む超微粉がより多く発生し、輝度が低下すると考えられるため、特性の低い超微粉を除去することで高い輝度、高い内部量子効率を得ることができる。その場合には、波長800nmの光の拡散反射率の値が95%以上であるか否かが、本発明の β サイアロン蛍光体の蛍光発光特性の目安となりうる。同様に波長600nmの光の吸収率が6%以下、より好ましくは5%以下であるか否かについても、本発明の β サイアロン蛍光体の蛍光発光特性の目安となりうる。

[0029] さらに、また本発明の β 型サイアロン蛍光体については、BET法で測定した比表面積から算出した平均粒子径 D_{BET} [μm] と、レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とする $D50$ [μm] とが、 $D50/D_{BET} < 2.1$ の関係を満たすことが好ましい。

[0030] 例えば同じ $D50$ を有する粒子同士であっても、BET比表面積から算出される平均粒子径 D_{BET} に対する、レーザー回折・散乱法から測定される $D50$ の比である $D50/D_{BET}$ で示される値が大きい粒子、即ちBET比表面積から算出される平均粒子径 D_{BET} が、レーザー回折・散乱法から測定される $D50$ に対して小さく求められる粒子は、BET比表面積が相対的に大きいと考えられる。

[0031] このような粒子は、例えば粒子表面が粗いか、超微粉が大きい粒子に付着や凝集しているか、粒子同士が凝集している可能性が考えられる。粉砕により超微粉には欠陥が多く存在し、内部量子効率など発光特性が低いことが考えられるため、付着、凝集している超微粉の存在を示す可能性がある $D50$

／ D_{BET} の値は小さいことが好ましい。したがって、本発明の β 型サイアロン蛍光体では、 D_{50} / D_{BET} の値は2.1より小さいことが好ましい。

[0032] 本発明の別の実施態様は、本発明の β 型サイアロン蛍光体を含むLED又は蛍光体シート又は蛍光体プレートを有する発光装置である。本発明の β 型サイアロン蛍光体を使用した発光装置であれば、高い輝度を実現することができる。

実施例

[0033] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を説明する。ただし本発明の蛍光体は、以下に述べる実施例の内容により限定を受けるものではない。

[0034] (実施例1)

実施例1の β 型サイアロン蛍光体は、以下に詳述する、出発原料を混合した原料粉末を焼成する焼成工程、焼成工程で得られた焼成物を一旦粉末化した後に実施する低温焼成工程（アニール工程）、低温焼成工程後に得られた低温焼成粉末から不純物を除去する酸処理工程、酸処理工程後の粉末から、さらに超微粉を除去するデカンテーション工程の各工程を経て製造した。

[0035] <焼成工程>

実施例1の蛍光体出発原料として、各元素がモル比としてSi : Al : O : Eu = 5.83 : 0.18 : 0.18 : 0.03となるように、窒化ケイ素粉末（宇部興産社製SN-E10グレード）、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製Eグレード）、酸化アルミニウム粉末（大明化学社製TM-DARグレード）、酸化ユウロピウム（信越化学社製RUグレード）を配合して混合した。なお窒素分は上記モル比に合わせて原料を配合した際に定まる。これら各出発原料は十分分散させて混合させるために、小型ミルミキサーで混合した。その後、目開き150 μ mの篩を全通させて凝集物を取り除き、これを原料粉末とした。

前記原料粉末を、蓋付き円筒型窒化ホウ素製容器（デンカ社製）に充填し、カーボンヒーターの電気炉で0.9MPaの加圧窒素雰囲気中、1900℃で5時間の焼成を行い、焼成物を得た。

[0036] <低温焼成工程（アニール工程）>

準備段階として前記焼成工程で得た焼成物を、湿式のボールミル（ジルコニアボール）を用いて2時間粉碎した後、ろ過、乾燥を経て、公称目開き45 μm の篩に通した。これを円筒型窒化ホウ素製容器中に充填し、さらにカーボンヒーターを備える電気炉中で、大気圧のアルゴンフロー雰囲気下、1500℃で7時間保持を行い、低温焼成粉末を得た。

[0037] <酸処理工程>

前記低温焼成粉末を、フッ化水素酸と硝酸との混酸中に浸した。次いで60℃以上で3時間加熱処理した。加熱処理後の低温焼成粉末は、純水で十分洗浄してから乾燥し、さらに45 μm 篩を通して、酸処理工程後の粉末を得た。なお、焼成工程中に、原料粉末の副反応により生成するSiO₂のような酸素を含む化合物が揮発することにより、原料粉末に含まれる酸素含有量より、焼成工程で得られる焼成物に含まれる酸素の含有量の方が低下する傾向となるため、焼成後に β 型サイアロン蛍光体中に固溶しなかった酸素やアルミニウム、ユウロピウムを含む、 β 型サイアロン蛍光体以外の化合物（異相）が生成することがある。異相のほとんど又はその一部は、酸処理工程により溶解され、除去される。

[0038] <デカンテーション工程>

酸処理工程後の粉末から、超微粉を除去するために、酸処理工程後の粉末が沈降しつつある上澄み液の微粉を除去するデカンテーション工程を実施し、得られた沈殿物をろ過、乾燥し、更に目開き45 μm の篩を通過させ、最終的に実施例1の β 型サイアロン蛍光体を得た。なおデカンテーションの操作は、ストークスの式より、2 μm 以下の粒子を除去する設定で蛍光体粒子の沈降時間を計算し、沈降開始から所定時間に達したと同時に、所定高さ以上の上澄み液を除去する方法で実施した。分散媒にはヘキサメタリン酸Naを0.05 wt %混合したイオン交換水の水溶液を用い、円筒状容器の所定高さに吸入口を設置した管より上方の液を吸い上げて、上澄み液を除去することができるようにした装置を用いた。デカンテーションの操作は繰り返す。

実施した。

[0039] (実施例 2)

実施例 2 の蛍光体の製造では、焼成工程の焼成温度、焼成時間を 2000℃、18 時間とし、さらに低温熱処理工程（アニール工程）の準備段階であるボールミル粉碎の処理時間は 40 時間とした。他の工程は実施例 1 と同じ条件で操作を進め、実施例 2 の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0040] (実施例 3)

実施例 3 の蛍光体の製造では、焼成工程の焼成温度を 1960℃とした他は、実施例 1 と同じ条件で操作を進め、実施例 3 の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0041] (比較例 1)

比較例 1 の蛍光体の製造では、デカンテーション工程による超微粉の除去、ろ過、乾燥、45 μ m 篩を実施せずに超微粉が残った状態を維持し、他の工程は実施例 1 と同じ条件で操作を進め、比較例 1 の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0042] (比較例 2)

比較例 2 の蛍光体の製造では、低温熱処理工程（アニール工程）の準備段階であるボールミル粉碎の処理時間は 2 時間とした。他の工程は実施例 2 と同じ条件で操作を進めたが、デカンテーション工程後、さらに湿式法によるボールミル粉碎を 40 時間実施し、ろ過、乾燥、45 μ m 篩を経て比較例 2 の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0043] (比較例 3)

比較例 3 の蛍光体の製造では、酸処理工程の後のデカンテーション工程による微粉除去、ろ過、乾燥、45 μ m 篩を実施せず、超微粉が残った状態を維持し、他の工程は実施例 2 と同じ条件で操作を進め、比較例 3 の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0044] (実施例 4)

実施例 4 の蛍光体の製造では、デカンテーション工程後、さらに湿式法に

よるボールミル粉碎を2時間実施した。他の工程は比較例2と同じ条件で操作を進め、実施例4の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0045] (比較例4)

比較例4の蛍光体の製造では、低温熱処理工程（アニール工程）の準備段階であるボールミル粉碎の処理時間は2時間とした。他の工程は比較例3と同じ条件で操作を進め、比較例4の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0046] (比較例5)

比較例5の蛍光体の製造では、比較例4の条件で酸処理工程まで実施し、その後のデカンテーション工程では、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を除去する設定で実施し、比較例5の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0047] (実施例5)

実施例5の蛍光体の製造では、実施例1の β 型サイアロン蛍光体を、さらに湿式ボールミルで2時間粉碎処理し、ろ過、乾燥、 $45\mu\text{m}$ 篩による分級操作を実施後、 $2\mu\text{m}$ 以下の微粉末を除去する設定でデカンテーション操作、ろ過、乾燥を経て、 $45\mu\text{m}$ の篩に通し、実施例5の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0048] (比較例6)

比較例6の蛍光体の製造では、実施例5と同じ条件で処理を行ったが、最終のデカンテーション操作及びそれ以降の処理を行わず、比較例6の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0049] (実施例6)

実施例6の蛍光体は、出発原料として、各元素がモル比として $\text{Si}:\text{Al}:\text{O}:\text{Eu}=5.97:0.03:0.03:0.013$ となるように、窒化ケイ素粉末（宇部興産社製SN-E10グレード）、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製Eグレード）、酸化アルミニウム粉末（大明化学社製TM-DARグレード）、酸化ユウロピウム（信越化学社製RUグレード）を配合して混合し、低温熱処理工程（アニール工程）の準備段階であるボールミル粉碎の処理時間は2時間とし、それ以外は実施例2と同じ条件で処理して

、実施例6の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0050] (比較例7)

比較例7の蛍光体の製造では、酸処理工程後のデカンテーション工程による微粉除去、ろ過、乾燥、 $45\mu\text{m}$ 篩を通す処理を実施せずに、超微粉が残った状態を維持し、他の工程は実施例6と同じ条件で処理して、比較例7の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0051] (実施例7)

実施例7の蛍光体は、出発原料として、各元素がモル比として $\text{Si}:\text{Al}:\text{O}:\text{Eu}=5.90:0.10:0.10:0.02$ となるように窒化ケイ素粉末（宇部興産社製SN-E10グレード）、窒化アルミニウム粉末（トクヤマ社製Eグレード）、酸化アルミニウム粉末（大明化学社製TM-DARグレード）、酸化ユウロピウム（信越化学社製RUグレード）を配合し、他の工程は実施例1と同じ条件で処理して、実施例7の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0052] (比較例8)

比較例8の蛍光体の製造では、酸処理工程後のデカンテーション工程による微粉除去、ろ過、乾燥、 $45\mu\text{m}$ 篩を通す処理を実施せずに、超微粉が残った状態を維持し、他の工程は実施例7と同じ条件で処理して、比較例8の β 型サイアロン蛍光体を得た。

[0053] <結晶構造の確認>

実施例、比較例の各サンプルについて、X線回折装置（株式会社リガク製Ultima IV）を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折パターンによりその結晶構造を確認した。この結果、得られた実施例1～7、比較例1～8の各サンプルの粉末X線回折パターンに、 β 型サイアロン結晶と同一の回折パターンが認められ、これらは β 型サイアロン蛍光体であることが確認された。

[0054] < β 型サイアロン蛍光体のD10、D50、D90、D99、D100>

実施例、比較例の各 β 型サイアロン蛍光体のD10、D50、D90、D

99、D100粒子径は、レーザー回折・散乱法の粒子径測定装置であるMicrotrac MT3300EXII（マイクロトラック・ベル株式会社）により測定した。測定手順としては、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%混合したイオン交換水の水溶液100mlに、測定する蛍光体0.5gを投入し、超音波ホモジナイザー、Ultrasonic Homogenizer US-150E（株式会社日本精機製作所）、Amplitude100%、発振周波数19.5±1kHz、チップサイズ20φ、振幅32±2μmで、チップを液の中央部に配置して3分間分散処理した後、前記MT3300EXIIで粒度測定した。得られた蛍光体の粒度分布から、D50、小粒子径側からの体積の累積で10%の粒子径であるD10、小粒子径側からの体積の累積で90%であるD90、同様に99%であるD99、同様に100%であるD100の各粒子径（単位は[μm]）を求めた。

[0055] <β型サイアロン蛍光体の平均粒子径D_{BET}>

実施例、比較例の各β型サイアロン蛍光体の、BET法で測定した比表面積から算出する平均粒子径D_{BET}[μm]は、空気透過法で測定した比表面積から以下の式に従って算出することができる。

$$D_{BET} = 6 / (V \times G)$$

ここでVは、測定対象材料の空気透過法で求めた比表面積[μm²/g]であり、Gは測定対象材料の密度[g/μm³]を示す。

[0056] 実施例、比較例の各β型サイアロン蛍光体のBET比表面積Vは、比表面積測定装置、株式会社マウンテックのHM model-1201を用い、JIS Z8830:2013に従って測定した。また吸着ガス量の測定方法は、JIS Z8830の6.3.4（キャリアガス法）、吸着データの解析は、JIS Z8830の7.3（一点法）に従った。サンプル量は2g使用したが、これを窒素中において300℃で20分間加熱処理し、脱気した後、液体窒素で冷却し、窒素とヘリウムを70:30の体積比率で混合したガスを吸着させた後、常温に戻してから測定を実施した。また密度Gは、密度測定装置、MAT-7000（（株）セイシン企業）で測定した。

[0057] <455nm光吸収率、内部量子効率、外部量子効率、色度X、ピーク波長、半値幅>

実施例、比較例の各β型サイアロン蛍光体の455nm光吸収率、内部量子効率、外部量子効率、及び色度Xは、以下の手順で算出した。

即ち、測定する実施例、比較例の蛍光体を、凹型セルに表面が平滑になるように充填し、積分球の開口部に取り付けた。この積分球内に、発光光源（Xeランプ）から455nmの波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて蛍光体の励起光として導入した。この単色光を蛍光体試料に照射し、試料の蛍光スペクトルを分光光度計（大塚電子株式会社製MCPD-7000）を用いて測定した。得られたスペクトルデータから、励起反射光フォトン数（ Q_{ref} ）及び蛍光フォトン数（ Q_{em} ）を算出した。励起反射光フォトン数は、励起光フォトン数と同じ波長範囲で、蛍光フォトン数は、465～800nmの範囲で算出した。

また同じ装置を用い、積分球の開口部に反射率が99%の標準反射板（Labsphere社製スペクトラロン（登録商標））を取り付けて、波長455nmの励起光のスペクトルを測定した。その際、450～465nmの波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数（ Q_{ex} ）を算出した。

実施例、比較例のβ型サイアロンの455nm光吸収率、内部量子効率は、次に示す計算式によって、求めた。

$$455\text{nm光吸収率} = ((Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex}) \times 100$$

$$\text{内部量子効率} = (Q_{em} / (Q_{ex} - Q_{ref})) \times 100$$

なお、外部量子効率は、以下に示す計算式により求められた。

$$\text{外部量子効率} = (Q_{em} / Q_{ex}) \times 100$$

従って、上記式より外部量子効率は以下に示す関係となる。

$$\text{外部量子効率} = 455\text{nm光吸収率} \times \text{内部量子効率}$$

[0058] 実施例、比較例のβ型サイアロンの色度Xは、蛍光スペクトルの465nmから780nmの範囲の波長域データから、JIS Z8724:2015に準じ、JIS Z8781-3:2016で規定されるXYZ表色系に

おけるCIE色度座標x値（色度X）を算出して求めた。

[0059] 実施例、比較例のβ型サイアロンのピーク波長は、積分球の開口部に蛍光体を取り付けて得られたスペクトルデータの、465nmから800nmの範囲で最も高い強度を示した波長であるとした。

[0060] 実施例、比較例のβ型サイアロンの半値幅は、積分球の開口部に蛍光体を取り付けて得られたスペクトルデータの、465nmから800nmの範囲に現れるスペクトルで、ピーク波長の強度の半分の強度となる長波長側の波長と短波長側の波長の差であるとした。

[0061] なお、上記の測定方法によってβ型サイアロン蛍光体の標準試料（NIMS Standard Green lot No. NSG1301、サイアロン社製）を測定した場合、455nm光吸収率は74.4%、内部量子効率率は74.8%、外部量子効率は55.6%、色度Xは0.356、ピーク波長は543nm、半値幅は53nmであった。455nm光吸収率、内部及び外部量子効率、色度X、ピーク波長、半値幅の各測定値は、測定装置のメーカー、製造ロットナンバーなどが変わると値が変動する場合があるため、測定装置のメーカー、製造ロットナンバーなどを変更した場合は、前記β型サイアロン蛍光体の標準試料による測定値を基準値として、各測定値の補正を行った。

[0062] <β型サイアロン蛍光体の800nm拡散反射率>

実施例、比較例のβ型サイアロンの拡散反射率は、日本分光社製紫外可視分光光度計（V-550）に積分球装置（ISV-469）を取り付けて測定した。標準反射板（スペクトラロン（登録商標））でベースライン補正を行い、蛍光体粉末を充填した固体試料ホルダーを取り付けて、500～850nmの波長範囲で拡散反射率を測定した。本発明でいう800nm拡散反射率とは、特に800nmにおける拡散反射率の値である。

[0063] <β型サイアロン蛍光体の600nm光吸収率>

実施例、比較例のβ型サイアロンの600nm光吸収率は、以下の手順により測定した。即ち積分球の開口部に、反射率が99%の標準反射板（La

b s p h e r e社製スペクトラロン（登録商標））をセットし、この積分球内に、発光光源（X e ランプ）から600nmの波長に分光した単色光を光ファイバーにより導入し、反射光スペクトルを分光光度計（大塚電子株式会社製MCPD-7000）により測定した。その際、590～610nmの波長範囲のスペクトルから入射光光子数（ $Q_{ex}(600)$ ）を算出した。

- [0064] 次に、凹型のセルに表面が平滑になるように β 型サイアロン蛍光体を充填して積分球の開口部にセットした後、波長600nmの単色光を照射し、入射反射光スペクトルを分光光度計により測定した。得られたスペクトルデータから入射反射光光子数（ $Q_{ref}(600)$ ）を算出した。入射反射光光子数（ $Q_{ref}(600)$ ）は入射光光子数（ $Q_{ex}(600)$ ）と同じ波長範囲で算出した。得られた二種類の光子数から下記の式に基づいて600nm光吸収率を算出した。

$$600\text{nm光吸収率} = ((Q_{ex}(600) - Q_{ref}(600)) / Q_{ex}(600)) \times 100$$

- [0065] なお、上記の測定方法によって β 型サイアロン蛍光体の標準試料（N I M S S t a n d a r d G r e e n l o t N o. NSG1301、サイアロン社製）を測定した場合、600nm光吸収率は7.6%であった。600nm光吸収率は、測定装置のメーカー、製造ロットナンバーなどが変わると値が変動する場合があるため、測定装置のメーカー、製造ロットナンバーなどを変更した場合は、前記 β 型サイアロン蛍光体の標準試料による測定値を基準値として、各測定値の補正を行った。

- [0066] <LEDパッケージ評価による全光束、色度Yのバラツキ>

β 型サイアロン蛍光体が3wt%となるように β 型サイアロン蛍光体とシリコーン樹脂（東レダウコーニング株式会社OE6656）を計量し、一緒に自転公転式の混合機（株式会社シンキー製あわとり練太郎（登録商標）ARE-310）で混合した。また、同様に β 型サイアロン蛍光体が5wt%又は7wt%となるように上記のシリコーン樹脂と上記と同様に自転公転式

の混合機で混合した。LEDの搭載は、凹型のパッケージ本体の底部にLEDを置いて、基板上の電極とワイヤボンディングした後、シリコーン樹脂と混合した蛍光体をマイクロシリンジから注入して行なった。搭載後、120℃で硬化させた後、110℃×10時間のポストキュアを施して封止した。LEDは、発光ピーク波長448nmで、チップ1.0mm×0.5mmの大きさのものを用いた。作成したLEDパッケージを全光束測定器で全光束、色度Yの測定を行った。作成条件が異なるβ型サイアロン蛍光体の全光束の比較方法は横軸を色度Y、縦軸を全光束のグラフを作成し、作成条件が異なるβ型サイアロン蛍光体ごとに近似曲線を計算し、近似曲線の関係式から色度Yが同等の時の全光束を計算し、作成条件の異なるβ型サイアロン蛍光体の全光束を相対値として比較を行った。色度Yのバラツキは上記のLEDの色度Yの測定方法でβ型サイアロン蛍光体の濃度を固定してLEDを20個作成し、全光束測定器で測定し、色度Yの標準偏差をとり、相対値として比較を行った。色度Yの標準偏差の相対値の比較として実施例1のβ型サイアロン蛍光体を使用した場合の標準偏差を100%として、標準偏差の相対値が123%以上となったβ型サイアロン蛍光体を、LEDの色度Yのバラツキが大きいと判定し、また123%未満となったβ型サイアロン蛍光体を、LEDの色度Yのバラツキが小さいと判定した。

[0067] 上記各評価結果を下記の「表1-1」～「表1-4」に示す。なおLEDパッケージの全光束の相対値は、実施例3、実施例4、比較例4、比較例5については測定しなかった。

[0068]

[表1-1]

	焼成温度(℃)	比較例1	実施例2	比較例3	実施例3	比較例4	比較例5
	推成時間(h)	1900 5	2000 18	2000 18	1960 5	2000 18	2000 18
	ボールミル粉砕	2時間	40時間	2時間	2時間	2時間	2時間
	通過・乾燥	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	分級45μm	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	篩分級	45 45	45 45	45 45	45 45	45 45	45 45
	アニール温度	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	アニール時間	7	7	7	7	7	7
製造条件	酸処理、通過、純水洗浄	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	通過・乾燥	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	分級45μm	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる2μm以下の微粉除去)	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる10μm以下の微粉除去)	実施	実施	実施	実施	実施	実施
	通過・乾燥	---	---	---	---	---	---
	分級45μm	---	---	---	---	---	---
	ボールミル粉砕	---	---	---	---	---	---
	通過・乾燥	---	---	---	---	---	---
	分級45μm	---	---	---	---	---	---
	(D90-D10)/D50	1.35	1.33	1.61	1.31	1.39	1.34
	D10(μm)	2.5	2.5	1.3	3.4	3.5	7.303
	D50(μm)	4.0	4.3	4.4	7.1	8.8	12
	D90(μm)	7.9	8.2	8.4	12.7	15.7	25.13
	D99(μm)	15.1	17.6	18.1	30.1	37.3	61.8
評価	D100(μm)	21.9	26.0	26.0	36.8	43.7	73.58
	800nm拡散反射率	98.1	96.3	91.7	92.4	96.5	95.4
	600nm光吸収率	3.1	4.5	8.8	3.0	7.1	3.4
	BET比表面積(m ² /g)	0.72	0.68	0.94	0.97	0.42	0.36
	真密度(g/cm ³)	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25	3.25
	平均粒子径(D _{BET})(μm)	2.56	2.72	1.96	3.42	4.40	5.13
	D50/D _{BET}	1.56	1.58	2.24	2.08	2.00	1.71
	455nm光吸収率	53.6	52.7	52.0	55.1	68.3	61.9
	内部量子効率	86.5	75.2	71.6	80.3	76.5	84.1
	外部量子効率	46.4	35.3	37.2	44.2	52.2	52.1
	ピーク波長	542	543	542	541	543	542
	半値幅	54	54	53	54	53	52
	色度X	0.351	0.353	0.348	0.343	0.356	0.340
	LEDパッケージの全光束の相対値	100%	96%	98%	-	-	-
	LEDパッケージの色度Yの(ラウキ	少ない	少ない	少ない	少ない	少ない	少ない

[0069] [表1-2]

		実施例5	比較例6
製造条件	焼成温度(°C)	1900	1900
	焼成時間(h)	5	5
	ボールミル粉砕	2時間	2時間
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
	篩分級	45	45
	アニール温度	1500	1500
	アニール時間	7	7
	酸処理、濾過、純水洗浄	実施	実施
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる2 μm 以下の微粉除去)	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる10 μm 以下の微粉除去)	—	—
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
	ボールミル粉砕	2時間	2時間
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
評価	微粉除去(デカンテーションによる2 μm 以下の微粉除去)	実施	—
	濾過・乾燥	実施	—
	分級45 μm	実施	—
	(D90-D10)/D50	1.35	1.71
	D10 (μm)	1.4	0.8
	D50(μm)	2.6	2.1
	D90 (μm)	4.9	4.4
	D99 (μm)	11.3	11.1
	D100 (μm)	15.5	15.5
	800nm拡散反射率	95.2	91.5
	600nm光吸収率	5.2	10.6
	BET比表面積(m^2/g)	1.38	1.88
	真密度(g/cm^3)	3.25	3.25
	平均粒子径(D_{BET})(μm)	1.34	0.98
	D50/ D_{BET}	1.94	2.14
	455nm光吸収率	46.6	43.0
	内部量子効率	78.0	67.5
	外部量子効率	36.3	29.0
	ピーク波長	542	543
	半値幅	53	52
	色度X	0.343	0.342
	LEDパッケージの全光束の相対値	100%	96%
	LEDパッケージの色度Yの標準偏差の相対値	少ない	少ない

[0070]

[表1-3]

		実施例6	比較例7
製造条件	焼成温度(°C)	2000	2000
	焼成時間(h)	18	18
	ボールミル粉碎	2時間	2時間
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
	篩分級	45	45
	アニール温度	1500	1500
	アニール時間	7	7
	酸処理、濾過、純水洗浄	実施	実施
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μm	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる2 μm 以下の微粉除去)	実施	実施せず
	微粉除去(デカンテーションによる10 μm 以下の微粉除去)	—	—
	濾過・乾燥	実施	—
	分級45 μm	実施	—
	ボールミル粉碎	—	—
	濾過・乾燥	—	—
	分級45 μm	—	—
	微粉除去(デカンテーションによる2 μm 以下の微粉除去)	—	—
評価	濾過・乾燥	—	—
	分級45 μm	—	—
	(D90-D10)/D50	1.49	1.68
	D10 (μm)	3.0	1.9
	D50 (μm)	7.5	7.3
	D90 (μm)	14.2	14.2
	D99 (μm)	31.5	30.2
	D100 (μm)	43.3	43.3
	800nm拡散反射率	98.5	92.3
	600nm光吸収率	3.0	10.2
	BET比表面積(m^2/g)	0.515	0.570
	真密度(g/cm^3)	3.25	3.25
	平均粒子径(D_{BET})(μm)	3.58	3.24
	D50/ D_{BET}	2.09	2.25
	455nm光吸収率	48.0	44.0
	内部量子効率	77.0	65.0
	外部量子効率	37.0	28.6
	ピーク波長	529	529
	半値幅	47	47
	色度X	0.279	0.28
	LEDパッケージの全光束の相対値	100%	95%
	LEDパッケージの色度Yの標準偏差の相対値	少ない	少ない

[0071]

[表1-4]

		実施例7	比較例8
製造条件	焼成温度(°C)	1900	1900
	焼成時間(h)	5	5
	ボールミル粉碎	2時間	2時間
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μ m	実施	実施
	篩分級	45	45
	アニール温度	1500	1500
	アニール時間	7	7
	酸処理、濾過、純水洗浄	実施	実施
	濾過・乾燥	実施	実施
	分級45 μ m	実施	実施
	微粉除去(デカンテーションによる2 μ m以下の微粉除去)	実施	実施せず
	微粉除去(デカンテーションによる10 μ m以下の微粉除去)	—	—
	濾過・乾燥	実施	—
	分級45 μ m	実施	—
	ボールミル粉碎	—	—
	濾過・乾燥	—	—
	分級45 μ m	—	—
	微粉除去(デカンテーションによる2 μ m以下の微粉除去)	—	—
	濾過・乾燥	—	—
	分級45 μ m	—	—
評価	(D90-D10)/D50	1.24	1.62
	D10 (μ m)	3.4	2.4
	D50 (μ m)	5.9	5.0
	D90 (μ m)	10.7	10.5
	D99 (μ m)	18.5	17.1
	D100 (μ m)	26.0	26.0
	800nm拡散反射率	95.1	89.9
	600nm光吸収率	5.1	7.7
	BET比表面積(m ² /g)	0.650	0.810
	真密度(g/cm ³)	3.25	3.25
	平均粒子径(D _{BET})(μ m)	2.84	2.28
	D50/D _{BET}	2.08	2.19
	455nm光吸収率	55.6	54.3
	内部量子効率	73.9	67.4
	外部量子効率	41.1	36.6
	ピーク波長	539	539
	半値幅	55	55
	色度X	0.334	0.333
	LEDパッケージの全光束の相対値	100%	96%
	LEDパッケージの色度Yの標準偏差の相対値	少ない	少ない

[0072] なお、 β 型サイアロン蛍光体は賦活剤であるEuの固溶量が多いと蛍光の短波長成分を再吸収し、再吸収した光が波長変換され蛍光を発するため、長波長シフトし、色度Xが上昇する。また、Eu固溶量が多いと455nm光吸収率も上昇する傾向があるため、実施例と比較例の比較は色度Xに近い実施例と比較例を比較対象とした。また、455nm光吸収率はEuの固溶量以外に粒径にも依存する。これは粒径が小さいと比表面積が上昇し、反射、散乱の影響が大きくなるため、励起光である455nm波長の光の光吸収率

が低下する。そこで、D 5 0 の値に近い実施例と比較例を比較対象とした。すなわち、表 1 - 1 ~ 表 1 - 4 のそれぞれにおいては、色度 X が近くかつ D 5 0 の値に近い実施例および比較例の組み合わせを、互いに比較するために示してある。

[0073] (考察)

まず表 1 - 1 に関し、実施例 1 と比較例 1 とを比べると、比較例 1 の方が D 1 0 の値は小さく、 $(D 9 0 - D 1 0) / D 5 0$ の値は大きく、D 5 0 に対して超微粉が多いと考えられる。また、 $D 5 0 / D_{BET}$ の値は大きい。比較例 1 の方は内部量子効率が低く、超微粉を除去した実施例 1 の内部量子効率が高い。また、比較例 1 の方は 6 0 0 n m 光吸収率が高く、E u 以外の余分な光を吸収する欠陥や異相などの存在が考えられる。8 0 0 n m 拡散反射率も実施例 1 が高く、E u 以外の余分な光を吸収する欠陥、異相などが少ないことが考えられる。また、4 5 5 n m 光吸収率は実施例 1 が高く、これは比表面積が大きく光を反射、散乱してしまう超微粉が少ないことが原因と考えられる。

[0074] 実施例 2 は実施例 1 と比較し、高温で焼成するために粒子成長が促進し、大粒子径の蛍光体が合成されるが、長時間のボールミル粉砕により小粒子径化させ、また超微粉の除去により最終的には実施例 1 に近い粒度分布となっている。粉砕によって欠陥が増加するが低温熱処理工程（アニール工程）で欠陥を低減させることができ、実施例 1 と同様に高い内部量子効率、低い 6 0 0 n m 光吸収率、高い 8 0 0 n m 拡散反射率を得ることができる。

[0075] 実施例 2 と比較例 3 を比較すると、比較例 3 は D 1 0 が小さく、 $(D 9 0 - D 1 0) / D 5 0$ が大きく、D 5 0 に対して超微粉が残っており、 $D 5 0 / D_{BET}$ も大きく、内部量子効率が低く、6 0 0 n m 光吸収率が高く、8 0 0 n m 拡散反射率が低く、E u 以外の欠陥などの余分な光の吸収が大きく、さらに 4 5 5 n m 光吸収率も低い。比較例 2 と比較例 3 を比較すると、比較例 2 は最後のボールミル粉砕の後に低温熱処理工程（アニール工程）以降の処理を行っていないため、欠陥が除去できず、内部量子効率が低く、6 0 0 n m

光吸収率が高く、800nm拡散反射率が低く、Eu以外の欠陥などの光の吸収が大きいと考えられる。

[0076] 実施例4は比較例2と比較し、粉碎強度が弱く、D10が高く、 $(D90 - D10) / D50$ も小さく、D50に対して超微粉が少なく、 $D50 / D_{BET}$ も小さく、内部量子効率が高く、600nm光吸収率が比較的到低く、800nmの光に対する拡散反射率が高く、Eu以外の余分な光の吸収が少ないと考えられる。

[0077] 比較例4と比較例5を比較すると比較例4はデカンテーションによる微粉除去を行っていないが、内部量子効率が高く、600nm光吸収率が低く、800nm拡散反射率が高いので、Eu以外の欠陥などの光の吸収が小さいと考えられる。これは高温長時間で焼成し、粒子成長が促進していたため、ボールミル粉碎であまり粉碎されず、粉碎による表面付近の欠陥の増加などが少なかったと考えられる。しかし、D50が10μmより大きく、マイクロLEDやミニLED、蛍光体シートには適さない。マイクロLEDは100μm以下のサイズとなり、蛍光体層は50μm以下に設定されることが多い。そこで、50μm厚のシート加工性が良好であることが求められるが、比較例4、比較例5は粗大粒子が多く、50μm厚のシート加工性が悪い。また比較例4および比較例5はどちらもLEDパッケージの色度Yのバラツキが大きかった。

[0078] 比較例5と比較例4を比較すると、比較例5は比較例4の超微粉除去品だが、外部量子効率（外部量子効率＝455nm光吸収率×内部量子効率）は比較例5と比較例4とはほぼ同等となった。D50が10μmより大きい場合は超微粉除去による量子効率、吸収率の向上効果は小さい。

[0079] 表1-2に関し、実施例5と比較例6を比較すると、実施例5はD10が大きく、 $(D90 - D10) / D50$ が小さく、D50に対して超微粉が少なく、 $D50 / D_{BET}$ も小さく、内部量子効率が高く、600nm光吸収率が低く、800nm拡散反射率が高く、Eu以外の欠陥などの余分な光の吸収が小さい。

[0080] 表1-3に関し、実施例6と比較例7は β 型サイアロン蛍光体の化学組成を変え、発光ピーク波長をより短波長化した蛍光体だが、実施例6と比較例7を比較すると、実施例6はD10が大きく、 $(D90 - D10) / D50$ が小さく、D50に対して超微粉が少なく、 $D50 / D_{BET}$ も小さく、内部量子効率が高く、600nm光吸収率が低く、800nm拡散反射率が高く、Eu以外の余分な光の吸収が小さい。

[0081] また表1-4に関し、実施例7と比較例8も同様に比較すると、実施例7はD10が大きく、 $(D90 - D10) / D50$ が小さく、D50に対して超微粉が少なく、 $D50 / D_{BET}$ も小さく、内部量子効率が高く、600nm光吸収率が低く、800nm拡散反射率が高く、Eu以外の余分な光の吸収が小さい。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の蛍光体、及び製法で作製された蛍光体と発光装置は、白色発光装置及び有色発光装置として用いられる。本発明の白色発光装置としては、液晶ディスプレイ、マイクロLEDディスプレイ、ミニLEDディスプレイ、液晶パネルのバックライト、照明装置、信号装置、画像表示装置に用いられる。また、プロジェクター用途にも使用される。

[0083] さらに、本発明の各実施形態は、小型のLEDや薄い蛍光体シート、蛍光体プレートで使用可能で輝度が高い小粒子径の蛍光体を提供する。小粒子径にすることで樹脂中への分散性が改善し、樹脂中の粗密のバラツキが低減する。また、蛍光体シートや蛍光体プレートの表面粗さが小さくなる。さらに数十 μ m程度の厚さの蛍光体シートの作製や数十 μ m程度の大きさのLEDの作製や数十 μ mの内径のノズル、スクリーン印刷のメッシュからの塗布が蛍光体の小粒子径化により可能となる。また、小型のLEDパッケージの収率も上昇する。

請求の範囲

- [請求項1] 下記式1で示される β 型サイアロン蛍光体であって、
レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90（単位はそれぞれ $[\mu\text{m}]$ ）に関し、D50が $10\mu\text{m}$ 以下であり、D10、D50、D90の値が下記式2の関係を満たす、 β 型サイアロン蛍光体。

$$\text{式1: } \text{Si}_{12-a}\text{Al}_a\text{O}_b\text{N}_{16-b} : \text{Eu}_x$$

（式中、 $0 < a \leq 3$ ； $0 < b \leq 3$ ； $0 < x \leq 0.1$ ）

$$\text{式2: } (D90 - D10) / D50 < 1.6$$

（ただし、前記レーザー回折・散乱法で測定して体積頻度を基準とするD10、D50、D90（単位は、それぞれ $[\mu\text{m}]$ ）が、測定する蛍光体0.5gを、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%混合したイオン交換水溶液100ml中に投入し、これを発振周波数 $19.5 \pm 1\text{kHz}$ 、振幅が $32 \pm 2\mu\text{m}$ の超音波ホモジナイザーを用い、チップを液の中央部に配置して3分間分散処理した液を用いた測定値である。）

- [請求項2] 波長800nmの光に対する拡散反射率が95%以上である、請求項1に記載の β 型サイアロン蛍光体。

- [請求項3] 波長600nmの光に対する光吸収率が6%以下である、請求項1又は2に記載の β 型サイアロン蛍光体。

- [請求項4] β 型サイアロン蛍光体の、BET法で測定した比表面積から算出した平均粒子径 $D_{\text{BET}} [\mu\text{m}]$ と、前記レーザー回折・散乱法で測定したD50 $[\mu\text{m}]$ とが、下記式3の関係を満たす、請求項1～3のいずれか一項記載の β 型サイアロン蛍光体。

$$\text{式3: } D50 / D_{\text{BET}} < 2.1$$

- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項記載の β 型サイアロン蛍光体を含むLED又は蛍光体シート又は蛍光体プレートを有する発光装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C09K11/64 (2006.01) i, C01B21/082 (2006.01) i, H01L33/50 (2010.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C09K11/64, C01B21/082, H01L33/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2012-056804 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 22 March 2012, examples 1, 4, paragraphs [0011]-[0017] & WO 2012/033157 A1	1-5
X	JP 2012-052127 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 15 March 2012, examples 7, 8, 10, paragraphs [0012], [0042], claims & US 2010/0053932 A1, examples 7, 8, 10, paragraphs [0020], [0052], claims & WO 2008/062781 A1 & EP 2093272 A1 & KR 10-2009-0084946 A & CN 101600778 A	1-5

☐ 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
25.09.2019

Date of mailing of the international search report
08.10.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C01B21/082(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K11/64, C01B21/082, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-056804 A（電気化学工業株式会社） 2012.03.22, 実施例1、4、段落0011-0017 & WO 2012/033157 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

25.09.2019

国際調査報告の発送日

08.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

厚田 一拓

4Z

5575

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-052127 A (電気化学工業株式会社) 2012.03.15, 実施例 7、8、10、段落 0012、0042、 特許請求の範囲 & US 2010/0053932 A1 Example 7、8、10、[0020]、[0052]、CLAIMS & WO 2008/062781 A1 & EP 2093272 A1 & KR 10-2009-0084946 A & CN 101600778 A	1-5