(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-132001
(P2012-132001A)
(43)公開日　平成24年7月12日(2012.7.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/59	(2006.01)	C09K	11/59	CQD	4H001
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	B	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2011-263598 (P2011-263598)
(22)出願日　平成23年12月1日 (2011.12.1)
(31)優先権主張番号　特願2010-269354 (P2010-269354)
(32)優先日　平成22年12月2日 (2010.12.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　304027279
国立大学法人　新潟大学
新潟県新潟市西区五十嵐２の町８０５０番地
(71)出願人　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100075409
弁理士　植木　久一
(74)代理人　100129757
弁理士　植木　久彦
(74)代理人　100115082
弁理士　菅河　忠志
(74)代理人　100125243
弁理士　伊藤　浩彰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光体の製造方法

(57)【要約】
【課題】高輝度な珪酸塩系酸窒化物蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。
【解決手段】珪酸塩系酸窒化物蛍光体を、これを構成する元素を含む混合物を焼成することによって製造する方法であって、前記混合物とＳｉ含有気体とを接触させて焼成することを特徴とする珪酸塩系酸窒化物蛍光体の製造方法である。珪酸塩系酸窒化物蛍光体が（M_mL_n）$Si_pO_qN_r$（MはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種）であることや、α－サイアロン蛍光体またはβ－サイアロン蛍光体であることなどが好ましい。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
珪酸塩系酸窒化物蛍光体を、これを構成する元素を含む混合物を焼成することによって製造する方法であって、
前記混合物とＳｉ含有気体とを接触させて焼成することを特徴とする珪酸塩系酸窒化物蛍光体の製造方法。
【請求項２】
珪酸塩系酸窒化物蛍光体が（M_mL_n）$Si_pO_qN_r$（ＭはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種）である請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
珪酸塩系酸窒化物蛍光体がα－サイアロン蛍光体またはβ－サイアロン蛍光体である請求項１に記載の製造方法。
【請求項４】
珪酸塩系酸窒化物蛍光体が$M^1{}_{2a}$（$M^2{}_bL_c$）$M^3{}_dO_yN_x$である請求項１に記載の製造方法。
但し、M^1はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、
M^2はアルカリ土類金属から選択される少なくとも一種、
M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種であり、
Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種であり、
ａは、０．９以上、１．５以下、
ｂは、０．８以上、１．２以下、
ｃは、０．００５以上、０．２以下、
ｄは、０．８以上、１．２以下、
ｘは、０．００１以上、１．０以下であり、
ｙは３．０以上、４．０以下である。
【請求項５】
請求項１～４のいずれかに記載の製造方法によって得られた蛍光体を用いた発光装置。
【請求項６】
請求項１～４のいずれかに記載の製造方法によって得られた蛍光体を用いた白色ＬＥＤ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、蛍光体の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
蛍光体材料は、照明、ディスプレイ、装飾用途等に広く用いられている。近年では、白色ＬＥＤが液晶テレビのバックライトや、照明の用途へ実用化され、その市場は急拡大している。それに伴い、白色ＬＥＤに使用される蛍光体の市場も拡大してきている。
【０００３】
白色ＬＥＤは、紫外から青色の領域の光（波長が３８０～５００ｎｍ程度）を放出するＬＥＤチップと、該ＬＥＤチップから放出される光で励起されて発光する蛍光体とを組み合わせて構成されるものであり、その組み合わせによって様々な色温度の白色を実現することができる。
【０００４】
紫外から青色の領域の光によって励起されて発光する蛍光体、すなわち白色ＬＥＤに用いることのできる蛍光体は既に知られており、特に酸窒化物は、紫外から青色の領域の波長の光を効率よく吸収することによって励起され、化学的安定性が高いため広く用いられている。

【０００５】
例えば、特許文献１～６にはα－サイアロン系蛍光体が開示され、特許文献７にはβ－サイアロン系蛍光体が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００１－３６３５５４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】国際公開第２００６／１２１０８３号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
白色ＬＥＤは、紫外から青色領域の光（波長が３８０～５００ｎｍ程度）を放出するＬＥＤチップと、該ＬＥＤチップから放出される光で励起されて発光する蛍光体とを組み合わせて構成されるため、蛍光体はエネルギーの高い励起源に曝される結果、蛍光体の劣化が生じるという問題がある。さらに、ＬＥＤの高輝度化が進められており、投入電流の増大等によって、ＬＥＤに使用される蛍光体はさらに過酷な環境に曝されることから、耐久性が高く、高発光強度の蛍光体を開発することが求められている。
【０００８】
そこで、近年では、結晶構造が安定で、効率的に紫外から青色領域の光によって励起され発光する珪酸塩系酸窒化物蛍光体が注目されている。
【０００９】
本発明は、低温合成可能で、高輝度な珪酸塩系酸窒化物蛍光体の製造方法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】
【００１０】
本発明は、珪酸塩系酸窒化物蛍光体を、これを構成する元素を含む混合物を焼成することによって製造する方法であって、前記混合物とＳｉ含有気体とを接触させて焼成することを特徴とする。
【００１１】
上記製造方法において、珪酸塩系酸窒化物蛍光体が（ｉ）$(M_mL_n)Si_pO_qN_r$（ＭはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種）であること、（ii）α－サイアロン蛍光体またはβ－サイアロン蛍光体であること、または（iii）$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$であることが好ましい。但し、（iii）において、$M^1$はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、$M^2$はアルカリ土類金属から選択される少なくとも一種、$M^3$はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種であり、ａは、０．９以上、１．５以下、ｂは、０．８以上、１．２以下、ｃは、０．００５以上、０．２以下、ｄは、０．８以上、１．２以下、ｘは、０．００１以上、１．０以下であり、ｙは３．０以上、４．０以下である。
【００１２】
本発明には、上記製造方法によって得られる蛍光体を用いた発光装置または白色ＬＥＤも含まれる。
【００１３】
なお本明細書で用語「金属元素」は、Ｓｉ、Ｇｅなどの半金属元素も含む意味で使用する。

【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、Ｓｉ含有気体を利用しながら焼成するため、得られる珪酸塩系酸窒化物蛍光体の発光強度（輝度）をより高めることができる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明の製造方法によって得られる蛍光体、および製造方法について順に説明する。
【００１６】
本発明は珪酸塩系酸窒化物蛍光体に関する発明である。本発明の対象となる蛍光体は、（ｉ）$(M_mL_n)Si_pO_qN_r$で表される蛍光体、（ii）α－サイアロン蛍光体またはβ－サイアロン蛍光体、または（iii）$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される蛍光体であることが好ましい。
【００１７】
$(M_mL_n)Si_pO_qN_r$で表される蛍光体において、ＭはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種であり、ｍは０．８以上、１．２以下、ｎは０．００１以上、０．２以下、ｐは１．８以上、２．２以下、ｑは１．５以上、４．５以下、ｒは０．５以上、２．２以下である。
【００１８】
α－サイアロン蛍光体、β－サイアロン蛍光体は、それぞれのサイアロンの母体結晶に希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される一種以上が賦活しており、組成中の酸素、窒素の比は、それぞれの結晶構造を維持できる範囲で任意に変化できる。
【００１９】
$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される蛍光体において、$M^1$はアルカリ金属から選択される少なくとも一種を示し、M^2はアルカリ土類金属（Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ）から選択される少なくとも一種を示し、M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎからなる群より選択される少なくとも一種を示す。ａは、０．９以上、１．５以下であり、ｂは、０．８以上、１．２以下であり、ｃは、０．００５以上、０．２以下であり、ｄは、０．８以上、１．２以下であり、ｘは０．００１以上、１．０以下であり、ｙは３．０以上、４．０以下である。
【００２０】
前記M^1は、好ましくはＬｉ、Ｎａ、及びＫから選択される一種又は二種以上（特に一種）であり、より好ましくはＬｉである。
【００２１】
M^2は、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される一種又は二種以上（特に一種）であり、より好ましくはＳｒである。M^2がＳｒを含むときは、このM^2はさらにＢａ及び／又はＣａ（特にＣａ）を含むことも好ましい。
【００２２】
Ｌは発光イオンとして母体結晶に賦活する元素であり、このＬは、少なくともＥｕを含むことが好ましく、この場合のＬは、Ｅｕ単独、或いはＥｕとＥｕ以外のＬ元素（希土類元素、Ｂｉ、Ｍｎ）の一種以上との組合せである。特に好ましいＬは、Ｅｕである。さらに、Ｅｕが少なくとも２価のＥｕを含むことが好ましい。
【００２３】
M^3は、好ましくはＳｉである。なおM^3がＳｉのとき、M^1がＬｉであることが好ましい。
【００２４】
前記ａの下限は、好ましくは０．９５以上である。またａの上限は、好ましくは１．２以下、さらに好ましくは１．１以下、特に１．０５以下である。
【００２５】

前記ｂは、０．８以上であり（好ましくは０．９以上）、好ましくは１．１以下（特に１．０５以下）である。

【００２６】

前記ｃは、好ましくは０．０１以上（特に０．０１５以上）、０．１以下（特に０．０５以下）である。

【００２７】

ｂ＋ｃの値及びｄは、同一又は異なって、好ましくは０．９以上（特に０．９５以上）、１．１以下（さらに好ましくは１．０５以下）であり、より好ましくは１である。

【００２８】

前記ｘは、０．００１以上であり、好ましくは０．００５以上（特に０．０１以上）である。ｘは１．０以下であり、好ましくは０．９以下（特に０．８５以下）である。

【００２９】

前記ｙは、好ましくは３．５以上（特に３．７以上）、３．９５以下（特に３．９以下）である。また、ｙは４－２ｘ／３であることも好ましい。

【００３０】

ａとｂ＋ｃの比（ａ／（ｂ＋ｃ））、ａとｄの比（ａ／ｄ）、ｂ＋ｃとｄの比（（ｂ＋ｃ）／ｄ）は、同一又は異なって、例えば、０．９～１．１、好ましくは０．９５～１．０５である。さらに、ａ、ｂ＋ｃ、ｄの値がいずれも１±０．０３（特に１）であり、M^1がＬｉ、M^3がＳｉであり、かつM^2についてはＳｒ単独であるか、またはＳｒとＣａであることが好ましい。

【００３１】

本発明の蛍光体は、六方晶または三方晶であることが好ましい。

【００３２】

上記珪酸塩系酸窒化物蛍光体は、該蛍光体を構成する元素を含む混合物とＳｉ含有気体（気相Ｓｉ成分）とを接触させて焼成することによって製造できる。本発明は、上記蛍光体のＳｉ成分の一部または全てが気相により供給され、蛍光体が合成される点で従来とは異なっている。従って、上記した蛍光体を構成する元素を含む混合物は、必ずしもＳｉを含む必要はない。本発明では、混合物がＳｉ成分を含まなくても、Ｓｉ成分はＳｉ含有気体から供給される。

【００３３】

前記蛍光体を構成する元素を含む混合物の組成は、得られる蛍光体の組成に応じて適宜決定され、例えば、蛍光体を構成する各元素を含有する酸化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物、酸窒化物、酸誘導体、塩（炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩）を用いることができる。

【００３４】

蛍光体として上記（ｉｉｉ）の$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される蛍光体を得る場合、蛍光体を構成する元素を含む混合物とは、元素M^1を含む物質（第１原料）、元素M^2を含む物質（第２原料）、元素Ｌを含む物質（第３原料）の混合物であればよく、必要に応じて元素M^3を含む物質（第４原料）を混合してもよい。元素M^1、M^2、Ｌ、及びM^3はいずれも金属元素（半金属元素を含む）であるため、本明細書では前記第１～第４原料を金属元素含有物質と称する場合があり、それらの混合物を金属化合物混合物と称する場合がある。前記金属元素含有物質は、各金属M^1、M^2、Ｌ、又はM^3の酸化物又は高温（特に焼成温度）で分解又は酸化して酸化物を形成する物質であり、この酸化物を形成する物質には、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物、酸窒化物、酸誘導体、塩（炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩など）などが含まれる。

【００３５】

第１原料としては、好ましくは金属M^1（特にリチウム）の水酸化物、酸化物、炭酸塩が挙げられ、特に好ましい第１原料には水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、酸化リチウム（Li_2O）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）が含まれる。これら第１原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。

【００３６】
第２原料の好ましい例には、金属M^2（特にストロンチウム、バリウム、カルシウムなど）の水酸化物、酸化物、炭酸塩が含まれ、より具体的には、水酸化ストロンチウム（$Sr(OH)_2$）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、炭酸ストロンチウム（$SrCO_3$）などが例示できる。これら第２原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。
【００３７】
第３原料は、金属Ｌ（特にユウロピウム）の水酸化物、酸化物、炭酸塩、塩化物が好ましく、例えば、水酸化ユウロピウム（$Eu(OH)_2$、$Eu(OH)_3$）、酸化ユウロピウム（ＥｕＯ、Eu_2O_3）、炭酸ユウロピウム（$EuCO_3$、$Eu_2(CO_3)_3$）、塩化ユウロピウム（$EuCl_2$、$EuCl_3$）、硝酸ユウロピウム（$Eu(NO_3)_2$、$Eu(NO_3)_3$）などが挙げられる。これら第３原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。
【００３８】
第４原料としては、好ましくは金属M^3（特に珪素）の酸化物、酸誘導体、塩などが挙げられ、例えば、二酸化珪素、珪酸、珪酸塩が含まれる。
【００３９】
第１から第３原料は、各原料及びＳｉ含有気体から供給される元素M^1、M^2、Ｌ、M^3の原子比が、式$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$におけるａ、ｂ、ｃ、ｄの関係を満足する範囲で混合する。第４原料を使用する場合も、第１乃至第４原料及びＳｉ含有気体から供給される元素M^1、M^2、Ｌ、M^3の原子比が、式$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$におけるａ、ｂ、ｃ、ｄの関係を満足する範囲で混合することが推奨される。
【００４０】
前記第１～第３原料（好ましくは第１～第４原料）は、湿式で混合してもよく、乾式で混合してもよい。この混合では、汎用装置、例えば、ボールミル、Ｖ型混合機、攪拌機などが使用できる。
【００４１】
蛍光体として上記（ii）のα－サイアロン蛍光体またはβ－サイアロン蛍光体を得る場合は、例えばαまたはβサイアロンと、金属Ｌを含む物質を混合して、金属化合物混合物とすれば良い。また蛍光体として上記（i）の$(M_mL_n)Si_pO_qN_r$（ＭはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａから選択される少なくとも一種であり、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種）で表される蛍光体を得る場合は、金属Ｍを含む物質と、金属Ｌを含む物質と、必要に応じてＳｉを含む物質を混合して、金属化合物混合物とすれば良い。金属Ｌを含む物質は、上記（iii）の蛍光体を得る場合に用いるものと同様のものを用いればよく、Ｓｉを含む物質は上記（iii）の蛍光体を得る場合に用いる第４原料（但し、M^3がケイ素の場合）と同様のものを用いれば良い。金属Ｍを含む物質は、上記（iii）の蛍光体を得る場合に用いる第２原料（但し、金属M^2がＣａ、Ｓｒ、Ｂａの場合）と同様のものを用いればよい。
【００４２】
珪酸塩系酸窒化物蛍光体として上記（i）～（iii）のいずれを得る場合であっても、金属元素含有物質のうち少なくとも一つに窒化物または酸窒化物を用いることが好ましい。このようにすることによって、珪酸塩系酸窒化物蛍光体の窒素成分を供給することができる。
【００４３】
そして本発明では、上述した様に、金属化合物混合物とＳｉ含有気体（気相Ｓｉ成分）とを接触させて焼成して蛍光体を製造する。Ｓｉ含有気体を利用しつつ焼成物（蛍光体）を製造すると、気相で供給されるＳｉ成分は蛍光体の母体結晶に賦活するＥｕ（発光イオン）を効率的に還元する還元剤として作用するとともに、生成物した蛍光体の粒子成長を促進するため、高輝度（高発光強度）な珪酸塩系酸窒化物蛍光体を製造可能である。
【００４４】
金属化合物混合物とＳｉ含有気体とを接触させて焼成する場合、例えば、Ｓｉ含有気体

雰囲気中で金属化合物混合物を焼成することができる。なお、前記Ｓｉ含有気体は、後述する様に、他のガスで希釈してもよく、加圧してもよい。

【００４５】

Ｓｉ含有気体は、例えば、シリコンアルコキシド化合物、ムライト、珪素酸化物（ＳｉＯｘなど）などのＳｉ含有化合物（好ましくはＳｉＯ）を高温に加熱することで発生できる。加熱温度（発生温度）は、例えば、９００℃以上、好ましくは１３００℃以上、より好ましくは１３５０℃以上、さらに好ましくは１３８０℃以上、特に１４００℃以上である。加熱温度の上限は特に限定されないが、例えば、１６００℃以下、好ましくは１５００℃以下、より好ましくは１４５０℃以下である。また、前記Ｓｉ含有化合物の使用割合は、前記金属化合物混合物の合計１００質量部に対して、３０～７０質量部であることが好ましく、より好ましくは４０～６０質量部である。

【００４６】

なおＳｉ含有気体は、前記加熱で発生する成分だけであってもよいが、通常、他のガス（不活性ガス、還元性ガスなど）で希釈されている。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンが例示できる。還元性ガスには、例えば、０．１～１０体積％の水素と不活性ガス（窒素、アルゴンなど）との混合ガス、１０～１００体積％（好ましくは５０～１００体積％）のNH_3と不活性ガス（窒素、アルゴンなど）との混合ガスが含まれる。Ｓｉ含有気体雰囲気中で焼成する場合、Ｓｉ含有気体は、不活性ガス、または還元性ガスで希釈されているのが好ましく、０．１～１０体積％の水素と不活性ガス（窒素、アルゴンなど）との混合ガスで希釈されているのがさらに好ましい。この希釈されていてもよいＳｉ含有気体は、必要に応じて、加圧してもよい。

【００４７】

また、Ｓｉ含有気体の生成は、蛍光体の焼成とは異なる場所で行われるのが好ましい。この場合、Ｓｉ含有気体の発生場所から焼成場所に向けて他のガスを流し、この他のガスにのせてＳｉ含有気体を焼成場所に供給すればよい。

【００４８】

蛍光体を構成する元素を含む混合物（金属化合物混合物）とＳｉ含有気体とを接触させて焼成する限り、焼成条件は、それぞれの蛍光体が製造できる条件で適宜変更することができ、例えば、従来の$M^1{}_{2a}$（$M^2{}_bL_c$）$M^3{}_dO_4$の焼成に採用されている条件と同等の条件を採用できる。例えば、焼成雰囲気は、金属化合物混合物とＳｉ含有気体との接触が許される限り、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気のいずれでも良い。なお強い還元性雰囲気で焼成する場合には、上記金属化合物混合物に適量の炭素を添加して焼成しても良い。

【００４９】

焼成は、複数回繰り返してもよい。このとき、第一回目の焼成と、第二回目の焼成とで雰囲気を変更してもよく、第三回目以降の焼成でも雰囲気を変更してもよい。例えば、不活性ガス雰囲気で焼成した場合は、その後さらに還元性ガス雰囲気で焼成を行うことが好ましい。

【００５０】

また複数回の焼成を行う場合、いずれか一つ以上の焼成で、上記金属化合物混合物（その焼成途中物を含む）とＳｉ含有気体とを接触させて焼成している限り、他の焼成ではＳｉ含有気体不存在下で焼成してもよい。

【００５１】

焼成温度は、通常、７００～１０００℃であり、好ましくは７５０～９５０℃、より好ましくは８００～９００℃である。焼成時間は、通常、１～１００時間であり、好ましくは１０～９０時間であり、より好ましくは２０～８０時間である。

【００５２】

なお前記焼成に先立って、必要に応じて、焼成よりも低温（例えば５００～８００℃）で所定時間（例えば１～１００時間、好ましくは１０～９０時間）保持して、仮焼を行ってもよい。

【００５３】
本発明では、必要により、反応促進剤の存在下で仮焼又は焼成してもよい。反応促進剤を用いることによって、得られる蛍光体の発光強度をより向上できる。反応促進剤としては、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、ハロゲン化アンモニウム、ホウ素の酸化物（B_2O_3）、ホウ素のオキソ酸（H_3BO_3）などを用いることができる。前記アルカリ金属ハロゲン化物は、好ましくはアルカリ金属のフッ化物またはアルカリ金属の塩化物であり、例えば、ＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ、ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＫＣｌなどである。前記アルカリ金属炭酸塩は、例えば、Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3である。前記アルカリ金属炭酸水素塩は、例えば、$NaHCO_3$である。前記ハロゲン化アンモニウムは、例えば、NH_4Cl、NH_4Iである。

【００５４】
仮焼物や焼成物に対して、必要により、粉砕、洗浄、分級のいずれか一つ以上の処理をしてもよい。粉砕には、例えば、ボールミル、ジェットミルなどが使用できる。

【００５５】
本発明の蛍光体は、金属元素含有物質に由来するハロゲン元素、すなわちＦ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩの１種以上を含有していてもよい。ハロゲン元素の合計含有量は、原料中に含有されるハロゲン元素の合計量に対して同量以下であれば良く、好ましくは５０％以下、さらに好ましくは２５％以下である。

【００５６】
上記製法によって得られる蛍光体は発光強度が高いため、発光装置、例えば白色ＬＥＤを用いた発光装置に好適に用いることができる。白色ＬＥＤは、紫外から青色の光（波長が２００～５５０ｎｍ程度、好ましくは３８０～５００ｎｍ程度）を放出する発光素子（ＬＥＤチップ）と、蛍光体から構成される。この白色ＬＥＤは、例えば、特開平１１－３１８４５号公報、特開２００２－２２６８４６号公報等に開示の方法によって製造することができる。すなわち前記発光素子を、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの透光性樹脂で封止し、その表面を蛍光体で覆うことで白色ＬＥＤを製造できる。蛍光体の量を適宜設定すれば、白色ＬＥＤが所望の白色を発光するようになる。

【００５７】
前記蛍光体としては、本発明の蛍光体を単独で用いても良いし、他の蛍光体と併用しても良い。他の蛍光体としては、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ、$(Ba,Sr,Ca)(Al,Ga)_2S_4$：Ｅｕ、$BaMgAl_{10}O_{17}$：（Ｅｕ，Ｍｎ）、$BaAl_{12}O_{19}$：（Ｅｕ，Ｍｎ）、（Ｂａ，Ｓｒ，Ｃａ）Ｓ：（Ｅｕ，Ｍｎ）、YBO_3：（Ｃｅ，Ｔｂ）、Y_2O_3：Ｅｕ、Y_2O_2S：Ｅｕ、YVO_4：Ｅｕ、（Ｃａ，Ｓｒ）Ｓ：Ｅｕ、SrY_2O_4：Ｅｕ、Ｃａ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ－Ｎ：Ｅｕ、$(Ba,Sr,Ca)Si_2O_2N_2$：Ｅｕ、β－サイアロン、$CaSc_2O_4$：Ｃｅ、Ｌｉ－（Ｃａ，Ｍｇ）－Ｌｎ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ：Ｅｕ（ただし、ＬｎはＥｕ以外の希土類金属元素を表す）などが挙げられる。

【００５８】
波長２００ｎｍ～５５０ｎｍの光を発する発光素子としては、紫外ＬＥＤチップ、青色ＬＥＤチップなどが挙げられ、これらＬＥＤチップには発光層としてＧａＮ、$In_iGa_{1-i}N$（$0<i<1$）、$In_iAl_jGa_{1-i-j}N$（$0<i<1$、$0<j<1$、$i+j<1$）などの層を有する半導体が用いられる。発光層の組成を変化させることにより、発光波長を変化させることができる。

【００５９】
蛍光体は、白色ＬＥＤ以外の発光装置、例えば、蛍光体励起源が真空紫外線である発光装置（例えば、ＰＤＰ）；蛍光体励起源が紫外線である発光装置（例えば、液晶ディスプレイ用バックライト、三波長形蛍光ランプ）；蛍光体励起源が電子線である発光装置（例えば、ＣＲＴやＦＥＤ）などにも使用できる。

【実施例】

【００６０】
以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって

制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【００６１】

なお以下の実施例で得られる蛍光体の発光強度は、蛍光分光測定装置（日本分光株式会社製ＦＰ－６５００）を用いて決定した。また、蛍光体中の酸素と窒素の含有量は、堀場製作所製ＥＭＧＡ－９２０を用いて測定した。酸素含有量については非分散型赤外吸収法、窒素含有量については熱伝導度法を用いた。

【００６２】

比較例１

炭酸カルシウム（関東化学株式会社製、純度９９．９９％）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、窒化アルミニウム（トクヤマ製）、及び窒化珪素（宇部興産株式会社製）を、Ｃａ：Ｅｕ：Ｓｉ：Ａｌの原子比が１．４：０．０７５：８．９７５：３．０２５となるように秤取し、これらを乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物を焼成炉に収容した。

５体積％のH_2を含有するN_2ガスを焼成炉に流し、前記金属化合物混合物を、１５００℃で６時間加熱（焼成）した。これを室温まで徐冷して、式$Ca_{1.4}Eu_{0.075}Si_{8.975}Al_{3.025}O_{0.075}N_{14.6}$で表される化合物を含有する蛍光体を得た。得られた蛍光体を、５９０ｎｍの波長（ピーク波長）の光で励起した際の発光強度（ピーク強度）を１００とした。

【００６３】

実施例１

炭酸カルシウム（関東化学株式会社製、純度９９．９９％）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、窒化アルミニウム（トクヤマ製）、及び窒化珪素（宇部興産株式会社製）を、Ｃａ：Ｅｕ：Ｓｉ：Ａｌの原子比が、１．４：０．０７５：８．９：３．０２５となるように秤取し、これらを乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物を焼成炉に収容した。

前記金属化合物混合物１００質量部に対して、５０質量部のＳｉＯ（ＷＡＫＯ製）を秤取し、前記焼成炉と配管で接続されている密閉式加熱炉に入れた。ＳｉＯを１５００℃に加熱して気相のＳｉを発生させ、５体積％のH_2を含有するN_2ガスを流すことによって、気相のＳｉを含有する気体（Ｓｉ含有気体）を焼成炉に供給し、Ｓｉ含有気体を金属化合物混合物と接触させた。

前記Ｓｉ含有気体を連続で供給しながら、前記金属化合物混合物を１５００℃で６時間加熱（焼成）した。これを室温まで徐冷し、式$Ca_{1.4}Eu_{0.075}Si_{8.975}Al_{3.025}O_{0.075}N_{14.6}$で表される化合物を含有する蛍光体を得た。得られた蛍光体を、前記比較例１と同様の条件で励起した際の発光強度は、比較例１での発光強度を１００とすると、２５３であった。

【００６４】

比較例２

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、及び二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製、純度９９．９９％）、窒化珪素（宇部興産株式会社製）を、Ｌｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉ（SiO_2）：Ｓｉ（Si_3N_4）の原子比が１．９６：０．９８：０．０２：０．９８：０．０２となるように秤取し、これらを乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物を焼成炉に収容した。

５体積％のH_2を含有するN_2ガスを焼成炉に流し、前記金属化合物混合物を９００℃で２４時間加熱（焼成）した。これを室温まで徐冷して、式$Li_{1.96}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{3.88}N_{0.08}$で表される化合物を含有する蛍光体を得た。得られた蛍光体を、５７０ｎｍの波長（ピーク波長）の光で励起した際の発光強度（ピーク強度）を１００とした。

【００６５】

実施例２

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、及び二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製、純度９９．９９％）、窒化珪素（宇部興産株式会社製）を、Ｌｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉ（SiO_2）：Ｓｉ（Si_3N_4）の原子比が１．９６：０．９８：０．０２：０．９５：０．０２となるように秤取し、これらを乾式ボールミルによって６時間混合して金属化合物混合物を得た。得られた金属化合物混合物を焼成炉に収容した。

前記金属化合物混合物１００質量部に対して、５０質量部のＳｉＯ（ＷＡＫＯ製）を秤取し、前記焼成炉と配管で接続されている密閉式加熱炉に入れた。ＳｉＯを１５００℃に加熱して気相のＳｉを発生させ、５体積％のH_2を含有するN_2ガスを流すことによって、気相のＳｉを含有する気体（Ｓｉ含有気体）を焼成炉に供給し、Ｓｉ含有気体を金属化合物混合物と接触させた。

Ｓｉ含有気体を連続で供給しながら、前記金属化合物混合物を９００℃で２４時間加熱（焼成）した。これを室温まで徐冷して、式$Li_{1.96}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{3.88}N_{0.08}$で表される化合物を含有する蛍光体を得た。得られた蛍光体を、前記比較例２と同様の条件で励起した際の発光強度は、比較例２での発光強度を１００とすると、１２１であった。

フロントページの続き

(72)発明者　戸田　健司
新潟県新潟市西区五十嵐２の町８０５０番地　国立大学法人新潟大学　自然科学研究科内
(72)発明者　上松　和義
新潟県新潟市西区五十嵐２の町８０５０番地　国立大学法人新潟大学　自然科学研究科内
(72)発明者　佐藤　峰夫
新潟県新潟市西区五十嵐２の町８０５０番地　国立大学法人新潟大学　自然科学研究科内
(72)発明者　石垣　雅
新潟県新潟市西区五十嵐２の町８０５０番地　国立大学法人新潟大学　自然科学研究科内
(72)発明者　川上　義貴
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学株式会社内
(72)発明者　梅田　鉄
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学株式会社内

Ｆターム(参考) 4H001 CA02　CF02　XA03　XA07　XA08　XA11　XA12　XA14　XA19　XA20
XA32　XA38　XA56　YA25　YA63　YA83　YA90