(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
2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/136961 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
C04B 35/584 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056043

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 7 日(07.03.2014)

(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 2013-046105 2013 年 3 月 8 日(08.03.2013) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 岩下 和樹 (IWASHITA, Kazuki); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 隅野 真央(SUMINO, Mao); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 上田 孝之 (UEDA, Takayuki); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 藤永 昌孝(FUJINAGA, Masataka); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 治田 慎輔 (JIDA, Shinsuke); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル 青和特許法律事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.

(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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/136961 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING NITRIDE PHOSPHOR, SILICON NITRIDE POWDER FOR NITRIDE PHOSPHOR, AND NITRIDE PHOSPHOR

(54) 発明の名称 : 窒化物蛍光体の製造方法および窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末、ならびに窒化物蛍光体

(57) **Abstract**: Provided is a nitride phosphor comprising a (Ca,Sr)AlSiN$_3$:Eu phosphor, of which the chemical composition can be controlled readily and which has excellent fluorescent properties. Provided is a method for producing a nitride phosphor represented by the formula: $(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$ (wherein $0.49 < x1 < 1.0$, $0.0 < x2 < 0.02$, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq b \leq 1.1$, $0.9 \leq c \leq 1.1$). In the method, a silicon nitride powder is used as a raw material, wherein the silicon nitride powder has a specific surface area of 5 to 35 m^2/g and also has such a property that the FS/FSO ($(m^2/g)/(mass\%)$) ratio is 8 to 53 and the FS/FIO ($(m^2/g)/(mass\%)$) ratio is 20 or more in which FSO (mass%) represents the ratio of the amount of oxygen existing in a region between the surface of each particle of the silicon nitride powder and a zone that is 3 nm directly below the surface of the particle to the amount of the silicon nitride powder by mass, FIO (mass%) represents the ratio of the amount of oxygen existing on the inner side of the zone that is 3 nm directly below the surface of the particle to the amount of the silicon nitride powder by mass, and FS (m^2/g) represents a specific surface area.

(57) 要約: 組成制御が容易で、蛍光特性の優れた（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体が提供される。比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＳＯ（質量%）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素量の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＩＯ（質量%）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量%））が８～５３であり、かつＦＳ／ＦＩＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量%））が２０以上である窒化ケイ素粉末を原料に用いた、$（Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）で表される窒化物蛍光体の製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

窒化物蛍光体の製造方法および窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末、ならびに窒化物蛍光体

技術分野

[0001] 本発明は、比較的低温で焼成が可能で、組成制御が容易な（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体、その製造方法、およびその窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、照明装置として用いられている放電式蛍光灯、白熱電球などは、水銀などの有害な物質が含まれている、寿命が短いといった諸問題を抱えている。ところが近年になって青色や紫外に発光するＬＥＤが次々と開発され、そのＬＥＤから発生する紫外～青色の光と紫外～青色の波長域に励起帯を持つ蛍光体とを組合せることにより、白色に発光させ、その白色光を次世代の照明として利用する研究、開発が盛んに行われている。この白色ＬＥＤ照明は、熱の発生が少ないこと、半導体素子と蛍光体とから構成されているため、従来の白熱電球のように切れることがなく長寿命であること、水銀などの有害な物質が不要であるといった利点があり、理想的な照明装置である。

[0003] 上述したＬＥＤと蛍光体とを組合せて白色光を得るには、一般的に２つの方式が考えられている。一つは青色発光するＬＥＤと、当該青色発光を受けて励起され黄色発光する蛍光体とを組み合わせ、この青色発光と黄色発光との組み合わせにより白色発光を得るものである。この場合の黄色蛍光体としては、Ｙ$_3$Ａｌ$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ蛍光体（ＹＡＧ：Ｃｅ蛍光体）が広く用いられている。

[0004] もう一つは、近紫外・紫外発光するＬＥＤと、当該近紫外・紫外発光を受けて励起され赤色（Ｒ）発光する蛍光体、緑色（Ｇ）発光する蛍光体、青色（Ｂ）発光する蛍光体とを組み合わせ、当該ＲＧＢの光により白色発光を得

るものである。このＲＧＢの光により白色発光を得る方法は、ＲＧＢの蛍光体の組合せや混合比などにより、白色光以外にも任意の発光色を得ることが可能であり、照明装置としての応用範囲が広い。そして、当該用途に使用される蛍光体としては、赤色蛍光体であれば、例えば、Y_2O_2S：Ｅｕ、La_2O_2S：Ｅｕ、３．５ＭｇＯ・０．５ＭｇF_2・ＧｅO_2：Ｍｎ、$(La、Mn、Sm)_2O_2S$・Ga_2O_3：Ｅｕがあり、緑色蛍光体であれば、例えば、ＺｎＳ：Ｃｕ・Ａｌ、$SrAl_2O_4$：Ｅｕ、ＢＡＭ：Ｅｕ・Ｍｎがあり、青色蛍光体であれば、例えば、ＢＡＭ：Ｅｕ、$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Ｅｕ、ＺｎＳ：Ａｇ、$(Sr、Ca、Ba、Mg)_{10}(PO_4)_6Cl$：Ｅｕがある。そして、これらのＲＧＢの蛍光体を、近紫外・紫外発光するＬＥＤなどの発光部と組合せることにより、白色または所望の発色をおこなうＬＥＤを始めとした、光源や照明装置を得ることが可能となる。

[0005] しかし、青色ＬＥＤと黄色蛍光体（ＹＡＧ：Ｃｅ）の組合せによる白色ＬＥＤ照明については、可視光領域の長波長側の発光が不足してしまうため、若干青みを帯びた白色の発光となってしまい、電球のようなやや赤みを帯びた白色発光を得ることができない。また、近紫外・紫外ＬＥＤとＲＧＢの蛍光体との組合せによる白色ＬＥＤ照明では、３色の蛍光体のうち赤色蛍光体が他の蛍光体に比べ長波長側の励起効率が悪く、発光効率が低いために、赤色蛍光体のみ混合割合を多くせざるを得ず、輝度を向上させる蛍光体が不足し高輝度の白色が得られない。更に、当該蛍光体の発光スペクトルがシャープであるため演色性が悪いといった問題がある。

[0006] そのため最近では、長波長側に良好な励起を持ち、半値幅の広い発光ピークが得られるシリコンナイトライド系などの窒素を含有した蛍光体（例えば、特許文献１、２参照）や、サイアロンを母体とする蛍光体（例えば、特許文献３、４参照）が報告されている。そして、当該窒素を含有した蛍光体は、酸化物系蛍光体などに比べ共有結合の割合が多くなるため、波長４００ｎｍ以上の光においても良好な励起帯を持つといった特徴があり、白色ＬＥＤ用蛍光体として注目を集めている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００３－３２１６７５号公報

特許文献2：特開２００６－３０６９８２号公報

特許文献3：特開２００５－３０７０１２号公報

特許文献4：特開２００５－２５５８８５号公報

特許文献5：特開２００５－３３６２５３号公報

特許文献6：特開２００６－８７２１号公報

特許文献7：特開平９－１５６９１２号公報

特許文献8：特開平４－２０９７０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献１に記載されているシリコンナイトライド系蛍光体は、発光ピーク波長（蛍光ピーク波長）が６５０ｎｍ程度であり、６５０ｎｍよりも短波長の蛍光ピーク波長を有する蛍光体も必要とされている。６２０ｎｍから６４０ｎｍ程度の蛍光ピーク波長を有する蛍光体として、特許文献２、特許文献５、及び特許文献６に記載されている、ストロンチウムを構成元素として含有する窒化物蛍光体が知られている。これら窒化物蛍光体のうち、Ｅｕで賦活された（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3蛍光体は、温度特性や耐久性が、他のストロンチウムを構成元素として含有する窒化物蛍光体と比較して良好なことから、実用上優位な蛍光体である。しかしながら、（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体は、以下の理由により、ストロンチウムを含有しない窒化物蛍光体などと比較して輝度が低いという課題を有する。

[0009] 従来の（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体の製造においては、その蛍光体合成のための焼成の際にストロンチウムが蒸発するので、（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体、特に、蛍光ピーク波長が６５０ｎｍより短波長の蛍光体が得られやすい、ストロンチウムの含有比率が大きい、（Ｃａ，Ｓ

ｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体は、原料からの組成変動が大きくなる。したがって、（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体では、精密に組成制御を行うことが困難であり、目的とする（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体以外の異相を多く含み易くなる。そのため、蛍光特性の優れた（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体を得ることは、通常困難である。

[0010] そこで本発明は、６３０～６４６ｎｍの蛍光ピーク波長を有し、輝度（蛍光強度）が高く、実用的な外部量子効率を有する（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体の製造方法、およびその窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末、ならびにその窒化ケイ素粉末を用いて製造される窒化物蛍光体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

[0011] 本発明者らは、（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体の蛍光特性改善を目的に鋭意研究を重ねた結果、特定の比表面積、特定の表面酸素、および特定の内部酸素を有する窒化ケイ素粉末をケイ素源として用いることにより、より低温で（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体を合成できることと、それにより容易に組成制御できること、また、蛍光特性の優れた窒化物蛍光体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち本発明は、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素量の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、かつＦＳ／Ｆ

ＩＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である窒化ケイ素粉末と、カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを混合し、

焼成することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法に関する。

[0013] 本発明において、前記式ｘ１及びｘ２が、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１であることが好ましい。

[0014] 本発明において、前記ａ、ｂ、及びｃが、ａ＝１、ｂ＝１、及びｃ＝１であることが好ましい。さらには、前記ａ、ｂ、及びｃが、ａ＝１．０、ｂ＝１．０、及びｃ＝１．０であることがより好ましい。

[0015] 本発明の窒化物蛍光体の製造方法において、得られる窒化物蛍光体が、組成式（１’）

$(Ca_{1-x1'-x2'}Sr_{x1'}Eu_{x2'})_{a'}Al_{b'}Si_{c'}N_{2a'/3+b'+4/3c'}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１’＜１．０、０．０＜ｘ２’＜０．０２、０．９≦ａ’≦１．１、０．９≦ｂ’≦１．１、０．９≦ｃ’≦１．１）

（１’）

で表される組成を有することが好ましい。

[0016] 前記ｘ１’及びｘ２’が、０．６９＜ｘ１’＜１．００、０．００＜ｘ２’＜０．０１であることが好ましい。また、前記ａ’、ｂ’、及びｃ’が、ａ’＝１、ｂ’＝１、及びｃ’＝１であることが好ましい。さらには、前記ａ’、ｂ’、及びｃ’が、ａ’＝１．０、ｂ’＝１．０、及びｃ’＝１．０であることがより好ましい。

[0017] 本発明の窒化物蛍光体の製造方法によれば、好ましく比率ｘ１’／ｘ１が０．９以上、さらには０．９４以上であることができる。

[0018] また本発明は、比表面積が５～３５m^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（m^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯが２０以上であることを特徴とす

る窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末に関する。

[0019] また本発明は、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）

・・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である窒化ケイ素粉末と、

カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを、混合し、

焼成して得られる窒化物蛍光体であり、

４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６３０～６４６ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４０％以上であることを特徴とする窒化物蛍光体に関する。

[0020] 本発明の窒化物蛍光体においては、前記ｘ１、ｘ２、ａ、ｂ、及びｃが、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１、ａ＝１、ｂ＝１、及びｃ＝１であり、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６３０～６４０ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４５％以上であることが好ましい。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、反応性が高く内部酸素が少ない窒化ケイ素粉末を原料として用いることにより、目的とする窒化物蛍光体を低温で合成することが可

能となり、蛍光体合成のための焼成時のストロンチウムの蒸発を抑制することでき、窒化物蛍光体の組成制御を容易にできる。その上さらに、原料に由来して窒化物蛍光体中に含まれる酸素量を抑制できるので、蛍光特性の優れた（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体が提供される。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明に係る窒化物蛍光体の製造方法及びその製造方法においてケイ素源として使用される窒化ケイ素粉末と、その製造方法により得られる窒化物蛍光体の実施形態について詳しく説明する。

なお、本願の明細書および請求の範囲において、組成式または化学式中の数値および数値範囲は、それらの数値の有効数字で規定される数値範囲を表すと理解されるべきである。たとえば、０．４９＜ｘ１＜１．０は０．４８５＜ｘ１＜１．０５であり、０．９≦ａ≦１．１は０．８５≦ａ≦１．１４であり、ａ＝１は０．９５≦ａ≦＜１．０４であると理解されるべきである。

[0023] 本発明の窒化物蛍光体は、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、特定の窒化ケイ素粉末と、カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを混合し、焼成することで得られる窒化物蛍光体である。

[0024] 特定の窒化ケイ素粉末を原料に用いて製造された本発明の窒化物蛍光体は、６３０～６４６ｎｍ、さらには６３０～６４０ｎｍの蛍光ピーク波長を有し、高い輝度、および実用的な外部量子効率を示す。

[0025] まず、本発明の特徴である、本発明の窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末（窒

化物蛍光体の製造に用いる特定の窒化ケイ素粉末）について説明する。

[0026] 本発明の窒化ケイ素粉末の比表面積ＦＳは５～３５ｍ^2／ｇの範囲であり、好ましくは１０～３５ｍ^2／ｇである。比表面積が５ｍ^2／ｇより小さいと粒子の表面エネルギーが小さくなる。そのような窒化ケイ素粉末は反応性が乏しくなり、蛍光体の合成においてより高温を要するようになる。比表面積が３５ｍ^2／ｇより大きいと、粒子の表面エネルギーは大きくなるが、得られる窒化物蛍光体は小粒子の凝集体となりやすく、窒化物蛍光体の粒度制御が困難となる。

[0027] 本発明では、本発明の窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末の酸素を、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素を表面酸素と、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素を内部酸素と規定し、その表面酸素の窒化ケイ素粒子に対する含有割合をＦＳＯ（質量％）と、内部酸素の窒化ケイ素粒子に対する含有割合をＦＩＯ（質量％）とする。

[0028] 本発明において、窒化ケイ素粉末の比表面積ＦＳ（ｍ^2／ｇ）と、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合ＦＳＯ（質量％）との比ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））は、８～５３の範囲であり、好ましくは１０～５３の範囲であり、さらに１０～４０の範囲であることができる。ＦＳ／ＦＳＯが８～５３の範囲にあると、窒化ケイ素粉末とその他の原料との濡れ性や反応性が高まり、より低温で蛍光体粉末の合成が可能となるとともに、組成制御し易く、蛍光特性の優れた窒化物蛍光体が得られる。ＦＳ／ＦＳＯが８よりも小さいと、比表面積に対する表面酸素が多すぎて、蛍光体粉末に含まれる酸素量が増加し、蛍光特性が劣化する。一方、ＦＳ／ＦＳＯが５３より大きいと、蛍光体合成時の反応性が低下しやすく好ましくない。

[0029] 本発明において、比表面積ＦＳ（ｍ^2／ｇ）と、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合ＦＩＯ（質量％）との比ＦＳ／ＦＩＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））は、２０以上である。ＦＳ／ＦＩＯが２０より小さいと、比表面積に対する内部酸素量が多すぎて、蛍光体

粉末に含まれる酸素量が増加し、蛍光特性が劣化する。比ＦＳ／ＦＩＯの上限に制限はないが、実用的な上限は１５０、さらには１００、特に５０である。比ＦＳ／ＦＩＯの下限は２０であるが、２５以上でもよい。

[0030] 本発明に係る窒化ケイ素粉末の表面酸素の含有割合と内部酸素の含有割合は、以下の方法により測定することができる。まず、窒化ケイ素粉末を秤量し、窒化ケイ素粉末の表面酸素と内部酸素の合計である全酸素の含有割合であるＦＴＯ（質量%）をＪＩＳ　Ｒ１６０３－１０酸素の定量方法に準拠した不活性ガス融解－二酸化炭素赤外線吸収法（ＬＥＣＯ社製、ＴＣ－１３６型）で測定する。次に、秤量した窒化ケイ素粉末を、窒化ケイ素粉末１質量部に対しフッ化水素が５質量部となるように、窒化ケイ素粉末とフッ酸水溶液とを混合し、室温で３時間攪拌する。これを吸引濾過し、得られた固形物を１２０℃で１時間真空乾燥し、このフッ酸処理粉末の重量を測定する。得られた粉末の酸素含有量を赤外吸収スペクトル法（Ａｇｉｌｅｎｔ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製　フーリエ変換赤外分光光度計　ＦＴＳ７０００ｅ型）で測定し、このときの酸素の含有割合の値を補正前ＦＩＯ（フッ酸処理粉末に対する質量%）とする。内部酸素の含有割合ＦＩＯ（窒化ケイ素粉末に対する質量%）は下記の式（２）から算出する。表面酸素の含有割合ＦＳＯ（窒化ケイ素粉末に対する質量%）は下記の式（３）から算出する。

ＦＩＯ（質量%）＝（（フッ酸処理粉末の質量（ｇ））／（窒化ケイ素粉末質量（ｇ））×補正前ＦＩＯ（質量%）・・・・（２）

ＦＳＯ（質量%）＝ＦＴＯ（質量%）－ＦＩＯ（質量%）・・・・（３）

[0031] このようにして求めた表面酸素が、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍの範囲に存在する酸素に起因することは、前記のフッ酸処理前後における粉末のＸ線光電子スペクトルのデプス・プロファイル及び処理前後の粉末重量変化より確認するが、前記のフッ酸処理によるエッチングレートは、粒子表面直下３ｎｍの深さまであれば、本発明に係る窒化ケイ素粉末では一定である。本発明に係る窒化ケイ素粉末には、その粒子表面に、非晶質酸化層が存在することを透過型電子顕微鏡による観察によって確認できる。その非晶質酸化

層のエッチングレートは、それより粒子の内部にある窒化ケイ素より大きいが、その非晶質酸化層は数オングストロームと極めて薄く、エッチングされる厚みの３ｎｍと比較すれば僅かであるので、粒子表面直下３ｎｍの深さまでのエッチングレートには影響しない。また、非晶質酸化層より粒子の内部の、窒化ケイ素のエッチングレートは、本発明に係る窒化ケイ素粉末の粒子表面から粒子表面直下３ｎｍの範囲に存在する酸素の含有割合程度であれば、その割合に関わらず一定である。以上により、本発明に係る窒化ケイ素粉末については、前記のフッ酸処理によって、再現良く、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍの深さまでの領域を溶解することができる。

[0032] 本発明の窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末は以下の方法により製造される。

[0033] 本発明で使用される窒化ケイ素粉末は、比表面積が３００～１２００m^2／ｇであり、比表面積をＲＳ（m^2／ｇ）、酸素含有割合をＲＯ（質量％）とした場合に、ＲＳ／ＲＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が３００以上５０００以下、好ましくは３００以上３０００以下である非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、１０００～１４００℃の温度範囲では１２～１１０℃／分の昇温速度で加熱し、１４００～１７００℃の温度で焼成することにより製造することができる。

[0034] 前記非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物とは、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等の含窒素シラン化合物の一部又は全てを加熱分解して得られるＳｉ、Ｎ及びＨの各元素を含む非晶質のＳｉ－Ｎ－Ｈ系化合物、又は、Ｓｉ及びＮを含む非晶質窒化ケイ素のことであり、以下の組成式（４）で表される。なお、本発明においては、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物は、以下の組成式（４）において、ｘ＝０．５で表される$Si_6N_1(NH)_{10.5}$からｘ＝４で表される非晶質Si_3N_4までの一連の化合物を総て包含しており、ｘ＝３で表される$Si_6N_6(NH)_3$はシリコンニトロゲンイミドと呼ばれている。

$Si_6N_{2x}(NH)_{12-3x}$（ただし、式中ｘ＝０．５～４であり、組成式に

は明記しないが、不純物としてハロゲンを含有する化合物を含む）・・・・（４）

[0035] 本発明における含窒素シラン化合物としては、シリコンジイミド、シリコンテトラアミド、シリコンクロルイミド等が用いられる。これらの化合物は以下の組成式（４）で表される。本発明においては、便宜的に、以下の組成式（５）においてｙ＝８～１２で表される含窒素シラン化合物をシリコンジイミドと表記する。

$Si_6(NH)_y(NH_2)_{24-2y}$（ただし、式中ｙ＝０～１２であり、組成式には明記しないが、不純物としてハロゲンを含有する化合物を含む）・・・・（５）

[0036] これらは、公知方法、例えば、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四沃化ケイ素等のハロゲン化ケイ素とアンモニアとを気相で反応させる方法、液状の前記ハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとを反応させる方法等によって製造される。

[0037] また、本発明における非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物としては、公知方法、例えば、前記含窒素シラン化合物を窒素又はアンモニアガス雰囲気下に１２００℃以下の温度で加熱分解する方法、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四沃化ケイ素等のハロゲン化ケイ素とアンモニアとを高温で反応させる方法等によって製造されたものが用いられる。本発明での窒化ケイ素粉末の原料である非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積は、３００～１２００m^2／ｇである。比表面積が３００m^2／ｇよりも小さいと、１０００～１４００℃の温度範囲で急激な結晶化が起こり、針状粒子や凝集粒子が生成してしまう。このような窒化ケイ素粉末で蛍光体粉末を作製した場合、蛍光体粉末の粒度制御が困難となるとともに、蛍光特性が劣化する。

[0038] 本発明の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物は、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積をＲＳ（m^2／ｇ）、酸素含有割合をＲＯ（質量％）とした場合に、ＲＳ／ＲＯが３００以上５０００以下、好ましくは３００以上３０００以下の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物である。ＲＳ／ＲＯが３００未

満であると、得られる窒化ケイ素粉末のＦＳ／ＦＩＯが小さくなって、蛍光体粉末に含まれる酸素濃度が増加し、蛍光特性が劣化する。また、３０００を超えると得られる窒化ケイ素粉末の比表面積が小さくなり好ましくない。

[0039] 非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸素含有割合は、含窒素シラン化合物の酸素量と含窒素シラン化合物を加熱分解する際の雰囲気中の酸素分圧（酸素濃度）を制御することにより調節できる。含窒素シラン化合物の酸素量を少なくするほど、また前記加熱分解時の雰囲気中の酸素分圧を低くするほど、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸素含有割合を低くすることができる。含窒素シラン化合物の酸素含有割合は、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四沃化ケイ素等のハロゲン化ケイ素とアンモニアとを気相で反応させるときには、その反応時の雰囲気ガス中の酸素の濃度で調節でき、前記ハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとを反応させるときには、トルエンなどの有機反応溶媒中の水分量を制御することで調節できる。有機反応溶媒中の水分量を少なくするほど含窒素シラン化合物の酸素含有割合を低くすることができる。

[0040] 一方、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積は、その原料となる含窒素シラン化合物の比表面積と、含窒素シラン化合物を加熱分解する際の最高温度で調節できる。含窒素シラン化合物の比表面積を大きくするほど、また前記加熱分解時の最高温度を低くするほど、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積を大きくすることができる。含窒素シラン化合物の比表面積は、含窒素シラン化合物がシリコンジイミドである場合には、例えば特許文献７に示す公知の方法、すなわちハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとを反応させる際のハロゲン化ケイ素と液体アンモニアとの比率（ハロゲン化ケイ素／液体アンモニア（体積比））を変化させる方法により調節することができる。前記ハロゲン化ケイ素／液体アンモニアを大きくすることで含窒素シラン化合物の比表面積を大きくすることができる。

[0041] 本発明においては、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下に焼成するに際し、連続焼成炉を用いて、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を１４００～１７００℃の温度

で焼成する。非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の加熱に使用される加熱炉としては、ロータリーキルン炉、シャフトキルン炉、流動化焼成炉等の連続焼成炉が用いられる。このような連続焼成炉は非晶質窒化ケイ素の結晶化反応に伴う発熱の効率的な放散に対して、有効な手段である。これら連続焼成炉のうち、特にロータリーキルン炉は、炉心管の回転により粉末を攪拌させながら移送するので効率よく結晶化熱を放熱できるため、均質な粉末を作るのに適しており、特に好ましい焼成炉である。

[0042] 非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物は、顆粒状に成形しても良い。顆粒状に成形すると粉末の流動性が上がると同時に嵩密度を上げることができるので、連続焼成炉での処理能力を高めることができる。また、連続焼成炉内の粉体層の伝熱状態を改善することもできる。

[0043] 本発明での窒化ケイ素粉末の原料である非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積は、３００～１２００ｍ^2／ｇである。比表面積が３００ｍ^2／ｇよりも小さいと、１０００～１４００℃の温度範囲で急激な結晶化が起こり、針状粒子や凝集粒子が生成してしまう。このような粉末で蛍光体を合成した場合、蛍光体粒子の粒径制御が困難となるとともに、蛍光特性が劣化するため好ましくない。一方、比表面積が１２００ｍ^2／ｇより大きいと、結晶質窒化ケイ素粉末のα分率が小さくなるので、蛍光体合成時の反応性が低下し、蛍光体の合成においてより高温での焼成を要するようになる。

[0044] 非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物に含まれる酸素の大部分は、焼成した後の結晶質窒化ケイ素粉末に残留する。また、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下で焼成するとき、過剰窒素の分解脱離にともなう重量減少が起こるので、酸素含有量は相対的に増える。従って、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸素含有量は１質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以下であることがより好ましい。

[0045] 連続焼成炉での焼成における炉心管内部の最高温度、即ち焼成温度は１４００～１７００℃の範囲である。焼成温度が１４００℃より低いと、十分に

結晶化せず、窒化ケイ素粉末中に多量の非晶質窒化ケイ素粉末が含まれるので好ましくない。また、焼成温度が１７００℃より高いと、粗大結晶が成長するばかりでなく、生成した結晶質窒化ケイ素粉末の分解が始まるので好ましくない。

[0046] 本発明における連続焼成炉での焼成では、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を、１０００～１４００℃の温度範囲では、１５～６０℃／分の速度で加熱昇温することが好ましい。これについて以下に説明する。

[0047] 本発明においては、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を焼成して窒化ケイ素粉末を得る。そして、焼成時の１０００～１４００℃の温度範囲では、非晶質窒化ケイ素粉末中に結晶核が発生し、結晶化熱の放出を伴いながら非晶質窒化ケイ素の結晶化が始まり、結晶化した窒化ケイ素が粒成長する。

[0048] 焼成時、１０００～１４００℃の温度範囲において１２～１１０℃／分、好ましくは１５～６０℃／分の昇温速度で加熱することで、結晶化前の非晶質窒化ケイ素の粒成長による表面エネルギーが減少し、結晶核の発生密度が適正化されると共に、結晶化初期における粒成長が抑制され、より蛍光体粉末の合成に適した粒子形状でよりシャープな粒度分布を持つ結晶質窒化ケイ素粉末を得ることが可能になる。

[0049] なお、本発明における非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を加熱する際の昇温速度は、連続焼成炉の炉心管内部の温度分布と粉末の移動速度とを調整することで設定することができる。例えばロータリーキルン炉では、原料粉末である非晶質窒化ケイ素及び／又は含窒素シラン化合物は、炉心管入口に設置されたフィーダーにより炉心管内に供給され、炉心管の回転と傾きによって炉心管中央の最高温度部へ移動する。炉心管入り口から最高温度部までの温度分布は加熱ヒーターの温度設定によって調整でき、原料粉末の移動速度は炉心管の回転数と傾きで調整することができる。

[0050] 本発明に用いる窒化ケイ素粉末の製造において、原料を流動させることに加えて、特定温度範囲の昇温速度を特定の範囲に調節して焼成することで、（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体の合成に適した、特定の比表面積、

特定の表面酸素、および特定の内部酸素を有する本発明の窒化ケイ素粉末を得ることができる。

[0051] 原料の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を坩堝等に収容して、バッチ炉、またはプッシャー炉等で前記原料を流動させずに焼成する方法では、本発明で用いる窒化ケイ素粉末を得ることはできない。以下、これについて説明する。

[0052] 原料を流動させずに焼成する方法の場合は、原料を流動させながら焼成する方法の場合と比較して、以下に説明するように、比表面積を上げるには相対的に酸素量が多い非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を用いる必要があるので、特に、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素の割合を小さくすることが困難である。原料の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を坩堝等に収容して、バッチ炉、またはプッシャー炉等で前記原料を流動させずに焼成する方法では、前述の通り結晶化熱を効率的に放熱することが困難なため、結晶化熱により結晶化過程にある窒化ケイ素粉末の温度が局所的に急激に上昇して、生成する窒化ケイ素粉末が部分的にあるいは全体的に、柱状結晶化または針状結晶化しやすくなる。この場合、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を顆粒状にして伝熱を良くした上で、昇温速度を低くして焼成することで、窒化ケイ素粉末の柱状結晶化または針状結晶化を抑制することは可能である（特許文献８）が、昇温速度が低くなることによって、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積は小さくなる。焼成時の昇温速度が低いと、昇温速度が高い場合と比較して、窒化ケイ素の核生成温度は変わらないものの、核成長が進むため、窒化ケイ素粒子が大きくなるからである。低い昇温速度で比表面積が大きい窒化ケイ素粉末を得るためには、過飽和度を上げるために、原料に比表面積が小さく、酸素の含有割合が高い非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を用いる必要がある。その理由は以下のように考えられる。

[0053] 非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を焼成する工程では、原料表面から発生するＳｉ源ガス種（特にＳｉＯ）が窒化ケイ素の核生成と成長を促進する。原料の比表面積が小さいと、ＳｉＯの蒸気圧が焼成工程の低温では低く、高

温でＳｉＯ濃度が高くなるので、高温で粒子近傍の過飽和度が高くなり窒化ケイ素の核生成が起きる。高温で核生成が起きる場合には、昇温速度が低くても、核発生数が多くなり、また成長が短時間に進むので、窒化ケイ素粒子が小さくなる。また、原料の酸素含有割合が高い場合は、核生成温度が高くなり、核生成時の粒子近傍の過飽和度が高くて、原料の比表面積が小さい場合と同様に窒化ケイ素粒子が小さくなるものと考えられる。したがって、低い昇温速度で焼成することが必要な、原料を流動させずに焼成する方法で、比表面積の大きい窒化ケイ素粉末を得るためには、比表面積が小さく、かつ酸素量が多い原料を用いる必要がある。

[0054] しかし、酸素含有割合が高い非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を原料に用いると、得られる窒化ケイ素粒子内部の酸素含有割合が高くなる。したがって、原料を流動させずに焼成する従来の方法で得られる、焼結に適した比表面積の窒化ケイ素粉末は、原料を流動させながら焼成して得られる同じ比表面積の窒化ケイ素粉末と比較して、粒子内部の酸素含有割合は高くなる。

[0055] 以上のように、原料を流動させずに焼成する方法では、原料を流動させながら焼成する方法の場合と比較して、得られる窒化ケイ素粉末の比表面積に対する内部酸素の含有割合が高くなるので、ＦＳ／ＦＩＯ比が大きい窒化ケイ素粉末を得ることが困難であり、本発明で使用される窒化ケイ素粉末を得ることができない。

[0056] 本発明で用いる窒化ケイ素粉末は、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積をＲＳ（m^2／ｇ）、酸素含有割合をＲＯ（質量％）とした場合に、ＲＳ／ＲＯが３００以上５０００以下、好ましくは３００以上３０００以下の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を、連続焼成炉によって流動させながら、窒素含有不活性ガス雰囲気下又は窒素含有還元性ガス雰囲気下、１０００～１４００℃の温度範囲では１２～１１０℃／分の昇温速度で加熱し、１４００～１７００℃の温度で焼成して得られる、比表面積が５～３５m^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合

をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（m^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯが８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯが２０以上である、窒化物蛍光体の原料に適した窒化ケイ素粉末である。

[0057] なお、前述したプッシャー炉とは、被焼成物であるセラミックス原料などが収容された坩堝等が積載された複数の台板を順次プッシャー機構によって炉内に押し込んで搬送することによって被焼成物の焼成を行う、温度及び雰囲気条件を制御しうる炉室を備えた焼成炉である。

[0058] また、本発明に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸素含有割合も、窒化ケイ素粉末と同様にＪＩＳ　Ｒ１６０３－１０酸素の定量方法に準拠した不活性ガス融解－二酸化炭素赤外線吸収法（ＬＥＣＯ社製、ＴＣ－１３６型）で測定したが、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸化を抑制するために、測定直前までの試料保管時及び測定時の雰囲気を窒素雰囲気とした。

[0059] 次に、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いて、本発明の窒化物蛍光体を製造する方法について具体的に説明する。

[0060] 本発明の窒化物蛍光体の製造方法は、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．２０、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）・・・・（１）

で表される組成の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５m^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素量の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（m^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、かつＦＳ／ＦＩＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である窒化ケイ素粉末と、

カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを混合し、そして

焼成することを特徴とする。

[0061] ここで、前記組成式（１）で表される組成の窒素以外の構成元素の比となるように、本発明の窒化ケイ素粉末と、カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを混合し、焼成することとは、これら原料に含まれる窒化物蛍光体の窒素以外の構成元素が、得られる窒化物蛍光体にすべて残存すると仮定して、前記組成式（１）で表される組成の窒化物蛍光体が得られるような組成比の原料を混合し、焼成することである。したがって、前記式（１）は原料の配合比を決める設計組成の式であり、得られる窒化物蛍光体の組成式ではない。

[0062] 原料のカルシウム源となる物質は、カルシウムの窒化物、酸窒化物、酸化物または熱分解により酸化物となる前駆体物質から選択される。好ましくは、窒化カルシウムを用いる。

[0063] 原料のストロンチウム源となる物質は、ストロンチウムの窒化物、酸窒化物、酸化物または熱分解により酸化物となる前駆体物質から選択される。好ましくは、窒化ストロンチウムを用いる。

[0064] 原料のユーロピウム源となる物質は、ユーロピウムの窒化物、酸窒化物、酸化物または熱分解により酸化物となる前駆体物質から選択される。好ましくは、窒化ユーロピウムを用いる。

[0065] 原料のアルミニウム源となる物質としては、酸化アルミニウム、金属アルミニウム、窒化アルミニウムが挙げられ、これらの粉末の夫々を単独で使用しても良く、併用しても良い。好ましくは、窒化アルミニウムを用いる。

[0066] 焼成においては、任意であるが、焼結を促進し、より低温で窒化物蛍光体を生成させることを目的に、焼結助剤となるＬｉ含有化合物を添加することが好ましい。用いるＬｉ含有化合物としては、酸化リチウム、炭酸リチウム、金属リチウム、窒化リチウムが挙げられ、これらの粉末の夫々を単独で使用しても良く、併用しても良い。また、Ｌｉ含有化合物の添加量は、窒化物焼成物１ｍｏｌに対して、Ｌｉ元素として０．０１～０．５ｍｏｌが適当で

ある。ここで、窒化物焼成物とは、本発明の窒化物蛍光体の原料を混合し焼成して得られた、（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる焼成物であり、後述する解砕・分級前の蛍光体のことである。

[0067] カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質と、窒化ケイ素粉末とを混合する方法については、特に制約は無く、それ自体公知の方法、例えば、乾式混合する方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性溶媒中で湿式混合した後に溶媒を除去する方法などを採用することができる。混合装置としては、Ｖ型混合機、ロッキングミキサー、ボールミル、振動ミル、媒体攪拌ミルなどが好適に使用される。

[0068] カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質と、窒化ケイ素粉末との混合物を、不活性ガス雰囲気中で焼成することで、前記組成式で表される窒化物焼成物を得ることができる。焼成温度としては、１３００℃～１７００℃、特に、１４００～１６００℃が好ましい。焼成温度が１４００℃より低いと窒化物焼成物の生成に長時間の加熱を要し、実用的ではない。焼成温度が１６００℃より高いとストロンチウムの蒸発量が多くなりやすくなり、輝度が高い窒化物蛍光体が得られ難くなる。不活性ガス雰囲気中、１３００～１７００℃の範囲の焼成が可能であれば、焼成に使用される加熱炉については、特に制約は無い。例えば、高周波誘導加熱方式または抵抗加熱方式によるバッチ式電気炉、ロータリーキルン、流動化焼成炉、プッシャー式電気炉などを使用することができる。混合物を充填するるつぼには、ＢＮ製の坩堝、窒化ケイ素製の坩堝、黒鉛製の坩堝、炭化珪素製の坩堝を用いることができる。焼成によって得られる（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物焼成物は、凝集が少なく、分散性が良好な粉体である。

[0069] 次に、本発明の窒化物蛍光体について説明する。

[0070] 本発明に係る窒化物蛍光体は、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、前述の通り、本発明の窒化ケイ素粉末と、カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを混合し、焼成することによって得られる窒化物蛍光体である。

[0071] 前記組成式（１）で表される本発明の（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体は、３００～５００ｎｍの励起光により励起され、ピーク波長が６３０～６４６ｎｍの蛍光を発する。前記蛍光体において、ユーロピウム（Ｅｕ）は、２価の賦活剤として作用する。

[0072] （Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体は、通常、カルシウム源となる化合物と、ストロンチウム源となる化合物と、ユーロピウム源となる化合物と、アルミニウム源となる化合物と、シリコン源となる化合物とを混合、不活性ガス雰囲気中で焼成して得られる。この際、ストロンチウムは焼成中に蒸発し易く、得られた蛍光粉末中のストロンチウム含有比率は減少する。そのため、実用に値するような輝度を有した（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体を得ることは難しい。

[0073] 本発明は、シリコン源となる化合物に特定の窒化ケイ素粉末を用いることで、実用に値する輝度を有する（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体からなる窒化物蛍光体を提供する。すなわち、本発明の製造方法により得られる窒化物蛍光体は、比表面積が５～３５m^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素量の窒化ケイ素粉末に対する質量割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（m^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、かつＦＳ／ＦＩＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が２０以上であることを特徴とする窒化ケイ素粉末をシリコン源として用いて製造された、実用に値

する輝度を有する（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体である。

[0074] 窒化物蛍光体が、前記組成式（１）で表される組成物の場合には、発光ピーク波長が６３０～６４６ｎｍの蛍光体が得られるとともに、輝度も実用に値する蛍光体が得られる。一方、窒化物蛍光体が、前記組成式において、ｘ１≦０．４９で表される組成物の場合には、得られる窒化物蛍光体の蛍光ピーク波長が６４７ｎｍ以上となり、所望の蛍光特性の蛍光体が得られない。また、窒化物蛍光体が、前記組成式において、ｘ２≧０．０２で表される組成物の場合には、輝度及び外部量子効率が小さくなり、所望の蛍光特性の蛍光体が得られない。また、窒化物蛍光体が、前記組成式において、ａ＞１．１で表される組成物の場合、ａ＜０．９で表される組成物の場合、ｂ＞１．１で表される組成物の場合、ｂ＜０．９で表される組成物の場合、ｃ＞１．１で表される組成物の場合、またはｃ＜０．９で表される組成物の場合には、輝度及び外部量子効率が小さくなり、所望の蛍光特性の蛍光体が得られない。

[0075] さらに、窒化物蛍光体が、前記組成式（１）において、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１で表される組成物の場合には、発光ピーク波長が６３０～６４０ｎｍの蛍光体が得られるとともに、輝度および外部量子効率が大きくなるため好ましい。

[0076] さらに、窒化物蛍光体が、前記組成式（１）において、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１であることに加えて、ａ＝１．０、ｂ＝１．０、ｃ＝１．０で表される組成物の場合には、発光ピーク波長が６３０～６４０ｎｍの蛍光体が得られるとともに、輝度および外部量子効率がより大きくなるため、特に好ましい。

[0077] 本発明の窒化物蛍光体である、

組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）・・・・（１）

で表される組成物となるようにして製造される（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕ蛍光体は、特許文献６に示されているように、ＣａＡｌＳｉＮ$_3$属結晶を主成分とするものであり、前記一般式におけるａ＝ｂ＝ｃ＝１の時に、ＣａＡｌＳｉＮ$_3$属結晶の生成割合が大きくなり、輝度が高くなることが知れている。

[0078] 本発明の窒化物蛍光体においても、前記組成式（１）において、０．６９＜ｘ１＜１．０、０．００＜ｘ２≦０．０１、ａ＝１．００、ｂ＝１．００、ｃ＝１．００の場合に、蛍光ピーク波長が６３０～６４０ｎｍと比較的短波長の蛍光を発し、その際の外部量子効率が４５％以上と優れた蛍光特性を示す。

[0079] 本発明の製造方法によって得られる窒化物蛍光体を白色ＬＥＤ用蛍光体として好適に使用するためには、粒度分布曲線における５０％径であるＤ$_{50}$が１０．０～２０．０μｍであることが好ましい。Ｄ$_{50}$が１０．０μｍより小さい場合は、発光強度が低くなることがあり、Ｄ$_{50}$が２０．０μｍより大きい場合は、蛍光体を封止する樹脂中に均一分散し難くなって、白色ＬＥＤの色調にバラツキを生じることがあるからである。尚、窒化物蛍光体のＤ$_{50}$は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定した粒度分布曲線における５０％径である。本発明の製造方法では、焼成して得られる窒化物蛍光体を、粉砕処理なしで、解砕および分級して、上記のＤ$_{50}$を満たす粉末を得ることができる。

[0080] 本発明の製造方法によって得られる窒化物蛍光体は、４５０ｎｍの波長域の光の励起によって、ピーク波長が６３０ｎｍから６４６ｎｍの波長域にある蛍光を発することができ、その際の外部量子効率は４０％以上を示す。これにより、本発明の窒化物蛍光体では、青色の励起光により長波の赤色蛍光を効率的に得ることができ、また、励起光として用いる青色光との組み合わせで、演色性が良好な白色光を効率的に得ることができる。

[0081] 本発明の製造方法によって得られる特に好ましい窒化物蛍光体は、前記組成式（１）において、０．６９＜ｘ１＜１．０、０．００＜ｘ２≦０．０１

、ａ＝１．００、ｂ＝１．００、ｃ＝１．００である組成物となるように製造される窒化物蛍光体であって、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６３０～６４０ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４５％以上である、前記ピーク波長を有する蛍光体としては従来にない高い外部量子効率を有する（Ｃａ、Ｓｒ）ＡｌＳｉN_3：Ｅｕ蛍光体である。

[0082] 本発明の窒化物蛍光体は、組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）

・・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５m^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（m^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である窒化ケイ素粉末と、

カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを、混合し、

焼成して得られる窒化物蛍光体であり、

４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長６３０～６４０ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４０％、さらには４５％以上であることが好ましい。

より好ましくは、組成式（１）において、ｘ１及びｘ２が、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１であり、ａ、ｂ、及びｃが、ａ＝１、ｂ＝１、及びｃ＝１である。

[0083] 本発明の窒化物蛍光体は、組成式（１’）

$(Ca_{1-x1'-x2'}Sr_{x1'}Eu_{x2'})_{a'}Al_{b'}Si_{c'}N_{2a'/3+b'+4/3c'}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１’＜１．０、０．０＜ｘ２’＜０．０２、０．９≦ａ’≦１．１、０．９≦ｂ’≦１．１、０．９≦ｃ’≦１．１）

（１’）

で表される組成を有することができ、好ましい。

[0084] また、本発明の窒化物蛍光体は、組成式（１）のｘ１および組成式（１’）のｘ１’について、好ましく、比率ｘ１’／ｘ１が０．９０以上、さらに０．９４以上であることができる。

[0085] 蛍光ピーク波長は、日本分光社製ＦＰ６５００に積分球を組み合わせた固体量子効率測定装置により測定することができる。蛍光スペクトル補正は、副標準光源により行うことができるが、蛍光ピーク波長は、用いる測定機器や補正条件によって若干の差を生じることがある。

[0086] また、外部量子効率は、日本分光社製ＦＰ６５００に積分球を組み合わせた固体量子効率測定装置により、吸収率および内部量子効率を測定し、それらの積から算出することができる。

[0087] 本発明の窒化物蛍光体は、公知の発光ダイオード等の発光源と組み合わせられて、発光素子として各種照明器具に用いることができる。

[0088] 特に、励起光のピーク波長が３３０～５００ｎｍの範囲にある発光源は、本発明の窒化物蛍光体に好適である。紫外領域では、窒化物蛍光体の発光効率が高く、良好な性能の発光素子を構成することが可能である。また、青色の光源でも発光効率は高く、本発明の窒化物蛍光体の黄色～橙色の蛍光と青色の励起光との組み合わせで、良好な昼白色～昼光色の発光素子を構成できる。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0090] まず、本発明の窒化物蛍光体の作製に用いた窒化ケイ素粉末の実施例を示す。

[0091] （比表面積の測定方法）

窒化ケイ素粉末の比表面積は窒素ガス吸着によるＢＥＴ１点法（島津製作所社製、フローソーブ２３００）で測定した。

[0092] （D_{50}（粒度分布曲線における５０％径）の測定方法）

窒化物蛍光体の粒度分布曲線における５０％径であるD_{50}は、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（堀場製作所社製、ＬＡ－９１０）で測定した。

[0093] （結晶化度の測定方法）

精秤した窒化ケイ素粉末を０．５ＮのＮａＯＨ水溶液に加えて１００℃に加熱した。窒化ケイ素の分解により発生したNH_3ガスを１％ホウ酸水溶液に吸収させ、吸収液中のNH_3量を０．１Ｎ硫酸標準溶液で滴定した。吸収液中のNH_3量から分解窒素量を算出した。結晶化度は、分解窒素量と窒化ケイ素の理論窒素量３９．９４％から、下記の式（６）により算出した。

結晶化度（％）＝１００－（分解窒素量×１００／３９．９４）・・・・（６）

[0094] （ストロンチウム含有比率の測定方法）

窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は以下の方法により測定した。本発明の窒化物蛍光体の構成元素のうち、Ｃａ、Ｓｒ、Ｅｕ、ＡｌおよびＳｉの定量分析を、蛍光Ｘ線元素分析装置（リガク社製ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ）により行った。また、Ｎの定量分析を、酸素・窒素・水素同時分析装置（ＬＥＣＯ社製ＴＣＨ６００型）により行った。以上の分析結果から、得られた窒化物蛍光体の構成元素の比率を求めた。そして、得られた窒化物蛍光体を、組成式

$(Ca_{1-x1'-x2'}Sr_{x1'}Eu_{x2'})_{a'}Al_{b'}Si_{c'}N_{d'}$ ・・・・（７）

で表したときのｘ１’をストロンチウム含有比率とした。

[0095] （ＦＳ／ＦＳＯ値およびＦＳ／ＦＩＯ値の測定方法）

窒化ケイ素粉末を秤量し、窒化ケイ素粉末の表面酸素と内部酸素の合計である全酸素の含有割合であるＦＴＯ（質量％）をＪＩＳ　Ｒ１６０３－１０酸素の定量方法に準拠した不活性ガス融解－二酸化炭素赤外線吸収法（ＬＥ

ＣＯ社製、ＴＣ－１３６型）で測定した。次に、秤量した窒化ケイ素粉末を、窒化ケイ素粉末１質量部に対しフッ化水素が５質量部となるように、窒化ケイ素粉末とフッ酸水溶液とを混合し、室温で３時間攪拌する。これを吸引濾過し、得られた固形物を１２０℃で１時間真空乾燥し、このフッ酸処理粉末の重量を測定した。得られた粉末の酸素含有量を赤外吸収スペクトル法（Ａｇｉｌｅｎｔ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製　フーリエ変換赤外分光光度計　ＦＴＳ７０００ｅ型）で測定し、このときの酸素の含有割合の値を補正前ＦＩＯ（フッ酸処理粉末に対する質量％）とした。内部酸素の含有割合ＦＩＯ（窒化ケイ素粉末に対する質量％）は下記の式（２）から算出した。表面酸素の含有割合ＦＳＯ（窒化ケイ素粉末に対する質量％）は下記の式（３）から算出した。このようにして求めた表面酸素が、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍの範囲に存在する酸素に起因することは、前記のフッ酸処理前後における粉末のＸ線光電子スペクトルのデプス・プロファイル及び処理前後の粉末重量変化より確認した。

ＦＩＯ（質量％）＝（（フッ酸処理粉末の質量（ｇ））／（窒化ケイ素粉末質量（ｇ））×補正前ＦＩＯ（質量％）・・・・（２）

ＦＳＯ（質量％）＝ＦＴＯ（質量％）－ＦＩＯ（質量％）・・・・（３）

[0096] （実施例１）

２０℃に保たれた直径４０ｃｍ、高さ６０ｃｍの縦型耐圧反応槽内の空気を窒素ガスで置換した後、反応槽内に４０リットルの液体アンモニア及び５リットルのトルエンを仕込んだ。反応槽内で、液体アンモニア及びトルエンをゆっくり攪拌しながら、液体アンモニアを上層に、トルエンを下層に分離した。予め調製した２リットルの四塩化ケイ素と０．１質量％の水分を含む６リットルのトルエンとからなる溶液（反応液）を、導管を通じて、ゆっくり撹拌されている反応槽内の下層に供給した。このとき、反応槽内に供給された四塩化ケイ素と反応槽内の液体アンモニアの体積比は５／１００である。前記溶液の供給と共に、上下層の界面近傍に白色の反応生成物が析出した。反応終了後、反応槽内の反応生成物及び残留液を濾過槽へ移送し、反応生

成物を濾別して、液体アンモニアで４回バッチ洗浄し、約１ｋｇの比表面積が１４００ｍ^2／ｇのシリコンジイミドを得た。

[0097] 得られたシリコンジイミドを、直径１５０ｍｍ、長さ２８００ｍｍ（加熱長１０００ｍｍ）のロータリーキルン炉の原料ホッパに充填し、ロータリーキルン炉内を１３Ｐａ以下に真空脱気した後、酸素を２％含有する窒素ガスを全ガス量流量２５０ＮＬ／時間で導入し、加熱を開始した。ロータリーキルン炉内が最高温度（１０００℃）に達したところで原料供給スクリューフィーダーを回転させ、シリコンジイミドを３ｋｇ／時間の粉末処理速度で原料ホッパから炉内に供給した。キルンの傾斜角度を２度、回転数を１ｒｐｍとし、最高温度での保持時間を１０分として、シリコンジイミドを加熱して表１に示す実施例１に係る、組成式$Si_6N_{8.4}H_{1.2}$で表される、すなわち$Si_6N_{2x}(NH)_{12-3x}$において式中のｘが３．６である非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を得た。

[0098] 次いで、得られた非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を、内径１１４ｍｍ、長さ１７８０ｍｍのアルミナ製の炉心管を有するロータリーキルン炉の原料ホッパに充填した。ロータリーキルン炉内を窒素ガスで十分に置換した後、窒素ガス流通雰囲気下で、炉内の最高温度箇所が表１に示す焼成温度になるまで昇温し、炉内の温度分布が安定した後に、原料供給スクリューフィーダーを回転させ、非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を２ｋｇ／時間の粉末処理速度で原料ホッパから炉内に供給した。炉心管の回転数を２ｒｐｍとし、１０００～１４００℃の温度範囲の粉末の昇温速度が４０℃／ｍｉｎになるように炉心管内の粉末の移動速度を炉心管傾斜角度で調整して非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を加熱し、１５００℃で焼成して、実施例１の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0099] （実施例２～１８、比較例１～６）

得られる非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の酸素含有割合を制御するために、シリコンジイミドを合成する際に反応槽下層に供給する反応液中のトルエンの水分量を０．０１～０．５質量％の範囲で、またシリコンジイミドを

分解する際に炉内に導入する窒素ガスの酸素含有割合を０．１～５％の範囲で適宜調節したことと、得られる非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の比表面積を制御するために、炉の最高温度を８００～１１００℃の範囲で調節したこと以外は実施例１と同様の方法で、表１に示す実施例２～１８及び比較例１～６に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を得た。なお、実施例２～１８に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の組成式$Si_6N_{2x}(NH)_{12-3x}$におけるｘは、実施例２から順に２．７、２．８、１．１、２．６、２．６、２．８、３．５、２．７、２．８、０．８、３．５、３．４、２．７、０．８、０．７、２．９、２．８であり、比較例１～６に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物の組成式$Si_6N_{2x}(NH)_{12-3x}$におけるｘは、比較例１から順に０．６、０．６、２．７、２．６、０．８、２．９であった。次いで、これらの非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を原料にして、１０００～１４００℃の温度範囲の昇温速度、及び焼成温度を表１に示すように調節した以外は実施例１と同様の方法でロータリーキルン炉にて非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を焼成して、実施例２～１８、及び比較例１～６の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0100] （比較例７）

表１に示す比較例７の窒化ケイ素粉末は以下の方法にて製造した。実施例１２に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物と同様の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を、内径２８０ｍｍ、高さ１５０ｍｍの黒鉛製坩堝に充填し、プッシャー炉にセットした。プッシャー炉内を窒素ガスで十分に置換した後、窒素ガス流通雰囲気下で１５００℃まで昇温した。１０００～１４００℃の温度範囲で、粉末が１℃／分の昇温速度で加熱されるように坩堝の搬送速度を調整して、比較例７の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0101] （比較例８～９）

原料として、実施例９、１０に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物と同様の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を用いたこと以外は、比較例７と同様のプッシャー炉を用いて比較例７と同様の条件で非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系

化合物を焼成して、それぞれ比較例８、９の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0102] （比較例１０）

原料として、実施例８に係る非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物と同様の非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を用いたこと、１０００～１４００℃の温度範囲で、粉末が０．７℃／分の昇温速度で加熱されるように坩堝の搬送速度を調整したこと以外は、比較例７と同様のプッシャー炉を用いて比較例７と同様の条件で非晶質Ｓｉ－Ｎ（－Ｈ）系化合物を焼成して、比較例１０の窒化ケイ素粉末を製造した。

[0103] 得られた実施例１～１８、及び比較例１～１０の窒化ケイ素粉末の比表面積、ＦＳ／ＦＳＯ値、ＦＳ／ＦＩＯ値、結晶化度、粒子形状は表２に示す通りであった。

[0104] 次に、本発明の窒化物蛍光体の実施例を示す。

[0105] （実施例２１）

表２に示す実施例１の窒化ケイ素粉末と窒化カルシウム、窒化ストロンチウム、窒化ユーロピウム、窒化アルミニウムを、ｘ１＝０．７９３６、ｘ２＝０．００８、ａ＝１、ｂ＝１、ｃ＝１となるように窒素パージされたグローブボックス内で秤量し、乾式の振動ミルを用いて混合して、混合粉末を得た。得られた混合粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れて、黒鉛抵抗加熱式電気炉に仕込み、電気炉内を０．８ＭＰａまで窒素で加圧状態として、１５００℃まで昇温した後、１５００℃で６時間保持して窒化物焼成物を得た。

[0106] 得られた窒化物焼成物を解砕した後、分級処理を行い、粒子径が５～２０μｍの窒化物蛍光体を得た。得られた窒化物蛍光体のD_{50}およびストロンチウム含有比率を測定したところ、表３に示すように、D_{50}は１３．１μｍ、ストロンチウム含有比率ｘ１’は０．７６２であった。また、設計組成におけるストロンチウム含有比率であるｘ１に対するｘ１’の比率ｘ１’／ｘ１は９６．０％であり、ほぼ設計組成に等しいストロンチウムが得られた窒化物蛍光体に含まれていることが確認できた。

[0107] また、得られた窒化物蛍光体の蛍光特性を評価するために、日本分光製Ｆ

Ｐ－６５００に積分球を組み合わせた固体量子効率測定装置を用いて、励起波長４５０ｎｍにおける蛍光スペクトルを測定し、同時に吸収率と内部量子効率を測定した。得られた蛍光スペクトルから蛍光ピーク波長とその波長における発光強度を導出し、吸収率と内部量子効率から外部量子効率を算出した。また、輝度の指標になる相対蛍光強度は、市販品のＹＡＧ：Ｃｅ系蛍光体（化成オプトニクス社製Ｐ４６Ｙ３）の同励起波長による発光スペクトルの最高強度の値を１００％とした場合の蛍光ピーク波長における発光強度の相対値とした。実施例２１に係る窒化物蛍光体の蛍光特性を表３に示す。

[0108] （実施例２２～３８及び比較例２１～２３、２５～３０）

表２に示す実施例２～１８及び比較例１～３、５～１０の窒化ケイ素粉末を用いた以外は実施例２１と同様の方法にて窒化物焼成物を得た。尚、比較例４の窒化ケイ素粉末は一次粒子が融着した凝集体を形成しており、蛍光体粉末として適さないため、窒化物蛍光体の原料として用いていない。

[0109] 得られた窒化物焼成物を解砕した後、分級処理を行い、粒子径が５～２０μｍの窒化物蛍光体を得た。得られた窒化物蛍光体のD_{50}およびストロンチウム含有比率を表３に示す。本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた場合は、それ以外の窒化ケイ素粉末を原料に用いた場合と比較してｘ１’／ｘ１が大きいことがわかる。本発明の反応性が高い窒化ケイ素粉末を、原料として用いた場合には、窒化物蛍光体中、特に、$CaSiAlN_3$結晶格子中へのストロンチウムの固溶が促進されるため、窒化物蛍光体中へのストロンチウムの残留率が高いので、組成制御が容易である。

[0110] また、得られた窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。実施例２２～３８及び比較例２１～２３、２５～３０に係る窒化物蛍光体の蛍光特性を表３に示す。

[0111] 表３より、窒化ケイ素粉末の比表面積が５～３５m^2／ｇ、ＦＳ／ＦＳＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が８～５３、かつＦＳ／ＦＩＯ（（m^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である実施例２１～３８では、相対蛍光強度及び外部量子効率が大きくなっていることが分かる。

[0112] （比較例３１～３６）

表３に示す通り、設計組成が同じでも窒化ケイ素粉末によって窒化物蛍光体へのストロンチウムの残留率が異なるため、得られる窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率が異なる。そこで、各窒化ケイ素粉末による窒化物蛍光体へのストロンチウムの残留率に鑑みて、原料中のストロンチウムの比率、または焼成温度を調整することで、得られる窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率をほぼ同じにした上で、蛍光特性を比較した。

[0113] 比較例３１～３６の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例２１の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例３１～３５については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例３６については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例２１と同様にして製造した。得られた比較例３１～３６の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り実施例２１の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0114] 得られた比較例３１～３６の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、比較例３１～３６の窒化物蛍光体は、ストロンチウム含有比率が実施例２１の窒化物蛍光体とほぼ同じであるが、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた比較例３１～３６の相対蛍光強度、外部量子効率はともに実施例２１の窒化物蛍光体よりも小さい値であった。

[0115] （比較例３７～４２）

比較例３７～４２の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例２４の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例３７～４１については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例４２については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例２４と同様にして製造した。得られた比較例３７～４２の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り実施例２４の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0116] 得られた比較例３７～４２の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２４と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、比較例３７～４２の窒化物蛍光体は、ストロンチウム含有比率が実施例２４の窒化物蛍光体とほぼ同じであるが、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた比較例３７～４２の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、実施例２４の窒化物蛍光体よりも小さい値であった。

[0117] （実施例４１、比較例４３～４８）

実施例４１の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例４３～４８の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４１の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例４３～４７については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例４８については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４１と同様にして製造した。得られた比較例４３～４８の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４１の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0118] 得られた実施例４１、および比較例４３～４８の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４１の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロンチウム含有比率が実施例４１の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例４３～４８の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0119] （実施例４２、比較例４９～５４）

実施例４２の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例４９～５４の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４２の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例４９～５３については設計組成を表４に

示す組成式になるようにしたことと、比較例５４については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４２と同様にして製造した。得られた比較例４９～５４の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４２の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0120] 得られた実施例４２、および比較例４９～５４の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４２の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロンチウム含有比率が実施例４２の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例４９～５４の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0121] （実施例４３、比較例５５～６０）

実施例４３の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例５５～６０の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４３の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例５５～５９については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例６０については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４３と同様にして製造した。得られた比較例５５～６０の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４３の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0122] 得られた実施例４３、および比較例５５～６０の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４３の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロンチウム含有比率が実施例４３の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例５５～６０の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0123] （実施例４４、比較例６１～６６）

実施例４４の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組

成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例６１～６６の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４４の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例６１～６５については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例６６については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４４と同様にして製造した。得られた比較例６１～６６の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４４の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0124] 得られた実施例４４、および比較例６１～６６の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４４の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロンチウム含有比率が実施例４４の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例６１～６６の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0125] （実施例４５、比較例６７～７２）

実施例４５の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例６７～７２の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４５の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例６７～７１については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例７２については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４５と同様にして製造した。得られた比較例６７～７２の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４５の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0126] 得られた実施例４５、および比較例６７～７２の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４５の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロン

チウム含有比率が実施例４５の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例６７～７２の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0127] （実施例４６、比較例７３～７８）

実施例４６の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いて設計組成を表４に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして製造した。また、比較例７３～７８の窒化物蛍光体を、表４に示す窒化ケイ素粉末を用いたことと、実施例４６の窒化物蛍光体とストロンチウム含有比率がほぼ同じになるように、比較例７３～７７については設計組成を表４に示す組成式になるようにしたことと、比較例７８については表４に示す焼成条件で製造したこと以外は実施例４６と同様にして製造した。得られた比較例７３～７８の窒化物蛍光体のストロンチウム含有比率は表５に示す通り、実施例４６の窒化物蛍光体とほぼ同じであることが確認された。

[0128] 得られた実施例４６、および比較例７３～７８の窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて評価した。その結果は表５に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた実施例４６の相対蛍光強度、外部量子効率はともに、本発明とは異なる窒化ケイ素粉末を原料に用いた、ストロンチウム含有比率が実施例４６の窒化物蛍光体とほぼ同じ比較例７３～７８の窒化物蛍光体よりも大きい値を示した。

[0129] （実施例５１～６７、比較例７９～８９）

設計組成を表６に示す組成式になるようにしたこと以外は実施例２１と同様にして実施例５１～７８の窒化物蛍光体を製造した。

[0130] 得られた実施例５１～６７と比較例７９～８９の窒化物蛍光体を実施例２１と同様の方法にて蛍光特性を評価した。その結果は表７に示す通りで、本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いた窒化物蛍光体が広い組成範囲で高い相対蛍光強度および外部量子効率を示すことが確認された。

[0131] 一方、本発明の窒化物蛍光体の設計組成よりもｘ１が小さい、すなわちストロンチウムが少ない窒化物蛍光体は、蛍光ピーク波長が６４６ｎｍよりも長波長になり、ストロンチウム以外の構成元素が本発明の窒化物蛍光体の設

計組成と異なる窒化物蛍光体は、その相対蛍光強度および外部量子効率が小さい値に留まることが確認された。

[0132] 本発明の窒化ケイ素粉末を原料に用いて製造された窒化物蛍光体は、組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

における、ｘ１、ｘ２、ａ、ｂ、ｃが、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．２０、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１の範囲にある場合に、ピーク波長が６３０～６４６ｎｍで、相対蛍光強度及び外部量子効率が大きいこと、特に、ｘ１、ｘ２、ａ、ｂ、ｃが、０．６９＜ｘ１＜１．０、０．００＜ｘ２≦０．０１、ａ＝１．００、ｂ＝１．００、ｃ＝１．００である場合に、ピーク波長が６３０～６４０ｎｍで、外部量子効率が４５％と非常に大きいことが分かる。

[0133] （実施例６８～７１）

窒化物蛍光体の焼成温度を表６に示す温度とした以外は、実施例２１と同様の方法にて実施例６８～７１の窒化物蛍光体を作製した。得られた窒化物蛍光体の蛍光特性を実施例２１と同様の方法にて測定した。その結果は表７に示す通りで、焼成温度が１４００～１６００℃の範囲で、相対蛍光強度が大きく、外部量子効率が４７％以上の窒化物蛍光体が得られることが分かる。

[0134]

[表1]

		窒化ケイ素粉末の原料（非晶質Si－N（－H）系化合物）			焼成条件		
		比表面積 RS [m2/g]	酸素含有割合 RO [質量%]	RS/RO [(m2/g)/(質量%)]	焼成炉	焼成温度 [℃]	昇温速度 [℃/min]
実施例	1	450	0.73	616	ロータリーキルン炉	1500	40
	2	700	0.41	1707		1500	40
	3	700	0.70	1000		1500	40
	4	1150	0.45	2556		1500	40
	5	700	1.00	700		1500	17
	6	700	1.00	700		1450	40
	7	700	0.34	2059		1650	40
	8	450	0.12	3750		1500	12
	9	700	0.14	5000		1500	17
	10	700	0.62	1129		1500	55
	11	1150	1.80	639		1500	70
	12	450	1.03	437		1500	40
	13	480	1.51	318		1500	40
	14	700	2.30	304		1500	40
	15	1150	2.49	462		1500	40
	16	1150	2.65	462		1500	40
	17	700	1.00	700		1500	110
	18	330	1.04	317		1500	40
比較例	1	1300	0.90	1444	ロータリーキルン炉	1500	40
	2	1300	0.86	1512		1500	17
	3	700	1.13	619		1350	40
	4	700	1.13	619		1750	40
	5	1150	2.49	462		1500	130
	6	700	1.00	700		1500	10
	7	450	1.03	437	プッシャー炉	1500	1
	8	700	0.14	5000		1500	1
	9	700	0.62	1129		1500	1
	10	450	0.12	3750		1500	0.7

[0135]

[表2]

		窒化ケイ素粉末の性状						
		比表面積 FS [m2/g]	全酸素 FT0 [質量%]	表面酸素 FS0 [質量%]	内部酸素 FI0 [質量%]	FS/FS0 [(m2/g)/(質量%)]	FS/FI0 [(m2/g)/(質量%)]	結晶化度 [%]
実施例	1	21.6	1.40	0.88	0.52	24.5	41.5	100
	2	14.5	1.23	0.75	0.48	19.4	30.1	100
	3	16.9	1.45	0.88	0.57	19.2	29.6	100
	4	10.4	1.05	0.71	0.34	14.6	30.9	100
	5	12.8	1.22	0.79	0.43	16.2	29.8	100
	6	16.4	1.29	0.77	0.52	21.3	31.5	100
	7	13.2	1.21	0.73	0.48	18.0	27.7	100
	8	5.6	0.86	0.62	0.24	9.0	23.3	100
	9	6.4	0.98	0.70	0.28	9.1	22.9	100
	10	19.8	1.37	0.87	0.50	22.8	39.6	100
	11	28.9	1.59	1.18	0.41	24.5	71.2	100
	12	23.3	1.87	0.73	1.14	31.9	20.4	100
	13	27.7	2.08	0.76	1.32	36.4	21.0	100
	14	34.8	2.66	1.04	1.62	33.5	21.5	100
	15	33.6	2.75	1.08	1.67	31.1	20.1	100
	16	31.6	2.85	1.42	1.43	22.3	22.1	100
	17	33.4	1.31	0.64	0.67	52.2	49.9	100
	18	23.8	1.45	0.90	0.55	26.4	43.3	100
比較例	1	9.8	0.88	0.36	0.52	27.2	18.8	100
	2	8.3	0.85	0.37	0.48	22.4	17.3	100
	3	42.3	2.20	1.30	0.90	32.6	47.2	70
	4	13.1	0.99	0.49	0.50	27.0	26.0	100
	5	38.8	2.74	0.71	2.03	54.6	19.1	100
	6	8.1	1.27	0.77	0.50	10.5	16.2	100
	7	9.2	1.85	0.83	1.02	11.1	9.0	100
	8	3.1	1.03	0.72	0.31	4.3	10.0	100
	9	4.1	1.40	0.71	0.69	5.8	5.9	100
	10	0.3	0.35	0.21	0.14	1.4	2.1	100

[0136]

[表3]

		D50 [μm]	ストロンチウム含有比率 x1'	x1'/x1 [%]	蛍光特性				
					ピーク波長 [nm]	相対蛍光強度 [%]	吸収率 [%]	外部量子効率 [%]	内部量子効率 [%]
実施例	21	13.1	0.762	96.0	633.0	149	70.7	49.8	70.5
	22	14.3	0.728	91.8	633.5	136	68.7	45.0	65.4
	23	14.2	0.740	93.2	633.5	138	69.8	46.1	66.1
	24	13.8	0.704	88.7	634.0	138	68.5	45.4	66.2
	25	14.2	0.720	90.7	633.5	140	68.8	46.1	67.0
	26	14	0.737	92.9	633.5	141	69.4	46.8	67.4
	27	14..2	0.722	91.0	633.5	144	69.3	47.5	68.5
	28	16.6	0.671	84.6	634.0	132	68.2	43.8	64.2
	29	17.3	0.688	86.8	634.0	131	68.5	43.5	63.5
	30	13.3	0.754	95.0	633.5	147	69.9	48.7	69.7
	31	12.9	0.771	97.2	633.0	148	71.3	50.0	70.1
	32	11.4	0.744	93.8	633.0	142	68.8	46.7	67.9
	33	10.8	0.748	94.2	633.0	141	69.0	46.5	67.4
	34	12.1	0.764	96.3	633.0	147	69.5	47.7	68.6
	35	12.1	0.754	95.0	633.0	146	69.3	47.3	68.2
	36	13.5	0.738	93.0	633.5	144	68.7	47.1	68.6
	37	10.6	0.750	94.5	633.0	146	67.2	45.8	68.2
	38	13.1	0.757	95.4	633.5	138	70.5	46.5	66.0
比較例	21	13.9	0.655	82.5	634.0	120	68.3	39.9	58.4
	22	13.4	0.648	81.7	634.0	118	68.6	40.1	58.4
	23	12.3	0.679	85.6	632.0	123	69.9	41.9	60.0
	25	10.9	0.744	93.8	632.5	127	66.7	41.8	62.7
	26	13.1	0.647	81.5	633.5	124	68.3	41.3	60.5
	27	13.9	0.652	82.2	634.0	125	68.3	41.5	60.8
	28	16.8	0.622	78.4	634.5	116	67.8	38.3	56.5
	29	16.9	0.627	79.0	634.5	118	68.0	39.0	57.4
	30	18.2	0.587	74.0	634.5	109	68.9	36.5	53.0

[0137]

[表4]

		原料窒化ケイ素粉末	組成式(設計組成)						焼成条件	
			1-x1-x2	x1	x2	a	b	c	焼成温度[℃]	保持時間[h]
			Ca	Sr	Eu	(Ca,Sr,Eu)	Al	Si		
実施例	21	実施例1	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	31	比較例10	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	32	比較例6	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	33	比較例5	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	34	比較例3	0.1984	0.9126	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	35	比較例10	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	36	比較例6	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	24	実施例4	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	37	比較例10	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	38	比較例6	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	39	比較例5	0.1984	1.0317	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	40	比較例3	0.1984	0.9126	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	41	比較例17	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	42	比較例6	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	41	実施例1	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	43	比較例10	0.1984	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	44	比較例6	0.1984	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	45	比較例5	0.1984	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	46	比較例3	0.1984	1.0267	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	47	比較例17	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	48	比較例6	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	42	実施例4	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	49	比較例10	0.0992	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	50	比較例6	0.0992	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	51	比較例5	0.0992	1.1607	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	52	比較例3	0.0992	1.0267	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	53	比較例17	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	54	比較例6	0.0992	0.8928	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	43	実施例1	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	55	比較例10	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	56	比較例6	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	57	比較例5	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	58	比較例3	0.4960	0.5704	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	59	比較例17	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	60	比較例6	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	44	実施例4	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	61	比較例10	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	62	比較例6	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	63	比較例5	0.4960	0.6448	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	64	比較例3	0.4960	0.5704	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	65	比較例17	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	66	比較例6	0.4960	0.4960	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	45	実施例1	0.1844	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	67	比較例10	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	68	比較例6	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	69	比較例5	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	70	比較例3	0.4960	0.9126	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	71	比較例17	0.4960	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1300	6
	72	比較例6	0.4960	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1300	6
実施例	46	実施例4	0.1844	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
比較例	73	比較例10	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	74	比較例6	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	75	比較例5	0.1984	1.0317	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	76	比較例3	0.4960	0.9126	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	77	比較例17	0.4960	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1300	6
	78	比較例6	0.4960	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1300	6

[0138]

[表5]

		ストロンチウム含有比率 x1'	x1'/x1 [%]	蛍光特性				
				ピーク波長 [nm]	相対蛍光強度 [%]	吸収率 [%]	外部量子効率 [%]	内部量子効率 [%]
実施例	21	0.762	96.0	633.0	149	70.7	49.8	70.5
比較例	31	0.757	73.4	633.5	93	70.3	34.3	48.8
	32	0.778	75.4	632.0	111	66.2	36.9	55.7
	33	0.749	72.6	631.5	108	62.9	34.3	54.6
	34	0.752	82.5	633.5	108	66.7	36.1	54.1
	35	0.756	95.2	634.5	89	66.7	30.5	45.8
	36	0.770	97.0	633.5	107	65.3	34.8	53.3
実施例	24	0.704	88.7	634.0	138	68.5	45.4	66.2
比較例	37	0.711	68.9	634.5	87	68.3	31.7	46.4
	38	0.715	69.3	633.0	104	64.4	33.5	52.0
	39	0.699	67.8	632.5	101	61.2	31.7	51.8
	40	0.708	77.6	634.5	101	64.9	33.9	52.2
	41	0.718	90.5	635.5	83	64.9	29.1	44.9
	42	0.719	90.6	634.5	100	63.5	32.6	51.4
実施例	41	0.835	93.5	631.0	143	72.3	49.3	68.2
比較例	43	0.851	73.3	631.5	84	66.9	30.3	45.3
	44	0.845	72.8	630.5	93	69.2	33.6	48.5
	45	0.829	71.4	630.0	98	67.3	34.1	50.7
	46	0.833	71.8	631.5	99	70.0	35.7	51.1
	47	0.841	94.2	631.5	74	64.2	26.5	41.3
	48	0.852	95.4	632.0	91	68.1	32.8	48.1
実施例	42	0.785	87.9	632.5	127	71.4	45.1	63.1
比較例	49	0.779	67.1	633.5	72	71.1	30.2	42.5
	50	0.792	68.2	631.5	86	67.0	31.2	46.5
	51	0.776	66.9	631.0	84	63.6	28.8	45.2
	52	0.782	76.2	632.5	83	67.5	30.3	44.8
	53	0.793	88.8	634.0	68	67.5	26.4	39.1
	54	0.795	89.0	633.0	85	68.1	30.9	45.4
実施例	43	0.479	96.6	644.5	149	73.2	51.6	70.5
比較例	55	0.463	71.8	653.0	121	64.9	38.3	59.0
	56	0.480	74.4	652.5	127	64.9	40.4	62.2
	57	0.469	72.7	653.5	126	63.1	38.8	61.6
	58	0.473	82.9	654.0	125	66.5	40.7	61.2
	59	0.481	97.0	656.0	115	63.9	36.6	57.3
	60	0.485	97.8	654.0	121	64.2	37.6	58.6
実施例	44	0.444	89.5	645.5	143	69.2	47.2	68.2
比較例	61	0.423	65.6	646.0	103	68.7	36.1	52.5
	62	0.456	70.7	644.5	120	64.7	37.9	58.5
	63	0.429	66.5	644.0	120	61.5	36.4	59.2
	64	0.449	78.7	646.0	119	65.2	38.4	58.8
	65	0.457	92.1	647.0	102	65.2	33.6	51.5
	66	0.451	90.9	646.0	116	63.8	36.9	57.8
実施例	45	0.769	96.9	637.5	116	71.8	41.4	57.7
比較例	67	0.752	72.9	638.5	65	69.3	26.2	37.8
	68	0.771	74.7	636.5	79	67.2	29.0	43.1
	69	0.751	72.8	636.0	76	64.9	27.3	42.1
	70	0.760	83.3	638.0	75	64.7	27.0	41.7
	71	0.762	96.0	638.5	62	65.7	24.2	36.8
	72	0.773	97.4	637.5	78	67.3	28.8	42.8
実施例	46	0.769	96.9	639.0	113	71.4	40.3	56.5
比較例	73	0.773	74.9	638.5	67	68.9	27.2	39.5
	74	0.780	75.6	640.0	77	68.1	29.5	43.3
	75	0.757	73.4	640.5	78	66.6	28.6	42.9
	76	0.754	82.6	638.5	77	65.9	28.0	42.5
	77	0.764	96.3	637.5	63	65.3	24.6	37.6
	78	0.779	98.2	638.5	76	67.2	29.0	43.2

[0139]

[表6]

		組成式(設計組成)						焼成条件	
			x1	x2	a	b	c	焼成温度	保持時間
		Ca	Sr	Eu	(Ca,Sr,Eu)	Al	Si	[℃]	[h]
実施例	51	0.2976	0.6944	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	52	0.3968	0.5952	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	53	0.2004	0.7936	0.006	1.00	1.00	1.00	1500	6
	54	0.1964	0.7936	0.010	1.00	1.00	1.00	1500	6
	55	0.1904	0.7936	0.016	1.00	1.00	1.00	1500	6
	56	0.1984	0.7936	0.008	0.95	1.00	1.00	1500	6
	57	0.1984	0.7936	0.008	0.90	1.00	1.00	1500	6
	58	0.1984	0.7936	0.008	1.05	1.00	1.00	1500	6
	59	0.1984	0.7936	0.008	1.10	1.00	1.00	1500	6
	60	0.1984	0.7936	0.008	1.00	0.95	1.00	1500	6
	61	0.1984	0.7936	0.008	1.00	0.90	1.00	1500	6
	62	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.05	1.00	1500	6
	63	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.10	1.00	1500	6
	64	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	0.95	1500	6
	65	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	0.90	1500	6
	66	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.05	1500	6
	67	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.10	1500	6
	68	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1300	6
	69	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1400	6
	70	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1600	6
	71	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.00	1700	6
比較例	79	0.5456	0.4464	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	80	0.5952	0.3968	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	81	0.7936	0.1984	0.008	1.00	1.00	1.00	1500	6
	82	0.1864	0.7936	0.020	1.00	1.00	1.00	1500	6
	83	0.1844	0.7936	0.022	1.00	1.00	1.00	1500	6
	84	0.1984	0.7936	0.008	0.85	1.00	1.00	1500	6
	85	0.1984	0.7936	0.008	1.15	1.00	1.00	1500	6
	86	0.1984	0.7936	0.008	1.00	0.85	1.00	1500	6
	87	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.15	1.00	1500	6
	88	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	0.85	1500	6
	89	0.1984	0.7936	0.008	1.00	1.00	1.15	1500	6

[0140]

[表7]

		蛍光特性				
		ピーク波長 [nm]	相対蛍光強度[%	吸収率 [%]	外部量子効率 [%]	内部量子効率 [%]
実施例	51	637.0	147	69.7	48.6	69.7
	52	641.0	140	70.1	47.0	67.0
	53	633.0	136	65.4	46.6	71.2
	54	633.5	134	71.0	46.4	65.3
	55	635.0	126	72.4	45.0	62.1
	56	633.0	143	70.1	47.8	68.2
	57	632.5	139	69.5	46.3	66.6
	58	633.5	144	70.3	48.2	68.5
	59	633.5	141	71.1	47.9	67.4
	60	633.5	144	71.1	48.7	68.5
	61	633.5	137	71.5	47.1	65.8
	62	632.5	135	69.8	45.4	65.0
	63	632.0	129	67.5	42.3	62.7
	64	633.5	137	70.6	46.5	65.8
	65	633.5	132	71.0	45.4	63.9
	66	632.5	139	69.4	46.2	66.6
	67	632.0	129	66.5	41.7	62.7
	68	633.0	121	63.4	41.4	65.3
	69	633.5	138	70.2	47.8	68.1
	70	632.5	136	69.7	48.2	69.2
	71	632.0	122	65.5	41.7	63.7
比較例	79	654.5	147	72.8	50.7	69.7
	80	655.0	153	74.5	53.7	72.0
	81	656.5	155	75.3	54.8	72.8
	82	636.5	114	72.5	39.4	54.3
	83	637.5	116	71.8	39.8	55.5
	84	633.0	111	63.9	35.6	55.7
	85	634.5	114	71.7	39.9	55.6
	86	633.0	107	71.2	38.6	54.2
	87	634.0	112	67.3	37.8	56.1
	88	632.5	113	70.7	39.9	56.5
	89	634.5	109	66.3	36.4	54.9

請求の範囲

[請求項1] 組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）

・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が２０以上である窒化ケイ素粉末と、

カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを、混合し、

焼成することを特徴とする窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項2] 前記ｘ１及びｘ２が、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１であることを特徴とする請求項１記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項3] 前記ａ、ｂ、及びｃが、ａ＝１、ｂ＝１、及びｃ＝１であることを特徴とする請求項２記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項4] 窒化物蛍光体が、組成式（１’）

$(Ca_{1-x1'-x2'}Sr_{x1'}Eu_{x2'})_{a'}Al_{b'}Si_{c'}N_{2a'/3+b'+4/3c'}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１’＜１．０、０．０＜ｘ２’＜０．０２、０．９≦ａ’≦１．１、０．９≦ｂ’≦１．１、０．９≦ｃ’≦１．１）　・・・・・（１’）

で表される組成物であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１

項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項5] 前記ｘ１’及びｘ２’が、０．６９＜ｘ１’＜１．００、０．００＜ｘ２’＜０．０１であることを特徴とする請求項４記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項6] 前記ａ’、ｂ’、及びｃ’が、ａ’＝１、ｂ’＝１、及びｃ’＝１であることを特徴とする請求項５記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項7] 比率ｘ１’／ｘ１が０．９以上であることを特徴とする請求項４～６のいずれか１項に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項8] 比率ｘ１’／ｘ１が０．９４以上であることを特徴とする請求項７に記載の窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項9] 比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯ（（ｍ^2／ｇ）／（質量％））が２０以上であることを特徴とする窒化物蛍光体用窒化ケイ素粉末。

[請求項10] 組成式（１）

$(Ca_{1-x1-x2}Sr_{x1}Eu_{x2})_aAl_bSi_cN_{2a/3+b+4/3c}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１＜１．０、０．０＜ｘ２＜０．０２、０．９≦ａ≦１．１、０．９≦ｂ≦１．１、０．９≦ｃ≦１．１）

・・・・・（１）

で表される組成物の窒素以外の構成元素の比となるように、

比表面積が５～３５ｍ^2／ｇであり、粒子表面から粒子表面直下３ｎｍまでに存在する酸素の含有割合をＦＳＯ（質量％）とし、粒子表面直下３ｎｍから内側に存在する酸素の含有割合をＦＩＯ（質量％）とし、比表面積をＦＳ（ｍ^2／ｇ）とした場合に、ＦＳ／ＦＳＯが８～５３であり、ＦＳ／ＦＩＯが２０以上である窒化ケイ素粉末と、

カルシウム源となる物質と、ストロンチウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質とを、混合し、

焼成して得られる窒化物蛍光体であり、

４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６３０～６４６ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４０％以上であることを特徴とする窒化物蛍光体。

[請求項11] 前記ｘ１、ｘ２、ａ、ｂ、及びｃが、０．６９＜ｘ１＜１．００、０．００＜ｘ２＜０．０１、ａ＝１、ｂ＝１、及びｃ＝１であり、

４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６３０～６４０ｎｍの蛍光を発し、その際の外部量子効率が４５％以上であることを特徴とする請求項１０記載の窒化物蛍光体。

[請求項12] 組成式（１’）

$(Ca_{1-x1'-x2'}Sr_{x1'}Eu_{x2'})_{a'}Al_{b'}Si_{c'}N_{2a'/3+b'+4/3c'}$

（但し式中、０．４９＜ｘ１’＜１．０、０．０＜ｘ２’＜０．０２、０．９≦ａ’≦１．１、０．９≦ｂ’≦１．１、０．９≦ｃ’≦１．１）　・・・・・（１’）

で表されることを特徴とする請求項１０または１１に記載の窒化物蛍光体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/64(2006.01)i, *C04B35/584*(2006.01)i, *C04B35/626*(2006.01)i, *C09K11/08*(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)
C09K11/64, C04B35/584, C04B35/626, C09K11/08

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 11-171512 A (Ube Industries, Ltd.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2006-306982 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text & WO 2006/117984 A1	1-12

☒ 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 31 March, 2014 (31.03.14)	Date of mailing of the international search report 08 April, 2014 (08.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/056043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-265506 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 October 2006 (05.10.2006), entire text & US 2009/0021141 A1 & EP 1854864 A1 & WO 2006/093135 A1 & KR 10-2007-0106507 A & CN 101128564 A & CN 101712868 A & CN 101712869 A & CN 101712870 A & CN 101982891 A & CN 102585810 A	1-12
P,X P,A	WO 2013/146713 A1 (Ube Industries, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), entire text (Family: none)	9 1-8,10-12
P,A	WO 2013/147066 A1 (Ube Industries, Ltd.), 03 October 2013 (03.10.2013), entire text (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５６０４３

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, C04B35/584(2006.01)i, C04B35/626(2006.01)i, C09K11/08(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/64, C04B35/584, C04B35/626, C09K11/08

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
A	JP 11-171512 A (宇部興産株式会社) 1999.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-306982 A (日亜化学工業株式会社) 2006.11.09, 全文 & WO 2006/117984 A1	1-12
A	JP 2006-265506 A (電気化学工業株式会社) 2006.10.05, 全文 & US 2009/0021141 A1 & EP 1854864 A1 & WO 2006/093135 A1 & KR 10-2007-0106507 A & CN 101128564 A & CN 101712868 A & CN 101712869	1-12

☑　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	国際調査報告の発送日
３１．０３．２０１４	０８．０４．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｖ　３４０８
古妻　泰一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
	A & CN 101712870 A & CN 101982891 A & CN 102585810 A	
P, X	WO 2013/146713 A1 (宇部興産株式会社) 2013.10.03, 全文 (ファミリーなし)	9
P, A		1-8, 10-12
P, A	WO 2013/147066 A1 (宇部興産株式会社) 2013.10.03, 全文 (ファミリーなし)	1-12