

(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
2013年5月23日(23.05.2013)



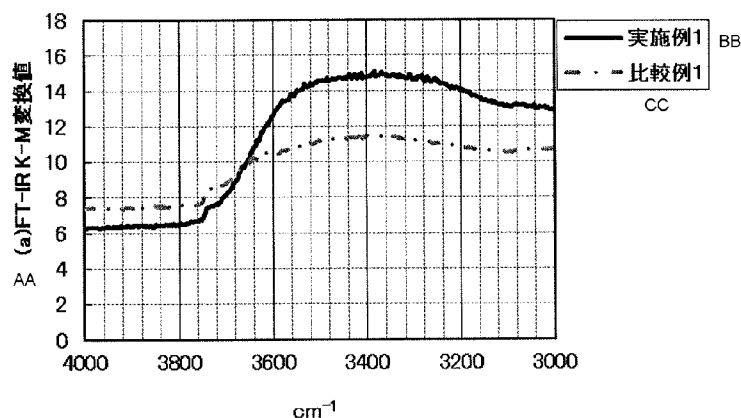
(10) 国際公開番号

WO 2013/073598 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/79 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079596
- (22) 国際出願日: 2012年11月15日(15.11.2012)
- (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 2011-250153 2011年11月15日(15.11.2011) JP
特願 2011-250152 2011年11月15日(15.11.2011) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高階 志保(TAKASHINA, Shiho). 大戸章裕(OHTO, Akihiro). キム ドーフン(KIM, Doo-hun).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋3丁目4番10号 アクロポリス21ビル6階 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NITRIDE PHOSPHOR AND METHOD OF PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 窒化物蛍光体とその製造方法



AA Transformed value
BB Example
CC Comparative example

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nitride phosphor with higher-than-conventional brightness, internal quantum efficiency, and external quantum efficiency. This nitride phosphor is represented by general formula (1) below, and is characterized in that the infrared absorption spectrum, measured by the diffuse reflection method with at least a 2cm⁻¹ or lower measurement interval, satisfies prescribed conditions. Ln_xSi_yN_n:Z (1) (In general formula (1), Ln is a rare earth element excluding elements used as activators, Z is an activator, x satisfies 2.7 ≤ x ≤ 3.3, y satisfies 5.4 ≤ y ≤ 6.6, and n satisfies 10 ≤ n ≤ 12.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/073598 A1



従来品より輝度、内部量子効率、外部量子効率の向上した窒化物蛍光体を提供することを課題とする。
下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体であって、拡散反射法により、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1}
以下として測定した赤外吸収スペクトルが、所定の要件を満たすこと特徴とする窒化物蛍光体。 $\text{Ln}_x\text{Si}_y\text{N}_n\text{:Z}$ ・・・（１）（一般式（１）中、 Ln は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素で
あり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は
 $1.0 \leq n \leq 1.2$ を満たす。）

明 細 書

発明の名称：窒化物蛍光体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化物蛍光体に関し、より詳しくは、輝度、内部量子効率、外部量子効率に優れた蛍光体に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの流れを受け、LEDを用いた照明やバックライトの需要が増加している。ここで用いられるLEDは、青または近紫外波長の光を発するLEDチップ上に、蛍光体を配置した白色発光LEDである。このようなタイプの白色発光LEDとしては、青色LEDチップ上に、青色LEDチップからの青色光を励起光として黄色に発光するYAG（イットリウムアルミニウムガーネット）蛍光体を用いたものが多く用いられている。

[0003] しかしながらYAG蛍光体は、大出力下で用いられる場合、蛍光体の温度が上昇すると輝度が低下する、いわゆる温度消光が大きいという問題や、より優れた色再現範囲や演色性を求めて、350～420nm程度の光で励起しようとする、輝度が著しく低下するという問題があった。そしてこれらの問題を解決するため、窒化物蛍光体で黄色発光のものが検討され、その有力な候補として例えば特許文献1に記載される $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ を母体とし賦活剤を添加した蛍光体（以下LSN蛍光体）などが開発されている。この蛍光体は、従来のYAG蛍光体に比べ、温度が上昇しても輝度の低下が小さく、かつ、近紫外線での励起でも十分な発光が得られるため、350～420nm程度の光を発するLEDと青、赤などの蛍光体と組み合わせ使用することで、高演色性と高効率を両立した発光装置を作成することも期待される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2008／132954号パンフレット

特許文献2：国際公開第2010／114061号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 に記載の L S N 蛍光体は、従来の Y A G 蛍光体に比べて温度が上昇しても輝度の低下が小さく、かつ、近紫外線での励起でも十分な発光が得られるものである。

しかしながら蛍光体には、より少ないエネルギーで、より高い輝度を得ることが求められ、輝度、内部量子効率、外部量子効率の一層の向上が求められている。すなわち本発明の課題は、従来品より輝度、内部量子効率、外部量子効率の向上した窒化物蛍光体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、L S N 蛍光体を高温、高湿度にさらし、輝度の維持率を確認する耐久性試験を行っていたところ、より過酷な条件にさらすことで輝度維持率が良くなるという傾向があることを見出した。そして過酷な条件、すなわち高温、高湿度の条件で蛍光体の処理を行ったところ、輝度も内部量子効率も 10% 程度向上するという、驚くべき結果を得ることができた。

[0007] 本発明者らは、このように輝度、および内部量子効率が向上した蛍光体を解析した結果、その表面には、通常の吸着水とは水素結合の状態が異なる水が存在し、それが蛍光体表面にある種の膜を形成しているらしいという知見を得、本発明に到達した。

本発明は以下のとおりである。

〔1〕 下記一般式（1）で表される窒化物蛍光体であって、

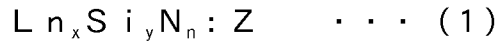
拡散反射法により、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下として測定した赤外吸収スペクトルが、以下の要件を満たすこと特徴とする窒化物蛍光体。

a) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における、該変換値の隣接する測定値 2 点間の傾き（以下微分値と呼ぶ）を計算し、該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を求め、

b) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 350

0 cm⁻¹から3 2 5 0 cm⁻¹の範囲における最大値を求め、

c) 該微分値の3 5 9 3 cm⁻¹から3 6 0 8 cm⁻¹における平均値を、該3 5 0 0 cm⁻¹から3 2 5 0 cm⁻¹の範囲における最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下を満たす。



(一般式(1)中、L nは賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、Zは賦活剤であり、xは $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、yは $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、nは $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

〔2〕下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体であって、熱重量測定において、窒化物蛍光体に吸着した全吸着水中の25%以上が、170℃から300℃の間で脱離する窒化物蛍光体。



(一般式(1)中、L nは賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、Zは賦活剤であり、xは $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、yは $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、nは $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

〔3〕前記全吸着水中の30%以上が、170℃から300℃の間で脱離する、請求項2に記載の窒化物蛍光体。

〔4〕下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。



(一般式(1)中、L nは賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、Zは賦活剤であり、xは $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、yは $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、nは $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

〔5〕前記窒化物蛍光体は、内部量子効率が71%以上である〔1〕ないし〔4〕のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

〔6〕下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体の製造方法であって、

下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体の原料混合物を準備する工程、
前記原料混合物を焼成する焼成工程、および、
前記焼成工程で得られた焼成物を蒸気加熱処理する工程、
を有する、窒化物蛍光体の製造方法。



（一般式（１）中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。）

〔７〕窒化物蛍光体の製造方法において、
蛍光体の表面に希土類水酸化物をコートする工程と、
該希土類水酸化物がコートされた窒化物蛍光体を蒸気加熱処理する工程、
を有する、窒化物蛍光体の製造方法。

〔８〕前記窒化物蛍光体が、下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体、 β サイアロン、 α サイアロン、 $CaAlSiN_3$ 、又は $CaAlSi_4N_7$ を母体とする蛍光体である〔７〕に記載の窒化物蛍光体の製造方法。



（一般式（１）中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。）

〔９〕拡散反射法により、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下の設定として測定した赤外吸収スペクトルが、以下の要件を満たすこと特徴とする窒化物蛍光体。

a) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における、該変換値の隣接する測定値２点間の傾き（以下微分値と呼ぶ）を計算し、該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を求め、b) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値を求め、

c) 該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を、該 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下を満たす。

[10] 窒化物蛍光体であって、熱重量測定において、窒化物蛍光体に吸着した全吸着水中の25%以上が、 170°C から 300°C の間で脱離することを特徴とする窒化物蛍光体。

[11] 窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。

[12] 前記窒化物蛍光体は、内部量子効率が71%以上である[9]ないし[11]のいずれかに記載の窒化物蛍光体。

[13] [1] に記載の窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。

[14] [2] 又は [3] に記載の窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。

[15] [9] 又は [10] に記載の窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。

発明の効果

[0008] 本発明により、輝度、内部量子効率、外部量子効率の向上した窒化物蛍光体を提供できる。また、輝度、内部量子効率の向上した窒化物蛍光体の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 図1は、本発明の実施例1と比較例1の蛍光体の、赤外吸収スペクトル

をクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図2]図2は、本発明の実施例2と比較例2の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図3]図3は、本発明の実施例3と比較例3の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図4]図4は、本発明の実施例4と比較例4の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図5]図5は、本発明の実施例5と比較例5の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図6]図6は、本発明の実施例6の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図7]図7は、本発明の実施例1～6及び比較例1～5の蛍光体にかかる赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数に変換し、その 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における微分平均値を、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値をプロットしたグラフである。

[図8]図8は、本発明の実施例1と比較例1の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

[図9]図9は、本発明の実施例9と比較例9の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図10]図10は、本発明の実施例10と比較例10の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。
。

[図11]図11は、本発明の実施例11と比較例11の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。
。

[図12]図12は、本発明の実施例12と比較例12の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。
。

[図13]図13は、本発明の実施例13と比較例13の蛍光体の、赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値へ変換した変換値を比較するグラフである。

[図14]図14は、本発明の実施例1～6、9～13、比較例1～5及び比較例9～13の蛍光体にかかる赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換し、その 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における微分平均値を、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値をプロットしたグラフである。

[図15]図15は、本発明の実施例9と比較例9の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

[図16]図16は、本発明の実施例10と比較例10の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

[図17]図17は、本発明の実施例11と比較例11の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

[図18]図18は、本発明の実施例12と比較例12の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

[図19]図19は、本発明の実施例13と比較例13の蛍光体の、各温度域における吸着水の脱離量を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について実施形態や例示物を示して説明するが、本発明は以下の実施形態や例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

[0011] (蛍光体の表面状態と、その判別方法)

本発明の蛍光体は、窒化物蛍光体の表面に、好ましくは、後述する特定の一般式(1)で示される蛍光体の表面に、通常と異なり多種の水素結合を有していると予測される特殊な吸着水が存在することを特徴とする。この吸着水は、通常の温度範囲では蒸発せず、通常の水の蒸発温度である 100°C を大きく超えた 170°C 以上の高温にさらされ蛍光体表面から脱離し始めるた

め、該吸着水が通常の蛍光体の使用状態では消失することは無い。

[0012] この吸着水の存在により蛍光体の輝度及び内部量子効率が向上することとなる。このように蛍光体の輝度及び内部量子効率が向上する理由としては、吸着水の存在により蛍光体よりも屈折率が低い薄い水の層が蛍光体表面に形成され、蛍光体内部からの光の取り出し率が向上するためと、本発明者らは推測する。

[0013] この薄い水の層こそが本発明の蛍光体を特徴付けるものである。この薄い特殊な水の層と、通常の水の膜とを、赤外吸収スペクトルを持って区別したのが、本発明の第1のアスペクトの発明である。

蛍光体表面に形成された薄い水の層は、拡散反射法による赤外吸収スペクトル分析を行って得られたスペクトルから判別することができる。具体的には、水素結合が生じていることを示す 3250 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} の範囲に幅広いピークを持ち、特に 3600 cm^{-1} 付近で急激なピークの立ち上がりを示すという特徴により、蛍光体が薄い水の層を有するか否かを判別することができる。

本発明の蛍光体を特徴づける薄い水の層が存在していることは、以下の方法により確認することができる。

[0014] まず蛍光体の拡散反射法による赤外吸収スペクトル分析を行う。このときの測定間隔は 2 cm^{-1} 以下とすることが必要となる。 2 cm^{-1} より測定間隔が広いと、本発明の特殊な薄い水の層の存在を確認するための精度が不足する。そのため、 2 cm^{-1} 以下の測定間隔で行うことが必要である。

[0015] 粉末の拡散反射測定から得られたスペクトルは、透過スペクトルから求めたスペクトルに比べ、弱い吸収帯のピーク強度が強調されたデータになるため、定量的な比較を行う場合は、拡散反射スペクトルの結果をケルカム関数で、透過スペクトルに比較できるような値（ケルカム関数値）へと変換してから比較するのが一般的である（例えば、特開2010-214289号公報、[0101]段落参照）。

[0016] この測定値において、通常の水は 3300 cm^{-1} あたりのピークとなって現

れる。本発明の蛍光体の場合には、通常の水の存在により生じるピークとは異なり、 3250 cm^{-1} から 3500 cm^{-1} の範囲に幅広いピークが現れ、そのピークの頂点近傍が通常のピークの頂上を押しつぶしたような平坦な形状を有するピークを示す。頂点が平坦なピークであるということは、そのピークの範囲における多種の水素結合を持つ水が全て同量程度存在することを示し、一般的な水の存在状態とはかなり異なった状態であるといえる。

しかしながら拡散反射法による赤外吸収スペクトル分析では、測定する粉末の粒子径や測定時の粉体層の充填率によってピークの強度が異なる上、ピークが事実上無くても平坦にはなるため、ピークが平坦であるという条件は、蛍光体の赤外吸収スペクトルの定義としては使用しにくい。

[0017] そこで、通常のピーク形状を押しつぶしたような形状を有する本発明の蛍光体の赤外吸収スペクトルに特徴的な形状として、平坦なピークの手前に急峻な傾きの部分が生じることを利用し、以下の手順を追って、本発明の蛍光体であるか否かを判断する。

[0018] 本発明では、本発明の蛍光体であるか否かを、以下の手順により判別する。

まず、本発明では、拡散反射法により蛍光体の赤外吸収スペクトルを測定するが、その測定条件として、上述のとおり、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下の設定とする。十分な精度をもって測定するためには、最低でも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下とすることが必要である。

[0019] 蛍光体の赤外吸収スペクトルの測定に用いる装置は、拡散反射法の原理によるものであれば特段限定されず、具体的には、例えばAVATOR 360 (Nicolet社製)などが挙げられる。そしてクベルカム関数値への変換は、通常その装置に変換ソフトが内蔵されているので、そのソフトウェアを用いて変換することができる。

[0020] 次に、a) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における、該変換値の隣接する測定値2点間の傾き（以下微分値と呼ぶ）を計算し、該微分値の 3593 cm^{-1}

から 3608 cm^{-1} における平均値を求め、b) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値を求め、c) 微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下であることを確認する。

[0021] 上記手順 a) は、拡散吸収法により得られた赤外吸収スペクトルのクベルカム関数変換値について、 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲で、隣接する測定値 2 点間の傾き（以下微分値と呼ぶ）を計算する。 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} は、多種の水素結合のピークの手前のピークの立ち上がり、あるいは裾に相当する部分であり、この傾き（微分値）は多種の水素結合のピークの立ち上がりの傾きを意味する。ある幅、すなわち 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} において隣接する測定値 2 点間の微分値の平均値を求めたのは、本発明の特徴が正確に表わされないことを避けるためである。すなわち、ある特定の数値、例えば 3600 cm^{-1} での傾きとした場合や、 3593 cm^{-1} と 3608 cm^{-1} の間の傾きを算出した場合には、測定の振れ幅の影響で、実際のピークの形状を代表しなくなる場合があるためである。

[0022] 上記手順 b) は、この測定により得られたクベルカム関数値について、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値を求める。 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲は、先に述べたとおり平坦なピークの範囲を示している。手順 b) は、このピークの範囲における最大値を算出している。

[0023] 上記手順 c) は、手順 a) で得た微分値の平均値を手順 b) で得た最大値で除することで値を算出する。本発明の蛍光体のように多種の水素結合が存在する場合、赤外吸収スペクトルのピーク強度はその測定条件により異なり、そしてピーク強度が小さいと微分値の平均値は小さくなってしまふ。そこで、微分値の平均値をピーク強度の最大値で除して規格化することにより、赤外吸収スペクトルの測定において、全体の測定強度レベルが小さくなってしまった場合でも、あるいは大きすぎる場合でも、適切に評価することがで

きるようにした。このための手順がc)であり、本発明の蛍光体か否かを判断する基準の数値は、上記微分値の平均値をピーク強度の最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下である。

[0024] 一方、上記基準の数値の下限值については、本発明の性質上限定されないことは当業者が容易に理解できるが、通常 -9×10^{-3} 以下となることはないと考えられる。

なお、本発明の蛍光体の特徴である多種の水素結合が蛍光体表面に存在することで、上記値を満たすこととなるが、その製造方法については後述する。

[0025] 本発明の第2のアスペクトは、この薄い特殊な水の層と、通常の水の膜とを、吸着された水が、脱離する温度を持って区別したのが、本発明の第2のアスペクトの発明である。

(吸着水の脱離温度)

本発明の蛍光体は窒化物蛍光体であって、好ましくは後述する一般式(1)で表される窒化物蛍光体であって、熱重量測定において、蛍光体に吸着した全吸着水中の25%以上が、170℃から300℃の間で脱離するものである。好ましくは30%以上であり、より好ましくは、蛍光体に吸着した全吸着水中の35%以上が、170℃から300℃の間で脱離することである。上記説明したように、本発明の蛍光体の表面に存在する吸着水は、通常の水の蒸発温度である100℃ではあまり蒸発せず、170℃以上の高温にさらされると容易に蛍光体表面から脱離する。したがって、熱重量測定において、170℃から300℃の間で脱離する吸着水が多いことが本発明の特徴であり、蛍光体に吸着した全吸着水中の25%、好ましくは30%以上が、170℃から300℃の間で脱離することが本発明を特徴づける。

[0026] 上記熱重量測定は、TPD (Thermal programmed Desorption: 昇温脱離) 測定において、分析された放出ガスのうち、分子量18のものを吸着水とみなす。測定は室温から1000℃までの範囲で行い、1000℃までの範囲で放出された分子量18のガスの量を全吸着水量と見なす。昇温速度は、3

3℃／分とする。170℃から300℃までの範囲で放出された分子量18のガスの量を、室温から1000℃間での範囲で放出された分子量18のガスの量で割ることにより、本発明の割合を求めることが出来る。同じ測定値であるので、割合(%)は無次元になる。

尚、通常の熱重量測定は、TGA等の装置を用いて測定されることが多いが、TG測定では、蛍光体から脱離する物質が何かはわかりにくく、かつ窒化物蛍光体の表面が酸化されることによる重量増加もあるため、本発明ではTPDを使用し、分子量18のガスの量を測定する必要がある。

前述の通り、通常表面にある水は、その多くが170℃より低い温度で蒸発するため、本発明のような特殊な薄い水の層を形成していない場合には、170℃から300℃で脱離する水の量が25%を超えることは考えにくく、30%を超えることはない。よって本発明を特徴付ける多種の水素結合が蛍光体表面に存在していることを、確認することができる。熱重量測定は、例えば吸着ガス分析により行うことが可能であり、具体的には蛍光体分析用ガス分析装置(ANELVA社製)などがあげられる。

なお、本発明の蛍光体の特徴である多種の水素結合が蛍光体表面に存在することで、上記吸着水の脱離量を満たすこととなるが、その製造方法については後述する。

[0027] 本発明の第3の aspek トは、蛍光体の表面は、通常ミクロの凹凸が多数存在しているが、この薄い特殊な水の層の存在により、通常のコートでは、実質不可能なレベルで、表面の凹凸が埋められ、平滑になるため、これをBET法により求めた比表面積と、コールターカウンター法で測定された平均粒径から算出した比表面積の差が、他の方法では得られない、非常に小さい値となることにより区別したのが、本発明の第3の aspek トの発明である。

(表面積)

本発明の蛍光体は窒化物蛍光体であって、好ましくは後述する一般式(1)で表される窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された

平均粒径より算出される比表面積に対する、BET法により求めた比表面積の比が、20以下であることである。

蛍光体、例えば後述する一般式(1)で表される蛍光体は、通常、上記両比表面積値に大きな差がある。しかしながら、本アスペクトの蛍光体では、この両比表面積の比が20以下と小さい値になる。このことは、本発明の特殊な吸着水が、蛍光体表面の多くを覆い、その結果、窒素が吸着するサイトを埋めたためBET測定時の窒素吸着量が減少し、このような小さな比になったものと推定される。

[0028] コールターカウンター法にて求められる平均粒径は、体積メジアン径であり、この平均粒径から求められる表面積は、以下の式で与えられる。

[数1]

$$S_m = \frac{3}{\rho \times \frac{D}{2}} \quad *S_m: \text{単位質量あたりの比表面積} \quad \rho: \text{粒子密度} \quad D: \text{粒子直径}$$

[0029] この式で求められた比表面積は、蛍光体の表面が凹凸の無い平坦な球面であると仮定して求めたものであり、一方BET法により求めた比表面積は、粒子表面への窒素の吸着量から求めた実際の凹凸を反映した値である。

なお、コールターカウンター法による平均粒径の測定は、例えば、コールターカウンター粒度計を用いて測定することが可能である。

なお、本アスペクトの蛍光体の特徴である多種の水素結合が蛍光体表面に存在することで、上記比表面積の比を満たすこととなるが、その製造方法については後述する。

[0030] 以下の説明は、本発明の第1から第3のアスペクトの発明全てに共通する説明である。

(内部量子効率)

本発明の蛍光体は、内部量子効率が71%以上であることが好ましい。

内部量子効率については、例えば特許文献1の段落[0068]～[0083]に説明があり、一般に内部量子効率は次の式で求められる。

内部量子効率（％）＝蛍光体から発光されたフォトン数／蛍光体が吸収したフォトン数

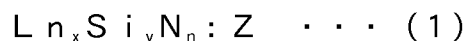
すなわち、内部量子効率の値は、蛍光体からの光の取り出しやすさが含まれた値になっており、本発明の蛍光体のように蛍光体の表面に特殊な薄い水の層があると光の取り出しの効率が上がるので、結果として内部量子効率の値も向上すると考えられる。そのため、本発明の蛍光体の内部量子効率は高い値となり、特に 71％以上であることが好ましい。

[0031] 内部量子効率の測定に用いるフォトン数は、分光測定装置、例えば大塚電子株式会社製 MCPD2000、MCPD7000 などを用いて測定することができる。

なお、本発明の蛍光体の特徴である多種の水素結合が表面に存在することで、上記内部量子効率を達成することができるが、その製造方法については後述する。

[0032] （蛍光体の種類）

本発明に使用される蛍光体は窒化物蛍光体であって、特に好ましくは、その基本構造が、以下の一般式（１）で表される蛍光体である。



上記一般式（１）中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。

上記 L_n は、 L_a を 80 モル％以上含む希土類元素であることが好ましく、 L_a を 95 モル％以上含む希土類元素であることがより好ましく、 L_a であることが更に好ましい。

L_n に含まれる L_a 以外の元素としては、希土類であれば問題なく使用できると考えられるが、好ましくは、他の蛍光体の場合にもしばしば置換が行われるイットリウムやガドリニウムなどであり、これらの元素はイオン半径も近く電荷も等しいため好ましい。

[0033] 賦活剤 Z としては、 Eu 、 Ce のどちらかを含むことが好ましく、 Ce を

80モル%以上含むことがより好ましく、Ceを95モル%以上含むことが更に好ましく、そしてCeであることが最も好ましい。

元素のモル比、すなわち x 、 y 、 z の比は、化学量論組成としては3 : 6 : 11であり、これに1割程度の過不足が有っても蛍光体として使用可能であることから、 x 、 y 、 z の値はそれぞれ $2.7 \leq x \leq 3.3$ 、 $5.4 \leq y \leq 6.6$ 、 $10 \leq n \leq 12$ の範囲に設定される。

[0034] 尚、本発明の蛍光体は窒化物蛍光体であり、好ましくは、上述の一般式(1)で表されるものではあるが、色度点を変えるなどの目的で、カルシウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属元素やアルミニウムなどで一部のサイトを置換したものも、本発明の範囲から排除されるものではない。例えば、カルシウム、イットリウム、ガドリニウム、ストロンチウムによる置換は発光波長を長くする際に使用でき、好ましく例示できる。またこれらの元素は、電荷保存則を満たすため、他の元素と同時に置換され、その結果SiやNのサイトが一部酸素などで置換されることがあり、そのような蛍光体も好適に使用することができる。

また、窒化物蛍光体は、その他の蛍光体に比べ屈折率が高いため、前述のアスペクト1から3の発明で説明した特殊な水の膜を形成することにより、一般式(1)に記載された蛍光体に限定されず、他の窒化物蛍光体であっても同様の効果が得られると考えられる。このような窒化物蛍光体の例としては、 β サイアロン、 α サイアロン、 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_8$ 、 $\text{CaAlSi}_4\text{N}_7$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ を母体とする蛍光体が挙げられる。もちろんこれらの元素の一部が、他の元素、例えば酸素等に置き換わり、電荷補償のために他の元素も一部置き換わっていても、本発明の効果は得られると考えられる。これらの蛍光体の表面に本発明の特殊な水の膜を設ける場合には、好ましくは表面の水酸基の数が増えるようなコート又は表面処理を行うとよい。

[0035] (蛍光体の粒径)

本発明の蛍光体は、その体積メジアン径が、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、中でも $0.5 \mu\text{m}$ 以上、また、通常 $3.5 \mu\text{m}$ 以下、中でも $2.5 \mu\text{m}$ 以下の範囲であ

ることが好ましい。体積メジアン径が小さすぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、体積メジアン径が大きすぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。このため上記範囲が好ましい。なお、体積メジアン径は、例えば前述のコルターカウンター法で測定でき、代表的な装置としては、ベックマンコルター社の「マルチサイザー」等を用いて測定することができる。

[0036] (蛍光体の製造方法)

本発明を説明するために、以下においては、一般式(1)に記載される蛍光体の製造方法を例示して説明する。

[0037] (原料)

本発明の蛍光体は、蛍光体を製造する工程における最後の後処理で、蛍光体表面に多重水素結合を有する薄い水の層を形成するための加熱処理を行う。その部分を除くと、公知の特許文献1や、特許文献2に記載の製造方法で製造することができる。

[0038] 例えば、原料として蛍光体前駆体を用意し、その蛍光体前駆体を必要に応じて混合し、混合した蛍光体前駆体を焼成する工程(焼成工程)を経て製造することができる。

これら製造方法の中で、合金を、原料の少なくとも一部とする方法、さらに詳しくは、少なくとも上記式(1)におけるLn元素、Z元素及びSi元素を含有する合金(以下これを「蛍光体製造用合金」ということがある。)を、フラックスの存在下で焼成する工程を有する方法により製造することが好ましい。かかる原料の一部又は全てを、蛍光体製造用合金として本発明の蛍光体を作成することができるが、この原料合金の製造方法については、特許文献2に詳しく記載され、原料合金の製造、粉碎、分級など必要に応じて使用できる方法が詳述されている。

[0039] 上記製造方法のうち焼成工程については、水素含有窒素ガス雰囲気で行うことが好ましい。さらに、焼成後、得られる焼成物を酸性水溶液で洗浄することが好ましい。

かかる方法を必要に応じて組み合わせて用いることにより、一般式（１）記載の蛍光体を、好適に調製することができる。

[0040] （原料の混合）

蛍光体製造用合金に含有される金属元素の組成が、上記式（１）で表される結晶相に含まれる金属元素の組成に一致していれば蛍光体製造用合金のみを焼成すればよい。一方、蛍光体製造用合金を使用しないか、その組成が一致していない場合には、別の組成を有する蛍光体製造用合金、金属単体、金属化合物などを蛍光体製造用合金と混合して、原料中に含まれる金属元素の組成が上記式（１）で表される結晶相に含まれる金属元素の組成に一致するように調製し、焼成を行う。

ただしこの際に、製造しようとする蛍光体が、不純物相を作りやすい場合には、その不純物相が生じ難いよう、特定の元素の割合を多く入れることを行ってもよい。例えば本発明の一般式（１）で表される典型的な蛍光体である、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ であれば、組成の近い $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ の発生を抑えるため、 La を多めに添加するなどが例示される。

[0041] 蛍光体製造用合金以外に用いられる金属化合物に制限はなく、例えば、窒化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられる。具体的な種類は、これらの金属化合物の中から、目的物への反応性や焼成時における NO_x 、 SO_x 等の発生量の低さ等を考慮して適宜選択すればよいが、本発明の蛍光体が窒素含有蛍光体である観点から、窒化物及び／又は酸窒化物を用いることが好ましい。中でも、窒素源としての役割も果たすため、窒化物を用いることが好ましい。

[0042] 窒化物及び酸窒化物の具体例としては、 LaN 、 Si_3N_4 、 CeN 等の蛍光体を構成する元素の窒化物、 $\text{La}_3\text{Si}_4\text{N}_{11}$ 、 LaSi_3N_5 等の蛍光体を構成する元素の複合窒化物等が挙げられる。

また、上記の窒化物は、微量の酸素を含んでいてもよい。窒化物における酸素／（酸素＋窒素）の割合（モル比）は本発明の蛍光体が得られる限り任意であるが、吸着水分由来の酸素を含めない場合には通常５％以下、好まし

くは1%以下、より好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.3%以下、特に好ましくは0.2%以下とする。窒化物中の酸素の割合が多すぎると輝度が低下する可能性がある。

[0043] (焼成工程)

得られた原料は、フラックス存在下で焼成し窒化することにより、本発明の蛍光体の母体を得ることができる。ここで焼成は、後述するとおり、水素含有窒素ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

[0044] (フラックス)

焼成工程においては、良好な結晶を成長させる観点から、反応系にフラックスを共存させることが好ましい。

フラックスの種類は特に制限されないが、例えば、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等のハロゲン化アンモニウム； Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 等のアルカリ金属炭酸塩； LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等のアルカリ金属ハロゲン化物； CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgCl_2 、 MgF_2 等のアルカリ土類金属ハロゲン化物； BaO 等のアルカリ土類金属酸化物； B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ素酸化物、ホウ酸及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属のホウ酸塩化合物； Li_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等のリン酸塩化合物； AlF_3 等のハロゲン化アルミニウム； ZnCl_2 、 ZnF_2 等のハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛等の亜鉛化合物； Bi_2O_3 等の周期表第15族元素化合物； Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は第13族元素の窒化物などが挙げられる。

さらに、フラックスとして、例えば、 LaF_3 、 LaCl_3 、 GdF_3 、 GdCl_3 、 LuF_3 、 LuCl_3 、 YF_3 、 YCl_3 、 ScF_3 、 ScCl_3 等の希土類元素のハロゲン化物、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 等の希土類元素の酸化物も挙げられる。

[0045] 上記フラックスとしては、ハロゲン化物が好ましく、具体的には、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、 Zn のハロゲ

ン化物、希土類元素のハロゲン化物が好ましい。また、ハロゲン化物の中でも、フッ化物、塩化物が好ましい。

ここで、上記フラックスのうち潮解性のあるものについては、無水物を用いる方が好ましい。また、フラックスは1種のみを使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

さらに好適なフラックスとして、 MgF_2 が挙げられるが、それ以外に CeF_3 、 LaF_3 、 YF_3 、 GdF_3 等も好適に使用できる。このうち YF_3 、 GdF_3 等は発光色の色度座標（ x 、 y ）を変化させる効果を有する。

また、炭酸セシウム及び／または硝酸セシウムを用いることも、好ましい。

また、ルビジウムを含むフラックスを使用した場合に、従来知られていたフッ化マグネシウムなどを使用するよりも優れた輝度の蛍光体が得られる。

その理由としては、フッ化マグネシウムは、フラックスとして非常に優れた作用をするが、副作用が無いわけではない。フッ化マグネシウムに含まれるマグネシウムイオンは、母体を構成するランタンイオンよりイオン半径が小さいイオンなので、LSNを構成する La と置換してしまったり、結晶格子間などに侵入して不純物として残ってしまいやすく、これが結晶格子の歪みや結晶性の低下、非発光輻射の原因となって、蛍光体の輝度を低下させる。一方ルビジウムを含むフラックスは、ルビジウムイオンのイオン半径が非常に大きいため（シャノンの6配位の La^{3+} のイオン半径は 117 pm に対し、 Rb^{+} のイオン半径は 166 pm ）、このように結晶中に入り込んで輝度を低下させる副作用をほとんどなくすることが出来る。このことは、 Rb を含むフラックスを用いて焼成して得られたLSN蛍光体からは、LSN蛍光体を十分に洗浄した後に蛍光体を溶解させて元素分析してもルビジウムがほとんど検出されないことに、端的に現れている。また、ルビジウムの化合物は、比較的融点が低いため、低温からフラックスとしての作用を得られることも一因と考えられる。

[0046] フラックスの使用量は、原料の種類やフラックスの材料等によっても異な

り任意であるが、原料全体に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上、また、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲が適当である。フラックスの使用量が少な過ぎると、フラックスの効果が現れない可能性があり、フラックスの使用量が多過ぎると、フラックス効果が飽和したり、母体結晶に取り込まれて発光色を変化させたり、輝度低下を引き起こしたり、焼成炉の劣化を引き起こしたりする場合がある。

[0047] (焼成条件)

原料混合物は、通常は坩堝、トレイ等の容器に充填し、雰囲気制御が可能な加熱炉に納める。この際、容器の材質としては、金属化合物との反応性が低いものが好ましく、例えば、窒化ホウ素、窒化珪素、炭素、窒化アルミニウム、モリブデン、タングステン等が挙げられる。中でも、モリブデン、窒化ホウ素が耐食性に優れることから好ましい。なお、上記の材質は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

ここで、使用する焼成容器の形状は任意である。例えば、焼成容器の底面が、円形、楕円形等の角のない形や、三角形、四角形等の多角形であってもよいし、焼成容器の高さも加熱炉に入る限り任意であり、低いものでも高いものでもよい。中でも、放熱性のよい形状を選択することが好ましい。

[0048] そして、原料混合物を焼成することにより、焼成された窒化物蛍光体を得ることができる。ただし、上記の原料混合物は、40%以下の体積充填率に保持した状態で焼成することが好ましい。なお、体積充填率は、(混合粉末の嵩密度) / (混合粉末の理論密度) × 100 [%] により求めることができる。

[0049] この蛍光体の原料混合物を充填した焼成容器を、焼成装置（以下これを「加熱炉」ということがある。）に納める。ここで使用する焼成装置としては、本発明の効果が得られる限り任意であるが、装置内の雰囲気を制御できる装置が好ましく、さらに圧力も制御できる装置が好ましい。例えば、熱間等

方加圧装置（H I P）、抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉等が好ましい。

[0050] また、加熱開始前に、焼成装置内に窒素を含むガスを流通して系内を十分にこの窒素含有ガスで置換することが好ましい。必要に応じて、系内を真空排気した後、窒素含有ガスを流通してもよい。

窒化処理の際に使用する窒素含有ガスとしては、窒素元素を含むガス、例えば窒素、アンモニア、或いは窒素と水素の混合気体等が挙げられる。また、窒素含有ガスは、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。これらの中で、窒素含有ガスとしては、水素を含む窒素ガス（水素含有窒素ガス）が好ましい。なお、水素含有窒素ガスにおける水素の混合割合は4体積%以下が爆発限界外であり、安全上好ましい。

[0051] 窒化処理は、水素含有窒素ガスを充填した状態或いは流通させた状態で蛍光体原料を加熱することにより行なうが、その際の圧力は大気圧よりも幾分減圧、大気圧或いは加圧の何れの状態でもよい。ただし、大気中の酸素の混入を防ぐためには大気圧以上とすることが好ましい。圧力を大気圧未満にすると加熱炉の密閉性が悪い場合には多量の酸素が混入して特性の高い蛍光体を得ることができない可能性がある。水素含有窒素ガスの圧力は少なくともゲージ圧で0.1MPa以上が好ましい。あるいは、20MPa以上の高圧下で加熱することもできる。また、200MPa以下が好ましい。

その後、窒素を含むガスを流通して、系内を十分にこのガスで置換する。必要に応じて、系内を真空排気した後、ガスを流通してもよい。この窒化処理条件に関しては、窒化反応時の昇温速度や、予備窒化方法、焼成温度や保持時間などについて、前述の特許文献1、特許文献2などに詳しく記載されているので、これらの記載に基づき、製造すればよい。

[0052] （後処理工程）

本発明の製造方法においては、上述した工程以外にも、必要に応じてその他の工程を行ってもよい。例えば、上述の焼成工程後、必要に応じて粉碎工程、洗浄工程、分級工程、表面処理工程、乾燥工程などを行なってもよい。

[0053] (粉碎工程)

粉碎工程には、例えば、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、リボンプレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の粉碎機、乳鉢と乳棒を用いる粉碎などが使用できる。このとき、生成した蛍光体結晶の破壊を抑え、二次粒子の解砕等の目的とする処理を進めるためには、例えば、アルミナ、窒化珪素、 ZrO_2 、ガラス等の容器中にこれらと同様の材質又は鉄芯入りウレタン等のボールを入れてボールミル処理を10分～24時間程度の間で行うことが好ましい。この場合、有機酸やヘキサメタリン酸などのアルカリリン酸塩等の分散剤を0.05重量%～2重量%用いてもよい。

[0054] (洗浄工程)

洗浄工程は、例えば、脱イオン水等の水、エタノール等の有機溶剤、アンモニア水等のアルカリ性水溶液などで蛍光体表面を行うことができる。

使用されたフラックスを除去する等、蛍光体の表面に付着した不純物相を除去し発光特性を改善するなどの目的のために、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、王水、フッ化水素酸と硫酸との混合物などの無機酸；酢酸などの有機酸などを含有する酸性水溶液を使用することもできる。

不純物相である非晶質分を除去する目的のためにフッ化水素酸、フッ化アンモニウム(NH_4F)、フッ化水素アンモニウム(NH_4HF_2)、フッ化水素ナトリウム、フッ化水素カリウム等を含有する酸性水溶液等が使用できる。これらの中で、 NH_4HF_2 水溶液が好ましい。 NH_4HF_2 水溶液の濃度は、通常1重量%～30重量%、好ましくは5重量%～25重量%である。また、必要に応じてこれらの薬剤を適宜混合して使用することもできる。これらの酸性水溶液は必要により温度コントロールすることが好ましい。

また、アルカリ性水溶液や酸性水溶液中で洗浄処理した後に、水で更に洗浄することが好ましい。

上記の洗浄工程により、蛍光体の輝度、発光強度、吸収効率、物体色を向上させることができる。

- [0055] 洗浄工程の一例を挙げると、洗浄後の焼成物を重量比で10倍量の10重量% NH_4HF_2 水溶液中で一時間攪拌を行った後、水に分散させて1時間静置して得られる上澄み液のpHが中性（pH5～9程度）となる程度まで洗浄を行うことが好ましい。上記の上澄み液が塩基性又は酸性に偏っていると、後述の液体媒体等と混合するときに液体媒体等に悪影響を与える可能性があるためである。
- [0056] 酸洗浄中に発生する不純物を除去するために、1種類目の液での洗浄後、2種類目の液での洗浄を行う方法や、2種以上の物質を混合した液での洗浄の方法も好ましい。前者の例として、 NH_4HF_2 水溶液での洗浄の後、塩酸での洗浄、最後に水洗という工程を挙げることができる。後者の例として、 NH_4HF_2 と HNO_3 の混合水溶液での洗浄後、水洗する工程を挙げることができる。
- [0057] 上記洗浄の程度は、洗浄後の蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度でも表すことができる。上記電気伝導度は、発光特性の観点からは低いほど好ましいが、生産性も考慮すると通常10 mS/m以下、好ましくは5 mS/m以下、より好ましくは4 mS/m以下、さらに好ましくは0.5 mS/m以下となるまで洗浄処理を繰り返し行うことが好ましい。
- [0058] 電気伝導度は、蛍光体の10重量倍の水中で所定時間（例えば10分間）攪拌して分散させた後、1時間静置して水よりも比重の重い粒子を自然沈降させ、このときの上澄み液の電気伝導度を、例えば東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」等を用いて測定すればよい。洗浄処理や電気伝導度の測定に用いる水としては、特に制限はないが、脱塩水又は蒸留水が好ましい。中でも特に電気伝導度が低いものが好ましく、通常0.0064 mS/m以上、また、通常1 mS/m以下、好ましくは0.5 mS/m以下のものを用いる。なお、電気伝導度の測定は、通常、室温（25℃程度）にて行う。
- [0059] （分級工程）

分級工程は、例えば、水篩を行う、あるいは、各種の気流分級機や振動篩など各種の分級機を用いることにより行うことができる。中でも、ナイロンメッシュによる乾式分級を用いると、体積平均系 $10\ \mu\text{m}$ 程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

また、ナイロンメッシュによる乾式分級と、水簸処理とを組み合わせると、体積メジアン径 $20\ \mu\text{m}$ 程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

[0060] ここで、水篩や水簸処理では、通常、水媒体中に 0.1 重量%～ 10 重量%程度の濃度で蛍光体粒子を分散させる。また、蛍光体の変質を抑えるために、水媒体の pH を、通常 4 以上、好ましくは 5 以上、また、通常 9 以下、好ましくは 8 以下とする。また、上記のような体積メジアン型の蛍光体粒子を得るに際して、水篩及び水簸処理では、例えば $50\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を得てから、 $30\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を得るといった、 2 段階での篩い分け処理を行う方が作業効率と収率のバランスの点から好ましい。また、下限としては、通常 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上のものを篩い分ける処理を行うのが好ましい。

[0061] (乾燥工程)

このようにして洗浄を終了した蛍光体を、 100°C ～ 200°C 程度で乾燥させる。必要に応じて乾燥凝集を防ぐ程度の分散処理（例えばメッシュパスなど）を行ってもよい。

[0062] (蒸気加熱処理工程)

本発明の蛍光体は、先に述べたように、蛍光体表面に特殊な吸着水が存在することを特徴とするものである。そのような特殊な吸着水が存在する蛍光体は、上記工程を経て製造された蛍光体に、蒸気存在下、好ましくは水蒸気存在下で静置し、蒸気加熱処理することで得ることができる。

[0063] 蒸気存在下に蛍光体を置くことで蛍光体表面に吸着水を存在させる場合は、温度は、通常 50°C 以上、好ましくは 80°C 以上、より好ましくは 100°C 以上、また、通常 400°C 以下、好ましくは 300°C 以下、より好ましく

は200℃以下である。温度が低すぎると吸着水が蛍光体表面に存在することによる効果が得られにくい傾向があり、高すぎると蛍光体粒子の表面が荒れてしまう場合がある。

[0064] また、蒸気存在下に蛍光体をおくことで蛍光体表面に吸着水を存在させる場合は、湿度（相対湿度）は、通常50%以上、好ましくは80%以上であり、100%であることが特に好ましい。湿度が低すぎると吸着水が蛍光体表面に存在することによる効果が得られにくい傾向がある。なお、吸着水層形成の効果が得られる程度であれば、湿度が100%である気相に液相が共存していてもよい。

[0065] さらに、蒸気存在下に蛍光体をおくことで蛍光体表面に吸着水を存在させる場合は、圧力は、通常常圧以上、好ましくは0.12MPa以上、より好ましくは0.3MPa以上、また、通常10MPa以下、好ましくは1MPa以下、より好ましくは0.5MPa以下である。圧力が低すぎると吸着水が蛍光体表面に存在することによる効果が得られにくい傾向があり、高すぎると処理装置が大掛かりとなり、また作業上の安全性の問題が出てくる場合がある。

[0066] 蒸気存在下に蛍光体をおくことで蛍光体表面に吸着水を存在させる場合は、当該蒸気存在下に蛍光体を保持する時間は前記の温度、湿度及び圧力に応じて一様ではないが、通常は高温であるほど、高湿度であるほど、高圧であるほど保持時間は短くて済む。具体的な時間の範囲を挙げると、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは1.5時間以上、また、通常200時間以下、好ましくは100時間以下、より好ましくは12時間以下、更に好ましくは5時間以下である。

[0067] 上記の条件を満たしながら蒸気加熱工程を行うための具体的な方法としては、オートクレーブ中で高湿度、高圧下におくという方法が例示できる。ここで、オートクレーブに加えて、あるいは、オートクレーブを用いる代わりに、プレッシャークッカー等のオートクレーブと同程度に高温・高湿条件下にすることができる装置を用いてもよい。プレッシャークッカーとしては、

例えば、TPC-412M（ESPEC株式会社製）等を用いることができ、これによれば、温度を105℃～162.2℃に、湿度を75～100%（但し、温度条件によって異なる）に、圧力を0.020MPa～0.392MPa（0.2kg/cm²～4.0kg/cm²）に制御することができる。

[0068] オートクレーブ中に蛍光体を保持して蒸気加熱工程を行うようにすれば、高温、高圧かつ高湿度の環境において特殊な水の層を形成することが可能であるため、特に短時間で吸着水を蛍光体表面に存在させることができる。具体的条件を挙げると、圧力が常圧（0.1MPa）以上であり、かつ、蒸気が存在する環境下に前記蛍光体を0.5時間以上置くとよい。

[0069] より好ましい条件について以下に記載する。圧力は、好ましくは0.2MPa以上、より好ましくは0.3MPa以上、また、通常10MPa以下、好ましくは1MPa以下、より好ましくは0.5MPa以下である。前記蒸気としては、飽和蒸気（ある一定の圧力下で気相と液相が平衡に共存する時の蒸気）が好ましい。また、蛍光体を、好ましくは1時間以上、より好ましくは1.5時間以上、また、通常12時間以下、好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下だけおくようにすればよい。

なお、蛍光体は、例えばアルミナ製、磁製等の容器に入れてからオートクレーブに入れるとよい。この際、蛍光体に予め酸洗浄や分級、表面処理などの工程を実施しておいてもよいが、焼成後の蛍光体をそのまま使用しても効果は得られる。

[0070] （表面処理工程）

本発明の蛍光体を用いて発光装置を製造する際には、耐湿性等の耐候性を一層向上させるために、又は後述する発光装置の蛍光体含有部における樹脂に対する分散性を向上させるために、必要に応じて、蛍光体の表面を異なる物質で一部被覆する等の表面処理を行ってもよい。表面処理は、蒸気加熱処理工程の前に実施してもよいし、蒸気加熱処理工程の後に実施してもよく、蒸気加熱処理による特殊な吸着水の存在を妨げる、又は吸着した水を除去す

る効果を持つ表面処理でなければ両方の処理を同時に実施しても問題はない。
。

実施例

[0071] 以下、実施例、比較例を示して本発明について更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。

なお、実施例、比較例の蛍光体の発光特性等の測定は、次の方法で行った。
。

[0072] (発光スペクトル)

発光スペクトルは、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてMCPD7000（大塚電子社製）を用いて測定した。励起光455nmの条件で、380nm以上800nm以下の波長範囲においてスペクトル測定装置により各波長の発光強度を測定し、発光スペクトルを得た。

[0073] (色度座標、相対輝度)

x、y表色系（CIE 1931表色系）の色度座標は、上述の方法で得られた発光スペクトルの480nm～780nmの波長領域のデータから、JIS Z8724に準じた方法で、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標xとyとして算出した。なお、相対輝度は、化成オプトニクス社製YAG（品番：P46-Y3）を波長455nmの光で励起した時のXYZ表色系におけるY値を100とした際の相対値で表している。

[0074] (量子効率について)

内部量子効率はFP-6500（日本分光社製）を用いて測定した。測定に使用する資料の量は1gとし、励起波長は455nmで測定を実施した。尚、発光は、480～780nmの範囲で測定した。

なお、内部量子効率の測定方法としては、使用している装置は異なるが、原理は特許文献1に記載のものと同一である。

[0075] (粒度測定)

粒径測定はCOULTER MULTISIZER II (ベックマン・コールター社)を用いた、電氣的検知帯法によって測定した。使用したアパーチャーサイズは100 μm で、蛍光体は事前に水中で超音波分散させてから測定を行った。

[0076] (BET法による比表面積測定)

測定にはBET比表面積計MS-9 (ユアサイオニクス株式会社製)を使用した。U字管中に蛍光体を約1.3 g仕込み、150°Cで15分脱気したあと窒素を吸着させ、吸着した窒素の量からBET1点法の原理を用いて比表面積を算出した。

[0077] (放出ガス分析による熱重量測定)

吸着水の量の分析は、ガス分析装置により行った。放出ガス量の分析は、蛍光体分析用ガス分析装置測定 (ANELVA社製)を用い、マス分析の検出器としてM-QA200TS (ANELVA社製)を使用した。分子量18のガスを水とみなす。蛍光体は0.15 g使用し、真空雰囲気下で33°C/分で1000°Cまで温度を上昇させながら測定を実施した。

[0078] (赤外吸収スペクトル)

赤外吸収スペクトルはAVATOR 360 (Nicolet社製)を使用し、スペクトルデータの取得およびクベルカム関数を用いた変換は装置付属のソフト (OMNIC E. S. P.)を用いて行った。測定条件はスキャン回数32、分解能4とし、測定中は試料台に窒素ガスを流しながら測定を実施した。

[0079] 続いて実際の蛍光体の製造方法を説明する。

<実施例1>

(原料の調合)

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ (モル比)の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ (モル比)かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 6 \text{ wt} \%$ になるように秤量した。秤量した原料をボールミルで混合した後、ナイロンメッシュの篩を通

して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1 %以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施し、ボールミルは窒素を封入したポリポットを、同じく窒素を封入した密閉容器に入れた二重容器の状態で大気中に出して行った。ボールミルのメディア（ボール）は、ナイロンコートされた鉄ボールを使用した。

[0080] （焼成工程）

調合した原料をM oるつぼに充填し、電気炉内にセットした。装置内を真空排気した後、炉内温度を 1 2 0 °Cまで昇温し、炉内圧力が真空であることを確認後、水素含有窒素ガス（窒素：水素＝9 6：4（体積比））を大気圧になるまで導入した。その後、1 5 5 0 °Cまで炉内温度を昇温し、1 5 5 0 °Cで8時間保持した後降温を開始し、焼成処理を終了し蛍光体を得た。

[0081] （洗浄工程）

焼成した蛍光体をナイロンメッシュの篩を通した後ボールミルで粉碎し、1 N塩酸中で1時間以上攪拌した後、水洗した。その後、脱水し、1 2 0 °Cの熱風乾燥機で乾燥し、ナイロンメッシュの篩を通して蛍光体を回収した。

[0082] （蒸気加熱処理）

上記の洗浄工程で得られた蛍光体をガラス製サンプル瓶に入れ、このサンプル瓶をオートクレーブ（平山製作所製 ハイクレーブ H G－5 0）内に入れ、2 0時間静置した。オートクレーブ内の環境は、飽和水蒸気下、1 3 5 °C、0. 3 3 M P aであった。なお、上記の圧力値は、装置に表示される圧力（常圧との差圧）に常圧0. 1 M P aを足したものである。オートクレーブに静置した後の蛍光体を1 4 0 °Cの熱風乾燥機で2時間乾燥し、最終的な蛍光体 1 を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表 1 に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図 1 に示す。

[0083] <実施例 2>

洗浄工程における、焼成した蛍光体を粉碎する時間を変更して、表 1 に示す粒径とした以外は実施例 1 と同様にして蛍光体 2 を得た。得られた蛍光体

の色度座標、輝度、粒径を表 1 に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図 2 に示す。

[0084] <実施例 3>

原料の調合におけるボールミルでの混合において、メディアをジルコニアボールに変更し、洗浄工程における焼成した蛍光体を粉砕する時間を変更して、表 1 に示す粒径とした以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体 3 を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表 1 に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図 3 に示す。

[0085] <実施例 4>

洗浄工程を実施しないこと以外は実施例 3 と同様にして蛍光体 4 を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表 1 に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図 4 に示す。

[0086] <実施例 5>

原料の調合におけるボールミルでの混合を、ナイロンコートされた鉄ボールで実施したものと、ジルコニアボールで実施したものを作成し、これら 2 種類をナイロン袋内で混合してから次工程に入った点と、洗浄工程において、水中での沈降分離によって $10\mu\text{m}$ 以上の粒子をカットした以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体 5 を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表 1 に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図 5 に示す。

[0087] <実施例 6>

(原料の調合)

LaN 、 Si_3N_4 、 CeF_3 を、 $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ (モル比) かつ $\text{CeF}_3 / (\text{LaN} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 3.8\text{wt}\%$ になるように秤量した。秤量した原料を乳鉢と乳棒を用いて混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1% 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

[0088] (焼成工程)

調合した原料をM○るつぼに充填し、タングステンヒーターの電気炉内にセットした。装置内を真空排気した後、炉内温度を120℃まで昇温し、炉内圧力が真空であることを確認後、水素含有窒素ガス（窒素：水素＝96：4（体積比））を大気圧になるまで導入した。その後、まず、1300度まで炉内温度を昇温し、4時間保持することで一次焼成を行った。一次焼成後の焼成物は、グローブボックス内で乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、ナイロンメッシュの篩を通した。その後、1525℃まで炉内温度を昇温し、15時間保持した後降温を開始し、焼成処理を終了し蛍光体を得た。

[0089]（洗浄工程）

焼成した蛍光体を、1N塩酸中で3時間攪拌した後、水洗した。その後、脱水し、150℃の熱風乾燥機で乾燥し、ナイロンメッシュの篩を通して蛍光体を回収した。

[0090]（蒸気加熱処理）

上記の洗浄工程で得られた蛍光体をガラス製サンプル瓶に入れ、このサンプル瓶をオートクレーブ（平山製作所製 ハイクレーブ HG-50）内に入れ、20時間静置した。オートクレーブ内の環境は、飽和水蒸気下、135℃、0.33MPaであった。なお、上記の圧力値は、装置に表示される圧力（常圧との差圧）に常圧0.1MPaを足したものである。オートクレーブに静置した後の蛍光体を140℃の熱風乾燥機で2時間乾燥し、最終的な蛍光体6を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表1に示す。また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値を図6に示す。

[0091]＜比較例1～6＞

蒸気加熱処理を実施しなかった以外は実施例1～6と同様にして蛍光体を製造し、それぞれ比較蛍光体1～6とした。得られた比較蛍光体の色度座標、輝度、粒径を表1に示す。また、比較蛍光体1～5の赤外吸収スペクトルをそれぞれ図1～5に示す。

表1から解るように、上記加熱処理を実施した実施例の蛍光体は、相対輝

度が約 10%程度向上している。

[0092] [表1]

表1

	色度座標x	色度座標y	相対輝度	粒径(μm)
実施例1	0.425	0.555	137	30.6
実施例2	0.419	0.558	139	19.6
実施例3	0.419	0.559	139	20.3
実施例4	0.423	0.553	82	28.2
実施例5	0.408	0.563	118	6.7
実施例6	0.429	0.553	145	28.8
比較例1	0.424	0.555	125	29.7
比較例2	0.420	0.557	125	19.1
比較例3	0.420	0.558	127	19.8
比較例4	0.424	0.552	75	27.7
比較例5	0.409	0.561	108	6.8
比較例6	0.427	0.554	136	28.8

[0093] 次に、図1の赤外吸収スペクトルから、実施例1の蛍光体および比較例1の蛍光体が、本発明の蛍光体に該当するか否かを計算した。表2、表3には、(a)吸収スペクトルをクベルカム関数に変換した値、(b)隣接する測定値2点間の傾き、をそれぞれ示す。例えば、 3593 cm^{-1} の欄の値は、 3593 cm^{-1} と、 3595 cm^{-1} の値を用いて計算してある。すなわち数値が大きい側の隣の点の値を用いて求めた2点間の傾きの値になる。よって 3608 cm^{-1} の傾きは、 3610 cm^{-1} の値を用いて計算している。表2、3から理解できるように、実施例1では、(b)の値の平均値は $-5.000\text{ E}-02$ （記号Eを用いる指数表記）であり、これを $3250\text{ cm}^{-1}\sim 35000\text{ cm}^{-1}$ の範囲での最大値である $1.508\text{ E}+01$ で除すると、 $-3.3\text{ E}-03$ となる。一方比較例1では、(b)の平均値は $-9.592\text{ E}-03$ であり、これを $3250\text{ cm}^{-1}\sim 35000\text{ cm}^{-1}$ の範囲での最大値である $1.151\text{ E}+01$ で除すると、 $-8.3\text{ E}-04$ となる。同様に表4に実施例2のクベルカム関数値とその傾き、最大値を記載した。同様に表5に比較例2の値、表6に実施例3の値、表7に比較例3の値、表8に実施例4

の値、表 9 に比較例 4 の値、表 10 に実施例 5 の値、表 11 に比較例 5 の値、表 12 に実施例 6 の値、を記載した。また計算結果を表 13 に示す。

[0094] また、図 7 には、上記 (b) 値について、その測定波長の前後の測定値 5 点 (合計 9 点) の平均値を算出して (c) 値とし、(c) 値を最大値で除した数値を (d) 値とした場合において、 3601 cm^{-1} における (d) 値をプロットしたグラフを示す。この図から明らかなように、本発明の実施例の蛍光体 1～6 と比較例の比較蛍光体 1～5 との間には、その値に開きがあり、このようなパラメータの算出により、本発明の蛍光体か否かが容易に判断できる。

[0095] [表2]

表2:実施例1

cm^{-1}	(a)	(b)
3593	1.290E+01	0.000E+00
3595	1.290E+01	-5.000E-02
3597	1.280E+01	-5.000E-02
3599	1.270E+01	0.000E+00
3601	1.270E+01	-1.000E-01
3603	1.250E+01	-1.000E-01
3604	1.240E+01	-5.000E-02
3606	1.230E+01	-1.000E-01
3608	1.210E+01	0.000E+00
3610	1.210E+01	
*3593～3608 cm^{-1} の(b)平均値		-5.000E-02
*3250～3500 cm^{-1} の最大値		1.508E+01
上記平均値/最大値		-3.3E-03

[0096] [表3]

表3:比較例1

cm^{-1}	(a)	(b)
3593	1.055E+01	-3.112E-02
3595	1.049E+01	1.037E-02
3597	1.051E+01	3.629E-02
3599	1.058E+01	-1.037E-02
3601	1.056E+01	-2.074E-02
3603	1.052E+01	0.000E+00
3604	1.052E+01	-1.037E-02
3606	1.050E+01	-3.631E-02
3608	1.043E+01	-2.408E-02
3610	1.039E+01	
*3593～3608 cm^{-1} の(b)平均値		-9.592E-03
*3250～3500 cm^{-1} の最大値		1.151E+01
上記平均値/最大値		-8.3E-04

[0097] [表4]

表4:実施例2

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.157E+01	-2.000E-02
3595	1.153E+01	-4.500E-02
3597	1.144E+01	-2.000E-02
3599	1.140E+01	-5.000E-02
3601	1.130E+01	-5.500E-02
3603	1.119E+01	-3.000E-02
3604	1.116E+01	-2.000E-02
3606	1.112E+01	-6.500E-02
3608	1.099E+01	-6.000E-02
3610	1.087E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-4.056E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.370E+01
上記平均値/最大値		-3.0E-03

[0098] [表5]

表5:比較例2

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	5.361E+00	-3.000E-03
3595	5.355E+00	-7.500E-03
3597	5.340E+00	-8.500E-03
3599	5.323E+00	-3.500E-03
3601	5.330E+00	-1.500E-03
3603	5.327E+00	1.900E-02
3604	5.346E+00	1.000E-02
3606	5.366E+00	-1.250E-02
3608	5.341E+00	1.500E-03
3610	5.344E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-6.667E-04
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		5.943E+00
上記平均値/最大値		-1.1E-04

[0099] [表6]

表6:実施例3

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.450E+01	-3.500E-02
3595	1.443E+01	-2.500E-02
3597	1.438E+01	-5.000E-02
3599	1.428E+01	-9.000E-02
3601	1.410E+01	-7.000E-02
3603	1.396E+01	-6.000E-02
3604	1.390E+01	1.000E-02
3606	1.392E+01	-1.050E-01
3608	1.371E+01	-6.500E-02
3610	1.358E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-5.444E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.670E+01
上記平均値/最大値		-3.3E-03

[0100] [表7]

表7: 比較例3

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.267E+01	-3.000E-02
3595	1.261E+01	-4.000E-02
3597	1.253E+01	5.000E-03
3599	1.254E+01	-3.500E-02
3601	1.247E+01	-5.000E-02
3603	1.237E+01	-5.000E-02
3604	1.232E+01	-3.000E-02
3606	1.226E+01	0.000E+00
3608	1.226E+01	-1.000E-02
3610	1.224E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-2.667E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.492E+01
上記平均値/最大値		-1.8E-03

[0101] [表8]

表8: 実施例4

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.220E+01	-3.500E-02
3595	1.213E+01	-3.000E-02
3597	1.207E+01	-7.000E-02
3599	1.193E+01	-8.500E-02
3601	1.176E+01	-3.500E-02
3603	1.169E+01	-1.000E-02
3604	1.168E+01	-3.500E-02
3606	1.161E+01	-1.250E-01
3608	1.136E+01	-8.500E-02
3610	1.119E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-5.667E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.470E+01
上記平均値/最大値		-3.9E-03

[0102] [表9]

表9: 比較例4

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.217E+01	-1.500E-02
3595	1.214E+01	-3.500E-02
3597	1.207E+01	-3.000E-02
3599	1.201E+01	-5.000E-03
3601	1.200E+01	1.500E-02
3603	1.203E+01	5.000E-02
3604	1.208E+01	-1.000E-02
3606	1.206E+01	-5.500E-02
3608	1.195E+01	-5.000E-03
3610	1.194E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.000E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.462E+01
上記平均値/最大値		-6.8E-04

[0103] [表10]

表10:実施例5

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	5.677E+00	-1.550E-02
3595	5.646E+00	-1.100E-02
3597	5.624E+00	-7.500E-03
3599	5.609E+00	-1.050E-02
3601	5.588E+00	-1.750E-02
3603	5.553E+00	-3.800E-02
3604	5.515E+00	-9.000E-03
3606	5.497E+00	-2.550E-02
3608	5.446E+00	-3.150E-02
3610	5.383E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.844E-02
*3250~3500cm ⁻¹ の最大値		6.204E+00
上記平均値/最大値		-3.0E-03

[0104] [表11]

表11:比較例5

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	4.807E+00	-1.089E-02
3595	4.786E+00	-9.850E-03
3597	4.767E+00	-5.702E-03
3599	4.756E+00	-5.187E-04
3601	4.755E+00	-2.592E-03
3603	4.750E+00	-6.224E-03
3604	4.738E+00	-3.110E-03
3606	4.732E+00	-5.705E-03
3608	4.721E+00	-1.144E-02
3610	4.702E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-6.226E-03
*3250~3500cm ⁻¹ の最大値		5.268E+00
上記平均値/最大値		-1.2E-03

[0105] [表12]

表12:実施例6

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	2.914E+00	-1.100E-02
3595	2.892E+00	-9.500E-03
3597	2.873E+00	-1.100E-02
3599	2.851E+00	-1.000E-02
3601	2.831E+00	-7.000E-03
3603	2.817E+00	-2.200E-02
3604	2.795E+00	-6.500E-03
3606	2.782E+00	-4.000E-03
3608	2.774E+00	-1.150E-02
3610	2.751E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.028E-02
*3250~3500cm ⁻¹ の最大値		3.462E+00
上記平均値/最大値		-3.0E-03

[0106] [表13]

表13: 計算結果

	赤外吸収スペクトル からの計算値(c)
実施例1	-3.3E-03
実施例2	-3.0E-03
実施例3	-3.3E-03
実施例4	-3.9E-03
実施例5	-3.0E-03
実施例6	-3.0E-03
比較例1	-8.3E-04
比較例2	-1.1E-04
比較例3	-1.8E-03
比較例4	-6.8E-04
比較例5	-1.2E-03

[0107] 次に、蛍光体に付着している水分量を測定するため、放出ガス量分析を行った。その結果を図8に示す。この結果から、実施例1の蛍光体は、170℃から300℃の間に、蛍光体に吸着した全吸着水中の約36%が脱離したことが分かった。一方比較例1の蛍光体は、170℃から300℃の間に、蛍光体に吸着した全吸着水中の約21%が脱離したことが分かった。

[0108] 次に、実施例1と比較例1の蛍光体の比表面積を、前述のBET1点法により求めた値〔a〕およびコールターカウンター法から前述した式を用いて計算した値〔b〕、ならびにその比を表14に示す。本発明の蛍光体においては、BET法で求められる表面積が大幅に減少し、その結果、〔a〕／〔b〕の値が20以下になることが判る。

[0109] [表14]

表14 [a]:BET値、[b]:コールターカウンター
による比表面積計算値

	[a]	[b]	[a]/[b]
実施例1	0.56	0.04	14
比較例1	1.52	0.04	36.8

[0110] また、実施例3の蛍光体と、比較例3の蛍光体について、内部量子効率及び外部量子効率を測定した。この結果を表15に示す。

[0111]

[表15]

表15: 内部量子効率と外部量子効率

	内部量子効率/%	外部量子効率/%
実施例3	74.3	65.7
比較例3	68.2	59

[0112] この結果から、本発明の蛍光体は、その内部量子効率及び外部量子効率も向上していることが判る。

[0113] <実施例7>

(原料の調合)

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ (モル比) の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 、 GdF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ (モル比) かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 6 \text{ wt} \%$ 、 $\text{GdF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 13 \text{ wt} \%$ になるように秤量した。秤量した原料を乳鉢で混合し、ナイロンメッシュの篩を通して調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1 % 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

[0114] (焼成工程)

調合した原料を $\text{M}\phi$ のつぼに充填し、電気炉内にセットした。装置内を真空排気した後、炉内温度を 120°C まで昇温し、炉内圧力が真空であることを確認後、水素含有窒素ガス (窒素 : 水素 = $96 : 4$ (体積比)) を大気圧になるまで導入した。その後、 1550°C まで炉内温度を昇温し、 1550°C で 8 時間保持した後降温を開始し、焼成処理を終了し蛍光体を得た。

[0115] (洗浄工程)

焼成した蛍光体をナイロンメッシュの篩を通した後、1 N 塩酸中で 1 時間以上攪拌した後、水洗・脱水を行った。その後、 120°C の熱風乾燥機で乾燥し、ナイロンメッシュの篩を通して蛍光体を回収した。

[0116] (蒸気加熱工程)

上記の洗浄工程で得られた蛍光体をガラス製サンプル瓶に入れ、このサンプル瓶をオートクレーブ (平山製作所製 ハイクレーブ HG-50) 内に入れ、20 時間静置した。オートクレーブ内の環境は、飽和水蒸気下、13

5℃、0.33MPaであった。なお、上記の圧力値は、装置に表示される圧力（常圧との差圧）に常圧0.1MPaを足したものである。オートクレーブに静置した後の蛍光体を140℃の熱風乾燥機で2時間乾燥し、最終的な蛍光体を得た。得られた蛍光体の色度座標、輝度、を表16に示す。

[0117] <実施例8>

（原料の調合）

$L_n : Si = 1 : 1$ （モル比）の合金、 Si_3N_4 、 LaF_3 を $L_n : Si = 3 : 6$ （モル比）かつ $LaF_3 / (合金 + Si_3N_4) = 6 wt\%$ になるように秤量した以外は実施例7と同様にして実施例8の蛍光体を製造した。得られた蛍光体の色度座標、輝度、を表16に示す。なお合金の L_n は $La : Ce : Y = 0.81 : 0.06 : 0.13$ （モル比）のものを使用した。

[0118] <比較例7, 8>

蒸気加熱処理を実施しなかった以外は実施例7と同様にして比較例7の蛍光体を製造した。また、蒸気加熱処理を実施しなかった以外は実施例8と同様にして比較例8の蛍光体を製造した。得られた蛍光体の色度座標、輝度、を表16に示す。

[0119] 実施例7と比較例7、実施例8と比較例8の蛍光体の比較から明らかなように、本発明の製造方法で製造された蛍光体は、YやGdのような元素が添加された場合であっても、明確な輝度向上効果を示すことが確認できた。

[0120] [表16]

表16

	色度座標x	色度座標y	相対輝度
実施例7	0.447	0.539	87
比較例7	0.448	0.539	83
実施例8	0.446	0.539	85
比較例8	0.447	0.539	80

[0121] <実施例9>

（原料の調合）

$La : Si = 1 : 1$ （モル比）の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $La : Si = 3 : 6$ （モル比）かつ $CeF_3 / (合金 + Si_3N_4) = 6 wt\%$ 、 $Y_2O_3 / (合金$

+ Si_3N_4) = 6 wt % になるように秤量した。秤量した原料を混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1 % 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

[0122] (焼成工程)

調合した原料を Mo のつばに充填し、タングステンヒーターの電気炉内にセットした。装置内を真空排気した後、炉内温度を 120°C まで昇温し、炉内圧力が真空であることを確認後、水素含有窒素ガス (窒素 : 水素 = 96 : 4 (体積比)) を大気圧になるまで導入した。その後、 1550°C まで炉内温度を昇温し、 1550°C で 12 時間保持した後降温を開始し、焼成処理を終了し蛍光体を得た。

[0123] (洗浄工程)

焼成した蛍光体をナイロンメッシュの篩を通した後ボールミルで粉碎し、1 N 塩酸中で 1 時間以上攪拌した後、水洗・脱水した。

[0124] (蒸気加熱処理)

実施例 1 と同じ処理を行い、最終的な蛍光体 9 を得た。

[0125] <実施例 10>

(原料の調合)

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ (モル比) の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ (モル比) かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 6 \text{ wt } \%$ 、 $\text{GdF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 9 \text{ wt } \%$ になるように秤量した。秤量した原料を混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1 % 以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

焼成工程から蒸気加熱処理までは実施例 1 と同様に行い、最終的な蛍光体 10 を得た。

[0126] <実施例 11>

(原料の調合)

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ (モル比) の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ (モル比) かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 6 \text{ wt } \%$ 、 $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$

／（合金＋ Si_3N_4 ）＝2 wt %になるように秤量した。秤量した原料を混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度1%以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

[0127] （焼成工程）

調合した原料をM ϕ るつぼに充填し、タングステンヒーターの電気炉内にセットした。装置内を真空排気した後、炉内温度を300℃まで昇温し、炉内圧力が真空であることを確認後、水素含有窒素ガス（窒素：水素＝96：4（体積比））を大気圧になるまで導入した。その後、まず、1350度まで炉内温度を昇温し、4時間保持することで一次焼成を行った。一次焼成後の焼成物は、グローブボックス内で乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、ナイロンメッシュの篩を通した。その後、1525℃まで炉内温度を昇温し、12時間保持した後降温を開始し、焼成処理を終了し蛍光体を得た。

洗浄工程から蒸気加熱処理までは実施例1と同様に行い、最終的な蛍光体11を得た。

[0128] ＜実施例12＞

（原料の調合）

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ （モル比）の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 6$ （モル比）かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 6 \text{ wt } \%$ 、 $\text{CaO} / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 1 \text{ wt } \%$ になるように秤量した。秤量した原料を混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度1%以下の窒素雰囲気グローブボックス内で実施した。

焼成工程から蒸気加熱処理までは実施例1と同様に行い、最終的な蛍光体12を得た。

[0129] ＜実施例13＞

（原料の調合）

$\text{La} : \text{Si} = 1 : 1$ （モル比）の合金、 Si_3N_4 、 CeF_3 を $\text{La} : \text{Si} = 3 : 5.8$ （モル比）かつ $\text{CeF}_3 / (\text{合金} + \text{Si}_3\text{N}_4) = 5 \text{ wt } \%$ になるように

秤量した。これに原料として $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 蛍光体を原料全体の重量に対し、5 wt % 分秤量した。秤量した原料を混合した後、ナイロンメッシュの篩を通して原料を調合した。なお秤量から調合までの作業は、酸素濃度 1 % 以下の窒素雰囲気下のグローブボックス内で実施した。

これを実施例 11 と同様の焼成条件で焼成し、実施例 1 と同様の条件で洗浄工程を行った。

[0130] (蒸気加熱処理)

上記の洗浄工程で得られた蛍光体をガラス製サンプル瓶に入れ、このサンプル瓶を高温高湿試験機（平山製作所製 PC-305S）内に入れ、40 時間静置した。オートクレーブ内の環境は、飽和水蒸気下、158℃、0.49 MPa であった。なお、上記の圧力値は、装置に表示される圧力（常圧との差圧）に常圧 0.1 MPa を足したものである。オートクレーブに静置した後の蛍光体を 140℃ の熱風乾燥機で 2 時間乾燥し、最終的な蛍光体 13 を得た。

[0131] <比較例 9～13>

蒸気加熱処理を行わない以外は、実施例 9～13 と同様にして、比較例 9～13 の蛍光体を得た。

実施例 9 から 13、比較例 9 から 13 で得られた蛍光体の色度座標、輝度を表 17 に示す。表 17 から、蒸気加熱処理を実施した実施例の蛍光体は、相対輝度が大きく向上していることがわかる。

[0132]

[表17]

表17

	色度座標 _x	色度座標 _y	相対輝度
実施例9	0.455	0.532	130
実施例10	0.441	0.543	120
実施例11	0.415	0.561	138
実施例12	0.432	0.549	134
実施例13	0.419	0.558	138
比較例9	0.454	0.533	119
比較例10	0.442	0.543	115
比較例11	0.415	0.560	125
比較例12	0.432	0.548	119
比較例13	0.419	0.557	123

※相対輝度は、化成オプトニクス社製YAG(品番P46-Y3)を、波長455nmの光で励起したときのXYZ表色系におけるY値を100とした値である。

[0133] また、得られた赤外吸収スペクトルをクベルカムンク関数に変換した値をそれぞれ図9から13に示す。

これらの図に記載した赤外吸収スペクトルより、実施例9から13、比較例9から13に記載の蛍光体につき、本発明のアспект1の要件を満たすことを確認するため、実施例1同様に計算を行った。その結果を表18から27として示す。

[0134] [表18]

表18: 実施例9

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.559E+01	-6.978E-02
3595	1.545E+01	-3.199E-02
3597	1.539E+01	-7.647E-02
3599	1.524E+01	-3.195E-02
3601	1.518E+01	-1.412E-02
3603	1.515E+01	-6.774E-02
3604	1.502E+01	-6.270E-02
3606	1.490E+01	-1.318E-02
3608	1.488E+01	-4.664E-02
3610	1.479E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-4.606E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.860E+01
上記平均値/最大値		-2.5E-03

[0135]

[表19]

表19:比較例9

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.145E+01	5.156E-03
3595	1.146E+01	-3.319E-02
3597	1.140E+01	-3.597E-02
3599	1.133E+01	3.172E-02
3601	1.139E+01	1.063E-03
3603	1.139E+01	-3.592E-02
3604	1.132E+01	-3.775E-02
3606	1.125E+01	-8.973E-03
3608	1.123E+01	5.636E-02
3610	1.134E+01	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-6.389E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.300E+01
上記平均値/最大値		-4.9E-04

[0136] [表20]

表20:実施例10

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	2.413E+00	-1.048E-02
3595	2.393E+00	-1.018E-02
3597	2.373E+00	-1.001E-02
3599	2.354E+00	-4.853E-03
3601	2.344E+00	-1.077E-02
3603	2.324E+00	-1.263E-02
3604	2.299E+00	-1.331E-02
3606	2.274E+00	-7.139E-03
3608	2.260E+00	-9.217E-03
3610	2.242E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-9.842E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		2.878E+00
上記平均値/最大値		-3.4E-03

[0137]

[表21]

表21:比較例10

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.728E+00	-1.696E-03
3595	1.725E+00	-2.120E-03
3597	1.720E+00	-8.450E-04
3599	1.719E+00	-3.184E-03
3601	1.713E+00	-4.031E-03
3603	1.705E+00	-5.306E-04
3604	1.704E+00	1.969E-03
3606	1.708E+00	4.735E-04
3608	1.709E+00	-4.662E-03
3610	1.700E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.625E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.962E+00
上記平均値/最大値		-8.3E-04

[0138] [表22]

表22:実施例11

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	2.490E+00	-1.170E-02
3595	2.467E+00	-1.824E-02
3597	2.432E+00	-1.194E-02
3599	2.409E+00	-5.759E-03
3601	2.398E+00	-6.282E-03
3603	2.386E+00	-9.835E-03
3604	2.367E+00	-1.695E-02
3606	2.334E+00	-1.225E-02
3608	2.310E+00	-1.057E-02
3610	2.290E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.150E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		2.850E+00
上記平均値/最大値		-4.0E-03

[0139]

[表23]

表23: 比較例11

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.495E+00	-2.042E-03
3595	1.491E+00	-1.436E-03
3597	1.489E+00	8.424E-04
3599	1.490E+00	2.796E-04
3601	1.491E+00	-3.209E-03
3603	1.485E+00	-4.640E-03
3604	1.476E+00	-1.363E-03
3606	1.473E+00	9.196E-04
3608	1.475E+00	4.044E-05
3610	1.475E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.179E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.659E+00
上記平均値/最大値		-7.1E-04

[0140] [表24]

表24: 実施例12

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	2.818E+00	-1.630E-02
3595	2.787E+00	-1.638E-02
3597	2.755E+00	-1.346E-02
3599	2.729E+00	-1.380E-02
3601	2.703E+00	-1.148E-02
3603	2.680E+00	-1.336E-02
3604	2.655E+00	-1.896E-02
3606	2.618E+00	-1.868E-02
3608	2.582E+00	-1.717E-02
3610	2.549E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.551E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		3.305E+00
上記平均値/最大値		-4.7E-03

[0141]

[表25]

表25: 比較例12

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.728E+00	-1.696E-03
3595	1.725E+00	-2.120E-03
3597	1.720E+00	-8.450E-04
3599	1.719E+00	-3.184E-03
3601	1.713E+00	-4.031E-03
3603	1.705E+00	-5.306E-04
3604	1.704E+00	1.969E-03
3606	1.708E+00	4.735E-04
3608	1.709E+00	-4.662E-03
3610	1.700E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.625E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		1.962E+00
上記平均値/最大値		-8.3E-04

[0142] [表26]

表26: 実施例13

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	4.898E+00	-3.467E-02
3595	4.831E+00	-2.178E-02
3597	4.789E+00	-3.884E-02
3599	4.714E+00	-4.018E-02
3601	4.636E+00	-2.952E-02
3603	4.580E+00	-3.487E-02
3604	4.512E+00	-3.843E-02
3606	4.438E+00	-3.237E-02
3608	4.376E+00	-3.740E-02
3610	4.304E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-3.423E-02
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		6.658E+00
上記平均値/最大値		-5.1E-03

[0143]

[表27]

表27: 比較例13

cm ⁻¹	(a)	(b)
3593	1.805E+00	-2.817E-03
3595	1.800E+00	-7.989E-04
3597	1.798E+00	-2.791E-03
3599	1.793E+00	-3.022E-03
3601	1.787E+00	-2.415E-03
3603	1.783E+00	-3.198E-03
3604	1.776E+00	7.932E-05
3606	1.777E+00	1.541E-03
3608	1.779E+00	-2.240E-03
3610	1.775E+00	
*3593~3608cm ⁻¹ の(b)平均値		-1.740E-03
*3250-3500cm ⁻¹ の最大値		2.043E+00
上記平均値/最大値		-8.5E-04

[0144] そして得られた計算結果を、図14に示す。図14の白三角で表された点は蒸気加熱処理を行っていない比較例の値で、黒四角の点は蒸気加熱処理を行った実施例の数値である。本発明のアスペクト1の規定により、実施例と比較例とが明確に判別できることがわかる。

また、実施例9から13、比較例9から13に記載の蛍光体につき、蛍光体に付着している水分量を測定するため、放出ガス量分析を行った。その結果を図15-19に示す。また、実施例と比較例の170℃から300℃における、脱離水の割合の比較を表28に示す。

[0145] [表28]

表28

	170-300℃の 脱離水の割合		170-300℃の 脱離水の割合
実施例1	36%	比較例1	21%
実施例9	31%	比較例9	18%
実施例10	30%	比較例10	19%
実施例11	29%	比較例11	18%
実施例12	29%	比較例12	16%
実施例13	31%	比較例13	17%

[0146] これらの結果より、本発明の蛍光体は、吸着された水分が特殊な水素結合を有するため、通常より高い温度で水分が離脱し、吸着している水の量全体

の25%以上が170℃から300℃で脱離していることが判る。一方、比較例の蛍光体は、最大値になる比較例1でも21%にしかならず、各図に示すように、170℃未満で脱離する水の割合が最も多くなる。一方、本発明の蛍光体では、いずれも170℃以上300℃以下で脱離する水が最も多く、全体の25%以上を占めていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明により、高輝度、高効率の蛍光体を提供することが出来、特に白色LED用に用いた場合に、照明用、ディスプレイのバックライト用に好適に使用することが出来る。

請求の範囲

[請求項1]

下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体であって、
拡散反射法により、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下として測定した赤外吸収スペクトルが、以下の要件を満たすこと特徴とする窒化物蛍光体。

- a) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、
 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における、該変換値の隣接する測定値２点間の傾き（以下微分値と呼ぶ）を計算し、該微分値の
 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を求め、
- b) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、
 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値を求め、
- c) 該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を、
該 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下を満たす。



（一般式（１）中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。）

[請求項2]

下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体であって、
熱重量測定において、窒化物蛍光体に吸着した全吸着水中の 25% 以上が、 170°C から 300°C の間で脱離する窒化物蛍光体。



（一般式（１）中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。）

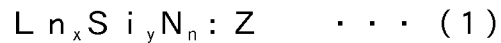
[請求項3]

前記全吸着水中の 30% 以上が、 170°C から 300°C の間で脱離する、請求項２に記載の窒化物蛍光体。

[請求項4]

下記一般式（１）で表される窒化物蛍光体であって、コールターカ

ウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対する BET 法により求めた比表面積の比が、20 以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。



(一般式(1)中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

[請求項5] 前記窒化物蛍光体は、内部量子効率が71%以上である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の窒化物蛍光体。

[請求項6] 下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体の製造方法であって、
下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体の原料混合物を準備する工程、

前記原料混合物を焼成する焼成工程、および、

前記焼成工程で得られた焼成物を蒸気加熱処理する工程、
を有する、窒化物蛍光体の製造方法。



(一般式(1)中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

[請求項7] 窒化物蛍光体の製造方法において、
蛍光体の表面に希土類水酸化物をコートする工程と、
該希土類水酸化物がコートされた窒化物蛍光体を蒸気加熱処理する工程、
を有する、窒化物蛍光体の製造方法。

[請求項8] 前記窒化物蛍光体が、下記一般式(1)で表される窒化物蛍光体、
 β サイアロン、 α サイアロン、 $CaAlSiN_3$ 、又は $CaAlSi_4N_7$ を母体とする蛍光体である請求項7に記載の窒化物蛍光体の製造方法。



(一般式(1)中、 L_n は賦活剤として用いる元素を除いた希土類元素であり、 Z は賦活剤であり、 x は $2.7 \leq x \leq 3.3$ を満たし、 y は $5.4 \leq y \leq 6.6$ を満たし、 n は $10 \leq n \leq 12$ を満たす。)

[請求項9] 拡散反射法により、少なくとも測定間隔を 2 cm^{-1} 以下の設定として測定した赤外吸収スペクトルが、以下の要件を満たすこと特徴とする窒化物蛍光体。

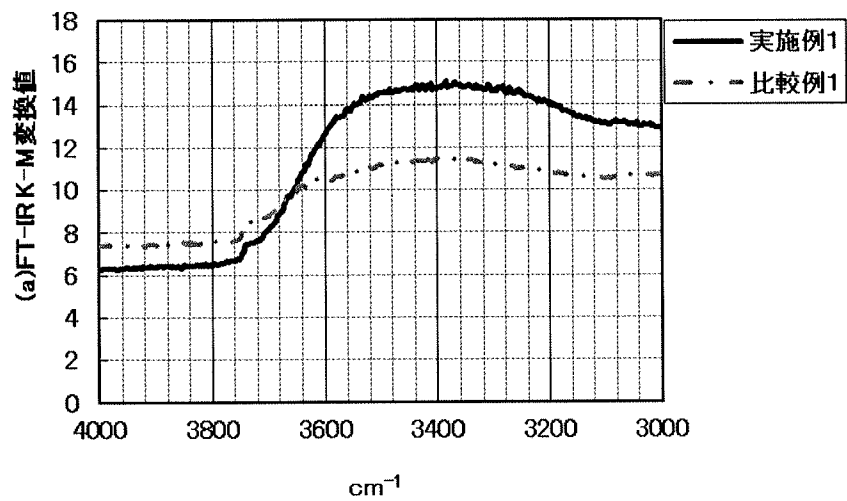
- a) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} の範囲における、該変換値の隣接する測定値2点間の傾き(以下微分値と呼ぶ)を計算し、該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を求め、
- b) 得られた赤外吸収スペクトルをクベルカム関数値に変換し、 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値を求め、
- c) 該微分値の 3593 cm^{-1} から 3608 cm^{-1} における平均値を、該 3500 cm^{-1} から 3250 cm^{-1} の範囲における最大値で除した値が、 -2.4×10^{-3} 以下を満たす。

[請求項10] 窒化物蛍光体であって、熱重量測定において、窒化物蛍光体に吸着した全吸着水中の25%以上が、 170°C から 300°C の間で脱離することを特徴とする窒化物蛍光体。

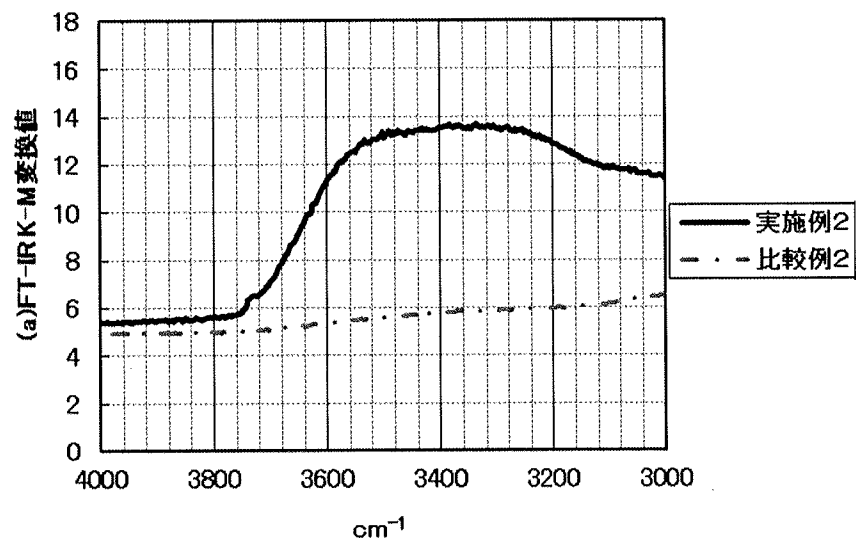
[請求項11] 窒化物蛍光体であって、コールターカウンター法で測定された平均粒径より算出される比表面積に対するBET法により求めた比表面積の比が、20以下であることを特徴とする窒化物蛍光体。

[請求項12] 前記窒化物蛍光体は、内部量子効率が71%以上である請求項9ないし11のいずれか1項に記載の窒化物蛍光体。

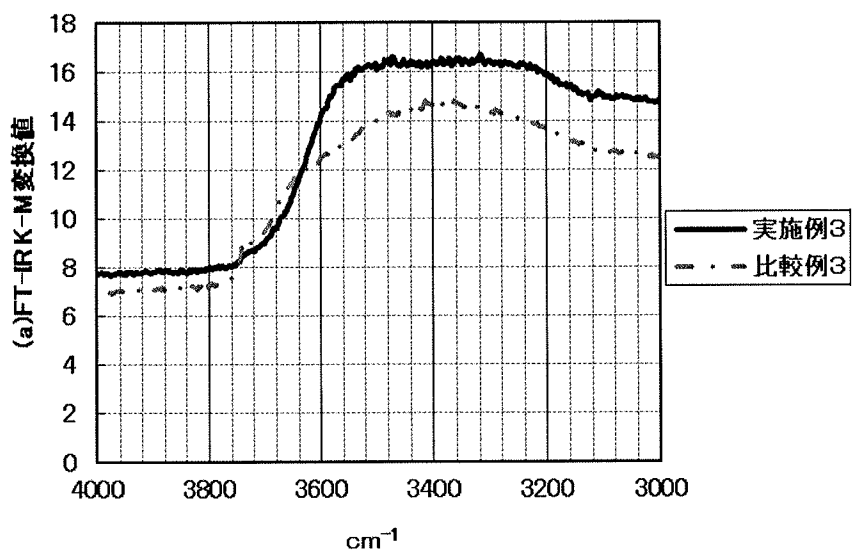
[図1]



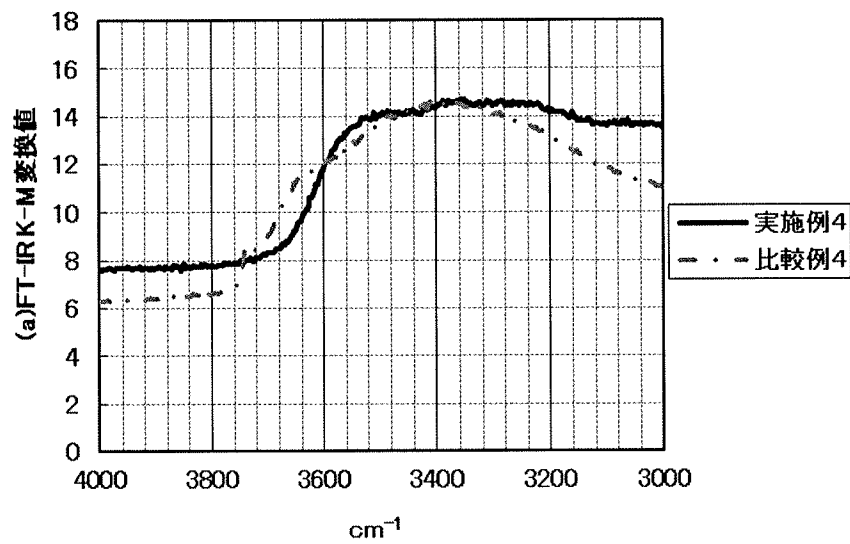
[図2]



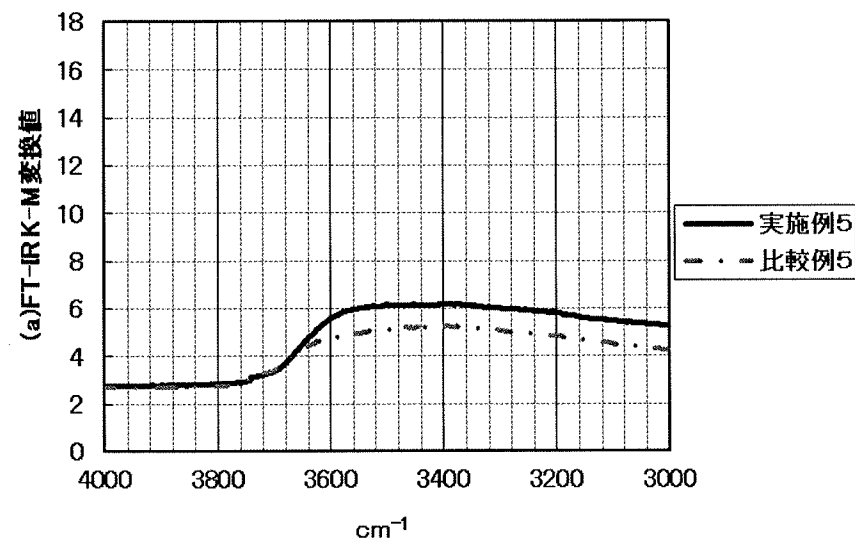
[図3]



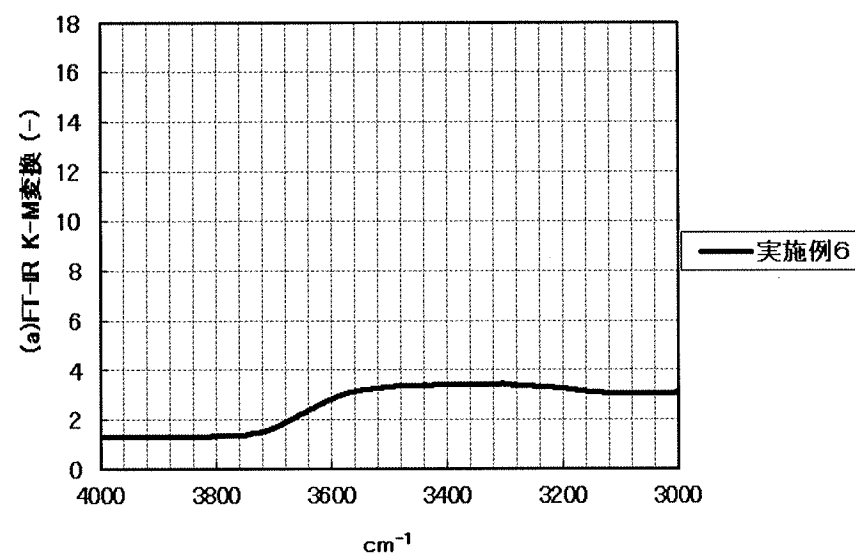
[図4]



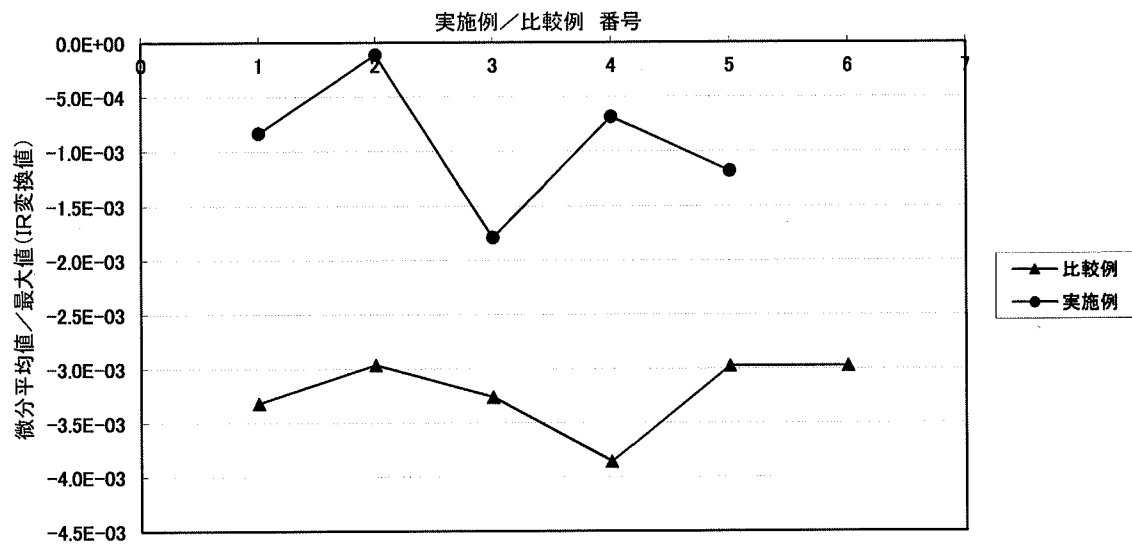
[図5]



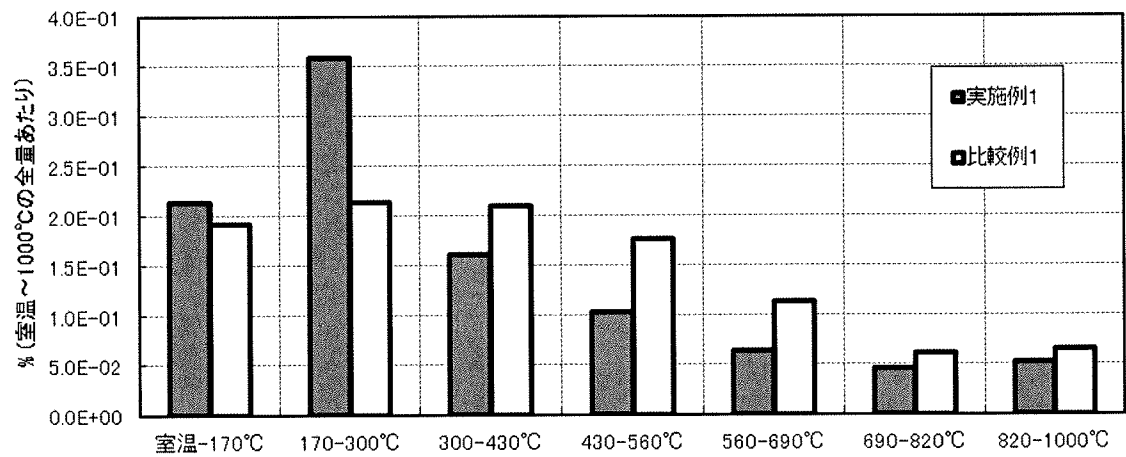
[図6]



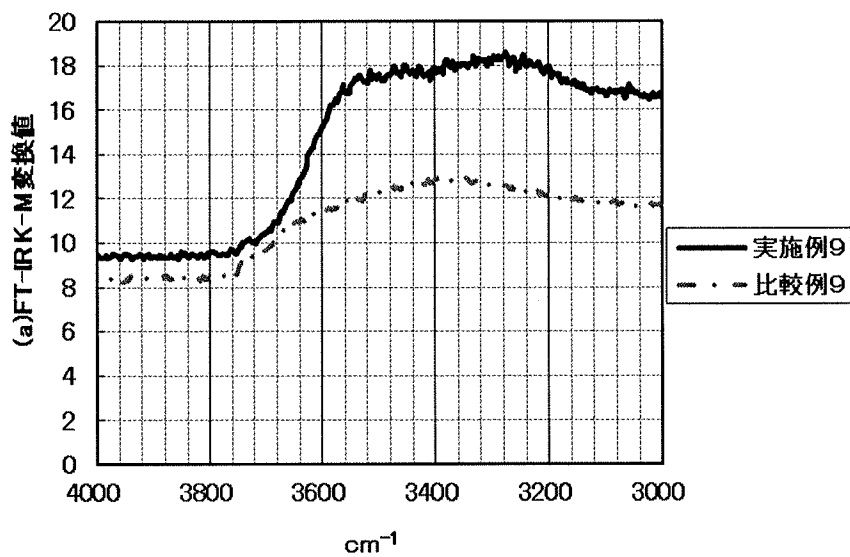
[図7]



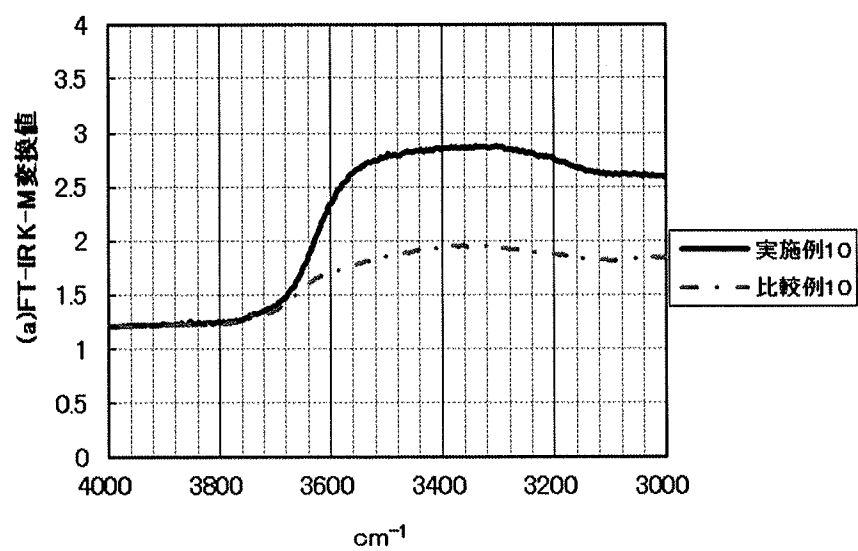
[図8]



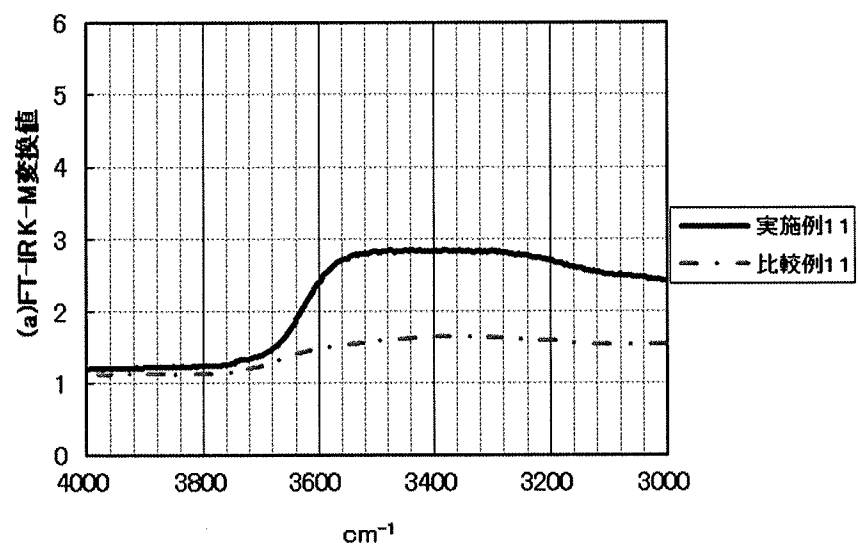
[図9]



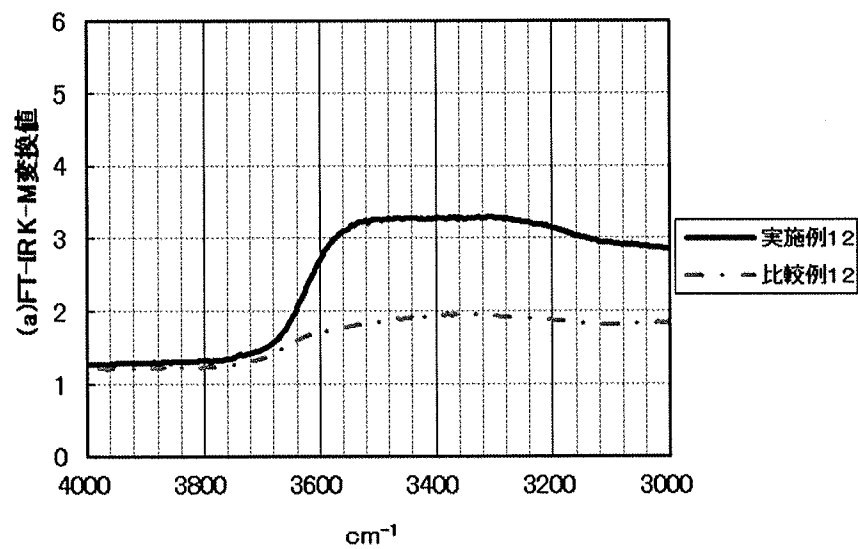
[図10]



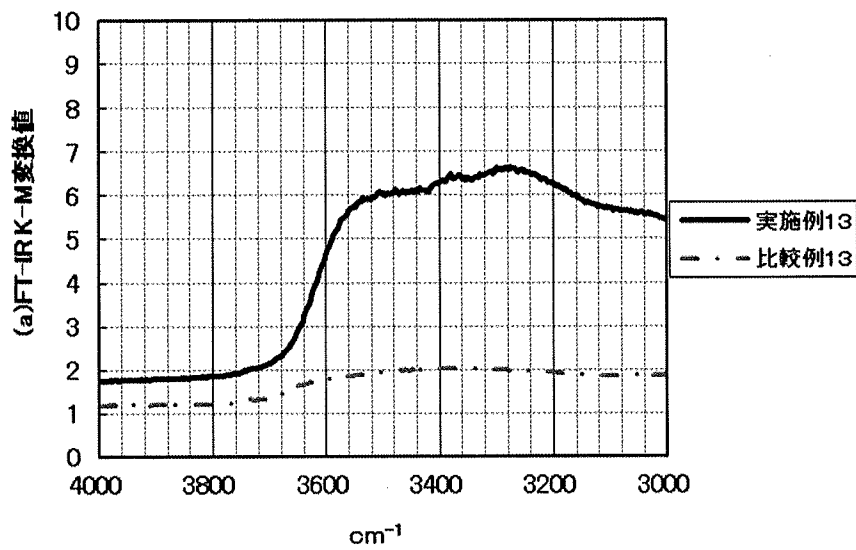
[図11]



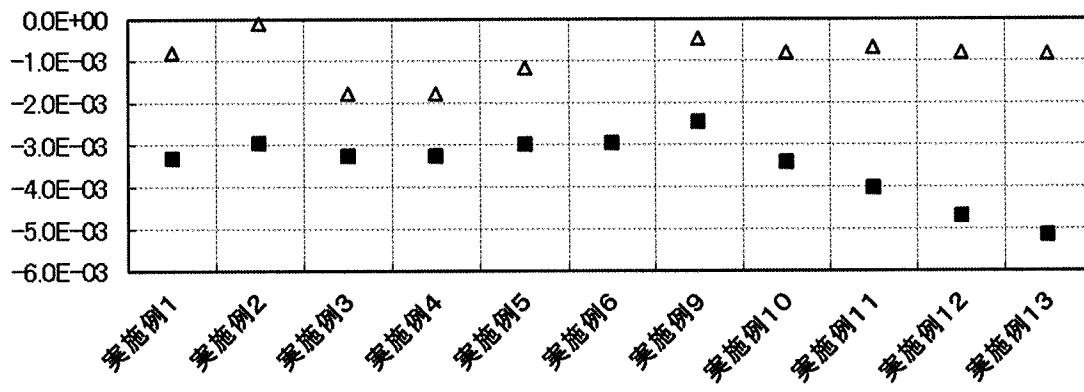
[図12]



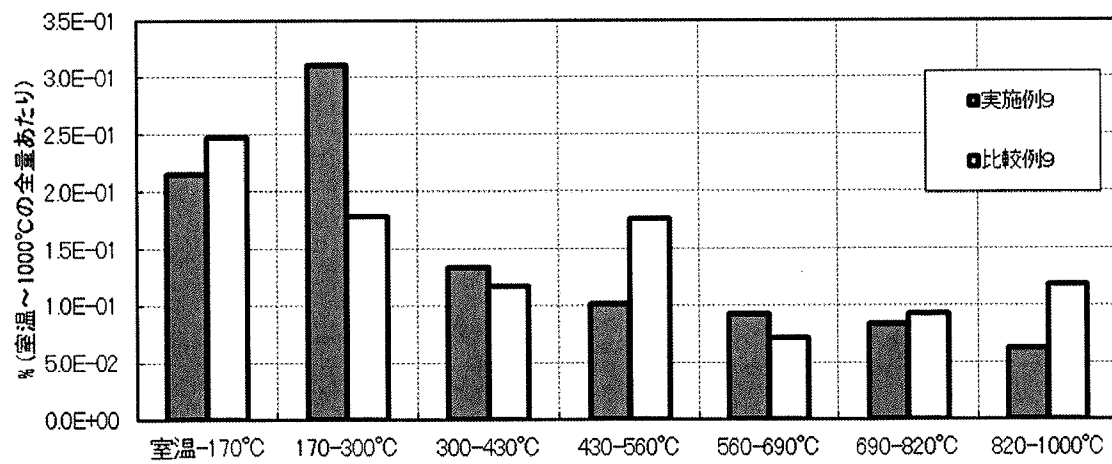
[図13]



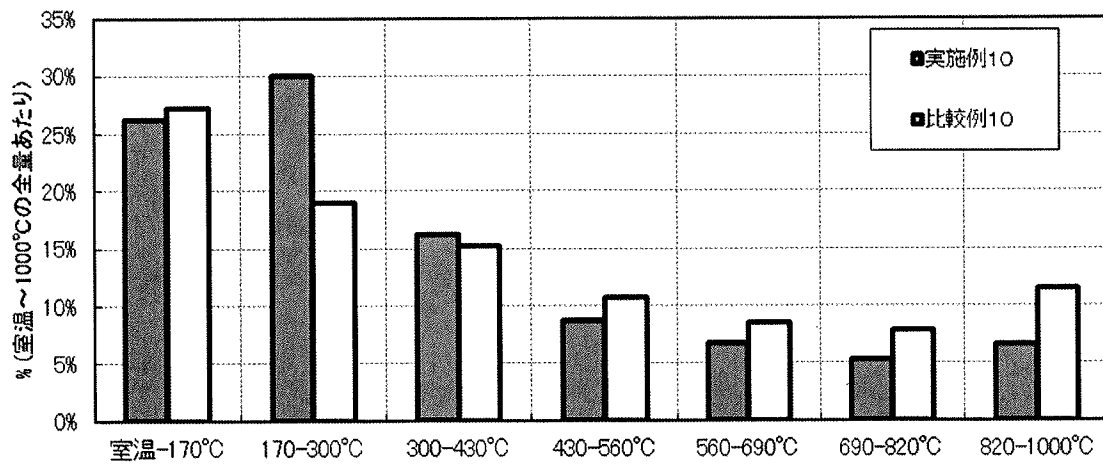
[図14]



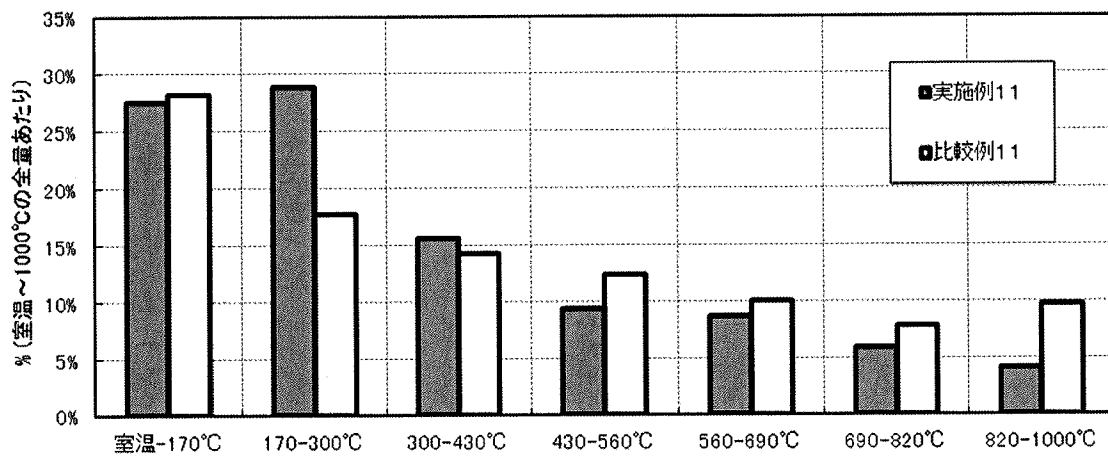
[図15]



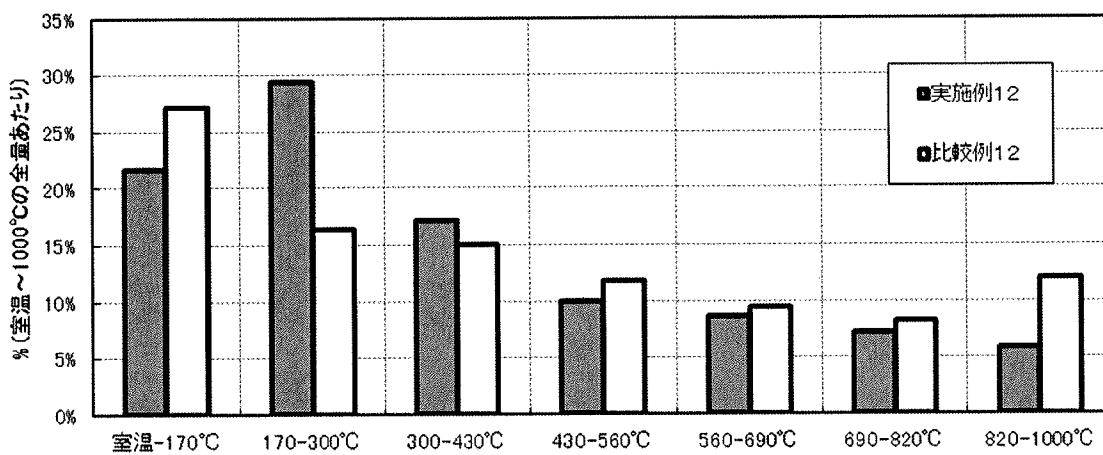
[図16]



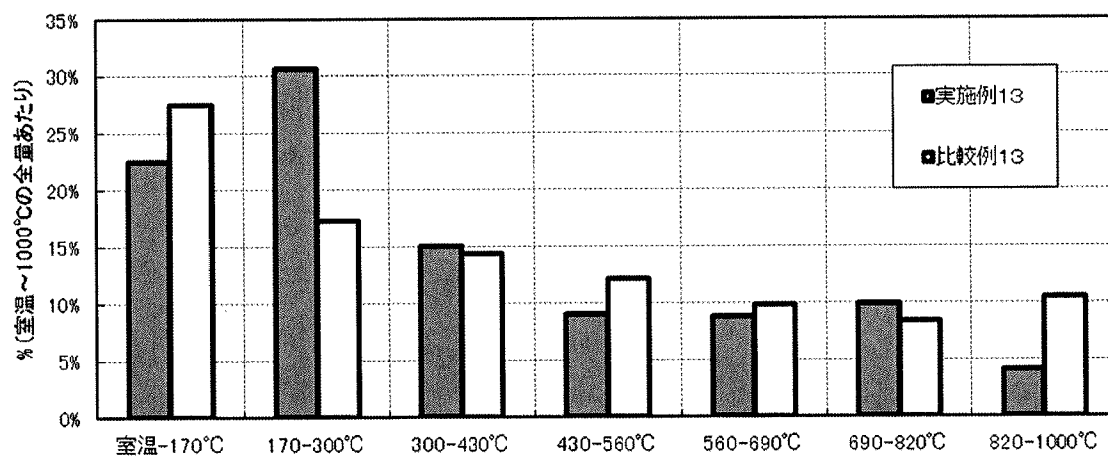
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/79(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)

C09K11/79, 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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

CAPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/114061 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; examples; table 12-6 & EP 2415848 A1 & CN 102361956 A	1, 5
X	JP 2009-249445 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims; examples (particularly, example 3) (Family: none)	1, 5
X	JP 2008-285659 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; examples & JP 2010-84151 A & US 2010/0085728 A1 & EP 2141216 A1 & WO 2008/132954 A1 & CN 101663372 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

31 January, 2013 (31.01.13)

Date of mailing of the international search report

12 February, 2013 (12.02.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079596

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-088362 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims; examples (Family: none)	1, 5
X	JP 2003-206481 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH), 22 July 2003 (22.07.2003), claims; examples; table 4 & US 2003/0094893 A1 & EP 1296376 A2 & EP 2264762 A2 & DE 10147040 A1	1, 5
X	JP 2004-311562 A (Tadahiro OMI), 04 November 2004 (04.11.2004), claims & US 2007/0052042 A1 & EP 1617483 A1 & WO 2004/090991 A1 & KR 10-2005-0116840 A & CN 1768431 A	1, 5
P, X	WO 2012/017949 A1 (Ube Industries, Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims; paragraph [0102]; examples (Family: none)	1, 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079596

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1 and 5

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079596

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

Claims of the present international application are configured from eight series dependency systems which are stated below.

1. Dependency system 1 (main invention):

Claim 1

The part of claim 5 which is dependent on claim 1 only

2. Dependency system 2 (second invention):

Claims 2 and 3

The part of claim 5 which is dependent on claims 2 and 3 only

3. Dependency system 3 (third invention):

Claim 4

The part of claim 5 which is dependent on claim 4 only

4. Dependency system 4 (fourth invention):

Claim 6

5. Dependency system 5 (fifth invention):

Claims 7 and 8

6. Dependency system 6 (sixth invention):

Claim 9

The part of claim 12 which is dependent on claim 9 only

7. Dependency system 7 (seventh invention):

Claim 10

The part of claim 12 which is dependent on claim 10 only

8. Dependency system 8 (eighth invention):

Claim 11

The part of claim 12 which is dependent on claim 11 only

Although it can be said that the common technical feature of the main invention and the second to eighth inventions is "a nitride fluophor", "a nitride fluophor" had been widely known as described in Documents A-F. Therefore, this technical feature cannot be considered as "a special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Consequently, the above-said dependency systems (main invention and second to eighth inventions) have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding "special technical features", and therefore, said systems are not so linked as to form a single general inventive concept.

Document A: WO 2010/114061 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010)

Document B: JP 2009-249445 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009)

Document C: JP 2008-285659 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008)

Document D: JP 2008-088362 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008)

Document E: JP 2003-206481 A (Patent Treuhand Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH), 22 July 2003 (22.07.2003)

Document F: JP 2004-311562 A (Tadahiro OMI), 04 November 2004 (04.11.2004)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C09K11/79(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（I P C））

Int.Cl. C09K11/79, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

CAPlus/REGISTRY (STN)

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	WO 2010/114061 A1（三菱化学株式会社）2010.10.07, 請求の範囲、実施例、表12-6等 & EP 2415848 A1 & CN 102361956 A	1, 5
X	JP 2009-249445 A（三菱化学株式会社）2009.10.29, 特許請求の範囲、実施例（特に、実施例3）等 （ファミリーなし）	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

3 1 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 恵理

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4 7 6 7

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 2008-285659 A (三菱化学株式会社) 2008. 11. 27, 特許請求の範囲、実施例等 & JP 2010-84151 A & US 2010/0085728 A1 & EP 2141216 A1 & WO 2008/132954 A1 & CN 101663372 A	1, 5
X	JP 2008-088362 A (三菱化学株式会社) 2008. 04. 17, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1, 5
X	JP 2003-206481 A (パテントートロイハントーゲゼルシャフト フ ュール エレクトリツシエ グリユーラムペン ミット ベシユレ ンクテル ハフツング) 2003. 07. 22, 特許請求の範囲、実施例、表 4 等 & US 2003/0094893 A1 & EP 1296376 A2 & EP 2264762 A2 & DE 10147040 A1	1, 5
X	JP 2004-311562 A (大見 忠弘) 2004. 11. 04, 特許請求の範囲等 & US 2007/0052042 A1 & EP 1617483 A1 & WO 2004/090991 A1 & KR 10-2005-0116840 A & CN 1768431 A	1, 5
P, X	WO 2012/017949 A1 (宇部興産株式会社) 2012. 02. 09, 請求の範囲、[0 1 0 2]、実施例等 (ファミリーなし)	1, 5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1, 5

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

この国際出願の請求の範囲は、以下に記載される８の直列的な従属系列により構成されている。

- １．従属系列１（主 発 明）：
 - ・請求項１
 - ・請求項５で、請求項１のみに従属する部分
- ２．従属系列２（第２発明）：
 - ・請求項２，３
 - ・請求項５で、請求項２及び３のみに従属する部分
- ３．従属系列３（第３発明）：
 - ・請求項４
 - ・請求項５で、請求項４のみに従属する部分
- ４．従属系列４（第４発明）：
 - ・請求項６
- ５．従属系列５（第５発明）：
 - ・請求項７，８
- ６．従属系列６（第６発明）：
 - ・請求項９
 - ・請求項１２で、請求項９のみに従属する部分
- ７．従属系列７（第７発明）：
 - ・請求項１０
 - ・請求項１２で、請求項１０のみに従属する部分
- ８．従属系列８（第８発明）：
 - ・請求項１１
 - ・請求項１２で、請求項１１のみに従属する部分

主発明と、第２－８発明とは、いずれも「窒化物蛍光体」を技術的特徴とするものといえることができるが、「窒化物蛍光体」は、下記文献Ａ－Ｆにもあるとおり、広く知られているものにすぎず、ＰＣＴ規則１３．２の第２文の意味における「特別な技術的特徴」に相当するものであるとは認められない。

したがって、上記従属系列（主発明、第２－第８発明）は、一又は二以上の同一又は対応する「特別の技術的特徴」を含む技術的關係がなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関していない。

文献Ａ；ＷＯ 2010/114061 Ａ１（三菱化学株式会社）2010.10.07

文献Ｂ；ＪＰ 2009-249445 Ａ（三菱化学株式会社）2009.10.29

文献Ｃ；ＪＰ 2008-285659 Ａ（三菱化学株式会社）2008.11.27

文献Ｄ；ＪＰ 2008-088362 Ａ（三菱化学株式会社）2008.04.17

文献Ｅ；ＪＰ 2003-206481 Ａ（パテントートロイハントーゲゼルシャフト フュール エレクトリツシエ グリユーラムペン ミット ベシユレンクテル ハフツング）2003.07.22

文献Ｆ；ＪＰ 2004-311562 Ａ（大見 忠弘）2004.11.04