(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-132000
(P2012-132000A)
(43)公開日　平成24年7月12日(2012.7.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/59	(2006.01)	C09K	11/59	CPR	4H001
H01L 33/50	(2010.01)	H01L	33/00	410	5F041
C09K 11/66	(2006.01)	C09K	11/66		

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2011-263597 (P2011-263597)
(22)出願日　平成23年12月1日 (2011.12.1)
(31)優先権主張番号　特願2010-269356 (P2010-269356)
(32)優先日　平成22年12月2日 (2010.12.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】結晶性物質の製造方法

(57)【要約】
【課題】高い発光強度を示し、白色ＬＥＤに適した幅広い励起スペクトルを有する結晶性物質の製造方法を提供する。
【解決手段】本発明は、M^1、M^2、M^3、及びＬを含む原料混合物を、一回以上焼成して、式：$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される結晶性物質を製造する方法であって、焼成の少なくとも一回を、NH_3ガスを含有する雰囲気下で行う結晶性物質の製造方法である。但し、M^1はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、M^2はＣａ、Ｓｒ、Ｂａから選択される少なくとも一種、M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種、ａは０．９以上、１．５以下、ｂは０．８以上、１．２以下、ｃは０．００５以上、０．２以下、ｄは０．８以上、１．２以下、ｘは０．００１以上、１．０以下、ｙは３．０以上、４．０以下である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
M^1、M^2、M^3、及びＬを含む原料混合物を、一回以上焼成して、式：M^1_{2a}（$M^2_bL_c$）$M^3_dO_yN_x$で表される結晶性物質を製造する方法であって、焼成の少なくとも一回を、NH_3ガスを含有する雰囲気下で行うことを特徴とする結晶性物質の製造方法。
但し、M^1はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、
M^2はＣａ、Ｓｒ、Ｂａから選択される少なくとも一種、
M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種、
Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種、
ａは、０．９以上、１．５以下、
ｂは、０．８以上、１．２以下、
ｃは、０．００５以上、０．２以下、
ｄは、０．８以上、１．２以下、
ｘは、０．００１以上、１．０以下、
ｙは、３．０以上、４．０以下である。
【請求項２】
Ｌが少なくともＥｕを含む請求項１に記載の製造方法。
【請求項３】
Ｅｕが少なくとも２価のＥｕを含む請求項２に記載の製造方法。
【請求項４】
M^1がＬｉ、M^3がＳｉである請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。
【請求項５】
ａが０．９以上、１．１以下である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。
【請求項６】
ｂ＋ｃ＝１、ｄ＝１である請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。
【請求項７】
M^2はＳｒ単独、ＳｒとＣａ、又はＳｒとＢａからなる請求項１～６のいずれかに記載の製造方法。
【請求項８】
一回目の焼成は、非窒化雰囲気下で行い、
二回目以降で、NH_3ガスを含有する雰囲気下での焼成を行う請求項１～７のいずれかに記載の製造方法。
【請求項９】
前記原料混合物が、窒化物又は酸窒化物を含み、該窒化物又は酸窒化物がM^1、M^2、M^3、Ｌの一種以上を含むものから選択される一種以上である請求項１～８のいずれかに記載の製造方法。
【請求項１０】
NH_3ガスの濃度が１０～１００体積％である請求項１～９のいずれかに記載の製造方法。
【請求項１１】
結晶性物質は蛍光体である請求項１～１０のいずれかに記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は結晶性物質の製造方法に関するものであり、特に蛍光体である結晶性物質の製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
近年、白色ＬＥＤは液晶テレビのバックライトや、照明用途への実用化が進み、その市場は急拡大している。白色ＬＥＤは、紫外から青色の領域の光（波長が３８０～５００ｎ

m程度）を放出するＬＥＤチップと、該ＬＥＤチップから放出される光で励起されて発光する蛍光体とを組み合わせて構成されるものであり、その組み合わせによって様々な色温度の白色を実現することができる。

【０００３】

紫外から青色の領域の光によって励起され発光する蛍光体は、白色ＬＥＤに好適に用いることができる。白色ＬＥＤ用の蛍光体として、例えば、特許文献１、２にはLi_2SrSiO_4：Ｅｕで示される蛍光体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】国際公開第０３／８０７６３号パンフレット

【特許文献２】特開２００６－２３７１１３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかし、Li_2SrSiO_4：Ｅｕは、さらなる発光強度の向上が求められている。

また、白色ＬＥＤでは、青色ＬＥＤから放出される青色光によって蛍光体を励起して発光させ、白色光を得る。しかし、青色ＬＥＤから放出される青色光の波長は、劣化により波長のピークがシフトすることが知られており、蛍光体の励起スペクトルが青色域において幅広いほど、白色ＬＥＤの色のずれを抑制することが可能である。具体的には、白色ＬＥＤ用の蛍光体の励起スペクトルが４００～５００ｎｍと幅広いことが必要とされる。

【０００６】

本発明は、Li_2SrSiO_4：Ｅｕに比べて高い発光強度（高輝度）を示し、白色ＬＥＤに適した幅広い励起スペクトルを有する結晶性物質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

上記課題を解決した本発明は、M^1、M^2、M^3、及びＬを含む原料混合物を、一回以上焼成して、式：$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される結晶性物質を製造する方法であって、焼成の少なくとも一回を、NH_3ガスを含有する雰囲気下で行うことを特徴とする結晶性物質の製造方法である。但し、M^1はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、M^2はＣａ、Ｓｒ、Ｂａから選択される少なくとも一種、M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種、ａは、０．９以上、１．５以下、ｂは、０．８以上、１．２以下、ｃは、０．００５以上、０．２以下、ｄは、０．８以上、１．２以下、ｘは、０．００１以上、１．０以下、ｙは、３．０以上、４．０以下である。

【０００８】

上記製造方法において、一回目の焼成は、非窒化雰囲気下で行い、二回目以降で、NH_3ガスを含有する雰囲気下での焼成を行うことが好ましい。また、前記原料混合物が窒化物又は酸窒化物を含み、該窒化物又は酸窒化物がM^1、M^2、M^3、Ｌの一種以上を含むものから選択される一種以上であることや、NH_3ガスの濃度が１０～１００体積％であることも好ましい。

【０００９】

上記式において、Ｌが少なくともＥｕを含むことが好ましく、さらにＥｕが少なくとも２価のＥｕを含むことが好ましい。また、M^1がＬｉ、M^3がＳｉであること；ａが０．９以上、１．１以下であること；ｂ＋ｃ＝１、ｄ＝１であること；M^2はＳｒ単独、ＳｒとＣａ、又はＳｒとＢａからなることなどが好ましい。また、本発明の結晶性物質は、通常、蛍光体である。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の製造方法によれば、青色光で励起されることによって高い発光強度（高輝度）を示し、白色ＬＥＤに適した幅広い励起スペクトルを有する結晶性物質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は、後記する実施例における発光スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明の製造方法によって得られる結晶性物質について説明する。本発明における結晶性物質は、式：$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表され、通常、蛍光体の性質を示す。すなわち、青色域（ピーク波長が３８０～５００ｎｍ程度）の光で励起されることによって黄色（ピーク波長が５６０～５９０ｎｍ程度）を発光することができる。本発明の製造方法によって得られる結晶性物質は、幅広い励起スペクトルを有するとともに、高い発光強度を実現できる。上記式中、M^1はアルカリ金属から選択される少なくとも一種、M^2はＣａ、Ｓｒ、Ｂａから選択される少なくとも一種、M^3はＳｉおよびＧｅから選択される少なくとも一種、Ｌは希土類元素、ＢｉおよびＭｎから選択される少なくとも一種、ａは、０．９以上、１．５以下、ｂは、０．８以上、１．２以下、ｃは、０．００５以上、０．２以下、ｄは、０．８以上、１．２以下、ｘは、０．００１以上、１．０以下、ｙは、３．０以上、４．０以下である。

【００１３】

M^1は、好ましくはＬｉ、Ｎａ、及びＫから選択される一種又は二種以上（特に一種）であり、より好ましくはＬｉである。

M^2は、好ましくはＳｒ単独であるか、またはＳｒと他のM^2元素との組み合わせであり、特に好ましいのはＳｒ単独であるか、ＳｒとＣａの組み合わせであるか、又はＳｒとＢａの組み合わせである。この場合、ＳｒとＣａとＢａの合計量に対する、Ｓｒ、Ｃａ及びＢａの含有量はそれぞれ、原子比で０．５≦Ｓｒ≦１．０、０≦Ｃａ≦０．５、０≦Ｂａ≦０．５であることが好ましく、より好ましくは０．７≦Ｓｒ≦１．０、０≦Ｃａ≦０．３、０≦Ｂａ≦０．３であり、さらに好ましくは０．９５≦Ｓｒ≦１．０、０≦Ｃａ≦０．０５、０≦Ｂａ≦０．０５である。

M^3は、好ましくはＳｉである。なお、M^3がＳｉのとき、M^1はＬｉであることが好ましい。

【００１４】

Ｌは発光イオンとして賦活される元素であり、少なくともＥｕを含むことが好ましい。例えば、Ｅｕ単独、ＥｕとＥｕ以外の希土類元素との組み合わせ、ＥｕとＢｉの組み合わせ、ＥｕとＭｎの組み合わせとすることができる。またＥｕは少なくとも２価のＥｕ（Eu^{2+}）を含むことが好ましく、すなわち２価のＥｕ（Eu^{2+}）のみであるか、２価のＥｕ（Eu^{2+}）と３価のＥｕ（Eu^{3+}）の組み合わせであることが好ましい。Ｅｕが２価のＥｕ（Eu^{2+}）を含むことによって、結晶性物質は青色光で励起され、黄色を発光することができ、またEu^{2+}の増加に伴って、発光強度を向上できる。Ｅｕが２価のＥｕ（Eu^{2+}）を含む場合、全Ｅｕ中のEu^{2+}の割合は、２５原子％以上（より好ましくは４０原子％以上、さらに好ましくは６０原子％以上）、１００原子％以下が好ましい。なお、特許文献１に開示されるLi_2SrSiO_4：Ｅｕ蛍光体は、Ｅｕが３価のＥｕ（Eu^{3+}）のみであり、赤色発光する。

【００１５】

ａの下限は、０．９以上であり、好ましくは０．９５以上である。またａの上限は１．５以下であり、好ましくは１．２以下、より好ましくは１．１以下（特に１．０５以下）である。

ｂの下限は０．８以上であり、好ましくは０．９以上である。またｂの上限は１．２以下であり、好ましくは１．１以下、より好ましくは１．０５以下である。

ｃの下限は０．００５以上であり、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．０１

５以上である。またｃの上限は０．２以下であり、好ましくは０．１以下、より好ましくは０．０５以下である。

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

なお、M^1、M^2、M^3、Ｌが二種以上の元素である場合、ａ、ｂ、ｃ、ｄの値は、それぞれ、M^1、M^2、M^3、Ｌを構成する元素の合計量の原子比を表す。例えば、後記する実施例で示す結晶性物質：$Li_{1.96}Sr_{0.97}Ca_{0.01}Eu_{0.02}SiO_{3.93}N_{0.05}$の場合、$M^2$はＳｒ及びＣａであり、ｂの値は０．９７＋０．０１＝０．９８である。

【００１６】

ａとｂ＋ｃの比（ａ／（ｂ＋ｃ））、ａとｄの比（ａ／ｄ）、ｂ＋ｃとｄの比（（ｂ＋ｃ）／ｄ）は、同一又は異なって、例えば、０．９～１．１、好ましくは０．９５～１．０５である。

【００１７】

ｘの下限は０．００１以上であり、好ましくは０．００５以上、さらに好ましくは０．０１以上である。またｘの上限は１．０以下であり、好ましくは０．５以下であり、より好ましくは０．１以下（特に０．０８以下）である。

ｙの下限は３．０以上であり、好ましくは３．５以上、より好ましくは３．７以上である。またｙの上限は４．０以下であり、好ましくは３．９５以下であり、より好ましくは３．９以下である。

ｙは４－３ｘ／２であることが好ましい。式：$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$で表される本発明の結晶性物質は、その製造過程において酸素の一部が窒素に置き換わって生成するため、理想的にはｙ＝４－３ｘ／２であることが好ましいが、還元雰囲気で焼成する場合、陰イオン欠損が生じる場合があるため、ｙ＝４－３ｘ／２とならない場合もある。

【００１８】

本発明における結晶性物質の組成は、ａ、ｂ＋ｃ、ｄの値がいずれも１±０．０３（特に１）であり、ｙが４－３ｘ／２であり、M^1がＬｉ、M^3がＳｉであり、かつM^2についてはＳｒ単独であること、ＳｒとＣａであること、又はＳｒとＢａ（特にＳｒ単独、又はＳｒとＣａ）であることが好ましい。具体的には、本発明における結晶性物質の好ましい組成として、例えば$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.88}N_{0.08}$が挙げられる。

【００１９】

本発明の結晶性物質の結晶系は、通常三方晶または六方晶である。

【００２０】

本発明の結晶性物質は、後述する原料混合物由来（例えば、原料としてハロゲン化合物を用いる場合）のハロゲン元素（Ｆ、Ｃｌ、ＢｒおよびＩの１種以上）を含有していても良い。結晶性物質中のハロゲン元素の量は、原料として使用する金属化合物に含有されるハロゲン元素の合計量に対して通常同量以下、好ましくは５０％以下、より好ましくは２５％以下である。

【００２１】

本発明に係る上記結晶性物質の製造方法は、M^1、M^2、M^3、及びＬを含む原料混合物を、一回以上焼成して結晶性物質を製造するに際して、焼成の少なくとも一回を、NH_3ガスを含有する雰囲気下で行う。

【００２２】

原料混合物

前記原料混合物は、より詳細には、元素M^1を含む物質（第１原料）、元素M^2を含む物質（第２原料）、元素Ｌを含む物質（第３原料）、元素M^3を含む物質（第４原料）の混合物である。元素M^1、M^2、Ｌ、及びM^3はいずれも金属元素であるため、本明細書では前記第１～第４原料を金属化合物と称する場合があり、それらの混合物を金属化合物混合物と称する場合がある。なお、本明細書において「金属元素」とは、ＳｉやＧｅのような半金属元素も含む意味で用いる。前記金属化合物は、各金属M^1、M^2、Ｌ、又はM^3の酸化物又は高温（特に焼成温度）で分解又は酸化して酸化物を形成する物質であり、この酸

化物を形成する物質には、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物、酸窒化物、酸誘導体、塩（炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩など）などが含まれる。原料混合物は、窒化物又は酸窒化物を含み、該窒化物又は酸窒化物がM^1、M^2、M^3、Ｌの一種以上を含むものから選択される一種以上（以下、これらを「窒素含有化合物」と呼ぶ。）であることが好ましい。

【００２３】

第１原料としては、好ましくは金属M^1（特にリチウム）の水酸化物、酸化物、炭酸塩、窒化物が挙げられ、特に好ましい第１原料には水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、酸化リチウム（Li_2O）、炭酸リチウム（Li_2CO_3）、窒化リチウム（Li_3N）が含まれる。これら第１原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。

【００２４】

第２原料としては、金属M^2（特にストロンチウム、バリウム、カルシウムなど）の水酸化物、酸化物、炭酸塩、窒化物が含まれ、より具体的には、水酸化ストロンチウム（$Sr(OH)_2$）、酸化ストロンチウム（ＳｒＯ）、炭酸ストロンチウム（$SrCO_3$）、窒化ストロンチウム（Sr_3N_2）などが例示できる。これら第２原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。

【００２５】

第３原料としては、金属Ｌ（特にユウロピウム）の水酸化物、酸化物、炭酸塩、塩化物、窒化物が好ましく、例えば、水酸化ユウロピウム（$Eu(OH)_2$、$Eu(OH)_3$）、酸化ユウロピウム（ＥｕＯ、Eu_2O_3）、炭酸ユウロピウム（$EuCO_3$、$Eu_2(CO_3)_3$）、塩化ユウロピウム（$EuCl_2$、$EuCl_3$）、硝酸ユウロピウム（$Eu(NO_3)_2$、$Eu(NO_3)_3$）、窒化ユウロピウム（Eu_3N_2、ＥｕＮ）などが挙げられる。これら第３原料は、単独で使用してもよく、複数を組み合わせてもよい。

【００２６】

第４原料としては、好ましくは金属M^3（特に珪素）の酸化物、酸誘導体、塩、窒化物などが挙げられ、例えば、二酸化珪素、珪酸、珪酸塩、窒化珪素が含まれる。

【００２７】

第１原料乃至第４原料の混合は、湿式または乾式のいずれで行っても良い。混合には、通常の装置を用いることができ、例えばボールミル、Ｖ型混合機、攪拌機などが挙げられる。

【００２８】

焼成

焼成条件は、結晶性物質が得られる条件であれば適宜変更できる。焼成回数は１回又は２回以上とすることができ、好ましくは２回以上である。焼成の雰囲気は、必要に応じて加圧しても良く、焼成ごとに雰囲気が異なっていても良いが、少なくとも１回を、NH_3ガスを含有する雰囲気下とすることが必要である。NH_3ガスを含有する雰囲気下で焼成することによって、結晶性物質中に窒素を含有させることができる。NH_3ガスを含有する雰囲気としては、例えばNH_3ガス、１０体積％以上１００体積％未満のNH_3ガスと不活性ガス（窒素、アルゴンなど）との混合ガスが挙げられ、好ましくはNH_3ガス、５０～１００体積％未満のNH_3ガスと不活性ガスとの混合ガスである。

【００２９】

好ましくは１回目の焼成を非窒化雰囲気下で行い、２回目以降でNH_3を含有する雰囲気下での焼成を行う。非窒化雰囲気とは、例えばNH_3を含有しない雰囲気、又は高圧（０．１～５．０ＭＰａ程度）のN_2を含有しない雰囲気などである。

原料混合物が窒素含有化合物のいずれも含まない場合は、このようにすることによって、１回目の焼成で$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_{y2}$で表されるシリケート又はゲルマネートを形成させることができ、２回目以降の、NH_3を含有する雰囲気下での焼成で、前記した$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_{y2}$に窒素を導入して$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$とすることができる。

原料混合物が窒素含有化合物を含む場合は、上記のようにすることによって、一回目の焼成で$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_{y2}N_{x2}$で表される形成することができ、２回目以降の、N

H_3を含有する雰囲気下での焼成で、前記$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_{y2}N_{x2}$が$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$の組成となるように窒素を導入することができる。なお、上記した組成式において、ｙ＜（ｙ２）であり、ｘ＞（ｘ２）である。また（ｙ２）＝４－３／２×（ｘ２）であることが好ましい。但し、上記したｘとｙの関係と同様に、（ｙ２）＝４－３／２×（ｘ２）とならない場合もある。

【００３０】

NH_3ガスを含有する雰囲気下での焼成以外は、焼成雰囲気は特に限定されず、通常、大気中とできるが、その他に例えば、不活性ガス雰囲気（窒素、アルゴンなど）、酸化性ガス雰囲気（酸素、酸素と不活性ガスの混合ガスなど）であってもよい。またNH_3ガスを含有する雰囲気下での初めての焼成以降の焼成は、前記した大気中、不活性ガス雰囲気、酸化性ガス雰囲気で行うことができる他、再度NH_3ガスを含有する雰囲気で行ってもよい。

【００３１】

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

【００３２】

金属化合物として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩を使用する場合、焼成前または混合前に、これらの金属化合物を仮焼することができる。例えば５００～８００℃で、１～１００時間程度（好ましくは１０～９０時間）保持することによって仮焼を行えばよい。

【００３３】

仮焼又は焼成の際、金属化合物またはこれらの混合物に反応促進剤を添加することができる。反応促進剤を添加することによって、結晶性物質の発光強度を高められる。反応促進剤としては、例えばアルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、ハロゲン化アンモニウム、ホウ素の酸化物（B_2O_3）、ホウ素のオキソ酸（H_3BO_3）などを用いることができる。前記アルカリ金属ハロゲン化物は、好ましくはアルカリ金属のフッ化物またはアルカリ金属の塩化物であり、例えば、ＬｉＦ、ＮａＦ、ＫＦ、ＬｉＣｌ、ＮａＣｌ、ＫＣｌなどである。前記アルカリ金属炭酸塩は、例えば、Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3である。前記アルカリ金属炭酸水素塩は、例えば、$NaHCO_3$である。前記ハロゲン化アンモニウムは、例えば、NH_4Cl、NH_4Iである。

【００３４】

仮焼物や各焼成後の焼成物に対して、必要により、粉砕、洗浄、分級のいずれか一つ以上の処理をしてもよい。粉砕、混合には、例えば、ボールミル、Ｖ型混合機、攪拌機、ジェットミルなどが使用できる。

【００３５】

結晶性物質である$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$を得るためには、金属化合物の混合割合を（$M^1$元素）：（$M^2$元素）：（Ｌ元素）：（$M^3$元素）の比率が２ａ：ｂ：ｃ：ｄとなるように調整するとともに、窒化雰囲気下での焼成時間を調整すれば良い。また原料混合物が窒素含有化合物を含む場合は、これらの使用量と窒化雰囲気下での焼成時間を調整して、結晶性物質中の窒素含有量（ｘの値）を調整すれば良い。また、結晶性物質中の酸素含有量（ｙの値）は、O_2含有雰囲気下での焼成条件（焼成雰囲気中のO_2濃度、O_2含有雰囲気下での焼成時間など）を調整することによって制御することも可能である。

【００３６】

本発明の製造方法によれば、蛍光体である結晶性物質を得ることができ、励起スペクトルが幅広く、発光強度が高い。本発明の製造方法により得られる結晶性物質は、５００ｎｍの波長の光で励起した時の発光強度（２）と、４５０ｎｍの波長の光で励起した時の発光強度（１）の比（発光強度（２）／発光強度（１））が７５％以上（好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、さらに好ましくは９０％以上）である。したがって、本発明の結晶性物質は、発光装置、例えば白色ＬＥＤを用いた発光装置に好適に用いるこ

とができる。発光装置は通常、蛍光体からなる蛍光体部と、蛍光体を励起する光源を有しており、光源としてはＬＥＤを用いることができる。発光装置として、例えば白色ＬＥＤを挙げることができる。

【００３７】

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

【００３８】

前記蛍光体としては、本発明の結晶性物質を単独で用いても良いし、他の蛍光体と併用しても良い。他の蛍光体としては、$Ln_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$、$(Ba,Sr,Ca,Mg)_2SiO_4:Eu$、$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$、$(Ba,Sr,Ca)(Al,Ga)_2S_4:Eu$、$BaMgAl_{10}O_{17}:(Eu,Mn)$、$BaAl_{12}O_{19}:(Eu,Mn)$、$(Ba,Sr,Ca)S:(Eu,Mn)$、$YBO_3:(Ce,Tb)$、$Y_2O_3:Eu$、$Y_2O_2S:Eu$、$YVO_4:Eu$、$(Ca,Sr)S:Eu$、$SrY_2O_4:Eu$、Ｃａ－Ａｌ－Ｓｉ－Ｏ－Ｎ：Ｅｕ、$(Ba,Sr,Ca)Si_2O_2N_2:Eu$、β－サイアロン、$CaSc_2O_4:Ce$、Ｌｉ－（Ｃａ，Ｍｇ）－Ｌｎ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ：Ｅｕ（ただし、ＬｎはＥｕ以外の希土類元素を表す）などが挙げられる。

【００３９】

波長２００ｎｍ～５００ｎｍの光を発する発光素子としては、紫外ＬＥＤチップ、青色ＬＥＤチップなどが挙げられ、これらＬＥＤチップには発光層としてGaN、$In_iGa_{1-i}N$（０＜ｉ＜１）、$In_iAl_jGa_{1-i-j}N$（０＜ｉ＜１、０＜ｊ＜１、ｉ＋ｊ＜１）などの層を有する半導体が用いられる。発光層の組成を変化させることにより、発光波長を変化させることができる。

【００４０】

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

【実施例】

【００４１】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、前記、後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【００４２】

なお以下の実施例で得られる結晶性物質の発光強度は、蛍光分光測定装置（日本分光株式会社製ＦＰ－６５００）を用いて決定した。結晶性物質のＸ線回折（ＸＲＤ）測定には、Ｘ線回折装置（リガク製ＲＩＮＴ２０００）を用いた。結晶性物質のＥｕの価数割合は、Ｘ線吸収微細構造（ＸＡＦＳ）測定によって評価した。

【００４３】

ＸＡＦＳ測定は、ＳＰｒｉｎｇ－８においてビームラインＢＬ１４Ｂ２を用いて透過法で行った。Ｅｕ－Ｌ３吸収端である６６５０～７６００ｅＶを測定領域とした。Eu^{2+}（６９７２ｅＶ）の標準試料として$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$（ＢＡＭ）を用い、$Eu^{3+}$（６９８０ｅＶ）の標準試料として酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）を用いた。解析プログラム（株式会社リガク製ＲＥＸ２０００）を用い、各試料のＸＡＦＳデータをバックグラウンド処理し、Ｘ線吸収端近傍構造（ＸＡＮＥＳ）スペクトルを得た後、Eu^{2+}標準試料及びEu^{3+}標準試料のＸＡＮＥＳスペクトルを用いて

、各試料のＸＡＮＥＳスペクトルのパターンフィッティングを行い、Eu^{2+}ピークの割合から、試料中のEu^{2+}の割合を算出した。

【００４４】

結晶性物質中の酸素と窒素の含有量は、堀場製作所製ＥＭＧＡ－９２０を用いて測定した。酸素含有量については非分散型赤外吸収法、窒素含有量については熱伝導度法を用いた。

【００４５】

実施例１

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた焼成物を粉砕し、NH_3雰囲気中下、８００℃で３時間焼成して、式$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.99}N_{0.005}$で表される結晶性化合物を得た。

【００４６】

実施例２

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた焼成物を粉砕し、NH_3雰囲気中下、８００℃で６時間焼成して、式$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.98}N_{0.010}$で表される結晶性化合物を得た。

【００４７】

実施例３

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた材料を粉砕し、NH_3雰囲気下、８００℃で１２時間熱処理して、式$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.92}N_{0.053}$で表される結晶性化合物を得た。

【００４８】

実施例４

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた材料を粉砕し、NH_3雰囲気下、８００℃で２４時間熱処理して、式$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.88}N_{0.082}$で表される結晶性化合物を得た。

【００４９】

実施例５

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９

．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物をNH_3雰囲気下、８００℃で１２時間焼成して、式$Li_{1.96}Sr_{0.98}Eu_{0.02}SiO_{3.97}N_{0.022}$で表される結晶性化合物を得た。

【００５０】

実施例６

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ株式会社製、純度９９．９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｃａ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９７：０．０１：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた焼成物を粉砕し、NH_3雰囲気下、８００℃で１２時間焼成して、式$Li_{1.96}Sr_{0.97}Ca_{0.01}Eu_{0.02}SiO_{3.93}N_{0.046}$で表される結晶性化合物を得た。

【００５１】

実施例７

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、炭酸バリウム（関東化学株式会社製、純度９９．９％）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｂａ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９７：０．０１：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた焼成物を粉砕し、NH_3雰囲気下、８００℃で１２時間焼成して、式$Li_{1.96}Sr_{0.97}Ba_{0.01}Eu_{0.02}SiO_{3.94}N_{0.040}$で表される結晶性化合物を得た。

【００５２】

原料中のＥｕ及びＳｒの割合（原子比）を変更した以外は実施例３と同様にして、実施例８～１０の結晶性物質を得た。

【００５３】

原料中のＬｉの割合（原子比）を変更した以外は実施例３と同様にして、実施例１１～１３の結晶性物質を得た。

【００５４】

原料中のＣａ及びＳｒの割合（原子比）を変更した以外は実施例６と同様にして、実施例１４～１６の結晶性物質を得た。

【００５５】

原料中のＢａ及びＳｒの割合（原子比）を変更した以外は実施例７と同様にして、実施例１７～１９の結晶性物質を得た。

【００５６】

なお、実施例８～１９において、原料中のM^1元素、M^2元素、Ｌ元素、M^3元素の割合（原子比）は、表１に示した組成式中のこれら元素の原子比と同じである。

【００５７】

比較例１

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物をN_2と５体積％のH_2との混合ガス雰囲気下、８００℃で２４時間焼成した

後、室温まで徐冷して、式$Li_{1.96}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{4.00}$で表される結晶性化合物を得た。

【００５８】

比較例２

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

混合物をN_2と５体積％のH_2との混合ガス雰囲気下、８００℃で２４時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた材料を粉砕し、N_2と５体積％のH_2との混合ガス雰囲気下、８００℃で２４時間熱処理して、式$Li_{1.96}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{4.00}$で表される結晶性化合物を得た。

【００５９】

比較例３

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が１．９６：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた材料を粉砕し、N_2と５体積％のH_2との混合ガス雰囲気下、８００℃で２４時間熱処理して、式$Li_{1.96}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{4.00}$で表される結晶性化合物を得た。

【００６０】

比較例４

炭酸リチウム（関東化学株式会社製、純度９９％）、炭酸ストロンチウム（堺化学工業株式会社製、純度９９％以上）、酸化ユウロピウム（信越化学工業株式会社製、純度９９．９９％）、二酸化珪素（日本アエロジル株式会社製：純度９９．９９％）をＬｉ：Ｓｒ：Ｅｕ：Ｓｉの原子比が２．００：０．９８：０．０２：１．０となるように秤量し、乾式ボールミルにより６時間混合して金属化合物混合物を得た。

前記混合物を大気中で、７５０℃で１０時間焼成した後、室温まで徐冷した。得られた焼成物を粉砕し、N_2と５体積％のH_2との混合ガス雰囲気下、８００℃で２４時間焼成して、式$Li_{2.00}(Sr_{0.98}Eu_{0.02})SiO_{4.00}$で表される化合物を得た。

【００６１】

実施例１～１９及び比較例１～４で得られた結晶性物質の諸特性を表１に示す。なお、発光強度（１）は、結晶性物質を４５０ｎｍの波長の光で励起した場合の発光スペクトルのピーク強度を表し、発光強度（２）は、結晶性物質を５００ｎｍの波長の光で励起した場合の発光スペクトルのピーク強度を表す。発光強度（１）、（２）はいずれも、比較例１の発光強度（１）を１００とした時の相対値で表す。また、実施例４と比較例１の発光スペクトルを図１に示す。

【００６２】

【００６３】

【表１】

	発光強度(1) (450nm励起)	発光強度(2) (500nm励起)	発光強度(2)×100 ／発光強度(1) (%)	ピーク 波長 (nm)	全Euにおける Eu^{2+}割合 (原子%)	xの値	組成式：$M^1_{2a}(M^2_bL_c)M^3_dO_yN_x$
実施例1	123	103	84	570	41	0.005	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.99)N(0.005)
実施例2	133	126	95	570	46	0.010	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.98)N(0.010)
実施例3	183	182	99	570	56	0.053	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.92)N(0.053)
実施例4	207	205	99	571	88	0.082	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.88)N(0.082)
実施例5	106	106	100	571	70	0.022	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.97)N(0.022)
実施例6	150	127	85	571	55	0.046	Li(1.96)Sr(0.97)Ca(0.01)Eu(0.02)SiO(3.93)N(0.046)
実施例7	147	124	84	571	54	0.040	Li(1.96)Sr(0.97)Ba(0.01)Eu(0.02)SiO(3.94)N(0.040)
実施例8	156	156	100	570	56	0.062	Li(1.96)Sr(0.99)Eu(0.01)SiO(3.91)N(0.062)
実施例9	177	176	99	570	59	0.056	Li(1.96)Sr(0.97)Eu(0.03)SiO(3.91)N(0.056)
実施例10	142	144	101	570	25	0.050	Li(1.96)Sr(0.95)Eu(0.05)SiO(3.93)N(0.050)
実施例11	166	160	96	570	48	0.050	Li(1.90)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.93)N(0.050)
実施例12	183	180	98	570	55	0.052	Li(2.00)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.92)N(0.052)
実施例13	170	167	98	570	46	0.052	Li(2.05)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(3.92)N(0.052)
実施例14	140	120	86	570	42	0.038	Li(1.96)Sr(0.93)Ca(0.05)Eu(0.02)SiO(3.94)N(0.038)
実施例15	123	109	89	571	35	0.035	Li(1.96)Sr(0.88)Ca(0.10)Eu(0.02)SiO(3.95)N(0.035)
実施例16	113	99	88	572	33	0.035	Li(1.96)Sr(0.68)Ca(0.30)Eu(0.02)SiO(3.94)N(0.035)
実施例17	137	119	87	569	42	0.030	Li(1.96)Sr(0.93)Ba(0.05)Eu(0.02)SiO(3.96)N(0.030)
実施例18	132	108	82	567	35	0.028	Li(1.96)Sr(0.88)Ba(0.10)Eu(0.02)SiO(3.96)N(0.028)
実施例19	122	95	78	566	35	0.020	Li(1.96)Sr(0.68)Ba(0.30)Eu(0.02)SiO(3.97)N(0.020)
比較例1	100	74	74	570	14	＜0.001	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(4.00)
比較例2	104	77	74	570	17	＜0.001	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(4.00)
比較例3	82	60	73	570	7	＜0.001	Li(1.96)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(4.00)
比較例4	96	70	73	571	12	＜0.001	Li(2.00)Sr(0.98)Eu(0.02)SiO(4.00)

※　発光強度(1)、(2)は、いずれも、比較例1の発光強度(1)を100とした時の相対値である。
※　実施例及び比較例の組成式における2a、b、c、x、yの値は、括弧書きで示した。また、dの値はいずれも1である。

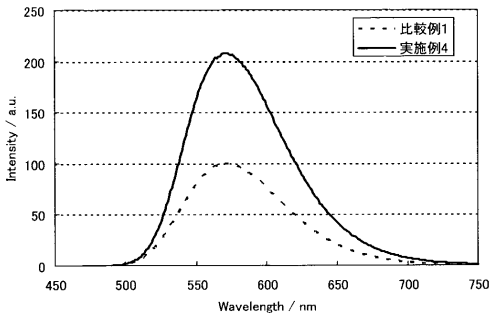
表１より、NH_3を含有する雰囲気下での焼成を少なくとも１回行った実施例１～１９は、NH_3を含有する雰囲気下での焼成を一度も行わなかった比較例１～４に比べて、発光強度（１）及び（２）がいずれも高くなった。また、比較例１～４では、発光強度（２）が発光強度（１）に対しておよそ７５％程度未満にまで低下しているのに対し、実施例１～１９では同等か、低下しても７５％以上（好ましくは８０％以上）であった。すなわち、実施例１～１９は、励起波長がずれても発光強度の低下が抑制できることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【００６４】

本発明の製造方法によって得られる結晶性物質は、蛍光体の性質を示すことができ、青色域で励起スペクトルが幅広くなるとともに、青色光で励起することによって高い発光強度を示すため、白色ＬＥＤに代表されるような発光装置の蛍光体部に好適に用いられる。

【図１】



フロントページの続き

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

Ｆターム(参考) 4H001 CA07 CF02 XA03 XA07 XA08 XA14 XA20 XA25 XA38 XA56
XA83 YA63
5F041 AA04 AA12 DA42 DA45