(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 25 日(25.09.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/148571 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057591

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)

(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 2013-058795 2013 年 3 月 21 日(21.03.2013) 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: 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). 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). 酒井 拓馬 (**SAKAI, Takuma**); 〒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 2014/148571 A1

(54) **Title**: OXYNITRIDE FLUORESCENT POWDER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 酸窒化物蛍光体粉末およびその製造方法

(57) **Abstract**: Provided is an oxynitride fluorescent powder that comprises an α-sialon fluorescent body having a fluorescent peak wavelength of 605-615 nm, and the external quantum efficiency of the oxynitride fluorescent powder is greater than the conventional art. This oxynitride fluorescent powder comprises an α—sialon represented by the compositional formula $Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$ (where x1, x2, y, and z satisfy the expressions $1.10 \leq x1 + x2 \leq 1.70$, $0.18 \leq x2 / x1 \leq 0.47$, and $2.6 \leq y \leq 3.6$, $0.0 \leq z \leq 1.0$). Furthermore, provided is an oxynitride fluorescent powder comprising an α—sialon containing 50-10,000 ppm of lithium. Moreover, in the present invention, with regard to the method for manufacturing these oxynitride fluorescent powders, it is preferable for the substance that acts as the silicon source in the raw materials to be a silicon nitride powder having an oxygen content of 0.2%-0.9% by mass, an average particle diameter of 1.0-12.0 μm, and a specific surface area of 0.2-3.0 m^2/g.

(57) 要約: ６０５～６１５ｎｍの蛍光ピーク波長を有するα型サイアロン蛍光体からなる酸窒化物蛍光体粉末であり、従来よりも外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末を提供する。本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、組成式：$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$ （ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表されるα型サイアロンからなる。さらにＬｉを５０～１００００ｐｐｍ含むα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末も提供される。また、本発明は、これらの酸窒化物蛍光体粉末の製造方法に関し、原料のケイ素源となる物質は、酸素含有量が０．２～０．９質量％であり、平均粒子径が１．０～１２．０μｍであり、比表面積が０．２～３．０m^2／ｇである窒化ケイ素粉末であることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 酸窒化物蛍光体粉末およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、紫外から青色の光源に好適な、希土類金属元素で賦活されたα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末に関するものである。具体的には、蛍光ピーク波長が６０５～６１５ｎｍの範囲で、実用的な外部量子効率および蛍光強度を示す酸窒化物蛍光体粉末に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、青色発光ダイオード（ＬＥＤ）が実用化されたことにより、この青色ＬＥＤを利用した白色ＬＥＤの開発が精力的に行われている。白色ＬＥＤは、既存の白色光源に較べ消費電力が低く、長寿命であるため、液晶パネル用バックライト、室内外の照明機器等への用途展開が進行している。

[0003] 現在、開発されている白色ＬＥＤは、青色ＬＥＤの表面にＣｅをドープしたＹＡＧ（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）を塗布したものである。しかしながら、ＣｅをドープしたＹＡＧの蛍光ピーク波長は５６０ｎｍ付近にあり、この蛍光の色と青色ＬＥＤの光を混合して白色光にすると、やや青みの強い白色光となるため、この種の白色ＬＥＤには演色性が悪いという問題がある。

[0004] これに対して、多くの酸窒化物蛍光体が研究されており、特に、Ｅｕにより賦活されたα型サイアロン蛍光体は、ＣｅをドープしたＹＡＧの蛍光ピーク波長より長い５８０ｎｍ前後のピーク波長の（黄～橙色）蛍光を発生することが知られており（特許文献１参照）、前記のα型サイアロン蛍光体を用いて、または、ＣｅをドープしたＹＡＧ蛍光体と組み合わせて、白色ＬＥＤを構成すると、ＣｅをドープしたＹＡＧのみを用いた白色ＬＥＤよりも、色温度の低い電球色の白色ＬＥＤを作製することができる。

[0005] さらに、演色性が良く、色再現性の良い白色ＬＥＤが求められており、青色ＬＥＤに緑色蛍光体と赤色蛍光体を組み合わせた白色ＬＥＤの開発が行わ

れている。しかしながら、既存の赤色蛍光体では、７００ｎｍ以上の発光を多く含むため、発光効率が悪くなるという問題がある。そのため、赤色蛍光体としては、ピーク波長が６００～６３０ｎｍ程度の橙色～赤色の蛍光を発する蛍光体が求められている。

[0006] しかしながら、

一般式：

$Ca_xEu_ySi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$

で表されるＥｕにより賦活された、Ｃａ含有α型サイアロン蛍光体は、実用に値する高輝度な蛍光体は、ピーク波長が５８０～６０５ｎｍの範囲で蛍光を発する蛍光体のみしか開発されておらず、ピーク波長が６０５ｎｍより大きな波長範囲で、実用に値する高輝度な蛍光体は未だ開発されていない。

[0007] 特許文献２には、原料粉末中に予め合成したα型サイアロン粉末を粒成長の種結晶として添加することにより、従来よりも大きく、表面が平滑な粒子が得られ、しかもその合成粉末から粉砕処理することなく、特定粒度の粉末を得ることにより、発光効率の優れる５９５ｎｍ以上の波長に蛍光ピークを有する蛍光体とその製造方法が開示されている。

[0008] 具体的には、組成が$(Ca_{1.67}、Eu_{0.08})(Si、Al)_{12}(O、N)_{16}$である（ｘ＋ｙ＝１．７５、Ｏ／Ｎ＝０．０３）α型サイアロン蛍光体であって、４５５ｎｍの青色光によって励起した場合に得られた蛍光スペクトルのピーク波長が５９９～６０１ｎｍの範囲であり、発光効率（＝外部量子効率＝吸収率×内部量子効率）が６１～６３％であるα型サイアロン蛍光体が開示されている。

[0009] しかしながら、同文献には、蛍光ピーク波長が６０１ｎｍより大きな蛍光体で実用可能な発光効率を有する具体例は示されていない。

[0010] 特許文献３には、一般式：$(Ca_{\alpha}、Eu_{\beta})(Si、Al)_{12}(O、N)_{16}$（但し、１．５＜α＋β＜２．２、０＜β＜０．２、Ｏ／Ｎ≦０．０４）で示されるα型サイアロンを主成分とし、比表面積が０．１～０．３５m^2／ｇである蛍光体を用いたことを特徴とする発光装置、それを用いた車両用灯具

、およびヘッドランプが開示されている。

[0011] 同文献には、４５５ｎｍの青色光によって励起した場合に得られた蛍光スペクトルのピーク波長が５９２、５９８及び６００ｎｍであるα型サイアロン蛍光体の実施例が開示されており、それらの発光効率（＝外部量子効率）は、各々、６１．０、６２．７、及び６３．２％となっている。

[0012] しかしながら、同文献には、蛍光ピーク波長が６００ｎｍより大きな蛍光体で実用可能な発光効率を有する具体例は示されていない。

[0013] 特許文献４には、一般式：$Ca_xEu_ySi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$（但し、１．３７≦ｘ≦２．６０、０．１６≦ｙ≦０．２０、３．６≦ｍ≦５．５０、０≦ｎ≦０．３０、ｍ＝２ｘ＋３ｙ）で表され、窒化ケイ素粉末、ユーロピウム源、及びカルシウム源の混合物を、不活性ガス雰囲気中で焼成して予めＣａ含有α型サイアロン前駆体を得た上で、該Ｃａ含有α型サイアロン前駆体にアルミニウム源を混合し、不活性ガス雰囲気中で再度焼成してＣａ含有α型サイアロン焼成物を得て、更に不活性ガス雰囲気中で熱処理することにより得られるＣａ含有α型サイアロン蛍光体粉末とその製造方法が開示されている。

[0014] 同文献には、４５０ｎｍの青色光によって励起した場合に得られた蛍光スペクトルのピーク波長が６０２ｎｍから６０５ｎｍであるＣａ含有α型サイアロン蛍光体の実施例が開示されており、それらの発光効率（＝外部量子効率）は、５４％以上となっている。

[0015] しかしながら、同文献には、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍより大きな蛍光体で実用可能な発光効率を有する具体例は示されていない。

[0016] 特許文献５には、焼成することによりサイアロン蛍光体を構成しうる金属化合物混合物を、特定の圧力のガス中において、特定の温度範囲で焼成した後に、特定の粒径まで粉砕、分級し、さらに熱処理を施すことにより、従来のものに比し高輝度発光する特有な性質を有するサイアロン蛍光体とその製造方法が開示されている。

[0017] しかしながら、同文献に具体的に開示されるのは、ピークの発光強度が開

示されているのみであり、ピークの発光強度は測定装置、測定条件により変化するため、実用可能なまでの発光強度が得られているかは定かでない。

[0018] 特許文献６には、Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンにおいて、ｘ、ｙ、ｍ、ｎが、０．５≦ｘ＜２．０、０＜ｙ＜０．４、０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０、１．０≦ｍ＜４．０、ｙ≦ｎ＜（ｘ＋ｙ）の範囲内にあり、Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成がSi_3N_4－ａ（ＣａＯ・３ＡｌＮ）－ｂＥｕＯとSi_3N_4－ｃ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯとの２本の組成線の間の範囲内で、ａ、ｂ、ｃが、０．５≦ａ＜２．５、０＜ｂ＜０．４、１５≦ｃ＜０．８５の範囲内であるサイアロン蛍光体とすることにより、ピーク波長が５９３ｎｍ～６２０ｎｍのサイアロン蛍光体粉末が得られることが記載されている。

[0019] しかしながら、同文献に具体的に開示されるのは、ピークの発光強度が開示されているのみであり、ピークの発光強度は測定装置、測定条件により変化するため、実用可能なまでの発光強度が得られているかは定かでない。

先行技術文献

特許文献

[0020] 特許文献1：特開２００２－３６３５５４号公報

特許文献2：特開２００９－９６８８２号公報

特許文献3：特開２００９－９６８８３号公報

特許文献4：特開２０１２－２２４７５７号公報

特許文献5：特開２００５－００８７９４号公報

特許文献6：特開２００５－３０７０１２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0021] 白色ＬＥＤの演色性及び発光効率を改善する目的、又は、所望の波長の橙色から赤色の発光を得る目的で、実用に値する高輝度な蛍光体が求められて

いるにもかかわらず、以上のように、蛍光ピーク波長が６０５～６１５ｎｍの広い蛍光ピーク波長において、実用に値する高効率なα型サイアロン蛍光体は知られていない。

[0022] 本発明は、６０５～６１５ｎｍの蛍光ピーク波長を有するα型サイアロン蛍光体からなる酸窒化物蛍光体について、従来よりも外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末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

[0023] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、

組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末は、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍの広い波長域で蛍光を発し、その際の外部量子効率が特に大きい、酸窒化物蛍光体粉末が得られることを見出し、本発明に至った。

[0024] 即ち、本発明は、

組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末に関する。

[0025] また、本発明は、さらにＬｉを５０～１００００ｐｐｍ含む前記酸窒化物蛍光体粉末に関する。

[0026] また、本発明は、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍ～６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発し、その際の外部量子効率が５４％以上である前記酸窒化物蛍光体粉末に関する。

[0027] また、本発明は、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（D_{50}）が１０．０～２０．０μｍであり、かつ、比表面積が０．２～０．６m^2／ｇであることを特徴とする前記酸窒化物蛍光体粉末に関する。

[0028] また、本発明は、

組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末を製造するための原料として使用する結晶質窒化ケイ素粉末であり、酸素含有量が０．２～０．９質量％であり、平均粒子径が１．０～１２．０μｍであり、比表面積が０．２～３．０m^2／ｇであることを特徴とする酸窒化物蛍光体粉末製造用窒化ケイ素粉末に関する。

[0029] さらに、本発明は第２の側面において、

組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表される組成となるように、ケイ素源となる物質と、アルミニウム源となる物質と、カルシウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質とを混合し、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成することにより、前記一般式で表される酸窒化物焼成物を得る第１工程と、

前記酸窒化物焼成物を熱処理する第２工程と、

を有することを特徴とする酸窒化物蛍光体粉末の製造方法に関する。

[0030] また、本発明は、第２の側面の第１の態様において、前記第２工程の熱処理を、不活性ガス雰囲気中または還元雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で行う酸窒化物蛍光体粉末の製造方法に関する。

[0031] また、本発明は、第２の側面の第２の態様において、前記第２工程の熱処

理を、Ｌｉが存在する条件下で、不活性ガス雰囲気中、又は、還元性ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度で行い、好ましくはＬｉを５０～１００００ｐｐｍ含むようにする酸窒化物蛍光体粉末の製造方法に関する。

[0032] この第２の側面において、本発明は、前記ケイ素源となる物質が窒化ケイ素粉末であり、前記窒化ケイ素粉末の酸素含有量が０．２～０．９質量％であり、平均粒子径が１．０～１２．０μｍであり、比表面積が０．２～３．０m^2／ｇであることを特徴とする酸窒化物蛍光体粉末の製造方法に関する。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

で表される酸窒化物蛍光体において、

１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末、またはさらにＬｉを５０～１００００ｐｐｍ含むα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末とすることにより、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍの広い波長域で蛍光を発し、その際の外部量子効率が特に大きい、高効率な酸窒化物蛍光体粉末が提供される。また、本発明は、その酸窒化物蛍光体粉末の製造に好適に用いることができる窒化ケイ素粉末、及びその酸窒化物蛍光体粉末の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]図１は実施例１～１９の酸窒化物蛍光体粉末製造用窒化ケイ素粉末を示す走査型電子線顕微鏡写真である。

[図2]図２は実施例４及び比較例１、２の酸窒化物蛍光体粉末の蛍光スペクトルである。

[図3]図３は実施例４の酸窒化物蛍光体粉末を示す走査型電子線顕微鏡写真である。

[図4]図４は実施例４の酸窒化物蛍光体粉末のＸＲＤパターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0035] 本開示において、数値限定されている場合、有効数字が考慮されていると理解されるべきである。たとえば、６１０～６１５ｎｍの数値範囲は６０９．５～６１５．４ｎｍの範囲を意味する。

[0036] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0037] 本発明は、組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

で表される酸窒化物蛍光体において、

１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末とすることにより、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍの広い波長域で蛍光を発し、その際の外部量子効率が特に大きい、酸窒化物蛍光体粉末に関するものである。

[0038] α型サイアロン、特に、Ｃａ含有α型サイアロンとは、α型窒化ケイ素のＳｉ－Ｎ結合の一部がＡｌ－Ｎ結合およびＡｌ－Ｏ結合に置換され、Ｃａイオンが格子内に侵入固溶して電気的中性が保たれた固溶体である。

[0039] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末であるα型サイアロン蛍光体は、前記Ｃａイオンに加えてＥｕイオンが格子内に侵入固溶することで、Ｃａ含有α型サイアロンが賦活されて、青色光によって励起され、前記一般式で表される黄色から橙色の蛍光を発する蛍光体となる。

[0040] 一般的な希土類元素を賦活させたα型サイアロン蛍光体は、特許文献１に記載されているとおり、$Me_{\alpha}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$（Ｍｅは、Ｃａ、Ｍｇ、Ｙ、又はＬａとＣｅを除くランタニド金属の一種若しくは二種以上）で表され、金属Ｍｅは、$(Si, Al)_3(N, O)_4$の４式量を含むα型サイアロンの大きな単位胞３個当たり最低１個から、単位胞１個当た

り最高１個まで固溶する。固溶限界は、一般に、金属元素Ｍｅが二価のとき、前述の一般式において、０．６＜ｍ＜３．０、且つ、０≦ｎ＜１．５であり、金属Ｍｅが三価のとき、０．９＜ｍ＜４．５、且つ、０≦ｎ＜１．５である。この範囲以外ではα型サイアロン単相とはならないことが知られている。

[0041] また、金属Ｍｅがα型サイアロンの格子内に固溶した際に電気的中性を保つために、Ｓｉの一部がＡｌに置換される。置換量は式、ｍ=β×αで表される。式中の係数βはα型サイアロン蛍光体に固溶する金属元素Ｍｅの価数から、式中αはα型サイアロン蛍光体に固溶する金属元素Ｍｅの量から与えられる数値である。α型サイアロン蛍光体に固溶する金属元素Ｍｅが複数存在する場合には、ｍ＝β１×α１＋β２×α２のように表すことができる。

[0042] 前述の一般的にα型サイアロン単相が得られる組成範囲内について、一般式中のｍ、ｎの変化にともない、発光波長などの蛍光特性がどのように変化するか検討がなされている。一方、α型サイアロン蛍光体に固溶する金属元素Ｍｅの比率等については十分検討されているとは言い難く、また、α型サイアロン蛍光体中に固溶する発光中心であるＥｕの量が多くなると、濃度消光と呼ばれる発光効率の低下が起こるため、Ｅｕ量は比較的小さい組成範囲が検討されているのみであった。発明者は、６０５ｎｍ以上の蛍光ピーク波長を発するα型サイアロン蛍光体を得るべく、Ｃａ含有サイアロン蛍光体粉末の組成、特に、α型サイアロンに固溶するＣａ、Ｅｕの量と比率について鋭意検討し、ある特定の組成範囲において、６０５ｎｍ以上の蛍光ピーク波長を発し、その際の発光効率が飛躍的に向上することを見出したものである。

[0043] 次に、本発明の酸窒化物蛍光体粉末について具体的に説明する。

[0044] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、

組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

において、

１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末である。

[0045] 前述したように、α型サイアロンへのＣａイオンおよびＥｕイオンの侵入固溶量を示す値であるｘ１＋ｘ２は、ｙ＝２ｘ１＋３ｘ２で表されるように、α型サイアロンへのＡｌ置換量であるｙと関連した値である。一方、ｘ２／ｘ１は、ｙ＝２ｘ１＋３ｘ２を満たすように任意に決定できる値である。しかしながら、従来は、Ｅｕ量が大きくなると濃度消光と呼ばれる発光効率の低下が起こるため、α型サイアロン中に一定以上の量が存在しない組成領域でのみ、検討がなされていた。つまり、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、且つ、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７を満たす組成領域では、検討がなされていなかった。発明者らは、ｘ２／ｘ１の比率が、α型サイアロンの発光波長に大きく影響することを見出し、ｘ２／ｘ１で本発明を規定することが、６０５ｎｍ以上の蛍光ピーク波長を有するα型サイアロン蛍光体を得るために重要であることを明らかにした。また、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、且つ、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７の条件を満たした時に、６０５ｎｍ以上のピーク波長を有し、高い外部量子効率を有するα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末が得られることを見出した。

[0046] ｘ１＋ｘ２が１．１０より小さくなるか、若しくは、ｘ２／ｘ１が０．１８より小さくなると蛍光ピーク波長が６０５ｎｍより小さくなる。また、ｘ１＋ｘ２が１．７０より大きくなるか、若しくは、ｘ２／ｘ１が０．４７より大きくなると蛍光強度が小さくなるとともに外部量子効率が５４％より小さくなる。

[0047] 本発明においては、前記ｙ及びｚの範囲は、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０である。ｙおよびｚがこの範囲の組成である場合、蛍光ピーク波長が６０５～６１５ｎｍの範囲で、外部量子効率が５４％以上の高効率な酸窒化物蛍光体粉末が提供される。

[0048] 前記ｙが３．６より大きくなると、外部量子効率が５４％より小さくなる

。また、前記ｙが２．８より小さくなると、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍより小さくなる。さらに、前記ｚはα型サイアロンへの酸素の置換固溶量に関する値である。ｚが１より大きくなると、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍより小さくなる。また、０≦ｙ＜１．０、０≦ｚ＜１．５の範囲ではβ型サイアロンが生成し、外部量子効率が５４％より小さくなる。

[0049] また、本発明においては、前記ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．２０≦ｘ１＋ｘ２≦１．５０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．３３、２．８≦ｙ≦３．２、０．０≦ｚ≦０．２であることが好ましい。ｘ１、ｘ２、ｙおよびｚがこの範囲の組成である場合、蛍光ピーク波長が６１０ｎｍ～６１５ｎｍの範囲で、６０％以上と特に高い外部量子効率を備えた酸窒化物蛍光体粉末が提供される。

[0050] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、好ましい態様において、さらにＬｉを５０～１００００ｐｐｍ、より好ましくは５０～１０００ｐｐｍ、さらに好ましくは１００～６００ｐｐｍ含む。Ｌｉを特定量含むことで外部量子効率がより向上される。

[0051] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、ＣｕＫα線を用いたＸ線回折（ＸＲＤ）装置により結晶相を同定すると、三方晶に分類されるα型サイアロン結晶相からなる。

[0052] ＸＲＤ測定における結晶相の同定は、Ｘ線パターン解析ソフトを用いて行うことができる。解析ソフトとしては、リガク社製ＰＤＸＬ等が挙げられる。尚、酸窒化物蛍光体粉末のＸＲＤ測定は、リガク社製Ｘ線回折装置（ＵｌｔｉｍａⅣ Ｐｒｏｔｅｃｔｕｓ）および解析ソフト（ＰＤＸＬ）を用いて行った。

[0053] 酸窒化物蛍光体粉末に含まれるＬｉ含有量（全Ｌｉ含有量）は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を用いて定量分析することが出来る。酸窒化物蛍光体粉末をリン酸、過塩素酸、硝酸、フッ化水素酸にて加熱分解、純水にて定容し、ＩＣＰ－ＡＥＳにて定量分析することで、Ｌｉ含有量を求めることができる。

[0054] 本発明の好ましい態様では、Ｃａ含有α型サイアロンを主成分とする酸窒化物蛍光体焼成物を作製した後、Ｌｉが存在する条件下で熱処理を行うことから、Ｌｉは酸窒化物蛍光体粉末の表面近傍に存在している。つまり、Ｃａ含有α型サイアロンを主成分とする酸窒化物蛍光体の結晶格子内には殆ど存在しておらず、粒子表面に多く存在している。

[0055] 酸窒化物蛍光体粉末の内部に存在するＬｉ量は、次のようにして求めることができる。酸窒化物蛍光体粉末を１Ｎ硝酸中で５時間酸処理することで、酸窒化物蛍光体の表面層を除去した後、前記ＩＣＰ－ＡＥＳ定量分析にて粒子内Ｌｉ含有量を求め、前述の全Ｌｉ含有量との差から、表面Ｌｉ量の割合を式（１）にて算出することができる。

（（全Ｌｉ含有量一粒子内Ｌｉ含有量）／全Ｌｉ含有量）×１００・・・式（１）

[0056] また、前記硝酸処理前後での重量変化から、エッティング量（深さ）を、酸窒化物蛍光体粉末を球形粒子と仮定して算出した場合、１～１００ｎｍの厚みであった。従って、表面から１～１００ｎｍに存在するＬｉを表面Ｌｉ量と定義することができる。表面近傍に存在するＬｉ量は、蛍光体粉末全体のＬｉ含有量の５０％以上、好ましくは６０％以上であることが好ましい。本発明において、表面近傍に存在するＬｉ量が蛍光体粉末全体のＬｉ含有量のＬｉ含有量が５０％以上であると、発光ピーク波長の向上の効果、外部量子効率が向上する効果が好ましく得られる。

[0057] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末を白色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であり、かつ、比表面積は０．２～０．６m^2／ｇであることが好ましい。D_{50}が１０．０μｍより小さく、また、比表面積が０．６m^2／ｇより大きい場合は、発光強度が低くなることがあり、D_{50}が２０．０μｍより大きく、また、比表面積が０．２m^2／ｇより小さい場合は、蛍光体を封止する樹脂中に均一分散し難くなり、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。

[0058] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末の粒子径および比表面積を制御する方法としては、原料となる窒化ケイ素粉末の粒子径を制御することで可能である。平均粒子径が１．０μｍ以上の窒化ケイ素粉末を用いた場合には、酸窒化物蛍光体粉末の$Ｄ_{50}$は１０μｍ以上で、且つ、比表面積が０．２～０．６$ｍ^2$／ｇとなり、外部量子効率がより大きくなるため好ましい。

[0059] 酸窒化物蛍光体粉末の$Ｄ_{50}$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。また、酸窒化物蛍光体粉末の比表面積は、島津社製フローソーブ２３００型比表面積測定装置（窒素ガス吸着法によるＢＥＴ法）で測定した。

[0060] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、４５０ｎｍの波長域の光の励起によって、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍ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５４％以上を示す。これにより、本発明の酸窒化物蛍光体粉末では、青色の励起光により長波の橙色～赤色の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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、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。

[0064] 特に、励起光のピーク波長が３３０～５００ｎｍの範囲にある発光源は、本発明の酸窒化物蛍光体粉末に好適である。紫外領域では、酸窒化物蛍光体粉末の発光効率が高く、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、本発明の酸窒化物蛍光体粉末の橙

色～赤色の蛍光と、緑色蛍光体の緑色及び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。

[0065] さらに、本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、物体色が橙色～赤色を示すので、酸化鉄等、鉄や銅、マンガン、クロムなどの重金属を含有する顔料の代替材料として、塗料やインク等に適用することができる。さらには、紫外線、可視光吸収材料として、幅広い用途に使用することができる。

[0066] 次に、本発明の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法について具体的に説明する。

[0067] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末は、組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

において、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表される組成となるように、ケイ素源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、カルシ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、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成することにより得られる。

[0068] 好ましくは、得られた焼成物を、さらに、熱処理する。熱処理としては、第１の態様では、不活性ガス雰囲気中または還元雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で熱処理する。また、第２の態様では、Ｌｉが存在する条件下、とりわけ、不活性ガス雰囲気中、又は、還元性ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度で熱処理する。

[0069] 原料のケイ素源となる物質は、ケイ素の窒化物、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。特に、結晶性窒化ケイ素が好ましく、結晶性窒化ケイ素を用いることにより、外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末を得ることが出来る。

[0070] 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。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。特に好ましくは、窒化ユーロピウム（ＥｕＮ）である。ＥｕＮを用いることでｚを小さくする

ことが可能であり、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍ以上の酸窒化物蛍光体粉末が得られ易くなる。

[0071] 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。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。特に好ましくは、窒化カルシウム（Ca_3N_2）である。Ca_3N_2を用いることでｚを小さくすることが可能であり、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍ以上の酸窒化物蛍光体粉末が得られ易くなる。

[0072] 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。特に好ましくは、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）である。ＡＩＮを用いることでｚを小さくすることが可能であり、蛍光ピーク波長が６０５ｎｍ以上の酸窒化物蛍光体粉末が得られ易くなる。

[0073] また、本発明の酸窒化物蛍光体粉末の製造原料としての窒化ケイ素粉末の平均粒子径は、１．０μｍ以上１２．０μｍ以下が好ましい。さらに好ましくは３．０μｍ以上１２．０μｍ以下である。平均粒子径が１．０μｍ未満では酸素含有量が増加する傾向があり、外部量子効率が小さくなり易い。平均粒子径が１２．０μｍを超えると、製造が難しく実用的ではない。なお、窒化ケイ素粉末の平均粒子径は、該窒化ケイ素粉末の走査型電子顕微鏡写真から測定した。具体的には、走査型電子顕微鏡像写真内に円を描き、その円に接する個々の粒子について、粒子に内接する最大の円を定め、その円の直径をその粒子の径とし、それらの粒子の径の平均をとることにより粉末の平均粒子径を算出した。対象とする測定粒子の数は、約５０～１５０個になるようにした。

[0074] また、窒化ケイ素粉末の比表面積は、０．２～３．０m^2／ｇが好ましい。さらに好ましくは０．２m^2／ｇ以上、１．０m^2／ｇ以下である。結晶質窒化ケイ素粉末の比表面積を０．２m^2／ｇ未満にする事は製造上難しく実用的ではなく、素子化する上で不都合を生じる。比表面積が３m^2／ｇを超えると

、外部量子効率が小さくなり易く、０．２～３．０m^2／ｇが好ましい。なお、比表面積は、島津社製フローソーブ２３００型比表面積測定装置（窒素ガス吸着法によるＢＥＴ法）で測定した。

[0075] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末の製造に用いる窒化ケイ素粉末として、上記の如く、結晶質窒化ケイ素粉末を好ましく用いることができ、α型窒化ケイ素粉末であることが好ましい。

[0076] 本発明は１つの側面において、本発明の酸窒化物蛍光体粉末の製造に用いる窒化ケイ素粉末として、特に酸素含有量が少ない結晶質窒化ケイ素粉末、α型窒化ケイ素粉末を好ましく用いることができる。従来の蛍光体原料としての窒化ケイ素粉末の酸素含有量は、１．０～２．０質量％であり、本発明に従い酸素含有量が０．２～０．９質量％と少ない窒化ケイ素粉末を蛍光体原料に用いることにより、従来のα型サイアロン蛍光体よりも蛍光強度の高い酸窒化物蛍光体粉末を得ることができる。窒化ケイ素中の酸素含有量は、好ましくは、０．２～０．８質量％、さらに好ましくは酸素量０．２～０．４質量％である。酸素量を０．２質量％未満にする事は製造上難しく、酸素量が０．９質量％を超えると本発明の酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性の顕著な向上が得られ難くなる。なお、含有酸素の測定は、ＬＥＣＯ社製酸素窒素同時分析装置で測定した。

[0077] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末製造用に好ましく用いることができる窒化ケイ素粉末は、含窒素シラン化合物および／または非晶質（アモルファス）窒化ケイ素粉末を熱分解して得ることができる。含窒素シラン化合物としては、シリコンジイミド（$Si(NH)_2$）、シリコンテトラアミド、シリコンニトロゲンイミド、シリコンクロルイミド等が挙げられる。これらは、公知の方法、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などによって製造される。

[0078] また、非晶質窒化ケイ素粉末は、公知の方法、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℃～１４６０℃の範囲

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などによって製造されたものが用いられる。非晶質窒化ケイ素粉末及び含窒素シラン化合物の平均粒子径は、通常、０．００３～０．０５μｍである。

[0079] 前記の含窒素シラン化合物、非晶質窒化ケイ素粉末は加水分解し易く、酸化され易いので、これらの原料粉末の秤量は、不活性ガス雰囲気中で行う。また、前記含窒素シラン化合物の加熱分解に用いる加熱炉に流通させる窒素ガス中の酸素濃度を０～２．０ｖｏｌ％の範囲で制御できる。前記含窒素シラン化合物の加熱分解時の雰囲気中の酸素濃度を、例えば、１００ｐｐｍ以下、好ましくは１０ｐｐｍ以下などに規定して、低酸素含有量の非晶質窒化ケイ素粉末を得る。非晶質窒化ケイ素粉末の酸素含有量が低いほど、得られる結晶質窒化ケイ素粒子の酸素含有量も低くなる。また、反応容器材質および粉末取り扱い機器における粉末と金属との擦れ合い状態を改良した公知の方法により、非晶質窒化ケイ素粉末に混入する金属不純物は１０ｐｐｍ以下に低減される。

[0080] 次に、含窒素シラン化合物および／または非晶質窒化ケイ素粉末を１３００～１７００℃の範囲で、窒素又はアンモニアガス雰囲気下で焼成して結晶質窒化ケイ素粉末を得る。焼成の条件（温度と昇温速度）を制御することで、粒子径を制御する。本発明の場合、低酸素の結晶質窒化ケイ素粉末を得るためには、含窒素シラン化合物から非晶質窒化ケイ素粉末を焼成する際の窒素ガス雰囲気焼成に同時含有させる酸素を制御する必要がある。大きな粒子径の結晶質窒化ケイ素粉末を得るためには、非晶質窒化ケイ素粉末から結晶質窒化ケイ素粉末を焼成する際、４０℃／ｈ以下のようなゆっくりとした昇温が必要である。このようにして得られた結晶質窒化ケイ素粉末は図１に示すように、大きな一次粒子がほぼ単分散の状態にあり、凝集粒子、融着粒子はほとんどない。得られた結晶質窒化ケイ素粉末は金属不純物１００ｐｐｍ以下の高純度粉末である。また、この結晶質窒化ケイ素粉末を酸洗浄するなど化学的処理をする事で低酸素の結晶質窒化ケイ素粉末が得られる。このよ

うにして、本発明の酸素量が０．２～０．９質量％の酸窒化物蛍光体粉末製造用窒化ケイ素粉末を得ることができる。

[0081] また、このようにして得られた窒化ケイ素粉末は、金属シリコンの直接窒化法により製造された窒化ケイ素と違って、強力な粉砕を必要とせず、そのため、不純物量が１００ｐｐｍ以下と極めて少ないという特徴がある。本発明の結晶質窒化ケイ素粉末に含まれる不純物（Ａｌ、Ｃａ、Ｆｅ）は、１００ｐｐｍ以下、好ましくは２０ｐｐｍ以下とすることで、外部量子効率が大きい酸窒化物蛍光体粉末が得られるので好ましい。

[0082] 上記の低酸素含有量の窒化ケイ素粉末原料は、本発明の酸窒化物蛍光体粉末の製造に一般的に好ましく使用できる。特に、前記の組成式において、前記ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚが、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０である酸窒化物蛍光体粉末の製造でも有用である。この組成において、窒化ケイ素粉末原料が、上記の低酸素含有量であるとともに、その平均粒子径が、前述した１．０μｍ以上１２．０μｍ、さらには３．０μｍ以上１２．０μｍ以下の範囲であり、その比表面積が、０．２～３．０m^2／ｇ、さらには、０．２m^2／ｇ以上１．０m^2／ｇ以下の範囲であることが好ましい。窒化ケイ素粉末原料の酸素含有量、平均粒子径、及び比表面積がこの範囲にあると、得られる酸窒化物蛍光体粉末が、４５０ｎｍの波長の光で励起されて発光する蛍光のピーク波長が６０５～６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発し、その際の外部量子効率が５４％以上となるので好ましい。

[0083] また、上記の低酸素含有量の窒化ケイ素粉末原料は、特に、前記の組成式において、前記ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚが、１．２０≦ｘ１＋ｘ２≦１．５０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．３３、２．８≦ｙ≦３．２、０．０≦ｚ≦０．２０である酸窒化物蛍光体粉末の製造においても有用である。この組成において、窒化ケイ素粉末原料が、上記の低酸素含有量であるとともに、その平均粒子径が、前述した１．０μｍ以上１２．０μｍ、さらには３．０μｍ以上１２．０μｍ以下の範囲であり、その比表面積が、０．２～３．０m^2／ｇ

、さらには、０．２ｍ^2／ｇ以上１．０ｍ^2／ｇ以下の範囲であることが好ましい。窒化ケイ素粉末原料の酸素含有量、平均粒子径、及び比表面積がこの範囲にあると、得られる酸窒化物蛍光体粉末が、４５０ｎｍの波長の光で励起されて発光する蛍光のピーク波長が６１０～６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発し、その際の外部量子効率が６０％以上となるので好ましい。

[0084] 焼成においては、焼結を促進し、より低温でα型サイアロン結晶相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。特に、窒化リチウムを用いた場合には、蛍光ピーク波長が大きくなり好ましい。また、Ｌｉ含有化合物の添加量は、酸窒化物焼成物１ｍｏｌに対して、Ｌｉ元素として０．０１～０．５ｍｏｌが適当である。

[0085] ケイ素源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、カルシ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。

[0086] ケイ素源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、カルシウム源となる物質と、アルミニウム源となる物質との混合物を、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成することで、前記組成式で表される酸窒化物焼成物を得ることができる。１５００℃より低いとα型サイアロンの生成に長時間の加熱を要し、実用的ではない。２０００℃より高いと窒化ケイ素およびα型サイアロンが昇華分解し遊離のシリコンが生成するため、外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末が得られなくなる。不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃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。混合物を充填する坩堝には、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酸窒化物焼成物は、凝集が少なく、分散性が良好な粉体である。

[0087] 上記の焼成により得られた酸窒化物焼成物は更に熱処理してもよい。得られた酸窒化物焼成物を、不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で熱処理することで、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発する際の外部量子効率が特に高い酸窒化物蛍光体粉末を得ることができる。より外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末を得るためには、熱処理温度を１５００～１６００℃の範囲とすることが好ましい。熱処理温度が１１００℃に満たない場合、または１６００℃を超える場合は、得られる酸窒化物蛍光体粉末の外部量子効率が小さくなる。熱処理を行う場合の最高温度での保持時間は、特に高い外部量子効率を得るには、０．５時間以上であることが好ましい。４時間を越えて熱処理を行なっても、時間の延長に伴った外部量子効率の向上は僅かに留まるか、殆ど変わらないため、熱処理を行う場合の最高温度での保持時間としては、０．５～４時間の範囲であることが好ましい。

[0088] 不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で熱処理することが可能であれば、熱処理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。混合物を充填する坩堝には、ＢＮ製の坩堝、窒化ケイ素製の坩堝、黒鉛製の坩堝、炭化ケイ素製の坩堝を用いることができる。

[0089] 前記の不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で熱処理することによって、本発明の酸窒化物蛍光体粉末

の外部量子効率及び蛍光ピーク波長における発光強度が向上する。

[0090] 上記の焼成により得られた酸窒化物焼成物は、１つの好ましい態様において、更にＬｉが存在する条件下で熱処理される。得られた酸窒化物焼成物を、不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度範囲で熱処理することで、Ｌｉ含有量が５０～１００００ｐｐｍの酸窒化物蛍光体粉末が得られ、４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍから６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発する際の外部量子効率が特に高い酸窒化物蛍光体粉末を得ることができる。

[0091] Ｌｉが存在する条件下での熱処理としては、中間物の酸窒化物焼成物に、Ｌｉ化合物を混合し熱処理する方法、さらには、熱処理に用いる坩堝中に事前にＬｉ化合物を入れ、１２００～１６００℃の温度範囲にて焼成し、その坩堝を用い、中間物の酸窒化物焼成物を熱処理する方法、さらには、酸窒化物焼成物を入れた坩堝と、Ｌｉ化合物を入れた坩堝を同時に、不活性ガス雰囲気中、又は還元性ガス雰囲気中で熱処理する方法などが挙げられる。Ｌｉ化合物としては、炭酸リチウム、酸化リチウム、窒化リチウムなどが挙げられる。また、中間物の酸窒化物焼成物にＬｉ化合物を混合し熱処理する方法においては、添加するＬｉ化合物の量としては、酸窒化物焼成物１００ｇに対して、０．４ｇ～１８．５ｇが適当である。さらに、熱処理に用いる坩堝中に事前にＬｉ化合物を入れ、１２００～１６００℃の温度範囲にて焼成し、その坩堝用い、中間物の酸窒化物焼成物を熱処理する方法においては、Ｌｉ化合物の量としては、酸窒化物焼成物１００ｇに対して、０．４ｇ～１８．５ｇが適当である。

[0092] より外部量子効率が高い酸窒化物蛍光体粉末を得るためには、熱処理温度を１４５０～１６００℃の範囲とすることが好ましい。熱処理温度が１４５０℃に満たない場合、または１６００℃を超える場合は、得られる酸窒化物蛍光体粉末の外部量子効率の改善幅が小さくなる。熱処理を行う場合の最高温度での保持時間は、特に高い外部量子効率を得るには、０．５時間以上であることが好ましい。４時間を越えて熱処理を行なっても、時間の延長に伴

った外部量子効率の向上は僅かに留まるか、殆ど変わらないため、熱処理を行う場合の最高温度での保持時間としては、０．５～４時間の範囲であることが好ましい。

[0093] 不活性ガス雰囲気中、または還元性ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度範囲で熱処理することが可能であれば、熱処理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、炭化ケイ素製の坩堝を用いることができる。

[0094] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末の好ましい一態様は、前記記載の製造方法により得られる蛍光体粉末であり、より詳しくは、ケイ素源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、カルシ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、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成し、次いで、不活性ガス雰囲気中または還元雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で熱処理することにより得られる、組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

において、

１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表される酸窒化物蛍光体粉末である。

[0095] 本発明の酸窒化物蛍光体粉末の好ましいもう一態様は、前記記載の製造方法により得られる蛍光体粉末であり、より詳しくは、ケイ素源となる物質と、ユーロピウム源となる物質と、カルシ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、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成し、次いで、Ｌｉが存在する条件下で、不活性ガス雰囲気中、又は、還元性ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度で熱処理することにより得られる、組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

において、

１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０で表され、さらにＬｉを５０～１０００ｐｐｍ含むα型サイアロンと窒化アルミニウムとを含む酸窒化物蛍光体粉末である。

実施例

[0096] 以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

[0097] （実施例１）

窒化ケイ素と窒化ユーロピウム、窒化アルミニウム、窒化カルシウムを、表１の酸窒化物の設計組成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。窒化ケイ素粉末の比表面積、平均粒子径及び酸素量は、それぞれ、０．３m^2／ｇ、８．０μｍ、及び０．２９質量％であった。得られた混合粉末を窒化ケイ素製の坩堝に入れて、黒鉛抵抗加熱式の電気炉に仕込み、電気炉内に窒素を流通させながら、常圧を保った状態で、１７２５℃まで昇温した後、１７２５℃で１２時間保持して、酸窒化物焼成物を得た。

[0098] 得られた酸窒化物焼成物を解砕して粒子径が５～２０μｍの粉末を分級によって得た後、得られた粉末をアルミナ坩堝に入れて、黒鉛抵抗加熱式の電気炉に仕込み、電気炉内に窒素を流通させながら、常圧を保った状態で、１６００℃まで昇温した後、１６００℃で１時間保持して、本発明の酸窒化物蛍光体粉末を得た。

[0099] 得られた酸窒化物蛍光体粉末のD_{50}は１７．８μｍ、比表面積は０．２４m^2／ｇであった。本発明の酸窒化物蛍光体粉末の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。また、前記酸窒化物蛍光体粉末の比表面積は、島津社製フローソーブ２３００型比表面積測定装置を用いて、窒素ガス吸着法によるＢＥＴ法で測定した。

[0100] また、得られた酸窒化物蛍光体粉末のＸＲＤ測定を行った。酸窒化物蛍光

体粉末は、α型サイアロン結晶相からなっていた。

[0101] さらに、得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性を評価するために、日本分光社製ＦＰ－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１に係る酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性の評価結果と、比表面積、および、D_{50}を表２に示す。

[0102] （実施例２～１５）

酸窒化物蛍光体粉末が表１の設計組成になるように、実施例２～１５に係る原料粉末を秤量し混合したこと以外は、実施例１と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例１と同様の方法で測定した。その結果を、表２に記載した。また、図２に実施例４及び後述する比較例１、２の発光スペクトルを示す。実施例４の蛍光ピーク波長は６１０．０ｎｍと比較例１の５９６．５ｎｍ、比較例２の６０２．５ｎｍに比べ、大きく長波長化していることが分かる。

[0103] また、図３に実施例４の酸窒化物蛍光体粉末の走査型電子線顕微鏡写真を示す。図より、粒子径が比較的に揃っており、また、凝集の少ない蛍光体粉末となっていることが分かる。さらに、図４には、実施例４のＸＲＤパターンを示す。図より明らかなように、α型サイアロン結晶相単相からなっていることが分かる。

[0104] また、表１及び２より、実施例４、５、７、８、１０、１１のように、前記一般式において、１．２０≦ｘ１＋ｘ２≦１．５０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．３３、２．８≦ｙ≦３．２、０．０≦ｚ≦０．２０の範囲である酸窒化物蛍光体粉末は、蛍光ピーク波長が６１０ｎｍ～６１５ｎｍと長波長の

蛍光ピーク波長であるともとに、６０％以上と特に大きな外部量子効率であることが分かる。

[0105] （実施例１６～１９）

酸窒化物蛍光体粉末が表１の設計組成になるように、原料粉末として、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化ユーロピウムを用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例１と同様の方法で測定した。その結果を、表２に記載した。

[0106] 実施例１６のように、前記一般式において、１．２０≦ｘ１＋ｘ２≦１．５０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．３３、２．８≦ｙ≦３．２、０．０≦ｚ≦０．２０の範囲である酸窒化物蛍光体粉末は、蛍光ピーク波長が６１０ｎｍ～６１５ｎｍと長波長の蛍光ピーク波長であるともとに、６０％以上と特に大きな外部量子効率であることが分かる。

[0107] （比較例１～１１）

酸窒化物蛍光体粉末が表１の設計組成になるように、比較例１～１１に係る原料粉末を秤量し混合したこと以外は、実施例１と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例１と同様の方法で測定した。その結果を、表２に記載した。

[0108] （比較例１２、１３）

酸窒化物蛍光体粉末が表１の設計組成になるように、原料粉末として、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化ユーロピウムを用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例１と同様の方法で測定した。その結果を、表２に記載した。

[0109] （実施例２０）

原料の窒化ケイ素粉末の酸素量を、０．７５質量％とした以外は、実施例４と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末

の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例４と同様の方法で測定した。その結果を、表３に記載した。窒化ケイ素粉末の酸素量が０．２９質量％である実施例４の熱処理後の外部量子効率６３．８％対して、酸素量が０．７５質量％である実施例２０の外部量子効率は、５９．７％と小さくなっていることが分かる。

[0110] （実施例２１～２６）

原料の窒化ケイ素粉末の比表面積、平均粒子径、酸素量が表３に記載されている窒化ケイ素粉末を用いたこと以外は、実施例４と同様の方法で酸窒化物蛍光体粉末を得た。得られた酸窒化物蛍光体粉末の蛍光特性、比表面積、D_{50}を実施例４と同様の方法で測定した。その結果を、表３に記載した。表より、窒化ケイ素粉末の酸素含有量が０．２～０．９質量％で、平均粒子径が１．０～１２．０μｍで、比表面積が３．０m^2／ｇ以下である場合に、特に、外部量子効率が大きくなっていることが分かる。

[0111]

[表1]

	x1	x2	y	z	x1+x2	x2/x1
実施例1	1.022	0.185	2.60	0.00	1.207	0.182
実施例2	0.876	0.283	2.60	0.00	1.159	0.322
実施例3	0.769	0.354	2.60	0.00	1.123	0.461
実施例4	1.100	0.200	2.80	0.00	1.300	0.182
実施例5	0.943	0.304	2.80	0.00	1.248	0.323
実施例6	0.828	0.382	2.80	0.00	1.209	0.461
実施例7	1.179	0.214	3.00	0.00	1.393	0.182
実施例8	1.011	0.326	3.00	0.00	1.337	0.323
実施例9	0.887	0.409	3.00	0.00	1.296	0.461
実施例10	1.257	0.229	3.20	0.00	1.486	0.182
実施例11	1.078	0.347	3.20	0.00	1.425	0.322
実施例12	0.946	0.437	3.20	0.00	1.383	0.461
実施例13	1.414	0.257	3.60	0.00	1.671	0.182
実施例14	1.212	0.391	3.60	0.00	1.603	0.322
実施例15	1.065	0.491	3.60	0.00	1.556	0.461
実施例16	1.011	0.326	3.00	0.20	1.337	0.323
実施例17	1.011	0.326	3.00	0.30	1.337	0.323
実施例18	1.011	0.326	3.00	0.50	1.337	0.323
実施例19	1.011	0.326	3.00	1.00	1.337	0.323
比較例1	1.310	0.060	2.80	0.30	1.370	0.046
比較例2	1.250	0.100	2.80	0.00	1.350	0.080
比較例3	1.124	0.184	2.80	0.00	1.308	0.163
比較例4	1.378	0.148	3.20	0.00	1.526	0.107
比較例5	1.285	0.210	3.20	0.00	1.495	0.163
比較例6	0.821	0.520	3.20	0.00	1.341	0.634
比較例7	0.640	0.640	3.20	0.00	1.280	1.000
比較例8	0.943	0.171	2.40	0.00	1.114	0.182
比較例9	0.980	0.147	2.40	0.00	1.127	0.149
比較例10	1.493	0.271	3.80	0.00	1.764	0.182
比較例11	1.552	0.232	3.80	0.00	1.784	0.149
比較例12	1.011	0.326	3.00	1.10	1.337	0.323
比較例13	1.011	0.326	3.00	1.50	1.337	0.323

[0112]

[表2]

	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 [%]	比表面積 [m2/g]	D_{50} [um]
実施例1	607.5	176	84.7	57.1	67.4	0.24	17.8
実施例2	609.5	173	85.3	56.3	66.0	0.26	16.7
実施例3	611.5	168	86.0	54.9	63.9	0.24	17.8
実施例4	610.0	188	84.7	63.8	75.3	0.29	15.2
実施例5	611.5	184	85.3	62.7	73.6	0.26	16.7
実施例6	612.0	178	86.0	59.4	69.1	0.24	17.8
実施例7	610.5	186	85.3	63.3	74.2	0.27	16.2
実施例8	612.5	183	86.3	62.5	72.4	0.29	15.2
実施例9	613.0	176	86.4	59.1	68.4	0.26	16.7
実施例10	611.5	178	85.6	60.9	71.2	0.25	17.3
実施例11	612.5	175	85.2	60.4	70.9	0.28	15.7
実施例12	613.5	170	85.5	58.9	68.9	0.26	16.7
実施例13	612.5	172	84.0	56.0	66.7	0.25	17.3
実施例14	614.0	166	83.8	54.4	64.9	0.24	17.8
実施例15	615.0	165	84.2	54.1	64.3	0.27	16.2
実施例16	611.5	181	85.9	62.4	72.7	0.23	18.4
実施例17	610.0	172	84.1	57.7	68.6	0.24	17.8
実施例18	608.5	168	83.7	54.9	65.6	0.26	16.7
実施例19	605.5	164	81.5	53.8	66.0	0.30	14.7
比較例1	596.5	169	82.8	55.2	66.7	0.30	14.7
比較例2	600.5	164	83.6	51.2	61.3	0.28	15.0
比較例3	604.5	173	83.3	56.3	67.6	0.29	15.2
比較例4	602.5	186	83.6	60.7	72.6	0.26	16.7
比較例5	604.5	183	86.2	61.9	71.8	0.27	16.2
比較例6	615.5	134	84.8	45.6	53.7	0.23	18.4
比較例7	616.5	88	85.1	32.9	38.7	0.24	17.8
比較例8	604.5	165	77.4	54.1	69.9	0.26	16.7
比較例9	603.5	170	77.4	55.5	71.7	0.26	16.7
比較例10	615.5	146	85.3	48.9	57.3	0.26	16.7
比較例11	613.0	141	86.0	47.5	55.2	0.30	14.7
比較例12	604.5	159	79.9	59.1	74.0	0.27	16.2
比較例13	602.0	157	77.2	51.9	67.2	0.23	18.4

[0113]

[表3]

	窒化ケイ素粉末(原料)			蛍光特性(熱処理前)					蛍光特性(熱処理後)					酸窒化物蛍光体粉末	
	比表面積 [m^2/g]	平均粒子径 [μm]	酸素量 [質量%]	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 [%]	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 [%]	比表面積 [m^2/g]	D_{50} [um]
実施例4	0.3	8.0	0.29	610.5	106	86.2	37.9	44.0	610.0	188	84.7	63.8	75.3	0.29	15.2
実施例20	0.3	8.0	0.75	609.5	102	83.3	36.8	44.2	608.5	177	83.8	59.7	71.3	0.27	16.2
実施例21	1.0	3.0	0.34	611.0	100	84.3	36.2	43.0	610.5	183	83.2	61.0	73.4	0.30	14.7
実施例22	1.0	3.0	0.72	610.5	76	83.3	29.6	35.6	609.5	174	82.9	57.4	69.3	0.31	14.3
実施例23	2.5	1.5	0.53	610.5	102	84.1	36.8	43.7	610.0	178	83.3	58.5	70.2	0.29	15.2
実施例24	2.5	1.5	0.73	610.0	99	83.4	36.0	43.1	609.0	174	82.2	56.6	68.8	0.30	14.7
実施例25	10	0.2	0.89	610.5	92	83.9	34.0	40.6	609.5	163	83.1	54.4	65.4	0.33	13.4
実施例26	10	0.2	1.12	609.0	89	82.7	33.1	40.0	608.5	160	82.4	52.6	63.9	0.32	13.8

[0114] （実施例２７～３２）

実施例４と同様の方法で酸窒化物焼成物を作製した。得られた酸窒化物焼成物を解砕して粒子径が５～２０μｍの粉末を分級によって得た後、得られた粉末１００ｇに対して、表４に示す量のLi_2Oを添加し、乳鉢で混合した。この混合物をアルミナ坩堝に入れて、黒鉛抵抗加熱式の電気炉に仕込み、電気炉内に窒素を流通させながら、常圧を保った状態で１６００℃まで昇温させた後、１６００℃で１時間保持して、Ｌｉを含有するα型サイアロン蛍光体からなる酸窒化物蛍光体を得た。

[0115] 得られた酸窒化物蛍光体粉末のＬｉ含有量をＩＣＰ－ＡＥＳ分析法にて測定した。酸窒化物蛍光体粉末に含まれるＬｉ量を表４に記載した。表４より、Ｌｉ含有量としては、５０～１０００ｐｐｍの範囲内である場合に、外部量子効率がより向上するため、特に好ましい。

[表4]

表４

	Li_2O 添加量*1 [g]	Li含有量 (熱処理後) [ppm]	蛍光特性(熱処理後)				
			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４	—	＜10	610.0	188	84.7	63.8	75.3
実施例２７	0.10	68	610.0	197	85.0	65.2	76.7
実施例２８	0.20	114	610.5	207	84.9	67.2	79.1
実施例２９	0.45	225	611.0	201	85.1	66.0	77.5
実施例３０	1.35	579	610.5	194	84.5	64.4	76.2
実施例３１	2.03	997	610.0	188	84.3	63.2	75.0
実施例３２	3.86	1675	609.5	177	84.7	60.8	71.8

*1：酸窒化物焼成物100ｇに対するLi_2O添加量

請求の範囲

[請求項1] 組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦１．０）で表されるα型サイアロンからなる酸窒化物蛍光体粉末。

[請求項2] ４５０ｎｍの波長の光により励起されることで、ピーク波長が６０５ｎｍ～６１５ｎｍの波長域にある蛍光を発し、その際の外部量子効率が５４％以上であることを特徴とする請求項１に記載の酸窒化物蛍光体粉末。

[請求項3] 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（D_{50}）が１０．０～２０．０μｍであり、かつ、比表面積が０．２～０．６m^2／ｇであることを特徴とする請求項１または２に記載の酸窒化物蛍光体粉末。

[請求項4] 酸窒化物蛍光体粉末が、さらにＬｉを５０～１０，０００ｐｐｍ含むことを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の酸窒化物蛍光体粉末。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項に記載の酸窒化物蛍光体粉末を製造するための原料として使用する結晶質窒化ケイ素粉末であり、酸素含有量が０．２～０．９質量％であり、平均粒子径が１．０～１２．０μｍであり、比表面積が０．２～３．０m^2／ｇであることを特徴とする酸窒化物蛍光体粉末製造用窒化ケイ素粉末。

[請求項6] 組成式：

$Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(y+z)}Al_{(y+z)}O_zN_{16-z}$

（ただし、式中、ｘ１、ｘ２、ｙ、ｚは、
１．１０≦ｘ１＋ｘ２≦１．７０、０．１８≦ｘ２／ｘ１≦０．４７、２．６≦ｙ≦３．６、０．０≦ｚ≦０．１０）

で表される組成となるように、ケイ素源となる物質と、アルミニウム源となる物質と、カルシウム源となる物質と、ユーロピウム源となる物質とを混合し、不活性ガス雰囲気中、１５００～２０００℃の温度範囲で焼成することにより、前記一般式で表される酸窒化物焼成物を得る第１工程と、

前記酸窒化物焼成物を熱処理する第２工程と、

を有することを特徴とする、請求項１～３いずれか一項に記載の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法。

[請求項7] 前記ケイ素源となる物質が窒化ケイ素粉末であり、前記窒化ケイ素粉末の酸素含有量が０．２～０．９質量％であり、平均粒子径が１．０～１２．０μｍであり、比表面積が０．２～３．０m^2／ｇであることを特徴とする請求項６に記載の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法。

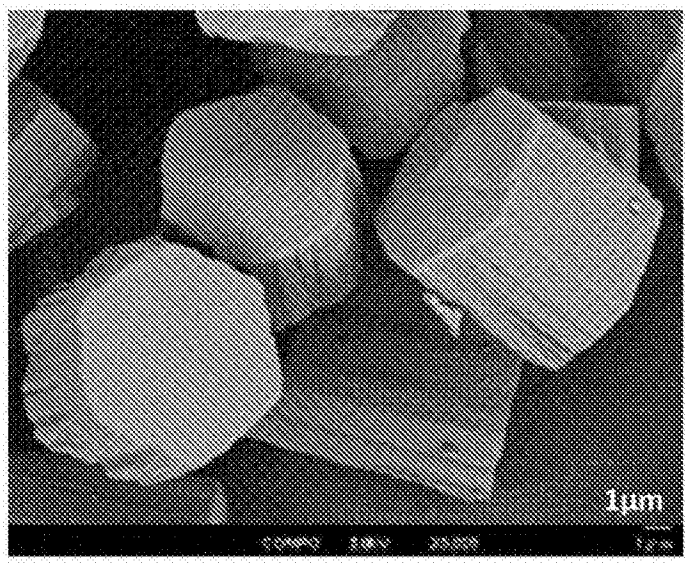
[請求項8] 前記第２工程の熱処理を、不活性ガス雰囲気中または還元雰囲気中、１１００～１６００℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項６に記載の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法。

[請求項9] 前記第２の工程の熱処理を、不活性ガス雰囲気中または還元ガス雰囲気中、１４５０℃～前記焼成温度未満の温度で、Ｌｉが存在する条件下で行うことを特徴とする請求項６に記載の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法。

[請求項10] 前記第２工程の熱処理で、Ｌｉを５０～１０，０００ｐｐｍ含む酸窒化物蛍光体粉末を得ることを特徴とする請求項９に記載の酸窒化物蛍光体粉末の製造方法。

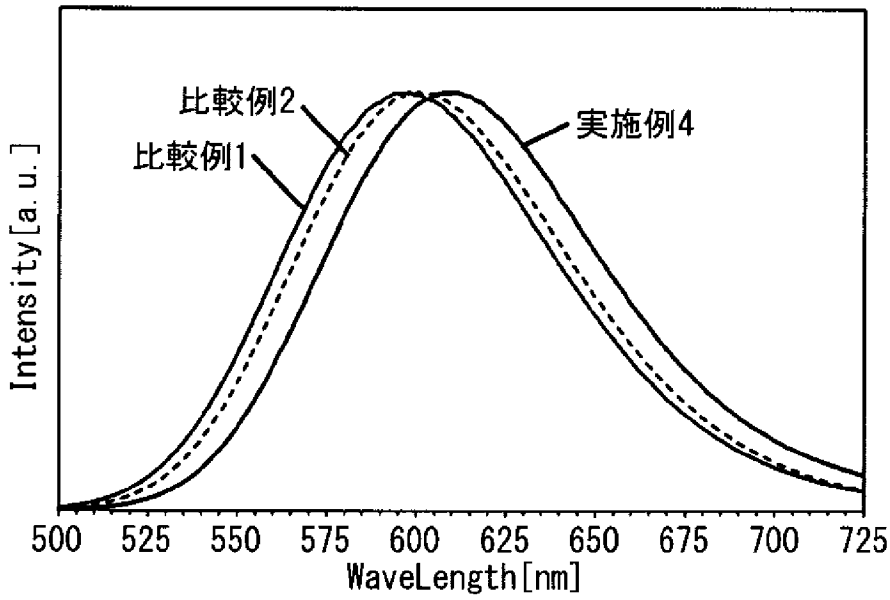
[図1]

図1


1μm

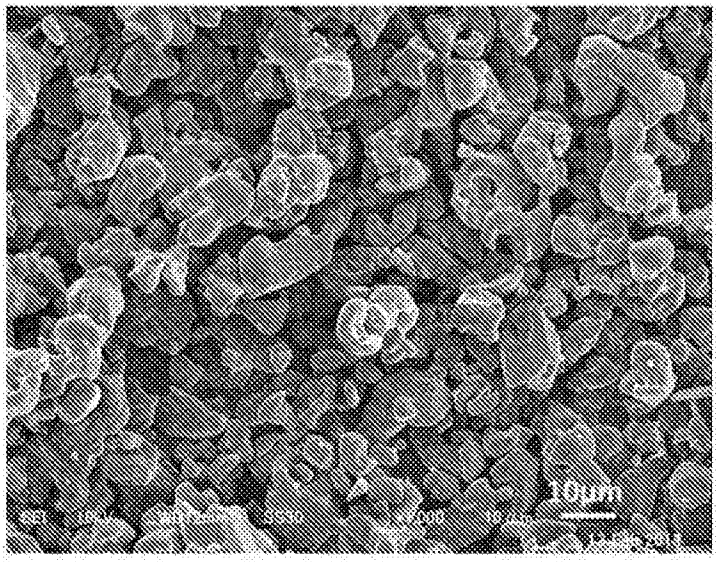
[図2]

図2


比較例2
比較例1
実施例4
Intensity[a.u.]
500
525
550
575
600
625
650
675
700
725
WaveLength[nm]

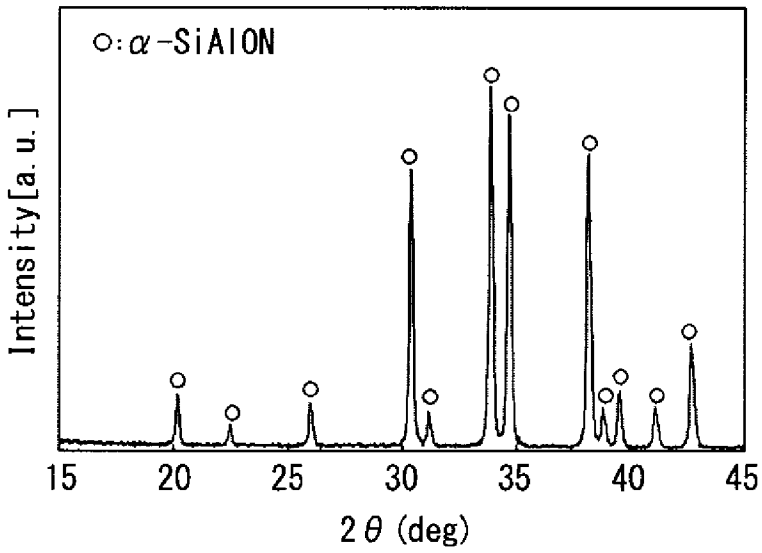
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057591

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/64(2006.01)i, *C09K11/08*(2006.01)i, *H01L33/50*(2010.01)n

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, C09K11/08, H01L33/50

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)
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 2012/023414 A1 (Ube Industries, Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; examples & US 2013/0153824 A1 & EP 2615060 A1	5
A	JP 2012-224757 A (Ube Industries, Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-307012 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 04 November 2005 (04.11.2005), entire text (Family: none)	1-10

☐ 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 19 May, 2014 (19.05.14)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７５９１

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, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)n

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, C09K11/08, H01L33/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４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）

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 2012/023414 A1 (宇部興産株式会社) 2012.02.23, 特許請求の範囲、実施例等 & US 2013/0153824 A1 & EP 2615060 A1	5
A	JP 2012-224757 A (宇部興産株式会社) 2012.11.15, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-307012 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005.11.04, 全文（ファミリーなし）	1-10

☐　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
１９．０５．２０１４	２４．０６．２０１４

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　４５１０
馬籠　朋広
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３