(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2006-45271
(P2006-45271A)
(43)公開日　平成18年2月16日(2006.2.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	B	4H001
C09K 11/80	(2006.01)	C09K	11/08	C	
		C09K	11/80	CQD	

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2004-224812 (P2004-224812)
(22)出願日　平成16年7月30日 (2004.7.30)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番１号
(71)出願人　000003296
電気化学工業株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
日本橋三井タワー
(74)代理人　100082876
弁理士　平山　一幸
(74)代理人　100109807
弁理士　篠田　哲也
(74)代理人　100069958
弁理士　海津　保三

最終頁に続く

(54)【発明の名称】α型サイアロン粉末及びその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】青色ＬＥＤ又は紫外ＬＥＤを光源とする白色ＬＥＤの蛍光体材料に利用できるα型サイアロン粉末及びその製造方法を提供する。
【解決手段】一般式：$(M1)_X(M2)_Y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$（但し、Ｍ１はＬｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｙ及びランタニド金属（ＬａとＣｅを除く）からなる群から選ばれる１種以上の元素であり、Ｍ２はＣｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＥｒからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、０．３＜Ｘ＋Ｙ＜１．５かつ０＜Ｙ＜０．７）のα型サイアロンを、窒化ケイ素と窒化アルミニウムとＭ１含有化合物とＭ２含有化合物と、必要に応じて酸化アルミニウムと、からなる混合粉末を容器に充填し、かさ密度が１．５ｇ／cm^3 を越えることなく保持しながら、窒素雰囲気中において１６００～２０００℃での加熱処理により合成し、このα型サイアロンを粉砕処理してα型サイアロン粉末を製造する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式：$(M1)_X$ $(M2)_Y$ $(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$（但し、Ｍ１はＬｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｙ及びランタニド金属（ＬａとＣｅを除く）からなる群から選ばれる１種以上の元素であり、Ｍ２はＣｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＥｒからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、０．３＜Ｘ＋Ｙ＜１．５、かつ、０＜Ｙ＜０．７）で示されるα型サイアロン粉末の製造方法であって、
（ａ）窒化ケイ素と、
（ｂ）窒化アルミニウムと、
（ｃ）Ｍ１含有化合物と、
（ｄ）Ｍ２含有化合物と、
必要に応じて（ｅ）酸化アルミニウムと、
からなる混合粉末を容器に充填し、
かさ密度が１．５ｇ／ｃｍ^3 を越えることなく保持しながら、窒素雰囲気中において１６００～２０００℃での加熱処理によりα型サイアロンを得て、
上記加熱処理により得た上記α型サイアロンを粉砕処理することによりα型サイアロン粉末とし、
上記粉砕処理によるα型サイアロン粉末の平均粒径が１μｍ以上で、かつ、全α型サイアロン粉末の９０体積％が１５μｍ以下の粒径となるようにα型サイアロン粉末を製造することを特徴とする、α型サイアロン粉末の製造方法。
【請求項２】
前記混合粉末中のＭ１はＣａであり、かつ、０．０１＜Ｙ／（Ｘ＋Ｙ）＜０．７であることを特徴とする、請求項１に記載のα型サイアロン粉末の製造方法。
【請求項３】
前記容器は、前記混合粉末と当接する部分が少なくとも窒化ホウ素からなる容器であることを特徴とする、請求項１又は２に記載のα型サイアロン粉末の製造方法。
【請求項４】
請求項１～３の何れかに記載のα型サイアロン粉末の製造方法によって製造したことを特徴とする、α型サイアロン粉末。
【請求項５】
前記α型サイアロン粉末の平均粒径は２～７μｍであり、全α型サイアロン粉末の８０体積％は１～１０μｍの粒径範囲であることを特徴とする、請求項４に記載のα型サイアロン粉末。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、青色発光ダイオード（青色ＬＥＤ）又は紫外発光ダイオード（紫外ＬＥＤ）を光源とする白色発光ダイオード（白色ＬＥＤ）の蛍光体等に利用できるα型サイアロン粉末及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
α型窒化ケイ素の固溶体であるα型サイアロン（Ｓｉ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ）は、高硬度で耐摩耗性に優れ、高温強度や耐酸化性に優れることから、摺動部材や高温構造部材等の用途に使用されている。
このα型サイアロンは、結晶格子間に特定の元素（Ｃａ、並びにＬｉ、Ｍｇ、Ｙ、又はＬａとＣｅを除くランタニド金属）が侵入固溶し、電気的中性を保つために、Ｓｉ－Ｎ結合が部分的にＡｌ－Ｎ結合（一部は、Ａｌ－Ｏ結合でも置換される）で置換されている構造を有している。近年、この侵入固溶する元素を適宜選択することにより、白色ＬＥＤに有用な蛍光特性が発現することが見いだされ、その実用化が検討されつつある（特許文献１～５及び非特許文献１参照）。

【０００３】
従来のα型サイアロンは、摺動部材や構造部材等に用いられることから、緻密な焼結体として製造されてきた。この場合、窒化ケイ素（Si_3N_4）、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）及び固溶元素の酸化物等からなる混合粉末を窒素雰囲気中で、常圧焼結、ガス圧焼結、ホットプレス焼結等の方法で固溶体の生成と緻密化を同時に行う。これは、焼結の途中過程で窒化ケイ素と窒化アルミニウムの表面酸化物層と固溶元素の酸化物から生成される液相により緻密化が進行するとともに焼結の後期において、液相が粒内に固溶することによりガラス相が粒界に残存しないためである。
【０００４】
α型サイアロン粉末を出発原料とした場合、その分解温度に近い温度で焼結を行っても、緻密化が進行しないために、液相を生成するための助剤が必要となり、結果的にそれが粒界ガラス相として残留する。このような粒界ガラス相は、機械的特性に好ましくないなどの理由から、α型サイアロンの摺動部材や構造部材等の用途においては、出発原料として、α型サイアロン粉末はほとんど使用されていない。
【０００５】
一方、白色ＬＥＤ用蛍光体は、エポキシ樹脂等の封止材料中にサブミクロン～ミクロンサイズの粒子として分散して使用されるが、上記理由から、現在、α型サイアロン粉末は市販されていない状況にある。
【０００６】
α型サイアロン粉末の代表的な合成方法としては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ケイ素（SiO_2）、格子内に固溶する金属酸化物等の混合粉末をカーボンの存在下で、窒素雰囲気中で加熱処理する還元窒化法が挙げられる（非特許文献２～４参照）。
【０００７】
上記方法は、原料粉末が安価で、１５００℃前後の比較的低温で合成できるという特徴があるが、合成の途中過程で複数の中間生成物を経由するとともに、ＳｉＯやＣＯ等のガス成分が発生するために、単相のものが得難く、組成の厳密な制御や粒度の制御が困難であった。
【０００８】
また、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及び格子内に固溶する元素の酸化物等の混合物を高温で焼成し、得られたα型サイアロン焼結体を粉砕することによってもα型サイアロン粉末が得られる。
【０００９】
【特許文献１】特開２００２－３６３５５４公報
【特許文献２】特開２００３－３３６０５９公報
【特許文献３】特開２００３－１２４５２７公報
【特許文献４】特開２００３－２０６４１８公報
【特許文献５】特開２００４－６７８３７公報
【非特許文献１】J. W. H. van Krebel,"On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, pp.145-161 (1998)
【非特許文献２】M. Mitomo et al., "Preparation of α-SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation", Ceram. Int., Vol.14, pp.43-48 (1988)
【非特許文献３】J. W. T. van Rutten et al., "Carbothermal Preparation of Ca-α-SiAlON", J. Eur. Ceram. Soc., Vol.15, pp.599-604 (1995)
【非特許文献４】K. Komeya et al., "Hollow Beads Composed of Nanosize Ca α-SiAlON Grains", J. Am. Ceram. Soc., Vol.83, pp.995-997 (2000)
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
従来のα型サイアロン粉末の製造方法においては、焼成過程での液相焼結により粒子間の結合が強固となり、目的の粒度の粉末を得るためには過酷な条件での粉砕処理が要求さ

れる。粉砕処理条件が過酷になるほど不純物が混入する機会が多くなるとともに、各々の粒子表面に欠陥が導入されるという課題がある。

【００１１】

従来のα型サイアロン粉末の製造方法によって得たα型サイアロン粉末を蛍光体として使用する場合には、励起光に対して粒子表面部分が主に応答するため、粉砕処理により導入される表面欠陥は、蛍光特性に大きな影響を及ぼし、発光特性が劣化するという課題がある。

【００１２】

上記課題に鑑み、本発明は、青色ＬＥＤ又は紫外ＬＥＤを光源とする白色ＬＥＤの蛍光体材料となるα型サイアロン粉末と、α型サイアロン粉末を再現性良く安定してかつ多量に製造する方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

本発明者は、青色ＬＥＤ又は紫外ＬＥＤを光源とする白色ＬＥＤの蛍光体に利用できるα型サイアロン粉末の製造に関し実験的検討を行った。その結果、所定の原料混合粉末を特定の状態で充填し、特定条件下で加熱し、特定粒度に粉砕処理することにより、発光特性に優れたα型サイアロン粉末による蛍光体が容易に得られことと、製造に際し、特定の材質の坩堝内で行うときにα型サイアロン粉末による蛍光体が一層容易に得られるとの知見を得て、本発明に至ったものである。

なお、以下、原料粉末の重量を当該原料粉末が占める体積で割った密度を、かさ密度と呼ぶが、合成の前段階で消失するバインダーや造孔材が含まれる場合はそれらを算入しない。

【００１４】

上記目的を達成するため、本発明は、

一般式：$(M1)_X(M2)_Y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$

（但し、Ｍ１はＬｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｙ及びランタニド金属（ＬａとＣｅを除く）からなる群から選ばれる１種以上の元素であり、Ｍ２はＣｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＥｒからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、０．３＜Ｘ＋Ｙ＜１．５、かつ、０＜Ｙ＜０．７）

で示されるα型サイアロン粉末の製造方法であって、

（ａ）窒化ケイ素と、

（ｂ）窒化アルミニウムと、

（ｃ）Ｍ１含有化合物と、

（ｄ）Ｍ２含有化合物と、

必要に応じて（ｅ）酸化アルミニウムと、からなる混合粉末を容器に充填し、

かさ密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}を越えることなく保持しながら、窒素雰囲気中において１６００～２０００℃での加熱処理によりα型サイアロンを得て、

加熱処理により得たα型サイアロンを粉砕処理することにより、α型サイアロン粉末とし、

粉砕処理によるα型サイアロン粉末の平均粒径が１μｍ以上で、かつ、全α型サイアロン粉末の９０体積％が１５μｍ以下の粒径となるようにα型サイアロン粉末を製造することを特徴とする。

上記製造方法において、好ましくは、混合粉末中のＭ１はＣａであり、かつ、０．０１＜Ｙ／（Ｘ＋Ｙ）＜０．７である。

また、容器は、好ましくは、混合粉末と当接する部分が少なくとも窒化ホウ素からなる容器を用いる。

【００１５】

上記製造方法によれば、白色ＬＥＤ用の蛍光体として、好適な組成と粒度を有するα型サイアロン粉末を安定、かつ、多量に製造することができる。このようにして製造されるα型サイアロン粉末は、緩やかな粉砕処理加工条件により粉末に製造される。このため、

加工歪による表面欠陥が導入されないので、発光特性が優れている。

【００１６】

また、本発明のα型サイアロン粉末は、上記の製造方法で得られるα型サイアロン粉末であることを特徴とする。このα型サイアロン粉末は、好ましくは、α型サイアロン粉末の平均粒径は２～７μｍであり、全α型サイアロン粉末の８０体積％は１～１０μｍの粒径範囲である。

【００１７】

この構成によれば、緩やかな粉砕処理加工条件によりα型サイアロン粉末を得ることができる。このα型サイアロン粉末は表面欠陥がなく、青色ＬＥＤ又は紫外光ＬＥＤの励起によりピーク波長が黄色の発光をする蛍光体となる。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によれば、青色ＬＥＤ又は紫外ＬＥＤを光源とする白色ＬＥＤに好適なα型サイアロン粉末を、安定、かつ、多量に製造することができる。

また、このα型サイアロン粉末による蛍光体は、白色ＬＥＤ用蛍光体として適度な粒度を有し、かつ、表面欠陥がないので、発光特性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

以下、この発明の実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

最初に、本発明によるα型サイアロン粉末の製造方法について説明する。

本発明のα型サイアロンは、

一般式：$(M1)_X$ $(M2)_Y$ $(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$

（但し、Ｍ１はＬｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｙ及びランタニド金属（ＬａとＣｅを除く）からなる群から選ばれる１種以上の元素であり、Ｍ２はＣｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＥｒからなる群から選ばれる１種以上の元素であり、０．３＜Ｘ＋Ｙ＜１．５、かつ０＜Ｙ＜０．７）

で示され、さらに、（ａ）窒化ケイ素（Si_3N_4）と、（ｂ）窒化アルミニウム（ＡｌＮ）と、（ｃ）Ｍ１含有化合物と、（ｄ）Ｍ２含有化合物と、必要に応じて（ｅ）酸化アルミニウムと、からなる混合粉末を加熱処理することによって得ることが出来る。このようにして得たα型サイアロンを粉砕処理することにより、α型サイアロン粉末を製造することができる。

【００２０】

上記α型サイアロンの一般式において、Ｍ１とは、α型サイアロンの格子内に固溶する元素を示している。このような元素として、Ｌｉ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｙ、並びにランタニド元素（但し、ＬａとＣｅを除く）が知られている。本発明者等の検討によれば、Ｍ１としてＣａを選択した場合に、上記α型サイアロンの一般式の組成としては、０．０１＜Ｙ／（Ｘ＋Ｙ）＜０．７が好適である。

上記組成が好適であるのは、α型サイアロンの結晶構造が安定化し、β′相への転移が起こりにくく、α型サイアロン単相の材料が得やすいからである。このため、α型サイアロンの製造に際し、後述する発光中心となる元素とともに固溶させることにより、特に発光特性の良い材料が得られるものと推定される。

なお、ＬａやＣｅについては、単独では固溶しないが、他の元素といっしょにドープする場合には微量固溶することが知られている。

【００２１】

上記α型サイアロンの一般式において、第二の金属（Ｍ２）については、これらが発光中心を形成し、蛍光特性を発揮するために、ランタニド金属が選択される。特に蛍光特性が優れることから、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｙｂ、及びＥｒからなる群からなる１種以上の金属が好ましく選択される。

【００２２】

上記原料を所望の組成のα型サイアロンが得られるように配合し、これを粉末状のまま

或いは顆粒状や成形物の形態とし、当該原料が接触する面が少なくとも窒化ホウ素からなる坩堝等の容器内に充填する。

【００２３】

次に、上記原料を充填した容器を、原料かさ密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}を越えることなく保持し、窒素雰囲気中で１６００～２０００℃の温度範囲で所定の時間加熱処理する。この加熱処理により、原料の固溶反応を進行させ、α型サイアロンが合成される。

【００２４】

上記した原料となる各材料は、高純度で、反応性に富むように粉末状であることが好ましい。非酸化物原料である窒化ケイ素粉末及び窒化アルミニウム粉末の粒子表面上には不可避的に酸化物が存在するので、原料配合組成を決める際には、それを考慮する必要がある。窒化ケイ素粉末には、α型及びβ型の二種類の結晶系が存在するが、何れかでも、また、両者が混合したものでも構わない。

さらに、Ｍ１含有化合物、Ｍ２含有化合物に関しては、Ｍ１やＭ２の酸化物や窒化物を用いることができる。また、熱分解でＭ１やＭ２の酸化物、窒化物、酸窒化物の何れかが残留するような材料を用いてもよい。必要に応じて添加する材料である酸化アルミニウムについても、高純度で反応性に富むように粉末状であることが好ましい。

本発明においては、上記原料を所望割合に配合して原料粉末を生成するが、１６００℃以上の加熱処理で速やかに反応してα型サイアロンを生成すれば良いので、全ての原料が粉末状である必要はない。

【００２５】

上記原料粉末の容器内への充填は、粉末状、顆粒状、或いはそれらの成形物のいずれの形態であっても構わないが、そのかさ密度を１．５ｇ／ｃｍ^{3}以下にすることが肝要である。かさ密度は、原料粉末の重量を当該原料粉末が占める体積で割った密度であり、合成の前段階で消失するバインダーや造孔材が含まれる場合はそれらを算入しない。

この際、容器内に充填する原料のかさ密度を１．５ｇ／ｃｍ^{3}以下にするのは、反応中に遷移的に生成する液相による焼結の進行を抑制するためである。かさ密度が１．５ｇ／ｃｍ^{3}よりも大きいと、高温加熱処理により明確な収縮を伴う焼結が進行し、その後の粉砕処理条件が過酷になるだけでなく、粉砕処理による粒子表面への損傷が大きく、蛍光体としての発光特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。

【００２６】

上記容器として、当該原料が接触する面が少なくとも窒化ホウ素からなる坩堝等の容器を使用する理由は、窒化ホウ素が主原料粉末である窒化ケイ素及び窒化アルミニウム及び反応生成物であるα型サイアロンと反応しないためであり、また２０００℃までの合成温度及び窒素雰囲気下において、分解や溶融することなく安定に存在するためである。

したがって、容器は原料粉末が接触する部分のみが窒化ホウ素であれば、他の部分は窒化ホウ素である必要はない。例えば、カーボン等の他材料の容器の内面に窒化ホウ素を所定の厚さにコーティングした容器を使用してもよい。

【００２７】

一方、坩堝として高温焼成用の代表的な材料であるカーボンを使用すると、原料の窒化ケイ素がカーボンと反応して、熱力学的に安定な炭化ケイ素（ＳｉＣ）を生成するので好ましくない。その他の坩堝材料であるアルミナやマグネシア（ＭｇＯ）、窒化ケイ素、モリブデン（Ｍｏ）やタングステン（Ｗ）等の高融点金属は、原料粉末と反応してしまい、α型サイアロンの組成ずれ又は組成ムラを引き起こしたり、α型サイアロン中に発光特性に悪影響を及ぼす不純物として混入するために好ましくない。

【００２８】

上記容器の蓋は、α型サイアロンの生成反応の観点からは、通常の窒素雰囲気中であれば必ずしも必要ない。しかしながら、炉内の断熱材等の異物の混入を防ぐ目的で蓋を使用することが望ましい。但し、蓋や容器外面の材質に関しては、合成条件の温度で雰囲気と反応しなければ、材質は問われない。

【００２９】

上記加熱処理温度が１６００℃よりも低いと未反応物が多く残存し、２０００℃を越えると粒子間の焼結が起こるだけでなく、窒化ケイ素原料やα型サイアロン及び窒化ホウ素容器の熱分解が進行するので好ましくない。合成温度の好ましい範囲は、１６５０～１８５０℃である。

【００３０】

上記の加熱処理における加熱時間としては、１～２０時間程度が好ましい範囲である。加熱時間が１時間未満では未反応物が残存しやすく好ましくない。加熱時間が２０時間を超えると、粒子間の焼結の進行し過ぎることと、コストが高くなるので好ましくない。

【００３１】

上記加熱処理時の雰囲気に関しては、１８００℃未満では常圧の窒素でよい。１８００℃以上では、窒化ケイ素原料及びα型サイアロンの熱分解を抑制するために、窒素圧が高い方が好ましい。窒素圧が１ＭＰａを越えるときには、合成炉に多大な費用を必要とするので、１ＭＰａ以下の窒素が好ましく選択される。

【００３２】

さらに、このようにして合成したα型サイアロンを粉砕処理して、α型サイアロン粉末を製造することができる。上記合成後のα型サイアロンは塊状なので、この塊状のα型サイアロンを解砕処理や粉砕処理、分級処理などの各処理工程を組み合わせて所定の粒径のα型サイアロン粉末にする。このようにして製造したα型サイアロン粉末は、種々の用途に用いることができる。

【００３３】

上記α型サイアロン粉末の粒径としては、発明者等の検討結果に基づけば、白色ＬＥＤ用の蛍光体として使用するためには、α型サイアロン粉末の平均粒径が１～１０μｍであり、かつ、全α型サイアロン粉末の９０体積％が１５μｍ以下であるという特定粒度が好ましい。

この際、全α型サイアロン粉末の９０体積％が１５μｍを越えると、エポキシ樹脂等の封止材への分散工程で沈降が起こりやすく、均一分散が困難となることがあるので好ましくない。そして、α型サイアロン粉末の平均粒径が１μｍよりも小さいと、必然的に結晶が破壊している粒子の割合が高くなり、発光特性が劣化したり、二次凝集等が起こり、ハンドリング性が悪くなる等の不具合が生じ、好ましくない。

さらに、樹脂に封止された蛍光体が青色ＬＥＤや紫外ＬＥＤの光を効率よく変換するためには、蛍光体の粒径がミクロンサイズであり、粒度が均一な粒子が封止樹脂中に均一分散する必要がある。そのためには、α型サイアロン粉末の平均粒径が２～７μｍであり、全α型サイアロン粉末の８０体積％が１～１０μｍの範囲にあることが好ましい。

なお、前記の解砕や粉砕処理に関して、前記α型サイアロン塊状物は易粉砕性に優れ、乳鉢等でも容易に粉砕ができるが、ボールミルや振動ミル等の一般的な粉砕機を適用することも当然許容される。

【実施例１】

【００３４】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例１のα型サイアロン粉末においては、原料粉末として、（ａ）窒化ケイ素粉末（宇部興産製、Ｅ１０グレード）と、（ｂ）窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製、Ｆグレード）と、（ｃ）炭酸カルシウム粉末（関東化学製、特級試薬）と、（ｄ）酸化ユーロピウム粉末（信越化学工業製、ＲＵグレード）と、を使用した。

配合比は、（ａ）窒化ケイ素（Si_3N_4）：（ｂ）窒化アルミニウム（ＡｌＮ）：（ｃ）炭酸カルシウム（$CaCO_3$）：（ｄ）酸化ユーロピウム（Eu_2O_3）＝５２．３：３６．２：１０．９：０．６（モル比）とし、エタノール溶媒中、窒化ケイ素質ポットとボールによる湿式ボールミル混合を１時間行い、ろ過し、乾燥することにより混合粉末を得た。

【００３５】

次に、混合粉末２５ｇを、内径５０ｍｍ、高さ４０ｍｍの窒化ホウ素製坩堝に充填し、

軽くタッピングを行った。この時、充填高さから求めた混合粉末のかさ密度は０．４５ｇ／ｃｍ^{3}であった。この坩堝に窒化ホウ素製の蓋をし、カーボンヒーターの電気炉で大気圧窒素雰囲気中、１７５０℃で４時間の加熱処理を行った。混合粉末は、加熱処理後に黄色の塊状生成物となり、坩堝から容易に回収できた。得られた塊状生成物を瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き４５μｍの篩を通し、合成粉末を得た。

【００３６】

実施例１の合成粉末に対しては、Ｘ線回折（ＸＲＤ）による結晶相の同定及びレーザー回折散乱法による粒度分布の測定を行った。実施例１の生成物の結晶相は、ＸＲＤ測定によれば、α型サイアロン単相であった。

【００３７】

図１は、実施例１及び後述する実施例４のα型サイアロン粉体の粒度分布を示す図である。図において、横軸は粒径（μｍ）、縦軸は累積頻度（体積％）である。実施例１の粒度分布は、実線による曲線で示している。図から明らかなように、実施例１のα型サイアロン粉体の平均粒径は４．５μｍであり、９０体積％粒径が９．１μｍであることが分かった。また、１～１０μｍの範囲内に全α型サイアロン粉末の９１．０体積％が含まれており、白色ＬＥＤ用蛍光体に適した粒度であった。

【実施例２】

【００３８】

実施例２は、実施例１と同じ混合粉末原料２５ｇを、内径４０ｍｍの金型を使用し、２０ＭＰａの圧力で一軸加圧成形を行い、かさ密度１．２ｇ／ｃｍ^{3}の成形体を得た。この成形体を実施例１と同様の坩堝に入れ、同様の条件で加熱処理を行った。加熱処理後の成形物は、かさ密度１．４ｇ／ｃｍ^{3}となり、加熱処理前よりも若干緻密化した。そして、実施例１と同様に、目開き４５μｍの篩を通過するように乳鉢粉砕を行い、合成粉末とした。実施例２の生成物の粉砕性は実施例１のそれよりも若干悪かった。

【００３９】

実施例２の生成物の結晶相は、ＸＲＤ測定によれば、α型サイアロン単相であった。そして、実施例２のα型サイアロン粉体の粒度分布測定によれば、平均粒径は６．５μｍであり、９０体積％粒径が１３．０μｍであり、１～１０μｍの範囲内に全α型サイアロン粉末の８２体積％が含まれる粒度分布特性を得、白色ＬＥＤ用蛍光体に適した粒度であった。

【００４０】

次に、比較例のα型サイアロン粉末の製造方法について説明する。

（比較例１）

比較例１としては、加熱処理を１５００℃で行ったこと以外は、実施例１と同じ条件でα型サイアロン粉末を製造した。得られた粉末の色は黄白色であった。ＸＲＤ測定によれば、比較例１では、α型窒化ケイ素＞α型サイアロン＞窒化アルミニウムのピーク強度順に結晶相が存在しており、固溶反応が不十分であり、蛍光体に適したα型サイアロン粉末が得られなかった。

【００４１】

（比較例２）

比較例２としては、黒鉛製坩堝を使用したこと以外は、実施例１と同じ条件で粉末を合成した。得られた粉末の色は、薄緑色であった。そして、比較例２では、合成粉末を回収した後の黒鉛坩堝が大きく浸食されていた。

ＸＲＤ測定によれば、比較例２では、β型炭化ケイ素＞α型窒化ケイ素＞α型サイアロン＞β型サイアロンのピーク強度順に結晶相が存在し、原料中の窒化ケイ素と黒鉛坩堝の反応生成物であるβ型炭化ケイ素などの反応物などが生成し、α型サイアロン生成の抑制が観察された。このため、蛍光体に適したα型サイアロン粉末が得られなかった。

【００４２】

（比較例３）

比較例３としては、窒化ケイ素製坩堝を使用した以外は、実施例１と同じ条件で粉末を

合成した。得られた粉末の色は、黄色であった。そして、比較例３では、合成粉末が坩堝と強固に反応してしまい、生成物の一部しか回収できず、また窒化ケイ素製坩堝は再利用が不能となってしまった。このため、蛍光体に適したα型サイアロン粉末が得られなかった。

【００４３】

（比較例４）

実施例２の成形体を更に２００ＭＰａの圧力で冷間静水圧成形（ＣＩＰ）を行い、かさ密度１．８ｇ／ｃｍ^3 の成形体とし、実施例２と同条件で加熱処理を行った。加熱処理後の成形物は、かさ密度２．７ｇ／ｃｍ^3 まで緻密化したために、瑪瑙乳鉢で粉砕することができなかった。そのため、ハンマーで粗粉砕を行った後、窒化ケイ素製のボールとポットを使用し、水中でボールミル粉砕を１０時間行い、ろ過し、乾燥した後、目開き４５μｍの篩を通し、合成粉末とした。

ＸＲＤ測定によれば、比較例４の結晶相は、α型サイアロン単相であった。図１に示すように、比較例４の粒度分布測定からは、α型サイアロン粉末の平均粒径が０．８μｍであり、９０体積％径が２．２μｍであった（図１の点線の曲線を参照）。また、１～１０μｍの範囲内には、全α型サイアロン粉末の３９．３体積％が含まれていた。

【００４４】

次に、α型サイアロン単相の粉末が得られた実施例１，２及び比較例４の蛍光体としての発光特性について説明する。

上記実施例及び比較例のα型サイアロン粉末の励起スペクトル及び外部励起光による蛍光スペクトルを蛍光分光光度計で評価した。

図２は、実施例１，２及び比較例４におけるα型サイアロン粉末の励起スペクトルを示す図である。図において、横軸は励起波長（ｎｍ）を示し、縦軸は発光強度（任意目盛り）を示している。

図から明らかように、実施例１及び２のα型サイアロン粉末によれば、３５０～５００ｎｍの幅広い波長領域でＥｕ－（Ｏ、Ｎ）の電荷移動吸収帯に帰属する強度の強い励起が得られることと、実施例１のα型サイアロン粉末の発光強度が、実施例２のそれよりも強いことが分かった。これに対して、比較例４の場合には、発光強度が著しく弱かった。

これにより、実施例１及び２のα型サイアロン粉末による蛍光体によれば、ＩｎＧａＮ系青色ＬＥＤ（４５０～５００ｎｍ）を励起光として利用可能であることが分かる。

【００４５】

図３は、実施例１，２及び比較例４におけるα型サイアロン粉末への外部励起光による発光スペクトルを示す図である。図において、横軸は発光波長（ｎｍ）を示し、縦軸は発光強度（任意目盛り）を示している。外部励起光の波長は４００ｎｍである。図から明らかように、実施例１，２のα型サイアロン粉末による蛍光体の外部励起光による発光スペクトルは約５７０ｎｍにピークを有し、強度の強い黄色光を発光し、実施例１のα型サイアロン粉末蛍光体の発光強度が、実施例２のそれよりも強いことが分かった。

これに対して、比較例４の場合には、約５７０ｎｍにピークを有する黄色発光はするが、発光強度は実施例１の約１／５である弱い発光であった。これにより、実施例１及び２のα型サイアロン粉末による蛍光体によれば、ＩｎＧａＮ系青色ＬＥＤ（４５０～５００ｎｍ）を励起光として、強度の強い黄色光を発光させることができる。

【００４６】

上記結果から、実施例１，２及び比較例の発光強度の違いは、かさ密度に依存し、かさ密度がおおよそ１．５ｇ／ｃｍ^3 以下であれば、発光特性が優れていることが分かる。すなわち、かさ密度がおおよそ１．５ｇ／ｃｍ^3 以下であれば、α型サイアロン生成物の粉砕処理が容易に実施でき、加工歪による表面欠陥が導入されないことが分かる。

【００４７】

本発明は、上記した実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【００４８】

本発明のα型サイアロン粉末及びその製造方法によれば、蛍光体として好適な組成と粒度を有するα型サイアロン粉末を再現性良く、また、量産性良く製造することができる。また、このようにして製造したα型サイアロンを緩やかな粉砕処理加工条件により製造したα型サイアロン粉末蛍光体は、加工歪による表面欠陥が導入されないので、発光特性が優れている。したがって、本発明のα型サイアロン粉末を用いた蛍光体は、青色発光ダイオード又は紫外発光ダイオードを光源とする白色発光ダイオードの蛍光体として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

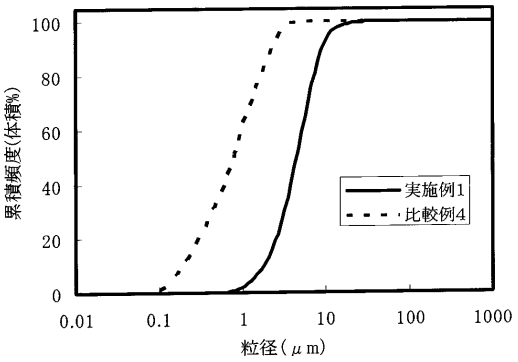
【００４９】

【図１】実施例１と比較例４のα型サイアロン粉体の粒度分布を示す図である。

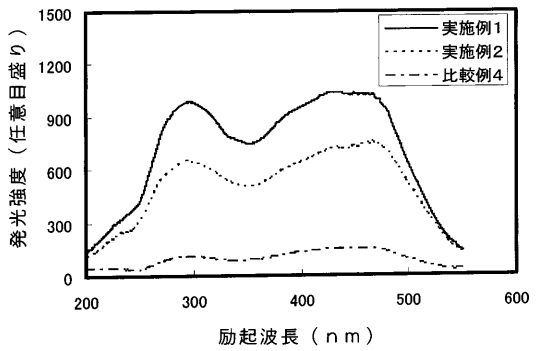
【図２】実施例１，２及び比較例４におけるα型サイアロン粉末の励起スペクトルを示す図である。

【図３】実施例１，２及び比較例４におけるα型サイアロン粉末への外部励起光による発光スペクトルを示す図である。

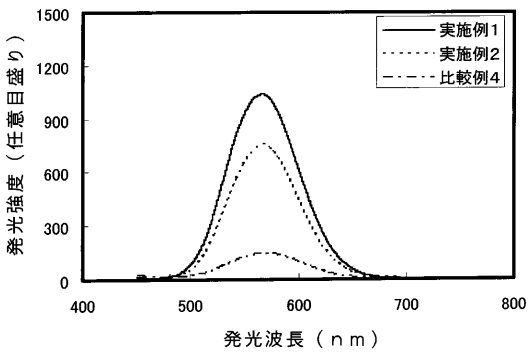
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　三友　護
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　広崎　尚登
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　江本　秀幸
東京都町田市旭町三丁目５番１号　電気化学工業株式会社中央研究所内
(72)発明者　伊吹山　正浩
東京都町田市旭町三丁目５番１号　電気化学工業株式会社中央研究所内

Ｆターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA03 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20
XA39 XA58 XA59 XA60 XA61 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66
XA67 XA68 XA69 XA70 XA71