

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年12月4日 (04.12.2008)

PCT

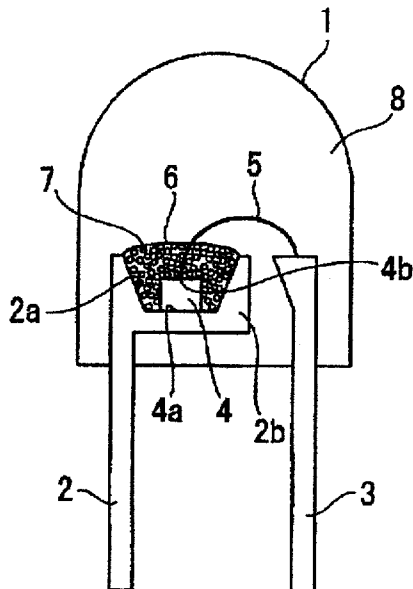
(10) 国際公開番号
WO 2008/146571 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/058350
 - (22) 国際出願日: 2008年5月1日 (01.05.2008)
 - (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2007-135477 2007年5月22日 (22.05.2007) JP
特願2008-079586 2008年3月26日 (26.03.2008) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP). 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩井 恒介 (SHIOI, Kousuke) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 広崎 尚登 (HIROSAKI, Naoto) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
 - (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: FLUORESCENT SUBSTANCE, METHOD FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた発光装置

[[図1]]



(57) Abstract: Disclosed is a fluorescent substance having higher brightness than that of a conventional fluorescent substance. Also disclosed is a method for producing the fluorescent substance. Further disclosed is a light-emitting device which utilizes the fluorescent substance. Specifically, the fluorescent substance comprises at least an M(0) element [wherein M(0) represents one or two elements selected from Sr and La], an M(1) element [wherein M(1) represents at least one element selected from Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm and Yb], Si, Al and nitrogen, has the same crystal structure as that of an α -type silicon nitride crystal, and comprises an α -sialon crystal structure.

(57) 要約: 本発明は、従来の蛍光体よりもさらに高い輝度を示す蛍光体および製造方法ならびにそれを用いた発光装置を提供する。本発明は、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造からなる蛍光体を採用する。

WO 2008/146571 A1

明 細 書

蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、無機化合物を主体とする蛍光体とその用途に関する。さらに詳細には、該用途は、該蛍光体の有する性質、すなわち550nm以上の長波長の蛍光を発光する特性を利用した照明装置、表示装置等の発光装置に関する。

本願は、2007年5月22日に、日本に出願された特願2007-135477号、及び2008年3月26日に、日本に出願された特願2008-079586号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 蛍光体は、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要がある、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。

しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下するという問題があり、輝度低下のない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

[0003] このサイアロン蛍光体は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。

まず、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1MPa)の窒素中において1700°Cの温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造される(例えば、特許文献1参照)。このプロセスで得られるEuイオンを固溶した α サイアロンは、450~500nmの青色光で励起されて550~600nmの黄色の光を発する蛍光体

であり、青色LEDと蛍光体との組み合わせで作製される白色LED用途に好適に用いられることが報告されている。しかしながら、さらに高い輝度を示す蛍光体が求められていた。

[0004] 一方、特許文献1に記載のCaを含有するサイアロン蛍光体とは別に、Srを含有するサイアロン蛍光体も報告されている(特許文献2, 3参照)。

このうち、特許文献2には、Ca単独又はSr又はMgの少なくとも1つと組み合わせたサイアロン蛍光体が開示されており、特に、Caに対するSr及び/又はMgの割合は高くても40モル%が好適であるとされている。また、Srのみからなるサイアロン蛍光体は、512nmの発光ピーク波長を有する青緑色発光蛍光体であることが記載されている。

[0005] 特許文献3には、600~650nmピーク発光波長範囲を有する、CaとSrからなるサイアロン蛍光体が開示されている。

[0006] 照明装置の従来技術として、青色発光ダイオード素子と青色吸収黄色発光蛍光体との組み合わせによる白色発光ダイオードが公知であり、各種照明用途に実用化されている。その代表例としては、特許第2900928号「発光ダイオード」(特許文献4)、特許第2927279号(特許文献5)「発光ダイオード」、特許第3364229号(特許文献6)「波長変換注型材料及びその製造方法並びに発光素子」などが例示される。

これらの発光ダイオードで、特によく用いられている蛍光体は一般式 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ で表わされる、セリウムで付活したイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

[0007] このような照明装置は、例えば、特許文献7、特許文献8などに記載されているような公知の方法により製造することができる。

特許文献1:特開2002-363554号公報

特許文献2:特開2003-124527号公報

特許文献3:特開2006-137902号公報

特許文献4:特許第2900928号公報

特許文献5:特許第2927279号公報

特許文献6:特許第3364229号公報

特許文献7:特開平5-152609号公報

特許文献8:特開平7-99345号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献2に記載の蛍光体は、Caに対するSr及び／又はMgの割合は高くても40モル%の範囲のため、発光強度は不十分だった。また、同文献に記載の、Srのみからなる蛍光体は、512nmの発光ピーク波長を有する青緑色発光蛍光体であるため、青色LEDとの組み合わせで白色を作製することはできなかった。

また、特許文献3に記載の蛍光体のピーク発光波長範囲は、600～650nmのため、青色LEDと組み合わせて白色LEDとした場合、色温度の高い白色を得ることができなかった。

[0009] また、照明などの発光装置についても、青色発光ダイオード素子とイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とから或る白色発光ダイオードは赤色成分の不足から青白い発光となる特徴を有し、演色性に偏りがみられるという問題があった。

[0010] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来の蛍光体よりもさらに高い輝度を示す蛍光体および製造方法ならびにそれを用いた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, La, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体が従来のサイアロン蛍光体よりも高い輝度の発光を示すことを見出した。

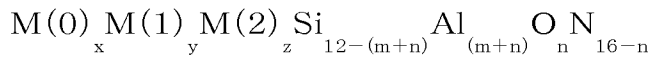
この知見についてさらに研究を進めた結果、以下に示す本発明を完成するに至った。

[0012] [1] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造からなる蛍光体。

[2] 酸素をさらに含むことを特徴とする[1]記載の蛍光体。

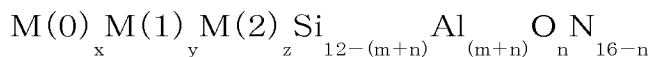
[3] M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)をさらに含むことを特徴とする[1]または[2]に記載の蛍光体。

[4] 前記蛍光体は、下記の組成式で示される組成であることを特徴とする[1]乃至[3]の何れかに記載の蛍光体。



但し、組成比を示すx, y, zは、 $0.01 \leq x \leq 4$ 、 $0.001 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ であり、組成比を示すm, nは、 $me = x \cdot v(0) + y \cdot v(1) + z \cdot v(2)$ (但し、v(0)はM(0)イオンの価数であり、v(1)はM(1)イオンの価数であり、v(2)はM(2)イオンの価数である)としたとき、 $0.8 \cdot me \leq m \leq 1.2 \cdot me$ 、 $0 \leq n < 4$ である。

[5] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造からなる蛍光体であって、該蛍光体は、 α 型サイアロン粉末で構成され、該 α 型サイアロン粉末に含まれる酸素量が、下記の組成式に基づいて計算される値より0.4質量%以下の範囲で多いことを特徴とする蛍光体。



但し、組成比を示すx, y, zは、 $0.01 \leq x \leq 4$ 、 $0.001 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ であり、組成比を示すm, nは、 $me = x \cdot v(0) + y \cdot v(1) + z \cdot v(2)$ (但し、v(0)はM(0)イオンの価数であり、v(1)はM(1)イオンの価数であり、v(2)はM(2)イオンの価数である)としたとき、 $0.8 \cdot me \leq m \leq 1.2 \cdot me$ 、 $0 \leq n < 4$ である。

- [6] $0.05 \leq x \leq 2$ であることを特徴とする[4]又は[5]記載の蛍光体。
- [7] $0.001 \leq y \leq 1.2$ であることを特徴とする[4]又は[5]記載の蛍光体。
- [8] $0 \leq n \leq 1.5$ であることを特徴とする[4]又は[5]記載の蛍光体。
- [9] $n = me$ であることを特徴とする[4]又は[5]記載の蛍光体。
- [10] CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定により測定した場合の α -サイアロンの含有率が90質量%以上であり、残部が β -サイアロン、未反応の窒化ケイ素、酸窒化物ガラス、 SrSi_6N_8 から選ばれる一種であることを特徴とする[1]乃至[9]の何れかに記載の蛍光体。
- [11] 前記蛍光体が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の粉体であることを特徴とする[1]乃至[10]の何れかに記載の蛍光体。
- [12] 前記蛍光体を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であることを特徴とする請求項11記載の蛍光体。
- [13] 前記蛍光体は、フッ素を5~300ppm含有することを特徴とする[1]1乃至[12]の何れかに記載の蛍光体。
- [14] 前記蛍光体は、ホウ素を10~3000ppm含有することを特徴とする[1]乃至[13]の何れかに記載の蛍光体。
- [15] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶を有する蛍光体の製造方法であり、M(Mは、Sr, M(1)からなる元素群の中でII価の価数をとる元素から選ばれる一種以上)を含有する化合物として、 MSi_2N_2 , $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{N}_4$, MSi_6N_8 から選ばれる一種以上の原料を少なくとも出発原料とする蛍光体の製造方法。
- [16] Srと、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造を有する蛍光体の製造方法であり、M(Mは、Sr, M(1)からなる元素群の中でII

価の価数をとる元素から選ばれる一種以上)を含有する化合物として、 $MSiN_2$ 、 M_2SiN_2 、 M_5N_8 、 M_3AlN_4 、 MSi_6N_8 から選ばれる一種以上の原料を少なくとも出発原料として用意する工程と、該原料を混練して原料混合物を作る工程と、該原料混合物の成形体を作る工程と、該成形体を焼成する工程と、該焼成された成形体を熱処理する工程とを備える蛍光体の製造方法。

[17] 酸素をさらに含有させることを特徴とする[15]又は[16]記載の蛍光体の製造方法。

[18] M(2)元素(ただし、M(2)は、Li、Na、Be、Mg、Ca、Ba、Sc、Y、Gd、Luから選ばれる一種以上の元素である。)をさらに含有させる際に、Liを含有する化合物として、 $LiSi_2N_3$ を出発原料として含むことを特徴とする[15]又は[16]記載の蛍光体の製造方法。

[19] 種子として予め合成した目的とする組成を有する蛍光体粉末を前記原料混合物に添加してなることを特徴とする[16]乃至[18]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[20] 前記焼成された蛍光体の塊を、アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉砕媒体もしくはライニング材からなる粉砕装置を用いて平均粒径が $20\mu m$ 以下となるまで粉砕する工程をさらに備えることを特徴とする[16]乃至[19]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[21] 前記原料混合物を噴霧乾燥することにより原料粉末の凝集体の粒径を整える造粒工程をさらに備えることを特徴とする[16]乃至「20」の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[22] 前記混練工程は、湿式ミルにより原料粉末を溶媒とともに混練することを特徴とする[16]乃至[21]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[23] 前記焼成工程は、0.1MPa以上100MPa以下の圧力の窒素雰囲気中において $1500^\circ C$ 以上 $2200^\circ C$ 以下の温度範囲で行うことを特徴とする[16]乃至[22]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[24] 前記焼成工程は、炭素若しくは炭素含有化合物の共存下で行うことを特徴とする[16]乃至[23]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[25] 前記焼成工程は、高密度40%以下の充填率に保持した状態で行うことを特徴とする[16]乃至[24]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[26] 前記焼成工程は、原料混合物の高体積と使用する容器の体積の比率として20体積%以上の充填率に保持した状態で行うことを特徴とする[16]乃至[25]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[27] 前記焼成工程は、凝集体粉末容器に収容して焼成することを特徴とする[26]記載の蛍光体の製造方法。

[28] 前記熱処理工程は、窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、600°C以上2200°C以下の温度で行うことを特徴とする[16]乃至[28]の何れかに記載の蛍光体の製造方法。

[29] [1]乃至[14]の何れかに記載の蛍光体を構成する α -サイアロン粒子の少なくとも一部表面に、厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を有し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5である蛍光体。

[30] 前記透明膜の屈折率が1.5以上2.0以下であることを特徴とする[29]記載の蛍光体。

[31] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持ち、 α 型サイアロン結晶構造を有する蛍光体を有機溶媒に懸濁させ、有機金属錯体又は金属アルコキシドを滴下して α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を形成し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5であることを特徴とする蛍光体の製造方法。

[32] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持ち、 α 型サイアロン結晶構造を有する蛍光体を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下して、 α 型サ

イアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を形成し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5である特徴とする蛍光体の製造方法。

[33] 発光光源と蛍光体から構成される発光装置であつて、[1]乃至[14]の何れかに記載の蛍光体、または[29]乃至[30]の何れかに記載の蛍光体を用いることを特徴とする発光装置。

[34] 発光光源と蛍光体から構成される発光装置であつて、[1]乃至[14]の何れかに記載の蛍光体、または[29]乃至[30]の何れかに記載の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を用いることを特徴とする発光装置。

[35] 前記発光光源が、330~500nmの波長の光を発するLED、無機EL、有機ELのいずれかであることを特徴とする[33]又[34]記載の発光装置。

[36] [1]乃至[14]の何れかに記載の蛍光体、または[29]乃至[30]の何れかに記載の蛍光体と、発光波長の最大強度が330~500nmにあるLEDとを構成要素として備えることを特徴とする発光装置。

発明の効果

[0013] 本発明の蛍光体によれば、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体とすることにより、十分に高い発光強度が得られる。

[0014] また、本発明の蛍光体は、 α -サイアロン相と、残部が β -サイアロン、未反応の窒化ケイ素、酸窒化物ガラス、 SrSi_6N_8 から選ばれる一種以上を含有することを特徴とする α -サイアロン系蛍光体でもある。 α -サイアロン相以外に、 β -サイアロン、未反応の窒化ケイ素、酸窒化物ガラス、 SrSi_6N_8 から選ばれる一種以上を含有する場合は、 α -サイアロン相の含有率が90質量%以上である場合、十分に高い発光

強度が得られる。

[0015] また、本発明の蛍光体は、平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の粉体であることで、表面欠陥の影響がなく、励起光の吸収が十分であり、発光が高い強度で得られる。

[0016] 本発明の蛍光体によれば、 α -サイアロン粉末を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であることにより、樹脂中への分散性が向上するばかりか、励起光を効率的に吸収し、十分に高い発光強度が得られる。

[0017] また、本発明の蛍光体に、微量のフッ素やホウ素の不純物を含有させると、発光強度は更に改善される。

[0018] また、SrとM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, La, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体の製造方法において、M(Mは、Sr, M(1)からなる元素群の中でII価の価数をとる元素から選ばれる一種以上)を含有する化合物として、 MSiN_2 , $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, $\text{M}_3\text{Al}_2\text{N}_4$, MSi_6N_8 から選ばれる一種以上、Liを含有する化合物として、 LiSi_2N_3 を用いることができる。これらの化合物を用いることにより、焼成工程での反応性が向上し、一層高輝度の蛍光体を得ることができる。

[0019] また、本発明の蛍光体の製造方法によれば、原料混合物が、種子として予め合成した目的とする蛍光体粉末を添加してある混合物であることで、合成反応が促進されるため、低温での合成が可能となったり、より結晶度の高い蛍光体を得られて、発光強度が向上したりする。

[0020] ここで、必要に応じて該原料化合物にフラックスを加えて混合しても良い。フラックスとしては、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはアルカリ土類金属のハロゲン化物などが使用可能であるが、例えば、蛍光体原料100質量部に対し、0.01~20質量部の範囲で添加する。

[0021] 前期原料粉体混合物の凝集体は、湿式ミルにより原料粉末を溶媒とともに混練する混練工程と、スプレードライヤーにより前記混練工程で得られた混練物を噴霧乾燥

することにより原料粉末の凝集体の粒径を整える造粒工程とにより得ることができる。また、原料粉体混合物の凝集体を、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態とする方法としては、前記造粒工程で造粒した凝集体粉末を容器に収容して焼成する方法を採用することができる。

[0022] 本発明の蛍光体の焼成は、原料混合物を0.1MPa以上100MPa以下の圧力の窒素雰囲気中において1500°C以上2200°C以下の温度範囲行う。この焼成条件であれば、十分な圧力により原料化合物の揮散や組成のずれがなく、十分な温度により時間効率がよく、また原料も溶融もせずに、高い発光強度の蛍光体が得られる。

[0023] また、本発明の蛍光体の製造方法によれば、前記原料混合物を、炭素若しくは炭素含有化合物の共存下で焼成することで、原料混合物が還元性雰囲気と接するため、特に酸素含有量が多い原料化合物を用いた場合には、高輝度の蛍光体が得られる。

[0024] 本発明の蛍光体の焼成方法においては、原料粉体混合物を、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成する。この方法は、経済性、品質いずれの要請も満足する方法である。

[0025] また、本発明の蛍光体の製造方法によれば、原料混合物を、原料混合物の嵩体積と使用する容器の体積の比率として20体積%以上の充填率に保持した状態で焼成する。この方法によれば、高い輝度の蛍光体が得られる。

[0026] 前記した焼成条件により得られた α -サイアロン系蛍光体を含有する焼成塊は、アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉砕媒体もしくはライニング材からなる粉砕装置を用いて、平均粒径が20 μ m以下となるまで粉砕する工程と、粉砕後の粉末を窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、600°C以上2200°C以下の温度で熱処理する工程とに供される。アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉砕媒体もしくはライニング材からなる粉砕装置を用いると、粉砕工程での不純物の混入が抑制される。また、粉砕後の粉末を窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、600°C以上2200°C以下の温度で熱処理することにより、粉砕工程で導入された欠陥が低減し、発光強度を回復させることができる。

- [0027] 本発明の蛍光体は、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li、Na、Be、Mg、Ca、Ba、Sc、Y、Gd、Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体であって、当該 α -サイアロン粉末に含まれる酸素量が、前記一般式に基づいて計算される値より0.4質量%以下多いことを特徴とする蛍光体でもある。ここに、0.4質量%以下多い酸素は、 α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に形成された透明膜を構成する。
- [0028] α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に形成される透明膜の厚さは、 $(10 \sim 180)/n$ (単位:ナノメートル)であり、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5、好ましくは1.2以上2.0以下である。 α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に透明膜が形成されることにより、 α -サイアロン粉末粒子の耐酸化性が向上するとともに、封止樹脂との屈折率の差が低減し、これにより、蛍光体と封止樹脂との界面における光の損失が低減される。
- [0029] α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に透明膜を形成する方法としては、 α -サイアロン系蛍光体を有機溶媒に懸濁させ、有機金属錯体又は金属アルコキシドを滴下する方法、 α -サイアロン系蛍光体を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下する方法を挙げることができる。
- [0030] 本発明の発光装置によれば、発光光源と蛍光体から構成される発光装置であって、少なくとも本発明の蛍光体を用いることで、十分に高い輝度と演色性を有する発光装置とすることが出来る。
- [0031] また、本発明の発光装置は、前記発光光源が、330~500nmの波長の光を発するLED、無機EL、有機ELのいずれかであることで、本発明の蛍光体を励起させ、より高い輝度と演色性を有する発光装置とすることが出来る。
- [0032] また、本発明の発光装置である、発光光源と蛍光体から構成される発光装置であって、本発明の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を用いることにより、赤み成分の強い温白色

から橙色の発光を示す発光装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0033] [図1]本発明の第一の実施形態における発光装置(LED照明器具)の断面図である。
- 。
- [図2]本発明の第二の実施形態における発光装置(LED照明器具)の断面図である。
- 。
- [図3]本発明の実施例3における蛍光体の発光および励起スペクトルを示す図である。
- 。
- [図4]本発明の実施例3における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図5]本発明の実施例12における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図6]本発明の実施例24における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図7]本発明の実施例34における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図8]本発明の実施例44における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図9]本発明の実施例54における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図10]本発明の実施例64における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図11]本発明の実施例75における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図12]本発明の実施例85における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図13]本発明の実施例93における蛍光体の発光および励起スペクトルを示す図である。
- [図14]本発明の実施例97における蛍光体の発光および励起スペクトルを示す図である。
- [図15]本発明の実施例93における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図16]本発明の実施例97における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図17]本発明の実施例112における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。
- [図18]本発明の実施例121における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。

符号の説明

- [0034] 1…砲弾型発光ダイオードランプ。 2…第一のリードワイヤ。 3…第二のリードワイヤ。 4…青色発光ダイオード素子。 5…ボンディングワイヤ(金細線)。 6…第一の

樹脂。 7…蛍光体。 8…第二の樹脂。 11…基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ。 12…第三のリードワイヤ。 13…第四のリードワイヤ。 14…青色発光ダイオード素子。 15…ボンディングワイヤ(金細線)。 16…第三の樹脂。 17…蛍光体。 18…第四の樹脂。 19…アルミナセラミックス基板。 20…側面部材。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

<蛍光体>

本発明の蛍光体は、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体である。

[0036] 本発明の蛍光体が、上記[1]に記載の蛍光体組成物と、 β -サイアロン、未反応の窒化ケイ素、酸窒化物ガラス、 SrSi_6N_8 等の他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成される場合は、[1]の蛍光体組成物の含有量が90質量%以上含有されていることが好ましい。上記[1]に記載の蛍光体組成物の含有量が90質量%より少ないと、十分に高い発光強度が得られないため好ましくない。

[0037] また、本発明の蛍光体は、上記[4]または[5]に記載の組成式で示されるものが好ましい。

x, y, x, m, nの値が上記[4]または[5]に記載の範囲からはずれると、発光強度が低下するため好ましくない。

尚、mの値は、M(0)元素の価数をv(0)、M(1)元素の価数をv(1)、M(2)元素の価数をv(2)としたとき、 $me = v(0) \cdot x + v(1) \cdot y + v(2) \cdot z$ の関係にある。

[0038] 本発明において、nの値は $0 \leq n < 4$ であるが、M(0)元素の価数をv(0)、M(1)元素の価数をv(1)、M(2)元素の価数をv(2)としたとき、 $0 \leq n < 0.5 \cdot v(0) \cdot x + 0.5 \cdot v(1) \cdot y + 0.5 \cdot v(2) \cdot z$ の範囲が好ましい。nの値が、 $0.5 \cdot v(0) \cdot x + 0.5 \cdot v(1) \cdot y$

+0.5·v(2)·zより小さくなると、 α -サイアロン相がより安定となり、 α -サイアロン相の含有率が增大し、発光強度が向上するからである。一方、nの値が、 $0.5 \cdot v(0) \cdot x + 0.5 \cdot v(1) \cdot y + 0.5 \cdot v(2) \cdot z$ より大きくなると、 β -サイアロン相あるいは未反応の窒化ケイ素の含有量が增大し、発光強度は低下する傾向が見られる。

[0039] M(2)がCaの場合のxとzの比率は、 $0 \leq z/x \leq 2/3$ の範囲であることが好ましい。z/xの値が、2/3より大きくなると、発光強度が低下するため好ましくない。

xとyの比率のさらに好ましい範囲は、 $0 \leq z/x \leq 0.5$ であり、この範囲内であれば、十分に高い発光強度が得られる。

[0040] yの値の好ましい範囲は、 $0.001 < y \leq 1.2$ であるが、x、zを考慮した割合としては $0.001 < y/(x+y+z) \leq 0.3$ である。この範囲内であれば、高い発光強度が得られる。yの値の更に好ましい範囲は $0.001 < y/(x+y+z) \leq 0.2$ である。この範囲内であれば、より高い発光強度が得られる。yの値が0.001より小さいと、発光する原子数が少なすぎるため十分な発光強度を得ることができず、また、0.3を超えると、濃度消光のため発光強度が低下し、何れも好ましくない。

[0041] M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素を用いることができるが、Ce, Eu, Ybから選ばれる一種以上の元素であることが好ましい。本発明の蛍光体において、M(1)がCeの場合は白青色発光を、Euの場合は黄色発光を、Ybの場合は緑色発光を示す。

[0042] 本発明の蛍光体の平均粒径は、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ より小さいと表面欠陥の影響が顕著となり、発光強度が低下し、 $50 \mu\text{m}$ より大きいと励起光の吸収が不十分となり、発光が低下するため、何れも好ましくない。尚、蛍光体の粒度はレーザー回折・散乱法を用いて測定することができる。

[0043] 本発明の蛍光体によれば、 α -サイアロン粉末を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であることにより、樹脂中への分散性が向上するばかりか、励起光を効率的に吸収し、十分に高い発光強度が得られる。平均アスペクト比が3より大きいと、樹脂への混練が困難となり、樹脂と蛍光体粒子との界面に空隙が生じやすくなる。また、平均アスペクト比が3より大きいと、粒子が交絡したり、励起光と平行に配列した

蛍光体粒子の励起光の吸収が不十分となったりして、十分に高い発光強度が得られないため好ましくない。

[0044] 本発明において、微量添加元素と発光特性の関係を調べたところ、フッ素を5～300ppmあるいはホウ素を10～3000ppm含有する場合に、一層良好な発光特性が得られることを見出した。この現象は、フッ素については5ppm以上、ホウ素については10ppm以上で顕著となるが、前者では300ppm、後者では3000ppmを越えた場合ではそれ以上の効果は得られなくなる。

[0045] 本発明の蛍光体に含有される酸素量が、前記一般式に基づいて計算される値より0.4質量%以下多いと、発光特性がより一層向上する。ここに、0.4質量%以下多い酸素は、 α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に形成された透明膜を構成する。この透明膜により、 α -サイアロン粉末粒子の耐酸化性が向上するとともに、封止樹脂との屈折率の差が低減し、これにより、蛍光体と封止樹脂との界面における光の損失が低減される。更に、蛍光体粒子表面の不對電子や欠陥が低減することからも、発光強度の向上に有効である。

[0046] α -サイアロン粉末粒子の少なくとも一部表面に形成される透明膜の厚さは、 $(10 \sim 180) / n$ (単位:ナノメートル)であり、ここでnは透明膜の屈折率で1.2～2.5、好ましくは1.5以上2.0以下である。透明膜の厚さがこの範囲より厚いと、透明膜自身が光を吸収するため発光強度が低下し、透明膜の厚さがこの範囲より薄いと、均一な透明膜の形成が困難となったり、蛍光体と封止樹脂との界面における光の損失が低減効果が不十分となるため好ましくない。尚、一般に透明膜の適切な厚さは透明膜の屈折率により規定され、屈折率の高い透明膜の場合は薄い透明膜でも目的を達し、屈折率が低い場合は目的を達するのに厚い透明膜を要する。本発明の透明膜として好適な材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、フッ化マグネシウム等の無機物質、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルスチレン等の樹脂を例示することができる。

[0047] また、 α -サイアロン粉末粒子の表面をカップリング処理することにより、樹脂と蛍光体との密着性や分散性を向上させることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等を用いる

ことができる。カップリング処理は、必要に応じて透明膜形成後に行ってもよい。

[0048] 蛍光体を分散させる樹脂の屈折率は、透明膜と樹脂との界面における反射を抑制する効果があることから、透明膜の屈折率に近いものが好ましい。この場合、蛍光体を分散させた樹脂の外側に、蛍光体分させた樹脂よりも屈折率が低い樹脂を配置すると、更に高い輝度を有する発光素子を得ることができる。

[0049] 本発明の蛍光体を電子線で励起する用途に使用する場合は、導電性を持つ無機物質を混合することにより蛍光体に導電性を付与することができる。導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0050] 本発明の蛍光体には必要に応じ、本発明の発光色とは異なる色を発色する無機蛍光体や蛍光染料を混合することができる。

[0051] 以上のようにして得られる本発明の蛍光体は、通常の酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、電子線やX線、および紫外線から可視光までの幅広い励起範囲を持ち、特に、賦活剤としてEuを用いた場合は、560nmから610nmの黄色～橙色を呈することが特徴である。

[0052] 以上の発光特性により、照明器具、表示器具、画像表示装置、顔料、紫外線吸収剤等の発光器具等に好適である。これに加えて、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

[0053] 本発明の蛍光体は、製造方法を規定しないが、下記の方法で輝度が高い蛍光体を製造することができる。

[0054] <蛍光体の製造方法>

本発明の蛍光体の製造方法は、焼成することにより、M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ結晶、または α 型サイアロン結晶である蛍光体あるいはさらに酸素を含む蛍光体あるいはさらに、M(2)元素(ただし、M(2)は、Li、Na、Be、Mg、Ca、B

a, Sc, Y, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)を含む蛍光体を構成しうる原料混合物を、0. 1MPa以上100MPa以下の圧力の窒素雰囲気中において1500℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成することで、発光強度の高い蛍光体を得ることができる。

[0055] 原料としては、M(1)の金属、珪化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、酸フッ化物、水酸化物、酢酸塩、蓆酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機金属化合物あるいは加熱により酸化物、窒化物、酸窒化物を形成する化合物あるいは複化合物等を用いることができる。また、M(0)あるいはM(2)の金属、珪化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、酸フッ化物、水酸化物、酢酸塩、蓆酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機金属化合物あるいは加熱により酸化物、窒化物、酸窒化物を形成する化合物あるいは複化合物等を用いることができる。更に、AlもしくはSiの金属、珪化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、酸フッ化物、水酸化物、酢酸塩、蓆酸塩、硫酸塩、硝酸塩、有機金属化合物あるいは加熱により酸化物、窒化物、酸窒化物を形成する化合物あるいは複化合物等を用いることができる。

このうち、M(1)の原料化合物として好ましいのは酸化物、窒化物であり、M(0)あるいはM(2)の原料化合物として好ましいのは、酸化物、炭酸塩、窒化物、珪化物であり、AlもしくはSiの原料化合物として好ましいのは、窒化物、酸化物、珪化物である。

[0056] 本発明において、特に、三価のユーロピウム原料を用いてEuを付活剤として含有する蛍光体を合成する場合は、三価のユーロピウム原料として、窒化ユーロピウムまたは酸化ユーロピウムを混合物の出発原料とするのがよい。酸化ユーロピウムは、焼成過程で2価に還元される。また、一般に窒化物原料には通常不純物の酸素が含まれているが、この酸素あるいは酸化ユーロピウムが含有する酸素は、蛍光体の不純物あるいは他の結晶相の構成元素となる。更に、原料混合物が、炭素あるいは炭素含有化合物の共存下で焼成される場合は、酸化ユーロピウムが強く還元され、酸素量は低減される。

[0057] 本発明の蛍光体中において、ユーロピウムはプラス二価の場合に良好な発光を示

す。原料として三価のユーロピウムを含有する化合物を用いた場合は、焼成過程で還元する必要がある。二価と三価の割合は、二価が多いほど良く、全ユーロピウムに占める二価の割合は、50%以上であることが好ましい。更に好ましくは、80%以上である。三価のユーロピウムが残留すると、二価のユーロピウムとは異なる波長の発光を示すことから、発光色の変化をもたらす、好ましくない。尚、ユーロピウムの二価と三価の割合は、X線吸収微細構造(XAFS: X-ray absorption fine structure)解析法により分析することができる。

[0058] 必要に応じて予め合成した蛍光体粉末を、種子として添加し、原料化合物と共に混合しても良い。種子の添加量は、蛍光体原料100質量部に対し、1~50質量部の範囲である。種子の添加を行うと合成反応が促進されるため、低温での合成が可能となったり、より結晶度の高い蛍光体を得られることから、発光強度が向上したりする。

[0059] また、M(Mは、Sr, M(1)からなる元素群の中でII価の価数をとる元素から選ばれ一種以上)を含有する化合物として、 $MSiN_2$, $M_2Si_5N_8$, $M_3Al_2N_4$, MSi_6N_8 から選ばれ一種以上、Liを含有する化合物として、 $LiSi_2N_3$ を用いてもよい。MあるいはLiを含有する本発明の蛍光体において、nの値が $x+0.5 \cdot am(1) \cdot y+0.5 \cdot am(2) \cdot z$ より小さい組成の蛍光体を合成する場合は、MあるいはLiの窒化物等を原料として用いる必要があるが、これらの窒化物は、空气中で容易に酸化されてしまうため、秤量、混合等の工程は、空気を遮断したグローブボックス中で取り扱う必要がある。更に、一般に、焼成炉に混合原料を充填し、炉内の空気を除去するまでは、混合原料は空気にさらされるため、秤量、混合等の工程をグローブボックス中で行ったとしても、混合原料の一定の酸化は避けられない。一方、 $MSiN_2$, $M_2Si_5N_8$, $M_3Al_2N_4$, MSi_6N_8 , $LiSi_2N_3$ 等の化合物は、空气中で安定であるため、秤量、混合等の工程や、焼成炉に混合原料を充填し、炉内の空気を除去するまでの間に酸化される心配はない。

[0060] 上記の原料粉末は、溶媒を用いない乾式ミルによっても混合可能だが、一般には湿式ミルにより溶媒とともに混合される。溶媒を用いた湿式ミル方を用いたほうが、短時間で微視的に均一な混合粉末を得ることができる。ミルの種類としては、ボールミル、振動ミル、アトリションミル等を用いることができるが、設備費用の観点からはボ

ールミルが適している。混合に用いる溶媒は、エタノール、メタノール、イソプロパノール、ヘキサン、アセトン、水等を用いることができるが、安全性等及び原料粉末の酸化防止を勘案すると、エタノール、ヘキサンの何れかが好ましい。原料粉末と混合溶媒の比率は、混合スラリーの粘度によって決定される。好ましい混合スラリーの粘度は、50から500cps程度である。混合スラリーの粘度が50cpsより小さいと、混合スラリーの乾燥に要するエネルギー量が増大するため好ましくない。一方、混合スラリーの粘度が500cpsを越えると、均一な混合粉末を得るのに長時間を要するため好ましくない。

得られた混合スラリーは、乾燥機等に静置して溶媒を蒸発させてもよいが、スプレードライヤーを用いると、原料粉末の再分離を心配することなく、短時間で溶媒を除去した混合粉末を得ることができる。また、スプレードライヤーを用いて得られた混合粉末は、数十から数百 μm の顆粒状を呈しているため、流動性に優れ、取り扱いが容易となる。

混合粉末は、必要に応じて加圧成型により40%以下の高密度を有する成形体とする。

原料粉末を成形体とすることにより、焼成工程等での真空脱気による飛散を防止することができる。

[0061] 焼成は、0.1MPa以上100MPa以下の圧力の窒素雰囲気中において行う。窒素雰囲気圧力が0.1MPaより小さいと、原料化合物の揮散が顕著となり、組成のずれを生じ、発光強度が低下する。一方、窒素雰囲気圧力が100MPaより大きくても、原料化合物の揮散を抑制する効果は変わらないため、不経済であり、何れも好ましくない。

焼成温度は、1500°C以上2200°C以下の範囲で行なう。焼成温度が1500°Cより低いと本発明の蛍光体を得るのに長時間を要し、2200°Cより高いと、原料の溶融が始まるため、何れも好ましくない。

[0062] 焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気が窒素を含有する不活性雰囲気であることから、金属抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式が好適であり、炉の高温部の材料として後述する理由からも、炭素を用いた電気炉が特に好適であ

る。焼成の手法は、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼結手法が、嵩密度を低く保ったまま焼成するために好ましい。

[0063] また、炭素若しくは炭素含有化合物の共存下で焼成すると、原料混合物が還元性雰囲気と接するため、特に酸素含有量が多い原料化合物を用いた場合には、高輝度の蛍光体が得られるため好ましい。

ここで用いられる炭素若しくは炭素含有化合物は、無定形炭素、黒鉛、炭化珪素等であればよく、特に限定されないが、好ましくは無定形炭素、黒鉛等である。カーボンブラック、黒鉛粉末、活性炭、炭化珪素粉末等及びこれらの成型加工品、焼結体等が例示可能だが、何れも同様の効果を得ることが出来る。

共存の態様としては、粉末状炭素を原料混合物中に含有させる場合、炭素若しくは炭素含有化合物からなる容器を用いる場合、炭素或いは炭素含有化合物以外の材質からなる容器の内部あるいは外部に配置する場合、炭素若しくは炭素含有化合物からなる発熱体や断熱体として用いる場合等があるが、何れの配置方法を採用しても同様の効果を得ることが出来る。

[0064] 上記の原料化合物の混合粉末は、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成するとよい。嵩密度とは粉末の体積充填率であり、一定容器に充填したときの質量と体積の比を金属化合物の理論密度で割った値である。容器の材質としては、アルミナ、カルシア、マグネシア、黒鉛或いは窒化硼素を使用することが出来るが、金属化合物との反応性が低いことから、窒化ホウ素焼結体が適している。

嵩密度を40%以下の状態に保持したまま焼成するのは、原料粉末の周りに自由な空間がある状態で焼成すると、反応生成物が自由な空間に結晶成長することによる結晶同士の接触が少なくなるため、表面欠陥が少ない結晶を合成することが出来るためである。

[0065] 原料混合物の充填量は、嵩密度40%以下の充填率を保持した状態で、原料混合物の嵩体積と使用する容器体積の比率として20体積%以上であることが好ましい。原料混合物の充填量を、使用する容器の20体積%以上として焼成するのは、原料混合物に含まれる揮発性成分の揮散が抑制され、焼成過程での組成のずれが抑制されるためである。更に、充填量を20体積%以上とすると、容器中への原料混合物

の充填量が増大し、経済的でもある。

[0066] 焼成して得られた α -サイアロン系蛍光体を含有する焼成塊は、アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉砕媒体もしくはライニング材からなるボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉砕機により粉砕する。粉砕は平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下となるまで施す。平均粒径が $20\mu\text{m}$ を越えると、粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一となる。

平均粒径の下限は特に限定されないが、一般に $0.5\mu\text{m}$ 以下の粒度に粉砕するためには長時間を要し、更に、蛍光体粉末表面の欠陥が多くなることから、発光強度の低下をもたらすことがある。

[0067] 粉砕媒体もしくはライニング材をアルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製とするのは、粉砕過程での不純物混入が少なく、また、混入した不純物も発光強度を大きく低下させることがないためである。特に、鉄や鉄属元素を含有する粉砕媒体もしくはライニング材からなる粉砕機を用いて粉砕すると、蛍光体が黒色に着色し、更に後述する熱処理工程で鉄や鉄属元素が蛍光体中に取り込まれ、著しく発光強度が低下するため好ましくない。

[0068] 粉砕により得られた α -サイアロン系蛍光体粉末は、必要に応じて分級を行い、所望の粒度分布とする。分級の方法としては、篩い分け、風力分級、液体中での沈降法、淘汰管分級などの方法を用いることができる。また、分級工程は前記した表面処理工程の後で行っても差し支えない。

[0069] 焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉砕処理後の蛍光体粉末、もしくは分級による粒度調整後の蛍光体粉末は、必要に応じて窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、 600°C 以上 2200°C 以下の温度で熱処理する工程に供される。アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉砕媒体もしくはライニング材からなる粉砕装置を用いると、粉砕工程での不純物の混入が抑制される。また、粉砕後の粉末を窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、 600°C 以上 2200°C 以下の温度で熱処理することにより、粉砕工程で導入された欠陥が低減し、発光強度を回復させることができる。

[0070] 熱処理温度が600°Cより低いと、蛍光体の欠陥除去の効果が少なく、発光強度を回復させるためには長時間を要するため好ましくない。一方、熱処理温度が2200°Cより高いと、蛍光体粉末の一部が融解したり、粒子同士が再度固着するため好ましくない。

[0071] 熱処理は、窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中で行うのがよい。これらの雰囲気中で熱処理を行うと、蛍光体粉末が酸化されることなく、欠陥を除去することができる。また、雰囲気圧力は、焼成と同様、0.1MPa以上100MPa以下の圧力の下で行うのが好ましい。

雰囲気圧力が0.1MPaより小さいと、熱処理温度によっては蛍光体構成元素の一部が揮散し、発光強度が低下する。一方、窒素雰囲気圧力が100MPaより大きくても、原料化合物の揮散を抑制する効果は変わらないため、不経済であり、何れも好ましくない。

[0072] さらに、焼成後に生成物を水または酸の水溶液からなる溶剤で洗浄することにより、生成物に含まれるガラス相、第二相、または不純物相の含有量を低減させることができ、輝度が向上する。この場合、酸は、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、有機酸等の単体または混合物から選ぶことができ、なかでもフッ化水素酸と硫酸の混合物を用いると不純物の除去効果が大きい。

[0073] 本発明の蛍光体表面に形成される透明膜は、攪拌機や超音波分散装置を用いて本発明の α -サイアロン系蛍光体粉末をアルコール等の有機溶媒中に懸濁させ、当該懸濁液に有機金属錯体または金属アルコキシドとアンモニア水溶液等のアルカリ性の水溶液を滴下して、蛍光体粒子表面に金属酸化物もしくは金属水酸化物の皮膜を形成し、その後必要に応じて空気中もしくは窒素等の非酸化性雰囲気中で焼成することにより、形成することができる。透明膜の厚さは、滴下条件や攪拌、懸濁条件を制御することにより制御することができる。

[0074] また、本発明の α -サイアロン系蛍光体粉末を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下することによっても透明膜を形成することができる。この方法では、pHを調整した酸、攪拌機や超音波分散装置を用いてアルカリもしくは緩衝液中に α -サイアロン系蛍光体粉末を懸濁させ、金属塩水溶液を滴下し、 α -サイ

アロン系蛍光体粒子表面に該金属の酸化物もしくは水酸化物の皮膜を形成した後、ろ過、洗浄、乾燥し、必要に応じて空気中もしくは窒素等の非酸化性雰囲気中で焼成を行う。尚、この方法においても金属塩水溶液の滴下条件や攪拌、懸濁条件を制御することにより、透明膜の厚さを制御することができる。

[0075] 発光輝度が高い蛍光体を得るには、不純物の含有量は極力少ない方が好ましい。特に、Fe、Co、Ni不純物元素が多く含まれると発光が阻害されるので、これらの元素の合計が500ppm以下となるように、原料粉末の選定および合成工程の制御を行うとよい。

[0076] 本発明の蛍光体を電子線で励起する用途に使用する場合は、導電性を持つ無機物質を混合することにより蛍光体に導電性を付与することができる。導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

[0077] 本発明の蛍光体と、赤色、緑色、青色などの色との混合が必要な場合は、必要に応じてこれらの色を発色する無機蛍光体や蛍光染料を混合することができる。

[0078] <発光装置>

本発明の発光装置は、少なくとも発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。照明装置としては、LED照明装置、EL照明装置、蛍光ランプなどがある。

LED照明装置では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報などに記載されているような公知の方法により製造することができる。

[0079] 「第一の実施形態」

本発明の照明器具の第一の実施形態として、図1に示すような、砲弾型白色発光ダイオードランプ(LED照明器具)1について説明する。

砲弾型白色発光ダイオードランプ1は、第一のリードワイヤ2と、第二のリードワイヤ3とを備え、第一のリードワイヤ2は凹部2aを有し、その凹部2aに青色発光ダイオード素子4が載置されている。青色発光ダイオード素子4は、下部電極4aが凹部2aの底面と導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極4bが第二のリードワイヤ3とボンディングワイヤ(金細線)5によって電氣的に接続されている。

第一の樹脂6は蛍光体7が分散している透明な樹脂であり、青色発光ダイオード素子4の全体を被覆している。凹部2aを含む第一のリードワイヤ2の先端部2b、青色発光ダイオード素子4、蛍光体7を分散した第一の樹脂6は、透明な第二の樹脂8によって封止されている。

第二の樹脂8は全体が略円柱形状であり、その先端部がレンズ形状の曲面となっているため、砲弾型と通称されている。第一の樹脂6と第二の樹脂8の材質は、シリコーン樹脂が好ましいが、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂等の他の樹脂あるいはガラス等の透明材料であっても良い。

できるだけ紫外線光による劣化の少ない材料を選定することが好ましい。

また、同じ樹脂を用いても良いし、異なる樹脂を用いても良いが、製造の容易さや接着性の良さなどから、同じ樹脂を用いるほうが好ましい。

このように構成することで、青色発光ダイオード素子4が発する光により、蛍光体7が励起されて発光する発光装置となる。

[0080] 「第二の実施形態」

本発明の照明器具の第二の実施形態として、図2に示すような、基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ(LED照明器具)11について説明する。

基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ11は、可視光線反射率の高い白色のアルミナセラミックスを用いたセラミックス基板19に、第三のリードワイヤ12と、第四のリードワイヤ13が固定されており、それらの端12a、端13aは基板のほぼ中央部に位置し、反対側の端12b、端13bはそれぞれ外部に出ている電気基板への実装時にはんだ付けされる電極となっている。

第三のリードワイヤ12の端12aは、基板中央部となるように青色発光ダイオード素子ダイオード素子14が蔵置され固定されている。青色発光ダイオード素子14の下部電極14aと第三のリードワイヤ12とは導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極14bと第四のリードワイヤ13とがボンディングワイヤ(金細線)15によって電氣的に接続されている。

[0081] 第三の樹脂16は、蛍光体17が分散している透明な樹脂であり、青色発光ダイオード素子14の全体を被覆している。また、セラミックス基板19上には壁面部材20が固

定されていて、壁面部材20の中央部には碗状の穴20aが形成されている。

穴20aは、青色発光ダイオード素子14及び蛍光体17を分散させた第三の樹脂16をおさめるものであり、中央に面した部分は斜面20bとなっている。この斜面20bは光を前方に取り出すための反射面であって、その斜面20bの曲面形は光の反射方向を考慮して決定される。また、少なくとも反射面を構成する斜面20bは、白色または金属光沢を持った可視光線反射率の高い面となっている。

壁面部材20は、例えば白色のシリコン樹脂などで形成されていればよく、中央部の穴20aは、チップ型発光ダイオードランプの最終形状としては凹部を形成するが、ここには青色発光ダイオード素子14及び蛍光体17を分散させた第三の樹脂16のすべてを封止するようにして透明な第四の樹脂18を充填している。

第三の樹脂16と第四の樹脂18の材質は、シリコン樹脂が好ましいが、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂等の他の樹脂あるいはガラス等の透明材料であっても良い。

できるだけ紫外線光による劣化の少ない材料を選定することが好ましい。

また、同じ樹脂を用いても良いし、異なる樹脂を用いても良いが、製造の容易さや接着性の良さなどから、同じ樹脂を用いるほうが好ましい。

このように構成することで、青色発光ダイオード素子14が発する光により、蛍光体17が励起されて発光する発光装置となる。

[0082] 以下、第一の実施形態および第二の実施形態ともに共通な構成について説明する。

発光光源(青色発光ダイオード素子4、14)は330～500nmの波長の光を発するものが望ましく、中でも330～420nmの紫外(または紫)LED発光素子または420～500nmの青色LED発光素子が好ましい。

発光素子がEL素子である場合も、発光スペクトルが330nmから500nmに発光可能なものであれば際限なく使用可能であり、したがって無機、有機何れのEL素子も使用可能である。

[0083] 発光素子は、発光スペクトルが330nmから500nmに発光可能なものであれば際限なく使用可能であるが、LEDの場合、効率の点からは窒化ガリウム系化合物半導

体が好ましく用いられる。LED発光素子はMOCVD法やHVPE法等により基板上に窒化物系化合物半導体を形成させて得られ、好ましくは $\text{In}_{\alpha}\text{Al}_{\beta}\text{Ga}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ (但し、 $0 \leq \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$)を発光層として形成させる。

半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

[0084] 発光素子がEL素子である場合も、発光スペクトルが330nmから500nmに発光可能なものであれば際限なく使用可能であり、したがって無機、有機何れのEL素子も使用可能である。

発光素子が無機ELである場合、薄膜型、分散型更に直流駆動型、交流駆動型の何れであっても差し支えない。また、EL発光にあずかる蛍光体も、特に限定されないが、硫化物系が好適に用いられる。

発光素子が有機ELである場合、積層型、ドーピング型更に低分子系、高分子系、何れであっても差し支えない。

[0085] LED用発光素子として賞用される窒化ガリウム系化合物半導体は、2.4~2.5程度の非常に高い屈折率を持つ。そのため、発光素子として窒化ガリウム系化合物半導体を用いる場合は、高い屈折率を有する樹脂の使用が求められる。蛍光体が含有される第1の樹脂あるいは第3の樹脂は、この観点からも、高い屈折率を有する樹脂が好ましい。一方、発光素子からの光の取り出し効率を高めるためには、第1、第3の樹脂の外側に配置される第2、第4の樹脂は、第1、第3の樹脂よりも低い屈折率の樹脂の使用が好ましい。

[0086] 発光装置において本発明の蛍光体を単独で使用方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する発光装置を構成することができる。この一例として、330~420nmの紫外LED発光素子とこの波長で励起され420nm以上480nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、本発明の蛍光体の組み合わせがある。このような青色蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ を挙げるこ

とができる。この構成では、LEDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、青、黄の2色の光が発せられ、これの混合により白色の発光装置となる。

[0087] 本発明の発光装置である、発光光源と蛍光体から構成される発光装置であって、本発明の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を用いることにより、赤み成分の強い温白色から橙色の発光を示す発光装置を得ることができる。ここで用いられる本発明の蛍光体は、M(1)元素にEuを用いたものが好適である。発光光源として青色に発光する発光素子を用いると、本発明蛍光体が発する黄色と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ が発する赤色、発光素子からの青色との混色により、赤み成分の強い温白色の発光を示す発光装置を得ることができる。この場合、本発明の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ に、更に β -サイアロン蛍光体、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等の緑色に発光する蛍光体を加えると、演色性が高い白色発光装置を得ることができる。

また、本発明の蛍光体及び $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を、紫外～近紫外に発光する発光素子と組み合わせると、橙色に発光する発光装置を得ることができる。この場合、本発明の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ に、更に β -サイアロン蛍光体等の緑色に発光する蛍光体あるいは $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等の青色に発光する蛍光体を加えると、極めて演色性の高い発光装置を得ることができる。

実施例

[0088] 以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0089] <実施例1～10>

まず、本発明の蛍光体の実施例1～10について説明する。

原料粉末は、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、表1に示す x, y, z, m, n の値となるように、表2に示す配合(質量比、以下、他の実施例においても同様)で、窒化ユーロピウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケ

イ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0090] [表1]

	x	y	z	m	n
実施例 1	0.110	0.015	0.000	0.250	0.000
実施例 2	0.235	0.015	0.000	0.500	0.000
実施例 3	0.360	0.015	0.000	0.750	0.000
実施例 4	0.485	0.015	0.000	1.000	0.000
実施例 5	0.610	0.015	0.000	1.250	0.000
実施例 6	0.735	0.015	0.000	1.500	0.000
実施例 7	0.860	0.015	0.000	1.750	0.000
実施例 8	0.985	0.015	0.000	2.000	0.000
実施例 9	1.110	0.015	0.000	2.250	0.000
実施例 10	1.235	0.015	0.000	2.500	0.000

[0091] [表2]

	Sr_3N_2	EuN	Si_3N_4	AlN	発光強度
実施例 1	0.186	0.044	9.591	0.179	86.000
実施例 2	0.390	0.043	9.216	0.351	97.000
実施例 3	0.588	0.042	8.853	0.517	100.000
実施例 4	0.778	0.041	8.504	0.678	98.000
実施例 5	0.961	0.040	8.166	0.832	93.000
実施例 6	1.138	0.040	7.840	0.982	90.000
実施例 7	1.309	0.039	7.525	1.126	85.000
実施例 8	1.475	0.038	7.221	1.266	80.000
実施例 9	1.635	0.038	6.926	1.401	78.000
実施例 10	1.790	0.037	6.641	1.532	76.000

[0092] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とるつぼ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0093] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成

雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径11 μmの粉末とした。

[0094] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、図3に示すように、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、100カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例1～10においては実施例3と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0095] 次に、実施例3で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図4に示す。図4から、実施例3で合成した化合物は、α-サイアロンと少量のSrSi₆N₈からなることが判った。図4のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、α-サイアロンが97体積%、SrSi₆N₈が3体積%であることがわかった。

[0096] <実施例11～21>

本発明の蛍光体の実施例11～21について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、酸化ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、表3に示すx, y, z, m, nの値となるように、表4に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、酸化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、

メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0097] [表3]

	x	y	z	m	n
実施例 1 1	0.360	0.015	0.000	0.750	0.015
実施例 1 2	0.360	0.015	0.000	0.750	0.115
実施例 1 3	0.360	0.015	0.000	0.750	0.215
実施例 1 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.315
実施例 1 5	0.360	0.015	0.000	0.750	0.350
実施例 1 6	0.985	0.015	0.000	2.000	0.415
実施例 1 7	0.985	0.015	0.000	2.000	0.515
実施例 1 8	0.985	0.015	0.000	2.000	0.615
実施例 1 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.715
実施例 2 0	0.985	0.015	0.000	2.000	0.815
実施例 2 1	0.985	0.015	0.000	2.000	0.975

[0098] [表4]

	Sr ₃ N ₂	SrO	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 1 1	0.587	0.000	0.044	8.841	0.528	101.000
実施例 1 2	0.424	0.174	0.044	8.760	0.597	96.000
実施例 1 3	0.261	0.349	0.044	8.680	0.666	92.000
実施例 1 4	0.098	0.523	0.044	8.601	0.734	90.000
実施例 1 5	0.041	0.584	0.044	8.573	0.758	89.000
実施例 1 6	0.875	0.640	0.041	6.917	1.528	94.000
実施例 1 7	0.726	0.799	0.041	6.843	1.591	92.000
実施例 1 8	0.576	0.959	0.041	6.770	1.654	88.000
実施例 1 9	0.426	1.119	0.041	6.697	1.717	82.000
実施例 2 0	0.277	1.279	0.041	6.624	1.780	79.000
実施例 2 1	0.037	1.534	0.041	6.507	1.881	72.000

[0099] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とろつぼ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0100] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純

度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径12 μmの粉末とした。

[0101] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表4に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例11～21においては実施例12と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0102] 次に、実施例12で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図5に示す。図5から、実施例12で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量のSrSi $_6$ N $_8$ 及び少量の β -サイアロン或いは未反応の窒化ケイ素からなることが判った。図5のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが97体積%、SrSi $_6$ N $_8$ が2体積%、 β -サイアロン或いは未反応の窒化ケイ素が1体積%であることがわかった。

[0103] <実施例22～31>

本発明の蛍光体の実施例22～31について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式Sr $_x$ M(1) $_y$ M(2) $_z$ Si $_{12-(m+n)}$ Al $_{(m+n)}$ O $_n$ N $_{16-n}$ において、表5に示すx, y, z, m, nの値となるように、表6に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、窒化ストロンチウ

ム粉末、酸化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0104] [表5]

	x	y	z	m	n
実施例 2 2	0.110	0.015	0.000	0.250	0.015
実施例 2 3	0.235	0.015	0.000	0.500	0.015
実施例 2 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.015
実施例 2 5	0.485	0.015	0.000	1.000	0.015
実施例 2 6	0.610	0.015	0.000	1.250	0.015
実施例 2 7	0.735	0.015	0.000	1.500	0.015
実施例 2 8	0.860	0.015	0.000	1.750	0.015
実施例 2 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.015
実施例 3 0	1.110	0.015	0.000	2.250	0.015
実施例 3 1	1.235	0.015	0.000	2.500	0.015

[0105] [表6]

	SrSi ₂	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 2 2	0.279	0.046	9.484	0.191	88.000
実施例 2 3	0.590	0.046	8.995	0.369	98.000
実施例 2 4	0.897	0.046	8.515	0.543	104.000
実施例 2 5	1.198	0.045	8.042	0.715	101.000
実施例 2 6	1.494	0.045	7.578	0.883	98.000
実施例 2 7	1.785	0.045	7.121	1.049	97.000
実施例 2 8	2.072	0.044	6.671	1.212	92.000
実施例 2 9	2.354	0.044	6.229	1.373	86.000
実施例 3 0	2.632	0.044	5.794	1.531	81.000
実施例 3 1	2.905	0.043	5.365	1.686	78.000

[0106] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0107] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純

度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径10 μmの粉末とした。

- [0108] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表6に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例22～31においては実施例24と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

- [0109] 次に、実施例24で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図6に示す。図6から、実施例24で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量のSrSi $_6$ N $_8$ からなることが判った。図6のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが98体積%、SrSi $_6$ N $_8$ が2体積%であることがわかった。

- [0110] <実施例32～41>

本発明の蛍光体の実施例32～41について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム(Sr $_2$ Si $_5$ N $_8$)粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式Sr $_x$ M(1) $_y$ M(2) $_z$ Si $_{12-(m+n)}$ Al $_{(m+n)}$ O $_n$ N $_{16-n}$ において、表7に示すx, y, z, m, nの値となるように、表8に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪窒化ストロンチウム(Sr $_2$ Si $_5$ N $_8$)粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0111] [表7]

	x	y	z	m	n
実施例 3 2	0.110	0.015	0.000	0.250	0.015
実施例 3 3	0.235	0.015	0.000	0.500	0.015
実施例 3 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.015
実施例 3 5	0.485	0.015	0.000	1.000	0.015
実施例 3 6	0.610	0.015	0.000	1.250	0.015
実施例 3 7	0.735	0.015	0.000	1.500	0.015
実施例 3 8	0.860	0.015	0.000	1.750	0.015
実施例 3 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.015
実施例 4 0	1.110	0.015	0.000	2.250	0.015
実施例 4 1	1.235	0.015	0.000	2.500	0.015

[0112] [表8]

	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	Eu_2O_3	Si_3N_4	AlN	発光強度
実施例 3 2	0.411	0.046	9.354	0.190	89.000
実施例 3 3	0.861	0.045	8.732	0.362	100.000
実施例 3 4	1.296	0.044	8.132	0.528	105.000
実施例 3 5	1.715	0.044	7.554	0.688	104.000
実施例 3 6	2.119	0.043	6.996	0.842	101.000
実施例 3 7	2.510	0.042	6.456	0.992	97.000
実施例 3 8	2.888	0.041	5.935	1.136	93.000
実施例 3 9	3.253	0.041	5.431	1.275	88.000
実施例 4 0	3.606	0.040	4.943	1.410	85.000
実施例 4 1	3.948	0.039	4.471	1.541	81.000

[0113] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とろつぼ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0114] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉

砕の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉砕し、 $30\ \mu\text{m}$ の目のふるいを用いて、平均粒径 $9\ \mu\text{m}$ の粉末とした。

[0115] この粉末に、紫外線ランプで波長 365nm の光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は 400nm に励起スペクトルのピークがあり 450nm の青色光励起による発光スペクトルにおいても、 580nm の黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表8に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例32～41においては実施例34と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度 80% 温度 80°C の条件で 100 時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0116] 次に、実施例34で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、Cuの $K\ \alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図7に示す。図7から、実施例34で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量の SrSi_6N_8 からなることが判った。図7のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが 98 体積%、 SrSi_6N_8 が 2 体積%であることがわかった。

[0117] <実施例42～51>

本発明の蛍光体の実施例42～51について説明する。

原料粉末は、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム(SrSiN_2)粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、表9に示す x , y , z , m , n の値となるように、表10に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪窒化ストロンチウム(SrSiN_2)粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で 30 分間混合を行なった。尚、 $\text{M}(1)$ はEuとした。

[0118] [表9]

	x	y	z	m	n
実施例 4 2	0.110	0.015	0.000	0.250	0.015
実施例 4 3	0.235	0.015	0.000	0.500	0.015
実施例 4 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.015
実施例 4 5	0.485	0.015	0.000	1.000	0.015
実施例 4 6	0.610	0.015	0.000	1.250	0.015
実施例 4 7	0.735	0.015	0.000	1.500	0.015
実施例 4 8	0.860	0.015	0.000	1.750	0.015
実施例 4 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.015
実施例 5 0	1.110	0.015	0.000	2.250	0.015
実施例 5 1	1.235	0.015	0.000	2.500	0.015

[0119] [表10]

	SrSiN ₂	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 4 2	0.276	0.046	9.488	0.190	87.000
実施例 4 3	0.579	0.045	9.014	0.362	98.000
実施例 4 4	0.871	0.044	8.557	0.528	103.000
実施例 4 5	1.152	0.044	8.116	0.688	101.000
実施例 4 6	1.424	0.043	7.691	0.842	97.000
実施例 4 7	1.687	0.042	7.279	0.992	95.000
実施例 4 8	1.941	0.041	6.882	1.136	93.000
実施例 4 9	2.186	0.041	6.498	1.275	86.000
実施例 5 0	2.423	0.040	6.126	1.410	81.000
実施例 5 1	2.653	0.039	5.766	1.541	78.000

[0120] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0121] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用

いて、平均粒径11 μm の粉末とした。

[0122] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表10に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例42～51においては実施例44と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0123] 次に、実施例44で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図8に示す。図8から、実施例44で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量の SrSi_6N_8 からなることが判った。図8のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが98体積%、 SrSi_6N_8 が2体積%であることがわかった。

[0124] <実施例52～61>

本発明の蛍光体の実施例52～61について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μm 、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム(SrSiN_2)粉末、珪窒化ユーロピウム(EuSiN_2)粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、表11に示すx, y, z, m, nの値となるように、表12に示す配合で、珪窒化ユーロピウム(EuSiN_2)粉末、珪窒化ストロンチウム(SrSiN_2)粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0125] [表11]

	x	y	z	m	n
実施例 5 2	0.110	0.015	0.000	0.250	0.000
実施例 5 3	0.235	0.015	0.000	0.500	0.000
実施例 5 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.000
実施例 5 5	0.485	0.015	0.000	1.000	0.000
実施例 5 6	0.610	0.015	0.000	1.250	0.000
実施例 5 7	0.735	0.015	0.000	1.500	0.000
実施例 5 8	0.860	0.015	0.000	1.750	0.000
実施例 5 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.000
実施例 6 0	1.110	0.015	0.000	2.250	0.000
実施例 6 1	1.235	0.015	0.000	2.500	0.000

[0126] [表12]

	SrSiN ₂	EuSiN ₂	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 5 2	0.276	0.054	9.491	0.179	88.000
実施例 5 3	0.579	0.053	9.016	0.351	99.000
実施例 5 4	0.871	0.053	8.559	0.517	102.000
実施例 5 5	1.153	0.052	8.118	0.678	100.000
実施例 5 6	1.425	0.051	7.692	0.833	98.000
実施例 5 7	1.687	0.050	7.281	0.982	97.000
実施例 5 8	1.941	0.049	6.884	1.126	94.000
実施例 5 9	2.186	0.048	6.499	1.266	85.000
実施例 6 0	2.424	0.047	6.127	1.401	80.000
実施例 6 1	2.654	0.047	5.767	1.532	79.000

[0127] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約27%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0128] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用

いて、平均粒径 $12\mu\text{m}$ の粉末とした。

[0129] この粉末に、紫外線ランプで波長 365nm の光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は 400nm に励起スペクトルのピークがあり 450nm の青色光励起による発光スペクトルにおいても、 580nm の黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表12に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例52～61においては実施例54と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度 80% 温度 80°C の条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0130] 次に、実施例54で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、Cuの $K\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図9に示す。図9から、実施例54で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量の SrSi_6N_8 からなることが判った。図9のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが 98 体積%、 SrSi_6N_8 が 2 体積%であることがわかった。

[0131] <実施例62～71>

本発明の蛍光体の実施例62～71について説明する。

原料粉末は、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$)粉末、珪窒化ユーロピウム($\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$)粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、表13に示す x, y, z, m, n の値となるように、表14に示す配合で、珪窒化ユーロピウム($\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$)粉末、珪窒化ストロンチウム($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$)粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、 $\text{M}(1)$ はEuとした。

[0132] [表13]

	x	y	z	m	n
実施例 6 2	0.110	0.015	0.000	0.250	0.000
実施例 6 3	0.235	0.015	0.000	0.500	0.000
実施例 6 4	0.360	0.015	0.000	0.750	0.000
実施例 6 5	0.485	0.015	0.000	1.000	0.000
実施例 6 6	0.610	0.015	0.000	1.250	0.000
実施例 6 7	0.735	0.015	0.000	1.500	0.000
実施例 6 8	0.860	0.015	0.000	1.750	0.000
実施例 6 9	0.985	0.015	0.000	2.000	0.000
実施例 7 0	1.110	0.015	0.000	2.250	0.000
実施例 7 1	1.235	0.015	0.000	2.500	0.000

[0133] [表14]

	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	$\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	Si_3N_4	AlN	発光強度
実施例 6 2	0.411	0.073	9.337	0.179	88.000
実施例 6 3	0.861	0.072	8.716	0.351	102.000
実施例 6 4	1.296	0.070	8.116	0.517	107.000
実施例 6 5	1.715	0.069	7.538	0.678	103.000
実施例 6 6	2.120	0.068	6.980	0.833	100.000
実施例 6 7	2.511	0.067	6.441	0.982	98.000
実施例 6 8	2.888	0.066	5.920	1.126	95.000
実施例 6 9	3.253	0.064	5.416	1.266	89.000
実施例 7 0	3.607	0.063	4.928	1.401	84.000
実施例 7 1	3.949	0.062	4.457	1.532	79.000

[0134] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約25%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0135] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉

砕の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉砕し、 $30\ \mu\text{m}$ の目のふるいを用いて、平均粒径 $13\ \mu\text{m}$ の粉末とした。

[0136] この粉末に、紫外線ランプで波長 365nm の光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は 400nm に励起スペクトルのピークがあり 450nm の青色光励起による発光スペクトルにおいても、 580nm の黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表14に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例62～71においては実施例64と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度 80% 温度 80°C の条件で 100 時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0137] 次に、実施例64で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、Cuの $K\ \alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図10に示す。図10から、実施例64で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量の SrSi_6N_8 からなることが判った。図10のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが 98 体積%、 SrSi_6N_8 が 2 体積%であることがわかった。

[0138] <実施例72～80>

本発明の蛍光体の実施例72～80について説明する。

原料粉末は、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、珪化カルシウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、表15に示す x, y, z, m, n の値となるように、表16に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、珪化カルシウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で 30 分間混合を行なった。尚、 $\text{M}(1)$ はEu、 $\text{M}(2)$ はCaとした。

[0139] [表15]

	x	y	z	m	n
実施例 7 2	0.324	0.015	0.036	0.750	0.015
実施例 7 3	0.288	0.015	0.072	0.750	0.015
実施例 7 4	0.252	0.015	0.108	0.750	0.015
実施例 7 5	0.216	0.015	0.144	0.750	0.015
実施例 7 6	0.180	0.015	0.180	0.750	0.015
実施例 7 7	0.144	0.015	0.216	0.750	0.015
実施例 7 8	0.108	0.015	0.252	0.750	0.015
実施例 7 9	0.072	0.015	0.288	0.750	0.015
実施例 8 0	0.036	0.015	0.324	0.750	0.015

[0140] [表16]

	SrSi ₂	CaSi ₂	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 7 2	0.809	0.060	0.046	8.540	0.545	98.000
実施例 7 3	0.721	0.121	0.046	8.565	0.546	96.000
実施例 7 4	0.633	0.182	0.046	8.591	0.548	95.000
実施例 7 5	0.544	0.243	0.046	8.617	0.550	93.000
実施例 7 6	0.455	0.305	0.046	8.643	0.551	91.000
実施例 7 7	0.365	0.367	0.047	8.669	0.553	88.000
実施例 7 8	0.275	0.429	0.047	8.695	0.555	79.000
実施例 7 9	0.184	0.492	0.047	8.722	0.556	75.000
実施例 8 0	0.092	0.555	0.047	8.748	0.558	72.000

[0141] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつばに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつばを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径11 μmの粉末とした。

[0142] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光するこ

とを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表16に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

実施例72～80においては実施例75と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80℃の条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0143] 次に、実施例75で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図11に示す。図11から、実施例75で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量のSrSi $_6$ N $_8$ からなることが判った。図11のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが99体積%、SrSi $_6$ N $_8$ が1体積%であることがわかった。

[0144] <実施例81～89>

本発明の蛍光体の実施例81～89について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化イットリウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式Sr $_x$ M(1) $_y$ M(2) $_z$ Si $_{12-(m+n)}$ Al $_{(m+n)}$ O $_n$ N $_{16-n}$ において、表17に示すx, y, z, m, nの値となるように、表18に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化イットリウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEu、M(2)はYとした。

[0145] [表17]

	x	y	z	m	n
実施例 8 1	0.323	0.015	0.025	0.750	0.053
実施例 8 2	0.285	0.015	0.050	0.750	0.090
実施例 8 3	0.248	0.015	0.075	0.750	0.128
実施例 8 4	0.210	0.015	0.100	0.750	0.165
実施例 8 5	0.173	0.015	0.125	0.750	0.203
実施例 8 6	0.135	0.015	0.150	0.750	0.240
実施例 8 7	0.098	0.015	0.175	0.750	0.278
実施例 8 8	0.535	0.015	1.467	5.500	2.215
実施例 8 9	0.260	0.015	1.650	5.500	2.490

[0146] [表18]

	SrSi ₂	Y ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 8 1	0.802	0.049	0.046	8.534	0.569	99.000
実施例 8 2	0.708	0.098	0.046	8.554	0.595	97.000
実施例 8 3	0.614	0.146	0.046	8.574	0.621	94.000
実施例 8 4	0.520	0.195	0.045	8.593	0.646	93.000
実施例 8 5	0.427	0.243	0.045	8.613	0.672	90.000
実施例 8 6	0.334	0.291	0.045	8.632	0.698	89.000
実施例 8 7	0.241	0.339	0.045	8.652	0.723	77.000
実施例 8 8	1.081	2.327	0.037	2.112	4.443	72.000
実施例 8 9	0.521	2.598	0.037	2.276	4.568	71.000

[0147] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とろつぼ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0148] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径13 μmの粉末とした。

[0149] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光するこ

とを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表18に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

[0150] 次に、実施例85で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図12に示す。図12から、実施例85で合成した化合物は、 α -サイアロンと少量のSrSi $_6$ N $_8$ からなることが判った。図12のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、 α -サイアロンが99体積%、SrSi $_6$ N $_8$ が1体積%であることがわかった。

実施例81～89においては実施例85と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0151] <実施例90～99>

本発明の蛍光体の実施例90～99について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化イッテルビウムを用いた。

一般式Sr $_x$ M(1) $_y$ M(2) $_z$ Si $_{12-(m+n)}$ Al $_{(m+n)}$ O $_n$ N $_{16-n}$ において、表19に示すx, y, z, m, nの値となるように、表20に示す配合で、珪化ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化イッテルビウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はCeもしくはYbとした。

[0152] [表19]

	x	y	z	m	n
実施例 9 0	0.356	0.013	0.000	0.750	0.019
実施例 9 1	0.338	0.025	0.000	0.750	0.038
実施例 9 2	0.319	0.038	0.000	0.750	0.056
実施例 9 3	0.300	0.050	0.000	0.750	0.075
実施例 9 4	0.270	0.070	0.000	0.750	0.105
実施例 9 5	0.373	0.002	0.000	0.750	0.002
実施例 9 6	0.371	0.004	0.000	0.750	0.004
実施例 9 7	0.368	0.008	0.000	0.750	0.008
実施例 9 8	0.364	0.011	0.000	0.750	0.011
実施例 9 9	0.356	0.019	0.000	0.750	0.019

[0153] [表20]

	SrSi ₂	CeO ₂	Yb ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 9 0	0.888	0.037	0.000	8.528	0.546	84.000
実施例 9 1	0.840	0.074	0.000	8.527	0.559	96.000
実施例 9 2	0.792	0.111	0.000	8.526	0.571	101.000
実施例 9 3	0.744	0.148	0.000	8.525	0.583	106.000
実施例 9 4	0.667	0.207	0.000	8.523	0.602	98.000
実施例 9 5	0.932	0.000	0.006	8.527	0.535	74.000
実施例 9 6	0.927	0.000	0.013	8.524	0.536	85.000
実施例 9 7	0.916	0.000	0.026	8.520	0.538	97.000
実施例 9 8	0.906	0.000	0.038	8.515	0.541	87.000
実施例 9 9	0.886	0.000	0.064	8.505	0.545	73.000

[0154] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約25%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0155] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径10 μmの粉末とした。

[0156] 実施例93の粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、白青色に発光することを、また、実施例97では緑色の発光を確認した。これらの粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、実施例93の粉末では、励起および発光スペクトルのピーク波長は375nmに励起スペクトルのピークがあり、490nmの白青色光にピークがある蛍光体であることが分かった。また、実施例97の粉末では、励起および発光スペクトルのピーク波長は440nmに励起スペクトルのピークがあり、545nmの緑色光にピークがある蛍光体であることが分かった。図13, 14に、実施例93及び実施例97の励起・発光スペクトルを示す。ピークの発光強度は、表20に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

[0157] 次に、実施例93と実施例97で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図15及び16に示す。図15及び16から、実施例93と実施例97で合成した化合物は、何れも α -サイアロンと少量のSrSi $_6$ N $_8$ からなることが判った。更に図15及び16のデータについてリートベルト解析を行い、構成相の比率を調べたところ、何れも α -サイアロンが99体積%、SrSi $_6$ N $_8$ が1体積%であることがわかった。

実施例90～94においては実施例93と同様の粉末X線回折パターンが、また、実施例95～99においては実施例97と同様の粉末X線回折パターンが得られた。これらの蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0158] <実施例100～109>

本発明の蛍光体の実施例100～109について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式Sr $_x$ M(1) $_y$ M(2) $_z$ Si $_{12-(m+n)}$ Al $_{(m+n)}$ O $_n$ N $_{16-n}$ において、表21に示すx, y, z, m, nの値となるように、表22に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30

分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0159] [表21]

	x	y	z	m	n
実施例100	0.371	0.004	0.000	0.750	0.004
実施例101	0.368	0.008	0.000	0.750	0.008
実施例102	0.364	0.011	0.000	0.750	0.011
実施例103	0.360	0.015	0.000	0.750	0.015
実施例104	0.356	0.019	0.000	0.750	0.019
実施例105	0.353	0.023	0.000	0.750	0.023
実施例106	0.345	0.030	0.000	0.750	0.030
実施例107	0.338	0.038	0.000	0.750	0.038
実施例108	0.319	0.056	0.000	0.750	0.056
実施例109	0.300	0.075	0.000	0.750	0.075

[0160] [表22]

	SrSi ₂	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例100	0.927	0.011	8.526	0.536	86.000
実施例101	0.917	0.023	8.522	0.539	92.000
実施例102	0.907	0.034	8.518	0.541	98.000
実施例103	0.897	0.046	8.515	0.543	104.000
実施例104	0.886	0.057	8.511	0.545	101.000
実施例105	0.876	0.068	8.508	0.548	96.000
実施例106	0.856	0.091	8.500	0.552	92.000
実施例107	0.837	0.114	8.493	0.556	87.000
実施例108	0.787	0.170	8.476	0.567	82.000
実施例109	0.738	0.226	8.458	0.578	76.000

[0161] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0162] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°C

まで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ mの粉末とした。

[0163] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580 nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、表22に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

[0164] 次に、実施例103で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行い、実施例24と同様のチャートが得られることを確認した。

実施例100～109においては実施例103と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0165] <実施例110～118>

本発明の蛍光体の実施例110～118について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末、窒化リチウム粉末を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、表23に示すx, y, z, m, nの値となるように、表24に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末、窒化リチウム粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEu、M(2)はLiとした。

[0166] [表23]

	x	y	z	m	n
実施例 1 1 0	0.341	0.015	0.038	0.750	0.015
実施例 1 1 1	0.323	0.015	0.075	0.750	0.015
実施例 1 1 2	0.285	0.015	0.150	0.750	0.015
実施例 1 1 3	0.248	0.015	0.225	0.750	0.015
実施例 1 1 4	0.210	0.015	0.300	0.750	0.015
実施例 1 1 5	0.173	0.015	0.375	0.750	0.015
実施例 1 1 6	0.135	0.015	0.450	0.750	0.015
実施例 1 1 7	0.098	0.015	0.525	0.750	0.015
実施例 1 1 8	0.060	0.015	0.600	0.750	0.015

[0167] [表24]

	SrSi ₂	Li ₃ N	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 1 1 0	0.851	0.008	0.046	8.553	0.544	101.000
実施例 1 1 1	0.805	0.015	0.046	8.591	0.544	100.000
実施例 1 1 2	0.712	0.030	0.046	8.667	0.545	97.000
実施例 1 1 3	0.620	0.045	0.046	8.743	0.546	91.000
実施例 1 1 4	0.527	0.061	0.046	8.820	0.547	85.000
実施例 1 1 5	0.433	0.076	0.046	8.897	0.548	83.000
実施例 1 1 6	0.340	0.091	0.046	8.974	0.549	82.000
実施例 1 1 7	0.246	0.107	0.046	9.051	0.550	77.000
実施例 1 1 8	0.152	0.122	0.046	9.129	0.551	76.000

[0168] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0169] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで1900°Cまで昇温し、1900°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径12 μmの粉末とした。

[0170] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光するこ

とを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、570 nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。尚、M(2)の値を大きくすると、発光波長は短波長側にシフトした。ピークの発光強度は、表24に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

[0171] 次に、実施例112で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図17に示す。図17から、実施例112で合成した化合物は、 α -サイアロン単相からなることが判った。実施例110~118においては実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0172] <実施例119~127>

本発明の蛍光体の実施例119~127について説明する。

原料粉末は、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末、珪窒化リチウム(LiSi₂N₃)粉末を用いた。

一般式Sr_xM(1)_yM(2)_zSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n}において、表25に示すx, y, z, m, nの値となるように、表26に示す配合で、酸化ユーロピウム粉末、珪化ストロンチウム粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末、珪窒化リチウム(LiSi₂N₃)粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEu、M(2)はLiとした。

[0173] [表25]

	x	y	z	m	n
実施例 1 1 9	0.341	0.015	0.038	0.750	0.015
実施例 1 2 0	0.323	0.015	0.075	0.750	0.015
実施例 1 2 1	0.285	0.015	0.150	0.750	0.015
実施例 1 2 2	0.248	0.015	0.225	0.750	0.015
実施例 1 2 3	0.210	0.015	0.300	0.750	0.015
実施例 1 2 4	0.173	0.015	0.375	0.750	0.015
実施例 1 2 5	0.135	0.015	0.450	0.750	0.015
実施例 1 2 6	0.098	0.015	0.525	0.750	0.015
実施例 1 2 7	0.060	0.015	0.600	0.750	0.015

[0174] [表26]

	SrSi ₂	LiSi ₂ N ₃	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	AlN	発光強度
実施例 1 1 9	0.850	0.068	0.046	8.485	0.543	104.000
実施例 1 2 0	0.803	0.137	0.046	8.456	0.543	101.000
実施例 1 2 1	0.710	0.273	0.046	8.397	0.543	98.000
実施例 1 2 2	0.617	0.410	0.046	8.339	0.543	95.000
実施例 1 2 3	0.523	0.547	0.046	8.280	0.544	91.000
実施例 1 2 4	0.430	0.684	0.046	8.221	0.544	84.000
実施例 1 2 5	0.337	0.821	0.046	8.162	0.544	82.000
実施例 1 2 6	0.243	0.958	0.046	8.104	0.544	79.000
実施例 1 2 7	0.150	1.095	0.046	8.045	0.544	77.000

[0175] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約22%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0176] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで1900°Cまで昇温し、1900°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径11 μmの粉末とした。

[0177] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光するこ

とを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、570 nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。尚、M(2)の値を大きくすると、発光波長は短波長側にシフトした。ピークの発光強度は、表26に示すとおりである。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

- [0178] 次に、実施例121で合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートを図18に示す。図18から、実施例121で合成した化合物は、 α -サイアロン単相からなることが判った。実施例119~127においては実施例121と同様の粉末X線回折パターンが得られた。この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

- [0179] <実施例128~138>

実施例24と同様にして得た焼成塊をメノウ乳棒と乳鉢で解砕し、篩分級或いは水篩分級を行い、表27に示す、所望の平均粒径と平均アスペクト比を有する粉末を製作した。

得られた粉末を、ニーダーを用いてシリコーン樹脂に10重量%分散し、同樹脂の断面を用いて発光強度と樹脂への分散性を評価した。尚、発光強度は、最大の値を100として規格化した。また、樹脂への分散性は、樹脂と粉末粒子との界面に空隙が認められる粉末粒子の割合で評価した。空隙が認められる粒子割合が少ないほど、分散性は良好であることを示す。

- [0180] [表27]

	平均粒径	平均 アスペクト比	発光強度	空隙割合
	(μm)			(%)
実施例 1 2 8	0.200	1.200	77.000	5.100
実施例 1 2 9	1.000	1.200	86.000	3.200
実施例 1 3 0	3.000	1.100	92.000	2.400
実施例 1 3 1	6.000	1.400	97.000	2.200
実施例 1 3 2	11.000	1.200	100.000	1.300
実施例 1 3 3	11.200	1.800	97.000	1.500
実施例 1 3 4	10.400	2.300	92.000	3.300
実施例 1 3 5	11.100	2.800	86.000	5.400
実施例 1 3 6	20.000	1.300	98.000	2.100
実施例 1 3 7	32.000	1.300	87.000	3.000
実施例 1 3 8	48.000	1.200	81.000	5.800

[0181] <実施例139~140>

実施例24の組成に、外割で0.5重量%のフッ化リチウム粉末を添加し、実施例24と同様にして作製した粉末と、使用する坩堝を黒鉛製として作製粉末について、発光強度とフッ素量、ホウ素量を調べた。尚、発光強度は、実施例24の発光強度を100として規格化した。また、黒鉛製ルツボを使用した試料の表面は炭化珪素化していたため、表面の炭化珪素層を除去して評価を行った。

[0182] [表28]

	ルツボ材質	フッ素量 (ppm)	ホウ素量 (ppm)	発光強度
実施例 1 3 9	hBN	120.000	480.000	108.000
実施例 1 4 0	黒鉛	110.000	0.000	87.000

[0183] <実施例141>

実施例24と同様にして得られた粉末を水篩分級し、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の蛍光体粉末を得た。この粉末を、種子として、実施例24の組成に対して外割で2重量%添加し、焼成温度を 1900°C とした他は実施例24と同様にして蛍光体を合成した。

この粉末に、紫外線ランプで波長 365nm の光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は 400nm に励起スペクトルのピークがあり 450nm の青色光励起による発光スペクトルにおいても、 580

nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。この粉末の発光強度は、実施例24の発光強度を100として規格化すると、108だった。

次に、メノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った結果、 α -サイアロン単相からなることが判った。

[0184] <実施例142>

実施例34と同一の組成比となるよう、原料粉末を合計100g秤取し、エタノールを混合溶媒として、湿式ボールミルで2時間の混合を行い、300cps程度の粘度を持つスラリーを得た。尚、混合溶媒としては、ヘキサン等を用いても差し支えない。

続いて、得られたスラリーを、有機溶媒に対応したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥し、顆粒状の混合粉末とした。

[0185] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約24%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつばに充填した。成形体体積とろつば体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0186] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のろつばを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで1900°Cまで昇温し、1900°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉砕の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉砕し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ mの粉末とした。

[0187] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。この粉末の発光強度は、実施例34の発光強度を100として規格化すると、107だった。

[0188] 次に、メノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行っ

た結果、 α -サイアロン単相からなることが判った。

[0189] <実施例143>

実施例121で用いた原料粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約22%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

[0190] この混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼをアルミナ繊維成形体を断熱材としたランタンクロマイト抵抗加熱方式の電気炉にセットした。尚、本実施例で使用した電気炉チャンバー内には、炭素を含む材料は一切用いられていない。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで1900°Cまで昇温し、1900°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径12 μ mの粉末とした。

[0191] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。この粉末の発光強度は、実施例121の発光強度を100として規格化すると、82だった。

[0192] 次に、メノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った結果、 α -サイアロン単相からなることが判った。

[0193] <実施例144~153>

実施例34と同一の組成を持つ混合粉末を、表29に示す高密度と充填率となるよう窒化ホウ素製のるつぼに充填した。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、大気中で操作を行った。

混合粉末を充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気

気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ m程度の粉末とした。

[0194] これらの粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。これらの粉末の発光強度は、実施例34の発光強度を100として規格化した。

[0195] [表29]

	嵩密度	充填率	発光強度
	%	%	
実施例 1 4 4	8	80	105
実施例 1 4 5	17	80	103
実施例 1 4 6	24	80	102
実施例 1 4 7	24	14	76
実施例 1 4 8	24	23	80
実施例 1 4 9	24	51	91
実施例 1 5 0	24	72	97
実施例 1 5 1	32	80	98
実施例 1 5 2	39	80	95
実施例 1 5 3	48	80	82

[0196] <実施例154~155>

実施例142で得られた蛍光体粉末を、表30に示す材質からなるボールミルを用いて、平均粒径が5 μ m以下となるよう、エタノールを溶媒とした粉碎を行った。得られたスラリーを蒸発乾固した後、実施例155の試料は塩酸洗浄を施し更に蒸発乾固し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。

[0197] 試料を充填した窒化ホウ素製のつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ m程度の粉末とした。

[0198] これらの粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。これらの粉末の発光強度は、実施例142の発光強度を100として規格化した。

[0199] [表30]

	粉碎ボール、ライニング材	発光強度
実施例 154	窒化珪素焼結体	116.000
実施例 155	鉄	74.000

[0200] <実施例156~157>

実施例142で得られた蛍光体粉末を窒化ホウ素製のつぼに充填し、試料を充填した窒化ホウ素製のつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の熱間静水圧加压装置にセットした。その後、雰囲気圧力;30MPa、焼成温度;2100°C、雰囲気圧力;50MPa、焼成温度2200°Cの条件で加熱を行った。尚、焼成雰囲気は窒素雰囲気とした。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ m程度の粉末とした。

[0201] これらの粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起

スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。これらの粉末の発光強度は、実施例142の発光強度を100として規格化した。

[0202] [表31]

	雰囲気圧力	焼成温度	発光強度
	MP a	℃	
実施例 1 5 6	30	2100	111
実施例 1 5 7	50	2200	118

[0203] <実施例158>

実施例142で得られた蛍光体粉末5.0gを、テトラエトキシシラン1.0gを溶解したイソプロピルアルコール50mlと蒸留水20mlの混合液に良く分散させた。分散液を良く攪拌しながら、15%アンモニア水溶液50mlを滴下し、その後、攪拌しながら加熱還流を2時間行った。得られたスラリーを濾過、洗浄、乾燥し、窒素雰囲気中、600℃で1仮焼し、アモルファスシリカ被膜付き蛍光体を得た。

得られたアモルファスシリカ被膜付き蛍光体を透過型電子顕微鏡で観察したところ、シリカ膜の厚さは、およそ70nmであった。この蛍光体の発光強度は、実施例142の発光強度を100として規格化した場合、114だった。

[0204] また、上記と同様にして得られたシリカ膜について屈折率を測定したところ、1.48であった。

実施例158で得られたアモルファスシリカ被膜付き蛍光体の酸素量は、実施例142から理論的に求められる酸素量よりも、0.2質量%多かった。

[0205] <実施例159>

0.1M硼酸0.1M塩化カリウム水溶液50mlに、0.1M水酸化ナトリウム水溶液32mlを加え、蒸留水で100mlに希釈した。この水溶液に、実施例142で得られた蛍光体粉末5.0gを投入し、良く分散させた。

前記スラリーのpHを水酸化ナトリウム水溶液を用いて9.0~10.5の範囲に維持しながら、0.1M硫酸アルミニウム水溶液10mlを滴下して、スラリー中の粒子表面にアルミニウム水酸化物微粒子が付着した蛍光体粒子を得た。この蛍光体粒子を洗浄、

乾燥した後、空气中、600°Cで2時間の仮焼を行い、表面にアルミナ層が形成された蛍光体粉末を得た。

[0206] 蛍光体粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、アルミナ層の厚さはおよそ50nmであった。

この蛍光体の発光強度は、実施例142の発光強度を100として規格化した場合、110だった。

また、上記と同様にして得られたアルミナ膜について屈折率を測定したところ、1.70であった。

[0207] 実施例159で得られたアルミナ被膜付き蛍光体の酸素量は、実施例142から理論的に求められる酸素量よりも、0.3質量%多かった。

[0208] <実施例160>

実施例142と同様にして得られた蛍光体の焼成塊を、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて軽く解砕した。この焼成塊を、濃度48%のフッ化水素酸と規定濃度36Nの硫酸及び蒸留水を、容積比で5:5:390となるよう混合した混酸水溶液を用いて、良く攪拌しながら30分間の酸処理を行った。その後、蛍光体粉末を分離、洗浄、乾燥し、処理粉体を得た。

走査型電子顕微鏡で粒子の形状を観察したところ、粒界相やガラス質の第二相は観察されず、自形面を有する単結晶粒子からなることが判った。

[0209] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。この粉末の発光強度は、実施例142の発光強度を100として規格化すると、116だった。

続いて、本発明の蛍光体を用いた発光装置として、実施例160～165について説明する。

[0210] <実施例161>

本発明の蛍光体を用いて、図1に示すような砲弾型白色発光ダイオードランプ1を

製作した。

まず、第一のリードワイヤ2にある素子蔵置用の凹部2aに青色発光ダイオード素子4を、導電性ペーストを用いてボンディングし、第一のリードワイヤ2と青色発光ダイオード素子4の下部電極4aとを電氣的に接続するとともに、青色発光ダイオード素子4を固定した。

次に、青色発光ダイオード素子4の上部電極4bと第二のリードワイヤ3とを、ボンディングワイヤ5によってワイヤボンディングし、電氣的に接続した。

そして、予め作製しておいた蛍光体7を、青色発光ダイオード素子4を被覆するようにして凹部2aにディスペンサで適量塗布し硬化させ、第一の樹脂6を形成した。

最後に、キャスト法により凹部2aを含む第一のリードワイヤ2の先端部2b、青色発光ダイオード素子4、蛍光体7を分散した第一の樹脂6の全体を第二の樹脂8で封止した。

第一の樹脂6は、屈折率1.6のエポキシ樹脂を、第二の樹脂8は屈折率1.36のエポキシ樹脂を使用した。

[0211] 本実施例では、実施例142の蛍光体を30重量%の濃度でエポキシ樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合した蛍光体7を分散した第一の樹脂6を形成した。得られたLEDランプは温白色の発光を示した。

[0212] <実施例162>

本発明の蛍光体を用いて、図1に示すような砲弾型白色発光ダイオードランプ1を製作した。

まず、第一のリードワイヤ2にある素子蔵置用の凹部2aに青色発光ダイオード素子4を、導電性ペーストを用いてボンディングし、第一のリードワイヤ2と青色発光ダイオード素子4の下部電極4aとを電氣的に接続するとともに、青色発光ダイオード素子4を固定した。

次に、青色発光ダイオード素子4の上部電極4bと第二のリードワイヤ3とを、ボンディングワイヤ5によってワイヤボンディングし、電氣的に接続した。

そして、予め作製しておいた蛍光体7を、青色発光ダイオード素子4を被覆するようにして凹部2aにディスペンサで適量塗布し硬化させ、第一の樹脂6を形成した。

最後に、キャストリング法により凹部2aを含む第一のリードワイヤ2の先端部2b、青色発光ダイオード素子4、蛍光体7を分散した第一の樹脂6の全体を第二の樹脂8で封止した。

第一の樹脂6は、屈折率1.51のシリコン樹脂を、第二の樹脂8は屈折率1.41のシリコン樹脂を使用した。

[0213] 本実施例では、実施例142の蛍光体を30重量%の濃度でシリコン樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合した蛍光体7を分散した第一の樹脂6を形成した。得られたLEDランプは温白色の発光を示した。

[0214] <実施例163>

本発明の蛍光体を用いて、図1に示すような砲弾型白色発光ダイオードランプ1を製作した。

まず、第一のリードワイヤ2にある素子蔵置用の凹部2aに青色発光ダイオード素子4を、導電性ペーストを用いてボンディングし、第一のリードワイヤ2と青色発光ダイオード素子4の下部電極4aとを電氣的に接続するとともに、青色発光ダイオード素子4を固定した。

次に、青色発光ダイオード素子4の上部電極4bと第二のリードワイヤ3とを、ボンディングワイヤ5によってワイヤボンディングし、電氣的に接続した。

そして、予め作製しておいた蛍光体7を、青色発光ダイオード素子4を被覆するようにして凹部2aにディスペンサで適量塗布し硬化させ、第一の樹脂6を形成した。

最後に、キャストリング法により凹部2aを含む第一のリードワイヤ2の先端部2b、青色発光ダイオード素子4、蛍光体7を分散した第一の樹脂6の全体を第二の樹脂8で封止した。

第一の樹脂6は、屈折率1.51のシリコン樹脂を、第二の樹脂8は屈折率1.41のシリコン樹脂を使用した。

[0215] 本実施例では、実施例158の蛍光体を30重量%の濃度でシリコン樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合した蛍光体7を分散した第一の樹脂6を形成した。得られたLEDランプは温白色であった。また、実施例160のLEDランプと本実施例のLEDランプとの輝度を比較したところ、実施例160の輝度

を100とした場合、本実施例の輝度は110だった。

[0216] <実施例164>

本発明の蛍光体を用いて、図1に示すような砲弾型白色発光ダイオードランプ1を製作した。

まず、第一のリードワイヤ2にある素子蔵置用の凹部2aに青色発光ダイオード素子4を、導電性ペーストを用いてボンディングし、第一のリードワイヤ2と青色発光ダイオード素子4の下部電極4aとを電氣的に接続するとともに、青色発光ダイオード素子4を固定した。

次に、青色発光ダイオード素子4の上部電極4bと第二のリードワイヤ3とを、ボンディングワイヤ5によってワイヤボンディングし、電氣的に接続した。

そして、予め作製しておいた蛍光体7を、青色発光ダイオード素子4を被覆するようにして凹部2aにディスペンサで適量塗布し硬化させ、第一の樹脂6を形成した。

最後に、キャスト法により凹部2aを含む第一のリードワイヤ2の先端部2b、青色発光ダイオード素子4、蛍光体7を分散した第一の樹脂6の全体を第二の樹脂8で封止した。

第一の樹脂6は、屈折率1.51のシリコン樹脂を、第二の樹脂8は屈折率1.41のシリコン樹脂を使用した。

[0217] 本実施例では、実施例142の蛍光体と $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ と $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ とそれぞれ30重量%の濃度でシリコン樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合した蛍光体7を分散した第一の樹脂6を形成した。

得られたLEDランプの演色性は、実施例161の演色性を100としたとき123だった。

[0218] <実施例165>

続いて、図1に示すような砲弾型白色発光ダイオードランプ1において、実施例160～163とは異なる構成の発光装置を作製した。

発光素子として青色発光素子の代わりに380nmの紫外発光素子を用い、実施例142の蛍光体と、青色蛍光体($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)とをシリコン樹脂からなる樹脂層に分散させて紫外LEDにかぶせた構造とした。

導電性端子に電流を流すと、LEDは380nmの紫外光を發し、これらの光が混合されて白色の光を發する發光装置として機能することが確認された。

[0219] <実施例166>

さらに、図2に示すような、基板実装用チップ型白色發光ダイオードランプ11を製作した。14aは、下部電極であり、下部電極上に青色發光ダイオード4、そして上部電極14bとボンディングワイヤ5で接続されている。

製造手順は、アルミナセラミックス基板19に第三のリードワイヤ12、12a、12b、第四のリードワイヤ13、13a、13b及び壁面部材20を固定する部分を除いては、実施例10の製造手順と略同一である。

本実施例では、壁面部材20、20a、20bを白色のシリコン樹脂によって構成し、第三の樹脂16と第四の樹脂18とは同一のエポキシ樹脂を用いた。

蛍光体17は、実施例142の蛍光体を用い、温白色を發することが確認された。

[0220] <実施例167>

原料粉末として、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム粉末(SrSiN₂)、珪窒化ユーロピウム粉末(EuSi₆N₈)を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、 $x=0.360$ 、 $y=0.015$ 、 $z=0$ 、 $m=0.75$ 、 $n=0$ の値となるように、珪窒化ユーロピウム粉末0.110g、珪窒化ストロンチウム粉末0.871g、窒化アルミニウム粉末0.518g、窒化ケイ素粉末8.501gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0221] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約24%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。

[0222] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cま

で昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径11 μmの粉末とした。

[0223] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580 nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、10⁶カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例3と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0224] <実施例168>

原料粉末として、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、珪窒化ストロンチウム粉末(SrSi_6N_8)、珪窒化ユーロピウム粉末(EuSi_6N_8)を用いた。

一般式 $\text{Sr}_x\text{M}(1)_y\text{M}(2)_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ において、 $x=0.360$ 、 $y=0.015$ 、 $z=0$ 、 $m=0.75$ 、 $n=0$ の値となるように、珪窒化ユーロピウム粉末0.099g、珪窒化ストロンチウム粉末2.015g、窒化アルミニウム粉末0.467g、窒化ケイ素粉末7.419gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0225] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。

[0226] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度

が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径13 μmの粉末とした。

[0227] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、110カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例3と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0228] <実施例169>

原料粉末として、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化ランタン粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $M(0)_x M(1)_y M(2)_z Si_{12-(m+n)} Al_{(m+n)} O_n N_{16-n}$ において、 $x=0.285$, $y=0.015$, $z=0$, $m=0.75$, $n=0.015$ の値となるように、酸化ユーロピウム粉末0.044g、窒化ストロンチウム粉末0.22g、窒化ランタン粉末0.385g、窒化アルミニウム粉末0.527g、窒化ケイ素粉末8.824gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(0)には、Sr及びLaを用い、SrとLaの原子比はSr:La=0.135:0.15とし、M(1)はEuとした。

[0229] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約28%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0230] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径12 μmの粉末とした。

[0231] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、108カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0232] <実施例170>

原料粉末として、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化ランタン粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{La}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、 $x=0.24$ 、 $y=0.015$ 、 $z=0$ 、 $m=0.75$ 、 $n=0.015$ の値となるように、酸化ユーロピウム粉末0.044g、窒化ランタン粉末0.616g、窒化アルミニウム粉末0.526g、窒化ケイ素粉末8.814gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0233] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1p

pm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0234] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを用いて、平均粒径14 μmの粉末とした。

[0235] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、10⁶カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0236] <実施例171>

原料粉末として、平均粒径0.5 μm、酸素含有量0.93重量%、α型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化ランタン粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{La}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、 $x=0.235$, $y=0.015$, $z=0$, $m=0.75$, $n=0.0225$ の値となるように、酸化セリウム粉末0.043g、窒化ランタン粉末0.604g、窒化アルミニウム粉末0.532g、窒化ケイ素粉末8.821gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとした。

[0237] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約24%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約8

0%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0238] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ mの粉末とした。

[0239] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、白青色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は375nmに励起スペクトルのピークがあり、490nmの白青色光にピークがある蛍光体であることが分かった。

ピークの発光強度は、107カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0240] <実施例172>

原料粉末として、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化カルシウム粉末、窒化ランタン粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $\text{La}_x \text{M}(1)_y \text{M}(2)_z \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ において、 $x=0.285$ 、 $y=0.015$ 、 $z=0$ 、 $m=0.75$ 、 $n=0.015$ の値となるように、酸化ユーロピウム粉末0.045g、窒化カルシウム粉末0.113g、窒化ランタン粉末0.390g、窒化アルミニウム粉末0.533g、窒化ケイ素粉末8.920gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(1)はEuとし、M(2)はCaとした。

[0241] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約25%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のろつぼに充填した。成形体体積とろつぼ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0242] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のろつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径13 μ mの粉末とした。

[0243] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、104カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

[0244] <実施例173>

原料粉末として、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、 α 型含有量92%の窒化ケイ素粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ストロンチウム粉末、窒化カルシウム粉末、窒化ランタン粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

一般式 $M(0)_x M(1)_y M(2)_z Si_{12-(m+n)} Al_{(m+n)} O_n N_{16-n}$ において、 $x=0.208$, $y=0.015$, $z=0.11$, $m=0.75$, $n=0.015$ の値となるように、酸化ユーロピウム粉末0.045g、窒化カルシウム粉末0.092g、窒化ストロンチウム粉末0.206g、窒化

ランタン粉末0.216g、窒化アルミニウム粉末0.532g、窒化ケイ素粉末8.91gを秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で30分間混合を行なった。尚、M(0)には、Sr及びLaを用い、SrとLaの原子比はSr:La=0.125:0.083とし、M(1)はEu、M(2)はCaとした。

[0245] 得られた混合粉末を、アルミニウム製の金型を用いて、かさ密度約26%の成形体を作製し、窒化ホウ素製のるつぼに充填した。成形体体積とルツボ体積の比率は、約80%とした。なお、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

[0246] この混合粉末充填した窒化ホウ素製のるつぼを炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から1000°Cまで毎時500°Cの速度で加熱し、1000°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.9MPaとし、毎時500°Cで2000°Cまで昇温し、2000°Cで2時間保持して行った。焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μ mの目のふるいを用いて、平均粒径11 μ mの粉末とした。

[0247] この粉末に、紫外線ランプで波長365nmの光を照射した結果、黄色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は400nmに励起スペクトルのピークがあり450nmの青色光励起による発光スペクトルにおいても、580nmの黄色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、10⁹カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。

この蛍光体では、実施例112と同様の粉末X線回折パターンが得られた。

また、この蛍光体を湿度80%温度80°Cの条件で100時間暴露させたところ、輝度の低下はほとんど見られなかった。

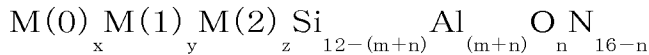
産業上の利用可能性

[0248] 本発明の蛍光体は、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より高い発光強度を有し、蛍光体として優れ、さらに励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、白色LED、無機EL、有機ELなどに好適に使用される窒化物蛍光体である。

今後、各種照明装置や表示装置などの発光装置における材料設計において、大いに活用され、産業の発展に大きく寄与することが期待できる。

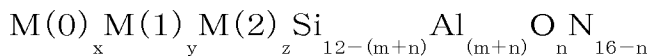
請求の範囲

- [1] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造からなる蛍光体。
- [2] 酸素をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の蛍光体。
- [3] M(2)元素(ただし、M(2)は、Li, Na, Be, Mg, Ca, Ba, Sc, Y, Gd, Luから選ばれる一種以上の元素である。)をさらに含むことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の蛍光体。
- [4] 前記蛍光体は、下記の組成式で示される組成であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の蛍光体。



但し、組成比を示すx, y, zは、 $0.01 \leq x \leq 4$ 、 $0.001 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ であり、組成比を示すm, nは、 $me = x \cdot v(0) + y \cdot v(1) + z \cdot v(2)$ (但し、v(0)はM(0)イオンの価数であり、v(1)はM(1)イオンの価数であり、v(2)はM(2)イオンの価数である)としたとき、 $0.8 \cdot me \leq m \leq 1.2 \cdot me$ 、 $0 \leq n < 4$ である。

- [5] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)とM(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造からなる蛍光体であって、該蛍光体は、 α 型サイアロン粉末で構成され、該 α 型サイアロン粉末に含まれる酸素量が、下記の組成式に基づいて計算される値より0.4質量%以下の範囲で多いことを特徴とする蛍光体。



但し、組成比を示すx, y, zは、 $0.01 \leq x \leq 4$ 、 $0.001 < y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 2$ であり、組成比を示すm, nは、 $me = x \cdot v(0) + y \cdot v(1) + z \cdot v(2)$ (但し、v(0)はM(0)イオンの価数であり、v(1)はM(1)イオンの価数であり、v(2)はM(2)イオンの価数であ

る)としたとき、 $0.8 \cdot m_e \leq m \leq 1.2 \cdot m_e$ 、 $0 \leq n < 4$ である。

- [6] $0.05 \leq x \leq 2$ であることを特徴とする請求項1又は5記載の蛍光体。
- [7] $0.001 \leq y \leq 1.2$ であることを特徴とする請求項1又は5記載の蛍光体。
- [8] $0 \leq n \leq 1.5$ であることを特徴とする請求項1又は5記載の蛍光体。
- [9] $n = m_e$ であることを特徴とする請求項1又は5記載の蛍光体。
- [10] CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定により測定した場合の α -サイアロンの含有率が90質量%以上であり、残部が β -サイアロン、未反応の窒化ケイ素、酸窒化物ガラス、 SrSi_6N_8 から選ばれる一種であることを特徴とする請求項1又は請求項5に記載の蛍光体。
- [11] 前記蛍光体が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下の粉体であることを特徴とする請求項1又は請求項5に記載の蛍光体。
- [12] 前記蛍光体を構成する一次粒子の平均アスペクト比が3以下であることを特徴とする請求項11記載の蛍光体。
- [13] 前記蛍光体は、フッ素を5~300ppm含有することを特徴とする請求項1又は請求項5に記載の蛍光体。
- [14] 前記蛍光体は、ホウ素を10~3000ppm含有することを特徴とする請求項1又は請求項5に記載の蛍光体。
- [15] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶を有する蛍光体の製造方法であり、
M(Mは、Sr、M(1)からなる元素群の中でII価の価数をとる元素から選ばれる一種以上)を含有する化合物として、 MSi_2N_2 、 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{M}_3\text{Al}_2\text{N}_4$ 、 MSi_6N_8 から選ばれる一種以上の原料を少なくとも出発原料とする蛍光体の製造方法。
- [16] Srと、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持つ、 α 型サイアロン結晶構造を有す

る蛍光体の製造方法であり、

M(Mは、Sr、M(1)からなる元素群の中でII価の価数をとる元素から選ばれる一種以上)を含有する化合物として、 M_2SiN_2 、 $M_2Si_5N_8$ 、 $M_3Al_2N_4$ 、 MSi_6N_8 から選ばれる一種以上の原料を少なくとも出発原料として用意する工程と、該原料を混練して原料混合物を作る工程と、該原料混合物の成形体を作る工程と、該成形体を焼成する工程と、該焼成された成形体を熱処理する工程とを備える蛍光体の製造方法。

- [17] 酸素をさらに含有させることを特徴とする請求項15又は16記載の蛍光体の製造方法。
- [18] M(2)元素(ただし、M(2)は、Li、Na、Be、Mg、Ca、Ba、Sc、Y、Gd、Luから選ばれる一種以上の元素である。)をさらに含有させる際に、Liを含有する化合物として、 $LiSi_2N_3$ を出発原料として含むことを特徴とする請求項15又は16記載の蛍光体の製造方法。
- [19] 種子として予め合成した目的とする組成を有する蛍光体粉末を前記原料混合物に添加してなることを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [20] 前記焼成された蛍光体の塊を、アルミナ、窒化ケイ素または α -サイアロン製の粉碎媒体もしくはライニング材からなる粉碎装置を用いて平均粒径が $20\mu m$ 以下となるまで粉碎する工程をさらに備えることを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [21] 前記原料混合物を噴霧乾燥することにより原料粉末の凝集体の粒径を整える造粒工程をさらに備えることを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [22] 前記混練工程は、湿式ミルにより原料粉末を溶媒とともに混練することを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [23] 前記焼成工程は、0.1MPa以上100MPa以下の圧力の窒素雰囲気中において $500^\circ C$ 以上 $2200^\circ C$ 以下の温度範囲で行うことを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [24] 前記焼成工程は、炭素若しくは炭素含有化合物の共存下で行うことを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [25] 前記焼成工程は、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で行うことを特徴とす

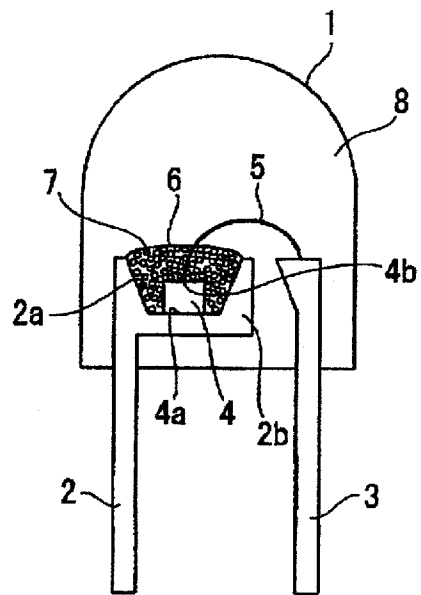
る請求項16に記載の蛍光体の製造方法。

- [26] 前記焼成工程は、原料混合物の嵩体積と使用する容器の体積の比率として20体積%以上の充填率に保持した状態で行うことを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [27] 前記焼成工程は、凝集体粉末容器に収容して焼成することを特徴とする請求項26に記載の蛍光体の製造方法。
- [28] 前記熱処理工程は、窒素、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の雰囲気中、600°C以上2200°C以下の温度で行うことを特徴とする請求項16に記載の蛍光体の製造方法。
- [29] 請求項1又は請求項5に記載の蛍光体を構成する α -サイアロン粒子の少なくとも一部表面に、厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を有し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5である蛍光体。
- [30] 前記透明膜の屈折率が1.5以上2.0以下であることを特徴とする請求項29記載の蛍光体。
- [31] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持ち、 α 型サイアロン結晶構造を有する蛍光体を有機溶媒に懸濁させ、有機金属錯体又は金属アルコキシドを滴下して α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜を形成し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2~2.5であることを特徴とする蛍光体の製造方法。
- [32] M(0)元素(ただしM(0)は、Sr、Laから選ばれる一種または二種の元素である)と、M(1)元素(ただし、M(1)は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる一種以上の元素である。)と、Siと、Alと、窒素とを少なくとも含み、 α 型窒化珪素結晶と同一の結晶構造を持ち、 α 型サイアロン結晶構造を有する蛍光体を水に懸濁させ、pHを一定に保ちながら金属塩水溶液を滴下して、 α 型サイアロン粒子の少なくとも一部表面に厚さ(10~180)/n(単位:ナノメートル)の透明膜

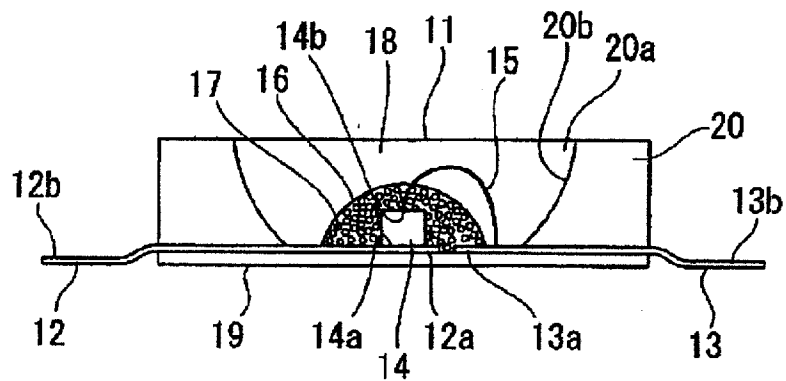
を形成し、ここでnは透明膜の屈折率で1.2～2.5である特徴とする蛍光体の製造方法。

- [33] 発光光源と蛍光体から構成される発光装置であつて請求項1又は請求項5に記載の蛍光体、または請求項29に記載の蛍光体を用いることを特徴とする発光装置。
- [34] 発光光源と蛍光体から構成される発光装置であつて、請求項1又は請求項5に記載の蛍光体、または請求項29に記載の蛍光体と、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ を用いることを特徴とする発光装置。
- [35] 前記発光光源が、330～500nmの波長の光を発するLED、無機EL、有機ELのいずれかであることを特徴とする請求項33記載の発光装置。
- [36] 前記発光光源が、330～500nmの波長の光を発するLED、無機EL、有機ELのいずれかであることを特徴とする請求項34記載の発光装置。
- [37] 請求項1又は請求項5に記載の蛍光体、または請求項29に記載の蛍光体と、発光波長の最大強度が330～500nmにあるLEDとを構成要素として備えることを特徴とする発光装置。

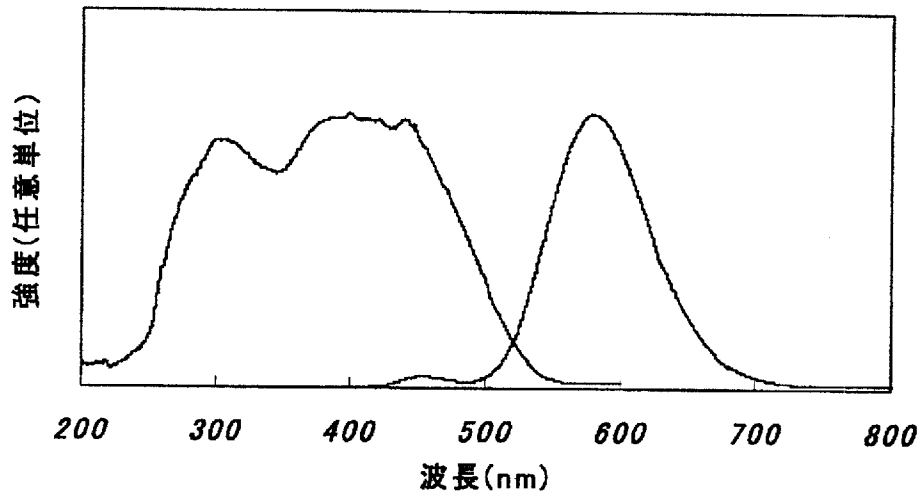
[図1]



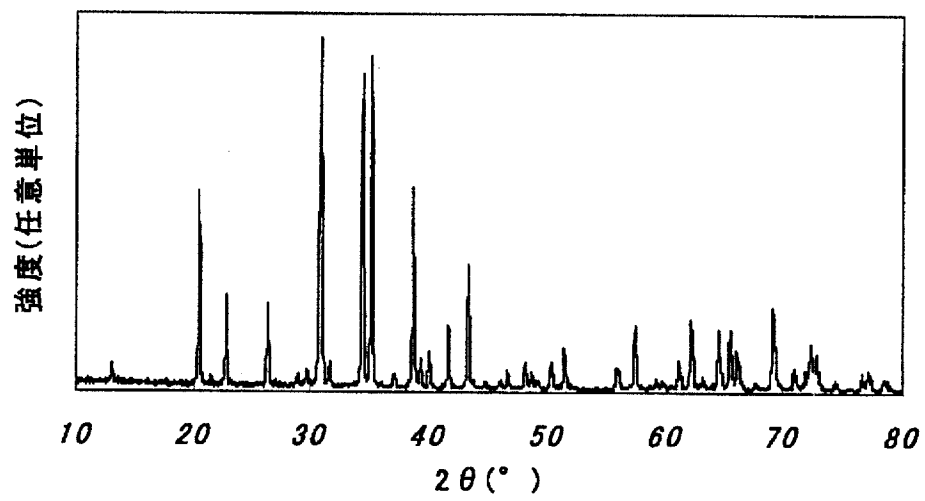
[図2]



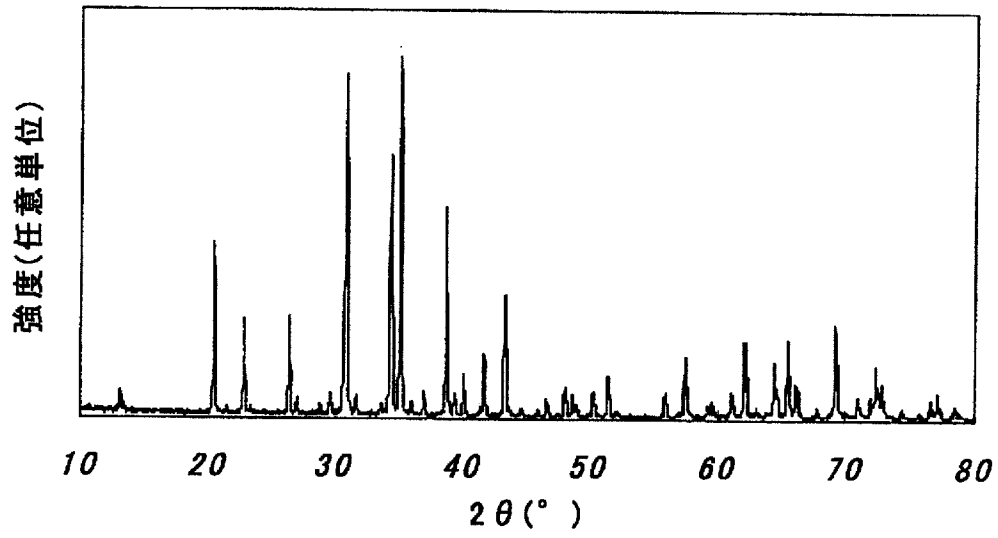
[図3]



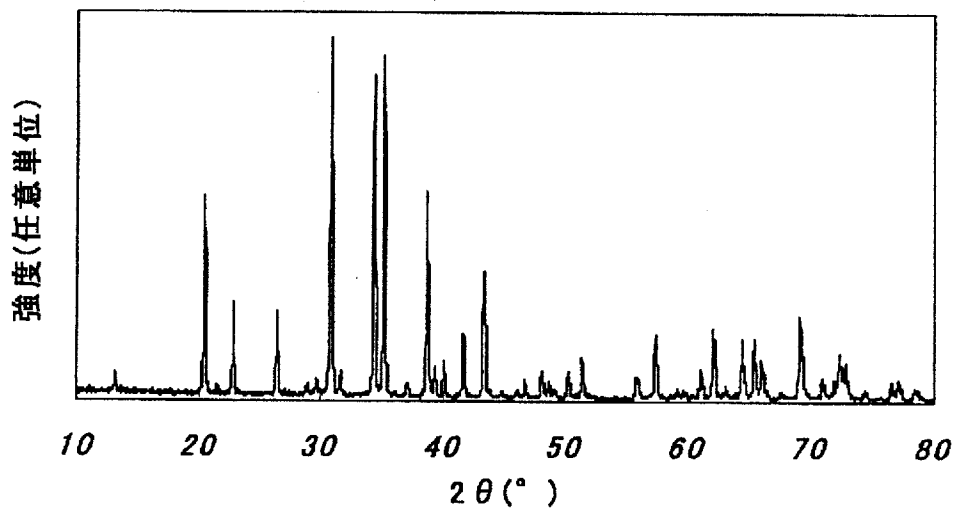
[図4]



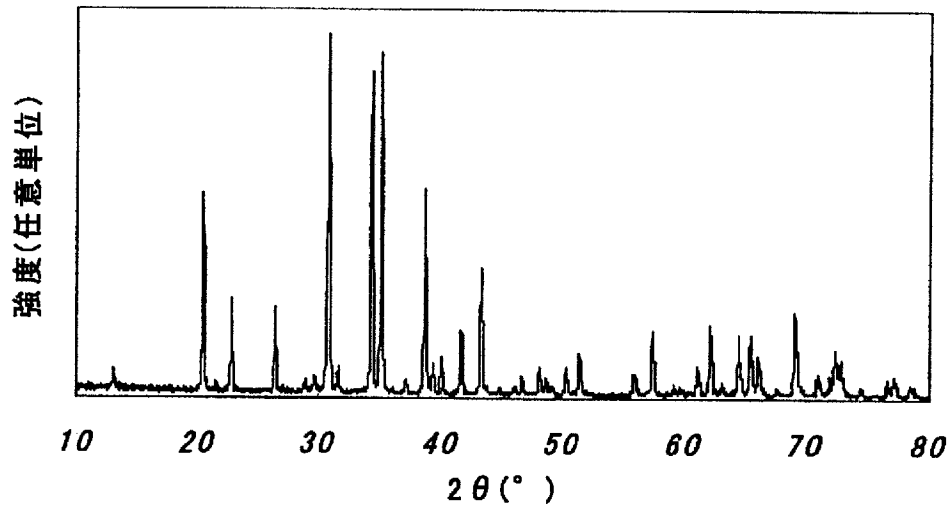
[図5]



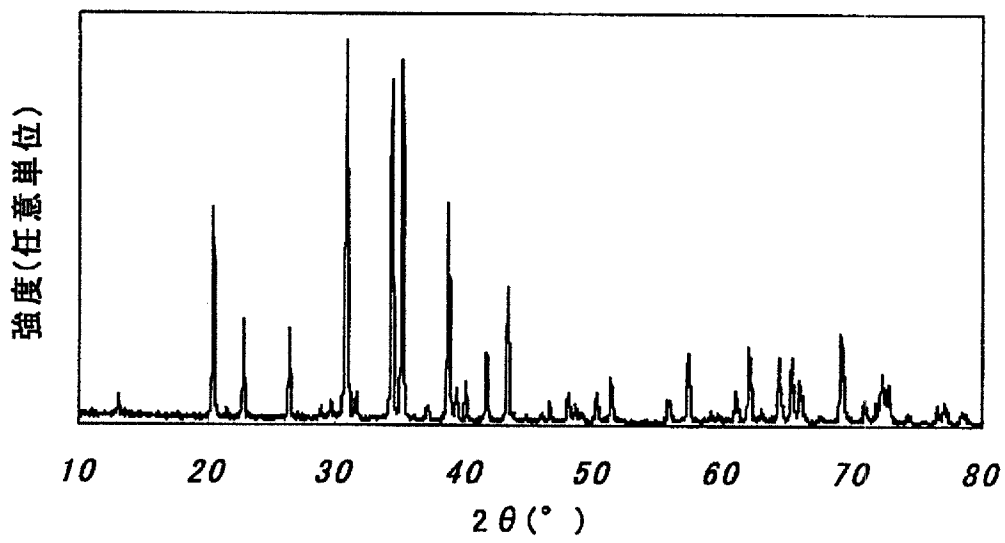
[図6]



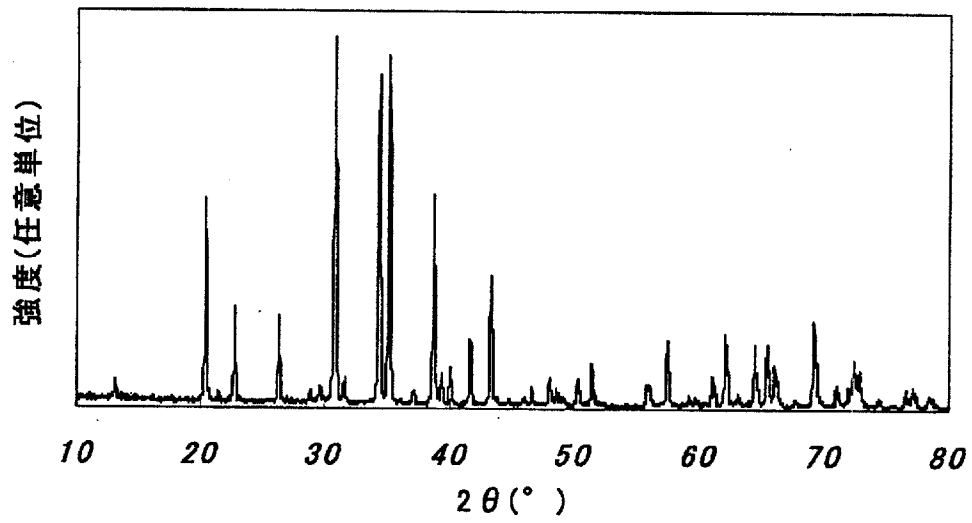
[図7]



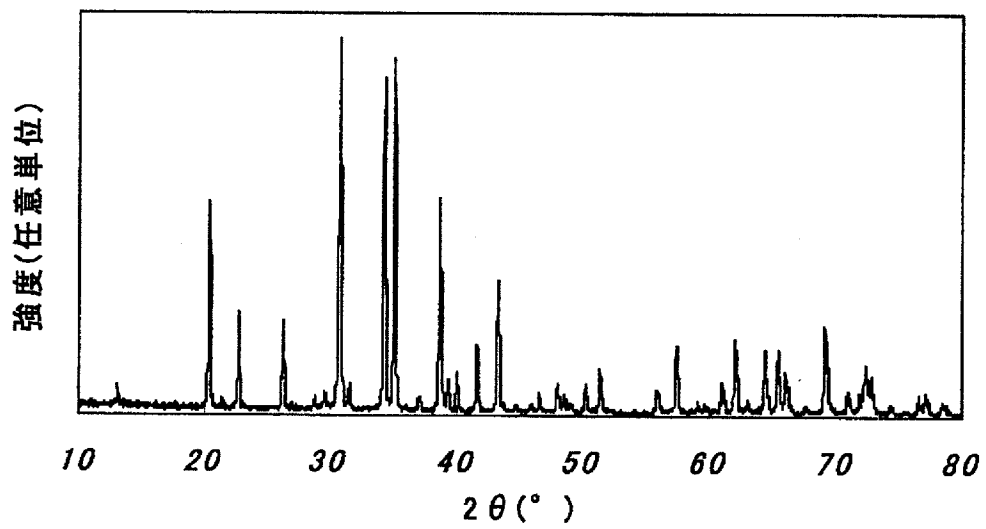
[図8]



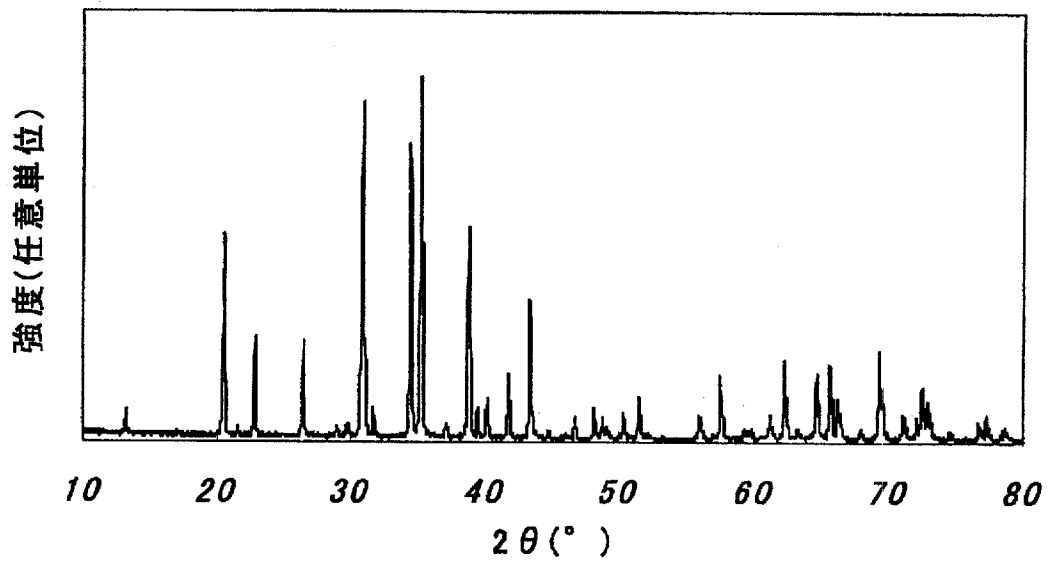
[図9]



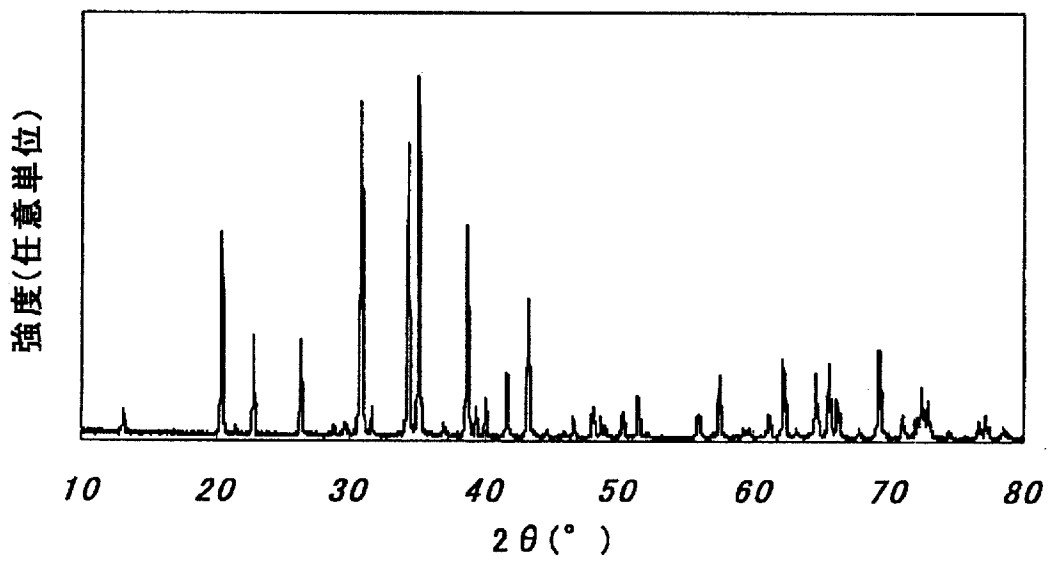
[図10]



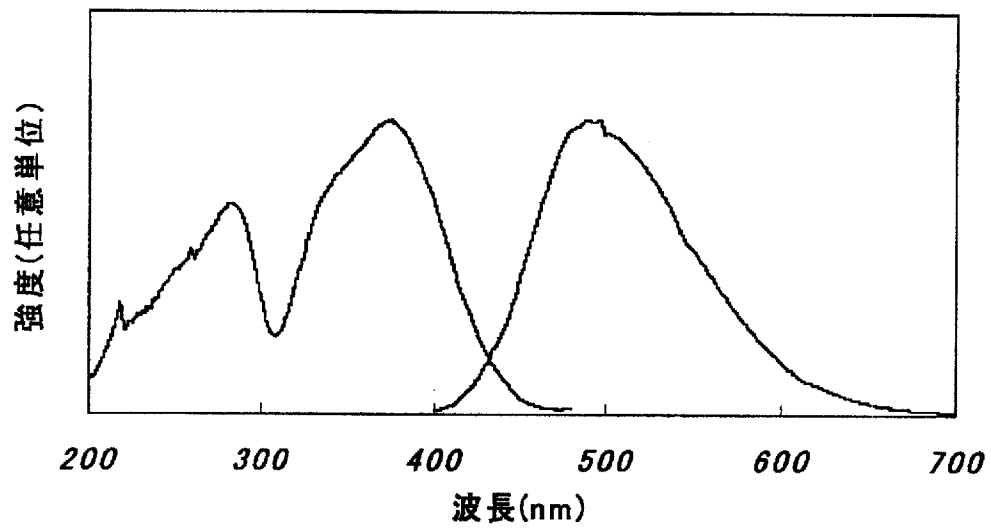
[図11]



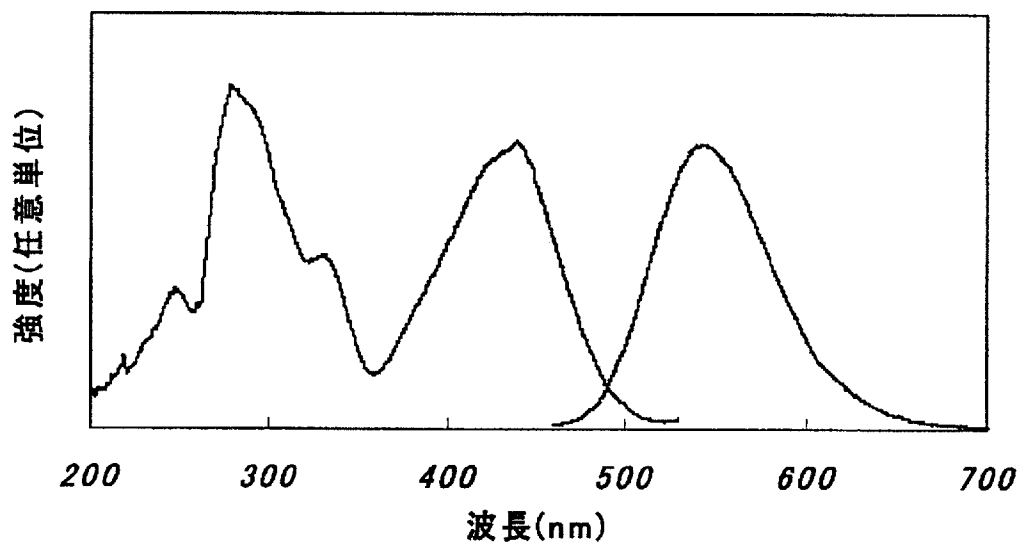
[図12]



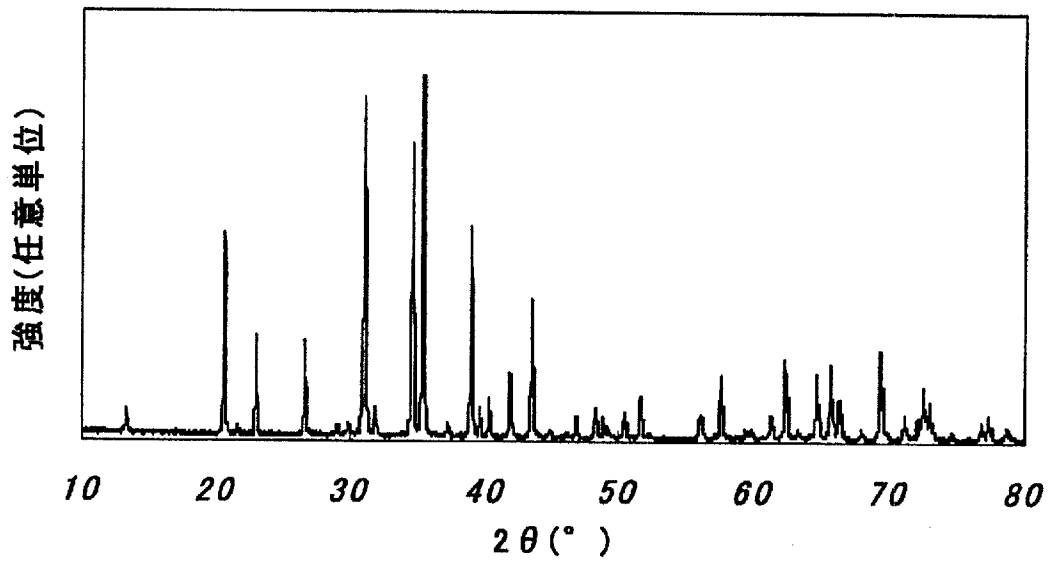
[図13]



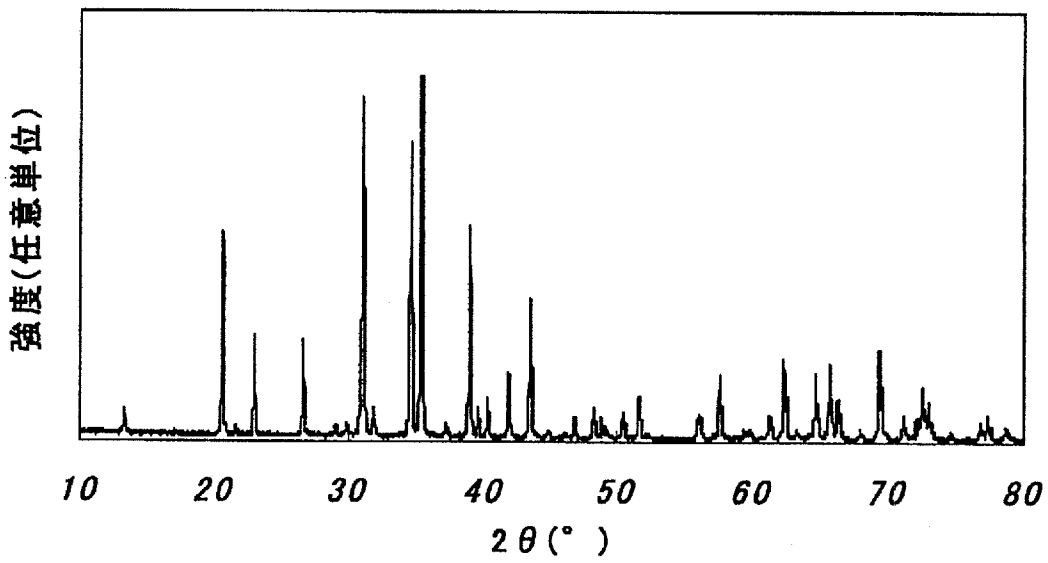
[図14]



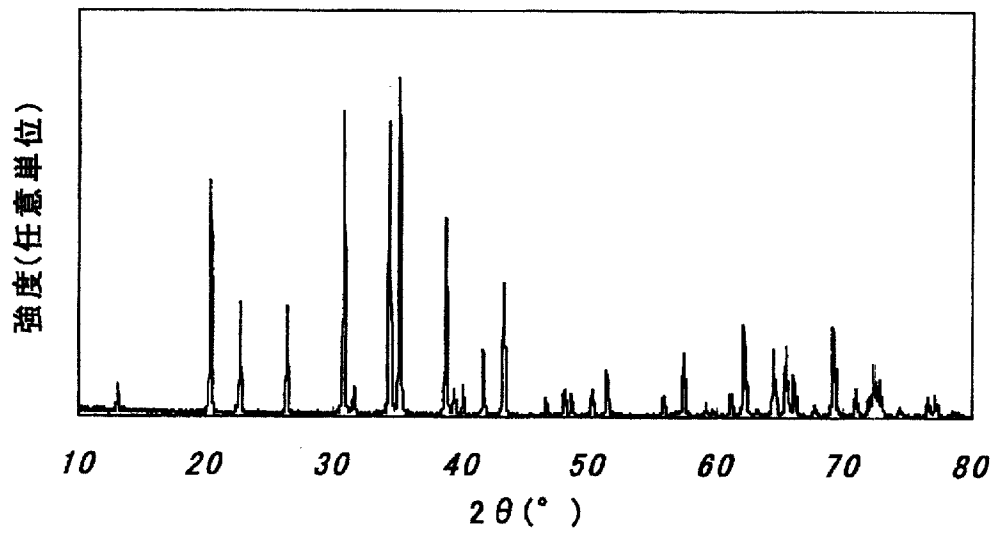
[図15]



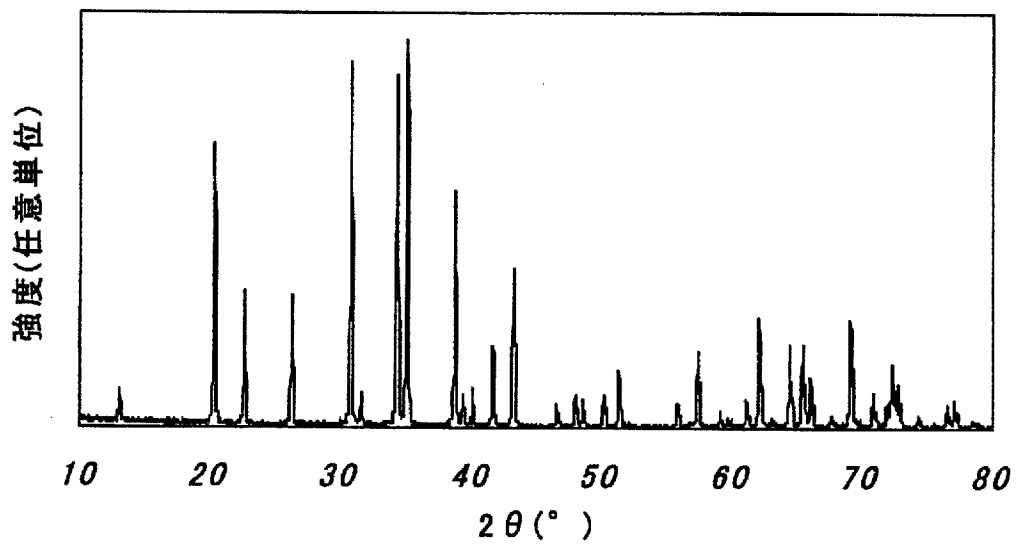
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/058350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/64(2006.01) i, C09K11/08(2006.01) i, H01L33/00(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)
C09K11/00-11/89, H01L33/00

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-137902 A (Shoei Chemical Inc.), 01 June, 2006 (01.06.06), Claims; table 1 (Family: none)	1-4 5-14, 29-37
X Y	JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur Elektrische Gluhlampen mbH), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims; table 1 & US 2003/0030368 A1 & EP 1278250 A2	1-4 5-14, 29-37
Y	JP 2006-265506 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 05 October, 2006 (05.10.06), Claims & EP 1854864 A1 & WO 2006/093135 A1	5-14, 29-37

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 July, 2008 (15.07.08)	Date of mailing of the international search report 29 July, 2008 (29.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/058350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/106883 A1 (Dowa Mining Co., Ltd.), 12 October, 2006 (12.10.06), Claims; Par. Nos. [0071] to [0078] & US 2006/0220047 A1 & US 2006/0220520 A1	1-37
A	WO 2006/097410 A1 (DIAMORPH CERAMIC AB.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims; page 9, tables, sample Nos. 108 to 114 & US 2006/0264314 A1	1-37
P,X	JP 2007-180483 A (Sharp Corp.), 12 July, 2007 (12.07.07), Claim 7; Par. Nos. [0038] to [0043] (Family: none)	1-4

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, H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01L33/00

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)
 REGISTRY(STN), CAplus(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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2006-137902 A (昭栄化学工業株式会社) 2006. 06. 01, 特許請求の範囲, 表 1 (ファミリーなし)	1-4 5-14, 29-37
X Y	JP 2003-124527 A (パテントートロイハントーゲゼルシャフト フ ユール 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. 04. 25, 特許請求の範囲, 表 1 & US 2003/0030368 A1 & EP 1278250 A2	1-4 5-14, 29-37
Y	JP 2006-265506 A (電気化学工業株式会社) 2006. 10. 05,	5-14, 29-37

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15. 07. 2008	国際調査報告の発送日 29. 07. 2008
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) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	特許請求の範囲 & EP 1854864 A1 & WO 2006/093135 A1 WO 2006/106883 A1 (同和鉱業株式会社) 2006. 10. 12, 特許請求の範囲, 段落【0071】～【0078】 & US 2006/0220047 A1 & US 2006/0220520 A1	1-37
A	WO 2006/097410 A1 (DIAMORPH CERAMIC AB) 2006. 09. 21, 特許請求の範囲, 9 頁表中の Sample 番号 108-114 & US 2006/0264314 A1	1-37
P, X	JP 2007-180483 A (シャープ株式会社) 2007. 07. 12, 請求項 7, 段落【0038】～【0043】 (ファミリーなし)	1-4