

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-214551
(P2017-214551A)

(43) 公開日 平成29年12月7日(2017.12.7)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/64 CQE 4H001
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/08 B

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 22 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2017-97125 (P2017-97125) | (71) 出願人 | 000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100 |
| (22) 出願日 | 平成29年5月16日(2017.5.16) | (74) 代理人 | 100078732 弁理士 大谷 保 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2016-107187 (P2016-107187) | (74) 代理人 | 100089185 弁理士 片岡 誠 |
| (32) 優先日 | 平成28年5月30日(2016.5.30) | (74) 代理人 | 100125793 弁理士 川田 秀美 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | (72) 発明者 | 青柳 健一 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 賀出 貴史 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 |

最終頁に続く

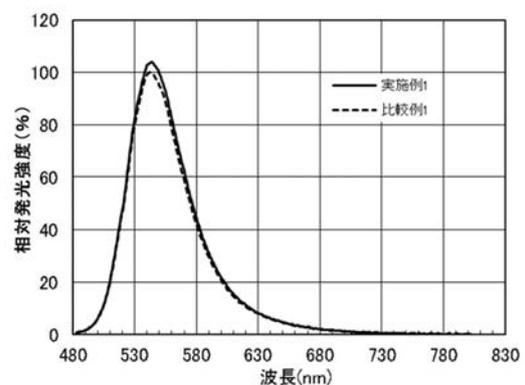
(54) 【発明の名称】 βサイアロン蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が高く、優れた発光輝度を有する サイアロン蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】 賦活元素を含む サイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、前記粉砕物の比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする サイアロン蛍光体の製造方法である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

賦活元素を含む サイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、
前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、
前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、
前記粉砕物の比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 2】

賦活元素を含む サイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、
前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、
前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、
前記粉砕物を得る工程と前記熱処理物を得る工程をこの工程順で二回以上繰り返し、
少なくとも一回の粉砕物を得る工程において、粉砕物の平均粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする サイアロン蛍光体の製造方法。

10

【請求項 3】

前記粉砕物の比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である、請求項 2 に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 4】

前記粉砕物の粒度分布における小径側からの体積累積頻度が 10% に達する粒径 D_{10} が $1 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記粉砕物の粒度分布における小径側からの体積累積頻度が 90% に達する粒径 D_{90} が $15 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 6】

前記熱処理を不活性ガス雰囲気中に行なう、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理物を得る工程において、賦活元素を含有する化合物とともに前記粉砕物の熱処理を行なう、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

30

【請求項 8】

前記賦活元素が、Eu、Ce、Tb、Yb、Sm 及び Dy からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 9】

前記熱処理物を得る工程における熱処理温度未満の温度で前記熱処理物を希ガス雰囲気中でアニール処理してアニール処理物を得るアニール処理工程を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 10】

前記アニール処理工程において、賦活元素を含有する化合物とともに前記熱処理物のアニール処理を行なう、請求項 9 に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

40

【請求項 11】

前記熱処理物又は前記アニール処理物を、酸性溶液と接触させる後処理工程を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 12】

前記熱処理物又は前記アニール処理物を、塩基性物質と接触させる後処理工程を含む、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の サイアロン蛍光体の製造方法。

【請求項 13】

前記焼成物が、式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} : \text{Eu}$ (式中、 z は、 $0 < z \leq 4$ 、 2

50

を満たす数である。)で表される組成を有する請求項1から請求項12のいずれか一項に記載のサイアロン蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイアロン蛍光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光源と、この光源からの光で励起されて、光源の色相とは異なる色相の光を放出可能な波長変換部材とを組み合わせることで、光の混色の原理により多様な色相の光を放出可能な発光装置が開発されている。特に、発光ダイオード(Light Emitting Diode:以下「LED」という。)と蛍光体とを組み合わせ形成した発光装置は、照明装置、液晶表示装置のバックライト、小型ストロボ等へと盛んに応用されており、普及が進んでいる。例えば、青緑色、緑色、黄緑色の短波長に発光する蛍光体と、橙色、赤色の長波長に発光する蛍光体とを組み合わせることで、液晶表示装置の色再現範囲や照明装置の演色性の改善が可能である。

10

【0003】

このような蛍光体として、アルミン酸塩蛍光体、ケイ酸塩蛍光体、硫化物蛍光体、リン酸塩蛍光体、ホウ酸塩蛍光体等が知られている。これらの蛍光体の代わりに、温度上昇に伴う輝度の低下が小さく、また耐久性の優れた蛍光体として、サイアロン蛍光体、窒化物蛍光体、窒化物蛍光体等の結晶構造に窒素を含有する無機結晶を母体とする蛍光体が提案されている。

20

これらの蛍光体のうち、窒化ケイ素の固溶体であるサイアロン蛍光体には、結晶構造が異なる型サイアロン蛍光体と型サイアロン蛍光体が挙げられる。型サイアロン蛍光体(以下、「サイアロン蛍光体」ともいう)は、近紫外光から青色光の幅広い波長領域で励起され、520nm以上560nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する高効率の緑色蛍光体である。

【0004】

ユウロピウム(Eu)で賦活されたサイアロン蛍光体は、賦活元素であるEuを含み、母体結晶が $Si_6-zAl_zO_zN_8-z$ ($0 < z < 4.2$)の組成式で表される。Euで賦活されたサイアロン蛍光体は、原料となる化合物、例えば窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、及び賦活剤となる酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比で混合し、2000℃付近で焼成することにより製造することができる。

30

【0005】

これらの蛍光体は、発光輝度を高めることが望まれており、発光輝度を高めるために、Euで賦活されたサイアロン蛍光体の製造方法として、例えば、特許文献1には、原料を焼成した焼成物を、さらに窒素雰囲気等において、1000℃以上、焼成温度以下の温度で熱処理する方法が開示されている。また、特許文献2には、原料を焼成した焼成物を、さらに熱処理した後、酸処理する方法が開示されている。また、特許文献3には、原料を粉末化し、この粉末を二回以上加熱してサイアロン蛍光体を得てもよく、二回以上の加熱と加熱の間に、凝集粉末の解砕処理を行なってサイアロン蛍光体を製造する方法が開示されている。その他に、特許文献4には、賦活剤を含む化合物を無添加又は添加して原料を焼成し、得られた焼成物が凝集している場合には、必要に応じて解砕、粉碎及び/又は分級し、この解砕等された焼成物に、一回目の焼成時よりも多い量の賦活剤を含む化合物を添加して二回目の焼成を行う方法が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2005-255895号公報

50

【特許文献2】特開2011-174015号公報

【特許文献3】特開2007-326981号公報

【特許文献4】特開2013-173868号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、サイアロン蛍光体は、さらなる発光輝度の改善が求められている。

そこで、本発明の一態様は、発光強度が高いサイアロン蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りであり、本発明は、以下の態様を包含する。

本発明の第一の態様は、

賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、

前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、

前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、

前記粉砕物の比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とするサイアロン蛍光体の製造方法である。

【0009】

本発明の第二の態様は、

賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、

前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、

前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、

前記粉砕物を得る工程と前記熱処理物を得る工程をこの工程順で二回以上繰り返し、少なくとも一回の粉砕物を得る工程において、粉砕物の平均粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするサイアロン蛍光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の態様によれば、発光強度が高いサイアロン蛍光体を得られる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の実施例1及び比較例1に係るサイアロン蛍光体の発光スペクトルであり、波長に対する相対発光強度を示す。

【図2】図2は、実施例1に関するものであり、(1-a)が一回目の粉砕工程後の粉砕物のSEM写真であり、(1-b)が二回目の粉砕工程後の粉砕物のSEM写真であり、(1-c)がアニール工程及び後処理工程後のサイアロン蛍光体のSEM写真である。

【図3】図3は、比較例1に関するものであり、(C1-a)が一回目の粉砕工程後の粉砕物のSEM写真であり、(C1-b)が二回目の粉砕工程後の粉砕物のSEM写真であり、(C1-c)がアニール工程及び後処理工程後のサイアロン蛍光体のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本開示に係る蛍光体の製造方法の実施の一態様に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の一態様は、本発明の技術思想を具体化するための、サイアロン蛍光体の製造方法を例示するものであって、本発明は、以下のサイアロン蛍光体の製造方法に限定されない。なお、色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係等は、JIS Z 8110に従う。また組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質

10

20

30

40

50

の合計量を意味する。

【0013】

本明細書において、平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（例えばMALVERN社製MASTER SIZER 3000）により測定される小径側からの体積累積頻度が50%に達する粒径（ D_m ：メジアン径）である。また、本明細書において粒径 D_{10} は、前記装置により測定される小径側からの体積累積頻度が10%に達する粒径である。また、本明細書において粒径 D_{90} は、前記装置により測定される小径側からの体積累積頻度が90%に達する粒径である。

【0014】

（サイアロン蛍光体の製造方法）

本発明の第一の態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法は、賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、前記粉砕物の比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とする。

10

【0015】

本発明の第二の態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法は、賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程と、前記焼成物を粉砕し粉砕物を得る工程と、前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程と、を含み、前記粉砕物を得る工程と前記熱処理物を得る工程をこの工程順で二回以上繰り返し、少なくとも一回の粉砕物を得る工程において、粉砕物の平均粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

20

【0016】

〔焼成物を準備する工程〕

本発明の第一の態様及び第二の態様に係る製造方法は、賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を準備する工程（以下、「焼成工程」と称することもある。）を含む。

前記焼成物は、原料混合物を焼成して得ることができる。原料混合物を構成する原料としては、賦活元素を含有する化合物と、サイアロンの組成を構成する元素を含有する化合物が挙げられる。

【0017】

（サイアロンの組成を構成する元素を含有する化合物）

サイアロンの組成を構成する元素を含有する化合物は、アルミニウム化合物、窒化ケイ素、賦活元素を含有する化合物等が挙げられる。

30

【0018】

（アルミニウム化合物）

アルミニウム化合物としては、アルミニウムを含有する酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物等が挙げられる。アルミニウム化合物としては、アルミニウム金属単体又はアルミニウム合金を用いてもよく、アルミニウム化合物の少なくとも一部に代えてアルミニウム金属単体又はアルミニウム合金を用いてもよい。

アルミニウム化合物として、具体的には、窒化アルミニウム（ AlN ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）等を挙げることができる。アルミニウム化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、窒化アルミニウム（ AlN ）と酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）の2種のアルミニウム化合物を組み合わせ用いる場合、窒化アルミニウムと酸化アルミニウム（ $\text{AlN} : \text{Al}_2\text{O}_3$ ）はモル比で、好ましくは99 : 1から1 : 99、より好ましくは97.5 : 2.5から75 : 25となるようにアルミニウム化合物を混合して用いる。

40

【0019】

アルミニウム化合物の平均粒径は、特に制限されず、通常用いられるアルミニウム化合物の平均粒径であればよく、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

アルミニウム化合物中の純度は、アルミニウム以外の不純物を低減する観点から、好ま

50

しくは95.0質量%以上であり、より好ましくは99.0質量%以上であり、さらに好ましくは99.5質量%以上である。

【0020】

(窒化ケイ素)

窒化ケイ素は、窒素原子及びケイ素原子を含むケイ素化合物である。窒化ケイ素の原料が酸化ケイ素を含んでいてもよく、酸窒化ケイ素を含んでいてもよい。

窒化ケイ素に酸素原子が含まれる場合、酸素原子の含有量は、酸素原子を含む窒化ケイ素(100質量%)に対して、好ましくは1.5質量%以下であり、好ましくは0.3質量%以上であり、より好ましくは0.4質量%以上である。

窒化ケイ素の純度は、不純物を低減する観点から、酸素以外の不純物の含有量が1質量%未満であることが好ましい。

10

【0021】

窒化ケイ素の平均粒径は、好ましくは0.01 μm 以上15.00 μm 以下であり、より好ましくは0.05 μm 以上10.00 μm 以下であり、更に好ましくは0.10 μm 以上5.00 μm 以下である。

【0022】

原料混合物には、サイアロンの組成を構成する元素を含有する化合物の1種である窒化ケイ素以外に、さらにケイ素単体、酸化ケイ素等のケイ素化合物を含んでいてもよい。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、ケイ酸塩等が挙げられる。ケイ素単体又はケイ素化合物の平均粒径は、好ましくは0.01 μm 以上15.00 μm 以下であり、より好ましくは0.05 μm 以上10.00 μm 以下であり、更に好ましくは0.10 μm 以上5.00 μm 以下である。

20

【0023】

(賦活元素を含有する化合物)

賦活元素を含有する化合物は、原料混合物に含まれる。賦活元素を含有する化合物は、粉碎物とともに熱処理されてもよく、熱処理物とともにアニール処理されてもよい。本願明細書において、原料混合物に含まれるものを第一の賦活元素を含有する化合物とも称し、粉碎物とともに熱処理されるものを第二の賦活元素を含有する化合物とも称し、熱処理物とともにアニール処理されるものを第三の賦活元素を含有する化合物とも称する。

第一の賦活元素を含有する化合物、第二の賦活元素を含有する化合物、第三の賦活元素を含有する化合物は、同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

30

賦活元素としては、Eu、Ce、Tb、Yb、Sm、Dy、Er、Mn及びAgからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素が挙げられ、好ましくはEu、Ce、Tb、Yb、Sm及びDyからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素であり、より好ましくはEu、Ce、Tb及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。

賦活元素を含有する化合物としては、賦活元素を含有する酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物等が挙げられる。また、賦活元素を含有する化合物の少なくとも一部に代えて賦活元素からなる金属単体又は賦活元素を含む合金を用いてもよい。

賦活元素を含有する化合物が、例えばユウロピウム(Eu)である場合は、ユウロピウムを含む化合物として具体的には、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、窒化ユウロピウム(EuN)、フッ化ユウロピウム(EuF_3)等が挙げられる。その他の賦活元素を含有する化合物としては、具体的には CeO_2 、 CeF_3 、 CeN 、 CeCl_3 、 Tb_2O_3 、 TbF_3 、 TbCl_3 、 Yb_2O_3 、 YbF_3 、 YbCl_3 、 Sm_2O_3 、 SmF_3 、 SmN 、 SmCl_3 、 Dy_2O_3 、 DyF_3 、 DyCl_3 、 Er_2O_3 、 ErCl_3 、 MnO_2 、 MnCl_2 、 Ag_2O 、 AgCl が挙げられる。賦活元素を含有する化合物は、水和物であってもよい。また賦活元素を含有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0024】

賦活元素を含有する化合物の平均粒径は、好ましくは0.01 μm 以上20.00 μm 以下、より好ましくは0.10 μm 以上10.00 μm 以下である。

50

賦活元素を含有する化合物の純度は、不純物を低減する観点から、通常95.0質量%以上、好ましくは99.5質量%以上である。

【0025】

賦活元素を含有する化合物は、得ようとする賦活元素を含むサイアロンの組成を満たす比率で原料混合物に含有されてもよく、賦活元素を含むサイアロンの組成を有する焼成物を得た後、粉碎物との熱処理や、熱処理物とのアニール処理で加える、賦活元素を含有する化合物の量を考慮して、原料混合物には、得ようとする賦活元素を含むサイアロンの組成よりも少ない比率で含有されてもよい。

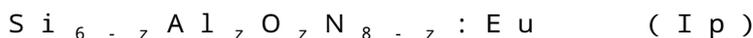
原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物の量は、第二の賦活元素を含有する化合物の量よりも多いことが好ましい。原料混合物を焼成して焼成物を得る際に、焼成物の結晶中に最も多くの賦活元素が取り込まれるためである。

原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物の量は、得られるサイアロン蛍光体に含まれる賦活元素のモル組成比を1とした場合、モル組成比が好ましくは0.50を超える量であり、モル組成比が、より好ましくは0.55以上、更に好ましくは0.60以上、特に好ましくは0.65以上となる量である。

【0026】

原料混合物におけるアルミニウム化合物、窒化ケイ素、及び賦活元素を含有する化合物の混合比は、目的とする賦活元素を含むサイアロンの組成に応じて適宜調整すればよい。原料混合物に含まれるアルミニウム元素のモル量を z で表す場合、ケイ素元素とアルミニウム元素とのモル比(Siのモル量:Alのモル量)は、 $(6-z):z$ ($0 < z < 4.2$)で表され、好ましくは $0.01 < z < 1.0$ である。ケイ素元素及びアルミニウム元素の総モル量と賦活元素のモル比(Si及びAlの総モル量:賦活元素のモル量)は、例えば好ましくは6:0.001~6:0.05、より好ましくは6:0.003~6:0.025である。

サイアロン蛍光体は、好ましくは下記一般式(Ip)で表される組成を有する。



(式(Ip)中、 z は、 $0 < z < 4.2$ を満たす数である。)

【0027】

原料混合物は、必要に応じて別途準備した、サイアロン蛍光体を含んでいてもよい。原料混合物にサイアロン蛍光体を含む場合、その含有量は、原料混合物の総量(100質量%)中、好ましくは1質量%以上50質量%以下、より好ましくは2質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは3質量%以上30質量%以下である。

【0028】

原料混合物は、必要に応じてハロゲン化物等のフラックスを含んでいてもよい。原料混合物にフラックスが含有されることにより、原料同士の反応が促進され、固相反応がより均一に進行しやすい。これは、焼成物を準備する工程における熱処理の温度が、フラックスとして用いるハロゲン化物等の液相の生成温度とほぼ同じであるか、前記生成温度よりも高い温度であるため、反応が促進されると考えられる。

ハロゲン化物としては、希土類金属、アルカリ土類金属、アルカリ金属のフッ化物、塩化物等が挙げられる。フラックスとして、希土類金属のハロゲン化物を用いる場合には、焼成物が目的の組成となるような化合物としてフラックスを加えることもできる。例えば、目的の組成にユウロピウムを含む場合、そのユウロピウムを含むハロゲン化物であるフッ化ユウロピウムをフラックスとして加えることができる。

原料混合物がフラックスを含む場合、フラックスの含有量は、原料混合物(100質量%)中、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下であり、好ましくは0.1質量%以上である。

【0029】

原料混合物は、各原料を所望の配合比となるように秤量した後、例えばボールミル、振動ミル、ハンマーミル、ロールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて粉碎混合してもよく、乳鉢と乳棒等を用いて粉碎混合してもよく、例えばリボンブレンダー、ヘンシェ

10

20

30

40

50

ルミキサー、V型ブレンダー等の混合機を用いて混合してもよく、乾式粉碎機と混合機の両方を用いて粉碎混合してもよい。また、混合には、乾式混合でもよく、溶媒等を加えて湿式混合してもよい。

【0030】

原料混合物は、例えば窒化ホウ素製のルツボに入れて焼成することができる。

【0031】

原料混合物を焼成して焼成物を得る焼成温度は、好ましくは1850 以上2100 以下、より好ましくは1900 以上2050 以下、さらに好ましくは1920 以上2050 以下、特に好ましくは2000 以上2050 以下である。

原料混合物を所定以上の温度で焼成することにより、賦活元素を含む サイアロンの組成を有する焼成物が効率よく形成され、賦活元素が サイアロンの組成を有する焼成物の結晶中に入り込みやすくなる。また、原料混合物を所定以下の温度で焼成することにより、サイアロンの組成を有する焼成物の分解が抑制される。

10

【0032】

原料混合物を焼成する雰囲気は、窒素ガスを含む雰囲気であることが好ましく、雰囲気中の窒素ガスの含有量は、好ましくは90体積%以上、より好ましくは95体積%以上である。原料混合物を焼成する雰囲気が、窒素ガスを含む雰囲気である場合は、窒素ガスに加えて、水素、酸素、アンモニア等のほかのガスを含んでいてもよい。

【0033】

原料混合物の焼成する圧力は、所望の焼成物が得られる限り、特に制限されない。原料混合物を焼成する圧力は、得られる焼成物の分解を抑制する観点から、比較的高い圧力の方が好ましい。原料混合物を焼成する圧力は、好ましくは大気圧(約0.1MPa)以上200MPa以下、より好ましくは0.3MPa以上100MPa以下、さらに好ましくは0.5MPa以上50MPa以下、工業的な設備の制約の観点から特に好ましくは0.6MPa以上1.2MPa以下である。

20

【0034】

焼成工程において、得られた焼成物を室温に降温する前に、室温よりも高温でありかつ焼成温度よりも低い所定の温度で保持する第一の保持工程を設けてもよい。第一の保持工程の温度としては、好ましくは1000 以上1800 未満、より好ましくは1200 以上1700 以下である。第一の保持工程の時間は、好ましくは0.1時間以上20 時間以下、より好ましくは1時間以上10時間以下である。焼成物を保持する第一の保持工程を設けることによって、原料混合物の反応が進行し、賦活元素が焼成物の結晶中に入り込みやすくなる。

30

【0035】

得られた焼成物を室温まで降温する降温時間は、好ましくは0.1時間以上20時間以下であり、より好ましくは1時間以上15時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上12時間以下である。降温時間を一定以上とすることにより、降温中に、焼成物の結晶中に賦活元素が入り込みやすくなる。

【0036】

〔粉碎物を得る工程〕

40

本発明の第一の態様及び第二の態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法は、焼成物を粉碎して粉碎物を得る工程(以下、「粉碎工程」と称することもある。)を含む。

【0037】

本発明の第一の態様及び第二の態様において、前記焼成物を粉碎し粉碎物を得る工程は、焼成物の粉体同士が凝集した粉体凝集体を粗粉碎又は解砕するにとどまらず、焼成物が所定の大きさの粉碎物となるまで強粉碎することを意味する。

【0038】

本発明の第一の態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法の粉碎物を得る工程において、得られる粉碎物の比表面積は0.20m²/g以上である。得られる粉碎物の比表面積は、好ましくは0.25m²/g以上であり、より好ましくは0.28m²/g以上であ

50

り、更に好ましくは $0.29 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

粉砕物の比表面積が $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、粉砕物が大きすぎて、後述する熱処理工程において熱処理しても、結晶が再配列する反応が起こりにくく、賦活元素が結晶中に取り込まれにくくなり、発光強度を高くすることが困難となる。

【0039】

本発明の第二の態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法において、強粉砕された粉砕物の比表面積は、好ましくは $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $0.25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.28 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、特に好ましくは $0.29 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。比表面積が $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように焼成物を粉砕し、粉砕後に後述する熱処理を再度行なうことによって、結晶が再配列し、結晶が再配列する際に賦活元素が結晶中に取り込まれやすくなり、相対発光強度が高く、優れた発光輝度を有するサイアロン蛍光体を得ることができる。

10

本発明の第二の態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法において、二回以上行なう粉砕工程中、少なくとも一回の粉砕工程において、粉砕物の比表面積が $0.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように強粉砕を行うことが好ましく、少なくとも一回の粉砕工程において粉砕物の比表面積が $0.37 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように強粉砕を行なうことがより好ましい。

【0040】

粉砕工程で得られる粉砕物の比表面積の上限値は特に制限されないが、比表面積を大きくし過ぎると、粉砕に時間及びエネルギーがかかり、製造が煩雑となるため、粉砕物の比表面積は、好ましくは $1.00 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、より好ましくは $0.95 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

20

【0041】

焼成物の粉砕は、例えばボールミル、振動ミル、ハンマーミル、ロールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機を用いて粉砕することが好ましい。

焼成物は、焼成物の粉体同士が凝集した粉体凝集体となっている場合があり、粉砕工程においては、得られた粉体凝集体となっている焼成物を乳鉢と乳棒等を用いて平均粒径数十 μm 、具体的には平均粒径が $20 \mu\text{m}$ を超えて $100 \mu\text{m}$ 未満となるように解砕又は粗粉砕を行なった後、上述の乾式粉砕機等を用いて、所定の比表面積となるように粉砕することが好ましい。

粉砕物を得る工程は、乾式ふるい等に得られた粉砕物を通過させて分級を行なう工程を含んでいてもよい。

30

【0042】

粉砕物は、その平均粒径(D_m)が、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $8 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。粉砕物の平均粒径(D_m)が上記範囲であると、後述する熱処理工程によって、得られる熱処理物は、小さい粒子が大きい粒子に接触することで、大きい粒子同士が接触するよりも粒子の大きさが所望の大きさとなるまで成長しやすいと考えられる。また、熱処理時に小さい粒子と大きい粒子の接触面で結晶の再配列が起こりやすく、その結晶が再配列する際に賦活元素が結晶中に取り込まれやすいと考えられる。その結果、発光強度を高くすることができると考えられる。

40

【0043】

本発明の第二の態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法において、粉砕物を得る工程と熱処理物を得る工程をこの工程順で二回以上繰り返し、少なくとも一回の粉砕物を得る工程において、粉砕物の平均粒径が $40 \mu\text{m}$ 以下である。少なくとも一回の粉砕工程における粉砕物の平均粒径(D_m)が $40 \mu\text{m}$ を超えると、小さい粒子と大きい粒子の接触が起こりにくくなることで粒子の成長がし難くなり、熱処理時に小さい粒子と大きい粒子の接触面で結晶が再配列しにくく、賦活元素が結晶中に取り込まれにくくなるため好ましくない。

【0044】

粉砕物は、粒度分布における小径側からの体積累積頻度が10%に達する粒径 D_{10} が

50

、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $12\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上 $11\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上 $10.5\ \mu\text{m}$ 以下である。粉砕物の D_{10} が上記範囲内であると、焼成物が強粉砕され、細かい粒径の粉砕物が含有されるため後述する熱処理を行なうことによって、粉砕物同士が反応して結晶が再配列する際に、賦活元素が結晶中に取り込まれやすくなり、発光強度を高くすることができる。

【0045】

粉砕物は、粒度分布における小径側からの体積累積頻度が90%に達する粒径 D_{90} が、好ましくは $15\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $18\ \mu\text{m}$ 以上 $45\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下である。粉砕物の D_{90} が上記範囲内であると、粉砕物は、小さい粒子とともに比較的大きな粒子が含有され、後述する熱処理によって、小さな粒子と大きい粒子の反応がより進んで結晶の再配列が起こり、再配列する結晶中に賦活元素が取り込まれやすくなるとともに、熱処理物を所望の大きさとなるまで成長させることができ、発光強度を高くすることができる。

10

【0046】

〔熱処理物を得る工程〕

本発明の第一の態様及び第二の態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法は、前記粉砕物を熱処理して熱処理物を得る工程（以下、「熱処理工程」と称することもある。）を含む。

本発明の一態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法は、所定の比表面積となるように粉砕された粉砕物を再度熱処理する熱処理工程によって、結晶が再配列する際に賦活元素が結晶中に取り込まれやすくなり、発光強度を高くすることができる。

20

【0047】

熱処理工程における熱処理温度は、好ましくは 1850 以上 2100 以下、より好ましくは 1900 以上 2080 以下、さらに好ましくは 1920 以上 2050 以下、特に好ましくは 1970 以上 2040 以下である。熱処理工程における熱処理温度は、焼成工程における熱処理温度と同じであるか、焼成工程における熱処理温度よりも低い温度であることが好ましい。焼成工程における熱処理温度と、熱処理工程における熱処理温度に温度差がある場合には、その温度差は、好ましくは 10 以上、より好ましくは 20 以上であり、温度差の上限は 100 以下であることが好ましい。

【0048】

粉砕物を熱処理する雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましい。本明細書において、不活性ガス雰囲気とは、アルゴン、ヘリウム、窒素等を雰囲気中の主成分とする雰囲気を意味する。不活性ガス雰囲気は、不可避的不純物として酸素を含むことがあるが、ここでは、雰囲気中に含まれる酸素の濃度が 15 体積%以下であれば不活性ガス雰囲気とする。不活性ガス雰囲気中の酸素の濃度は、好ましくは 10 体積%以下、より好ましくは 5 体積%以下、さらに好ましくは 1 体積%以下である。酸素濃度が所定値以上であると、熱処理物が酸化され過ぎる虞がある。

30

【0049】

粉砕物を熱処理する不活性ガス雰囲気は、窒素ガスを含む雰囲気であることが好ましく、不活性ガス雰囲気中の窒素ガスの含有量は、好ましくは 90 体積%以上、より好ましくは 95 体積%以上である。原料混合物を焼成する雰囲気が、窒素ガスを含む雰囲気である場合は、窒素ガスに加えて、水素、アンモニア等の窒素ガス以外のガスを含んでもよい。水素や、アンモニアが分解されて生成する水素には還元作用があり、賦活元素を還元すること、例えば、Euの価数を三価から発光中心となる二価にすることが容易であり、発光強度を高くすることができる。

40

【0050】

粉砕物を熱処理する圧力は、得られる熱処理物の分解を抑制する観点から、比較的高い圧力の方が好ましい。粉砕物を熱処理する圧力は、好ましくは大気圧（約 $0.1\ \text{MPa}$ ）以上 $200\ \text{MPa}$ 以下、より好ましくは $0.3\ \text{MPa}$ 以上 $100\ \text{MPa}$ 以下、さらに好ましくは $0.5\ \text{MPa}$ 以上 $50\ \text{MPa}$ 以下、工業的な設備の制約の観点から特に好ましくは

50

0.6 MPa 以上 1.2 MPa 以下である。

【0051】

粉砕物の熱処理は、所定の熱処理温度まで昇温された後、所定の熱処理温度で一定時間、熱処理されることが好ましく、熱処理時間は、好ましくは1時間以上48時間以下、より好ましくは2時間以上24時間以下、さらに好ましくは3時間以上20時間以下である。熱処理時間が所定値以上であると、粉砕物中の元素が熱処理によって再び結晶構造に再配列する際に、賦活元素が再配列する結晶中に入り込みやすくなる。熱処理時間が所定値以下であると、熱処理物の結晶構造の分解を抑制することができる。

【0052】

熱処理工程において、得られた熱処理物を室温に降温する前に、室温よりも高温でありかつ熱処理温度よりも低い所定の温度で保持する第二の保持工程を設けてもよい。第二の保持工程の温度としては、好ましくは1000 以上1800 未満、より好ましくは1200 以上1700 以下である。第二の保持工程の時間は、好ましくは0.1時間以上20時間以下、より好ましくは1時間以上10時間以下である。熱処理物を保持する第二の保持工程を設けることによって、熱処理物の反応が進行し、賦活元素が熱処理物の再配列した結晶中に入り込みやすくなる。

10

【0053】

得られた熱処理物を室温まで降温する降温時間は、好ましくは0.1時間以上20時間以下であり、より好ましくは1時間以上15時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上12時間以下である。降温時間が所定値以上であると、降温中に、熱処理物の再配列した結晶中に賦活元素が入り込みやすくなる。降温時間を余り長くしても、ある程度以上の賦活元素の入り込みは期待できないので、降温時間を所定値以下とすることにより、製造時間の無駄を防ぎ、熱処理物の再配列した結晶中に賦活元素を入り込ませることができる。

20

【0054】

熱処理工程において、第二の賦活元素を含有する化合物とともに粉砕物の熱処理を行なうことが好ましい。

目的とする組成を有する サイアロン蛍光体 が得られるのであれば、第二の賦活元素を含有する化合物は、原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物と同じ化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

30

【0055】

第二の賦活元素を含有する化合物は、原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物の量よりも少ないことが好ましい。熱処理工程において粉砕物とともに熱処理を行なう第二の賦活元素よりも、原料混合物中に含まれる賦活元素（第一の賦活元素）の方が、サイアロン蛍光体の結晶構造中に効率よく賦活元素を含有させることができると考えられるからである。

粉砕物とともに熱処理される第二の賦活元素を含有する化合物の量は、得られる サイアロン蛍光体 に含まれる賦活元素のモル組成比を1とした場合、モル組成比が好ましくは0.50未満となる量、モル組成比がより好ましくは0.45以下、更に好ましくは0.40以下、特に好ましくは0.35以下となる量である。

40

【0056】

本発明の第二の態様に係る サイアロン蛍光体 の製造方法は、前記粉砕物を得る工程と前記熱処理物を得る工程をこの工程順で二回以上繰り返すことを特徴とする。

本発明の第二の態様に係る サイアロン蛍光体 の製造方法は、粉砕物を得る工程と前記熱処理物を得る工程を、この工程順で二回以上繰り返すことによって、熱処理物中の結晶が再配列し、結晶が再配列する際に賦活元素が結晶中に取り込まれやすくなり、発光強度を高くすることができる。

【0057】

〔アニール処理物を得る工程〕

本発明の第一の態様及び第二の態様に係る サイアロン蛍光体 の製造方法は、前記熱処

50

理物を希ガス雰囲気中で、前記熱処理物を得る工程における熱処理温度未満の温度でアニール処理してアニール処理物を得るアニール処理工程を含むことが好ましい。

本発明の一態様に係る サイアロン蛍光体の製造方法は、熱処理物をアニール処理するアニール処理工程によって、熱処理物中に存在する非晶質部分等の不安定な結晶部分の少なくとも一部を分解することができ、賦活元素が取り込まれた安定した結晶構造の含有割合を大きくして、発光強度を高くすることができる。

【0058】

アニール処理工程における希ガス雰囲気は、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガスの少なくとも1種を雰囲気中に含んでいればよく、雰囲気中には少なくともアルゴンを含むことが好ましい。希ガス雰囲気は、希ガスに加えて、酸素、水素、窒素等を含んでいてもよい。希ガス雰囲気中の希ガスの含有量は、好ましくは95体積%以上、より好ましくは99体積%以上である。

10

【0059】

アニール処理を希ガス雰囲気中に行なう場合、その圧力は、好ましくは大気圧(約0.1MPa)以上1MPa以下、より好ましくは大気圧以上0.5MPa以下、さらに好ましくは大気圧以上0.2MPa以下である。

【0060】

熱処理物のアニール処理は、大気圧よりも低い減圧下で行なってもよく、真空中で行なってもよい。真空中でアニール処理を行なう場合は、その圧力は、例えば10kPa以下であり、好ましくは1kPa以下、より好ましくは100Pa以下である。ここで減圧下又は真空中とは、アニール処理時の気体の存在を排除するものでなく、減圧下又は真空中のアニール処理においても、希ガス、窒素、水素、酸素等の気体が存在してもよい。

20

【0061】

アニール処理温度は、好ましくは1300以上1600以下、より好ましくは1350以上1500以下である。アニール処理工程におけるアニール処理温度は、焼成温度よりも低いことが好ましい。また、アニール処理温度は、熱処理温度よりも低いことが好ましい。アニール処理工程において、所定の温度範囲とすることにより、熱処理物に含まれる不安定な相、例えば非晶質部、転位密度及び欠陥密度の高い低結晶部等を効率的に熱分解することができ、安定した結晶構造の含有割合の大きい高結晶性のサイアロン蛍光体を得ることができる。

30

【0062】

また、アニール処理では、所定のアニール処理温度まで昇温した後、この温度を一定時間保持することが好ましい。

アニール処理時間は、好ましくは1時間以上48時間以下、より好ましくは2時間以上24時間以下、さらに好ましくは3時間以上20時間以下である。アニール処理時間が所定値以上であると、熱処理物中に含まれる不安定な相、例えば非晶質部、低結晶部等が分解されやすく、所定値以下であると、結晶構造の分解を抑制することができる。

【0063】

アニール処理工程において、得られた熱処理物を室温に降温する前に、室温よりも高温でありかつアニール処理温度よりも低い所定の温度で保持する第三の保持工程を設けてもよい。第三の保持工程の温度としては、好ましくは800以上1600未満、より好ましくは1000以上1400以下である。第三の保持工程の時間は、好ましくは0.5時間以上20時間以下、より好ましくは1時間以上10時間以下である。第三の保持工程を設けることによって、不安定な相が分解されやすくなる。

40

【0064】

得られたアニール処理物を室温まで降温する降温時間は、好ましくは0.1時間以上20時間以下であり、より好ましくは1時間以上15時間以下であり、さらに好ましくは3時間以上12時間以下である。これにより、降温中に、不安定な相が分解されやすくなる。

【0065】

50

アニール処理工程において、賦活元素を含有する化合物（第三の賦活元素を含有する化合物）とともに前記熱処理物のアニール処理を行なうことが好ましい。

目的とする組成を有するサイアロン蛍光体が得られるのであれば、第三の賦活元素を含有する化合物は、原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物又は熱処理物とともに熱処理する第二の賦活元素を含有する化合物と同じ化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

【0066】

第三の賦活元素を含有する化合物の量は、原料混合物中に含まれる第一の賦活元素を含有する化合物の量よりも少ないことが好ましい。

第三の賦活元素を含有する化合物は、まず、熱処理物とともに希ガス雰囲気中でのアニール処理により、第三の賦活元素を含有する化合物の一部が還元され、賦活元素単体や発光の中心としてのエネルギー準位を有する価数の賦活元素のイオンを含むガス状物を生成する。次に、このガス状物が熱処理物と接触して、熱処理物中に含まれる賦活元素を発光の中心としてのエネルギー準位を有する価数の賦活元素に還元させる。さらに、ガス状物中に含まれる発光の中心としてのエネルギー準位を有する賦活元素もアニール処理物中に取り込まれやすいと考えられる。このように発光の中心となる賦活元素がサイアロン蛍光体に効率よく取り込まれた結果、高い発光強度を有するサイアロン蛍光体を得ることができる。

賦活元素が例えばEuである場合には、まず、アニール処理工程において、熱処理物とともにEuを含む化合物（例えばEu₂O₃）をアニール処理することにより、Eu₂O₃中の三価のEuが還元されてEu又はEu²⁺を含むガス状物が生成される。次に、ガス状物中のEuによって、熱処理物中に含まれるEu³⁺がEu²⁺に還元されるとともに、そのEu²⁺やガス状物中に生成したEu²⁺がアニール処理物中に取り込まれ、発光の中心となるEu²⁺を多く含むサイアロン蛍光体が製造されやすくなる。

【0067】

熱処理物とともにアニール処理される第三の賦活元素を含有する化合物の量は、熱処理物（100質量部）を基準として、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上である。また、第三の賦活元素を含有する化合物の量は、熱処理物（100質量部）を基準として、好ましくは50質量部以下、より好ましくは20質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下、特に好ましくは10質量部以下である。

【0068】

アニール処理工程において、第三の賦活元素を含有する化合物は、第三の賦活元素を含有する化合物が生成されるガス状物が熱処理物と接触可能な状態となるようにアニール処理を行なうことが好ましい。この場合、熱処理物と第三の賦活元素を含有する化合物は、混合又は非混合で、同一の容器に入れてアニール処理してもよく、非混合でそれぞれ別々の容器に入れてアニール処理してもよい。また、使用する第三の賦活元素を含有する化合物の一部と熱処理物を混合又は非混合で同一の容器に入れ、残りの第三の賦活元素を含有する化合物を別の容器に入れてアニール処理をしてもよい。熱処理物と第三の賦活元素を含有する化合物を混合する場合には、可能な限り均一に混合することが好ましい。

【0069】

〔アニール処理工程後の分級工程〕

サイアロン蛍光体の製造方法において、アニール処理工程後、得られたアニール処理物を解砕又は粉碎し、その後に分級処理を行なう分級工程を含んでもよい。

分級工程前に行なう解砕又は粉碎は、例えばボールミル、振動ミル、ハンマーミル、ロールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機を用いて所望の大きさに解砕又は粉碎することができる。若しくは、乳鉢と乳棒を用いて所定の大きさまで解砕又は粉碎してもよい。アニール処理工程後、分級工程前に行なう粉碎は、アニール処理によって凝集した凝集物を解砕又は粉碎することを意味し、粉碎したアニール処理物の比表面積が0.2m²/g以上になるような強粉碎することを除く。

10

20

30

40

50

【0070】

〔後処理工程〕

サイアロン蛍光体の製造方法において、熱処理物又はアニール処理物を後処理する後処理工程を含んでいてもよい。後処理工程としては、以下に述べる酸処理工程、塩基処理工程、フッ素処理工程等が挙げられる。

熱処理物又はアニール処理物には、焼成工程又は熱処理工程において生成されたケイ素単体等の熱分解物が含まれる場合があり、後処理工程を行なうことによって、ケイ素単体等の熱分解物を除去することができる。ケイ素単体はサイアロン蛍光体の発光の一部を吸収すると考えられるが、このような熱分解物を除去することによりサイアロン蛍光体の発光強度をさらに高くすることができる。

10

【0071】

(酸処理工程)

後処理工程として、熱処理物又はアニール処理物を、酸性溶液と接触させることが好ましい。この後処理工程は、酸処理工程と称することもある。

酸処理工程は、アニール処理工程を経ることなく、熱処理物を酸性溶液と接触させてもよく、アニール処理工程を経たアニール処理物を酸性溶液と接触させてもよい。

酸処理工程によって、熱処理物又はアニール処理物中に含まれる熱分解物の含有量を低減することができる。

【0072】

酸性溶液に含まれる酸性物質は、フッ化水素酸、硝酸等の無機酸であってもよく、過酸化水素であってもよい。

20

酸性溶液は、フッ化水素酸及び硝酸から選択される少なくとも1種を含む酸性溶液であることが好ましく、より好ましくはフッ化水素酸及び硝酸の両方を含む混酸溶液である。酸性溶液には、フッ化水素酸、硝酸の他に塩酸等を含んでいてもよい。

【0073】

(塩基処理工程)

本発明の一態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法において、熱処理物又はアニール処理物を、塩基性物質と接触させる後処理工程を含むことが好ましい。この後処理工程は、塩基処理工程と称することもある。

塩基処理工程は、アニール処理工程を経ることなく、熱処理物を塩基性物質と接触させてもよく、アニール処理工程を経たアニール処理物を塩基性物質と接触させてもよい。

30

塩基処理工程によって、熱処理物又はアニール処理物中に含まれる熱分解物の含有量を低減することができる。

【0074】

塩基性物質としては、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 RbOH 、 CsOH 及び NH_3 からなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、 NaOH 又は KOH の少なくとも一方であることが更に好ましい。

【0075】

(フッ素処理工程)

本発明の一態様に係るサイアロン蛍光体の製造方法において、熱処理物又はアニール処理物を、フッ素含有物質と接触させる後処理工程を含んでいてもよい。この後処理工程は、フッ素処理工程と称することもある。フッ素処理工程における使用するフッ素含有物質は、酸処理工程において酸性溶液に使用するフッ化水素酸を除く。

40

フッ素処理工程は、アニール処理工程を経ることなく、熱処理物をフッ素含有物質と接触させてもよく、アニール処理工程を経たアニール処理物をフッ素含有物質と接触させてもよい。

フッ素処理工程によって、熱処理物又はアニール処理物中に含まれる熱分解物の含有量を低減することができる。

【0076】

フッ素含有物質は、 F_2 、 CHF_3 、 CF_4 、 NH_4HF_2 、 NH_4F 、 SiF_4 、 K

50

$r F_2$ 、 $X e F_2$ 、 $X e F_4$ 、及び $N F_3$ からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

フッ素含有物質は、より好ましくはフッ素ガス(F_2)又はフッ化アンモニウム($N H_4 F$)である。フッ素含有物質は、気体である必要はなく、例えば $N H_4 H F_2$ 、 $N H_4 F$ 等は固体であるが、フッ素処理工程においてフッ素元素を含むガスが放出され、このフッ素元素を含むガスによって、熱処理物又はアニール処理物に含まれる熱分解物の含有量を低減することができる。

【0077】

熱処理物又はアニール処理物とフッ素含有物質とを接触させる雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましい。不活性ガス雰囲気中で、熱処理物又はアニール処理物とフッ素含有物質とを接触させることによって、より効率的に熱処理物又はアニール処理物に含まれる熱分解物を除去することができる。

10

【0078】

〔後処理工程後の分級等工程〕

熱処理工程後に、得られたサイアロン蛍光体の解砕処理、粉碎処理、分級処理等を行うことができる。

【実施例】

【0079】

(実施例1)

窒化ケイ素($S i_3 N_4$)と、窒化アルミニウム($A l N$)と、酸化アルミニウム($A l_2 O_3$)と、酸化ユウロピウム($E u_2 O_3$)とを、 $S i : A l : E u$ が5.75:0.25:0.01のモル比となるように秤量し、混合して原料混合物を得た。

20

その際、窒化アルミニウムと酸化アルミニウム($A l N : A l_2 O_3$)は、モル比で89.5:10.5となるように秤量し、混合した。この原料混合物を窒化ホウ素製のルツボに充填し、窒素雰囲気(窒素:99体積%以上)、0.92MPa(ゲージ圧)、2030で、10時間の焼成を行い、焼成物を得た。

得られた焼成物を、乳鉢と乳棒を用いて粗粉碎し、その後、直径()20mmと、直径()25mmの2種類の窒化ケイ素製のボールと磁製ポットとを用いたボールミルを使用し、20時間、強粉碎による一回目の粉碎処理を行い、粉碎物を得た。一回目の粉碎工程において、焼成物1モルに対して、酸化ユウロピウム($E u_2 O_3$)を0.0015モル添加し、粉碎処理を行なった。

30

次いで、得られた粉碎物を窒化ホウ素製のルツボに充填し、窒素雰囲気(窒素:99体積%以上)、0.92MPa(ゲージ圧)、2000で、10時間の一回目の熱処理を行ない、熱処理物を得た。得られた熱処理物を5時間で室温まで降温した。

次いで、得られた熱処理物を、一回目の粉碎工程と同じ条件で二回目の粉碎処理を行ない、粉碎物を得た。二回目の粉碎工程において、焼成物1モルに対して、酸化ユウロピウム($E u_2 O_3$)を0.001モル添加し、粉碎処理を行なった。

次いで、得られた粉碎物を、一回目の熱処理工程と同じ条件で二回目の熱処理を行ない、熱処理物を得た。得られた熱処理物を5時間で室温まで降温した。

得られた熱処理物100質量部に対して、0.5質量部の酸化ユウロピウム($E u_2 O_3$)を秤量し、熱処理物に添加して混合物を得た。

40

次いで、得られた混合物を、アルゴン雰囲気、大気圧(約0.1MPa)、1400、5時間のアニール処理を行なった。

アニール処理工程において、アニール処理温度から室温までアニール処理物を降温させる途中、1100、5時間の保持し、この保持工程を経た後、アニール処理物を得た。

次いで、得られたアニール処理物を解砕又は粉碎して分散させ、分級処理を行なった。

次いで、分級処理を行なったアニール処理物を、フッ化水素酸($H F$:50質量%)と硝酸($H N O_3$:60質量%)とを1:1(質量比)で混合した混酸溶液中に投入し、50で30分間攪拌した後、洗浄、乾燥して、サイアロン蛍光体を製造した。

【0080】

50

(実施例 2)

二回目の粉砕工程における粉砕時間を 40 時間にしたことを以外は、実施例 1 と同様に
して、サイアロン蛍光体を製造した。

【0081】

(実施例 3)

二回目の粉砕工程における粉砕時間を 60 時間にしたことを以外は、実施例 1 と同様に
して、サイアロン蛍光体を製造した。

【0082】

(実施例 4)

一回目の粉砕工程における粉砕時間を 40 時間にし、二回目の粉砕工程における粉砕時
間を 40 時間にしたことを以外は、実施例 1 と同様にして、サイアロン蛍光体を製造し
た。

【0083】

(実施例 5)

一回目の粉砕工程における粉砕時間を 60 時間にしたこと以外は、実施例 1 と同様にし
て、サイアロン蛍光体を製造した。

【0084】

(実施例 6)

二回目の粉砕工程と二回目の熱処理工程を行なわなかったこと以外は、実施例 1 と同様
にしてサイアロン蛍光体を製造した。

【0085】

(比較例 1)

一回目の粉砕工程及び二回目の粉砕工程において、磁製ポットをポリプロピレン製容器
に代えたボールミルを使用し、粉砕時間を 0.5 時間にしたこと以外は、実施例 1 と同様
にしてサイアロン蛍光体を製造した。

【0086】

<評価>

(比表面積)

実施例及び比較例において、一回目の粉砕工程において得られた粉砕物、二回目の粉砕
工程において得られた粉砕物、サイアロン蛍光体について、BET法により自動比表面
積測定装置(Micromeritics社製、GEMINI 2375)を用いて比表面積を測定した。

【0087】

(平均粒径)

実施例及び比較例において、一回目の粉砕工程において得られた粉砕物、二回目の粉砕
工程において得られた粉砕物、サイアロン蛍光体について、レーザー回折式粒度分布測
定装置(MARVERN(マルバーン)社製、MASTER SIZER(マスターサイ
ザー)3000)を用いて、小径側からの体積累積頻度が50%に達する平均粒径(Dm
:メジアン径)、小径側からの体積累積頻度が10%に達する粒径(D10)、小径側か
らの体積累積頻度が90%に達する粒径(D90)を測定した。また、測定されたサイ
アロン蛍光体の粒度分布から標準偏差()を算出した。結果を表1に記載する。

【0088】

(発光特性)

実施例及び比較例のサイアロン蛍光体について、発光特性を測定した。サイアロン
蛍光体の発光特性は分光蛍光光度計(大塚電子株式会社製、QE-2000)を用いて励
起光の波長を450nmとして測定した。得られた発光スペクトルのエネルギー(相対発
光強度:%)を求めた。その結果を以下の表1に示す。なお、相対発光強度は、比較例1
のサイアロン蛍光体を100%として算出した。また、図1に実施例1及び比較例1の
発光スペクトル(波長(nm)と相対発光強度(%))との関係を示す。

【0089】

10

20

30

40

50

(SEM画像)

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、実施例 1 及び比較例 1 の サイアロン蛍光体の SEM 画像を得た。

図 2 は、実施例 1 に関するものであり、(1 - a) が一回目の粉碎工程後の粉碎物の SEM 写真であり、(1 - b) が二回目の粉碎工程後の粉碎物の SEM 写真であり、(1 - c) がアニール工程及び後処理工程後の サイアロン蛍光体の SEM 写真である。

図 3 は、比較例 1 に関するものであり、(C 1 - a) が一回目の粉碎工程後の粉碎物の SEM 写真であり、(C 1 - b) が二回目の粉碎工程後の粉碎物の SEM 写真であり、(C 1 - c) がアニール工程及び後処理工程後の サイアロン蛍光体の SEM 写真である。

【0090】

【表 1】

| | 1回目粉砕物 | | | | | 2回目粉砕物 | | | | | βサイアロン蛍光体 | | | | |
|------|------------|--------|------|-------|-----------------------------|------------|--------|------|-------|-----------------------------|-------------|-------|------|-------------------|-------|
| | 粉砕 (時間) | 粒径(μm) | | | 比表面積 (m ² /g) | 粉砕 (時間) | 粒径(μm) | | | 比表面積 (m ² /g) | 粒径(μm) | | | 相対発光 強度 (%) | |
| | | Dm | D10 | D90 | | | Dm | D10 | D90 | | σ (標準偏差) | D10 | D90 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | Dm |
| 実施例1 | 20 | 19.7 | 9.3 | 35.5 | 0.311 | 20 | 18.9 | 10.4 | 32.2 | 0.294 | 25.8 | 0.335 | 16.9 | 39.3 | 103.9 |
| 実施例2 | 20 | 19.2 | 9.0 | 34.2 | 0.355 | 40 | 16.9 | 8.9 | 28.5 | 0.394 | 25.8 | 0.329 | 16.9 | 38.7 | 105.9 |
| 実施例3 | 20 | 19.7 | 9.2 | 35.5 | 0.305 | 60 | 11.3 | 4.1 | 20.1 | 0.862 | 25.2 | 0.347 | 16.2 | 39.0 | 106.6 |
| 実施例4 | 40 | 16.5 | 7.7 | 29.5 | 0.388 | 40 | 16.3 | 8.4 | 28.5 | 0.370 | 26.3 | 0.356 | 16.8 | 40.9 | 107.1 |
| 実施例5 | 60 | 12.1 | 4.5 | 23.5 | 0.761 | 20 | 16.6 | 9.5 | 26.5 | 0.353 | 26.9 | 0.361 | 17.1 | 42.2 | 106.9 |
| 実施例6 | 20 | 19.7 | 9.3 | 35.5 | 0.311 | - | - | - | - | - | 27.6 | 0.337 | 18.0 | 42.0 | 102.2 |
| 比較例1 | 0.5 | 55.1 | 15.9 | 198.0 | 0.181 | 0.5 | 58.1 | 22.1 | 177.0 | 0.109 | 26.6 | 0.338 | 17.4 | 40.4 | 100.0 |

表1

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

表 1 に示すように、一回目又は二回目の粉碎工程において、比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように焼成物又は熱処理物を強粉碎し、その後熱処理工程を行なった実施例 1 から 6 の サイアロン蛍光体は、強粉碎を行わない比較例 1 の サイアロン蛍光体に比べて、発光強度が高くなった。

【0092】

実施例 1 から 5 は、表 1 に示すように、粉碎工程と熱処理工程をこの工程順で二回繰り返して サイアロン蛍光体を得ている。このようにして得られた実施例 1 から 5 の サイアロン蛍光体は、粉碎工程と熱処理工程をこの工程順で一回だけ行なった実施例 6 の サイアロン蛍光体よりも相対発光強度が高くなった。

【0093】

特に、実施例 2 から 5 は、表 1 に示すように、粉碎工程及び熱処理工程をこの工程順で二回繰り返しており、少なくとも一回の粉碎工程において、粉碎物の比表面積が $0.35 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように強粉碎を行なっている。このようにして得た実施例 2 から 5 の サイアロン蛍光体は、実施例 1 及び 6 よりも発光強度が高くなった。さらに、実施例 4 及び 5 は、表 1 に示すように、少なくとも一回の粉碎工程において、粉碎物の比表面積が $0.37 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように強粉碎を行なっている。このようにして得た実施例 4 及び 5 の サイアロン蛍光体は、他の実施例よりもさらに発光強度が高くなった。

【0094】

また、図 1 に示すように、実施例 1 の蛍光体の発光スペクトルと比較例 1 の蛍光体の発光スペクトルは、発光ピーク波長及び発光スペクトルの形状はほぼ同一であるが、実施例 1 の蛍光体は、比較例 1 の蛍光体よりも発光ピークが高くなっており、発光強度が高くなったことが分かる。

【0095】

表 1 に示されるように、一回目の粉碎工程及び二回目の粉碎工程において比表面積が $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上となるように強粉碎した粉碎物は、図 2 の (1-a) と (1-b) の SEM 写真に示されるように、小さい粒子とともに比較的大きな粒子も含む。実施例 1 の サイアロン蛍光体は、粉碎工程後の熱処理工程において、小さな粒子と、大きな粒子の反応がより進んで結晶の再配列が起こり、再配列する結晶中に賦活元素が取り込まれやすくなるとともに、熱処理物を所望の大きさとなるまで成長させることができ、発光強度が高くなると推測される。

【0096】

一方、図 3 の SEM 写真に示されるように、一回目の粉碎工程及び二回目の粉碎工程において強粉碎を行っていない比較例 1 は、図 2 の実施例 1 の SEM 写真に示される粉碎物と比較して、凝集物の存在が確認され、小さい粒子が少なかった。

【0097】

表 1 の比較例 1 に示すように、焼成物又は熱処理物の強粉碎を行わず、一回目の粉碎工程及び二回目の粉碎工程において比表面積が $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも小さくなるように解砕又は粗粉碎を行なった場合、実施例ほど発光強度の改善は確認できなかった。

【0098】

粒度分布における小径側からの体積累積頻度が 10% に達する粒径 D_{10} は、表 1 に示されるように、各実施例とも、一回目粉碎物又は二回目粉碎物について $3 \mu\text{m}$ 以上 $10.5 \mu\text{m}$ 以下であった。一方、比較例 1 の D_{10} は、表 1 に示されるように、一回目粉碎物及び二回目粉碎物について $12 \mu\text{m}$ よりも大きかった。

【0099】

粒度分布における小径側からの体積累積頻度が 90% に達する粒径 D_{90} は、表 1 に示されるように、各実施例とも、一回目粉碎物又は二回目粉碎物について $20 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下であった。一方、比較例 1 の D_{90} は、表 1 に示されるように、一回目粉碎物及び二回目粉碎物について $50 \mu\text{m}$ より 3 倍以上も大きかった。

【0100】

サイアロン蛍光体の粒度分布における標準偏差 () は、各実施例とも 0.4 以下で

10

20

30

40

50

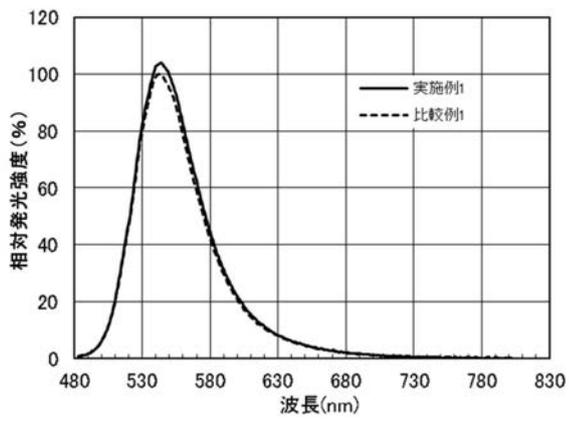
あり、粒径が揃った サイアロン蛍光体が得られた。

【産業上の利用可能性】

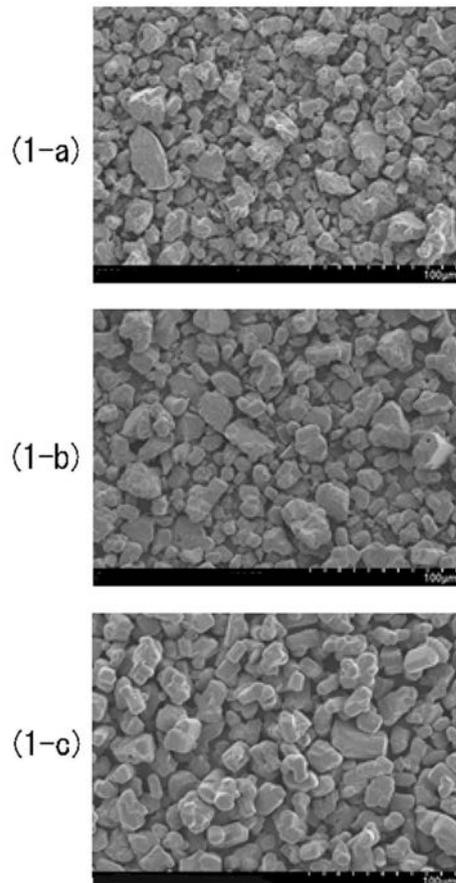
【0101】

本開示の製造方法によって製造された サイアロン蛍光体は発光強度が高く、この サイアロン蛍光体を用いれば発光強度の高い発光装置を構成することができる。

【図1】

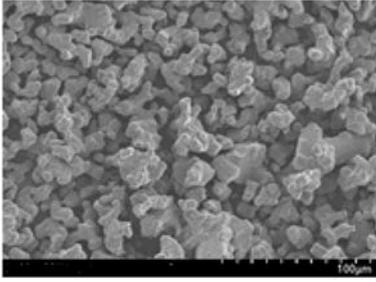


【図2】

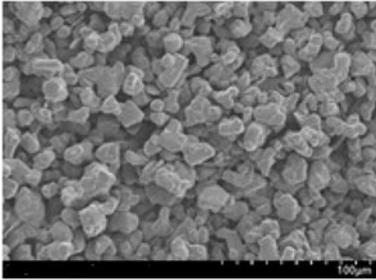


【 図 3 】

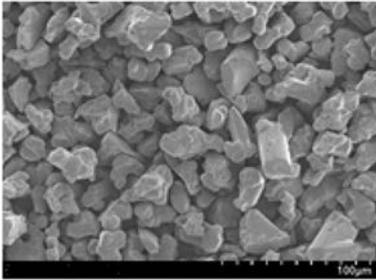
(C1-a)



(C1-b)



(C1-c)



フロントページの続き

(72)発明者 森川 元治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 細川 昌治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CF02 XA07 XA08 XA13 XA14 YA58 YA62 YA63 YA65
YA66 YA70