

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6212498号  
(P6212498)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C09K 11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/64	
<b>C09K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/08	E
<b>C09K 11/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/80	
<b>H01L 33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	H01L 33/50	
<b>F21V 9/16</b>	<b>(2006.01)</b>	F21V 9/16	100

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2014-546933 (P2014-546933)  
 (86) (22) 出願日 平成25年10月30日(2013.10.30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/079438  
 (87) 国際公開番号 W02014/077132  
 (87) 国際公開日 平成26年5月22日(2014.5.22)  
 審査請求日 平成28年8月26日(2016.8.26)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-248885 (P2012-248885)  
 (32) 優先日 平成24年11月13日(2012.11.13)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003296  
 デンカ株式会社  
 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号  
 (74) 代理人 100112874  
 弁理士 渡邊 薫  
 (74) 代理人 100147865  
 弁理士 井上 美和子  
 (72) 発明者 江本 秀幸  
 東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社 中央研究所内

審査官 林 建二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、発光素子及び照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

格子定数 a が 0.7820 ~ 0.7835 nm、格子定数 c が 0.5645 ~ 0.5670 nm、酸素含有量が 0.4 ~ 1.2 質量% 及びユーロピウム (Eu) 含有量が 0.3 ~ 1.2 質量% である Eu 付活 Li 固溶 サイアロンであり、

ピーク波長が 450 ~ 460 nm の範囲にある単色光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長が 580 ~ 595 nm である蛍光体。

【請求項2】

Li の一部が、Mg、Ca、Y 及びランタノイド (ただし、La、Ce 及び Eu を除く。) からなる群から選ばれる 1 種以上の元素により、電気的中性を保ちながら置換されている請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項3】

全結晶相に対する サイアロン結晶の割合が 90 質量% 以上である請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体と、前記蛍光体に励起光を照射する発光光源とを有する発光素子。

【請求項5】

前記発光光源は、ピーク発光波長が 240 ~ 480 nm である発光ダイオード又はレー

ザダイオードである請求項 4 に記載の発光素子。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の発光素子を備える照明器具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体、この蛍光を用いた発光素子及び照明装置に関する。より詳しくは、紫外光乃至青色光で励起された際に橙色光を発する蛍光体、発光素子及び照明装置に関する。

【背景技術】

10

【0002】

サイアロンは、その結晶構造によって 型と 型とに分類される。サイアロンは、一般式： $Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$  で表される酸窒化物材料であり、希土類元素を固溶させることにより蛍光体となり、固溶金属元素を固溶させることにより、その構造が安定化する。従来、蛍光体のホスト結晶の構造を安定化させる固溶金属元素としては、Li、Ca、Mg 及び Y などが用いられている（特許文献 1～4 参照）。

【0003】

特許文献 1 には、一般式： $Ca_xEu_ySi_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ （ $x$  及び  $y$  はいずれも 0 より大きく 2 未満の値であり、 $x+y$  は 0 より大きく 2 以下の値であり、 $m=2(x+y)$  及び  $n$  は 0.5 以上 2 以下の値である。）で表される Ca 固溶 サイアロン蛍光体が開示されている。特許文献 1 に記載の蛍光体のように、構造を安定化させるための金属イオンとして  $Ca^{2+}$  を用いると、幅広い組成域で安定した構造を維持でき、高い発光効率が得られる。これに対して、特許文献 2～4 には、構造を安定化させるための金属イオンとして Li<sup>+</sup> を用いた Li 固溶 サイアロン蛍光体が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2002-363554 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2007/004493 号

【特許文献 3】国際公開第 2010/018873 号

【特許文献 4】特開 2010-202738 号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に記載されているような Eu 付活 Ca 固溶 サイアロン蛍光体は、橙色発光の場合に発光効率が最も高い。一方、特許文献 2～4 に記載されているような Li 固溶 サイアロン蛍光体は、Ca 固溶 サイアロン蛍光体に比べて、蛍光スペクトルを短波長化できるものの、それに伴い蛍光強度が低下するという問題点がある。

【0006】

40

そこで、本発明は、構造を安定化させるために Li<sup>+</sup> を固溶させた Li 固溶 サイアロン蛍光体について、従来よりも発光効率の優れた蛍光体、発光素子及び照明装置を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、従来、発光波長を短波長化する目的で使用されていた Li<sup>+</sup> を、構造を安定化させるために用いた Li 固溶 サイアロン蛍光体の組成と発光効率の関係について、鋭意実験検討を行った。その結果、黄色発光より、むしろ長波長側の橙色発光する特定の組成範囲において、極めて高い発光効率となることを見だし、本発明に至った。

【0008】

50

本発明に係る蛍光体は、格子定数  $a$  が  $0.7820 \sim 0.7835 \text{ nm}$ 、格子定数  $c$  が  $0.5645 \sim 0.5670 \text{ nm}$ 、酸素含有量が  $0.4 \sim 1.2$  質量% 及びユーロピウム (Eu) 含有量が  $0.3 \sim 1.2$  質量% である Eu 付活 Li 固溶 サイアロンであり、ピーク波長が  $450 \sim 460 \text{ nm}$  の範囲にある単色光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長が  $580 \sim 595 \text{ nm}$  である。

ここで、「ピーク波長」とは、発光強度が最大になる波長である。

本発明の蛍光体は、Li の一部が、Mg、Ca、Y 及びランタノイド (ただし、La、Ce 及び Eu を除く。) からなる群から選ばれる 1 種以上の元素により、電気的中性を保ちながら置換されていることが好ましい。

本発明の蛍光体は、全結晶相に対する サイアロン結晶の割合が  $90$  質量% 以上であることが好ましい。

#### 【0009】

本発明に係る発光素子は、前述した蛍光体と、前記蛍光体に励起光を照射する発光光源とを有する。

前記発光光源は、ピーク発光波長が  $240 \sim 480 \text{ nm}$  である発光ダイオード又はレーザーダイオードであることが好ましい。

#### 【0010】

本発明に係る照明器具は、前述した発光素子を用いたものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明によれば、Eu 付活 Li 固溶 サイアロンの格子定数を特定すると共に、酸素含有量及びユーロピウム含有量を特定しているため、従来得られなかった高い発光効率を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0012】

【図1】横軸に波長、縦軸に相対発光強度をとって、実施例1及び比較例1の蛍光体の励起光スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0013】

以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0014】

#### (第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態に係る蛍光体は、Eu 付活 Li 固溶 サイアロンであり、格子定数  $a$  が  $0.7820 \sim 0.7835 \text{ nm}$ 、格子定数  $c$  が  $0.5645 \sim 0.5670 \text{ nm}$ 、酸素含有量が  $0.4 \sim 1.2$  質量%、ユーロピウム (Eu) 含有量が  $0.3 \sim 1.2$  質量% 以下である。本実施形態の蛍光体は、ピーク波長  $450 \sim 460 \text{ nm}$  の単色光で励起した時の蛍光スペクトルのピーク波長が、 $580 \sim 595 \text{ nm}$  である。

#### 【0015】

#### [組成]

本実施形態の蛍光体を構成する Eu 付活 Li 固溶 サイアロンは、一般式： $\text{Li}_x \text{Eu}_y \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{m+n} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$  で表されるものである。ここで、 $X$  及び  $Y$  はいずれも  $0$  より大きく  $2$  未満の値であり、 $x + y$  は  $0$  より大きく  $2$  以下の値であり、 $m = x + 2y$  及び  $n$  は  $0.5$  以上  $2$  以下の値である。

#### 【0016】

#### [固溶金属元素]

本実施形態の蛍光体において、構造を安定化させる金属イオンとして  $\text{Li}^+$  を用いているのは、従来のように短波長化することが目的ではなく、特定の組成範囲とすることにより、 $\text{Ca}^{2+}$  を固溶させた場合よりも、高い発光強度を得るためである。

#### 【0017】

本実施形態の蛍光体は、蛍光特性の微調整を目的に、前述した一般式における Li の一

10

20

30

40

50

部を、Mg、Ca、Y及びランタノイド(ただし、La、Ce及びEuを除く。)からなる群から選ばれる1種以上の元素で電気的中性を保ちながら置換することができる。

【0018】

[格子定数]

本実施形態の蛍光体において、サイアロンの格子定数aを0.7820~0.7835nm、かつ格子定数cを0.5645~0.5670nmの範囲に限定した理由は、以下の通りである。

【0019】

サイアロンの組成は、上記一般式におけるm値及びn値により定義される。サイアロンは、窒化ケイ素結晶のSi-N結合の一部がAl-N結合及びAl-O結合に置換されると共に、電気的中性を保つために、結晶内の空隙にLi及びEuを侵入固溶したものである。m値及びn値は、それぞれ単位胞当たりのAl-N結合及びAl-O結合への置換数に対応する。

10

【0020】

しかしながら、サイアロンは、ミクロ的にみれば粒子(結晶)間で組成のバラツキがあり、マクロ的に見れば異相(結晶質、非晶質)の副生や粒界や粒子表面の酸化物層などが形成される。このため、バルクでの組成値は、必ずしも蛍光発光するサイアロン結晶の固溶組成を反映したものではない。同様の理由から、サイアロンの原料配合組成も、実際に得られるサイアロン結晶の組成とは異なる。

【0021】

20

サイアロンの結晶は、窒化ケイ素と同一の結晶構造である。型窒化ケイ素結晶は、晶系は六方晶で、空間群はP63/mである。サイアロンは、型窒化ケイ素のSi-N結合が、それよりも結合長が若干大きいAl-N結合及びAl-O結合に置換固溶するため、固容量の増大により、a軸、b軸及びc軸の三軸の格子定数が増大する。a軸の格子定数とb軸格子定数は同じ値である。Al-Nの結合長は、Al-Oの結合長よりも大きいため、m値及びn値の変動により格子定数の変化は異なる。従って、サイアロンは、結晶の格子定数により、その組成範囲を厳密に限定することができる。

【0022】

サイアロンの格子定数aがあまりに大きいもの、具体的には格子定数aが0.7835nmを超えるものは、Liの固溶限界のために実現することが困難である。一方、格子定数aがあまりに小さいもの、具体的には格子定数aが0.7820nm未満のもの、及び格子定数cが大きすぎたり小さすぎたりするもの、具体的には格子定数cが0.5645nm未満のものや格子定数cが5670nmを超えるものは、蛍光強度が急激に低下する。ここでいう格子定数は、X線回折法により測定した値である。

30

【0023】

サイアロンの格子定数aが0.7820~0.7835nm、格子定数cが0.5645~0.5670nmであれば、高い蛍光ピーク強度の蛍光体を得ることができる。

【0024】

[酸素含有量：0.4~1.3質量%]

Eu付活Li固溶 サイアロンの酸素含有量があまりに少ないと、具体的には酸素含有量が0.4質量%未満であると、製造工程において結晶粒の成長が少なく、高い蛍光強度が得られない。一方、Eu付活Li固溶 サイアロンの酸素含有量があまりに多いと、具体的には酸素含有量が1.3質量%を超えると、サイアロンの格子定数が、前述した特定範囲から外れてしまう。よって、Eu付活Li固溶 サイアロンの酸素含有量は0.4~1.3質量%とする。

40

【0025】

[ユーロピウム(Eu)含有量：0.3~1.2質量%]

Eu付活Li固溶 サイアロンのEu含有量があまりに少ないと、具体的には0.3質量%未満であると、十分な蛍光強度が得られない。一方、Eu付活Li固溶 サイアロンのEu含有量があまりに多いと、具体的には1.2質量%を超えると、Eu間のエネルギー

50

一伝達による蛍光の濃度消光によって、蛍光強度が低くなる。よって、E u 付活 L i 固溶サイアロンの E u 含有量は、0.3 ~ 1.2 質量%とする。

【0026】

[ピーク波長]

サイアロン蛍光体の蛍光スペクトルのピーク波長は、励起波長により変化することがある。本発明者は、励起光源として実使用で最も多く使用される青色発光ダイオード (Light Emitting Diode: LED) を使用したときに、蛍光スペクトルのピーク波長が 580 ~ 595 nm の範囲になるときに、高い蛍光強度が得られることを見出した。言い換えれば、ピーク波長が 450 ~ 460 nm の単色光で励起したときに、蛍光スペクトルのピーク波長が 580 nm 未満の場合や 595 nm を超える場合は、蛍光強度が低下する。

10

【0027】

[結晶相]

本実施形態の蛍光体中に存在する結晶相は、サイアロン単相に限定されるものではなく、蛍光特性に影響がない限り、型窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素リチウム及びそれらの固溶体などの結晶相が含まれていてもよい。ただし、蛍光強度向上の観点から、蛍光体中のサイアロン結晶の割合は、90 質量%以上であることが好ましい。

【0028】

以上、詳述したように、本実施形態の蛍光体は、E u 付活 L i 固溶サイアロンにおいて、格子定数 a、格子定数 c、酸素含有量及び E u 含有量を特定すると共に、ピーク波長が 450 ~ 460 nm の範囲にある単色光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長の範囲を特定しているため、従来得られなかった高い発光効率の橙色発光を実現することができる。本実施形態の蛍光体は、紫外線又は青色光励起の蛍光体として好適に使用することができる。

20

【0029】

(第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態に係る発光素子は、蛍光体と発光光源を備えており、蛍光体には前述した第1の実施形態の蛍光体を用いている。発光光源は、蛍光体に励起光を照射するためのものであり、例えば発光強度が最大となるピーク波長が 240 ~ 480 nm の範囲にあるものを使用することができ、特にピーク発光波長が前述した範囲にある LED 及び LD (Laser Diode; レーザダイオード) を使用することが好ましい。本実施形態の発光素子は、前述した第1の実施形態の蛍光体を用いているため、従来よりも発光効率が優れており、良好な発光特性が得られる。

30

【0030】

(第3の実施形態)

本発明の第3の実施形態に係る照明器具は、前述した第2の実施形態の発光素子を用いた照明器具である。本実施形態の照明器具は、従来よりも発光効率が優れ、発光特性が良好な発光素子を用いているため、光度が高く、良好な光学特性が得られる。

【実施例】

【0031】

以下、本発明の実施例と比較例と比較しつつ、表及び図を用いて、本発明の効果について説明する。

40

【0032】

(実施例1)

実施例1の蛍光体の製造方法について説明する。実施例1の蛍光体は、以下に示す原料の混合工程、焼成工程及び酸処理工程を経て製造した。

【0033】

<混合工程>

原料には、窒化ケイ素粉末 (宇部興産株式会社製 E10 グレード)、窒化アルミニウム粉末 (株式会社トクヤマ製 F グレード)、酸化ユーロピウム (信越化学工業株式会社製 RU グレード)、窒化リチウム粉末 (Materion Corporation 製 純度 99.5%、6

50

0メッシュ)を用いた。

【0034】

窒化ケイ素84.5質量%、窒化アルミニウム14.8質量%、酸化ユーロピウム0.64質量%となる様に秤量した。これらを、窒化ケイ素製のポットとボールを用いて、エタノール溶媒中において1時間湿式混合し、得られたスラリーを吸引濾過して溶媒を除去した後、乾燥した。乾燥後の凝集体を乳鉢で解砕し、予混合粉末を得た。窒素雰囲気下のグローブボックス内において、乳鉢で、予混合粉末と窒化リチウム粉末とを混合し、原料混合粉末を得た。その際、混合割合は、質量比で、予混合粉末：窒化リチウム粉末=94.1：5.9とした。

【0035】

<焼成工程>

混合工程で得た原料混合粉末を、混合工程と同様のグローブボックス内で窒化ホウ素製坩堝に充填し、カーボンヒーター電気炉を用いて、ゲージ圧0.7MPaの加圧窒素雰囲気下において、1800の温度条件で8時間焼成し、Eu付活Li固溶サイアロンを得た。このEu付活Li固溶サイアロンを、目開き150 $\mu$ mの篩に押し当てて全て通過させることにより大きさを揃えた後、さらに目開き45 $\mu$ mの篩を通過したもののみ回収した。

【0036】

<酸処理>

回収されたEu付活Li固溶サイアロンを、フッ化水素酸と硝酸との混合液(液温：80)で洗浄し、実施例1の蛍光体(Eu付活Li固溶サイアロン)を得た。

【0037】

前述した方法で製造されたEu付活Li固溶サイアロンの全組成は、原子比(原子%)で、Li：Eu：Si：Al：O：N=6.09：0.08：34.87：6.32：0.93：51.70であった。一方、原料配合から求められる組成比(窒化物原料の不純物酸素は除く。)は、原子比(原子%)で、Li：Eu：Si：Al：O：N=9.52：0.06：31.88：6.38：0.10：52.06であり、最終的な生成物の組成と大きく異なっていた。これは、不純物酸素の影響、加熱処理工程での揮発又は酸洗浄による異相成分の溶解除去によるものである。

【0038】

実施例1の蛍光体は、Eu付活Li固溶サイアロンであり、その格子定数a、格子定数c、サイアロン結晶含有率、酸素含有量、ユーロピウム(Eu)含有量、ピーク波長455nmの単色光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長及び蛍光強度を、以下に示す方法で測定した。

【0039】

<格子定数、サイアロン含有率>

先ず、X線回折装置(株式会社リガク製UltimaIV)を用いて、CuK $\alpha$ 線を用いた粉末X線回折(XRD)により、結晶相の同定を行った。その結果、実施例1の蛍光体に存在する結晶相は、サイアロン単相(サイアロン結晶含有率：100質量%)であった。

【0040】

次に、得られたX線回折パターンについて、結晶構造解析ソフト(株式会社リガク製JADE)を用いてリートベルト解析を行い、サイアロンの格子定数を精密化した。その結果、実施例1の蛍光体の格子定数aは0.7829nm、格子定数cは0.5658nmであった。

【0041】

<酸素含有量、ユーロピウム(Eu)含有量>

酸素含有量及びEu含有量は、酸素窒素分析装置(株式会社堀場製作所製EMGA-920)により測定した。その結果、実施例1の蛍光体の酸素含有量は0.74質量%であり、Eu含有量は0.63質量%であった。

10

20

30

40

50

## 【0042】

## &lt;ピーク波長&gt;

分光蛍光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製 F7000）を用いて、実施例1の蛍光体の励起・蛍光スペクトルを測定した。蛍光スペクトルは、励起波長を455nmとして測定を行った。励起スペクトルは、455nm励起の蛍光スペクトルのピーク波長を、発光モニター波長として測定を行った。

## 【0043】

図1は横軸に波長、縦軸に相対発光強度をとって、実施例1及び比較例1の蛍光体の励起光スペクトル及び蛍光スペクトルを示す図である。図1に示すように、実施例1の蛍光体は、ピーク波長が582nm、半値幅が82nmのブロードな蛍光スペクトルであった。図1に示す励起スペクトルから、実施例1の蛍光体は、紫外領域から可視領域まで幅広い波長域で励起されるものであり、特に380~470nmの波長で効率良く励起されることが確認された。このように、実施例1の蛍光体は、近紫外や青色LEDを励起源とする発光装置に適したものであった。

10

## 【0044】

## &lt;蛍光強度&gt;

発光強度は、測定装置や条件によって変化するため、その単位は任意であり、同一条件で測定した実施例及び比較例の蛍光体のピーク波長における発光強度を、相対比較した。評価基準は、実施例1の蛍光ピーク強度を100%とし、相対蛍光ピーク強度が80%以上のものを合格とした。

20

## 【0045】

## (比較例1)

リチウム源として炭酸リチウム粉末（和光純薬工業株式会社製 特級試薬）、アルミニウム源として窒化アルミニウム粉末（株式会社トクヤマ製 Fグレード）に加えて酸化アルミニウム粉末（大明化学工業株式会社製 TM-DARグレード）を使用し、原料の配合割合を、質量比（質量%）で、窒化ケイ素：窒化アルミニウム：酸化アルミニウム：酸化ユーロピウム：炭酸リチウム=74.42：12.57：5.72：0.59：6.70とした以外は、実施例1と同様の方法及び条件で、比較例1の蛍光体を製造し、評価した。

30

## 【0046】

その結果、図1に示すように、比較例1の蛍光体は、455nmの波長の光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長が565nmで、相対蛍光ピーク強度が36%であった。

## 【0047】

## (実施例2~6、比較例2~4)

実施例1及び比較例1で使用した原料粉末を、種々の配合比で混合した混合粉末を実施例1と同様の方法及び条件で処理し、実施例2~6及び比較例2~4の蛍光体を作製し、評価した。粉末X線回折測定を行った結果、実施例2~6、実施例8、比較例2及び比較例4の蛍光体は、サイアロン以外に $LiSi_2N_3$ 及び $LiAlSi_2N_4$ が異相として検出された。このように複数の結晶相が検出されたものについては、リートベルト解析により各成分の含有量を求め、サイアロン含有率を算出した。

40

## 【0048】

## (実施例7)

カルシウム源として、窒化カルシウム粉末（Materion Corporation製 純度99.5%、200メッシュ）を用いて、実施例1の蛍光体におけるLiの20質量%がCaとなるように、窒化カルシウム粉末を配合した。LiとCaのカチオン価数の違いは、Al量（サイアロン固溶パラメータ：m値）で調整した。このようにして配合した混合粉末を、実施例1と同様の方法及び条件で処理し、実施例7の蛍光体を得た。

## 【0049】

粉末X線回折測定を行った結果、実施例7の蛍光体中に存在する結晶相は、サイアロ

50

ン単相であり、その格子定数 a は 0.7834 nm、格子定数 c は 0.5666 nm であり、酸素含有量は 0.68 質量%、Eu 含有量は 0.65 質量%であった。実施例 7 の蛍光体は、455 nm の波長の光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長が 587 nm であり、相対蛍光ピーク強度が 95% であった。この実施例 7 の蛍光体は、実施例 1 の蛍光体の高いピーク強度を維持したまま、蛍光のピーク波長が長波長側にシフトした。

【0050】

(実施例 8)

焼成後の酸洗浄を室温で行った以外は、実施例 1 と同様の方法及び条件で、実施例 8 の蛍光体を製造し、評価した。実施例 8 の蛍光体について、粉末 X 線回折を行った結果、

10

サイアロン以外に、 $\text{LiSi}_2\text{N}_3$  及び  $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$  が異相として検出された。

【0051】

リートベルト解析の結果、結晶相中のサイアロン結晶の含有率は 84 質量%であり、サイアロンの格子定数 a は 0.7829 nm、格子定数 c は 0.5658 nm であった。サイアロンの格子定数は、実施例 1 の蛍光体と同じであり、酸処理条件の違いによる差異は異相量のみであった。

【0052】

実施例 8 の蛍光体は、455 nm の波長の光で励起したときの蛍光スペクトルのピーク波長が 582 nm であり、相対蛍光ピーク強度が 89% であった。この実施例 8 の蛍光体は、実施例 1 の蛍光体に比べて、異相量が多い分、蛍光強度が若干低下した。

【0053】

以上の結果を、下記表 1 にまとめて示す。

20

【0054】

【表 1】

	格子定数 (nm)		酸素含有量 (質量%)	Eu 含有量 (質量%)	$\alpha$ サイアロン 結晶含有率 (質量%)	ピーク波長 (nm)	相対蛍光 ピーク強度 (%)
	a	c					
実施例 1	0.7829	0.5658	0.74	0.63	100	582	100
実施例 2	0.7828	0.5657	0.54	0.68	97	583	97
実施例 3	0.7833	0.5660	0.68	1.18	97	586	94
実施例 4	0.7824	0.5656	0.70	0.53	97	581	93
実施例 5	0.7831	0.5663	1.13	0.42	98	583	89
実施例 6	0.7822	0.5660	0.77	0.55	94	582	92
実施例 7	0.7834	0.5666	0.68	0.65	100	587	95
実施例 8	0.7829	0.5658	0.89	0.74	84	582	89
比較例 1	0.7811	0.5674	5.84	0.77	100	565	36
比較例 2	0.7813	0.5652	0.67	0.53	98	579	59
比較例 3	0.7825	0.5662	1.27	1.02	100	583	49
比較例 4	0.7830	0.5658	1.05	1.63	97	598	32

30

【0055】

上記表 1 に示すように、比較例 1 の蛍光体は、実施例 1 の蛍光体に比べて、蛍光ピーク波長が短波長側にシフトしており、蛍光ピーク強度も著しく低下していた。比較例 2 の蛍光体は、格子定数 a が小さく、蛍光ピーク波長が短波長側にシフトしており、蛍光ピーク強度も低かった。比較例 3 の蛍光体は、酸素含有量が本発明の範囲よりも多く、蛍光ピーク強度が低かった。比較例 4 の蛍光体は、Eu 含有量が本発明の範囲よりも多く、蛍光ピーク波長が長波長側にシフトしており、蛍光ピーク強度が著しく低下していた。

40

【0056】

これに対して、実施例 1 ~ 8 の蛍光体は、580 ~ 595 nm の波長に蛍光ピークを有し、ピーク強度も高かった。これにより、本発明によれば、発光効率の優れた蛍光体が得られることが確認された。

【0057】

(実施例 9、比較例 5)

50

実施例 9 の発光素子として、実施例 2 の蛍光体を用いて、白色を発光する白色 LED を作製した。具体的には、実施例 2 の蛍光体及び色度調整用の型サイアロン緑色蛍光体（電気化学工業株式会社製 GR - 545K）をシリコン樹脂に添加し、脱泡・混練したものを、ピーク波長 450 nm の青色 LED 素子の発光面に積層し、白色 LED とした。この白色 LED の色度は、シリコン樹脂への 2 種類の蛍光体の添加量を調整することにより、JIS 規格 Z9112 の光源色区分で電球色の範囲内となるように制御した。

【0058】

比較例 5 の発光素子として、実施例 2 の蛍光体とピーク波長が同じ比較例 3 の蛍光体を使用し、それ以外は実施例 9 と同様の方法で、電球色 LED を作製した。

【0059】

実施例 9 の発光素子及び比較例 5 の発光素子の発光特性を、大塚電子株式会社製 発光スペクトル測定装置 MCPD7000 を用いて、同一条件で測定した。測定は、一定の色度に基づいて複数個の LED に対して行い、相関色温度 2800 ~ 2900 K で偏差 (uv) が ±0.01 の範囲にある LED の 5 個の光度の平均値を比較した。その結果、比較例 5 の発光素子の光度を 100% としたとき、実施例 9 の発光素子の光度は 145% であった。

【0060】

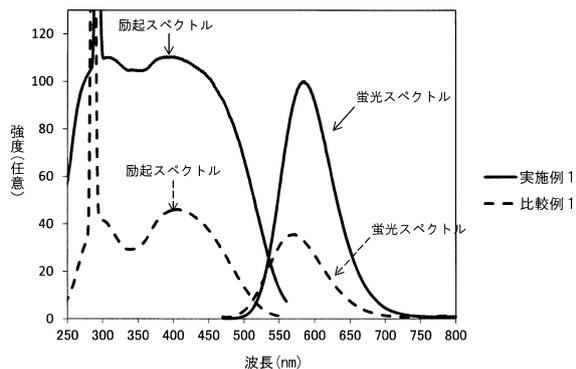
（実施例 10、比較例 6）

実施例 9 の発光素子（白色 LED）を用いて、実施例 10 の照明装置を作製した。比較例 5 の発光素子（電球色 LED）を用いて、比較例 6 の照明装置を作製した。実施例 10 の照明装置は、比較例 6 の照明装置に比べ高い光度であった。

10

20

【図 1】



## フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-302757(JP,A)

国際公開第2013/147066(WO,A1)

国際公開第2013/054901(WO,A1)

国際公開第2010/087348(WO,A1)

国際公開第2012/101899(WO,A1)

特開2006-307081(JP,A)

国際公開第2011/108740(WO,A1)

国際公開第2007/004493(WO,A1)

国際公開第2008/004640(WO,A1)

特開2004-67837(JP,A)

特開2005-36038(JP,A)

Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2006年, Vol.88(2006), 101104-1~101104-3

Wavelength-tunable and thermally stable Li-sialon:Eu<sup>2+</sup> oxynitride phosphors for white light-emitting, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2006年, Vol.89(2006), 241103-1~241103-3

山田鈴弥、江本秀幸、伊吹山正浩、廣崎尚登、LED発光装置用サイアロン蛍光体の開発、セラミックス、日本、日本セラミックス協会、2012年 1月 1日、第47巻/第1号、第28-31頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89

H01L 33/00

H01L 33/48 - 33/64

F21V 9/16

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDREAMIII)