

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4374474号
(P4374474)

(45) 発行日 平成21年12月2日(2009.12.2)

(24) 登録日 平成21年9月18日(2009.9.18)

(51) Int.Cl. F I
 C O 9 K 11/80 (2006.01) C O 9 K 11/80
 C O 9 K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 B
 H O 1 L 33/00 (2006.01) H O 1 L 33/00 4 I O

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-128630 (P2004-128630)	(73) 特許権者	301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(22) 出願日	平成16年4月23日(2004.4.23)	(73) 特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区新川二丁目27番1号
(65) 公開番号	特開2005-307084 (P2005-307084A)	(74) 代理人	100066692 弁理士 浅村 皓
(43) 公開日	平成17年11月4日(2005.11.4)	(74) 代理人	100072040 弁理士 浅村 肇
審査請求日	平成18年11月17日(2006.11.17)	(74) 代理人	100109265 弁理士 小池 誠
		(74) 代理人	100107504 弁理士 安藤 克則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物であって、式 $1.5M^1_2O_3 \cdot 2.5((M^2_2O_3)_{1-x} \cdot (M^2N)_x)$ (ただし、式中の M^1 は Y であり、式中の M^2 は Al であり、x は 0 より大きく 0.6 以下。) で表される化合物に、付活剤 Ln (ただし、Ln は Ce である) が含有されてなることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

請求項1に記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする白色LED。

【請求項3】

金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有しガーネット型構造を有する化合物であって、式 $1.5M^1_2O_3 \cdot 2.5((M^2_2O_3)_{1-x} \cdot (M^2N)_x)$ (ただし、式中の M^1 は Y であり、式中の M^2 は Al であり、x は 0 より大きく 0.6 以下。) で表される化合物に、付活剤 Ln (ただし、Ln は Ce である) が含有されてなる蛍光体となる混合物を、0.2MPa 以上 100MPa 以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、1000 以上 2400 以下の温度範囲で保持して焼成することを特徴とする請求項1記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、白色LEDなどの紫外・可視光励起発光素子、CRTなどの電子線励起発光素子、三波長型蛍光ランプなどの紫外線発光素子、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」という。）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子などに用いられている。

【0003】

例えば、白色LEDは、青色に発光する発光素子と、その青色の光により励起され、黄色（黄緑色とオレンジ色も含む）に発光する蛍光体の組み合わせから構成されており、青色の光と黄色の光が混合されることにより白色LED全体として白色に発光する。青色に発光する発光素子から発せられる光の波長範囲は350～500nmであるので、その波長範囲の光により励起され、かつ黄色に発光する蛍光体として、YとAlを含む酸化物であるイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体（ $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ）が従来より用いられていた（例えば、特許文献1参照）。

10

【0004】

しかし、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ が発する黄色光（ピーク波長：527nm付近）は赤色成分（580～700nm）が少なく緑みが強いため、青色LEDと組み合わせた場合、白色光が得られないという問題点があり、青色LEDが発する光で励起され、発光ピークが従来より長波長である540nm～560nmであり、赤色成分が多くなる蛍光体が求められていた。

20

【0005】

【特許文献1】特開2003-8082号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、350～500nmの波長範囲のいずれかの波長の光で励起され、発光ピークの波長が540nm以上560nm以下である蛍光体およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく、蛍光体とその製造方法について鋭意検討した結果、窒素原子を含有するガーネット型構造を有する化合物に、主に希土類元素からなる付活剤が含有されてなる蛍光体が、350～500nmの波長範囲で一定の励起強度を有し、発光ピークの波長が540nm以上560nm以下であることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0008】

すなわち本発明は、窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物に、付活剤Ln（ただし、LnはCe、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上）が含有されてなることを特徴とする蛍光体を提供する。また本発明は、金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有するガーネット型構造を有する蛍光体となる混合物かまたは、窒素元素を含有しないガーネット型構造を有する蛍光体を、0.2MPa以上100MPa以下の圧力範囲内の窒素含有雰囲気中において、1000以上2400以下の温度範囲で保持して焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明の蛍光体は、青色の発光素子が発する350～500nmの波長範囲の光により効率良く励起され、可視光を発光し、青色LEDとの組合せて純粋な白色で発光する白色LEDを製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0010】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の蛍光体は、窒素元素を含有するガーネット型構造を有する化合物に希土類元素からなる付活剤が含有されてなる。ガーネット型構造（柘榴石型構造）を有する化合物とは、柘榴石（式 $A_3B_2(SiO_4)_3$ において、Aは2価の金属イオンでCa、MgおよびFeからなる群から選ばれる一つ以上であり、Bは3価の金属イオンでAl、FeおよびCrからなる群より選ばれる1種以上である。）に代表される結晶構造と同形の結晶構造を有する化合物である。

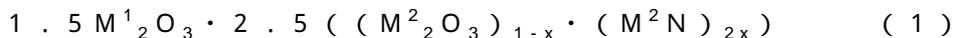
【0011】

本発明の蛍光体は、この化合物に、付活剤として、希土類元素のLnを含有する。Lnは、Ce、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびMnからなる群より選ばれる1種以上である。また、付活剤以外に含まれてもよい金属元素としては、周期表の1族（Li、Na、K、Rb）、2族（Be、Mg、Ca、Sr、Ba）、3族（Sc、Y）、4族（Ti、Zr、Hf）、13族（B、Al、Ga、In）、14族（Ge、Sn）、15族（Sb、Bi）からなる群（合計22の金属元素）より選ばれる1種以上の金属元素（Bも金属元素とする。）を挙げることができる。

10

【0012】

ガーネット型構造を有する蛍光体の中でも、式（1）



（式中の M^1 はY、Lu、Sc、La、GdおよびSmからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^2 はAl、GaおよびInからなる群より選ばれる1種以上であり、xは0より大きく0.6以下である。）で示される化合物に付活剤Ln（Lnは前記と同じ意味を有する。）が含有されてなる蛍光体が好ましい。ここで、 M^1 としてはYが好ましく、 M^2 としてはAlが好ましい。

20

【0013】

前記式（1）において、xは窒素元素量に対応し、xの範囲は0より大きく0.6以下であり、0より大きく0.4以下が好ましく、0より大きく0.3以下がより好ましい。

【0014】

さらに、付活剤Lnは、Ce、Pr、Eu、TbおよびDyからなる群より選ばれる1種以上からなる場合が好ましく、Ceである場合がさらに好ましい。本発明の蛍光体においては、窒素原子は、ガーネット型構造を有する化合物の結晶格子内および/または結晶格子間に存在して蛍光体に含有される。

30

【0015】

なお、本発明の蛍光体は、本発明の蛍光体が含まれる粒子の全体に均一に分布している必要はなく、該粒子の表面および/または内部に分散および/または局在していてもよく、特にガーネット型の結晶構造を有する酸化物と本発明の蛍光体が一つの粒子に含まれていてもよい。

【0016】

以下に本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体は、次のようにして製造することができるが、製造方法はこれに限定されるものではない。本発明の蛍光体は、ガーネット型構造を有する酸化物からなる蛍光体を、0.2MPa以上100MPa以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、1000以上2400以下の温度範囲で保持して焼成する第1の製造方法により製造することができる。

40

【0017】

また、本発明の蛍光体は、金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有しガーネット型構造を有する化合物からなる蛍光体となる混合物を、0.2MPa以上100MPa以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、1000以上2400以下の温度範囲で保持して焼成する第2の製造方法により製造することができる。

【0018】

50

例えば、式 $Y_{2.88}Ce_{0.12}Al_5O_{11.85}N_{0.1}$ (式(1)において M^1 が Y、 M^2 が Al、 x が 0.02 の場合である。) で示される化合物からなる蛍光体を合成するにあたり、酸化イットリウムと酸化アルミニウム (Al_2O_3) と窒化アルミニウム (AlN) とを構成金属元素のモル比で Y : Ce : Al (Al_2O_3 由来) : Al (AlN 由来) = 2.88 : 0.12 : 4.9 : 0.1 となるように秤量し、混合した後に、第2の製造方法の前記条件にて焼成することにより製造することができる。

【0019】

本発明の蛍光体を製造するための第1の製造方法の出発原料としては、結晶構造としてガーネット構造を有する酸化物からなる蛍光体を用いることができ、具体的には、 $Y_3Al_5O_{12}$ に付活剤として Ce が含有されてなる従来の蛍光体が挙げられる。

10

【0020】

本発明の蛍光体を製造するための第2の製造方法の出発原料としては、高純度(99%以上)の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるもの、高純度(純度99.9%以上)の酸化物、高純度の窒化物(99.9%以上)が使用できる。窒化物としては、AlN、GaN、InN、BN、アジ化物を用いることができるが、高純度(純度99.9%以上)のものが好ましい。

【0021】

この出発原料の混合には通常工業的に用いられているボールミル、V型混合機または攪拌装置等を用いることができる。

【0022】

第1の製造方法においては、結晶構造としてガーネット構造を有する酸化物からなる蛍光体を、第2の製造方法においては、前記混合物を焼成する。いずれの製造方法においても、焼成は、例えば1000以上2400以下の温度範囲と0.2MPa以上100MPa以下の圧力範囲において、1~100時間保持して行う。焼成温度の範囲は1500以上2200以下が好ましい。焼成における雰囲気圧力は、2MPa以上70MPa以下の範囲が好ましい。

20

【0023】

出発原料となる金属化合物として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものが使用した場合、焼成の前に、例えば600から900の温度範囲にて仮焼することも可能である。仮焼により、発光特性を低下させる原因と考えられる出発原料由来の炭素成分残留量の低減や反応性の向上が可能になる。

30

【0024】

焼成の雰囲気としては、第1と第2の製造方法のいずれにおいても、窒素元素含有雰囲気を用いる。窒素元素含有雰囲気としては、具体的には、窒素および/またはアンモニアを含有する雰囲気を用いることができ、それ以外に、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが含有されてもよい。窒素および/またはアンモニアの含有量は10体積%以上が好ましく、50体積%以上がより好ましく、100体積%がさらに好ましく、窒素元素含有雰囲気が高純度窒素(純度99.99%以上)および/または高純度アンモニア(純度99.99%以上)からなる場合が最も好ましい。

40

【0025】

また、仮焼の雰囲気は、特に限定されるものではなく、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気；水素含有窒素、水素含有アルゴン等の還元性雰囲気、窒素元素含有ガス雰囲気のいずれでもよい。また、反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。

【0026】

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であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。

【0027】

50

蛍光体中の窒素含有量は、例えば、全窒素分析測定装置（ダイアインストルメンツ社製、TN-110型）によって測定可能である。この装置は、1～30mgの蛍光体粉末をフラックスと混合し、熱分解炉（最高到達温度：1100）にて加熱し、発生する一酸化窒素（NO）を化学発光法により定量測定するものである。窒素成分量は、ピリジン/トルエン標準液をもとに作成した検量線を用いて計算される。

【0028】

さらに、上記方法にて得られる蛍光体を、例えば、ボールミル、振動ミル、アトライター、ジェットミル等の工業的に通常用いられている粉碎装置を用いて粉碎してもよい。また、洗浄、分級してもよい。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、再焼成を行ってもよい。

10

【0029】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は、ガーネット構造を有する酸化物からなる従来の蛍光体と比較して、発光ピーク波長が長波長側にシフトしており、発光ピークの波長が濃い黄色（緑色成分が少なく赤色成分が多い）である540nm以上560nm以下である。また、励起スペクトルのピーク波長が350から500nmの範囲にあるので、その波長範囲の光で効率良く励起され、濃い黄色に発光するため、白色LED用に好適である。

【0030】

蛍光体を励起する350から500nmの波長の光を発する発光素子としては、窒化物半導体からなる発光素子が好ましい。窒化物半導体は1.95eV（InN）～6.19eV（AlN）までのバンドギャップを有する半導体材料として知られており、理論的には約633nm～201nmまでの発光が可能である（例えば、特開平11-191638号公報参照。）。また、窒化物半導体は構成元素の比率により発光波長を変えることができ、例えば、Ga-N系では320から450nmの範囲、In-Al-Ga-N系では300から500nmの範囲で発光の波長のピークを制御できる。窒化物半導体からなる発光素子としては、発光層が組成式 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ （ $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x + y < 1$ ）で表わされる化合物からなり、ヘテロ構造またはダブルヘテロ構造を有する発光素子が挙げられる。

20

【0031】

本発明の白色LEDは、本発明の蛍光体を用いて、例えば、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報等が開示されているような公知の方法によって製造することができる。すなわち、本発明の蛍光体をエポキシ樹脂、ポリカーボネート、シリコンゴムなどの透光性樹脂中に分散させ、蛍光体を分散させた樹脂を、ステム上の発光素子（化合物半導体）を取り囲むように成形することにより、本発明の白色LEDを製造することができる。本発明の白色LEDにおいては、発光素子としては青色発光窒化物半導体が好ましいが、紫外から青色に発光する化合物半導体を用いることも可能である。

30

【0032】

また、本発明の蛍光体は単独で使用できるが、例えば赤色に発光する蛍光体や緑色に発光する蛍光体など他の蛍光体との併用によって、より白色度の高い白色LEDを製造することも可能である。

40

【実施例】**【0033】**

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】

発光スペクトルは、蛍光分光装置（JOBIN YVON社製 SPEX FLUOROLOG型）を用い、465nmの青色光で励起することで測定した。

窒化物半導体からなる青色の発光素子の上に得られた蛍光体を塗布して発光させ、窒化物半導体からの光と蛍光体からの光の混色をLEDの発色とし、色彩を目視により判断した。

50

【 0 0 3 5 】

窒化物半導体は、発光層に $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ の組成を有し、465 nm に発光ピークを有するものを使用した。窒化物半導体は、TMG (トリメチルガリウム) ガス、TEG (トリエチルガリウム)、TMI (トリメチルインジウム) ガス、アンモニア及びドーパントガス (シラン (SiH_4) とシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg)) を用い、洗浄したサファイヤ基板上にMOVPE (有機金属気相成長) 法で製造した。この窒化物半導体に電極を形成し、発光素子とした。

【 0 0 3 6 】

実施例 1

出発原料として粉末状の $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 2 g を窒化ホウ素製のるつぼに入れ、これを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉 (富士電波工業株式会社製、ハイマルチ5000型) にセットした。拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800 °Cまで毎時500 °Cの速度で加熱し、800 °Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1 MPa (10気圧) とした。引き続き、毎時500 °Cで1800 °Cまで昇温、1800 °Cで4時間保持、徐冷することで、濃黄色固体1.95 gを得た。X線回折分析により、結晶構造がガーネット構造であることを確認した。発光スペクトルのピーク波長は545 nmであった。図1に発光スペクトルを示した。比較例と比較し、緑色成分が減少し、赤色成分が増大した濃い黄色に発光し、これを用いて作製した白色LEDとしての発色は、純粋な白色であった。

得られた粉末の窒素含有量は、0.03質量%であった。(窒素がすべてYAG:Ceの結晶格子に取り込まれたと仮定すると、式 $(\text{Y}_{0.96}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{11.98}\text{N}_{0.01285}$ で示される化合物となる ($x = 0.00257$)。)

【 0 0 3 7 】

比較例 1

実施例1の出発原料である $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の発光スペクトルのピーク波長は527 nmであった。図1に発光スペクトルを示した。緑色成分が比較的多い黄色発光のため、LEDとしての発色は少し青みがかかった白色であった。

【 0 0 3 8 】

比較例 2

実施例1の出発原料である $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ を0.1 MPa (1気圧) 圧力の窒素雰囲気中において、1000 °Cで4時間保持して焼成し、黄色固体を得た。発光スペクトルピーク波長は出発原料と同じ527 nmであった。この固体から窒素元素は検出されなかった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 9 】

【 図 1 】 加熱処理前の蛍光体の発光スペクトル (励起光の波長は465 nm)

【 符号の説明 】

【 0 0 4 0 】

(1) 実施例 1

(2) 比較例 1

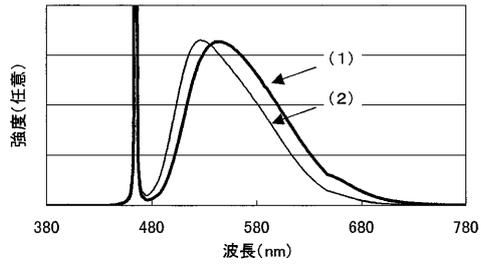
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 広崎 尚登
茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 槐原 隆義
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内
- (72)発明者 宮崎 進
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

審査官 中西 祐子

- (56)参考文献 特開平10-140150(JP,A)
特開2003-008082(JP,A)
特開2001-214162(JP,A)
特表2007-515527(JP,A)
小田喜勉, EDの白色化とそれに関する蛍光体, 色材協会誌, 2003年, 第76巻、第11号,
p439-444

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K11/00-11/89、CA/REGISTRY(STN)、JSTPlus/JM
EDPlus/JST7580(JDreamII)