

(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2004-161808
(P2004-161808A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/00	C09K 11/00 A	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08 J	5F041
C09K 11/59	C09K 11/59 CQH	
C09K 11/65	C09K 11/65	
C09K 11/66	C09K 11/66	
審査請求 未請求 請求項の数 25 OL (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-326156 (P2002-326156)	(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14年11月8日 (2002.11.8)	(74) 代理人	100104949 弁理士 豊栖 康司
		(74) 代理人	100074354 弁理士 豊栖 康弘
		(72) 発明者	玉置 寛人 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	高島 優 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】 窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率および演色性に優れ、かつ耐久性も高く毒性のない安定した高品質の窒化物系蛍光シートを提供する。

【解決手段】 窒化物系蛍光シートは、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体を備える。蛍光体はL - M - N : R、またはL - M - O - N : R (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体であり、蛍光体は平面状に配置されている。窒化物系蛍光シートは透光性シートにでき、また窒化物系蛍光膜を多層膜で構成することもできる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第 1 の発光スペクトルと異なる領域に第 2 の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体を備える窒化物系蛍光シートであって、前記蛍光体は $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体であり、前記蛍光体が平面状に配置されることを特徴とする窒化物系蛍光シート。

【請求項 2】

前記窒化物系蛍光シートは、窒化物系蛍光体を含む透光性シートを備えることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化物系蛍光シート。

10

【請求項 3】

前記透光性シートに含まれる窒化物系蛍光体は、 $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表される窒化物系化合物からなる窒化物系蛍光膜で構成されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 4】

前記窒化物系蛍光膜は、多層膜で構成されることを特徴とする請求項 3 に記載の窒化物系蛍光シート。

20

【請求項 5】

前記窒化物系蛍光膜は、特別な防水加工を施していないことを特徴とする請求項 4 に記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 6】

前記窒化物系蛍光シートが文字および/または図形の形状に形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 5 に記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 7】

前記窒化物系蛍光体は紫外光および/または可視光を吸収して可視光領域の光を発光可能であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 に記載の窒化物系蛍光シート。

30

【請求項 8】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 9】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ ($0.5 \leq x \leq 3$ 、 $1.5 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 3$; L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

40

【請求項 10】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ ($0.5 \leq x \leq 3$ 、 $1.5 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 3$; L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

50

$x = 2, 4, 5$ $y = 6, 0, 0$ $0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 6, 5$ $y = 7, 5, 0$ $0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 1.5$ $y = 2.5, 1.5$ $z = 2.5$; L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。N は窒素である。O は酸素である。R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 11】

前記 R にユウロピウムを少なくとも含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

10

【請求項 12】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ 、または $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1 から 11 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 13】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする請求項 8 から 12 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

【請求項 14】

前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が B 元素を含有することを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれかに記載の窒化物系蛍光シート。

20

【請求項 15】

発光素子と、前記発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し異なる波長を有する光を発光する蛍光体とを備える発光装置であって、前記蛍光体は L - M - N : R、または L - M - O - N : R (L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。N は窒素である。O は酸素である。R は希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体であり、前記発光装置は前記窒化物系蛍光体が平面状に配置された窒化物系蛍光シートを備えてなる発光装置。

30

【請求項 16】

前記窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光体と異なる発光ピークを有する一以上の他の蛍光体と、前記窒化物系蛍光体との混合により形成されていることを特徴とする請求項 15 記載の発光装置。

【請求項 17】

前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ (L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。N は窒素である。O は酸素である。R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 15 から 16 のいずれかに記載の発光装置。

40

【請求項 18】

前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ ($0.5 < x < 3, 1.5 < y < 8, 0 < z < 3$; L は Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。M は C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。N は窒素である。O は酸素である。R は希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項 15 から 17 のいずれかに記載の発光装置。

【請求項 19】

50

前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}} : R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}} : R$ ($x = 2, 4, 5, 6, 0, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 6.5, y = 7.5, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 1.5, y = 2.5, 1.5, z = 2.5$; L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項15から18のいずれかに記載の発光装置。

【請求項20】

前記Rにユウロピウムを少なくとも含むことを特徴とする請求項15から19のいずれかに記載の発光装置。 10

【請求項21】

前記窒化物系蛍光体が、 $Ca_2 Si_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr_2 Si_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $(Sr_{0.5} Ca_{0.5})_2 Sr_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr Si_2 O_2 N_2 : Eu$ 、または $Ca Si_2 O_2 N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項15から20のいずれかに記載の発光装置。

【請求項22】

前記窒化物系蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする請求項17から21のいずれかに記載の発光装置。

【請求項23】

前記窒化物系蛍光体がB元素を含有することを特徴とする請求項15から22のいずれかに記載の発光装置。 20

【請求項24】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体を備える窒化物系蛍光膜の製造方法であって、Lを含有するL元素含有蒸気(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、Mを含有するM元素含有蒸気(MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、Nを含有するN元素含有蒸気(Nは窒素である。)と、Rを含有するR元素含有蒸気(Rは希土類元素である。)を基板上に供給し、窒化物系蛍光膜を形成することを特徴とする窒化物系蛍光膜の製造方法。 30

【請求項25】

窒化物系蛍光膜が $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物からなることを特徴とする請求項24に記載の窒化物系蛍光膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法に関し、特に、発光効率および耐久性に優れ、近紫外から青色領域の光を吸収し、緑色から赤色領域等の可視光の発光が可能で、照明やディスプレイ等の表示装置に利用可能な窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法に関する。 40

【0002】

【従来の技術】

近紫外から青色領域の光を吸収し、例えば黄色領域の可視光の発光が可能な蛍光体として、 $(Y, Gd)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce$ の組成式で表されるYAG:Ce系蛍光体が知られている。このYAG系蛍光体は、例えば、発光素子としてInGaN系材料を使った青色発光ダイオード(以下LEDという)を用い、その表面にYAG系蛍光体を含 50

むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置において実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0003】

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色の発光をする。また、LEDは半導体素子であるため球切れ等の心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しの強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源として利用されている。

10

【0004】

【特許文献1】

特開2002-198573号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようなLED発光装置の利用分野の広がりと共に、更なる高性能化が求められており、より高効率かつ高演色性が要求される現在においては、従来のLED発光装置では十分でなく、更なる改良が求められている。例えば従来の蛍光体は物理的、化学的な耐久性が十分ではなかった。特にZnS蛍光体等の硫化物系、オキシ硫化物系蛍光体は劣化し易く、使用環境や使用条件が厳しい場合は寿命が著しく低下するという問題があり、屋外での使用が困難であった。また従来の蛍光体は、紫外から青色領域の光に対して耐久性が十分でなく、特に紫外光に対して劣化が大きいという問題もあった。

20

【0006】

特に、可視光～近紫外光で励起される緑～赤で発光する蛍光体として従来使用されているMn付活ZnS系、EuもしくはCe付活(Ca、Sr、Ba)(Ga、Al、In)₂S₄系、Eu付活(Ca、Sr)S系、Cu、Ag付活(Zn、Cd)S系等の硫化物系蛍光体は、劣化し易く、使用環境や使用条件が厳しい場合は、寿命が著しく低下するという問題があった。このため、屋外での使用が困難であり、仮に使用しようとするならばガラス中に封止したり、樹脂に練り込む等の特殊な防水加工が必要であった。

30

【0007】

また、ZnS系の蛍光体は、紫外から青色領域の光に対して耐久性が十分でなく、特に紫外光に対して劣化が大きいという問題もあった。さらに、(Zn、Cd)S系等の蛍光体は、毒性物質であるCdを含有するため、近年その使用が制限される傾向にあった。

【0008】

さらにまた、例えばYAG系蛍光体を用いた白色発光装置では、高効率化を図るとやや青白い光に発光する傾向にあった。このような性質のため、店頭でのディスプレイ用の照明や医療現場で使用される照明等においては、やや赤みを帯びた暖色系の、効率の高い白色の発光装置が求められていた。

【0009】

本発明は、従来のこのような問題点に鑑みてなされたものである。本発明の主な目的は、発光効率および演色性に優れ、かつ耐久性に優れ、毒性のない安定した窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法を提供することにある。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の窒化物系蛍光シートは、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体を備える。この窒化物系蛍光シートは、前記蛍光体がL-M-N:R、またはL-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr

50

、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光体であり、前記蛍光体が平面状に配置されることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の窒化物系蛍光シートは、窒化物系蛍光体を含む透光性シートを備える。この構成によって、様々な形状に窒化物系蛍光シートを形成することができる。

【0012】

さらに、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記透光性シートに含まれる窒化物系蛍光体がL-M-N:R、またはL-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物からなる窒化物系蛍光膜から構成される。この構成によって、発光効率の高い窒化物系蛍光シートが得られる。

10

【0013】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートにおいて、窒化物系蛍光膜は多層膜で構成してもよい。この構成によって、例えば、特定の波長領域の光に対してのみ選択的に発光することが可能な窒化物系蛍光シートが得られる。

【0014】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートにおいて、前記窒化物系蛍光膜は、特別な防水加工を施していない。シート自体が耐水性を備えているため、特別な防水加工を別途施すことなく屋外等で使用可能である。

20

【0015】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、文字および/または図形の形状に形成してもよい。この構成によって、例えば紫外光等の照射によって発光し、特定の情報を認識可能とする。

【0016】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、紫外光および/または可視光を吸収して可視光領域の光を発光可能である。この構成によって、例えば紫外光を吸収し、緑色から赤色領域といった可視光の発光が可能であり、発光効率および耐久性に優れ、しかも毒性のない窒化物系蛍光シートが提供される。

30

【0017】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}}$:R、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}$:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0018】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}}$:R、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}$:R(0.5x3、1.5y8、0z3;LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

40

【0019】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}}$:R、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}$:R(x=2、4.5y6.0、0.01<

50

$z < 1.5$ 、または $x = 1.65$ 、 $y = 7.5$ 、 $0.01 < z < 1.5$ 、または $x = 1.5$ 、 $y = 2.5$ 、 $1.5 < z < 2.5$ ；LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0020】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記Rにユウロピウムを少なくとも含むことを特徴とする。

【0021】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9}:Eu$ 、 $SrSi_2O_2N_2:Eu$ 、または $CaSi_2O_2N_2:Eu$ で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0022】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

【0023】

さらにまた、本発明の窒化物系蛍光シートは、前記窒化物系蛍光シートに備えられた蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。

【0024】

また、本発明の発光装置は、発光素子と、前記発光素子からの光の少なくとも一部を吸収し異なる波長を有する光を発光する蛍光体とを備える。この発光装置は、前記蛍光体がL-M-N:R、またはL-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光体であり、前記蛍光体が平面状に配置された窒化物系蛍光シートを備える。

【0025】

さらに、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光シートが、前記窒化物系蛍光体と異なる発光ピークを有する一以上の他の蛍光体と、前記窒化物系蛍光体との混合により形成されている。

【0026】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}}:R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}:R$ (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0027】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x + (4/3)y\}}:R$ 、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}:R$ ($0.5 < x < 3$ 、 $1.5 < y < 8$ 、 $0 < z < 3$ ；LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0028】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体が、 $L_x M_y N_{\{(2/3)x +$

10

20

30

40

50

$(4/3)y\}$: R、または $L_x M_y O_z N_{\{(2/3)x + (4/3)y - (2/3)z\}}$: R ($x = 2, 4, 5, 6, 0, 0, 0, 1 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 6, 5, 7, 5, 0, 0, 1 < z < 1.5$ 、または $x = 1, 1.5, y = 2.5, 1.5, z = 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0029】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記Rにユウロピウムを少なくとも含むことを特徴とする。

10

【0030】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体が、 $Ca_2 Si_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr_2 Si_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $(Sr_{0.5} Ca_{0.5})_2 Sr_5 O_{0.1} N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr Si_2 O_2 N_2 : Eu$ 、または $Ca Si_2 O_2 N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0031】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

【0032】

さらにまた、本発明の発光装置は、前記窒化物系蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。B元素は蛍光体の粒径を大きくする等の作用があるため、この構成によって、本発明の蛍光体は発光輝度の向上を図ることができる。

20

【0033】

さらに、上記目的を達成するために、本発明の窒化物系蛍光膜の製造方法は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体を備える窒化物系蛍光膜の製造方法に関して、Lを含有するL元素含有蒸気(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、Mを含有するM元素含有蒸気(MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、Nを含有するN元素含有蒸気(Nは窒素である。)と、Rを含有するR元素含有蒸気(Rは希土類元素である。)を基板上に供給し、窒化物系蛍光膜を形成する。

30

【0034】

また、本発明の窒化物系蛍光膜の製造方法では、窒化物系蛍光膜がL-M-N : R、またはL-M-O-N : R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物からなる。この構成によって結晶性がよく、発光効率に優れた窒化物系蛍光膜の製造方法を提供することが可能となる。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法を例示するものであって、本発明の窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法を以下のものに特定するものではない。また、特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものではない。なお各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよい。

40

【0036】

[実施例1]

50

以下に、透光性シートに窒化物系蛍光体を含ませた窒化物系蛍光シートを実施例 1 として、説明する。図 1 は、 $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体を、板状に形成したシート 1 の全体にわたって、2 次元状あるいは平面状に配置した窒化物系蛍光シートである。

【0037】

(蛍光体)

実施例 1 の窒化物系蛍光シートにおいては、 $L - M - N : R$ 、または $L - M - O - N : R$ (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn の II 価からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 M は C 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf の IV 価からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。) で表される窒化物系蛍光体で表される窒化物系蛍光体 が用られる。 10

【0038】

以下に窒化物系蛍光体として、主に $Ca - Si - N : Eu$ 、Z 系、もしくは $Sr - Si - N : Eu$ 、Z 系、もしくは $Sr - Ca - Si - N : Eu$ 、Z 系、もしくは $Ca - Si - O - N : Eu$ 、Z 系、もしくは $Sr - Si - O - N : Eu$ 、Z 系、もしくは $Sr - Ca - Si - O - N : Eu$ 、Z 系 (Z は希土類元素である。) シリコンナイトライド蛍光体 (シリコン窒化物系蛍光体) について説明するが、本発明において窒化物系蛍光体は、これに限定されるものではない。 20

【0039】

希土類元素である Z は、 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Lu のうち 1 種以上が含有されていることが好ましいが、 Sc 、 Sm 、 Tm 、 Yb が含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な 3 価の電子配置を有するが、 Yb 、 Sm 等は 2 価、 Ce 、 Pr 、 Tb 等は 4 価の電子配置等も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。

【0040】

この他にも、例えば $L - M - N : Eu$ 、Z または $L - M - O - N : Eu$ 、Z (L は Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn の II 価からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。) 、 Mn が添加された $Sr - Ca - Si - N : Eu$ 、 $Ca - Si - N : Eu$ 、 $Sr - Si - N : Eu$ 、 $Sr - Ca - Si - O - N : Eu$ 、 $Ca - Si - O - N : Eu$ 、 $Sr - Si - O - N : Eu$ 系シリコンナイトライド蛍光体を用いることができる。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $L_x Si_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Eu$ もしくは $L_x Si_y O_w N_{(2/3x + 4/3y - 2/3w)} : Eu$ (L は Sr 、 Ca 、 Sr と Ca のいずれかである。) で表される。一般式中、 X および Y は、 $X = 2$ 、 $Y = 5$ 、または $X = 1$ 、 $Y = 7$ 、または $X = 1$ 、 $Y = 2$ 、 $Z = 2$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、 Mn が添加された $(Sr_x Ca_{1-x})_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Ca_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_x Ca_{1-x} Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Sr Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Ca Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Sr Si_2 O_2 N_2 : Eu$ 、または $Ca Si_2 O_2 N_2 : Eu$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、 Mg 、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 B 、 Al 、 Cu 、 Mn 、 Cr および Ni からなる群より選ばれる 1 種以上が含有されていてもよい。ただ本発明の蛍光体は、この例に限定されない。 L は、 Sr 、 Ca 、 Sr と Ca のいずれかである。 Sr と Ca は、所望により配合比を変えることができる。蛍光体の組成に Si を用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。 40

【0041】

また、その他の窒化物系蛍光体として、 $L - M - O - N$ 系のシリコンオキシナイトライド 50

系蛍光体等も用いることができる。この蛍光体は、可視光～近紫外光の励起で、緑～黄の発光を有し、シリコンナイトライド系蛍光体と同じく、優れた耐久性、耐劣化特性を示す。

【0042】

発光中心には、Eu、Ce、Tb等の希土類元素を用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の実施例に係る蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 等の希土類元素を付活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。例えば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。また、Mnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

10

【0043】

これによって、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_2\text{Ge}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 Ce 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 La 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 La 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Nd 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Nd 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Pr 、 $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Y 、 $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}:\text{Eu}$ 、 Y 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Pr}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Tb}$ 、 $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}:\text{Ce}$ 等が製造できるがこれに限定されない。

20

30

【0044】

添加物であるMnは、 Eu^{2+} の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、または、製造工程中にMn単体もしくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。蛍光体には、基本構成元素中に、もしくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Ni、Cr、およびOからなる群より選ばれる1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、CrおよびNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。通常、B、Ni、Cr等の添加物が添加されていない蛍光体の方が、添加物が添加されている蛍光体よりも残光を1/10に要する時間を1/2から1/4程度まで短縮することができる。これらの特性は、窒化物系蛍光シートをディスプレイ等に用いる場合、フリッカーを抑制する等の目的で重要となる。

40

【0045】

以上説明した窒化物系蛍光体は、例えばInGaNからなる窒化物系化合物半導体から構成されるLED発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して、黄色から赤色領域の光を発光することができる。この蛍光体を青色LED素子に使用して、発光素子により

50

発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の発色光とが混色により青白い白色に発光する。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性部材と一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。

10

【0046】

この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数 R_a が 75 乃至 95 であり、色温度が 2000 乃至 8000 K である。特に好ましいのは、平均演色評価数 R_a および色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。ただし、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質および蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特殊演色評価数 R_9 の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組み合わせで白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数 R_9 がほぼ 0 に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R_9 を高めることが解決すべき課題となっていたが、本発明の実施例に係る蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数 R_9 を 60 乃至 70 まで高めることができる。

20

【0047】

なお本明細書においては、Ce で付活された YAG とは広義に解釈するものとし、Y を La、Gd、Al を Ga や In に置換したものを包含し、Ce に加え、Pr、Sm、Eu、Tb 等を包含させてもよいことは言うまでもない。また本明細書において紫外光とは波長 380 nm 以下の光を、可視光とはこれよりも波長の長い光を指すものとする。

【0048】

本発明の実施例 1 における蛍光体は、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ とする。微細な蛍光体は分級等の手段で分別し排除し、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径の粒子は除くようにする。これによって発光輝度の向上を図ることができる。

30

【0049】

(窒化物系蛍光体の製造方法)

次に、図 2 を用いて、窒化物系蛍光体 $\text{Sr} - \text{Ca} - \text{Si} - \text{O} - \text{N} : \text{Eu}, \text{La}$ の製造方法を説明する。なお、本発明に用いられる窒化物系蛍光体は、この製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn が含有されている。

【0050】

原料の Sr、Ca を粉砕する (P1)。原料の Sr、Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物等の化合物を使用することもできる。また原料 Sr、Ca には、B、Al、Cu、Mg、MnO、 Al_2O_3 等を含有するものでもよい。原料の Sr、Ca は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られた Sr、Ca は、平均粒径が約 $0.1 \mu\text{m}$ から $15 \mu\text{m}$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Sr、Ca の純度は、2N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属 Ca、金属 Sr、金属 Eu のうち少なくとも 1 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

40

【0051】

原料の Si を粉砕する (P2)。原料の Si は、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物等を使用することもできる。例えば、 Si_3N_4

50

、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 等である。原料の Si の純度は、3N以上のものが好ましいが、 Al_2O_3 、 Mg 、金属ホウ化物(Co_3B 、 Ni_3B 、 CrB)、酸化マンガン、 H_3BO_3 、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 等の化合物が含有されていてもよい。 Si も、原料の Sr 、 Ca と同様に、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。 Si 化合物の平均粒径は、約 $0.1\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0052】

次に、原料の Sr 、 Ca を、窒素雰囲気中で窒化する(P3)。この反応式を、化1に示す。

【0053】

【化1】



【0054】

Sr 、 Ca を、窒素雰囲気中、 $600\sim 900$ 、約5時間、窒化する。 Sr 、 Ca は、混合して窒化してもよいし、それぞれ個々に窒化してもよい。これにより、 Sr 、 Ca の窒化物を得ることができる。 Sr 、 Ca の窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0055】

原料の Si を、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す。

【0056】

【化2】



【0057】

ケイ素 Si も、窒素雰囲気中、 $800\sim 1200$ 、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0058】

Sr 、 Ca もしくは $\text{Sr}-\text{Ca}$ の窒化物を粉碎する(P5)。 Sr 、 Ca 、 $\text{Sr}-\text{Ca}$ の窒化物を、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。同様に、 Si の窒化物を粉碎する(P6)。

【0059】

また、同様に、 Eu の化合物 Eu_2O_3 を粉碎する(P7)。 Eu の化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウム等も使用可能である。このほか、原料の Z は、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉碎後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素および酸化ユウロピウムの平均粒径は、約 $0.1\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0060】

上記原料中には、 Mg 、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 B 、 Al 、 Cu 、 Mn 、 Cr 、 O および Ni からなる群より選ばれる1種以上が含有されていてもよい。また、 Mg 、 Zn 、 B 等の上記元素を以下の混合工程(P8)において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、 H_3BO_3 、 Cu_2O_3 、 MgCl_2 、 $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$ 、 Al_2O_3 、金属ホウ化物(CrB 、 Mg_3B_2 、 AlB_2 、 MnB)、 B_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 等がある。

【0061】

上記粉碎を行った後、 Sr 、 Ca 、 $\text{Sr}-\text{Ca}$ の窒化物、 Si の窒化物、 Eu の化合物 Eu_2O_3 を混合し、 Mn を添加する(P8)。これらの混合物は、酸化されやすいため、 Ar 雰囲気中、または、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

10

20

30

40

50

【0062】

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物、Laの化合物La₂O₃をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P9)。焼成により、Mnが添加されたSr-Ca-Si-O-N:Eu, Laで表される蛍光体を得ることができる(P10)。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。

【0063】

【化3】



【0064】

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

【0065】

以上のように蛍光体を形成することにより、破断面を有する蛍光体粒子から構成される窒化物系蛍光体を得られる。しかし、窒化物系蛍光体の形状は、破断面を有する形状に限定されず、球状等の規則的な結晶成長形状に形成してもよい。このように形成した蛍光体をふるい、あるいは沈降特性の違い等により分級し、平均粒径が1μm以上とする。

【0066】

このようにして得られた蛍光体粒子は、塩酸、硫酸、硝酸等の強酸、もしくは苛性ソーダ等の強アルカリ中に放置しても、殆ど溶解、劣化しないという極めて優れた耐久性を備える。また紫外線下でも劣化が殆ど確認されず、極めて安定な化合物となる。その主構成元素は、Ca, Sr, Si, Eu, O, N元素であり、毒性なしとして知られており、従来の硫化物系蛍光体で問題となっていた毒性等の課題はすべて解消できる。

【0067】

(蛍光シート)

蛍光シート1は、例えば、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂等の温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダ等からなる透光性シートに窒化物系蛍光体をよく混合してスラリーとし、例えば200~300μmの厚さで塗布することによって形成することができる。また、窒化物系蛍光体とともにフィラー(拡散剤)として、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、炭酸カルシウム等を混合してもよく、また、光安定化材料や着色剤を混合してもよく、さらにYAG系蛍光体等の他の蛍光体を混合してもよい。

【0068】

さらにまた、蛍光シートの別の形態として、窒化物系蛍光体をナイロン、ポリスチレン等の樹脂材料や、合成ゴムや天然ゴム、シリコンラバー等の材料に練り込んだ状態でシート状、もしくは使用される発光装置の形状に応じて射出形成等の手段で形成したものといった、シートを加工形成した形態でもよい。

【0069】

また、より薄膜を得るために、MOCVD、MBE、反応性スパッタリング装置等を用いて、各種基板材料や光源となる化合物半導体の発光素子上に、直接形成させてもよい。このように、本発明の目的を達成するために蛍光シートの形状、加工方法は特に限定されず、現在開発されている、あるいは将来開発されるシートの形状や形成方法等が適宜本発明に利用できる。

【0070】

(発光装置)

例えば、近紫外から青色領域の光を発光する窒化物系半導体からなるLEDから構成される発光素子を、蛍光シート1の背面または側面に配置し、蛍光シート1内にLEDからの光を入射させることにより、発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変

10

20

30

40

50

換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が得られる。特に、YAG系蛍光体を混合した本発明の実施例に係る窒化物系蛍光シートと、青色領域の光を発光する窒化物系半導体からなるLEDから構成される発光素子とを組み合わせることにより暖色系の白色面発光装置が得られる。もちろん、光源となる発光素子には青色の光だけでなく、紫外線等を照射する構成としてもよいし、発光装置の発光色も白色のみならず発光素子や蛍光体を組み合わせることによって様々な発光色とすることができ、照明、ディスプレイ等の表示装置等に用いることもできる。

【0071】

[実施例2]

以下に、透光性シートに窒化物系蛍光体を含ませた窒化物系蛍光シートを実施例2として、説明する。図1は、L-M-N:R、または、L-M-O-N:R(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光体を、文字および/または図形の形状に形成したシート2に、2次元状に配置した窒化物系蛍光シートである。

【0072】

実施例2の窒化物系蛍光シート2と実施例1の窒化物系蛍光シート1との違いは蛍光シートの形状のみであって、実施例2の窒化物系蛍光シート2においても実施例1に記載した蛍光シートの材料と同じものを用いることができる。実施例2の窒化物系蛍光シートは文字の形状の一例として“A”の形状に形成されており、蛍光シート2の発光により特定の情報を認識することができる。

【0073】

特に、本発明の実施例に係る蛍光シートは、交通標識や防災標識等に用いることは好適である。紫外光は可視光と比較して霧や煙を通過しやすい性質を有しており、このような悪条件下でも紫外光を用いることにより本発明の実施例に係る蛍光シートは文字、図形等の特定の情報を認識可能とする。本発明の実施例に係る窒化物系蛍光シートは、紫外光を発光可能な発光装置あるいは紫外光と可視光を含む波長領域の発光が可能な発光装置と組み合わせた標識システムを構成する一つとして機能することができる。本発明の実施例に係る窒化物系蛍光体は紫外光に対しても劣化が小さく、交通標識や防災標識等として屋外に配置したとしても発光効率の低下は小さい。

【0074】

ここでは、窒化物系蛍光シートの文字、図形等の形状を文字“A”として示したが、文字は、数字、記号でもよく、また図形は交通標識や防災標識に関する図形に限定されず、特定の情報を認識しうる形状であればよい。また、背景に文字および/または図形を浮かび上がらせたシート、例えば蛍光面の中に非発光の文字“A”を形成したシートであってもよい。

【0075】

[実施例3]

次に、透光性シートに窒化物系蛍光体を含ませた窒化物系蛍光シートを実施例3として説明する。実施例3の窒化物系蛍光シートは、L-M-N:R、またはL-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物が2次元状として膜状に形成された窒化物系蛍光膜から構成される。

【0076】

(窒化物系蛍光膜の製造方法)

次に、窒化物系蛍光膜の製造方法の一例として、MOCVD(有機金属化学蒸着法)によって窒化物系蛍光膜を形成する方法を、図4を用いて説明する。なお本発明の実施例に係

10

20

30

40

50

る窒化物系蛍光膜の製造方法によれば、上述した窒化物系蛍光シートを製造することができることは言うまでもないが、シート状の単体の窒化物系蛍光シートのみならず、何らかの対象物に固着した状態で形成された膜状あるいは層状の窒化物系蛍光シートもこの方法によって製造可能である。

【0077】

図4に示す窒化物系蛍光膜の製造方法では、加熱した基板10上に有機金属等の原料ガスを供給し、結晶性および/または多結晶性の窒化物系蛍光膜11を膜厚10 ~ 200 μmで形成する。

【0078】

この製造方法においては、Lを含有するL元素含有蒸気(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、Mを含有するM元素含有蒸気(MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上の元素である。)と、窒素であるNを含有するN元素含有蒸気と、Rを含有するR元素含有蒸気(Rは希土類元素である。)を原料ガスとして、基板上に供給し、窒化物系蛍光膜を形成する。Lを含有するL元素含有蒸気としては、Srを含有するDPM2Sr:(テトラエン)nあるいはDPM2Sr:(トリエン)n、Caを含有するDPM2Ca:(テトラエン)nあるいはDPM2Ca:(トリエン)n等が挙げられる。また、Mを含有するM元素含有蒸気としてはSiを含有するシラン等が挙げられる。また、Nを含有するN元素含有蒸気としてはアンモニア等が挙げられる。また、Rを含有するR元素含有蒸気としては、Euを含有するCp2EuあるいはMeCp2Eu、Laを含有するCp2LaあるいはMeCp2La等が挙げられる。この他にもO元素の供給源として一酸化炭素、一酸化二窒素、あるいは酸素等を供給してもよい。基板10としては、硫化亜鉛系化合物、硫化カルシウム系化合物、セレン化亜鉛系化合物、あるいは硫化ストロンチウム系化合物が挙げられる。また、目的とする化合物の粉体を加圧成形した基板としてもよい。

【0079】

さらに、供給する原料ガスの濃度、種類、あるいは基板温度等の結晶形成条件を変更することによって、窒化物系蛍光膜を多層構造とすることもできる。この場合、すべての層がL-M-N:R、または、L-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物から形成される必要はなく、少なくとも一つの層がL-M-N:R、または、L-M-O-N:R(LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表される窒化物系化合物から形成されておれば、窒化物系蛍光膜として発光を行うことができる。

【0080】

窒化物系蛍光膜は、以上説明したMOCVD以外にも、蒸着、MBE(分子線エピタクシー)、プレス成形板、反応性スパッタ等を用いて製造することも可能である。

【0081】

このようにして形成された窒化物系蛍光膜あるいは窒化物系蛍光シートは、例えば液晶ディスプレイのバックライト等に利用される面状光源において、光源である青色LEDの光を波長変換する波長変換シートとして利用することができる。あるいは、時計や計器類の文字盤や指針、表示部、操作スイッチ等を発光させるために、窒化物系蛍光シートを接着、被膜したり、窒化物系蛍光膜をこれらの表面または内面に成形、あるいは塗布することもできる。このように本発明の実施例に係る窒化物系蛍光シートを設けた発光装置として利用することもできる。

【0082】

また他の応用例として、ガラスへの適用が挙げられる。一般に蛍光体はガラスには混入できないが、本発明の実施例のような窒化物系蛍光シートをガラスの表面に接着あるいは塗布す

10

20

30

40

50

ること、ガラスにも蛍光体を形成することができる。またEL（エレクトロルミネセンス）における蛍光薄膜にも利用することができる。さらにFED（フィールドエミッションディスプレイ、電界放射型表示装置）におけるフェイスシートを構成する蛍光層や、VFD（蛍光表示管、蛍光管型表示装置）における蛍光体ペーストを厚膜印刷することによって形成される蛍光層等にも利用できる。さらにまた、上述した以外にも窒化物系蛍光シートを例えば非破壊検査システム、医療用放射線診断システム、歯科用放射線診断システム、オートラジオグラフィシステム、電子顕微鏡による検出システム、放射線回折画像検出システム及び生命科学分析用蛍光検出システム等における放射線に感応する蛍光スクリーン（蓄積性蛍光体シートあるいはイメージプレート等の画像担体を含む）にも応用可能である。もちろん、窒化物蛍光膜を文字および/または図形の形状に形成してもよい。

10

【0083】

また、窒化物系蛍光体膜を多層構造に形成する場合、例えば窒素あるいは酸素等を供給する濃度を変更することによって波長に対する各層の屈折率を変化させることができる。具体的には、L-M-N：R、またはL-M-O-N：Rで表される窒化物系化合物から形成されている窒化物系蛍光膜のNの含有量を変更することによって、屈折率を可変とする。このように屈折率を適宜調整した窒化物系蛍光膜により、例えば反射防止膜等の光学薄膜とすることができる。このように形成した窒化物系蛍光膜は、特定の波長領域の光に対してのみ選択的に発光することが可能となる。

【0084】

以上説明した本発明の実施例に係る蛍光体は、従来の蛍光体に比して耐久性に優れているという特長を有する。特に湿度に強く、また強い耐酸性、耐アルカリ性を示す。従来の蛍光体は、例えばZnS蛍光体は劣化し易いという問題があった。これに対し上記実施例に係る蛍光体は、35%の塩酸に1ヶ月間含浸させておいても変化しなかった。このように本発明の実施例に係る蛍光体は極めて安定しており、従来の蛍光体では使用できなかった厳しい環境下や使用条件においても使用できるという優れた特長を備える。特に高湿度の環境や屋外での長期間の使用に適しており、例えば道路標識の蛍光体として使用する場合、酸性雨等に晒されても劣化しない、極めて安定した長寿命の道路標識とすることができる。

20

【0085】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によって、発光効率および耐久性に優れ、近紫外から青色領域の光を吸収し、黄色から赤色領域等の可視光の発光が可能な窒化物系蛍光シート、発光装置および窒化物系蛍光膜の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る窒化物系蛍光シートの概観図である。

【図2】本発明の実施例に係る窒化物系蛍光体の製造工程を示すフロー図である。

【図3】本発明の実施例2に係る窒化物系蛍光シートの概観図である。

【図4】本発明の実施例3に係る窒化物系蛍光シートの製造方法を示す概略図である。

【符号の説明】

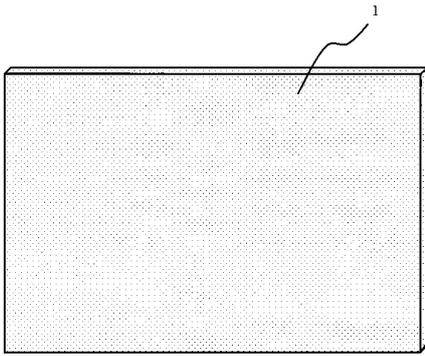
1、2・・・蛍光シート

10・・・基板

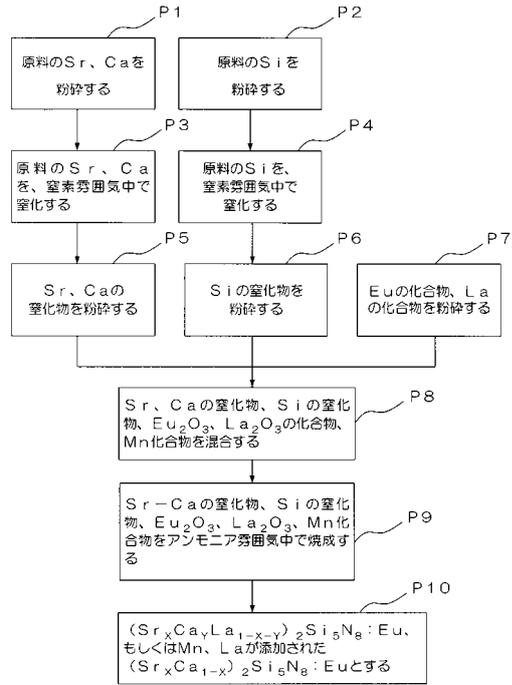
11・・・窒化物系蛍光膜

40

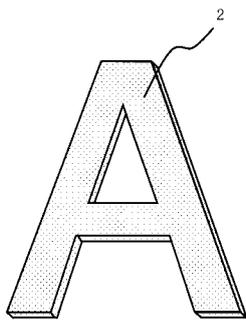
【図 1】



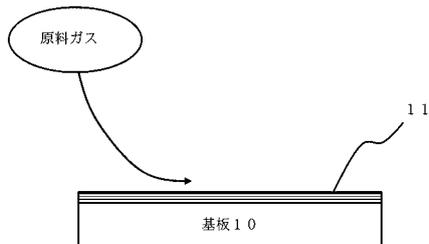
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/67	C 0 9 K 11/67	
H 0 1 L 33/00	H 0 1 L 33/00	N

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA04 XA05 XA06 XA08 XA12 XA14 XA20
XA22 XA30 XA32 XA38 XA40 XA50 XA56 XA72 YA00 YA63
5F041 AA03 AA11 CA40 EE25 FF11