

(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2018-109084
(P2018-109084A)

(43) 公開日 平成30年7月12日(2018.7.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO9K 11/64	(2006.01)	CO9K 11/64	C Q F	4 H 0 0 1
HO 1 L 33/50	(2010.01)	HO 1 L 33/50		5 F 1 4 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-256188 (P2016-256188)</p> <p>(22) 出願日 平成28年12月28日 (2016.12.28)</p>	<p>(71) 出願人 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</p> <p>(72) 発明者 市川 真義 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内</p> <p>(72) 発明者 山浦 太陽 東京都町田市旭町三丁目5番1号 デンカ 株式会社 デンカイノベーションセンター 内</p> <p>(72) 発明者 渡邊 真太郎 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 緑色蛍光体、発光素子及び発光装置

(57) 【要約】

【課題】本発明は、より輝度の高い - A l O N系緑色蛍光体、及び前記蛍光体を含む発光素子、前記発光素子を用いた発光装置を提供することを目的とする。

【解決手段】立方晶スピネル型 A l O N結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、元素 M (但し元素 M は、M n、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、T m、Y b から選ばれる 1 種以上の元素) と、元素 A (但し元素 A は、元素 M および A l 以外の 1 種以上の金属元素) とが固溶している緑色蛍光体で、D 9 0、D 1 0 および D 5 0 を、前記蛍光体の粒度分布の積分値がそれぞれ 9 0 %、1 0 %、5 0 % に相当する粒径としたとき、(スパン値) = (D 9 0 - D 1 0) / D 5 0 の式で示されるスパン値が、1 . 4 5 0 以上 2 . 2 0 0 以下の緑色蛍光体とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

立方晶スピネル型 $AlON$ 結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、元素 M （但し元素 M は、 Mn 、 Ca 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Tm 、 Yb から選ばれる 1 種以上の元素）と、元素 A （但し元素 A は、元素 M および Al 以外の 1 種以上の金属元素）とが固溶している緑色蛍光体で、 $D90$ 、 $D10$ および $D50$ を、前記蛍光体の粒度分布の積分値がそれぞれ 90%、10%、50% に相当する粒径としたとき、（スパン値） $= (D90 - D10) / D50$ の式で示されるスパン値が、1.450 以上 2.200 以下の範囲であることを特徴とする緑色蛍光体。

【請求項 2】

組成式が $MaAbAlcOdeNe$ （但し、 M は元素 M 、 A は元素 A 、 Al はアルミニウム、 O は酸素、 N は窒素であり、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たす）で示され、 $0.00001 < a < 0.1$ である、請求項 1 記載の緑色蛍光体。

【請求項 3】

組成式が $MaAbAlcOdeNe$ （但し、 M は元素 M 、 A は元素 A 、 Al はアルミニウム、 O は酸素、 N は窒素であり、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たす）で示され、 $0.001 < b < 0.40$ である、請求項 1 または 2 記載の緑色蛍光体。

【請求項 4】

元素 M が Mn である、請求項 1 ~ 3 いずれか一項記載の緑色蛍光体。

【請求項 5】

元素 A が少なくとも Mg を含む、請求項 1 ~ 4 いずれか一項記載の緑色蛍光体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか一項記載の蛍光体を含む発光素子。

【請求項 7】

請求項 6 記載の発光素子を用いた発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、緑色蛍光体、及び前記蛍光体を用いた発光素子及び発光装置に関する。より詳しくは、輝度に優れ、LED（発光ダイオードともいう）又は LD（レーザーダイオードともいう）向けに好ましく用いることができる緑色蛍光体、及び前記蛍光体を用いた発光素子及び発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

白色 LED は、半導体発光素子と蛍光体との組み合わせにより疑似白色光を発光するデバイスであり、その代表的な例として、青色 LED と YAG 黄色蛍光体の組み合わせが知られている。しかし、この方式の白色 LED は、その色度座標値としては白色領域に入るものの、緑色発光成分、赤色発光成分が不足しているために、照明用途では演色性が低く、液晶バックライトのような画像表示装置では色再現性が悪いという問題がある。そこで、不足している発光成分を補うために、青色 LED と緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせた発光装置が提案されている。緑色を発光する蛍光体の代表例として、窒化ケイ素のケイ素、窒素の一部をアルミニウム、酸素が置換固溶した サイアロンに、さらに発光中心となる元素を固溶させた サイアロン蛍光体が知られている。

【0003】

その他の緑色を発光する蛍光体として、特許文献 1、2 には、立方晶スピネル型 $AlON$ 結晶（ $AlON$ とも呼称される）と同一の結晶構造を有する無機結晶を母体結晶とし、例えば Mn と Mg 、または Mn と Eu と Mg 、または Mn と Si といった元素の組み合わせを前記母体結晶にさらに固溶させた蛍光体（以降、 $AlON$ 系蛍光体とも記載する）が開示されている。 $AlON$ 系蛍光体は、一般に発光スペクトルの半値幅が狭く

10

20

30

40

50

、また緑色蛍光体としての発光ピーク波長が、サイアロン蛍光体の発光ピーク波長よりもさらに短波長側にあるため、原理的には高効率及び色再現性がより広い発光装置を得ることができる。特許文献3、4には、- AlON系蛍光体と赤色蛍光体及び光源を組み合わせた発光装置についても提案されている。

【0004】

しかし - AlON系蛍光体は、発光波長の面ではサイアロン蛍光体より有利であるものの、発光装置として使用するには発光輝度のばらつきが大きく、この点において改良の余地が残されていた。そのため、業界では輝度の安定した発光素子、発光装置を提供できるように、- AlON系蛍光体の輝度ばらつきの低減が期待されていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公報第2007/099862号パンフレット

【特許文献2】特開2009-096854号公報

【特許文献3】特開2009-218422号公報

【特許文献4】特開2010-093132号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、より輝度の高い - AlON系緑色蛍光体、及び前記蛍光体を含む発光素子、前記発光素子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】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、立方晶スピネル型 AlON 結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、さらに複数の元素を固溶させた蛍光体において、前記蛍光体粒子のスパン値が満たすべき範囲を規定すると、蛍光体の輝度がさらに高いに安定した蛍光体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち本発明は、

(1) 立方晶スピネル型 AlON 結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、元素 M (但し元素 M は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Yb から選ばれる 1 種以上の元素) と、元素 A (但し元素 A は、元素 M および Al 以外の 1 種以上の金属元素) とが固溶している緑色蛍光体で、D90、D10 および D50 を、前記蛍光体の粒度分布の積分値がそれぞれ 90%、10%、50% に相当する粒径としたとき、(スパン値) = (D90 - D10) / D50 の式で示されるスパン値が、1.450 以上 2.200 以下の範囲であることを特徴とする緑色蛍光体である。

(2) 前記(1)記載の緑色蛍光体は、組成式が $M_a A_b Al_c O_d N_e$ (但し、M は元素 M、A は元素 A、Al はアルミニウム、O は酸素、N は窒素であり、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たす) で示され、 $0.00001 < a < 0.1$ の緑色蛍光体であることが好ましい。

(3) 前記(1)または(2)記載の緑色蛍光体は、組成式が $M_a A_b Al_c O_d N_e$ (但し、M は元素 M、A は元素 A、Al はアルミニウム、O は酸素、N は窒素であり、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たす) で示され、 $0.001 < b < 0.40$ の緑色蛍光体であることが好ましい。

(4) 前記(1)~(3)いずれか一項記載の緑色蛍光体は、元素 M が Mn であることが好ましい。

(5) 前記(1)~(4)いずれか一項記載の緑色蛍光体は、元素 A が少なくとも Mg を含むことが好ましい。

(6) また本発明は、前記(1)~(5)いずれか一項記載の緑色蛍光体を含む発光素子である。

10

20

30

40

50

(7) また本発明は、前記(6)記載の発光素子を用いた発光装置である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の実施により、従来より輝度の安定した緑色蛍光体を得ることができ、本発明の蛍光体を励起できる例えば青色LED等に、本発明の緑色蛍光体と、必要に応じてさらに別の色を発光する蛍光体(例えば赤色蛍光体)とを組み合わせる含む、例えば白色LED等の発光素子や、さらにこれら発光素子を用いた発光装置と提供することができる。発光装置としては、例えば照明装置、バックライト装置、画像表示装置及び信号装置が挙げられる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。

【0011】

本発明の実施により立方晶スピネル型AlON結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、元素M(但し元素Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる1種以上の元素)と、元素A(但し元素Aは、元素MおよびAl以外の1種以上の金属元素)とが固溶している緑色蛍光体を得られる。本発明でいう立方晶スピネル型AlON結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶とは、さらに具体的には、立方晶スピネル型のAlON結晶、AlON固溶体結晶、及び前記AlON結晶、前記AlON固溶体結晶を除く、立方晶スピネル型AlON結晶と同一の結晶構造を有する結晶の総称である。立方晶スピネル型のAlON結晶はより一般的に - AlONとも呼ばれている。また前記AlON固溶体結晶とは、前記AlONと同じ結晶構造を有するが、酸素/窒素の比率がAlONとは異なっている、またはケイ素やMnなど他の元素が添加されている結晶である。さらに立方晶スピネル型AlON結晶と同一の結晶構造を有する結晶とは、前記AlONと同じ結晶構造を有するが、Al、O、Nの一部または全てが他の元素に置き換わった結晶である。これらの中では - AlONが最も代表的な結晶である。

【0012】

本明細書では便宜上、蛍光体の主結晶構造が例えば - AlONで示されると記載するが、そのような組成の蛍光体を得られるように原料を配合しても、原料中の不純物や焼成時の雰囲気等の影響により、蛍光体の組成が変動する可能性がある。本発明の緑色蛍光体の組成は、そのような変動分をも包摂した表現である。

【0013】

本発明の緑色蛍光体の母体結晶が、 - AlONと同一の結晶構造を有しているか否かは、粉末X線回折測定により確認することができる。本発明の蛍光体の母体結晶が、 - AlONと同一の結晶構造を有していない場合には、発光色が緑色ではなくなったり、蛍光強度が大きく低下したりするので、好ましくない。本発明の緑色蛍光体において、 - AlONと同一の結晶構造である母体結晶は、単相の結晶であることが好ましいが、蛍光体特性に大きな影響がない限り、異相の結晶を含んでいても構わない。異相の結晶の有無もまた、粉末X線回折測定により目的の結晶相によるもの以外のピークの有無により判別することができる。また、 - AlONの構成元素が一部他の元素と置き換わることにより、格子定数が変化したものも本発明として含まれる。

【0014】

本発明の緑色蛍光体は、立方晶スピネル型AlON(即ち - AlON)結晶と同一の結晶構造を有する母体結晶に、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる1種以上の元素Mが固溶している蛍光体である。元素Mは、蛍光体の発光中心となる元素であり、本発明の緑色蛍光体では特にMnが好ましい。

【0015】

本発明の緑色蛍光体は、前記元素Mに加え、さらに元素Aが固溶している蛍光体である。元素Aは、元素M及びAl以外の1種以上の金属元素であり、Mgを含むことが好ましい。

。

10

20

30

40

50

【0016】

本発明の緑色蛍光体は、D90、D10およびD50を、前記蛍光体の粒度分布の積分値がそれぞれ90%、10%、50%に相当する粒径としたとき、 $(D90 - D10) / D50$ の式で示されるスパン値が、1.450以上2.200以下の範囲であることを特徴とする蛍光体である。前記スパン値が1.450未満であったり2.200を超えたりすると、蛍光体の発光効率が低くなり輝度が低下する傾向がある。

【0017】

また本発明の緑色蛍光体は、その組成式が $M_a A_b Al_c O_d Ne_e$ （但し、Mは元素M、Aは元素A、Alはアルミニウム、Oは酸素、Nは窒素であり、 $a + b + c + d + e = 1$ を満たす）で示すことができ、 $0.00001 < a < 0.1$ であることが好ましい。aが0.00001より小さいと発光中心となる元素Mが少ないため輝度が低下する。またaが0.1より大きいと、濃度消光と呼ばれる元素M同士間の干渉現象により輝度が低下する。

10

【0018】

また本発明の緑色蛍光体は、前記本発明の組成式において、 $0.001 < b < 0.40$ であることが好ましい。bがこの範囲を外れると蛍光体の母体結晶が化学的に不安定になり、 $-AlON$ で示される結晶相以外の結晶相（即ち異相）の割合が増えるため、輝度が低下する。

【0019】

本発明の緑色蛍光体の製造方法は、従来の $-AlON$ 系蛍光体の製造方法と同様の製造方法を用いることができる。ここでは、本発明の一つの実施形態である $-AlON$ 結晶中に元素Mと元素Aとが固溶した結晶を得る方法として、結晶を構成しうる原料を混合した粉末を、窒素雰囲気中において所定の温度範囲で焼成する方法を例示するが、特にこの方法に限定されるものではない。

20

【0020】

前記の製造方法は、本発明の緑色蛍光体の原料として、元素M、元素A、アルミニウム、酸素、及び窒素を含む単体及び/または化合物を用意して、目的の蛍光体を得られるような配合で前記原料を混合する準備工程と、これを焼成して本発明の緑色蛍光体を得る焼成工程を含む製造方法である。なお、前記元素Mを含む単体または化合物とは、元素Mを含む金属、元素Mの酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物、またはこれらを組み合わせたものである。また前記元素Aを含む単体または化合物とは、元素Aを含む金属、元素Aの酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物、またはこれらを組み合わせたものである。さらに前記アルミニウムを含む単体または化合物とは、アルミニウム、アルミニウム合金、酸化アルミニウムや窒化アルミニウム、またはこれらを組み合わせたものである。本発明の緑色蛍光体の原料となる酸素や窒素は、前記酸化物及び窒化物、また焼結する炉内中の雰囲気ガス（窒素ガス）から供給することができる。これら各原料は、固体であれば粉末状であることが好ましく、焼成する前に予め均一に混合することが好ましい。

30

【0021】

前記予め均一に混合した原料（以降、原料混合粉末という）は、焼成容器内に充填して焼成する。焼成容器は、少なくとも焼成温度の窒素雰囲気下において十分化学的、物理的（機械的）に安定で、原料混合粉末及びその反応生成物と反応しにくい材質で構成されることが好ましく、例えば窒化ホウ素製、カーボン製などが挙げられる。

40

【0022】

原料混合粉末を充填した焼成容器は焼成炉にセットし、好ましくは1500以上2200以下の窒素雰囲気中で焼成する。焼成温度が1500より低いと未反応残存量が多くなり、焼成温度が2200より高くなると目的とする蛍光体の母体結晶が分解するので好ましくない。

【0023】

焼成時間は、未反応の原料が多く残存したり、蛍光体の粒子の成長が不足したり、或いは

50

実用的な面での生産性の低下という不都合が生じない時間範囲が選択される。本発明の好ましい実施形態では、焼成時間は1時間以上24時間以下としてよい。

【0024】

焼成雰囲気圧力は、焼成温度に応じて選択される。雰囲気圧力が高いほど、本発明の緑色蛍光体の母体結晶の分解開始温度は高くすることが可能であるが、工業的生産性を考慮すると1MPa未満とすることが好ましい。

【0025】

原料混合粉末を焼成して得られる焼成物の状態は、原料混合粉末の配合割合や焼成条件により、粉体状、塊状、焼結体と様々である。蛍光体として使用する場合には、解砕や粉碎及び/又は分級操作を組み合わせて焼成物を所定の粒子サイズとすることができる。

10

【0026】

本発明の緑色蛍光体の製造にあつては、蛍光体中の不純物を除去するための酸処理工程を、また蛍光体の結晶性を向上させることを目的とするアニール処理工程を更に設け、実施しても良い。

【0027】

本発明の緑色蛍光体は、発光光源と本発明の蛍光体を含む発光素子に使用することができる。特に発光光源として、350nm以上500nm以下の波長を含有する紫外光や可視光を放射するLEDを用い、本発明の蛍光体に照射すると、波長510nmから550nmに蛍光ピークのある緑色光を発する。このため、例えば紫外LEDや青色LEDを発光光源として用い、本発明の緑色蛍光体と、さらに赤色の蛍光体とを組み合わせると発光素子となすことにより、容易に白色光の発光素子を得ることができる。

20

【実施例】

【0028】

以下に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。但し本発明は、これら実施例の記載のみに限定されるものではない。

【0029】

(実施例1)

実施例1の蛍光体の原料として、酸化アルミニウム粉末(Al₂O₃、TM-DARグレード、大明化学株式会社製)、窒化アルミニウム粉末(AlN、Eグレード、株式会社トクヤマ社製)、酸化マグネシウム粉末(MgO、和光純薬工業社製)、酸化マンガン粉末(MnO、高純度化学研究所製)を用い、Mn:Mg:Al:O:N=0.0179:0.0625:0.3482:0.5089:0.0625のモル比率となるように10分間乾式混合した。混合後の原料を目開き250μmのナイロン製篩で分級して大きさを揃え、原料混合粉末とした。分級した原料混合粉末の13gを、蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器(N-1グレード、デンカ社製)に充填した。

30

【0030】

原料混合粉末を充填した前記窒化ホウ素製容器をカーボンヒーターの電気炉内に速やかにセットし、炉内は0.1Pa以下まで十分に真空排気した。真空排気したまま、毎時300の昇温速度で加熱を開始し、1000到達後からは炉内に窒素ガスを導入し、炉内雰囲気圧力を0.8MPaとした。炉の内容積を1とした場合に1分間に炉内に流す窒素ガスの体積は0.02の比でガス導入を行い、圧力が一定となる様に窒素ガスの排気も並行して行った。窒素ガス導入開始後も、そのまま毎時300の昇温速度で加熱し続けて1900まで昇温し、1900の温度を保ちながら4時間の原料混合物を焼成した。

40

【0031】

所定時間経過して冷却後、炉から回収した窒化ホウ素製容器内からは緑色の塊状物が回収されたが、前記塊状物をさらにボールミルで解砕し、さらに乳鉢粉碎と篩による分級操作により実施例1の蛍光体を得た。

【0032】

乳鉢粉碎と篩による分級操作の条件を変えたこと以外は、実施例1と同じ条件で実施例2~3、比較例1~2の蛍光体を作製した。

50

【0033】

(結晶構造の確認)

実施例1～3、比較例1、2の蛍光体サンプルに対して、X線回折装置(Ultima IV、リガク社製)を用い、CuK α 線を用いた粉末X線回折を行った。得られたX線回折パターンは、全てのサンプルでAlON結晶と同一の回折パターンが認められ、主結晶相がAlON結晶と同一の結晶構造を有することが確認された。

【0034】

(スパン値の測定)

実施例1～3、比較例1、2の蛍光体サンプルの粒度分布を、粒度分布測定装置(マイクロトラックMT3000II、マイクロトラック・ベル社製)を用い、レーザー回折・散乱法により測定した。これら各スパン値を表1に記載した。

10

【0035】

(蛍光スペクトルの測定)

実施例1～3、比較例1、2の蛍光体サンプルに対して、ローダミンBと副標準光源により補正した分光蛍光光度計(F-7000、日立ハイテクノロジーズ社製)を用いて蛍光スペクトルを測定した。測定には、光度計に付属の固体試料ホルダーを使用し、励起波長445nmでの蛍光スペクトルを求めた。その結果、蛍光スペクトルのピーク波長は全てのサンプルで520nmであった。

【0036】

(輝度の評価)

実施例1～3、比較例1、2の緑色蛍光体の輝度は、各蛍光スペクトルのピーク波長における蛍光ピーク強度と、CIE標準比視感度の積から算出した。その結果を表1に示す。なお、輝度は実施例1を100%とした場合の相対値として示し、輝度が95%以上であれば、優れた輝度を示す緑色蛍光体であると判定した。

20

【0037】

表1に示した結果から、本発明の実施により、より輝度の高いAlON系緑色蛍光体、前記蛍光体を含む発光素子、及び前記発光素子を用いた発光装置を提供することが可能であることが示された。

【0038】

【表 1】

	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)	スパン値	輝度(%)※
実施例1	18.54	52.88	110.5	1.739	100.0
実施例2	28.14	51.87	105.1	1.484	115.0
実施例3	28.14	60.16	157.60	2.152	119.0
比較例1	6.936	12.38	20.48	1.094	36.7
比較例2	19.83	50.38	138.70	2.359	74.3

※実施例1の発光ピーク強度値を100%とする相対値

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 XA07 XA08 XA12 XA13 YA25 YA58 YA59 YA60
YA62 YA63 YA64 YA65 YA66 YA69 YA70
5F142 AA02 AA86 DA02 DA22 DA44 DA63 DA72 DA73 GA11 GA21