

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5234781号
(P5234781)

(45) 発行日 平成25年7月10日(2013.7.10)

(24) 登録日 平成25年4月5日(2013.4.5)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	C Q D	
C09K 11/80	(2006.01)	C09K 11/80		
H01L 33/50	(2010.01)	H01L 33/00	4 1 0	

請求項の数 19 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2008-502746 (P2008-502746)	(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
(86) (22) 出願日	平成19年2月22日(2007.2.22)	(72) 発明者	解 栄軍 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/053324	(72) 発明者	広崎 尚登 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立 行政法人物質・材料研究機構内
(87) 国際公開番号	W02007/099862		
(87) 国際公開日	平成19年9月7日(2007.9.7)		
審査請求日	平成22年2月5日(2010.2.5)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-47729 (P2006-47729)		
(32) 優先日	平成18年2月24日(2006.2.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	藤原 浩子
		(56) 参考文献	国際公開第2006/016711 (W O, A1)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体とその製造方法および発光器具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $M_a A_b Al_c O_d N_e$ (ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる少なくとも1種以上であり、Aは、Si、Mg、Caから選ばれる少なくとも1種以上であり、式中 $a + b + c + d + e = 1$ とする) で示される無機結晶であって、AlON結晶、またはAlON固溶体結晶であるか、あるいはAlONと同一の結晶構造を持ち、金属元素Mが固溶してなる無機結晶を含む蛍光体であって、パラメータ a、b、c、d、eは、

0.00001 a 0.1.....(i)
0 b 0.40.....(ii)
0.10 c 0.48.....(iii)
0.25 d 0.60.....(iv)
0.02 e 0.35.....(v)

10

以上の条件を満たし、励起源を照射することにより波長300nmから700nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

A元素を含まない、すなわちb値が0であり、パラメータc、d、eが、

0.25 c 0.48.....(vi)
0.45 d 0.60.....(vii)
0.02 e 0.20.....(viii)

の条件を満たすことを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

20

【請求項 3】

前記無機結晶は、A l O N 結晶、または A l O N 固溶体結晶であり、金属イオンを構成する金属元素 M が固溶した請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

前記励起源が 1 0 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下の波長を持つ紫外線または可視光、電子線、X 線のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

金属イオンを構成する金属元素 M として少なくとも E u を含有し、励起源を照射することにより波長 3 5 0 n m から 4 5 0 n m の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

10

【請求項 6】

2 3 0 n m から 3 5 0 n m の範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする請求項 5 に記載の蛍光体。

【請求項 7】

金属イオンを構成する金属元素 M として少なくとも C e を含有し、励起源を照射することにより波長 3 5 0 n m から 4 5 0 n m の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 8】

2 3 0 n m から 3 5 0 n m の範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする請求項 7 に記載の蛍光体。

20

【請求項 9】

金属イオンを構成する金属元素 M として少なくとも M n を含有し、励起源を照射することにより波長 4 7 0 n m から 5 7 0 n m の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 1 0】

2 3 0 n m から 4 5 0 n m の範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする請求項 9 に記載の蛍光体。

【請求項 1 1】

金属イオンを構成する金属元素 M として少なくとも C e と M n を含有し、励起源を照射することにより波長 4 7 0 n m から 5 7 0 n m の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

30

【請求項 1 2】

1 5 0 n m から 3 5 0 n m の範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする請求項 1 1 に記載の蛍光体。

【請求項 1 3】

元素 M の金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せ（ただし、M は、M n、C e、E u から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）と、元素 A の金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せ（ただし、A は、S i、M g、C a から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）と、窒化アルミニウムと、酸化アルミニウムとを少なくとも含む原料混合物を、相対嵩密度 4 0 % 以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に、0 . 1 M P a 以上 1 0 0 M P a 以下の窒素雰囲気中において、1 5 0 0 以上 2 2 0 0 以下の温度範囲で焼成することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体の製造方法。

40

【請求項 1 4】

3 3 0 ~ 4 7 0 n m の波長の光を発する発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、前記蛍光体は、請求項 1 に記載の蛍光体を含むことを特徴とする照明器具。

【請求項 1 5】

前記発光光源は L E D または L D を含み、前記蛍光体は、3 3 0 ~ 4 2 0 n m の励起光により 5 5 0 n m ~ 6 0 0 n m の波長に発光ピークを持つ黄色蛍光体をさらに含むことを特徴とする請求項 1 4 に記載の照明器具。

50

【請求項 16】

前記発光光源はLEDまたはLDを含み、
前記蛍光体は、330～420nmの励起光により600nm～700nmの波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体をさらに含むことを特徴とする請求項15に記載の照明器具。

【請求項 17】

前記発光光源はLEDまたはLDを含み、
前記蛍光体は、330～420nmの励起光により450nm～500nmの波長に発光ピークを持つ青色蛍光体をさらに含むことを特徴とする請求項16に記載の照明器具。

【請求項 18】

励起源と蛍光体を含む画像表示装置であって、前記蛍光体は請求項1に記載の蛍光体を
含むことを特徴とする画像表示装置。 10

【請求項 19】

蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FEDまたはSED)
、または陰極線管(CRT)のいずれかを含み、
前記励起源が加速電圧10V以上30kV以下の電子線であることを特徴とする請求項
18に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、AlON(酸窒化アルミニウム)結晶、またはAlON固溶体結晶、あるいはAlONと同一の結晶構造を有する無機結晶を、母体結晶とする蛍光体と、その製造方法、およびその用途に関する。さらに詳細には、該用途は該蛍光体の有する性質、すなわち300nm以上700nm以下の波長にピークを持つ光を発する特性を利用した照明器具および画像表示装置の発光器具に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、蛍光表示管(VFD(Vacuum-Fluorescent Display))、フィールドエミッションディスプレイ(FED(Field Emission Display))またはSED(Surface-Conduction Electron-Emitter Display))、プラズマディスプレイパネル(PDP(Plasma Display Panel))、陰極線管(CRT(Cathode-Ray Tube))、白色発光ダイオード(LED(Light-Emitting Diode))などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要があり、
蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下し易く、輝度低下のない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍
光体に代わり、輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体、酸窒化物蛍光体、窒
化物蛍光体などの、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。 40

【0003】

このサイアロン蛍光体の一例は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。まず、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1MPa)の窒素中において1700の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造される(例えば、特許文献1参照)。このプロセスで得られるEuイオン(Eu^{2+})を付活したサイアロンは、450から500nmの青色光で励起されて550から600nmの黄色の光を発 50

する蛍光体となることが報告されている。また、型サイアロンに希土類元素を添加した蛍光体（特許文献2参照）が知られており、Tb、Yb、Agを付活したものは525nmから545nmの緑色を発光する蛍光体となることが示されている。さらに、型サイアロンにEu²⁺を付活した緑色の蛍光体（特許文献3参照）が知られている。

【0004】

酸窒化物蛍光体の一例は、JEM相(LaAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z)を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体（特許文献4参照）、La₃Si₈N₁₁O₄を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体（特許文献5参照）が知られている。

【0005】

窒化物蛍光体の一例は、CaAlSiN₃を母体結晶としてEu²⁺を付活させた赤色蛍光体（特許文献6参照）が知られている。また、AlNを母体とする蛍光体として、非特許文献1には、3価のEuイオン(Eu³⁺)を添加した蛍光体（即ちAlN:Eu³⁺）を室温でマグネトロンスパッタリング法により非晶質セラミックス薄膜を合成し、580nm~640nmにEuイオン(Eu³⁺)からの発光ピークを有するオレンジ色あるいは赤色蛍光体が得られたと報告されている。非特許文献2には、非晶質AlN薄膜にTb³⁺を付活した蛍光体が電子線励起で543nmにピークを持つ緑色に発光すると報告されている。非特許文献3にはAlN薄膜にGd³⁺を付活した蛍光体が報告されている。しかし、これらのAlN基の蛍光体はいずれも照明や画像表示装置用途に向かない非晶質の薄膜である。

【0006】

電子線を励起源とする画像表示装置(VFD、FED、SED、CRT)用途の青色蛍光体としては、Y₂SiO₅を母体結晶としてCeを固溶させた蛍光体（特許文献7）やZnSにAgなどの発光イオンを固溶させた蛍光体（特許文献8）が報告されている。

【0007】

本発明者は、AlN構造を持つ結晶を母体結晶とし、2価のEuイオン(Eu²⁺)を添加した蛍光体（即ちAlN:Eu²⁺）を特許文献9（未公開）において提案した。この蛍光体は、AlNにSi₃N₄とEu₂O₃を添加して1800以上の高温で焼成することにより得られるものであり、AlN結晶構造にSiとEuと酸素とが固溶して2価のEuイオン(Eu²⁺)が安定化することにより、Eu²⁺由来の青色の蛍光が発現する。

【0008】

【特許文献1】特許第3668770号明細書

【特許文献2】特開昭60-206889号公報

【特許文献3】特開2005-255895号公報

【特許文献4】国際公開第2005/019376号パンフレット

【特許文献5】特開2005-112922号公報

【特許文献6】国際公開第2005/052087号パンフレット

【特許文献7】特開2003-55657号公報

【特許文献8】特開2004-285363号公報

【特許文献9】特願2004-234690号明細書

【非特許文献1】Meghan L. Caldwell、他、「Visible Luminescent Activation of Amorphous AlN:Eu Thin-Film Phosphors with Oxygen」、MRS Internet Journal Nitride Semiconductor Research、6巻、13号、1~8ページ、2001年。

【非特許文献2】H. H. Richardson、他、「Thin-film electroluminescent devices grown on plastic substrates using an amorphous AlN:Tb³⁺ phosphor」、Applied Physics Letters、80巻、12号、2207~2209ページ、2002年。

10

20

30

40

50

【非特許文献3】U. Vetter, 他、「Intense ultraviolet cathodoluminescence at 318 nm from Gd³⁺-doped AlN」、Physics Letters、83巻、11号、2145~2147ページ、2003年。

【非特許文献4】H. X. Willems 他、「Neutron diffraction of γ -aluminium oxynitride」、Journal of materials science letters、第12巻、1470~1472ページ、1993年。

【非特許文献5】ICSD番号70032番、ICSD(Inorganic crystal structure database)データベース(Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany発行)。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、耐久性に優れ高い輝度を有する蛍光体として、赤色、黄色の他にも、紫色、青色や緑色の蛍光体が求められている。さらに、従来の窒化物をホストとする蛍光体は絶縁物質であり、電子線を照射しても、発光強度は低く、FEDなどの電子線励起の画像表示装置の用途には電子線で高輝度に発光する蛍光体が求められている。

【0010】

20

電子線励起で用いられる特許文献7に開示される窒化物の蛍光体は、使用中に劣化して発光強度が低下するおそれがあり、画像表示装置で色バランスが変化するおそれがあった。特許文献8に開示される硫化物の蛍光体は、使用中に分解が起こり、硫黄が飛散してデバイスを汚染するおそれがあった。

【0011】

本発明の目的は、このような要望に応えようとするものであり、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より発光特性に優れ、従来の窒化物蛍光体よりも耐久性に優れる蛍光体であり、中でも紫色、青色、緑色の蛍光体粉体を提供しようというものである。さらに、電子線で効率よく発光する紫色、青色、緑色の蛍光体粉体を提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0012】

本発明者においては、かかる状況の下で、AlON結晶に着目し、AlON結晶、またはAlON固溶体結晶、あるいはAlONと同一の結晶構造を有する無機結晶に、少なくとも金属イオンを構成する金属元素M(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる少なくとも1種以上)を固溶させた窒化物あるいは窒化物について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成範囲、特定の固溶状態および特定の結晶相を有するものは、300nm以上700nm以下の範囲の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体となることを見いだした。なかでも、Ceが固溶した特定の組成範囲のものは、紫外線や電子線励起で高い輝度の紫色から青色の発光を有し、照明用途や、電子線で励起される画像表示装置に適することを見いだした。

40

【0013】

非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3によれば、AlN非晶質薄膜にEu³⁺、Tb³⁺、Gd³⁺を付活した薄膜が電子線励起で発光することが報告されているが、結晶中に窒素と同程度の量の酸素を含む結晶であるAlON結晶を、蛍光体として使用しようと検討されたことはなかった。すなわち、特定の金属元素とケイ素とを固溶させたAlONまたはAlON固溶体結晶が紫外線および可視光や電子線またはX線で励起され高い輝度の発光を有する蛍光体として使用し得るといふ重要な発見は、本発明者において初めて見出されたものである。

【0014】

この知見を基礎にしてさらに鋭意研究を重ねた結果、特定波長領域で高い輝度の発光現

50

象を示す蛍光体とその蛍光体の製造方法、および優れた特性を有する照明器具、画像表示装置を提供することに成功した。以下(1)~(21)に、それぞれより具体的に述べる。

【0015】

(1) 組成式 $M_a A_b Al_c O_d N_e$ (ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる少なくとも1種以上であり、AはMおよびAl以外の1種または2種以上の金属元素であり、式中 $a + b + c + d + e = 1$ とする) で示され、パラメータ a、b、c、d、e は、

0.00001 a 0.1.....(i)

0 b 0.40.....(ii)

0.10 c 0.48.....(iii)

0.25 d 0.60.....(iv)

0.02 e 0.35.....(v)

10

以上の条件を満たし、励起源を照射することにより波長300nmから700nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする蛍光体。

【0016】

(2) A元素がSi、Mg、Caから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする上記(1)に記載の蛍光体。

【0017】

(3) A元素を含まない、すなわちb値が0であり、パラメータc、d、eが、

0.25 c 0.48.....(vi)

0.45 d 0.60.....(vii)

0.02 e 0.20.....(viii)

20

の条件を満たすことを特徴とする上記(1)に記載の蛍光体。

【0018】

(4) AlON結晶、またはAlON固溶体結晶、あるいはAlONと同一の結晶構造を持つ無機結晶に、少なくとも金属イオンを構成する金属元素M(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる少なくとも1種以上)が固溶してなることを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載の蛍光体。

30

【0019】

(5) AlON結晶、またはAlON固溶体結晶に、金属イオンを構成する金属元素Mが固溶した上記(4)に記載の蛍光体。

【0020】

(6) 前記励起源が100nm以上500nm以下の波長を持つ紫外線または可視光、電子線、X線のいずれかであることを特徴とする上記(1)から(5)のいずれかに記載の蛍光体。

【0021】

(7) 金属イオンを構成する金属元素Mとして少なくともEuを含有し、励起源を照射することにより波長350nmから450nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の蛍光体。

40

【0022】

(8) 230nmから350nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする上記(7)に記載の蛍光体。

【0023】

(9) 金属イオンを構成する金属元素Mとして少なくともCeを含有し、励起源を照射することにより波長350nmから450nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の蛍光体。

【0024】

(10) 230nmから350nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを

50

特徴とする前記(9)に記載の蛍光体。

【0025】

(11) 金属イオンを構成する金属元素Mとして少なくともMnを含有し、励起源を照射することにより波長470nmから570nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の蛍光体。

【0026】

(12) 230nmから450nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする上記(11)に記載の蛍光体。

【0027】

(13) 金属イオンを構成する金属元素Mとして少なくともCeとMnを含有し、励起源を照射することにより波長470nmから570nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする上記(1)から(6)のいずれかに記載の蛍光体。

10

【0028】

(14) 150nmから350nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークを持つことを特徴とする上記(13)に記載の蛍光体。

【0029】

(15) Mの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せ(ただし、Aは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cdから選ばれる1種または2種以上の元素)と、窒化アルミニウムと、酸化アルミニウムとを少なくとも含む原料混合物を、相対嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に、0.1MPa以上100MPa以下の窒素雰囲気中において、1500以上2200以下の温度範囲で焼成することを特徴とする上記(1)から(14)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

20

【0030】

(16) 330~470nmの波長の光を発する発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、前記蛍光体は、上記(1)から(14)のいずれかに記載の蛍光体を含むことを特徴とする照明器具。

【0031】

(17) 前記発光光源はLEDまたはLDを含み、前記蛍光体は、330~420nmの励起光により550nm~600nmの波長に発光ピークを持つ黄色蛍光体をさらに含むことを特徴とする上記(16)に記載の照明器具。

30

【0032】

(18) 前記発光光源はLEDまたはLDを含み、前記蛍光体は、330~420nmの励起光により600nm~700nmの波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体をさらに含むことを特徴とする上記(16)または(17)に記載の照明器具。

【0033】

(19) 前記発光光源はLEDまたはLDを含み、前記蛍光体は、330~420nmの励起光により450nm~500nmの波長に発光ピークを持つ青色蛍光体をさらに含むことを特徴とする上記(16)から(18)のいずれかに記載の照明器具。

【0034】

(20) 励起源と蛍光体を含む画像表示装置であって、前記蛍光体は上記(1)から(14)のいずれかに記載の蛍光体を含むことを特徴とする画像表示装置。

40

【0035】

(21) 蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FEDまたはSED)または陰極線管(CRT)のいずれかを含み、前記励起源が加速電圧10V以上30kV以下の電子線であることを特徴とする上記(20)に記載の画像表示装置。

【発明の効果】

【0036】

本発明の蛍光体は、発光中心となる金属イオンが固溶したAlON結晶またはAlON固溶体結晶相あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶相を含有してよい。本発明

50

の蛍光体は、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体と比べて400nm～550nmでの発光強度を高くすることができ、白色LEDの用途の紫、青色、緑色蛍光体として優れることが期待される。励起源に曝された場合に、この蛍光体は、輝度が低下し難い。さらに、電子線で効率よく発光するため、VFD、FED、SED、CRTなどに好適に使用され得る有用な蛍光体である。

【0037】

本発明の蛍光体は、発光中心となる金属イオンが固溶したAlON結晶またはAlON固溶体結晶相あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶相を主成分として含むことができる。例えば、蛍光体としての機能を発揮する成分が主に発光中心となる金属イオンが固溶したAlON結晶またはAlON固溶体結晶相であってもよい。また、その含有量が10質量%以上である場合を含むことができる。従って、本発明の蛍光体は、このようなAlON結晶またはAlON固溶体結晶相あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶相以外に、例えば、導電性物質を1種または2種以上含んでもよい。さらに、その他の性質を有する物質を含むことを妨げない。また、発光中心となる金属イオンが固溶したAlON結晶またはAlON固溶体結晶相あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶相を含む場合は、如何なる形態、構造、状態であっても本発明の蛍光体に含まれるとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】単相型AlONのX線回折チャートである。

【図2】実施例21のX線回折チャートである。

【図3】実施例10の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図4】実施例21の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図5】実施例23の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図6】実施例29の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図7】実施例10の電子線励起によるカソードルミネッセンススペクトルである。

【図8】実施例21の電子線励起によるカソードルミネッセンススペクトルである。

【図9】実施例44の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図10】実施例45の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図11】実施例46の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトルである。

【図12】本発明による照明器具(LED照明器具)の概略図である。

【図13】本発明による画像表示装置(プラズマディスプレイパネル)の概略図である。

【図14】本発明による画像表示装置(フィールドエミッションディスプレイ)の概略図である。

【符号の説明】

【0039】

1 本発明の緑色蛍光体(実施例21)と黄色蛍光体と赤色蛍光体との混合物

2 LEDチップ

3、4 導電性端子

5 ワイヤーボンド

6 樹脂層

7 容器

8 赤色蛍光体

9 緑色蛍光体

10 青色蛍光体

11、12、13 紫外線発光セル

14、15、16、17 電極

18、19 誘電体層

20 保護層

21、22 ガラス基板

10

20

30

40

50

- 5 1 ガラス
- 5 2 陰極
- 5 3 陽極
- 5 4 ゲート
- 5 5 エミッタ
- 5 6 蛍光体
- 5 7 電子

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

以下、本発明の実施例について詳しく説明する。

10

【0041】

本発明の蛍光体は、A1ON結晶、またはA1ON固溶体結晶、あるいはA1ONと同一の結晶構造を有する無機結晶を含むことができる。A1ON結晶は、非特許文献4および5に記載されている様に、立方晶系スピネル型の結晶構造を持つ結晶であり、A1ONとも呼ばれる。この結晶は、AlNにAl₂O₃を混合して1850で焼成することにより合成される。また、A1ON固溶体結晶とは、A1ONの結晶構造を保ったまま酸素/窒素比が変化しているか、または、他の元素が添加されている結晶である。他の元素の添加としては、ケイ素を含むもの、Mgを含むもの、などを挙げることができる。A1ONと同一の結晶構造を有する無機結晶とは、A1ON結晶の構造を保ったまま、Al、O、Nの一部またはすべてが他の元素で置換された結晶である。

20

【0042】

本発明では、これらの結晶を母体結晶として用いることができる。A1ON結晶またはA1ON固溶体結晶は、X線回折や中性子線回折により同定することができる。結晶構造の詳細は、非特許文献4および5に記載されており、これらに記載された格子定数、空間群、原子位置のデータから結晶構造やX線回折パターンは一義的に決定される。また、純粋なA1ON結晶またはA1ON固溶体結晶と同一の回折を示す物質の他に、構成元素が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の一部として含まれる。

【0043】

本発明では、A1ON結晶またはA1ON固溶体結晶あるいはA1ONと同一の結晶構造を有する結晶を母体結晶として、これに光学活性な金属元素M(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる少なくとも1種以上)が固溶されることにより、優れた光学特性を持つ蛍光体となる。なかでも、Mn、Ce、Euが固溶した蛍光体は高輝度の蛍光体となる。

30

【0044】

ケイ素が固溶したものはすぐれた発光特性を示す。Siは4価の元素であるため、Siが固溶することにより、2価のイオンであるEu²⁺やMn²⁺が結晶内で安定に存在できるようになり、これらのイオンが結晶内に取り込まれやすくなる。これにより、蛍光体の輝度向上に寄与していると考えられる。

【0045】

本発明の蛍光体の主成分である無機結晶の組成としては、組成式M_aA_bAl_cO_dN_e(ただし、Aは、M、Al以外の1種または2種以上の金属元素であり、式中a+b+c+d+e=1とする)で示され、以下の条件を全て満たす値から選ばれる組成範囲が好ましい。

40

- 0.00001 a 0.1.....(i)
- 0 b 0.40.....(ii)
- 0.10 c 0.48.....(iii)
- 0.25 d 0.60.....(iv)
- 0.02 e 0.35.....(v)

【0046】

50

ここで、aは発光中心となる金属イオンを構成する金属元素Mの添加量を表し、原子比で0.00001以上0.1以下となるようにするのがよい。ここで、Mとして2種以上の金属イオンを用いる場合は、a値はそれぞれの金属イオンの添加量の合計を表す。a値が0.00001より小さいと発光中心となるイオンの数が少ないため発光輝度が低下するおそれがある。0.1より大きいとイオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下するおそれがある。bはA元素(MとAl以外の金属元素)の量であり、原子比で0以上0.40以下となるようにするのがよい。b値がこの範囲をはずれると結晶中の結合が不安定になりAlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶以外の結晶相の生成割合が増え、発光強度が低下するおそれがある。A元素としては、Si、Mg、Caなどを挙げることができる。A元素を含まない場合(b=0)は、純粋なAlON結晶をホストとする蛍光体となる。この場合、c値が0.25以上0.48以下の組成で、AlON含有率が高くなるため、特に高輝度の蛍光体を得られる。cはAl元素の量であり、原子比で0.10以上0.48以下となるようにするのがよい。c値がこの範囲をはずれるとAlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶以外の結晶相の生成割合が増え、発光強度が低下するおそれがある。dは酸素の量であり、原子比で0.25以上0.60以下となるようにするのがよい。A元素を含まない場合は、d値は原子比で0.45以上0.60以下となるようにするのがよい。d値がこの範囲をはずれるとAlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶以外の結晶相の生成割合が増え、発光強度が低下するおそれがある。eは窒素の量であり、0.02以上0.35以下となるようにするのがよい。A元素を含まない場合は、e値は原子比で0.02以上0.20以下となるようにするのがよい。e値がこの範囲をはずれるとAlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶以外の結晶相の生成割合が増え、発光強度が低下するおそれがある。さらに、AlON結晶またはAlON固溶体結晶の結晶構造あるいはAlONと同一の結晶構造を崩さない範囲で、非金属イオンとしてフッ素や塩素などを含むことができる。

【0047】

本発明の蛍光体を粉体として用いる場合は、樹脂への分散性や粉体の流動性などの点から平均粒径は0.1 μ m以上20 μ m以下が好ましい。また、粉体をこの範囲の単結晶粒子とすることにより、より発光輝度が向上する。

【0048】

なお、本明細書において、平均粒径とは、以下のように定義される。粒子径は、沈降法による測定においては沈降速度が等価な球の直径として、レーザ散乱法においては散乱特性が等価な球の直径として定義される。また、粒子径の分布を粒度(粒径)分布という。粒径分布において、ある粒子径より大きい質量の総和が、全粉体のその50%を占める場合の粒子径が、平均粒径D50として定義される。この定義および用語は、いずれも当業者において周知であり、例えば、JISZ8901「試験用粉体及び試験用粒子」、または、粉体工学会編「粉体の基礎物性」(ISBN4-526-05544-1)の第1章等諸文献に記載されている。本発明においては、分散剤としてヘキサメタクリン酸ナトリウムを添加した水に試料を分散させ、レーザ散乱式の測定装置を使用して、粒子径に対する体積換算の積算頻度分布を測定した。なお、体積換算と重量換算の分布は等しい。この積算(累積)頻度分布における50%に相当する粒子径を求めて、平均粒径D50とした。以下、本明細書において、平均粒径は、上述のレーザ散乱法による粒度分布測定手段によって測定した粒度分布の中央値(D50)に基づくことに留意されたい。平均粒径を求める手段については、上述以外にも多様な手段が開発され、現在も続いている現状にあり、測定値に若干の違いが生じることもあり得るが、平均粒径それ自体の意味、意義は明確であり、必ずしも上記手段に限定されないことを理解されたい。

【0049】

本発明の蛍光体は、100nm以上420nm以下の波長を持つ紫外線または可視光で励起すると効率よく発光するので、白色LED用途に好ましい。さらに、本発明の蛍光体

10

20

30

40

50

は、電子線またはX線によっても励起することができる。特に、電子線励起では、他の窒化物蛍光体より効率よく発光するため、電子線励起の画像表示装置の用途に好ましい。

【0050】

本発明の蛍光体に励起源を照射することにより波長300nmから700nmの範囲の波長にピークを持つ発光を発光し、その発光する色は、添加元素により異なる。

【0051】

金属イオンを構成する金属元素MとしてEuを含有する蛍光体は、励起源を照射することにより波長350nmから450nmの範囲の波長にピークを持つ紫外線、紫色、青色の発光を発する。励起源としては、紫外線、電子線、X線などで効率よく励起される。紫外線で励起する場合は、特に230nmから350nmの範囲の波長で効率よく励起される。本蛍光体は、真空紫外線や水銀原子が発する253.7nmの波長で発光するため、プラズマディスプレイ、蛍光灯、水銀ランプの用途に適している。

10

【0052】

金属イオンを構成する金属元素MとしてCeを含有する蛍光体は、励起源を照射することにより波長350nmから450nmの範囲の波長にピークを持つ紫外線、紫色、青色の発光を発する。励起源としては、紫外線、電子線、X線などで効率よく励起される。紫外線で励起する場合は、特に230nmから350nmの範囲の波長で効率よく励起される。本蛍光体は、真空紫外線や水銀原子が発する253.7nmの波長で発光するため、プラズマディスプレイ、蛍光灯、水銀ランプの用途に適している。

20

【0053】

金属イオンを構成する金属元素MとしてMnを含有する蛍光体は、励起源を照射することにより波長470nmから570nmの範囲の波長にピークを持つ青色、緑色の発光を発する。励起源としては、紫外線、電子線、X線などで効率よく励起される。紫外線や可視光で励起する場合は、特に230nmから460nmの範囲の波長で効率よく励起される。なかでも、420nmから450nmの波長における励起効率が高いため、この範囲の光を放つLEDと組み合わせた、白色あるいは有色LED照明の用途に適している。また、本蛍光体は、特に電子線で効率よく発光するため、CRTやFEDなどの電子線励起の画像表示素子用途の緑色蛍光体に適している。

【0054】

金属イオンを構成する金属元素MとしてCeとMnとを含有する蛍光体は、励起源を照射することにより波長470nmから570nmの範囲の波長にピークを持つ青色、緑色の発光を発する。励起源としては、紫外線、電子線、X線などで効率よく励起される。紫外線で励起する場合は、特に230nmから450nmの範囲の波長で効率よく励起される。本蛍光体は、真空紫外線や水銀原子が発する253.7nmの波長で発光するため、プラズマディスプレイ、蛍光灯、水銀ランプの用途に適している。また、高圧水銀ランプ用途にも適している。本蛍光体では、CeとMnとを含有することにより、Mn単独に比べて発光強度が高くなる。この理由は、CeイオンとMnイオンが共存すると、Ceが吸収したエネルギーをMnに伝達することにより、Mnイオンが効率よく発光するためと考えられる。CeとMnの混合比は特に規定しないが、 $Mn / (Ce + Mn)$ の値が0.2以上0.8以下で特にMnイオンからの発光輝度が高くなる。

30

40

【0055】

本発明では、蛍光発光の点からは、その構成成分たるAlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、AlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶の含有量が10質量%以上、より好ましくは50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、AlON結晶またはAlON固溶体結晶あるいはAlONと同一の結晶構造を有する結晶の含有量が少なくとも10質量%以上である。含有量の割合はX線回折測定を行い、AlON結晶またはAlON固溶体結晶相あるいは

50

A1ONと同一の結晶構造を有する結晶とそれ以外の結晶相についてリートベルト解析をすることにより求めることができる。簡易的には、A1ON結晶またはA1ON固溶体結晶相あるいはA1ONと同一の結晶構造を有する結晶とそれ以外の結晶相について、それぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。

【0056】

他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成される蛍光体において、導電性を持つ無機物質との混合物とすることができる。VFDやFEDなどにおいて、本発明の蛍光体を電子線で励起する場合には、蛍光体上に電子が溜まることなく外部に逃がすために、ある程度の導電性を持つことが好ましい。導電性物質としては、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。なかでも、酸化インジウムとインジウム-スズ酸化物(ITO)は、蛍光強度の低下が少なく、導電性が高いため好ましい。

10

【0057】

本発明の蛍光体は紫外、青、緑色に発色するが、黄色、赤色などの他の色との混合が必要な場合は、必要に応じてこれらの色を発色する無機蛍光体を混合することができる。他の無機蛍光体としては、酸化物、硫化物、酸硫化物、酸窒化物、窒化物結晶をホストとするものなどを使用することができるが、混合した蛍光体の耐久性が要求される場合は、酸窒化物や窒化物結晶をホストとするものがよい。酸窒化物や窒化物結晶をホストとする蛍光体としては、
 - サイアロン：Euの黄色蛍光体、
 - サイアロン：Ceの青色蛍光体、
 CaAlSiN₃：Euや(Ca, Sr)AlSiN₃：Euの赤色蛍光体(CaAlSiN₃結晶のCaの一部をSrで置換したもの)、JEM相をホストした青色蛍光体(LaAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z)：Ce)、La₃Si₈N₁₁O₄：Ceの青色蛍光体、AlN：Euの青色蛍光体などを挙げることができる。

20

【0058】

本発明の蛍光体は、組成により励起スペクトルと蛍光スペクトルが異なり、これを適宜選択組み合わせることによって、さまざまな発光スペクトルを有してなるものに設定することができる。その態様は、用途に基づいて必要とされるスペクトルに設定すればよい。

【0059】

本発明の蛍光体の製造方法は、特に限定されないが、一例として次の方法を挙げることができる。

30

【0060】

M元素(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Tm、Ybから選ばれる少なくとも1種以上の元素)を含む金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せと、アルミニウムを含む原料混合物を準備する。さらに、必要に応じて、A元素(ただし、AはMとAl以外の金属元素)を含む金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せを添加することができる。固溶体とする場合は必要に応じて固溶元素を含む金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物、酸窒化物またはそれらの組合せをさらに添加する。この原料混合物を、相対嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填する。そして、0.1MPa以上100MPa以下の窒素雰囲気中において、1500以上2200以下の温度範囲で焼成する。このようにすることにより、A1ON結晶またはA1ON固溶体結晶に、少なくとも、Mが固溶してなる本発明の蛍光体を製造することができる。最適焼成温度は組成により異なる場合もあり、適宜最適化することができる。一般的には、1700以上2000以下の温度範囲で焼成することが好ましい。このようにして高輝度の蛍光体が得られる。焼成温度が1500より低いと、A1ON結晶またはA1ON固溶体結晶の生成速度が低いことがある。また、焼成温度が2200を超えると特殊な装置が必要となり工業的に好ましくない。

40

【0061】

金属元素Mの出発原料としては、金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物を用いることができる。MがMnの場合は炭酸マンガンまたは酸化マンガン

50

を、Ceの場合は酸化セリウムを、Euの場合は酸化ユーロピウムを用いるのが好ましい。

【0062】

ケイ素源の出発原料としては、金属ケイ素、酸化ケイ素、窒化ケイ素、ケイ素を含む有機物前駆体、シリコンジイミド、シリコンジイミドを加熱処理して得られたアモルファス体、などを用いることができるが、一般的には窒化ケイ素を用いることができる。これらは、反応性に富み、高純度な合成物を得ることができることに加えて、工業原料として生産されており入手しやすい利点がある。窒化ケイ素としては、型、型、アモルファス体、およびこれらの混合物を用いることができる。

【0063】

アルミニウム源の出発原料としては、金属アルミニウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、アルミニウムを含む有機物前駆体などを用いることができるが、通常は窒化アルミニウムおよび酸化アルミニウムの混合物を用いるのがよい。これらは、反応性に富み、高純度な合成物を得ることができることに加えて、工業原料として生産されており入手しやすい利点がある。窒化アルミニウムと酸化アルミニウムの量は、目標とするAlON組成の酸素と窒素の割合から設計するとよい。

【0064】

焼成時の反応性を向上させるために、必要に応じて出発原料の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加することができる。無機化合物としては、反応温度で安定な液相を生成するものが好ましく、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Alの元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩が適している。さらに、これらの無機化合物は、単体で添加するほか2種以上を混合してもよい。なかでも、フッ化カルシウムおよびフッ化アルミニウムは合成の反応性を向上させる能力が高いため好ましい。無機化合物の添加量は特に限定されないが、出発原料である金属化合物の混合物100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下で、特に効果が大きい。0.1重量部より少ないと反応性の向上が少なく、10重量部を越えると蛍光体の輝度が低下するおそれがある。これらの無機化合物を添加して焼成すると、反応性が向上して、比較的短い時間で粒成長が促進されて粒径の大きな単結晶が成長し、蛍光体の輝度が向上する。

【0065】

窒素雰囲気は0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲のガス雰囲気がよい。より好ましくは、0.5MPa以上10MPa以下がよい。窒化ケイ素を原料として用いる場合、0.1MPaより低い窒素ガス雰囲気中で1820以上の温度に加熱すると、原料が熱分解し易くなるのであまり好ましくない。0.5MPaより高いとほとんど分解しない。10MPaあれば十分であり、100MPaを超えると特殊な装置が必要となり、工業生産に向かない。

【0066】

粒径数 μm の微粉末を出発原料とする場合、混合工程を終えた金属化合物の混合物は、粒径数 μm の微粉末が数百 μm から数mmの大きさに凝集した形態をなす(以下「粉体凝集体」と呼ぶ)。本発明では、粉体凝集体を高密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成する。さらに好ましくは高密度20%以下がよい。ここで、相対高密度とは、容器に充填された粉体の質量を容器の容積で割った値(高密度)と粉体の物質の真密度との比である。通常のサイアロンの製造では、加圧しながら加熱するホットプレス法や金型成形(圧粉)後に焼成を行なう製造方法が用いられるが、このときの焼成は粉体の充填率が高い状態で行われる。しかし、本発明では、粉体に機械的な力を加えることなく、また予め金型などを用いて成形することなく、混合物の粉体凝集体の粒度をそろえたものを、そのままの状態に容器などに高密度40%以下の充填率で充填する。必要に応じて、該粉体凝集体を、ふるいや風力分級などを用いて、平均粒径500 μm 以下に造粒して粒度制御することができる。また、スプレードライヤなどを用いて直接的に500 μm 以下の形状に造粒してもよい。また、容器は窒化ホウ素製を用いると蛍光体との反応が少ない利点がある

10

20

30

40

50

【0067】

高密度を40%以下の状態に保持したまま焼成するのは、原料粉末の周りに自由な空間がある状態で焼成するためである。最適な高密度は、顆粒粒子の形態や表面状態によって異なるが、好ましくは20%以下がよい。このようにすると、反応生成物が自由な空間に結晶成長するので結晶同士の接触が少なくなり、表面欠陥が少ない結晶を合成することが出来ると考えられる。これにより、輝度が高い蛍光体を得られる。高密度が40%を超えると焼成中に部分的に緻密化が起こって、緻密な焼結体となってしまう結晶成長の妨げとなり蛍光体の輝度が低下するおそれがある。また微細な粉体を得られ難い。また、粉体凝集体の大きさは500 μm以下が、焼成後の粉碎性に優れるため特に好ましい。

10

【0068】

次に、充填率40%以下の粉体凝集体を前記条件で焼成する。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得る。炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好ましい。焼成は、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼成方法によるのが、所定の範囲の高密度を保ったまま焼成するために好ましい。

【0069】

焼成して得られた粉体凝集体が固く凝集している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工業的に通常用いられる粉碎機により粉碎する。なかでも、ボールミル粉碎は粒径の制御が容易である。このとき使用するボールおよびポットは、窒化ケイ素焼結体またはサイアロン焼結体製等が好ましい。粉碎は平均粒径20 μm以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径20 nm以上10 μm以下である。平均粒径が20 μmを超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一になる。20 nm未満では、粉体を取り扱う操作性が悪くなる。粉碎だけで目的の粒径が得られない場合は、分級を組み合わせることができる。分級の手法としては、篩い分け、風力分級、液体中での沈殿法などを用いることができる。

20

【0070】

さらに、焼成後に無機化合物を溶解する溶剤で洗浄することにより、焼成により得られた反応生成物に含まれるガラス相、第二相、または不純物相などの蛍光体以外の無機化合物の含有量を低減すると、蛍光体の輝度が向上する。このような溶剤としては、水および酸の水溶液を使用することができる。酸の水溶液としては、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、有機酸とフッ化水素酸の混合物などを使用することができる。なかでも、硫酸とフッ化水素酸の混合物は効果が大きい。この処理は、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加して高温で焼成した反応生成物に対しては、特にその効果が大きい。

30

【0071】

以上の工程で微細な蛍光体粉末が得られるが、輝度をさらに向上させるには熱処理が効果的である。この場合は、焼成後の粉末、あるいは粉碎や分級により粒度調整された後の粉末を、1000 以上で焼成温度以下の温度で熱処理することができる。1000 より低い温度では、表面の欠陥除去の効果が少ない。焼成温度を超えると、粉碎した粉体同士が再度固着するため好ましくない。熱処理に適した雰囲気は、蛍光体の組成により異なるが、窒素、空気、アンモニア、水素から選ばれる1種または2種以上の混合雰囲気中を使用することができ、特に窒素雰囲気が欠陥除去効果に優れるため好ましい。

40

【0072】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は、通常酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、高輝度の可視光発光を持つことが特徴である。なかでも特定の組成では、紫色、青色、緑色の発光をすることが特徴であり、照明器具、画像表示装置に好適である。これに加えて、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

【0073】

本発明の照明器具は、少なくとも発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。照明

50

器具としては、LED照明器具、蛍光灯などがある。LED照明器具では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609号公報、特開平7-99345号公報、特許公報第2927279号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。この場合、発光光源は330~420nmの波長の光を発するものが望ましく、中でも330~420nmの紫外（または紫）LED発光素子またはLD発光素子が好ましい。

【0074】

これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となり得る。

【0075】

照明器具において本発明の蛍光体を単独で使用方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することができる。この一例として、330~420nmの紫外LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色蛍光体と、本発明の蛍光体（紫、青、緑）との組み合わせがある。このような黄色蛍光体としては特開2002-363554号公報に記載の - サイアロン：Eu²⁺ や特開平9-218149号公報に記載の (Y, Gd)₂(Al, Ga)₅O₁₂：Ce を挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、紫、青、または緑と、黄との2色の光が発せられ、この混合により白色の照明器具となる。

【0076】

別の一例として、330~420nmの紫外LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起され430nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の蛍光体（例えば緑色）との組み合わせがある。このような青色蛍光体としては、例えば、BaMgAl₁₀O₁₇：Eu²⁺ を、赤色蛍光体としては、国際公開第2005/052087号パンフレットに記載のCaSiAlN₃：Eu²⁺ を挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、赤、緑、青の3色の光が発せられ、この混合により白色の照明器具となる。

【0077】

別の手法として、330~420nmの紫外LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起され430nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、この波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色蛍光体と、この波長で励起されて600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の蛍光体（例えば、緑色）との組み合わせがある。このような青色蛍光体としては、例えば、BaMgAl₁₀O₁₇：Eu²⁺ を、このような黄色蛍光体としては特開2002-363554号公報に記載の - サイアロン：Eu²⁺ や特開平9-218149号公報に記載の (Y, Gd)₂(Al, Ga)₅O₁₂：Ce を、このような赤色蛍光体としては、国際公開第2005/052087号パンフレットに記載のCaSiAlN₃：Eu を挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する紫外光が蛍光体に照射されると、青、緑、黄、赤の4色の光が発せられ、光が混合されて白色または赤みがかった電球色の照明器具となる。

【0078】

なお、当然のことながら、照明器具における蛍光体の組み合わせは上記に限定されない。例えば、本発明の蛍光体が青色発光する場合には、本発明の蛍光体と上述の赤色蛍光体とを組み合わせてもよいし、本発明の蛍光体と上述の赤色蛍光体と上述の黄色蛍光体とを組み合わせてもよいし、本発明の蛍光体と上述の赤色蛍光体と上述の黄色蛍光体と緑色蛍光体（例えば、特開2005-255895号公報に記載の - サイアロン：Eu²⁺）とを組み合わせてもよい。また、本発明の蛍光体が緑色発光する場合には、本発明の蛍光体と上述の黄色蛍光体と上述の青色蛍光体との組み合わせも可能である。

【0079】

10

20

30

40

50

本発明の画像表示装置は少なくとも励起源と本発明の蛍光体で構成され、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FEDまたはSED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）などがある。本発明の蛍光体は、100～190nmの真空紫外線、190～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置を構成することができる。

【0080】

本発明の蛍光体は、電子線の励起効率が優れるため、加速電圧10V以上30kV以下で用いる、VFD、FED、SED、CRT用途に適している。

【0081】

FEDは、電界放射陰極から放出された電子を加速して陽極に塗布した蛍光体に衝突させて発光する画像表示装置であり、5kV以下の低い加速電圧で光ることが求められており、本発明の蛍光体を組み合わせることにより、表示装置の発光性能が向上する。

【0082】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0083】

<実施例1～43>

原料粉末は、比表面積 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素含有量0.79%の窒化アルミニウム粉末（トクヤマ製Fグレード）、比表面積 $13.6\text{ m}^2/\text{g}$ 、純度99.99%の酸化アルミニウム粉末（大明化学製タイミクロングレード）、純度99.9%の炭酸マンガングレード）、および純度99.9%の酸化ユーロピウム粉末および酸化セリウム粉末（信越化学製）を用いた。

【0084】

まず、理論組成の $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ である $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ を合成すべく、 Al_2O_3 と AlN 粉末とを75mol% Al_2O_3 -25mol% AlN の組成となるように秤量し、窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて混合した後に、直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつぼに投入し、黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.9995体積%の窒素を導入してガス圧力を1MPaとし、毎時500℃で1800℃まで昇温し、1800℃で4時間保持した。得られた焼成粉末を窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定（XRD）を行った。その結果、図1に示すように、ほぼ単相の型 $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ の生成が確認された。

【0085】

つぎに、金属元素Mを含む蛍光体を合成した。表1には、実施例1～43の設計組成をまとめる。表1に示す設計組成式 $\text{M}_a\text{A}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e\text{O}$ （ $a+b+c+d+e=1$ ）で示される化合物を得るべく、表2に示す質量比で原料粉末を秤量し、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒を用いて混合した後に、目開き $125\text{ }\mu\text{m}$ のふるいを通すことにより流動性に優れた粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつぼに自然落下させて入れたところ、高密度は15～30体積%であった。高密度は、投入した粉体凝集体の重量とるつぼの内容積と粉体の真密度から計算した。つぎに、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.9995体積%の窒素を導入してガス圧力を1MPaとし、毎時500℃で1800℃まで昇温し、1800℃で4時間保持した。合成した試料を窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定（XRD）を行った。図2に実施例21のX線回折の結果を示す。型 $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ 構造の結晶と酸化アルミニウムの第二相の生成が確認された。主ピークの高さの比より、型 $\text{Al}_7\text{O}_9\text{N}$ 構造の結晶

10

20

30

40

50

の生成比は90%以上と判断された。その他の試料についても、型A1ON構造の結晶の生成が確認された。また、試料によっては単相ではなく、酸化アルミニウムの第二相が主ピーク高さの比で10%程度混入していた。

【0086】

【表1】

実施例	設計組成						
	a			b	c	d	e
	Mn	Ce	Eu	A	Al	O	N
1		0.022			40.685	55.755	3.538
2		0.023			40.886	54.549	4.543
3		0.024			41.152	52.945	5.879
4		0.024			41.438	51.225	7.313
5		0.025			41.746	49.374	8.855
6		0.012			41.164	52.943	5.881
7		0.047			41.128	52.949	5.875
8		0.118			41.055	52.962	5.865
9		0.236			40.933	52.983	5.848
10		1.201			39.940	53.153	5.706
11		1.696			39.431	53.240	5.633
12		2.454			38.650	53.374	5.521
13		2.970			38.119	53.465	5.446
14		3.762			37.304	53.605	5.329
15	0.012				41.167	52.940	5.881
16	0.024				41.157	52.940	5.880
17	0.047				41.138	52.938	5.877
18	0.118				41.079	52.934	5.868
19	0.237				40.982	52.927	5.855
20	1.208				40.181	52.870	5.740
21	1.710				39.768	52.841	5.681
22	2.484				39.130	52.795	5.590
23			0.022		40.690	55.750	3.538
24			0.012		41.453	51.219	7.315
25	3.020	0.126			38.560	52.786	5.509
26	3.024	0.252			38.426	52.808	5.489
27	3.044	0.761			37.887	52.896	5.412
28	3.063	1.276			37.340	52.986	5.334
29	3.082	1.798			36.787	53.077	5.255
30	0.120	1.204			39.838	53.147	5.691
31	0.241	1.207			39.735	53.140	5.676
32	1.231	1.231			38.895	53.086	5.556
33	1.741	1.244			38.462	53.058	5.495
34	2.526	1.263			37.796	53.015	5.399
35	1.772		0.025		39.973	51.176	7.054
36	1.775		0.127		39.886	51.173	7.039
37	1.779		0.254		39.777	51.170	7.020
38	1.796		0.770		39.336	51.157	6.942
39	0.123		0.246		41.158	51.211	7.263
40	0.246		0.246		41.055	51.207	7.245
41	0.747		0.249		40.638	51.195	7.171
42	1.258		0.252		40.212	51.183	7.096
43	2.582		0.258		39.108	51.150	6.901
44	0.974			19.400	21.900	28.000	29.700
45	0.536			35.600	11.500	50.300	2.030
46	0.536			35.600	11.500	50.300	2.030

【0087】

【表 2】

実施例	原料混合組成 (質量%)				
	AlN	Al ₂ O ₃	MnCO ₃	CeO ₂	Eu ₂ O ₃
1	7.099	92.714		0.187	
2	9.115	90.693		0.192	
3	11.793	88.009		0.198	
4	14.667	85.127		0.206	
5	17.756	82.031		0.213	
6	11.804	88.096		0.100	
7	11.770	87.834		0.396	
8	11.700	87.313		0.987	
9	11.584	86.450		1.966	
10	10.699	79.842		9.459	
11	10.281	76.721		12.998	
12	9.682	72.249		18.069	
13	9.300	69.399		21.301	
14	8.751	65.308		25.941	
15	11.809	88.121	0.070		
16	11.801	88.069	0.130		
17	11.785	87.945	0.270		
18	11.738	87.602	0.660		
19	11.661	87.019	1.320		
20	11.046	82.434	6.520		
21	10.744	80.186	9.070		
22	10.300	76.860	12.840		
23	7.099	92.711			0.190
24	14.681	85.219			0.100
25	9.905	73.915	15.230	0.950	
26	9.804	73.156	15.150	1.890	
27	9.407	70.209	14.830	5.554	
28	9.027	67.364	14.540	9.069	
29	8.663	64.642	14.250	12.445	
30	10.626	79.303	0.630	9.441	
31	10.554	78.761	1.260	9.425	
32	9.986	74.512	6.210	9.292	
33	9.707	72.436	8.630	9.227	
34	9.296	69.373	12.200	9.131	
35	13.291	77.139	9.360		0.210
36	13.178	76.482	9.320		1.020
37	13.038	75.662	9.270		2.030
38	12.492	72.508	9.060		5.940
39	14.292	82.948	0.680		2.080
40	14.193	82.387	1.350		2.070
41	13.802	80.108	4.030		2.060
42	13.416	77.874	6.670		2.040
43	12.478	72.432	13.090		2.000

10

20

30

40

【0088】

この様にして得られた粉末に、波長254nmの光を発するランプで照射した結果、紫から緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した。表3に、実施例1～43のホトルミネッセンス測定における、励起ピーク波長、発光ピーク波長、蛍光発光強度結果をまとめる。表3に示す様に、これらの粉末は280～450nmの範囲の波長に励起スペクトルのピークがあり、励起スペクトルのピーク波長での励起において、390～520nmの範囲の波長に発光スペクトルのピークを持つ光を発する蛍光体であることが分かった。なお、励起スペクトルおよび発光スペクトルの発光強度(カウント値)は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例内でしか比較できない

50

。実施例 10、実施例 21、実施例 23、実施例 29 の励起発光スペクトルを、それぞれ図 3 から図 6 に示す。なお、図中、縦軸の表示範囲を超えているピークは励起光の直接光や倍光が表示されているものであり、本来のスペクトルではないので、無視してよい。また、図 5 と図 6 では、測定時に十分の一の ND フィルターを使用しているため、実際の発光強度（カウント値）は図の表示の 10 倍の値である。

【 0 0 8 9 】

【表 3】

実施例	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	発光強度 (任意単位)
1	304	393	2280
2	306	402	2236
3	306	405	2054
4	306	404	1880
5	306	403	1220
6	306	404	2287
7	302	406	3038
8	282	371	5058
9	282	378	7628
10	293	388	16440
11	290	386	13510
12	292	387	11800
13	292	392	11010
14	292	394	7680
15	444	509	1186
16	444	510	1545
17	444	511	1384
18	444	510	1163
19	444	510	1479
20	444	511	2448
21	444	511	2800
22	444	511	2410
23	300	403	4800
24	364	503	1204
25	280	516	23950
26	280	517	26130
27	281	516	36000
28	281	516	38320
29	283	516	39380
30	282	516	28990
31	283	516	29280
32	283	516	30830
33	283	516	34170
34	283	516	37640
35	306	516	6994
36	306	516	4765
37	306	516	4728
38	306	515	1577
39	305	514	3067
40	304	514	3025
41	304	515	3932
42	304	515	5273
43	304	514	4915

【 0 0 9 0 】

電子線を当てたときの発光特性（カソードルミネッセンス、CL）を、CL 検知器を備

10

20

30

40

50

えたSEMで観察し、CL像を評価した。この装置は、電子線を照射して発生する可視光を検出して二次元情報である写真の画像として得ることにより、どの場所でどの波長の光が発光しているかを明らかにするものである。加速電圧5kVにおける、実施例10、実施例21のCLスペクトルを、図7と図8に示す。発光スペクトル観察により、この蛍光体は電子線で励起されて青色発光を示すことが確認された。なお、本測定による発光強度は測定装置や測定条件によって変化するため単位は任意単位である。

【0091】

<実施例44～46>

原料粉末は、実施例1～43と同じもの、および、平均粒径0.5 μ m、酸素含有量0.93重量%、型含有量92%の窒化ケイ素粉末（宇部興産製E10グレード）、純度99.9%の炭酸カルシウム粉末（高純度化学製試薬級）、および酸化マグネシウム粉末（神島化学製）を用いた。実施例44～46の設計組成も表1にまとめる。

10

【0092】

実施例44では、 $Mn_{0.974}Si_{19.4}Al_{21.9}O_{28}N_{29.7}$ 組成を合成すべく、 $MnCO_3$ ：5.34質量%、 Si_3N_4 ：43.3質量%、 AlN ：7.55質量%、 Al_2O_3 ：43.83質量%の組成となるように秤量した。

【0093】

実施例45では、 $Mn_{0.536}Mg_{35.6}Al_{11.5}O_{50.3}N_{2.03}$ 組成を合成すべく、 $MnCO_3$ ：2.99質量%、 MgO ：67.57質量%、 AlN ：4.033質量%、 Al_2O_3 ：23.41質量%の組成となるように秤量した。

20

【0094】

実施例46では、 $Mn_{0.536}Ca_{35.6}Al_{11.5}O_{50.3}N_{2.03}$ 組成を合成すべく、 $MnCO_3$ ：1.47質量%、 $CaCO_3$ ：85.03質量%、 AlN ：1.985質量%、 Al_2O_3 ：11.52質量%の組成となるように秤量した。

【0095】

これらの秤量した粉末を、窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて混合した後に、直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつぼに投入し、黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800まで毎時500の速度で加熱し、800で純度が99.9995体積%の窒素を導入してガス圧力を1MPaとし、毎時500で1800まで昇温し、1800で4時間保持した。得られた焼成粉末を窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定（XRD）を行った。その結果、型 $AlON$ の生成が確認された。

30

【0096】

この様にして得られた粉末に、波長354nmの光を発するランプで照射した結果、緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを蛍光分光光度計を用いて測定した。実施例44、実施例45、実施例46の励起発光スペクトルを、それぞれ図9から図11に示す。なお、図中、縦軸の表示範囲を超えているピークは励起光の直接光や倍光が表示されているものであり、本来のスペクトルではないので、無視してよい。

40

【0097】

次に、本発明の蛍光体を用いた照明器具について説明する。図12に、照明器具としての白色LEDの概略構造図を示す。本発明の蛍光体及びその他の蛍光体を含む混合物蛍光体1と、発光素子として440nmの青LEDチップ2を用いる。本発明の実施例21の緑色蛍光体と、 $Ca_{0.75}Eu_{0.25}Si_{8.625}Al_{3.375}O_{1.125}N_{1.4875}$ の組成を持つCa-サイアロン：Euの黄色蛍光体と、 $CaAlSiN_3$ ：Euの赤色蛍光体とを樹脂層6に分散させた混合物蛍光体1をLEDチップ2上にかぶせた構造とし、容器7の中に配置する。導電性端子3、4に電流を流すと、ワイヤーボンド5を介して電流がLEDチップ2に供給され、440nmの光を発し、この光で緑色蛍光体、黄色蛍光体、および赤色蛍光体の混合物蛍光体1が励起されてそれぞれ緑色、

50

黄色、および赤色の光を発生し、これらとLEDチップ2からの青色光が混合されて白色の光を発生する照明装置として機能する。

【0098】

次に、本発明の蛍光体を用いた画像表示装置の設計例について説明する。図13は、画像表示装置としてのプラズマディスプレイパネルの原理的概略図である。赤色蛍光体(Y(PV)O₄:Eu)₈と本発明の実施例21の緑色蛍光体9と青色蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)₁₀とは、ガラス基板21上の誘電体層18上に配置されたそれぞれの紫外線発光セル11、12、13の内面に塗布されている。電極14、15、16、17に通電するとセル中でXe放電により真空紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて、赤、緑、青の可視光を発生し、この光が保護層20、誘電体層19、ガラス基板22を介して外側から観察され、画像表示として機能する。

10

【0099】

図14は、画像表示装置としてのフィールドエミッションディスプレイパネルの原理的概略図である。本発明の実施例21の緑色蛍光体56が陽極53の内面に塗布されている。陰極52とゲート54の間に電圧をかけることにより、エミッタ55から電子57が放出される。電子57は陽極53と陰極52との間の電圧により加速されて、蛍光体56に衝突して蛍光体が発光する。全体はガラス51で保護されている。図は、1つのエミッタと1つの蛍光体からなる1つの発光セルを示したが、実際には青色の他に、緑色、赤色のセルが多数配置されて多彩な色を発生するディスプレイが構成される。緑色や赤色のセルに用いられる蛍光体に関しては特に指定しないが、低速の電子線で高い輝度を発生するものを用いるとよい。

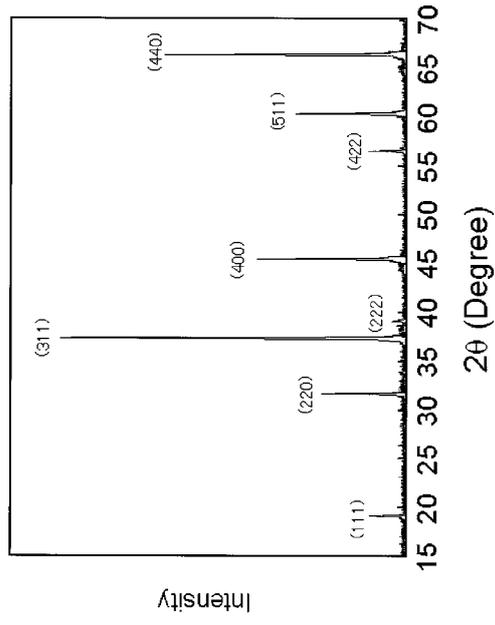
20

【産業上の利用可能性】

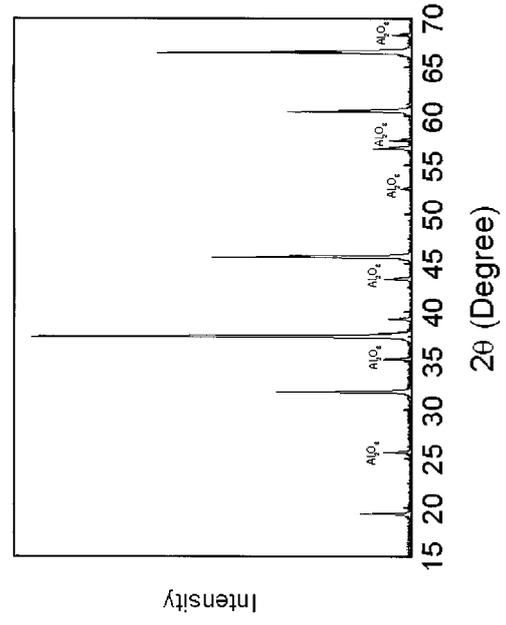
【0100】

本発明の蛍光体は、従来のサイアロンとは異なる青色の発光を示し、さらに励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される。今後、電子線励起の各種表示装置において大いに活用され、産業の発展に寄与することが期待できる。

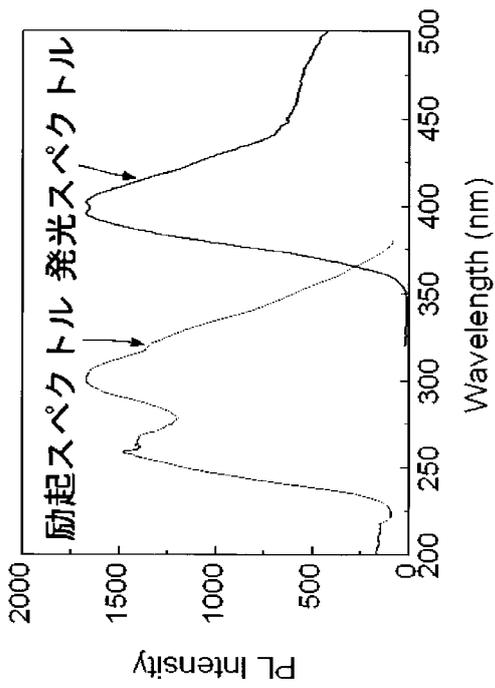
【 図 1 】



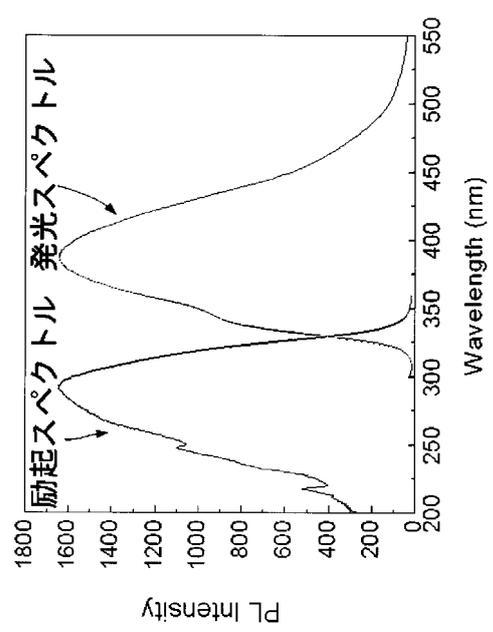
【 図 2 】



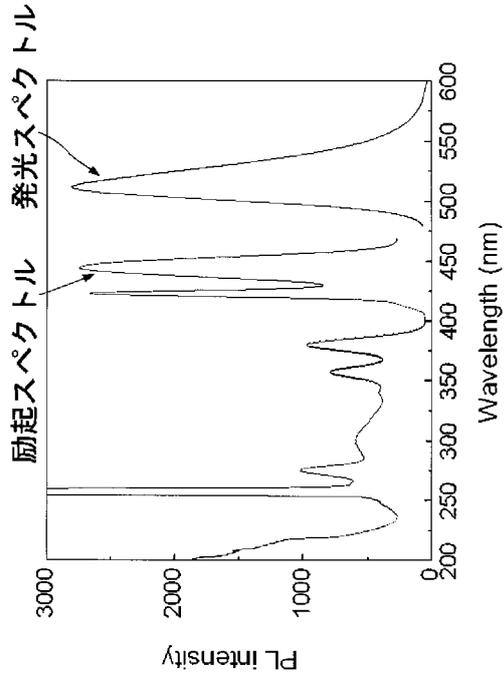
【 図 3 】



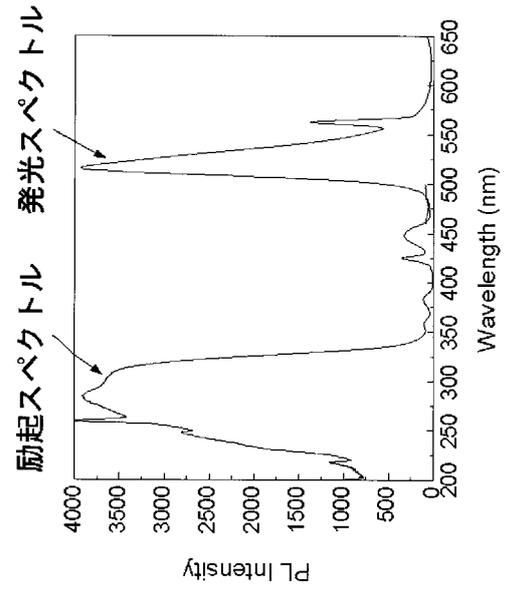
【 図 4 】



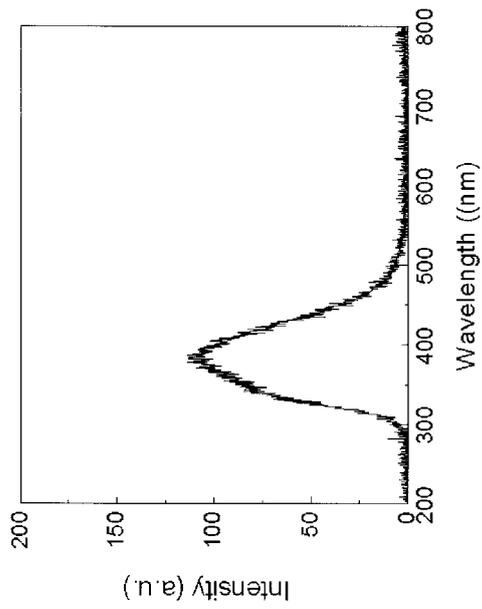
【 図 5 】



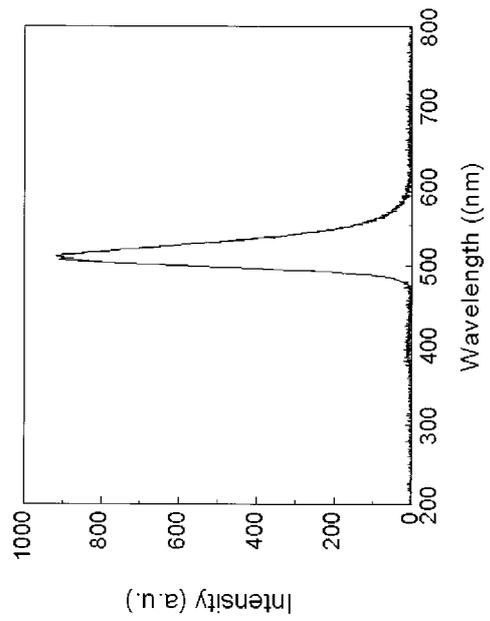
【 図 6 】



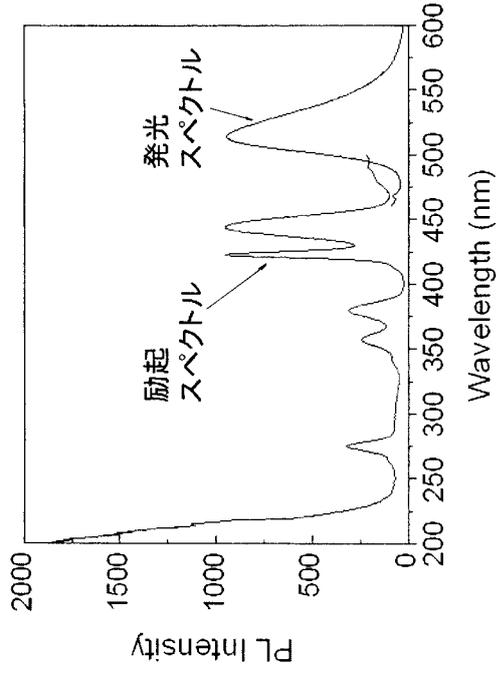
【 図 7 】



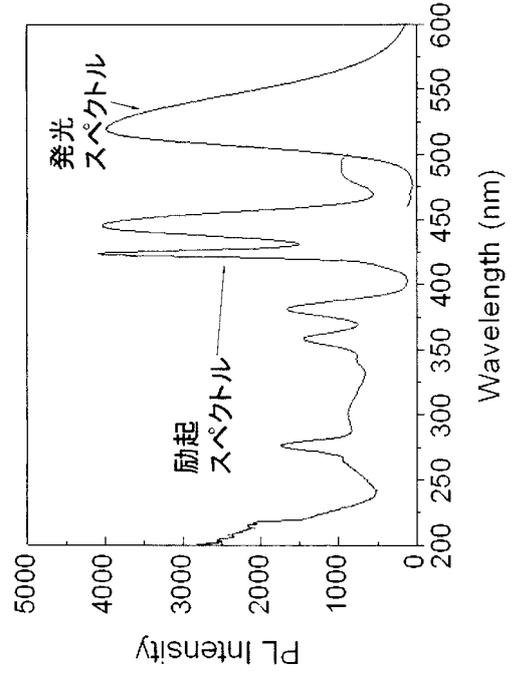
【 図 8 】



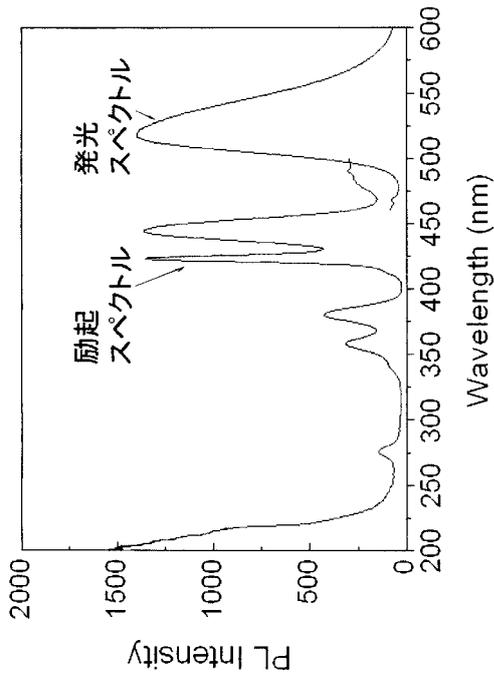
【図9】



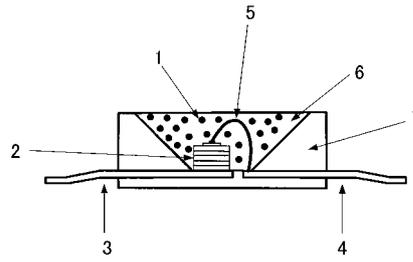
【図10】



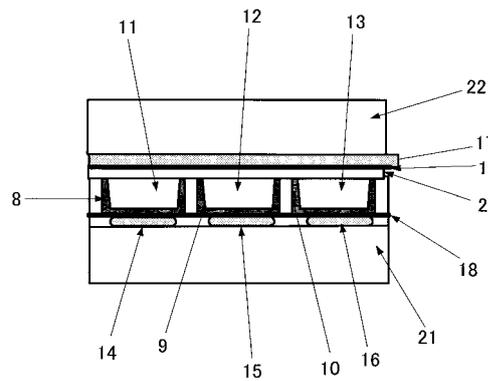
【図11】



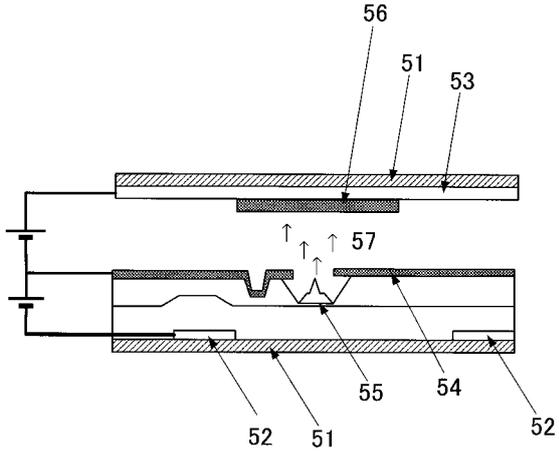
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09K 11/00 - 11/89

CA(STN)