

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4511849号  
(P4511849)

(45) 発行日 平成22年7月28日(2010.7.28)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>C09K 11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/64	C Q D	
<b>C09K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/08	B	
<b>H01L 33/44</b>	<b>(2010.01)</b>	H01L 33/00	3 O O	
<b>H01L 33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	H01L 33/00	4 I O	

請求項の数 4 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-55536 (P2004-55536)</p> <p>(22) 出願日 平成16年2月27日(2004.2.27)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-239985 (P2005-239985A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)</p> <p>審査請求日 平成19年1月9日(2007.1.9)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 506334182 DOWAエレクトロニクス株式会社 東京都千代田区外神田四丁目14番1号</p> <p>(73) 特許権者 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</p> <p>(74) 代理人 100100158 弁理士 鮫島 睦</p> <p>(74) 代理人 100118681 弁理士 田村 啓</p> <p>(72) 発明者 永富 晶 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体およびその製造方法、光源、並びにLED

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $M - A - B - N : Z$  で表記される蛍光体であって、  
前記蛍光体中において、M元素はII価の価数をとる  $C a$  であり、A元素はIII価の価数をとる  $A l$  であり、B元素はIV価の価数をとる  $S i$  であり、Nは窒素であり、Z元素は  $E u$  であり、

組成式  $M m - A a - B b - N n : Z z$  で表記したとき、 $(m + z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  であり、

純度  $2 N$  以上のM元素の窒化物、純度  $3 N$  以上のA元素の窒化物、純度  $3 N$  以上のB元素の窒化物、Z元素の酸化物の各原料を混合する工程と、

前記混合が完了した原料を、不活性雰囲気中  $1500$  で焼成する工程と、により製造されたことを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

請求項1に記載の蛍光体と、 $300\text{nm} \sim 550\text{nm}$ の第1の波長の光を発する発光部とを有し、

前記第1の波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記第1の波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源。

【請求項3】

請求項1に記載の蛍光体と、 $300\text{nm} \sim 550\text{nm}$ の第1の波長の光を発する発光部とを有し、

前記第1の波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記第1の波長と異なる波長で発光させることを特徴とするLED。

【請求項4】

一般式  $M - A - B - N : Z$  で表記される蛍光体であって、

前記蛍光体中において、M元素はII価の価数をとる  $Ca$  であり、A元素はIII価の価数をとる  $Al$  であり、B元素はIV価の価数をとる  $Si$  であり、Nは窒素であり、Z元素は  $Eu$  であり、

組成式  $M_m - A_a - B_b - N_n : Z_z$  で表記したとき、 $(m+z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  である蛍光体の製造方法であって、

純度  $2N$  以上のM元素の窒化物、純度  $3N$  以上のA元素の窒化物、純度  $3N$  以上のB元素の窒化物、Z元素の酸化物の各原料を混合する工程と、

前記混合が完了した原料を、不活性雰囲気中  $1500$  で焼成する工程と、有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、LED、CRT、PDP、FED、ELなどのディスプレイ装置、蛍光表示管、蛍光ランプ、などの照明ユニットに用いられる蛍光体およびその製造方法、光源、並びにLEDであって、特に、紫外・青色等の発光部を備え、可視光または白色光を発光するLED、光源および照明ユニットに適したものである。

【背景技術】

【0002】

青色や紫外に発光する発光素子と、当該発光素子から発生する紫外～青色の波長域に励起帯を持つ蛍光体との組み合わせにより、白色の光を発するLEDを始めとした光源や照明ユニットが知られている。

当該LED等に使用される蛍光体としては、 $Y_2O_3S : Eu$ 、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgOF_2 \cdot GeO_2 : Mn$ 、 $(La, Mn, Sm)_2O_2S \cdot Ga_2O_3$  が赤色蛍光体として、 $ZnS : Cu \cdot Al$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $BAM : Eu \cdot Mn$  が緑色蛍光体として、 $YAG : Ce$  が黄色蛍光体として、 $BAM : Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、 $ZnS : Ag$ 、 $(Sr, Ga, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl : Eu$  が青色蛍光体として知られている。そして、これらの蛍光体と発光部とを組み合わせ、白色または単色のLEDを始めとした光源や照明ユニットを得ることが出来る。

【0003】

白色LED用蛍光体としても、オキシ窒化物ガラス蛍光体（特許文献1参照）や、サイアロンを母体とする蛍光体（特許文献2、3参照）、シリコンナイトライド系などの窒素を含有した蛍光体（特許文献4、5参照）が提案されており、さらにこれらの蛍光体を用いた照明装置が提案されている。

【0004】

【特許文献1】特開2001-214162号公報

【特許文献2】特開2003-336059号公報

【特許文献3】特開2003-124527号公報

【特許文献4】特表2003-515655号公報

【特許文献5】特開2003-277746号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述した、青色や紫外に発光する発光部と、当該発光部から発生する紫外～青色の波長域の光に対して励起帯を持つ蛍光体と、の組み合わせにより可視光、白色光の光を発するLEDを始めとした光源において、可視光または白色光の輝度向上には、発光部の発光効

10

20

30

40

50

率は勿論のことだが、蛍光体の発光効率の改善も強く求められている。

【0006】

以下、蛍光体について、青色や紫外に発光する発光素子と蛍光体との組み合わせにより、白色の光を発するLEDを例として説明する。

蛍光体が白色LED用として用いられる場合、蛍光体の発光効率により白色LED全体の輝度も改善されるため発光素子の発光波長に対して、より効率よく発光する蛍光体が求められていた。

例えば、YAG:Ce系黄色蛍光体は、LEDの発光素子の青色光により発光させる場合では効率の良い励起範囲にあり、良好な黄色発光を得ることが出来るが、LEDの発光素子の紫外光で発光させる場合には、励起範囲から外れ、高い発光が得られない。

また赤色蛍光体に関しては、既存の蛍光体では発光効率が悪いため、他色の蛍光体と混ぜ合わす際、赤成分の蛍光体の配合比を増やして発光量を補う方法がとられているが、より効率の良い蛍光体が求められていた。

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、青色や紫外に発光する発光素子から出る紫外～可視(300～550nm)の波長域の光に励起帯を持つ高効率の蛍光体およびその製造方法、光源、並びにLEDを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上述の課題に対し種々の蛍光体の母体組成について研究を進めた結果、より高効率で発光特性に優れた新しい母体組成を有する蛍光体に想到した。

【0009】

本発明は、

一般式  $M - A - B - N : Z$  で表記される蛍光体であって、

前記蛍光体中において、M元素はII価の価数をとる  $Ca$  であり、A元素はIII価の価数をとる  $Al$  であり、B元素はIV価の価数をとる  $Si$  であり、Nは窒素であり、Z元素は  $Eu$  であり、

組成式  $M_m - A_a - B_b - N_n : Z_z$  で表記したとき、 $(m+z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  であり、

純度2N以上のM元素の窒化物、純度3N以上のA元素の窒化物、純度3N以上のB元素の窒化物、Z元素の酸化物の各原料を混合する工程と、

前記混合が完了した原料を、不活性雰囲気中1500℃で焼成する工程と、により製造されたことを特徴とする蛍光体である。

【0012】

前記蛍光体の母体構造中に酸素を含まないことが好ましい。

【0013】

前記M元素と前記付活剤Z元素とのモル比： $z / (m+z)$ の値が0.0001以上、0.5以下であることが好ましい。

【0014】

前記蛍光体は粉末状であることが好ましい。

【0015】

前記蛍光体の平均粒度が20μm以下、1μm以上であることが好ましい。

【0017】

本発明は、前記蛍光体と、300nm～550nmの第1の波長の光を発する発光部とを有し、前記第1の波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記第1の波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源である。

【0019】

本発明は、

前記蛍光体と、300nm～550nmの第1の波長の光を発する発光部とを有し、前記第1の波長の光の一部を励起源とし、前記蛍光体を前記第1の波長と異なる波長で発光させることを特徴とするLEDである。

10

20

30

40

50

## 【0021】

本発明は、

一般式  $M - A - B - N : Z$  で表記される蛍光体であって、

前記蛍光体中において、M元素はII価の価数をとる Ca であり、A元素はIII価の価数をとる Al であり、B元素はIV価の価数をとる Si であり、Nは窒素であり、Z元素は Eu であり、

組成式  $M_m - A_a - B_b - N_n : Z_z$  で表記したとき、 $(m+z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  である蛍光体の製造方法であって、

純度2N以上のM元素の窒化物、純度3N以上のA元素の窒化物、純度3N以上のB元素の窒化物、Z元素の酸化物の各原料を混合する工程と、

前記混合が完了した原料を、不活性雰囲気中1500で焼成する工程と、有することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

## 【発明の効果】

## 【0024】

第1から第11の構成に係る一般式  $M - A - B - N : Z$  で表記される蛍光体は、青色や紫外に発光する発光素子から出る紫外～青色(波長域300～550nm)の光に励起帯を持ち、高効率な発光をおこなうため、当該紫外～青色の光を発する発光部と組み合わせることにより効率が高く、高輝度な、単色または白色のLEDまたは光源という照明ユニットが得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0025】

本発明にかかる蛍光体は、一般式で表記すると  $M - A - B - N : Z$  と表記される4元素の母体構造を有する蛍光体である。

ここで、M元素は、前記蛍光体中においてII価の価数をとる元素である。A元素は、前記蛍光体中においてIII価の価数をとる元素である。B元素は、前記蛍光体中においてIV価の価数をとる元素である。Nは、窒素である。Z元素は、前記蛍光体中において付活剤として作用している。蛍光体が当該母体構造を有していると、高い発光率を有する蛍光体となった。

## 【0026】

さらに、上述の蛍光体の母体構造が化学的に安定な構造をとると、不均一相が生じにくくなるので、発光効率が低下せず好ましい構成である。そこで、蛍光体の母体構造が化学的に安定な構造をとらせるために、上記蛍光体を、組成式  $M_m - A_a - B_b - N_n : Z_z$  で表記したとき、 $(m+z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  であることが好ましい。M元素が2価、A元素が3価、B元素が4価の元素であり、3価の窒素と化合して安定的な窒素化合物となるからである。但し、若干の組成ずれが起きることは考えられる。

ここで、2価の金属窒化物は通常  $M_3 N_2$  の化学式をとり、3価の金属窒化物は  $A N$  の化学式、4価の金属窒化物は  $B_3 N_4$  の化学式を取ることから、各々を  $M : A : B = 1 : 1 : 1$  になるように混合するには、各窒化物をモル比で1 : 3 : 1で混合すればよい。ただしZ元素は、賦活剤として例えばII価の元素を用いた場合はM元素の一部を置換するので  $(m+z) : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$  となる。

これにより、化学的に安定な構造を取ることができ、高効率・高輝度な蛍光体を得ることが出来るのだと考えられる。

## 【0027】

前記M元素は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hgから選択される少なくとも1つ以上の元素であることが好ましい。すなわち、M元素は、例えばCa単独であっても良いし、Ca・Mg・等の混合物であっても良い。

前記A元素は、B(ホウ素)、Al、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Biから選択される少なくとも1つ以上の元素であることが好ましい。すなわち、A元素は、例えばAl単独であっても良いし、Al・Ga・等の混合物であっても良い。

前記B元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zrから

10

20

30

40

50

選択される少なくとも1つ以上の元素であることが好ましい。すなわち、B元素は、例えばSi単独であっても良いし、Si・Ge・・等の混合物であっても良い。

Z元素は、希土類元素または遷移金属元素から選択される少なくとも1つ以上の元素であることが好ましい。すなわち、Z元素は、例えばEu単独であっても良いし、Eu・La・・等の混合物であっても良い。

前記M元素、A元素、B元素、Z元素が上記構成をとることで、蛍光体の発光効率はさらに高まる。

#### 【0028】

A元素としてのAl、B元素としてのSiは、各々の窒化物が一般的に熱伝材料や構造材料で用いられており容易に入手し易く安価である。加えて環境負荷も小さい。従って、これらの元素を原料として選択することにより、安価で使い易い蛍光体を得ることが出来好ましい構成である。

10

#### 【0029】

本発明にかかる蛍光体は、一般式M-A-B-N:Zから明らかなように、構成元素中に酸素を含んでおらず、従来の、サイアロン系母体(Si-Al-O-N系)を有する蛍光体、Si-O-N系母体を有する蛍光体とは異なる組成系である。本発明者らの研究によれば、蛍光体中に酸素の含有量が多いと発光効率が低下し、且つ、蛍光体の発光波長は短波長側にシフトする傾向が見出された。この観点から、母体構成元素中に酸素を含んでいない本発明にかかる蛍光体は、発光効率が高く、発光波長が短波長側にシフトすることが回避することが出来、好ましい構成である。

20

#### 【0030】

本発明にかかる蛍光体において、M元素と付活剤Z元素とのモル比 $z/(m+z)$ は0.0001以上、0.5以下の範囲にあることが好ましい。M元素と付活剤Z元素とのモル比 $z/(m+z)$ が当該範囲にあると、賦活剤の含有量の過剰に起因する濃度消光による発光効率低下を回避でき、他方、賦活剤の含有量の過小に起因する発光寄与原子の過小による発光効率の低下も回避できる。添加する賦活元素Zの種類により、 $z/(m+z)$ の最適割合は若干異なるが、さらに好ましくは0.0005以上、0.1以下の範囲内であると良い発光を得られる。

#### 【0031】

本発明の蛍光体のM元素が、Mg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される少なくとも1つ以上の元素であると、原料入手が容易で環境負荷も小さく好ましい構成である。

30

#### 【0032】

本発明の蛍光体のZ元素が、Eu、Mn、Ceから選択される少なくとも1つ以上の元素であると、当該蛍光体の発光効率が高まり好ましい構成である。

#### 【0033】

本発明の蛍光体のZ元素がEuであると、発光波長が赤色の波長を示すため、発光効率の効率的な白色発光ユニット用の赤色系の蛍光体を得られ好ましい構成である。

#### 【0034】

本発明の蛍光体のM元素がCa、A元素がAl、B元素がSi、Z元素がEuであると、原料入手が容易で環境負荷が小さく、当該蛍光体の発光波長が赤色の波長を示すため、発光効率の効率的な白色発光を得ることが出来る赤色系の蛍光体を得られ好ましい構成である。

40

#### 【0035】

本発明の蛍光体が粉体の場合は、粉体の平均粒度は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは、蛍光体粉体の発光は主に粒子表面で起こると考えられており、平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超えると蛍光体粉体単位重量あたりの表面積が少なくなるからである。また、本発明者らの検討によると、平均粒径が $1\mu\text{m}$ より小さい場合も発光効率は落ちる。そこで、本発明の蛍光体粉体の平均粒度は $20\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましい構成である。

加えて、当該蛍光体粉体をLED用蛍光体粉体として用いる場合を考えると、当該蛍光体粉体粉末と樹脂とを混合し当該LEDに塗布することとなるが、良好な塗布性を得る観

50

点からも平均粒径は  $20 \mu\text{m}$  以下、 $1 \mu\text{m}$  以上が好ましい。

【0036】

本発明で得られた蛍光体と、例えば、青色や紫外に発光する光源と組み合わせることにより、可視光単色または白色の高効率な光源を製造することが出来る。

【0037】

本発明で得られた蛍光体は、 $300 \sim 550 \text{nm}$ の広い範囲の励起範囲の光を受けて発光するため、青色や紫外に発光する光源と組み合わせることにより、可視光単色または白色の高効率な光源を製造することが出来る。

【0038】

本発明で得られた蛍光体と、例えば、青色や紫外に発光するLED発光部と組み合わせることにより、可視光単色または白色の高効率なLEDを製造することが出来る。

10

【0039】

本発明で得られた蛍光体は、 $300 \sim 550 \text{nm}$ の広い範囲の励起範囲の光を受けて発光するため、青色や紫外に発光するLED発光部と組み合わせることにより、可視光単色または白色の高効率なLEDを製造することが出来る。

【0040】

(蛍光体の製造方法)

本発明に係る蛍光体の製造方法について、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$  (但し、 $z / (m + z) = 0.015$ の場合)の製造を例として説明する。

まず、M元素、A元素、B元素の窒化物を準備する。各窒化物は市販の原料で良いが、純度は高い方が好ましく2N以上、さらに好ましくは3N以上のものを準備する。Z元素の原料は酸化物を準備すれば良く市販の原料で良いが、純度は高い方が好ましく2N以上、さらに好ましくは3N以上のものを準備する。

20

【0041】

$\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ の製造であれば、M元素、A元素、B元素の窒化物として、それぞれ $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)を準備すればよい。Z元素としては、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)を準備すればよい。

これらの原料を、各元素のモル比が $M : A : B : Z = 0.985 : 3 : 1 : 0.015$ となるように各原料を秤量し混合する。勿論、M元素の0.985、Z元素の0.015の値は、 $z / (m + z) = 0.015$ の設定値に合わせたものであり、当該設定値の変動により変動する。

30

当該混合は、乳鉢等を用いる通常の混合方法で良いが、窒素等の不活性雰囲気下でおこなう。不活性雰囲気下のグローブボックス内での操作が便宜である。

【0042】

混合が完了した原料を、窒素等の不活性雰囲気中で $1500$  まで $15$  /minの昇温速度で昇温し、 $1500$  で3時間保持・焼成する。焼成が完了した後、 $1500$  から $200$  まで1時間で冷却し、さらに室温まで冷却した後、乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて所定(好ましくは $20 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ )の平均粒径となるように粉碎し、組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{SiAlN}_3 : \text{Eu}_{0.015}$ の蛍光体を製造することが出来る。

【0043】

M元素、A元素、B元素、Z元素が他の元素に代替された場合、 $z / (m + z)$  設定値が変動した場合も、各原料の仕込時の配合量を所定の組成式に合わせることで、同様の製造方法により所定の蛍光体を製造することが出来る。

40

【実施例】

【0044】

以下、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

市販の $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)を準備し、各元素のモル比が $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.985 : 3 : 1 : 0.015$ となるように各原料を秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用い

50

て混合した。混合した原料を、窒素雰囲気中で1500℃まで15℃/minの昇温速度で昇温し、1500℃で3時間保持・焼成した後、1500℃から200℃まで1時間で冷却し、組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{SiAlN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ の蛍光体を得た。得られた蛍光体粉末の分析結果を表1に示す。

得られた蛍光体の平均粒子径(D50)は4.65μm、比表面積は1.13m<sup>2</sup>/gで不純物として酸素が2.2%含まれていた。

【表 1】

	Ca(%)	Al(%)	Si(%)	N(%)	Eu(%)	O(%)	その他	平均粒径 (D50)	比表面積
$\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}_{0.015}$	27.3	20.5	19.2	29.2	1.46	2.2	0.1	4.65 $\mu\text{m}$	1.13 $\text{m}^2/\text{g}$

10

20

30

40



次に、本発明の蛍光体の発光スペクトルと励起スペクトルとを測定した。当該測定結果について、図1、図2を参照しながら説明する。ここで、図1、図2とも縦軸に本発明の蛍光体の発光強度をとり、横軸には光の波長をとっている。

まず図1を用いて、本発明の蛍光体の発光スペクトルについて説明する。発光スペクトルとは、ある波長の光またはエネルギーを物体に照射した際、物体より放出されるスペクトルであるが、図1は本発明の蛍光体に450nmの単色光を照射した際、蛍光体から発光した波長スペクトルを示したものである。

【0046】

図1から明らかなように、本蛍光体は550nmから800nmの広い波長域で発光を示し、656nmで最も高い発光を示している。尚、目視では赤色の発光色が確認できた。

10

【0047】

次に図2を用いて、本発明の蛍光体の励起スペクトルについて説明する。励起スペクトルとは種々の波長の単色光を用いて被測定対象の蛍光体を励起し、蛍光体が発光する一定波長の発光強度を測定し、その発光強度の励起波長依存性を測定したものである。本測定においては、250nmから570nmまでの単色光を本発明の蛍光体に照射し、蛍光体が発光する波長656nmの光の発光強度の励起依存性を測定した。

【0048】

図2から明らかなように、本蛍光体の励起スペクトルは、300nm付近から600nmまで広く、励起帯が300nm付近から600nmまで広い範囲で、高い赤色の発光を示すことがわかった。

20

【0049】

(実施例2)

実施例2においては、 $Ca_m Si_a Al_b N_3 : Eu_z$ の組成式を有する本発明に係る蛍光体を用いて賦活材Z元素の濃度による発光強度を測定した。

測定試料の製造においては、賦活剤Euの濃度はCaとの関係が $m+z=1$ となるようにCaとEuとの添加量を調整した。

【0050】

当該測定結果について、図3を参照しながら説明する。ここで、図3は縦軸に本発明の蛍光体の発光強度をとり、横軸にはCaとEuとの配合比 $Eu/(Eu+Ca)$ の値をとっている。尚、発光強度においては、 $Eu/(Eu+Ca)=0.015$ のときの発光強度を100%としている。そして、 $Eu/(Eu+Ca)$ の値を、0.0015~0.06まで調整した結果を示す。尚、励起は450nmの波長の光を用いた。

30

【0051】

図3の結果から明らかなように、当初は $Eu/(Eu+Ca)$ の値の増加と共に発光強度が上昇するが、0.015付近をピークとして発光強度は下がっていく。これは、0.015より少ない部分では賦活剤元素が足りないため、0.015より多い部分では賦活剤元素による濃度消光が見られるためであると考えられる。

【0052】

尚、当該発光強度の測定と並行して、発光の色度(X・Y)も測定した。その結果を表2に示す。表2の結果から明らかなように、 $Eu/(Eu+Ca)$ の値の増加と共に、ピーク波長も長波長側にシフトしていくことが確認された。

40

【表 2】

Ex: 450nm

	Eu濃度	ピーク強度	ピーク波長	x	y
$\text{Ca}_{0.9975}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0015}$	0.0015	28.8%	632.7	0.608	0.384
$\text{Ca}_{0.9925}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0075}$	0.0075	75.5%	644.3	0.651	0.346
$\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$	0.0150	100.0%	651.3	0.671	0.327
$\text{Ca}_{0.97}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.03}$	0.0300	77.0%	660.0	0.683	0.315
$\text{Ca}_{0.94}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.06}$	0.0600	54.1%	670.2	0.691	0.306

10

## 【0053】

(実施例3)

発光部として窒化物半導体を有する紫外光のLED上に、本発明で得られた蛍光体、および市販の青色蛍光体(BAM:Eu)、緑色蛍光体(ZnS:Cu,Al)、を塗布して当該紫外光のLEDを発光させた。すると、各蛍光体はLEDからの光により発光し、発光波長のスペクトルにより目視により白色に見えるLEDを得ることが出来た。

20

## 【0054】

また、発光部として窒化物半導体を有する青色光のLED上に、本発明で得られた蛍光体、および市販の黄色蛍光体(YAG:Ce)を塗布して当該青色光のLEDを発光させた。すると、各蛍光体はLEDからの光により発光し、目視により色温度の低い赤みがかったLEDを得ることが出来た。

## 【0055】

(実施例4)

実施例4においては、本発明に係る蛍光体と、特許文献4、5に記載されている $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体とを比較した。

30

尚、本実施例に用いた $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 蛍光体は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ の2Nまたは3N試薬を原料として準備し、それぞれ、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を1.97:5:0.03のモル比となるように秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢混合したものである。混合した原料を窒素中において1500で3時間焼成を行い、実施例1と同様に冷却粉碎をおこなって、組成式 $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$ の蛍光体を製造したものである。

## 【0056】

実施例1で製造した本発明に係る組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{SiAlN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ の蛍光体と、当該組成式 $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$ の蛍光体の分析結果を表3に並記して示す。

40

表3の結果から明らかなように、製造された両蛍光体中に不純物として含まれる酸素およびその他元素の含有量は同程度であり、両蛍光体の比表面積も同程度であった。

【表 3】

	Ca(%)	Al(%)	Si(%)	N(%)	Eu(%)	O(%)	その他	平均粒径 (D50)	比表面積
$\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3\text{:Eu}_{0.015}$	27.3	20.5	19.2	29.2	1.46	2.2	0.1	4.65 $\mu\text{m}$	1.13 $\text{m}^2/\text{g}$
$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}_{0.03}$	22.3	0.3	39.6	34.2	1.34	2.1	0.2	4.77 $\mu\text{m}$	1.11 $\text{m}^2/\text{g}$

10

20

30

40

次に、上記、両蛍光体の発光スペクトルを実施例 1 と同様に測定して比較した。但し、照射する光は 460 nm の単色光を用いた。その結果を図 4 および表 4 に示す。

図 4 は、図 1 と同様のグラフであり、本発明に係る蛍光体の発光スペクトルを実線で示し、組成式  $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$  の蛍光体の発光スペクトルを破線で示している。

【表 4】

	励起波長	ピーク強度	ピーク波長	色度	
				x	y
$\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$	460nm	137.4%	656.2	0.671	0.327
$\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$	460nm	100.0%	609.2	0.593	0.405

10

20

【0058】

図 4 および表 4 の結果より明らかなように、本発明に係る蛍光体は、組成式  $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$  の蛍光体と比較して、ピーク強度が約 40% 高く非常に高効率な蛍光体であることが判明した。さらに好ましいことには、組成式  $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$  の蛍光体が 610 nm 付近にピーク波長を有し目視ではオレンジ色であるのに対し、本発明に係る蛍光体は 656 nm 付近にピーク波長を有するので、より赤色に近い。従って、他の蛍光体と組み合わせて白色 LED を作製する場合、赤色系の蛍光体の混合比率を少なくすることができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0059】

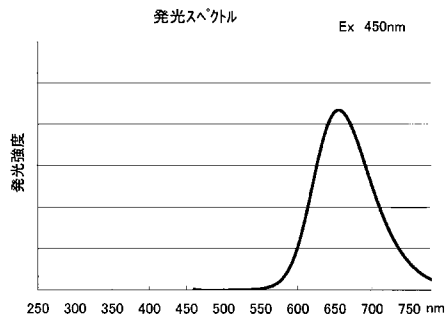
【図 1】本発明に係る蛍光体の発光スペクトルのグラフである。

【図 2】本発明に係る蛍光体の励起スペクトルのグラフである。

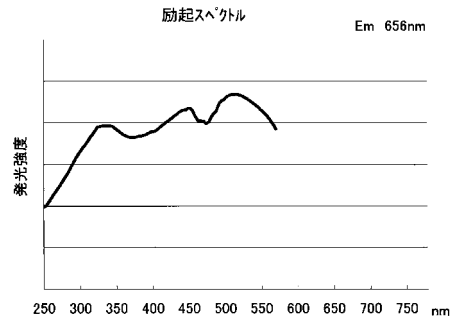
【図 3】本発明に係る蛍光体における組成と発光強度とのグラフである。

【図 4】本発明および従来の技術に係る蛍光体の発光スペクトルのグラフである。

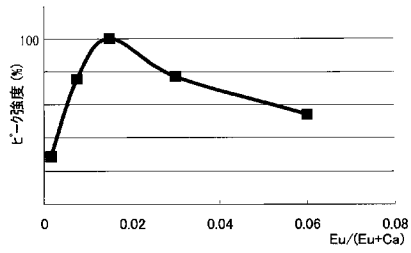
【図1】



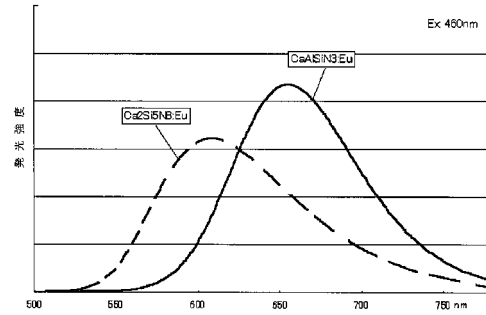
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 坂根 堅之  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 後藤 昌大  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内
- (72)発明者 山下 修次  
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同和鉱業株式会社内

審査官 中西 祐子

- (56)参考文献 特開2003-206481(JP,A)  
特開2003-124527(JP,A)  
特開2006-008721(JP,A)  
特開2005-235934(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K11/00-11/89