

(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2006-307090
(P2006-307090A)

(43) 公開日 平成18年11月9日(2006.11.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/62 (2006.01)	C09K 11/62 C Q D	4 H 0 0 1
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 B	5 F 0 4 1
C09K 11/64 (2006.01)	C09K 11/08 C	
C09K 11/66 (2006.01)	C09K 11/08 J	
C09K 11/67 (2006.01)	C09K 11/64	

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-133606 (P2005-133606)	(71) 出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区外神田4丁目14番1号
(22) 出願日	平成17年4月28日 (2005.4.28)	(74) 代理人	100091362 弁理士 阿仁屋 節雄
		(74) 代理人	100105256 弁理士 清野 仁
		(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
		(72) 発明者	生田 哲也 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体およびその製造方法、並びに当該蛍光体を用いた発光装置

(57) 【要約】

【課題】 緑色～赤色の範囲に発光スペクトルのブロードなピークを持ち、発光効率および輝度に優れた蛍光体を提供する。

【解決手段】 一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ で表記される蛍光体であって (M元素はII価の価数をとる1種類以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとる1種類以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種類以上の元素であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は1種類以上の付活剤である。)、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ である蛍光体を発明し、上記課題を解決した。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ で表記される蛍光体であって (M 元素は II 価の価数をとる 1 種類以上の元素であり、A 元素は III 価の価数をとる 1 種類以上の元素であり、B 元素は IV 価の価数をとる 1 種類以上の元素であり、O は酸素であり、N は窒素であり、Z 元素は 1 種類以上の付活剤である。)、

$2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の蛍光体であって、

$2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0 < a/m < 1.0$ 、 $0 < o/m < 0.5$ であることを特徴とする蛍光体。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の蛍光体であって、

$2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0.1 < a/m < 1.0$ 、 $2.5 < b/m < 3.5$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の蛍光体であって、

M 元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、II 価の原子価をとる希土類元素、から選択される 1 種類以上の元素であり、

20

A 元素は、Al、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Bi、から選択される 1 種類以上の元素であり、

B 元素は、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zr、から選択される 1 種類以上の元素であり、

Z 元素は、希土類元素、遷移金属元素から選択される 1 種類以上の元素であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の蛍光体であって、

M 元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn から選択される 1 種類以上の元素であり、

A 元素は、Al、Ga、In から選択される 1 種類以上の元素であり、

30

B 元素は、Si および / または Ge であり、

Z 元素は、Eu、Ce、Pr、Tb、Mn、Yb から選択される 1 種類以上の元素であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の蛍光体であって、

一般式 $MmAaBbOoNn:Zz$ と表記したとき、M 元素と Z 元素とのモル比である $z / (m + z)$ の値が、0.0001 以上、0.5 以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の蛍光体であって、

M 元素は、Sr を必須とし、更に Ca、Ba から適宜選択される、1 種類以上の元素であり、

40

A 元素は、Al であり、

B 元素は、Si であり、

Z 元素は、Eu および / または Ce であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の蛍光体であって、

25 nm において、波長 300 nm から 550 nm の範囲にある所定の単色光を励起光として照射された際の発光スペクトル中における最大ピークの相対強度の値を P_{25} とし、100 nm において、前記所定の単色光が励起光として照射された際の、前記最大ピークの相対強度の値を P_{100} としたとき、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \times 100 > 10.0$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 9】

50

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の蛍光体であって、
 33.0 重量 % 以上、 40.0 重量 % 以下の Sr と、
 1.0 重量 % 以上、 6.0 重量 % 以下の Al と、
 25.0 重量 % 以上、 31.0 重量 % 以下の Si と、
 0.5 重量 % 以上、 6.0 重量 % 以下の O と、
 20.0 重量 % 以上、 26.0 重量 % 以下の N と、
 0.1 重量 % 以上、 8.0 重量 % 以下の Eu とを含み、波長 300 nm から 550 nm の範囲において
 1 種類以上の単色光または連続光が励起光として照射された際、発光スペクトルにおける
 最大ピーク波長が 630nm から 660nm の範囲内に有ることを特徴とする蛍光体。

【請求項 10】

10

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の蛍光体であって、結晶構造が斜方晶系であることを
 特徴とする蛍光体。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の蛍光体であって、CoK 線による粉末 X 線回折パ
 ターンにおいて、最大ピークの相対強度に対して 30% 以上の相対強度を持つ回折線のうち
 、ブラッグ角度 (2θ) が $42.0^\circ \sim 43.1^\circ$ の範囲に 2 本の回折ピークを持つことを特徴とする
 蛍光体。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の蛍光体であって、

粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の 1 次粒子と、当該 1 次粒子が凝集した凝集体を含み、当該 1 次粒子および
 凝集体を含んだ蛍光体粉末の平均粒子径 (D50) が $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $20.0\mu\text{m}$ 以下であることを
 特徴とする蛍光体。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の蛍光体であって、

一次粒子の凝集体が柱状粒子を含むことを特徴とする蛍光体。

【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法であって、
 焼成用るつぼとして窒化物からなるるつぼを使用し、1600 以上、2000 以下の温度で
 焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 15】

30

請求項 14 に記載の蛍光体の製造方法であって、

炉内圧が 0.5 MPa 以下で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の蛍光体の製造方法であって、

窒化物からなるるつぼが BN るつぼであることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 17】

請求項 14 乃至 16 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、窒素ガスを 90% 以上
 含むガスを、炉内に 0.1 ml/min 以上流した状態で焼成することを特徴とする蛍光体の製
 造方法。

【請求項 18】

40

請求項 14 乃至 17 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、

原料を粉末状のまま焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 19】

請求項 14 から 18 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、

M 元素の原料として、M 元素の炭酸塩を使用することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の蛍光体と、第 1 の波長の光を発する発光部とを有
 し、前記第 1 の波長の光の一部または全部を励起光とし、前記蛍光体から前記第 1 の波長
 と異なる波長の光を発光させることを特徴とする発光装置。

【請求項 21】

50

請求項 20 に記載の発光装置であって、

第 1 の波長とは、300 nm ~ 550 nm の波長であることを特徴とする発光装置。

【請求項 22】

請求項 20 または 21 に記載の発光装置であって、

第 1 の波長を発する発光部が LED であることを特徴とする発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ブラウン管(CRT)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイ(PDP)などのディスプレイや、半導体発光素子(以下、LEDと記載することがある。)、蛍光灯、蛍光表示管などの照明装置や、液晶バックライト等の発光器具に使用される、窒素を含有する蛍光体およびその製造方法、並びに例えばLEDと当該蛍光体とを組み合わせた白色LED照明を始めとする発光装置に関する。

10

【背景技術】

【0002】

現在、照明装置として用いられている放電式蛍光灯や白熱電球などは、水銀などの有害な物質が含まれている、寿命が短いといった諸問題を抱えている。ところが、近年になって近紫外・紫外 ~ 青色に発光する高輝度LEDが次々と開発され、そのLEDから発生する近紫外・紫外 ~ 青色の光と、その波長域に励起帯を持つ蛍光体から発生する光とを混ぜ合わせて白色光を作りだし、その白色光を次世代の照明として利用できないかといった研究、開発が盛んに行われている。この白色LED照明が実用化されれば、電気エネルギーを光へ変換する効率がよく熱の発生が少ないこと、LEDと蛍光体から構成されているため、従来の白熱電球のように切れることがなく長寿命であること、水銀などの有害な物質を含んでいないこと、また照明装置を小型化できるといった利点があり、理想的な照明装置が得られる。

20

【0003】

通常、蛍光灯などの発光装置と同様に、当該LEDと蛍光体から構成されている発光装置の場合においても、低い消費電力で高輝度な効率の良い装置が求められている。装置自体の効率を高くするには、励起源である半導体素子からの光の取り出し効率を高めることとともに、励起源となる光を効率よく異なる波長に変換する蛍光体が求められ、特に半導体素子の発光波長である近紫外・紫外 ~ 青色の発光に対して効率よく発光する蛍光体が求められている。

30

【0004】

このため、効率良い蛍光体についての研究が現在盛んに行われており、従来からある酸化物系、硫化物系、燐酸系蛍光体のさらなる改善と共に、最近では $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSrSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}$ などの窒化物蛍光体、(特許文献1、2参照)、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_8\text{O}_2:\text{Eu}$ などの酸窒化物蛍光体(特許文献3参照)などと新しい組成の蛍光体が次々と開発されている。窒素を含んだ蛍光体の中でも温度特性、耐久性に優れるという特徴を持つ蛍光体もあり、実際に白色LED照明などの発光装置に使用されつつある。

40

【0005】

【特許文献1】特表2003-515655号公報

【特許文献2】特開2004-244560号公報

【特許文献3】国際公開第2004/055910 A1号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これら窒素を含有した蛍光体は効率がよく、熱や水に対して耐久性に優れるものがある。しかしながら、背景技術に係るこれら窒素を含有した蛍光体は、近紫外・紫外 ~ 緑色の励起光により、励起された場合の発光効率が満足すべき水準になく、十分な発光強度お

50

よび輝度が得られていない。そのため、耐久性に優れた白色LED照明を作製できるものの、発光強度および輝度が不十分であるため、近紫外・紫外LEDや青色LED等と、上述の窒素を含有した蛍光体とを組み合わせることで発光装置を作成した場合において、重要な要素である輝度が不十分なものになってしまう。さらに、背景技術に係るこれらの窒素を含有した蛍光体の製造方法としては、原料混合時にわずかな酸素を含むことにより発光効率が低下するため、大気中で不安定な窒化物原料を使用せざるを得なかったり、原料の混合時に窒化物原料の酸化を防ぐため、不活性雰囲気中で原料を扱い混合する手法や、100%のアンモニアなどの強還元雰囲気や窒化雰囲気中で焼成せざるを得ず、生産性を向上させることが困難であった。

【0007】

10

本発明の目的は、上述の課題を考慮してなされたものであり、近紫外・紫外～緑色の励起光により励起された場合の発光効率および輝度に優れた蛍光体、および、生産性を向上させることが可能な当該蛍光体の製造方法、並びに当該蛍光体を用いた白色LED照明を始めとする発光装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上述の課題を解決するため、多種の窒素を含有した蛍光体組成に関する研究を進めた結果、近紫外・紫外から緑色の範囲に広い励起帯を持ち、発光強度および輝度が強い新規な酸窒化物蛍光体に想到した。さらに本発明者らは、当該新規な酸窒化物蛍光体を、大気中で不安定な窒化物原料や金属原料を用いることなく、大気中でも容易で安定的に混合できる原料構成を用い、従来の窒素雰囲気、または窒素水素雰囲気における作製方法での製造方法にも想到し本発明を完成させたものである。

20

【0009】

上述の課題を解決する第1の構成は、一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ で表記される蛍光体であって (M元素はII価の価数をとる1種類以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとる1種類以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種類以上の元素であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は1種類以上の付活剤である。)、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0010】

30

第2の構成は、第1の構成に記載の蛍光体であって、

$2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0 < a/m < 1.0$ 、 $0 < o/m < 0.5$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0011】

第3の構成は、第1または第2の構成に記載の蛍光体であって、

$2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0.1 < a/m < 1.0$ 、 $2.5 < b/m < 3.5$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0012】

第4の構成は、第1乃至第3の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、II価の原子価をとる希土類元素、から選択される1種類以上の元素であり、

40

A元素は、Al、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Bi、から選択される1種類以上の元素であり、

B元素は、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zr、から選択される1種類以上の元素であり、

Z元素は、希土類元素、遷移金属元素から選択される1種類以上の元素であることを特徴とする蛍光体である。

【0013】

第5の構成は、第1乃至第4の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される1種類以上の元素であり、

50

A元素は、Al、Ga、Inから選択される1種類以上の元素であり、

B元素は、Siおよび/またはGeであり、

Z元素は、Eu、Ce、Pr、Tb、Mn、Ybから選択される1種類以上の元素であることを特徴とする蛍光体である。

【0014】

第6の構成は、第1乃至第5の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

一般式 $MmAaBbOoNn:Zz$ と表記したとき、M元素とZ元素とのモル比である $z / (m + z)$ の値が、0.0001以上、0.5以下であることを特徴とする蛍光体である。

【0015】

第7の構成は、第1乃至第6の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

M元素は、Srを必須とし、更にCa、Baから適宜選択される1種類以上の元素であり、A元素は、Alであり、B元素は、Siであり、Z元素は、Euおよび/またはCeであることを特徴とする蛍光体である。

10

【0016】

第8の構成は、第1乃至第7の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

25において、波長300 nmから550 nmの範囲にある所定の単色光を励起光として照射された際の発光スペクトル中における最大ピークの相対強度の値を P_{25} とし、100において、前記所定の単色光が励起光として照射された際の、前記最大ピークの相対強度の値を P_{100} としたとき、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \times 100$ 10.0であることを特徴とする蛍光体である。

20

【0017】

第9の構成は、第1乃至第8の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

33.0重量%以上、40.0重量%以下のSrと、

1.0重量%以上、6.0重量%以下のAlと、

25.0重量%以上、31.0重量%以下のSiと、

0.5重量%以上、6.0重量%以下のOと、

20.0重量%以上、26.0重量%以下のNと、

0.1重量%以上、8.0重量%以下のEuとを含み、波長300 nmから550 nmの範囲において1種類以上の単色光または連続光が励起光として照射された際、発光スペクトルにおける最大ピーク波長が630 ~ 660 nmの範囲にあることを特徴とする蛍光体である。

30

【0018】

第10の構成は、第1乃至第9の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、結晶構造が斜方晶系であることを特徴とする蛍光体である。

【0019】

第11の構成は、第1乃至第10の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、CoK線による粉末X線回折パターンにおいて、最大ピークの相対強度に対して30%以上の相対強度を持つ回折線のうち、ブラック角度(2θ)が $42.0^\circ \sim 43.1^\circ$ の範囲に2本の回折ピークを持つことを特徴とする蛍光体である。

【0020】

第12の構成は、第11の構成に記載の蛍光体であって、粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の1次粒子と、当該1次粒子が凝集した凝集体を含み、当該1次粒子および凝集体を含んだ蛍光体粉末の平均粒子径(D50)が $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $20.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする蛍光体である。

40

【0021】

第13の構成は、第12の構成に記載の蛍光体であって、

一次粒子の凝集体が柱状粒子を含むことを特徴とする蛍光体である。

【0022】

第14の構成は、第1乃至第13の構成のいずれかに記載の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法であって、焼成用つぼとして窒化物からなるつぼを使用し、 1600 以上、 2000 以下の温度で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0023】

50

第15の構成は、第14の構成に記載の蛍光体の製造方法であって、炉内圧が0.5 MPa以下で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0024】

第16の構成は、第14または第15の構成に記載の蛍光体の製造方法であって、窒化物からなるつぼがBNのつぼであることを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0025】

第17の構成は、第14乃至第16の構成のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、窒素ガスを90%以上含むガスを、炉内に0.1 ml/min以上流した状態で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0026】

第18の構成は、第14乃至第17の構成のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、原料を粉末状のまま焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0027】

第19の構成は、第14乃至第18の構成のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、M元素の原料として、炭酸塩を使用することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【0028】

第20の構成は、第1乃至第13の構成のいずれかに記載の蛍光体と、第1の波長の光を発する発光部とを有し、

前記第1の波長の一部または全部を励起光とし、前記蛍光体から前記第1の波長と異なる波長の光を発光させることを特徴とする発光装置である。

【0029】

第21の構成は、第20の構成に記載の発光装置であって、

第1の波長とは、300 nm ~ 550 nmの波長であることを特徴とする発光装置である。

【0030】

第22の構成は、第20または第21の構成に記載の発光装置であって、

第1の波長を発する発光部がLEDであることを特徴とする発光装置である。

【発明の効果】

【0031】

第1乃至第11のいずれかの構成に記載の蛍光体は、波長500~780nmの範囲にブロードな発光スペクトルを持ち、近紫外・紫外から緑色の範囲に広く平坦な励起帯を有し、発光強度および輝度が高い上に、熱や水に対する耐久性に優れた蛍光体である。

【0032】

第12または第13の構成に記載の蛍光体によれば、得られた蛍光体が粉末状であるため、ペーストとして様々な場所に塗布することができる。また、当該蛍光体は、平均粒径(D50)が1.0 μm ~ 20.0 μmであるため塗布密度を上げることができ、発光強度および輝度の高い塗布膜を得ることが可能となる。

【0033】

第14乃至第19の構成のいずれかに記載の蛍光体の製造方法によれば、第1乃至第13の構成のいずれかに記載の蛍光体を、安価な製造コストで容易に製造することができる。

【0034】

第20乃至第22の構成のいずれかに記載の発光装置によれば、所望の発光色を有し、発光強度および輝度が高い、高効率な発光装置を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本実施形態の蛍光体は、一般式MmAaBbOoNn:Zで表記される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11個の価数をとる元素から選択される1種類

10

20

30

40

50

以上の元素である。A元素は、前記蛍光体中においてIII価の価数をとる1種類以上の元素である。B元素は、前記蛍光体中においてIV価の価数をとる1種類以上の元素である。Oは酸素である。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する元素であって、希土類元素または遷移金属元素から選択される1種類以上の元素である。

【0036】

さらに、当該蛍光体において、 $(a + b)/m$ が $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ の範囲にあり、 a/m が $0 < a/m < 2.0$ の範囲にあり、 b/m が $2.0 < b/m < 4.0$ の範囲にあり、 o/m が $0 < o/m < 1.0$ の範囲にあり、酸素と窒素の関係が $o < n$ となり、窒素が $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であることを特徴とし、好ましくは、 $(a + b)/m$ が $2.5 < (a + b)/m < 4.0$ の範囲にあり、 a/m が $0 < a/m < 1.0$ 、 o/m が $0 < o/m < 0.5$ の範囲であると、発光強度および輝度がより高く高効率なものとなり好ましい。さらに好ましくは、 $(a + b)/m$ が $2.5 < (a + b)/m < 4.0$ の範囲にあり、 a/m が $0.1 < a/m < 1.0$ の範囲にあり、 $2.5 < b/m < 3.5$ の範囲であると、発光強度および輝度がさらに高く高効率なものとなり好ましい。

10

【0037】

上述の特徴を有する本実施形態に係る蛍光体は、緑色から黄色、または黄色から赤色の範囲にブロードな発光スペクトルを持ち、近紫外・紫外から緑色(波長300 nm ~ 550 nm)という広範囲に渡って平坦な励起帯を持ち、高効率な発光が得られる。そこで、当該蛍光体と適宜な他色の蛍光体とを混合して蛍光体混合物とし、当該蛍光体混合物と、近紫外・紫外LEDや青色LED等の発光部とを組み合わせることで、演色性に優れた所望の発光色を有し、発光強度および輝度が高く高効率な発光を得ることができる。

20

【0038】

本実施形態に係る蛍光体は、これまでに提案されているシリコンナイトライド系蛍光体(例えば、特許文献1、2)、酸窒化物蛍光体(例えば、特許文献3)に比べ、発光強度が強いため、より高輝度を有する白色LED照明を作製することが可能となる。

【0039】

本実施形態に係る蛍光体の発光波長は、付活剤によって異なるが、代表的なものとしてCeを付活した場合には、緑色から黄色の範囲に発光スペクトルのピークを持つ蛍光体を得られ、Euを付活した場合には、橙色から赤色の範囲に発光スペクトルのピークを持つ蛍光体を得られる。当該Euを付活した本実施形態に係る蛍光体は、白色LED照明の演色性を改善するために最近になって開発された赤色蛍光体 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_x(\text{Al}, \text{Si})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ (但し、 $0 < x < 1.5$)、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ とは異なる、発光強度の高い物質として白色LED照明へ好適に使用することができる。

30

【0040】

次に、本実施形態に係る蛍光体を用いることで、演色性の高い発光を得られることについて説明する。ここで、演色性とは、光源からの光が照射された物の色の見え方が、当該光源の種類によって変わって見えることを指す。光源の種類による、照明された物の色の再現性を示す演色性は、一般的に平均演色評価数(Ra)によって数値的に表すことができる。基準光で見た場合と全く同じ色が再現できれば最良の平均演色評価数($Ra = 100$)となり、再現される色の差異が大きくなるほどRa値が低下する($Ra < 100$)。

40

【0041】

勿論、照明用光源としては、色の見え方が基準光を用いた場合と同じであるほど好ましいわけであるが、基準光が、可視光全域にわたり均一な光を持った白色光源であるのに対し、既存の白色LED照明は、可視光領域のある波長では光の強度が高く、ある波長では低いといったように光の強度にムラがあるため、光の強度が不足している波長域では色再現性が悪く演色性が低下してしまう。

【0042】

結局のところ、演色性の高い発光を得るためには、白色LED照明に使用される蛍光体の発光スペクトルのピークがブロードである上に、十分な発光強度を有する蛍光体であるこ

50

とが必要である。特に赤色蛍光体においては、発光波長が長波長側にあり、輝度が高いことが要求される。ここで、上述の母体構造を有する本実施形態に係る蛍光体は、構成元素の種類、付活剤の種類を替えることにより、緑色～黄色、または橙色～赤色の範囲において、発光強度および輝度が高い蛍光体となり、特に、発光波長が630nm以上の長波長側に発光ピークを示し、半値幅が80 nm以上のブロードな発光スペクトルのピークを持つ蛍光体を得ることが可能となる。

【0043】

本実施形態に係る蛍光体が、緑色～黄色、橙色～赤色の範囲にブロードな発光スペクトルを有し、高効率な発光をおこなうことができる詳細な理由は不明であるが、概ね次のように考えられる。まず、本実施形態の蛍光体の一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ において、 m 、 a 、 b 、 o 、 n の値が、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ の範囲にあることで、当該蛍光体をとる結晶構造において、付活剤が規則的に存在でき、また、発光に使用される励起エネルギーの伝達が効率よく行われるため、発光効率が向上するのではないかと考えられる。

10

【0044】

さらに、当該蛍光体が、 $(a + b)/m$ が $2.5 < (a + b)/m < 4.0$ の範囲にあり、 a/m が $0 < a/m < 1.0$ 、 o/m が $0 < o/m < 0.5$ の構成を採ることで、化学的に安定な組成となるため、当該蛍光体中に、発光に寄与しない不純物相が生じにくくなり、発光強度の低下が抑制されるのではないかと考えられる。つまり、不純物相が多く生じた場合には、単位面積当たりの蛍光体量が減少し、更に、生成した不純物相が、励起光や蛍光体から発生した光を吸収することで蛍光体の発光効率が低下し、高い発光強度が得られなくなると考えられるからである。

20

【0045】

当該推論は、焼成後の本実施形態に係る蛍光体に対するX線回折測定において、 m 、 a 、 b 、 o 、 n の値が上述の範囲内にあると、 AlN 、 Si_3N_4 などの未反応原料の不純物相ピーク、および発光に寄与する相とは異なる不純物相のピークが確認されないか、または確認される場合でもきわめて低い回折強度であるのに対し、 m 、 a 、 b 、 o 、 n の値が上述の範囲外にあると、 AlN 、 Si_3N_4 、および発光に寄与する相とは異なる相の顕著なピークが確認されることから裏付けられると考えられる。そして、焼成後の蛍光体に対するX線回折パターン中に、上記不純物相のピークが見られないという特徴は、測定対象である蛍光体が、高い発光強度を有していることを示していると考えられる。

30

【0046】

当該蛍光体は、本実施形態の蛍光体の一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ において、 m 、 a 、 b 、 o 、 n の値が、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ の範囲内であれば良いが、更には、 $2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0 < a/m < 1.0$ 、 $0 < o/m < 0.5$ 、であることが好ましい。 $(a + b)/m$ が上記範囲内であれば、発光に寄与しない不純物相および他の発光相の生成が回避されるため、発光効率および色純度の低下がおこらず、効率の高い発光が得られるからである。

40

【0047】

さらに、 $a/m = 0$ であると、後述する実施例の結果からも判断できるように、原料中に含まれる酸素とSi元素とが焼成中に過剰に反応し、本来窒素元素と結合すべき結晶構造が過剰に酸素に置換されてガラス成分を主体とした異なる結晶構造が生成し、発光効率の低下原因を招くのを回避できる。従って、 a/m を0以上にすることにより発光効率の低下を回避できる。また、A元素と原料となる AlN は融点が高いので、 a/m が1.0より小さければ、製造時の生産性を上げることができる。また、 a より b の値が大きければ、焼結が抑制され、焼成後に本蛍光体を粉末状で得ることが容易となるため、 b/m の範囲は a/m より大きな $0 < b/m < 4.0$ の範囲であることが好ましい。

【0048】

50

本実施形態の蛍光体は、 $n > o$ であり、酸素を含んでいることが好ましい。当該酸素含有量が適正範囲にあると、蛍光体の発光特性を向上させることができ、生産性の観点からも好ましい。当該酸素含有量の適正範囲は、蛍光体の質量に対し、0.5重量%を越え10.0重量%未満の含有量であれば発光特性が良好でガラス化も抑制され、十分に実用が可能な蛍光体となる。このとき、当該蛍光体の一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ において、使用される原料および配合比により算出される o の値の範囲を、上述の酸素含有量を考慮して規定すると $0 < o/m < 1.0$ となる。より好ましくは、0.5重量%を越え6.0重量%未満の含有量であり、 o の値の範囲を考えると $0 < o/m < 0.5$ である。

【0049】

尚、組成分析結果より算出した o の値と、使用される原料の配合比より算出した o の値とを比較した場合にずれが生じるのは、非常に高温で窒素を含んだ還元雰囲気中で焼成するため、高温安定相の形成に不必要な酸素は焼成時に炭酸ガスや水蒸気、または雰囲気中の窒素と反応した窒素酸化物ガスとなり、生成物中から放出されると考えられる。したがって、配合比率から算出した組成式よりも、酸素は減少して得られると考えられる。

【0050】

さらに、上述の一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ の組成を有する蛍光体において、M元素が+II価、A元素が+III価、B元素が+IV価の元素であり、窒素が-III価の元素であることから、 m 、 a 、 b 、 o 、 n が、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ の組成であり、各元素の価数を足し合わせるとゼロとなるので、当該蛍光体はさらに安定な化合物となり好ましい。特に、 $2.5 < (a + b)/m < 4.0$ 、 $0.1 < a/m < 1.0$ 、 $2.5 < b/m < 3.5$ の場合には、高い発光強度や近紫外・紫外から緑色の範囲に広く平坦な励起帯を有するという特性を持った蛍光体になることが判明した。尤も、いずれの場合でも、蛍光体の組成を示す組成式からの若干の組成のずれは許容される。

【0051】

一方、前記M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、II価の原子価をとる希土類元素、の中から選ばれる1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、Mg、Ca、Sr、Ba、Znから選択される1種類以上の元素であることがより好ましく、最も好ましくは、Srを必須とし、更にCa、Baから適宜選択される一種以上の元素(Ca、Baが選択されない場合もある)である。

【0052】

前記A元素は、Al、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Biの中から選ばれる1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、Al、Ga、Inから選択される1種類以上の元素であることがより好ましく、最も好ましくはAlである。Alは、窒化物であるAlNが一般的な熱伝材料や構造材料として用いられており、入手容易且つ安価であり、加えて環境負荷も小さく好ましい。

【0053】

前記B元素は、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zrの中から選ばれる1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、Siおよび/またはGeであることが好ましく、最も好ましくはSiである。Siは、窒化物である Si_3N_4 が一般的な熱伝材料や構造材料として用いられており、入手容易且つ安価であり、加えて環境負荷も小さく好ましい。

【0054】

前記Z元素は、蛍光体の母体構造におけるM元素の一部を置換した形で配合される、希土類元素または遷移金属元素から選択される1種類以上の元素である。従って、本発明においてM元素のモル数を示す m は、Z元素のモル数 z を含んだ数値である。

本実施形態の蛍光体を用いた白色LED照明を始めとする各種の光源に、十分な演色性を発揮させる観点からは、当該蛍光体の発光スペクトルにおけるピークの半値幅は広いことが好ましい。そして、当該観点からZ元素は、Eu、Mn、Yb、Ce、Tb、Prから選択される1種類以上の元素であることが好ましい。中でもZ元素としてEuを用いると、当該蛍光体は、赤色のブロードで発光強度が高い発光スペクトルを示し、Ceを用いると、当該蛍光体は、緑色から黄色にかけてブロードで発光強度が高い発光スペクトルを示すため、白色LED

10

20

30

40

50

照明を始めとする各種光源の付活剤として好ましい。

【0055】

また、Z元素を選択することにより、本実施形態の蛍光体における発光のピーク波長を可変することができ、また、種類の異なるZ元素を付活することによって、ピーク波長の可変、更には増感作用により、発光強度および輝度を向上させることが可能である。

【0056】

Z元素の添加量は、本実施形態の蛍光体を一般式 $MmAaBbOoNn:Zz$ (但し、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$)と表記した際、M元素と付活剤Z元素とのモル比 $z/(m + z)$ において、0.0001以上、0.50以下の範囲にあることが好ましい。M元素とZ元素とのモル比 $z/(m + z)$ が当該範囲にあれば、付活剤(Z元素)の含有量が過剰であることに起因して濃度消光が生じ、これにより発光効率が低下することを回避でき、他方、付活剤(Z元素)の含有量が過少であることに起因して発光寄与原子が不足し、これにより発光効率が低下することも回避できる。さらに、当該 $z/(m + z)$ の値が、0.001以上、0.30以下の範囲内であればより好ましい。但し、当該 $z/(m + z)$ の値の範囲の最適値は、付活剤(Z元素)の種類およびM元素の種類により若干変動する。さらに、付活剤(Z元素)の添加量制御によっても、当該蛍光体の発光のピーク波長をシフトして設定することができ、得られた光源において輝度の調整の際に有効である。

【0057】

本実施形態の蛍光体(一般式 $MmAaBbOoNn:Z$)において、M元素としてSr、A元素としてAl、B元素としてSi、Z元素としてEuをとり、 $2.5 < (a + b)/m < 4.5$ 、 $0 < a/m < 2.0$ 、 $2.0 < b/m < 4.0$ 、 $0 < o/m < 1.0$ 、 $o < n$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であるとき、当該蛍光体を構成する元素の重量比を求めたところ、33.0重量%以上、40.0重量%以下のSrと、1.0重量%以上、6.0重量%以下のAlと、25.0重量%以上、31.0重量%以下のSiと、0.5重量%以上、6.0重量%以下のOと、20.0重量%以上、26.0重量%以下のNと、0.1重量%以上、8.0重量%以下のEuとを含み(但し、Sr、Alには ± 1.0 重量%、Siには ± 2.0 重量%の誤差を見込み、酸素、Euはより好ましい範囲を選択した。)、励起光として、波長300 nmから550 nmの範囲にある単色光、または、これら単色光の混合光が照射された際、発光スペクトルの最大ピーク波長が630 ~ 660nmの範囲となった。当該蛍光体は十分な発光強度を示し、好ましい発光特性を示した。

【0058】

本実施形態の蛍光体に含まれる生成相は、斜方晶系の結晶格子をもち、CoK線による粉末X線回折パターンにおいて、最大ピークの相対強度に対して30%以上の相対強度を持つ回折線のうち、ブラック角度(2θ)が $42.0^\circ \sim 43.1^\circ$ の範囲に2本の回折ピークを持つことを特徴とすることで、より長波長側に発光ピークを持ち高効率な蛍光体を得ることが出来る。

【0059】

次に、本実施形態の蛍光体の温度特性について説明する。蛍光体は、白色LED照明のみならず高温環境下で使用される場合がある。従って、温度の上昇とともに発光強度が低下するものや、熱劣化によって発光特性が劣化するものは好ましくない。例えば、硫化物蛍光体は発光特性に優れているが、温度の上昇とともに発光強度が低下するものや、熱劣化によって発光特性が劣化するものが多い。これに対し、本実施形態の蛍光体は優れた温度特性と耐熱性を示し、励起光として、近紫外・紫外から緑色の範囲(波長域300 ~ 550 nm)にある単色光、または、これら単色光の混合光が照射された際の、25における発光スペクトル中の最大ピークの相対強度の値を発光強度 P_{25} とし、上記励起光が照射された上記蛍光体の100における前記最大ピークの相対強度の値を P_{100} としたときに、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \times 100 < 10.0$ となる。これは、本実施形態の蛍光体は、原料に高温材料であるAlN、 Si_3N_4 を使用しているため、サイアロンのように、 $[SiN_4]$ の四面体がネットワークを組んだ構造となつて優れた温度特性を示すためではないかと考えられる。また、若干の酸素が含まれていることも、優れた温度特性や耐熱性を示す一因ではないかと考えられ

る。

【0060】

本実施形態の蛍光体は粉末状とされることで、白色LED照明を始めとする多様な光源に容易に適用可能となる。ここで当該蛍光体は、粉体の形で用いられる場合には、 $20\mu\text{m}$ 以下の1次粒子および当該1次粒子の凝集体を含み、当該1次粒子および凝集体を含んだ蛍光体粉末の平均粒子径(D50)が、 $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $20.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、その後の粉碎が容易に行えることと、蛍光体粉体においては発光が主に粒子表面で起こると考えられるため、平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下であれば、粉体単位重量あたりの表面積を確保でき輝度の低下を回避できるからであり、さらに、当該粉体をペースト状とし、蛍光体素子等に塗布した場合にも当該粉体の密度を高めることができ、この観点からも輝度の低下を回避できるからである。また、本発明者らの検討によると、詳細な理由は不明であるが、蛍光体粉末の発光効率の観点から、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ より大きいことが好ましいことも判明した。以上のことより、本実施形態の蛍光体における粉体の平均粒径は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、本実施形態において、蛍光粒子の1次粒子の凝集体中に柱状の粒子形状をした粒子が含有されていると、蛍光体の発光特性の向上がみられ好ましい。

10

【0061】

本実施形態の蛍光体は、発光スペクトルが緑色から黄色の範囲、橙色から赤色の範囲にピークを持ち、ピーク形状はブロードであるため、演色性の観点からは白色LED照明用蛍光体としてふさわしい。さらに、励起帯が近紫外・紫外～緑色(波長域 $300\sim 550\text{nm}$)の広範囲に平坦な励起帯を有するため、例えば、白色LED照明として提案されている高輝度青色LED(波長 460nm 付近)の青色発光と、蛍光体の黄色発光の補色関係とを利用して白色を得る方式の白色LED照明の場合にも、或いは近紫外・紫外発光(波長 $380\sim 410\text{nm}$ 付近)するLEDと、当該LEDから発生する近紫外・紫外光により励起されて赤色(R)発光する蛍光体、緑色(G)発光する蛍光体、青色(B)発光する蛍光体とを組み合わせ、当該R・G・B他の蛍光体から得られる光の混色を利用して白色を得る方式の白色LED照明の場合にも、いずれも最高の発光強度に近い状態を発揮させながら使用することが可能である。即ち、近紫外・紫外～緑色の光を発する発光部と当該蛍光体を組み合わせることにより、高出力、演色性の良い白色光源および白色LED照明、さらにはこれらを使用した照明ユニットを得ることができる。

20

30

【0062】

また、粉体状となった本実施形態の蛍光体を公知の方法により、発光部(特に、波長域 300nm から 550nm のいずれかの光を発光する発光部(例えばLED))と組み合わせ、この発光部の発する光の一部または全部を励起光とすることで、発光部の発する光の波長とは異なる波長で発光させることができ、これにより、多様なディスプレイ用バックライト装置、照明ユニットを製造できる。また例えば、粉体状となった本実施形態の蛍光体を公知の方法により、紫外光を発生する放電灯と組み合わせることで、蛍光灯や照明ユニット、ディスプレイ用バックライト装置を製造することができ、また、粉体状となった本実施形態の蛍光体を公知の方法により、紫外から緑色に発光するLED発光素子と組み合わせることで、照明ユニットやディスプレイ用バックライト装置を製造することができる。

40

【0063】

次に、本実施形態の蛍光体の製造方法について、 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Eu}$ (但し、 $\text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Eu})=0.030$ である。)の製造を一例として説明する。ただし $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Eu}$ は、製造後の組成分析結果より推定し、一般式 $\text{MmAaBbOoNn}:\text{Zz}$ を用いて表記したものであり、この組成式の限りではない。ここで、 $z/(m+z)$ は、 $\text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Eu})$ を意味する。

【0064】

一般的に蛍光体は固相反応により製造されるものが多く、本実施形態の蛍光体の製造方法も固相反応によって得ることができる。しかし、製造方法はこれらに限定されるものではない。M元素、A元素、B元素の各原料は窒化物、酸化物、炭酸塩、水酸化物、塩基性炭酸塩などの市販されている原料でよいが、M元素については特に炭酸塩が好ましい。純度

50

は高い方が好ましいことから、好ましくは2N以上、さらに好ましくは3N以上のものを準備する。各原料粒子の粒径は、一般的には、反応を促進させる観点から微粒子の方が好ましいが、原料の粒径、形状により、得られる蛍光体の粒径、形状も変化する。このため、最終的に得られる蛍光体に求められる粒径や形状に合わせて、近似の粒径を有する窒化物等の粉末状の原料を準備すればよい。Z元素も原料は市販の窒化物、酸化物、炭酸塩、水酸化物、塩基性炭酸塩、もしくは単体金属が好ましい。勿論、各原料の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。特に、M元素の原料として炭酸塩を使用した場合には、本実施形態の蛍光体の構成元素に含まれない元素からなる化合物を、フラックス（反応促進剤）として添加することなく、フラックス効果を得ることができるため好ましい構成である。

10

【0065】

組成式 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Eu}$ （但し、 $\text{Eu} / (\text{Sr} + \text{Eu}) = 0.030$ ）の製造であれば、例えばM元素、A元素、B元素の原料として、それぞれ SrCO_3 (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)を準備し、Z元素としては、 Eu_2O_3 (3N)を準備するとよい。これらの原料を、各元素のモル比が $\text{Sr} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.970 : 0.25 : 2.75 : 0.030$ となるように、各原料の混合比を、それぞれ、 SrCO_3 を0.970 mol、 AlN を0.25 mol、 Si_3N_4 を2.75/3 mol、 Eu_2O_3 を0.030/2 mol秤量し混合する。Sr原料として炭酸塩を使用したのは、炭酸塩など低融点の原料を使用した際には、原料自体がフラックスとして働き、反応が促進され、発光特性が向上するためである。

また、原料として酸化物を使用した場合、フラックス効果を得るために、フラックスとして別の物質を添加してもよいが、その場合には当該フラックスが不純物となり、蛍光体の特性を悪化させる可能性があることに注意する必要がある。当該秤量・混合については、各原料元素の窒化物が水分の影響を受けやすいため、水分を十分取り除いた不活性雰囲気下のグローブボックス内での操作が良いが、大気中で行っても良い。混合方式は湿式、乾式どちらでも構わないが、湿式混合の溶媒として純水を用いると窒化物原料が酸化するため、適当な有機溶媒を選定する必要がある。装置としてはボールミルや乳鉢等を用いる通常のものでよい。

20

【0066】

混合が完了した原料をるつぼに入れ、希ガス等の不活性ガス、水素、アンモニア等の還元性ガスが含まれても良いが、窒素ガスを90%以上含むガス雰囲気中で1600 以上、さらに好ましくは1700 以上2000 以下で30分以上保持して焼成する。焼成温度が1600 以上であれば、固相反応が良好に進行して発光特性に優れた蛍光体を得ることが可能となる。また2000 以下で焼成すれば、過剰な焼結や、融解が起こることを防止できる。尚、焼成温度が高いほど固相反応が迅速に進むため、保持時間を短縮出来る。一方、焼成温度が低い場合でも、当該温度を長時間保持することにより目的の発光特性を得ることが出来る。しかし、焼成時間が長いほど粒子成長が進み、粒子形状が大きくなるため、目的とする粒子サイズに応じて焼成時間を設定すればよい。

30

【0067】

当該焼成中の炉内圧力は0.5 MPa以下が好ましく、更に好ましくは0.1 MPaである。これは、0.5 MPa以下の圧力下で焼成することにより、粒子間の焼結が進み過ぎることを回避でき、焼成後の粉碎を容易化できるためである。尚、るつぼとしては Al_2O_3 るつぼ、 Si_3N_4 るつぼ、 AlN るつぼ、サイアロンるつぼ、C（カーボン）るつぼ、BN（窒化ホウ素）るつぼなどの、上述したガス雰囲気中で使用可能なものを用いれば良いが、BNるつぼを用いると、るつぼからの不純物混入を回避することができ好ましい。

40

【0068】

また、焼成中は、上述のガス雰囲気を、例えば0.1 ml/min以上の流量で流した状態で焼成することが好ましい。これは、焼成中には原料からガスが発生するが、上述の窒素ガスを90%以上含むガス雰囲気を流動（フロー）させることにより、原料から発生したガスが炉内に充満して反応に影響を与えることを防止でき、この結果、蛍光体の発光特性の低下を防止できるからである。特に、原料に炭酸塩、水酸化物、塩基性炭酸塩を使用した際には、焼成中に原料が分解し酸化物になる際にガスが発生するため、焼成炉内の雰囲気をフ

50

ローさせ、発生したガスを排気させることが好ましい。

【0069】

本実施の形態では原料を粉末のまま焼成することが好ましい。一般的な固相反応では、原料同士の接点における原子の拡散による反応の進行を考慮し、原料全体で均一な反応を促進させるために、原料をペレット状にして焼成することが多い。ところが、当該蛍光体原料の場合には、粉末のまま焼成することで、焼成後の解砕が容易であり、1次粒子の形状が理想的な球状となることから、粉末として扱い易いものとすることができ好ましい。更に、原料として、炭酸塩、水酸化物、塩基性炭酸塩を使用した場合には、焼成時の原料の分解によりCO₂ガスなどが発生するが、原料が粉体であれば十分に抜けきってしまうので発光特性に悪影響を及ぼさないという観点からも、原料が粉体であることが好ましい。また、本実施形態の蛍光体は、発光特性の向上と共に、蛍光体粒子中に柱状の粒子形状をした粒子が観察される。これは、本実施形態に係る組成において、均一な結晶成長が進んだ場合に柱状の粒子形状を取り易いためであり、当該柱状の粒子形状をした粒子は、優れた発光特性を発揮するものと考えられる。従って、発光特性の向上の観点から、蛍光体粒子中の1次粒子の凝集体は、柱状粒子を含むものが好ましい。

10

【0070】

焼成が完了した後、焼成物をるつぼから取り出し、乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて、所定の平均粒径となるように粉碎し、組成式Sr₄AlSi₁₁O₂N₁₇:Eu(但し、Eu / (Sr + Eu) = 0.030)で示される蛍光体を製造することができる。得られた蛍光体はこの後必要に応じて、洗浄、分級、表面処理を行う。

20

M元素、A元素、B元素、Z元素として、他の元素を用いた場合、および付活剤であるEuの付活量を変更した場合も、各原料の仕込み時の配合量を所定の組成比に合わせることで、上述したものと同様の製造方法により蛍光体を製造することができる。

【実施例1】

【0071】

(実施例1)

各元素のモル比がSr : Al : Si : Eu = 0.970 : 0.25 : 2.75 : 0.030となるように、M元素、A元素、B元素の各原料として、それぞれ市販のSrCO₃(3N)、AlN(3N)、Si₃N₄(3N)を準備し、Z元素としては、Eu₂O₃(3N)を準備する。これらの原料を、各元素のモル比がSr : Al : Si : Eu = 0.970 : 0.25 : 2.75 : 0.030となるように、各原料の混合比を、それぞれ、SrCO₃を0.970 mol、AlNを0.25 mol、Si₃N₄を2.75/3 mol、Eu₂O₃を0.030/2 mol秤量し、大気中にて乳鉢を用いて混合した。混合した原料をBNるつぼに入れ、窒素雰囲気中(フロー状態)、炉内圧0.05 MPaで1800℃まで15℃/minで昇温し、1800℃で3時間保持・焼成した後、1800℃から200℃まで1時間で冷却した。その後、焼成試料を大気中にて適当な粒径になるまで乳鉢を用いて解砕し、組成式Sr₄AlSi₁₁O₂N₁₇:Eu(但し、Eu / (Sr + Eu) = 0.030)で示される実施例1の蛍光体を得た。得られた蛍光体粉末の分析結果を表1、蛍光体粉末のSEM写真(250倍)を図1に示す。

30

【0072】

得られた蛍光体の組成分析結果は構成元素の原子量、モル比から求め推定すると、配合比率から算定した組成よりも酸素が少ないSr₄AlSi₁₁O₂N₁₇:Euの組成比に近い結果であった。これは、非常に高温で窒素を含んだ還元雰囲気中で焼成するため、高温安定相の形成に不必要な酸素は焼成時に炭酸ガス、水蒸気または雰囲気中の窒素と反応した窒素酸化物ガスとなり、生成物中から放出されると考えられる。したがって、配合比率から算出した組成式よりも、酸素が減少して得られると考えられる。酸素元素以外のズレは測定誤差や蛍光体作製中に混入した不純物によるものと考えられる。また、得られた蛍光体粉末の比表面積は0.362m²/gであった。また、図1(A)から明らかのように、得られた蛍光体粉末は20μm以下の1次粒子が凝集した凝集体であって、レーザードップラー測定法で平均粒子径(D50)を測定したところD50は15.50μmであり、蛍光体として好ましい1.0μm以上、20.0μm以下であることが解った。SEM写真で観察した1次粒子径は約10.0μmであった。また、図1(B)に示す拡大SEM写真から、蛍光体粉末の凝集体が柱状粒子を含むことが判る。

40

50

【 0 0 7 3 】

次に、実施例 1 の蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表 2 に示し、さらに図 2 に記載した。

図 2 は、縦軸に実施例 1 の蛍光体の発光強度を相対強度としてとり、横軸には光の波長をとったグラフである。ここで、発光スペクトルとは、ある波長の光またはエネルギーを蛍光体に照射した際、蛍光体より放出される光のスペクトルである。図 2 は、実施例 1 の蛍光体に励起光として波長 460 nm の単色光を照射した際に、蛍光体から発光した光のスペクトルを、太実線を用いて示したものである。

【 0 0 7 4 】

まず、図 2 を用いて、当該蛍光体の発光スペクトルについて説明する。

図 2 の太実線から明らかなように、当該蛍光体の発光スペクトルは、波長 550 nm から 780 nm の広い波長域においてブロードなピークを持ち、そのピーク波長は 637.0 nm であった。(このときの発光強度および輝度の相対強度を 100% とした。) また、半値幅を求めたところ 98.2 nm であった。当該発光スペクトルの色度 (x, y) を求めたところ $x = 0.639$ 、 $y = 0.356$ であった。尚、粉末はオレンジ色 - 赤色の蛍光色をしており、目視でも赤色の発光色が確認できた。実施例 1 の蛍光体は、広い波長域において非常に半値幅の広いピークを持つため白色 LED 照明用蛍光体として使用した場合には、シャープなピークを持つ蛍光体を使用したものに比べ、演色性に優れた白色 LED 照明を作製することが可能となる。また、シャープなピークを持つ蛍光体の場合、演色性の向上のためには数種類の蛍光体を混合する必要があるが、当該蛍光体はブロードなピークを有しているため、混合する蛍光体の種類の数を少なくすることができ、安価に白色 LED 照明を作製することが可能となる。

【 0 0 7 5 】

次に、図 3 を用いて、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルについて説明する。図 3 は縦軸に蛍光体の発光強度をとり、横軸には励起光の波長をとったグラフである。ここで、励起スペクトルとは、種々の波長の単色光を励起光として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、波長が 350 nm から 600 nm までの単色光を実施例 1 の蛍光体に照射し、当該蛍光体が発光する波長 637.0 nm の発光強度の励起依存性を測定したものである。

【 0 0 7 6 】

図 3 の太実線は、実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルである。この図 3 の太実線から明らかなように、当該蛍光体の励起スペクトルは、波長 350 nm 付近から 600 nm までの広い範囲の励起光で、高強度の赤色の発光を示すことがわかった。特に、現在、ワンチップ型白色 LED 照明用の励起光として使用されている青色 LED、近紫外・紫外 LED の発光波長である 460 nm、405 nm 付近では、特に優れた励起帯を持っている蛍光体である。

これ以降に説明する実施例、比較例の発光強度および輝度についても、実施例 1 の蛍光体に励起光として波長 460 nm の単色光を照射した際の発光スペクトルの最大値を相対強度 100% としている。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	Sr (wt%)	Al (wt%)	Si (wt%)	O (wt%)	N (wt%)	Eu (wt%)	Ce (wt%)	その他 (wt%)	平均粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)
実施例 1	38.00	2.66	28.90	4.69	22.50	2.05		1.20	15.50	0.362
実施例 2	38.10	3.43	27.84	4.74	22.50	2.39		1.00	13.85	0.398
実施例 3	38.20	3.26	26.40	4.32	24.60		2.07	1.15	15.12	0.304
比較例 1	36.20	<0.01	31.30	0.77	27.70	2.14		1.89	6.55	0.912

【 0 0 7 8 】

【表 2】

	a/m	b/m	発光波長 (nm)	相対発光 強度(%)	色度		輝度	
					x	y	Y (%)	
実施例 1	0.25	2.75	637.0	100.0%	0.639	0.356	100.0%	
実施例 2	0.25	2.50	637.0	99.8%	0.641	0.355	94.4%	
比較例 1	0.00	2.50	625.9	80.3%	0.630	0.363	90.1%	
比較例 2	試料 1	0.00	2.50	631.9	35.0%	0.558	0.416	56.7%
	試料 2	0.25	2.25	631.5	34.4%	0.553	0.425	63.6%
	試料 3	0.50	2.00	633.4	39.6%	0.578	0.402	60.1%
	試料 4	1.00	1.50	646.0	51.9%	0.625	0.361	53.1%
	試料 5	1.25	1.25	648.5	42.0%	0.626	0.358	46.5%
	試料 6	1.50	1.00	648.6	44.5%	0.624	0.361	49.2%
実施例 3	0.25	2.75	559.7	100.0%	0.393	0.532	147.5%	
比較例 3	0.05	2.46	547.0	44.0%	0.344	0.514	42.5%	

10

【0079】

(実施例 2)

実施例 2 においては、実施例 1 の各元素のモル比を Sr : Al : Si : Eu = 0.970 : 0.25 : 2.5 : 0.030 となるようにした以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の蛍光体を作製している。以下、詳細な作製方法を記述する。

市販の SrCO₃ (3N)、AlN (3N)、Si₃N₄ (3N)、Eu₂O₃ (3N) を準備し、各元素のモル比が Sr : Al : Si : Eu = 0.970 : 0.25 : 2.5 : 0.030 となるように各原料を、SrCO₃ を 0.970 mol、AlN を 0.25 mol、Si₃N₄ を 2.5/3 mol、Eu₂O₃ を 0.030/2 mol 秤量し、大気中にて乳鉢を用いて混合した。混合した原料を BN のつぼに入れ、窒素雰囲気中 (フロー状態)、炉内圧 0.05 MPa で 1800 °C まで 15 /min で昇温し、1800 °C で 3 時間保持・焼成した後、1800 °C から 200 °C まで 1 時間で冷却した。その後、焼成試料を大気中にて適当な粒径になるまで乳鉢を用いて解砕し、組成式 Sr₄AlSi₁₀O₃N₁₅:Eu (但し、Eu / (Sr + Eu) = 0.030) で示される実施例 2 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。

20

【0080】

得られた蛍光体の組成分析結果は実施例 1 と同様に構成元素の原子量、モル比から求め推定すると、Sr₄AlSi₁₀O₃N₁₅:Eu の組成比に近い結果であった。多少のズレは、測定誤差や蛍光体作製中に混入した不純物によるものと考えられる。比表面積は 0.398 m²/g、また、SEM 写真で観察した 1 次粒子径は約 9.8 μm、レーザードップラー測定法による平均粒子径 (D50) は 13.85 μm であり、蛍光体として好ましい 1.0 μm 以上、20.0 μm 以下の範囲であった。

30

【0081】

次に、実施例 2 の蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表 2 に示し、さらに図 2 に記載した。

図 2 の太破線は、励起光として波長 460 nm の単色光を照射した際の発光スペクトルの測定結果を示しており、当該蛍光体は、波長 550 nm から 780 nm の広い波長域においてブロードなピークを持ち、そのピーク波長は 637.0 nm であった。また、半値幅を求めたところ 97.4 nm であり、当該発光スペクトルの色度 (x, y) を求めたところ x = 0.641、y = 0.355 であった。尚、粉末はオレンジ色 - 赤色の蛍光色をしており、目視でも赤色の発光色が確認できた。

40

【0082】

図 3 の太破線は、実施例 2 の蛍光体の励起スペクトルである。本測定においては、波長が 350 nm から 600 nm までの単色光を実施例 2 の蛍光体に照射し、当該蛍光体が発光する波長 637.0 nm の発光強度の励起依存性を測定したものである。この図 3 の太破線から明らかのように、当該蛍光体の励起スペクトルも実施例 1 と同様に、波長 350 nm 付近から 550 nm までの広い範囲の励起光で、高強度の赤色の発光を示すことがわかった。実施例 2 は、実施例 1 に比べ Si、N のモル比が小さな組成であるが、実施例 1 と同様に優れた発光特性を

50

示した。

【0083】

(実施例3)

実施例3では、実施例1の蛍光体の組成式 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Eu}$ で示される蛍光体において、付活剤であるEuをCeに置き換えた以外は、実施例1と同様にして実施例3の蛍光体 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Ce}$ を作製したものである。各元素のモル比は $\text{Sr}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Ce} = 0.970:0.25:2.75:0.030$ であり、各原料を、 SrCO_3 を0.970 mol、 AlN を0.25 mol、 Si_3N_4 を2.75/3 mol、 CeO_2 を0.030 mol秤量した。使用した原料および配合比率より推定される組成は、 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Ce}$ (但し、 $\text{Ce}/(\text{Sr} + \text{Ce}) = 0.030$)である。実施例1と同じように、得られた蛍光体粉末の分析結果を表1に示す。

10

【0084】

得られた蛍光体の組成分析結果は、実施例1と同様に構成元素の原子量、モル比から求め推定すると、 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Ce}$ の組成比に近い結果であった。比表面積は $0.304 \text{ m}^2/\text{g}$ 、また、SEM写真で観察した1次粒子径は約 $10.1 \mu\text{m}$ であり、レーザードップラー測定法による平均粒子径(D50)は $15.12 \mu\text{m}$ であり、付活剤をCeにした場合にも組成分析結果、比表面積、SEM写真で観察した1次粒子径は、Euを付活した場合とほぼ同じ結果を得ることができた。

【0085】

次に、実施例3の蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表2に示し、さらに励起波長460 nmを照射したときの発光スペクトルをそれぞれ図4の実線に示す。

20

表2、および図4は、励起光として波長460 nmの単色光を照射した際の発光スペクトルの測定結果を示している。表2、図4より励起波長460 nmにおける当該蛍光体は、波長470 nmから780 nmの広い波長域においてブロードなピークを持ち、そのピーク波長は559.7 nmであった。また、半値幅を求めたところ131.1 nmであり、当該発光スペクトルの色度(x, y)を求めたところ $x = 0.393$ 、 $y = 0.532$ であった。尚、粉末は黄色をしており、目視でも黄色の発光色が確認できた。

【0086】

図5の実線は、実施例3の蛍光体の励起スペクトルである。尚、図5は図4と同様のグラフである。本測定においては、波長が300 nmから540 nmまでの範囲にある単色光を、実施例3の蛍光体に照射し、当該蛍光体が発光する波長559.7nmの光における発光強度の励起光波長への依存性を測定したものである。当該蛍光体の励起スペクトルから、当該蛍光体は、波長300 nm付近から540 nmまでの広い範囲の励起光により励起され、黄色の発光を示すことがわかった。

30

【0087】

(比較例1)

特許文献1、2に記載の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (但し、 $\text{Eu}/(\text{Sr} + \text{Eu}) = 0.030$)で示されるシリコンナイトライド系蛍光体を作製し比較例1とした。比較例1の蛍光体は以下のようにして作製した。

Sr_3N_2 (2N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の市販されている試薬を原料として準備し、各元素のモル比が $\text{Sr}:\text{Si}:\text{Eu} = 1.94:5.0:0.06$ であり、各原料を、 Sr_3N_2 を1.94/3 mol、 Si_3N_4 を5.0/3 mol、 Eu_2O_3 を0.06/2 mol秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中にて乳鉢を用いて混合し、当該混合物を窒素中にて1600 で焼成した。以下の製造方法については実施例1と同様な方法で蛍光体試料を作製した。

40

【0088】

次に、実施例1と同様にして、比較例1の蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表2、図2の細実線に示す。図2の細実線から明らかなように、比較例1の蛍光体はブロードな発光スペクトルを示した。また、図3の細実線に示すように、波長460 nmの光で励起させた場合は、波長625.9 nmにピークを持つ発光スペクトルを示した。実施例1の相対強度を100%とした場合、発光強度の相対強度については比較例1では80.3%であった。輝度の相対強度は90.1%であり、当該発光スペクトルの色度は(x, y)は、 $x = 0.6$

50

30、 $y = 0.363$ であった。尚、目視では赤色の発光を確認できた。

【0089】

(比較例2)

次に、特許文献3に記載の組成式 $Sr_2Al_xSi_{5-x}N_{8-x}O_x:Eu$ で示される蛍光体を作製し比較例2とした。この比較例2では x を0から2.5まで変化させた結果を示している。

【0090】

比較例2の蛍光体は $SrCO_3$ (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料のうちSrの組成比を1 molとしたとき、Al+Siの組成比が2.5となるよう、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)の混合比を調整し、大気中で混合した後、窒素雰囲気中1600にて焼成を行い、蛍光体試料を作製した。作製後の蛍光体は同様に発光強度および輝度を測定した。但し、調整したAlとSrの配合比は、Al:Si = 0.0:2.50(試料1)、Al:Si = 0.25:2.25(試料2)、Al:Si = 0.50:2.00(試料3)、Al:Si = 1.00:1.50(試料4)、Al:Si = 1.25:1.25(試料5)、Al:Si = 1.50:1.00(試料6)とした。

10

【0091】

当該測定結果を、表2および図2、図6に示す。ここで、図2に示すスペクトルは試料4のスペクトルを細破線で示しており、図6は縦軸に当該各蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはAlとSiとの配合比Al/Siの値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、実施例1における発光強度の値を100%とした。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

【0092】

表2の結果から明らかなようにAl/Siの比率が増加すると共に、発光強度の向上がみられるが、最も発光強度の高い試料4においても、実施例1の発光強度に比べ50%程度という結果であった。また発光ピーク波長はAl/Siの比率が増加すると共に、発光長波長側にシフトする傾向が見られた。

20

【0093】

<実施例1、2および比較例1、2についての検討>

実施例1と実施例2と実施例3の新規組成を持つ蛍光体は、比較例1のシリコンナイトライド系蛍光体とは異なり、構成元素にAlと酸素が含まれている。波長460 nmの光で励起した場合、実施例1、2の蛍光体は発光強度が比較例1の蛍光体よりも20%以上も高く、発光ピークが10nm以上長波長側に存在する蛍光体である。蛍光体の発光波長はその組成・結晶構造に起因するため、比較例1に示した従来のシリコンナイトライド系蛍光体とは異なった組成・結晶構造であるといえる。また、比較例1の蛍光体と比較した際、非常に酸化しやすいアルカリ土類の窒化物(M_3N_2)を使用しないため、大気中で原料の調整が可能であることが利点であり、当該蛍光体を製造する際の生産性に優れている。

30

また、比較例2に示した組成式 $Sr_2Al_xSi_{5-x}N_{8-x}O_x:Eu$ と表記される蛍光体は、組成式にAlと酸素が含まれ実施例1で示した蛍光体組成に非常に近いが、実施例1よりも発光強度に大きな差が見られた。これは、Si、Al、酸素の構成比が異なるためによる違いによると考えられ、組成の分析結果、または後述するX線回折パターンでも示されるように、実施例1の蛍光体は、組成式 $Sr_2Al_xSi_{5-x}N_{8-x}O_x:Eu$ と表記される比較例2の蛍光体とは異なる蛍光体であると考えられる。

40

【0094】

(比較例3)

比較例3の蛍光体は、先行技術に係る $Sr_2Si_{4.91}Al_{0.09}N_8:Ce$ (但し、 $Ce / (Sr + Ce) = 0.045$)で示される蛍光体を作製し比較例3とした。比較例3の蛍光体は以下のようにして作製した。 Sr_3N_2 (2N)、 Si_3N_4 (3N)、 Al_2O_3 (3N)、 CeO_2 (3N)の市販されている試薬を原料として準備し、それぞれ、各元素のモル比がSr:Al:Si:Ce = 1.91:0.09:4.91:0.09であり、各原料を、 Sr_3N_2 を1.91/3 mol、 AlN を0.09 mol、 Si_3N_4 を4.91/3 mol、 CeO_2 を0.09 mol秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中にて乳鉢を用いて混合し、アンモニア雰囲気中1400で、4時間焼成した。以下の製造方法については実施例1と同様な方法で蛍光体試料を作製した。

50

【0095】

次に、実施例1と同様にして、比較例3の蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表2、図4の破線に示す。図4の破線から明らかなように、比較例3の蛍光体はブロードな発光スペクトルを示した。また、図4の破線に示すように、波長460 nmの光で励起させた場合には、波長547.0nmにピークを持つ発光スペクトルを示した。実施例3の相対強度、輝度を100%とした場合、比較例3の発光強度の相対強度は44.0%であった。輝度の相対強度は42.5%であり、当該発光スペクトルの色度(x, y)は、x = 0.344、y = 0.514であった。尚、目視では黄色の発光を確認できた。

【0096】

実施例3にて作製した試料は比較例3にて作製した試料に比べ、発光強度が2倍に向上しており非常に良好な蛍光体といえる。実施例3の試料は、特に図5で示した励起スペクトルによって、破線で示す比較例3に対し波長410nmから460nmの間にピークを持つことから、青色LEDの発光波長である波長450nmから470nmの光で励起させたとき良好な発光を得ることが出来る。これは、実施例3の試料中のAlや酸素濃度を適正化することにより発光強度が向上したと考えられる。また、実施例3の試料は、非常に酸化しやすいアルカリ土類の窒化物(M₃N₂)を使用しないことや、大気中で原料の調整が可能であること、アンモニアを用いないことから、当該蛍光体を製造する際の生産性に優れている。

【0097】

<粉末X線回折測定による比較>

実施例1及び2、比較例1、比較例2の試料2、並びに後述する実施例8において、粉末X線回折測定を行った。それぞれの蛍光体試料の粉末X線回折パターンを図7(A)に示し、その一部を拡大した拡大図を図7(B)に示す。

【0098】

ここで、蛍光体の粉末法によるX線回折パターンの測定方法について説明する。

測定する蛍光体は、焼成後に乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて所定(好ましくは1.0μm ~ 20.0μm)の平均粒径となるように粉碎し、材質がチタン製のホルダーに平らになるように詰め、XRD装置 理学電気株式会社製「RINT 2000」にて測定を行った。測定条件を下記に示す。

使用測定機 : 理学電気株式会社製「RINT 2000」
 X線管球 : CoK
 管電圧 : 40 kV
 管電流 : 30 mA
 スキャン方法 : 2 /
 スキャン速度 : 0.3°/min
 サンプル間隔 : 0.01°
 スタート角度(2θ) : 10°
 ストップ角度(2θ) : 90°

【0099】

また、ブラッグ角度(2θ)のズレは、X線が照射される試料面が平らでないこと、X線の測定条件、特にスキャンスピードの違いなどにより生じていると考えられる。そのため、特徴的な回折ピークが見られる範囲も若干のズレが起きることは許容されることが考えられる。当該ズレをなるべく抑えるために、スキャンスピードを0.3°/minとした上で、蛍光体試料中にSiを混ぜ、X線の測定後にSiピークのズレを補正することにより、ブラッグ角度(2θ)および格子間距離(d)を求めている。

【0100】

図7(A)および図7(B)に示すように、各蛍光体の生成相のX線回折パターンを比較すると、実施例1及び2と比較例2については回折パターンが異なり、異なる相が生成していることが分かる。実施例1及び2と比較例1については近い回折パターンが得られおり、両回折パターンについて解析すると、両回折パターンとも未反応原料による回折ピークは見られておらず両試料とも単一相で生成していると考えられる。全体的に回折ピーク

10

20

30

40

50

がシフトしており、低角側で差はわずかであるが、広角側になるほど異なる回折パターンが見られる。特に、ブラッグ角度(2 θ)が、42.0 ~ 43.1°の範囲($d = 2.496 \sim 2.435$ の範囲)にある最大ピークの相対強度に対して、30%以上の相対強度を持つ2本の回折線は比較例1の回折パターンには見られていない。更に、ブラッグ角度(2 θ)が32.0 ~ 33.5°、40.8 ~ 41.4°付近においても、比較例1と異なる特徴的な回折パターンが観察されている。

【0101】

実施例1及び2にて得られた両回折パターンについて構造解析を行った結果、両方とも斜方晶系の結晶構造を持ち、さらに、比較する組成が異なるため十分な解析とは言えないが、 $Sr_2Si_5N_8$ の構造を元にシミュレーション解析をした結果、実施例1及び2にて得られた蛍光体は、比較例1で得た $Sr_2Si_5N_8$ の結晶構造よりも結晶格子体積が大きく、a軸、c軸が伸び、b軸が縮んだ構造を持つことが判明した。これは、Al原子やO原子が、固溶することによって $Sr_2Si_5N_8$ の結晶構造から変化したものと考えられ、 $Sr_2Si_5N_8$ よりもより長波長側の発光ピークを持つ理由は、b軸側が縮むことによってSrサイトと周囲の原子間距離が縮まり、より長波長域側へ発光ピークがシフトしたものと考えられる。このためブラッグ角度(2 θ)が、42.0 ~ 43.5°の範囲にある2本の回折線は互いに近づき、ブラッグ角度(2 θ)が32.0 ~ 33.5°、40.8 ~ 41.4°にある回折線も、1本の回折ピークが低角側に分裂してくる。より長波長側の発光ピークを得るためには前記条件を満たせば良いと考えられる。

10

【0102】

以下に、実施例1及び2に示される組成式の詳細条件について検討を行った結果を示す。

20

(実施例4) Eu付活量についての検討

実施例4においては、実施例1と同様に、組成式 $Sr_4AlSi_{11}O_2N_{17}:Eu$ で示される蛍光体において、付活剤Z元素(Eu)の濃度を变化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、付活剤EuとSrの関係が $m + z = 1$ となるようにSrとEuとの原料仕込み比を調整した。そして、実施例1において説明したように $SrCO_3$ (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料の混合比を調整し、Eu付活濃度を変更した以外は、実施例1と同様にして蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、Eu付活濃度 $Eu / (Sr + Eu)$ を、0.005(試料1)、0.010(試料2)、0.030(試料3、(実施例1))、0.050(試料4)、0.100(試料5)とした。

30

【0103】

当該測定結果を、表3および図8に示す。ここで、図8は縦軸に当該各蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはSrとEuとの配合比 $Eu / (Sr + Eu)$ の値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、 $Eu / (Sr + Eu) = 0.030$ (試料3)のピーク波長における発光強度の値を100%とした。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

【0104】

表3および図8の結果から明らかなように、 $Eu / (Sr + Eu)$ の値が小さな領域では、 $Eu / (Sr + Eu)$ の値の増加と共に発光強度および輝度が上昇するが、 $Eu / (Sr + Eu) = 0.030$ 付近をピークとして、 $Eu / (Sr + Eu)$ の値の増加と共に発光強度および輝度は下がっていく。これは、 $Eu / (Sr + Eu) = 0.030$ より少ない部分では付活剤元素が不足するため、 $Eu / (Sr + Eu) = 0.050$ より多い部分では付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。

40

一方、表3の結果から明らかなように、 $Eu / (Sr + Eu)$ の値の増加と共に、ピーク波長の値が長波長側にシフトしていくことが確認された。尚、当該発光強度および輝度の測定と並行して、発光スペクトルの色度(x, y)も測定し、その結果を表3に示す。

【0105】

【表 3】

	Z	Z/(Sr+Z)	発光波長 (nm)	相対発光 強度(%)	色度		輝度	
					x	y	Y (%)	
実施例4	試料1	Eu	0.01	619.8	84.1%	0.605	0.387	121.6%
	試料2	Eu	0.01	624.3	95.0%	0.618	0.376	122.9%
	試料3	Eu	0.03	637.0	100.0%	0.639	0.356	100.0%
	試料4	Eu	0.05	642.5	93.8%	0.650	0.345	80.0%
	試料5	Eu	0.1	656.1	79.1%	0.662	0.332	52.4%
実施例5	試料1	Ce	0.01	554.3	86.4%	0.392	0.515	134.3%
	試料2	Ce	0.03	559.7	100.0%	0.393	0.532	147.5%
	試料3	Ce	0.05	564.8	107.9%	0.423	0.525	153.2%
	試料4	Ce	0.1	566.9	81.4%	0.425	0.526	130.4%

10

【0106】

(実施例5) Ce付活量についての検討

実施例5においては、実施例3と同様に、組成式 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_2\text{N}_{17}:\text{Ce}$ で示される蛍光体において、付活剤Z元素(Ce)の濃度を变化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例4と同様に、付活剤CeとSrの関係が $m+z=1$ となるようにSrとCeとの原料仕込み比を調整した。そして、実施例1において説明した SrCO_3 (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 CeO_2 (3N)の各原料の混合比を調整し、Ce付活濃度を変更した以外は、実施例1と同様にして蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、Ce付活濃度 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ は、0.010(試料1)、0.030(試料2、(実施例3))、0.050(試料3)、0.100(試料4)とした。

20

【0107】

当該測定結果を、表3および図9に示す。ここで、図9は縦軸に当該各蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸には付活剤濃度として、SrとCeとの配合比 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ の値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})=0.030$ (試料2)のピーク波長における発光強度の値を100%とした。尚、励起光として波長460nmの光を用いた。

30

【0108】

表3および図9の結果から明らかなように、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ の値が小さな領域では、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ の値の増加と共に発光強度および輝度が上昇するが、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})=0.050$ 付近をピークとして、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ の値の増加と共に発光強度および輝度は下がっていく。これは、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})=0.050$ より少ない部分では付活剤元素が不足するため、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})=0.050$ より多い部分では付活剤元素による濃度消光が見られるためと考えられる。しかし、実施例4のEu付活濃度の場合と比較して、付活濃度の高い領域での濃度消光による発光強度の低下は緩やかである。これは、EuとCeのイオン半径の違い、および価数の違いによるものと考えられる。

40

一方、表3の結果から明らかなように、 $\text{Ce}/(\text{Sr}+\text{Ce})$ の値の増加と共に、ピーク波長の値が長波長側にシフトしていくことが確認された。

尚、当該発光強度および輝度の測定と並行して、発光スペクトルの色度(x, y)も測定した。

【0109】

(実施例6) a/m比の変更

実施例6においては、仕込み組成式 $\text{SrAl}_a\text{Si}_{2.75}\text{O}_n:\text{Eu}$ ($\text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Eu})=0.030$ 、 $0 < 1.0$ 、 $n=2/3m+a+4/3b-2/3o$ 、 $m=1$ 、 $b=2.75$)で示される蛍光体において、Sr、Siのモル比を、それぞれ1、2.75に固定し、a/m比(ここで、a/mとAl/Srとは同じ意味を持つ。)を変更させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例1で説明した、 SrCO_3 (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料のうち AlN (3N)のみの混合比を調整した以外は、実施例1と同様にして蛍光体試

50

料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、調整したAlとSrの配合比(a/m)は、Al/Sr = 0 (試料1)、Al/Sr = 0.06 (試料2)、Al/Sr = 0.125 (試料3)、Al/Sr = 0.25 (試料4)、Al/Sr = 0.33 (試料5)、Al/Sr = 0.50 (試料6)、Al/Sr = 1.00 (試料7)、Al/Sr = 1.50 (試料8)、Al/Sr = 2.00 (試料9)とした。

【0110】

さらに、Sr、Siのモル比をそれぞれ1、2.50に固定し、仕込み組成式 $SrAl_aSi_{2.50}O_0N_n:Eu$ にてa/m比を変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。調整したAlとSrの配合比(a/m)は、Al/Sr = 0 (試料10)、Al/Sr = 0.06 (試料11)、Al/Sr = 0.125 (試料12)、Al/Sr = 0.25 (試料13)、Al/Sr = 0.33 (試料14)、Al/Sr = 0.50 (試料15)、Al/Sr = 1.00 (試料16)、Al/Sr = 2.00 (試料17)とした。

10

【0111】

当該測定結果を、表4および図10に示す。ここで、図10は縦軸に当該各蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはSrとAlとの配合比Al/Srの値をとったグラフである。Siのモル比(b/m)が2.75の試料を実線、Siのモル比(b/m)が2.50の試料を破線で示す。尚、発光強度および輝度においては、Al/Sr = 0.25 (試料4)のピーク波長における発光強度の値を100%とした。そして、Al/Srの値を、0.0 ~ 2.00まで調整した結果を示す。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

【0112】

表4および図10の結果から明らかなように、Al/Srの値が小さな領域では、この値の増加と共に発光強度および輝度が上昇するが、Al/Sr = 0.25 (試料4)付近をピークとして発光強度および輝度が低下することから $0 < Al/Sr < 2.0$ であることが好ましい。

20

これは、Al/Sr = 0.25付近から外れると、焼成後の蛍光体に未反応原料が残ってしまうことや、発光している相とは異なる相が生成してしまうことによる。

また、Al/Srが1.0以上になるとX線回折ピーク強度が低下することから、蛍光体の母体構造の結晶性が低下し、さらに、発光に適した構造が崩れ、発光に寄与しない不純物相が生成することが考えられる。これらの原因によりAl/Sr = 1.0からずれてしまうと発光強度および輝度は低下してしまうものの、少しのズレであれば影響が小さいことから、さらに好ましくは、 $0 < Al/Sr < 1.0$ であればAl/Sr = 0.25の70%以上の発光強度および輝度の値を有する。

30

【0113】

【表4】

	a/m	b/m	発光波長 (nm)	相対発光 強度(%)	色度		輝度 Y (%)	
					x	y		
実施例6	試料1	0.00	2.75	637.5	74.9%	0.612	0.380	98.9%
	試料2	0.06	2.75	633.4	89.4%	0.642	0.352	88.3%
	試料3	0.13	2.75	633.4	94.7%	0.641	0.354	89.8%
	試料4	0.25	2.75	637.0	100.0%	0.639	0.356	100.0%
	試料5	0.33	2.75	637.5	98.4%	0.639	0.356	90.5%
	試料6	0.50	2.75	640.0	93.3%	0.638	0.358	88.6%
	試料7	1.00	2.75	639.0	70.1%	0.621	0.369	73.9%
	試料8	1.50	2.75	638.1	53.0%	0.609	0.373	60.3%
	試料9	2.00	2.75	637.5	48.0%	0.612	0.368	52.7%
	試料10	0.00	2.50	631.4	64.3%	0.638	0.353	62.0%
	試料11	0.06	2.50	631.4	94.2%	0.638	0.358	92.4%
	試料12	0.13	2.50	631.4	98.3%	0.639	0.360	92.7%
	試料13	0.25	2.50	637.0	99.8%	0.640	0.359	91.5%
	試料14	0.33	2.50	637.6	94.9%	0.640	0.355	88.1%
	試料15	0.50	2.50	641.2	86.6%	0.627	0.366	81.3%
	試料16	1.00	2.50	641.5	76.8%	0.579	0.364	79.1%
	試料17	2.00	2.50	641.2	62.4%	0.552	0.366	77.3%

40

50

【0114】

(実施例7) b/m比の変更

実施例7においては、仕込み組成式 $\text{SrAl}_{0.25}\text{Si}_b\text{O}_0\text{N}_n:\text{Eu}$ ($\text{Eu}/(\text{Sr} + \text{Eu}) = 0.030$ 、 $0 < 1.0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/30$ 、 $m = 1$ 、 $a = 0.25$) で示される蛍光体において、Sr、Alのモル比を、それぞれ1、0.25に固定し、b/m比(ここで、b/mとSi/Srは同じ意味を持つ。)を変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例1で説明した、 SrCO_3 (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料のうち Si_3N_4 (3N)のみの混合比を調整した以外は、実施例1と同様にして蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、調整したSiとSrの配合比(b/m)は、Si/Sr = 1.50(試料1)、Si/Sr = 2.00(試料2)、Si/Sr = 2.25(試料3)、Si/Sr = 2.50(試料4)、Si/Sr = 2.75(試料5)、Si/Sr = 3.00(試料6)、Si/Sr = 3.50(試料7)、Si/Sr = 4.00(試料8)、Si/Sr = 4.50(試料9)とした。

10

【0115】

当該測定結果について、表5、図11を参照しながら説明する。ここで、図11は縦軸に当該蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはSrとSiとの配合比Si/Srの値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、Si/Sr = 2.75(試料5)のピーク波長における発光強度の値を100%とした。そして、Si/Srの値を、1.50 ~ 4.50まで調整した結果を示す。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

【0116】

表5、図11の結果から明らかなように、Si/Srの値が小さな領域では、Si/Srの値の増加と共に発光強度が上昇するが、Si/Sr = 2.75(試料5)でピークとなり、Si/Srの増加と共に発光強度が低下した。これは、Si/Sr = 2.75以上であるとAl/Srについて説明したときと同様に、焼成後の蛍光体に未反応原料が残ってしまうことや、不純物相が生成してしまうこと、さらに、X線回折ピーク強度が低下することから母体構造の結晶性が低下し、発光に適した構造が崩れていくことが原因と考えられる。しかし、小さなズレであれば影響は小さく、 $2.0 < \text{Si/Sr} < 4.0$ であれば、Si/Sr = 2.75の場合における80%以上の発光強度および輝度の値を有する。

20

【0117】

【表5】

		a/m	b/m	発光波長 (nm)	相対発光 強度(%)	色度		輝度
						x	y	Y (%)
実施例7	試料1	0.25	1.50	642.2	57.0%	0.634	0.357	54.3%
	試料2	0.25	2.00	637.9	83.8%	0.640	0.355	78.2%
	試料3	0.25	2.25	638.0	90.5%	0.641	0.354	86.5%
	試料4	0.25	2.50	637.0	99.8%	0.641	0.355	94.4%
	試料5	0.25	2.75	637.0	100.0%	0.639	0.356	100.0%
	試料6	0.25	3.00	635.3	95.5%	0.639	0.356	90.0%
	試料7	0.25	3.50	635.4	88.5%	0.638	0.356	86.4%
	試料8	0.25	4.00	633.8	86.4%	0.637	0.357	85.4%
	試料9	0.25	4.50	633.4	83.4%	0.636	0.357	82.8%

30

40

【0118】

(実施例8) 原料形態の変更

実施例8においては、仕込み組成式 $\text{Sr}_4\text{AlSi}_{11}\text{O}_4\text{N}_{15.7}:\text{Eu}$ ($\text{Eu}/(\text{Sr} + \text{Eu}) = 0.030$) で示される当該蛍光体試料において、実施例1のM元素の原料を酸化物(ここではSrO)に変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、 SrO (3N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料を所定のモル比で仕込むことにより酸素濃度を変更した以外は、実施例1と同様にして蛍光体試料を作製し、発光強度および輝度を測定した。

【0119】

50

当該測定結果について、表6を参照しながら説明する。尚、発光強度および輝度においては、M元素として炭酸塩を用いた試料（実施例1）のピーク波長における発光強度の値を100%とした。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

表6の結果から明らかなように、当該各蛍光体の発光強度および輝度は、Sr元素の原料に酸化物を用いた場合には、相対発光強度が30%も低下することが分かる。当該蛍光体と実施例1にて得られた蛍光体試料の酸素、窒素濃度を比較すると、実施例1にて得られた試料よりも、酸素濃度が増加しており、逆に窒素濃度が低下している。これは、原料として、すべて酸化物原料を用いた為に、例えば炭酸塩を用いた場合に得られるフラックス効果が発揮されず、十分に反応が進まないために不純物相が生成したと考えられる。従って、M元素の原料として、すべてを酸化物とするのではなく、例えば炭酸塩も用いることにより、反応中における目的生成物からの酸素の脱離が十分に行え、求める生成相とは異なる不純物相が生成してしまうのも回避できることから、発光特性の観点から好ましと考えられる。

【0120】

【表6】

	a/m	b/m	発光波長 (nm)	相対発光 強度(%)	色度		輝度 Y (%)	分析結果	
					x	y		O (wt%)	N (wt%)
実施例1 炭酸塩	0.25	2.75	637.0	100.0%	0.639	0.356	100.0%	4.69	22.5
実施例8 酸化物	0.25	2.75	641.4	66.1%	0.629	0.361	66.3%	7.20	21.2

【0121】

（実施例9）M元素置換

実施例9においては、仕込み組成式 $Sr_4AlSi_{11}O_4N_{15.7}:Eu$ ($Eu / (Sr + Eu) = 0.030$)で示される当該蛍光体試料において、実施例1のM元素の原料をCa、Baに変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、 $SrCO_3$ (3N)、 $CaCO_3$ (3N)、 $BaCO_3$ (3N)を所定のモル比で仕込むことにより組成式中のM元素の組成を変更した。1種以上の元素を混合する際には、M元素の合計のモル数は一定となるよう調整して混合した。調整したM元素の配合比は、Ca（試料1）、Ca0.7: Sr0.3（試料2）、Ca0.5: Sr0.5（試料3）、Ca0.33: Sr0.66（試料4）、Sr（試料5）、Sr0.5: Ba0.5（試料6）、Ba（試料7）、Ca0.5: Ba0.5（試料8）とした。それぞれ実施例1と同様にして蛍光体試料を作製し、発光強度および輝度を測定した。

【0122】

当該測定結果について、表7を参照しながら説明する。尚、発光強度および輝度においては、M元素としてSr試料（試料5）のピーク波長における発光強度および輝度の値を100%とした。尚、励起光として波長460 nmの光を用いた。

【0123】

M元素がSrをCaにすべて置換したものとすると発光波長は611nmとなり、試料5よりも短波長側にシフトする傾向が見られる。M元素がSrである試料5以外は、発光強度および輝度とも低下する結果であった。M元素がSrとCaを混合した場合には長波長側にシフトし、より赤みの強い蛍光体が見られることが判明した。さらに、M元素がSrとBaを混合した場合は同様に長波長にシフトする傾向が見られたが、M元素がCaとBaを混合した場合と、すべてBaの場合には発光がみられなかった。

【0124】

【表 7】

		Ca	Sr	Ba	発光波長 (nm)	相対発光 発光(%)	色度		輝度
							x	y	Y (%)
実施例9	試料1	1.00			611.4	13.7%	0.553	0.420	28.4%
	試料2	0.66	0.33		653.2	32.2%	0.630	0.353	29.0%
	試料3	0.50	0.50		650.5	48.3%	0.636	0.352	44.0%
	試料4	0.30	0.70		643.0	78.1%	0.643	0.351	71.3%
	試料5		1.00		636.9	100.0%	0.639	0.356	100.0%
	試料6		0.50	0.50	642.9	45.7%	0.619	0.365	49.0%
	試料7			1.00	発光しない	—			
	試料8	0.50		0.50	発光しない	—			

10

【0125】

(実施例10) 温度特性

実施例10では、試料1は実施例1の試料を、試料2は実施例2の試料を、試料3は実施例9の試料3を、試料4は実施例9の試料4を、試料5は比較例1の試料を、試料6は比較例2の試料4を用い、各試料について25 から200 における発光強度について測定を行った。

まず、蛍光体の温度T における発光強度 P_T 、および当該発光強度の変化について説明する。上記発光強度 P_{25} とは、当該蛍光体を25 の環境に置き、後述する所定波長の励起光を照射した際に、当該蛍光体が発する光のスペクトルを測定する。当該測定スペクトル中で最大の強度を有するピークを最大ピークとして定め、その最大ピークの相対強度の値を P_{25} とする。次に、当該蛍光体を25 より昇温してT の環境に置き、25 測定時に照射したと同様の励起光を照射し、当該蛍光体が発する光のスペクトルを測定する。当該測定スペクトル中において、25 測定時に最大ピークと定めたピークに相当するピークの相対強度を求め、その値を P_T とする。このようにして求められた P_{25} と、 P_T とから変化率： $(P_{25} - P_T) / P_{25} \times 100 (\%)$ を算出する。

20

【0126】

照射する励起光の波長は特にどのような値でも良いが、本実施例10では、白色LED照明用の発光素子として主に使用されている青色LEDの発光波長である、波長460 nmの光を励起光として用いた場合の結果を表8に示す。

30

【0127】

表8の結果から明らかなように、各試料1～6とも測定温度が高温であるほど発光強度は低下する傾向にあるが、実際のLED使用時の温度に近いと思われる100 以下では、 $(P_{25} - P_{100}) / P_{25} \times 100$ の絶対値は全て10%以下であり、実施例10の蛍光体は、温度が高い状態であっても高い発光強度を維持していることを確認できる。

以上のことにより、実施例10の蛍光体は、発光部の発熱などにより蛍光体の温度が上昇した場合にも蛍光体の発光強度および輝度の低下が小さい。従って、当該蛍光体を使用して作製した白色LED照明においては、当該LEDへ大電流を導入して温度が上昇した際でも、高い発光強度および高輝度を維持して色調の変化が少ない発光を得ることができることから、照明装置に適していると考えられる。

40

【0128】

【表 8】

	a/m	b/m	$(P_{25}-P_T)/P_{25} \times 100$ (%)					
			25°C	50°C	100°C	150°C	200°C	
実施例10	試料1	0.25	2.75	0.00	-1.6%	-7.8%	-18.2%	-37.3%
	試料2	0.25	2.50	0.00	-0.9%	-7.0%	-15.0%	-31.2%
	試料3	0.25	2.75	0.00	-1.4%	-7.9%	-19.3%	-39.9%
	試料4	0.25	2.75	0.00	-2.1%	-7.1%	-16.5%	-36.0%
	試料5	0.00	2.50	0.00	-3.5%	-8.2%	-19.5%	-39.4%
	試料6	1.00	1.50	0.00	-7.0%	-23.3%	-44.9%	-67.5%

10

【0129】

(実施例11)

実施例11においては、波長460 nmに発光する発光素子(LED)で励起させた場合に、相関色温度5200 Kの発光を行う蛍光体混合物を製造し、当該蛍光体混合物の発光特性、演色性を評価した。本実施例11では、緑色蛍光体 $Sr_4Al_5Si_{19}O_{30}N_n:Ce$ ($n=33-2/30$)を用いたが、YAG:Ce、TAG:Ce、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ などのガーネット構造を有する緑色蛍光体、または $SrGa_2S_4:Eu$ などの硫化物蛍光体を用いても良い。

1) 蛍光体の準備

赤色蛍光体 $Sr_4AlSi_{11}O_2N_{17}:Eu$ (実施例1の蛍光体)は実施の形態で説明した方法により製造し準備した。緑色蛍光体 $Sr_4Al_5Si_{19}O_{30}N_n:Ce$ ($n=33-2/30$)を、以下の方法により製造した。

20

市販の $SrCO_3$ (2N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 CeO_2 (3N)を準備し、各元素のモル比が $Sr:Al:Si:Ce = 0.970 : 1.25 : 4.75 : 0.030$ となるように各原料を秤量し、大気中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料を、粉末の状態です素雰囲気中1800 まで15 /minの昇温速度で昇温し、1800 で3時間保持・焼成した後、1800 から200 まで1時間で冷却し、組成式 $Sr_4Al_5Si_{19}O_{30}N_n:Ce$ ($n=33-2/30$)の蛍光体を得た。得られた試料を粉碎し、分級して準備した。

【0130】

2) 蛍光体混合物の調製

前記 $Sr_4Al_5Si_{19}O_{30}N_n:Ce$ ($n=33-2/30$)、および $Sr_4AlSi_{11}O_2N_{17}:Eu$ の2種類の各蛍光体を、波長460 nmの励起光で励起させた場合の発光スペクトルを測定し、当該発光スペクトルから蛍光体混合物の相関色温度が5200 Kとなる相対混合比をシミュレーションにより求めた。シミュレーションの結果は、 $(Sr_4Al_5Si_{19}O_{30}N_n:Ce) : (Sr_4AlSi_{11}O_2N_{17}:Eu) = 96.4 : 3.6$ であったので、当該結果に基づき、各蛍光体を秤量し混合して蛍光体混合物を得た。

30

但し、発光部の発光波長(蛍光体混合物の励起波長)、当該発光波長による蛍光体の発光効率により、好ましい混合比がシミュレーションの結果よりずれる場合がある。このような場合には、適宜、蛍光体の配合比を調整して、実際の発光スペクトル形状を整えればよい。

【0131】

3) 発光素子での評価

窒化物半導体を有する紫外光のLED(発光波長460nm)を発光部とし、当該LED上に、前記蛍光体混合物と樹脂の混合物を設置した。当該蛍光体と樹脂の混合比は前記結果を基に色温度5200 K相当の昼白色が得られるよう調整し、公知の方法で当該LEDの発光部と組み合わせて白色LED照明(発光装置)を作製した。その結果、得られた白色LED照明の発光素子に20 mAを通電させた際の発光スペクトルを図12に示す。この図12は、縦軸に相対発光強度をとり、横軸に発光波長(nm)をとったグラフである。

40

【0132】

当該蛍光体混合物は、発光部が発する紫外光により励起・発光し、波長400nmから700nmの範囲にブロードなピークを有する発光スペクトルの白色光を放つ白色LED照明を得るこ

50

とが出来た。当該発光の色温度または色度を測定したところ、色温度 5207K、 $x = 0.3399$ 、 $y = 0.3537$ であった。また、白色LED照明の平均演色係数 (Ra) は 95、特殊演色係数の R9は97、R14は99、R15は94であった。さらに、混合する蛍光体の配合量と樹脂配合量とを適宜変更することにより、異なる色温度の発光色を得ることもできた。

実施例 11 の輝度、色度、演色評価数、色温度等の測定データの一覧表を表 9 に記載する。

【 0 1 3 3 】

【表 9】

	色温度	色度		平均演色評価数	演色評価数						
	(K)	x	y	Ra	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
実施例 11	5207	0.3399	0.3537	95	97	93	100	74	96	99	94

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 4 】

【図 1】(A)は、実施例 1 の蛍光体粉末の SEM写真であり、(B)は、図 1 (A)の一部を拡大した拡大SEM写真である。

【図 2】実施例 1、2 および比較例 1、2 の蛍光体を、波長 460 nmの単色光で照射した際の発光スペクトルを示すグラフである。

20

【図 3】実施例 1、2 および比較例 1 の蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【図 4】実施例 3 および比較例 3 の蛍光体を、波長 460 nmの単色光で照射した際の発光スペクトルを示すグラフである。

【図 5】実施例 3 および比較例 3 の蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【図 6】比較例 2 の蛍光体において、Al/Si比と発光強度との関係を示すグラフである。

【図 7 A】実施例 1、2、8、および比較例 1、2 の各蛍光体において、CoK 線による粉末 X 線回折パターンを示すグラフである。

【図 7 B】図 7 A の一部を拡大したグラフである。

【図 8】実施例 4 の蛍光体において、付活剤 Z(Eu)の濃度と発光強度との関係を示すグラフである。

30

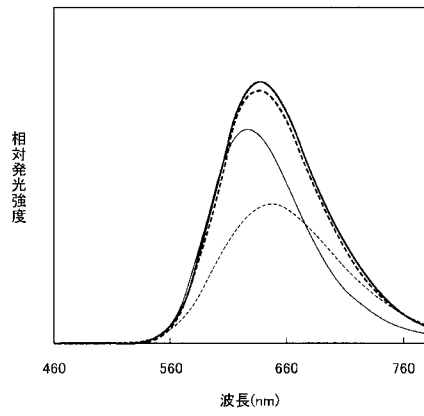
【図 9】実施例 5 の蛍光体において、付活剤 Z(Ce)の濃度と発光強度との関係を示すグラフである。

【図 10】実施例 6 の蛍光体において、Al/Sr比と発光強度との関係を示すグラフである。

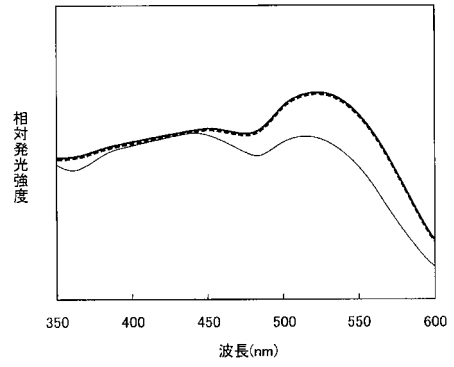
【図 11】実施例 7 の蛍光体において、Si/Sr比と発光強度との関係を示すグラフである。

【図 12】実施例 1 の蛍光体を有する白色LEDランプの発光スペクトルを示すグラフである。

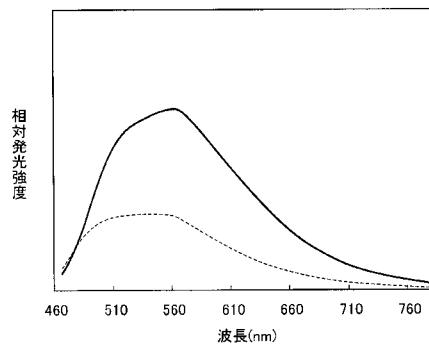
【 図 2 】



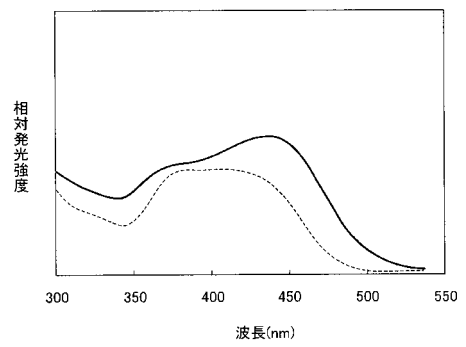
【 図 3 】



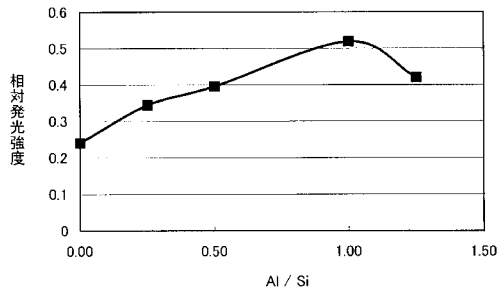
【 図 4 】



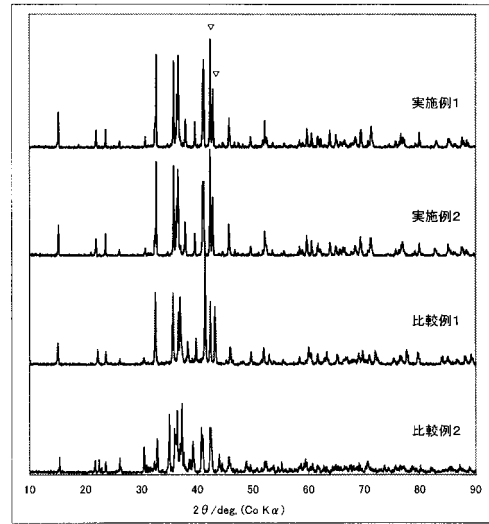
【 図 5 】



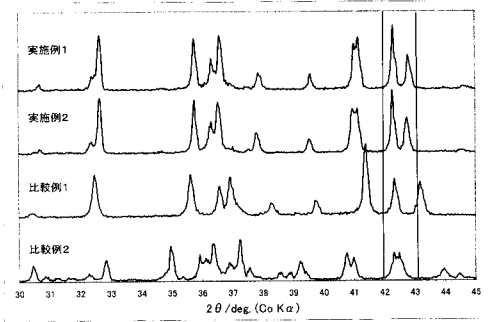
【 図 6 】



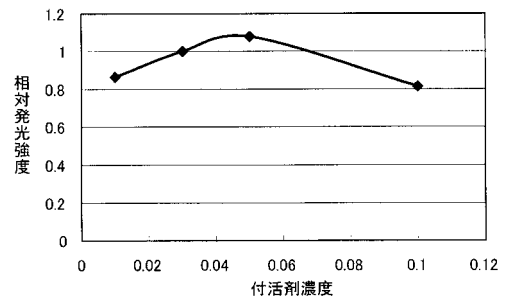
【 图 7 A 】



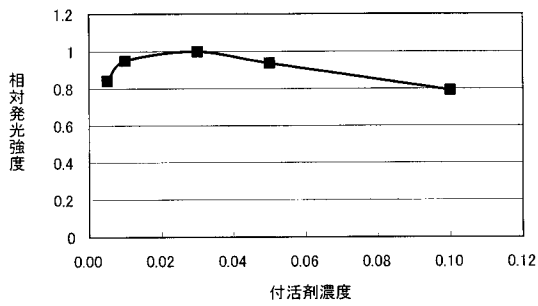
【 图 7 B 】



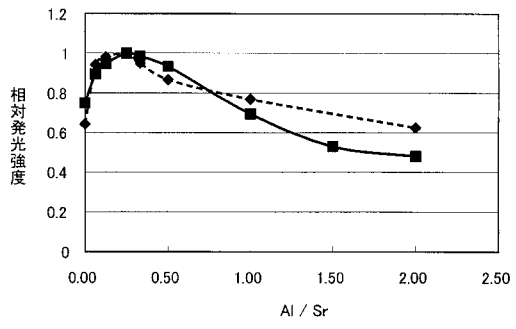
【 图 9 】



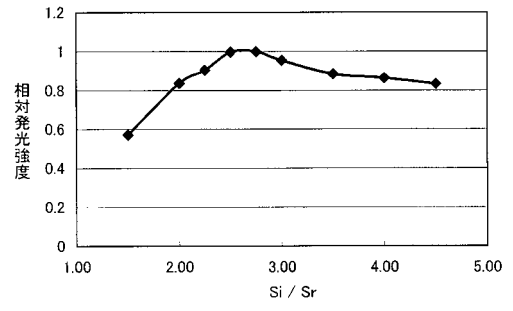
【 图 8 】



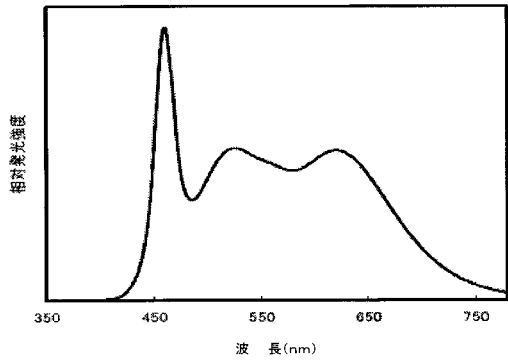
【 図 1 0 】



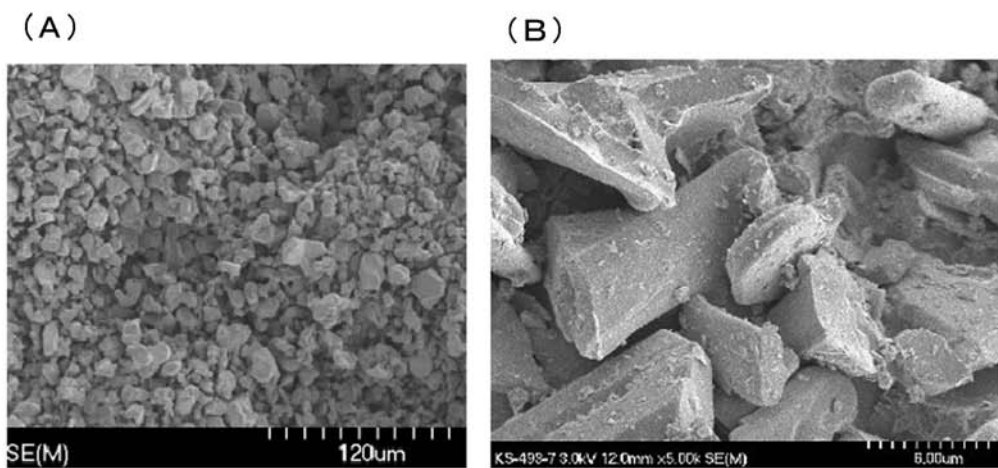
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/68 (2006.01)	C 0 9 K 11/66	
C 0 9 K 11/70 (2006.01)	C 0 9 K 11/67	
C 0 9 K 11/74 (2006.01)	C 0 9 K 11/68	
C 0 9 K 11/80 (2006.01)	C 0 9 K 11/70	
H 0 1 L 33/00 (2006.01)	C 0 9 K 11/74	
	C 0 9 K 11/80	
	H 0 1 L 33/00	N

(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 同和鋳業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CF02 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA15
 XA20 XA21 XA22 XA24 XA30 XA31 XA32 XA33 XA38 XA39
 XA40 XA42 XA49 XA50 XA51 XA56 XA72 XA74 XA81 XA83
 YA25 YA58 YA59 YA63 YA65 YA70
 5F041 AA03 EE25