

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5394903号
(P5394903)

(45) 発行日 平成26年1月22日(2014.1.22)

(24) 登録日 平成25年10月25日(2013.10.25)

(51) Int. Cl. F I
CO9K 11/64 (2006.01) CO9K 11/64 C Q D
HO1L 33/50 (2010.01) HO1L 33/00 4 I O

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-272267 (P2009-272267)	(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
(22) 出願日	平成21年11月30日(2009.11.30)	(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
(62) 分割の表示	特願2004-248405 (P2004-248405) の分割	(74) 代理人	100100158 弁理士 鮫島 睦
原出願日	平成16年8月27日(2004.8.27)	(74) 代理人	100118681 弁理士 田村 啓
(65) 公開番号	特開2010-47774 (P2010-47774A)	(72) 発明者	坂根 堅之 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内
(43) 公開日	平成22年3月4日(2010.3.4)		
審査請求日	平成21年12月24日(2009.12.24)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法並びに光源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式 $M_m A_a B_b N_n : Z$ (但し、M元素はII価の価数をとるCaであり、A元素はIII価をとるAlであり、B元素はIV価をとるSiであり、Nは窒素であり、Z元素はEuであり、 $m = a = b = 1$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b$ である。) で表記され、更にフッ素を0.1重量%以上、3.0重量%以下含有することを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

上記蛍光体が粉末状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3】

上記蛍光体の平均粒度が20 μm 以下、0.1 μm 以上であることを特徴とする請求項2に記載の蛍光体。 10

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、組成式 $M_m A_a B_b N_n : Z$ と表記される蛍光体の原料に、フッ素化合物を添加することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項5】

請求項4に記載の蛍光体の製造方法であって、上記蛍光体の原料であるAlN及び Si_3N_4 の平均粒径を0.1 μm から10.0 μm とすることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項6】

上記フッ素化合物がCaF₂及び/または AlF₃であることを特徴とする請求項4または5に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項7】

請求項1乃至3のいずれかに記載の蛍光体と、発光部とを有することを特徴とする光源。

【請求項8】

上記発光部が発する光の波長が250 nm ~ 550 nmであることを特徴とする請求項7に記載の光源。

【請求項9】

上記発光部としてLED(発光ダイオード)を用いることを特徴とする請求項7または8に記載の光源。

【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、蛍光灯、蛍光表示管などの照明装置や、液晶バックライト用の発光装置等に使用される蛍光体及びその製造方法、並びに上記蛍光体を用いた光源に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、次世代照明として白色LED照明に注目が集まっている。これまで、照明装置として用いられてきた放電式蛍光灯、白熱電球などは、水銀などの有害物質が含まれている、寿命が短い、発熱が激しいといった諸問題を抱えていた。しかし、近年になって上記問題を解決することができる、白色LED照明に必要とされる青色や近紫外・紫外に発光する高輝度LEDが次々と開発され、白色LED照明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。

【0003】

白色LED照明の方式としては2つ提案されており、一つは高輝度赤色LED、高輝度青色LED、高輝度緑色LEDの3原色LEDを使用するマルチチップ型方式と、他の一つは近年になって開発された高輝度紫外LED、高輝度青色LED等と、そのLEDから発生する紫外～青色の光で励起される蛍光体とを組合わせたワンチップ型方式である。

【0004】

この2つの方式を比較すると、マルチチップ型に比べワンチップ型は1つのLEDと蛍光体との組合わせであるため小型化が可能であること、混色するための導光路が単純であること、また各LEDの駆動電圧、光出力の違い、温度特性などを考慮する必要がなく低コストであること、更には、ブロードな発光スペクトルを持つ蛍光体を使用することにより、白色光の発光スペクトルを太陽光スペクトルに近づけることができ、演色性に優れているために照明用光源として好ましいといった特徴を有しており、次世代照明としてはマルチチップ型方式に比べワンチップ型方式に注目が集まっている。

【0005】

この高輝度LEDと蛍光体とを組合わせたワンチップ型白色LED照明については、一般的に2つの方式が考えられている。一つは高輝度青色LEDと、当該LEDから発生する青色の光により励起されて黄色発光する蛍光体とを組合わせ、上記LEDの青色発光と上記蛍光体の黄色発光の補色関係を利用して白色を得るものと、他の一つは、近紫外・紫外発光するLEDと、当該LEDから発生する近紫外、紫外の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合わせ、当該R・G・B及び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ものである。

【0006】

前者の場合、即ち高輝度青色LEDと、当該LEDから発生する青色の光により励起されて黄色発光する蛍光体とを組み合わせた白色LED照明としては、高輝度青色LEDと黄色蛍光体(

10

20

30

40

50

Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce (YAG:Ce) とを組み合わせたものがある。この白色LED照明は光の青色と黄色が補色関係であることを利用しており、使用する蛍光体が近紫外・紫外LEDを使用する方式に比べ種類が少なくすむといった特徴を持っている。更に、使用している黄色蛍光体YAG:Ceは青色LEDの波長460 nm付近に励起ピークを持っているため高効率で発光させることができ、高輝度の白色LED照明を得ることが可能である。

【0007】

後者の場合では、近紫外・紫外発光するLEDと、当該LEDから発生する近紫外、紫外の光により励起され赤色(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及び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ものであるが、このR・G・B他の光により白色発光を得る方法は、R・G・Bの組み合わせや混合比などにより、白色光以外にも任意の発光色を得ることが可能であることや、補色関係ではなくR・G・Bを使用した混色関係により白色発光を得ているために演色性に優れているといった特徴を持っている。そして、当該用途に使用される蛍光体としては、赤色蛍光体であれば、例えば、Y₂O₂S:Eu、La₂O₂S:Eu、3.5MgO・0.5MgF₂・GeO₂:Mn、(La, Mn, Sm)₂O₂S・Ga₂O₃:Euがあり、緑色蛍光体であれば、例えば、ZnS:Cu,Al、SrAl₂O₄:Eu、BAM:Eu,Mn、Ba₂SiO₄:Euがあり、青色蛍光体であれば、例えば、BAM:Eu、Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu、ZnS:Ag、(Sr,Ca,Ba,Mg)₁₀(PO₄)₆Cl:Euがある。

【0008】

しかし、高輝度青色LEDと黄色蛍光体 (YAG:Ce)の組み合わせによる前者の白色LED照明については、可視光領域の長波長側の発光が不足してしまうため、若干青みを帯びた白色の発光となってしまう、600 nm ~ 650 nm付近における赤色の発光スペクトルが不足して、電球のようなやや赤みを帯びた白色発光を得ることができず、演色性が悪いといった問題がある。更に、励起範囲について黄色蛍光体YAG:Ceをみると、460 nm付近で最も高効率の励起帯を持つものの、広い範囲にわたり効率の良い励起帯を有しているわけではないために、青色LEDの製造時における発光素子のばらつきによる発光波長のばらつきによって、当該青色LEDの発光波長が、YAG:Ce系黄色蛍光体の最適励起範囲から外れてしまうことで、青色と黄色の波長バランスが崩れるという事態に至ることがある。当該事態に至ると、青色光と黄色光とを合成させて得られる白色光の色調が変化してしまうといった問題がある。

【0009】

また、近紫外・紫外LEDとR・G・B他の蛍光体との組み合わせによる後者の白色LED照明では、3色の蛍光体のうち赤色蛍光体が他の蛍光体に比べて励起範囲の近紫外・紫外領域において発光効率が悪いために、赤色蛍光体のみ混合割合を多くせざるを得ず、輝度を向上させる緑色蛍光体などが不足し高輝度の白色が得られない。更に、赤色蛍光体の発光スペクトルはシャープであるため演色性が悪いといった問題がある。

【0010】

これらの問題を解決する方法としては、黄色から赤色(580 nm ~ 680 nm)の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光(250 nm ~ 550 nm)という長波長側に良好な励起帯を持つ蛍光体が必要となる。最近では、長波長側に良好な励起帯を持ち、黄色から赤色にブロードな発光ピークが得られるオキシ窒化物ガラス蛍光体(例えば、特許文献1参照)や、サイアロンを母体とする蛍光体(例えば、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(例えば、特許文献4、5参照)が報告されている。そして、当該窒素を含有した蛍光体は、酸化物系蛍光体などと比較して共有結合の割合が多くなるため、波長400 nm以上の光においても良好な励起帯を持つといった特徴があり、白色LED照明用蛍光体として注目を集めている。

【0011】

また、本発明者らにおいても、近紫外・紫外から可視光(250 nm ~ 550 nm)の波長域の光に良好な励起帯を持ち、黄色から赤色(580 nm ~ 680 nm)の範囲にブロードなピークを持つ窒素を含有する蛍光体を報告している(特願2004-55536号)。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0012】

【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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら本発明者が報告した蛍光体は、黄色から赤色（580 nm ~ 680 nm）の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光（250 nm ~ 550 nm）という長波長側に良好な励起帯を持つという点では改善したものの、発光強度が満足すべき水準にないものが生ずるといった問題がある。そのため、近紫外・紫外LEDや青色LED等と組み合わせて白色LED照明を作製した場合にも、未だ赤色蛍光体のみ混合割合を多くせざるを得ず、輝度を向上させる緑色蛍光体などが不足し高輝度の白色が得られない場合がある。

10

【0014】

そこで、本発明者らは、当該蛍光体において十分な発光強度が得られない原因を追求しながら、様々な蛍光体の試料を調製したところ、使用する原料の融点が高く固相反応が進行し難いために、反応が不均一になっているのではないかという考えに至った。

20

【0015】

本発明は、上述の課題を考慮してなされたものであり、黄色から赤色（580 nm ~ 680 nm）の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光（250 nm ~ 550 nm）という長波長側に良好な励起帯を持つとともに、発光強度が向上した蛍光体を提供することにある。

本発明の他の目的は、黄色から赤色（580 nm ~ 680 nm）の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光（250 nm ~ 550 nm）という長波長側に良好な励起帯を持つとともに、発光強度を向上させることができる蛍光体の製造方法を提供することにある。

30

本発明の更に他の目的は、黄色から赤色（580 nm ~ 680 nm）の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光（250 nm ~ 550 nm）という長波長側に良好な励起帯を持つとともに、発光強度が向上した蛍光体を用いた光源を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、固相反応の進行を促進し均一な反応を実現するため、更に研究をおこない、当該蛍光体中へ、フッ素を含有させることに想到した。

即ち、上述の課題を解決するための第1の構成は、組成式 $M_m A_a B_b N_n : Z$ （但し、M元素はII価の価数をとるCaであり、A元素はIII価をとるAlであり、B元素はIV価をとるSiであり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素はEuであり、 $m = a = b = 1$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b$ である。）で表記され、更にフッ素を0.1重量%以上、3.0重量%以下含有することを特徴とする蛍光体である。

40

【0022】

第2の構成は、上記蛍光体が粉末状であることを特徴とする第1の構成に記載の蛍光体である。

【0023】

第3の構成は、第2の構成に記載の蛍光体であって、上記蛍光体の平均粒度が20 μm以下、0.1 μm以上であることを特徴とする蛍光体である。

50

【 0 0 2 4 】

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の製造方法であって、組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ と表記される蛍光体の原料に、フッ素化合物を添加することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【 0 0 2 5 】

第5の構成は、第4の構成に記載の蛍光体の製造方法であって、上記蛍光体の原料であるAlN及び Si_3N_4 の平均粒径を $0.1\mu m$ から $10.0\mu m$ とすることを特徴とする蛍光体の製造方法である。

【 0 0 2 7 】

第6の構成は、第4又は第5の構成に記載の蛍光体の製造方法であって、上記フッ素化合物が CaF_2 及び/または AlF_3 であることを特徴とする蛍光体の製造方法である。

10

【 0 0 2 8 】

第7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と、発光部とを有することを特徴とする光源である。

【 0 0 2 9 】

第8の構成は、第7の構成に記載の光源であって、上記発光部が発する光の波長が $250\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ であることを特徴とする光源である。

【 0 0 3 0 】

第9の構成は、第7又は第8の構成に記載の光源であって、上記発光部としてLED（発光ダイオード）を用いることを特徴とする光源である。

20

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

第1乃至第6の構成に係る蛍光体によれば、組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ （但し、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとるAl、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Biのうち1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種以上の元素であり、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つ以上の元素であり、更に $m > 0$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ 、 $o \geq 0$ である。）で表記され、特に $m = a = b = 1$ 、 o の値が $o = 0$ であり、M元素はCa、A元素はAl、B元素はSi、Z元素はEuであることを特徴とする蛍光体では、発光のピーク波長が $580\text{ nm} \sim 680\text{ nm}$ の範囲にあるという優れた発光特性を有し、更には、紫外～可視光（波長 $250\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ ）の広範囲な波長域に、平坦で効率の高い励起帯を持つという励起帯特性を有している。

30

【 0 0 3 2 】

また、上記蛍光体が、ホウ素及び/またはフッ素を含有することから、焼成中に生じる液相の生成温度が低下して、固相反応がより均一に進行するので、当該蛍光体の発光強度を向上させることができる。

【 0 0 3 3 】

更に、ホウ素含有量が0.001重量%以上、3.0重量%以下である蛍光体、フッ素含有量が0.1重量%以上、3.0重量%以下である蛍光体であれば、焼成中に生じる液相の生成温度が低下して固相反応がより均一に進行する他、激しい焼結を抑えることもできるため、当該蛍光体の発光効率をより一層向上させることができる。

40

【 0 0 3 4 】

第7及び第8の構成に係る蛍光体が粉末状であることから、蛍光体の塗布または充填を容易に実施できる。更に、蛍光体の粉末の平均粒度が $20\mu m$ 以下、 $0.1\mu m$ 以上であることから、発光効率を向上させることができる。

【 0 0 3 5 】

第9乃至第11の構成に係る蛍光体の製造方法によれば、蛍光体の原料以外に添加剤としてホウ素化合物、例えばBN、 H_3BO_3 を添加することにより、固相反応の過程で生じる液相の生成温度を低下させることができ、発光効率が向上した蛍光体を製造することができる。

50

【0036】

また、蛍光体の原料以外に添加剤としてフッ素化合物、例えばCaF₂、AlF₃を添加することによっても、固相反応の過程で生じる液相の生成温度を低下させることができ、発光効率が向上した蛍光体を製造することができる。

【0037】

第12の構成に係る蛍光体の製造方法によれば、平均粒径が0.1 μmから10.0 μmのAlN、Si₃N₄を使用することで、塗布や充填、更には発光強度の向上に適した粒径の蛍光体を製造することができる。

【0038】

第13乃至第15の構成に係る光源は、蛍光体が、発光部(第15の構成ではLED)が発光する所定の広い波長域(250 nm ~ 550 nm)の光に励起帯を有して発光するため、これらの蛍光体と発光部との組み合わせにより、可視光または白色光を発光する発光効率の高い光源を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明に係る蛍光体の一実施例であるCa_{0.985}AlSiN₃:Eu_{0.015}におけるホウ素含有量と発光特性などを示す図表である。

【図2】図1の蛍光体におけるホウ素含有量と相対発光強度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明に係る蛍光体の一実施例であるCa_{0.985}AlSiN₃:Eu_{0.015}におけるフッ素含有量と発光特性などを示す図表である。

【図4】図3の蛍光体におけるフッ素含有量と相対発光強度との関係を示すグラフである
【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

本実施の形態は、黄色から赤色(580 nm ~ 680 nm)の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光(250 nm ~ 550 nm)という長波長側に平坦で効率の高い励起帯を持つ蛍光体であり、更に、当該蛍光体中にホウ素及び/またはフッ素を含有することにより、優れた発光強度を得ることができる蛍光体及びその製造方法である。

【0041】

ホウ素含有量が0.001重量%以上、3.0重量%以下である蛍光体では、優れた発光特性を得ることができる。このホウ素含有量は、より好ましくは0.05重量%から2.0重量%であり、更に好ましくは0.15重量%から0.35重量%である。詳細な理由は不明であるが、窒化物は一般的に融点の高いものが多く、固相反応させた際に液相が生じ難く、反応がスムーズに進行しない場合が多い。しかし、ホウ素を含有したものでは、液相の生成温度が低下し、液相が生じやすくなるために、反応が促進され、更には固相反応がより均一に進行するために発光特性の優れた蛍光体を得ることができると考えられる。

【0042】

ホウ素含有量が3.0重量%以下であれば、焼結が激しくならず、解砕工程で発光特性が低下しないので所望の効果が得られる。更に、ホウ素が3.0重量%以下の含有であれば、優れた発光強度を示す母体構造を維持するために好ましいと考えられる。また、ホウ素含有量が0.001重量%以上であれば、液相の生成が十分になされ所望の効果が得られるものと考えられる。

【0043】

また、フッ素含有量が0.1重量%以上、3.0重量%以下である蛍光体においても優れた発光強度を得ることができる。このフッ素含有量は、より好ましくは0.10重量%から2.0重量%である。詳細な理由は不明であるが、この原因としても、窒化物は一般的に融点の高いものが多く、固相反応させた際に液相が生じ難く、反応がスムーズに進行しない場合が多いが、フッ素を含有したものでは、ホウ素の場合と同様に液相の生成温度が低下し、

10

20

30

40

50

液相が生じやすくなるために、反応が促進され、更には固相反応がより均一に進行するために発光特性の優れた蛍光体を得ることができると考えられる。

【0044】

フッ素含有量が3.0重量%以下であれば、焼結が激しくならず、解砕工程で発光特性が低下しないので所望の効果が得られる。更に、フッ素が3.0重量%以下の含有であれば、発光に寄与しない不純物相が生成せず、発光特性の低下を招くこともないので好ましいと考えられる。また、フッ素含有量が0.1重量%以上であれば、液相の生成が十分になされ、所望の効果が得られるものと考えられる。

【0045】

本実施の形態の蛍光体では、上記含有量のホウ素、フッ素を単独で含む場合だけでなく、ホウ素含有量が0.001重量%以上、3.0重量%以下であり、且つ、フッ素含有量が0.1重量%以上、3.0重量%以下である場合でも良い。

【0046】

また、本実施の形態に係る蛍光体は、組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ と表記される蛍光体である。ここで、M元素はII価の価数をとる1種以上の元素であり、A元素はIII価の価数をとるAl、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Biのうちの1種以上の元素であり、B元素はIV価の価数をとる1種以上の元素であり、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。

【0047】

更に、組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ の蛍光体が化学的に安定な組成をとると、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るため、発光特性の低下を抑制でき好ましい構成である。そこで、当該蛍光体に化学的に安定な組成をとらせるため、当該蛍光体は、上述した組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ において、 $m > 0$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ 、 $o = 0$ を満たす組成であることが好ましい。

【0048】

更に、上述した組成式 $M_m A_a B_b O_o N_n : Z$ 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、酸素が-II価の元素、窒素が-III価の元素であることから m 、 a 、 b 、 o 、 n が、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ を成立するような組成であると、各元素の価数を足し合わせるとゼロとなり、当該蛍光体の組成は更に安定な化合物となり好ましい。特に、 $o = 0$ をとり $m : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$ となる場合には、特に発光特性、励起帯特性に優れた蛍光体となる。

【0049】

尤も、いずれの場合でも、当該蛍光体の組成を示す上記組成式からの若干の組成のずれは許容される。例えば、 $o = 0$ 、 $m : a : b : n = 1 : 1 : 1 : 3$ として作製した蛍光体は、基本的に酸素を含有しないが、上述した蛍光体が酸素を含んでいる場合がある。この酸素は、当初から原料に含まれている酸素や表面に付着していた酸素、焼成仕込み時や焼成時に原料の表面が酸化したことで混合した酸素、及び焼成後に蛍光体表面に吸着した酸素であると考えられる。この結果、当該蛍光体の質量に対し、3重量%以下の酸素が含まれてしまうことがある。

【0050】

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く、更には、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ことが好ましく、Caであることが最も好ましい。

【0051】

前記A元素は、前述のAl、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、BiなどIII価の価数をとる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く、更にはAl、Ga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く、Alであることが最も好ましい。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。

【0052】

10

20

30

40

50

前記B元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、ZrなどIV価の価数をとる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く、更には、Si及び/またはGeであることが好ましく、Siであることが最も好ましい。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。

【0053】

前記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が、例えば当該蛍光体を用いた照明装置や発光装置に良好な演色性を発揮させるためには、当該蛍光体の発光が半値幅の広いスペクトルであることが好ましい。そして、当該観点から、Z元素はEu、Mn、Sm、Ce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。中でも、Z元素にEuを用いると、当該蛍光体は橙色から赤色にかけて強い発光を示すため発光効率及び演色性が高く、照明装置や発光装置に使用される蛍光体の付活剤としてより好ましい。

10

【0054】

尚、当該蛍光体の組成のM元素の一部を置換したZ元素の種類によって、異なった波長の発光を有する蛍光体を得ることができる。

【0055】

また、当該蛍光体を $\text{M}_m\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_o\text{N}_n:\text{Z}_z$ と表記した際、Z元素の添加量は、M元素と付活剤Z元素とのモル比 $z/(m+z)$ が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、付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の低下を回避でき、他方、付活剤の含有量の過少に起因する発光寄与原子の不足による発光効率の低下も回避できる。加えて、上記 $z/(m+z)$ の値が、0.005以上、0.1以下の範囲内であるとより好ましい。但し、 $z/(m+z)$ の値の範囲の最適値は、付活剤元素Zの種類及びM元素の種類により若干変動する。更に、付活剤元素Zの添加量制御によっても、当該蛍光体の発光波長のピーク波長をシフトさせて設定することができ、輝度の調整の際に有益である。

20

【0056】

一方、上述した組成式 $\text{M}_m\text{A}_a\text{B}_b\text{O}_o\text{N}_n:\text{Z}$ の組成を有する蛍光体において、酸素のモル比 o を制御することにより当該蛍光体の結晶構造を変化させ、当該蛍光体の発光波長のピーク波長を、600 nm ~ 660 nmの範囲でシフトさせることができる。ただし、 $m = a = b = 1$ の場合、酸素のモル比 o は、0 o m の範囲で制御することが好ましく、更に好ましくは0 o 0.3の範囲で制御する。

30

【0057】

本実施の形態における蛍光体を粉体の形で用いる場合には、当該蛍光体粉体の平均粒径が20 μm 以下であることが好ましい。これは、蛍光体粉体において発光は主に粒子表面で起こると考えられるため、平均粒径が20 μm 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る。更に、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することができる。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0.1 μm 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、本実施の形態における蛍光体粉体の平均粒径は、0.1 μm 以上20 μm 以下であることが好ましい。

40

【0058】

本実施の形態における蛍光体の製造に際して、M元素(+II価)、A元素(+III価)、B元素(+IV価)の原料として、それぞれの窒化物、酸化物、いずれの化合物を用いても良い。例えば、M元素の窒化物(M_3N_2)・酸化物(MO)、A元素、B元素の窒化物($\text{AN}, \text{B}_3\text{N}_4$)を用いて混合してもよい。そして、この窒化物、酸化物、両者の配合比を制御することで、 m の値を変えることなく蛍光体中の酸素量、窒素量の制御をおこなうことができる。勿論、窒化物、酸化物とはいっても、酸素のみと化合した化合物、窒素のみと化合した化合物に限る意味ではなく、例えば、炭酸塩、碳酸塩等のように焼成中に分解し、実質的に酸化物

50

となる当該元素と酸素とを有する化合物のことであり、窒化物の場合も当該元素と窒素とを有する化合物のことである。

【0059】

但し、以下の説明においては便宜のため、当該元素と酸素とを有する化合物として、当該元素の酸化物、当該元素と窒素とを有する化合物として、当該元素の窒化物を例として説明する。

【0060】

例えば、酸素のモル比 $o = 0$ 、 $m = a = b = 1$ の条件で秤量する場合であれば、各原料をモル比で $M_3N_2 : AN : B_3N_4 = 1 : 3 : 1$ で秤量すれば良い。更に、このとき、付活剤のZ元素が例えばII価の元素の場合は、Z元素はM元素の一部を置換するため、この置換を考慮して当該蛍光体を $M_mA_aB_bO_oN_n : Z_z$ と表記した際、 $(m + z) = a = b = 1$ とすることが好ましい。これにより、当該蛍光体の組成は化学的に安定な組成をとることができる。また酸素のモル比 $o = 0.25$ 、 $m = a = b = 1$ の条件で秤量する場合であれば、各原料をモル比で $M_3N_2 : MO : AN : B_3N_4 = 0.75 : 0.75 : 3 : 1$ で秤量すれば良い。

【0061】

更に、本実施の形態においては、ホウ素化合物、フッ素化合物を添加剤として添加することにより、発光特性が向上することを見出した。この場合、焼成後の試料中にホウ素が3.0重量%以下になるようにホウ素化合物、例えば、BN、 H_3BO_3 、 B_2O_6 、 B_2O_3 、 BCl_3 などを添加すると良く、中でもBN、 H_3BO_3 が好ましい。これらホウ素化合物の混合使用も可能である。ホウ素化合物は熱伝導率が高い物質であるため、原料に添加することにより、焼成中における原料の温度分布が均一となり、固相反応を促進させるために発光特性が向上するものと推定される。添加の方法としては、原料混合の際に一緒に添加し、混合することで可能である。

【0062】

また、フッ素化合物の場合、焼成後の試料中にフッ素が3.0重量%以下になるようにフッ素化合物、例えば、 CaF_2 、 AlF_3 、 EuF_2 、 EuF_3 を添加することが好ましい。これらのフッ素化合物は原料であるAIN、 Si_3N_4 に比べ融点が低く、液相を生じやすく、AIN、 Si_3N_4 などの原料粒子表面を覆うことにより、原子の拡散を促進させることができるため発光特性が向上するものと考えられる。また、フッ素とカルシウム、フッ素とアルミニウム、フッ素とユーロピウムがそれぞれ結合したフッ素化合物は、M元素がCa、A元素がAl、B元素がSi、Z元素がEuである蛍光体に添加される場合に、当該組成式の元素と同じ元素を含んでいるため好ましいと考えられる。これらフッ素化合物の混合使用も可能である。

【0063】

これら原料中に添加するホウ素、フッ素の添加量と、焼成後のホウ素、フッ素の含有量とは必ずしも一致しない。これは、ホウ素、フッ素は焼成中に一部が飛散してしまうために、含有量が原料の添加時よりも少なくなってしまうたり、各原料中にも微量のホウ素、フッ素が含まれているために、原料の添加時よりも多くなってしまうからである。尚、便宜のため、以降の説明は、組成式中における酸素の記載を省いて行う。

【0064】

次に、本実施の形態における蛍光体の製造方法について、 $Ca_{0.985}AlSiN_3 : Eu_{0.0150}$ の製造を例として説明する。

M元素、A元素、B元素の各窒化物原料は市販の原料でよいが、純度は高い方が好ましいことから、好ましくは2N以上、更に好ましくは3N以上のものを準備する。また、この原料については、最終的に得られる蛍光体に求められる粒径・形状に合せて、近似の粒径、形状のものを準備すると良い。蛍光体に求められる平均粒径は $0.1\mu m$ から $20.0\mu m$ 、より好ましくは $1.0\mu m$ から $10.0\mu m$ であるため、焼成後の蛍光体粒子の粒径制御という観点から、各原料の平均粒径は $0.1\mu m$ から $10.0\mu m$ のものが好ましい。全ての原料の平均粒径が $0.1\mu m$ から $10.0\mu m$ であることが好ましいが、少なくとも、母体構造を形成する元素の原料であって融点が高いAIN、 Si_3N_4 について上記平均粒径のものを使用することによっても、発光特性の優れた当該蛍光体を作製することができる。原料が $0.1\mu m$ 以上の平均粒径であれ

10

20

30

40

50

ば、焼結しにくく、焼成後の解砕工程で発光強度が低下しない。また、平均粒径が20.0 μm以下であれば反応が均一となり好ましい。下記のZ元素の原料、添加物の原料についても同様に、平均粒径が0.1 μmから20.0 μmのものが好ましく、より好ましくは1.0 μmから10.0 μmである。

【0065】

Z元素の原料も市販の窒化物原料、もしくは酸化物原料で良いが、やはり純度は高い方が好ましく、好ましくは2N以上、更に好ましくは3N以上のものを準備する。尚、Z元素の酸化物原料中に含まれる酸素も蛍光体の組成中に供給されるので、上述のM元素原料、A元素原料、及びB元素原料の配合検討の際に、当該酸素供給量を考慮することが好ましい。そして蛍光体の組成中に酸素を含ませたくない場合には、Z元素単体またはZ元素の窒化物を原料として用いればよい。

10

【0066】

添加剤の原料も市販のホウ素化合物、もしくはフッ素化合物原料で良いが、やはり純度は高いほうが好ましく、好ましくは2N以上、更に好ましくは3N以上のものを準備する。

【0067】

$\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}_{0.0150}$ の製造であれば、例えばM元素、A元素、B元素の窒化物として、それぞれ Ca_3N_2 (2N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)を準備すればよい。Z元素としては、 Eu_2O_3 (3N)を準備し、添加剤としてホウ素化合物及び/またはフッ素化合物を準備する。

【0068】

これらの原料について、各元素のモル比が $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.985 : 1 : 1 : 0.015$ となるように、各原料の混合比を、それぞれ、 Ca_3N_2 を0.985/3 mol、 AlN を1 mol、 Si_3N_4 を1/3 mol、 Eu_2O_3 を0.015/2 mol秤量し、更に添加剤についても任意の量を秤量し一緒に混合する。

20

【0069】

当該秤量・混合は、原料である窒化物の酸化を防ぐために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。また、各原料元素の窒化物は水分の影響を受けやすいため、不活性ガスは水分を十分取り除いたものを使用するのが良い。各原料元素として窒化物原料を用いる場合、原料の分解を回避するため混合方式は乾式混合が好ましく、ボールミルや乳鉢等を用いる通常の乾式混合方法でよい。尚、原料の分解を抑えられる有機溶媒を用いるのであれば、湿式混合も可能である。

30

【0070】

混合が完了した原料をるつぼに入れ、窒素等の不活性雰囲気中、もしくはアンモニア雰囲気、水素雰囲気、及び窒素と水素の混合ガス雰囲気中で1000 以上、好ましくは1300 以上、更に好ましくは1400 ~ 1600 で30分以上、好ましくは3時間以上保持し、炉内を加圧状態にして焼成する。炉内圧力は加圧状態であれば良く、 $3.0\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下でも十分満足のいく特性の蛍光体を得ることができる。保持時間は焼結温度が高いほど反応が迅速に進むため短縮出来る。一方、焼結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、焼結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結時間を設定すればよい。

【0071】

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)るつぼなどの不活性雰囲気中でも問題ないものを使用することができるが、BNるつぼを用いると、当該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。更に、BNるつぼを使用した際には、BN粉末を添加しなくても、BNるつぼと原料が接した部分からBが混入されるため、蛍光体の発光特性を改善させることができるが、Bが混入するのはるつぼと接した一部であり、原料粉末とBN粉末を混合し全体にBを混入させた場合と比較すると改善は小さい。つまり、BNるつぼを使用することによりBを混入させてもよいが、BN粉末と原料粉末を混合し、全体にBを混入させる方がより好ましい。

40

【0072】

50

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て組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ で示される蛍光体を製造することができる。

【0073】

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、及び付活剤である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、所定組成式を有する蛍光体を製造することができる。

【0074】

上述のように本実施の形態における蛍光体は、紫外～可視光（波長域250 nm～550 nm）の広い範囲に良好な励起帯を有すると共に、当該蛍光体の発光強度が高いことから、上述の紫外～可視の光を発する発光部（後述のLED発光素子、放電灯など）と組み合わせることにより、高出力の光源、更にはこの光源を含む照明ユニットを得ることができる。

【0075】

即ち、粉末状となった本実施の形態の蛍光体を、公知の方法により、発光部（特には、波長域250 nmから550 nmのいずれかの光を発光する発光部）と組み合わせることで、多様なディスプレイ装置、照明ユニットを製造することができる。例えば、発光部として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、ディスプレイ装置を製造することができ、また、発光部として紫外から可視光を発光する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装置を製造することができる。

製造された照明ユニット等は、黄色から赤色（580 nm～680 nm）の範囲にブロードなピークを持ち、励起光である近紫外・紫外から可視光（250 nm～550 nm）という長波長側に良好な励起帯を持つとともに、高い発光強度を有していた。

【実施例】

【0076】

（比較例1）

比較例1として、市販の Ca_3N_2 (2N)、 AlN (3N、平均粒径1.76 μm)、 Si_3N_4 (3N、平均粒径0.774 μm)、 Eu_2O_3 (3N)を準備し、それぞれ Ca_3N_2 を0.985/3 mol、 AlN を1 mol、 Si_3N_4 を1/3 mol、 Eu_2O_3 を0.015/2 molとなるように各原料を秤量した後、窒素雰囲気下のグローブボックス内において乳鉢を用いて混合した。混合した原料を Si_3N_4 るつぼに入れ、炉内圧力0.5 kgf/cm²、窒素雰囲気中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、焼成が完了した後に解砕を行い、組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ で示される蛍光体を得た。尚、この組成式は、使用した原料および配合比率より推定される組成である。

【0077】

得られた蛍光体に波長460 nmの単色光の励起光源を照射し発光特性を測定した。測定した発光特性の項目において、ピーク波長とは、発光スペクトル中において最も発光強度の高い波長を示したピークの波長をnm単位で表したものである。発光強度とは、ピーク波長における発光強度を相対強度で示したもので、当該比較例1の強度を100%と規格化したものである。色度はJIS Z 8701に規定する算出方法により色度x,yを求めたものである。また、蛍光体粒子試料中に含まれるホウ素濃度は、吸光度法により測定した値である。

当該蛍光体の組成式、ホウ素濃度分析結果、発光特性（ピーク波長、発光強度、色度）、粉体特性（粒子径、比表面積 BET）の測定結果を図1に示す。

【0078】

（実施例1～4）

実施例1～4では、蛍光体試料の製造において、比較例1で説明した、 Ca_3N_2 (2N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料の他に、添加剤として窒化ホウ素 BN(3N)を加え、更に、るつぼとして Si_3N_4 るつぼからBNるつぼに変更し、各々実施例1～4とした以外は、比較例1と同様に蛍光体試料を作製した。

10

20

30

40

50

【0079】

つまり、実施例1では $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ の混合原料(焼成前)中にBN粉末を0.1重量%添加し、同じように実施例2では0.5重量%、実施例3では1.0重量%、実施例4では2.0重量%、BN粉末をそれぞれ添加した。

【0080】

実施例1~4についても、比較例1と同様に、当該蛍光体の組成式、ホウ素濃度分析結果、発光特性(ピーク波長、発光強度、色度)、粉体特性(粒子径、比表面積 BET)の測定結果を図1に示し、図2にホウ素含有量と相対発光強度(比較例1の発光強度の相対強度を100%とした)の関係を示す。

【0081】

図1から、BN粉末を添加することによりホウ素含有量が増加することを確認できる。比較例1のホウ素含有量は0.0001重量%以下だが、実施例1から実施例4のそれぞれBN粉末を添加した場合には、ホウ素含有量が増加し、BN粉末添加量が0.1重量%のときホウ素含有量は0.063重量%となり、BN粉末添加量が0.5重量%ではホウ素含有量は0.170重量%、BN粉末添加量が1.0重量%ではホウ素含有量は0.310重量%、BN粉末添加量が2.0重量%ではホウ素含有量は0.640重量%と増加していった。

【0082】

また、図1、図2からホウ素を含有させることにより、発光強度が向上することを確認できる。ホウ素含有量が0.15重量%から0.35重量%の範囲で発光強度はピークを示し、BN添加なしの比較例1に比べ発光強度が19.6%向上した。また、ホウ素を含有するとピーク波長が長波長側にシフトする傾向にある。更に、ホウ素含有量が0.310重量%以下(実施例1~3)では、平均粒径はBN添加なしの比較例1とほぼ同じであるが、ホウ素含有量が0.640重量%(実施例4)では、平均粒径は10.58 μm となり、BN添加なしの比較例1(5.851 μm)と比較し2倍程度になった。この結果より、ホウ素をある範囲で含有する蛍光体では、反応が促進され、発光強度が改善したものと考えられる。

【0083】

(実施例5~7)

実施例5~7では、蛍光体試料の製造において、比較例1で説明した、 Ca_3N_2 (2N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)の各原料の他に、添加剤としてフッ化カルシウム CaF_2 (3N)を加え、更に、るつぼとして Si_3N_4 るつぼからBNるつぼに変更し、各々実施例5~7とした以外は、比較例1と同様に蛍光体試料を作製した。

【0084】

つまり、実施例5では $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ が1.0 molできる原料に対して、 CaF_2 を0.025 mol添加し、同じように実施例6では CaF_2 を0.050 mol添加し、実施例7では CaF_2 を0.100 mol添加した。

【0085】

比較例1及び実施例5~7について、各々の蛍光体の組成式、フッ素濃度分析結果、発光特性(ピーク波長、発光強度、色度)、粉体特性(粒子径、比表面積 BET)の測定結果を図3に示し、図4にフッ素含有量と相対発光強度(比較例1の発光強度の相対強度を100%とした)の関係を示す。

【0086】

図3から、 CaF_2 粉末を添加することによりフッ素含有量が増加することを確認できる。比較例1のフッ素含有量は0.10重量%以下だが、実施例5~7においてそれぞれ CaF_2 粉末を添加した場合にはフッ素含有量が増加し、 CaF_2 粉末添加量が0.025 molのときフッ素含有量は0.40重量%となり、 CaF_2 粉末添加量が0.050 molではフッ素含有量は0.80重量%、 CaF_2 粉末添加量が0.100 molではフッ素含有量は1.70重量%と増加していった。

【0087】

また、ホウ素の場合と同様に、図3、図4からフッ素を含有させることにより、発光強度が向上することを確認できる。この発光強度は、フッ素含有量が0.40重量%までは徐々に向上し、0.40重量%より多くなると減少している。更に、この発光強度は、フッ素含有

10

20

30

40

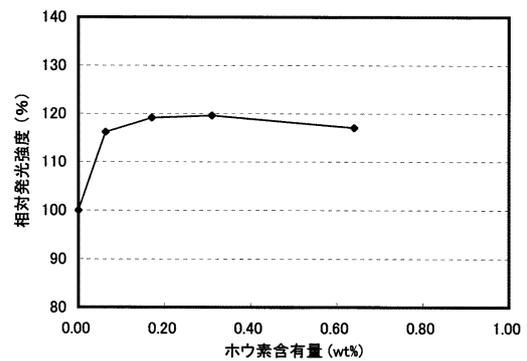
50

量が0.40重量%でピークを示し、CaF₂添加なしの比較例1に比べ17.3%向上した。また、フッ素を含有するとピーク波長がやや長波長側にシフトする傾向にある。更に、フッ素含有量が1.70重量%以下では、平均粒径はBN添加なしの比較例1とほぼ同じであった。この結果より、ホウ素と同様に、フッ素をある範囲で含有する蛍光体においても、反応が促進され、発光強度が改善したものと考えられる。

【 図 1 】

比較例	組成式	BN添加量 (wt%)	ホウ素含有量 (wt%)	ピーク波長 (nm)	相対発光強度 (%)	色度		粒子径 (μm)	BET (m ² /g)
						x	y		
比較例 1	Ca _{0.985} Al _{0.015} N ₃ :Eu _{0.015}	0.0	< 0.0001	651.5	100.0	0.653	0.346	5.851	1.087
実施例 1		0.1	0.063	656.2	116.2	0.674	0.325	5.003	0.985
実施例 2		0.5	0.170	654.7	119.1	0.675	0.325	5.576	0.945
実施例 3		1.0	0.310	654.0	119.6	0.675	0.325	5.646	0.918
実施例 4		2.0	0.640	656.0	117.1	0.676	0.323	10.59	1.015

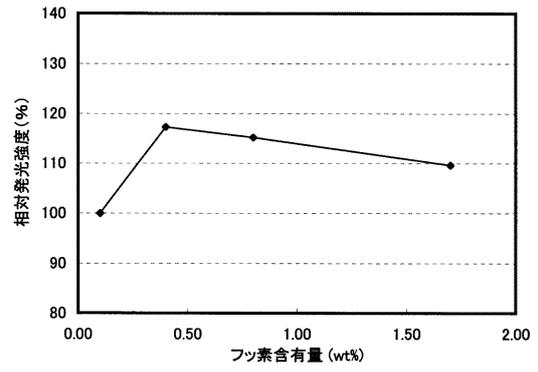
【 図 2 】



【 図 3 】

組成式	CaF ₂ 添加量 (mol)	フッ素含有量 (wt%)	ピーク波長 (nm)	相対発光強度 (%)	色度		粒子径 (μ m)	BET (m ² /g)
					x	y		
比較例 1	0.000	< 0.1	651.5	100.0	0.653	0.346	5.851	1.087
実施例 5	0.025	0.40	656.0	117.3	0.677	0.323	5.336	1.041
実施例 6	0.050	0.80	656.0	115.2	0.674	0.325	6.945	1.097
実施例 7	0.100	1.70	654.0	109.6	0.672	0.327	6.954	1.064

【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 永富 晶

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 後藤 昌大

東京都千代田区外神田四丁目14番1号 DOWAエレクトロニクス株式会社内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開2006-070239(JP,A)

国際公開第2005/123876(WO,A1)

特開2006-008948(JP,A)

特開2004-182781(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09K 11/00 - 11/89

CAplus/REGISTRY(STN)