

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5105347号
(P5105347)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59	C Q D
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B
H01L 33/26	(2010.01)	C09K 11/08	J
H01J 29/20	(2006.01)	C09K 11/08	F
H01J 11/42	(2012.01)	H01L 33/00	1 8 0
請求項の数 37 (全 28 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2006-536429 (P2006-536429)
 (86) (22) 出願日 平成17年9月16日(2005.9.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/017546
 (87) 国際公開番号 W02006/033418
 (87) 国際公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)
 審査請求日 平成20年7月11日(2008.7.11)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-274781 (P2004-274781)
 (32) 優先日 平成16年9月22日(2004.9.22)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (72) 発明者 広崎 尚登
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 解 栄軍
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号独立行政法人物質・材料研究機構内

審査官 小川 由美

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】

A S i₆ O N₈ 結晶またはこの固溶体結晶 (A はアルカリ土類の金属元素である) に、少なくとも金属元素 M (ただし、M は、M n、C e、N d、S m、E u、T b、D y、H o、E r、T m、Y b から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) を固溶させた無機化合物を主成分とすることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

少なくとも金属元素 M (ただし、M は、M n、C e、N d、S m、E u、T b、D y、H o、E r、T m、Y b から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) と、アルカリ土類の金属元素 A と、S i と、酸素と、窒素とを含み、M と A と S i と O と N との元素の比が組成式 M_a A_b S i_c O_d N_e (ただし、a + b + c + d + e = 1) で表され、

$$0.00001 \leq a \leq 0.03 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$d = (a + b) \times f \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$e = ((4/3) \times c) \times g \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$0.8 \leq f \leq 1.25 \quad \dots \dots \dots (7)$$

$$0.8 \leq g \leq 1.25 \quad \dots \dots \dots (8)$$

以上の条件を全て満たすことを特徴とする請求項1項に記載の蛍光体。

【請求項3】

c = 3bであることを特徴とする請求項2項に記載の蛍光体。

【請求項4】

Mに少なくともEuを含むことを特徴とする請求項1項ないし3項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項5】

Aに少なくともSrを含むことを特徴とする請求項1項ないし4項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項6】

MがEuでありAがSrであることを特徴とする請求項1項ないし5項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項7】

AがCaとSrとの混合であることを特徴とする請求項1項から6項のいずれか1項に記載の蛍光体。

10

【請求項8】

AがBaとSrとの混合であることを特徴とする請求項1項から7項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項9】

無機化合物が、平均粒径0.1μm以上50μm以下の粉体であることを特徴とする請求項1項ないし8項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項10】

請求項1項ないし9項に記載の無機化合物と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、請求項1項ないし9項に記載の無機化合物の含有量が10質量%以上であることを特徴とする蛍光体。

20

【請求項11】

請求項1項ないし9項に記載の無機化合物の含有量が50質量%以上であることを特徴とする請求項11項に記載の蛍光体。

【請求項12】

他の結晶相あるいはアモルファス相が導電性を持つ無機物質であることを特徴とする請求項10項ないし11項のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項13】

導電性を持つ無機物質が、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であることを特徴とする請求項12項に記載の蛍光体。

30

【請求項14】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、M、A、Si、O、Nからなる組成物(ただし、Mは、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素であり、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素)を構成する原料混合物を、窒素雰囲気中において1200以上2200以下の温度範囲で焼成することを特徴とする請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

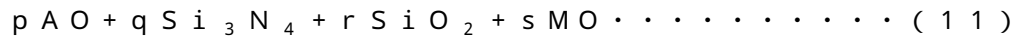
【請求項15】

金属化合物の混合物が、Mの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、Aの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素との混合物であることを特徴とする請求項14項に記載の蛍光体の製造方法。

40

【請求項16】

金属化合物の混合物が、酸化ユーロピウムと、Aの酸化物または炭酸塩と、窒化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素とを、



ただし、 $p + q + r + s = 1$ であり、



50

0 r 0 . 5 (1 4)

r = 0

で表されるモル組成比(ただし、Aの炭酸塩を用いる場合は酸化物換算のモル量を示す。)で混合することを特徴とする請求項14項ないし15項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項17】

金属化合物の混合物に焼成温度にて液相を生成するフラックス化合物を添加することを特徴とする請求項14項ないし16項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項18】

フラックス化合物が、A元素のフッ化物、塩化物、ホウ酸塩、から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項17項に記載の蛍光体の製造方法。 10

【請求項19】

窒素雰囲気 が 0 . 1 M P a 以上 1 0 0 M P a 以下の圧力範囲のガス雰囲気であることを特徴とする請求項14項ないし18項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項20】

粉体または凝集体形状の金属化合物を、相対高密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に、焼成することを特徴とする請求項14項ないし19項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項21】

容器が窒化ホウ素製であることを特徴とする請求項20項に記載の蛍光体の製造方法。 20

【請求項22】

該焼結手段がホットプレスによることなく、専ら常圧焼結法またはガス圧焼結法による手段であることを特徴とする請求項14項から21項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項23】

粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種ないし複数の手法により、合成した蛍光体粉末の平均粒径を50nm以上50μm以下に粒度調整することを特徴とする請求項14項から22項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項24】

焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉碎処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000以上で焼成温度以下の温度で熱処理することを特徴とする請求項14項から23項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。 30

【請求項25】

焼成後に生成物を水または酸の水溶液からなる溶剤で洗浄することにより、生成物に含まれるガラス相、第二相、フラックス成分相、または不純物相の含有量を低減させることを特徴とする請求項14項ないし24項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項26】

酸が、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、有機酸の単体または混合物からなることを特徴とする請求項25項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項27】

酸がフッ化水素酸と硫酸の混合物であることを特徴とする請求項25項ないし26項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。 40

【請求項28】

少なくとも発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、少なくとも請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする照明器具。

【請求項29】

該発光光源が330~500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)レーザーダイオード、または有機EL発光素子であることを特徴とする請求項28項に記載の照明器具。

【請求項30】

該発光光源が330～420nmの波長の光を発するLEDであり、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330～420nmの励起光により420nm以上500nm以下の波長の光を放つ青色蛍光体と、330～420nmの励起光により500nm以上570nm以下の波長の光を放つ緑色蛍光体とを用いることにより、赤、緑、青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする請求項28項または29項のいずれか1項に記載の照明器具。

【請求項31】

該発光光源が420～500nmの波長の光を発するLEDであり、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体と、420～500nmの励起光により500nm以上570nm以下の波長の光を放つ緑色蛍光体とを用いることにより、白色光を発することを特徴とする請求項28項または29項のいずれか1項に記載の照明器具。

10

【請求項32】

該発光光源が420～500nmの波長の光を発するLEDであり、請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体と、420～500nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長の光を放つ黄色蛍光体とを用いることにより、白色光を発することを特徴とする請求項28項または29項のいずれか1項に記載の照明器具。

【請求項33】

該黄色蛍光体がEuを固溶させたCa-サイアロンであることを特徴とする請求項32項に記載の照明器具。

【請求項34】

該緑色蛍光体がEuを固溶させた - サイアロンであることを特徴とする請求項30項または31項のいずれか1項に記載の照明器具。

20

【請求項35】

少なくとも励起源と蛍光体から構成される画像表示装置において、少なくとも請求項1項ないし13項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする画像表示装置。

【請求項36】

励起源が、電子線、電場、真空紫外線、または紫外線であることを特徴とする請求項35項に記載の画像表示装置。

【請求項37】

画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、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パネル(PDP)、陰極線管(CRT)のいずれかであることを特徴とする請求項35項ないし36項のいずれか1項に記載の画像表示装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機化合物を主体とする蛍光体とその製造方法および用途に関する。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570nmから700nmの長波長の蛍光を発光する特性を利用した照明器具、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)、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パネル(PDP)、陰極線管(CRT)、白色発光ダイオード(LED)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る。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。

40

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、長期間の使用中に蛍光体の輝度が低下するという問題があり、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、サイアロン蛍光体が提案されている。

50

【0003】

このサイアロン蛍光体は、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)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、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)。

【0004】

このプロセスで得られるEuイオン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 の黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。しかしながら、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、黄色だけでなく橙色や赤色に発光する蛍光体も求められていた。また、青色LEDを励起源とする白色LEDにおいては、演色性向上のため橙色や赤色に発光する蛍光体が求められていた。

10

【0005】

赤色に発光する蛍光体として、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 結晶にEuを付活した無機物質 ($\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$; $x = 0.14 \sim 1.16$) がこの出願前に係る学術文献 (非特許文献1参照) に報告されている。さらに、刊行物「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」 (非特許文献2参照) の第2章には種々の組成のアルカリ金属とケイ素の3元窒化物、 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$; x, y, z は種々の値) を母体とする蛍光体が報告されている。同様に、 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z : \text{Eu}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$; $z = 2/3x + 4/3y$) が、米国特許6682663号 (特許文献2) に報告されている。

20

【0006】

別のサイアロン、窒化物、または酸窒化物蛍光体として、特開2003-206481 (特許文献3)、米国特許6670748 (特許文献4) に、 MSi_3N_5 、 $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$ 、 $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ 、 $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ 、 $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$ (ただし、MはBa、Ca、Sr、または希土類元素) を母体結晶として、これにEuやCeを付活した蛍光体が記載されており、その中には赤色に発光する蛍光体とこの蛍光体を用いたLED照明ユニットが記載されている。

30

【0007】

このなかで、 $\text{Eu}_a\text{Sr}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ 系の化合物として、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ と $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7 : \text{Eu}^{2+}$ が知られている。さらに、特開2002-322474 (特許文献5) には、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ や $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ 結晶にCeを付活した蛍光体が報告されている。

【0008】

特開2003-321675 (特許文献6) には、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)} : \text{Z}$ (LはCa、Sr、Baなどの2価元素、MはSi、Geなどの4価元素、ZはEuなどの付活剤) 蛍光体に関する記載があり、微量のAlを添加すると残光を抑える効果があることが記載されている。また、この蛍光体と青色LEDとを組み合わせることによる、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が知られている。

40

【0009】

さらに、特開2003-277746 (特許文献7) には、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)} : \text{Z}$ 蛍光体として種々のL元素、M元素、Z元素で構成した蛍光体が報告されている。特開2004-10786 (特許文献8) には、L-M-N : Eu、Z系に関する幅広い組み合わせの記述があるが、特定の組成物や結晶相を母体とする場合の発光特性向上の効果は示されていない。

【0010】

以上に述べた特許文献2から7に代表される蛍光体は、種々の異なる結晶相を母体とする蛍光体が報告されており、赤色に発光するものも知られているが、青色の可視光での励

50

起では赤色の発光輝度は十分ではなかった。また、組成によっては化学的に不安定であり、耐久性に問題があった。さらに、出発原料にCaやSrの金属または窒化物を使用するため、空気を遮断した状態で粉末を混合する必要があり、生産性の点で問題があった。

【0011】

照明装置の従来技術として、青色発光ダイオード素子と青色吸収黄色発光蛍光体との組み合わせによる白色発光ダイオードが公知であり、各種照明用途に実用化されている。その代表例としては、特許第2900928号「発光ダイオード」(特許文献9)、特許第2927279号(特許文献10)「発光ダイオード」、特許第3364229号(特許文献11)「波長変換注型材料及びその製造方法並びに発光素子」などが挙げられる。

【0012】

これらの発光ダイオードで、特によく用いられている蛍光体は一般式 $(Y, Gd)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ で表さされる、セリウムで付活したイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

【0013】

しかしながら、青色発光ダイオード素子とイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とから成る白色発光ダイオードは赤色成分の不足から青白い発光となる特徴を有し、演色性に偏りがみられるという問題があった。

【0014】

このような背景から、2種の蛍光体を混合・分散させることによりイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体で不足する赤色成分を別の赤色蛍光体で補う白色発光ダイオードが検討された。このような発光ダイオードとしては、特開平10-163535(特許文献12)「白色発光素子」、特開2003-321675(特許文献6)「窒化物蛍光体及びその製造方法」などを例示することができる。しかし、これら発明においても演色性に関してまだ改善すべき問題点は残されており、その課題を解決した発光ダイオードが求められていた。特開平10-163535(特許文献12)に記載の赤色蛍光体はカドミウムを含んでおり、環境汚染の問題がある。特開2003-321675(特許文献6)に記載の $Ca_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$ を代表例とする赤色発光蛍光体はカドミウムを含まないが、蛍光体の輝度が低いため、その発光強度についてはさらなる改善が望まれていた。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】H. A. Hoppe ほか4名“Journal of Physics and Chemistry of Solids”2000年、61巻、2001~2006ページ

【非特許文献2】「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」J. W. H. van Krevel 著、TU Eindhoven 2000、ISBN 90-386-2711-4

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2002-363554号公報

【特許文献2】米国特許第6682663号公報

【特許文献3】特開2003-206481号公報

【特許文献4】米国特許第6670748号公報

【特許文献5】特開2002-322474号公報

【特許文献6】特開2003-321675号公報

【特許文献7】特開2003-277746号公報

【特許文献8】特開2004-10786号公報

【特許文献9】特許第2900928号

【特許文献10】特許第2927279号

10

20

30

40

50

【特許文献 1 1】特許第 3 3 6 4 2 2 9 号

【特許文献 1 2】特開平 1 0 - 1 6 3 5 3 5 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明はこのような要望に応えようとするものであり、目的のひとつは、アルカリ土類を含む窒化物蛍光体に関して従来の希土類付活サイアロン蛍光体より長波長の橙色や赤色に発光し高い輝度を有し、化学的に安定な無機蛍光体を提供することにある。

【0018】

さらに、大気中で安定な出発原料を用いて工業生産に適した製造方法を提供することにある。本発明のもうひとつの目的として、係る蛍光体を用いた演色性に優れる照明器具および耐久性に優れる画像表示装置の発光器具を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、Mg、Ca、Sr、Baなどの2価のアルカリ土類元素(A)とSiを主たる金属元素とする無機多元窒化物結晶を母体とする蛍光体について詳細な研究を行い、 Si_3N_4 -AO系の特定の組成を持つ無機結晶を母体として、これに、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybなどの光学活性な金属を付活した蛍光体が大気中で粉末の混合が可能であり、また従来報告されている窒化物や窒化物を母体結晶とする蛍光体よりも高輝度の蛍光を発することを見いだした。

【0020】

すなわち、発光イオンとなるM元素(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素)と、2価のA元素(ただし、AはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素)と、Siと、窒素と、酸素とを含有する窒化物を主体とする無機化合物について鋭意研究を重ねた結果、 $M_a A_b Si_c O_d N_e$ の特定の組成の結晶、なかでも、 ASi_6ON_8 結晶、または、 ASi_6ON_8 の固溶体結晶に、EuなどのM元素を付活した無機化合物は高輝度のオレンジ色または赤色に発光する蛍光体となることを見出した。

【0021】

さらに、この蛍光体を用いることにより、高い発光効率を有する赤み成分に富む演色性の良い白色発光ダイオードや鮮やかな赤色を発色する画像表示装置が得られることを見いだした。

【0022】

本発明の蛍光体の母体結晶は、従来報告されている $L_x M_y N_{(2/3x + 4/3y)}$ に代表される2価と4価の元素の三元窒化物とは全く異なり、 $M_a A_b Si_c O_d N_e$ の特定の結晶を母体とすることにより、従来にない輝度の発光が達成されることを見いだした。また、本発明は、特許文献3、4などで従来報告されている $M_{13} Si_{18} Al_{12} O_{18} N_{36}$ 、 $MSi_5 A_{12} ON_9$ 、 $M_3 Si_5 Al ON_{10}$ (MはCa、Ba、Srなど)、 $Sr Si Al_2 O_3 N_2 : Eu^{2+}$ 、 $Sr_2 Si_4 Al ON_7 : Eu^{2+}$ や、非特許文献2の第11章に記載されている $Ca_{1.47} Eu_{0.03} Si_9 Al_3 N_{16}$ などのサイアロンとはまったく異なる組成および結晶構造を持つ結晶を母体とする新規な蛍光体である。

【0023】

一般に、発光中心元素MとしてMnや希土類元素を無機母体結晶に付活した蛍光体は、M元素の周りの電子状態により発光色と輝度が変化する。例えば、2価のEuを発光中心とするも蛍光体では、母体結晶を換えることにより、青色、緑色、黄色、赤色の発光が報告されている。

【0024】

10

20

30

40

50

すなわち、似た組成であっても母体の結晶構造やMが取り込まれる結晶構造中の原子位置を換えると発光色や輝度はまったく違ったものとなり、異なる蛍光体と見なされる。本発明では従来報告されている窒化物や酸窒化物およびサイアロン組成とはまったく異なる結晶を母体としており、このような結晶を母体とする蛍光体は従来報告されていない。

【0025】

しかも、本発明の組成を母体とする蛍光体は従来の結晶を母体とするものより輝度が高く、特定の組成では赤色発光を呈する。

【0026】

本発明者は、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、以下に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で高い輝度の発光現象を示す蛍光体を提供することに成功した。また、以下の方法を用いて優れた発光特性を持つ蛍光体を製造することに成功した。さらに、この蛍光体を使用し、以下に記載する構成を講ずることによって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も成功したもので、その構成は、以下に記載のとおりである。

10

【0027】

(1) ASi_6ON_8 結晶またはこの固溶体結晶 (Aはアルカリ土類の金属元素である) に、少なくとも金属元素M (ただし、Mは、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素) を固溶させた無機化合物を主成分とすることを特徴とする蛍光体。

(2) 少なくとも金属元素M (ただし、Mは、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素) と、アルカリ土類の金属元素Aと、Siと、酸素と、窒素とを含み、MとAとSiとOとNとの元素の比が組成式 $M_a A_b Si_c O_d N_e$ (ただし、 $a + b + c + d + e = 1$) で表され、

20

$0.00001 \quad a \quad 0.03 \quad \dots \quad (4)$

$d = (a + b) \times f \quad \dots \quad (5)$

$e = ((4 / 3) \times c) \times g \quad \dots \quad (6)$

$0.8 \quad f \quad 1.25 \quad \dots \quad (7)$

$0.8 \quad g \quad 1.25 \quad \dots \quad (8)$

以上の条件を全て満たすことを特徴とする前記(1)項に記載の蛍光体。

(3) $c = 3b$ であることを特徴とする前記(2)項に記載の蛍光体。

30

(4) Mに少なくともEuを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(3)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(5) Aに少なくともSrを含むことを特徴とする前記(1)項ないし(4)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(6) MがEuでありAがSrであることを特徴とする前記(1)項ないし(5)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(7) AがCaとSrとの混合であることを特徴とする前記(1)項から(6)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(8) AがBaとSrとの混合であることを特徴とする前記(1)項から(7)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

40

(9) 無機化合物が、平均粒径 $0.1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下の粉体であることを特徴とする前記(1)項ないし(8)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(10) 前記(1)項ないし(9)項に記載の無機化合物と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、前記(1)項ないし(9)項に記載の無機化合物の含有量が10質量%以上であることを特徴とする蛍光体。

(11) 前記(1)項ないし(9)項に記載の無機化合物の含有量が50質量%以上であることを特徴とする前記(11)項に記載の蛍光体。

(12) 他の結晶相あるいはアモルファス相が導電性を持つ無機物質であることを特徴とする前記(10)項ないし(11)項のいずれか1項に記載の蛍光体。

(13) 導電性を持つ無機物質が、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2

50

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であることを特徴とする前記(12)項に記載の蛍光体。

(14) 金属化合物の混合物であって焼成することにより、M、A、Si、O、N、からなる組成物(ただし、Mは、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、HO、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素であり、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素)を構成しうる原料混合物を、窒素雰囲気中において1200 以上2200 以下の温度範囲で焼成することを特徴とする前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(15) 金属化合物の混合物が、Mの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、Aの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素との混合物であることを特徴とする前記(14)項に記載の蛍光体の製造方法。

(16) 金属化合物の混合物が、酸化ユーロピウムと、Aの酸化物または炭酸塩と、窒化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素とを、

$$pAO + qSi_3N_4 + rSiO_2 + sMO \dots \dots \dots (11)$$

ただし、 $p + q + r + s = 1$ であり、

$$0.1 \leq p + s \leq 0.95 \dots \dots \dots (12)$$

$$0.05 \leq q \leq 0.9 \dots \dots \dots (13)$$

$$0 \leq r \leq 0.5 \dots \dots \dots (14)$$

$$r = 0$$

で表されるモル組成比(ただし、Aの炭酸塩を用いる場合は酸化物換算のモル量を示す。)で混合することを特徴とする前記(14)項ないし(15)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(17) 金属化合物の混合物に焼成温度にて液相を生成するフラックス化合物を添加することを特徴とする前記(14)項ないし(16)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(18) フラックス化合物が、A元素のフッ化物、塩化物、ホウ酸塩、から選ばれる化合物であることを特徴とする前記(17)項に記載の蛍光体の製造方法。

(19) 窒素雰囲気が0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲のガス雰囲気であることを特徴とする前記(14)項ないし(18)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(20) 粉体または凝集体形状の金属化合物を、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、焼成することを特徴とする前記(14)項ないし(19)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(21) 容器が窒化ホウ素製であることを特徴とする前記(20)項に記載の蛍光体の製造方法。

(22) 該焼結手段がホットプレスによることなく、専ら常圧焼結法またはガス圧焼結法による手段であることを特徴とする前記(14)項から(21)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(23) 粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種ないし複数の手法により、合成した蛍光体粉末の平均粒径を50nm以上50μm以下に粒度調整することを特徴とする前記(14)項から(22)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(24) 焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉碎処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000 以上で焼成温度以下の温度で熱処理することを特徴とする前記(14)項から(23)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(25) 焼成後に生成物を水または酸の水溶液からなる溶剤で洗浄することにより、生成物に含まれるガラス相、第二相、フラックス成分相、または不純物相の含有量を低減させることを特徴とする前記(14)項ないし(24)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(26) 酸が、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、有機酸の単体または混合物からなる

10

20

30

40

50

ことを特徴とする前記(25)項に記載の蛍光体の製造方法。

(27)酸がフッ化水素酸と硫酸の混合物であることを特徴とする前記(25)項ないし(26)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(28)少なくとも発光光源と蛍光体から構成される照明器具において、少なくとも前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする照明器具。

(29)該発光光源が330~500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)レーザダイオード、または有機EL発光素子であることを特徴とする前記(28)項に記載の照明器具。

(30)該発光光源が330~420nmの波長の光を発するLEDであり、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体と、330~420nmの励起光により420nm以上500nm以下の波長の光を放つ青色蛍光体と、330~420nmの励起光により500nm以上570nm以下の波長の光を放つ緑色蛍光体とを用いることにより、赤、緑、青色の光を混ぜて白色光を発することを特徴とする前記(28)項または(29)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(31)該発光光源が420~500nmの波長の光を発するLEDであり、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体と、420~500nmの励起光により500nm以上570nm以下の波長の光を放つ緑色蛍光体とを用いることにより、白色光を発することを特徴とする前記(28)項または(29)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(32)該発光光源が420~500nmの波長の光を発するLEDであり、前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体と、420~500nmの励起光により550nm以上600nm以下の波長の光を放つ黄色蛍光体とを用いることにより、白色光を発することを特徴とする前記(28)項または(29)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(33)該黄色蛍光体がEuを固溶させたCa-サイアロンであることを特徴とする前記(32)項に記載の照明器具。

(34)該緑色蛍光体がEuを固溶させた-サイアロンであることを特徴とする前記(30)項または(31)項のいずれか1項に記載の照明器具。

(35)少なくとも励起源と蛍光体から構成される画像表示装置において、少なくとも前記(1)項ないし(13)項のいずれか1項に記載の蛍光体を用いることを特徴とする画像表示装置。

(36)励起源が、電子線、電場、真空紫外線、または紫外線であることを特徴とする前記(35)項に記載の画像表示装置。

(37)画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、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パネル(PDP)、陰極線管(CRT)のいずれかであることを特徴とする前記(35)項ないし(36)項のいずれか1項に記載の画像表示装置。

【発明の効果】

【0028】

本発明の蛍光体は、2価のアルカリ土類元素とSiと酸素と窒素とを含む、 $M_a A_b S_i c O_d N_e$ の特定の組成の結晶、なかでも、 ASi_6ON_8 結晶、または、 ASi_6ON_8 の固溶体結晶を母体結晶としてこれにM元素を固溶させた無機化合物を主成分として含有していることにより、従来報告されている窒化物や酸窒化物を母体結晶とする蛍光体よりも高輝度の蛍光を発することを見いだした。また、特定の組成において、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より長波長での発光を示し、橙色や赤色の蛍光体として優れている。係る組成は空气中で安定な原料である Si_3N_4 、 SiO_2 、 MO (Mの酸化物)、 AO (Aの酸化物)または ACO_3 (Aの炭酸塩)を出発として用いて合成することが可能であり、生産性に優れる。さらに、化学的安定性に優れるため、励起源に曝された場合でも輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適

10

20

30

40

50

に使用される有用な蛍光体を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】AO、SiO₂、Si₃N₄を端成分とする疑似三元状態図。

【図2】Sr₂Si₃O₂N₄結晶のX線回折チャートを示す図。

【図3】蛍光体(参考例1)の発光および励起スペクトルを示す図。

【図4】蛍光体(参考例2)の発光および励起スペクトルを示す図。

【図5】 - サイアロン:Eu緑色蛍光体の発光および励起スペクトルを示す図。

【図6】本発明による照明器具(LED照明器具)の概略図。

【図7】照明器具の発光スペクトルを示す図。

10

【図8】本発明による照明器具(LED照明器具)の概略図。

【図9】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。

【図10】蛍光体(実施例38)の発光および励起スペクトルを示す図。

【図11】蛍光体(実施例39)の発光および励起スペクトルを示す図。

【図12】蛍光体(実施例40)の発光および励起スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明を実施例、図面に基づいて詳しく説明する。

【0031】

本発明の蛍光体は、少なくとも付活元素Mと、2価のアルカリ土類元素Aと、窒素と、酸素と、Siとを含有する組成物である。代表的な構成元素としては、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素を挙げることができる。これら元素で構成され、AO(ただし、AOはAの酸化物)と、Si₃N₄と、SiO₂を端成分とする疑似三元状態図上の組成物、

20

$pAO - qSi_3N_4 - rSiO_2$ (ただし、 $p + q + r = 1$)において、

$$0.1 = \frac{p}{0.95} \dots \dots \dots (1)$$

$$0.05 = \frac{q}{0.9} \dots \dots \dots (2)$$

$$0 = \frac{r}{0.5} \dots \dots \dots (3)$$

以上の条件を全て満たす組成物に、少なくとも金属元素M(ただし、Mは、Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素)を固溶させた無機化合物を主成分とする。ここで、AOと、Si₃N₄と、SiO₂を端成分とする疑似三元状態図とは図1に示す様に、三角形の頂点がAOとSi₃N₄とSiO₂となる組成の表記であり、(1)(2)(3)の条件は図1中の点1、2、3、4で囲まれた四角形の領域の組成である。

30

【0032】

本発明の蛍光体の組成は組成式M_aA_bSi_cO_dN_e(ただし、 $a + b + c + d + e = 1$)で表され、光学活性なM元素の添加量を示すa値は、

$$0.00001 = \frac{a}{0.03} \dots \dots \dots (4)$$

の条件を満たす値から選ばれる。a値が、0.00001より小さいと発光に寄与する元素の数が少ないため発光強度が低下する。0.03より大きいと、M元素間の干渉により濃度消光が起こり発光強度が低下する。なかでも、0.0005から0.01の範囲が特に発光強度が高いため好ましい。

40

【0033】

本発明の無機化合物の中で、特に発光強度が高い組成として、

$$d = (a + b) \times f \dots \dots \dots (5)$$

$$e = ((4/3) \times c) \times g \dots \dots \dots (6)$$

$$0.8 = \frac{f}{1.25} \dots \dots \dots (7)$$

$$0.8 = \frac{g}{1.25} \dots \dots \dots (8)$$

の条件を満たす組成を挙げることができる。以下、この組成物をSi₃N₄AO系と呼ぶ

50

【0034】

この組成式は、 $f = 1$ 、 $g = 1$ のとき、 AO と、 Si_3N_4 と、 SiO_2 を端成分とする疑似三元状態図上の Si_3N_4 と AO と結ぶ線上の組成、 $hSi_3N_4 + iAO$ である。ここで、 $hSi_3N_4 + iAO$ とは Si_3N_4 と AO とをモル比 $h : i$ で混合した組成を表す。 f 値と g 値は、組成の理想値である $hSi_3N_4 + iAO$ 組成からのずれを表しており、好ましくは $f = 1$ 、 $g = 1$ に近い値がよい。 f 値と g 値が 0.8 より小さいか 1.25 より大きいと、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

【0035】

d 値は酸素量であり、 $0.8 \times (a + b)$ 以上 $1.25 \times (a + b)$ 以下の値がよい。この範囲外の値では、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

10

【0036】

f 値は窒素量であり、 $0.8 \times ((4/3) \times c)$ 以上 $1.25 \times ((4/3) \times c)$ 以下の値がよい。この範囲外の値では、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

【0037】

Si_3N_4AO 系の組成の中で、特に発光強度が高い母体結晶の組成として、 $c = 3b$ を満たす組成を挙げることができる。この組成は、 $f = 1$ 、 $g = 1$ の理想組成の場合、 Si_3N_4 と AO の二元系状態図にける $Si_3N_4 - AO$ の組成に相当する。

20

【0038】

Si_3N_4AO 系において、 Si_3N_4 と AO の二元系状態図上の組成の中でも、特に高輝度の赤色発光を示す母体として、 $hSi_3N_4 + iAO$ 組成（ただし、 h と i は 0 以上 1 以下の数値、かつ $0.2 \leq i / (h + i) \leq 0.95$ ）を挙げることができる。なかでも、 $A_2Si_3O_2N_4$ と $A_3Si_3O_3N_4$ 結晶は特に発光強度が高い。さらに、これらの結晶の固溶体結晶も同様に優れた発光特性を示す。また、 ASi_6ON_8 も発光強度が高い。これらを母体結晶として、これに光学活性な M 元素を付活することにより高輝度の発光を示す蛍光体が得られる。

【0039】

$A_2Si_3O_2N_4$ 結晶は窒化ケイ素 (Si_3N_4) とアルカリ土類酸化物 (AO) との $1 : 2$ の組成で構成される無機化合物である。 $A_2Si_3O_2N_4$ の結晶構造に関しては現状では完全には明らかになっていないが、X線回折データが本発明で示す回折データと同一のものを $A_2Si_3O_2N_4$ 結晶と定義する。また、固溶により結晶構造を保ったまま格子定数が変化したものを $A_2Si_3O_2N_4$ 固溶体結晶と定義する。代表的な $A_2Si_3O_2N_4$ 結晶である $Sr_2Si_3O_2N_4$ 結晶の X 線回折結果を図 2 に示す。

30

【0040】

$A_2Si_3O_2N_4$ の固溶体結晶では特に固溶元素を限定しないが、特に化学的安定性に優れる無機化合物として、 $A_2Si_{3-x}Al_xO_{2+x}N_{4-x}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$ ）を挙げることができる。この固溶体は、 $A_2Si_3O_2N_4$ 結晶中の Si の一部を Al で、 N の一部を O で置換した結晶である。 Al が固溶することにより化学的安定性が向上するが、 x が 0.5 を越えると結晶構造が不安定になり輝度が低下する。

40

【0041】

Si_3N_4AO 系とは異なる、別の高輝度な蛍光体が得られるホストとして、
 $d = (a + b + (1/2) \times c) \times f$ (10)
 $e = c \times g$ (11)
 $0.8 \leq f \leq 1.25$ (12)
 $0.8 \leq g \leq 1.25$ (13)
の条件を満たす組成を挙げることができる。以下、この組成物を Si_2N_2OAO 系と呼ぶ。

50

【0042】

この組成式は、 $f = 1$ 、 $g = 1$ のとき、 AO と、 Si_3N_4 と、 SiO_2 を端成分とする疑似三元状態図上の Si_2N_2O (Si_3N_4 と SiO_2 の中間点)と AO と結ぶ線上の組成、 $hSi_2N_2O + iAO$ である。すなわち、 Si_3N_4 と SiO_2 との当モル混合物と、 AO と、 M の酸化物とを加えた混合物を反応させることにより合成できる組成である。 f 値と g 値は、組成の理想値である $hSi_2N_2O + iAO$ 組成からのずれを表しており、好ましくは $f = 1$ 、 $g = 1$ に近い値がよい。 f 値と g 値が 0.8 より小さいか 1.25 より大きいと、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

【0043】

d 値は酸素量であり、 $0.8 \times (a + b + (1/2) \times c)$ 以上 $1.25 \times (a + b + (1/2) \times c)$ 以下の値がよい。この範囲外の値では、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

【0044】

e 値は窒素量であり、 $0.8 \times c$ 以上 $1.25 \times c$ 以下の値がよい。この範囲外の値では、目的とする結晶相以外の生成物ができるため、発光強度が低下する。

【0045】

Si_2N_2OAO 系の組成の中で、特に発光強度が高い母体結晶の組成として、 c b を満たす組成を挙げることができる。

【0046】

この組成は、 $f = 1$ 、 $g = 1$ の理想組成の場合、 Si_2N_2O と AO の二元系状態図における Si_2N_2O $2AO$ の組成に相当する。

【0047】

Si_2N_2OAO 系において、 Si_2N_2O と AO の二元系状態図上の組成の中でも、特に高輝度の赤色発光を示す母体として、 $hSi_2N_2O + iAO$ 組成(ただし、 h と i は 0 以上 1 以下の数値、かつ $0.2 \leq i / (h + i) \leq 0.9$)を挙げることができる。なかでも、 $A_3Si_2O_4N_2$ 結晶は特に発光強度が高い。さらに、 $A_3Si_2O_4N_2$ の固溶体結晶も同様に優れた発光特性を示す。これらを母体結晶として、これに光学活性な M 元素を付活することにより高輝度の発光を示す蛍光体を得られる。

【0048】

$A_3Si_2O_4N_2$ 結晶は酸窒化ケイ素(Si_2N_2O)とアルカリ土類酸化物(AO)との $1:3$ の組成で構成される無機化合物である。また、固溶により $A_3Si_2O_4N_2$ 結晶構造を保ったまま格子定数が変化したものを $A_3Si_2O_4N_2$ 固溶体結晶と定義する。

【0049】

$A_3Si_2O_4N_2$ の固溶体結晶では特に固溶元素を限定しないが、特に化学的安定性に優れた無機化合物として、 $A_3Si_{2-x}Al_xO_{4+x}N_{2-x}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$)を挙げることができる。この固溶体は、 $A_3Si_2O_4N_2$ 結晶中の Si の一部を Al で、 N の一部を O で置換した結晶である。 Al が固溶することにより化学的安定性が向上するが、 x が 0.5 を越えると結晶構造が不安定になり輝度が低下する。

【0050】

別の高輝度な蛍光体を得られる組成として、 $A_3Si_{3-y}O_{3+y}N_{4-2y}$ 結晶(ただし、 $0 \leq y \leq 1.8$)、または、 $A_3Si_{3-y}O_{3+y}N_{4-2y}$ 結晶を挙げることができる。

【0051】

所望の蛍光色により元素 M を、 Mn 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb の中から選定することができるが、特に波長 570nm から 700nm のオレンジ色または赤色の発光には、少なくとも Eu を添加するとよい。白色LED用途として好まれる 620nm から 630nm の発光には、 Eu 単独の添加がよい。 Eu は蛍光体中では、 2 価のイオンとして働き、 $5d$ 電子状態から $4f$ 電子状態への遷

10

20

30

40

50

移による幅広いオレンジ色あるいは赤色の発光を呈する。

【0052】

所望の蛍光色によりアルカリ土類元素AをMg、Ca、Sr、Baの中から選定することができるが、特に波長570nmから700nmのオレンジ色または赤色の発光には、少なくともSrを添加するとよい。高輝度の蛍光体が得られるのはSr単独の組成である。

【0053】

本発明の中で、MとしてEuをAとしてSrを選定した $Sr_2Si_3O_2N_4:Eu$ は、白色LED用途として好まれる620nmから630nmの波長に発光ピークを持ち高輝度の発光を発するので、この用途に適している。ここで、 $Sr_2Si_3O_2N_4:Eu$ の表記は、 $Sr_2Si_3O_2N_4$ 結晶を母体結晶として母体結晶中のSrの一部を発光イオンとなるEuで置き換えた物質を表す。

10

【0054】

また、 $Sr_2Si_3O_2N_4:Eu$ と同様に高輝度の赤色を発する無機化合物として、 $Sr_3Si_3O_3N_4:Eu$ 、 $Sr_3Si_2O_4N_2:Eu$ を挙げることができる。さらにこれらの固溶体である $Sr_2Si_{3-x}Al_xO_{2+x}N_{4-x}:Eu$ 、 $Sr_3Si_{3-x}Al_xO_{3+x}N_{4-x}:Eu$ 、 $Sr_3Si_{2-x}Al_xO_{4+x}N_{2-x}:Eu$ はAlを含まないものより化学的安定性に優れているため、用途により使い分けるとよい。

【0055】

本発明の中で、AとしてSrに加えてCaやBaを含むものは、Sr単独のものとは異なる発光波長の蛍光体となり、混合量を変えると発光波長が連続的に変化するため用途により組成を選定すると良い。

20

【0056】

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が0.1μm以上50μm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。

【0057】

発光輝度が高い蛍光体を得るには、無機化合物に含まれる不純物は極力少ない方が好ましい。特に、Fe、Co、Ni不純物元素が多く含まれると発光が阻害されるので、これらの元素の合計が500ppm以下となるように、原料粉末の選定および合成工程の制御を行うとよい。

30

【0058】

本発明では、蛍光発光の点からは、その酸窒化物の構成成分たる $A_2Si_3O_2N_4:M$ 、 $A_3Si_2O_4N_2:M$ などの $M_aA_bSi_cO_dN_e$ 無機化合物は、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、 $M_aA_bSi_cO_dN_e$ 無機化合物の含有量が10質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。さらに好ましくは50質量%以上で輝度が著しく向上する。本発明において主成分とする範囲は、 $M_aA_bSi_cO_dN_e$ 無機化合物の含有量が少なくとも10質量%以上である。 $M_aA_bSi_cO_dN_e$ 無機化合物の含有量はX線回折を行い、リートベルト法の多相解析により求めることができる。簡易的には、X線回折結果を用いて、 $M_aA_bSi_cO_dN_e$ 無機化合物結晶と他の結晶の最強線の高さの比から含有量を求めることができる。

40

【0059】

本発明の蛍光体を電子線で励起する用途に使用する場合は、導電性を持つ無機物質を混合することにより蛍光体に導電性を付与することができる。導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、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。

【0060】

本発明の蛍光体は赤色に発色するが、黄色、緑色、青色などの他の色との混合が必要な

50

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。

【0061】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は、通常の酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、電子線やX線、および紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つこと、570nm以上の橙色や赤色の発光をすること、特に特定の組成では600nmから650nmの赤色を呈することが特徴であり、CIE色度座標上の(x、y)の値で、y値が0.44以上0.73以下の色の範囲の赤色の発光を示す。以上の発光特性により、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。

【0062】

本発明の蛍光体は製造方法を規定しないが、下記の方法で輝度が高い蛍光体を製造することができる。

【0063】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、M、A、Si、O、N、で示される組成物を構成する原料混合物(必要に応じてAlを含む)を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200以上2200以下の温度範囲で焼成することにより、高輝度蛍光体を得られる。

【0064】

Eu、Sr、Si、N、Oを含有する蛍光体を合成する場合は、酸化ユーロピウムと、炭酸ストロンチウムまたは酸化ストロンチウムと、窒化ケイ素と、必要に応じて酸化ケイ素を粉末の混合物を出発原料とするのがよい。

【0065】

上記の金属化合物の混合粉末は、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成するとよい。嵩密度とは粉末の体積充填率であり、一定容器に充填したときの粉末の質量と容器の容積の比を金属化合物の理論密度で割った値である。容器としては、金属化合物との反応性が低いことから、窒化ホウ素焼結体が適している。

【0066】

嵩密度を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と、反応生成物が自由な空間に結晶成長することにより結晶同士の接触が少なくなるため、表面欠陥が少ない結晶を合成することが出来るためである。

【0067】

次に、得られた金属化合物の混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200以上2200以下の温度範囲で焼成することにより蛍光体を合成する。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を含有する不活性雰囲気であることから、金属抵抗加熱抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。焼成の手法は、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結手法が、嵩密度を高く保ったまま焼成するために好ましい。

【0068】

焼成して得られた粉体凝集体が固く固着している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉砕機により粉砕する。粉砕は平均粒径50μm以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径0.1μm以上5μm以下である。平均粒径が50μm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。0.1μm以下となると、蛍光体粉体表面の欠陥量が多くなるため蛍光体の組成によっては発光強度が低下する。

【0069】

焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉砕処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000以上で焼成温度以下の温度で熱処理すると粉砕時などに表面に導入された欠陥が減少して輝度が向上する。

【0070】

10

20

30

40

50

焼成後に生成物を水または酸の水溶液からなる溶剤で洗浄することにより、生成物に含まれるガラス相、第二相、または不純物相の含有量を低減させることができ、輝度が向上する。この場合、酸は、硫酸、塩酸、硝酸、フッ化水素酸、有機酸の単体または混合物から選ぶことができ、なかでもフッ化水素酸と硫酸の混合物を用いると不純物の除去効果が大きい。

【0071】

以上説明したように、本発明蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、励起源に曝された場合における蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に有する蛍光体である。

【0072】

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。照明器具としては、LED照明器具、蛍光ランプなどがある。LED照明器具では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609、特開平7-99345、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330~500nm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420~500nmの青色LED発光素子が好ましい。

【0073】

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。

【0074】

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発光素子とこの波長で励起され420nm以上480nm以下の波長に発光する青色蛍光体と、500nm以上550nm以下の波長に発光する緑色蛍光体と本発明の蛍光体の組み合わせがある。このような青色蛍光体としてはBaMgAl₁₀O₁₇:Euを、緑色蛍光体としてはBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mnを挙げることができる。この構成では、LED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、これの混合により白色の照明器具となる。

【0075】

別の手法として、420~500nmの青色LED発光素子とこの波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光する黄色蛍光体および本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような黄色蛍光体としては、特許公報第2927279号に記載の(Y,Gd)₂(Al,Ga)₅O₁₂:Ceや特開2002-363554に記載の - サイアロン:Euを挙げることができる。なかでもEuを固溶させたCa - サイアロンが発光輝度が高いのでよい。この構成では、LEDが発する青色光が蛍光体に照射されると、赤、黄の2色の光が発せられ、これらとLED自身の青色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。

【0076】

別の手法として、420~500nmの青色LED発光素子とこの波長で励起されて500nm以上570nm以下の波長に発光する緑色蛍光体および本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような緑色蛍光体としては、Y₂Al₅O₁₂:Ceや - サイアロン:Euを挙げることができる。この構成では、LEDが発する青色光が蛍光体に照射されると、赤、緑の2色の光が発せられ、これらとLED自身の青色光が混合されて白色の照明器具となる。

【0077】

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)、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

10

20

30

40

50

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。

【実施例】

【0078】

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、これらの実施例によって限定されない。

【0079】

参考例1；

まず、付活金属Mを含有しない $Sr_2Si_3O_2N_4$ を合成すべく、平均粒径 $0.5\mu m$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 β 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末と炭酸ストロンチウム粉末とを、各々 32.21 重量%、 67.79 重量%となるように秤量し、大気中でメノウ乳棒と乳鉢を用いて 30 分間混合を行なった後に、得られた混合物を、 $500\mu m$ のふるいを通して窒化ホウ素製のるつぼに自然落下させて、るつぼに粉末を充填した。粉体の嵩密度は約 22% であった。混合粉末が入った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を真空とし、室温から 800 まで毎時 500 の速度で加熱し、 800 で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して圧力を $1MPa$ とし、毎時 500 で 1800 まで昇温し、 1800 で 2 時間保持して行った。

【0080】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートは図2であり、未反応の Si_3N_4 や SrO 、あるいは Si_3N_4-SrO 系の既に報告がある化合物は検出されなかった。図2のX線回折で示される物質は単相の $Sr_2Si_3O_2N_4$ であることが確認された。

【0081】

次に、Euを付活した $Sr_2Si_3O_2N_4$ を合成した。原料粉末は、平均粒径 $0.5\mu m$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 β 型含有量 92% の窒化ケイ素粉末、比表面積 $3.3m^2/g$ 、炭酸ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。

【0082】

組成式 $Eu_{0.0001818}Sr_{0.18}Si_{0.272727}O_{0.181818}N_{0.363636}$ で示される化合物(表1に設計組成のパラメータ、表2に原料粉末の混合組成を示す。)を得るべく、窒化ケイ素粉末と、炭酸ストロンチウム粉末と、酸化ユーロピウム粉末とを、各々 32.16 重量%、 67.03 重量%、 0.81 重量%となるように秤量し、大気中でメノウ乳棒と乳鉢を用いて 30 分間混合を行なった後に、得られた混合物を、 $500\mu m$ のふるいを通して窒化ホウ素製のるつぼに自然落下させて、るつぼに粉末を充填した。粉体の嵩密度は約 22% であった。

【0083】

混合粉末が入ったるつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800 まで毎時 500 の速度で加熱し、 800 で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して圧力を $1MPa$ とし、毎時 500 で 1800 まで昇温し、 1800 で 2 時間保持して行った。

【0084】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30\mu m$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $10\mu m$ であった。

【0085】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、得られたチャートは $Sr_2Si_3O_2N_4$ 結晶と同じ結晶構造を持つ結晶であることが確認され、それ以外の結晶相は検出されなかった。

【0086】

10

20

30

40

50

この粉末に、波長 365 nm の光を発するランプで照射した結果、赤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（図 3）を蛍光分光光度計を用いて測定した結果、励起および発光スペクトルのピーク波長は 438 nm に励起スペクトルのピークがあり 438 nm の励起による発光スペクトルにおいて、624 nm の赤色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、0.91 カウントであった。なお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。本発明では、市販の YAG : Ce 蛍光体（化成オプトニクス製、P46Y3）の発光強度が 1 となるように規格化して示してある。また、438 nm の励起による発光スペクトルから求めた CIE 色度は、 $x = 0.61$ 、 $y = 0.37$ の赤色であった。

【0087】

参考例 2 ~ 37 ;

原料粉末は、平均粒径 0.5 μm 、酸素含有量 0.93 重量%、窒素含有量 92% の窒化ケイ素粉末、比表面積 3.3 m^2/g 、酸素含有量 0.79% の窒化アルミニウム粉末、二酸化ケイ素粉末、酸化アルミニウム粉末、炭酸ストロンチウム粉末、酸化マグネシウム粉末、炭酸カルシウム粉末、炭酸バリウム粉末、酸化ユーロピウムを用いた。表 1 に示す設計組成の無機化合物を得るべく、表 2 に示す混合組成で原料を混合し、表 3 に示す焼成条件で焼成の後に、場合によってはその後に表 3 に示す条件で熱処理を施した。その他の工程は参考例 1 と同じ方法により無機化合物を合成した。

【0088】

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結果、表 4 に示す励起スペクトルのピーク波長、発光スペクトルのピーク波長、発光スペクトルのピークの発光強度の特性を持つ蛍光体を得られた。

【0089】

参考例 22 は発光強度が 1.506 と今回の参考例中では最も高い。この発光励起スペクトルを図 4 に示す。励起スペクトルのピーク波長は 438 nm であり、発光スペクトルのピーク波長は 619 nm である。また、438 nm の励起による発光スペクトルから求めた CIE 色度は、 $x = 0.62$ 、 $y = 0.37$ の赤色であった。

【0090】

以上の結果を、以下表 1 ないし 4 に纏めて示す。その内容は以下の通りである。

表 1 は、各例 1 ~ 37 の設計組成のパラメータを示している。

表 2 は、各例 1 ~ 37 の原料粉末の混合組成を示している。

表 3 は、各例 1 ~ 37 の焼成条件と熱処理条件を示している。

表 4 は、各例 1 ~ 37 の励起および発光スペクトルのピーク波長とピーク強度を示している。

【0091】

10

20

30

【表 1】

表1. 設計組成のパラメータ

参考例	Eu(M)	A(bパラメータ)				Si	O	N
	a	Mg	Ca	Sr	Ba	c	d	e
1	0.0018	0	0	0.1800	0	0.2727	0.1818	0.3636
2	0.0011	0	0	0.1100	0	0.3333	0.1111	0.4444
3	0.0006	0	0	0.0619	0	0.3750	0.0625	0.5000
4	0.0004	0	0	0.0430	0	0.3913	0.0435	0.5217
5	0.0003	0	0	0.0330	0	0.4000	0.0333	0.5333
6	0.0003	0	0	0.0268	0	0.4054	0.0270	0.5405
7	0.0002	0	0	0.0225	0	0.4091	0.0227	0.5455
8	0.0002	0	0	0.0171	0	0.4138	0.0172	0.5517
9	0.0002	0	0	0.0152	0	0.4154	0.0154	0.5538
10	0.0011	0	0	0.1100	0	0.3333	0.1111	0.4444
11	0.0015	0	0	0.1485	0	0.3000	0.1500	0.4000
12	0.0017	0	0	0.1681	0	0.2830	0.1698	0.3774
13	0.0019	0	0	0.1911	0	0.2632	0.1930	0.3509
14	0.0020	0	0	0.2014	0	0.2542	0.2034	0.3390
15	0.0021	0	0	0.2110	0	0.2459	0.2131	0.3279
16	0.0022	0	0	0.2200	0	0.2381	0.2222	0.3175
17	0.0023	0	0	0.2285	0	0.2308	0.2308	0.3077
18	0.0024	0	0	0.2364	0	0.2239	0.2388	0.2985
19	0.0025	0	0	0.2475	0	0.2143	0.2500	0.2857
20	0.0027	0	0	0.2640	0	0.2000	0.2667	0.2667
21	0.0018	0	0	0.1800	0	0.2727	0.1818	0.3636
22	0.0024	0	0	0.2364	0	0.2239	0.2388	0.2985
23	0.0025	0	0	0.2475	0	0.2143	0.2500	0.2857
24	0.0027	0	0	0.2640	0	0.2000	0.2667	0.2667
25	0.0073	0	0	0.1745	0	0.2727	0.1818	0.3636
26	0.0018	0	0	0.1800	0	0.2727	0.1818	0.3636
27	0.0011	0	0	0.1807	0	0.2727	0.1818	0.3636
28	0.0005	0	0	0.1813	0	0.2727	0.1818	0.3636
29	0.0073	0	0	0.1745	0	0.2727	0.1818	0.3636
30	0.0036	0	0	0.1782	0	0.2727	0.1818	0.3636
31	0.0011	0	0	0.1807	0	0.2727	0.1818	0.3636
32	0.0005	0	0	0.1813	0	0.2727	0.1818	0.3636
33	0.0036	0	0.0356	0.1425	0	0.2727	0.1818	0.3636
34	0.0036	0.0891	0	0.0891	0	0.2727	0.1818	0.3636
35	0.0036	0.0356	0	0.1425	0	0.2727	0.1818	0.3636
36	0.0036	0	0	0.0356	0.1425	0.2727	0.1818	0.3636
37	0.0036	0	0	0.0891	0.0891	0.2727	0.1818	0.3636

10

20

30

【 0 0 9 2 】

【表 2】

表2. 出発原料の混合組成(質量%)

参考例	Si ₃ N ₄	MgO	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃	Eu ₂ O ₃
1	32.17	0	0	67.03	0	0.81
2	48.67	0	0	50.72	0	0.61
3	65.48	0	0	34.11	0	0.41
4	73.99	0	0	25.70	0	0.31
5	79.14	0	0	20.61	0	0.25
6	82.58	0	0	17.21	0	0.21
7	85.05	0	0	14.77	0	0.18
8	88.35	0	0	11.51	0	0.14
9	89.51	0	0	10.36	0	0.12
10	48.67	0	0	50.72	0	0.61
11	38.73	0	0	60.54	0	0.73
12	34.51	0	0	64.72	0	0.78
13	30.12	0	0	69.05	0	0.83
14	28.32	0	0	70.83	0	0.85
15	26.73	0	0	72.40	0	0.87
16	25.30	0	0	73.81	0	0.89
17	24.02	0	0	75.08	0	0.90
18	22.86	0	0	76.22	0	0.92
19	21.32	0	0	77.75	0	0.94
20	19.16	0	0	79.87	0	0.96
21	32.17	0	0	67.03	0	0.81
22	22.86	0	0	76.22	0	0.92
23	21.32	0	0	77.75	0	0.94
24	19.16	0	0	79.87	0	0.96
25	32.04	0	0	64.74	0	3.22
26	32.17	0	0	67.03	0	0.81
27	32.18	0	0	67.33	0	0.48
28	32.19	0	0	67.56	0	0.24
29	31.96	0	0	63.23	0	4.81
30	31.79	0	0	60.23	0	7.98
31	31.59	0	0	56.52	0	11.89
32	31.39	0	0	52.86	0	15.75
33	33.56	0	9.39	55.37	0	1.68
34	42.32	11.92	0	43.65	0	2.12
35	35.55	4.00	0	58.66	0	1.78
36	27.26	0	0	11.25	60.13	1.37
37	28.90	0	0	29.81	39.84	1.45

【 0 0 9 3 】

10

20

30

【表 3】

表3. 焼成および熱処理条件

参考例	焼成条件			熱処理条件		
	温度 (°C)	時間 (時間)	ガス圧 (気圧)	温度 (°C)	時間 (時間)	ガス圧 (気圧)
1	1800	2	10			
2	1800	2	10			
3	1800	2	10			
4	1800	2	10			
5	1800	2	10			
6	1800	2	10			
7	1800	2	10			
8	1800	2	10			
9	1800	2	10			
10	1600	2	5			
11	1600	2	5			
12	1600	2	5			
13	1600	2	5			
14	1600	2	5			
15	1600	2	5			
16	1600	2	5			
17	1600	2	5			
18	1600	2	5			
19	1600	2	5			
20	1600	2	5			
21	1600	2	5	1600	2	5
22	1600	2	5	1600	2	5
23	1600	2	5	1600	2	5
24	1600	2	5	1600	2	5
25	1800	6	5			
26	1800	6	5			
27	1800	6	5			
28	1800	6	5			
29	1600	2	5			
30	1600	2	5			
31	1600	2	5			
32	1600	2	5			
33	1600	2	5			
34	1600	2	5			
35	1600	2	5			
36	1600	2	5			
37	1600	2	5			

10

20

30

【 0 0 9 4 】

【表 4】

表4. 励起および発光スペクトルのピーク波長とピーク発光強度

参考例	励起ピーク波長	発光ピーク波長	発光強度
	nm	nm	任意単位
1	438	624	0.9070
2	412	615	0.4012
3	375	542	0.3488
4	376	538	0.2813
5	376	542	0.3232
6	376	539	0.2687
7	376	538	0.2326
8	378	538	0.2873
9	378	538	0.2075
10	415	621	0.1716
11	425	620	0.5103
12	420	621	0.1714
13	421	620	0.4294
14	420	621	0.1741
15	420	619	0.1522
16	418	620	0.0820
17	433	621	0.6707
18	433	623	0.8506
19	433	621	0.8315
20	445	621	0.9598
21	433	620	0.8713
22	438	619	1.5057
23	438	621	1.3682
24	446	623	1.3107
25	448	644	0.7740
26	448	633	0.7150
27	436	624	0.7000
28	437	621	0.6595
29	449	653	0.7778
30	449	663	0.8867
31	449	675	0.7430
32	492	680	0.6515
33	449	640	0.7259
34	380	542	0.5200
35	449	628	0.4474
36	368	520	0.7380
37	449	648	0.2595

10

20

30

【0095】

実施例38；

CaSi₆ON₈結晶にEuを付活した無機化合物Ca_{0.95}Eu_{0.05}Si₆ON₈を得るべく、窒化ケイ素粉末と、炭酸カルシウム粉末と、酸化ユーロピウム粉末とを、72.977質量%、24.73質量%、2.29質量%の割合で混合し、0.45MPaの窒素中で、1800℃で2時間焼成することにより、蛍光体を合成した。その他の行程は参考例1と同じ方法により合成した。X線回折測定によれば、得られた無機化合物はCaSi₆ON₈結晶と同じX線回折パターンであり、CaSi₆ON₈結晶にEuを付活した無機化合物であることが確認された。

40

【0096】

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結果、図10に示す励起スペクトルおよび発光スペクトルの特性を持つ蛍光体を得られた。

【0097】

実施例39；

SrSi₆ON₈結晶にEuを付活した無機化合物Sr_{0.95}Eu_{0.05}Si₆ON₈を得るべく、窒化ケイ素粉末と、炭酸ストロンチウム粉末と、酸化ユーロピウム粉末とを、72.42質量%、25.412質量%、2.168質量%の割合で混合し、0.

50

45 MPaの窒素中で、1800 で2時間焼成することにより、蛍光体を合成した。その他の行程は参考例1と同じ方法により合成した。X線回折測定によれば、得られた無機化合物は $SrSi_6ON_8$ 結晶と同じX線回折パターンであり、 $SrSi_6ON_8$ 結晶にEuを付活した無機化合物であることが確認された。

【0098】

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結果、図11に示す励起スペクトルおよび発光スペクトルの特性を持つ蛍光体が得られた。

【0099】

実施例40；

$BaSi_6ON_8$ 結晶にEuを付活した無機化合物 $Ba_{0.95}Eu_{0.05}Si_6ON_8$ を得るべく、窒化ケイ素粉末と、炭酸バリウム粉末と、酸化ユーロピウム粉末とを、64.555質量%、33.513質量%、1.932質量%の割合で混合し、0.45 MPaの窒素中で、1800 で2時間焼成することにより、蛍光体を合成した。その他の行程は参考例1と同じ方法により合成した。X線回折測定によれば、得られた無機化合物は $BaSi_6ON_8$ 結晶と同じX線回折パターンであり、 $BaSi_6ON_8$ 結晶にEuを付活した無機化合物であることが確認された。

【0100】

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結果、図12に示す励起スペクトルおよび発光スペクトルの特性を持つ蛍光体が得られた。

【0101】

次に、本発明の窒化物からなる蛍光体を用いた照明器具について説明する。

【0102】

実施例41；

まず、照明器具に用いる緑色の蛍光体として、 $\text{—サイアロンにEuを固溶させてなる蛍光体、—サイアロン：Euを合成した。}$

【0103】

組成式 $Eu_{0.00296}Si_{0.41395}Al_{0.01334}O_{0.00444}N_{0.56528}$ で示される化合物を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピウム粉末とを、各々94.77重量%、2.68重量%、2.556重量%となるように混合し、窒化ホウ素製のつぼに入れ、1 MPaの窒素ガス中で、1900 で8時間焼成した。得られた粉末は、 $\text{—サイアロンにEuが固溶した無機化合物であり、図5の励起発光スペクトルに示す様に緑色蛍光体である。}$

【0104】

図6に示すいわゆる砲弾型白色発光ダイオードランプ(1)を製作した。2本のリードワイヤ(2、3)があり、そのうち1本(2)には、凹部があり、青色発光ダイオード素子(4)が載置されている。青色発光ダイオード素子(4)の下部電極と凹部の底面とが導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極ともう1本のリードワイヤ(3)とが金細線(5)によって電氣的に接続されている。

【0105】

蛍光体は第一の蛍光体と第二の蛍光体とを混合した。第一の蛍光体は、本実施例で合成した —サイアロン：Eu である。第二の蛍光体は参考例22で合成した蛍光体である。第一の蛍光体と第二の蛍光体とを混合したもの(7)が樹脂に分散され、発光ダイオード素子(4)近傍に実装した。この蛍光体を分散した第一の樹脂(6)は、透明であり、青色発光ダイオード素子(4)の全体を被覆している。凹部を含むリードワイヤの先端部、青色発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明な第二の樹脂(8)によって封止されている。透明な第二の樹脂(8)は全体が略円柱形状であり、その先端部がレンズ形状の曲面となっていて、砲弾型と通称されている。

【0106】

本実施例では、第一の蛍光体粉末と第二の蛍光体粉末の混合割合を5対1とし、その混合粉末を35重量%の濃度でエポキシ樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下

10

20

30

40

50

して、蛍光体を混合したもの(7)を分散した第一の樹脂(6)を形成した。得られた色度は $x = 0.33$ 、 $y = 0.33$ であり、白色であった。図7にこの白色発光ダイオードの発光スペクトルを示す。

【0107】

次に、この第一の実施例の砲弾型白色発光ダイオードの製造手順を説明する。まず、1組のリードワイヤの一方(2)にある素子載置用の凹部に青色発光ダイオード素子(4)を導電性ペーストを用いてダイボンディングし、リードワイヤと青色発光ダイオード素子の下部電極とを電気的に接続するとともに青色発光ダイオード素子(4)を固定する。次に、青色発光ダイオード素子(4)の上部電極ともう一方のリードワイヤとをワイヤボンディングし、電気的に接続する。

10

【0108】

あらかじめ緑色の第一の蛍光体粉末と赤色の第二の蛍光体粉末とを混合割合を5対2として混ぜておき、この混合蛍光体粉末をエポキシ樹脂に35重量%の濃度で混ぜる。次にこれを凹部に青色発光ダイオード素子を被覆するようにしてディスペンサで適量塗布し、硬化させ第一の樹脂部(6)を形成する。最後にキャスト法により凹部を含むリードワイヤの先端部、青色発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂の全体を第二の樹脂で封止する。

【0109】

本実施例では、第一の樹脂と第二の樹脂の両方に同じエポキシ樹脂を使用した。シリコン樹脂等の他の樹脂あるいはガラス等の透明材料であっても良い。できるだけ紫外線による劣化の少ない材料を選定することが好ましい。

20

【0110】

実施例42；

基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ(21)を製作した。構図を図8に示す。

【0111】

可視光線反射率の高い白色のアルミナセラミックス基板(29)に2本のリードワイヤ(22、23)が固定されており、それらワイヤの片端は基板のほぼ中央部に位置しもう一方端はそれぞれ外部に出ていて電気基板への実装時ははんだづけされる電極となっている。リードワイヤのうち1本(22)は、その片端に、基板中央部となるように青色発光ダイオード素子(24)が載置され固定されている。青色発光ダイオード素子(24)の下部電極と下方のリードワイヤとは導電性ペーストによって電気的に接続されており、上部電極ともう1本のリードワイヤ(23)とが金細線(25)によって電気的に接続されている。

30

【0112】

蛍光体は第一の樹脂と第二の蛍光体を混合したもの(27)が樹脂に分散され、発光ダイオード素子近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂(26)は、透明であり、青色発光ダイオード素子(24)の全体を被覆している。また、セラミック基板上には中央部に穴の開いた形状である壁面部材(30)が固定されている。壁面部材(30)は、図8に示したとおりその中央部が青色発光ダイオード素子(24)及び蛍光体(27)を分散させた第一の樹脂(26)がおさまるための穴となっていて、中央に面した部分は斜面となっている。この斜面は光を前方に取り出すための反射面であって、その斜面の曲面形は光の反射方向を考慮して決定される。また、少なくとも反射面を構成する面は白色または金属光沢を持った可視光線反射率の高い面となっている。本実施例では、該壁面部材を白色のシリコン樹脂(30)によって構成した。壁面部材の中央部の穴は、チップ型発光ダイオードランプの最終形状としては凹部を形成するが、ここには青色発光ダイオード素子(24)及び蛍光体(27)を分散させた第一の樹脂(26)のすべてを封止するようにして透明な第二の樹脂(28)を充填している。本実施例では、第一の樹脂(26)と第二の樹脂(28)とは同一のエポキシ樹脂を用いた。第一の蛍光体と第二の蛍光体の混合割合、達成された色度等は、第一の実施例と略同一である。製造手順は

40

50

、アルミナセラミックス基板(29)にリードワイヤ(22、23)及び壁面部材(30)を固定する部分を除いては、第一の実施例の製造手順と略同一である。

【0113】

実施例43；

上記とは異なる構成の照明装置を示す。図6の照明装置において、発光素子として450nmの青色LEDを用い、本発明の参考例1の蛍光体と、Ca_{0.75}Eu_{0.25}Si_{8.625}Al_{3.375}O_{1.125}N_{14.857}の組成を持つCa-サイアロン：Euの黄色蛍光体とを樹脂層に分散させて青色LED上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、該LEDは450nmの光を発し、この光で黄色蛍光体および赤色蛍光体が励起されて黄色および赤色の光を発し、LEDの光と黄色および赤色が混合されて電球色の光を発する照明装置として機能し得ることが明らかにされた。

10

【0114】

実施例44；

上記配合とは異なる構成の照明装置を示す。図6の照明装置において、発光素子として380nmの紫外LEDを用い、本発明の参考例1の蛍光体と、青色蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)と緑色蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn)とを樹脂層に分散させて紫外LED上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LEDは380nmの光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体と青色蛍光体が励起されて赤色と緑色と青色の光を発する。これらの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能し得ることが明らかにされた。

20

【0115】

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。

【0116】

実施例45；

図9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。本発明の参考例1の赤色蛍光体と緑色蛍光体(Zn₂SiO₄:Mn)および青色蛍光体(BaMgAl₁₀O₁₇:Eu)がそれぞれのセル34、35、36の内面に塗布されている。電極37、38、39、40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、青の可視光を発し、この光が保護層43、誘電体層42、ガラス基板45を介して外側から観察され、画像表示として機能し得ることが明らかにされた。

30

【産業上の利用可能性】

【0117】

本発明の窒化物蛍光体は、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より高い波長での発光を示し、赤色の蛍光体として優れ、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窒化物蛍光体である。今後、各種表示装置における材料設計において、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。

【符号の説明】

【0118】

- 1．砲弾型発光ダイオードランプ。
- 2、3．リードワイヤ。
- 4．発光ダイオード素子。
- 5．ボンディングワイヤ。
- 6、8．樹脂。
- 7．蛍光体。
- 11．基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ。
- 12、13．リードワイヤ。
- 14．発光ダイオード素子。
- 15．ボンディングワイヤ。

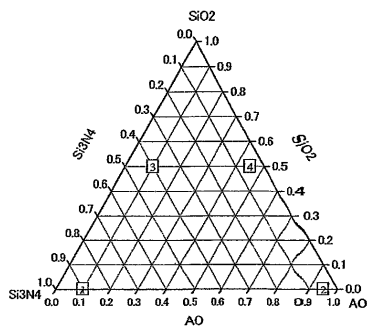
40

50

- 16、18．樹脂。
- 17．蛍光体。
- 19．アルミナセラミック基板。
- 20．側面部材。
- 31．赤色蛍光体。
- 32．緑色蛍光体。
- 33．青色蛍光体。
- 34、35、36．紫外線発光セル。
- 37、38、39、40．電極。
- 41、42．誘電体層。
- 43．保護層。
- 44、45．ガラス基板。

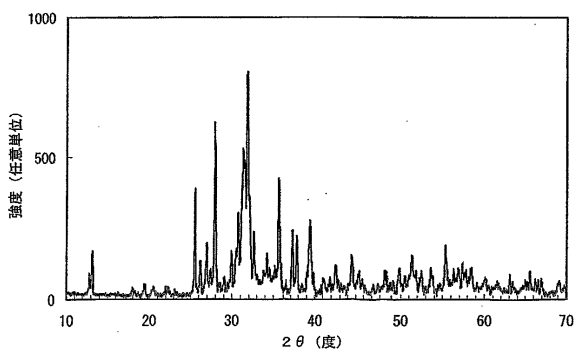
【図1】

Fig 1



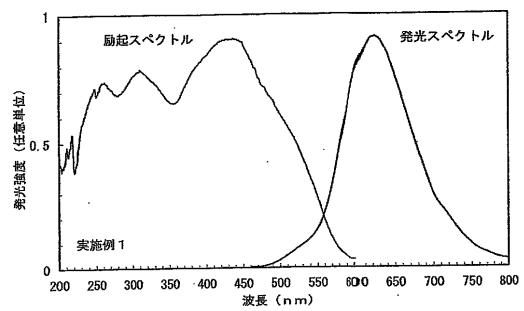
【図2】

Fig 2



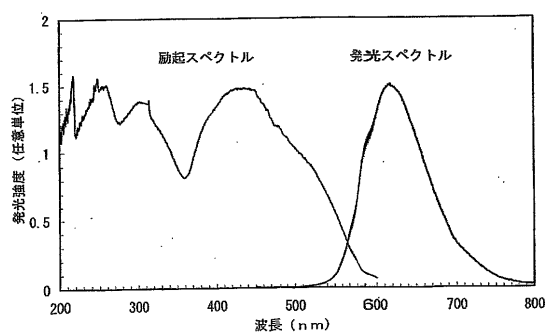
【図3】

Fig 3



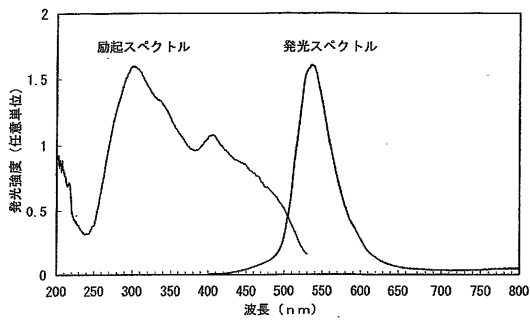
【図4】

Fig 4



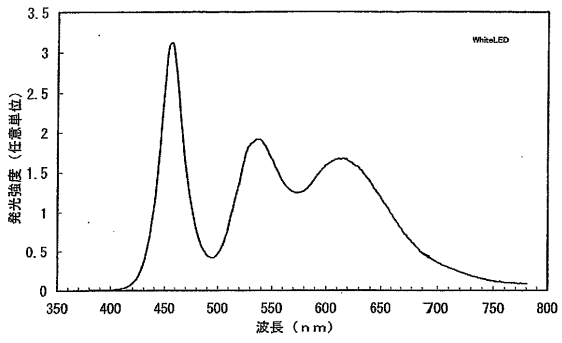
【 図 5 】

Fig. 5



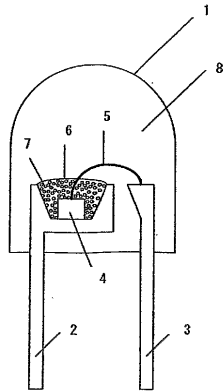
【 図 7 】

Fig. 7



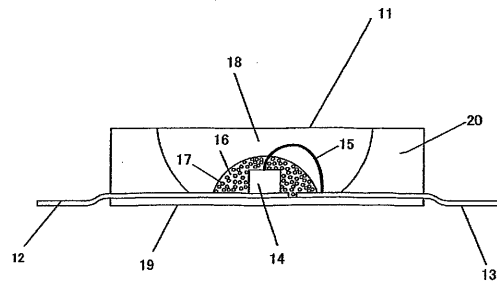
【 図 6 】

Fig. 6



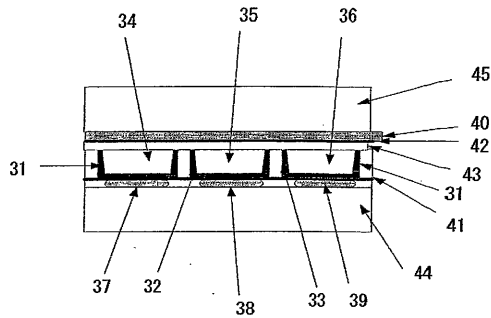
【 図 8 】

Fig. 8



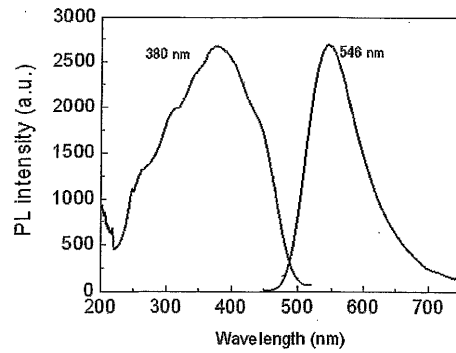
【 図 9 】

Fig. 9



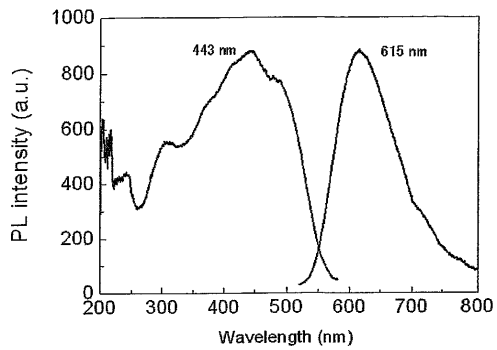
【 図 1 1 】

Fig. 11



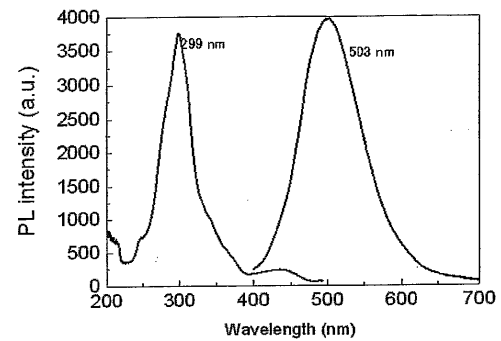
【 図 1 0 】

Fig. 10



【 図 1 2 】

Fig. 12



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 J 29/20
H 0 1 J 11/42
- (56)参考文献 特開2006-124675(JP,A)
特許第4581120(JP,B2)
特許第3914991(JP,B2)
特許第4674348(JP,B2)
国際公開第2004/055910(WO,A1)
特開2006-045271(JP,A)
国際公開第2006/006582(WO,A1)
国際公開第2005/090514(WO,A1)
特開2006-257385(JP,A)
特開2005-325273(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)
Cini
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)