

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-107773  
(P2023-107773A)

(43)公開日 令和5年8月3日(2023.8.3)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 K	11/64	(2006.01)	C 0 9 K	11/64	
H 0 1 L	33/50	(2010.01)	H 0 1 L	33/50	
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	
F 2 1 S	2/00	(2016.01)	F 2 1 S	2/00	4 8 1
F 2 1 V	9/30	(2018.01)	F 2 1 V	9/30	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-80416(P2023-80416)  
 (22)出願日 令和5年5月15日(2023.5.15)  
 (62)分割の表示 特願2019-539709(P2019-539709)  
 )の分割  
 原出願日 平成30年9月3日(2018.9.3)  
 (31)優先権主張番号 特願2017-169647(P2017-169647)  
 (32)優先日 平成29年9月4日(2017.9.4)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)

(71)出願人 000006035  
 三菱ケミカル株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 (74)代理人 110002860  
 弁理士法人秀和特許事務所  
 (72)発明者 高階 志保  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 三菱ケミカル株式会社内  
 (72)発明者 井阪 雅仁  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 三菱ケミカル株式会社内  
 (72)発明者 大石 敦史  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 三菱ケミカル株式会社内  
 (72)発明者 小室 直之

最終頁に続く

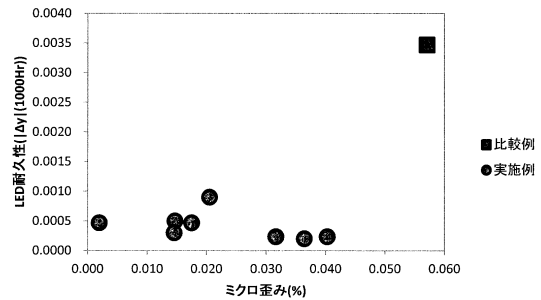
(54)【発明の名称】 蛍光体、発光装置、画像表示装置及び照明装置

(57)【要約】

【課題】発光特性に優れた 型サイアロン蛍光体を提供する。

【解決手段】下記式[1]で表される結晶相を含み、H a l d e r - W a g n e r法で計算されるマイクロ歪みが0.049%以下である蛍光体を提供する。 $E u_a S i b A l_c O_d N_e$  [1] (式中、a、b、c、d、eは、各々、下記範囲を満たす値である。0 < a 0.2、5.6 < b 5.994、0.006 < c < 0.4、b + c = 6、0.006 < d < 0.4、7.6 < e 7.994)

【選択図】図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 [ 1 ] で表される結晶相を含み、

H a l d e r - W a g n e r 法で計算されるミクロ歪みが 0 . 0 4 9 % 以下である、蛍光体。

$$E u_a S i_b A l_c O_d N_e \quad [ 1 ]$$

( 式中、 a、 b、 c、 d、 e は、各々、下記範囲を満たす値である。

$$0 < a \quad 0 . 2$$

$$5 . 6 < b \quad 5 . 9 9 4$$

$$0 . 0 0 6 \quad c < 0 . 4$$

$$b + c = 6$$

$$0 . 0 0 6 \quad d < 0 . 4$$

$$7 . 6 < e \quad 7 . 9 9 4 )$$

10

## 【請求項 2】

下記式 [ 1 ] で表される結晶相を含み、

H a l d e r - W a g n e r 法で計算されるミクロ歪みが 0 . 0 2 0 % 以下である、蛍光体。

$$E u_a S i_b A l_c O_d N_e \quad [ 1 ]$$

( 式中、 a、 b、 c、 d、 e は、各々、下記範囲を満たす値である。

$$0 < a \quad 0 . 2$$

$$5 . 6 < b \quad 5 . 9 9 4$$

$$0 . 0 0 6 \quad c < 0 . 4$$

$$b + c = 6$$

$$0 . 0 0 6 \quad d < 0 . 4$$

$$7 . 6 < e \quad 7 . 9 9 4 )$$

20

## 【請求項 3】

結晶子サイズが 1 0 0 n m 以上である、請求項 1 または 2 に記載の蛍光体。

## 【請求項 4】

前記ミクロ歪みが 0 . 0 0 2 % 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

30

## 【請求項 5】

3 0 0 n m 以上、5 0 0 n m 以下の波長を有する励起光を照射することにより、5 0 0 n m 以上、5 6 0 n m 以下の波長範囲に発光ピークを有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 6】

発光スペクトルにおける半値幅が、5 5 n m 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 7】

第 1 の発光体と、該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発する第 2 の発光体とを備え、

40

該第 2 の発光体が、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の 1 種以上を、第 1 の蛍光体として含む発光装置。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載の発光装置を光源として含む照明装置。

## 【請求項 9】

請求項 7 に記載の発光装置を光源として含む画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0 0 0 1】

本発明は、蛍光体、発光装置、画像表示装置及び照明装置に存する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、省エネルギーの流れを受け、LEDを用いた照明やバックライトの需要が増加している。ここで用いられるLEDは、青または近紫外波長の光を発するLEDチップ上に、蛍光体を配置した白色発光LEDである。

このようなタイプの白色発光LEDとしては、青色LEDチップ上に、青色LEDチップからの青色光を励起光として赤色に発光する窒化物蛍光体と緑色に発光する蛍光体を用いたものが近年用いられている。

## 【0003】

特に、ディスプレイ用途においては、これら青色、緑色及び赤色の3色の中で、緑色は人間の眼に対する視感度が特に高く、ディスプレイの全体の明るさに大きく寄与するため、他の2色に比べて特に重要であり、発光特性にすぐれた緑色蛍光体の開発が所望されている。

緑色蛍光体としては、窒化物や酸窒化物などの蛍光体が注目されており、とりわけ、型サイアロン蛍光体の開発が盛んに行われている。

## 【0004】

例えば、特許文献1では、組成式に特定量のズレを有する蛍光体とすることにより、サイアロン蛍光体の発光輝度を向上させることが開示されている。また、特許文献2には、Laを含むサイアロン蛍光体の発光輝度が高いことが開示されている。

一方、特許文献3には、特定の処理を施すことにより、結晶欠陥密度を低減させた蛍光体を製造する方法が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】国際公開第2012/043567号パンフレット

【特許文献2】特開2016-132774号公報

【特許文献3】国際公開第2008/062781号パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、本発明者の検討では、特許文献1、2または3に開示されているサイアロン蛍光体は、発光特性が不十分であるため、このようなサイアロン蛍光体を備えた発光装置の発光効率が不十分である場合があった。さらに、特許文献1、2または3においては、発光輝度の向上に着目して検討がなされているが、本発明者らの検討に拠れば、蛍光体を発光装置に用いた場合の信頼性、特に、長時間の使用による色度変化などの発光特性に関しては、従来型のサイアロン蛍光体では不十分であるという課題を見出した。

即ち、本発明の課題は、発光特性に優れた型サイアロン蛍光体を提供することである。また、発光効率が高く、信頼性の高い発光装置、ならびに高品質の照明装置および画像表示装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者等は、更なる検討を重ねた結果、Halder-Wagner法で計算されるミクロ歪みを特定範囲とした型サイアロン蛍光体とすることで上記課題を解決しようすることを見出して本発明に到達した。

即ち本発明は、以下の<1>~<7>に存する。

<1> 下記式[1]で表される結晶相を含み、

Halder-Wagner法で計算されるミクロ歪みが0.049%以下である、蛍光体。

$$Eu_aSi_bAl_cO_dNe \quad [1]$$

(式中、a、b、c、d、eは、各々、下記範囲を満たす値である。

10

20

30

40

50

$$\begin{aligned}
 0 < a & 0.2 \\
 5.6 < b & 5.994 \\
 0.006 & c < 0.4 \\
 b + c & = 6 \\
 0.006 & d < 0.4 \\
 7.6 < e & 7.994
 \end{aligned}$$

< 2 > 下記式 [ 1 ] で表される結晶相を含み、

Halder - Wagner 法で計算されるミクロ歪みが 0.020 % 以下である、蛍光体。

$$Eu_a Si_b Al_c O_d Ne \quad [ 1 ]$$

( 式中、a、b、c、d、e は、各々、下記範囲を満たす値である。)

$$\begin{aligned}
 0 < a & 0.2 \\
 5.6 < b & 5.994 \\
 0.006 & c < 0.4 \\
 b + c & = 6 \\
 0.006 & d < 0.4 \\
 7.6 < e & 7.994
 \end{aligned}$$

< 3 > 結晶子サイズが 100 nm 以上である、< 1 > または < 2 > に記載の蛍光体。

< 4 > 前記ミクロ歪みが 0.002 % 以上である、< 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の蛍光体。

< 5 > 300 nm 以上、500 nm 以下の波長を有する励起光を照射することにより、500 nm 以上、560 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有する、< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の蛍光体。

< 6 > 発光スペクトルにおける半値幅が、55 nm 以下である、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の蛍光体。

< 7 > 第 1 の発光体と、該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発する第 2 の発光体とを備え、

該第 2 の発光体が、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の蛍光体の 1 種以上を、第 1 の蛍光体として含む発光装置。

< 8 > < 7 > に記載の発光装置を光源として含む照明装置。

< 9 > < 7 > に記載の発光装置を光源として含む画像表示装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、発光特性、特に発光装置に用いた場合の信頼性に優れた型サイアロン蛍光体を提供することが可能となる。また、本発明の型サイアロン蛍光体は、発光効率が高く、信頼性の高い発光装置、ならびに高品質の照明装置および画像表示装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】実施例および比較例で得られた蛍光体における、相対輝度に対する相対 LED 光束の値をプロットしたグラフである。

【図 2】実施例および比較例で得られた蛍光体における、ミクロ歪みに対する LED 耐久性 | y | (1000 Hr) の値をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について実施形態や例示物を示して説明するが、本発明は以下の実施形態や例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、本明細書中の蛍光体の組成

10

20

30

40

50

式において、各組成式の区切りは読点(、)で区切って表わす。また、カンマ(、)で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。例えば、「(Ca, Sr, Ba)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」という組成式は、「CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「Sr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「Ca<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」と、「Ca<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ba<sub>y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu」(但し、式中、0 < x < 1、0 < y < 1、0 < x + y < 1である。)とを全て包括的に示しているものとする。

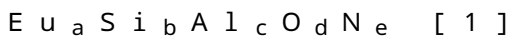
#### 【0011】

本発明は、蛍光体、発光装置、照明装置及び画像表示装置に関する。以下、この順で詳説する。 10

{ 蛍光体 }

[ 式 [ 1 ] について ]

本発明の型サイアロン蛍光体は、下記式 [ 1 ] で表される結晶相を有する。



( 式中、a、b、c、d、e は、各々、下記範囲を満たす値である。)

$$0 < a \leq 0.2$$

$$5.6 < b \leq 5.994$$

$$0.006 \leq c < 0.4$$

$$b + c = 6$$

$$0.006 \leq d < 0.4$$

$$7.6 < e \leq 7.994$$

20

#### 【0012】

式 [ 1 ] 中、Eu は、ユーロピウムを表す。Eu は、一部その他の付活元素、例えば、マンガン ( Mn )、セリウム ( Ce )、プラセオジウム ( Pr )、ネオジウム ( Nd )、サマリウム ( Sm )、テルビウム ( Tb )、ジスプロシウム ( Dy )、ホルミウム ( Ho )、エルビウム ( Er )、ツリウム ( Tm ) 及びイッテルビウム ( Yb ) 等で付活されていてもよい。

#### 【0013】

式 [ 1 ] 中、Si は、ケイ素を表す。Si は、その他の4価の元素、例えば、ゲルマニウム ( Ge )、錫 ( Sn )、チタン ( Ti )、ジルコニウム ( Zr )、ハフニウム ( Hf ) などで、一部置換されていてもよい。 30

式 [ 1 ] 中、Al は、アルミニウムを表す。Al は、その他の3価の元素、例えば、ホウ素 ( B )、ガリウム ( Ga )、インジウム ( In )、スカンジウム ( Sc )、イットリウム ( Y )、ランタン ( La )、ガドリニウム ( Gd )、ルテチウム ( Lu ) などで、一部置換されていてもよい。

#### 【0014】

式 [ 1 ] 中、O は、酸素元素を表し、N は、窒素元素を表す。O 及び / 又は N は、一部その他の元素、例えば、ハロゲン元素 ( フッ素 ( F )、塩素 ( Cl )、臭素 ( Br )、ヨウ素 ( I ) ) 等を含含有していてもよい。尚、本発明における「元素の含有」には、元素が置換されている形態、元素の置換がされていないで含まれる形態の双方を意味するものである。 40

ハロゲン元素は、原料金属中の不純物としての混入や、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に導入される場合などが考えられ、特に、フラックスとしてハロゲン化物を用いる場合、蛍光体中に含まれてしまう場合がある。式 [ 1 ] で表される結晶相中のハロゲン元素は、蛍光体の発光特性が容認できる点で、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下である。

#### 【0015】

a は、Eu の含有量を表し、その範囲は、通常 0 < a ≤ 0.2 であり、下限値は、好ましくは 0.0001、より好ましくは 0.001、またその上限値は、好ましくは 0.1 50

5、更に好ましくは0.1、特に好ましくは0.08である。

bは、Siの含有量を表し、その範囲は、通常 $5.6 < b \leq 5.994$ であり、下限値は、好ましくは5.7、またその上限値は、好ましくは5.990、より好ましくは5.980である。

【0016】

cは、Alの含有量を表し、その範囲は、通常 $0.006 \leq c < 0.4$ であり、下限値は、好ましくは0.010、より好ましくは0.020、また上限値は、好ましくは0.3である。

b + cは、AlとSiの含有量の合計を表し、通常、6となる。

dは、Oの含有量を表し、その範囲は、通常 $0.006 \leq d < 0.4$ であり、下限値は、好ましくは0.010、より好ましくは0.020、また上限値は、好ましくは0.3である。

eは、Nの含有量を表し、その範囲は、通常 $7.6 < e \leq 7.994$ であり、下限値は、好ましくは7.7、また上限値は、好ましくは7.990、より好ましくは7.980である。

【0017】

いずれの含有量も、上記した範囲内であると、得られる蛍光体の発光特性が良好である点で好ましい。

なお、蛍光体の組成は、一般的に知られる手法で確認することができる。例えば、X線回折(XRD)による結晶相の同定、蛍光X線分析(XRF)、走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光器による組成分析(SEM-EDS)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)による組成分析、誘導結合プラズマ発光分析(ICP-OES)、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)、原子吸光分析(AAS)、イオンクロマトグラフィー(IC)により測定することができる。

【0018】

一般的に型サイアロンは、一般式 $Si_6 - x Al_x O_x N_8 - x$ で示される。即ち、型サイアロンの組成は、化学量論組成であるAlとO(酸素)との比が1:1好ましい。換言すると、AlとOとのモル比が、化学量論比に従い、1:1であることが好ましい。しかしながら、型サイアロン蛍光体において、発光中心として働く $Eu^{2+}$ イオンが結晶中に固溶する際は、電荷バランスの観点から、過不足(Alの組成比を表すxの値の変動)が生じる。

過不足の許容範囲は、通常3割、好ましくは2割、より好ましくは1割強であり、特に好ましくは1割程度である。いずれも、蛍光体として使用可能であり、かつ型サイアロン蛍光体と同一の結晶構造を有する範囲であればよい。

【0019】

[マイクロ歪みおよび結晶子サイズについて]

本発明の蛍光体は、Halder-Wagner法により計算されるマイクロ歪みが、通常0.049%以下である。さらに、結晶子サイズが100nm以上であることが好ましい。

【0020】

本発明におけるマイクロ歪み(結晶格子歪み)は、蛍光体の格子面間隔の変動を示し、数値が小さいほど蛍光体結晶中の歪みが少ないことを意味する。例えば、電子スピン共鳴(ESR; Electron Spin Resonance)法による結晶状態の評価は、Si周りやEu周りの局所的な状態を評価することが可能であるのに対し、Halder-Wagner法により計算されるマイクロ歪みは、母体結晶自体の結晶状態の変化及びEuの固溶に伴う母体結晶の結晶状態の変化を総合的に評価可能であることから、Eu元素の周りなどの局所的な変化に加え、母体結晶全体における変化にも影響される信頼性等の特性の評価に、より好適に用いることが可能と推察される。

本発明の蛍光体におけるマイクロ歪みは、通常0.049%以下であって、好ましくは0.036%以下、より好ましくは0.030%以下、さらに好ましくは0.025%以下

10

20

30

40

50

、特に好ましくは0.020%以下である。これ以下であれば、良好な特性を得ることができる。尚、ミクロ歪みの下限値は、通常0より大きい値であり、0.002%以上であることが好ましい。

【0021】

本発明における結晶子は、単結晶とみなせる最大の集まりを示し、結晶子サイズが大きいほど結晶性が良いことを意味する。

本発明の蛍光体における結晶子サイズは、好ましくは100nm以上、より好ましくは105nm以上、さらに好ましくは108nm以上である。尚、上限は、通常、蛍光体の粒子サイズ以下であり、具体的には1000nm以下である。

【0022】

(計算方法)

本発明におけるHalder-Wagner法としては、例えば、「Fujio Izumi and Takuji Ikeda、先端セラミックス研究センター年報(2014)Vol. 3、p.33-38」(参考文献1)等に記載の方法が用いられる。

結晶子サイズ及びミクロ歪みは、多目的パターンフィッティング・システムRIETAN-FPを用いて計算することができる。このシステムのマニュアル「RIETAN-FPの新機能について、Rietan-FPマニュアル、P.27」(参考文献2)に示すHalder-Wagner法においては、積分幅(ピーク面積をピーク強度で割り算した値)と入射波長および回折ピークから、以下の式により求める。

【0023】

【数1】

$$\left(\frac{\beta}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \frac{\beta}{\tan\theta \sin\theta} + 16\varepsilon^2$$

【0024】

ここで、縦軸を $(\beta / \tan\theta)^2$ 、横軸を $\beta / (\tan\theta \sin\theta)$ として2次元プロットすると、近似直線の傾きから結晶子サイズD、縦軸の切片からミクロ歪みを求めることができる。本方法では、回折プロファイルのフィッティング関数に依存することなく、結晶子サイズとミクロ歪みを計算された全回折ピークと積分幅の統計的な値として見積もるため、非常に簡便であり、数値の精度が高い。

【0025】

尚、従来において、結晶子サイズは、X線回折パターンのプロファイルフィッティングより得た回折ピーク角度と半価幅(FWHM)から、Cagliotらの式とTCHの擬フォークと関数を用いて、2次のプロファイルパラメータであるU、V、W、P、X、Xe、Y、Yeを近似的に得た後、シェラーの式を用いて算出しようことが知られている(中井 泉、泉 富士夫 編著、「粉末X線解析の実際」朝倉書店、P.164)。

【0026】

しかしながら、シェラー式を用いた算出法においては、各プロファイルパラメータは相互に強い相関があり、高精度で計算するには精密化に時間がかかる等の問題点がある。また、物理的に意味のある関数を用いるため、回折ピーク形状が非対称的な場合は精度が著しく下がるといった問題もある。

【0027】

(効果を奏する理由)

本発明の蛍光体とすることで、発光特性、特に発光装置に用いた場合の信頼性に優れるとの効果を奏する理由について下記の通り推測する。

型サイアロン蛍光体は、通常、一般式 $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ で示される母体結晶に、付活元素であるEu元素が配置された構造をしている。参考文献3(APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 041908\_2009)などに開示され

10

20

30

40

50

る通り、型サイアロン蛍光体においては、Eu元素は母体結晶の格子の元素に置き換わるのではなく、格子の中の空間に配置された構造であると理解されている。そのため、母体結晶を含む型サイアロン蛍光体全体に歪みが生じやすくなると考えられる。本発明の蛍光体では、格子の中に配置されたEu元素の周りの局所的な原子配列の歪みの変化のみならず、母体結晶全体の歪みが低減されていることから、蛍光体の結晶相全体として歪みが小さくなっていると考えられる。

#### 【0028】

蛍光体の結晶相全体の歪みが小さいと、蛍光体として発光装置に用いた際に熱などに長期間曝された場合、格子中に配置されたEuを取り囲む母体結晶の格子に変形が生じ難いため、Eu周りの環境（原子配列等）の変化が抑制され、母体結晶の格子中に配置されたEu元素が、初期の状態（製造直後の状態）を維持しやすく、長期の信頼性の評価において発光特性の変化が生じにくくなるという効果を奏するものと考えられる。

10

一方で、歪みの大きい母体結晶では、蛍光体として発光装置に用いた際に熱などに長期間曝された場合、格子中に配置されたEuを取り囲む母体結晶の格子に変形が生じ易いため、Eu元素の周りの環境（原子配列等）の変化が抑制されず、Eu元素の初期の状態を維持し難いと推察される。

即ち、ミクロ歪みが特定値以下である本発明の蛍光体においては、母体結晶の歪みが小さく、発光に寄与するEu元素が、長期間の使用においても安定な状態を維持できるように母体結晶の格子中に配置されており、該蛍光体は、発光装置に用いた場合の長期の発光特性変化が小さい、高品質の蛍光体であると言える。

20

#### 【0029】

{ 蛍光体の物性について }

[ 発光色 ]

本発明の蛍光体の発光色は、化学組成等を調整することにより、波長300nm~500nmといった近紫外領域~青色領域の光で励起され、緑色、黄緑色、黄色等、所望の発光色とすることができる。

#### 【0030】

[ 発光スペクトル ]

蛍光体の化学組成、特にAlおよびOの量によって発光ピーク波長及びその形状は異なるが、例えば、本発明の蛍光体が、付活元素としてEuを含有する場合、緑色、黄緑色、黄色蛍光体としての用途に鑑みて、ピーク波長455nmの光で励起した場合における発光スペクトルを測定した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

30

#### 【0031】

まず、前記蛍光体は、上述の発光スペクトルにおけるピーク波長  $p$  (nm) が、通常500nm以上、好ましくは510nm以上、より好ましくは520nm以上、また、通常560nm以下、好ましくは550nm以下、より好ましくは545nm以下である。ピーク波長  $p$  (nm) が前記範囲内であると、緑色光としての発光特性が良好である点で好ましい。

#### 【0032】

また、前記蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅 (full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。) が、通常45nm以上、また好ましくは90nm未満、より好ましくは85nm以下、更に好ましくは70nm以下、特に好ましくは55nm以下である。FWHMが前記範囲内であると、本発明の蛍光体を発光装置に適用した場合、該発光装置の演色性と発光効率が共に良好である点で好ましい。

40

#### 【0033】

なお、前記蛍光体をピーク波長455nmの光で励起するには、例えば、GaN系発光ダイオードを用いることができる。また、本発明の蛍光体の発光スペクトルの測定は、例えば、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041（浜松フォトニクス社製）を備える蛍光測定装置（日本分

50



光社製)等を用いて行うことができる。発光ピーク波長及び発光ピークの半値幅は、得られる発光スペクトルから算出することができる。

【0034】

[量子効率]

また、本発明により得られる蛍光体は、その内部量子効率が高いほど好ましい。その値は、通常50%以上、好ましくは60%以上である。

本発明により得られる蛍光体は、励起光吸収効率が高いほど好ましい。その値は通常40%以上、好ましくは50%以上である。励起光吸収効率が低いと発光効率が低下する傾向にある。

【0035】

本発明により得られる蛍光体は、その外部量子効率が高いほど好ましい。その値は、通常30%以上、好ましくは35%以上、より好ましくは40%以上である。外部量子効率が低いと発光効率が低下する傾向にある。

【0036】

[粒径]

(重量メジアン径D50、及びその標準偏差)

重量メジアン径D50、及びその標準偏差は、何れも粒径に関する値である。

本発明において、重量メジアン径D50(以下、「メジアン径D50」又は「D50」と称す)は、以下のように定義される。

メジアン径D50とは、レーザー回折・散乱法により粒度分布を測定して得られる、重量基準粒度分布曲線から求められる値である。具体的には、分散剤を含む水溶液中に蛍光体を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置により、粒径範囲0.1 $\mu$ m以上600 $\mu$ m以下にて測定して得られる。メジアン径D50とは、この重量基準粒度分布曲線において、積算値が50%のときの粒径値を意味する。同様にして、該重量基準粒度分布曲線において、積算値が25%及び75%の時の粒径値を、それぞれD25、D75と表記する。

【0037】

本発明の蛍光体のメジアン径D50は、通常1 $\mu$ m以上、好ましくは5 $\mu$ m以上であり、また、通常50 $\mu$ m以下、好ましくは40 $\mu$ m以下である。メジアン径D50は、蛍光体の用途や、組み合わせる蛍光体、適用する装置構成等に応じて粒径を選択することが好ましく、取り扱い性を重視する場合は5 $\mu$ m以上15 $\mu$ m以下の範囲に、蛍光体自体の輝度を重視する場合は15 $\mu$ m以上40 $\mu$ m以下の範囲にすることが特に好ましい。

【0038】

[CIE色度座標]

本発明の蛍光体の発光色はCIE色度座標で表したときのx値が、通常0.270以上、好ましくは0.275以上、さらに好ましくは0.280以上であり、また、通常0.380以下、好ましくは0.375以下、さらに好ましくは0.370以下である。x値が小さすぎると、発光色が緑色に近づき、輝度が低下する傾向にある。一方、x値が大きすぎると、発光色が黄色に近づき、色再現範囲が狭くなる傾向にある。

【0039】

また、本発明の蛍光体の発光色はCIE色度座標で表したときのy値が、通常0.600以上、好ましくは0.605以上、さらに好ましくは0.610以上であり、また、通常0.630以下、好ましくは0.625以下、さらに好ましくは0.620以下である。y値が小さすぎると、色再現範囲が狭くなる傾向にある。一方、y値が大きすぎると、輝度が低下する傾向にある。

【0040】

{蛍光体の製造方法}

本発明の蛍光体を得るための、原料、蛍光体製造法等については以下の通りである。

本発明の蛍光体の製造方法は特に制限されないが、例えば、付活元素であるEuの原料(以下、適宜「Eu源」という。)、Siの原料(以下適宜「Si源」という。)、Al

10

20

30

40

50

の原料（以下、適宜「Al源」という。）を混合し（混合工程）、得られた混合物を焼成する（焼成工程）ことにより製造することができる。

【0041】

[ 蛍光体原料 ]

本発明の蛍光体を製造するために使用される蛍光体原料としては、公知のものを用いることができ、例えば、窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）、窒化アルミニウム（ $AlN$ ）、酸化ケイ素（ $SiO_2$ ）及び/又は酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、更にはEuの金属、酸化物、炭酸塩、塩化物、フッ化物、窒化物又は酸窒化物から選ばれるEu化合物を用いることができる。また、Si源としてSi金属を用いることもできるが、蛍光体に含まれる酸素の組成比が少なくなる傾向にあるため、本発明においては窒化ケイ素（ $Si_3N_4$ ）を用いることが好ましい。

10

【0042】

なお、前記式[1]におけるO（酸素）やN（窒素）は、Si源、Al源、Eu源から供給されてもよいし、Nは、焼成雰囲気から供給されてもよい。また、各原料には、不可避免的不純物が含まれていてもよい。

【0043】

（混合工程）

目的組成が得られるように蛍光体原料を秤量し、ボールミル等を用いて十分に混合し、蛍光体原料混合物を得る（混合工程）。本発明においては、各構成元素（特に、付活元素であるEu）が均一に分布するように、十分に混合することが好ましく、これにより、ミクロ歪みの小さい本願発明の蛍光体を得やすくなる。

20

上述したように、Euが結晶中に固溶すると電荷のバランスが崩れてしまい、Euの+2価分をSiとAlによって、結晶全体の電荷のバランスをとっていると考えられる。例えば、 $Si^{4+}$ が2個減って $Al^{3+}$ が2個増えた場合、全体としては-2価となり $Eu^{2+}$ の固溶に対応すると考えられる。このように考えると、蛍光体原料混合物中で、AlとEuとが近傍に存在し、Euが結晶中に固溶する際に、 $Al^{3+}$ と $Eu^{2+}$ とが近くに存在することが好ましい。

【0044】

蛍光体原料を十分に混合すると、蛍光体原料混合物中でEuが均一に分布する。これにより、AlとEuの偏りが少なくなり、焼成時に $Eu^{2+}$ と $Al^{3+}$ の分布が均一となる。その結果、蛍光体の結晶中でEuが $Eu^{2+}$ の形で固溶する際に結晶中の電荷のバランスが保たれやすくなり、輝度が向上するものと考えられる。

30

一方、不均一な混合で、Al化合物がEuの近くに存在せずに偏った存在状態の場合には、焼成中のイオン拡散でもAlがEuの近傍にたどり着かず、電荷バランスが保たれ難いものと考えられる。電荷のバランスが保たれない場合には、Euが $Eu^{2+}$ の形で結晶中に固溶しにくくなるので、励起光の吸収効率、発光輝度などの、蛍光体を発光装置に備えて実用化する際に必要な発光特性が低下する傾向にある。一方、電荷のバランスが取れた結晶を含有する蛍光体は、化学的により安定であり、発光特性に優れる

【0045】

上記混合の方法は特に限定はされないが、具体的には、下記（A）及び（B）の手法が挙げられる。

40

（A）例えばハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、振動ミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、例えばリボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、ロッキングミキサー等の混合機、又は、篩を用いる混合、乳鉢と乳棒を用いる混合とを組み合わせ、前述の蛍光体原料を粉碎混合する乾式混合法。

（B）前述の蛍光体原料に水等の溶媒又は分散媒を加え、例えば粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等を用いて混合し、溶液又はスラリーの状態とした上で、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

【0046】

蛍光体原料の混合方法は、上記湿式混合法又は乾式混合法のいずれでもよいが、水分に

50

よる蛍光体原料の汚染を避けるために、乾式混合法；非水溶性溶媒を使った湿式混合法；および、水の中でも安定な蛍光体原料成分を先に水溶性溶媒中で湿式混合して乾燥してから、水の中では不安定な原料成分を添加して乾式で混合する方法；などの方法が挙げられる。

蛍光体原料の十分な混合のためには、(A)の手法による混合の場合には、少なくとも60分間を超える時間、混合することが好ましく、90分間以上混合することがより好ましく、120分間以上混合することが更に好ましい。篩を用いた混合を行う場合には、原料の分離を生じない範囲で、目開きが小さい篩を用いることが好ましく、少なくとも目開きが1000 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、500 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、250 $\mu\text{m}$ 以下であることがなお好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、50 $\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。また、混合、粉碎の2段階の混合手法により混合することも好ましい。(B)の手法による混合の場合には、溶液又はスラリーの状態ですでに少なくとも60分間以上混合することが好ましい。加えて、付活元素であるEuを原料中でよく混合するためには、例えば、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物などの水溶性のEu化合物を水に溶解させ、その後その他の蛍光体原料と混合する方法が好ましい。

#### 【0047】

(焼成工程)

混合工程で得られた原料の混合物を焼成する(焼成工程)。上述の蛍光体原料混合物を、必要に応じて乾燥後、少なくとも当該原料が接する面が窒化ホウ素からなる坩堝等の容器内に充填し、焼成炉、加圧炉等を用いて焼成を行う。焼成温度については、所望する蛍光体の組成により異なるので、一概に規定できないが、一般的には1820以上2200以下の温度範囲で、安定して蛍光体を得られる。焼成温度が1820以上であればEuがサイアロン結晶中に入り込むことができ、十分な輝度を有する蛍光体を得られる。また、加熱温度が2200以下であれば、非常に高い窒素圧力をかけてサイアロンの分解を抑制する必要がなく、その為に特殊な装置を必要とすることもないので工業的に好ましい。また、上記範囲内で多数回焼成しても良い。

#### 【0048】

好ましい焼成温度としては、1850以上が好ましく、1900以上がより好ましく、1950以上がさらに好ましく、2000以上が特に好ましく、また、2200以下が好ましく、2100以下が特に好ましい。焼成工程における焼成雰囲気は、本発明の蛍光体を得られる限り任意であるが、通常は、窒素含有雰囲気である。具体的には、窒素雰囲気、水素含有窒素雰囲気が挙げられ、中でも窒素雰囲気が好ましい。

#### 【0049】

なお、焼成雰囲気の酸素含有量は、通常10ppm以下、好ましくは5ppm以下にするとよい。また、昇温速度は、通常2/分以上、好ましくは3/分以上、また、通常10/分以下、好ましくは5/分以下である。昇温速度が上記範囲であることで、焼成時間が特に長くなることを避けることができるため好ましい。

焼成時間は、焼成時の温度や圧力等によっても異なるが、通常10分間以上、好ましくは1時間以上、また、通常48時間以下、好ましくは24時間以下である。焼成時の圧力は、焼成温度等によっても異なるが、通常0.1MPa以上、好ましくは0.5MPa以上であり、また、上限としては、通常2.0MPa以下、好ましくは1.5MPa以下である。このうち、工業的には0.6MPa以上1.2MPa程度以下がコスト及び手間の点で簡便であり好ましい。

#### 【0050】

蛍光体原料混合物の容器への充填においては、容器の開口部外周当たりの充填重量(g/mm)が0.1以上10.0以下の範囲では、焼成中に、窒素あるいは酸素あるいはハロゲン等を含む液相及び気相といった、反応に関与する成分を含んだ雰囲気が、容器内に適切に保持され続けることにより、焼成初期から焼成後期に至るまで反応が均一に進行しやすく、ミクロ歪みの小さい蛍光体を得られやすい。

容器の開口部当たりの充填重量の下限値は、通常、0.1以上、好ましくは0.5以上

、より好ましくは0.6以上であり、上限値は、通常10.0以下である。

尚、容器の開口部外周当たりの充填重量とは、容器内部の充填物の重量を、容器に成形された開口部位の周囲の長さで除した値であり、容器の内径を用いた値と外径を用いた値とが異なる場合には、外径を用いた値を用いる。

#### 【0051】

開口部外周当たりの充填重量を所望の範囲とする方法は、本発明の蛍光体が得られる限り任意であるが、例えば、容器の観点からは、容器の開口部の外周長さ及び縦横の比率を変更する方法や、容器の開口部を狭く成形する方法や、開口部に波打ちを成形する方法があげられ、充填重量の観点からは、充填重量を変更する方法や、圧粉等により蛍光体原料混合物の嵩密度を変更する方法があげられる。

10

また、容器内の雰囲気が適切に保持されるのであれば、開口部外周あたりの充填重量を調整する以外の方法を用いてもよく、例えば、開口部と容器内の充填物との間に障害物を設ける方法や、充填物が収納された容器を更に他の容器に収納する方法や、容器外部から雰囲気を供給する方法等を用いても良い。

#### 【0052】

得られる焼成物は、粒状又は塊状となる。これを解砕、粉碎及び/又は分級操作を組み合わせることで所定のサイズの粉末にする。ここでは、D50が約30µm以下になる様に処理してもよい。

具体的な処理の例としては、合成物を目開き45µm程度の篩分級処理し、篩を通過した粉末を次工程に回す方法；或いは合成物をボールミルや振動ミル、ジェットミル等の一般的な粉碎機を使用して所定の粒度に粉碎する方法；等が挙げられる。後者の方法において、過度の粉碎は、光を散乱しやすい微粒子を生成するだけでなく、粒子表面に結晶欠陥を生成し、発光効率の低下を引き起こす可能性がある。

20

#### 【0053】

(熱処理工程)

本発明の蛍光体を製造するためには、焼成工程で得られた蛍光体をさらに熱処理することが好ましい(熱処理工程)。酸窒化物の不純物相を熱分解させるためである。熱処理工程を行うと、蛍光体中に偏って分布していたEu<sup>2+</sup>などのイオンが拡散しやすくなり、また、焼成工程中に蛍光体の表面に形成された不純物相の熱分解を促進させ、輝度を向上させることができる。

30

#### 【0054】

熱処理工程における適切な熱処理温度は、雰囲気等によっても異なるが、1200以上1550以下の温度範囲が好ましい。1200以上で不純物相の分解が進行する傾向にあり、1550以下でサイアロンの急激な分解が抑制できる。

熱処理の雰囲気としては、窒素雰囲気、水素含有窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、水素含有アルゴン雰囲気、真空雰囲気等が挙げられ、アルゴン雰囲気が好ましい。

#### 【0055】

熱処理時の圧力は、熱処理温度等によっても異なるが、通常0.09MPa以上、好ましくは0.1MPa以上であり、また、上限としては、通常1MPa以下、好ましくは0.5MPa以下である。

40

熱処理時間は、熱処理時の温度や圧力等によっても異なるが、通常10分間以上、好ましくは1時間以上、また、通常48時間以下、好ましくは24時間以下である。

焼成工程において、焼成工程で得られた蛍光体の容器への充填においては、上述の焼成工程と同様にして容器の開口部外周当たりの充填重量(g/mm)を調整することで、熱処理中に容器内の雰囲気が適切に保持されることにより、前記不純物相の熱分解反応等が均一に進行しやすく、ミクロ歪みの小さい蛍光体が得られやすい。

尚、焼成工程と熱処理工程とは、上述の焼成工程における加熱後の冷却時に連続して行っても構わないが、焼成工程の後に、解砕や粉碎時により焼成物を所定の粒度まで調整した後に、熱処理を行った方が効果的である。これは、焼成時に形成させる結晶欠陥だけではなく、解砕や粉碎時に形成させる結晶欠陥も取り除くことができるからである。

50

## 【0056】

尚、本発明の蛍光体を製造する場合、上記焼成工程時に、例えば、LaNをフラックス（結晶成長補助剤）として用いることが好ましい。更に、フラックスとしては、LaNの他に、LaN、AlF<sub>3</sub>、LaF<sub>3</sub>などを併用してもよい。

## 【0057】

（洗浄工程）

サイアロン蛍光体は、焼成工程や熱処理工程において、熱分解により蛍光体表面にSi金属等が生成する傾向にある。その為、蛍光体の特性向上のためには、このSi金属等ができる限り除去又は低減することが好ましい。そのため焼成工程及び熱処理工程の後に洗浄工程を設けることが好ましい。洗浄工程により、焼成工程や熱処理工程で蛍光体の表面に生成されたSi金属やSi金属ではない不純物相を除去又は低減することができる。これにより、蛍光体からの発光を吸収する成分が減少し、発光特性が向上するという効果がある。本発明においては、不純物を除去又は低減することができれば洗浄方法に特に制限はない。例えば、アルカリ性溶液や、フッ化水素酸と硝酸との混合溶液等を用いて洗浄することができる。

10

## 【0058】

ここで、水溶液に浸漬している間、静置することにしても構わないが、作業効率の観点から、洗浄時間を短縮することができる程度に攪拌することが好ましい。また、通常、室温（25 程度）で作業を行うが、必要に応じて水溶液を加熱してもよい。

蛍光体を浸漬する時間は、攪拌条件等によっても異なるが、通常1時間以上、好ましくは2時間以上であり、また、通常24時間以下、好ましくは12時間以下である。

20

上記の工程の前後に、更に、分級工程、乾燥工程などの後処理工程を行ってもよい。

## 【0059】

{ 蛍光体含有組成物 }

本発明の蛍光体は、液体媒体と混合して用いることもできる。特に、本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを「本発明の蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

## 【0060】

[ 蛍光体 ]

本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体の種類に制限は無く、上述したのものから任意に選択することができる。また、本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体は、1種のみであってもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。更に、本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、本発明の蛍光体以外の蛍光体を含有させてもよい。

30

## 【0061】

[ 液体媒体 ]

本発明の蛍光体含有組成物に使用される液体媒体としては、該蛍光体の性能を目的の範囲で損なわない限りにおいて特に限定されない。例えば、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させるとともに、好ましくない反応を生じないものであれば、任意の無機系材料及び/又は有機系材料が使用できる。このような液体媒体としては、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂及びポリイミドシリコーン樹脂などが挙げられる。

40

## 【0062】

[ 液体媒体及び蛍光体の含有率 ]

本発明の蛍光体含有組成物中の蛍光体及び液体媒体の含有率は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、液体媒体については、本発明の蛍光体含有組成物全体に対して、通常50質量%以上、好ましくは75質量%以上であり、通常99質量%以下、好ましくは95質量%以下である。

## 【0063】

50

## [ その他の成分 ]

なお、本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、蛍光体及び液体媒体以外に、その他の成分を含有させてもよい。また、その他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

## 【 0 0 6 4 】

## { 発光装置 }

本発明の発光装置（以下、適宜「発光装置」という）は、第1の発光体（励起光源）と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを備える発光装置であって、該第2の発光体は本発明の蛍光体の1種以上を、第1の蛍光体として含有するものである。ここで、本発明の蛍光体は、何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

10

## 【 0 0 6 5 】

## [ 蛍光体 ]

## ( 第1の蛍光体 )

本発明のサイアロン蛍光体としては、例えば、励起光源からの光の照射下において、緑色領域の蛍光を発する蛍光体を使用する。具体的には、発光装置を構成する場合、本発明のサイアロン蛍光体としては、500 nm以上560 nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

以下、本発明の蛍光体が、500 nm以上560 nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、且つ第1の発光体が300 nm以上500 nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものを用いる場合の、発光装置の態様について記載するが、本実施態様はこれらに限定されるものではない。

20

## 【 0 0 6 6 】

上記の場合、本発明の発光装置は、例えば、次の態様とすることができる。

即ち、第1の発光体として、300 nm以上500 nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものを用い、第2の発光体に含まれる第1の蛍光体として、500 nm以上560 nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体（本発明の蛍光体）、及び第2の発光体に含まれる第2の蛍光体として、580 nm以上680 nm以下の波長範囲に発光ピークを有する蛍光体（赤色蛍光体）を用いる態様とすることができる。

30

## 【 0 0 6 7 】

## ( 赤色蛍光体 )

上記の態様における赤色蛍光体としては、例えば、下記の蛍光体が好適に用いられる。

Mn付活フッ化物蛍光体としては、例えば、 $K_2(Si, Ti)F_6 : Mn$ 、 $K_2Si_{1-x}Na_xAl_xF_6 : Mn$  ( $0 < x < 1$ )、

硫化物蛍光体としては、例えば、 $(Sr, Ca)S : Eu$  (CAS蛍光体)、 $La_2O_2S : Eu$  (LOS蛍光体)、

ガーネット系蛍光体としては、例えば、 $(Y, Lu, Gd, Tb)_3Mg_2AlSi_2O_{12} : Ce$ 、

ナノ粒子としては、例えば、 $CdSe$ 、

窒化物または酸窒化物蛍光体としては、例えば、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu$  (S/CASN蛍光体)、 $(CaAlSiN_3)_{1-x} \cdot (SiO_2N_2)_x : Eu$  (CASON蛍光体)、 $(La, Ca)_3(Al, Si)_6N_{11} : Eu$  (LSN蛍光体)、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8 : Eu$  (258蛍光体)、 $(Sr, Ca)Al_{1+x}Si_{4-x}O_xN_{7-x} : Eu$  (1147蛍光体)、 $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : Eu$  (Mは、Ca、Srなど) (サイアロン蛍光体)、 $Li(Sr, Ba)Al_3N_4 : Eu$  (上記のxは、いずれも $0 < x < 1$ )などが挙げられる。

40

## 【 0 0 6 8 】

## ( 黄色蛍光体 )

上記の態様において、必要に応じて、550 ~ 580 nmの範囲発光ピークを有する蛍光体（黄色蛍光体）を用いてもよい。

50

黄色蛍光体としては、例えば、下記の蛍光体が好適に用いられる。

ガーネット系蛍光体としては、例えば、 $(Y, Gd, Lu, Tb, La)_3(Al, Ga)_5O_{12} : (Ce, Eu, Nd)$ 、

オルソシリケートとしては、例えば、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : (Eu, Ce)$ 、

窒化物または酸窒化物蛍光体としては、例えば、 $(Ba, Ca, Mg)Si_2O_2N_2 : Eu$  (SION系蛍光体)、 $(Li, Ca)_2(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : (Ce, Eu)$  ( - サイアロン蛍光体)、 $(Ca, Sr)AlSi_4(O, N)_7 : (Ce, Eu)$  (1147蛍光体)などが挙げられる。

尚、上記蛍光体においては、ガーネット系蛍光体が好ましく、中でも、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ で表されるYAG系蛍光体が最も好ましい。

10

【0069】

[発光装置の構成]

本発明の発光装置は、第1の発光体(励起光源)を有し、且つ、第2の発光体として少なくとも本発明の蛍光体を使用している他は、その構成は制限されず、公知の装置構成を任意にとることが可能である。装置構成及び発光装置の実施形態としては、例えば、特開2007-291352号公報に記載のものが挙げられる。その他、発光装置の形態としては、例えば、砲弾型、カップ型、チップオンボード及びリモートフォスファー等が挙げられる。

【0070】

20

{発光装置の用途}

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能である。本発明の蛍光体は、色再現範囲が広く且つ演色性も高いことから、照明装置又は画像表示装置の光源として、とりわけ好ましく用いられる。

【0071】

{照明装置}

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知の照明装置の光源として使用すればよい。このような照明装置としては、例えば、保持ケースの底面に本発明の発光装置を多数並べた面発光照明装置等を挙げることができる。

【0072】

30

{画像表示装置}

本発明の発光装置を画像表示装置の光源として用いる場合には、その画像表示装置の具体的構成に制限は無いが、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。例えば、画像表示装置が、カラー液晶表示素子を利用したカラー画像表示装置である場合は、上記発光装置をバックライトとし、液晶を利用した光シャッターと赤、緑及び青の画素を有するカラーフィルターとを組み合わせることにより画像表示装置を形成することができる。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

40

【0074】

{測定方法}

なお、実施例、比較例の蛍光体の発光特性等の測定は、次の方法で行った

[発光半値幅、色度測定、相対輝度]

発光スペクトルを、室温(25 )において、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041(浜松フォトニクス社製)を備える蛍光測定装置FP6500(日本分光社製)を用いて測定した。得られた発光スペクトルから、発光半値幅を算出した。

x、y表色系(CIE 1931表色系)の色度座標は、上述の方法で得られた発光スペクトルの480nm~780nmの波長領域のデータから、JIS Z8724(19

50

97年)に準じた方法で、JIS Z 8701(1999年)で規定されるXYZ表色系における色度座標xとyとして算出した。

輝度は、波長455nmの励起光を製造した蛍光体に照射し、上述の方法で得られた発光スペクトルから励起波長域を除いた範囲で、JIS Z 8724に準拠して算出したXYZ表色系における刺激値Yから算出した。相対輝度は、実施例1で得られた蛍光体の輝度を100%とした場合の値である。

【0075】

[ミクロ歪みおよび結晶子サイズ]

前記した参考文献1および2に記載の方法に準じて、Halder-Wagner法による結晶子サイズおよびミクロ歪みの計算は粉末X線回折装置X'Pert Pro MPD(PANalytical社製)を用いて粉末X線回折(XRD)スペクトルのデータを得た後、解析ソフトウェアRIETAN-FP Ver. 2.71を用いて行った。

【0076】

測定条件は、下記の通りである。

CuK 線封入式X線管球使用

ゴニオ半径 = 240 mm

入射側スリット = 10 mm

ソーラスリット = 0.04 rad

ステップ幅 = 0.008°

操作範囲 2θ = 10 ~ 150°

【0077】

{ 蛍光体の製造 }

[ 比較例 1 ]

< 粉砕粉体の作製 >

型窒化ケイ素粉末「SN-E10」グレード(宇部興産社製)、窒化アルミニウム粉末「E」グレード(トクヤマ社製)、酸化アルミニウム粉末「TM-DAR」(大明化学社製)、酸化ユーロピウム粉末「RU」グレード(信越化学工業社製)、を表1の調合量になるように測り取り、乳鉢で混合した後に目開き450μmの篩を全通させることにより混合し、粉砕粉体用原料混合粉体を得た。

【0078】

【表1】

表1

式[1]における組成					原料比率(wt.%)			
a	b	c	d	e	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.013	5.75	0.25	0.08	7.88	95.43	3.0394	0.7402	0.7905

【0079】

得られた粉砕粉体用原料混合粉体を、窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素0.85MPaの雰囲気下で、1950℃で、15時間保持することにより焼成した後、超音速ジェット粉砕器(粉砕エア圧力0.3MPa)で粉砕し、粉砕粉体を得た。

【0080】

< 蛍光体原料混合粉体の作製 >

表2の調合量になるように各原料、および先に得られた粉砕粉体を測り取り、乳鉢で混合した後に目開き450μmの篩を全通させることにより混合し、原料混合粉体を得た。

【0081】

10

20

30

40

50



## 【表 2】

表2

原料比率(wt. %)				
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉碎粉体
78.45	3.51	3.39	1.74	12.90

## 【0082】

## &lt; 蛍光体の作製 &gt;

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が 0.03 g/mm となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素 0.85 MPa の雰囲気下で、1950 で、15 時間保持することにより焼成した後、解砕し、比較例 1 の蛍光体を得た。 10

## 【0083】

比較例 1 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、比較例 1 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、比較例 1 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

## 【0084】

## [ 実施例 1 ]

以下の方法にて、特許文献 3 の実施例 3 において用いるルツボの形状を変更することで開口部外周当たりの充填重量を調整し、混合工程を変更した以外は同様にして実施例 1 の蛍光体を得た。 20

## 【0085】

## &lt; 蛍光体原料混合粉体の作製 &gt;

下記の表 3 の調合量になるように各原料を測り取り、振動ミルによって凝集の解砕と混合を行った後、更に目開き 100 μm の篩を全通させることにより十分に均一になるまで混合し、原料混合粉体を得た。

## 【0086】

## 【表 3】

表3

	式[1]における組成					原料比率(wt. %)				
	a	b	c	d	e	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例 1	0.013	5.75	0.25	0.05	7.89	95.50	0	3.3	0.40	0.80
実施例 2, 4	0.0175	5.75	0.25	0.05	7.90	95.23	0	3.41	0.27	1.09
実施例 3	0.009	5.86	0.14	0.01	7.95	97.40	0	2.04	0	0.56
実施例 5	0.0175	5.75	0.25	0.05	7.90	95.03	0.25	3.63	0	1.09

## 【0087】

## &lt; 蛍光体の作製 &gt;

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が 0.6 g/mm となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素 0.9 MPa の雰囲気下で、1950 で、12 時間保持することにより焼成し、次いで、大気圧のアルゴン雰囲気下で、1450 で 8 時間保持した後、解砕し、熱処理粉体を得た。得られた熱処理粉体を洗浄、乾燥させることにより、実施例 1 の蛍光体を得た。 40

## 【0088】

実施例 1 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 1 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、実施例 1 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 50

に示す。

【 0 0 8 9 】

[ 実施例 2 ]

上記の表 3 の調合量になるように各原料を測り取り、ミキサーを用いて十分に均一になるまで混合し、原料混合粉体を得た。

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が 1 . 3 g / m m となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素 1 . 0 M P a の雰囲気下で、2 0 3 0 で、1 2 時間保持することにより焼成し、焼成物を得た。

次いで、得られた焼成物をアルゴン圧 0 . 2 0 5 M P a の雰囲気下で、1 4 5 0 で 1 2 時間保持した後、解砕し、熱処理粉体を得た。得られた熱処理粉体を洗浄、乾燥させることにより、実施例 2 の蛍光体を得た。

【 0 0 9 0 】

実施例 2 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 2 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、実施例 2 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 0 9 1 】

[ 実施例 3 ]

上記の表 3 の調合量になるように各原料を測り取り、ミキサーを用いて十分に均一になるまで混合し、原料混合粉体を得た。

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が 1 . 0 g / m m となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、2 0 4 0 で、8 時間保持することにより焼成した以外は実施例 2 と同様にして実施例 3 の蛍光体を得た。

【 0 0 9 2 】

実施例 3 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 3 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、実施例 3 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 0 9 3 】

[ 実施例 4 ]

開口部外周当たりの充填重量が 1 . 1 g / m m となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、1 9 0 0 で、8 時間保持することにより焼成した以外は実施例 2 と同様にして焼成物を得た後、解砕し、焼成粉体を得た。得られた焼成粉体を、窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素 1 . 0 M P a の雰囲気下で、2 0 3 0 で、1 2 時間保持することにより焼成し、焼成物を得た。

次いで、得られた焼成物をアルゴン圧 0 . 2 0 5 M P a の雰囲気下で、1 4 5 0 で 1 2 時間保持した後、解砕し、熱処理粉体を得た。得られた熱処理粉体を洗浄、乾燥させることにより、実施例 4 の蛍光体を得た。

【 0 0 9 4 】

実施例 4 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 4 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、実施例 4 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 0 9 5 】

[ 実施例 5 ]

上記の表 3 の調合量になるように各原料を測り取り、ミキサーを用いて十分に均一になるまで混合し、原料混合粉体を得た。なお、酸化ケイ素粉末は「S O - E 5」グレード(

10

20

30

40

50

アドマテックス社製)を用いた。

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が1.1g/mmとなるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、2025 で、18時間保持することにより焼成した以外は実施例2と同様にして実施例5の蛍光体を得た。

【0096】

実施例5の蛍光体の粉末X線回折測定を行い、実施例5の蛍光体がサイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末X線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表6に示す。

また、実施例5の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表6に示す。

【0097】

[実施例6]

<粉砕粉体の作製>

下記の表4の調合量になるように各原料を測り取り、ミキサーを用いて十分に均一になるまで混合し、粉砕粉体用原料混合粉体を得た。

【0098】

【表4】

表4

	式[1]における組成					原料比率(wt.%)			
	a	b	c	d	e	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
実施例6, 7	0.0175	5.75	0.25	0.04	7.91	95.25	3.51	0.14	1.09

【0099】

得られた粉砕粉体用原料混合粉体を、窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素1.0MPaの雰囲気下で、2030 で、10時間保持することにより焼成した後、粉砕し、実施例6の粉砕粉体を得た。

【0100】

<蛍光体原料混合粉体の作製>

表5の調合量になるように各原料、および先に得られた粉砕粉体を混合用容器に測り取り、混合用容器を振動させた後、目開き900μmの篩を全通させることにより混合し、原料混合粉体を得た。

【0101】

【表5】

表5

	原料比率(wt.%)				
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	粉砕粉体
実施例6, 7	85.70	3.07	0.24	0.98	10.00
実施例8	92.37	3.31	0.26	1.06	3.00

【0102】

<蛍光体の作製>

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が1.1g/mmとなるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、2030 で、12時間保持することにより焼成した以外は実施例2と同様にして実施例6の蛍光体を得た。

【0103】

実施例6の蛍光体の粉末X線回折測定を行い、実施例6の蛍光体がサイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末X線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表6に示す。

10

20

30

40

50

また、実施例 6 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 1 0 4 】

[ 実施例 7 ]

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が  $0.7 \text{ g/mm}$  となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、 $2000^\circ\text{C}$  で、12 時間保持することにより焼成したこと以外は実施例 6 と同様にして、実施例 7 の蛍光体を得た。

【 0 1 0 5 】

実施例 7 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 7 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

10

また、実施例 7 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 1 0 6 】

[ 実施例 8 ]

< 粉砕粉体の作製 >

上記の表 4 の調合量になるように各原料を測り取り、ミキサーを用いて十分に均一になるまで混合し、粉砕粉体用原料混合粉体を得た。

得られた粉砕粉体用原料混合粉体を、窒化ホウ素製ルツボに充填し、窒素  $1.0 \text{ MPa}$  の雰囲気下で、 $2025^\circ\text{C}$  で、18 時間保持することにより焼成し、次いで、アルゴン圧  $0.205 \text{ MPa}$  の雰囲気下で、 $1450^\circ\text{C}$  で 12 時間保持した後、解砕し、熱処理粉体を得た。得られた熱処理粉体を粉砕し、粉砕粉体を得た。

20

【 0 1 0 7 】

< 蛍光体原料混合粉体の作製 >

表 5 の調合量になるように各原料、および先に得られた粉砕粉体を混合用容器に測り取り、混合用容器を振動させることにより混合し、原料混合粉体を得た。

【 0 1 0 8 】

< 蛍光体の作製 >

得られた原料混合粉体を、開口部外周当たりの充填重量が  $1.1 \text{ g/mm}$  となるように窒化ホウ素製ルツボに充填し、 $2050^\circ\text{C}$  で、2 時間保持することにより焼成した以外は実施例 2 と同様にして実施例 8 の蛍光体を得た。

30

【 0 1 0 9 】

実施例 8 の蛍光体の粉末 X 線回折測定を行い、実施例 8 の蛍光体が サイアロン構造を有することを確認した。さらに、粉末 X 線回折測定結果を用いて算出したミクロ歪み、結晶子サイズを表 6 に示す。

また、実施例 8 の蛍光体の発光から求めた相対輝度、色度、発光半値幅をまとめて表 6 に示す。

【 0 1 1 0 】

40

50

## 【表 6】

表6

蛍光体	開口部 外周当たり の (g/mm)	焼成温度 * (°C)	結晶子サイズ (nm)	マイクロ歪 み (%)	相対輝度 (%)	色度x	色度y	発光半値幅 (nm)
比較例1	0.03	1950	92	0.057	25	0.317	0.641	56
実施例1	0.6	1950	107	0.021	100	0.347	0.630	55
実施例2	1.3	2030	115	0.018	152	0.358	0.624	53
実施例3	1.0	2040	109	0.015	125	0.331	0.644	51
実施例4	1.1	2030	111	0.015	141	0.357	0.625	53
実施例5	1.1	2025	106	0.002	137	0.355	0.626	53
実施例6	1.1	2030	108	0.040	134	0.352	0.629	53
実施例7	0.7	2000	104	0.036	142	0.360	0.622	54
実施例8	1.1	2050	114	0.032	127	0.362	0.621	53

\* 多数回焼成を行った場合は、各焼成温度の内、最も高い焼成温度

10

## 【0111】

表6より、開口部外周当たりの充填重量を増加させることで、マイクロ歪みが減少することがわかる。また、表6より、開口部外周当たりの充填重量を増加させ、焼成温度を分解直下の温度近傍まで上昇させることで、相対輝度が増加する傾向が見られる。

## 【0112】

{LED特性評価}

(発光装置の作成)

比較例1及び実施例1～8の蛍光体と、CASN蛍光体(三菱ケミカル社製BR101/B)とを、増粘剤としてアエロジル(RX200)を5%含むシリコーン樹脂KER-2500(信越化学社製)に分散させ、蛍光体含有組成物を調整した。InGaN系の青色LEDチップをパッケージ中に実装し、上記各蛍光体を分散させたシリコーン樹脂(蛍光体含有組成物)で封止することにより、比較例1及び実施例1～8の蛍光体を含む、比較例1及び実施例1～8の白色LEDを得た。なお、白色LEDはその発光色度(x、y)が $x = 0.255$ 、 $y = 0.225$ 近傍となるように調整されている。

## 【0113】

(発光効率の測定及びLED耐久性試験)

発光装置に350mAの電流を通电し、積分球を備えた分光測定装置で通电0時間におけるLED光束と、発光スペクトルを測定した。実施例1を100%とした場合の相対LED光束を表7に示す。また、相対輝度に対する相対LED光束の値をプロットしたグラフを図1に示す。

次いで、温度85 / 相対湿度85%設定の恒温恒湿槽内で、白色LEDに350mAの電流を連続通电し、通电開始から200時間、500時間、1000時間の時点において、恒温恒湿槽内から白色LEDを取り出し、時刻0の場合と同様にして、LED光束と、発光スペクトルを測定した。時刻0の色度座標yからの変化の絶対値|y|を表7に示す。また、相対輝度に対するLED耐久性|y|の値をプロットしたグラフを図2に示す。

## 【0114】

20

30

40

50

【表 7】

表7

蛍光体	相対LED光束 (Lm/W)	LED耐久性			
		Δy  (200Hr)	Δy  (500Hr)	Δy  (1000Hr)	Lm/W維持率 (1000Hr)
比較例1	41	0.00243	0.00300	0.00347	101.2
実施例1	100	0.00140	0.00123	0.00090	98.9
実施例2	115	0.00147	0.00103	0.00047	99.2
実施例3	103	0.00067	0.00000	0.00050	100.1
実施例4	113	0.00067	0.00013	0.00030	99.0
実施例5	101	—	—	0.00047	98.3
実施例6	115	0.00037	0.00003	0.00023	99.5
実施例7	118	0.00060	0.00027	0.00020	99.0
実施例8	118	0.00010	0.00023	0.00023	99.5

10

【 0 1 1 5 】

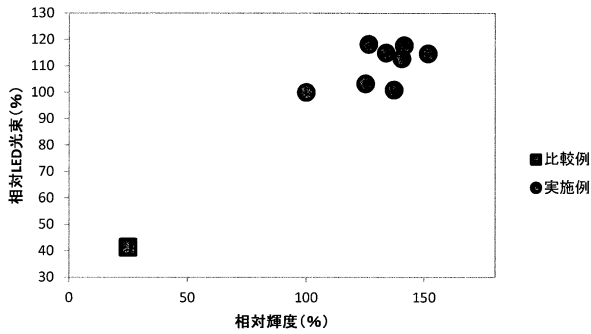
表 6、図 1 より、相対輝度の上昇で相対 L E D 光束が向上していることがわかる。表 6、図 2 より、ミクロ歪みの減少で L E D 耐久性 | y | が低下していることがわかる。これらより、相対輝度が高く、ミクロ歪みの小さい蛍光体は、高い相対 L E D 光束と良好な L E D 耐久性 | y | を両立することがわかる。

以上に示すが如く、本発明の蛍光体を用いた発光装置は、発光効率が高く、また信頼性に優れることがわかる。

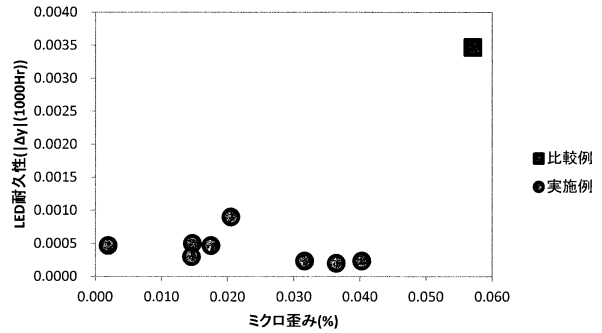
20

【 図 面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

**G 0 2 F 1/13357(2006.01)**

G 0 2 F 1/13357

F 2 1 Y 115/10 (2016.01)

F 2 1 Y 115:10

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 長谷川 龍一

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内