

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5113675号
(P5113675)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/64 (2006.01)

C O 9 K 11/64 C P C

H O 5 B 33/14 (2006.01)

H O 5 B 33/14 Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-221184 (P2008-221184)	(73) 特許権者	000004352
(22) 出願日	平成20年8月29日 (2008.8.29)		日本放送協会
(65) 公開番号	特開2010-53280 (P2010-53280A)		東京都渋谷区神南2丁目2番1号
(43) 公開日	平成22年3月11日 (2010.3.11)	(74) 代理人	100070150
審査請求日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		弁理士 伊東 忠彦
		(72) 発明者	岡本 信治
			東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日
			本放送協会放送技術研究所内
		(72) 発明者	田中 克
			東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日
			本放送協会放送技術研究所内
		審査官	中根 知大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 緑色発光蛍光体及び無機 E L 素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $M^1 M^2_2 S_4$ (但し、 M^1 は $Ca_x Sr_{1-x}$ ($0 < x < 1$)、 M^2 は $Ga_y Al_{1-y}$ ($0 < y < 1$)) で表される化合物に、ビスマスを含むことを特徴とする緑色発光する蛍光体。

【請求項 2】

マンガンをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の緑色発光する蛍光体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体からなる薄膜を一对の電極で両側から挟持することを特徴とする無機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、緑色発光蛍光体及び無機 E L (エレクトロルミネッセンス) 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイや光源に利用されている蛍光材料には、多くのタイプが知られているが、チオガレート系化合物を母体材料とし、蛍光発光のための金属イオンを添加したた蛍光材料が知られている。例えば、特許文献1には、チオガレート系化合物 ($CaGa_2S_4$) の母体材料に錫又は錫とセリウムを添加した蛍光材料が開示されている。この蛍光材料は

、500nmから850nm付近までのほぼ全可視光領域にわたって蛍光を発光し（半値幅350nm）、励起光は350nm近辺の紫外線が効果的であるが、400nm以上の励起光では発光しない。

【0003】

特許文献2には、緑色発光の蛍光体として、チオガレート母体材料化合物である硫化ストロンチウムガリウム(SrGa_2S_4)に、発光中心を形成するユーロピウム(Eu)を添加すると緑色蛍光体を作ることができると報告されている。この蛍光体は放射線、電子線、紫外光および電界によって励起して発光させることができるとされている。この緑色発光のピーク波長は535nmであり、色度図における色点の座標は $x = 0.300$ 、 $y = 0.686$ である。そして、近紫外又は青色LEDを励起光源として、黄色乃至赤色のセリウム活性化炭化物系窒化珪素と、この緑色蛍光体とを組み合わせることにより、白色光源として応用できることが報告されている。同様に、3つの発光体、黄色乃至赤色のセリウム活性化炭化物系窒化珪素と、赤色の蛍光体 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Eu}$ ($0 < x < 1$)などと、この緑色蛍光体とを組み合わせることにより、より演色性の高い白色光源が得られると報告されている。

【特許文献1】特開2005-272624号公報

【特許文献2】特表2007-526635号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般に、波長の短い蛍光を発する物質は多くない。特に近紫外線や青色光のような放射線を励起光とする場合は、緑色蛍光体を得られ難い。その点、特許文献2に開示されている緑色蛍光体は、青色発光ダイオードを励起光としている点から有用な蛍光材料と考えられる。一方、希土類元素は、その用途拡大や、需要の増大にともなって、資源確保の問題が重要になっている。希土類元素は資源が少なく、産地も偏っているので、入手の困難性は将来にわたって続くものと考えられる。今後、ますます需要が拡大するディスプレイや光源に利用される高品質の蛍光材料には、使用量はわずかではあっても入手困難性や価格変動の影響を受けやすい希土類元素は使用しなくてよいことが好ましい。多くの電気製品や光関連製品の基礎材料となる蛍光材料は、できるだけ供給安定性があり、安価な材料から製造できることが望ましい。また、各種の代替材料が提供できる状態にあることが望ましい。しかし、蛍光材料は、希土類元素を発光中心に含む場合が多く、特許文献1及び2においてもセリウムやユーロピウムを必要とする場合が多い。特に、緑色発光する蛍光材料は、高価な希土類元素を必要としている。

【0005】

このような現状を踏まえ、本発明の目的は、希土類元素を使用しない安定供給可能な緑色蛍光体、及びこれを用いた無機EL（エレクトロルミネッセンス）素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため本発明者等は、チオガレート系化合物を母体材料として、発光中心を形成する元素として、セリウム、ユーロピウム等の希土類元素に代わる蛍光体を探索した。その結果、母体材料 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 $\text{M}^1 = \text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ ($0 < x < 1$)、 $\text{M}^2 = \text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ ($0 < y < 1$))に希土類元素の代わりに、これよりも安価で供給安定性が確保しやすいビスマスを追加した緑色発光をする蛍光体（緑色蛍光体）を得た。この緑色蛍光体の発光のピーク波長はおよそ533nmであり、その発光スペクトルの半値幅は55nmであった。本発明者等の測定によると、この緑色蛍光体の発光強度は、特許文献2に記載されているユーロピウムを添加した緑色蛍光体より少し低い程度であったが、発光のピーク波長や発光スペクトルの半値幅はほとんど同じであった。このビスマスを添加した緑色蛍光体の場合、励起帯は300nm程度の近紫外線が好ましく、400nm程度の近紫外線領域でも十分励起できる特性を持っていた。

【0007】

効率的な励起近紫外線域をさらに長波長とするため、ビスマスとマンガンと同時に添加することで400nm付近の近紫外領域の励起帯を持つ緑色蛍光体が得られた。このように、本発明の緑色蛍光体は、希土類元素を使用しなくても、希土類元素（ユーロピウム等）を添加した緑色蛍光体（ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ）に代替できることがわかった。

【0008】

すなわち、本発明は、一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 M^1 は $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）、 M^2 は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ （ $0 < y < 1$ ））で表される化合物に、ビスマスを含むことを特徴とする緑色発光する蛍光体である。また、好ましい本発明は、前記蛍光体にマンガンを含めることを特徴とする緑色発光する蛍光体である。

10

【0009】

また、もう一つの本発明は、緑色発光する前記蛍光体からなる薄膜を一对の電極で両側から挟持することを特徴とする無機EL（エレクトロルミネッセンス）素子である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、希土類元素を使用しない安定供給可能な緑色発光をする蛍光体、及びこれを用いた無機EL素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の緑色発光する蛍光体（緑色蛍光体と略称することがある。）は、一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 M^1 は $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）、 M^2 は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ （ $0 < y < 1$ ））で表される母体材料の化合物に、発光中心イオンとなるビスマスイオンを含有している。ビスマスイオン源としては、金属ビスマスを用いればよく、場合によっては、酸化物、硫化物や水酸化物、ビスマス塩を用いてもよい。また、ビスマス塩としては、どのような塩でもよいが、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩などの無機塩が挙げられる。ハロゲン化物としては、フッ化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマスなどが挙げられる。

20

【0012】

ビスマスの含有量は、母体材料に対し、0.1~10モル%程度、好ましくは、0.5~5モル%程度含まれることが望ましい。ビスマスの含有量は、10モル%以上としても差し支えないが、蛍光の発光強度が増加しなくなるので、これ以上添加する必要がない。ビスマスの含有量が、0.1モル%よりも少ないと、発光強度が低下したり、母体材料との混合を十分にしないと蛍光の発光にむらが生じたりすることがある。

30

【0013】

図1には、この緑色蛍光体の発光特性を示した。スペクトル(1)は、300nmの励起光による蛍光発光のチャートで、発光のピーク波長はおよそ534nmであり、その発光スペクトルの半値幅は55nmであった。また、スペクトル(2)は、400nmの青色発光ダイオードの発光領域の励起光による蛍光発光のチャートで、発光のピーク波長は同じ534nmの緑色単色光であるが、その発光スペクトル強度は300nmの励起光による蛍光発光の6~7割程度であった。スペクトル(3)は、この緑色蛍光体の励起光の波長に対する蛍光の発光強度を表している。このスペクトルチャートからわかるように、この緑色蛍光体は、波長320nm付近の励起光による励起により発光のピークを示し、波長450nm付近までの励起光はかなりの発光をうながす。そして、この緑色蛍光体は、波長500nmまでの励起光による励起により発光することができる。なお、この緑色蛍光体は、母体材料とビスマス以外に他の物質が含まれていることを否定するものではない。

40

【0014】

本発明の蛍光体において、ビスマスに加えて、さらにマンガンを含める場合は、マンガン源としては、金属マンガンを用いればよく、場合によっては、酸化物、硫化物や水酸化物、マンガン塩を用いてもよい。また、マンガン塩としては、どのような塩でもよいが

50

、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩などの無機塩が挙げられる。ハロゲン化物としては、フッ化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、ヨウ化マンガンなどが挙げられる。

【0015】

マンガンの含有量は、母体材料に対しビスマスとマンガンの合計で0.1～15モル%程度、特に0.5～5モル%程度とすることが好ましい。なお、マンガンを含む場合は、ビスマス含有量は、0.1モル%よりも少なくてもよい。ビスマスとマンガンの合計含有量は、15モル%以上としても差し支えないが、蛍光の発光強度が増加しなくなるので、これ以上含有する必要がない。ビスマスとマンガンの合計含有量が、0.1モル%よりも少ないと、発光強度が低下したり、母体材料との混合を十分にしないと蛍光の発光にむらが生じたりすることがある。

10

【0016】

本発明の緑色蛍光体は、母体材料に対しビスマスとマンガンを同時に含有することで、420nm付近の青色光又は近紫外領域に励起帯のピークを持つことができる。この為、希土類元素（ユーロピウム等）を添加した緑色蛍光体（ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ ）を使用しなくても、420nm付近に発光ピークを持つ青色発光ダイオードにより励起することができる。

【0017】

図2には、ビスマスとマンガンを同時に含有する本発明の緑色蛍光体の発光特性を示した。スペクトル(4)は、400nmの励起光による蛍光発光のチャートで、発光のピーク波長はおよそ533nmであり、その発光スペクトルの半値幅は60nmであった。スペクトル(5)は、この緑色蛍光体の励起光の励起波長に対する波長533nmの蛍光の発光強度を表している。スペクトルチャートからわかるように、この緑色蛍光体は、波長420nm付近の励起光による励起により発光のピークを示し、波長450nm付近までの励起光はかなりの発光をうながす。なお、マンガンを含むしない前記の緑色蛍光体に比べ、波長320nm付近の励起光による蛍光は非常に弱くなっている。

20

【0018】

本発明のいずれの緑色蛍光体も、近紫外放射線励起、緑色発光であり、且つ比較的狭い波長域の蛍光を示すことを特徴とする固体蛍光材料である。そして、これらの緑色蛍光体は、単色性が優れており、比較的容易に得られる赤色蛍光体や、黄色蛍光体と組み合わせることにより、演色性の優れた白色光源とすることができ、特に、励起光源として青色発光ダイオードを用いれば、4色の発光源の組合せで演色することができ、所望の白色光源の発生に好適である。

30

【0019】

一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 M^1 は $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）、 M^2 は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ （ $0 < y < 1$ ））で表される化合物を母体材料とすると、本発明の緑色蛍光体そのもの若しくはこの緑色蛍光体を粉砕して得た粉末のX線回折測定から、一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 M^1 は $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）、 M^2 は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ （ $0 < y < 1$ ））で表される化合物であると同定される回折線が観測され、上記の一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ で表される化合物の結晶性固体が形成されていると判断できるものを言う。なお、上記の一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ は、極端な例として、 CaGa_2S_4 、 CaAl_2S_4 、 SrGa_2S_4 、 SrAl_2S_4 であってもよいことは言うまでもない。

40

【0020】

結晶性の固体とは、単結晶体、多結晶性焼結体、多結晶性または単結晶性の膜や薄層体、バルク体を意味する。また、多結晶性焼結体の微粒子、多結晶性または単結晶性の膜の薄片、多結晶性または単結晶性の微結晶を液体中や有機ポリマー中などに分散させたものは、外見は液体状や非結晶体状であっても、蛍光を示す基本要素は結晶性固体であるから、ここで言う結晶性の固体に該当する。

【0021】

本発明の緑色蛍光体は、一般式 $\text{M}^1\text{M}^2_2\text{S}_4$ （但し、 M^1 は $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ （ $0 < x < 1$ ）、 M^2 は $\text{Ga}_y\text{Al}_{1-y}$ （ $0 < y < 1$ ））で表される化合物を母体材料に添加

50

元素として、ビスマス又はビスマスとマンガンを組み合わせることに新規性があることから、その製造方法はどのような方法でもよい。例えば、従来の蛍光体の製造方法と同様、それぞれの原料粉末を混合して焼結する乾式法や、それぞれの原料となる元素を含む化合物を水溶液中などで反応させ、反応生成物を析出、乾燥、場合によっては焼結する湿式法などを利用すればよい。本発明の緑色蛍光体の膜や積層体等の特殊な形態の多結晶体、単結晶体の製造方法についても、どのような方法を使用してもよく、従来から知られている各種の成膜方法等が活用できる。

【0022】

例えば、本発明の緑色蛍光体を乾式法による製造方法の例を説明すると、母体材料の原料として、硫化カルシウム粉末 (CaS)、硫化ストロンチウム粉末 (SrS)、硫化ガリウム粉末 (Ga_2S_3)、硫化アルミニウム粉末 (Al_2S_3) を所望の比率で混合する。但し、硫化カルシウム粉末と硫化ストロンチウム粉末の合計量と、硫化ガリウム粉末と硫化アルミニウム粉末の合計量とは、モル比で 1 : 1 となるようにする。この母体材料の混合原料にビスマス粉末、及び必要に応じてマンガン粉末を添加し均一に混合する。これらの混合粉末を加圧成形して得たペレットを真空アンプル中に封入し、800 ~ 1300 程度の温度で、1 ~ 10 時間程度焼結すればよい。なお、ビスマス粉末の代わりにビスマスの硫化物粉末や酸化物粉末、水酸化物粉末、マンガン粉末の代わりにマンガンの硫化物粉末や酸化物粉末、水酸化物粉末を用いてもよい。また、この焼結体は、そのままでも、粉碎して薄層化しても、MBE 装置 (分子ビームエピタキシ装置) 等を用いて薄膜化して利用することもできる。

【0023】

(実施例 1)

硫化カルシウム粉末 (CaS) 0.1 モル、硫化ストロンチウム粉末 (SrS) 0.1 モル、硫化ガリウム粉末 (Ga_2S_3) 0.1 モル、硫化アルミニウム粉末 (Al_2S_3) 0.1 モルを混合する。この混合原料に、硫化ビスマス粉末 (Bi_2S_3) 0.005 モルを加え、均一に混合した後、ペレット状に加圧成形して真空加熱炉中で 1000、3 時間焼結した。この焼結体を冷却した後に粉碎して緑色蛍光体 A を作製した。この緑色蛍光体 A の蛍光発光特性を図 1 に示す。図 1 については、すでに説明しているが、この緑色蛍光体 A は、好適な緑色蛍光体であることがわかる。なお、母体材料の原料やビスマスの混合比を変化させて緑色蛍光体を作製して蛍光発光特性を測定したが、図 1 とほとんど変化はなかった。

【0024】

(実施例 2)

硫化カルシウム粉末 (CaS) 0.1 モル、硫化ストロンチウム粉末 (SrS) 0.1 モル、硫化ガリウム粉末 (Ga_2S_3) 0.1 モル、硫化アルミニウム粉末 (Al_2S_3) 0.1 モルを混合する。この混合原料に、硫化ビスマス粉末 (Bi_2S_3) 0.003 モル、及び硫化マンガン粉末 (MnS_2) 0.002 モルを加え、均一に混合した後、ペレット状に加圧成形して真空加熱炉中で 1000、3 時間焼結した。この焼結体を冷却した後に粉碎して緑色蛍光体 B を作製した。この緑色蛍光体 B の蛍光発光特性を図 2 に示す。図 2 については、すでに説明しているが、この緑色蛍光体 B は、特に青色波長領域の励起光に対する好適な緑色蛍光体であることがわかる。なお、母体材料の原料やビスマスとマンガンの混合比を変化させて緑色蛍光体を作製して蛍光発光特性を測定したが、図 2 とあまり大きな変化はなかった。

【0025】

この緑色蛍光体 A、及び B は、1 kV ~ 10 kV の電子線を照射してもフォトルミネッセンススペクトルと同じ緑色発光が得られた。また、電界によって励起することによりフォトルミネッセンススペクトルと同じ緑色発光が得られた。

【0026】

(実施例 3)

本発明の緑色蛍光体を発光源とする無機薄膜 EL 素子の発光層を作製した。MBE 装置

(分子ビームエピタキシ装置)を用いて、上述の実施例2 緑色蛍光体Bを構成する原料を加熱・蒸発させて、500～800の基板上に薄膜を形成した。蛍光体を構成する金属原料等は基板上で化学反応しながら、膜厚0.5ミクロン程度の緑色蛍光体薄膜となった。この薄膜は、スパッタ法で作製した厚み0.5ミクロンほどの五酸化タンタルの薄膜で両側から挟んで、さらに透明電極とアルミ電極でその外側から挟み、無機薄膜EL素子の発光層とした。この無機薄膜EL素子は、図3に示すような構造であり、発光層の電極間に、300Vの交流電圧を印加したところ緑色の発光をした。

【産業上の利用可能性】

【0027】

本発明に係る緑色蛍光体は、従来の高価なユーロピウムやセリウムのような希土類元素の代替としてそれよりも安価なビスマスおよびマンガンを用いることによって、同等の波長域である緑色に発光特性のある半値幅の狭い蛍光を発する。このような緑色蛍光体は、照明およびディスプレイ用の蛍光体として、また、演色性の優れた白色光の光源の一つとして好適に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本発明の緑色蛍光体(Bi系)のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルとPL励起スペクトル

【図2】本発明の緑色蛍光体(Bi、Mn系)のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルとPL励起スペクトル

【図3】本発明の緑色蛍光体(Bi、Mn系)の無機薄膜EL素子の構造を示す断面図

【符号の説明】

【0029】

(1)：緑色蛍光体(Bi系)の励起波長300nmに対するフォトルミネッセンス(PL)

(2)：緑色蛍光体(Bi系)の励起波長400nmに対するフォトルミネッセンス(PL)

(3)：緑色蛍光体(Bi系)の蛍光波長534nmに対する励起スペクトル

(4)：緑色蛍光体(Bi、Mn系)の励起波長400nmに対するフォトルミネッセンス(PL)

(5)：緑色蛍光体(Bi、Mn系)の蛍光波長533nmに対する励起スペクトル

1：無機薄膜EL素子

2：ガラス基板

3：透明電極

4：緑色蛍光体層

5：絶縁層

6：金属電極

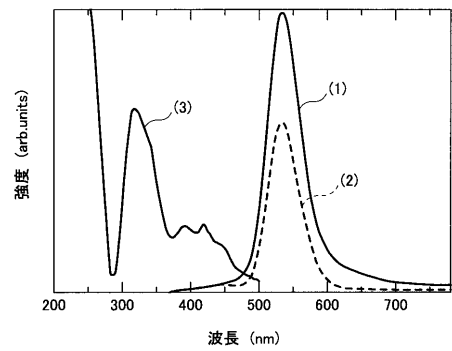
7：電源

10

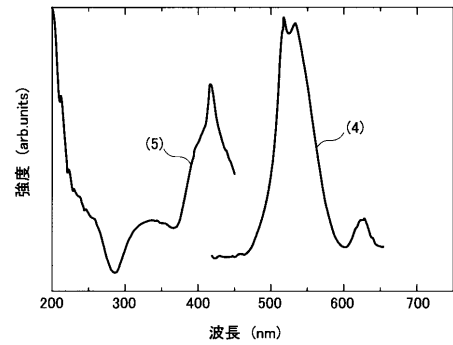
20

30

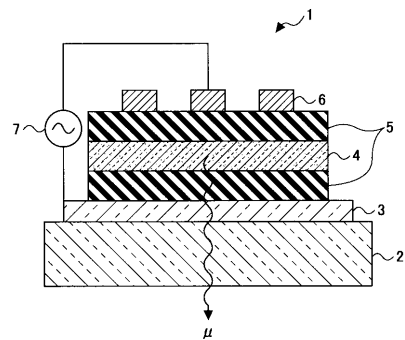
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 8 0 8 4 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 4 4 1 6 (W O , A 1)
国際公開第 9 6 / 0 1 5 4 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8