

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-241027

(P2012-241027A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
<b>C09K</b>	<b>11/65</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/65	C Q D	2 H 1 9 1
<b>C09K</b>	<b>11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K	11/08	B	4 H 0 0 1
<b>H01L</b>	<b>33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	C09K	11/08	J	5 F 0 4 1
<b>G02F</b>	<b>1/13357</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	33/00	4 1 0	
			G02F	1/13357		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2011-108875 (P2011-108875)  
 (22) 出願日 平成23年5月14日 (2011.5.14)

(71) 出願人 000108410  
 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社  
 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階  
 (74) 代理人 100067736  
 弁理士 小池 晃  
 (72) 発明者 伊澤 孝昌  
 東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内

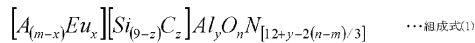
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色蛍光体、赤色蛍光体の製造方法、白色光源、照明装置、および液晶表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

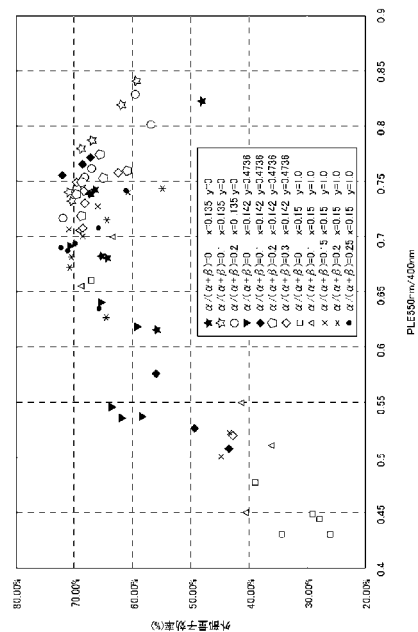
【課題】 高効率な赤色蛍光体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 元素A、Eu、Si、Al、C、Nを、下記組成式(1)の原子数比で含有し、PLE(Photoluminescence Excitation)スペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である赤色蛍光体。



ただし、組成式(1)中、元素Aは、Mg、Ca、Sr、またはBaの少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

【選択図】 図8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有し、

P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下 0.46 以上である赤色蛍光体。

## 【化 1】



10

ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、またはバリウム (Ba) の少なくとも 1 つである。また、組成式 (1) 中、m、x、y、z、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$  なる関係を満たす。

## 【請求項 2】

上記組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含み、

20

Ca の原子数比を、Sr の原子数比を、その他の 2 族元素の原子数比を としたとき ( $m = + +$ )、 $0 < / ( + )$  0.3 なる関係を満たす請求項 1 記載の赤色蛍光体。

## 【請求項 3】

上記 P L E スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.80 以下 0.63 以上である請求項 1 又は 2 記載の赤色蛍光体。

## 【請求項 4】

上記 P L E スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.76 以下 0.66 以上である請求項 3 記載の赤色蛍光体。

30

## 【請求項 5】

上記組成式 (1) 中、 $0 < y$  1.0 なる関係を満たす請求項 1 乃至 4 のうちいずれか 1 項に記載の赤色蛍光体。

## 【請求項 6】

上記組成式 (1) 中、 $0.1 < x < 0.15$  なる関係を満たす請求項 1 乃至 5 のうちいずれか 1 項に記載の赤色蛍光体。

## 【請求項 7】

元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) が、下記組成式 (1) の原子数比となるように、元素 A の炭酸化合物、窒化ユーロピウム、窒化シリコン、窒化アルミニウムおよび炭素含有還元剤を混合して混合物とし、

40

上記混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを行い、

P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下 0.46 以上である赤色蛍光体を得る赤色蛍光体の製造方法。

## 【化2】



ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

10

## 【請求項8】

上記混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを、繰り返し行う請求項7に記載の赤色蛍光体の製造方法。

## 【請求項9】

素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、

上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物とを有し、

上記赤色蛍光体は、

元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有し、

20

P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である白色光源。

## 【化3】



ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

30

## 【請求項10】

照明基板上に複数の白色光源が配置された照明装置であって、

上記白色光源は、

素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、

上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、

上記赤色蛍光体は、

40

元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有し、

P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である照明装置。

## 【化4】

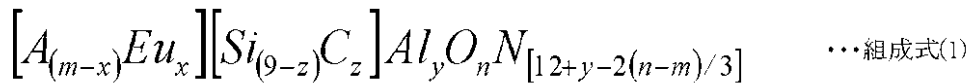


ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。 10

## 【請求項11】

液晶表示パネルと、  
 上記液晶表示パネルを照明する複数の白色光源を用いたバックライトとを有し、  
 上記白色光源は、  
 素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、  
 上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、  
 上記赤色蛍光体は、  
 元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C) 20  
 )、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有し、  
 PLE(Photoluminescence Excitation)スペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である液晶表示装置。

## 【化5】



ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、赤色蛍光体とその製造方法、さらには赤色蛍光体を用いた白色光源、照明装置、および液晶表示装置に関するものである。 40

## 【背景技術】

## 【0002】

照明装置や液晶表示装置のバックライトには、発光ダイオードで構成された白色光源が用いられている。このような白色光源としては、青色発光ダイオード(以下青色LEDと記す)の発光面側に、セリウムを含むイットリウムアルミニウムガーネット(以下YAG:Ceと記す)蛍光体を配置したものが知られている。

## 【0003】

また、この他にも青色LEDの発光面側に緑色と赤色の硫化物蛍光体を配置したものが知られている(例えば、特許文献1参照)。さらに、青紫色または青色で発光するLEDの発光面側に、CaAlSiN<sub>3</sub>結晶中にMn、Eu等を固溶してなる蛍光物質を、他の 50

蛍光物質と所定割合で組み合わせて配置する構成も提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 60747 号公報

【特許文献 2】特許第 3931239 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、青色 LED の発光面側に YAG : Ce 蛍光体を配置した白色光源では、YAG : Ce 蛍光体の発光スペクトルに赤色成分が無いため、青みがかった白色光となり色域が狭い。このため、この白色光源を用いて構成された照明装置では純白色の照明を行うことが困難である。またこの白色光源をバックライトに用いた液晶表示装置では、色再現性の良好な表示を行うことが困難である。

【0006】

また、青色 LED の発光面側に緑色と赤色の硫化物蛍光体を配置した白色光源では、硫化物赤色蛍光体の加水分解があるため、輝度が経時的に劣化する。このため、この白色光源を用いて構成された照明装置および液晶表示装置では、輝度の劣化が防止された品質の高い照明や表示を行うことが困難である。

【0007】

さらに、CaAlSiN<sub>3</sub> 結晶中に Mn、Eu 等を固溶してなる蛍光物質を用いた白色光源では、2 種類の蛍光物質を混合して用いる手間があった。

【0008】

本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、高効率な赤色蛍光体およびその製造方法を提供すること、この赤色蛍光体を用いることで純白な照明が可能な白色光源および照明装置を提供すること、さらには色再現性の良好な液晶表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本件発明者らは、鋭意検討を行った結果、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を含有する赤色蛍光体において、PLE (Photoluminescence Excitation) スペクトルが所定の発光特性を示す場合、高い量子効率が見出されることを見出した。これは、PLE スペクトルの所定の発光特性が、少なくとも良好な発光効率を得るために含有すべき炭素、アルミニウム、ユーロピウムの量と関係があるとの知見から見出したものである。

【0010】

すなわち、本発明に係る赤色蛍光体は、元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有し、PLE (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下 0.46 以上である。

【0011】

【化 1】



【0012】

10

20

30

40

50

ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

【0013】

また、本発明に係る赤色蛍光体の製造方法は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)が、組成式(1)の原子数比となるように、元素Aの炭酸化合物、窒化ユーロピウム、窒化シリコン、窒化アルミニウムおよび炭素含有還元剤を混合して混合物とし、混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを行い、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である赤色蛍光体を得る。

10

【0014】

また、本発明に係る白色光源は、素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体とを透明樹脂に混練した混練物とを有し、赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有し、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である。

20

【0015】

また、本発明に係る照明装置は、照明基板上に複数の白色光源が配置され、上記白色光源は、素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有し、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である。

【0016】

また、本発明に係る液晶表示装置は、液晶表示パネルと、上記液晶表示パネルを照明する複数の白色光源を用いたバックライトとを有し、上記白色光源は、素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、上記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体もしくは黄色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有し、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上である。

30

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る赤色蛍光体は、上述した特徴により、赤色波長帯に発光ピーク波長を有し、高効率に赤色を発光することができる。

40

【0018】

また、本発明に係る白色光源は、高効率な赤色蛍光体を用いているため、この赤色蛍光体による赤色光、緑色蛍光体による緑色光もしくは黄色蛍光体による黄色光、および青色発光ダイオードによる青色光により、色域が広く明るい白色光を得ることができる。

【0019】

また、本発明に係る照明装置は、色域が広くて明るい白色光源を用いているため、輝度の高い純白色の照明を行うことができる。

【0020】

また、本発明に係る液晶表示装置は、液晶表示パネルを照明するバックライトに色域が

50

広くて明るい白色光源を用いて液晶表示パネルを照明するため、液晶表示パネルの表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、色再現性に優れた画質の高い表示を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の一実施の形態に係る白色光源を示す概略断面図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係る照明装置を示す概略平面図である。

【図4】本発明の一実施の形態に係る液晶表示装置を示す概略構成図である。

10

【図5】赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルについて、炭素含有量(z)を変化させたときの励起波長550nmの発光強度を示すグラフである。

【図6】赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルについて、炭素含有量(z)を変化させたときの励起波長550nmの発光強度を示すグラフである。

【図7】赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルについて、炭素含有量(z)を変化させたときの励起波長550nmの発光強度を示すグラフである。

【図8】赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度と外部量子効率の関係を示すグラフである。

20

【図9】赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度と外部量子効率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。

1. 赤色蛍光体の構成
2. 赤色蛍光体の製造方法
3. 白色光源の構成例
4. 照明装置の構成例
5. 液晶表示装置の構成例
6. 実施例

30

【0023】

< 1. 赤色蛍光体の構成 >

本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有する。

【0024】

【化2】

40



【0025】

ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

50

## 【0026】

組成式(1)は、シリコンと炭素の合計の原子数比を9に固定して示したものである。また、組成式(1)中の窒素(N)の原子数比 $[12 + y - 2(n - m) / 3]$ は、組成式(1)内における各元素の原子数比の和が中性になるように計算されている。すなわち、組成式(1)における窒素(N)の原子数比をとし、組成式(1)を構成する各元素の電荷が補償されるとした場合、 $2(m - x) + 2x + 4 \times 9 + 3y - 2n - 3 = 0$ となる。これにより、窒素(N)の原子数比 $= 12 + y - 2(n - m) / 3$ と算出される。

## 【0027】

また、組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、斜方晶系空間点群 $Pmn2_1$ に属する結晶構造で構成され、構成元素の一つに炭素(C)を含む。炭素が含まれることによって、生成過程での余剰な酸素(O)を取り除き、酸素量を調整する機能を果たす。

10

## 【0028】

組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、PLE(Photoluminescence Excitation)スペクトルにおいて、 $0.1 < x$ の場合には、励起波長 $400 \text{ nm}$ の発光強度を1としたときにおける励起波長 $550 \text{ nm}$ の発光強度の相対値が $0.82$ 以下 $0.46$ 以上である。これは、PLEスペクトルの所定の発光特性が、少なくとも良好な発光効率を得るために含有すべき炭素、アルミニウム、ユーロピウムの量と関係があるとの知見に基づくものである。例えば、組成式(1)で示す赤色蛍光体における炭素、アルミニウム、ユーロピウム、カルシウムの量を調整することにより、Eu原子とEu原子に近接する原子の電子雲の重なりが変化して、効率的に電子が励起して緩和する結果、上記範囲において高い量子効率を得られると考えられる。なお、PLEスペクトルとは、ある特定のエネルギーのPL(Photoluminescence)発光強度に着目して、その強度が励起波長を変化させたとき、どのように変わるかを示すスペクトルである。

20

組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長 $400 \text{ nm}$ の発光強度を1としたときにおける励起波長 $550 \text{ nm}$ の発光強度の相対値が $0.80$ 以下 $0.63$ 以上であることが好ましい。この範囲により $60\%$ を越える外部量子効率を得ることができる。

## 【0029】

また、組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長 $400 \text{ nm}$ の発光強度を1としたときにおける励起波長 $550 \text{ nm}$ の発光強度の相対値が $0.76$ 以下 $0.66$ 以上であることが好ましい。この範囲により $65\%$ を越える外部量子効率を得ることができる。

30

## 【0030】

また、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つを含み、Caの原子数比を、Srの原子数比を、その他の2族元素の原子数比をとしたとき $(m = + +)$ 、 $0 < / ( + ) < 0.3$ なる関係を満たすことが好ましい。このような関係を満たすことにより、量子効率を向上させることができる。カルシウムの含有量 $( / ( + ) )$ が $0.3$ を超えると、高い量子効率を得るのが困難となる。

40

## 【0031】

また、組成式(1)中、 $0 < y < 1.0$ を満たすことが好ましい。アルミニウムの含有量(y)をこのような範囲とすることにより、量子効率を高くすることができる。

## 【0032】

また、組成式(1)中、 $0.05 < x < 0.15$ を満たすことが好ましい。組成式(1)に示す赤色蛍光体は、Eu(ユーロピウム)の濃度(x)によって発光強度のピークが変化するが、このようなEuの濃度(x)の範囲とすることにより、高い量子効率を得ることができる。

## 【0033】

< 2. 赤色蛍光体の製造方法 >

50

次に、本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体の製造方法を、図1に示すフローチャートによって以下に説明する。

【0034】

図1に示すように、最初に「原料混合工程」S1を行う。この原料混合工程では、まず、組成式(1)を構成する元素を含む原料化合物とともに、メラミン( $C_3H_6N_6$ )を炭素原料として用いて混合する。

【0035】

組成式(1)を構成する元素を含む原料化合物としては、元素Aの炭酸化合物[例えば、炭酸ストロンチウム( $SrCO_3$ )、炭酸カルシウム( $CaCO_3$ )]、窒化ユーロピウム( $EuN$ )、窒化アルミニウム( $AlN$ )、窒化シリコン( $Si_3N_4$ )を用意する。そして、用意した各原料化合物に含まれる組成式(1)の元素が、組成式(1)の原子数比となるように、各化合物を所定のモル比に秤量する。秤量した各化合物を混合して混合物を生成する。また、メラミンは、フラックスとして、元素Aの炭酸化合物、窒化ユーロピウム、窒化アルミニウム( $AlN$ )および窒化シリコンの全モル数の合計に対して所定割合で添加する。ここでは代表的な例を記述したが、原料は、酸化物塩、ハロゲン化塩、硝酸塩、酢酸塩、リン酸塩等も用いることができる。また、炭素原料としては、メラミンに限定されず、尿素等の他の炭素含有還元剤を用いてもよい。

10

【0036】

混合物の生成は、例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢内で混合する。

20

【0037】

次に、「第1熱処理工程」S2を行う。この第1熱処理工程では、上記混合物を焼成して、赤色蛍光体の前駆体となる第1焼成物を生成する。例えば、窒化ホウ素製坩堝内に上記混合物を入れて、水素( $H_2$ )雰囲気中で熱処理を行う。この第1熱処理工程では、例えば、熱処理温度を1400に設定し、2時間の熱処理を行う。この熱処理温度、熱処理時間は、上記混合物を焼成できる範囲で、適宜変更することができる。

【0038】

第1熱処理工程では、融点が250以下であるメラミンが熱分解される。この熱分解された炭素(C)、水素(H)が炭酸ストロンチウムに含まれる一部の酸素(O)と結合して、炭酸ガス( $CO$ もしくは $CO_2$ )や $H_2O$ (水)となる。そして、炭酸ガスや $H_2O$ は、気化されるので、上記第1焼成物の炭酸ストロンチウム中より一部の酸素が取り除かれる。また、分解されたメラミンに含まれる窒素(N)によって、還元と窒化とが促される。

30

【0039】

次に、「第1粉碎工程」S3を行う。この第1粉碎工程では、上記第1焼成物を粉碎して第1粉末を生成する。例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢を用いて、上記第1焼成物を粉碎し、その後、例えば#100メッシュ(目開きが約 $200\mu m$ )に通して、平均粒径が $3\mu m$ 又はそれ以下の粒径の上記第1焼成物を得る。これにより、次の工程の第2熱処理で生成される第2焼成物に成分むらを生じにくくさせる。

【0040】

次に、「第2熱処理工程」S4を行う。この第2熱処理工程では、上記第1粉末を熱処理して第2焼成物を生成する。例えば、窒化ホウ素製坩堝内に上記第1粉末を入れて、窒素( $N_2$ )雰囲気中で熱処理を行う。この第2熱処理工程では、例えば、上記窒素雰囲気を、例えば0.85MPaに加圧し、熱処理温度を1800に設定し、2時間の熱処理を行う。この熱処理温度、熱処理時間は、上記第1粉末を焼成できる範囲で、適宜変更することができる。

40

【0041】

このような第2熱処理工程を行うことによって、上記組成式(1)で表される赤色蛍光体を得られる。この第2熱処理工程によって得られた第2焼成物(赤色蛍光体)は、組成式(1)で表される均質なものが得られる。

50

## 【0042】

次に、「第2粉碎工程」S5を行う。この第2粉碎工程では、上記第2焼成物を粉碎して第2粉末を生成する。例えば、窒素囲気中のグローボックス内でメノウ乳鉢を用いて粉碎し、例えば#420メッシュ（目開きが約 $26\mu\text{m}$ ）を用いて、上記第2焼成物を、例えば平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ 程度になるまで粉碎する。

## 【0043】

赤色蛍光体の製造方法により、微粉末（例えば平均粒径が $3.5\mu\text{m}$ 程度）の赤色蛍光体を得られる。このように赤色蛍光体を粉末化することにより、例えば緑色蛍光体の粉末とともに透明樹脂に混練したときに、均一に混練されるようになる。

## 【0044】

以上により、「原料混合工程」S1において混合した原子数比で各元素を含有する組成式(1)で表される赤色蛍光体を得ることができる。この赤色蛍光体は、以降の実施例で示すように、赤色波長帯（例えば、 $620\text{nm} \sim 770\text{nm}$ の波長帯）にピーク発光波長を有する。

## 【0045】

## &lt; 3. 白色光源の構成例 &gt;

次に、本発明の一実施の形態に係る白色光源を、図2に示す概略断面図を用いて説明する。

## 【0046】

図2に示すように、白色光源1は、素子基板11上に形成されたパッド部12上に青色発光ダイオード21を有している。素子基板11には、青色発光ダイオード21を駆動するための電力を供給する電極13、14が絶縁性を保って形成され、それぞれの電極13、14は、例えばリード線15、16によって青色発光ダイオード21に接続されている。

## 【0047】

また、青色発光ダイオード21の周囲には、例えば樹脂層31が設けられ、その樹脂層31には、青色発光ダイオード21上を開口する開口部32が形成されている。この開口部32には、青色発光ダイオード21の発光方向に開口面積が広がる傾斜面に形成され、その傾斜面には反射膜33が形成されている。すなわち、すり鉢状の開口部32を有する樹脂層31において、開口部32の壁面反射膜33で覆われ、開口部32の底面に青色発光ダイオード21が配置された状態となっている。そして、開口部32内に、赤色蛍光体と緑色蛍光体とを透明樹脂に混練した混練物43が、青色発光ダイオード21を覆う状態で埋め込まれて白色光源1が構成されている。

## 【0048】

赤色蛍光体には、上述した組成式(1)で表される赤色蛍光体がいられる。この赤色蛍光体は、赤色波長帯（例えば、 $620\text{nm} \sim 770\text{nm}$ の波長帯）でピーク発光波長が得られ、発光強度が強く、輝度が高い。そのため、青色LEDの青色光、緑色蛍光体による緑色光、および赤色蛍光体による赤色光からなる光の3原色による色域が広い明るい白色光を得ることができる。

## 【0049】

## &lt; 4. 照明装置の構成例 &gt;

次に、本発明の一実施の形態に係る照明装置を、図3の概略平面図を用いて説明する。

## 【0050】

図3に示すように、照明装置5は、照明基板51上に図2を用いて説明した白色光源1が複数配置されている。その配置例は、例えば、図3(A)に示すように、正方格子配列としてもよく、または図3(B)に示すように、1行おきに例えば1/2ピッチずつずらした配列としてもよい。また、ずらすピッチは、1/2に限らず、1/3ピッチ、1/4ピッチであってもよい。さらには、1行ごとに、もしくは複数行（例えば2行）ごとにもずらしてもよい。

## 【0051】

10

20

30

40

50

また、図示はしていないが、1列おきに例えば1/2ピッチずつずらした配列としてもよい。ずらすピッチは、1/2に限らず、1/3ピッチ、1/4ピッチであってもよい。さらに、1行ごとに、もしくは複数行（例えば2行）ごとにずらしてもよい。すなわち、白色光源1のずらし方は、限定されるものではない。

【0052】

白色光源1は、図2を参照して説明したのと同様な構成を有するものである。すなわち、白色光源1は、青色発光ダイオード21上に、赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物43を有するものである。赤色蛍光体には、上述した組成式(1)で表される赤色蛍光体が用いられる。

【0053】

また、照明装置5は、点発光とほぼ同等の白色光源1が照明基板51上に、縦横に複数配置されていることから、面発光と同等になるので、例えば液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。また、照明装置5は、通常の照明装置、撮影用の照明装置、工事現場用の照明装置等、種々の用途の照明装置に用いることができる。

【0054】

照明装置5は、白色光源1を用いているため、色域が広い明るい、白色光を得ることができる。例えば、液晶表示装置のバックライトに用いた場合に、表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、表示画面の品質の向上を図ることができる。

【0055】

< 5. 液晶表示装置の構成例 >

次に、本発明の一実施の形態に係る液晶表示装置を、図4の概略構成図を用いて説明する。

【0056】

図4に示すように、液晶表示装置100は、透過表示部を有する液晶表示パネル110と、その液晶表示パネル110を裏面（表示面とは反対側の面）側に備えたバックライト120とを有する。このバックライト120には、図3を参照して説明した照明装置5を用いる。

【0057】

液晶表示装置100では、バックライト120に照明装置5を用いるため、光の3原色による色域が広い明るい白色光で、液晶表示パネル110を照明することができる。よって、液晶表示パネル110の表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、色再現性が良好で表示画面の品質の向上を図ることができる。

【実施例】

【0058】

以下、本発明の実施例について説明する。ここでは、組成の異なる赤色蛍光体を作製し、これら赤色蛍光体の量子効率、およびPLEスペクトルについて評価した。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0059】

[赤色蛍光体の作製]

元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有する赤色蛍光体を、図1に示すフローチャートを用いて説明した手順に従って以下のように作製した。

【0060】

【化3】



【0061】

10

20

30

40

50

ただし、組成式(1)中、元素Aは、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、またはバリウム(Ba)の少なくとも1つである。また、組成式(1)中、m、x、y、z、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。また、Caの原子数比を、Srの原子数比を、その他の2族元素の原子数比をとしたとき、 $m = \quad + \quad + \quad$ を満たす。

【0062】

まず、「原料混合工程」S1を行った。ここでは、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、窒化ユーロピウム( $\text{EuN}$ )、窒化シリコン( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )およびメラミン( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ )を用意した。用意した各原料化合物を秤量し、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢内で混合した。

10

【0063】

次に、「第1熱処理工程」S2を行った。ここでは、窒化ホウ素製坩堝内に上記混合物を入れて、水素( $\text{H}_2$ )雰囲気中で1400、2時間の熱処理を行った。

【0064】

次に、「第1粉碎工程」S3を行った。ここでは、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢を用いて、上記第1焼成物を粉碎し、その後、#100メッシュ(目開きが約200 $\mu\text{m}$ )に通して、平均粒径が3 $\mu\text{m}$ 以下の粒径の第1焼成物を得た。

【0065】

次に、「第2熱処理工程」S4を行った。ここでは、第1焼成物の粉末を窒化ホウ素製坩堝内に入れて、0.85MPaの窒素( $\text{N}_2$ )雰囲気中で1800、2時間の熱処理を行った。これにより、第2焼成物を得た。

20

【0066】

次に、「第2粉碎工程」S5を行った。ここでは、窒素雰囲気中のグローボックス内において、メノウ乳鉢を用いて上記第2焼成物を粉碎した。#420メッシュ(目開きが約26 $\mu\text{m}$ )を用いて、平均粒径が3.5 $\mu\text{m}$ 程度になるまで粉碎した。

【0067】

このような方法により、微粉末(例えば平均粒径が3.5 $\mu\text{m}$ 程度)の赤色蛍光体を得た。赤色蛍光体における、元素A、Eu、Si、Alに関してはICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析装置にて分析し、Cについては、ICP発光分析装置および酸素気流中燃焼-NDIR検出方式(装置:EMIA-U511(堀場製作所製))にて分析した。この赤色蛍光体をICP発光分析装置にて分析した結果、原材化合物中に含まれる組成式(1)を構成する元素は、ほぼそのままのモル比(原子数比)で赤色蛍光体中に含有されることが確認された。

30

【0068】

[Al含有量、Ca含有量に対する量子効率の評価]

各赤色蛍光体について、炭素(C)の含有量(z)を変化させたときの量子効率を、日本分光社製分光蛍光光度計FP-6500を用いて測定した。蛍光体の量子効率は、専用セルに蛍光体粉末を充填し、波長450nmの青色励起光を照射させて、蛍光スペクトルを測定した。その結果を、分光蛍光光度計付属の量子効率測定ソフトを用いて、赤色の量子効率を算出した。

40

【0069】

量子効率は、日本分光社製分光蛍光光度計FP-6500を用いて測定した。蛍光体の量子効率は、専用セルに蛍光体粉末を充填し、波長450nmの青色励起光を照射させて、蛍光スペクトルを測定した。その結果を、分光蛍光光度計付属の量子効率測定ソフトを用いて、赤色の量子効率を算出した。蛍光体の効率は、例えば、励起光を吸収する効率(吸収率)、吸収した励起光を蛍光に変換する効率(内部量子効率)、及びそれらの積である励起光を蛍光に変換する効率(外部量子効率)の三種で表されるが、外部量子効率が必要である。ここでは、重要な外部量子効率について算出した。

【0070】

50

なお、実施例における炭素の含有量 ( $z$ ) は、各赤色蛍光体の作製時におけるメラミンの添加量  $R$  を回帰直線  $z (z = 0.0023 \times (R - 25) - 0.0184)$  に当てはめて求めた値である。回帰直線は、赤色蛍光体の炭素の含有量 ( $z$ ) を ICP 発光分析装置および酸素気流中燃焼 - NDIR 検出方式 (装置: EMIA-U511 (堀場製作所製)) にて分析した結果と、作製時のメラミンの添加量  $R$  とから作成した。

【0071】

図5～図7は、赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルについて、炭素含有量 ( $z$ ) を変化させたときの励起波長550nmの発光強度を示すグラフである。

【0072】

図8は、赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度と外部量子効率の関係を示すグラフである。

【0073】

具体的に、図5及び図8では、カルシウムの含有量 ( $/(+)$ ) が0 (記号( $\square$ ))、0.1 (記号( $\square$ )) 及び0.2 (記号( $\square$ )) の各赤色蛍光体 ( $m = 3.6$ 、Eu濃度 ( $x$ ) = 0.135、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) = 0、 $\phi = 0$ ) に関する結果を示す。

【0074】

また、図6及び図8では、カルシウムの含有量 ( $/(+)$ ) が0 (記号( $\square$ ))、0.1 (記号( $\square$ ))、0.2 (記号(五角形)) 及び0.3 (記号( $\square$ )) の各赤色蛍光体 ( $m = 3.789$ 、Eu濃度 ( $x$ ) = 0.142、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) = 0.4736、 $\phi = 0$ ) に関する結果を示す。

【0075】

さらに、図7及び図8では、カルシウムの含有量 ( $/(+)$ ) が0 (記号( $\square$ ))、0.1 (記号( $\square$ ))、0.15 (記号( $\times$ ))、0.2 (記号( $*$ )) 及び0.25 (記号( $\square$ )) の赤色蛍光体 ( $m = 4$ 、Eu濃度 ( $x$ ) = 0.15、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) = 1.0、 $\phi = 0$ ) に関する結果を示す。

【0076】

図5～図8に示す結果から、PLEスペクトルの所定の発光特性が、少なくとも良好な発光効率を得るために含有すべき炭素、アルミニウム、ユーロピウム、カルシウムの量と関係があることが分かった。また、図5～図8に示す結果から、組成式(1)で示す赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上の範囲において高い量子効率を得られることが分かった。また、図5～図8に示す結果から、組成式(1)で示す赤色蛍光体は、0.80以下0.63以上の範囲において、外部量子効率が60%を超える結果が得られることが分かった。さらに、この発光強度の相対値が0.76以下0.66以上の範囲では、ほぼ全ての組成式(1)で示す赤色蛍光体において、外部量子効率が65%を超える結果が得られることが分かった。

【0077】

また、図5～図8に示す結果から、カルシウムの含有量 ( $/(+)$ ) が、 $0 < /(+)$  0.3なる関係を満たす赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上の範囲において、より高い量子効率を得られることが分かった。すなわち、赤色蛍光体は、組成式(1)中、カルシウム及びストロンチウムを含むことにより、発光強度の相対値が0.82以下0.46以上の範囲において、より高い量子効率を得られることが分かった。

【0078】

さらに、図5～図8に示す結果から、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) が、 $0 < y$  1.0なる関係を満たす赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.

10

20

30

40

50

46以上の範囲において、より高い量子効率を得られることが分かった。

【0079】

以上のように、赤色蛍光体は、カルシウムの含有量 ( $x/(x+y)$ ) が、 $0 < x/(x+y) < 0.3$ なる関係を満たし、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) が、 $0 < y < 1.0$ なる関係を満たし、かつ、Eu濃度 ( $x$ ) が、 $0.1 < x < 0.15$ なる関係を満たす。このような赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.46以上において、高い量子効率を得られることが分かった。

【0080】

また、この発光強度の相対値が0.80以下0.63以上の範囲では、外部量子効率が60%を超える結果が得られ、0.76以下0.66以上の範囲では、ほぼ全ての赤色蛍光体において外部量子効率が65%を超える結果が得られ、最大で外部量子効率が約73%となることが分かった。

10

【0081】

これらの結果は、上述したように、組成式(1)で示す赤色蛍光体におけるアルミニウムの含有量及びカルシウムの含有量を調整することにより、例えば、Eu原子とEu原子に近接する原子の電子雲の重なりが変化して、効率的に電子が励起して緩和したためと考えられる。

【0082】

[Eu含有量 ( $x$ ) に対する量子効率の評価]

20

図9は、赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度と外部量子効率の関係を示すグラフである。

【0083】

具体的に、図9では、Eu濃度 ( $x$ ) が、0.045 (記号( ))、0.090 (記号( ))、0.135 (記号( )) および0.180 (記号( )) の各赤色蛍光体 ( $m=3.6$ 、アルミニウムの含有量 ( $y$ ) = 0、カルシウムの含有量 ( $x/(x+y)$ ) = 0.1、 $z=0$ ) のPLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値に対する外部量子効率を示す。

【0084】

30

図9に示す結果から、Eu濃度を下げると、PLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が小さいところで、外部量子効率の最適値が得られることが分かった。

【0085】

また、図9に示すように、各Eu濃度の赤色蛍光体のPLEスペクトルにおいて、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値に対する外部量子効率が最大の場合のプロットを繋ぐと、上に凸の放物線のあることが分かる。この結果から、Eu濃度 ( $x$ ) を変化させることにより、赤色蛍光体の外部量子効率を向上させることが可能であることが示唆された。なお、図9に示すカルシウム及びアルミニウムを含まない赤色蛍光体の結果は、上述した図8に示すカルシウム及びアルミニウムを含む赤色蛍光体についても、同様に得られると考えられる。

40

図8及び図9に示す結果から、組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、 $0.1 < x$  の場合には、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.82以下0.53以上の範囲において高い量子効率を得られることが分かった。また、組成式(1)で表わされる赤色蛍光体は、PLEスペクトルにおいて、 $x < 0.1$  の場合には、励起波長400nmの発光強度を1としたときにおける励起波長550nmの発光強度の相対値が0.80以下0.46以上の範囲において高い量子効率を得られることが分かった。

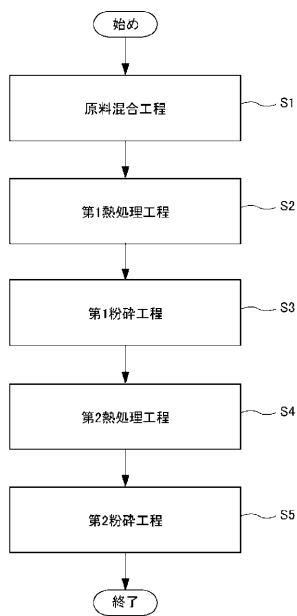
【符号の説明】

【0086】

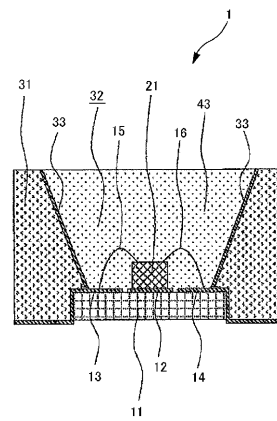
50

1 白色光源、5 照明装置、21 青色発光ダイオード、43 混練物、100 液晶表示装置、110 液晶表示パネル、120 バックライト（照明装置5）

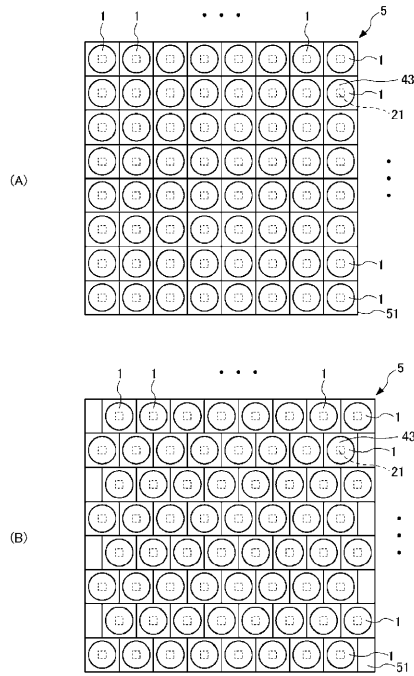
【 図 1 】



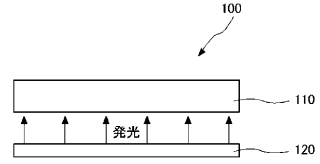
【 図 2 】



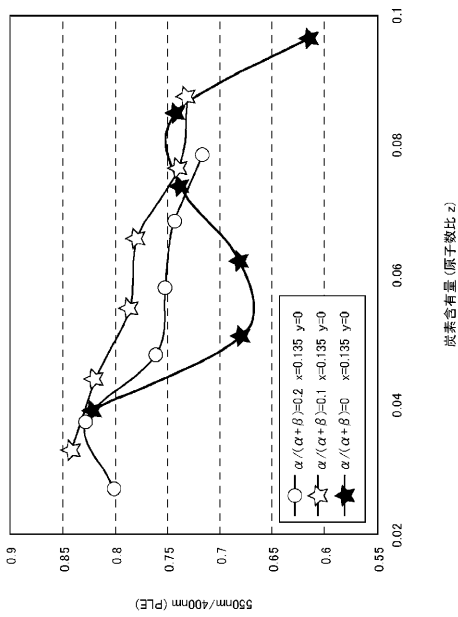
【 図 3 】



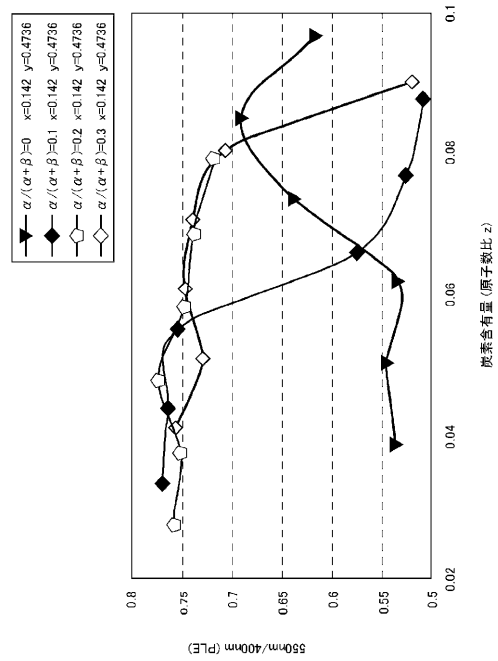
【 図 4 】



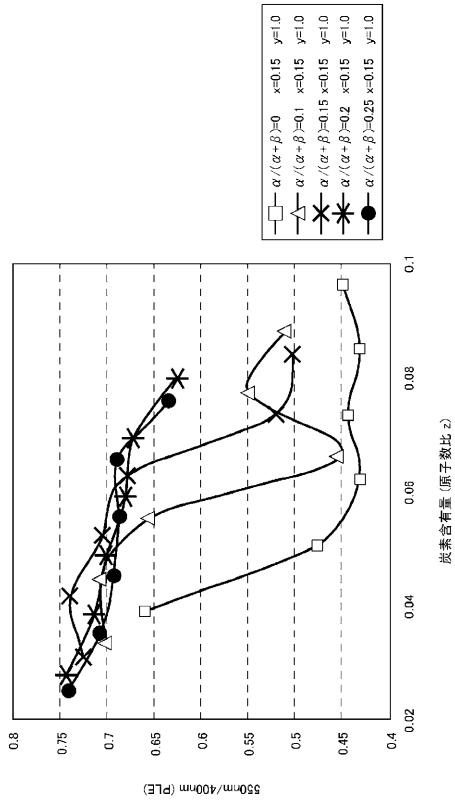
【 図 5 】



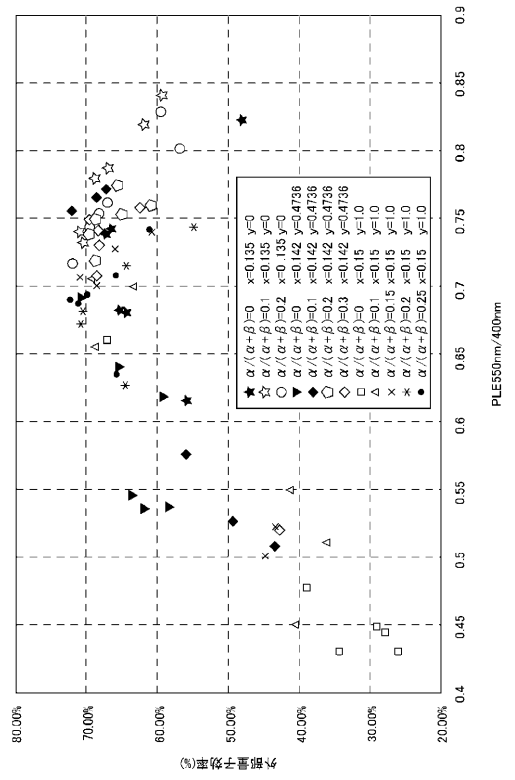
【 図 6 】



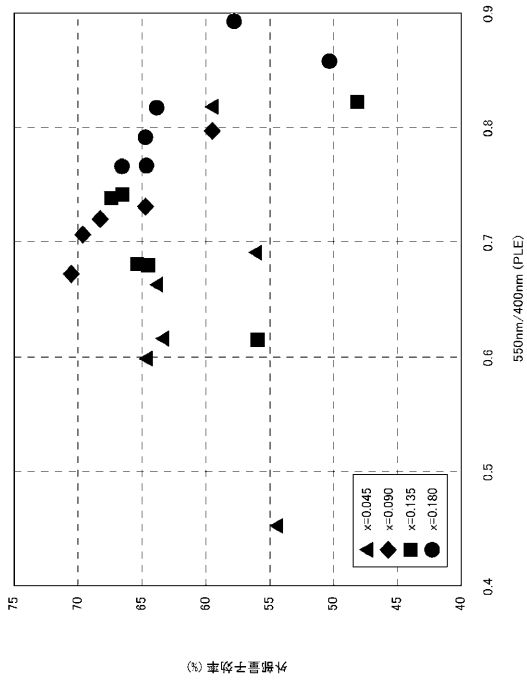
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 楠木 常夫

東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内

Fターム(参考) 2H191 FA83Z FA85Z

4H001 CA04 CA05 CA06 CF02 XA06 XA07 XA08 XA13 XA14 YA63

5F041 AA11 AA12 DA20 EE25