

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5323131号
(P5323131)

(45) 発行日 平成25年10月23日 (2013. 10. 23)

(24) 登録日 平成25年7月26日 (2013. 7. 26)

| | |
|---------------------------------|---------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C O 9 K 11/80 (2006. 01) | C O 9 K 11/80 C P P |
| H O 1 L 33/50 (2010. 01) | H O 1 L 33/00 4 1 O |
| H O 1 L 33/56 (2010. 01) | H O 1 L 33/00 4 2 4 |

請求項の数 9 (全 11 頁)

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|-------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2011-120117 (P2011-120117) | (73) 特許権者 | 000002060 |
| (22) 出願日 | 平成23年5月30日 (2011. 5. 30) | | 信越化学工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-17454 (P2012-17454A) | | 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (43) 公開日 | 平成24年1月26日 (2012. 1. 26) | (74) 代理人 | 100079304 |
| 審査請求日 | 平成24年7月23日 (2012. 7. 23) | | 弁理士 小島 隆司 |
| 審査番号 | 不服2013-3243 (P2013-3243/J1) | (74) 代理人 | 100114513 |
| 審査請求日 | 平成25年2月20日 (2013. 2. 20) | | 弁理士 重松 沙織 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-131609 (P2010-131609) | (74) 代理人 | 100120721 |
| (32) 優先日 | 平成22年6月9日 (2010. 6. 9) | | 弁理士 小林 克成 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (74) 代理人 | 100124590 |
| | | | 弁理士 石川 武史 |
| 早期審理対象出願 | | (74) 代理人 | 100157831 |
| | | | 弁理士 正木 克彦 |

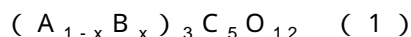
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光粒子及び発光ダイオード並びにこれらを用いた照明装置及び液晶パネル用バックライト装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記組成式 (1)



(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種類以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種類以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種類以上の元素であり、xは0.002 ≤ x ≤ 0.2である。)

で示されるガーネット相を含有し、

平均粒径が5 ~ 50 μmであり、

粒子の投影像の外周に対する外接円の直径と内接円の直径とから、下記式

$$\text{真円度} = \{ (\text{外接円の直径}) - (\text{内接円の直径}) \} / [\{ (\text{外接円の直径}) + (\text{内接円の直径}) \} \div 2]$$

により求められる平均真円度が0.1以下の球形状乃至略球形状であり、

下記式

$$\text{分散指数} = (D_{90} - D_{10}) / (D_{90} + D_{10})$$

(式中、D10は累積10vol%における粒径、D90は累積90vol%における粒径である。)

により求められる粒径の分散指数が0.1 ~ 0.33であり、

単一金属の酸化物、複合酸化物及び混合酸化物から選択された酸化物をスラリー状として該スラリーから粒子を造粒し、得られた造粒粒子の全体を熔融させ、固化させて得られた

10

20

ことを特徴とする蛍光粒子。

【請求項 2】

かさ密度が $1.3 \sim 4 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光粒子。

【請求項 3】

安息角が $1 \sim 40^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の蛍光粒子。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の蛍光粒子を、励起光を発光する発光体上に積層してなることを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 5】

上記蛍光粒子を、樹脂に分散した積層体として積層してなることを特徴とする請求項 4 記載の発光ダイオード。

10

【請求項 6】

上記蛍光粒子を、無機ガラスに分散した積層体として積層してなることを特徴とする請求項 4 記載の発光ダイオード。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の蛍光粒子を用いた照明装置。

【請求項 8】

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の発光ダイオードを用いた液晶パネル用バックライト装置。

【請求項 9】

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の発光ダイオードを用いた照明装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般照明、バックライト光源、ヘッドライト光源などの照明装置や、発光ダイオード、特に、光源からの発光を波長変換する蛍光体を備える照明装置や、白色系等の発光ダイオードに好適に用いられる蛍光粒子、及びこれを用いた発光ダイオード、並びにこれらを用いた照明装置及び液晶パネル用バックライト装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオードは、現在利用可能な光源の中で最も効率的な光源の一つである。白色発光ダイオードは、白熱電球、蛍光灯、CCFLバックライト、ハロゲンランプなどに代わる次世代光源として急激に市場を拡大している。白色LEDは青色LEDの青色と青色励起により発光する蛍光体との組合せにより実現できる。青色発光ダイオードとの組合せにより擬似白色を発光可能な黄色発光蛍光体としては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Ca - - サイアロン： Eu 等が知られている。

30

【0003】

特許第3700502号公報（特許文献1）には、Y、Gd、Ceの希土類元素を所定の化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させ、沈殿物を焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムを混合して、この混合原料にフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰めて、空气中1400の温度で3時間焼成した後、その焼成品を、ボールミルを用いて湿式粉碎して、洗浄、分離、乾燥後、最後に篩を通すことにより作製する蛍光体の製造方法が記載されている。

40

【0004】

しかし、従来の粒子混合による固相反応によって合成された蛍光体は、未反応原料粒子が残り、ボールミル解砕により、結晶性の低下、微粉の発生があり、蛍光体特性の劣化を生じる。また、粒子形状は不定形であり、粒度分布もブロードで、広範囲にわたる粒子サイズの蛍光粒子が存在する。これらの蛍光粒子を樹脂に分散した場合、発光ダイオードに

50

用いる蛍光粒子を封止する樹脂内において、蛍光体量、蛍光体分布、蛍光粒子サイズのばらつきが生じ、これらが白色LEDにおける色度のばらつきを引き起こし、また、歩留まり低下の要因となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3700502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

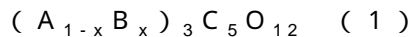
本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、発光ダイオードに用いる蛍光体の封止樹脂など、蛍光粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において、蛍光体量、蛍光体分布、蛍光粒子サイズのばらつきを抑えることができる蛍光粒子及びこれを用いた色度のばらつきの少ない発光ダイオード、並びにこれらを用いた照明装置及び液晶パネル用バックライト装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、平均粒径が5～50 μm、平均真円度が0.3以下の球形状乃至略球形状の蛍光粒子が、蛍光粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において、蛍光体量、蛍光体分布、蛍光粒子サイズのばらつきの少ない蛍光粒子であり、特に、このような物性を有する下記組成式(1)

20



(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種類以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種類以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種類以上の元素であり、xは0.002 ≤ x ≤ 0.2である。)

で示されるガーネット相を含有する蛍光粒子が、青色LEDからの励起光により励起されて発光する黄色発光蛍光体として、白色LEDに好適に用いることができることを見出し、本発明をなすに至った。

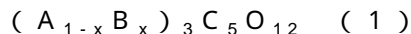
【0008】

従って、本発明は、下記の蛍光粒子及び発光ダイオード並びにこれらを用いた照明装置及び液晶パネル用バックライト装置を提供する。

30

請求項1：

下記組成式(1)



(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種類以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種類以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種類以上の元素であり、xは0.002 ≤ x ≤ 0.2である。)

で示されるガーネット相を含有し、

平均粒径が5～50 μmであり、

粒子の投影像の外周に対する外接円の直径と内接円の直径とから、下記式

40

真円度 = { (外接円の直径) - (内接円の直径) } / [{ (外接円の直径) + (内接円の直径) } ÷ 2]

により求められる平均真円度が0.1以下の球形状乃至略球形状であり、

下記式

$$\text{分散指数} = (D_{90} - D_{10}) / (D_{90} + D_{10})$$

(式中、D10は累積10vol%における粒径、D90は累積90vol%における粒径である。)

により求められる粒径の分散指数が0.1～0.33であり、

単一金属の酸化物、複合酸化物及び混合酸化物から選択された酸化物をスラリー状として該スラリーから粒子を造粒し、得られた造粒粒子の全体を熔融させ、固化させて得られた

50

ことを特徴とする蛍光粒子。

請求項 2 :

かさ密度が $1.3 \sim 4 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光粒子。

請求項 3 :

安息角が $1 \sim 40^\circ$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の蛍光粒子。

請求項 4 :

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の蛍光粒子を、励起光を発光する発光体上に積層してなることを特徴とする発光ダイオード。

請求項 5 :

上記蛍光粒子を、樹脂に分散した積層体として積層してなることを特徴とする請求項 4 記載の発光ダイオード。

10

請求項 6 :

上記蛍光粒子を、無機ガラスに分散した積層体として積層してなることを特徴とする請求項 4 記載の発光ダイオード。

請求項 7 :

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の蛍光粒子を用いた照明装置。

請求項 8 :

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の発光ダイオードを用いた液晶パネル用バックライト装置。

請求項 9 :

20

請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の発光ダイオードを用いた照明装置。

【発明の効果】

【0009】

本発明の蛍光粒子は、蛍光粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において、蛍光体量、蛍光体分布、蛍光粒子サイズのばらつきを抑えることができ、この蛍光粒子を用いることで、色度のばらつきの少ない発光ダイオード、照明装置及び液晶パネル用バックライト装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】実施例 1 で得られた蛍光粒子の電子顕微鏡像である。

30

【図 2】比較例 1 で得られた蛍光粒子の電子顕微鏡像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の蛍光粒子（蛍光体の粒子）は、平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、分散指数が $0.1 \sim 0.7$ 、特に $0.2 \sim 0.5$ であることが好ましい。平均粒径は D_{50} （メジアン径：累積 $50 \text{ vol} \%$ における粒径）として求めることができ、分散指数は、下記式

$$\text{分散指数} = (D_{90} - D_{10}) / (D_{90} + D_{10})$$

（式中、 D_{10} は累積 $10 \text{ vol} \%$ における粒径、 D_{90} は累積 $90 \text{ vol} \%$ における粒径である。）

40

で定義される。平均粒径、 D_{10} 及び D_{90} は、レーザー回折法による粒度分布測定により求めることができる。

【0012】

本発明の蛍光粒子において、平均真円度は 0.3 以下、特に 0.2 以下、とりわけ 0.1 以下である。平均真円度の下限は理想的には 0 であるが、通常 0.01 以上である。真円度は、電子顕微鏡等による観察などにより得られる粒子の投影像において、その外周に対する外接円の直径と内接円の直径とを計測し、これらから、下記式

$$\text{真円度} = \{ (\text{外接円の直径}) - (\text{内接円の直径}) \} / [\{ (\text{外接円の直径}) + (\text{内接円の直径}) \} \div 2]$$

から求めることができる。

50

【0013】

本発明の蛍光粒子のかさ密度は $1.3 \sim 4 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $1.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.8 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ であり、また、安息角が $1 \sim 40^\circ$ 、特に $1 \sim 35^\circ$ であることが好ましい。

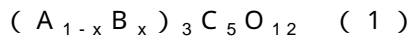
【0014】

安息角が小さい流動性が高い蛍光粒子、また、かさ密度が高い蛍光粒子は、封止樹脂への充填再現性がよく、封止樹脂を含む蛍光体層を薄くすることができる。封止樹脂は熱劣化・紫外線劣化により着色するので、封止樹脂を減らすことによりLED寿命を延ばすことができる。更に、分散指数が低く粒度分布が狭い蛍光粒子は、青色LEDと黄色発光蛍光体で擬似白色を発する白色LEDの場合、青色と黄色のLED内の色均一性が高い白色LEDを与える。

10

【0015】

本発明の蛍光粒子は、下記組成式(1)



(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種類以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種類以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種類以上の元素であり、xは $0.002 \leq x \leq 0.2$ である。)

で示されるガーネット相を含有する蛍光体などの酸化物蛍光体の粒子であることが好ましい。このガーネット相は、蛍光粒子における主相であり、粒子中、通常、99体積%以上がガーネット相であることが好ましい。また、蛍光体としては、 $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_3SiO_5:Eu$ 等のシリケート系蛍光体も好適である。

20

【0016】

次に、本発明の蛍光粒子の製造方法について説明する。

本発明の蛍光粒子の製造においては、まず、製造する蛍光粒子の金属種に応じて、単一金属の酸化物、複合酸化物及び混合酸化物から適宜選択し、この酸化物をスラリー状とし、スラリーから粒子を造粒し、得られた造粒粒子を前駆体とする。

【0017】

複合酸化物又は混合酸化物の製造方法は、例えば、以下の方法を挙げることができる。まず、本発明の蛍光粒子を構成する金属元素(例えば、Y、Gd、Lu、Ce、Nd、Al、Gaなど)を含む金属塩(硝酸塩、塩化物塩など)から適宜選定して、それらを水溶液とし、該水溶液から共沈物を得、又は上記金属塩と上記金属の酸化物から適宜選定して、それらを水溶液若しくはスラリーとし、該水溶液若しくはスラリーから共沈物を得、得られた共沈物を、大気中 $800 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することにより、複合酸化物又は混合酸化物を得ることができる。この焼成時間は、通常 $1 \sim 10$ 時間である。

30

【0018】

酸化物のスラリーには、必要に応じて分散剤、バインダー等の有機添加剤を加え、必要に応じて粉碎して、好ましくは平均粒径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の微粒子のスラリーとする。このスラリーを原料として、2流体ノズル法、4流体ノズル法、流動層造粒法、遠心噴霧法、転動造粒法、攪拌混合造粒法、ゴム型静水圧プレス成形法等による、圧縮造粒、押し出し造粒、解砕造粒等により、目的とする粒径の、球形状乃至略球形状の粒子に成形して造粒粒子(前駆体)を得ることができる。スラリーからの造粒により、個々の造粒粒子間の組成は均一化される。この造粒粒子の大きさは、熱処理後に得られる蛍光粒子の大きさと同程度のサイズ(例えば、平均粒径として、熱処理後の蛍光粒子の $100 \sim 120\%$)とすることが好ましい。

40

【0019】

造粒粒子は、微粒子が圧接されただけの凝集体であり、本発明では、これを熱処理して焼結粒子又は単一粒子化して蛍光粒子とする。熱処理の方法としては、セラミックス製の坩堝、角サヤなどに充填して、 $1000 \sim 1900^\circ\text{C}$ で、大気中、還元雰囲気中又は真空中で熱処理する方法が挙げられる。この熱処理時間は、通常 $1 \sim 20$ 時間である。有機添

50

加剤を含むスラリーから得られた造粒粒子を還元雰囲気中又は真空中で熱処理する場合、予め大気中、400～1700 で、1～10時間予備焼成して、有機成分を除去する。

【0020】

還元雰囲気中で熱処理する場合、還元ガスとしては、 $H_2 + N_2$ ガス、 $H_2 + Ar$ ガス等が用いられる。還元処理温度は、1300～1800 、1～20時間の、蛍光体としての特性を得るに十分な温度及び時間で処理される。

【0021】

造粒粒子を熱処理して焼結粒子又は単一粒子化する方法としては、プロパン等のガスバーナー火炎中、プラズマ中などに造粒粒子を通過させて、熔融する方法も好適である。プラズマ源としては、高周波プラズマ、直流プラズマ等が用いられる。この場合、造粒粒子の全体が一旦完全に熔融するようにして単一粒子を形成してもよく、また、凝集体を構成する個々の微粒子の表面部のみを熔融させて、微粒子同士を接続させる程度に熔融させて、微粒子が強固に連結した焼結粒子として形成してもよい。この場合も必要に応じて400～1700 で、1～10時間、造粒粒子を予備焼成しておいてもよい。

【0022】

また、別の製造方法として、以下のような方法を挙げることができる。始めに目的とする酸化物蛍光体を構成する金属を、必要とされる原子比で混合し、真空溶解炉などで熔融混合して合金とする。合金は金型に鑄込むことで、合金の棒材や線材などにする。このようにして得られた合金の棒材や線材は、回転ディスクアトマイザーなどを用いて平均粒径50 μm以下の球形状乃至略球形状の金属(合金)粒子とする。そして、得られた金属粒子は酸化性雰囲気、大気雰囲気などにおいて、合金の融点以下の温度にて焼成して酸化物とする。このような方法で得られた酸化物は合金形状を反映しており、また、予め単分散された合金を原料としていることから、融着のない真球状乃至略真球状の粒子が得られる。得られた酸化物粒子は添加されている賦活剤の種類に応じて、発光効率の高い蛍光体粒子を得る目的で酸化又は還元雰囲気にてアニールしてもよい。

【0023】

また、別の製造方法として、以下のような方法を挙げることにもできる。湿式沈殿法により、平均粒径5～55 μmの $(A_{1-x}B_x)_2O_3$ (式中、AはY, Gd及びLuから選ばれる1種類以上の希土類元素、BはCe, Nd及びTbから選ばれる1種類以上の希土類元素、xは0.002～0.2である。)で示される球形状乃至略球形状の酸化物粒子、又はこの酸化物を与える焼成前の前駆体の球形状乃至略球形状の金属塩(例えば蓚酸塩)粒子を得、この粒子に、平均粒径0.01～5 μmの酸化アルミニウム粒子、酸化ガリウム粒子、又はそれらの混合物を混合して焼成することにより、固相反応により目的とする球形状乃至略球形状の酸化物粒子を得ることができる。

【0024】

本発明の蛍光粒子は、LED等の発光デバイス等に好適に用いることができ、例えば、蛍光粒子を波長変換材料として、励起光を発光する発光体上に積層して用いることができ、発光ダイオードの波長変換用の蛍光体として好適である。本発明の蛍光粒子を用いると、これをエポキシ樹脂、シリコン樹脂等の樹脂、無機ガラス等に分散して、発光体に積層する積層体を製造する際、積層体中で均一分散が可能であり、積層体の基材中の分散性が良好となり、蛍光粒子のばらつきが少ない積層体を得ることができる。

【0025】

本発明の蛍光粒子は、発光ダイオードに用いられる発光素子からの光を波長変換するために用いる蛍光体として好適であり、本発明の蛍光粒子は、発光ダイオード、これを用いた照明装置、液晶パネル用バックライト装置などに好適に使用できる。

【実施例】

【0026】

以下に実施例、参考例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0027】

10

20

30

40

50

[参考例 1]

純度 99.9%、平均粒径 1.0 μm の酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末と、純度 99.9%、平均粒径 0.5 μm の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末と、純度 99.9%、平均粒径 0.2 μm の酸化セリウム (CeO_2) 粉末とを、各々 Y : Al : Ce = 2.94 : 5 : 0.06 のモル比で混合し、1000 g の混合粉を得た。得られた混合粉を脱イオン水 1500 g、ポリアクリル酸アンモニウム 10 g、カルボキシメチルセルロース 2 g と共にボールミルで 6 時間混合した。得られたスラリーから、2 流体ノズルを用いて造粒し、平均粒径 15 μm の粒子を得た。次に、得られた粒子を 1000、2 時間、大気中で熱処理し、有機成分を除去した。更に、真空中で 1600、5 時間熱処理し、蛍光粒子を得た。この蛍光粒子を XRD で定性分析したところ、主相として YAG 相 (イットリウムアルミニウムガーネット相) を含んでいることが確認された。

10

【 0028 】

この蛍光粒子を電子顕微鏡で観察した。蛍光粒子は、球形又はほぼ球形の形状であった。また、電子顕微鏡像から、蛍光粒子の粒径を測定し、真円度 (平均値) を求め、また、レーザー回折法により平均粒径及び分散指数を測定した。更に、蛍光粒子のかさ密度及び安息角を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0029 】

また、蛍光粒子の内部量子効率を、励起波長 450 nm、発光範囲 480 ~ 780 nm の範囲で積分球を用いて測定した。結果を表 1 に併記する。

【 0030 】

20

[実施例 1]

純度 99.9%、平均粒径 1.0 μm の $\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のガーネット粉末 1000 g を、脱イオン水 1500 g、ポリアクリル酸アンモニウム 10 g、カルボキシメチルセルロース 2 g と共にボールミルで 6 時間混合した。得られたスラリーから、遠心噴霧装置を用いて造粒し、平均粒径 24 μm の粒子を得た。得られた粒子を 1600、2 時間、大気中で熱処理し、有機成分を除去した。次に、得られた粒子を直流アークプラズマ中に供給し、直流アークプラズマ中で溶融した後、再び固化した粒子を回収して、蛍光粒子を得た。この蛍光粒子を XRD で定性分析したところ、主相として YAG 相 (ガーネット相) を含んでいることが確認された。この粒子をアルゴン 98 vol% 水素 2 vol% の還元雰囲気中で、1400、4 時間アニールしたところ、青色の励起光で黄色に発光する蛍光体を得られた。

30

【 0031 】

この蛍光粒子を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡像を図 1 に示す。蛍光粒子は、球形又はほぼ球形の形状であった。また、参考例 1 と同様にして、平均粒径、分散指数、真円度、かさ密度、安息角及び内部量子効率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0032 】

[参考例 2]

純度 99.9% のイットリウム 7840 g、アルミニウム 4044 g、セリウム 252 g をタンタル坩堝に投入し、真空中で溶解して合金とした。得られた合金は直径 20 mm の金型に鑄込んで合金棒とした。得られた合金は回転ディスクアトマイザーを用いて球形乃至略球形状の微粒子とした。得られた微粒子には一部不定形のものが混合していたため、傾斜板を用いて球形状乃至略球形状の粒子と不定形粒子を選別した。得られた合金粒子の平均粒径は約 35 μm であった。この合金粒子を大気炉に入れ、ゆっくりと 1500 まで昇温した後、降温した。

40

【 0033 】

得られた粒子を電子顕微鏡で観察してみると、球形状又はほぼ球形状の粒子であり、XRD で定性分析をしたところ YAG 相 (イットリウムアルミニウムガーネット相) であった。この粒子をアルゴン 98 vol% 水素 2 vol% の還元雰囲気中で、1500、4 時間アニールしたところ、青色の励起光で黄色に発光する蛍光体を得られた。また、参考例 1 と同様にして、平均粒径、分散指数、真円度、かさ密度、安息角及び内部量子効率を測

50

定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 4 】

[参考例 3]

純度 99.9%、平均粒径 15 μm の $\text{Y}_{1.94}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_3$ 球状粒子 100 g を合成し、これに平均粒径 0.01 μm の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 75.3 g を混合して、1600 で 2 時間熱処理した。得られた粒子を電子顕微鏡で観察してみると、球形状又はほぼ球形状粒子であり、XRD で定性分析をしたところ YAG 相 (イットリウムアルミニウムガーネット相) であった。この粒子をアルゴン 98 vol% 水素 2 vol% の還元雰囲気、1500、4 時間アニールしたところ、青色の励起光で黄色に発光する蛍光体が得られた。また、参考例 1 と同様にして、平均粒径、分散指数、真円度、かさ密度、安息角及び内部量子効率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 3 5 】

[実施例 2]

純度 99.9%、平均粒径 1.0 μm の $\text{Lu}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ のガーネット粉末 1000 g を、脱イオン水 1500 g、ポリアクリル酸アンモニウム 10 g、カルボキシメチルセルロース 2 g と共にボールミルで 6 時間混合した。得られたスラリーから、遠心噴霧装置を用いて造粒し、平均粒径 25 μm の粒子を得た。得られた粒子を 1600、2 時間、大気中で熱処理し、有機成分を除去した。次に、得られた粒子を直流アークプラズマ中に供給し、直流アークプラズマ中で溶融した後、再び固化した粒子を回収して、蛍光粒子を得た。この蛍光粒子を XRD で定性分析したところ、主相として LuAG 相 (ガーネット相) を含んでいることが確認された。この粒子をアルゴン 98 vol% 水素 2 vol% の還元雰囲気、1400、4 時間アニールしたところ、青色の励起光で黄緑色に発光する蛍光体が得られた。

20

【 0 0 3 6 】

この蛍光粒子を、参考例 1 と同様にして、平均粒径、分散指数、真円度、かさ密度、安息角及び内部量子効率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 7 】

[比較例 1]

純度 99.9%、平均粒径 1.0 μm の酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末と、純度 99.0%、平均粒径 0.5 μm の酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末と、純度 99.9%、平均粒径 0.2 μm の酸化セリウム (CeO_2) 粉末とを、各々 Y : Al : Ce = 2.94 : 5 : 0.06 のモル比で混合し、1000 g の混合粉を得た。得られた混合粉に、更にフラックスとしてフッ化バリウム (BaF_2) を 20 g 添加して十分に混合し、アルミナ坩堝に充填し、大気中、1400 で 5 時間熱処理した。得られた焼成体を、ボールミルを用いて水中で解砕し、水洗、分離、乾燥して、篩を通し、蛍光粒子を得た。この蛍光粒子を XRD で定性分析したところ、主相として YAG 相 (ガーネット相) を含んでいることが確認された。

30

【 0 0 3 8 】

この蛍光粒子を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡像を図 2 に示す。蛍光粒子は、不定形状であった。また、参考例 1 と同様にして、平均粒径、分散指数、真円度、かさ密度、安息角及び内部量子効率を測定した。これらの結果を表 1 に示す。

40

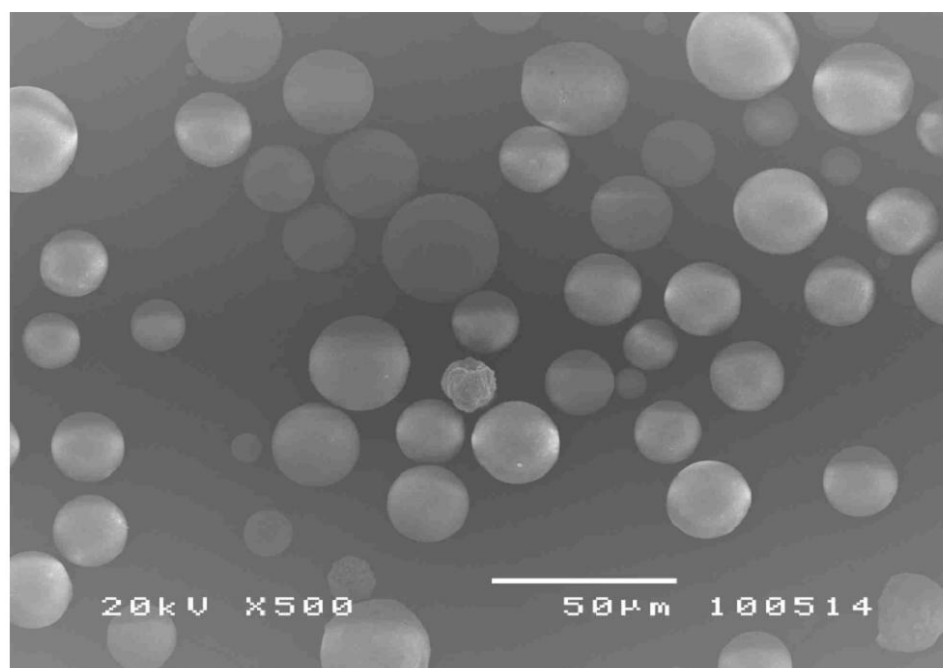
【 0 0 3 9 】

【表 1】

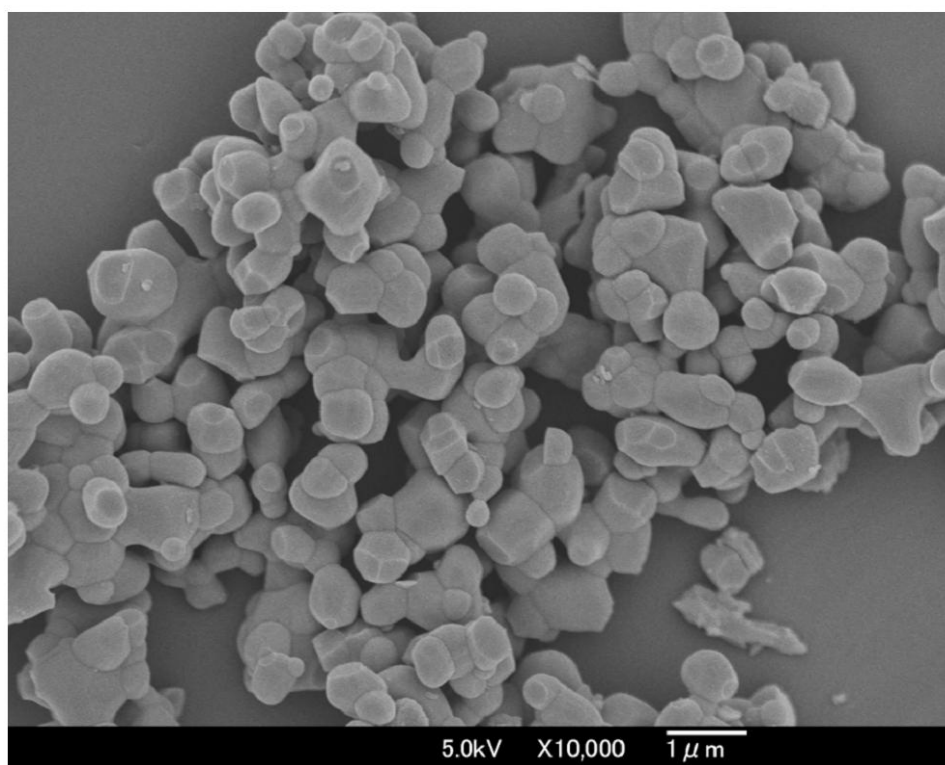
| | 平均粒径 (μm) | 真円度 (-) | 分散指数 (-) | かさ密度 (g/cm^3) | 安息角 ($^\circ$) | 内部量子効率 (-) |
|-------|---------------------------|------------|-------------|------------------------------------|---------------------|---------------|
| 参考例 1 | 1.3 | 0.10 | 0.34 | 1.9 | 28 | 0.90 |
| 実施例 1 | 2.0 | 0.08 | 0.33 | 2.2 | 20 | 0.92 |
| 参考例 2 | 4.0 | 0.15 | 0.40 | 2.0 | 18 | 0.92 |
| 参考例 3 | 1.7 | 0.17 | 0.34 | 1.8 | 33 | 0.91 |
| 実施例 2 | 2.2 | 0.07 | 0.31 | 2.9 | 18 | 0.92 |
| 比較例 1 | 5.3 | 0.49 | 0.99 | 0.94 | 45 | 0.87 |

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 塚谷 敏彦

福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

(72)発明者 綿谷 和浩

福井県越前市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内

合議体

審判長 新居田 知生

審判官 菅野 芳男

審判官 星野 紹英

(56)参考文献 特開2006-41096(JP,A)

特表2007-513038(JP,A)

特開2006-265542(JP,A)

特表2009-1809(JP,A)

特開2007-2086(JP,A)

特開平9-235547(JP,A)

特開昭62-201989(JP,A)

特開2004-162057(JP,A)

特開2008-7390(JP,A)

特開平1-108294(JP,A)

国際公開第2008/062781(WO,A1)

特開平6-9956(JP,A)

特開2002-267800(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C09K11/00-11/89