

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5041190号

(P5041190)

(45) 発行日 平成24年10月3日 (2012. 10. 3)

(24) 登録日 平成24年7月20日 (2012. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/08 (2006. 01)

C O 9 K 11/08 B

C O 9 K 11/80 (2006. 01)

C O 9 K 11/80 C P M

H O 5 B 33/12 (2006. 01)

H O 5 B 33/12 E

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-285273 (P2011-285273)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成23年12月27日 (2011. 12. 27)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-153879 (P2012-153879A)		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8月16日 (2012. 8. 16)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成24年1月24日 (2012. 1. 24)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2011-1132 (P2011-1132)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成23年1月6日 (2011. 1. 6)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
早期審査対象出願		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記組成式 (1)

 $(A_{1-x}B_x)_3C_5O_{12}$ (1)

(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種以上の元素であり、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、複数の一次粒子で構成された球形の多結晶二次粒子であり、該二次粒子の平均粒子径が5 ~ 50 μmである蛍光体粒子を製造する方法であって、上記組成式 (1) 中のA、B及びCで示される元素の1種又は2種以上を含む酸化物を原料とし、該酸化物の粉末を1種で又は2種以上、上記A、B及びCで示される元素が上記組成の比率となるように混合して平均粒子径5 ~ 65 μmに造粒し、得られた造粒粒子をプラズマ中で溶融してプラズマ外で球状に固化させ、更に、得られた粒子を非酸化性雰囲気中900 ~ 1,700 °Cで加熱処理することを特徴とする蛍光体粒子の製造方法。

【請求項 2】

上記一次粒子の粒子径が0.1 ~ 5 μmであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項 3】

多結晶粒子の表面平均隆起高さが0.02 ~ 2 μmであることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項 4】

Ba含有率が10ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項 5】

励起波長450nm、発光波長480～780nmの範囲において、吸収率が90%以上、外部量子効率が85%以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項 6】

上記原料酸化物にフラックスを添加することなく製造することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の製造方法。

10

【請求項 7】

上記造粒粒子をプラズマ中で熔融して液滴とし、プラズマ外で球状に固化させることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項 8】

上記組成式(1)中のBで示される希土類元素が、Ce及びNdから選ばれることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項 9】

上記造粒粒子を、蛍光体組成物のスラリーから造粒することを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項 10】

20

上記蛍光体組成物のスラリーが、平均粒子径が0.01～2.0μmの微粒子のスラリーであることを特徴とする請求項9記載の製造方法。

【請求項 11】

上記蛍光体組成物のスラリーに、更に有機添加剤を加えることを特徴とする請求項9又は10記載の製造方法。

【請求項 12】

造粒粒子を大気中で熱処理して有機成分を除去した後、プラズマ中で熔融することを特徴とする請求項11記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【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体粒子の製造方法に関する。

【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を実現する構成の一つとして青色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るLEDが実用化されている。その中でも現在主流になっているのは、青色発光ダイオードと黄色発光蛍光体による擬似白色LEDであり、黄色発光蛍光体としては、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $CaGa_2S_4:Eu$ 、 $(Sr,Ca,Ba)_2SiO_4:Eu$ 、Ca- -サイアロン:Eu等が知られている。

40

【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1,400の温度で3時間焼成した後、その焼成

50

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。

【 0 0 0 4 】

しかし、従来の粉体混合による固相反応によって合成された蛍光体は、フラックス中の結晶成長により粒子径を制御しているため、各粒子一つ一つが平滑な結晶面をもった単結晶になっている。そのため、入射光の一部が反射されてしまい、更なる吸収率向上の阻害要因となっていた。また、この蛍光体を封止樹脂中に混合し、青色LED上に積層して用いた場合、蛍光体と封止樹脂との熱膨張率の差により発生する材料間界面応力により密着力が徐々に損なわれ、蛍光体 - 封止樹脂間の界面剥離を生じ、界面にできた気相により蛍光体からの光の取出し効率が低下するという問題があった。

10

【 0 0 0 5 】

更に、従来の固相法では、粒成長させるために大量のフラックス成分を混合するため、原料粉体を蛍光体化し、フラックス成分の洗浄後もフラックス成分を完全に除去できないという問題があった。これらの残留フラックス成分は、励起光により発光するものではないため、樹脂封止し、励起光を発光するLED上にモールドした場合に、蛍光体の発光をLED外部に取出す効率の低下要因となる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特許第 3 7 0 0 5 0 2 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

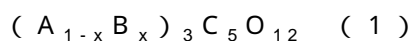
【 0 0 0 7 】

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、蛍光体純度がより改善され、発光ダイオードに用いる蛍光体の封止樹脂など、蛍光体粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において、励起光の吸収率を向上させ、更に、長時間の使用においても蛍光体粒子 - 封止材料の剥離が抑制された蛍光体粒子の製造方法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 】

【 0 0 0 8 】

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、下記組成式 (1)



(式中、A は Y , G d 及び L u から選ばれる 1 種以上の希土類元素、B は C e , N d 及び T b から選ばれる 1 種以上の希土類元素、C は A l 及び G a から選ばれる 1 種以上の元素であり、x は 0 . 0 0 2 ≤ x ≤ 0 . 2 である。)

で示されるガーネット相を含有し、複数の一次粒子で構成された球形の多結晶体二次粒子であり、該二次粒子の平均粒子径が 5 ~ 5 0 μ m である蛍光体粒子が、蛍光体の封止樹脂など、蛍光体粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において、励起光の吸収率を向上させることができ、更に、長時間使用においても蛍光体粒子 - 封止材料の剥離が抑制され、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た。

40

【 0 0 0 9 】

また、このような蛍光体粒子が、上記組成式 (1) 中の A、B 及び C で示される元素の 1 種又は 2 種以上を含む酸化物を原料とし、該酸化物の粉末を 1 種で又は 2 種以上、上記 A、B 及び C で示される元素が上記組成の比率となるように混合して平均粒子径 5 ~ 6 5 μ m に造粒し、得られた造粒粒子をプラズマ中で溶融してプラズマ外で球状に固化させ、更に、得られた粒子を非酸化性雰囲気中 9 0 0 ~ 1 , 7 0 0 °C で加熱処理することにより、高純度の蛍光体粒子として製造できることを見出し、本発明をなすに至った。

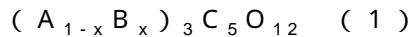
【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、下記の蛍光体粒子の製造方法を提供する。

50

請求項 1 :

下記組成式 (1)



(式中、A は Y , G d 及び L u から選ばれる 1 種以上の希土類元素、B は C e , N d 及び T b から選ばれる 1 種以上の希土類元素、C は A l 及び G a から選ばれる 1 種以上の元素であり、x は 0 . 0 0 2 ≤ x ≤ 0 . 2 である。)

で示されるガーネット相を含有し、複数の一次粒子で構成された球形の多結晶二次粒子であり、該二次粒子の平均粒子径が 5 ~ 5 0 μ m である蛍光体粒子を製造する方法であって、上記組成式 (1) 中の A、B 及び C で示される元素の 1 種又は 2 種以上を含む酸化物を原料とし、該酸化物の粉末を 1 種で又は 2 種以上、上記 A、B 及び C で示される元素が上記組成の比率となるように混合して平均粒子径 5 ~ 6 5 μ m に造粒し、得られた造粒粒子をプラズマ中で溶融してプラズマ外で球状に固化させ、更に、得られた粒子を非酸化性雰囲気中 9 0 0 ~ 1 , 7 0 0 °C で加熱処理することを特徴とする蛍光体粒子の製造方法。

10

請求項 2 :

上記一次粒子の粒子径が 0 . 1 ~ 5 μ m であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

請求項 3 :

多結晶粒子の表面平均隆起高さが 0 . 0 2 ~ 2 μ m であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

請求項 4 :

B a 含有率が 1 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の製造方法。

20

請求項 5 :

励起波長 4 5 0 n m、発光波長 4 8 0 ~ 7 8 0 n m の範囲において、吸収率が 9 0 % 以上、外部量子効率が 8 5 % 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の製造方法。

請求項 6 :

上記原料酸化物にフラックスを添加することなく製造することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の製造方法。

請求項 7 :

上記造粒粒子をプラズマ中で溶融して液滴とし、プラズマ外で球状に固化させることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の製造方法。

30

請求項 8 :

上記組成式 (1) 中の B で示される希土類元素が、C e 及び N d から選ばれることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の製造方法。

請求項 9 :

上記造粒粒子を、蛍光体組成物のスラリーから造粒することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の製造方法。

請求項 1 0 :

上記蛍光体組成物のスラリーが、平均粒子径が 0 . 0 1 ~ 2 . 0 μ m の微粒子のスラリーであることを特徴とする請求項 9 記載の製造方法。

40

請求項 1 1 :

上記蛍光体組成物のスラリーに、更に有機添加剤を加えることを特徴とする請求項 9 又は 1 0 記載の製造方法。

請求項 1 2 :

造粒粒子を大気中で熱処理して有機成分を除去した後、プラズマ中で溶融することを特徴とする請求項 1 1 記載の製造方法。

【発明の効果】

【0 0 1 1】

本発明の蛍光体粒子は、蛍光体粒子を分散させる樹脂、無機ガラス等の材料中において

50

、励起光の吸収率を向上させ、蛍光体と封止樹脂との熱膨張率の差により発生する材料間界面応力による剥離を抑制することができる。また、発光に寄与しないフラックスに起因する不純物がいないため、LEDの光取出し効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1で得られた蛍光体粒子の電子顕微鏡像である。

【図2】実施例1で得られた蛍光体粒子の拡大電子顕微鏡像である。

【図3】実施例1で得られた蛍光体粒子の断面の電子顕微鏡像である。

【図4】実施例1で得られた蛍光体粒子のX線回折プロファイルである。

【図5】比較例1で得られた蛍光体粒子の電子顕微鏡像である。

10

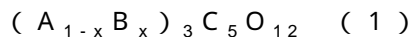
【図6】比較例1で得られた蛍光体粒子のX線回折プロファイルである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の蛍光体粒子は、下記組成式(1)



(式中、AはY、Gd及びLuから選ばれる1種以上の希土類元素、BはCe、Nd及びTbから選ばれる1種以上の希土類元素、CはAl及びGaから選ばれる1種以上の元素であり、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、複数の一次粒子で構成された球形の多結晶二次粒子の構造を有する。

20

【0014】

このようなガーネット相を含有する蛍光体粒子は、上記組成式(1)中のA、B及びCで示される元素の1種又は2種以上を含む酸化物を原料とし、該酸化物の粉末を1種又は2種以上、上記A、B及びCで示される元素が上記組成の比率となるように混合して平均粒子径5～65 μmに造粒し、得られた造粒粒子をプラズマ中で溶融してプラズマ外で球状に固化させ、更に、得られた粒子を非酸化性雰囲気中900～1,700 °Cで加熱処理することにより製造することができる。

【0015】

上記組成式(1)中のA、B及びCで示される元素の比率となるように原料酸化物を混合して造粒し、この造粒粒子をプラズマ中に導入することで、造粒粒子は溶融物(液滴)となり、これをプラズマ外に出せば、冷却されて固化する。溶融、固化後の粒子は、非晶質(アモルファス)の複合酸化物粒子となり、造粒粒子の大きさである平均粒子径5～65 μmの球状粒子として生成する。この方法では、一般的な蛍光体粒子の製造方法である、固体混合したフラックス中で原料酸化物を焼成することにより各元素を混合する方法とは異なり、プラズマ中に導入して再び固化することで、各元素が均一に分散したアモルファス状態として、平均粒子径が5～50 μmの球状粒子を生成させることができ、粒子間の組成のばらつきも小さい。

30

【0016】

その後、この固化した球状粒子を900～1,700 °Cの温度で、非酸化性雰囲気中で加熱処理をすることにより、上記組成式(1)で示されるガーネット相を含む結晶性の球状粒子が得られる。

40

【0017】

加熱処理後に得られる球状粒子は、結晶化の際に、結晶性の微小な一次粒子が多数形成され、成長した一次粒子が複数集合した多結晶二次粒子として生成する。

【0018】

この一次粒子の粒子径は、通常0.1～5 μm、特に0.3～3 μmとなり、また、二次粒子の平均粒子径は、5～50 μm、特に10～30 μmとなる。

【0019】

また、本発明の蛍光体粒子の表面平均隆起高さは0.02～2 μm、特に0.05～1

50

μmであることが好ましい。この表面平均隆起高さは以下のように定義することができる。蛍光体粒子の断面（この断面は、例えば、蛍光体粒子をエポキシ樹脂に混合・硬化し包埋し、蛍光体分散している硬化後のエポキシ樹脂を平面研磨機で研磨すれば蛍光体粒子の断面を得ることができ、これを電子顕微鏡写真として撮影すれば、以下の測定が可能である。）において、一次粒子の集合により形成された二次粒子の断面外周の微小凹凸から、1つの一次粒子に隣接する2つの一次粒子間に存在する2つの谷（最低部）を直線で結び、この直線から、上記1つの一次粒子の頂部（最高部）への垂線の高さを測定して、これを隆起高さとする。これを複数測定して、平均値としたものを表面平均隆起高さとする。

【0020】

10

本発明の蛍光体粒子は、多結晶体であることから、蛍光体表面と内部に粒界が存在し表面には結晶粒子の隆起がある表面形状になっている。結晶粒を成長させ表面凹凸を大きくすることで吸収率を向上させることができる。凹部に入り込んだ光はその内部で何度も反射し、その反射の都度、吸収されるために凹部に入り込んだ光はそこから脱出するまでに、そのエネルギーの大半が吸収されることから、凹凸面により吸収率が高くなる。

【0021】

従来の蛍光体粒子の製造方法では、原料酸化物の混合、焼成に際し、フラックスの添加が避けられないが、フラックスを用いると、本来、蛍光体粒子のガーネット相に導入されるべき元素は、蛍光発光に寄与しない部分、特に、フラックス由来の元素とで形成された結晶等に取り込まれ、蛍光体粒子中に、発光に寄与しない元素が多く存在することになる。

20

【0022】

本発明の蛍光体粒子の製造方法では、蛍光体組成に用いる以外の物質を混合添加することなく製造可能であり、フラックス法によるフッ化バリウム不純物の混入のような不純物成分の混入がない製法である。フッ化バリウム等をフラックスとして用いる固相合成法では蛍光体合成後にフラックス成分を純水、酸等で洗浄したとしても、フラックス成分が蛍光体原料であるアルミニウムなどと不溶性の化合物を形成し製品中に残留してしまう。本発明の蛍光体は多結晶球状粒子であるが、蛍光体成分以外の不純物元素が極めて低く、例えば、Ba含有率が10ppm以下とすることができ、結晶粒界に不純物が存在することなく蛍光体粒子に入射した励起光の透過性を保つことができる。このため吸収率が高く、蛍光体粒子の中心部まで発光に寄与する多結晶蛍光体を得ることができる。

30

【0023】

本発明において、蛍光体粒子に含まれる上記組成式(1)で示されるガーネット相は、蛍光体粒子に含まれる結晶相の主相であり、全結晶相中、このガーネット相が、99体積%以上であることが好ましい。

【0024】

次に、本発明の蛍光体粒子の製造方法について、更に詳しく説明する。

本発明の蛍光体粒子の製造においては、まず、製造する蛍光体粒子の金属種に応じて、単一又は複数金属の酸化物、複合酸化物及び混合酸化物から適宜選択して蛍光体原料組成物を作製する。この蛍光体組成物を純水、有機溶剤などを用いてスラリー状とする。

40

【0025】

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、本発明の蛍光体を構成する金属元素(Y、Gd、Lu、Ce、Nd、Tb、Al、Ga)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、800～1,500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1～10時間である。

【0026】

蛍光体組成物のスラリーには、必要に応じて分散剤、バインダー等の有機添加剤を加え

50

てもよく、必要に応じて粉碎して、好ましくは平均粒子径が $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の微粒子のスラリーとするのが好ましい。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、押し出し造粒等により、目的とする粒子径の、球形乃至略球形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、 $5 \sim 65 \mu\text{m}$ とすることが好ましいが、熱処理後に得られる蛍光体粒子の大きさと同程度のサイズ（例えば、平均粒子径として、熱処理後の蛍光体粒子の $100 \sim 130\%$ ）とすることが好ましい。

【0027】

10

造粒粒子の溶融は、造粒粒子を、プラズマ中を通過させることにより実施する。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。使用するプラズマの温度は、原料である希土類元素酸化物、AlやGaの酸化物の融点よりも高温にすることが必要である。

【0028】

プラズマ中を通過させて得られた粒子は、XRD回折では非常にブロードなピークを示す非晶質の球状粒子である。このままでは蛍光体としての量子効率も低く、通常 $40 \sim 60\%$ 程度しかない。また、励起光に対する吸収率も $50 \sim 70\%$ と低い。そのため、プラズマ中で溶融させて得られた粒子は、非酸化性雰囲気、例えばアルゴン、ヘリウムなどの希ガス雰囲気、窒素雰囲気、それらの一部を水素などの還元性ガスで置換した雰囲気中で加熱処理をすることで、結晶性の蛍光体粒子とすることができる。加熱処理の雰囲気を非酸化性雰囲気とするのは、発光中心として存在するCe、Nd及びTbの元素を酸化させないためである。

20

【0029】

加熱処理の温度は、蛍光体粒子の結晶を十分に成長させるため、 900 以上、特に $1,000$ 以上が好ましい。蛍光体粒子同士の固着は、蛍光体としての粒子径の分布に悪影響を与えるおそれがあることから、加熱温度は $1,700$ 以下、特に $1,650$ 以下、とりわけ $1,600$ 以下が好ましい。蛍光体粒子間の固着を防ぐなどの目的で加熱処理を2回以上の複数回に分けて実施してもよい。

【0030】

30

本発明の蛍光体粒子は、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、蛍光体粒子を波長変換材料として、励起光を発光する発光素子の発光光路上に直接又は樹脂若しくは無機ガラスに分散させて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。本発明の蛍光体粒子を用いると、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、蛍光体粒子のばらつきが少ない積層体を得ることができる。

【0031】

本発明の蛍光体粒子の外部量子効率も、通常 85% 以上であり、また、励起光に対する吸収率も、通常 90% 以上と、高発光効率である。

40

【0032】

本発明の蛍光体粒子は、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、本発明の蛍光体粒子は、発光ダイオード、これを用いた照明装置、バックライト光源などに好適に使用できる。

【実施例】

【0033】

以下に実施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。

【0034】

[実施例 1]

50

純度99.9%、平均粒径1.0 μmの($Y_{2.94}Ce_{0.06}$) Al_5O_{12} の複合酸化物微粉末1,000gを、脱イオン水1,500g、ポリアクリル酸アンモニウム10g、カルボキシメチルセルロース2g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21 μmの造粒粒子を得た。得られた造粒粒子を1,400℃、2時間、大気中で熱処理し、有機成分を除去した。

【0035】

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熔融した後、再び固化した粒子を回収して、球状の粒子を得た。

【0036】

次に、得られた球状粒子をアルゴンガス99vol%、水素ガス1vol%の還元雰囲気、1,400℃で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粒子が得られた。

【0037】

得られた蛍光体粒子を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡像を図1~3に示す。蛍光体粒子は、一次粒子が凝集した二次粒子であり、その外観は、球形又はほぼ球形の形状であった。また、レーザー回折法により、蛍光体粒子の平均粒子径、電子顕微鏡像から、蛍光体粒子を構成する一次粒子の粒子径を、一次粒子20個の平均粒子径として、更に、電子顕微鏡像(図3)から、蛍光体粒子10個について、それぞれ10の隆起高さを測定し、合計100の隆起高さを平均して表面平均隆起高さとした。結果を表1に示す。

【0038】

この蛍光体粒子をXRDで定性分析したところ、YAG単相($(Y_{2.94}Ce_{0.06})Al_5O_{12}$ 、ガーネット相)であることが確認された。XRDプロファイルを図4に示す。

【0039】

次に、この蛍光体粒子の吸収率、内部量子効率及び外部量子効率を、励起波長450nm、発光範囲480~780nm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。

【0040】

[比較例1]

純度99.9%、平均粒子径1.0 μmの酸化イットリウム(Y_2O_3)粉末と、純度99.0%、平均粒子径0.5 μmの酸化アルミニウム(Al_2O_3)粉末と、純度99.9%、平均粒子径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、1,000g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を20g添加して十分に混合し、アルミナ坩堝に充填し、大気中、1,400℃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、酸洗浄、水洗、分離、乾燥、分級して、蛍光体粒子を得た。

【0041】

得られた蛍光体粒子を電子顕微鏡で観察した。電子顕微鏡像を図5に示す。蛍光体粒子は、単結晶となっており断面、表面共に粒界は観察されず、隆起部も観察されなかった。また、レーザー回折法により、蛍光体粒子の平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。

【0042】

この蛍光体粒子をXRDで定性分析したところ、主相として、YAG相($(Y_{2.94}Ce_{0.06})Al_5O_{12}$ 、ガーネット相)、第2相として、バリウムとアルミニウムの複合酸化物相を含んでいることが確認された。XRDプロファイルを図6に示す。この結果から、Alがフラックス成分と化合していることがわかる。

【0043】

次に、この蛍光体粒子の吸収率、内部量子効率及び外部量子効率を、励起波長450nm、発光範囲480~780nm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。

【0044】

10

20

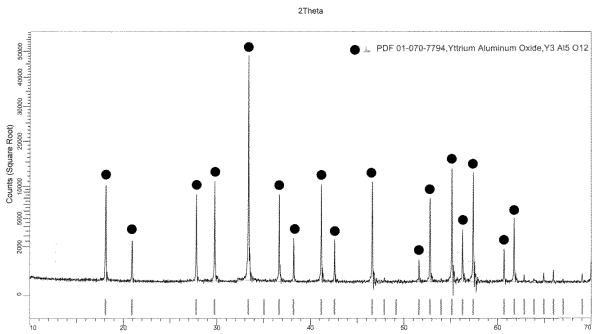
30

40

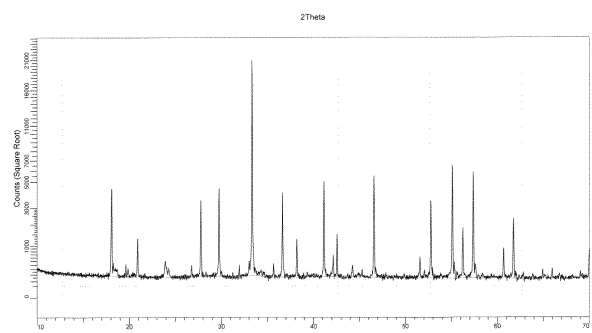
【表 1】

	平均 粒子径 (μm)	一次 粒子径 (μm)	表面平均 隆起高さ (μm)	X R D 不純物相	吸収率 (%)	内部量子 効率 (%)	外部量子 効率 (%)
実施例 1	18.4	1.3	0.23	なし	0.93	0.96	0.89
比較例 1	19.3	—	—	Ba, Al 複合酸化物	0.85	0.90	0.77

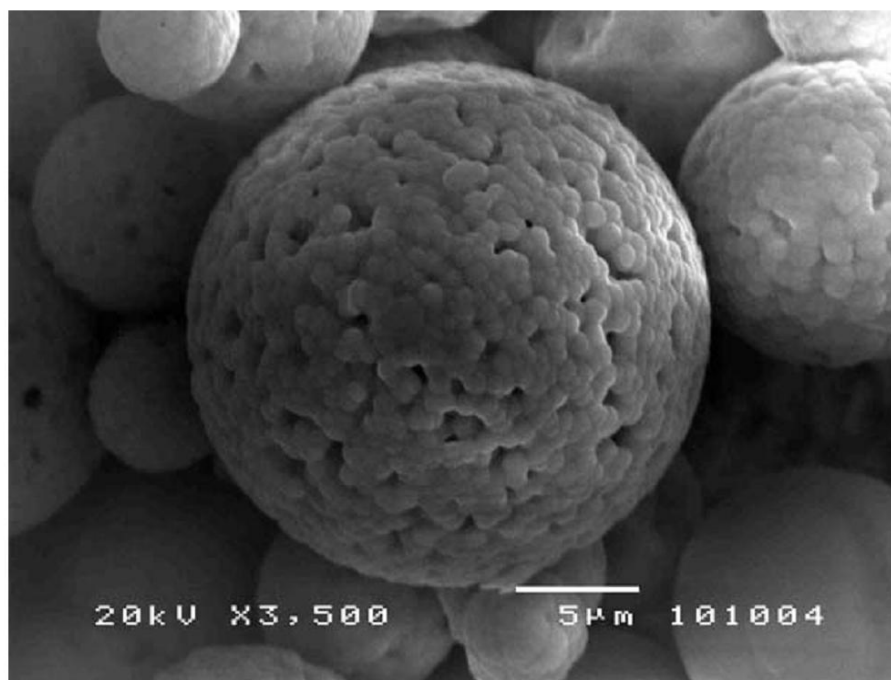
【図 4】



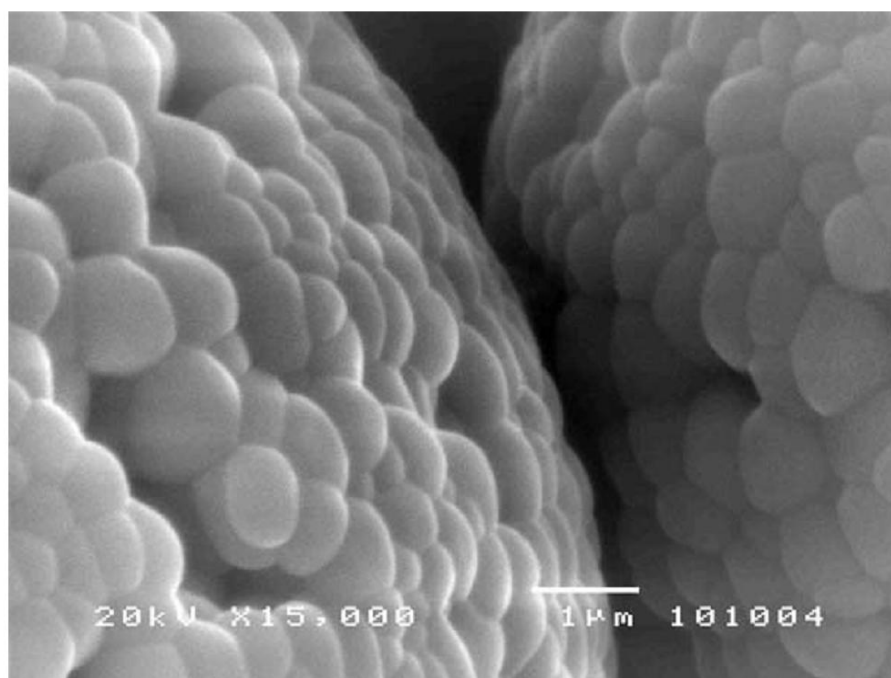
【図 6】



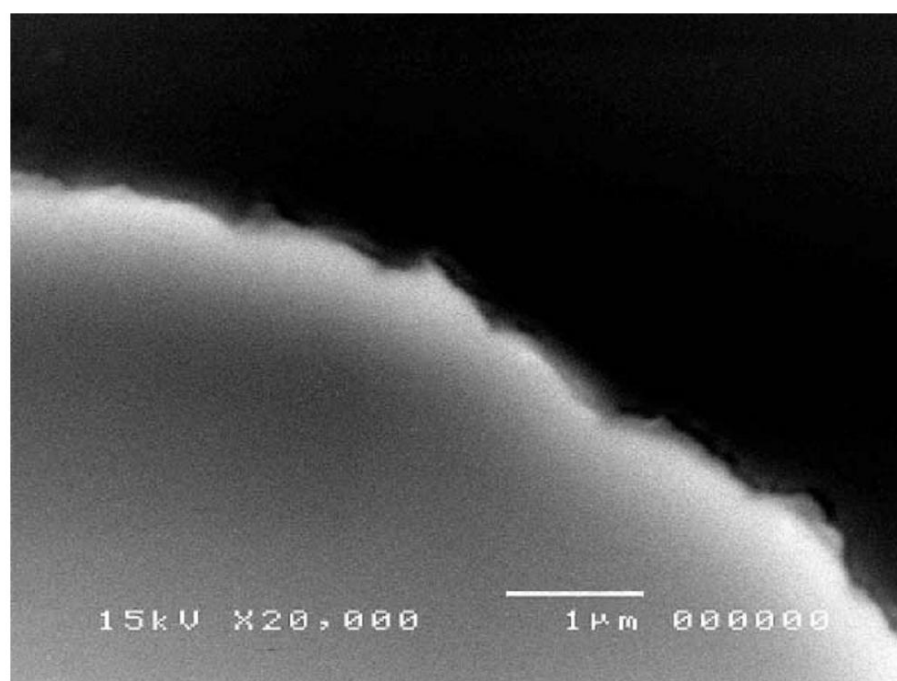
【図1】



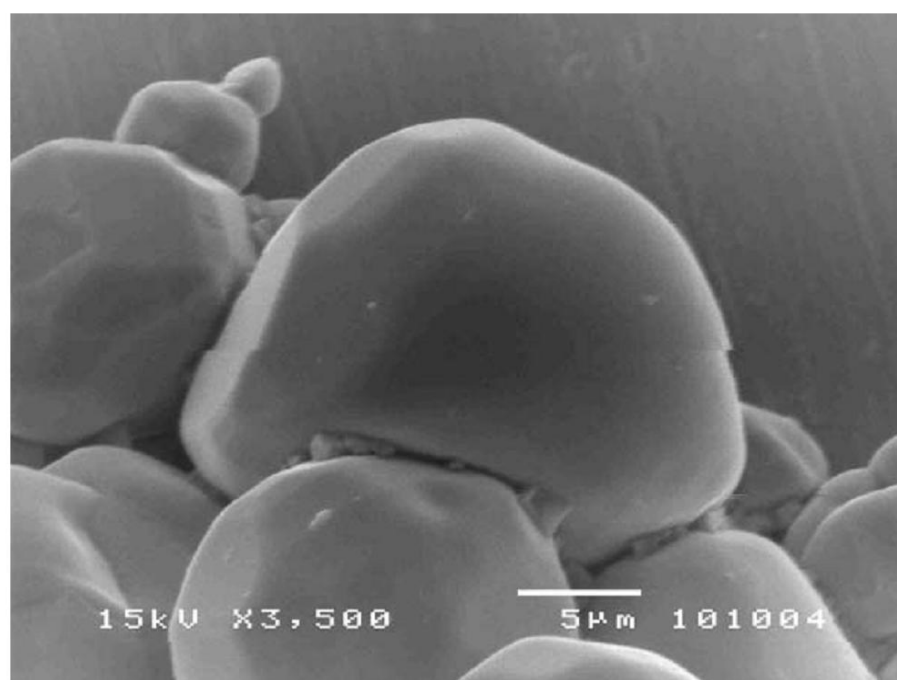
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(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

(72)発明者 高井 康

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 美濃輪 武久

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

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2012-017454(JP, A)

特開平11-043672(JP, A)

特公平07-045655(JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89