(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2012-162632
(P2012-162632A)
(43)公開日　平成24年8月30日(2012.8.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/64	(2006.01)	C09K	11/64	CQE	4H001
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	B	5F041
H01L 33/50	(2010.01)	H01L	33/00	410	

審査請求 未請求　請求項の数 17　ＯＬ　（全 14 頁）

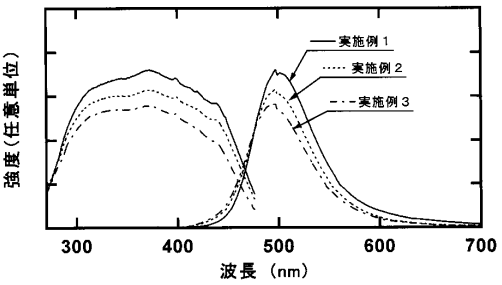
(21)出願番号　特願2011-23434(P2011-23434)
(22)出願日　平成23年2月6日(2011.2.6)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　000003296
電気化学工業株式会社
東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号
日本橋三井タワー
(74)代理人　100082876
弁理士　平山　一幸
(74)代理人　100109807
弁理士　篠田　哲也
(72)発明者　広崎　尚登
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光体、その製造方法及び発光装置

(57)【要約】
【課題】発光強度の高い蛍光体とその製造方法及びこの蛍光体を用いた高輝度な発光装置を提供する。
【解決手段】一般式：$Me_aRe_bSi_cAl_dN_eO_f$で示される蛍光体である。ただし、Meは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ、Ｓｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。$a=1-x$、$b=x$、$c=(2+2p)\times(1-y)$、$d=(2+2p)\times y$、$e=(1+4p)\times(1-z)$、$f=(1+4p)\times z$、とするとき、パラメータｐ、ｘ、ｙ及びｚが、$1.610<p<1.620$、$0.005<x<0.300$、$0.190<y<0.260$、$0.060<z<0.120$である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式：$Me_aRe_bSi_cAl_dN_eO_f$（ただし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）で示される蛍光体であって、
組成比ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆを、
ａ＝１－ｘ
ｂ＝ｘ
ｃ＝（２＋２ｐ）×（１－ｙ）
ｄ＝（２＋２ｐ）×ｙ
ｅ＝（１＋４ｐ）×（１－ｚ）
ｆ＝（１＋４ｐ）×ｚ
とするとき、
パラメータｐ、ｘ、ｙ及びｚが、
１．６１０＜ｐ＜１．６２０
０．００５＜ｘ＜０．３００
０．１９０＜ｙ＜０．２６０
０．０６０＜ｚ＜０．１２０
である蛍光体。
【請求項２】
組成比ｃ、ｄ、ｅ及びｆが、
０．２３０＜ｄ／ｃ＜０．３４０
０．０６０＜ｆ／ｅ＜０．２００
である請求項１記載の蛍光体。
【請求項３】
Ｍｅが、Ｓｒのみからなる請求項１又は２に記載の蛍光体。
【請求項４】
Ｒｅが、Ｅｕのみからなる請求項１乃至３のいずれか一項に記載の蛍光体。
【請求項５】
ｐ＝１．６１５である請求項１乃至４のいずれか一項に記載の蛍光体。
【請求項６】
波長３００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光によって励起され、波長４９５ｎｍ以上５３０ｎｍ以下に発光ピーク波長を有する請求項１乃至５のいずれか一項に記載の蛍光体。
【請求項７】
$(Me_{1-x}Re_xM_2X)_m(M_2X_4)_n$で示される結晶構造モデルで記述される（ただし、ｍとｎはｐ＝ｎ／ｍを満たす整数値であり、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｍは、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｌ及びＧａから選ばれる一種以上の元素であり、Ｘは、酸素と窒素から選ばれる一種以上の元素である。）請求項１記載の蛍光体。
【請求項８】
結晶のユニットセル中にｍ個の$(Me_{1-x}Re_xM_2X)$構造とｎ個の(M_2X_4)構造を含有する結晶構造モデルで記述される請求項７記載の蛍光体。
【請求項９】
請求項１記載の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法であって、原料を混合する混合工程と、混合工程後の混合物を焼成する焼成工程とを有し、
原料が、
（１）Ｍｅで示される元素の窒化物、炭化物、水素化物、珪化物、炭酸塩又は酸化物（た

だし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、
（２）Ｒｅで示される元素の窒化物、水素化物、炭化物、ハロゲン化物又は酸化物（ただし、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、 Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、
（３）Ｓｉ窒化物、Ｓｉ酸化物、Ｓｉ酸窒化物又はＳｉ金属の一種又は複数種、及び、
（４）Ａｌ窒化物、Ａｌ酸化物、Ａｌ酸窒化物又はＡｌ金属の一種又は複数種である蛍光体の製造方法。
【請求項１０】
焼成工程が、０．１ＭＰａ以上の雰囲気圧力下において１６００℃以上２０００℃以下で焼成する焼成工程である請求項９記載の蛍光体の製造方法。
【請求項１１】
焼成工程後の蛍光体を１２００℃以上１９００℃以下でアニール処理するアニール工程を有する請求項９又は１０に記載の蛍光体の製造方法。
【請求項１２】
混合工程での原料には、前記焼成工程で得られた蛍光体を含ませた請求項９乃至１１のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。
【請求項１３】
発光素子と、請求項１乃至９のいずれか一項に記載の蛍光体とを備える発光装置。
【請求項１４】
請求項１乃至９のいずれか一項に記載の蛍光体より長波長の発光ピーク波長を有する一種以上の蛍光体をさらに備える請求項１３記載の発光装置。
【請求項１５】
前記発光素子が、３４０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の発光を有する無機発光素子又は有機発光素子のいずれかである請求項１３又は１４に記載の発光装置。
【請求項１６】
発光素子が、ＬＥＤ素子である請求項１３乃至１５のいずれか一項に記載の発光装置。
【請求項１７】
発光装置が、液晶ＴＶ用バックライト、プロジェクタの光源装置、照明装置又は信号装置である請求項１３乃至１６のいずれか一項に記載の発光装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、複合酸窒化物の母体結晶を有し、紫外線から青色光の波長領域で励起され発光する蛍光体とその製造方法及びこの蛍光体を用いた発光装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来の硫化物系母体を有する蛍光体及び酸化物母体を有する蛍光体、例えばケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体に代わり、化学的安定性が高く耐熱構造材料として知られる窒化物系母体を有するサイアロン蛍光体が提案されている（特許文献１乃至３）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】国際公開第２００６／０９３２９８号パンフレット
【特許文献２】国際公開第２００７／０３７０５９号パンフレット
【特許文献３】国際公開第２００７／１０５６３１号パンフレット
【非特許文献】
【０００４】
【非特許文献１】Acta Crystallographica Section B-Structural Science, vol. 65, 56

7-575, Part 5(OCT 2009)
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は、従来の蛍光体よりも発光強度の高い蛍光体とその製造方法及びこの蛍光体を用いた高輝度な発光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】
【０００６】
本発明は、一般式：$Me_aRe_bSi_cAl_dN_eO_f$（ただし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）で示される蛍光体であって、
組成比ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆを、
ａ＝１－ｘ
ｂ＝ｘ
ｃ＝（２＋２ｐ）×（１－ｙ）
ｄ＝（２＋２ｐ）×ｙ
ｅ＝（１＋４ｐ）×（１－ｚ）
ｆ＝（１＋４ｐ）×ｚ
とするとき、
パラメータｐ，ｘ，ｙ及びｚが、
１．６１０＜ｐ＜１．６２０
０．００５＜ｘ＜０．３００
０．１９０＜ｙ＜０．２６０
０．０６０＜ｚ＜０．１２０
である蛍光体を提供する。
【０００７】
組成比ｃ、ｄ、ｅ及びｆは、
０．２３０＜ｄ／ｃ＜０．３４０、
０．０６０＜ｆ／ｅ＜０．２００
であるのが好ましい。
【０００８】
Ｍｅは、Ｓｒのみからなるのが好ましい。
【０００９】
Ｒｅは、Ｅｕのみからなるのが好ましい。
【００１０】
ｐは１．６１５であるのが好ましい。
【００１１】
前述の蛍光体は、波長３００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の光によって励起され、波長４９５ｎｍ以上５３０ｎｍ以下に発光ピーク波長を有するものが好ましい。
【００１２】
前述の蛍光体は、$(Me_{1-x}Re_xM_2X)_m(M_2X_4)_n$で示される結晶構造モデルで記述される（ただし、ｍとｎはｐ＝ｎ／ｍを満たす整数値であり、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｍは、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｌ及びＧａから選ばれる一種以上の元素であり、Ｘは、酸素と窒素から選ばれる一種以上の元素である。）のが好ましい。
【００１３】
前述の蛍光体は、結晶のユニットセル中にｍ個の（$Me_{1-x}Re_xM_2X$）構造とｎ

個の（M_2X_4）構造を含有する結晶構造モデルで記述されるのが好ましい。
【００１４】
他の観点からの本発明は、前述の蛍光体を製造する蛍光体の製造方法であって、原料を混合する混合工程と、混合工程後の混合物を焼成する焼成工程とを有し、
原料が、
（１）Ｍｅの窒化物、炭化物、水素化物、珪化物、炭酸塩又は酸化物（ただし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、
（２）Ｒｅの窒化物、水素化物、炭化物、ハロゲン化物又は酸化物（ただし、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ、Ｓｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、
（３）Ｓｉ窒化物、Ｓｉ酸化物、Ｓｉ酸窒化物又はＳｉ金属の一種又は複数種、及び、
（４）Ａｌ窒化物、Ａｌ酸化物、Ａｌ酸窒化物又はＡｌ金属の一種又は複数種である蛍光体の製造方法を提供する。
【００１５】
この蛍光体の製造方法における焼成工程は、０．１ＭＰａ以上の雰囲気圧力下において１６００℃以上２０００℃以下で焼成する工程であるのが好ましい。
【００１６】
この蛍光体の製造方法にあっては、焼成工程後の蛍光体を、１２００℃以上１９００℃以下においてアニール処理するアニール工程を設けることが好ましい。
【００１７】
混合工程での原料には、前記焼成工程で得られた蛍光体を含ませるのが好ましい。
【００１８】
他の観点からの本発明は、発光素子と前述の蛍光体とを備える発光装置である。
【００１９】
発光装置は、前述の蛍光体に加え、前述の蛍光体より長波長の発光ピーク波長を有する蛍光体を一種以上用いてもよい。
【００２０】
発光素子は、３４０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の発光を有する無機発光素子又は有機発光素子のいずれかであることが好ましい。
【００２１】
発光素子は、ＬＥＤ素子であることが好ましい。
【００２２】
発光装置は、液晶ＴＶ用バックライト、プロジェクタの光源装置、照明装置又は信号装置であることが好ましい。
【発明の効果】
【００２３】
本発明に係る蛍光体は、従来の蛍光体よりも高い輝度を有する。本発明に係る蛍光体の製造方法によれば、従来の蛍光体よりも高い輝度を有する蛍光体を製造することができる。本発明に係る発光装置は、より高い輝度を有する発光装置である。
【図面の簡単な説明】
【００２４】
【図１】本発明の実施例１乃至３の蛍光体の発光及び励起スペクトルを示す図である。
【図２】比較例１乃至４の蛍光体の発光及び励起スペクトルを示す図である。
【図３】比較例５乃至８の蛍光体の発光及び励起スペクトルを示す図である。
【図４】本発明の実施例１の蛍光体の粉末Ｘ線回折パターンを示す図である。
【図５】比較例１の蛍光体の粉末Ｘ線回折パターンを示す図である。
【図６】比較例３の蛍光体の粉末Ｘ線回折パターンを示す図である。
【図７】比較例６の蛍光体の粉末Ｘ線回折パターンを示す図である。
【図８】本発明の実施例１及び実施例２の蛍光体の発光強度の温度依存性を示す図である

。
【発明を実施するための形態】
【００２５】
本発明は、一般式：$Me_aRe_bSi_cAl_dN_eO_f$（ただし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）で示される蛍光体であって、
組成比ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆを、
$a=1-x$
$b=x$
$c=(2+2p)\times(1-y)$
$d=(2+2p)\times y$
$e=(1+4p)\times(1-z)$
$f=(1+4p)\times z$
とするとき、
パラメータｐ，ｘ，ｙ及びｚが、
$1.610<p<1.620$
$0.005<x<0.300$
$0.190<y<0.260$
$0.060<z<0.120$
である蛍光体である。
ここで、組成比ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆは元素の比を表しており、ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆに正の任意の数値を掛けたものも同じ組成式を与える。本発明では、ａ＋ｂ＝１となるように規格化しているので、ある組成式を有する材料が本発明の範囲となるかどうかは、ａ＋ｂ＝１となるように規格化したａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅ及びｆの組成比を用いて判断される。
【００２６】
ｐは、$1.610<p<1.620$であり、$1.612<p<1.618$が好ましく、さらに好ましくは、$p=1.615$である。ｐの値が１．６１０よりも下回る、又は、１．６２０よりも上回る場合、目的とする組成物以外の第二相の形成などを助長し、色純度の悪化や発光強度の低下をもたらす。
【００２７】
組成比のｃ、ｄ、ｅ及びｆは、
$0.230<d/c<0.340$、
$0.060<f/e<0.200$
であるのが好ましい。
【００２８】
本発明の実施形態に係る蛍光体において、ｘはＲｅの発光イオンの原子割合である。発光イオンの割合が小さいと十分な発光強度が得られず、一方、発光イオンの割合が大きいと、隣接する発光イオン同士による励起エネルギーの再吸収効果である濃度消光と呼ばれる現象が生じ、十分な発光強度が得られない。ｘは、$0.005<x<0.300$であり、$0.010<x<0.250$が更に好ましい。
【００２９】
本発明の蛍光体において、ｙ及びｚはそれぞれ結晶構造中のＳｉ元素とＡｌ元素の比率、Ｎ元素とＯ元素の比率を表す。このパラメータｙ及びｐ、並びに、ｚ及びｐを用いて一般式の組成比ｃ、ｄ、ｅ、ｆを決定し、ｄ／ｃ及びｆ／ｅを導く。ｙとｚは結晶中の電荷を中性に保つために自由度が１の関係を持っているため、パラメータｐとｙあるいはｐとｚが与えられれば全ての組成比ｃ、ｄ、ｅ及びｆを設計できる。ｄ／ｃ及びｆ／ｅを、$0.230<d/c<0.340$かつ$0.060<f/e<0.200$とするのが好ましく、$0.240<d/c<0.320$かつ$0.070<f/e<0.190$とするのがさら

に好ましい。ｄ／ｃ及びｆ／ｅが下限値を下回る場合は、目的とする組成物以外の第二相の形成などを助長し、色純度の低下や発光強度の低下をもたらす。

電荷中性を保つための組成設計として、ｙとｚには、ｚ＝｛２ｙ（ｐ＋１）＋４ｐ－７／（４ｐ＋１）｝の関係がある。

【００３０】

Ｍｅは、Ｓｒのみからなるのが好ましい。

【００３１】

Ｒｅは、Ｅｕのみからなるのが好ましい。

【００３２】

ｐは１．６１５であるのが好ましい。

【００３３】

上述の蛍光体は、波長３００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の励起光によって、波長４９５ｎｍ以上５３０ｎｍ以下の発光ピーク波長を有する蛍光を発するものが好ましい。

【００３４】

上述の蛍光体は、$(Me_{1-x}Re_xM_2X)_m(M_2X_4)_n$で示される結晶構造モデルで記述される（ただし、ｍとｎはｐ＝ｎ／ｍを満たす整数値であり、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、Ｍは、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｌ及びＧａから選ばれる一種以上の元素であり、Ｘは、酸素と窒素から選ばれる一種以上の元素である。）のが好ましい。

【００３５】

前述の蛍光体は、結晶のユニットセル中にｍ個の$(Me_{1-x}Re_xM_2X)$構造とｎ個の(M_2X_4)構造を含有する結晶構造モデルで記述されるものであるのが好ましい。

ｍ及びｎは、結晶モデルにおけるユニットセルに内包するそれぞれの構造数を決定しているため、ユニットセルの総量を決定させる数値であるが、この結晶モデルにおいてｍとｎは有限の整数値ならびにその組み合わせを満たすことが必要であり、所望の蛍光体を得るためには、少なくとも１．６１０＜ｐ（＝ｎ／ｍ）＜１．６２５の範囲であることが好ましい。

【００３６】

次に、本発明に係る蛍光体の製造方法を説明する。

本発明による蛍光体の製造方法では、原料を混合する混合工程と、混合工程後の混合物を焼成する焼成工程とを有し、

原料が、

（１）Ｍｅの窒化物、炭化物、水素化物、珪化物、炭酸塩又は酸化物（ただし、Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、

（２）Ｒｅの窒化物、水素化物、炭化物、ハロゲン化物又は酸化物（ただし、Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素とし、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよい。）の一種又は複数種と、

（３）Ｓｉ窒化物、Ｓｉ酸化物、Ｓｉ酸窒化物又はＳｉ金属の一種又は複数種、及び、

（４）Ａｌ窒化物、Ａｌ酸化物、Ａｌ酸窒化物又はＡｌ金属の一種又は複数種と、

で構成される。

【００３７】

原料としては、上述の原料にフラックスを加えてもよい。フラックスとしては、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、Ａｌのハロゲン化物があり、蛍光体原料１００ｗｔ％に対して０．０１～２０ｗｔ％で添加するのが好ましい。

【００３８】

Ｍｅは、Ｓｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を用いることができる。Ｍｅは、Ｓｒ以外にＭｇ、Ｃａ及びＢ

ａから選ばれる一種以上の元素を含んでもよいが、好ましいのは、Ｓｒのみからなる場合である。

【００３９】

Ｒｅは、Ｅｕを必須の元素としてＭｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を用いることが出来る。Ｒｅは、Ｅｕ以外にはＣｅ、Ｙｂから選ばれる一種以上の元素を含んでもよいが、好ましいのは、Ｅｕのみからなる場合である。

【００４０】

この蛍光体の製造方法における焼成工程は、０．１ＭＰａ以上の雰囲気圧力下において１６００℃以上２０００℃以下で焼成する焼成工程が好ましい。

【００４１】

この蛍光体の製造方法にあっては、焼成工程後の蛍光体を、１２００℃以上１９００℃以下においてアニール処理するアニール工程を設けることが好ましい。

【００４２】

混合工程での原料には、前述の焼成工程で得られた蛍光体を含ませることが好ましい。

【００４３】

他の観点からの本発明は、発光素子と、前述の蛍光体とを備える発光装置である。

【００４４】

発光装置は、前述の蛍光体に加え、前述の蛍光体より長波長の発光ピーク波長を有する蛍光体を一種以上用いてもよい。

【００４５】

前述の蛍光体が発する蛍光と比べて長波長の発光ピーク波長を有する蛍光体としては、β－ＳｉＡｌＯＮ：Ｅｕ、ＹＡＧ：Ｃｅ、α－ＳｉＡｌＯＮ：Ｅｕ、（Ｌｉ，Ｃａ）（Ａｌ，Ｓｉ）$_2$（Ｎ，Ｏ）$_3$：Ｃｅ、（Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）$_2$Ｓｉ$_5$Ｎ$_8$：Ｅｕ、ＳｒＡｌＳｉ$_4$Ｎ$_7$：Ｅｕ及び（Ｃａ，Ｓｒ）ＡｌＳｉＮ$_3$：Ｅｕがある。

【００４６】

発光素子は、３４０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の発光を有する無機発光素子又は有機発光素子のいずれかであることが好ましい。

【００４７】

発光素子は、ＬＥＤ素子であることが好ましい。

【００４８】

発光装置は、液晶ＴＶ用バックライト、プロジェクタの光源装置、照明装置又は信号装置であることが好ましい。

【００４９】

本発明の実施形態に係る蛍光体は、（Ｍｅ$_{1-x}$Ｒｅ$_x$Ｍ$_2$Ｘ）$_m$（Ｍ$_2$Ｘ$_4$）$_n$で示される結晶構造モデルで記述されることを特徴としている（ただし、ＭｅはＳｒを必須の元素とし、Ｎａ、Ｌｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ及びＬａから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、ＲｅはＥｕを必須の元素としてＭｎ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｙｂ及びＳｍから選ばれる元素の一種以上を含んでもよく、ＭはＳｉ、Ｇｅ、Ａｌ及びＧａから選ばれる一種以上の元素であり、Ｘは酸素と窒素から選ばれる一種以上の元素である）。同じ元素の組み合わせの蛍光体であっても上述の構造モデルに表せない蛍光体は、目的とする組成以外の第二相の形成が助長され、発光強度の低下が起きる。

【００５０】

本発明の実施形態である蛍光体は、特に発光がＥｕイオンに由来する場合において、従来の蛍光体に比べて波長３００ｎｍ以上５００ｎｍ以下の励起光によって、波長４９５ｎｍ以上５３０ｎｍ以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光強度の高い青緑色～緑色の蛍光を発する。

【実施例】

【００５１】

以下、本発明の実施例を、比較例を参照しつつ詳細に説明する。

【００５２】

実施例１乃至３の蛍光体について説明する。

原料粉末は、窒化珪素粉末（Si_3N_4）、窒化アルミニウム粉末（ＡｌＮ）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）酸化ストロンチウム粉末（ＳｒＯ）、窒化ストロンチウム粉末（Sr_3N_2）及び酸化ユーロピウム粉末（Eu_2O_3）を用いた。

一般式$Me_aRe_bSi_cAl_dN_eO_f$において、表１に示すｐ、ｘ、ｙ、ｚ、ａ、ｂ、ｄ／ｃ及びｆ／ｅの設計組成とした。

【００５３】

表１に示す比較例１は、ｐが下限値を下回る組成であり、その他は本発明の条件内のものである。比較例２乃至４は、ｐが実施例１乃至３と同様にｐ＝１．６１５であり、ｄ／ｃ又はｆ／ｅが下限値を下回るものであり、また、比較例５乃至８はＰ＝１．６１５であるが、ｄ／ｃ又はｆ／ｅが上限値を上回るものである。

【００５４】

【表１】

	設計組成							
	p	x	y	z	a	b	d／c	f／e
比較例１	1.600	0.014	0.269	0.108	0.986	0.014	0.37	0.12
比較例２	1.615	0.013	0.103	0.000	0.987	0.013	0.11	0.00
比較例３	1.615	0.013	0.132	0.021	0.987	0.013	0.15	0.02
比較例４	1.615	0.013	0.162	0.041	0.987	0.013	0.19	0.04
実施例１	1.615	0.013	0.191	0.062	0.987	0.013	0.24	0.07
実施例２	1.615	0.013	0.221	0.082	0.987	0.013	0.28	0.09
実施例３	1.615	0.013	0.250	0.103	0.987	0.013	0.33	0.11
比較例５	1.615	0.013	0.279	0.124	0.987	0.013	0.39	0.14
比較例６	1.615	0.013	0.294	0.134	0.987	0.013	0.42	0.15
比較例７	1.615	0.013	0.324	0.155	0.987	0.013	0.48	0.18
比較例８	1.615	0.013	0.353	0.175	0.987	0.013	0.55	0.21

【００５５】

上記のように設計した原料粉末は、内部を不活性ガスで充填したグローブボックス内において、表２のような各質量比にて秤量し、メノウ乳鉢と乳鉢を用いて３０分間の乾式混合を行なった。ＭｅはＳｒのみ、ＲｅはＥｕのみとしている。

【００５６】

【表２】

	秤量（ｇ）					
	SrO	Sr_3N_2	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Eu_2O_3
比較例１	0.577	0.000	1.260	0.407	0.000	0.018
比較例２	0.000	0.564	1.293	0.130	0.000	0.014
比較例３	0.086	0.483	1.250	0.167	0.000	0.014
比較例４	0.180	0.395	1.207	0.204	0.000	0.014
実施例１	0.273	0.307	1.164	0.241	0.000	0.014
実施例２	0.367	0.219	1.121	0.278	0.000	0.014
実施例３	0.461	0.132	1.079	0.315	0.000	0.014
比較例５	0.554	0.044	1.036	0.352	0.000	0.014
比較例６	0.601	0.000	1.015	0.371	0.000	0.014
比較例７	0.601	0.000	0.972	0.383	0.031	0.014
比較例８	0.600	0.000	0.929	0.395	0.061	0.014

【００５７】
続いて、乾式混合によって得られた混合粉末を、窒化ホウ素（ＢＮ）製のルツボに充填した。
【００５８】
混合粉末を充填した前記窒化ホウ素製ルツボを、炭素繊維成形体を断熱材とした黒鉛ヒーター加熱の方式を用いた電気炉にセットした。
焼成は、まず拡散ポンプにより電気炉の加熱筐体内を真空として、室温から１０００℃まで毎分２０℃の速度で昇温し、１０００℃になった時点で１．０ＭＰａの窒素ガスにて加熱筐体を充填し、毎時１０℃で１９００℃まで加熱し、１９００℃で２時間保持して行った。
【００５９】
このようにして得られた焼成物を、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉砕し、所望の蛍光体粉末（実施例１乃至３ならびに、比較例１乃至８）を得た。
【００６０】
次に、得られた蛍光体粉末（実施例１乃至３及び比較例１乃至８）の発光スペクトル及び励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した。図１に実施例１乃至３、図２に比較例１乃至４及び図３に比較例５乃至８の発光及び励起スペクトルの測定結果を示した。発光スペクトルは励起波長４５０ｎｍにおける測定結果である。その発光スペクトルから得た発光ピーク波長と発光強度を上記の焼成条件とともに表３に記す。発光ピーク強度は、測定装置間の誤差や測定装置に使用される光源には揺らぎが存在しており、測定条件等によっても値が変化するため、基準となる蛍光体に対する相対値（％）として表３に記載した。
【００６１】

【表３】

	焼成条件				発光特性		
	容器	焼成温度（℃）	時間（hour）	圧力（MPa）	ピーク波長（nm）	ピーク強度（%）	第二相発光
比較例１	BNルツボ	1900	2	0.9	496	108	あり
比較例２	BNルツボ	1900	2	0.9	508	93	あり
比較例３	BNルツボ	1900	2	0.9	497	103	あり
比較例４	BNルツボ	1900	2	0.9	497	130	あり
実施例１	BNルツボ	1900	2	0.9	497	190	なし
実施例２	BNルツボ	1900	2	0.9	497	167	なし
実施例３	BNルツボ	1900	2	0.9	496	149	なし
比較例５	BNルツボ	1900	2	0.9	488	114	あり
比較例６	BNルツボ	1900	2	0.9	488	109	あり
比較例７	BNルツボ	1900	2	0.9	488	119	あり
比較例８	BNルツボ	1900	2	0.9	487	132	あり

【００６２】

表１乃至表３から導かれる結果について詳細に説明する。

得られた前記焼成物は、設計組成比によって、発光ピーク波長及び発光強度が異なった。本発明の実施例１乃至３は、発光ピーク波長が４９５ｎｍ以上５３０ｎｍ以下の範囲にあり、単一的な発光形状を持っており、且つ、発光強度が高かった。一方、ｐの値が本発明で特定した範囲の下限値より低い比較例１においては、図２から明らかなように５５０ｎｍ以上７００ｎｍ以下の範囲に第二相以上からなる幅広い発光が見られており、発光強度が実施例１乃至３に比べて低かった。同様に、ｄ／ｃ又はｆ／ｅが下限値を下回る比較例２乃至４においても、第二相以上からなる発光が観測されており、発光強度が低かった。他方、設計組成においてｄ／ｃ又はｆ／ｅの値が本発明で特定した上限値より大きい比較例５乃至８においては、明確な第二相の発光は存在しないものの、発光ピーク波長が４８８ｎｍと短波長側へシフトしており、発光形状も短波長側と長波長側に裾を引いていた。発光強度も実施例１乃至３と比べると低かった。

【００６３】

表４に、実施例１及び２について、設計組成及び化学分析から得られた分析組成ａ，ｂ，ｄ／ｃ，ｆ／ｅを記す。いずれも、本発明で特定した範囲内である。ｆ／ｅは、設計組成と比べて高めの数値である。ｆは蛍光体中の理想的な酸素比を表したが、分析では蛍光体の結晶格子中に含まれる酸素、原料や焼成中の雰囲気に含まれる酸素、空気中の水分などを介して蛍光体粒子の表面に吸着した酸素などを区別なく求めているため、設計値よりも高めの値を示すことがある。

【００６４】

【表４】

	設計組成				分析組成			
	a	b	d／c	f／e	a	b	d／c	f／e
実施例１	0.987	0.013	0.24	0.07	0.987	0.013	0.23	0.13
実施例２	0.987	0.013	0.28	0.09	0.987	0.013	0.27	0.15

【００６５】

図４は実施例１の蛍光体の粉末Ｘ線回折パターンの測定結果である。図５、６及び７は、それぞれ比較例１、３及び６の粉末Ｘ線回折パターンである。実施例１は、本発明の蛍光体に特徴的なパターンであるのに対し、比較例１、３及び６は本発明の蛍光体とは異なるパターンであった。

Ｘ線回折の測定結果について、$(Me_{1-x}Re_xM2X)_{13}(M2X4)_{21}$から

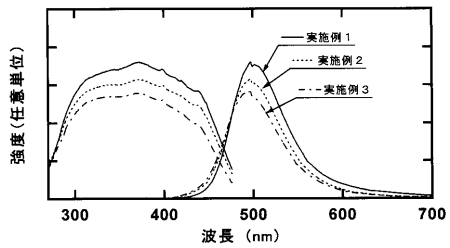
なる結晶構造を初期モデルとして、非特許文献１の方法に従ってリートベルト解析を行ったところ、収束したことから、本結晶は、ｐ＝１．６１５（ｍ＝１３，ｎ＝２１）の（Ｍｅ１－ｘＲｅｘＭ２Ｘ）$_{m}$（Ｍ２Ｘ４）$_{n}$で示される結晶構造モデルで記述されることが確認された。

【００６６】

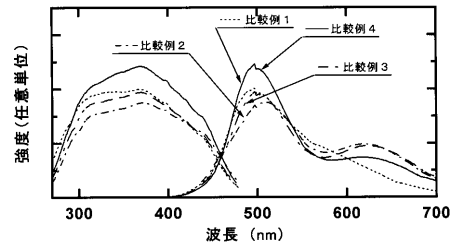
実施例１及び２の発光強度の温度依存性の結果を、温度３０℃を１として規格化して図８に示した。励起波長は、４５０ｎｍとした。温度を１５０℃まで上昇させても発光強度は０．７５（７５％）以上あり、温度上昇に伴う消光が小さい蛍光体であった。

電力－光変換の原理を用いた発光素子において、発光に寄与しなかった電力エネルギーはその大部分は熱に変換されることから、点灯駆動中の発光素子は実際に相当高い温度になっていた。したがって、本発明に係る蛍光体は、高温下でも発光強度の低下が小さいものであり、発光素子と組み合わせた発光装置に適するものである。

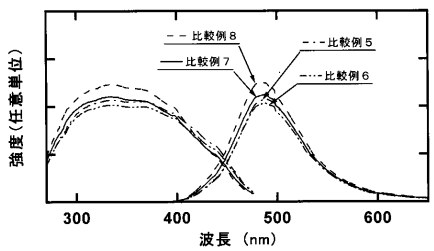
【図１】



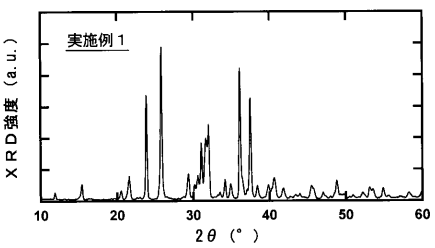
【図２】



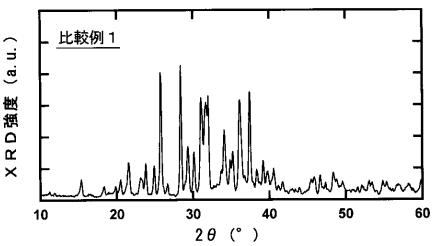
【図３】



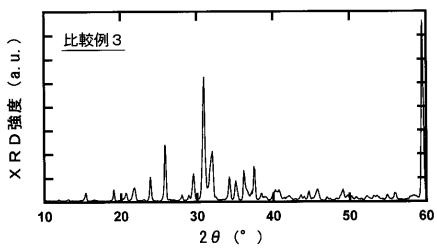
【図４】



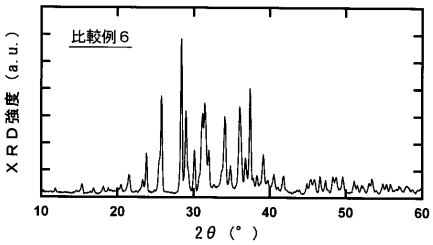
【図５】



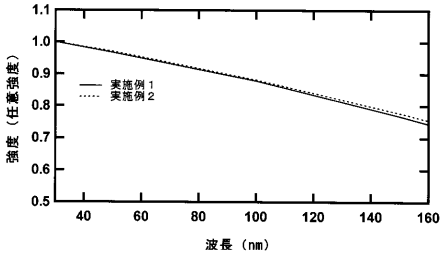
【図６】



【図７】


比較例６
ＸＲＤ強度（a.u.）
10
20
30
40
50
60
2θ（°）

【図８】


1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
強度（任意強度）
実施例１
実施例２
40
60
80
100
120
140
160
波長（nm）

フロントページの続き

(72)発明者　吉松　良
東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社中央研究所内
(72)発明者　渡邉　真太郎
東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社中央研究所内

Ｆターム(参考) 4H001 CA05 CF02 XA03 XA07 XA08 XA11 XA12 XA13 XA14 XA20
XA21 XA38 XA39 XA56 XA57 YA58 YA63
5F041 AA04 AA11 EE25