

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6964524号
(P6964524)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月21日(2021. 10. 21)

(51) Int.Cl.		F I
C09K 11/61	(2006.01)	C O 9 K 11/61
C09K 11/67	(2006.01)	C O 9 K 11/67
C09K 11/66	(2006.01)	C O 9 K 11/66
H01L 33/50	(2010.01)	H O 1 L 33/50

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2018-777 (P2018-777)	(73) 特許権者	000003296
(22) 出願日	平成30年1月5日(2018. 1. 5)		デンカ株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-117160 (P2017-117160) の分割		東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
原出願日	平成29年6月14日(2017. 6. 14)	(74) 代理人	110000523
(65) 公開番号	特開2019-1986 (P2019-1986A)		アクシス国際特許業務法人
(43) 公開日	平成31年1月10日(2019. 1. 10)	(72) 発明者	市川 真義
審査請求日	令和2年5月28日(2020. 5. 28)		福岡県大牟田市新開町1
			デンカ株式会社
			大牟田工場内
		(72) 発明者	近藤 良祐
			福岡県大牟田市新開町1
			デンカ株式会社
			大牟田工場内
		(72) 発明者	江本 秀幸
			福岡県大牟田市新開町1
			デンカ株式会社
			大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化物蛍光体とそれを用いた発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が下記一般式(1)で表され、安息角が30°以上、かつ質量基準の累積分布曲線から得られる10%径(D10)、質量メジアン径(D50)、および90%径(D90)から下記式(2)により算出されるスパン値が、1.5以下であり、かつ内部量子効率が80%以上である、フッ化物蛍光体。

一般式： $A_2M_{(1-n)}F_6:Mn^{4+}_n \cdots (1)$

(尚、 $0 < n \leq 0.1$ 、元素Aは少なくともKを含有する1種以上のアルカリ金属元素であり、元素MはSi単体、Ge単体、又はSiとGe、Sn、Ti、Zr及びHfからなる群から選ばれる1種以上の元素との組み合わせである。)

式： $(\text{スパン値}) = (D90 - D10) / D50 \cdots (2)$

【請求項2】

前記一般式(1)において、元素AはK単体、元素MはSi単体である請求項1記載のフッ化物蛍光体。

【請求項3】

嵩密度が 0.80 g/cm^3 以上かつ 1.40 g/cm^3 以下である請求項1又は2記載のフッ化物蛍光体。

【請求項4】

外部量子効率が56%以上である請求項1乃至3記載のフッ化物蛍光体。

【請求項5】

10

20

請求項 1 乃至 4 記載のフッ化物蛍光体と、
発光光源と
を含む、発光装置。

【請求項 6】

前記発光光源のピーク波長が 420 nm 以上 480 nm 以下である、請求項 5 記載の発光装置。

【請求項 7】

白色 LED 装置である、請求項 5 又は 6 記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、青色光により励起され赤色に発光するフッ化物蛍光体とそれを用いた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、白色光源として、発光ダイオード (Light emitting diode: LED) と蛍光体を組み合わせた白色発光ダイオード (白色 LED) がディスプレイのバックライト光源や照明装置に適用されている。その中でも、InGaN 系青色 LED を励起源とした白色 LED が幅広く普及している。

【0003】

20

白色 LED に用いられる蛍光体は、青色 LED の発光で効率良く励起され、可視光の蛍光を発光するものである必要がある。白色 LED 用蛍光体としては、青色光で効率良く励起され、ブロードな黄色発光を示す Ce 付活イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) 蛍光体が代表的な例として挙げられる。YAG 蛍光体単独で青色 LED と組み合わせることにより疑似白色が得られ、また幅広い可視光領域の発光を示す。このことから YAG 蛍光体を含む白色 LED は照明及びバックライト光源に使用されているが、赤色成分が少ないために、照明用途では演色性が低く、バックライト用途では色再現範囲が狭いという問題がある。

【0004】

演色性及び色再現性を改善する目的で、青色 LED で励起可能な赤色蛍光体と、Eu 付活 β 型サイアロンやオルソシリケートなどの緑色蛍光体とを組み合わせた白色 LED も開発されている。

30

【0005】

そうした白色 LED 用の赤色蛍光体としては、蛍光変換効率が高く、高温での輝度低下が少なく、化学的安定性に優れることから、Eu²⁺を発光中心とした窒化物若しくは酸窒化物蛍光体が多く用いられており、代表的なものとして、化学式 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$ で示される蛍光体が挙げられる。しかしながら、Eu²⁺を用いた蛍光体の発光スペクトルはブロードであり、視感度が低い発光成分も多く含まれるために、蛍光変換効率が高い割には白色 LED の輝度が YAG 蛍光体単独使用の場合に比べて大きく低下してしまう。また、特にディスプレイ用途に用いる蛍光体は、カラーフィルターとの組み合わせの相性が求められるので、ブロードな (シャープでない) 発光スペクトルを有する蛍光体は好ましくない問題がある。

40

【0006】

シャープな発光スペクトルを有する赤色蛍光体の発光中心としては、Eu³⁺や Mn⁴⁺が挙げられる。中でも、 K_2SiF_6 の様なフッ化物結晶に Mn⁴⁺を固溶させて付活することで得られる赤色蛍光体は、青色光で効率良く励起され、半値幅の狭いシャープな発光スペクトルを有する。このため白色 LED の輝度を低下させることなく、優れた演色性や色再現性が実現できることから、近年、 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体の白色 LED への適用検討が盛んに行われている。(非特許文献 1 参照)

【0007】

50

また特許文献 1 には、ケイ素を含む所定の組成を有するフッ化物蛍光体であって、重量メジアン径が $35\ \mu\text{m}$ 以上で嵩密度が $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であるものが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特許第 6024850 号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】A. G. Paulusz, Journal of The Electrochemical Society, 1973 年、第 120 巻、第 7 号、p. 942 - 947

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

液晶ディスプレイのバックライトや照明などの発光装置では発光特性の改善が常に求められ、そのために各部材の特性向上が必要とされており、蛍光体も発光特性の改善が求められている。また $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 蛍光体を用いた白色 LED においては、発光特性のバラつきが大きいという課題がある。

【0011】

20

また上記特許文献 1 に開示されているフッ化物蛍光体でも、実際には十分な輝度が安定して得られず、白色 LED 製品としての歩留りが悪いという問題が発生することを本発明者らは見出した。

【0012】

このため良好な外部量子効率を有し、かつ白色 LED を安定的に作製するために適したフッ化物蛍光体が希求されている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、フッ化物蛍光体の物性を種々検討した結果、特定の粉体特性を有するフッ化物蛍光体を使用することで、外部量子効率に優れた白色 LED を安定的に作製出来る

30

【0014】

すなわち本発明は、以下を提供する。

【0015】

[1]

組成が下記一般式 (1) で表され、安息角が 30° 以上かつ 60° 以下であるフッ化物蛍光体。

一般式： $\text{A}_2\text{M}_{(1-n)}\text{F}_6:\text{Mn}^{4+}_n \cdots$ (1)

(尚、 $0 < n \leq 0.1$ 、元素 A は少なくとも K を含有する 1 種以上のアルカリ金属元素であり、元素 M は Si 単体、Ge 単体、又は Si と Ge、Sn、Ti、Zr 及び Hf からなる群から選ばれる 1 種以上の元素との組み合わせである。)

40

【0016】

[2] 前記一般式 (1) において、元素 A は K 単体、元素 M は Si 単体である [1] 記載のフッ化物蛍光体。

【0017】

[3]

嵩密度が $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上かつ $1.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下である [1] 又は [2] 記載のフッ化物蛍光体。

【0018】

[4]

50

質量基準の累積分布曲線から得られる 10% 径 (D10)、質量メジアン径 (D50)、および 90% 径 (D90) から下記式 (2) により算出されるスパン値が、1.5 以下である [1] ~ [3] 記載のフッ化物蛍光体。

式：(スパン値) = (D90 - D10) / D50 . . . (2)

【0019】

[5]

[1] ~ [4] 記載のフッ化物蛍光体と、
発光光源と
を含む、発光装置。

【0020】

[6]

前記発光光源のピーク波長が 420 nm 以上 480 nm 以下である、[5] 記載の発光装置。

【0021】

[7]

白色 LED 装置である、[5] 又は [6] 記載の発光装置。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、良好な発光特性を有した白色 LED を安定的に作製するために適したフッ化物蛍光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施例1で得た蛍光体のX線回折パターンを、比較例1および対照である K_2SiF_6 (ICSD - 29407) のそれと比較して示す図である。図の縦軸はシグナルのカウント数である。

【図2】実施例1で得た蛍光体の励起・蛍光スペクトルを示す図である。

【図3】実施例1 ~ 2に係る蛍光体の累積分布曲線である。

【図4】比較例1 ~ 4に係る蛍光体の累積分布曲線である。

【図5】実施例1 ~ 2に係る蛍光体の頻度分布曲線である。

【図6】比較例1 ~ 4に係る蛍光体の頻度分布曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本明細書においては、別段の断りが無い限りは、数値範囲を示す場合はその上限値および下限値が含まれる。

【0025】

本発明は、一般式： $A_2M_{(1-n)}F_6 : Mn^{4+}_n$ で表されるフッ化物蛍光体である。当該一般式中、元素Aはカリウム (K) を少なくとも含むアルカリ金属元素であり、具体的にはカリウム単体、またはカリウムとリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) のなかから選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ金属元素との組み合わせである。化学的安定性の観点から、元素A中のカリウムの含有割合は高い方が好ましく、最も好ましくは元素Aとしてカリウム単体を使用できる。

【0026】

また当該一般式中、元素Mはケイ素 (Si) を少なくとも含む4価の元素であり、具体的にはケイ素単体、ゲルマニウム (Ge) 単体、または、ケイ素とゲルマニウム、スズ (Sn)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、及びハフニウム (Hf) からなる群から選ばれる1種以上の元素との組み合わせである。化学的安定性の観点から、元素M中のケイ素の含有割合は高い方が好ましく、最も好ましくは元素Mとしてケイ素単体を使用できる。また、当該一般式中のFはフッ素であり、Mnはマンガンである。

【0027】

本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体においては、JIS R 9301-2-2 : 19

10

20

30

40

50

99に準じて測定した安息角が 30° 以上かつ 60° 以下である必要がある。安息角はフッ化物蛍光体の流動性を示すことから、即ちフッ化物蛍光体のLEDへの使用時の分散の程度を表す指標となる。安息角が 30° 未満の場合にはフッ化物蛍光体の流動性が十分に得られず、また安息角が 60° 超の場合にはフッ化物蛍光体の流動性が高すぎ、いずれにしても作製したLEDの外部量子効率のバラつきが大きくなってしまいうために好ましくないという問題が発生する。さらに好ましい実施形態においては、安息角が 32° 以上 58° 以下の範囲、より好ましくは 34° 以上 56° 以下の範囲であってもよい。

【0028】

本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体では、嵩密度は 0.80 g/cm^3 以上であることが好ましい。嵩密度が 0.80 g/cm^3 未満であると外部量子効率が低下し、またこの蛍光体を使用して作成されるLEDの外部量子効率のバラつきが大きくなる場合がある。また当該嵩密度は、 1.40 g/cm^3 以下であることも好ましく、嵩密度が 1.40 g/cm^3 を超えるとLEDの外部量子効率のバラつきが大きくなる傾向にあるので性能が劣る場合がある。さらに好ましい実施形態では、嵩密度は 0.90 g/cm^3 以上かつ 1.40 g/cm^3 以下の範囲とすることができ、さらに好ましくは 1.00 g/cm^3 以上かつ 1.30 g/cm^3 以下の範囲とすることもできる。

10

【0029】

なお嵩密度は、粉体の表面の状態や製造時の後処理方法によって変化しうるものであり、粒度分布のみから直ちに定まるものではない。すなわち本発明は、所定の嵩密度と質量メジアン径の新規な組み合わせから得られる効果に基づくものである。

20

【0030】

本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体においては、さらにスパン値が1.5以下であることが好ましい。なお本明細書においてスパン値とは、 $(D90 - D10) / D50$ で算出される値のことを意味し、ここでD10、D50、およびD90とはそれぞれ、JIS R1622：1995およびR1629：1997に準じてレーザー回折散乱法で測定した体積基準の累積分布曲線から換算した質量基準の累積分布曲線から得られる10%径、50%径（質量メジアン径）、および90%径のことを指す。またD100とは上記と同様に100%径のことを指す。スパン値は、粒度分布の分布幅、即ちフッ化物蛍光体の粒子の大きさのバラつきを表す指標となる。スパン値が大きすぎると、作製したLEDの外部量子効率のバラつきが大きくなってしまいう場合がある。すなわちスパン値が1.5以下であることは、フッ化物蛍光体の粒度分布がシャープになり、粉体として粒が揃っているという特性を有することを意味し、封止樹脂への分散性がさらに良くなる効果を発揮することになると考えられる。好ましい実施形態においては、スパン値が0.1以上1.4以下の範囲、0.1以上1.3以下の範囲、0.1以上1.2以下の範囲、または0.1以上1.1以下の範囲であってもよい。

30

【0031】

また好ましい実施形態では、上記質量メジアン径（D50）が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。D50が $30\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、白色LEDとして製造する際の封止樹脂への分散性が悪くなってしまい、輝度が低下し、また製造安定性も低くなる場合もある。またD50が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることも好ましく、D50が $15\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると外部量子効率が低下してしまう場合がある。さらに好ましい実施形態においては、D50は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることができ、より好ましくは $16\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $29\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることもできる。

40

【0032】

本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体においては、さらに質量基準の頻度分布曲線が単峰性であることが好ましい。またその単峰（モード径）が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるのがさらに好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ であるのがより好ましい。

【0033】

好ましい実施形態においては、フッ化物蛍光体が、 30° 以上 60° 以下の安息角と、 0.80 g/cm^3 以上の嵩密度と、1.5以下のスパン値との組み合わせを有すること

50

ができる。より好ましい実施形態においては、フッ化物蛍光体が、 34° 以上 56° 以下の安息角と、 0.80 g/cm^3 以上 1.40 g/cm^3 以下の高密度と、 0.1 以上 1.4 以下のスパン値との組み合わせを有することもできる。

【0034】

本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体が所定の粉体特性（高密度や質量メジアン径など）を有するように、例えば下記の工程を含む方法により調製可能である。フッ化水素酸とフッ化水素酸アルカリ金属化合物とを混合して溶液を得る工程。当該溶液に4価元素の酸化物およびヘキサフルオロマンガン酸アルカリ金属化合物を添加し、沈澱を得る工程。当該沈澱を回収、洗浄、乾燥させてフッ化物蛍光体（粉体）を得る工程。

【0035】

粉体特性の調節にあたっては、上述したフッ化水素酸、フッ化水素酸アルカリ金属化合物、4価元素の酸化物、およびヘキサフルオロマンガン酸アルカリ金属化合物の配合比や、4価元素の酸化物およびヘキサフルオロマンガン酸アルカリ金属化合物の添加速度によって制御可能である。また一般に蛍光体分野においては、蛍光体の主要成分が異なれば物理的性質（物質としての形態や発光スペクトルのピーク波長・スペクトル形状など）もまた異なることが知られている。すなわち本発明の実施形態に係るフッ化物蛍光体は、YAG蛍光体やサイアロン蛍光体などの他の蛍光体と仮に粉体特性が一見同じようであっても、発光装置に使用した際の挙動は当然に全く異なることに留意されたい。

【0036】

また得られるフッ化物蛍光体粉体をさらに、篩や分級器などの手段を用いて分級し、所望の粉体特性が得られるように調節してもよい。また上記の工程群は常温下で行うことが好ましい。なお本明細書において「常温」とは、JIS Z 8703：1983により定められる温度範囲すなわち 20 ± 15 の範囲の温度のことを指す。

【0037】

また本発明の実施形態では、上述したフッ化物蛍光体と発光光源とを含む発光装置（LEDなど）も提供可能である。そのような発光装置においては、フッ化物蛍光体を封止材中に封止して使用することが好ましい。そのような封止材としては特に限定はされず、例えばシリコン樹脂、エポキシ樹脂、ペルフルオロポリマー樹脂、ガラスなどが挙げられる。ディスプレイのバックライト用途などの高出力・高輝度が求められる用途では、高温や強い光に曝露されても耐久性を有する封止材が好ましく、この観点からシリコン樹脂が特に好ましい。

【0038】

また発光光源としては、フッ化物蛍光体の赤色発光を補完する色の波長の光やフッ化物蛍光体を効率よく励起できる波長の光を発するものが好ましく、例えば青色光源（青色LEDなど）を使用可能である。好ましくは、当該発光光源からの光のピーク波長を、青色を含む範囲の波長（例えば 420 nm 以上 560 nm 以下の範囲）とすることができ、より好ましくは 420 nm 以上 480 nm 以下の範囲とすることができる。

【実施例】

【0039】

以下、本発明の実施例と比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

【0040】

< K_2MnF_6 の製造工程 >

実施例、及び比較例のフッ化物蛍光体の製造方法を実施する際に用いる K_2MnF_6 は、非特許文献1に記載されている方法に準拠して準備した。具体的には、容量 2000 ml のフッ素樹脂製ビーカーに濃度 $40\text{ 質量\%}$ フッ化水素酸 800 ml を入れ、フッ化水素カリウム粉末（和光純薬工業社製、特級試薬） 260.00 g 及び過マンガン酸カリウム粉末（和光純薬工業社製、試薬1級） 12.00 g を溶解させた。このフッ化水素酸溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、 $30\text{ \%}$ 過酸化水素水（特級試薬） 8 ml を少しずつ滴下した。過酸化水素水の滴下量が一定量を超えると黄色粉末が析出し始め、反応液の色が紫色から変化し始めた。過酸化水素水を一定量滴下後、しばらく攪拌を続けた後

10

20

30

40

50

、攪拌を止め、析出粉末を沈殿させた。沈殿後、上澄み液を除去し、メタノールを加え、攪拌し、静置し、上澄み液を除去し、更にメタノールを加えるという操作を、液が中性になるまで繰り返した。その後、濾過により析出粉末を回収し、更に乾燥を行い、メタノールを完全に蒸発除去することで、 K_2MnF_6 粉末を19.00 g得た。これらの操作は全て常温で行った。

【0041】

<実施例1>

実施例1として、 $K_2SiF_6:Mn$ で表されるフッ化物蛍光体の製造方法を以下に示す。常温下で、容量500 mlのフッ素樹脂製ビーカーに濃度55質量%フッ化水素酸200 mlを入れ、 KHF_2 粉末（和光純薬工業社製、特級試薬）25.6 gを溶解させ、水溶液（B）を調製した。この溶液に、シリカ（ SiO_2 、デンカ社製、商品名FB-50R）6.9 g及び K_2MnF_6 粉末1.1 gを入れた。シリカの粉末を水溶液に添加すると溶解熱の発生により水溶液温度が上昇した。溶液温度はシリカを添加して約3分後に最高温度に到達し、その後はシリカの溶解が終了したために溶液温度は下降した。なお、シリカ粉末を添加すると直ぐに水溶液中で黄色粉末が生成し始めていることが目視で確認された。

【0042】

シリカ粉末が完全に溶解した後、しばらく水溶液を攪拌し、黄色粉末の析出を完了させた後、水溶液を静置して固形分を沈殿させた。沈殿確認後、上澄み液を除去し、濃度20質量%のフッ化水素酸及びメタノールを用いて黄色粉末を洗浄し、さらにこれを濾過して固形部を分離回収し、更に乾燥処理により、残存メタノールを蒸発除去した。乾燥処理後、目開き75 μm のナイロン製篩を用い、この篩を通過した黄色粉末だけを分級して回収し、最終的に19.9 gの黄色粉末を得た。

【0043】

<結晶相測定による黄色粉末母結晶の確認>

実施例1で得た黄色粉末について、X線回折装置（リガク社製、商品名Ultima 4、CuK α 管球使用）を用いて、X線回折パターンを測定した。得られたX線回折パターンを図1に示す。その結果、実施例1で得られたサンプルのX線回折パターンは、 K_2SiF_6 結晶と同一パターンであることから、 $K_2SiF_6:Mn$ が単相で得られたことを確認した。

【0044】

<実施例2、比較例1～4>

実施例1の仕込み組成を下記の表1に示す配合に変更した以外は実施例1と同様に製造し、実施例2および比較例1～4を得た。得られた黄色粉末についてX線回折パターンを測定したところ、いずれも K_2SiF_6 結晶と同一パターンを示した。

【0045】

【表1】

	フッ化水素酸 (ml)	KHF2 (g)	SiO2 (g)	K2MnF6 (g)
実施例1	200	25.6	6.9	1.1
実施例2	200	35.1	6.9	1.1
比較例1	200	25.5	13.3	1.1
比較例2	200	20.5	6.9	1.1
比較例3	200	25.5	9.8	1.1
比較例4	200	23.5	6.9	1.1

【0046】

<フッ化物蛍光体の発光特性評価>

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 の各フッ化物蛍光体の発光特性について、以下の方法で吸収率、内部量子効率、外部量子効率を測定することにより評価した。即ち、積分球 (φ 60 mm) の側面開口部 (φ 10 mm) に反射率が 99 % の標準反射板 (L a b s p h e r e 社製、商品名スペクトラロン) をセットした。この積分球に、発光光源 (X e ランプ) から 455 nm の波長に分光した単色光を光ファイバーにより導入し、反射光のスペクトルを分光光度計 (大塚電子社製、商品名 M C P D - 7000) により測定した。その際、450 ~ 465 nm の波長範囲のスペクトルから励起光光子数 (Q e x) を算出した。次に、凹型のセルに表面が平滑になるように蛍光体を充填したものを積分球の開口部にセットし、波長 455 nm の単色光を照射し、励起の反射光及び蛍光のスペクトルを分光光度計により測定した。実施例 1 のフッ化物蛍光体から得られた励起・蛍光スペクトルを代表として図 2 に示す。得られたスペクトルデータから励起反射光光子数 (Q r e f) 及び蛍光光子数 (Q e m) を算出した。励起反射光光子数は、励起光光子数と同じ波長範囲で、蛍光光子数は、465 ~ 800 nm の範囲で算出した。得られた三種類の光子数から外部量子効率 (= $Q e m / Q e x \times 100$)、吸収率 (= $(Q e x - Q r e f) / Q e x \times 100$)、内部量子効率 (= $Q e m / (Q e x - Q r e f) \times 100$) を求めた。

10

【0047】

< フッ化物蛍光体の安息角の評価 >

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 の各フッ化物蛍光体の安息角を、J I S R 9301-2-2 : 1999 に準じて注入法により評価した。すなわち、ノズル内径 6 mm の市販のガラス製ロートの上縁 2 ~ 4 cm の高さから、測定対象の粉末 200 g を毎分 20 ~ 60 g の速さで該ロートを介して基板上に落下させ、生成した円錐状の堆積物の直径及び高さから、安息角を算出した。

20

【0048】

< フッ化物蛍光体の嵩密度 >

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 の各フッ化物蛍光体の嵩密度を、J I S R 1628 : 1997 に準じて評価した。すなわち、測定容器に定容容器 (100 cc) を用い、その質量を、はかりによって量りとった。振動や圧力が加わらないように十分注意しながら、測定容器にふるいを通して試料があふれるまで入れた。測定容器の上端面から盛り上がった粉末を、すり切り板を使ってすり切った。このときすり切り板は、粉末を圧縮しないようすりきる方向から後ろへ傾斜させて使用した。測定容器ごと質量をはかりで量り、測定容器の質量を差し引いて試料の質量を計算した。この測定を 3 回行った。各測定で計算した試料の質量を、測定容器の容積で除した値の平均値を嵩密度として算出した。

30

【0049】

< フッ化物蛍光体のスパン値の評価 >

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 の各フッ化物蛍光体のスパン値は、以下の方法で評価した。即ち、50 ml のピーカーにエタノール 30 ml を計量し、その中に蛍光体 0.03 g を入れた。次に、その容器を事前に出力を「A l t i t u d e : 100 %」に調整したホモジナイザー (日本精機製作所社製、商品名 U S - 150 E) にセットし、3 分間前処理を実施した。前記のように準備した溶液を対象にして、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置 (マイクロトラックベル社製、商品名 M T 3300 E X I I) を用いて、D 10、D 50 (質量メジアン径)、D 90、および D 100 を求めた。求めた D 10、D 50、D 90 を用いて、スパン値を $(D 90 - D 10) / D 50$ として算出した。

40

【0050】

実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 4 の各フッ化物蛍光体の評価結果を以下に表 2 にまとめた。また、図 3 及び図 5 に実施例 1 ~ 2 の累積分布曲線及び頻度分布曲線をそれぞれ示した。さらに図 4 及び図 6 に比較例 1 ~ 4 の累積分布曲線及び頻度分布曲線をそれぞれ示した。

【0051】

【 表 2 】

	光学特性(455nm励起、単位%)			嵩密度 (g/cm ³)	粒度分布(μm)				スパン値	安息角
	吸収率	内部量子効率	外部量子効率		D10	D50	D90	D100		
実施例1	81	81	66	1.25	19.5	28.1	41.7	87.5	0.79	39°
実施例2	70	80	56	1.03	10.5	16.8	28.1	61.9	1.05	56°
比較例1	52	75	39	0.55	5.1	8.4	17.0	52.0	1.42	61°
比較例2	83	75	62	1.42	16.1	48.7	75.9	147.4	1.23	23°
比較例3	70	78	55	0.73	9.2	16.0	37.7	123.7	1.78	61°
比較例4	83	76	63	1.36	14.4	38.8	65.1	147.1	1.31	27°

【 0 0 5 2 】

< フッ化物蛍光体を使用したLEDの発光特性評価 >

実施例1のフッ化物蛍光体を、βサイアロン緑色蛍光体(デンカ社製、商品名GR-MW540K)とともにシリコン樹脂に添加した。脱泡・混練後、ピーク波長455nmの青色LED素子を接合した表面実装タイプのパッケージにポッティングし、更にそれを

10

20

30

40

50

熱硬化させることにより実施例 3 の白色 L E D を作製した。フッ化物蛍光体と β サイアロン緑色蛍光体の添加量比は、通電発光時に白色 L E D の色度座標 (x 、 y) が (0 . 2 8 、 0 . 2 7) になる様に調整した。

【 0 0 5 3 】

実施例 1 の蛍光体の代わりに、実施例 2 の蛍光体を使用したこと以外は実施例 3 と同じ方法で、実施例 4 を作製した。また比較例 1 ~ 4 の蛍光体をそれぞれ使用したこと以外は実施例 3 と同様にして、比較例 5 ~ 8 の白色 L E D もそれぞれ作製した。フッ化物蛍光体と β サイアロン緑色蛍光体の添加量比は、いずれも通電発光時に白色 L E D の色度座標 (x 、 y) が (0 . 2 8 、 0 . 2 7) になる様に調整した。

【 0 0 5 4 】

< 発光特性のバラツキの評価 >

実施例 3 、 4 及び比較例 5 ~ 8 を同様の方法で、 1 0 回白色 L E D を作製し、 1 0 回の製造毎に得られたサンプルの発光特性 (外部量子効率) を測定し、フッ化物蛍光体の違いによる外部量子効率のバラツキを比較評価した。実施例 3 の 1 回目作製した白色 L E D の明るさを 1 0 0 とした時のそれぞれの白色 L E D の明るさ、及び平均値、標準偏差を下記の表 3 に示す。実施例 3 は、比較例 5 と比較して外部量子効率が高く、かつ 1 0 回測定時の標準偏差が小さいことから、品質のバラツキが少なく、歩留まりが優れて安定することが分かった。また、実施例 4 でも実施例 3 と同様の優れた結果が得られた。比較例 5 ~ 8 はいずれも、外部量子効率が低くかつバラツキが大きかった。

【 0 0 5 5 】

【表 3】

	外部量子効率(455nm励起、単位%)						
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目		
実施例3	98	101	101	102	101		
実施例4	98	102	100	97	100		
比較例5	86	92	87	93	94		
比較例6	97	93	98	88	96		
比較例7	95	94	93	86	97		
比較例8	95	91	95	95	98		
	6回目	7回目	8回目	9回目	10回目	平均値	標準偏差
実施例3	101	99	98	102	100	100	1.5
実施例4	98	98	101	102	98	99	1.8
比較例5	86	93	87	84	86	89	3.7
比較例6	86	87	95	94	92	93	4.3
比較例7	96	86	94	86	85	91	4.8
比較例8	91	99	86	93	89	93	4.0

【 0 0 5 6 】

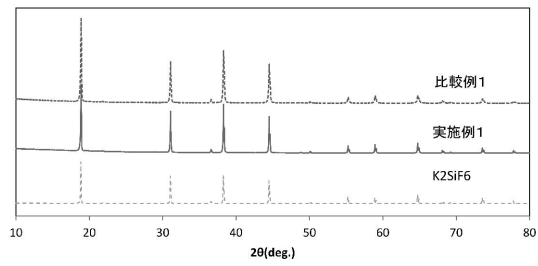
表 2 ~ 3 に示される実施例と比較例の結果から、本発明の $A_2M_{(1-n)}F_6:Mn^{4+}_n$ で表されるフッ化物蛍光体では、安息角が特定の範囲にあることにより、L E D として使用したときに安定して高い外部量子効率を得られる効果があることがわかる。安息角が特定の範囲に無い場合は、効果が発揮されないことも理解される。

【産業上の利用可能性】

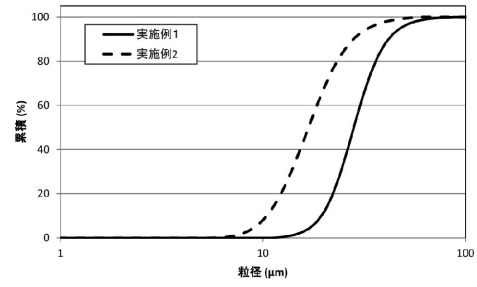
【 0 0 5 7 】

本発明の $A_2M_{(1-n)}F_6:Mn^{4+}_n$ で表されるフッ化物蛍光体を L E D に使用することで、発光特性の良好な L E D を安定して得られる。本発明に係るフッ化物蛍光体は、青色光を光源とする白色 L E D 用蛍光体として好適に使用できるものであり、照明器具、画像表示装置などの発光装置に好適に使用できる。

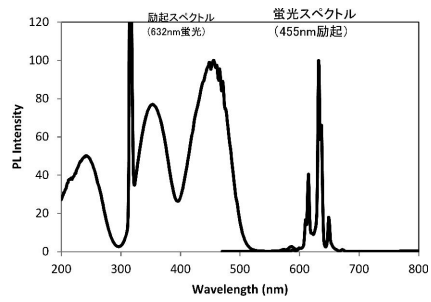
【図 1】



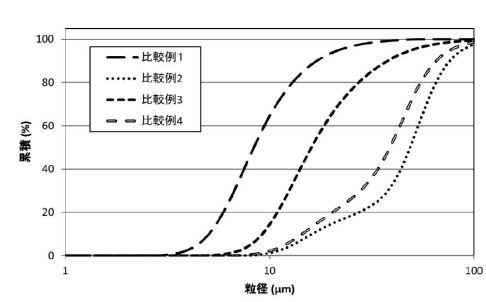
【図 3】



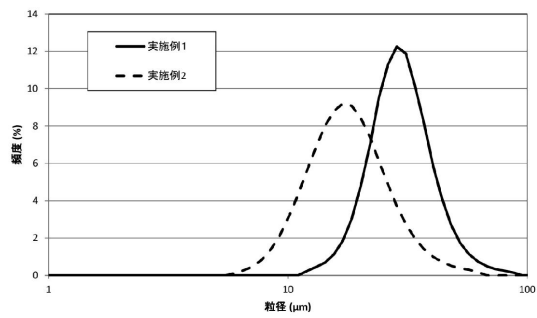
【図 2】



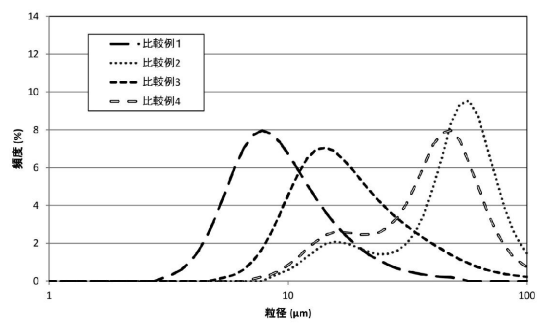
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

審査官 井上 恵理

- (56)参考文献 国際公開第2017/057671(WO,A1)
国際公開第2016/133606(WO,A1)
国際公開第2017/094832(WO,A1)
特開平08-339761(JP,A)
特開2015-044973(JP,A)
特許第6273395(JP,B2)
特許第6273394(JP,B2)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C09K 11/00-11/89
H01L 33/00-33/64
CAplus/REGISTRY(STN)