

(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2017-210529

(P2017-210529A)

(43) 公開日 平成29年11月30日(2017.11.30)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| C09K 11/64 (2006.01) | C09K 11/64 CPM | 4H001 |
| C09K 11/80 (2006.01) | C09K 11/64 CQD | 4J037 |
| C09K 11/59 (2006.01) | C09K 11/80 CQH | 5C094 |
| C09K 11/08 (2006.01) | C09K 11/59 CPR | 5F142 |
| C09K 3/00 (2006.01) | C09K 11/08 J | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 42 O L (全 43 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2016-103591 (P2016-103591)
 (22) 出願日 平成28年5月24日 (2016.5.24)

(71) 出願人 301023238
 国立研究開発法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 (72) 発明者 広崎 尚登
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
 研究開発法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 武田 隆史
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
 研究開発法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 舟橋 司朗
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
 研究開発法人物質・材料研究機構内

最終頁に続く

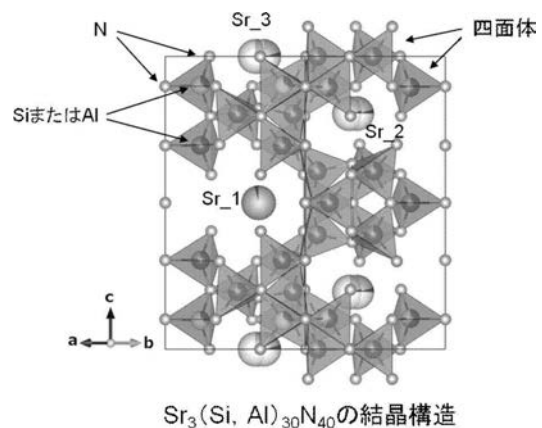
(54) 【発明の名称】 蛍光体、その製造方法、発光装置、画像表示装置、顔料、および、紫外線吸収剤

(57) 【要約】

【課題】 470nm以下のLEDと組み合わせた場合でも発光強度が高く、化学的および熱的に安定な蛍光体を提供すること。

【解決手段】 本発明の蛍光体は、少なくともA元素とD元素とE元素とX元素（ただし、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素、Dは、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfから選ばれる1種または2種以上の元素、Eは、B、Al、Ga、In、Sc、Y、Laから選ばれる1種または2種以上の元素、Xは、O、N、Fから選ばれる1種または2種以上の元素）とを含む、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ （ただし、 $0 < x < 14$ ）で示される結晶、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶に、M元素（ただしMは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）が固溶した無機化合物を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも A 元素と D 元素と E 元素と X 元素（ただし、A は、Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、D は、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、E は、B、Al、Ga、In、Sc、Y、La から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、X は、O、N、F から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）とを含む、 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ （ただし、 $0 < x < 14$ ）で示される結晶、 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶に、M 元素（ただし M は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）が固溶した無機化合物を含む、蛍光体。

10

【請求項 2】

前記 A 元素は、Mg、Ca、Sr および Ba からなる群から少なくとも 1 つ選択される元素を含み、

前記 D 元素は、Si を含み、

前記 E 元素は、Al を含み、

前記 X 元素は、N を含み、

必要に応じて前記 X 元素は、O を含む、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】

前記 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶が、 $Mg_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $Ca_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $Sr_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $Ba_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $Mg_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $Ca_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $Sr_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $Ba_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Sr, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}N_{40}$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ 、または、 $(Sr, Ba)_{1+x}(Si, Al)_{30}(O, N)_{40}$ である、請求項 1 に記載の蛍光体。

20

30

【請求項 4】

前記 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶が、

$Mg_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Ca_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Sr_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Ba_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、または、 $(Sr, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、（ただし、 $0 < x < 14$ 、 $0 \leq z \leq 20$ ）の組成式で示される、請求項 1 に記載の蛍光体。

40

【請求項 5】

前記 M 元素が Eu である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ で示される結晶、前記 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$

50

で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶は、六方晶系の結晶である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 7】

前記 $A_{1+x}(D, E)_3O_{40}X_{40}$ で示される結晶、前記 $A_{1+x}(D, E)_3O_{40}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶が、六方晶系の結晶であり、空間群 $P6$ の対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$a = 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$c = 1.43822 \pm 0.05 \text{ nm}$$

の範囲の値である、請求項 1 に記載の蛍光体。

10

【請求項 8】

前記無機化合物は、組成式 $M_d A_e D_f E_g X_h$ (ただし、式中 $d + e + f + g + h = 1$ であり、 M は、 Mn 、 Ca 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、 A は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、 D は、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、 E は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 La から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、 X は、 O 、 N 、 F から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で示され、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$0.00001 \leq d \leq 0.3$$

$$0.01 \leq e \leq 0.3$$

$$0.05 \leq f \leq 0.5$$

$$0.01 \leq g \leq 0.4$$

$$0.2 \leq h \leq 0.7$$

の条件を全て満たす、請求項 1 に記載の蛍光体。

20

【請求項 9】

前記パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、
 $d + e = ((1 + x) / (71 + x)) \pm 0.05$
 $f + g = (30 / (71 + x)) \pm 0.05$
 $h = (40 / (71 + x)) \pm 0.05$
(ただし、 $0 < x < 14$)

の条件を全て満たす、請求項 8 に記載の蛍光体。

30

【請求項 10】

前記パラメータ f 、 g が、
 $8/30 \leq f / (f + g) \leq 28/30$
の条件を満たす、請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 11】

前記 X 元素が O と N とを含み、前記無機化合物は、組成式 $M_d A_e D_f E_g O_{h1} N_{h2}$ (ただし、式中 $d + e + f + g + h1 + h2 = 1$ 、および、 $h1 + h2 = h$ である) で示され、

$$0/40 \leq h1 / (h1 + h2) \leq 20/40$$

の条件を満たす、請求項 8 に記載の蛍光体。

40

【請求項 12】

前記 M 元素として少なくとも Eu を含む、請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 13】

前記 A 元素は少なくとも Sr を含む、前記 D 元素は少なくとも Si を含む、前記 E 元素は少なくとも Al を含む、前記 X 元素は少なくとも N を含む、請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 14】

前記無機化合物の組成式がパラメータ x 、 y 、および z を用いて

$$Eu_y Mg_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y Ca$$

50

$1 + x \quad y \quad \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y \text{Sr}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y \text{Ba}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Mg}, \text{Ca})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Mg}, \text{Sr})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Mg}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Ca}, \text{Sr})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Ca}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z} \text{Eu}_y (\text{Sr}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$
 ただし、

$$\begin{array}{rcl}
 0 & x < & 1.4 \\
 0.0001 & y & 2 \\
 0 & z & 2.0
 \end{array}$$

で示される、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 15】

前記無機化合物が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 16】

前記無機化合物に含まれる Fe、Co および Ni の不純物元素の合計は、 500 ppm 以下である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 17】

前記無機化合物に加えて、前記無機化合物とは異なる他の結晶相あるいはアモルファス相をさらに含み、前記無機化合物の含有量が $20 \text{ 質量}\%$ 以上である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 18】

前記他の結晶相あるいはアモルファス相は、導電性を持つ無機物質である、請求項 17 に記載の蛍光体。

【請求項 19】

前記導電性を持つ無機物質が Zn、Al、Ga、In、Sn から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、窒化物、あるいは、これらの混合物である、請求項 18 に記載の蛍光体。

【請求項 20】

前記他の結晶相あるいはアモルファス相は、前記無機化合物とは異なる無機蛍光体である、請求項 17 に記載の蛍光体。

【請求項 21】

励起源を照射することにより 500 nm から 650 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 22】

前記励起源が 100 nm 以上 500 nm 以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線、可視光、または、電子線あるいは X 線である、請求項 21 に記載の蛍光体。

【請求項 23】

前記 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ で示される結晶、前記 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶に Eu が固溶し、 300 nm から 500 nm の光を照射すると 550 nm 以上 650 nm 以下の範囲の波長にピークを有する黄色から赤色の蛍光を発する、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 24】

励起源が照射されたときに発光する色が CIE 1931 色度座標上の (x, y) の値で、

$$\begin{array}{rcl}
 0.2 & x & 0.7 \\
 0.2 & y & 0.8
 \end{array}$$

10

20

30

40

50

の条件を満たす、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 25】

焼成することにより請求項 1 に記載の無機化合物を構成しうる金属化合物の混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において 1200 以上 2200 以下の温度範囲で焼成する、請求項 1 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 26】

少なくとも蛍光体または発光光源と蛍光体とを備えた発光装置において、前記蛍光体は、少なくとも請求項 1 に記載の蛍光体を含む、発光装置。

【請求項 27】

前記発光体または発光光源は、330～500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、半導体レーザ、または、有機EL発光体(OLED)である、請求項 26 に記載の発光装置。

10

【請求項 28】

前記発光装置は、白色発光ダイオード、複数の前記白色発光ダイオードを含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトである、請求項 26 に記載の発光装置。

【請求項 29】

前記発光体または発光光源は、ピーク波長300～500nmの紫外または可視光を発し、請求項 1 に記載の蛍光体が発する黄色光と他の蛍光体が発する500nm以上の波長の光とを混合することにより白色光または白色光以外の光を発する、請求項 26 に記載の発光装置。

20

【請求項 30】

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長420nm～500nm以下の光を発する青色蛍光体をさらに含む、請求項 26 に記載の発光装置。

【請求項 31】

前記青色蛍光体は、 $\text{AlN}:(\text{Eu}, \text{Si})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{LaSi}_9\text{Al}_{19}\text{N}_{32}:\text{Eu}$ 、 $\text{--サイアロン}:\text{Ce}$ 、 $\text{JEM}:\text{Ce}$ から選ばれる、請求項 30 に記載の発光装置。

【請求項 32】

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長500nm以上550nm以下の光を発する緑色蛍光体をさらに含む、請求項 26 に記載の発光装置。

30

【請求項 33】

前記緑色蛍光体は、 $\text{--サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ から選ばれる、請求項 32 に記載の発光装置。

【請求項 34】

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長550nm以上600nm以下の光を発する黄色蛍光体をさらに含む、請求項 26 に記載の発光装置。

【請求項 35】

前記黄色蛍光体は、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $\text{--サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ から選ばれる、請求項 34 に記載の発光装置。

40

【請求項 36】

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長600nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体をさらに含む、請求項 26 に記載の発光装置。

【請求項 37】

前記赤色蛍光体は、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ から選ばれる、請求項 36 に記載の発光装置。

【請求項 38】

前記発光体または発光光源は、280～500nmの波長の光を発するLEDである、請求項 26 に記載の発光装置。

50

【請求項 39】

少なくとも励起源および蛍光体を備えた画像表示装置において、前記蛍光体は、少なくとも請求項 1 に記載の蛍光体を含む、画像表示装置。

【請求項 40】

前記画像表示装置が、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、または、液晶ディスプレイ (LCD) のいずれかである、請求項 39 に記載の画像表示装置。

【請求項 41】

請求項 1 に記載の無機化合物からなる顔料。

【請求項 42】

請求項 1 に記載の無機化合物からなる紫外線吸収剤。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも A 元素と D 元素と E 元素と X 元素とを含む、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ (ただし、 $0 < x < 14$ 、A は、Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、D は、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、E は、B、Al、Ga、In、Sc、Y、La から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、X は、O、N、F から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で示される結晶、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶に、M 元素 (ただし M は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) が固溶した無機化合物を含む蛍光体、その製造方法、および、その用途に関する。

20

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、蛍光表示管 (VFD (Vacuum-Fluorescent Display))、フィールドエミッションディスプレイ (FED (Field Emission Display)) または SED (Surface-Conduction Electron-Emitter Display)、プラズマディスプレイパネル (PDP (Plasma Display Panel))、陰極線管 (CRT (Cathode-Ray Tube))、液晶ディスプレイバックライト (Liquid-Crystal Display Backlight)、白色発光ダイオード (LED (Light-Emitting Diode)) などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要があり、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、青色光、緑色光、黄色光、橙色光、赤色光等の可視光線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下し易く、輝度低下のない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、高エネルギーの励起においても輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体、窒化物蛍光体、窒化物蛍光体などの、結晶構造に窒素を含有する無機結晶を母体とする蛍光体が提案されている。

30

40

【0003】

このサイアロン蛍光体の一例は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。まず、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、窒化アルミニウム (AlN)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を所定のモル比に混合し、1 気圧 (0.1 MPa) の窒素中において 1700 の温度で 1 時間保持してホットプレス法により焼成して製造される (例えば、特許文献 1 参照)。このプロセスで得られる Eu^{2+} イオンを付活したサイアロンは、450 から 500 nm の青色光で励起されて 550 から 600 nm の黄色の光を発する蛍光

50

体となることが報告されている。また、サイアロンの結晶構造を保ったまま、SiとAlの割合や酸素と窒素の割合を変えることにより、発光波長が変化することが知られている（例えば、特許文献2および特許文献3参照）。

【0004】

サイアロン蛍光体の別の例として、型サイアロンに Eu^{2+} を付活した緑色の蛍光体が知られている（特許文献4参照）。この蛍光体では、結晶構造を保ったまま酸素含有量を変化させることにより発光波長が短波長に変化することが知られている（例えば、特許文献5参照）。また、 Ce^{3+} を付活すると青色の蛍光体となることが知られている（例えば、特許文献6参照）。

【0005】

酸窒化物蛍光体の一例は、JEM相 $(\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体（特許文献7参照）が知られている。この蛍光体では、結晶構造を保ったままLaの一部をCaで置換することにより、励起波長が長波長化するとともに発光波長が長波長化することが知られている。

【0006】

酸窒化物蛍光体の別の例として、La-N結晶 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体（特許文献8参照）が知られている。

【0007】

窒化物蛍光体の一例は、 CaAlSiN_3 を母体結晶として Eu^{2+} を付活させた赤色蛍光体（特許文献9参照）が知られている。この蛍光体を用いることにより、白色LEDの演色性を向上させる効果がある。光学活性元素としてCeを添加した蛍光体は橙色の蛍光体と報告されている。

【0008】

このように、蛍光体は、母体となる結晶と、それに固溶させる金属イオン（付活イオン）の組み合わせで、発光色が決まる。さらに、母体結晶と付活イオンの組み合わせは、発光スペクトル、励起スペクトルなどの発光特性や、化学的安定性、熱的安定性を決めるため、母体結晶が異なる場合や付活イオンが異なる場合は、異なる蛍光体と見なされる。また、化学組成が同じであっても結晶構造が異なる材料は、母体結晶が異なることにより発光特性や安定性が異なるため、異なる蛍光体と見なされる。

【0009】

さらに、多くの蛍光体においては母体結晶の結晶構造を保ったまま、構成する元素の種類を置換することが可能であり、これにより発光色を変化させることが行われている。例えば、YAGにCeを添加した蛍光体は緑色発光をするが、YAG結晶中のYの一部をGdで、Alの一部をGaで置換した蛍光体は黄色発光を呈する。さらに、 CaAlSiN_3 にEuを添加した蛍光体においては、Caの一部をSrで置換することにより結晶構造を保ったまま組成が変化し、発光波長が短波長化することが知られている。このように、結晶構造を保ったまま元素置換を行った蛍光体は、同じグループの材料と見なされる。

【0010】

これらのことから、新規蛍光体の開発においては、新規の結晶構造を持つ母体結晶を見つけることが重要であり、このような母体結晶に発光を担う金属イオンを付活して発光特性を発現させることにより、新規の蛍光体を提案することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3668770号明細書

【特許文献2】特許第3837551号明細書

【特許文献3】特許第4524368号明細書

【特許文献4】特許第3921545号明細書

【特許文献5】国際公開第2007/066733号

【特許文献6】国際公開第2006/101096号

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

10

【 0 0 1 3 】

20

【 0 0 1 4 】

【 0 0 1 5 】

30

【 0 0 1 6 】

40

50

$1 + x (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ 、 $\text{Ba}_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4$
 O 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} \text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Sr})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}$
 $\text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ba})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} \text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1+x}$
 $(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} \text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} \text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_{1+x}$
 $(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} \text{N}_4 \text{O}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ba})_{1+x}$
 $(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_{1+x}$
 $(\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ 、または、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O} (\text{O}, \text{N})_4 \text{O}$ であってもよい。

前記 $A_{1+x} (\text{D}, \text{E})_3 \text{O} \text{X}_4 \text{O}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶
 が、 $\text{Mg}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $\text{Ca}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $\text{Sr}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $\text{Ba}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Sr})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、または、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ 、(ただし、 $0 < x < 14$ 、 $0 < z < 20$) の組成式で示されてもよい。

前記 M 元素が Eu であってもよい。

前記 $A_{1+x} (\text{D}, \text{E})_3 \text{O} \text{X}_4 \text{O}$ で示される結晶、前記 $A_{1+x} (\text{D}, \text{E})_3 \text{O} \text{X}_4 \text{O}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶は、六方晶系の結晶であってもよい。

前記 $A_{1+x} (\text{D}, \text{E})_3 \text{O} \text{X}_4 \text{O}$ で示される結晶、前記 $A_{1+x} (\text{D}, \text{E})_3 \text{O} \text{X}_4 \text{O}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶が、六方晶系の結晶であり、空間群 P_6 の対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$\begin{aligned}
 a &= 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm} \\
 b &= 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm} \\
 c &= 1.43822 \pm 0.05 \text{ nm}
 \end{aligned}$$

の範囲の値であってもよい。

前記無機化合物は、組成式 $\text{M}_d \text{A}_e \text{D}_f \text{E}_g \text{X}_h$ (ただし、式中 $d + e + f + g + h = 1$ であり、M は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、A は、Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、D は、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、E は、B、Al、Ga、In、Sc、Y、La から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、X は、O、N、F から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で示され、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned}
 0.00001 &\leq d \leq 0.3 \\
 0.01 &\leq e \leq 0.3 \\
 0.05 &\leq f \leq 0.5 \\
 0.01 &\leq g \leq 0.4 \\
 0.2 &\leq h \leq 0.7
 \end{aligned}$$

の条件を全て満たしてもよい。

前記パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned}
 d + e &= ((1 + x) / (71 + x)) \pm 0.05 \\
 f + g &= (30 / (71 + x)) \pm 0.05 \\
 h &= (40 / (71 + x)) \pm 0.05 \\
 (\text{ただし、} 0 < x < 14)
 \end{aligned}$$

の条件を全て満たしてもよい。

前記パラメータ f 、 g が、

$$8/30 \leq f/(f+g) \leq 28/30$$

の条件を満たしてもよい。

前記 X 元素が O と N とを含み、前記無機化合物は、組成式 $M_d A_e D_f E_g O_{h1} N_{h2}$ (ただし、式中 $d+e+f+g+h1+h2=1$ 、および、 $h1+h2=h$ である) で示され、

$$0/40 \leq h1/(h1+h2) \leq 20/40$$

の条件を満たしてもよい。

前記 M 元素として少なくとも Eu を含んでもよい。

10

前記 A 元素は少なくとも Sr を含み、前記 D 元素は少なくとも Si を含み、前記 E 元素は少なくとも Al を含み、前記 X 元素は少なくとも N を含んでもよい。

前記無機化合物の組成式がパラメータ x 、 y 、および z を用いて

$$\begin{aligned} & Eu_y Mg_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、Eu_y Ca_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、Eu_y Sr_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、 \\ & Eu_y (Mg, Ca)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、Eu_y (Mg, Sr)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、 \\ & Eu_y (Mg, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、Eu_y (Ca, Sr)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、 \\ & Eu_y (Ca, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、または、Eu_y (Sr, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}、 \end{aligned}$$

20

ただし、

$$\begin{aligned} 0 & \leq x < 1.4 \\ 0.0001 & \leq y \leq 2 \\ 0 & \leq z \leq 20 \end{aligned}$$

で示されてもよい。

前記無機化合物が、平均粒径 $0.1 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体であってもよい。

30

前記無機化合物に含まれる Fe、Co および Ni の不純物元素の合計は、 $500 ppm$ 以下であってもよい。

前記無機化合物に加えて、前記無機化合物とは異なる他の結晶相あるいはアモルファス相をさらに含み、前記無機化合物の含有量が 20 質量% 以上であってもよい。

前記他の結晶相あるいはアモルファス相は、導電性を持つ無機物質であってもよい。

前記導電性を持つ無機物質が Zn、Al、Ga、In、Sn から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、窒化物、あるいは、これらの混合物であってもよい。

前記他の結晶相あるいはアモルファス相は、前記無機化合物とは異なる無機蛍光体であってもよい。

40

励起源を照射することにより $500 nm$ から $650 nm$ の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光してもよい。

前記励起源が $100 nm$ 以上 $500 nm$ 以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線、可視光、または、電子線あるいは X 線であってもよい。

前記 $A_{1+x} (D, E)_{30} X_{40}$ で示される結晶、前記 $A_{1+x} (D, E)_{30} X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、前記固溶体結晶に Eu が固溶し、 $300 nm$ から $500 nm$ の光を照射すると $550 nm$ 以上 $650 nm$ 以下の範囲の波長にピークを有する黄色から赤色の蛍光を発してもよい。

励起源が照射されたときに発光する色が CIE 1931 色度座標上の (x, y) の値で

50

$0.2 \leq x \leq 0.7$
 $0.2 \leq y \leq 0.8$

の条件を満たしてもよい。

本発明の上述の蛍光体の製造方法は、焼成することにより上述の無機化合物を構成する金属化合物の混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成し、これにより上記課題を解決する。

本発明の発光装置は、少なくとも発光体または発光光源と蛍光体とを備え、前記蛍光体は、少なくとも上述の蛍光体を含み、これにより上記課題を解決する。

前記発光体または発光光源は、330～500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、半導体レーザ、または、有機EL発光体(OLED)であってもよい。

前記発光装置は、白色発光ダイオード、複数の前記白色発光ダイオードを含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトであってもよい。

前記発光体または発光光源は、ピーク波長300～500nmの紫外または可視光を発し、上述の蛍光体が発する黄色光と他の蛍光体が発する500nm以上の波長の光とを混合することにより白色光または白色光以外の光を発してもよい。

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長420nm～500nm以下の光を発する青色蛍光体をさらに含んでもよい。

前記青色蛍光体は、 $\text{AlN}:(\text{Eu}, \text{Si})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{LaSi}_9\text{Al}_{19}\text{N}_{32}:\text{Eu}$ 、 $\text{—サイアロン}:\text{Ce}$ 、 $\text{JEM}:\text{Ce}$ から選ばれてもよい。

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長500nm以上550nm以下の光を発する緑色蛍光体をさらに含んでもよい。

前記緑色蛍光体は、 $\text{—サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ から選ばれてもよい。

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長550nm以上600nm以下の光を発する黄色蛍光体をさらに含んでもよい。

前記黄色蛍光体は、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $\text{—サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ から選ばれてもよい。

前記蛍光体は、前記発光体または発光光源によりピーク波長600nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体をさらに含んでもよい。

前記赤色蛍光体は、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ から選ばれてもよい。

前記発光体または発光光源は、280～500nmの波長の光を発するLEDであってもよい。

本発明の画像表示装置は、少なくとも励起源および蛍光体を備え、前記蛍光体は、少なくとも上述の蛍光体を含み、これにより上記課題を解決する。

前記画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、または、液晶ディスプレイ(LCD)のいずれかであってもよい。

本発明の顔料は、上述の無機化合物からなり、これにより上記課題を解決する。

本発明の紫外線吸収剤は、上述の無機化合物からなり、これにより上記課題を解決する。

【発明の効果】

【0017】

本発明の蛍光体は、2価元素と3価元素と4価元素とを含む多元窒化物、または、多元酸窒化物であり、 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ で示される結晶、 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶を母体結晶として含有していることにより、従来の酸化物蛍光体や酸窒化物蛍光体より高輝度の発光を示し、組成を制御することにより、黄色から赤色、中でも、特定の組成で

10

20

30

40

50

は黄色の蛍光体として優れている。励起源に曝された場合でも、この蛍光体は、輝度が低下しないため、白色発光ダイオード等の発光装置、照明器具、液晶用バックライト光源、VFD、FED、PDP、CRTなどに好適に使用される有用な蛍光体を提供するものである。また、この蛍光体は、紫外線を吸収することから顔料および紫外線吸収剤に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}[Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}]$ 結晶の結晶構造を示す図。

【図2】 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}[Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}]$ 結晶の結晶構造から計算したCuK α 線を用いた粉末X線回折を示す図。

【図3】実施例5で合成した合成物の粉末X線回折結果を示す図。

【図4】実施例5で合成した合成物の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図5】本発明による照明器具（砲弾型LED照明器具）を示す概略図。

【図6】本発明による照明器具（基板実装型LED照明器具）を示す概略図。

【図7】本発明による画像表示装置（プラズマディスプレイパネル）を示す概略図。

【図8】本発明による画像表示装置（フィールドエミッションディスプレイパネル）を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の蛍光体を、図面を参照して詳しく説明する。

本発明の蛍光体は、少なくともA元素とD元素とE元素とX元素（ただし、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素、Dは、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfから選ばれる1種または2種以上の元素、Eは、B、Al、Ga、In、Sc、Y、Laから選ばれる1種または2種以上の元素、Xは、O、N、Fから選ばれる1種または2種以上の元素）とを含み、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ （ただし、 $0 < x < 1.4$ ）で示される結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、あるいは、これらの固溶体である無機結晶に、M元素（ただしMは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）が固溶した無機化合物を主成分として含むことにより、高い輝度を示す。なお、本明細書では、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、あるいは、これらの結晶の固溶体結晶を総称して、簡単のため、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶と呼ぶことがある。

【0020】

$A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶（以降では簡単のため、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ で示される結晶を $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 結晶と称する。）は、本発明者が新たに合成し、結晶構造解析により新規結晶であると確認した、本発明より以前において報告されていない結晶である。

【0021】

図1は、 $Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}$ 結晶の結晶構造を示す図である。

【0022】

本発明者が合成した $Sr_3Si_{24}Al_6N_{40}$ 結晶は、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 結晶のひとつであり、 $Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}$ と表される。（上記組成式において、 $x=2$ の場合に相当する） $Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}$ 結晶について行った単結晶構造解析によれば、 $Sr_3(Si,Al)_{30}N_{40}$ 結晶は六方晶系に属し、P-6空間群（International Tables for Crystallographyの174番の空間群）に属し、表1に示す結晶パラメータおよび原子座標位置を占める。

【0023】

表1において、格子定数a、b、cは単位格子の軸の長さを示し、 α 、 β 、 γ は単位格

10

20

30

40

50

子の軸間の角度を示す。原子座標は単位格子中の各原子の位置を、単位格子を単位とした 0 から 1 の間の値で示す。この結晶中には、S r、S i、A l、N の各原子が存在し、S r は 3 種類の席 (S r (1)、S r (2)、S r (3)) に存在する。また、S i と A l とは 7 種類の同じ席 (S i , A l (1)、S i , A l (2)、S i , A l (3 a)、S i , A l (3 b)、S i , A l (4)、S i , A l (5)、S i , A l (6)) に存在する。さらに、N は 1 2 種類の同じ席 (N (1) から N (1 2)) に存在する。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

| 結晶組成 | Sr ₃ (Si, Al) ₃₀ N ₄₀ | | |
|-----------|--------------------------------------------------------|---------|--------|
| 式量(Z) | 1 | | |
| 結晶系 | 六方晶 | | |
| 空間群 | P-6 | | |
| 空間群番号 | 174 | | |
| 格子定数 | a | 7.9395 | Å |
| | b | 7.9395 | Å |
| | c | 14.3822 | Å |
| | α | 90 | 度 |
| | β | 90 | 度 |
| | γ | 120 | 度 |
| 原子 | 原子座標 | | |
| | x | y | z |
| Sr(1) | 0.3172 | 0.6329 | 0.8047 |
| Sr(2) | 0.6550 | 0.3587 | 1 |
| Sr(3) | 0.6667 | 0.3333 | 0.5000 |
| Si,Al(1) | 0.7522 | 0.9243 | 0.5000 |
| Si,Al(2) | 0.4829 | 0.5688 | 1 |
| Si,Al(3a) | 0.7501 | 0.9130 | 0.8949 |
| Si,Al(3b) | 0.8432 | 0.0938 | 0.9016 |
| Si,Al(4) | 0.8347 | 0.0861 | 0.6957 |
| Si,Al(5) | 0.5165 | 0.0877 | 0.8035 |
| Si,Al(6) | 0.4278 | 0.9148 | 0.6088 |
| N(1) | 0.3333 | 0.6667 | 1 |
| N(2) | 0.6203 | 0.6401 | 0.8984 |
| N(3) | 0.6838 | 0.0066 | 0.7966 |
| N(4) | 0.3374 | 0.9458 | 0.5000 |
| N(5) | 0.6817 | 0.0100 | 0.5970 |
| N(6) | 0.3333 | 0.6667 | 0.6331 |
| N(7) | 1 | 1 | 0.5000 |
| N(8) | 0.3873 | 0.0407 | 0.6995 |
| N(9) | 0.6778 | 0.9936 | 1 |
| N(10) | 1 | 1 | 0.8978 |
| N(11) | 0.6667 | 0.3333 | 0.8225 |
| N(12) | 1 | 1 | 0.6959 |

Sr₃(Si, Al)₃₀N₄₀結晶の結晶構造データ

【 0 0 2 5 】

表 1 のデータを使った解析の結果、S r₃(S i , A l)₃₀N₄₀結晶の構造は図 1 に示す構造であり、S i または A l と、N との結合で構成される 4 面体が連なった骨格中に S r 元素が含有された構造を持つことが分かった。この結晶中には E u 等の付活イオンとなる M 元素は S r 元素の一部を置換する形で結晶中に取り込まれる。

0

20

30

40

50

50

50

50

50

A_{1+x}(D, E)₃₀X₄₀系結晶は、その構成成分が他の元素で置換されたり、E_uなどの付活元素が固溶することによって格子定数は変化するが、結晶構造と原子が占めるサイト、および、その座標によって与えられる原子位置は、骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることはない。本発明では、X線回折または中性子線回折の結果をP-6の空間群でリートベルト解析して求めた格子定数および原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さ（近接原子間距離）が、表1に示すSr₃(Si, Al)₃₀N₄₀結晶の格子定数と原子座標とから計算された化学結合の長さとは比べて±5%以内の場合は、同一の結晶構造であると定義してA_{1+x}(D, E)₃₀X₄₀

系結晶かどうかの判定を行う。 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶において、化学結合の長さが $\pm 5\%$ を超えて変化すると、化学結合が切れて別の結晶となることが確認されたためである。

【0031】

さらに、固溶量が小さい場合は、 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶の簡便な判定方法として次の方法がある。新たな物質について測定したX線回折結果から計算した格子定数と、表1の結晶構造データを用いて計算した回折のピーク位置(2)とが、主要ピークについて一致したときに当該結晶構造が同じものと特定することができる。

【0032】

図2は、 $Sr_3(Si, Al)_3ON_4$ 結晶の結晶構造から計算したCuK α 線を用いた粉末X線回折を示す図である。

10

【0033】

図2と比較対象となる物質とを比べることにより、 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶かどうかの簡易的な判定ができる。 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶の主要ピークとしては、回折強度の強い10本程度で判定すると良い。表1は、その意味で $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶を特定する上において基準となるもので重要である。また、 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶の結晶構造を六方晶の他の晶系を用いても近似的な構造を定義することができる。その場合異なった空間群、格子定数および面指数を用いた表現となるが、X線回折結果(例えば図2)および結晶構造(例えば図1)に変わりはなく、それを用いた同定方法や同定結果も同一の物となる。このため、本発明では、六方晶系としてX線回折の解析を行うものとする。この表1に基づく物質の同定方法については、後述実施例において具体的に述べることで、ここでは概略的な説明に留める。

20

【0034】

$A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶に、M元素として、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素を付活すると蛍光体が得られる。 $A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ 系結晶の組成、付活元素の種類および量により、励起波長、発光波長、発光強度等の発光特性が変化するので、用途に応じて選択するとよい。

【0035】

$A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ で示される結晶において、A元素にMg、Ca、SrおよびBaからなる群から少なくとも1つ選択される元素を含み、D元素にSiを含み、E元素にAlを含み、X元素にNを含み、必要に応じてOを含む組成は発光強度が高い。

30

【0036】

$A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶が、 $Mg_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $Ca_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $Sr_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $Ba_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $Mg_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $Ca_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $Sr_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $Ba_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Sr, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3ON_4$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ 、または、 $(Sr, Ba)_{1+x}(Si, Al)_3(O, N)_4$ である蛍光体は結晶が安定であり、発光強度が高い。

40

【0037】

$A_{1+x}(D, E)_3O_4X_4$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶が、 $Mg_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Ca_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Sr_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $Ba_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Ca)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Sr)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Mg, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Ca, Sr)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、 $(Ca, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ 、または、 $(Sr, Ba)_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ である蛍光体は結晶が安定であり、発光強度が高い。

50

$2x - z \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、 $\text{Sr}_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、
 $+ z \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、 $\text{Ba}_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、
 $(\text{Mg}, \text{Ca})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Sr})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、
 $(\text{Mg}, \text{Ba})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、
 $(\text{Ca}, \text{Ba})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、または、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_{1+x} \text{ Si}_{28-2x-z} \text{ Al}_{2+2x+z} \text{ O}_z \text{ N}_{40-z}$ 、
 $(\text{ただし、} 0 < x < 14, 0 < z < 20)$ の組成式で示される結晶を母体結晶とする蛍光体は、発光強度が高く、組成を変えることにより色調の変化が制御できる蛍光体である。

10

【0038】

好ましくは、前記 x の値が、 $0 < x < 6$ である結晶は発光強度が高い。より好ましくは、前記 x の値が、 $0 < x < 3$ である結晶は結晶構造が安定で特に発光強度が高い。なお好ましくは、前記 x の値が、 $1.6 < x < 2.5$ である結晶は結晶構造が安定でさらに発光強度が高い。

【0039】

付活元素 M が Eu である蛍光体は、特に発光強度が高い。

【0040】

$\text{A}_{1+x} (\text{D}, \text{E})_{30} \text{X}_{40}$ で示される結晶、 $\text{A}_{1+x} (\text{D}, \text{E})_{30} \text{X}_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶が、六方晶系である結晶は特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。

20

【0041】

さらに、 $\text{A}_{1+x} (\text{D}, \text{E})_{30} \text{X}_{40}$ で示される結晶、 $\text{A}_{1+x} (\text{D}, \text{E})_{30} \text{X}_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体結晶が、六方晶系の結晶であり、空間群 $P-6$ の対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$a = 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 0.79395 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$c = 1.43822 \pm 0.05 \text{ nm}$$

の範囲のものであるものは結晶が特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。この範囲を外れると結晶が不安定となり発光強度が低下することがある。

30

【0042】

このような無機化合物が、組成式 $\text{M}_d \text{A}_e \text{D}_f \text{E}_g \text{X}_h$ (ただし、式中 $d + e + f + g + h = 1$ であり、 M は、 Mn 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Yb から選ばれる1種または2種以上の元素、 A は、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba から選ばれる1種または2種以上の元素、 D は、 Si 、 Ge 、 Sn 、 Ti 、 Zr 、 Hf から選ばれる1種または2種以上の元素、 E は、 B 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 La から選ばれる1種または2種以上の元素、 X は、 O 、 N 、 F から選ばれる1種または2種以上の元素)で示され、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$0.00001 < d < 0.3$$

$$0.01 < e < 0.3$$

$$0.05 < f < 0.5$$

$$0.01 < g < 0.4$$

$$0.2 < h < 0.7$$

の条件を全て満たす範囲の組成で表される蛍光体は特に発光強度が高い。

40

【0043】

パラメータ d は、付活元素 M の添加量であり、 0.00001 より少ないと発光イオンの量が不十分で輝度が低下する。 0.3 より多いと発光イオン間の相互作用による濃度消光のため発光強度が低下する恐れがある。パラメータ e は、 Ca 等の A 元素の組成を表すパラメータであり、 0.01 より少ないか 0.3 より高いと結晶構造が不安定になり発光

50

強度が低下する。パラメータ f は、 Si 等の D 元素の組成を表すパラメータであり、 0.05 より少ないか 0.5 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ g は、 Al 等の E 元素の組成を表すパラメータであり、 0.01 より少ないか 0.4 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ h は、 O 、 N 、 F 等の X 元素の組成を表すパラメータであり、 0.2 より少ないか 0.7 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。 X 元素はアニオンであり、 A 、 M 、 D 、 E 元素のカチオンと中性の電荷が保たれるように O 、 N 、 F 比の組成が決まる。

【0044】

好ましくは、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned} 0.00001 & \leq d \leq 0.3 \\ 0.012 & \leq e \leq 0.17 \\ 0.05 & \leq f \leq 0.4 \\ 0.028 & \leq g \leq 0.36 \\ 0.48 & \leq h \leq 0.57 \end{aligned}$$

10

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり、発光強度が高い。

【0045】

さらに好ましくは、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned} 0.00001 & \leq d \leq 0.015 \\ 0.012 & \leq e \leq 0.1 \\ 0.18 & \leq f \leq 0.4 \\ 0.028 & \leq g \leq 0.22 \\ 0.51 & \leq h \leq 0.57 \end{aligned}$$

20

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり、特に発光強度が高い。

【0046】

なお好ましくは、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned} 0.00005 & \leq d \leq 0.007 \\ 0.03 & \leq e \leq 0.05 \\ 0.31 & \leq f \leq 0.35 \\ 0.06 & \leq g \leq 0.1 \\ 0.542 & \leq h \leq 0.553 \end{aligned}$$

30

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり、さらに発光強度が高い。

【0047】

好ましくは、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned} 0.00001 & \leq d \leq 0.007 \\ 0.01 & \leq e \leq 0.06 \\ 0.25 & \leq f \leq 0.4 \\ 0.02 & \leq g \leq 0.12 \\ 0.54 & \leq h \leq 0.57 \end{aligned}$$

40

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は、波長 550 nm 以上 600 nm 以下の範囲にピークを有する黄色発光し得る。

【0048】

さらに、パラメータ d 、 e 、 f 、 g 、 h が、

$$\begin{aligned} d + e &= (1 + x) / (71 + x) \pm 0.05 \\ f + g &= (30 / (71 + x)) \pm 0.05 \\ h &= (40 / (71 + x)) \pm 0.05 \\ (\text{ただし、} 0 &\leq x < 14) \end{aligned}$$

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。なかでも、

$$d + e = (1 + x) / (71 + x)$$

50

$$f + g = 30 / (71 + x)$$

$$h = 40 / (71 + x)$$

の条件を全て満たす値の結晶、すなわち、 $(M, A)_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ （ただし、 $0 < x < 14$ ）の組成を持つ結晶は、結晶構造が特に安定であり特に発光強度が高い。

【0049】

さらに、パラメータ f 、 g が、 $8/30 < f/(f+g) < 28/30$ の条件を満たす組成は、結晶構造が安定であり発光強度が高い。

【0050】

X元素がNとOとを含むこのような無機化合物が、組成式 $M_d A_e D_f E_g O_{h1} N_{h2}$ （ただし、式中 $d + e + f + g + h1 + h2 = 1$ 、および、 $h1 + h2 = h$ である）で示され、

$$0/40 < h1/(h1+h2) < 20/40$$

の条件を満たす組成は、結晶構造が安定であり発光強度が高い。

【0051】

好ましくは、 $0/40 < h1/(h1+h2) < 10/40$ の条件を満たす組成は、結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。

【0052】

上述の組成式において、付活元素であるM元素として少なくともEuを含む蛍光体は、本発明の中でも発光強度が高い蛍光体であり、組成を制御することにより、黄色から赤色、中でも、特定の組成では黄色の蛍光体が得られる。

【0053】

上述の組成式において、A元素は少なくともSrを含み、D元素は少なくともSiを含み、E元素は少なくともAlを含み、X元素は少なくともNを含む組成は、結晶構造が安定であり、特に発光強度が高い。

【0054】

このような無機化合物の組成式がパラメータ x 、 y 、および z を用いて、

$$Eu_y Mg_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y Ca_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y Sr_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Mg, Ca)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Mg, Sr)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Mg, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Ca, Sr)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Ca, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z} Eu_y (Sr, Ba)_{1+x} Si_{28-2x-z} Al_{2+2x+z} O_z N_{40-z}$$

ただし、

$$0 < x < 14$$

$$0.0001 < y < 2$$

$$0 < z < 20$$

で示される蛍光体は、安定な結晶構造を保ったまま x 、 y 及び z のパラメータを変えることによる組成範囲内で、Eu/Mg比、Eu/Ca比、Eu/Sr比、Eu/Ba比、Eu/(Mg+Ca)比、Eu/(Mg+Sr)比、Eu/(Mg+Ba)比、Eu/(Ca+Sr)比、Eu/(Ca+Ba)比、Eu/(Sr+Ba)比、Si/Al比、N/O比を変化させることができる。これにより、励起波長または発光波長を連続的に変化させることができるため、材料設計がやりやすい蛍光体である。例えば、上記無機化合物が $0 < x < 3$ 、 $0.05 < y < 0.4$ および $0 < z < 1$ を満たす場合、550nm以上60

10

20

30

40

50

0 nm以下の範囲の波長にピークを有する黄色の蛍光を発し得る。

【0055】

平均粒径0.1 μm以上20 μm以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体である無機化合物を含む蛍光体は、発光効率が高く、LEDに実装する場合の操作性がよいため、この範囲の粒径に制御するのがよい。

【0056】

無機化合物に含まれるFe、CoおよびNiの不純物元素は、発光強度低下の恐れがある。蛍光体中のこれらの元素の合計が500 ppm以下とすることにより、発光強度低下の影響が少なくなる。

【0057】

本発明の実施形態の1つとして、 $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶を母体とし、これに発光イオンが固溶した無機化合物からなる蛍光体と、他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、蛍光体の含有量が20質量%以上である蛍光体がある。 $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の蛍光体単体では目的の特性が得られない場合、あるいは、導電性等の機能を付加する場合に本実施形態を用いると良い。 $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の含有量は目的とする特性により調整するとよいが、20質量%以下では発光強度が低くなる恐れがある。このため、主成分とする量は、20質量%以上であることが好ましい。

【0058】

電子線励起の用途など蛍光体に導電性が必要とされる場合は、他の結晶相あるいはアモルファス相として導電性を持つ無機物質を添加すると良い。

【0059】

導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる例えば、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化インジウム、酸化スズなどを挙げることができる。

【0060】

$A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の蛍光体単体では目的とする発光スペクトルが得られない場合は、第2の他の蛍光体を添加するとよい。他の蛍光体には、BAM蛍光体、 γ -サイアロン蛍光体、 β -サイアロン蛍光体、 $(Sr,Ba)_2Si_5N_8$ 蛍光体、 $CaAlSiN_3$ 蛍光体、 $(Ca,Sr)AlSiN_3$ 蛍光体等がある。このように、他の結晶相またはアモルファス相として、上述のような本発明の無機化合物と異なる無機蛍光体を用いてもよい。

【0061】

本発明の実施形態の1つとして、励起源を照射することにより500 nmから650 nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光体がある。例えば、Euを付活した $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の蛍光体は、組成の調整によりこの範囲に発光ピークを持つ黄色から赤色の蛍光を発する。また、例えば、Ceを付活した $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の蛍光体は、組成の調整によりこの範囲に発光ピークを持つ緑色の蛍光を発する。

【0062】

本発明の実施形態の1つとして、励起源が100 nm以上500 nm以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線、可視光、または、電子線あるいはX線で発光する蛍光体がある。これらの励起源を用いることにより効率よく発光させることができる。

【0063】

本発明の実施形態の1つとして、 $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶にEuが固溶した蛍光体がある。組成を調整することにより、300 nmから500 nmの光を照射すると550 nm以上650 nm以下の範囲の波長に発光ピークを持つ黄色から赤色の蛍光を発するので、白色LED等の黄色から赤色発光の用途に用いると良い。

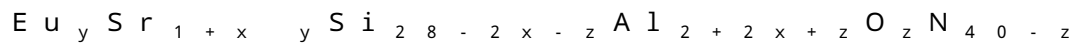
【0064】

本発明の実施形態の1つとして、励起源が照射されたときに発光する色がCIE 1931色度座標上の(x, y)の値で、

$$0.2 \leq x \leq 0.7$$

$$0.2 \leq y \leq 0.8$$

範囲の蛍光体がある。例えば、



ただし、

$$0 \leq x \leq 1.4$$

$$0.0001 \leq y \leq 2$$

$$0 \leq z \leq 2.0$$

で示される組成に調整することにより、この範囲の色度座標の色を発色する蛍光体が得られる。白色LED等の黄色から赤色発光の用途に用いるとよい。あるいは、付活元素MにEu以外の元素(Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)を用いても、上記範囲の色度座標の色を発色する蛍光体が得られる。付活元素の種類により、発光波長等の発光特性が変化するので、例えばCeを用いた場合、白色LED等の緑色発光の用途に用いるとよい。

【0065】

このように本発明の蛍光体は、通常酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、電子線、X線、および紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つこと、500nm以上650nm以下の緑色から赤色の発光をすること、特に特定の組成では550nm以上650nm以下の黄色から赤色を呈し、かつ、発光波長や発光ピーク幅が調節可能であることが特徴である。このような発光特性により、本発明の蛍光体は、照明器具、画像表示装置、顔料、紫外線吸収剤に好適である。本発明の蛍光体は、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れているという利点をも有し、耐久性に優れた製品を提供し得る。

【0066】

このような本発明の蛍光体の製造方法は特に規定されないが、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成することにより、 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{3.0}\text{X}_{4.0}$ 系結晶の蛍光体を構成しうる原料混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において、1200℃以上2200℃以下の温度範囲で焼成することにより得ることができる。本発明の主結晶は六方晶系で空間群P-6に属するが、焼成温度等の合成条件により、これと異なる結晶系または空間群を持つ結晶が混入する場合がありますが、この場合においても、発光特性の変化は僅かであるため高輝度蛍光体として使用することができる。

【0067】

出発原料としては、例えば、金属化合物の混合物が、Mを含有する化合物と、Aを含有する化合物と、Dを含有する化合物と、Eを含有する化合物と、Xを含有する化合物(ただし、Mは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素、Aは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素、Dは、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfから選ばれる1種または2種以上の元素、Eは、B、Al、Ga、In、Sc、Y、Laから選ばれる1種または2種以上の元素、Xは、O、N、Fから選ばれる1種または2種以上の元素)を用いると良い。

【0068】

出発原料として、Mを含有する化合物が、Mを含有する金属、ケイ化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、または酸フッ化物から選ばれる単体または2種以上の混合物であり、Aを含有する化合物が、Aを含有する金属、ケイ化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、または酸フッ化物から選ばれる単体または2種以上の混合物であり、Dを含有する化合物が、Dを含有する金属、ケイ化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、または酸フッ化物から選ばれる単体または2種以上の混合物であり、Eを含有する化合物が、Eを含有する金属、ケイ化物、酸化物、炭酸塩、窒化物、酸窒化物、塩化物、フッ化物、または酸フッ化物から選ばれる

10

20

30

40

50

単体または２種以上の混合物であるものは、原料が入手しやすく安定性に優れるため好ましい。Xを含有する化合物が、酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、酸フッ化物から選ばれる単体または２種以上の混合物であるものは、原料が入手しやすく安定性に優れるため好ましい。

【００６９】

Euを付活した $A_{1+x}(D,E)_3O_{40}X_{40}$ 系結晶の蛍光体において、A元素がSrである蛍光体を製造する場合は、少なくともユーロピウムの窒化物または酸化物と、ストロンチウムの窒化物または酸化物と、アルミニウムの窒化物または酸化物と、酸化ケイ素または窒化ケイ素とを含有する出発原料を用いるのが、焼成時に反応が進行しやすいため好ましい。

10

【００７０】

焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり、また焼成雰囲気窒素を含有する不活性雰囲気であることから、金属抵抗加熱方式又は黒鉛抵抗加熱方式で、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。このような観点から焼成炉の発熱体、断熱体、または、試料容器には黒鉛を使用することが好ましい。

【００７１】

窒素を含有する不活性雰囲気が 0.1 MPa 以上 100 MPa 以下の圧力範囲では、出発原料や生成物である窒化物や酸窒化物の熱分解が抑えられるため好ましい。焼成雰囲気中の酸素分圧は 0.0001% 以下が出発原料や生成物である窒化物や酸窒化物の酸化反応を抑制するために好ましい。

20

【００７２】

なお、焼成時間は焼成温度によっても異なるが、通常 $1\sim10$ 時間程度である。

【００７３】

蛍光体を粉体または凝集体形状で製造するには、原料を高密度 40% 以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成する方法をとるとよい。高密度を 40% 以下の充填率にすることにより、粒子同士の強固な接着をさけることができる。ここで、相対高密度とは、容器に充填された粉体の質量を容器の容積で割った値（高密度）と粉体の物質の真密度との比である。特に断りのない限り、本明細書では、相対高密度を単に高密度と称する。

【００７４】

原料混合物の焼成に当って、原料化合物を保持する容器としては種々の耐熱性材料が使用しうるが、本発明に使用する金属窒化物に対する材質劣化の悪影響が低いことから、学術雑誌Journal of the American Ceramic Society 2002年85巻5号1229ページないし1234ページに記載の、 α -サイアロンの合成に使用された窒化ホウ素をコートしたグラファイトるつぼに示されるように窒化ホウ素をコートした容器や、あるいは窒化ホウ素焼結体が適している。このような条件で焼成を行うと、容器から製品にホウ素あるいは窒化ホウ素成分が混入するが、少量であれば発光特性は低下しないので影響は少ない。さらに少量の窒化ホウ素の添加により、製品の耐久性が向上することがあるので、場合によっては好ましい。

30

【００７５】

蛍光体を粉体または凝集体形状で製造するには、原料である金属化合物の混合物の形状は、粉体または凝集体であり、これらの平均粒径は $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすると、反応性と操作性に優れるので好ましい。

40

【００７６】

粒子または凝集体の粒径を $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下にする方法として、スプレイドライヤ、ふるい分け、または、風力分級を用いると作業効率と操作性にすぐれるので好ましい。

【００７７】

焼成の手法は、ホットプレスによることなく、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼結手法が、粉体または凝集体の製品を得る手法として好ましい。

50

【0078】

蛍光体粉末の平均粒径は、体積基準のメディアン径（ d_{50} ）で50nm以上200 μ m以下のものが、発光強度が高いので好ましい。体積基準の平均粒径の測定は、例えば、マイクロトラックやレーザ散乱法によって測定できる。粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種ないし複数の手法を用いることにより、焼成により合成した蛍光体粉末の平均粒径を50nm以上200 μ m以下に粒度調整するとよい。

【0079】

焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉碎処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000以上で焼成温度以下の温度で熱処理することにより、粉末に含まれる欠陥や粉碎による損傷が回復することがある。欠陥や損傷は発光強度の低下の要因となることがあり、この場合熱処理により発光強度が回復する。

10

【0080】

蛍光体の合成のための焼成時に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加して焼成することによりフラックスとして働き、反応や粒成長が促進されて安定な結晶が得られることがあり、これによって発光強度が向上することがある。

【0081】

焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物として、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の1種または2種以上の混合物を挙げることができる。これらの無機化合物はそれぞれ融点異なるため、合成温度によって使い分けると良い。

20

【0082】

さらに、焼成後に溶剤で洗浄することにより、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物の含有量を低減させることにより、蛍光体の発光強度が高くなることがある。

【0083】

本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。また、本発明の蛍光体を含有する蛍光体混合物として用いることもできる。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、蛍光体含有組成物と呼ぶものとする。

【0084】

本発明の蛍光体含有組成物に使用可能な液体媒体としては、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させると共に、好ましくない反応等を生じないものであれば、任意のものを目的等に応じて選択することが可能である。液体媒体の例としては、硬化前の付加反応型シリコーン樹脂、縮合反応型シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらの液体媒体は一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

30

【0085】

液体媒体の使用量は、用途等に応じて適宜調整すればよいが、一般的には、本発明の蛍光体に対する液体媒体の重量比で、通常3重量%以上、好ましくは5重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは15重量%以下の範囲である。

40

【0086】

また、本発明の蛍光体含有組成物は、本発明の蛍光体および液体媒体に加え、その用途等に応じて、その他の任意の成分を含有してもよい。その他の成分としては、拡散剤、増粘剤、増量剤、干渉剤等が挙げられる。具体的には、アエロジル等のシリカ系微粉、アルミナ等が挙げられる。

【0087】

本発明の発光装置は、少なくとも発光体または発光光源と本発明の蛍光体とを用いて構成される。

【0088】

発光体または発光光源としては、LED発光器具、レーザダイオード発光器具、半導体

50

レーザ、有機EL発光器具、蛍光灯などがある。LED発光装置では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609、特開平7-99345、特許公報第2927279号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。この場合、発光体または発光光源は、330～500nmの波長の光を発するものが望ましく、中でも330～420nmの紫外（または紫）LED発光素子または420～500nmの青色LED発光素子が好ましい。これらのLED発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより、所定の波長の光を発する発光光源となり得る。

【0089】

本発明の発光装置としては、本発明の蛍光体を含む、白色発光ダイオード、または白色発光ダイオードを複数含む照明器具、液晶パネル用バックライト等がある。

10

【0090】

このような発光装置において、本発明の蛍光体に加えて、Euを付活した γ -サイアロン緑色蛍光体、Euを付活した γ -サイアロン黄色蛍光体、Euを付活した $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 橙色蛍光体、Euを付活した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3$ 橙色蛍光体、および、Euを付活した CaAlSiN_3 赤色蛍光体から選ばれる1種または2種以上の蛍光体をさらに含んでもよい。上記以外の黄色蛍光体としては、例えば、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ などを用いてもよい。

【0091】

本発明の発光装置の一形態として、発光体または発光光源がピーク波長300～500nmの紫外または可視光を発し、本発明の蛍光体が発する黄色光と、本発明の他の蛍光体が発する500nm以上の波長の光を混合することにより白色光または白色光以外の光を発する発光装置がある。

20

【0092】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長420nm～500nm以下の光を発する青色蛍光体を含むことができる。このような、青色蛍光体としては、 $\text{AlN}:(\text{Eu}, \text{Si})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{LaSi}_9\text{Al}_{19}\text{N}_{32}:\text{Eu}$ 、 γ -サイアロン： Ce 、 $\text{JEM}:\text{Ce}$ などがある。

【0093】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長500nm以上550nm以下の光を発する緑色蛍光体を含むことができる。このような、緑色蛍光体としては、例えば、 γ -サイアロン： Eu 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ などがある。

30

【0094】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長550nm以上600nm以下の光を発する黄色蛍光体を含むことができる。このような黄色蛍光体としては、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 γ -サイアロン： Eu 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ などがある。

40

【0095】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長600nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体を含むことができる。このような赤色蛍光体としては、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ などがある。

【0096】

本発明の発光装置の一形態として、発光体または発光光源が280～500nmの波長の光を発するLEDを用いると発光効率が高いため、高効率の発光装置を構成することができる。

【0097】

50

本発明の画像表示装置は少なくとも励起源と本発明の蛍光体とから構成され、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）、液晶ディスプレイ（LCD）などがある。本発明の蛍光体は、100～190nmの真空紫外線、190～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置を構成することができる。

【0098】

特定の化学組成を有する無機化合物を主成分とする本発明の蛍光体は、黄色の物体色を持つことから顔料又は蛍光顔料として使用することができる。すなわち、本発明の蛍光体に太陽光、蛍光灯などの照明を照射すると黄色の物体色が観察されるが、その発色がよいこと、そして長期間に渡り劣化しないことから、本発明の蛍光体は無機顔料に好適である。このため、塗料、インキ、絵の具、釉薬、プラスチック製品に添加する着色剤などに用いると長期間に亘って良好な発色を高く維持することができる。

10

【0099】

本発明の蛍光体は、紫外線を吸収するため紫外線吸収剤としても好適である。このため、塗料として用いたり、プラスチック製品の表面に塗布したり内部に練り込んだりすると、紫外線の遮断効果が高く、製品を紫外線劣化から効果的に保護することができる。

【実施例】

【0100】

本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

20

【0101】

[合成に使用した原料]

合成に使用した原料粉末は、比表面積 $11.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の、酸素含有量1.29重量%、型含有量95%の窒化ケイ素粉末（宇部興産（株）製のSN-E10グレード）と、比表面積 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の、酸素含有量0.82重量%の窒化アルミニウム粉末（（株）トクヤマ製のEグレード）と、比表面積 $13.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の酸化アルミニウム粉末（大明化学工業製タイミクロン）と、純度99.5%の窒化カルシウム（ Ca_3N_2 ；高純度化学研究所製）と、純度99.5%の窒化ストロンチウム（ Sr_3N_2 ；セラック製）と、純度99.7%の窒化バリウム（ Ba_3N_2 ；セラック製）と、窒化ユーロピウム（ EuN ；金属ユーロピウムをアンモニア気流中で800℃で10時間加熱することにより、金属を窒化して得たもの）と、窒化セリウム（ CeN ；金属セリウムを窒素気流中で600℃で加熱して窒化したもの）と、酸化テルビウム（ Tb_4O_7 ；純度99.9%信越化学工業（株）製）と、酸化イットルビウム（ Yb_2O_3 ；純度99.9%信越化学工業（株）製）と、炭酸マンガン（ MnCO_3 ；純度99.9%（株）高純度化学研究所製）と、酸化プラセオジム（ Pr_6O_{11} ；純度99.9%信越化学工業（株）製）と、酸化ネオジム（ Nd_2O_3 ；純度99.9%信越化学工業（株）製）と、酸化サマリウム（ Sm_2O_3 ；純度99.9%信越化学工業（株）製）と、酸化ジスプロシウム（ Dy_2O_3 ；純度99.9%信越化学工業（株）製）であった。

30

40

【0102】

[結晶 $\text{Sr}_3(\text{Si}, \text{Al})_3\text{O}_4\text{N}_4$ の合成と構造解析]

窒化ストロンチウム（ Sr_3N_2 ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）を、カチオン比が $\text{Sr}:\text{Si}:\text{Al}=3:24:6$ となるような割合で混合組成を設計した。これらの原料粉末を、上記混合組成となるように秤量し、酸素含有量1ppmの窒素雰囲気グローブボックス中で窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて5分間混合を行なった。次いで、得られた混合粉末を、窒化ホウ素焼結体製のるつぽに投入した。混合粉末（粉体）の嵩密度は約30%であった。

【0103】

混合粉末が入ったるつぽを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、ま

50

ず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を 1×10^{-1} Pa 以下圧力の真空とし、室温から 800 まで毎時 500 の速度で加熱し、800 で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して炉内の圧力を 1 MPa とし、毎時 500 で 1800 まで昇温し、その温度で 2 時間保持した。

【0104】

合成物を光学顕微鏡で観察し、合成物中から直径 30 - 50 μm の大きさの結晶粒子を採取した。この粒子をエネルギー分散型元素分析器 (EDS; ブルカー・エイエックスエス社製 QUANTAX) を備えた走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立ハイテクノロジーズ製の SU1510) を用いて、結晶粒子に含まれる元素の分析を行った。その結果、Sr、Si、Al、N 元素の存在が確認され、Sr、Si : Al の含有原子数の比は、3 : 24 : 6 であることが測定された。

10

【0105】

次に、この結晶粒子をガラスファイバーの先端に有機系接着剤で固定した。これを Mo K 線の回転対陰極付きの単結晶 X 線回折装置 (ブルカー・エイエックスエス社製の SMART APEX II Ultra) を用いて、X 線源の出力が 50 kV 50 mA の条件で X 線回折測定を行った。その結果、この結晶粒子が単結晶であることを確認した。

【0106】

次に、X 線回折測定結果から単結晶構造解析ソフトウェア (ブルカー・エイエックスエス社製の APEX 2) を用いて結晶構造を求めた。得られた結晶構造データを表 1 に、結晶構造を図 1 に示す。表 1 には、結晶系、空間群、格子定数、原子の種類、および、原子位置が記述してあり、このデータを用いて、単位格子の形、大きさ、その中の原子の並びを決めることができる。なお、Si と Al とは同じ原子位置にある割合で入り、酸素と窒素とは同じ原子位置にある割合で入り、全体として平均化したときにその結晶の組成割合となる。

20

【0107】

この結晶は、六方晶系 (Hexagonal) に属し、空間群 P - 6、(International Tables for Crystallography の 174 番の空間群) に属し、格子定数 a、b、c が、 $a = 0.79395 \text{ nm}$ 、 $b = 0.79395 \text{ nm}$ 、 $c = 1.43822 \text{ nm}$ であり、角度 α 、 β 、 γ が、 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 、 $\gamma = 120^\circ$ であった。原子位置は表 1 に示す通りであった。なお、表中、Si と Al とは同じ原子位置に組成によって決まるある割合で存在する。また、一般的にサイアロン系の結晶において、X が入る席には酸素と窒素とが入ることができるが、Sr は +2 価、Al は +3 価、Si は +4 価であるので、原子位置と Sr と Si と Al との比がわかれば、(O、N) 位置を占める O (-2 価) と N (-3 価) との比は、結晶の電気的中性の条件から求められる。EDS の測定値の Sr : Si : Al 比と単結晶 X 線構造解析とから求めたこの結晶の組成は、 $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ であった。なお、出発原料組成と結晶組成とが異なる場合があるが、それは少量の第二相として $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ 以外の組成物が生成したことによる。その場合でも、本測定は単結晶を用いているので、解析結果は純粋な $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ 構造を示している。

30

【0108】

類似組成の検討を行ったところ、 $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ 結晶は、結晶構造を保ったまま Sr の一部または全てを A 元素 (ただし、A は、Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で置換できることがわかった。すなわち、 $\text{A}_{1+x} (\text{Si}, \text{Al})_{30} \text{X}_{40}$ 系結晶は $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ 結晶と同一の結晶構造を持つ。中でも、Sr は幅広い置換割合で安定な結晶が得られる。さらに Si の一部を Al で置換、Al の一部を Si で置換、N の一部を酸素で置換することができ、この結晶は $\text{Sr}_3 \text{Si}_{24} \text{Al}_6 \text{N}_{40}$ と同一の結晶構造を持つ結晶グループの 1 つの組成であることが確認された。また、電気的中性の条件から、 $\text{A}_{1+x} \text{Si}_{28-2x-z} \text{Al}_{2+2x+z} \text{O}_z \text{N}_{40-z}$ (ただし、 $0 \leq x < 14$ 、 $0 \leq z \leq 20$) で示される組成としても記述できる。

40

50

【0109】

結晶構造データからこの結晶は今まで報告されていない新規の物質であることが確認された。結晶構造データから粉末X線回折パターンを計算した。結果を図2に示す。今後は、合成物の粉末X線回折測定を行い、測定された粉末X線回折パターンが図2と同じであれば図1の $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶が生成していると判定できる。なお、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶として結晶構造を保ったまま格子定数等が変化したものは、粉末X線回折測定により得られた格子定数の値と表1の結晶構造データから計算により粉末X線パターンを計算できるので、計算パターンと比較することにより、 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶が生成していると判定できる。

【0110】

10

[蛍光体実施例および比較例；例1から例18]

表2および表3に示す設計組成にしたがって、原料粉末を表4の混合組成(質量比)となるように秤量した。組成式 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ において、A元素はSr、D元素はSi、E元素はAl、X元素はN、付活イオンとなるM元素はEuとし、パラメータxは0~14の範囲とした。また、組成式 $Eu_ySr_{1+x}Si_{28-2x-z}Al_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ における、Eu量を表すパラメータyは0.05~1.5の範囲、O量を表すパラメータzは0とした。使用する原料粉末の種類によっては表2および表3の設計組成と表4の混合組成とで組成が異なる場合が生じ得るが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢とを用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぽに投入した。混合粉末の嵩密度は約20%から30%であった。

20

【0111】

混合粉末が入ったるつぽを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気 1×10^{-1} Pa以下圧力の真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して炉内の圧力を1 MPaとし、毎時500℃で表5に示す設定温度まで昇温し、その温度で表5に示す所定時間保持した。

【0112】

30

【表 2】

| 例 | | (x) | M元素 (y) | | A元素 | D元素 | E元素 | X元素 |
|-----|----|-----|---------|------|------|------|-----|-----|
| | | | | | Sr | Si | Al | N |
| 実施例 | 1 | 0 | Eu | 0.1 | 0.9 | 28 | 2 | 40 |
| 実施例 | 2 | 1 | Eu | 0.1 | 1.9 | 26 | 4 | 40 |
| 実施例 | 3 | 1.6 | Eu | 0.1 | 2.5 | 24.8 | 5.2 | 40 |
| 実施例 | 4 | 1.8 | Eu | 0.1 | 2.7 | 24.4 | 5.6 | 40 |
| 実施例 | 5 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 6 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 7 | 2.2 | Eu | 0.1 | 3.1 | 23.6 | 6.4 | 40 |
| 実施例 | 8 | 2.5 | Eu | 0.1 | 3.4 | 23 | 7 | 40 |
| 実施例 | 9 | 3 | Eu | 0.1 | 3.9 | 22 | 8 | 40 |
| 実施例 | 10 | 4 | Eu | 0.1 | 4.9 | 20 | 10 | 40 |
| 実施例 | 11 | 6 | Eu | 0.1 | 6.9 | 16 | 14 | 40 |
| 実施例 | 12 | 10 | Eu | 0.1 | 10.9 | 8 | 22 | 40 |
| 比較例 | 13 | 14 | Eu | 0.1 | 14.9 | 0 | 30 | 40 |
| 実施例 | 14 | 2 | Eu | 0.05 | 2.95 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 15 | 2 | Eu | 0.2 | 2.8 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 16 | 2 | Eu | 0.4 | 2.6 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 17 | 2 | Eu | 0.8 | 2.2 | 24 | 6 | 40 |
| 実施例 | 18 | 2 | Eu | 1.5 | 1.5 | 24 | 6 | 40 |

表2: 実施例および比較例1～18における設計組成(原子比)

【0 1 1 3】

【表 3】

| 例 | | M元素(d) | | A元素(e) | D元素(f) | E元素(g) | X元素(h) |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | Sr | Si | Al | N(h2) |
| 実施例 | 1 | Eu | 0.0014 | 0.0127 | 0.3944 | 0.0282 | 0.5634 |
| 実施例 | 2 | Eu | 0.0014 | 0.0264 | 0.3611 | 0.0556 | 0.5556 |
| 実施例 | 3 | Eu | 0.0014 | 0.0344 | 0.3416 | 0.0716 | 0.5510 |
| 実施例 | 4 | Eu | 0.0014 | 0.0371 | 0.3352 | 0.0769 | 0.5495 |
| 実施例 | 5 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 6 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 7 | Eu | 0.0014 | 0.0423 | 0.3224 | 0.0874 | 0.5464 |
| 実施例 | 8 | Eu | 0.0014 | 0.0463 | 0.3129 | 0.0952 | 0.5442 |
| 実施例 | 9 | Eu | 0.0014 | 0.0527 | 0.2973 | 0.1081 | 0.5405 |
| 実施例 | 10 | Eu | 0.0013 | 0.0653 | 0.2667 | 0.1333 | 0.5333 |
| 実施例 | 11 | Eu | 0.0013 | 0.0896 | 0.2078 | 0.1818 | 0.5195 |
| 実施例 | 12 | Eu | 0.0012 | 0.1346 | 0.0988 | 0.2716 | 0.4938 |
| 比較例 | 13 | Eu | 0.0012 | 0.1753 | 0.0000 | 0.3529 | 0.4706 |
| 実施例 | 14 | Eu | 0.0007 | 0.0404 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 15 | Eu | 0.0027 | 0.0384 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 16 | Eu | 0.0055 | 0.0356 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 17 | Eu | 0.0110 | 0.0301 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 18 | Eu | 0.0205 | 0.0205 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |

表3: 実施例および比較例1～18における設計組成(パラメータ)

【0 1 1 4】

【表 4】

| 例 | | 原料の混合組成(質量比) | | | |
|-----|----|--------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| | | Si ₃ N ₄ | AlN | Sr ₃ N ₂ | EuN |
| 実施例 | 1 | 87.57 | 5.48 | 5.84 | 1.11 |
| 実施例 | 2 | 76.92 | 10.37 | 11.66 | 1.05 |
| 実施例 | 3 | 71.07 | 13.06 | 14.86 | 1.02 |
| 実施例 | 4 | 69.19 | 13.92 | 15.88 | 1.01 |
| 実施例 | 5 | 67.36 | 14.76 | 16.88 | 1.00 |
| 実施例 | 6 | 67.36 | 14.76 | 16.88 | 1.00 |
| 実施例 | 7 | 65.57 | 15.59 | 17.86 | 0.99 |
| 実施例 | 8 | 62.94 | 16.79 | 19.30 | 0.97 |
| 実施例 | 9 | 58.74 | 18.72 | 21.59 | 0.95 |
| 実施例 | 10 | 50.91 | 22.32 | 25.87 | 0.90 |
| 実施例 | 11 | 37.26 | 28.58 | 33.33 | 0.83 |
| 実施例 | 12 | 15.92 | 38.39 | 44.99 | 0.71 |
| 比較例 | 13 | | 45.70 | 53.69 | 0.62 |
| 実施例 | 14 | 67.50 | 14.79 | 17.21 | 0.50 |
| 実施例 | 15 | 67.08 | 14.70 | 16.23 | 1.98 |
| 実施例 | 16 | 66.54 | 14.58 | 14.95 | 3.94 |
| 実施例 | 17 | 65.46 | 14.35 | 12.44 | 7.75 |
| 実施例 | 18 | 63.67 | 13.95 | 8.25 | 14.13 |

10

20

表4: 実施例および比較例1～18における原料混合組成(質量比)

【0115】

【表 5】

| 例 | | 焼成条件 | | |
|-----|----|--------|------------|--------|
| | | 温度(°C) | 雰囲気圧力(MPa) | 時間(時間) |
| 実施例 | 1 | 2050 | 1 | 1 |
| 実施例 | 2 | 2050 | 1 | 1 |
| 実施例 | 3 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 4 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 5 | 2050 | 1 | 1 |
| 実施例 | 6 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 7 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 8 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 9 | 2050 | 1 | 1 |
| 実施例 | 10 | 2050 | 1 | 1 |
| 実施例 | 11 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 12 | 2000 | 1 | 4 |
| 比較例 | 13 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 14 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 15 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 16 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 17 | 2000 | 1 | 4 |
| 実施例 | 18 | 2000 | 1 | 4 |

表5: 実施例および比較例1～18における焼成条件

【0116】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $\text{Sr}_3(\text{Si}, \text{Al})_{30}\text{N}_{40}$ 結晶と同じ結晶構造を持つ結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Sr、Si、Al、Nを含むことが確認された。即ち、合成物は $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ 系結晶に発光イオンであるEuが固溶した無機化合物であることが確認された。特にxが1.6～3の範囲においては、 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ 系結晶が生成相の約6割以上を占め、さらにxが1.8～2.2の範囲においては、生成相の約9割以上を占めることが確認された。しかし、 $x=1.4$ (比較例13)においては、 $\text{A}_{1+x}(\text{D}, \text{E})_{30}\text{X}_{40}$ 系結晶の生成をほとんど確認できなかった。

【0117】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30\mu\text{m}$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $3\sim 8\mu\text{m}$ であった。

【0118】

これらの粉末に、波長 365nm の光を発するランプで照射した結果、黄色から赤色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表6に示す。この蛍光体は、 $300\text{nm}\sim 380\text{nm}$ の紫外線、 $380\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の紫色または青色光で励起することが可能であり、黄色から赤色に発光する蛍光体であることが確認された。特にパラメータxが一定の場合、Eu/Sr比が大きくなると、発光ピーク波長が長波長へシフトすること、また、パラメータyが一定の場合、Eu/Sr比が小さくなると、発光ピーク波長が長波長へシフトすることが確認された。

【 0 1 1 9 】

なお、本明細書においては、簡便のため発光ピーク波長を有する波長域により、本実施例の蛍光体の発光色を次のように定義する。青色の波長域を420～500nm、緑色の波長域を500～550nm、黄色の波長域を550～600nm、赤色の波長域を600～650nmとし、それぞれ実施例の蛍光体が有する発光ピーク波長が存在する波長域をその蛍光体の発光色とする。

【 0 1 2 0 】

表2、表3、および表6によれば、パラメータx及びパラメータyで、特定の組成に制御することにより、黄色から赤色に発光する蛍光体を得ることができることが分かる。例えば、実施例1～12、14～18の合成物に示されるように、A元素がSrであり、D元素がSiであり、E元素がAlであり、X元素がNである結晶に、M元素としてEuが固溶した無機化合物を含む蛍光体は、550～650nmの範囲の波長にピークを持つ黄色から赤色に発光する。なかでも好ましくは、実施例1～9の合成物に示されるように、パラメータxが0～3である蛍光体、および実施例5、6、14～16の合成物に示されるように、パラメータyが0.05～0.4である蛍光体は、発光強度が特に高く、550～600nmの範囲の波長にピークを持つ黄色に発光する。

【 0 1 2 1 】

【表6】

| 例 | | 励起ピーク波長 (nm) | 発光ピーク波長 (nm) | 発光強度 (任意単位) |
|-----|----|-----------------|-----------------|----------------|
| 実施例 | 1 | 442 | 583 | 1.26 |
| 実施例 | 2 | 440 | 584 | 1.24 |
| 実施例 | 3 | 442 | 590 | 1.55 |
| 実施例 | 4 | 441 | 587 | 1.60 |
| 実施例 | 5 | 442 | 585 | 1.41 |
| 実施例 | 6 | 440 | 589 | 1.49 |
| 実施例 | 7 | 441 | 586 | 1.54 |
| 実施例 | 8 | 440 | 589 | 1.37 |
| 実施例 | 9 | 440 | 589 | 1.11 |
| 実施例 | 10 | 442 | 622 | 0.78 |
| 実施例 | 11 | 443 | 620 | 0.70 |
| 実施例 | 12 | 436 | 620 | 0.12 |
| 比較例 | 13 | | | 発光せず |
| 実施例 | 14 | 440 | 583 | 1.35 |
| 実施例 | 15 | 441 | 592 | 1.62 |
| 実施例 | 16 | 441 | 597 | 1.37 |
| 実施例 | 17 | 443 | 601 | 0.84 |
| 実施例 | 18 | 442 | 603 | 0.36 |

表6: 実施例および比較例1～18における励起発光特性

【 0 1 2 2 】

なお、混合原料組成と合成物の化学組成が異なっている部分は、不純物第二相として合成物中に微量混在していると考えられる。

【 0 1 2 3 】

図3は、実施例5で合成した蛍光体の粉末X線回折結果を示す図である。

図4は、実施例5で合成した蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図で

ある。

【 0 1 2 4 】

合成した蛍光体の粉末 X 線回折結果 (図 3) は構造解析の結果 (図 2) と良い一致を示し、実施例 5 では $Sr_3(Si, Al)_3O_4N_4$ 結晶と X 線回折パターンが同じであり、 $Sr_3(Si, Al)_3O_4N_4$ 結晶と同一の結晶構造を持つ結晶が主成分であることが確認された。実施例 5 では、442 nm で最も効率よく励起できることがわかり、442 nm で励起したときの発光スペクトルは 585 nm にピークを持つ発光を呈することがわかった。また、実施例 5 の蛍光体の発光色が、CIE 1931 色度座標において、 0.2×0.7 および 0.2×0.8 の範囲内であることを確認した。

【 0 1 2 5 】

[蛍光体実施例 ; 例 19 から例 24]

表 7 および表 8 に示す設計組成にしたがって、原料粉末を表 9 の混合組成 (質量比) となるように秤量した。組成式 $A_1 + x(D, E)_3O_4X_4$ において、A 元素は Sr、Ca、および Ba、D 元素は Si、E 元素は Al、X 元素は N、付活イオンとなる M 元素は Eu とし、パラメータ x は 2 とした。使用する原料粉末の種類によっては表 7 および表 8 の設計組成と表 9 の混合組成とで組成が異なる場合が生じ得るが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢とを用いて 5 分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぽに投入した。混合粉末の嵩密度は約 20 % から 30 % であった。

【 0 1 2 6 】

混合粉末が入ったるつぽを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気 1×10^{-1} Pa 以下圧力の真空とし、室温から 800 °C まで毎時 500 °C の速度で加熱し、800 °C で純度が 99.999 体積 % の窒素を導入して炉内の圧力を 1 MPa とし、毎時 500 °C で設定温度 2000 °C まで昇温し、その温度で 4 時間保持した。

【 0 1 2 7 】

【 表 7 】

| 例 | | (x) | M元素(y) | | A元素 | | | D元素 | E元素 | X元素 |
|-----|----|-----|--------|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
| | | | | | Sr | Ca | Ba | Si | Al | N |
| 实施例 | 19 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | | | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 20 | 2 | Eu | 0.1 | | 2.9 | | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 21 | 2 | Eu | 0.1 | | | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 22 | 2 | Eu | 0.1 | 1.45 | 1.45 | | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 23 | 2 | Eu | 0.1 | | 1.45 | 1.45 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 24 | 2 | Eu | 0.1 | 1.45 | | 1.45 | 24 | 6 | 40 |

* 実施例 19 は、実施例 6 と同一の実施例である。

表 7: 実施例 19 ~ 24 における設計組成 (原子比)

【 0 1 2 8 】

【表 8】

| 例 | | M元素(d) | | A元素(e) | | | D元素(f) | E元素(g) | X元素(h) |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | Sr | Ca | Ba | Si | Al | N(h2) |
| 実施例 | 19 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | | | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 20 | Eu | 0.0014 | | 0.0397 | | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 21 | Eu | 0.0014 | | | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 22 | Eu | 0.0014 | 0.0199 | 0.0199 | | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 23 | Eu | 0.0014 | | 0.0199 | 0.0199 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 実施例 | 24 | Eu | 0.0014 | 0.0199 | | 0.0199 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |

* 実施例19は、実施例6と同一の実施例である。

10

表8: 実施例19～24における設計組成(パラメータ)

【0129】

【表 9】

| 例 | | 原料の混合組成(質量比) | | | | | |
|-----|----|--------------|-------|-------|-------|-------|------|
| | | Si3N4 | AlN | Sr3N2 | Ca3N2 | Ba3N2 | EuN |
| 実施例 | 19 | 67.36 | 14.76 | 16.88 | | | 1.00 |
| 実施例 | 20 | 73.44 | 16.10 | | 9.38 | | 1.09 |
| 実施例 | 21 | 62.00 | 13.59 | | | 23.50 | 0.92 |
| 実施例 | 22 | 70.27 | 15.40 | 8.80 | 4.49 | | 1.04 |
| 実施例 | 23 | 67.24 | 14.74 | | 4.29 | 12.74 | 0.99 |
| 実施例 | 24 | 64.57 | 14.15 | 8.09 | | 12.24 | 0.96 |

* 実施例19は、実施例6と同一の実施例である。

20

表9: 実施例19～24における原料混合組成(質量比)

【0130】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $Sr_3(Si, Al)_{30}N_{40}$ 結晶と同じ結晶構造を持つ結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Sr、Ca、Ba、Si、Al、Nを含むことが確認された。(ただしA元素は設計組成により検出元素は異なる。)即ち、合成物は $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ 系結晶に発光イオンであるEuが固溶した無機化合物であることが確認された。

30

【0131】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30\mu m$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $3\sim 8\mu m$ であった。

【0132】

これらの粉末に、波長 $365nm$ の光を発するランプで照射した結果、黄色から赤色、あるいは青色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表10に示す。この蛍光体は、 $300nm\sim 380nm$ の紫外線、 $380nm\sim 500nm$ の紫色または青色光で励起することが可能であり、黄色から赤色発光、あるいは青色に発光する蛍光体であることが確認された。

40

【0133】

表7、表8および表10によれば、A元素の組み合わせを変えて特定の組成に制御することにより、黄色から赤色、あるいは青色に発光する蛍光体を得ることができることが分かる。

50

【 0 1 3 4 】

例えば、実施例 19 および前述の実施例 5 の合成物に示されるように、A 元素が S r であり、D 元素が S i であり、E 元素が A l であり、X 元素が N である結晶に、M 元素として E u が固溶した無機化合物を含む蛍光体は、 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ 系結晶の生成割合、および発光強度の観点から最も好ましく、550～600 nm の範囲の波長にピークを持つ黄色に発光する。

【 0 1 3 5 】

例えば、実施例 20、22～23 の合成物に示されるように、A 元素が C a、あるいは S r と C a の組み合わせ、あるいは C a と B a の組み合わせであり、D 元素が S i であり、E 元素が A l であり、X 元素が N である結晶に、M 元素として E u が固溶した無機化合物を含む蛍光体は、次に好ましく、550～600 nm の範囲の波長にピークを持つ黄色に発光する。

10

【 0 1 3 6 】

例えば、実施例 24 の合成物に示されるように、A 元素が S r と B a の組み合わせであり、D 元素が S i であり、E 元素が A l であり、X 元素が N である結晶に、M 元素として E u が固溶した無機化合物を含む蛍光体は、次に好ましく、600 nm～650 nm の範囲の波長にピークを持つ赤色に発光する。

【 0 1 3 7 】

また、例えば、実施例 21 の合成物に示されるように、A 元素が B a であり、D 元素が S i であり、E 元素が A l であり、X 元素が N である結晶に、M 元素として E u が固溶した無機化合物を含む蛍光体は、420～500 nm の範囲の波長にピークを持つ青色に発光する。

20

【 0 1 3 8 】

【表 10】

| 例 | | 励起ピーク波長 (nm) | 発光ピーク波長 (nm) | 発光強度 (任意単位) |
|-----|----|-----------------|-----------------|----------------|
| 実施例 | 19 | 440 | 589 | 1.49 |
| 実施例 | 20 | 440 | 596 | 1.38 |
| 実施例 | 21 | 309 | 473 | 1.57 |
| 実施例 | 22 | 440 | 596 | 1.28 |
| 実施例 | 23 | 441 | 595 | 1.17 |
| 実施例 | 24 | 442 | 634 | 0.70 |

30

* 実施例 19 は、実施例 6 と同一の実施例である。

表 10: 実施例 19～24 における励起発光特性

【 0 1 3 9 】

なお、混合原料組成と合成物の化学組成が異なっている部分は、不純物第二相として合成物中に微量混在していると考えられる。

40

【 0 1 4 0 】

[蛍光体実施例；例 25 から例 33]

表 11 および表 12 に示す設計組成にしたがって、原料粉末を表 13 の混合組成（質量比）となるように秤量した。組成式 $A_{1+x}(D, E)_{30}X_{40}$ において、A 元素は S r、D 元素は S i、E 元素は A l、X 元素は N、および O、付活イオンとなる M 元素は E u とし、パラメータ x は 2、組成式 $A_{1+x}S i_{28-2x-z}A l_{2+2x+z}O_zN_{40-z}$ における O 量を表すパラメータ z は 0～20 の範囲とした。使用する原料粉末の種類によっては表 11 および表 12 の設計組成と表 13 の混合組成とで組成が異なる場合が生じ得るが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成の

50

ずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢とを用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のつぼに投入した。混合粉末の嵩密度は約20%から30%であった。

【0141】

混合粉末が入ったつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気 1×10^{-1} Pa以下圧力の真空とし、室温から800まで毎時500の速度で加熱し、800で純度が99.999体積%の窒素を導入して炉内の圧力を1 MPaとし、毎時500で設定温度2000まで昇温し、その温度で4時間保持した。

【0142】

【表11】

| 例 | | (x) | M元素(y) | | A元素 | D元素 | E元素 | X元素 | |
|-----|----|-----|--------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | | | | | Sr | Si | Al | O(z) | N |
| 实施例 | 25 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 0 | 40 |
| 实施例 | 26 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 23.9 | 6.1 | 0.1 | 39.9 |
| 实施例 | 27 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 23.5 | 6.5 | 0.5 | 39.5 |
| 实施例 | 28 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 23 | 7 | 1 | 39 |
| 实施例 | 29 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 22 | 8 | 2 | 38 |
| 实施例 | 30 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 19 | 11 | 5 | 35 |
| 实施例 | 31 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 14 | 16 | 10 | 30 |
| 实施例 | 32 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 9 | 21 | 15 | 25 |
| 实施例 | 33 | 2 | Eu | 0.1 | 2.9 | 4 | 26 | 20 | 20 |

* 実施例25は、実施例6と同一の実施例である。

表11: 実施例25～33における設計組成(原子比)

【0143】

【表12】

| 例 | | M元素(d) | | A元素(e) | D元素(f) | E元素(g) | X元素(h) | |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | Sr | Si | Al | O(h1) | N(h2) |
| 実施例 | 25 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.0000 | 0.5479 |
| 実施例 | 26 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3274 | 0.0836 | 0.0014 | 0.5466 |
| 実施例 | 27 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3219 | 0.0890 | 0.0068 | 0.5411 |
| 実施例 | 28 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3151 | 0.0959 | 0.0137 | 0.5342 |
| 実施例 | 29 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.3014 | 0.1096 | 0.0274 | 0.5205 |
| 実施例 | 30 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.2603 | 0.1507 | 0.0685 | 0.4795 |
| 実施例 | 31 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.1918 | 0.2192 | 0.1370 | 0.4110 |
| 実施例 | 32 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.1233 | 0.2877 | 0.2055 | 0.3425 |
| 実施例 | 33 | Eu | 0.0014 | 0.0397 | 0.0548 | 0.3562 | 0.2740 | 0.2740 |

* 実施例25は、実施例6と同一の実施例である。

表12: 実施例25～33における設計組成(パラメータ)

【0144】

【表 13】

| 例 | | 原料の混合組成(質量比) | | | | |
|-----|----|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| | | Si ₃ N ₄ | AlN | Al ₂ O ₃ | Sr ₃ N ₂ | EuN |
| 実施例 | 25 | 67.36 | 14.76 | | 16.88 | 1.00 |
| 実施例 | 26 | 67.08 | 14.84 | 0.20 | 16.88 | 1.00 |
| 実施例 | 27 | 65.94 | 15.17 | 1.02 | 16.88 | 1.00 |
| 実施例 | 28 | 64.52 | 15.58 | 2.04 | 16.87 | 1.00 |
| 実施例 | 29 | 61.68 | 16.39 | 4.08 | 16.86 | 1.00 |
| 実施例 | 30 | 53.19 | 18.81 | 10.17 | 16.83 | 0.99 |
| 実施例 | 31 | 39.09 | 22.84 | 20.29 | 16.79 | 0.99 |
| 実施例 | 32 | 25.06 | 26.85 | 30.36 | 16.74 | 0.99 |
| 実施例 | 33 | 11.11 | 30.84 | 40.37 | 16.70 | 0.99 |

* 実施例25は、実施例6と同一の実施例である。

表13: 実施例25～33における原料混合組成(質量比)

【0145】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、Sr₃(Si, Al)₃₀N₄₀結晶と同じ結晶構造を持つ結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Sr、Si、Al、N、Oを含むことが確認された。即ち、合成物はA_{1+x}(D, E)₃₀X₄₀系結晶に発光イオンであるEuが固溶した無機化合物であることが確認された。

【0146】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、30μmの目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は3～8μmであった。

【0147】

これらの粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、黄色、または青色から緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表14に示す。この蛍光体は、300nm～380nmの紫外線、380nm～500nmの紫色または青色光で励起することが可能であり、黄色、または青色から緑色に発光する蛍光体であることが確認された。

【0148】

表11、表12および表14によれば、O量を表すパラメータzを変えて特定の組成に制御することにより、黄色、あるいは青色から緑色に発光する蛍光体を得ることができることが分かる。

【0149】

例えば、実施例25～28の合成物に示されるように、A元素がSrであり、D元素がSiであり、E元素がAlであり、X元素がNあるいはNとOの組み合わせ(ただしパラメータzは0<z<1)である結晶に、M元素としてEuが固溶した無機化合物を含む蛍光体は、550～600nmの範囲の波長にピークを持つ黄色に発光する。A_{1+x}(D, E)₃₀X₄₀系結晶の生成割合、および発光強度の観点からパラメータzは上記範囲が好ましい。

【0150】

また、実施例29～33の合成物に示されるように、A元素がSrであり、D元素がSiであり、E元素がAlであり、X元素がNとOの組み合わせ(ただしパラメータzは1

10

20

30

40

50

< z) である結晶に、M 元素として E u が固溶した無機化合物を含む蛍光体は、420 ~ 550 nm の範囲の波長にピークを持つ青色から緑色に発光する。

【0151】

【表14】

| 例 | | 励起ピーク波長 (nm) | 発光ピーク波長 (nm) | 発光強度 (任意単位) |
|-----|----|-----------------|-----------------|----------------|
| 実施例 | 25 | 440 | 589 | 1.49 |
| 実施例 | 26 | 440 | 585 | 1.12 |
| 実施例 | 27 | 441 | 598 | 1.17 |
| 実施例 | 28 | 440 | 599 | 1.11 |
| 実施例 | 29 | 346 | 451 | 1.80 |
| 実施例 | 30 | 370 | 450 | 2.67 |
| 実施例 | 31 | 286 | 470 | 0.84 |
| 実施例 | 32 | 327 | 435 | 0.20 |
| 実施例 | 33 | 314 | 509 | 0.13 |

* 実施例25は、実施例6と同一の実施例である。

表14: 実施例25~33における励起発光特性

【0152】

なお、混合原料組成と合成物の化学組成が異なっている部分は、不純物第二相として合成物中に微量混在していると考えられる。

【0153】

[蛍光体実施例；例34から例41]

表15および表16に示す設計組成にしたがって、原料粉末を表17の混合組成（質量比）となるように秤量した。組成式 $A_1 + x(D, E)_{30}X_{40}$ において、A 元素は S r、D 元素は S i、E 元素は A l、X 元素は N、付活イオンとなる M 元素は E u 以外の希土類元素とし、パラメータ x は 2 とした。使用する原料粉末の種類によっては表15および表16の設計組成と表17の混合組成とで組成が異なる場合が生じ得るが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢とを用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぼに投入した。混合粉末の嵩密度は約20%から30%であった。

【0154】

混合粉末が入ったるつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気 1×10^{-1} Pa 以下圧力の真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して炉内の圧力を1MPaとし、毎時500℃で設定温度2000℃まで昇温し、その温度で4時間保持した。

【0155】

10

20

30

40

【表 1 5】

| 例 | | (x) | M元素(y) | | A元素 | D元素 | E元素 | X元素 |
|-----|----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | | | Sr | Si | Al | N |
| 实施例 | 34 | 2 | Ce | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 35 | 2 | Mn | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 36 | 2 | Pr | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 37 | 2 | Nd | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 38 | 2 | Sm | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 39 | 2 | Tb | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 40 | 2 | Dy | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |
| 实施例 | 41 | 2 | Yb | 0.1 | 2.9 | 24 | 6 | 40 |

表15:実施例34～41における設計組成(原子比)

【 0 1 5 6】

【表 1 6】

| 例 | | M元素(d) | | A元素(e) | D元素(f) | E元素(g) | X元素(h) |
|-----|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | Sr | Si | Al | N(h2) |
| 实施例 | 34 | Ce | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 35 | Mn | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 36 | Pr | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 37 | Nd | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 38 | Sm | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 39 | Tb | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 40 | Dy | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |
| 实施例 | 41 | Yb | 0.0014 | 0.0397 | 0.3288 | 0.0822 | 0.5479 |

表16:実施例34～41における設計組成(パラメータ)

【 0 1 5 7】

【表 1 7】

| 例 | | 原料の混合組成(質量比) | | | | | | | | | | |
|-----|----|--------------|-------|-------|------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Si3N4 | AlN | Sr3N2 | CeN | MnCO3 | Pr6O11 | Nd2O3 | Sm2O3 | Tb4O7 | Dy2O3 | Yb2O3 |
| 実施例 | 34 | 67.41 | 14.77 | 16.89 | 0.93 | | | | | | | |
| 実施例 | 35 | 67.57 | 14.81 | 16.93 | | 0.69 | | | | | | |
| 実施例 | 36 | 67.35 | 14.76 | 16.87 | | | 1.02 | | | | | |
| 実施例 | 37 | 67.35 | 14.76 | 16.88 | | | | 1.01 | | | | |
| 実施例 | 38 | 67.33 | 14.76 | 16.87 | | | | | 1.05 | | | |
| 実施例 | 39 | 67.28 | 14.74 | 16.86 | | | | | | 1.12 | | |
| 実施例 | 40 | 67.28 | 14.75 | 16.86 | | | | | | | 1.12 | |
| 実施例 | 41 | 67.24 | 14.74 | 16.85 | | | | | | | | 1.18 |

表17:実施例34～41における原料混合組成(質量比)

【 0 1 5 8】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $Sr_3(Si, Al)_3O_{10}N_4$ 結晶と同じ結晶構造を持つ結晶相が主な生成相であることが確認された。特に、M元素がMnまたはCeのときにその生成割合は高く、それぞれ約80%、約40%であった。また、EDSの測定より、

10

20

30

40

50

合成物はCe、Mn、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、またはYb、およびSr、Si、Al、Nを含むことが確認された。即ち、合成物は $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶に発光イオンであるM元素が固溶した無機化合物であることが確認された。

【0159】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30\mu\text{m}$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $3\sim 8\mu\text{m}$ であった。

【0160】

これらの粉末に、波長 365nm の光を発するランプで照射した結果、緑色から赤色に発光することを確認した。発光イオンであるM元素として、Ce、Mn、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、またはYbを用いても、これらの無機化合物は、 $300\text{nm}\sim 380\text{nm}$ の紫外線、 $380\text{nm}\sim 500\text{nm}$ の紫色または青色光で励起することが可能であり、緑色から赤色発光する蛍光体であることが確認された。

10

【0161】

表15、表16および表18によれば、例えば、実施例34、39の合成物に示されるように、A元素がSrであり、D元素がSiであり、E元素がAlであり、X元素がNである結晶に、M元素としてCe、あるいはTbが固溶した無機化合物を含む蛍光体は、 $500\sim 550\text{nm}$ の範囲の波長にピークを持つ緑色に発光する。 $A_{1+x}(D,E)_{30}X_{40}$ 系結晶の生成のし易さの観点から、M元素はCeであることが好ましい。

20

【0162】

また、実施例35、37、40、41の合成物に示されるように、M元素としてMn、あるいはNd、あるいはDy、あるいはYbが固溶した無機化合物を含む蛍光体は、 $550\sim 600\text{nm}$ の範囲の波長にピークを持つ黄色に発光する。また、実施例36、38の合成物に示されるように、M元素としてPr、あるいはSmが固溶した無機化合物を含む蛍光体は、 $600\sim 650\text{nm}$ の範囲の波長にピークを持つ赤色に発光する。

【0163】

【表18】

| 例 | | 励起ピーク波長 (nm) | 発光ピーク波長 (nm) | 発光強度 (任意単位) |
|-----|----|-----------------|-----------------|----------------|
| 実施例 | 34 | 385 | 512 | 0.63 |
| 実施例 | 35 | 316 | 559 | 0.25 |
| 実施例 | 36 | 280 | 616 | 0.10 |
| 実施例 | 37 | 400 | 567 | 0.02 |
| 実施例 | 38 | 302 | 603 | 0.11 |
| 実施例 | 39 | 270 | 544 | 1.20 |
| 実施例 | 40 | 270 | 578 | 0.68 |
| 実施例 | 41 | 463 | 560 | 0.06 |

30

40

表18: 実施例34～41における励起発光特性

【0164】

[発光装置および画像表示装置の実施例；実施例42から45]

次に、本発明の蛍光体を用いた発光装置について説明する。

【0165】

[実施例42]

図5は、本発明による照明器具（砲弾型LED照明器具）を示す概略図である。

【0166】

図5に示すいわゆる砲弾型白色発光ダイオードランプ（1）を製作した。2本のリード

50

ワイヤ（２、３）があり、そのうち１本（２）には、凹部があり、４０５ｎｍに発光ピークを持つ青紫発光ダイオード素子（４）が載置されている。青紫発光ダイオード素子（４）の下部電極と凹部の底面とが導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極ともう１本のリードワイヤ（３）とが金細線（５）によって電氣的に接続されている。蛍光体（７）が樹脂に分散され、発光ダイオード素子（４）近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂（６）は、透明であり、青紫発光ダイオード素子（４）の全体を被覆している。凹部を含むリードワイヤの先端部、青紫発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明な第二の樹脂（８）によって封止されている。透明な第二の樹脂（８）は全体が略円柱形状であり、その先端部がレンズ形状の曲面となっていて、砲弾型と通称されている。

10

【０１６７】

本実施例では、実施例５で作製した黄色蛍光体とＪＥＭ：Ｃｅ青色蛍光体を質量比で７：３に混合した蛍光体粉末を３５重量％の濃度でシリコン樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合したもの（７）を分散した第一の樹脂（６）を形成した。得られた発光装置の発色は、 $x = 0.33$ 、 $y = 0.33$ であり、白色であった。

【０１６８】

[実施例４３]

図６は、本発明による照明器具（基板実装型ＬＥＤ照明器具）を示す概略図である。

20

【０１６９】

図６に示す基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ（１１）を製作した。可視光線反射率の高い白色のアルミナセラミックス基板（１９）に２本のリードワイヤ（１２、１３）が固定されており、それらワイヤの片端は基板のほぼ中央部に位置し、他端はそれぞれ外部に出ていて電気基板への実装時ははんだづけされる電極となっている。リードワイヤのうち１本（１２）は、その片端に、基板中央部となるように発光ピーク波長４５０ｎｍの青色発光ダイオード素子（１４）が載置され固定されている。青色発光ダイオード素子（１４）の下部電極と下方のリードワイヤとは導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極ともう１本のリードワイヤ（１３）とが金細線（１５）によって電氣的に接続されている。

30

【０１７０】

第一の樹脂（１６）と実施例５で作製した蛍光体とＣａＡｌＳｉＮ₃：Ｅｕ赤色蛍光体を質量比で９：１に混合した蛍光体（１７）を混合したものが、発光ダイオード素子近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明であり、青色発光ダイオード素子（１４）の全体を被覆している。また、セラミック基板上には中央部に穴の開いた形状である壁面部材（２０）が固定されている。壁面部材（２０）は、その中央部が青色発光ダイオード素子（１４）及び蛍光体（１７）を分散させた樹脂（１６）がおさまるための穴となっていて、中央に面した部分は斜面となっている。この斜面は光を前方に取り出すための反射面であって、その斜面の曲面形は光の反射方向を考慮して決定される。また、少なくとも反射面を構成する面は白色または金属光沢を持った可視光線反射率の高い面となっている。本実施例では、該壁面部材（２０）を白色のシリコン樹脂によって構成した。壁面部材の中央部の穴は、チップ型発光ダイオードランプの最終形状としては凹部を形成するが、ここには青色発光ダイオード素子（１４）及び蛍光体（１７）を分散させた第一の樹脂（１６）のすべてを封止するようにして透明な第二の樹脂（１８）を充填している。本実施例では、第一の樹脂（１６）と第二の樹脂（１８）とは同一のシリコン樹脂を用いた。蛍光体の添加割合、達成された色度等は、実施例４２と略同一である。

40

【０１７１】

次に、本発明の蛍光体を用いた画像表示装置の設計例について説明する。

【０１７２】

[実施例４４]

50

図 7 は、本発明による画像表示装置（プラズマディスプレイパネル）を示す概略図である。

【 0 1 7 3 】

本発明の実施例 2 4 の赤色蛍光体（ 3 1 ）と緑色蛍光体（ - サイアロン： Eu^{2+} ）（ 3 2 ）および青色蛍光体（ B A M： Eu^{2+} ）（ 3 3 ）が、ガラス基板（ 4 4 ）上に電極（ 3 7、3 8、3 9 ）および誘電体層（ 4 1 ）を介して配置されたそれぞれのセル（ 3 4、3 5、3 6 ）の内面に塗布されている。電極（ 3 7、3 8、3 9、4 0 ）に通電するとセル中で X e 放電により真空紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて、赤、緑、青の可視光を発し、この光が保護層（ 4 3 ）、誘電体層（ 4 2 ）、ガラス基板（ 4 5 ）を介して外側から観察され、画像表示装置として機能する。

10

【 0 1 7 4 】

[実施例 4 5]

図 8 は、本発明による画像表示装置（フィールドエミッションディスプレイパネル）を示す概略図である。

【 0 1 7 5 】

本発明の実施例 2 4 の赤色蛍光体（ 5 6 ）が陽極（ 5 3 ）の内面に塗布されている。陰極（ 5 2 ）とゲート（ 5 4 ）の間に電圧をかけることにより、エミッタ（ 5 5 ）から電子（ 5 7 ）が放出される。電子は陽極（ 5 3 ）と陰極の電圧により加速されて、赤色蛍光体（ 5 6 ）に衝突して蛍光体が発光する。全体はガラス（ 5 1 ）で保護されている。図は、1つのエミッタと1つの蛍光体からなる1つの発光セルを示したが、実際には赤色の他に、青色、緑色のセルが多数配置されて多彩な色を発色するディスプレイが構成される。青色や緑色のセルに用いられる蛍光体に関しては特に指定しないが、低速の電子線で高い輝度を発するものを用いると良い。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 7 6 】

本発明の窒化物蛍光体は、従来の蛍光体とは異なる発光特性（発光色や励起特性、発光スペクトル）を有し、かつ、470nm以下のLEDと組み合わせた場合でも発光強度が高く、化学的および熱的に安定であり、さらに励起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される窒化物蛍光体である。今後、各種表示装置における材料設計において、大いに活用され、産業の発展に寄与することが期待できる。

30

【 符号の説明 】

【 0 1 7 7 】

- 1．砲弾型発光ダイオードランプ。
- 2、3．リードワイヤ。
- 4．発光ダイオード素子。
- 5．金細線。
- 6、8．樹脂。
- 7．蛍光体。
- 11．基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ。
- 12、13．リードワイヤ。
- 14．発光ダイオード素子。
- 15．金細線。
- 16、18．樹脂。
- 17．蛍光体。
- 19．アルミナセラミックス基板。
- 20．側面部材。
- 31．赤色蛍光体。
- 32．緑色蛍光体。
- 33．青色蛍光体。

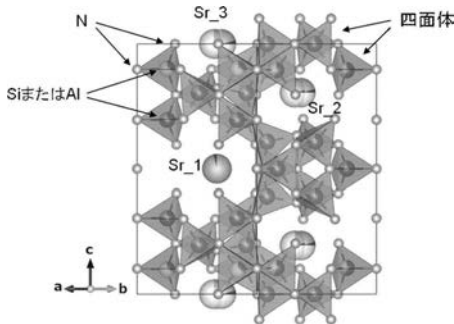
40

50

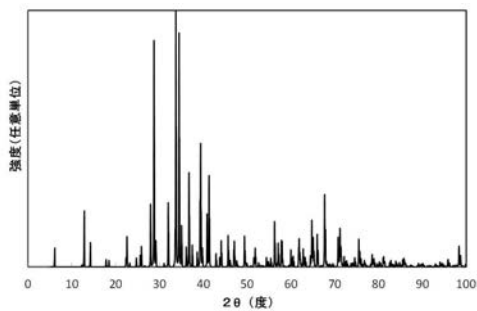
- 34、35、36．紫外線発光セル。
 37、38、39、40．電極。
 41、42．誘電体層。
 43．保護層。
 44、45．ガラス基板。
 51．ガラス。
 52．陰極。
 53．陽極。
 54．ゲート。
 55．エミッタ。
 56．蛍光体。
 57．電子。

10

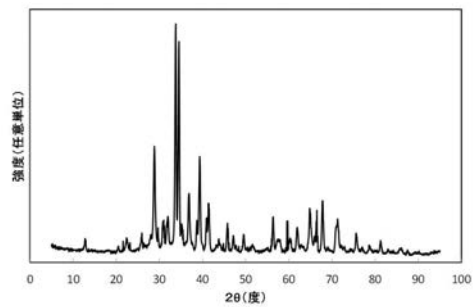
【図1】

Sr₃(Si, Al)₃₀N₄₀の結晶構造

【図2】

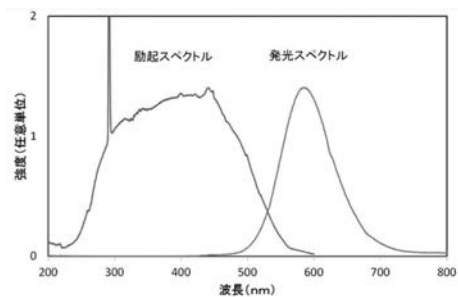
単結晶構造解析結果から計算したSr₃(Si, Al)₃₀N₄₀の粉末XRDパターン

【図3】



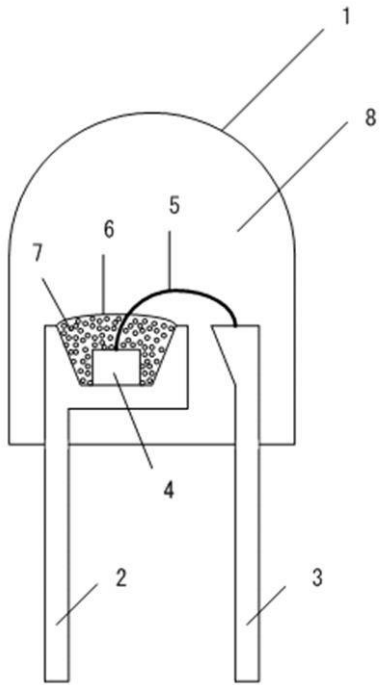
実施例5の粉末XRDパターン(実測値)

【図4】

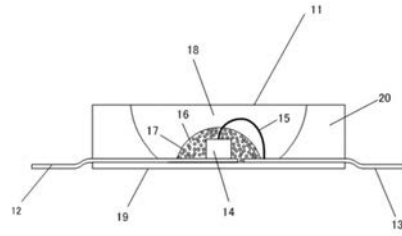


実施例5の励起発光スペクトル

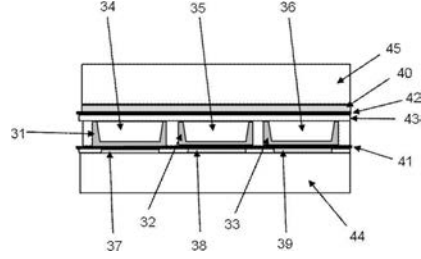
【図 5】



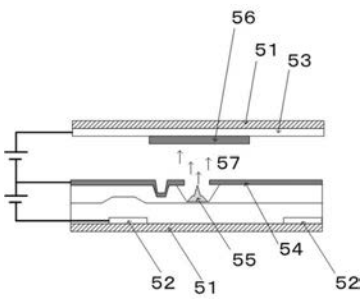
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|---------|-------|---------------|
| H 0 1 L 33/50 (2010.01) | C 0 9 K | 11/08 | F |
| G 0 9 F 9/30 (2006.01) | C 0 9 K | 3/00 | 1 0 4 Z |
| C 0 9 C 1/00 (2006.01) | H 0 1 L | 33/50 | |
| C 0 9 C 1/02 (2006.01) | G 0 9 F | 9/30 | 3 4 9 Z |
| C 0 9 C 1/28 (2006.01) | C 0 9 C | 1/00 | |
| C 0 9 C 1/40 (2006.01) | C 0 9 C | 1/02 | |
| C 0 9 C 1/36 (2006.01) | C 0 9 C | 1/28 | |
| | C 0 9 C | 1/40 | |
| | C 0 9 C | 1/36 | |

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| F ターム(参考) | 4H001 | CA02 | CA05 | CB04 | CB05 | CB06 | CB07 | XA05 | XA07 | XA08 | XA09 |
| | | XA12 | XA13 | XA14 | XA16 | XA20 | XA21 | XA22 | XA31 | XA32 | XA38 |
| | | XA39 | XA40 | XA49 | XA50 | XA56 | XA57 | XA72 | YA25 | YA58 | YA59 |
| | | YA60 | YA62 | YA63 | YA65 | YA66 | YA70 | | | | |
| | 4J037 | AA08 | AA09 | AA10 | AA17 | AA21 | AA24 | DD05 | EE08 | EE26 | FF06 |
| | | FF07 | FF08 | | | | | | | | |
| | 5C094 | AA10 | AA31 | BA31 | BA32 | BA33 | BA34 | BA43 | FB02 | FB20 | JA08 |
| | | JA11 | JA20 | | | | | | | | |
| | 5F142 | AA02 | AA22 | AA62 | AA75 | BA14 | BA23 | BA24 | CA03 | CC03 | CC26 |
| | | CD18 | CE03 | CE16 | CG03 | CG05 | CG23 | CG26 | DA02 | DA03 | DA22 |
| | | DA23 | DA43 | DA44 | DA45 | DA48 | DA52 | DA53 | DA54 | DA55 | DA56 |
| | | DA63 | DA72 | DA73 | FA28 | GA11 | GA21 | HA01 | | | |