

(43) 国際公開日
2007 年 11 月 29 日 (29.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/136105 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/59 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060564
- (22) 国際出願日: 2007 年 5 月 17 日 (17.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-139808 2006 年 5 月 19 日 (19.05.2006) JP
特願2007-113952 2007 年 4 月 24 日 (24.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 1-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野智泰 (YANO, Tomoyasu) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 篠倉明日香 (SASAKURA, Asuka) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP). 伊東純一 (ITO, Jun-ichi) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上

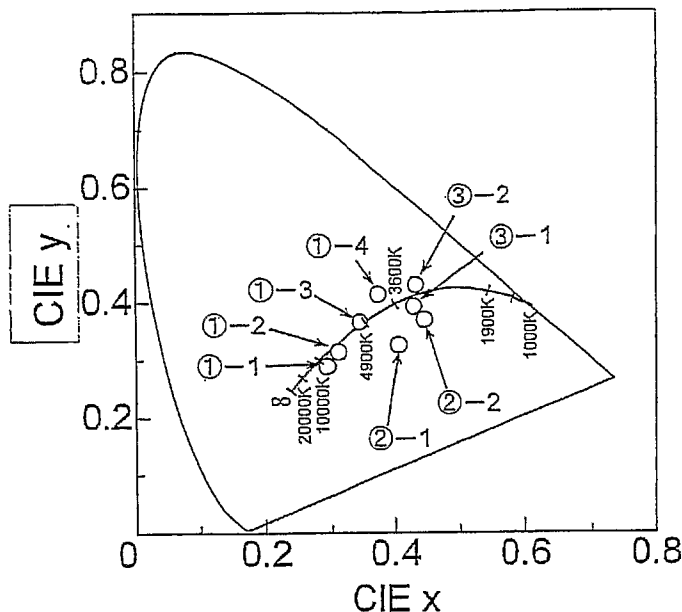
尾市原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 竹内三郎, 外(TAKEUCHI, Saburo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 6 番 4 号 虎ノ門 1 1 森ビル 2 F 竹内国際特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: WHITE PHOSPHOR, AND WHITE LIGHT-EMITTING ELEMENT OR DEVICE

(54) 発明の名称: 白色蛍光体および白色発光素子乃至装置



(57) Abstract: Disclosed is a white phosphor composed of a single material. The luminescent center of the white phosphor is an element other than Mn, and this white phosphor emits white light having excellent color rendering properties by near ultraviolet excitation. Specifically disclosed is a white phosphor characterized by being represented by the following formula: $\text{Sr}_a\text{Sb}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f\text{Eu}^{2+}$ (wherein when $e = 1$, $0 < (c + d)/(a + c + d) \leq 0.2$, $1.8 \leq a + c + d \leq 2.2$, $0 \leq b/(b + f) \leq 0.07$, and $3.0 \leq b + f \leq 4.4$). Preferably, the white phosphor is represented by the following chemical formula: $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y (\text{SiO}_2)_z \text{Eu}^{2+}$ (wherein $4.5 \leq x/y \leq 27.5$, $3 \leq z/y \leq 14.5$, $0 \leq \alpha \leq 0.3$, and $0 \leq \beta \leq 0.7$).

(57) 要約: 単一材料からなる白色蛍光体であって、発光中心がMn以外の一元素であり、近紫外励起によって演色性に優れた白色光を発光し得る白色蛍

光体を提供せんとする。 $\text{Sr}_a\text{Sb}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f\text{Eu}^{2+}$ の式 (但し、 $e = 1$ の時、 $0 < (c + d)/(a + c + d) \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq a + c + d \leq 2.2$ 、 $0 \leq b/(b + f) \leq 0.07$ 、 $3.0 \leq b + f \leq 4.4$) で示されることを特徴とする白色蛍光体、中でも好ましい一例として、 $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y (\text{SiO}_2)_z \text{Eu}^{2+}$ の組成式 (式中、 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ 、 $3 \leq z/y \leq 14.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.7$) で示される白色蛍光体を提案する。



添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

白色蛍光体および白色発光素子乃至装置

技術分野

本発明は、単一材料からなる白色蛍光体であって、近紫外励起によって白色光を発光し得る白色蛍光体、並びにこれを用いた白色発光素子乃至装置に関する。

背景技術

現在の照明用光源の主流は、蛍光灯や白熱電球であるが、LED（発光ダイオード）を光源に用いたものは、蛍光灯等比べて消費電力が少なく、寿命も長く、手で触っても熱くない安全性を備えている上、水銀等の有害物質を含まず環境面でも優れており、近い将来、照明用光源の主流となることが期待され、様々な研究開発が為されている。

ところで、白色光は、様々な色（波長）の光が混在することではじめて実現可能である。LEDの光の色は、エネルギーの高い電子がエネルギーの低い位置に落ちたときの差分（バンドギャップ）に依存し、このバンドギャップはLEDチップに用いる半導体結晶に固有のものであるから、基本的に赤、緑、青などの単色光であり、一つのLEDのみから白色光を得ることはできない。

LEDを用いて白色光を得る方法として、発光体としてのLEDと、蛍光体とを組合わせて、LEDより発光された光を蛍光体で吸収させ、この蛍光体によって、吸収

した光を波長の異なる光に波長転換させ、LEDからの発光と蛍光体からの発光との拡散混色により、或いは、蛍光体により波長転換された発光のみにより、白色光を得る方法が提案されている。

例えば、青色光を発光する発光ダイオード・チップ(GaN)と、黄色に発光するYAG系蛍光体($Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 等)とを組み合わせることで、発光ダイオード・チップ(GaN)が放射する青色光の一部をYAG系蛍光体層に透過させ、残りはYAG系蛍光体に当たって黄色の光を発光させ、この2色の光を混色させて擬似白色光を作成する白色発光装置が知られている(特許文献1参照)。

かかる構成の白色発光装置は、色の成分的に青色と黄色で構成される擬似的な白色光を得ることになる。そのため、演色性、すなわち物体の色が自然光により照らされたときと同様に見える性質に劣り、一般的な照明用途に用いるには不向きであると言われている。

特許文献2には、青色LEDと緑色蛍光体組成物及び赤色蛍光体組成物とからなる発光デバイスが開示されている。この発光デバイスは、青色LEDからの発光(青色光)を緑色蛍光体組成物及び赤色蛍光体組成物で各々受光させ、それぞれ長波長の光(緑色光及び赤色光)を発光させて、青色LEDからの青色光と蛍光体組成物からの緑色光及び赤色光との拡散混色により白色光を得るものである。

この発光デバイスは、複数の蛍光体(組成物)を用いるため、蛍光体同士の相互作用により色目調整が困難であった。特に各色を発光する蛍光体の含有量、混合方法などを調整する調合が難しいため、製品の品質にバラツキが生じるという課題を抱えていた。

単一の蛍光体で白色光を実現することができれば、各種蛍光体を調合する必要がなく、製品の品質のバラツキを抑えることができるから有用である。しかし、単一材料

からなる白色蛍光体として従来知られているものは少なく、例えば特許文献3において、近紫外～可視領域の励起光によって赤色または白色光を発光する蛍光体として、EuおよびMnで付活されたBaとCaを含有する M_2SiO_4 型の珪酸塩であって、Mnのモル比を小さな正の値に制御することにより、白色発光を得ることができる白色発光装置が開示されている程度であった。

特許文献1 特許3503139号公報

特許文献2 特開2005-20010号公報

特許文献3 特開2005-226069号公報、特に[0017]

発明の開示

発明が解決しようとする課題

上記特許文献3に開示された白色発光装置は、EuおよびMnを発光中心（発光イオン）とし、Euが発したエネルギーをMnが受光して白色発光するものであるため、発光機構が複雑で効率が悪い上、残光性があると言った課題を抱えていた。また、この白色発光装置では、Mnの価数を2価（ Mn^{2+} ）に制御する必要があり、Mnの価数を2価に制御することは極めて困難であるから、蛍光体を合成すること自体容易でなかった。このような点から、単一材料からなる白色蛍光体であって、しかも、発光中心がMn以外の一元素からなる白色蛍光体の開発が望まれている。

また、近年、エネルギー効率の観点などから、LED発光の短波長化が進められており、青色LEDよりも短波長側の近紫外領域の光によって励起される蛍光体の開発が求められている。

そこで、本発明は、単一材料からなる白色蛍光体であって、発光中心がMn以外の一元素であり、しかも、近紫外励起によって演色性に優れた白色光を発光し得る白色蛍光体、並びにこれを用いた白色発光素子乃至装置を提供せんとするものである。

課題を解決するための手段

本発明は、 $\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f:\text{Eu}^{2+}$ の式（但し、 $e=1$ の時、 $0 < (c+d)/(a+c+d) \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq a+c+d \leq 2.2$ 、 $0 \leq b/(b+f) \leq 0.07$ 、 $3.0 \leq b+f \leq 4.4$ ）で示されることを特徴とする白色蛍光体、言い換えれば $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z:\text{Eu}^{2+}$ の組成式（式中、 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ 、 $3 \leq z/y \leq 14.5$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.7$ ）で示される白色蛍光体を提案する。

中でも、 $\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f:\text{Eu}^{2+}$ の式（但し、 $e=1$ の時、 $0 < (c+d)/(a+c+d) \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq a+c+d \leq 2.2$ 、 $0 \leq b/(b+f) \leq 0.05$ 、 $3.5 \leq b+f \leq 4.2$ ）で示されることを特徴とする白色蛍光体、言い換えれば $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z:\text{Eu}^{2+}$ の組成式（式中、 $5 \leq x/y \leq 11$ 、 $3 \leq z/y \leq 6$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$ ）で示される白色蛍光体を提案する。

本発明の白色蛍光体は、単一材料からなる白色蛍光体であるから、複数種類の蛍光体を調合する必要がないため、製造が容易であり、バラツキのない品質の製品を安定して製造することができる。

また、本発明の白色蛍光体は、波長250nm～480nmの光の励起によって、演色性に優れた白色光を発光することができるから、例えば近紫外LED（例えば405nm）と組み合わせることにより、水銀、Se、Cd等の有害物質を含まず、消費

電力が少なく、寿命が長く、安全で、演色性に優れた白色発光素子乃至装置を構成することができる。

さらに、発光中心（発光イオン）が Eu^{2+} のみであるため、上記特許文献 3 の白色発光装置に比べて、発光機構が複雑でなく効率が良い上、残光性もない。しかも、 Eu の価数制御は Mn に比べて容易であるから、蛍光体を容易に合成できるという有利な点も有しているほか、温度上昇に伴う色変化が少ないという有利な点も有している。

本発明の白色蛍光体並びにこれを用いた白色発光素子乃至装置は、一般照明のほか、特殊光源、液晶のバックライトや EL、FED、CRT 用表示デバイスなどの表示デバイスに利用することができる。中でも、演色性に優れた白色光を発光し得るため、自然光（太陽光）に近い白色光が要求される一般照明として特に好適である。

なお、本発明の赤色蛍光体は、粉体、成形体のいずれの形態であってもよい。

また、本発明において「白色発光素子乃至装置」における「発光素子」とは、少なくとも蛍光体とその励起源としての発光源とを備えた、比較的小型の光を発する発光デバイスを意図し、「発光装置」とは、少なくとも蛍光体とその励起源としての発光源とを備えた、比較的大型の光を発する発光デバイスを意図するものである。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例で得られた蛍光体の発光色を CIE 色度座標中に示したグラフである。

図 2 は、実施例 1－3 で得た蛍光体の PL 強度と波長の関係（励起波長 400 nm）を示したグラフである。

図 3 は、実施例 2－19 で得た蛍光体の PL 強度と波長の関係（励起波長 400 nm）を示したグラフである。

図4は、実施例3-1で得た蛍光体のPL強度と波長の関係（励起波長400nm）を示したグラフである。

図5は、比較例4で得た蛍光体（図中の「混合粉」）と、実施例1-1で得た蛍光体（図中の「合成粉」）とについて、PL強度と波長の関係を示したグラフである。

図6は、比較例4で得た蛍光体（図中の「粉碎前」）と、これをペイントシェーカーで30分混合した蛍光体（図中の「粉碎後」）と、さらに熱処理した蛍光体（図中の「粉碎後アニール」）とについて、PL強度と波長の関係を示したグラフである。

図7は、実施例1-1で得られた蛍光体の発光時の電子顕微鏡写真（300倍）である。

図8は、比較例4で得られた蛍光体Cの発光時の電子顕微鏡写真（300倍）である。

図9は、実施例2-18で得られた蛍光体の温度上昇に伴う色変化を示したグラフである。

図10は、比較例5で得られた蛍光体の温度上昇に伴う色変化を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施形態について詳細に述べるが、本発明の範囲が以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

本明細書において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と記載した場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意であり、「好ましくはXより大きい」或いは「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

本発明の第1の実施形態に係る白色蛍光体（以下「本蛍光体1」という）は、 $(\text{SrO})_x \cdot (\text{MgO})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ の組成式で示される白色蛍光体である。

この際、SrとMgとのモル比「 x/y 」は、 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であることが重要である。 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であれば、RGBを備えた白色光、具体的にはCIE色度座標 $x=0.25 \sim 0.53$ 、 $y=0.25 \sim 0.50$ で示される白色光（以下「白色光1」という）を得ることができる。望ましい白色光、具体的にはCIE色度座標において $x=0.28 \sim 0.45$ 、 $y=0.25 \sim 0.43$ で示される白色光（以下「白色光2」という）を得る観点から、好ましくは $5 \leq x/y \leq 11$ 、特に好ましくは $5.5 \leq x/y \leq 9$ 、その中でも特に $6 \leq x/y \leq 8$ が好ましい。

SiとMgとのモル比「 z/y 」は、 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であることが重要である。 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であればRGBを備えた白色光、具体的には白色光1を得ることができる。望ましい白色光、具体的には白色光2を得る観点から、好ましくは $3 \leq z/y \leq 6$ 、特に好ましくは $3.3 \leq z/y \leq 5.5$ 、その中でも特に $3.5 \leq z/y \leq 5$ が好ましい。

本蛍光体1は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と Sr_2SiO_4 の相を含む蛍光体であるのが好ましい。

本発明の第2の実施形態に係る白色蛍光体（以下「本蛍光体2」という）は、 $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{MgO})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ の組成式で示される白色蛍光体である。

この際、SrとMgとのモル比「 x/y 」は、 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であることが重要である。 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であれば、RGBを備えた白色光、具体的には白色光1を得ることができる。望ましい白色光、具体的には白色光2を得る観

点から、好ましくは $5 \leq x/y \leq 11$ 、特に好ましくは $5.5 \leq x/y \leq 9$ 、中でも特に $6 \leq x/y \leq 8$ が好ましい。

Si と Mg とのモル比「 z/y 」は、 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であることが重要である。 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であれば RGB を備えた白色光、具体的には白色光 1 を得ることができる。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $3 \leq z/y \leq 6$ 、特に好ましくは $3.5 \leq z/y \leq 5.5$ 、中でも特に $3.5 \leq z/y \leq 5$ が好ましい。

また、S の濃度を示す「 α 」は、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ であることが重要である。 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ であれば、白色光、具体的には白色光 1 の範囲内で赤色成分を付与する色目調整が可能である。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $0 < \alpha \leq 0.10$ 、特に好ましくは $0.01 \leq \alpha \leq 0.08$ 、中でも特に $0.01 \leq \alpha \leq 0.06$ であるのが好ましい。

本蛍光体 2 は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と Sr_2SiO_4 の相と SrS の相とを含む蛍光体であるのが好ましい。

本発明の第 3 の実施形態に係る白色蛍光体（以下「本蛍光体 3」という）は、 $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ の組成式で示される白色蛍光体である。

この際、Sr と $\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta$ とのモル比「 x/y 」は、 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であることが重要である。 $4.5 \leq x/y \leq 27.5$ であれば、RGB を備えた白色光、具体的には白色光 1 を得ることができる。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $5 \leq x/y \leq 11$ 、特に好ましくは $5.5 \leq x/y \leq 9$ 、中でも特に $6 \leq x/y \leq 8$ が好ましい。

Si と $\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_{\beta}$ とのモル比「 z/y 」は、 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であることが重要である。 $3 \leq z/y \leq 14.5$ であれば RGB を備えた白色光、白色光 1 を得ることができる。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $3 \leq z/y \leq 6$ 、特に好ましくは $3.3 \leq z/y \leq 5.5$ 、中でも特に $3.5 \leq z/y \leq 5$ が好ましい。

S の濃度を示す「 α 」は、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ であることが重要である。 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ であれば、白色光、具体的には白色光 1 の範囲内で赤色成分を付与する色目調整が可能である。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $0 < \alpha \leq 0.1$ 、特に好ましくは $0.01 \leq \alpha \leq 0.08$ 、中でも特に $0.01 \leq \alpha \leq 0.06$ が好ましい。

また、Zn の濃度を示す「 β 」は、 $0 \leq \beta \leq 0.7$ であることが重要である。 $0 \leq \beta \leq 0.7$ であれば、白色光、具体的には白色光 1 の範囲内で緑色成分を付与する色目調整が可能である。望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $0 < \beta \leq 0.5$ 、特に好ましくは $0 < \beta \leq 0.45$ 、中でも特に $0 < \beta \leq 0.3$ が好ましい。

本蛍光体 3 は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と Sr_2SiO_4 の相と SrS の相と $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ の相とを含む蛍光体であるのが好ましい。

なお、本蛍光体 1 ～ 3 の組成式で示される蛍光体であるか否かは、蛍光 X 線分析装置 (XRF)、或いは、フッ酸等で全溶解させて ICP 発光分析装置等を用いて各元素量を測定することにより判断することができる。

上記本蛍光体 1 ～ 3 (まとめて「本発明蛍光体」という) はいずれも、 $\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の組成式で示すことができる。

かかる組成式において、 $e = 1$ の時（以下同様）、 $(c + d) / (a + c + d)$ は、 $0 < (c + d) / (a + c + d) \leq 0.2$ であることが重要であり、望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $0.05 \leq (c + d) / (a + c + d) \leq 0.18$ 、特に好ましくは $0.08 \leq (c + d) / (a + c + d) \leq 0.17$ である。

また、 $a + c + d$ が、 $1.8 \leq a + c + d \leq 2.2$ であることも重要であり、望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $1.9 \leq a + c + d \leq 2.2$ 、特に好ましくは $1.9 \leq a + c + d \leq 2.1$ である。

また、 $b / (b + f)$ が、 $0 \leq b / (b + f) \leq 0.07$ であることも重要であり、望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $0 \leq b / (b + f) \leq 0.05$ 、特に好ましくは $0 \leq b / (b + f) \leq 0.04$ 、中でも特に $0 \leq b / (b + f) \leq 0.03$ が好ましい。

また、 $b + f$ が、 $3.0 \leq b + f \leq 4.4$ であることも重要であり、望ましい白色光、具体的には白色光 2 を得る観点から、好ましくは $3.5 \leq b + f \leq 4.2$ 、特に好ましくは $3.8 \leq b + f \leq 4.2$ 、中でも特に $3.9 \leq b + f \leq 4.1$ が好ましい。

なお、上記組成式： $Sr_a S_b Mg_c Zn_d Si_e O_f : Eu^{2+}$ で示される蛍光体であるか否かは、蛍光 X 線分析装置（XRF）、或いはフッ酸等で全溶解させて ICP 蛍光分析装置等を用いて測定することにより判断することができる。

本発明蛍光体の発光中心（発光イオン）は、2 価の Eu^{2+} 、好ましくは 2 価の Eu^{2+} のみであることが重要である。

ちなみに、3 価（ Eu^{3+} ）の場合には、輝線の鋭い特有の赤色発光のみとなり所望の白色光を得ることができない。

Eu^{2+} の発光波長(色)は、母結晶に強く依存し、母結晶によって多彩な波長を示すことが知られているが、本発明蛍光体が特定する母結晶であれば白色を示す発光スペクトルを得ることができる。

Eu^{2+} の濃度は、母結晶中の Sr の濃度の0.1～5mol%であることが重要であり、特に0.3～1mol%であるのが好ましい。

本発明蛍光体において、 Sr の一部が、 Ca 及び Ba のいずれか一方或いは両方で置換されていてもよい。 Sr の一部を、 Ca 及び Ba のいずれか一或いは両方で置換することにより、白色光における色目の調整をすることができ、演色性を高めることができる。

この際、 Ca 及び Ba の Sr 置換量は、 Sr に対して60mol%以下まで置換することができ、この範囲であれば所望の白色光を得ることができる。

(特徴)

本発明蛍光体は、波長250nm～480nmの光によって励起され、白色光、具体的には白色光1、好ましくは白色光2を発光する特徴を備えている。

発光スペクトルに関して言えば、本発明蛍光体は、波長400nmの光励起によって、少なくとも波長460nm±30nm、580nm±30nmの領域に発光ピークを有するという特徴を備えている。

本発明蛍光体は、上述のように、白色光1、すなわちCIE色度座標において $x=0.25\sim0.53$ 、 $y=0.25\sim0.50$ で示される白色光を発光することができる。また、白色光2、すなわちCIE色度座標において $x=0.28\sim0.45$ 、 $y=0.25\sim0.43$ で示される白色光を発光するように調製することもできる。

(製造方法)

次に、本発明蛍光体の好ましい製造方法の一例について説明する。但し、下記に説明する製造方法に限定するものではない。

本発明蛍光体は、 SrO 原料、 MgO 原料、 SiO_2 原料、 Eu^{2+} 原料、必要に応じて S 原料、 Zn 原料をそれぞれ秤量し、前記原料を混合し、還元雰囲気中 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成し、必要に応じて分級して得ることができる。

上記の SrO 原料としては、 Sr の酸化物の他、複酸化物、炭酸塩等を挙げることができる。

MgO 原料としては、 Mg の酸化物の他、複酸化物、炭酸塩等を挙げることができる。

SiO_2 原料としては、二酸化ケイ素 (SiO_2) のほか、 Si 及び O の両方を含む化合物を挙げることができる。また、水系溶媒中に分散したコロイダルシリカを使用することもできる。

S 原料としては、 SrS のほか、 S (硫黄)、 H_2S ガス等を挙げることができる。

Zn 原料としては、 Zn の酸化物の他、複酸化物、炭酸塩等を挙げることができる。

上記の如く、 Sr の一部を、 Ca 及び Ba のいずれか一方或いは両方で置換させる場合には、 SrO 原料などとともに、 Ca 原料や Ba 原料を混合し、焼成すればよい。

この際、 Ca 原料及び Ba 原料としては、 Ca 又は Ba の酸化物の他、複酸化物、炭酸塩等を挙げることができる。

Eu 原料としては、 EuF_3 、 Eu_2O_3 、 EuCl_3 等のユウロピウム化合物 (Eu 塩) を挙げることができる。

演色性を向上させるために、 Pr 、 Sm などの希土類元素を色目調整剤として原料に添加するようにしてもよい。

励起効率の向上のために、A l、G a等のアルミニウム族元素から選択される1種以上の元素を増感剤として原料に添加するようにしてもよい。

同じく励起効率の向上のために、S c、Y、L a、G d、L u等の希土類族元素から選択される1種以上の元素を増感剤として原料に添加するようにしてもよい。

上記の添加量は、それぞれ5モル%以下とするのが好ましい。これらの元素の含有量が5モル%を超えると、異相が多量に析出し、輝度が著しく低下するおそれがある。

また、アルカリ金属元素、A g⁺等の1価の陽イオン金属、C l⁻、F⁻、I⁻等のハロゲンイオンを電荷補償剤として原料に添加するようにしてもよい。その添加量は、電荷補償効果及び輝度の点で、アルミニウム族や希土類族の含有量と等量程度とするのが好ましい。

原料の混合は、乾式、湿式いずれで行なってもよい。

乾式混合する場合、その混合方法を特に限定するものではなく、例えばジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーやボールミル等で混合し、必要に応じて乾燥させて、原料混合物を得るようにすればよい。

湿式混合する場合は、原料を懸濁液の状態とし、上記同様にジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーやボールミル等で混合した後、篩等でメディアを分離し、減圧乾燥や真空乾燥などの適宜乾燥法によって懸濁液から水分を除去して乾燥原料混合物を得るようにすればよい。

焼成する前に、必要に応じて、上記如く得られた原料混合物を粉碎、分級、乾燥を施すようにしてもよい。但し、必ずしも粉碎、分級、乾燥を施さなくてもよい。

焼成は、1000～1400℃で焼成すればよい。

この際の焼成雰囲気としては、少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、あるいは、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気など、還元雰囲気、特に弱還元性の雰囲気

気に調整するのが好ましい。還元雰囲気、特に弱還元性の雰囲気中で焼成することにより、Eu原料が3価のEuを含んでいても、焼成過程で3価のEuを2価のEuに還元して全て2価に価数変換させることができる。

なお、上記焼成に先立って、仮焼成するようにしてもよい。

この際、仮焼成は、例えば混合粉体を800℃～1100℃、1時間～12時間、空気、酸素、Ar又は水素ガスの雰囲気中で焼成すればよい。

仮焼温度が800℃未満では、原料に炭酸塩を用いる場合などは、炭酸ガスの分解が不十分であり、また、ハロゲン化物を使う場合は、フラックス効果が十分に得られない。一方、1100℃を超える高温では異常粒成長を起こして、均一な微粒子が得られにくくなる。また、仮焼時間が1時間未満では物質特性に再現性が得られにくく、12時間を超えると物質飛散の増加による組成変動の問題が生じる。

仮焼後、さらに混合粉体全体が均一となるように、粉碎混合し、そして焼成するようにしてもよい。

本発明蛍光体は、上述のように、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と Sr_2SiO_4 の相、さらにはSrSの相、さらには $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ の相からなる蛍光体であるのが好ましいが、次に示す結晶相或いは発光中心を組み合わせることで白色蛍光体を作製することも可能であると考えられる。

すなわち、酸化物として、 $\text{IIa}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{IIaMgAl}_{10}\text{O}_7$ 、 IIa_2SiO_4 、 IIa_3SiO_5 、 ZnGa_2O_4 、 IIaAl_2O_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （ガーネット系）、 M_2SiO_5 、 M_2O_3 、 IIaTiO_3 、 IIaZrO_3 （ペロブスカイト系）などが挙げられる。

窒化物として、 $\text{M}_{1-x}\text{IIb}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$ 、 $\text{IIaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 、例えば $\text{IIaSi}_{10-x}\text{Al}_{18+n}\text{O}_n\text{N}_{32-n}$ 等のサイアロン系、 IIaAlSiN_3 、 $\text{IIa}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ などが挙げられる。

硫化物として、 IIa_2SiS_4 、 IIaGa_2S_4 、 IIaAl_2S_4 、 $(\text{IIa}_{1-x}\text{IIIb}_x)\text{S}$ 、 $(\text{IIb}_{1-x}\text{IIIb}_x)\text{S}$ 、 IIa_2ZnS_3 、 $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}$ などが挙げられる。

発光中心として、Euのほか、Ce、Tb、Pr、Sm、Cu、Ag及びAuなどが挙げられる。

ただし、上記のIIaは、Mg、Ca、Sr及びBaからなる群から選ばれる1種又は2種以上の組合せである。

IIbは、Zn或いはCd、又はこれら両方の組合せである。

IIIbは、Al、Ga及びInからなる群から選ばれる1種又は2種以上の組合せである。

Mは、Sc、Y、La、Gd及びLuからなる群から選ばれる1種又は2種以上の組合せである。

(用途)

本発明蛍光体は、単独で、蛍光インキ等として偽造防止印刷用途等に利用することもできるが、本発明蛍光体を励起し得る発光体と組合わせて白色発光素子乃至装置を構成し、各種用途に用いることができる。例えば一般照明のほか、特殊光源、液晶のバックライトやEL、FED、CRT用表示デバイスなどの表示デバイスなどに利用することができる。特に、演色性に優れた白色光を発光するため、一般照明用途には特に好適である。

本発明蛍光体とこれを励起し得る発光体とを組合わせた白色発光素子乃至装置の一例として、波長250nm～480nmの光を発生する発光体の近傍、すなわち該発光体が発光した光を受光し得る位置に本白色蛍光体を配置することにより構成することができる。具体的には、発光体からなる発光体層上に、本発明蛍光体からなる蛍光体層を積層するようにすればよい。

この際、蛍光体層は、例えば、粉末状の本発明蛍光体を、結合剤と共に適当な溶剤に加え、十分に混合して均一に分散させ、得られた塗布液を、発光層の表面に塗布及び乾燥して塗膜（蛍光体層）を形成するようにすればよい。

また、本発明蛍光体をガラス組成物に混練してガラス層内に本発明蛍光体を分散させるようにして蛍光体層を形成することもできる。

さらにまた、本発明蛍光体をシート状に成形し、このシートを発光体層上に積層するようにしてもよいし、また、本発明蛍光体を発光体層上に直接スパッタリングさせて製膜するようにしてもよい。

実施例

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。但し、本発明はこれらに限定されて解釈されるものではない。

< P L 発光スペクトルの測定 >

分光蛍光光度計（日立社製、F-4500）を用いて P L（フォトルミネッセンス）スペクトルを測定した。

< C I E 色度座標の測定 >

P L スペクトルから、下記の式を用いて輝度発光色（C I E 色度座標 x y 値）を測定した。

数 1

CIE (国際照明委員会:Commission Internationale de l' Eclairage) 色度座標値の変換方法

試料の発光波形を $P(\lambda)$ とすると

$$\left. \begin{aligned} X &= K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= K \int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} (1)$$

$$\text{ここに、} K = \frac{1}{\int_{380}^{780} P(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

(1) より、色度座標値 x, y は以下の式で計算する。

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z} \\ y &= \frac{Y}{X+Y+Z} \end{aligned} \right\} (2)$$

ただし、 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ は 2° もしくは 10° 視野の CIE スペクトル三刺激値で、本明細書では、 2° 視野のスペクトル三刺激値を用いた。

参考文献 蛍光体ハンドブック 蛍光体同学会編 オーム社

< 蛍光X線分析 (XRF) >

蛍光X線分析装置 (SII社製, SPS4000型) を用いて各元素の含有量を検量線法を用いて測定した。

< ICP発光分析 >

フッ酸等で全溶解させてICP発光分析装置 (RIGAKU社製, RIX3000) を用いて各元素の含有量を検量線法を用いて測定した。

(実施例 1-1 ~ 1-16、比較例 1-1 ~ 1-2)

結晶母材原料としての SrCO_3 と、 MgO と、 SiO_2 とを、表 1 に示すように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記 Sr に対して 0.43 mol % となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3 \text{ mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで 90 分混合した。

次いで、 $100 \mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で 6 時間焼成し蛍光体を得た。

表 1

	SrCO_3	MgO	SiO_2
実施例 1-1	250	50	150
実施例 1-2	240	40	140
実施例 1-3	230	30	130
実施例 1-4	220	20	120
実施例 1-5	210	10	110
実施例 1-6	250	50	150
実施例 1-7	235	35	135
実施例 1-8	237	37	137
実施例 1-9	230	30	130
実施例 1-10	225	25	125
実施例 1-11	220	20	120
実施例 1-12	218	18	118
実施例 1-13	216	16	116
実施例 1-14	214	14	114

実施例 1-15	212	12	112
実施例 1-16	210	10	110
比較例 1-1	210	70	170
比較例 1-2	255	55	150

単位はmol

Sr 濃度に対してEu濃度は0.5mol%

X線回折装置 (XRD) による生成相の同定、蛍光X線分析 (XRF) 及びICP
発光分析の結果、得られた蛍光体は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と、 Sr_2SiO_4 の相と
からなり、表2に示すように、 $(\text{SrO})_x \cdot (\text{MgO})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ 、及
び $\text{Sr}_a\text{Mg}_c\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の式で示される蛍光体であることが分かった。

表 2

	$(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x-(\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y-(\text{SiO}_2)_z:\text{Eu}^{2+}$				$\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f:\text{Eu}^{2+}$ (e=1 の時の範囲)				CIE _x	CIE _y
	x/y	z/y	α	β	$(c+d)/(a+c+d)$	a+c+d	b/(b+f)	b+f		
実施例 1-1	5.00	3.00	0	0	0.167	2.000	0	4.000	0.294	0.287
実施例 1-2	6.00	3.50	0	0	0.143	2.000	0	4.000	0.311	0.312
実施例 1-3	7.67	4.33	0	0	0.115	2.000	0	4.000	0.346	0.364
実施例 1-4	11.00	6.00	0	0	0.083	2.000	0	4.000	0.375	0.412
実施例 1-5	21.00	11.00	0	0	0.045	2.000	0	4.000	0.403	0.450
実施例 1-6	5.00	3.00	0	0	0.111	2.000	0	4.000	0.263	0.264
実施例 1-7	6.71	3.86	0	0	0.096	2.000	0	4.000	0.273	0.276
実施例 1-8	6.48	3.74	0	0	0.098	2.000	0	4.000	0.279	0.289
実施例 1-9	7.67	4.33	0	0	0.089	2.000	0	4.000	0.296	0.317
実施例 1-10	9.00	5.00	0	0	0.080	2.000	0	4.000	0.309	0.339

実施例 1-11	11.00	6.00	0	0	0.069	2.000	0	4.000	0.335	0.381
実施例 1-12	12.11	6.56	0	0	0.065	2.000	0	4.000	0.341	0.388
実施例 1-13	13.50	7.25	0	0	0.059	2.000	0	4.000	0.342	0.392
実施例 1-14	15.29	8.14	0	0	0.054	2.000	0	4.000	0.358	0.417
実施例 1-15	17.67	9.33	0	0	0.048	2.000	0	4.000	0.363	0.425
実施例 1-16	21.00	11.00	0	0	0.041	2.000	0	4.000	0.375	0.446
比較例 1-1	3.00	2.43	0	0	0.206	2.000	0	4.000	0.241	0.192
比較例 1-2	4.64	2.73	0	0	0.118	2.067	0	4.133	0.250	0.253

(実施例 2-1 ~ 2-18、比較例 2-1)

結晶母材原料としての SrCO_3 と、 MgO と、 SiO_2 と、 SrS とを、表 3 に示すように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記 Sr に対して 0.45 mol % となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3 \text{ mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで 90 分混合した。

次いで、 $100 \mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で 6 時間焼成し、蛍光体を得た。

表 3

	SrCO_3	MgO	SiO_2	SrS
実施例 2-1	210	40	130	10
実施例 2-2	200	30	120	10
実施例 2-3	233	39	137	2
実施例 2-4	226	38	134	4
実施例 2-5	226	35	132	3
実施例 2-6	206	36	126	10

実施例 2-7	189	34	119	15
実施例 2-8	214	29	124	5
実施例 2-9	193	23	113	10
実施例 2-10	206	12	110	2
実施例 2-11	200	12	108	4
実施例 2-12	181	11	101	10
実施例 2-13	153	13	93	20
実施例 2-14	172	17	102	15
実施例 2-15	148	8	88	20
実施例 2-16	146	6	86	20
実施例 2-17	133	8	83	25
実施例 2-18	117	7	77	30
比較例 2-1	85	5	65	40

単位はmol

Sr 濃度に対してEu 濃度は0.5mol%

X線回折装置（XRD）による生成相の同定、蛍光X線分析（XRF）及びICP
発光分析の結果、得られた蛍光体は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と、 Sr_2SiO_4 の相と、
SrSの相からなり、表4に示すように、 $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{MgO})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の式で示される蛍光体であることが
分かった。

表4

	$(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x-(\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y-(\text{SiO}_2)_z:\text{Eu}^{2+}$				$\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f:\text{Eu}^{2+}$ (e=1 の時の範囲)				CIE _x	CIE _y
	x/y	z/y	α	β	(c+d)/(a+c+d)	a+c+d	b/(b+f)	b+f		
実施例 2-1	5.50	3.25	0.10	0	0.148	2.077	0.019	4.077	0.406	0.324
実施例 2-2	7.00	9.33	0.01	0	0.120	2.083	0.020	4.083	0.445	0.368
実施例 2-3	6.00	3.74	0.01	0	0.104	2.000	0.005	4.015	0.272	0.259
実施例 2-4	6.00	3.50	0.02	0	0.106	2.000	0.010	4.030	0.280	0.258
実施例 2-5	6.48	9.33	0.02	0	0.101	2.000	0.007	4.023	0.290	0.279
実施例 2-6	6.00	4.23	0.02	0	0.113	2.000	0.025	4.079	0.313	0.280
実施例 2-7	6.00	3.25	0.043	0	0.120	2.000	0.036	4.126	0.330	0.280
実施例 2-8	7.45	4.00	0.045	0	0.095	2.000	0.012	4.040	0.321	0.314
実施例 2-9	8.69	3.50	0.05	0	0.091	2.000	0.024	4.088	0.357	0.336
実施例 2-10	17.67	4.85	0.05	0	0.049	2.000	0.005	4.018	0.376	0.424
実施例 2-11	17.67	9.33	0.05	0	0.050	2.000	0.010	4.037	0.381	0.419
実施例 2-12	17.67	3.50	0.07	0	0.053	2.000	0.024	4.099	0.402	0.409
実施例 2-13	12.93	6.00	0.08	0	0.077	2.000	0.047	4.214	0.421	0.386
実施例 2-14	11.00	6.97	0.12	0	0.082	2.000	0.036	4.147	0.394	0.369
実施例 2-15	20.65	10.82	0.12	0	0.052	2.000	0.047	4.227	0.442	0.418
実施例 2-16	27.49	14.25	0.12	0	0.041	2.000	0.047	4.232	0.450	0.441
実施例 2-17	20.64	10.82	0.16	0	0.056	2.000	0.058	4.303	0.448	0.422
実施例 2-18	20.65	10.82	0.20	0	0.060	2.000	0.068	4.389	0.464	0.412
比較例 2-1	27.49	14.25	0.32	0	0.054	2.000	0.087	4.620	0.494	0.420

(実施例 2-19～2-24、比較例 2-2～2-3)

結晶母材原料としての SrCO_3 と、 MgO と、 SiO_2 と、 SrS と、 BaCO_3 と、 CaCO_3 とを、表 5 に示すように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記 Sr に対して 0.45 mol % となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3\text{ mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで 90 分混合した。

次いで、 $100\text{ }\mu\text{ m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で 6 時間焼成し、蛍光体を得た。

表 5

	SrCO_3	MgO	SiO_2	SrS	BaCO_3	CaCO_3
実施例 2-19	192	40	140	0	24	24
実施例 2-20	189	39	138	1	23.6	23.6
実施例 2-21	179	35	130	5	22.4	22.4
実施例 2-22	168	30	120	10	21	21
実施例 2-23	144	40	140	0	72	24
実施例 2-24	96	40	140	0	72	72
比較例 2-2	155	25	110	15	19.4	19.4
比較例 2-3	144	25	100	20	18	18

単位は mol

M (= Sr Ca Ba) 濃度に対して Eu 濃度は 0.5 mol %

X線回折装置（XRD）による生成相の同定、蛍光X線分析（XRF）及びICP発光分析の結果、得られた蛍光体は、 $M_3MgSi_2O_8$ の相と、 M_2SiO_4 の相と、 SrS の相とからなり、表6に示すように、 $(MO_{1-\alpha}S_\alpha)_x \cdot (MgO)_y \cdot (SiO_2)_z : Eu^{2+}$ 、及び $M_aS_bMg_cSi_eO_f : Eu^{2+}$ の式で示される蛍光体であることが分かった。但し、MはSrの一部がBa及びCaで置換されたものである。

表 6

	$(MO_{1-\alpha}S_\alpha)_x-(Mg_{1-\beta}Zn_\beta O)_y-(SiO_2)_z:Eu^{2+}$				$M_aS_bMg_cZn_dSi_eO_f:Eu^{2+}(e=1 \text{ の時の範囲})$				CIE _x	CIE _y
	x/y	z/y	α	β	(c+d)/(a+c+d)	a+c+d	b/(b+f)	b+f		
実施例 2-19	6.00	3.50	0	0	0.143	2.000	0	4.000	0.356	0.423
実施例 2-20	6.00	3.50	0	0	0.141	2.007	0.002	4.007	0.365	0.418
実施例 2-21	6.00	3.50	0	0	0.132	2.038	0.010	4.038	0.399	0.417
実施例 2-22	6.08	3.54	0.010	0	0.120	2.083	0.020	4.083	0.441	0.399
実施例 2-23	6.43	3.71	0.050	0	0.102	2.000	0	4.000	0.270	0.305
実施例 2-24	7.00	4.00	0.100	0	0.102	2.000	0	4.000	0.285	0.325
比較例 2-2	49.80	20.00	0.362	0	0.020	2.540	0.119	4.540	0.483	0.392
比較例 2-3	48.10	20.00	0.324	0	0.020	2.455	0.102	4.455	0.482	0.404

※ M=Ba0.1Sr0.8Ca0.1

(実施例 3-1～3-3)

結晶母材原料としての $SrCO_3$ と、 MgO と、 SiO_2 と、 SrS と、 ZnO とを、表7に示すように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記Srに対して0.47mol%となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3$ mmのジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで90分混合した。

次いで、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で6時間焼成し、蛍光体を得た。

表 7

	SrCO_3	MgO	SiO_2	ZnO	SrS
実施例 3-1	195	25	125	10	10
実施例 3-2	190	20	130	20	10
実施例 3-3	185	15	135	30	10

単位はmol

Sr 濃度に対してEu 濃度は0.5mol%

X線回折装置(XRD)による生成相の同定、蛍光X線分析(XRF)及びICP発光分析の結果、得られた蛍光体は、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ の相と、 Sr_2SiO_4 の相と、 SrS の相と、 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ の相とからなり、表8に示すように、 $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の式で示される蛍光体であることが分かった。

表 8

	$(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x - (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y - (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$				$\text{Sr}_a\text{S}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ ($e=1$ の時の範囲)				CIE _x	CIE _y
	x/y	z/y	α	β	$(c+d)/(a+c+d)$	$a+c+d$	$b/(b+f)$	$b+f$		
実施例 3-1	5.86	3.57	0.100	0.10	0.140	2.000	0.020	4.000	0.429	0.39
実施例 3-2	5.00	3.25	0.100	0.200	0.160	1.923	0.020	3.923	0.432	0.42
実施例 3-3	4.33	3.00	0.100	0.30	0.180	1.852	0.019	3.852	0.435	0.46

(比較例4)

結晶母材原料としての SrCO_3 と、 MgO と、 SiO_2 とを、モル比 $300:100:200$ となるように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記 Sr に対して $0.67\text{mol}\%$ となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3\text{mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで90分混合した。次いで、 $100\mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で6時間焼成し、 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ の式で示される蛍光体Aを得た。

また、結晶母材原料としての SrCO_3 と、 SiO_2 とを、モル比 $200:100$ となるように秤量すると共に、賦活剤原料としての EuF_3 を、前記 Sr に対して $0.45\text{mol}\%$ となるように秤量し、この EuF_3 を前記結晶母材原料と共に、 $\phi 3\text{mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで90分混合した。次いで、 $100\mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で6時間焼成し、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の式で示される蛍光体Bを得た。

蛍光体Aと蛍光体Bとを混合して蛍光体Cを得た。

また、得られた蛍光体Cを、 $\phi 3\text{mm}$ のジルコニアボールをメディアに用いてペイントシェーカーで30分混合した。

次いで、 $100\mu\text{m}$ の篩で混合粉体とメディアを分離し、窒素及び水素による還元ガス雰囲気にて 1300°C で6時間焼成した。

(考察)

表1～表8及び図1～図8の結果より、次のことが分かった。

上記の実施例で得られた蛍光体はいずれも、波長 250 nm～480 nm の光励起によって発光し、且つ、波長 400 nm の光励起によって、少なくとも波長 460 nm±30 nm、580 nm±30 nm の領域に発光ピークを有し、且つ、発光色は CIE 色度座標 $x=0.25\sim0.53$ 、 $y=0.25\sim0.50$ で示される白色光を発光し、組成によっては $x=0.28\sim0.45$ 、 $y=0.25\sim0.43$ で示される白色光を発光するものであった。

これに対し、比較例 4 の白色蛍光体は、実施例 1～3 と同様に、波長 400 nm 励起によって少なくとも波長 460 nm±30 nm、580 nm±30 nm の領域に発光ピークを有するものであったが、蛍光顕微鏡観察によると、比較例 4 の白色蛍光体は、実施例 1～3 の白色蛍光体に比べ、粒子径が大きく、均一に分散していないため、色の分散が不均一であった。比較例 4 を実施例 1～3 と同じ粒子径にして均一に分散させるためには、粉碎処理を行わねばならない。粉碎処理を行うと、工程が複雑になるのはもちろんのこと、図 6 に示すように発光強度が半分以下に低下し、色バランスも崩れ、白色発光が得られなくなった。発光強度は熱処理(アニール)しても回復しなかった。

<温度上昇に伴う色変化測定>

実施例 2～18 で得られた蛍光体と、下記の比較例 5 で得られた蛍光体 ($\text{Ba}_{1.173}\text{Ca}_{0.391}\text{Mg}_{0.198}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$) とを測定サンプルとし、温度上昇に伴う色変化を測定した。

具体的には、ペルチェ素子を使って温度制御しながら温度調節計を使用して、測定サンプルの品温が 1℃/秒の速度で上昇するように加熱し、同時に、分光蛍光光度計を使用してサンプルの PL スペクトル及び色変化を測定した。

(比較例 5)

前記特許文献 3（特開 2005-226069 号公報）の実施例 2 をトレースして
蛍光体（ $\text{Ba}_{1.173}\text{Ca}_{0.391}\text{Mg}_{0.198}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$ ）を得た。

この結果、比較例 5 の蛍光体は、温度上昇に伴う色変化が大きく、特に x 値が増大していることから赤色にシフトしているのに対し、実施例 2-18 の蛍光体は、温度上昇に伴う色変化が顕著に小さいことが分った。なお、実施例の一例として、実施例 2-18 の測定結果を示したが、実施例 2-18 以外の実施例についても同様に測定したところ、いずれも比較例 5 に比べて温度上昇に伴う色変化が顕著に小さいことが分った。

請 求 の 範 囲

1. $\text{Sr}_a\text{Sb}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の式(但し、 $e = 1$ の時、 $0 < (c + d) / (a + c + d) \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq a + c + d \leq 2.2$ 、 $0 \leq b / (b + f) \leq 0.07$ 、 $0 \leq b + f \leq 4$)で示されることを特徴とする白色蛍光体。
2. $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ の組成式(式中、 $4.5 \leq x / y \leq 27$ 、 $3 \leq z / y \leq 14$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.3$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.7$)で示されることを特徴とする請求項1記載の白色蛍光体。
3. $\text{Sr}_a\text{Sb}_b\text{Mg}_c\text{Zn}_d\text{Si}_e\text{O}_f : \text{Eu}^{2+}$ の式(但し、 $e = 1$ の時、 $0 < (c + d) / (a + c + d) \leq 0.2$ 、 $1.8 \leq a + c + d \leq 2.2$ 、 $0 \leq b / (b + f) \leq 0.05$ 、 $3.5 \leq b + f \leq 4$)で示されることを特徴とする白色蛍光体。
4. $(\text{SrO}_{1-\alpha}\text{S}_\alpha)_x \cdot (\text{Mg}_{1-\beta}\text{Zn}_\beta\text{O})_y \cdot (\text{SiO}_2)_z : \text{Eu}^{2+}$ の組成式(式中、 $5 \leq x / y \leq 11$ 、 $3 \leq z / y \leq 6$ 、 $0 \leq \alpha \leq 0.1$ 、 $0 \leq \beta \leq 0.5$)で示されることを特徴とする請求項3記載の白色蛍光体。
5. CIE色度座標 $x = 0.25 \sim 0.53$ 、 $y = 0.25 \sim 0.50$ で示される白色光を発光することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の白色蛍光体。
6. CIE色度座標 $x = 0.28 \sim 0.45$ 、 $y = 0.25 \sim 0.43$ で示される白色光を発光することを特徴とする請求項3又は4に記載の白色蛍光体。
7. Eu^{2+} の濃度が、Srの濃度の0.1～5mol%であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の白色蛍光体。
8. SrO原料と、MgO原料と、 SiO_2 原料と、 Eu^{2+} 原料と、必要に応じてS原料と、必要に応じてZn原料とを混合し、還元雰囲気中1000～1400℃で焼成して得られる請求項1乃至7のいずれかに記載の白色蛍光体。

9. 波長 250 nm～480 nm の光励起によって白色光を発光する請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の白色蛍光体。

10. 波長 400 nm の光励起によって、少なくとも波長 460 nm $\pm$ 30 nm、580 nm $\pm$ 30 nm の領域に発光ピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の白色蛍光体。

11. Sr の一部が、Ca 及び Ba のいずれか一方或いは両方で置換されてなる請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の白色蛍光体。

12. 波長 250 nm～480 nm の光を発生する発光体と、請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の白色蛍光体とを備えた白色発光素子乃至装置。

図 1

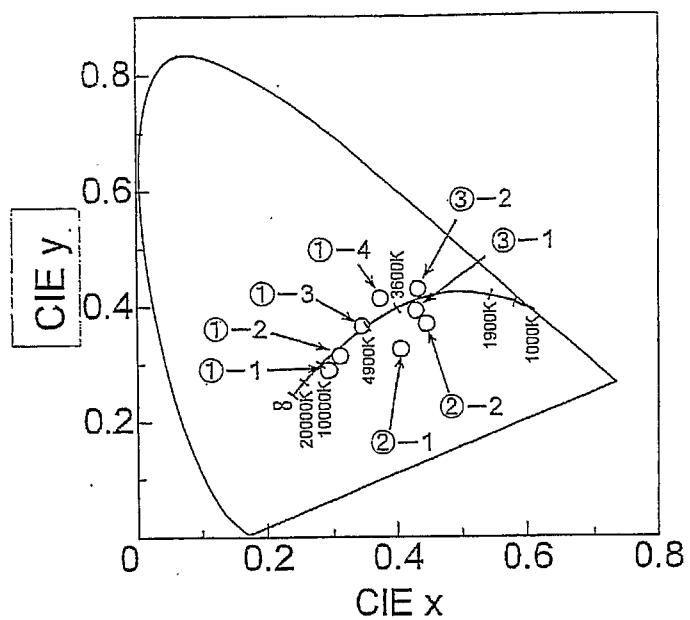


図 2

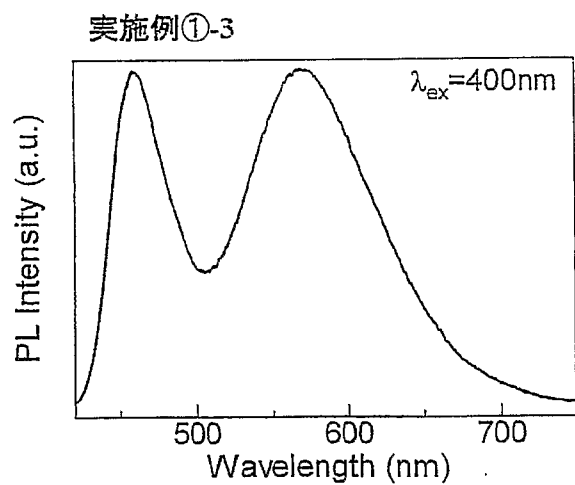


図 3

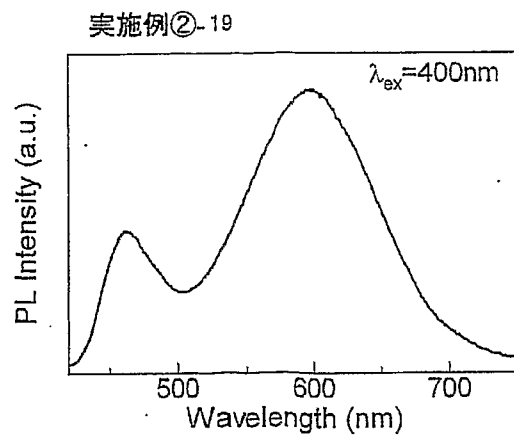


図 4

実施例③-1

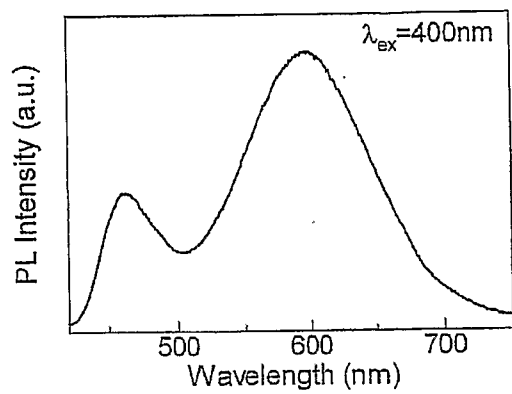


図 5

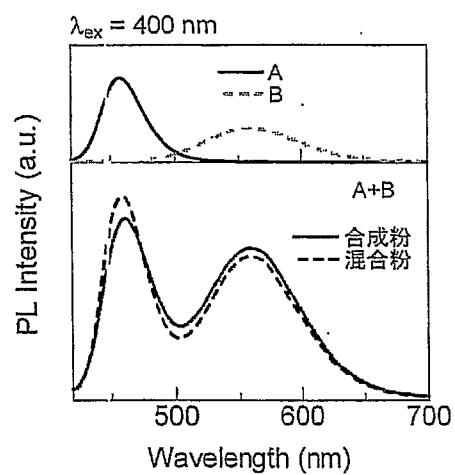


図 6

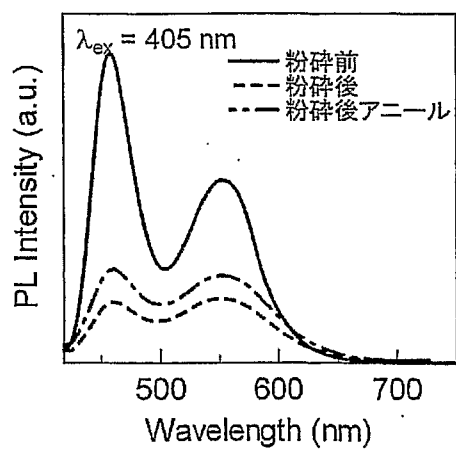


図 7

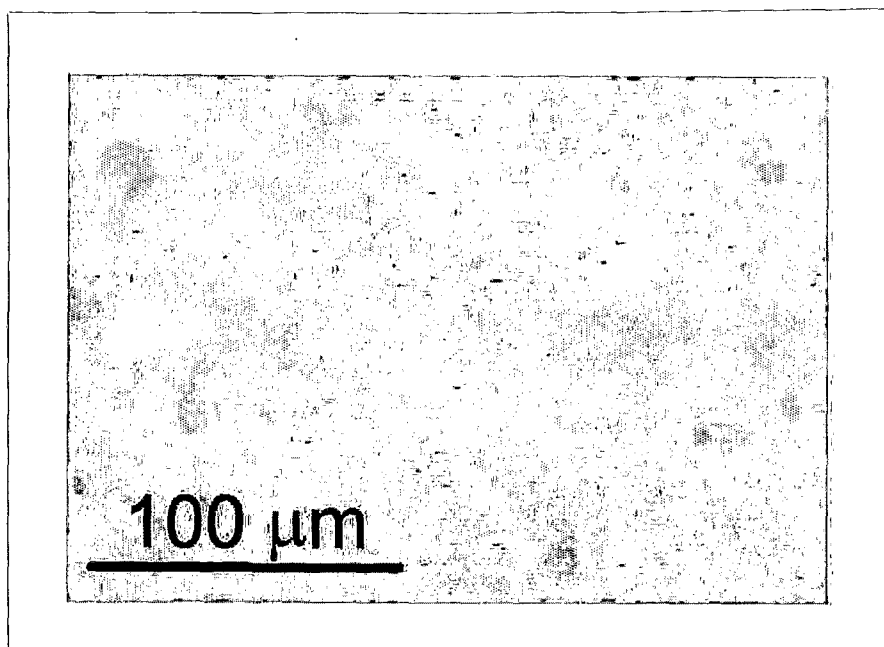


図 8

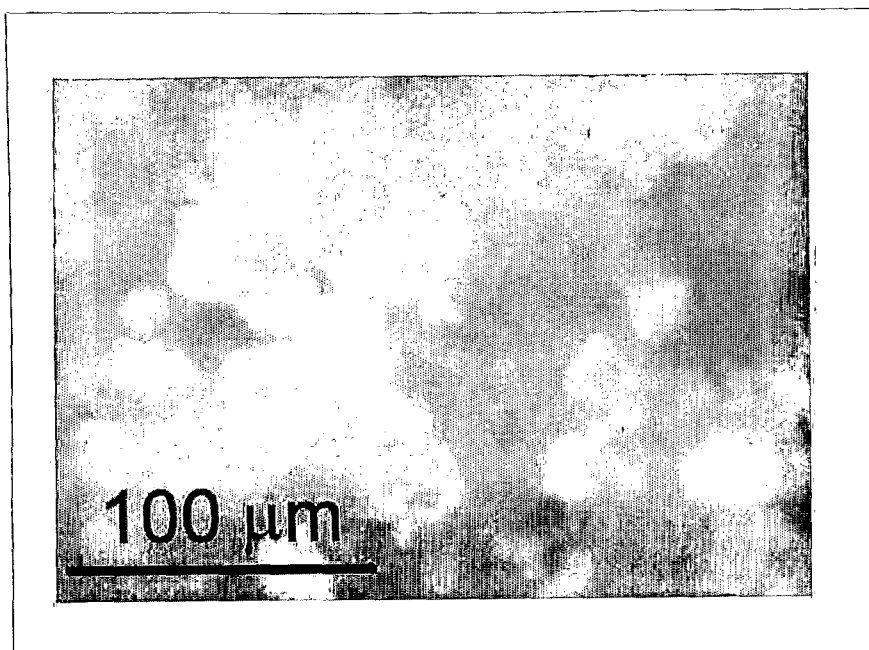


图 9

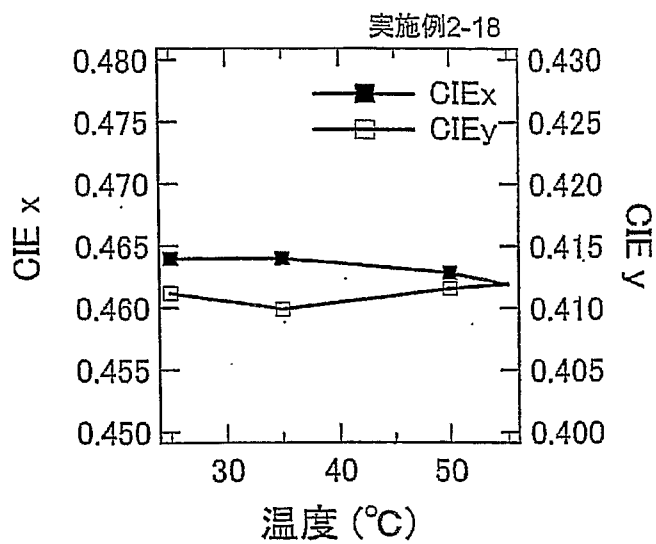
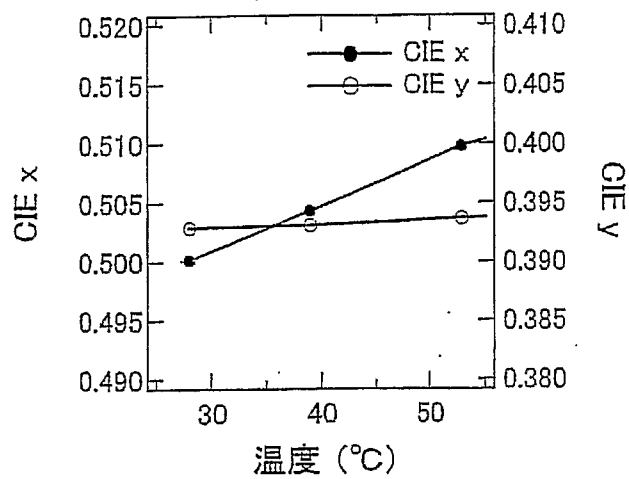


图 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/59(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/00-11/89, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-226069 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 August, 2005 (25.08.05), Claims; Par. No. [0003] & WO 2005/068584 A1 & EP 1715023 A1 & US 2007/158614 A1 & CN 1934218 A	1-12
A	JP 2006-124644 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims; examples & EP 1811009 A1 & WO 2006/028104 A1	1-12
A	JP 2003-142004 A (Hitachi, Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims; examples & US 2003/85853 A1 & CN 1417831 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August, 2007 (22.08.07)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-306674 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims; examples & EP 1354929 A2 & US 2003/227007 A1 & CN 1452253 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C09K11/59(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））
 Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-226069 A（三菱化学株式会社）2005.08.25, 特許請求の範囲, 段落【0003】 & WO 2005/068584 A1 & EP 1715023 A1 & US 2007/158614 A1 & CN 1934218 A	1 - 1 2
A	JP 2006-124644 A（住友化学株式会社）2006.05.18, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1811009 A1 & WO 2006/028104 A1	1 - 1 2
A	JP 2003-142004 A（株式会社日立製作所）2003.05.16,	1 - 1 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 2 2 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日
 0 4 . 0 9 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（I S A / J P）
 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 V	9 1 5 5
藤原 浩子		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	特許請求の範囲, 実施例 & US 2003/85853 A1 & CN 1417831 A JP 2003-306674 A (住友化学工業株式会社) 2003. 10. 31, 特許請求の範囲, 実施例 & EP 1354929 A2 & US 2003/227007 A1 & CN 1452253 A	1 — 1 2