

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4987903号
(P4987903)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.

F I

CO9K 11/84 (2006.01)

CO9K 11/84 CPD

CO9K 11/08 (2006.01)

CO9K 11/08 B

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2009-92837 (P2009-92837)	(73) 特許権者	000221339
(22) 出願日	平成21年4月7日 (2009.4.7)		東芝電子エンジニアリング株式会社
(62) 分割の表示	特願2005-30861 (P2005-30861)		神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
原出願日	平成10年2月27日 (1998.2.27)	(73) 特許権者	000003078
(65) 公開番号	特開2009-149914 (P2009-149914A)		株式会社東芝
(43) 公開日	平成21年7月9日 (2009.7.9)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
審査請求日	平成21年4月7日 (2009.4.7)	(74) 代理人	110001380
			特許業務法人東京国際特許事務所
		(72) 発明者	須藤 伸行
			神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
			芝電子エンジニアリング株式会社内
		(72) 発明者	寺島 賢二
			神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
			式会社東芝 横浜事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色発光蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $(La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b)_2O_2S$ (但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$) で表わされるユーロピウム・サマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体の組成を有するように原料粉末を配合し、原料粉末を混合する工程と、混合した原料粉末を蓋付きの焼成容器に収容し焼成する工程と、得られた焼成物を純水にて洗浄する工程と、洗浄後の焼成物をボールミルによりを粉砕する工程と、粉砕後の粒子をpH値が2以上4以下の酸性溶液で洗浄する工程と、を具備することを特徴とする赤色発光蛍光体の製造方法。

【請求項2】

一般式におけるユーロピウム (Eu) の原子比 (x) を $0.03 \sim 0.08$ の範囲に調整することを特徴とする請求項1記載の赤色発光蛍光体の製造方法。

【請求項3】

一般式におけるサマリウム (Sm) の原子比 (y) を $0.001 \sim 0.01$ の範囲に調整することを特徴とする請求項1記載の赤色発光蛍光体の製造方法。

【請求項4】

請求項1記載の赤色発光蛍光体の製造方法において、酸性溶液にて洗浄する工程が、pH値が2.5に維持された酸性溶液で洗浄する工程であることを特徴とする赤色発光蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は赤色発光蛍光体の製造方法に係り、特に波長370nm付近の紫外線励起光を効率的に吸収して赤色光に変換することが可能であり高輝度のLEDランプを実現可能な赤色発光蛍光体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオード(LED: Light Emitting Diode)は光を放射する半導体ダイオードであり、電気エネルギーを可視光または赤外光に変換するものである。特に可視光を利用するためにGaPやGaAsP, GaAlAs等の発光材料で形成した発光チップを透明樹脂等で封止したLEDランプとして広く使用されている。また発光材料をプリント基板や金属リードの上面に固定し、数字や文字を形取った樹脂ケースで封止したディスプレイ型のLEDランプも多用されている。

10

【0003】

また、発光チップの表面ないし発光ダイオードの樹脂中に各種の蛍光体粉末を含有させることにより、放射光の色を適正に調整することも可能である。すなわち、発光ダイオードランプの発光色は、青色から赤色まで各使用用途に応じた可視光領域の発光を再現することができる。また、発光ダイオードは半導体素子であるため、寿命が長く信頼性も高く、光源として用いた場合には、その交換作業も軽減化されることから、携帯通信機器、パーソナルコンピュータ周辺機器、OA機器、家庭用電気機器、オーディオ機器、各種スイッチ、バックライト用光源表示板等の各種表示装置の構成部品として広く使用されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特公昭48-20108号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、最近では、上記各種表示装置の利用者の色彩感覚がさらに向上し、各種表示装置においても、微妙な色合いをより高精細に再現できる機能が要求されている。また、1個の発光ダイオードによって白色ないし各種の中間色を再現する機能も強く求められている。

30

【0006】

そのため、LEDランプの発光チップの表面に、さらに青色、赤色、緑色発光蛍光体を塗布したり、発光ダイオードを構成する樹脂中に上記各種蛍光体粉末を含有させたりすることにより、1個の発光ダイオードから白色ないし任意の中間色を取り出すように構成することも試行されている。従来から発光ダイオードから放射される370nm前後の波長の紫外線によって、効率的に可視光を放射する青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体は数多く存在する。

40

【0007】

しかしながら、特に赤色発光蛍光体は、他の青色、緑色発光蛍光体と比較して、波長370nm前後の励起光(紫外線)に対して吸収が弱いという問題点があり、特に赤色発光に近い色合いの放射光を再現しようとする、その発光輝度が大幅に低下してしまう問題点があった。

【0008】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、発光ダイオードの励起波長370nm前後において、効率的に紫外線を吸収して赤色発光を効率よく放射でき、1個の発光ダイオードから白色ないし任意の中間色を取り出すために、この発光ダイオードに実用的に使用できる赤色発光蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するため、種々の組成から成る赤色発光蛍光体を調製し、この組成成分の種類および添加量が蛍光体の励起スペクトル分布および発光輝度に及ぼす影響を実験により比較検討した。

【0010】

その結果、ユーロピウム付活酸硫化ランタン蛍光体に所定量のサマリウム(Sm)を添加配合することにより励起スペクトル分布のピークが波長370nm前後と長波長側にシフトでき、LEDランプの発光チップの励起紫外線によって赤色発光を効率的に放射することが可能な赤色発光蛍光体が初めて得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

10

【0011】

すなわち本発明に係る赤色発光蛍光体の使用方法は、一般式($La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b$)₂O₂S(但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$)で表わされるユーロピウム・サマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体を調製し、この蛍光体を赤色発光蛍光体として使用することを特徴とする。また、励起スペクトル分布におけるピーク波長が、360~380nmの紫外線波長領域に存在するように調整することを特徴とする。

【0012】

さらに、一般式におけるユーロピウム(Eu)の原子比(x)を0.03~0.08の範囲に調整することが、より好ましい。また、一般式におけるサマリウム(Sm)の原子比(y)を0.001~0.01の範囲に調整することが、より好ましい。

20

【0013】

さらに、Laの30mol%以下を、YおよびGdの少なくとも一方の元素で置換してもよい。また、Laに対するYおよびGdの少なくとも一方の元素の置換量を5~20mol%の範囲に調整することが、より好ましい。

【0014】

また、本発明に係る赤色発光蛍光体の製造方法は、一般式($La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b$)₂O₂S(但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$)で表わされるユーロピウム・サマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体の組成を有するように原料粉末を配合し、原料粉末を混合する工程と、混合した原料粉末を蓋付きの焼成容器に収容し焼成する工程と、得られた焼成物を純水にて洗浄する工程と、洗浄後の焼成物をボールミルによりを粉砕する工程と、粉砕後の粒子をpH値が2以上4以下の酸性溶液で洗浄する工程とを具備することを特徴とする。

30

【0015】

さらに、本発明で指向するLEDランプは、発光材料と組み合わせられたLEDチップに通電することにより電気エネルギーを可視光または赤外光に変換する発光ダイオード(LED)ランプにおいて、上記LEDチップと組み合わせられた発光材料が一般式($La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b$)₂O₂S(但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$)で表わされるユーロピウム・サマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体であることを特徴とする。

40

【0016】

ここで、上記Eu(ユーロピウム)は蛍光体の発光効率を高める活性体(付活剤)として作用し、La(ランタン)に対して原子比xで0.01~0.15の割合で添加される。添加割合が0.01未満では輝度が著しく低下し発光効率の改善効果が少ない。一方、添加割合が0.15を超えると、着色を生じ易くなり、濃度消光のため輝度が著しく低下し蛍光体の発光効率を却って阻害することになる。より好ましいEuの原子比xは0.03~0.08の範囲である。

【0017】

また、Sm(サマリウム)は付活剤として作用する他に、蛍光体の励起スペクトル波長

50

を長波長側にシフトする作用を有し、La（ランタン）に対して、0.0001～0.03の割合で添加される。添加割合が0.0001未満では上記シフト効果が不十分である一方、添加割合が0.03を超えると、同様に蛍光体の発光効率を却って阻害する。より好ましいSmの原子比yは0.001～0.01の範囲である。

【0018】

上記組成範囲の赤色発光蛍光体は、励起スペクトル分布におけるピーク波長が360～380nmの紫外線波長領域に存在することになり、LEDランプの励起用紫外線によって効率的に赤色光を放射する。

【0019】

また、Laと一部置換して用いられるイットリウム（Y）およびガドリニウム（Gd）は、蛍光体中に固溶することにより、赤色領域における発光エネルギーを高める効果を有し、Laとの置換量は30mol%以下とされる。置換量が30mol%を超えるように過大になると、結晶の歪みが無視できなくなり、発光強度が不十分となるためである。より好ましい置換量は、5～20mol%の範囲である。

【0020】

本発明に係る赤色発光蛍光体は、例えば以下の工程を経て製造される。すなわち、一般式 $(La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b)_2O_2S$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$ ）で表わされる組成を有するように La_2O_3 , Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Sなどの各原料粉末を Na_2CO_3 や Li_3PO_4 などの融剤と均一に配合した後にボールミル等で十分に混合して原料混合体を調製する工程と、得られた原料混合体を、蓋付きのアルミナ坩堝等の焼成容器に収容して大気中で1100～1400の温度で3～6時間焼成する工程と、得られた焼成物を純水にて洗浄して不要な可溶成分を除去する工程と、さらに焼成物をpH2以上の酸性液中で酸洗浄する工程と、酸洗浄した焼成物を純水にて3～5回洗浄後、濾過・乾燥する工程とを経て製造される。

【0021】

ここで上記製造方法の酸洗浄工程において、特に蛍光体粒子分散液をpH2以上の酸性領域に維持しながら洗浄することにより、蛍光体粒子中に混入した非発光成分を高い効率で除去できるとともに、蛍光体粒子の製品歩留りを90%以上に高めることができるなど、実用上顕著な効果が発揮される。なお、非発光成分の除去効果と製品歩留りとを共に高くするためには、上記酸洗浄時のpHは、2～4の範囲に保持することが、より好ましい。

【0022】

さらに、本発明で指向するLEDランプは、発光材料と組み合わされたLEDチップに通電することにより電気エネルギーを可視光または赤外光に変換する発光ダイオード（LED）ランプにおいて、上記LEDランプと組み合わされた発光材料が一般式 $(La_{1-x-y-a-b}Eu_xSm_yY_aGd_b)_2O_2S$ （但し、 $0.01 \leq x \leq 0.15$, $0.0001 \leq y \leq 0.03$, $0.05 \leq a+b \leq 0.2$ ）で表わされるユーロピウム・サマリウム付活酸硫化ランタン蛍光体であることを特徴とする。

【0023】

上記発光ダイオードランプを構成するLEDチップは、特に限定されるものではないが、一般的にInGaP系材料、GaP系材料、GaAsP系材料、GaAlAs系材料等から成るチップが使用される。

【0024】

上記LEDランプによれば、LEDの励起源となる紫外線波長領域において励起スペクトルの高いピークを有する赤色発光蛍光体を含んでいるため、赤色領域における発光輝度を大幅に高めることができる。

【0025】

上記構成に係る赤色発光蛍光体の使用方法によれば、所定量のSmを添加して励起スペクトル波長をLED励起紫外線波長側にシフトしているため、波長370nm前後の励起

10

20

30

40

50

紫外線を効率よく吸収し赤色光に変換でき、赤色領域における発光輝度を大幅に高めることができる。

【0026】

また、赤色発光蛍光体と、他の青色、緑色発光蛍光体との組合せを適正に選択することにより、任意の色温度を有する白色光のみならず、紫色、桃色、青緑色などの中間色をも高い精度で取り出すことが可能なLEDランプを実現でき、優れた実用上の効果が得られる。

【発明の効果】

【0027】

以上説明の通り本発明に係る赤色発光蛍光体の製造方法によれば、蛍光体に所定量のSmを添加して励起スペクトル波長をLED励起紫外線波長側にシフトしているため、波長370nm前後の励起紫外線を効率よく吸収し赤色光に変換でき、赤色領域における発光輝度を大幅に高めることができる。

【0028】

また、赤色発光蛍光体と、他の青色、緑色発光蛍光体との組合せを適正に選択することにより、任意の色温度を有する白色光のみならず、紫色、桃色、青緑色などの中間色をも高い精度で取り出すことが可能なLEDランプを実現でき、優れた実用上の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明に係る赤色発光蛍光体の一実施例の励起スペクトル分布を示すグラフ。

【図2】本発明に係る赤色発光蛍光体の一実施例の発光スペクトル分布を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0030】

次に本発明に実施形態について以下の実施例に基づいて、より具体的に説明する。

【0031】

〔実施例1〕

蛍光体構成原料としての La_2O_3 粉末を229.7gと、 Eu_2O_3 粉末を16.01gと、 Sm_2O_3 粉末を2.64gと、S粉末を61.38gと、融剤としての Na_2CO_3 粉末を86.94gと、 Li_3PO_4 粉末を24.84gとを正確に秤量し、ボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。

【0032】

次に、得られた原料混合体を、蓋付きのアルミナ坩堝内に収容して1250の温度で4時間焼成した。得られた焼成物を純水にて十分に洗浄することにより、不要な可溶成分を除去した。その後、ボールミルにより焼成物を細かく粉砕して蛍光体粒子とし、さらに硫酸および硝酸を添加してpH値が2.5の酸性領域に維持しながら酸洗浄を行った後に、純水にて4回洗浄した。そして洗浄した蛍光体粒子を濾過・乾燥することにより、 $(\text{La}_{0.93}\text{Eu}_{0.06}\text{Sm}_{0.01})_2\text{O}_2\text{S}$ なる組成を有する実施例1に係る赤色発光蛍光体を調製した。

【0033】

得られた赤色発光蛍光体の励起スペクトル分布を図1に示す一方、発光スペクトル分布を図2に示す。図1から明らかなように、実施例1に係る蛍光体は、波長330~400nmの紫外線により高い効率で赤色を発光する。また、図2から明らかなように、実施例1に係る蛍光体は、380nmの紫外線励起を行った場合、波長625nm付近において発光のピークを有する赤色発光蛍光体である。

【0034】

さらに、上記実施例1に係る赤色発光蛍光体について、380nm励起下において従来の $(\text{Y}_{0.955}\text{Eu}_{0.045})_2\text{O}_2\text{S}$ 蛍光体を標準にして輝度を測定したところ、180%という高い値が得られた。したがって、本実施例に係る蛍光体の励起スペクトル分布は発光ダイオード(LED)の放射エネルギーを効率良く赤色光に変換できることが

10

20

30

40

50

判明した。

【 0 0 3 5 】

[実施例 2]

蛍光体構成原料としての La_2O_3 粉末を 291.5 g と、 Eu_2O_3 粉末を 20.14 g と、 Sm_2O_3 粉末を 0.67 g と、S 粉末を 77.17 g と、融剤としての Na_2CO_3 粉末を 109.3 g と、 K_3PO_4 粉末を 31.23 g とを正確に秤量し、ボールミルを使用して均一に混合して原料混合体とした。

【 0 0 3 6 】

次に、得られた原料混合体を、蓋付きのアルミナ坩堝内に収容して 1150 の温度で 5 時間焼成した。得られた焼成物を純水にて十分に洗浄することにより、不要な可溶成分を除去した。その後、ボールミルにより焼成物を細かく粉碎して蛍光体粒子とし、さらに硫酸および硝酸を添加して pH 値が 2.5 の酸性領域に維持しながら酸洗浄を行った後に、純水にて 4 回洗浄した。そして洗浄した蛍光体粒子を濾過・乾燥することにより、 $(\text{La}_{0.938}\text{Eu}_{0.060}\text{Sm}_{0.002})_2\text{O}_2\text{S}$ なる組成を有する実施例 2 に係る赤色発光蛍光体を調製した。

【 0 0 3 7 】

この実施例 2 に係る赤色発光蛍光体の輝度を、実施例 1 と同様な方法で測定したところ、185% という高い輝度が得られた。また、実施例 2 に係る蛍光体の励起スペクトル分布および発光スペクトル分布は、実施例 1 と基本的に同一形状であった。以上の結果から、実施例 2 に係る赤色発光蛍光体についても、発光ダイオード (LED) の放射エネルギーを効率良く赤色光に変換できることが判明した。

【 0 0 3 8 】

[実施例 3 ~ 11 および比較例 1 ~ 4]

蛍光体組成が最終的に表 1 に示す組成となるように各蛍光体原料粉末を秤量し、実施例 1 と同様な処理条件で焼成、純水洗浄、粉碎した後に、表 1 に示す pH 値の酸性領域に維持しながら酸洗浄を行い、さらに実施例 1 と同一条件の純水洗浄、濾過、乾燥処理を実施することにより、実施例 3 ~ 11 および比較例 1 ~ 4 に係る赤色発光蛍光体をそれぞれ調製した。

【 0 0 3 9 】

なお、比較例 1 は Sm を含有しない従来のユーロピウム付活酸硫化イットリウム蛍光体であり、比較例 2 は Sm を過剰に含有する蛍光体であり、比較例 3 は Sm 含有量が過少である蛍光体であり、比較例 4 は Gd を過量に含有する蛍光体である。

【 0 0 4 0 】

こうして調製した各実施例および比較例に係る赤色発光蛍光体について、波長 380 nm の励起紫外線を照射してその輝度を測定した。なお、各蛍光体の輝度は、比較例 1 に係る蛍光体の輝度を基準値 (100%) として相対的に示した。測定結果を下記表 1 に示す。

。

【表 1】

試 料 No.	酸洗浄時の pH	赤色発光蛍光体組成 (原子比)	輝度 (%)
実施例 3	2.5	(La _{0.90} Eu _{0.07} Sm _{0.03}) ₂ O ₂ S	160
実施例 4	2.5	(La _{0.83} Y _{0.10} Eu _{0.06} Sm _{0.01}) ₂ O ₂ S	180
実施例 5	2.5	(La _{0.83} Gd _{0.10} Eu _{0.06} Sm _{0.01}) ₂ O ₂ S	180
実施例 6	2.5	(La _{0.9399} Eu _{0.06} Sm _{0.0001}) ₂ O ₂ S	180
実施例 7	2.5	(La _{0.848} Eu _{0.15} Sm _{0.002}) ₂ O ₂ S	150
実施例 8	2.5	(La _{0.989} Eu _{0.01} Sm _{0.001}) ₂ O ₂ S	140
実施例 9	2.5	(La _{0.648} Y _{0.30} Eu _{0.05} Sm _{0.002}) ₂ O ₂ S	135
実施例 10	2.5	(La _{0.648} Gd _{0.30} Eu _{0.05} Sm _{0.002}) ₂ O ₂ S	135
実施例 11	2.5	(La _{0.83} Y _{0.05} Gd _{0.05} Eu _{0.06} Sm _{0.01}) ₂ O ₂ S	180
比較例 1	2.5	(Y _{0.955} Eu _{0.045}) ₂ O ₂ S	100 (基準)
比較例 2	2.5	(La _{0.90} Eu _{0.06} Sm _{0.04}) ₂ O ₂ S	105
比較例 3	2.5	(La _{0.93995} Eu _{0.06} Sm _{0.00005}) ₂ O ₂ S	105
比較例 4	2.5	(La _{0.58} Gd _{0.35} Eu _{0.06} Sm _{0.01}) ₂ O ₂ S	105

【0041】

上記表 1 に示す結果から明らかなように、所定量の Sm を添加した各実施例に係る赤色発光蛍光体は、波長 380 nm の励起光（紫外線）を効率良く吸収し赤色光に変換するため、比較例 1～4 に示す従来組成を有する蛍光体と比較して、赤色領域の発光輝度を大幅に高められることが判明した。

【0042】

また、各実施例に係る赤色発光蛍光体と、他の青色、緑色発光蛍光体とを適正に組み合わせることにより、任意の色温度を有する白色光のみならず、紫色、桃色、青緑色などの中間色をも高精度で取り出すことが可能になった。

【0043】

次に、蛍光体粒子を酸洗浄する際に、pH条件が蛍光体の製品歩留りおよび不純物の除去効率に及ぼす影響について、下記実施例12に基づいて説明する。

【0044】

[実施例12]

実施例1に係る赤色発光蛍光体の製造方法において、蛍光体粒子を酸洗浄する工程における分散液のpH値を、表2に示すように、強酸領域($< \text{pH } 0.8$)、 $\text{pH } 1$ 、 $\text{pH } 2$ 、 $\text{pH } 4$ 、 $\text{pH } 6$ に維持しながら酸洗浄を実施した場合における蛍光体粒子の製品歩留りと非発光成分の除去効果を測定して下記表2に示す結果を得た。

【表2】

酸洗浄条件と製品歩留りとの関係

pH値	製品歩留り(%)	非発光成分の除去効果
強酸 (<0.8)	60	有
1	70	有
2	90	有
4	95	有
6	97	無

10

20

【0045】

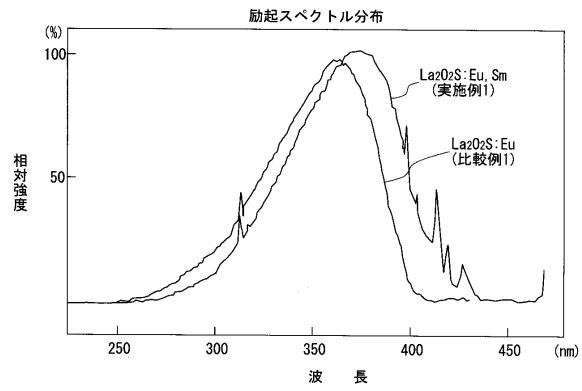
上記表2に示す結果から明らかなように、強酸領域および $\text{pH } 1$ の酸性条件下で酸洗浄を実施した場合には、非発光成分の溶出による除去効果は高いが、蛍光体粒子自体の溶出量も大きくなり製品歩留りが $60 \sim 70\%$ と低い値になった。一方、 $\text{pH } 6$ の弱酸性領域で酸洗浄を実施しても、非発光成分の除去効果はほとんど得られなかった。

【0046】

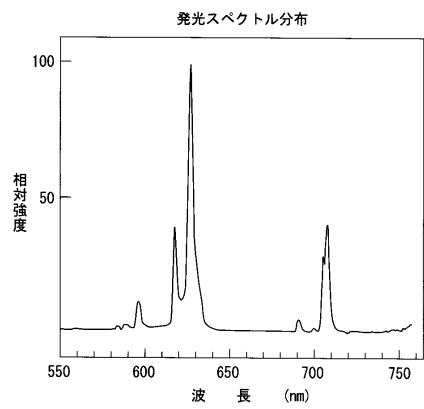
そして $\text{pH } 2 \sim 4$ で酸洗浄を実施した場合には、非発光成分の除去効果および製品歩留りが共に適度であった。したがって、酸洗浄時のpH値は2以上の酸性領域に維持することが蛍光体の純度および製造コストを適正にする上で実用上非常に好ましいことが判明した。

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 福永 千尋

- (56)参考文献 特許第4322824(JP, B2)
特公昭48-020108(JP, B1)
特開平05-078660(JP, A)
特開平05-070775(JP, A)
特開昭52-078783(JP, A)
特開平10-012165(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/84
C09K 11/08
CA/REGISTRY(STN)