(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2005-307012
(P2005-307012A)
(43)公開日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09K 11/64	C09K 11/64	CQD	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08	B	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2004-126233 (P2004-126233)
(22)出願日　平成16年4月22日 (2004.4.22)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番１号
(72)発明者　解　栄軍
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　三友　護
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　広崎　尚登
茨城県つくば市千現一丁目２番１号　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　4H001 CA04　CF02　XA07　XA08　XA13
XA14　XA20　YA63

(54)【発明の名称】サイアロン蛍光体とその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】　青色または紫色発光ダイオードを励起光として一種類の蛍光体のみで高輝度白色ＬＥＤを実現できる蛍光材料を提供する。
【解決手段】Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンにおいて、ｘ、ｙ、ｍ、ｎが、０．５≦ｘ＜２．０、０＜ｙ＜０．４、０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０、１．０≦ｍ＜４．０、ｙ≦ｎ＜（ｘ＋ｙ）の範囲内にあり、Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成がSi_3N_4－ａ（ＣａＯ・３ＡｌＮ）－ｂＥｕＯとSi_3N_4－ｃ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯとの２本の組成線の間の範囲内で、ａ、ｂ、ｃが、０．５≦ａ＜２．５、０＜ｂ＜０．４、１５≦ｃ＜０．８５の範囲内であるサイアロン蛍光体によって実現する。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した
一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）
で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンで、
０．５≦ｘ＜２．０・・・・（１）
０＜ｙ＜０．４・・・・・・（２）
０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０・・（３）
１．０≦ｍ＜４．０・・・・（４）
ｙ≦ｎ＜（ｘ＋ｙ）・・・・・（５）
の範囲内にあり、
Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成が
Si_3N_4－ａ（ＣａＯ・３ＡｌＮ）－ｂＥｕＯと
Si_3N_4－ｃ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯ
との２本の組成線の間の範囲内で、
５≦ａ＜２．５・・・・・・（６）
０＜ｂ＜０．４・・・・・・（７）
０．１５≦ｃ＜０．８５・・（８）
の範囲内であるサイアロン蛍光体。
【請求項２】
Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した
一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）
で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンで、
０．５≦ｘ＜２．０・・・・・（１）
０＜ｙ＜０．４・・・・・・・（２）
０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０・・・・（３）
１．０≦ｍ＜４．０・・・・・・（４）
０≦ｎ＜ｙ・・・・・・・・・・（５）
の範囲内にあり、
Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成が
Si_3N_4－ａ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯと
Si_3N_4－ａ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＮ
の２本の組成線の間の範囲内で、
０．１５≦ａ＜１．０・・・・（６）
０＜ｂ＜０．４・・・・・・・（７）
の範囲内であるサイアロン蛍光体。
【請求項３】
発光波長の最大値が５９５ｎｍ以上６５０ｎｍ以下である請求項１または２のサイアロン蛍光体。
【請求項４】
発光波長の最大値が６０５ｎｍ以上６５０ｎｍ以下である請求項２のサイアロン蛍光体。
【請求項５】
原料粉末を混合・成形後、窒素雰囲気中で１７００－２０００℃の範囲内で焼　成後、粉砕により粉末を得る請求項１または２のサイアロン蛍光体の製造法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この出願の発明は、Eu^{2+}イオンで光学的に活性化させたＣａ－α－サイアロン蛍光体

に関する。さらに詳しくは、青色発光ダイオード（青色ＬＥＤ）または紫外発光ダイオード（紫外ＬＥＤ）を照射した蛍光体から放射される黄色光と励起光を混合することにより白色光を得る発光ダイオード（白色ＬＥＤ）の高輝度化を可能とするサイアロン蛍光体とその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

各種の表示装置に用いられる蛍光材料は酸化物や硫化物が中心であった。しかし、安定性や発光特性で問題点が残っていた。特に、可視光を発光させるには紫外光や電子線等の高エネルギーを必要とした。近年、短波長のＧａＩｎＮ系の青色レーザが開発され、これを励起光とする白色ＬＥＤが開発されている。青色レーザの照射で黄色光を発光する材料として酸化物であるガーネット（（Ｙ，Ｇｄ）$_3$（Ａｌ，Ｇａ）$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ）があり、Ｙ－ガーネットのＹ位置を一部Ｇｄで置換すると同時に活性化イオンであるCe^{3+}をドープしたものである（非特許文献１）。

【０００３】

この蛍光体の発光強度の最大値は５５０ｎｍ付近であり、励起光と混合後の白色は赤色成分が少ないため青白い光しか得られないので応用分野が限定される問題がある。一方、窒化物若しくは酸窒化物を母体結晶とし、希土類金属を活性化金属とする蛍光体はさほど知られていない。しかし、酸化物の一部を窒素で置換した酸窒化物では相当する酸化物に比べ、励起光や発光のスペクトルが長波長側にシフトすることが明らかになった（非特許文献２）。

【０００４】

α－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$は高温では不安定でβ型に相転移するが、その格子間にＬｉ，Ｃａ，Ｍｇ，Ｙまたはランタニド金属が侵入型固溶したα－サイアロンは高温で安定である。本発明者の一人（三友）はすでに高温強度や耐磨耗性に優れたα－サイアロンセラミックスを開発し、この材料は高温用機械部品として実用化されている（特許文献１）。また、α－サイアロンの格子間に固溶する安定化金属の一部を光学的に活性である金属イオンで置換すると長波長の発光を示すことは公知である（非特許文献３、４）.

【０００５】

前記本発明者の一人もα－サイアロンを母材とする蛍光材料で、紫－青の波長領域の可視光を当てて黄色の発光をする材料をすでに開発している（特許文献２、３）。この材料は青色ＬＥＤを励起光として照射するとその補色である黄色光を発光し、両方の光の混合によって白色ＬＥＤ用の蛍光体として使用できることが分かった（特許文献４）。これらの材料では発光強度の最大値が５６０－５７０ｎｍと低波長側でＹＡＧ系と同様に赤色成分が依然として弱いことやEu^{2+}のα－サイアロン格子への固溶量が少なく発光強度が十分でない問題が残っている。

【０００６】

α－サイアロンはＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ＡｌＮ－安定化金属酸化物から成る混合粉末を高温の窒素中で加熱して反応させることにより得られる。α－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$の結晶構造の単位格子内には直径約０．１ｎｍの大きな空間が２個ある。従ってＣａ‐α－サイアロンの一般式は（Ｃａ$_{m/2}$）（Ｓｉ$_{12-(m+n)}$Ａｌ$_{m+n}$）（Ｏ$_n$Ｎ$_{16-n}$）であり、Ｃａは格子間に侵入型固溶する。この構造の特徴から固溶するＣａの量は最大でも２個（ｍ＝４）となる。ｍはＳｉ－Ｎ結合を置換するＡｌ－Ｎ結合の数に相当し、ｘとイオンの価数の積である。Ｃａ系ではｍ＝２ｘとなる。ｎはＳｉ－Ｎ結合を置換するＡｌ－Ｏ結合の数である。従って、ｎの増減は格子内のＯ／Ｎ比に関連する。

【０００７】

この格子間位置の大きさのため０．１ｎｍより小さいＣａ やＹは容易に固溶してα－サイアロンを生成することが知られている。一方、La^{3+}やCe^{3+}はそれぞれ０．１０３および０．１１４ｎｍと大きく、特殊な条件でも添加量のごく一部が粒内に固溶するだけで、通常の場合、反応後粒界のガラス相内に残留する。種々の安定化金属の内Ｃａが特に注目されるのはこの系の原料粉末は低温で反応が進むことと固溶範囲が広いので同時添加

する活性化金属を固溶しやすいからである（特許文献２）。Ｃａ－α－サイアロンにＥｕ$^{2+}$をドープしたものを作成する場合、多くはＥｕ$_2$Ｏ$_3$またはＥｕＮと３価の化合物として原料粉末中に添加する。たとえば、従来のα－サイアロン蛍光体はＣａＯ－Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$－ＡｌＮ－　Ｅｕ$_2$Ｏ$_3$系の混合粉末を成形後、窒素中で高温に加熱して合成する。

【０００８】

この系では酸素の含有率はＣａ，Ｅｕに直接関係し、ｎ＝ｘ＋ｙとなる。酸化物は空気中で容易に水蒸気と反応して水酸化物を形成し原料の重量が正確でなくなるおそれがあるので、炭酸塩や水酸塩のような塩類を原料とし加熱過程で熱分解して酸化物することが望ましい。高温での反応過程で３価のＥｕイオンは２価に還元されると同時にその一部が格子内に固溶する。Ｅｕ$^{2+}$のイオン半径は１．１６と大きくなり、固体内に固溶する量は添加量に比べて少ないと推定される。このため従来のＣａ－Ｅｕ－α－サイアロン（特許文献２，３）の発光強度は十分でなかった。さらに特殊な組成のＣａ－Ｓｉ－Ａｌ－Ｎ系のα－サイアロンにＥｕ$_2$Ｏ$_3$をドープした材料が開発されている（特許文献５）。この材料の合成法はＳｉ$_3$Ｎ$_4$－Ｃａ$_3$Ｎ$_2$－ＡｌＮ－　Ｅｕ$_2$Ｏ$_3$系の混合物を高温で加熱するもので、ほとんど窒化物からなる母結晶の一部にＥｕ$^{2+}$に随伴する当量の酸素が固溶したもので、酸素含有率は低い範囲である。

【０００９】

この系で得られる材料は、酸素がＥｕに伴うものだけなので必ずｎ＝ｙとなる。この材料は依然として赤色成分が弱い問題が残り、それを補うために他の蛍光材料を同時添加して白色光を得ている（特許文献５）。別に開示されている材料（特許文献６）は、特定の化学組成のサイアロンであるがその組成式はα－サイアロンと違うので、本発明とは基本的に異なるものである。

【００１０】

ところで、防災照明若しくは信号灯などの信頼性が要求される分野、車載照明や携帯電話のバックライトのように小型軽量化が望まれる分野、また、駅の行き先案内板のように視認性が必要とされる分野などには、白色ＬＥＤが用いられてきている。この白色ＬＥＤの発光色、すなわち白色光は光の混色により得られるものであり、発光源である波長４５０～５５０ｎｍのＩｎＧａＮ系の青色ＬＥＤが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とが混合したものである。このような白色ＬＥＤに適当な蛍光体は、発光源である前記ＩｎＧａＮ系の青色ＬＥＤチップの表面に薄くコーティングされる。

【００１１】

従来のＣａ－Ｅｕ－α－サイアロン蛍光体はＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ＣａＯ－ＡｌＮ－Ｅｕ$_2$Ｏ$_3$系の所定比の原料粉末混合物を高温で焼成して合成した。原料は高温で反応と同時に粒子同士が固く結合する焼結が進行し、ほとんどα－サイアロンからなる焼結体となる。これを粉砕することによりα－サイアロン蛍光体が得られる。この方法は原料が安価に得られ反応も比較的容易に進む利点はあるが、２種類の酸化物を使用するため酸素の含有率に下限があり、発光の強度と長波長化に限界がある。また、粉砕に多大なエネルギーが必要な上粒径のそろった粉末は得られない。

【００１２】

本発明者等は先に高窒素含有率のα－サイアロンをＳｉ$_3$Ｎ$_4$－Ｃａ$_3$Ｎ$_2$－ＡｌＮ系の原料混合物を高温で反応させることにより合成した（非特許文献５）。この高窒素含有率α－サイアロンはＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ＣａＯ－ＡｌＮから得られる従来のα－サイアロンに比べＣａの固溶範囲が広い。また、同じＣａ濃度による格子の膨張は小さい。このことは高窒素含有率のα－サイアロンを母結晶とするとイオン半径の大きなＥｕ^{2*}を容易に固溶し、高発光強度の材料が得られることを示唆する。

【００１３】

【特許文献１】特許第１１９６０３２号

【特許文献２】特開２００２－３６３５５４号公報

【特許文献３】特開２００３－３３６０５９号公報

【特許文献４】特願２００２－３４９２８６（未公開）

【特許文献５】特開２００３－１２４５２７号公報
【特許文献６】特開２００３－２０６４８１号公報
【非特許文献１】向井、中村、“白色および紫外ＬＥＤ”，応用物理　６８，　１５２－５５　（１９９８）．
【非特許文献２】Ｊ．Ｗ．Ｈ．ｖａｎ　Ｋｒｅｖｅｌ　ｅｔ　ａｌ．、“Ｌｏｎｇ　ｗａｖｅｌｅｎｇｔｈ　Ｃｅ3+ ｅｍｉｓｓｉｏｎ　ｉｎ　Ｙ－Ｓｉ－Ｏ－Ｎ　ｍａｔｅｒｉａｌｓ”，Ｊ．Ａｌｌｏｙｓ　ａｎｄ　Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ，２６８，２７２－２７７（１９９８））
【非特許文献３】Ｊ．Ｗ．Ｈ．ｖａｎ　Ｋｒｅｖｅｌ、“Ｏｎ　ｎｅｗ　ｒａｒｅ－ｅａｒｔｈ　ｄｏｐｅｄ　Ｍ－Ｓｉ－Ａｌ－Ｏ－Ｎ　ｍａｔｅｒｉａｌｓ”，ＴＵ　Ｅｉｎｄｈｏｖｅｎ，１４５‐１６１（１９９８）．
【非特許文献４】Ｒ．Ｊ．Ｘｉｅ　ｅｔ　ａｌ，”Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏ　ｎａｎｄ　Ｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ　ｓｐｅｃｔｒａ　ｏｆ　ｃａｌｃｉｕｍ－　ａｎｄ　ｒａｒｅ－ｅａｒｔｈ　（Ｒ＝Ｅｕ，　Ｔｂ　ａｎｄ　Ｐｒ）？ｃｏｄｏｐｅｄ　α－ＳＩＡＬＯＮ　ｃｅｒａｍｉｃｓ”，　Ｊ．　Ａｍ．　Ｃｅｒａｍ．　Ｓｏｃ．８５，１２２９－１２３４（２００２）．
【非特許文献５】Ｒ．Ｊ．Ｘｉｅ　ｅｔ　ａｌ，“Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏ　ｎｏｆ　Ｃａ－α－ｓｉａｌｏｎ　ｃｅｒａｍｉｃｓ　ｗｉｔｈ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎｓ　ａｌｏｎｇ　ｔｈｅ　Ｓｉ3Ｎ4－１／２Ｃａ3Ｎ2：3ＡｌＮ　ｌｉｎｅ”，　Ｚ．　Ｍｅｔａｌｌｋｄ．　９２，　９３１－９３１　（２００１）．
【非特許文献６】Ｆ．Ｉｚｕｍｉ，“Ｒｉｅｔｖｅｌｄ　ｒｅｆｉｎｅｍｅｎｔ　ｏｆ　ｙｔｔｒｉｕｍ－ａｎｄ　ｃａｌｃｉｕｍ－ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ　α－ｓｉａｌｏｎｓ”，Ｊ．Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．１９，３１１５－３１２０（１９８４）．
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【００１４】
ＹＡＧ：Ｃｅ系の酸化物蛍光体は一般に励起波長が４００ｎｍを越えると、スペクトル強度が著しく減少するという欠点を有している。したがって、波長４５０－５００ｎｍのＩｎＧａＮ系の青色ＬＥＤのチップ表面にＹＡＧ蛍光体をコーティングして得られる白色ＬＥＤは、蛍光体であるＹＡＧ系酸化物の励起スペクトルと光源の青色ＬＥＤの波長が一致しない。このため励起エネルギーが効率よく変換されず、高輝度の白色ＬＥＤを作成することは難しい。また、発光スペクトルの長波長成分が少ないため青色を帯びた白色となり暖色系の白色は得られない欠点がある。本発明者等が開発したα－サイアロン蛍光体（特許文献２，３）は、母材として従来通りのSi_3N_4－ＣａＯ－ＡｌＮ－Eu_2O_3系原料から出発したα－サイアロンである。窒素含有率が低いため、まだ白色の演色性が十分でなく発光強度や発光効率も十分でない。また、Ｃａ－Ｓｉ－Ａｌ－Ｎ系の母結晶にEu_2O_3を添加した材料（特許文献５）は、多少発光が長波長側に移るがまだ演色性が十分でなく、白色光を得るためには他の色を発光する蛍光体を同時添加する必要があった。
【００１５】
本発明の目的は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、Ｃａ－α－サイアロンの高窒素含有率化と活性元素であるEu^{2+}の固溶量の広い範囲の制御を行い、青色または紫色発光ダイオードを励起光として一種類の蛍光体のみで高輝度白色ＬＥＤを実現できる蛍光材料を開発するにある。
【課題を解決するための手段】
【００１６】
本発明者らは、発光の中心となる希土類元素の周りを囲む酸素原子を窒素原子に置き換え希土類元素の電子が周りにある原子から受ける影響を緩和させることにより、従来の酸窒化物蛍光体が示す励起・発光ピークの位置が長波長側に移行するとの技術的知見を得た。この技術的知見に基づき、窒素含有率の高いＣａ－α－サイアロンにEu^{2+}を付活剤として添加した系について検討した。窒化物のみを原料としたＣａ－Ｓｉ－Ａｌ－Ｎ系の母

結晶では、同じＣａの固溶量であっても従来材料より格子定数が小さい（非特許文献５）。また粉末Ｘ線回折をリートベルト法で解析した結果、格子内に固溶した酸素は侵入型固溶したＣａやＥｕの周辺に優先的に配位することがわかっている（非特許文献６）。これらの知見から、窒素含有率が高い領域で酸素量を制御した組成や酸素を含まない純粋な窒化物系であれば、Eu^{2+}が高範囲に固溶して目的とする長波長かつ高輝度の発光をするα－サイアロンが得られることを明らかにした。

【００１７】

本発明はこれらの知見に基づいて開発したものである。その講成は以下（１）ないし（５）に記載の通りである。

（１）Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した
一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）
で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンで、
０．５≦ｘ＜２．０・・・・（１）
０＜ｙ＜０．４・・・・・・（２）
０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０・・（３）
１．０≦ｍ＜４．０・・・・（４）
ｙ≦ｎ＜（ｘ＋ｙ）・・・・・（５）
の範囲内にあり、
Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成が
Si_3N_4－ａ（ＣａＯ・３ＡｌＮ）－ｂＥｕＯと
Si_3N_4－ｃ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯ
との２本の組成線の間の範囲内で、
５≦ａ＜２．５・・・・・・（６）
０＜ｂ＜０．４・・・・・・（７）
０．１５≦ｃ＜０．８５・・（８）
の範囲内であるサイアロン蛍光体。

（２）Ｃａ－α－サイアロンのＣａ位置を部分的にEu^{2+}で置換した
一般式（Ca_x、Eu_y）（$Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}$）（O_nN_{16-n}）
で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンで、
０．５≦ｘ＜２．０・・・・・（１）
０＜ｙ＜０．４・・・・・・・（２）
０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０・・・・（３）
１．０≦ｍ＜４．０・・・・・・（４）
０≦ｎ＜ｙ・・・・・・・・・・（５）
の範囲内にあり、
Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成が
Si_3N_4－ａ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯと
Si_3N_4－ａ（Ca_3N_2・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＮ
の２本の組成線の間の範囲内で、
０．１５≦ａ＜１．０・・・・（６）
０＜ｂ＜０．４・・・・・・・（７）
の範囲内であるサイアロン蛍光体。

（３）発光波長の最大値が５９５ｎｍ以上６５０ｎｍ以下である前記（１）または（２）項に記載のサイアロン蛍光体。

（４）発光波長の最大値が６０５ｎｍ以上６５０ｎｍ以下である前記（２）項に記載のサイアロン蛍光体。

（５）原料粉末を混合・成形後、窒素雰囲気中で１７００－２０００℃の範囲内で焼成後、粉砕により粉末を得る前記（１）または（２）項に記載のサイアロン蛍光体の製造法。

【００１８】

第１の発明は母結晶の化学組成を原料組成で示した場合、Si_3N_4－ａ（ＣａＯ・３Ａ

ｌＮ）－ｂＥｕＯとＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ｃ（Ｃａ$_3$Ｎ$_2$・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯ系の間（後述する図１の斜線部）に高窒素含有率のα－サイアロンを形成する領域が存在することを見出したことによる。これは従来のα－サイアロン蛍光体（特許文献２，３および非特許文献３）と最近の特許（特許文献５）の間でＣａの固溶量が大きくかつＯ／Ｎ比の広い領域となる。得られるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンの一般式は（Ｃａ$_x$、Ｅｕ$_y$）（Ｓｉ$_{12-(m+n)}$Ａｌ$_{m+n}$）（Ｏ$_n$Ｎ$_{16-n}$）で示される（ただし、０．５≦ｘ＜２．０＜ｙ＜０．４、０．５＜ｘ＋Ｙ＜２．０、１．０≦ｍ＜４．０、ｙ≦ｎ＜ｘ＋ｙ）。

【００１９】

ここに、α－サイアロン構造を安定化するにはある一定値以上の固溶が必要である。格子間位置に侵入型固溶するＣａとＥｕ$^{2+}$の合計量（ｘ＋ｙ）は熱力学的平衡状態では０．３以上である必要がある。また、単相αの領域から固溶の上限値は２．０となる（なお、一般式のｍは固溶量ｘ、ｙおよび金属の価数と関係し、金属イオンが２価である本特許ではｍ＝２（ｘ＋ｙ）の関係である）。このことから構造上の要請から０．６≦ｍ＜４．０の範囲となる。

【００２０】

しかし、Ｃａ濃度が高く格子定数が大きな領域ほどＥｕ$^{2+}$が格子内に固溶する量が増加し発光が高輝度になるので、下限値は（ｘ）は０．５以上である必要がある。従って、Ｃａの固溶範囲（ｘ）は０．５≦ｘ＜２．０（１．０≦ｍ＜４．０）となり、好ましくは反応が容易で固溶速度の大きい０．５＜ｘ＜１．５（１．０＜ｍ＜３．０）の範囲である。（ｘ）およびｍが上記範囲以外であれば得られる材料中のα－サイアロン率が低下し、このため蛍光体の発光効率が低いものとなる。Ｅｕ$^{2+}$ の固溶範囲（ｙ）が少ないと発光強度が低く、所定以上多く添加しても固溶量は増加しない。従って、最適の固溶の範囲は０＜ｙ＜０．３であり、望ましくは０．０１＜ｙ＜０．１５の範囲内である。

【００２１】

第２の発明はＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ａ（Ｃａ$_3$Ｎ$_2$・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯ系とＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ｃ（Ｃａ$_3$Ｎ$_2$・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＮ系の間の組成の原料粉末（図１）を加熱することにより、第１の発明より窒素含有率の高いα－サイアロンを合成するものである。一般式（Ｃａ$_x$、Ｅｕ$_y$）（Ｓｉ$_{12-(m+n)}$Ａｌ$_{m+n}$）（Ｏ$_n$Ｎ$_{16-n}$）で示されるＣａ－Ｅｕ－α－サイアロンで、０．５≦ｘ＜２．０＜ｙ＜０．４、０．５＜ｘ＋ｙ＜２．０、１．０≦ｍ＜５．０、０≦ｎ＜ｙの範囲内にあり、Ｃａ－α－サイアロンの出発原料組成がＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ａ（Ｃａ$_3$Ｎ$_2$・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＯとＳｉ$_3$Ｎ$_4$－ａ（Ｃａ$_3$Ｎ$_2$・６ＡｌＮ）－ｂＥｕＮの２本の組成線の間の範囲内で、０．１５≦ａ＜１．０および０．０＜ｂ＜０．４の範囲内であるサイアロン蛍光体である。

【００２２】

これらのα－サイアロンは従来のものに比べ、広い範囲でＥｕ$^{2+}$／Ｓｉ比が変えられる特徴があり、従って、発光効率の向上や長波長化が可能となる。Ｃａの固溶範囲（ｘ）は０．５≦ｘ＜２．０（１．０≦ｍ＜４．０）であり、好ましくは反応が容易で固溶速度の大きい０．５＜ｘ＜１．５（１．０＜ｍ＜３．０）の範囲である。（ｘ）およびｍが上記範囲以外であれば得られる材料中のα－サイアロン率が低下し、このため蛍光体の発光効率が低いものとなる。Ｅｕ$^{2+}$ が固溶しないと発光がなく、所定以上多く添加しても固溶量は増加しないので発光強度は増加しない。従って、最適の固溶の範囲は０＜ｙ＜０．３であり、望ましくは０．０１＜ｙ＜０．１５の範囲内である。

【００２３】

本発明の高窒素含有率Ｃａ－Ｅｕ－α－サイアロンは励起光および発光共に長波長側に移動し、青色レーザを励起光とし高強度の黄色光を発光する。α－サイアロンは酸化物蛍光体に比べ構造や組成が複雑なので、発光スペクトルは広い範囲となる。従って、発光スペクトルの長波長への移動（レッドシフト）は最大強度を示す波長で示すことができる。本件出願の第１の発明では最大波長が５９５ｎｍ以上６５０ｍ以下の範囲内である。更に第２の発明では６０５ｎｍ以上６５０ｎｍ以下と長波長に移動できる。上記第３及び第４の発明は、第１及び第２の発明をそれぞれ最大発光波長に基づいて限定したものである。

【００２４】
材料がα－サイアロンであることから、この出願の発明の希土類元素で付活させた蛍光体は母体材料のα－サイアロンの長所をも兼ね備え、化学的、機械的および熱的特性に優れるため、蛍光材料としても安定で長寿命である。また、上記性質に優れるため励起エネルギーが失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができ、したがって、本発明のＣａとEu^{2+}を固溶させたα－サイアロンは温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなり、使用可能な温度域はこれまでの蛍光体に比べ広くなる。そして、この出願の発明のＣａ－Ｅｕ－α－サイアロン蛍光体は組成式中のＯ／Ｎ比とEu^{2+}／Ｃａ比の選択等により紫外線からＸ線、さらには電子線によって励起可能となる。

【００２５】
Ｃａ－Ｅｕ－α－サイアロン蛍光体はSi_3N_4－ＣａＯ－Ca_3N_2－ＡｌＮ－Eu_2O_3またはＥｕＮ系の混合粉末を窒素雰囲気中で１７００－２０００℃の範囲内で加熱することによって製造される。第５発明は、この製造条件に基づいてα－サイアロン蛍光体の製造方法を規定したものである。原料の酸化を防ぐには、窒素を流して酸素分圧と水蒸気圧を低くしたドライボックス中で原料の混合を行うことが望ましい。高温で反応させてα－サイアロンにすれば、安定なので空気中に放置しても酸化しない。反応温度は１７００－２０００℃の範囲とするのは、１７００℃より低温であれば反応が遅く長時間の加熱が必要となり、２０００℃より高温であれば反応は進むが原料の熱分解を抑制するために高窒素圧下で加熱する必要がある。上記範囲内であれば、通常の加熱炉で用いられる１－１０気圧の窒素圧でも十分反応が進行し、加熱時間も１－１０時間程度である。ただし、反応物が完全に反応するには長時間を要し条件によっては２－１０％の非結晶質として未反応物が残る。従って、添加したＣａやＥｕも粒界に残るので、特に窒素含有率の高い第２の発明では出発原料の組成が一般式で示される組成より添加量が多い範囲となっている。

【００２６】
Si_3N_4－ＣａＯ－ＡｌＮ－Eu_2O_3系混合粉末から高温過熱して得られた従来のα－サイアロン蛍光体は反応と同時に粒子が固着し焼結が進行する。このため蛍光体として必要な１－１０ミクロン程度の粒度範囲の粉末にするには、粉砕や分級操作を繰り返す必要があり高コストとなる。これは全体の化学組成が酸素リッチであり、粒界には酸素含有率が高く低融点の液相が生成して粒子同士を強固に結合するためである。原料の母体組成が窒素含有率が高い本特許の材料は上記の問題点が解消されるため、α－サイアロン粒子が弱く結合した塊となる。これを乳鉢で粉砕する程度で容易に１－１０ミクロンに分布を持つ粉末が得られる。

【発明の効果】
【００２７】
本発明によると、高窒素含有率のＣａ－α－サイアロンのＣａ位置の一部を高濃度のEu^{2+}で置換できるため、紫外－可視光励起によって高輝度かつ長波長の黄色光を発光する蛍光体を得ることが出来る。このように、本発明のEu^{2+}を同時固溶させたＣａ－α－サイアロンは演色性に優れた白色ＬＥＤの実用化に有効に働き、格別の効果が奏せられる。さらに、この材料は電子線励起蛍光体としても応用が期待される。

【実施例】
【００２８】
実施例１－７；
表１に示した化学組成に相当するＣａＯ－Ca_3N_2－Si_3N_4－Eu_2O_3系の混合物（ただし、ＣａＯは炭酸カルシウムとして加えた）を直径１０ｍｍの金型で１００ｋｇ／cm^2で成形後、窒素雰囲気で焼成した。加熱後、生成物を粉砕し粉末Ｘ線回折（フィリップス、ＰＷ１７００）を測定するとほぼα－サイアロンのみから成る粉末が得られる。試料の蛍光スペクトル（日立製作所、Ｆ－４５００）を測定した結果を発光スペクトルが最大値を示す波長（ｎｍ）とその相対発光強度として表２に示す。また、実施例２，４の励起スペクトルと発光スペクトルをそれぞれ図２，３として示す。

【表１】

実施例	化学組成			焼成条件	
	x	y	n	温度（℃）	時間（h）
1	0．625	0．1	0．2	1800	2
2	0．625	0．20	0．25	1800	2
3	1．0	0.075	0．1	1850	1
4	1．8	0.075	0．15	1850	1
5	1．9	0.075	0．20	1850	1
6	1．8	0．15	0．20	1800	4
7	1．7	0．20	0．25	2000	1

【表２】

実施例	発光最大強度（nm）	相対発光強度
1	593	4580
2	599	2500
3	593	5090
4	595	4530
5	604	4200
6	610	4350
7	620	4520

【００２９】

実施例８－１２；

表３の化学組成に相当する所定比のCa_3N_2－ Si_3N_4 －AlN－Eu_2O_3－EuN系の混合粉末を直径１０mmの金型で２００kg／cm^2で成形後、窒素中で加熱した。粉末がゆるく結合した塊を粉砕し粉末X線回折（フィリップス、PW１７００）を測定するとほぼα－サイアロンのみから成る粉末が得られた。試料の蛍光スペクトル（日立製作所、F－４５００）を測定した結果を発光スペクトルが最大値を示す波長（nm）とその相対発光強度として表４に示す。また、実施例１０，１１の励起スペクトルと発光スペクトルをそれぞれ図４，５として示す。

【表３】

実施例	化学組成			焼成条件	
	x	y	n	温度（℃）	時間（h）
８	０．６２５	０．１５	０．１	１８００	２
９	０．６２５	０．３	０．０	１８００	２
１０	１．０	０．０７５	０．０５	１８５０	１
１１	１．８	０．０７５	０．０	１８５０	１

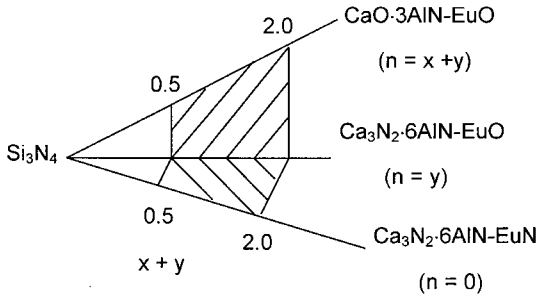
【表４】

実施例	発光最大強度（ｎｍ）	相対発光強度
８	６００	３９４０
９	６１０	２５００
１０	５９８	４７００
１１	６００	５１００

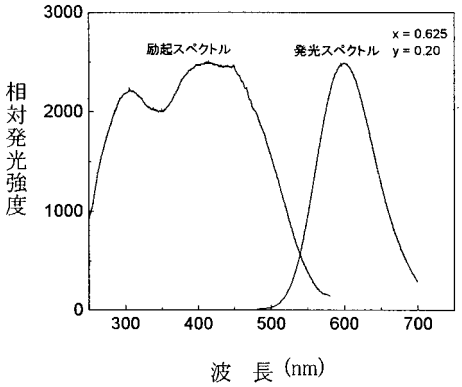
【００３０】
比較例；
ＹＡＧ：Ｃｅと従来のＣａＯ－　Si_3N_4　：－ＡｌＮ－Eu_2O_3系の原料から作製したα－サイアロン（$Ca_{0.3}Eu_{0.075}(Si_{10.875}Al_{1.125})(O_{0.375}N_{15.625})$）の励起スペクトルと発光スペクトルを図６に示す。ＹＡＧ：Ｃｅは強度は十分であるが、最大発光を示すのは５６０ｎｍ付近と低角である。α－サイアロンは発光強度が本特許の材料の半分以下と低い。
【産業上の利用可能性】
【００３１】
本発明のα－サイアロン系蛍光体は、従来実用化されていた酸化物蛍光体に比較して励起スペクトルが長波長側にシフトし、青色ＬＥＤの発光（４５０－５００ｎｍ）に重なる。このため、青色ＬＥＤを励起光とする白色ＬＥＤの高輝度化を可能とする蛍光体が提供できた。
また、従来のα－サイアロン蛍光体に比べても窒素含有率やEu^{2+}ドープ量が高く、このため発光強度が高くかつ長波長となる。さらに、α－サイアロンは耐熱材料として開発されたため、熱的・機械的および化学的安定性が高い。従って、厳しい環境下においても安定的な動作が可能で耐光性に優れたα－サイアロン系蛍光体が提供される。
【図面の簡単な説明】
【００３２】
【図１】本特許のα－サイアロンの生成領域（斜線）を示す図
【図２】実施例２で示したα－サイアロンの励起スペクトルと発光スペクトル
【図３】実施例４で示したα－サイアロンの励起スペクトルと発光スペクトル
【図４】実施例１０に示すα－サイアロンの励起スペクトルと発光スペクトル

【図５】実施例１１に示すα－サイアロンの励起スペクトルと発光スペクトル
【図６】比較例で示したＹＡＧ：Ｃｅとα－サイアロンの励起スペクトルと発光スペクトル

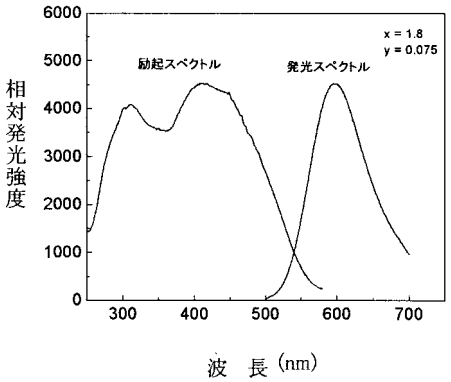
【図１】



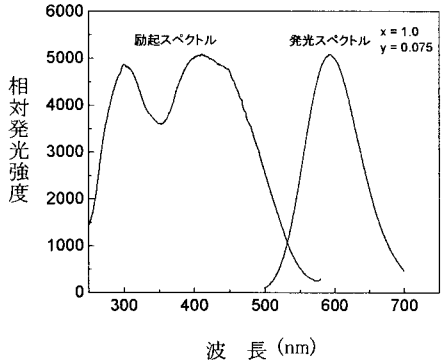
【図２】



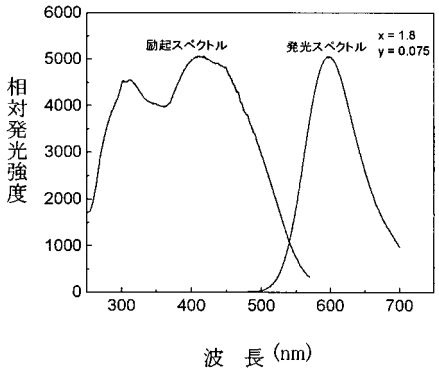
【図３】



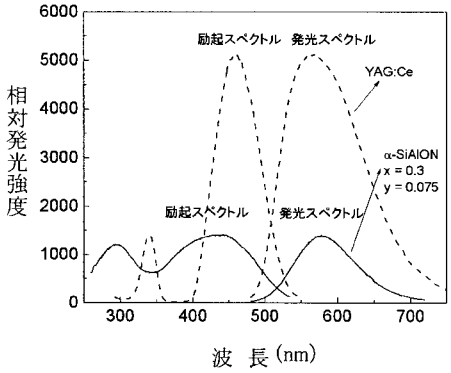
【図４】


励起スペクトル
発光スペクトル
x = 1.0
y = 0.075
相対発光強度
波　長 (nm)

【図５】


励起スペクトル
発光スペクトル
x = 1.8
y = 0.075
相対発光強度
波　長 (nm)

【図６】


励起スペクトル
発光スペクトル
YAG:Ce
α-SiAlON
x = 0.3
y = 0.075
励起スペクトル
発光スペクトル
相対発光強度
波　長 (nm)