

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成19年6月21日(2007.6.21)

【公開番号】特開2005-226069(P2005-226069A)

【公開日】平成17年8月25日(2005.8.25)

【年通号数】公開・登録公報2005-033

【出願番号】特願2005-7208(P2005-7208)

【国際特許分類】

C 0 9 K 11/59 (2006.01)

C 0 9 K 11/08 (2006.01)

C 0 9 K 11/62 (2006.01)

C 0 9 K 11/66 (2006.01)

H 0 1 L 33/00 (2006.01)

H 0 1 S 5/022 (2006.01)

【F I】

C 0 9 K 11/59 C P R

C 0 9 K 11/08 J

C 0 9 K 11/62 C Q F

C 0 9 K 11/66 C P T

H 0 1 L 33/00 N

H 0 1 S 5/022

【手続補正書】

【提出日】平成19年5月8日(2007.5.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体。

【化1】



(但し、 M^1 は、1価の元素、 $E u$ 、 $M n$ 、及び $M g$ を除く2価の元素、3価の元素、並びに5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、 $B a$ 、 $C a$ 、及び $S r$ の合計が占める割合が40mol%以上であり、 $B a$ と $C a$ の合計に対する $C a$ の割合(モル比)が0.2未満である。 M^2 は、 $S i$ 及び $G e$ を合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 Z は、-1価の元素、-2価の元素、 H 、及び N からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 a は0.0003、 a は0.8、 b は $0 < b \leq 0.8$ 、 c 、 d は $0 < c / (c + d) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c / (c + d) \leq 0.8$ 、 a 、 b 、 c 、 d は $1.8 \leq (a + b + c + d) \leq 2.2$ 、 e 、 f は $0 \leq f / (e + f) \leq 0.035$ 、及び $3.6 \leq (e + f) \leq 4.4$ を満足する数である。)

【請求項2】

M^1 の中で $B a$ 、 $C a$ 、及び $S r$ の合計が占める割合が80mol%以上であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

M^2 の中でSiが占める割合が80mol%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の蛍光体。

【請求項4】

前記一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体。

(但し、 M^1 は、1価の元素、Eu、Mn、及びMgを除く2価の元素、3価の元素、並びに5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba、Ca、及びSrの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2未満である。 M^2 は、Si及びGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、Zは、-1価の元素、-2価の元素、H、及びNからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。aは $0.01 < a \leq 0.5$ 、bは $0 < b \leq 0.8$ 、c、dは $0 < c / (c + d) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c / (c + d) < 0.7$ 、a、b、c、dは $1.9 \leq (a + b + c + d) \leq 2.1$ 、e、fは $0 \leq f / (e + f) \leq 0.01$ 、及び $3.8 \leq (e + f) \leq 4.2$ を満足する数である。)

【請求項5】

白色に発光する

ことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の蛍光体。

【請求項6】

赤色に発光する

ことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の蛍光体。

【請求項7】

請求項1～6の何れか1項に記載の蛍光体の製造方法であって

加熱雰囲気還元雰囲気である

ことを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項8】

請求項1～6の何れか1項に記載の蛍光体を

樹脂中に分散させた

ことを特徴とする蛍光体含有樹脂。

【請求項9】

350～430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体が、請求項1～6のいずれか1項に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項10】

第1の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求項9に記載の発光装置。

【請求項11】

第1の発光体としてGaN系化合物半導体を使用する

ことを特徴とする請求項9または10に記載の発光装置。

【請求項12】

白色に発光する

ことを特徴とする請求項9～11の何れか1項に記載の発光装置。

【請求項13】

赤色に発光する

ことを特徴とする請求項9～11の何れか1項に記載の発光装置。

【請求項14】

請求項9～13の何れか1項に記載の発光装置を有する照明装置。

【請求項15】

請求項9～13の何れか1項に記載の発光装置を有する画像表示装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

(但し、 M^1 は、1価の元素、E u , M n , 及びM gを除く2価の元素、3価の元素、並びに5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、B a , C a , 及びS rの合計が占める割合が40mol%以上であり、B aとC aの合計に対するC aの割合(モル比)が0.2未満である。 M^2 は、S i 及びG eを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、Zは、-1価の元素、-2価の元素、H、及びNからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。aは $0.01 < a \leq 0.8$ 、bは $0 < b \leq 0.8$ 、c, dは $0 < c / (c + d) \leq 0.2$ 、または $0.3 \leq c / (c + d) \leq 0.8$ 、a, b, c, dは $1.8 \leq (a + b + c + d) \leq 2.2$ 、e, fは $0 \leq f / (e + f) \leq 0.035$ 、及び $3.6 \leq (e + f) \leq 4.4$ を満足する数である。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

式[1]中の M^1 は、1価の元素、E u , M n , 及びM gを除く2価の元素、3価の元素、並びに5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、B a , C a , 及びS rの合計が占める割合が40mol%以上であり、B aとC aの合計に対するC aの割合(モル比)が0.2未満という条件を満たすものである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

M^1 中2価の元素及び付活元素E u²⁺とM n²⁺の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、1価、3価、5価の元素を合計20mol%以内で導入しても良い。

深みのある赤色成分等の面では、B aとC aの合計に対するC aの割合(モル比)が0.1未満が好ましく、0がより好ましい。赤色又は白色の発光強度等の面から、B a , C a , 及びS rの合計が占める割合が80mol%以上であることが好ましく、B a , 及びC aの合計が占める割合が80mol%以上であることがより好ましく、B a , C a , 及びS rの合計が占める割合が100mol%であることが更に好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

式[1]中の M^2 は、S i 及びG eを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 M^2 がS iを80mol%以上含むことが好ましく、 M^2 がS iからなることがより好ましい。S i , G e以外の4価の元素としては、Z n , T i , H f等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわな

い範囲でこれらを含んでいてもよい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

式[1]中のZは、-1価の元素、-2価の元素、H、及びNからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、例えば、酸素と同じ-2価の元素であるS、Se、Te以外に-1価であるF、Cl、Br、I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、Zは、蛍光性能には影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約2mol%以下で含まれていてもよい。これは、(Z+酸素原子)に対するZのモル比としては0.035以下に相当する。よって、(Z+酸素原子)に対するZのモル比である $f/(e+f)$ の範囲は $0 < f/(e+f) < 0.035$ であり、蛍光体の性能の点から、 $f/(e+f) < 0.01$ が好ましく、より好ましくは $f/(e+f) = 0$ である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

式[1]中のMgは、2価の元素が主である M^1 に置換され、Mgと M^1 の合計モル数に対するMgのモル数の割合である $c/(c+d) > 0.2$ 、または $0.3 < c/(c+d) < 0.8$ であるが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $c/(c+d) > 0.2$ 、または $0.3 < c/(c+d) < 0.7$ が好ましい。

前記一般式[1]の結晶相 $Eu_a Mn_b Mg_c M^1_d M^2_e O_f$ においては、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} は主に2価の元素からなる M^1 に置換され、 M^2 は主にSiとGeで占められ、アニオンは主に酸素であり、その基本組成は、 M^1 、 M^3 、酸素原子の総モル比がそれぞれ2、1、4のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、SiとGeが主に占める M^2 の全モル比を化学式上で1と固定したときに、 $(M^1 + Eu + Mn + Mg)$ のモル比 $(a+b+c+d)$ は、 $1.8 < (a+b+c+d) < 2.2$ の範囲であり、下限としては $1.9 < (a+b+c+d)$ が好ましく、じょうげんとしては $(a+b+c+d) < 2.1$ が好ましく、 $(a+b+c+d) = 2$ であることがより好ましい。又、アニオン側のサイトの全モル比である $(e+f)$ は、 $3.6 < (e+f) < 4.4$ の範囲であり、下限としては $1.9 < (e+f)$ が好ましく、上限としては $(e+f) < 2.1$ が好ましく、 $e = 4$ 、かつ $f = 0$ であることがより好ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

$Ba(NO_3)_2$ の水溶液、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ の水溶液、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO_2)の懸濁液($Ba(NO_3)_2$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 SiO_2 のモル比が0.935:0.935:0.1:0.03:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体 $Ba_{0.935}Mg_{0.935}Eu_{0.1}Mn_{0.03}SiO_4$ (第2の発

光体に用いる蛍光体)を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、後述の比較例5の発光ピークの強度を100としたときの、発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいため、高い演色性を与える強い赤色光を発生し、かつ、ピーク波長が615-645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発生することがわかる。波長630nm(400nm励起における発光ピーク波長)での励起スペクトルの測定によれば、励起波長254nm、280nm、382nm、400nmにおける相対強度が、それぞれ、208、328、351、320であり、従来型の254nm励起での発光より400nm付近の励起での発光が1.5倍以上強く、本蛍光体がGaN系半導体の光源に対し非常に有利な蛍光体であることがわかる。

(比較例1)

Ba(NO₃)₂の水溶液、Mg(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液、Eu(NO₃)₃・6H₂Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO₂)の懸濁液(Ba(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂・6H₂O、Eu(NO₃)₃・6H₂O、SiO₂のモル比が0.95:0.95:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba_{0.95}Mg_{0.95}Eu_{0.1}SiO₄を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例1の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。