

(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2018-21167
(P2018-21167A)

(43) 公開日 平成30年2月8日(2018.2.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/65 (2006.01)	C09K 11/65 C Q D	2H291
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 B	2H391
C09K 11/02 (2006.01)	C09K 11/08 J	3K244
F21V 9/00 (2018.01)	C09K 11/02 Z	4H001
F21S 2/00 (2016.01)	F21V 9/16 1 O O	5F142
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-199406 (P2016-199406)
 (22) 出願日 平成28年10月7日 (2016.10.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-146477 (P2016-146477)
 (32) 優先日 平成28年7月26日 (2016.7.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000108410
 デクセリアルズ株式会社
 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
 (74) 代理人 100147485
 弁理士 杉村 憲司
 (74) 代理人 100195556
 弁理士 柿沼 公二
 (74) 代理人 100179903
 弁理士 福井 敏夫
 (72) 発明者 阿部 守晃
 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内

最終頁に続く

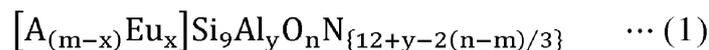
(54) 【発明の名称】 赤色蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置を提供する。

【解決手段】 本発明の赤色蛍光体は、アルカリ土類金属元素 (A)、ユウロピウム (Eu)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al)、酸素 (O) 及び窒素 (N) を、下記式 (1) の原子数比で含有し、さらに炭素 (C) を組成に含有し、

【化1】



(式(1)中、m、n、x、yは、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。) 前記アルカリ土類金属元素 (A) は、バリウム (Ba) を少なくとも含むことを特徴とする。

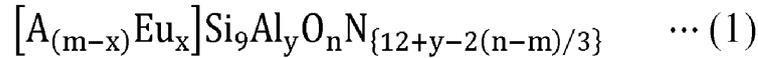
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ土類金属元素 (A)、ユウロピウム (E u)、シリコン (S i)、アルミニウム (A l)、酸素 (O) 及び窒素 (N) を、下記式 (1) の原子数比で含有し、炭素 (C) を組成にさらに含有する赤色蛍光体であって、

【化 1】



(式 (1) 中、 m 、 n 、 x 、 y は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

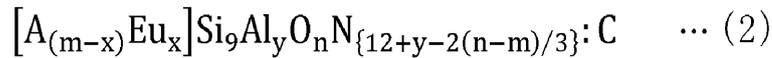
10

前記アルカリ土類金属元素 (A) は、バリウム (B a) を少なくとも含むことを特徴とする赤色蛍光体。

【請求項 2】

前記赤色蛍光体の組成式が下記式 (2) により表される、請求項 1 に記載の赤色蛍光体。

【化 2】



(式 (2) 中、 m 、 n 、 x 、 y は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

20

【請求項 3】

前記式 (1) 中、前記ユウロピウム (E u) 及び前記アルカリ土類金属元素 (A) の物質の和に対する前記ユウロピウム (E u) の物質の比が、 0.06 以上 0.09 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の赤色蛍光体。

【請求項 4】

前記式 (1) 中、前記アルカリ土類金属元素 (A) はカルシウム (C a) 及びストロンチウム (S r) を少なくとも含み、

前記カルシウム (C a)、前記ストロンチウム (S r) 及び前記バリウム (B a) の物質の和に対する前記バリウム (B a) の物質の比が 0.75 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の赤色蛍光体。

30

【請求項 5】

波長 555 nm における反射率が 38% 以上である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の赤色蛍光体。

【請求項 6】

波長 580 nm における反射率が 58% 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の赤色蛍光体。

【請求項 7】

アルカリ土類金属元素 (A) の化合物、ユウロピウム窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム及びメラミンを混合した混合物を得る混合工程と、

前記混合物を焼成して焼成体を得る第 1 焼成工程と、

40

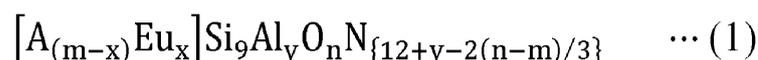
前記焼成体を粉砕、焼成体粉末を得る粉砕工程と、

前記焼成体粉末を焼成する第 2 焼成工程と、を含む赤色蛍光体の製造方法であって、

前記アルカリ土類金属元素 (A) はバリウム (B a) を少なくとも含み、

前記アルカリ土類金属元素 (A) と、ユウロピウム (E u) と、シリコン (S i) と、アルミニウム (A l) と、酸素 (O) と、窒素 (N) とを、下記式 (1) の原子数比とし、炭素 (C) を組成にさらに含有する赤色蛍光体を得ることを特徴とする赤色蛍光体の製造方法。

【化 3】



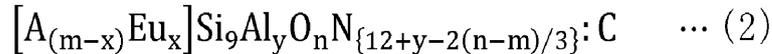
50

(式(1)中、 m 、 n 、 x 、 y は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

【請求項8】

前記赤色蛍光体の組成式が下記式(2)により表される、請求項7に記載の赤色蛍光体の製造方法。

【化4】



(式(2)中、 m 、 n 、 x 、 y は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

10

【請求項9】

素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、

前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体、及び請求項1～6のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする白色光源。

【請求項10】

基板上に複数の白色光源が配置された照明装置であって、

前記白色光源は、素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、

前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体、及び請求項1～6のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする照明装置。

20

【請求項11】

表示パネルと、該表示パネルを照明する照明装置とを有し、

前記照明装置は、基板上に複数の白色光源が配置され、

前記白色光源は、素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、

前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体、及び請求項1～6のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤色蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置に関する。

【0002】

従来、照明装置及び液晶表示装置のバックライトには、発光ダイオードを用いた白色光源が用いられている。そして、このような白色光源では、青色発光ダイオードの発光面側に、セリウムを含むイットリウムアルミニウムガーネット(以下、「YAG:Ce」と記す)黄色蛍光体が配置されたものが広く用いられている。

【0003】

40

しかしながら、青色発光ダイオードの発光面側にYAG:Ce黄色蛍光体を配置した白色光源では、YAG:Ce蛍光体の発光スペクトルに赤色成分がないため、青みがかった白色光となってしまう、色域が狭くなる。そのため、このような白色光源を用いた照明装置では純白色の光を得ることは難しく、演色性に優れた照明を行うことが困難であった。

【0004】

そこで近年、発光波長が長波長側の赤色蛍光体を、緑色蛍光体又は黄色蛍光体と併用することによって、より自然光に近い光を作り出す技術が実用化されてきており、演色性を向上させた白色光源も盛んに開発されている。

【0005】

白色光の演色性を向上するためには、赤色蛍光体により放出される赤色光の強度が重要

50

であり、例えば特許文献1において、II族元素を用いた酸窒化物系の赤色蛍光体が提案されている。また、特許文献2では、アルカリ土類金属元素、ユウロピウム、シリコン、アルミニウム、酸素、窒素及び炭素を含有する酸窒化物系の赤色蛍光体を用いた白色光源が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-001530号公報

【特許文献2】特開2012-178580号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載の酸窒化物系の赤色蛍光体により、従来の赤色蛍光体よりも発光強度の高い赤色光を放出することができる。しかしながら、特許文献1に記載の赤色蛍光体では、演色性向上の点で改善の余地がある。そこで、本発明者らは、青色発光ダイオードを励起光源として、緑色蛍光体又は黄色蛍光体と、赤色蛍光体とを併用して得られる白色光の演色性を改善する手段を鋭意検討した。

【0008】

ここで、図1は一般的に知られる視感度特性の概略を示すグラフである。同じ発光強度の光であっても、波長が異なれば、人間の眼に感じる明るさの感覚は大きく異なる。図1に示されるように、可視光のうち緑色域（概ね、波長域495nm～580nm）の光、特に波長555nmの光を、人間の目は最も敏感に感じ取る。そのため、波長555nmにおける発光強度の僅かな差が、演色性には大きく影響する。

20

【0009】

さて、赤色蛍光体が緑色域の波長の光を吸収してしまうと、併用される緑色蛍光体又は黄色蛍光体から放出される緑色域の波長の光強度が低下し、結果として、目的の明るさ及び高演色性を得ることが困難になってしまうと本発明者らは考えた。そこで、赤色蛍光体の緑色域、特に波長555nmの光に対する反射率に本発明者らは着目した。緑色域における反射率が高い赤色蛍光体を得ることができれば、赤色蛍光体による緑色域の光の吸収を抑制することができるため、当該赤色蛍光体を用いたときに、演色性に優れた白色光を実現することができる。

30

【0010】

そこで本発明は、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体を提供することを目的とする。さらに本発明は、このような赤色蛍光体製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記諸目的を達成すべく鋭意検討を行ったところ、赤色蛍光体の構成元素としてバリウム（Ba）を用いることを着想し、こうすることで、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体を得られることを知見した。

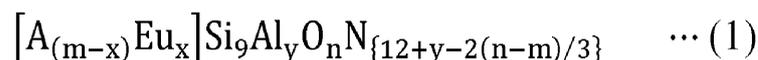
40

【0012】

本発明は、本発明者らによる前記知見に基づくものであり、前記諸課題を解決するための手段としては以下の通りである。即ち、

<1> アルカリ土類金属元素（A）、ユウロピウム（Eu）、シリコン（Si）、アルミニウム（Al）、酸素（O）及び窒素（N）を、下記式（1）の原子数比で含有し、炭素（C）を組成にさらに含有する赤色蛍光体であって、

【化1】



（式（1）中、m、n、x、y、zは、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$

50

、 $0 < y < 2$ を満たす。)

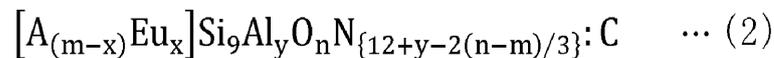
前記アルカリ土類金属元素(A)は、バリウム(Ba)を少なくとも含むことを特徴とする赤色蛍光体である。

該<1>に記載の赤色蛍光体によれば、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体を提供することができる。

【0013】

前記赤色蛍光体の組成式が下記式(2)により表される、前記<1>に記載の赤色蛍光体である。

【化2】



(式(2)中、m、n、x、yは、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

【0014】

<3> 前記式(1)中、前記ユウロピウム(Eu)及び前記アルカリ土類金属元素(A)の物質量の和に対する前記ユウロピウム(Eu)の物質量の比が、 0.06 以上 0.09 以下である、前記<1>又は<2>に記載の赤色蛍光体である。

【0015】

<4> 前記式(1)中、前記アルカリ土類金属元素(A)はカルシウム(Ca)及びストロンチウム(Sr)を少なくとも含み、

前記カルシウム(Ca)、前記ストロンチウム(Sr)及び前記バリウム(Ba)の物質量の和に対する前記バリウム(Ba)の物質量の比が 0.75 以上である、前記<1>~<3>のいずれかに記載の赤色蛍光体である。

【0016】

<5> 波長 555nm における反射率が 38% 以上である、前記<1>~<4>のいずれかに記載の蛍光体である。

【0017】

<6> 波長 580nm における反射率が 58% 以上である、前記<1>~<5>のいずれかに記載の蛍光体である。

【0018】

<7> アルカリ土類金属元素(A)の化合物、ユウロピウム窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム及びメラミンを混合した混合物を得る混合工程と、

前記混合物を焼成して焼成体を得る第1焼成工程と、

前記焼成体を粉砕、焼成体粉末を得る粉砕工程と、

前記焼成体粉末を焼成する第2焼成工程と、を含む赤色蛍光体の製造方法であって、

前記アルカリ土類金属元素(A)はバリウム(Ba)を少なくとも含み、

前記アルカリ土類金属元素(A)と、ユウロピウム(Eu)と、シリコン(Si)と、アルミニウム(Al)と、酸素(O)と、窒素(N)とを、上記式(1)の原子数比とし、炭素(C)を組成にさらに含有する赤色蛍光体を得ることを特徴とする赤色蛍光体の製造方法である。

該<7>に記載の蛍光体の製造方法によれば、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体の製造方法を提供することができる。

【0019】

<8> 前記赤色蛍光体の組成式が上記式(2)により表される、前記<7>に記載の赤色蛍光体の製造方法。

【0020】

<9> 素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、

前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体、及び前記<1>~<6>のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする白色光源である。

10

20

30

40

50

該< 9 >に記載の白色光源によれば、高演色性を実現できる白色光源を提供することができる。

【0021】

< 10 > 基板上に複数の白色光源が配置された照明装置であって、前記白色光源は、素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体と、前記< 1 > ~ < 6 >のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする照明装置である。

該< 10 >に記載の照明装置によれば、高演色性を実現できる照明装置を提供することができる。

10

【0022】

< 11 > 表示パネルと、該表示パネルを照明する照明装置とを有し、前記上記照明装置は、基板上に複数の白色光源が配置され、前記白色光源は、素子基板上に設けられた青色発光ダイオードと、前記青色発光ダイオード上に配置された、緑色蛍光体又は黄色蛍光体と、前記< 1 > ~ < 6 >のいずれかに記載の赤色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物と、を有することを特徴とする表示装置である。

該< 11 >に記載の表示装置によれば、高演色性を実現できる表示装置を提供することができる。

【発明の効果】

20

【0023】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】一般的に知られる視感度特性の概略を示すグラフである。

【図2】本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体を用いた白色光源の模式図である。

【図3】本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体を用いた照明装置の模式図である。

【図4】本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体を用いた表示装置の模式図である。

30

【図5】実施例における蛍光体の反射スペクトルを示すグラフである。

【図6】実施例における蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0025】

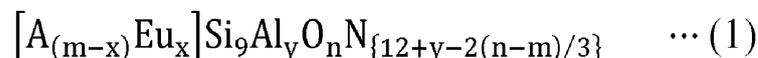
(赤色蛍光体)

本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体は、構成元素にアルカリ土類金属元素(A)、ユウロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、炭素(C)、酸素(O)及び窒素(N)を含む。そして、この赤色蛍光体は、上述の構成元素のうち、アルカリ土類金属元素(A)、ユウロピウム(Eu)、シリコン(Si)、アルミニウム(Al)、酸素(O)及び窒素(N)を、下記式(1)の原子数比で含有する。

40

【0026】

【化3】



(式(1)中、m、n、x、yは、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

【0027】

式(1)で表される蛍光体は、斜方晶系空間点群 $P_{m\ n\ 2\ 1}$ に属する結晶構造で構成される。このような結晶構造において、アルミニウム(Al)は、一部のシリコン(Si)と置換している。そして、アルカリ土類金属元素(A)の一部が、賦活元素であるユウロ

50

ピウム (Eu) に置換されている。なお、式 (1) 中の窒素 (N) の原子数比 $[12 + y - 2(n - m) / 3]$ は、式 (1) 内における各元素の原子数比の和が中性になるように計算される。すなわち、式 (1) 中の窒素 (N) の原子数比を n とし、式 (1) を構成する各元素の電荷が補償されるとした場合、下記式が成り立つ。

$$2(m - x) + 2x + 4 \times 9 + 3y - 2n - 3 = 0$$

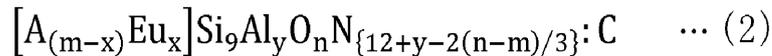
したがって、窒素 (N) の原子数比は $[12 + y - 2(n - m) / 3]$ と算出される。式 (1) 中、 m 、 n 、 x 、 y は上述の範囲を満足する限りは制限されない。なお、本実施形態に従う赤色蛍光体において、上記の結晶構造である限り、製造工程中不可避な他元素の混入は排除されない。

【0028】

なお、炭素 (C) は、アルミニウム (Al) と同様に、一部のシリコン (Si) と置換してするものの、炭素 (C) が全て置換しているとは限られず、蛍光体の格子間に侵入して固溶することもある。したがって、本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体の組成式は、上記式 (1) に替えて、下記式 (2) により表すことができる。

【0029】

【化4】



(式 (2) 中、 m 、 n 、 x 、 y は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ を満たす。)

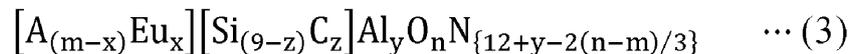
また、式 (2) 中の窒素 (N) の原子数比 $[12 + y - 2(n - m) / 3]$ は、式 (1) と同様に、式 (2) 内における各元素の原子数比の和が中性になるように計算される。

【0030】

さらに、炭素 (C) がシリコン (Si) と全て置換している場合、本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体の組成式は、上記式 (2) に替えて、下記式 (3) により表すことができる。

【0031】

【化5】



(式 (3) 中、 m 、 n 、 x 、 y 、 z は、それぞれ $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ を満たす。)

また、式 (3) 中の窒素 (N) の原子数比 $[12 + y - 2(n - m) / 3]$ は、式 (1) と同様に、式 (3) 内における各元素の原子数比の和が中性になるように計算される。

【0032】

そして、本実施形態に従う赤色蛍光体において、アルカリ土類金属元素 (A) は、バリウム (Ba) を少なくとも含む。式 (1) で表される赤色蛍光体において、アルカリ土類金属元素 (A) がバリウム (Ba) を含むことにより、バリウム (Ba) を含まない赤色蛍光体に比べて、緑色域における反射率を増大できることが、本発明者らにより実験的に確認された。前述のとおり、特に波長 555 nm における反射率が向上すると、他の波長域に比べて視感度に及ぼす影響は極めて高い。そのため、本実施形態に従う赤色蛍光体を用いることで、演色性に優れた白色光を実現することができる。

【0033】

<アルカリ土類金属元素 (A)>

ここで、本実施形態におけるアルカリ土類金属元素 (A) は、前述のとおりバリウム (Ba) を少なくとも含む。アルカリ土類金属元素 (A) は、上記バリウム (Ba) の他に、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 及びラジウム (Ra) を含むことができる。所望の発光特性を得るためには、アルカリ土類金属元素 (A) は、バリウム (Ba) に加えて、上記カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) 及びラジウム (Ra) のうち、1種または2種以上を含むことが好ましく、カルシウム (Ca) 及びストロンチウム

10

20

30

40

50

(S r) のいずれか一方または両方を含むことがより好ましい。また、アルカリ土類金属元素 (A) としてバリウム (B a) 、カルシウム (C a) 及びストロンチウム (S r) の 3 種のみを用いることもできる。

【 0 0 3 4 】

アルカリ土類金属元素 (A) がバリウム (B a) に加えてカルシウム (C a) 及びストロンチウム (S r) を少なくとも含む場合、カルシウム (C a) 、ストロンチウム (S r) 及びバリウム (B a) の物質量の和に対するバリウム (B a) の物質量の比 (モル比) が 0 . 7 5 以上であることが好ましい。すなわち、カルシウム (C a) の物質量を n_{Ca} 、ストロンチウム (S r) の物質量を n_{Sr} 、バリウム (B a) の物質量を n_{Ba} と表し、アルカリ土類金属元素 (A) 中に占めるバリウム (B a) のモル比 X_{Ba} を下記式 (4) により表すと、 X_{Ba} が 0 . 7 5 以上であることが好ましい。アルカリ土類金属元素 (A) がバリウム (B a) 、カルシウム (C a) 及びストロンチウム (S r) の 3 元素のみを含む場合も同様である。

10

【 0 0 3 5 】

【 数 1 】

$$X_{Ba} = \frac{n_{Ba}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba}} \dots (4)$$

【 0 0 3 6 】

本発明者らの検討により、 X_{Ba} が 0 . 7 5 以上である場合、本実施形態に従う赤色蛍光体の緑色域における反射率をより確実に増大できることが実験的に確認された。なお、 X_{Ba} の上限は特に制限されないが、 X_{Ba} を 0 . 9 5 以下とすることが好ましく、0 . 9 0 とすることがより好ましい。こうすることで、緑色域における反射率をより確実に増大することができる。また、本発明の効果を確実に得るためには、 X_{Ba} が 0 . 8 0 以上であることも好ましい。

20

【 0 0 3 7 】

また、アルカリ土類金属元素 (A) がカルシウム (C a) を含む場合、本発明効果をより確実に得るため、アルカリ土類金属元素 (A) 中に占めるカルシウム (C a) のモル比 X_{Ca} を下記式 (5) により表すと、 X_{Ca} を 0 . 0 1 以上 0 . 2 以下とすることが好ましく、0 . 0 2 以上 0 . 1 5 以下とすることがより好ましい。さらに、 X_{Ca} を 0 . 1 以上 0 . 1 3 以下とすることも好ましい。

30

【 0 0 3 8 】

【 数 2 】

$$X_{Ca} = \frac{n_{Ca}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba}} \dots (5)$$

【 0 0 3 9 】

一方、アルカリ土類金属元素 (A) がストロンチウム (S r) を含む場合、本発明効果をより確実に得るため、アルカリ土類金属元素 (A) 中に占めるストロンチウム (S r) のモル比 X_{Sr} を下記式 (6) により表すと、 X_{Sr} を 0 . 0 1 以上 0 . 3 以下とすることが好ましく、0 . 1 以上 0 . 2 7 以下とすることがより好ましい。さらに、 X_{Sr} を 0 . 1 以上 0 . 1 5 以下とすることも好ましい。

40

【 0 0 4 0 】

【 数 3 】

$$X_{Sr} = \frac{n_{Sr}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba}} \dots (6)$$

【 0 0 4 1 】

< ユウロピウム (E u) >

ここで、本実施形態に従う赤色蛍光体において、賦活元素であるユウロピウム (E u)

50

は、上記式(1)において $0 < x < 1$ である限りは何ら制限されないが、以下の関係式を満たすことがより好ましい。すなわち、ユウロピウム(Eu)が置換対象とするアルカリ土類金属元素(A)との物質量の関係として、ユウロピウム(Eu)及びアルカリ土類金属元素(A)の物質量の和に対するユウロピウム(Eu)の物質量の比が、0.06以上0.09以下であることが好ましい。すなわち、ユウロピウム(Eu)の物質量を n_{Eu} と表し、ユウロピウム(Eu)及びアルカリ土類金属元素(A)の物質量の合計に占めるユウロピウム(Eu)のモル比 X_{Eu} を下記式(7)により表すと、 X_{Eu} が0.06以上0.09以下であることが好ましい。 X_{Eu} を0.07以上0.09以下としてもよい。

【0042】

【数4】

$$X_{Eu} = \frac{n_{Eu}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba} + n_{Eu}} \dots (7)$$

10

【0043】

本実施形態に従う赤色蛍光体は、波長555nmにおける反射率を38%以上とすることができ、40%以上とすることもでき、さらに、44%以上とすることもできる。また、本実施形態に従う赤色蛍光体は、波長550nmにおける反射率が35%以上とすることができ、37%以上とすることもでき、さらに、41%以上とすることもできる。また、本実施形態に従う赤色蛍光体は、波長580nmにおける反射率を58%以上とすることができ、60%以上とすることもでき、さらに、63%以上とすることもできる。

20

【0044】

<炭素(C)>

なお、本実施形態に従う赤色蛍光体において、炭素(C)の含有量は何ら制限されないが、赤色蛍光体全体に対して、モル比で0.01mol%以上0.50mol%以下とすることができる。また、炭素(C)の含有量を0.05mol%以上とすることが好ましく、0.10mol%以上とすることがより好ましい。一方、炭素(C)の含有量を0.40mol%以下とすることが好ましく、0.20mol%以下とすることがより好ましい。

30

【0045】

(赤色蛍光体の製造方法)

本発明の赤色蛍光体の製造方法は、少なくとも、混合工程と、第1焼成工程と、粉碎工程と、第2焼成工程とを含み、さらに、必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む。

【0046】

すなわち、本発明の一実施形態に従う赤色蛍光体の製造方法は、アルカリ土類金属元素(A)の化合物、ユウロピウム窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウム及びメラミンを混合した混合物を得る混合工程と、前記混合物を焼成して焼成体を得る第1焼成工程と、前記焼成体を粉碎、焼成体粉末を得る粉碎工程と、前記焼成体粉末を焼成する第2焼成工程と、を含む。そして、上記各工程を経ることにより、前記アルカリ土類金属元素(A)はバリウム(Ba)を少なくとも含み、前記アルカリ土類金属元素(A)と、ユウロピウム(Eu)と、シリコン(Si)と、アルミニウム(Al)と、酸素(O)と、窒素(N)とを、上記式(1)の原子数比とし、炭素(C)を組成にさらに含有する赤色蛍光体を得る。

40

【0047】

本実施形態においては、まず、混合工程を行う。この混合工程では、まず、式(1)を構成する元素を含む原料化合物として、アルカリ土類金属元素(A)の化合物、ユウロピウム窒化物、窒化シリコン、窒化アルミニウムと共に、炭素源及び窒素源としてメラミン($C_3H_6N_6$)を原料として用いる。

【0048】

50

アルカリ土類金属元素 (A) の化合物に用いる原料化合物としては、アルカリ土類金属元素の炭酸化合物、水酸化物、窒化物、酸化物などを用いることができる。バリウム (Ba) の原料化合物として、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、水酸化バリウム ($Ba(OH)_2$)、窒化バリウム (Ba_2N_3)、酸化バリウム (BaO) などを用いることができる。

【0049】

また、カルシウム (Ca) の原料化合物として、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)、水酸化カルシウム ($Ca(OH)_2$)、窒化カルシウム (Ca_2N_3)、酸化カルシウム (CaO) などを用いることができる。さらに、ストロンチウムの原料化合物として、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、水酸化ストロンチウム ($Sr(OH)_2$)、窒化ストロンチウム (Sr_2N_3)、酸化ストロンチウム (SrO) などを用いることができる。

10

【0050】

そして、用意した各原料化合物に含まれる式 (1) の元素が、焼成後に式 (1) の原子数比となるように、各化合物を所定のモル比に秤量する。そして、秤量した各化合物を混合して混合物を生成する。例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢内で混合すれば、混合物が生成される。

【0051】

なお、メラミンはフラックスとなるため、メラミン以外の各原料化合物の全モル数の合計に対して所定割合で添加すればよい。

【0052】

次に、第1焼成工程を行う。この第1焼成工程では、前述の混合工程により得た混合物を焼成して、赤色蛍光体の前駆体となる第1焼成物を生成する。例えば、窒化ホウ素製坩堝内に上記混合物を入れて、水素 (H_2) 及び / 又は窒素 (N_2) 雰囲気中で熱処理を行うことができる。この第1焼成工程では、例えば、熱処理温度を1200 以上1600 以下の範囲内とし、1時間以上6時間以下の熱処理を行えばよい。

20

【0053】

ここで、この第1焼成工程において、融点が250 以下であるメラミンは熱分解される。このとき、熱分解した炭素 (C)、水素 (H) が各原料化合物に含まれる一部の酸素 (O) などと結合する。例えば、炭酸塩の酸素 (O) と結合する場合、炭酸ガス (CO 又は CO_2) 及び H_2O などとなり、その炭酸ガスや H_2O は気化する。また、分解したメラミンに含まれる窒素 (N) によって、還元及び窒化が促進される。

30

【0054】

第1焼成工程に続き、粉碎工程を行う。粉碎工程において、上記焼成体を粉碎して焼成対粉末を得ることができる。例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢を用いて、上記焼成体を粉碎し、その後、例えば #100メッシュ (目開きが約200 μm) に通すと、平均粒径が5 μm 以下程度の粒径の焼成対粉末を得ることができる。

【0055】

そして、第2焼成工程を行う。この第2焼成工程において、上記焼成体粉末を熱処理することで、本実施形態に従う赤色蛍光体を得ることができる。例えば、窒化ホウ素製坩堝内に上記焼成対粉末を入れて、窒素 (N_2) 及び / 又は水素 (H_2) 雰囲気中で熱処理を行う。この第2焼成工程では、例えば、雰囲気を例えば0.5 MPa 以上1.1 MPa 以下の範囲内に加圧し、熱処理温度を1600 以上2000 以下の範囲内に設定し、1時間以上6時間以下の熱処理を行えばよい。また、原料化合物によっては、窒素 (N_2) 及び水素 (H_2) の還元雰囲気中、熱処理温度を-30 ~ 0 とすることもできる。

40

【0056】

なお、所望に応じて、得られた赤色蛍光体を更に粉碎する工程を行って、微粉末化してもよい。こうして得られた微粉末 (例えば平均粒径が数 μm 程度) の赤色蛍光体を、例えば緑色蛍光体の粉末とともに透明樹脂に混練すれば、均一に混練することができる。

【0057】

なお、上述の製造条件は一例に過ぎず、種々の変更が可能であることは、当然に理解さ

50

れる。また、本発明による赤色蛍光体は、上記製造方法の実施形態以外の製造方法によって得られてもよいことは勿論である。

【0058】

(白色光源)

本発明の一実施形態に従う白色光源を、図2に示す模式図を用いて説明する。本実施形態に従う白色光源100は、素子基板10上に設けられた青色発光ダイオード20と、青色発光ダイオード20上に配置された、緑色蛍光体31、及び本発明による赤色蛍光体32を透明樹脂に混練した混練物30と、を有する。なお、緑色蛍光体31に替えて、黄色蛍光体を用いてもよいし、両者を併用してもよい。

【0059】

素子基板10及び青色発光ダイオード20、並びに緑色蛍光体31又は黄色蛍光体には、公知のものを用いることができ、白色光源100は所望に応じて、パッド部、電極、リード線、反射膜など、他の構成を有してもよい。

【0060】

白色光源100は、本発明による赤色蛍光体32を有するため、高演色性を実現することができる。

【0061】

(照明装置)

本発明の一実施形態に従う照明装置を、図3に示す模式図を用いて説明する。本実施形態に従う照明装置200は、基板50上に複数の白色光源100が配置された照明装置200である。ここで、白色光源100は、既述のとおり、素子基板10上に設けられた青色発光ダイオード20と、青色発光ダイオード20上に配置された、緑色蛍光体31又は黄色蛍光体、及び本発明による赤色蛍光体32を透明樹脂に混練した混練物30と、を有する。

【0062】

基板50は公知のものを用いることができ、白色光源100は既述のとおりである。複数の白色光源を、図3に示すように正方格子配列としてもよいし、ピッチをずらして周期的に配列してもよいし、あるいは不規則に配列しても構わない。また、照明装置200が、図示されない制御回路を有してもよい。

【0063】

照明装置200は、本発明による赤色蛍光体32を有するため、高演色性を実現することができる。

【0064】

(照明装置)

本発明の一実施形態に従う表示装置400を、図4に示す模式図を用いて説明する。本実施形態に従う表示装置400は、表示パネル300と、該表示パネル300を照明する照明装置200とを有する。ここで、照明装置200は、基板50上に複数の白色光源100が配置され、白色光源100は、素子基板10上に設けられた青色発光ダイオード20と、青色発光ダイオード20上に配置された、緑色蛍光体31又は黄色蛍光体、及び本発明による赤色蛍光体32を透明樹脂に混練した混練物30と、を有する。表示パネル300には、液晶パネルなど、一般的な構成を用いることができる。そして、表示装置400では、照明装置200から光Lが照射されて表示パネル300に入射し、画像表示することができる。なお、白色光源100については既述のとおりである。

【0065】

表示装置400は、本発明による赤色蛍光体32を有するため、高演色性を実現することができる。

【実施例】

【0066】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0067】

(発明例1)

炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、窒化ユウロピウム (EuN)、窒化シリコン (Si_3N_4) 及び窒化アルミニウム (AlN) を、下記の表1に記載のモル比 (mol%) となるように秤量した。さらに、メラミン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) を、上記化合物の全モル数の合計に対して 50 mol% となるように秤量した。そして、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢内で混合し、混合物を得た。

【0068】

次に、窒化ホウ素製坩堝内に上記混合物を入れて、水素 (H_2) 雰囲気中で 1550、2時間の熱処理を行い、焼成体を得た。そして、窒素雰囲気下でこの焼成体を粉砕して焼成体粉末とした。さらに、この焼成体粉末を窒化ホウ素製坩堝内に入れて、0.85 MPaの窒素 (N_2) 雰囲気中で 1800、2時間の熱処理を行い、赤色蛍光体を得た。最後に、この赤色蛍光体を窒素雰囲気下で粉砕分級して赤色蛍光体微粉末を作製し、発明例1に係る赤色蛍光体とした。

10

【0069】

(従来例1)

発明例1において、炭酸バリウム (BaCO_3) を用いず、さらに、下記の表1に記載のモル比 (mol%) となるように秤量した以外は、発明例1と同様にして、従来例1に係る赤色蛍光体を作製した。

20

【0070】

【表1】

単位: mol%

	Ca	Sr	Ba	Eu	Si	Al
実施例1	3.1	3.1	24.9	2.2	66.0	0.7
比較例1	9.4	21.8	0.0	2.2	65.7	1.0

【0071】

(発明例2~15)

発明例1において、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸ストロンチウム (SrCO_3)、窒化ユウロピウム (EuN)、窒化シリコン (Si_3N_4)、窒化アルミニウム (AlN)、及びメラミン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) のそれぞれの原料の配合量を増減させ、配合比以外の条件は、発明例1と同様にして、発明例2~15に係る赤色蛍光体を作製した。

30

【0072】

<評価>

以上の発明例1~15及び従来例1に係る赤色蛍光体について、A)成分分析、B)反射率及びC)発光特性を評価した。

40

【0073】

A)成分分析

発明例1~15及び従来例1に対して、構成元素の質量分析を行い、各元素の原子数比(モル比)を算出した。カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ユウロピウム(Eu)、シリコン(Si)及びアルミニウム(Al)の各金属元素の成分比については、誘電結合高周波プラズマ-発光分光分析装置(島津製作所製;ICPS-8100)を用いてICP発光分光分析法にて質量分析を行った。酸素(O)及び窒素(N)については、酸素窒素分析装置(LECOジャパン製;ONH-836)を用いて、酸素(O)を不活性ガス搬送融解赤外吸収法により、窒素(N)を不活性ガス搬送融解伝導度法により質量分析を行った。そして、炭素(C)については、炭素硫黄分析装置(LECOジャパン製;CS-844)を用い、高周波加熱炉方式燃焼赤外線吸収法にて質量分析を行った。結果を、下記の

50

表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

なお、表 2 中、 X'_{Ca} 、 X'_{Sr} 、 X'_{Ba} 、 X'_{Eu} 、 RM_{Si} 、 RM_{Al} は以下のとおりに定義している。すなわち、 X'_{Ca} 、 X'_{Sr} 、 X'_{Ba} 、 X'_{Eu} は、既述の式 (4) ~ (7) を百分率表記したものであり、 RM_{Si} 、 RM_{Al} は、赤色蛍光体中の、O、N、C 以外の全金属元素に対する Si および Al それぞれの元素の原子数比 (%) に相当する。また、ここでは Si を広義の金属元素として扱っている。

【 0 0 7 5 】

$$X'_{Ca} = 100 \times n_{Ca} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr})$$

$$X'_{Sr} = 100 \times n_{Sr} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr})$$

$$X'_{Ba} = 100 \times n_{Ba} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr})$$

$$X'_{Eu} = 100 \times n_{Eu} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Eu})$$

$$RM_{Si} = 100 \times n_{Si} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Eu} + n_{Si} + n_{Al})$$

$$RM_{Al} = 100 \times n_{Al} / (n_{Ba} + n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Eu} + n_{Si} + n_{Al})$$

10

【 0 0 7 6 】

【表 2】

	X'_{Ca}	X'_{Sr}	X'_{Ba}	X'_{Eu}	RM_{Si}	RM_{Al}	O [mol%]	N [mol%]	C [mol%]	反射率 (550nm)	反射率 (555nm)	反射率 (580nm)	中心発光 波長 (nm)
従来例 1	31.2	68.8	0.0	3.9	70.8	1.00	0.98	49.0	0.45	32%	35%	55%	651
発明例 1	12.0	11.1	76.8	7.9	71.9	0.61	3.41	50.4	0.15	37%	41%	61%	651
発明例 2	10.9	0.1	89.0	7.9	71.6	0.65	4.10	50.5	0.12	39%	42%	62%	651
発明例 3	10.0	11.0	79.0	7.2	70.0	0.64	6.90	54.8	0.13	37%	40%	61%	654
発明例 4	11.4	12.7	75.8	8.5	72.9	0.70	1.66	54.8	0.15	35%	38%	58%	655
発明例 5	12.3	13.1	74.7	8.9	73.2	0.70	1.25	56.1	0.15	33%	36%	56%	657
発明例 6	10.7	23.9	65.4	7.7	69.6	0.75	2.74	54.4	0.18	33%	36%	57%	648
発明例 7	11.8	26.1	62.1	8.6	70.5	0.77	1.13	56.9	0.18	34%	37%	57%	653
発明例 8	11.7	0.2	88.1	7.6	71.9	0.69	8.74	56.0	0.08	39%	42%	60%	661
発明例 9	11.9	0.1	88.0	8.4	73.8	0.72	3.73	55.2	0.10	39%	42%	61%	658
発明例 10	10.0	10.4	79.5	7.0	67.6	2.02	6.14	52.8	0.13	36%	39%	59%	656
発明例 11	10.7	11.0	78.2	7.7	67.6	2.22	3.22	54.8	0.17	36%	40%	60%	653
発明例 12	12.1	12.6	75.3	8.9	73.6	2.10	1.71	54.5	0.10	37%	40%	60%	657
発明例 13	2.8	12.3	85.0	7.1	67.8	0.69	7.74	54.8	0.12	41%	44%	63%	647
発明例 14	2.9	13.1	84.0	7.7	70.2	0.70	4.33	55.1	0.13	42%	46%	66%	644
発明例 15	3.5	14.5	82.1	8.9	73.9	0.66	1.28	55.0	0.13	41%	45%	65%	644

20

30

【 0 0 7 7 】

なお、発明例 2、8、9 では、ストロンチウムの原料化合物として炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) を用いなかったものの、表 2 に記載のとおり、ストロンチウムが微量検出されている。これは、他の原料化合物にストロンチウムが不純物として含まれるためである。

【 0 0 7 8 】

B) 反射率

発明例 1 ~ 15 及び従来例 1 にかかる赤色蛍光体について、分光評価を行い、反射スペクトルを得た。分光評価にあたり、積分球ユニット (日本分光社製、ISF-513) を装着した蛍光分光光度計 (日本分光社製、FP-6000) を用いた。測定試料として、発明例 1 ~ 15 及び従来例 1 にかかる赤色蛍光体を蛍光分光光度計の粉体測定セル (日本分光社製、PSH-002) にそれぞれ設置した。粉体測定セルの窓ガラスは石英製であり、ガラス越しに反射の光学系にて測定を行った。なお、標準試料として、熱可塑性樹脂からなる白板 (Labsphere 社製、スペクトラロン) を用いた。

分光して照射する測定光 (励起光) の波長と、分光して測定する反射光の波長とを同じにし、励起側バンドパス; 5 nm、蛍光側バンドパス; 5 nm、波長走査; 200 nm / 分、レスポンス; 2 秒に設定して波長走査することで、蛍光体試料の同期スペクトルを得

40

50

た。一方、試料を白板とし、同様に同期スペクトルを得た。蛍光体試料の同期スペクトルを白板の同期スペクトルで規格化することで、蛍光分を除く蛍光体の反射スペクトルを得た。こうして、400nm～600nmまで1nm毎に反射スペクトルを得た。代表例として、発明例1, 2および従来例1にかかる赤色蛍光体の反射スペクトルを図5に示す。また、各試料の550nm、555nm及び580nmにおける反射率を表2に示す。

【0079】

C) 発光特性

発明例1～15及び従来例1にかかる赤色蛍光体について、発光特性を評価するために、前述の蛍光分光光度計を用いて、蛍光体の発光スペクトルを530nm～770nmまで1nm毎に測定した。代表例として、発明例1, 2および従来例1にかかる赤色蛍光体の発光スペクトルを図6に示す。なお、図6における発光強度比は、各赤色蛍光体の発光ピーク波長における発光強度を1として規格化したものである。発明例1～15及び従来例1のいずれも、中心発光波長は644nm～661nmの範囲内(平均:652nm)であった。なお、従来例1の中心発光波長における発光強度に対して、同じ励起光源を用いた場合、発明例1～15のそれぞれの中心発光波長における発光強度はいずれも同程度であり、低下が見られてもせいぜい5%程度であった。

10

【0080】

以上の結果から、以下のことが確認された。

発明例1～15にかかる赤色蛍光体は、アルカリ土類金属元素としてバリウム(Ba)を含む。そのため、波長550nm、555nm、580nmのいずれにおいても、バリウム(Ba)を含まない従来例1に比べて、発明例1～15の反射率が增大していることが確認された。特に、アルカリ土類金属元素に占めるバリウム(Ba)の原子数比(モル比)が75%を超える発明例1～4、8～15の赤色蛍光体では、波長550nmの反射率が35%以上であり、波長555nmの反射率が38%以上であり、波長580nmの反射率が58%以上であり、従来例1の反射率に比べて顕著に反射率を増大できたことが確認された。したがって、発明例1～15の赤色蛍光体を、青色発光ダイオードの発光面に緑蛍光体(又は黄色蛍光体)と混合して配置すれば、演色性に優れた白色光を実現することができる。

20

【産業上の利用可能性】

【0081】

本発明によれば、緑色域における反射率を増大させた赤色蛍光体及びその製造方法、並びにそれを用いた白色光源、照明装置及び表示装置を提供することができる。

30

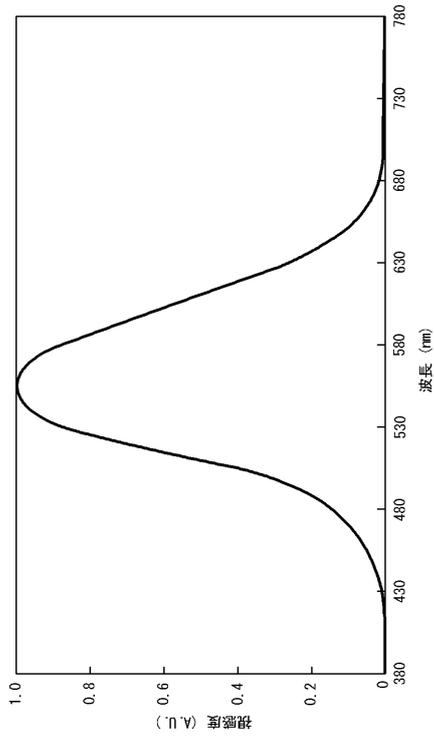
【符号の説明】

【0082】

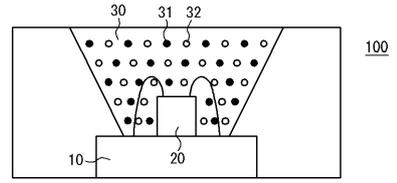
- 10・・・素子基板
- 20・・・青色発光ダイオード
- 30・・・混練物
- 31・・・緑色蛍光体31
- 32・・・赤色蛍光体32
- 50・・・基板
- 100・・・白色光源
- 200・・・照明装置
- 300・・・表示パネル
- 400・・・表示装置

40

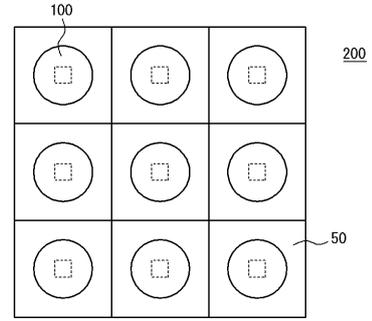
【 図 1 】



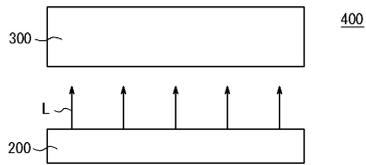
【 図 2 】



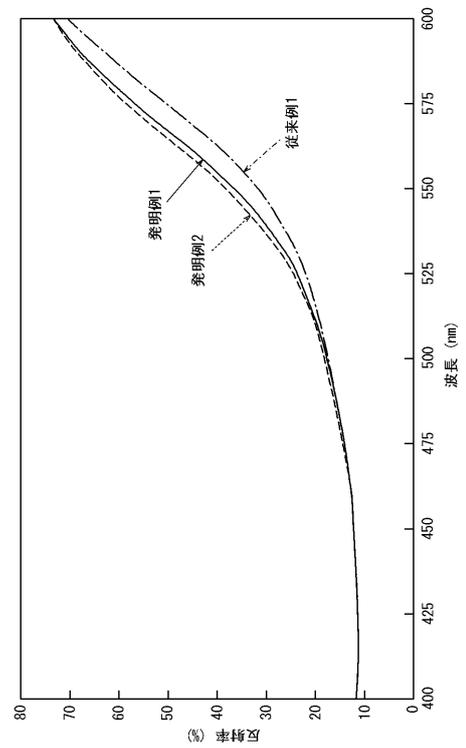
【 図 3 】



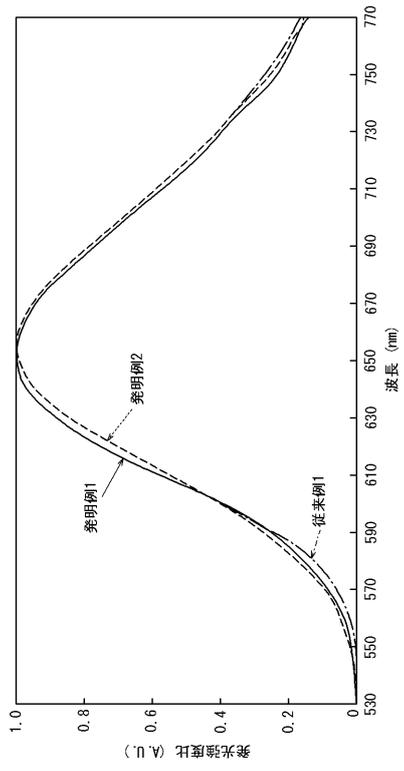
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)	
G 0 9 F	9/00	(2006.01)	F 2 1 S	2/00	4 8 2	5 G 4 3 5
H 0 1 L	33/50	(2010.01)	G 0 9 F	9/00	3 3 7	
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	H 0 1 L	33/50		
G 0 2 F	1/13357	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335		
F 2 1 Y	105/16	(2016.01)	G 0 2 F	1/13357		
F 2 1 Y	115/10	(2016.01)	F 2 1 Y	105:16		
			F 2 1 Y	115:10		

(72)発明者 菅野 正輝

東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 2H291 FA83Z FA85Z FB12 FB14 FB15 FC32 FD16
 2H391 AA03 AB04 AB06 AB32
 3K244 AA01 BA02 BA48 CA02 DA01 DA24
 4H001 CA02 CA05 CF02 XA06 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 XA38
 XA56 YA63
 5F142 AA25 BA32 CA02 CD02 CG03 DA02 DA12 DA22 DA23 DA32
 DA44 DA53 DA56 DA73 GA12 GA21 HA01
 5G435 AA04 BB12 EE29 GG27