

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4524470号  
(P4524470)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C09K 11/64 (2006.01)</b>	C09K 11/64	C Q D
<b>C09K 11/08 (2006.01)</b>	C09K 11/08	B
<b>C09K 11/65 (2006.01)</b>	C09K 11/08	J
<b>H01L 33/44 (2010.01)</b>	C09K 11/65	
<b>H01L 33/50 (2010.01)</b>	H01L 33/00	3 0 0
請求項の数 10 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-241308 (P2004-241308)  
 (22) 出願日 平成16年8月20日(2004.8.20)  
 (65) 公開番号 特開2006-57018 (P2006-57018A)  
 (43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)  
 審査請求日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(73) 特許権者 506334182  
 DOWAエレクトロニクス株式会社  
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号  
 (74) 代理人 100091362  
 弁理士 阿仁屋 節雄  
 (74) 代理人 100105256  
 弁理士 清野 仁  
 (72) 発明者 坂根 堅之  
 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同  
 和鉱業株式会社内  
 (72) 発明者 永富 晶  
 東京都千代田区丸の内一丁目8番2号 同  
 和鉱業株式会社内  
 審査官 中西 祐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体およびその製造方法、並びに当該蛍光体を用いた光源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式  $C a_m A l_a S i_b O_o N_n : E u$  で表記される蛍光体であって、  
 $m = 1、1.8 a / m 5.0、a = 2、a + b < 8、b / m = 4.0、o 1.0$   
 、および、 $n = 2 / 3 m + a + 4 / 3 b - 2 / 3 o$ 、であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

請求項1に記載の蛍光体であって、  
 一般式  $C a_m A l_a S i_b O_o N_n : E u_z$  と表記したとき、CaとEuとのモル比である  $z / (m + z)$  の値が、0.0001以上、0.5以下であることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】

請求項1または2に記載の蛍光体であって、  
 発光スペクトルにおけるピーク波長が570~620nmの範囲にあり、  
 発光の色度がxが0.5~0.6、yが0.4~0.5の範囲にあることを特徴とする  
 蛍光体。

【請求項4】

請求項1から3のいずれかに記載の蛍光体であって、  
 前記蛍光体の結晶系が六方晶であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の蛍光体であって、

前記蛍光体は粉末状であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の蛍光体であって、

前記蛍光体の平均粒度が  $20 \mu\text{m}$  以下、 $1.0 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 いずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、

C a、A l、S i の供給源として各元素の窒化物を用い、不活性雰囲気中にて  $1000$  以上の温度で焼成す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 から 6 のいずれかに記載の蛍光体と、第 1 の波長の光を発する発光部とを有し、前記第 1 の波長の光の一部または全部を励起光とし、前記蛍光体を前記第 1 の波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源。

【請求項 9】

前記第 1 の波長とは、 $250 \text{nm}$  ~  $550 \text{nm}$  の波長であることを特徴とする請求項 8 に記載の光源。

【請求項 10】

前記第 1 の波長の光を発する発光部が LED であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はブラウン管(CRT)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイ(PDP)などのディスプレイ、蛍光灯、蛍光表示管などの照明装置や、液晶バックライト用などの光源に使用される蛍光体およびその製造方法、並びに当該蛍光体を用いた白色LEDを始めとする光源に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、照明装置として用いられている放電式蛍光灯、白熱電球などは、水銀などの有害な物質が含まれている、寿命が短い、発熱が激しいといった諸問題を抱えている。ここで、これらの諸問題を解決できる照明装置として、例えば、白色LED照明が提案されている。そして、近年になって白色LED照明に必要とされる青色や近紫外・紫外に発光する高輝度LEDが次々と開発され、白色LED照明の実用化へ向けて研究、開発が盛んに行われている。この白色LED照明が実用化されれば、熱の発生が少ないこと、半導体素子と蛍光体とから構成されているため従来の白熱電球のようにフィラメントが切れることがなく長寿命であること、水銀などの有害な物質が不要であることといった利点があり、理想的な照明装置である。

【0003】

現在、白色LED照明の方式としては2つ提案されている。一つは、高輝度赤色LED(R)と、高輝度青色LED(B)と、高輝度緑色LED(G)との3原色LEDを使用するマルチチップ型方式である。もう一つは、近年になって開発された高輝度紫外LED、高輝度青色LED等のLEDと、そのLEDから発生する紫外～青色の光で励起される蛍光体とを合わせたワンチップ型方式である。

【0004】

マルチチップ型は、R・G・Bの3種類のLEDを基板に実装してモジュール光源化したものと、R・G・Bの3種類のLEDを1チップ化した1チップLED型がある。光度、輝度の観点では、マルチチップ型が1チップLED型を上回るものの、マルチチップ型はモジュール光源であるためR・G・Bを混色するための導光路が複雑、高コスト化といった問題がある。一方、1チップLED型は、R・G・Bの3種類のLEDを1チップ化するためパッケージが大きくなる上、各LEDの駆動電圧、光出力に差異があり、温度特性、寿命も異なるといった問題がある。さ

10

20

30

40

50

らにマルチチップ型および1チップLED型とも、発光スペクトルがシャープであるため白色光の発光スペクトルが太陽スペクトルとはほど遠く演色性が悪い。しかし、上述したように光度、輝度が優れていることや、R・G・BのLEDの光出力を制御することにより任意の光を作り出すことができるという利点を生かし、液晶用バックライト光源や大型フルカラーLEDディスプレイとして使用されている。

#### 【0005】

一方、ワンチップ型方式は1つのLEDと蛍光体との組合わせであるため、小型化が可能であり、発光を混色するための導光路が単純であり、そして、各LEDの駆動電圧、光出力、温度特性などの差異を考慮する必要がないため、低コスト化が可能である。さらには、蛍光体としてブロードな発光スペクトルを持つものを使用することにより、白色の発光スペクトルを太陽スペクトルに近づけ、演色性を向上できる可能性があることなど照明用光源として好ましい特徴を有している。このため、次世代照明としては、マルチチップ型方式に比べワンチップ型方式に注目が集まっている。

10

#### 【0006】

この高輝度LEDと蛍光体とを組合わせたワンチップ型白色LEDには、さらに2つの方式が考えられている。一つは、高輝度青色LEDと、当該LEDから発生する青色の光により励起され黄色発光する蛍光体とを組合わせ、LEDの青色発光と蛍光体の黄色発光との補色関係を利用して白色を得るものである。もう一つは、近紫外・紫外発光するLEDと、当該LEDから発生する近紫外、紫外の光により励起され赤色(R)発光する蛍光体、緑色(G)発光する蛍光体、青色(B)発光する蛍光体とを組合わせ、当該R・G・B他の蛍光体から得られる光を混色して白色光を得るものである。

20

#### 【0007】

前者の、高輝度青色LEDと当該LEDから発生する青色の光により励起され黄色発光する蛍光体とを組み合わせた白色LEDとしては、高輝度青色LEDと黄色蛍光体  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$  とを組み合わせたものが提案されている。当該白色LEDは、青色光と黄色光とが補色関係にあることを利用し、使用する蛍光体の種類が少なくすむといった利点を持っている。さらに蛍光体として用いている  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$  は、高輝度青色LEDの発光波長450 nm付近に励起ピークを持っているため、高効率で発光し高輝度の白色LEDを得ることが可能である。

#### 【0008】

しかし、高輝度青色LEDと黄色蛍光体  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$  との組み合わせによる白色LED照明は、可視光領域の長波長側の発光が不足してしまうため、若干青みを帯びた白色の発光が得られるのみで、電球のようなやや赤みを帯びた白色発光を得ることができない。さらに、発光スペクトルにおいて波長600 nm ~ 650 nm付近の赤色光が不足しており、演色性が劣るといった問題がある。

30

#### 【0009】

後者は、近紫外・紫外発光するLEDと、当該LEDから発生する近紫外、紫外の光により励起され赤色(R)発光する蛍光体、緑色(G)発光する蛍光体、青色(B)発光する蛍光体等とを組合わせ、当該R・G・B等の蛍光体から得られる発光を混色して白色を得るものである。このR・G・B等の発光の混合により白色発光を得る方法は、当該R・G・Bの組み合わせや混合比などを制御することにより、白色光以外にも任意の発光色を得ることが可能であることに加え、補色関係ではなくR・G・Bを使用した混色関係により白色発光を得ているため、演色性に優れているといった特徴を持っている。そして、当該用途に使用される蛍光体としては、赤色蛍光体であれば、例えば、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$ 、 $(La, Mn, Sm)_2O_2S \cdot Ga_2O_3:Eu$  があり、緑色蛍光体であれば、例えば、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $BAM:Eu, Mn$ 、 $Ba_2SiO_4:Eu$  があり、青色蛍光体であれば、例えば、 $BAM:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl:Eu$  がある。

40

#### 【0010】

この、近紫外・紫外LEDとR・G・B他の蛍光体との組み合わせによる白色LED照明においては、R・G・B他の蛍光体のうち赤色蛍光体が、他色の蛍光体に比べて近紫外・紫外領域

50

における励起範囲において励起効率が低く、発光効率が劣る。このため、R・G・B他の蛍光体の組み合わせにおいて、赤色蛍光体のみ混合割合を多くせざるを得ず、輝度を向上させる緑色蛍光体などの混合割合が不足し高輝度の白色が得られない。さらに、従来の技術に係る赤色蛍光体の発光スペクトルがシャープであるため、得られる白色光の演色性に不満が残るといった問題がある。

【0011】

上述した、青色LEDと黄色蛍光体との組み合わせによる白色LED照明において波長600 nm ~ 650 nm付近の赤色光が不足する問題や、近紫外・紫外LEDとR・G・B他の蛍光体との組み合わせによる白色LED照明において赤色蛍光体が有する問題を解決するために、長波長側の範囲まで広く平坦な励起帯を持ち、黄色から赤色にブロードな発光ピークが得られるオキシ窒化物ガラス蛍光体（例えば、特許文献1参照）、サイアロンを母体とする蛍光体（例えば、特許文献2、3、4、5参照）、シリコンナイトライド系などの蛍光体（例えば、特許文献6、7参照）が提案されている。そして、これら窒素を含有した蛍光体は、酸化物系蛍光体などと比較して共有結合の割合が多くなるため、波長400 nm以上の光においても良好な励起帯を持つといった特徴がある。

10

【0012】

【特許文献1】特開2001-214162号公報

【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】特開2003-124527号公報

【特許文献5】特開2004-67837号公報

【特許文献6】特表2003-515655号公報

【特許文献7】特開2003-277746号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、本発明者らの検討によると、従来の赤色蛍光体は勿論、オキシ窒化物ガラス蛍光体、サイアロンを母体とする蛍光体、シリコンナイトライド系蛍光体などの窒素を有する蛍光体と、他色の蛍光体とを混合した蛍光体を、例えば近紫外・紫外LEDや青色LED等と組み合わせても、得られる白色光の輝度には不満が残るものであった。ここで、本発明者らは、当該白色光の輝度に関する問題を研究した結果、上述した窒素を有する蛍光体であっても、近紫外・紫外や青色の励起光における発光効率が満足すべき水準になく、発光強度および輝度が、不足していることが判明した。この発光強度および輝度の不足のため、近紫外・紫外LEDや青色LED等と、上述した窒素を有する蛍光体とを組み合わせるワンチップ型白色LEDを作製した場合に、輝度が不十分になってしまうとともに、波長600 nm ~ 650 nm付近における橙色～赤色の発光スペクトルが不足するため演色性に不満が残る結果となったのであると考えられた。

30

【0014】

本発明は、上述の課題を考慮してなされたもので、黄色から赤色（波長570 nm ~ 620 nm）の範囲にブロードな発光スペクトルを持ち、近紫外・紫外から緑色（波長250 nm ~ 550 nm）という長波長側に、範囲が広く平坦な励起帯を有し、発光効率、輝度に優れた蛍光体およびその製造方法、並びに当該蛍光体を用いた白色LEDを始めとする光源を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上述の課題を解決するため、多種の蛍光体組成に関する研究を進めた結果、従来の蛍光体と比較して、付活剤によって置換することのできるサイトが多い母体組成を有する蛍光体を調製することで、発光強度および輝度が高い上に高効率で、且つ製造が容易な新規な蛍光体を得ることができるとに想到したものである。

【0016】

50

上述の課題を解決するための第1の構成は、  
一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ で表記される蛍光体であって（M元素はII価の価数をとる元素であり、A元素はIII価の価数をとる元素であり、B元素はIV価の価数をとる元素であり、Oは酸素であり、Nは窒素であり、Z元素は付活剤である。）

$m = 1$ 、 $a + b < 8$ 、 $o = 1.0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0017】

第2の構成は、

第1の構成に記載の蛍光体であって、

$1.8 < a/m < 5.0$ 、 $3.0 < b/m < 6.2$ 、であることを特徴とする蛍光体である。

10

【0018】

第3の構成は、

第1または第2の構成に記載の蛍光体であって、

$a = 2$ 、 $4.0 < b/m < 5.5$ 、であることを特徴とする蛍光体である。

【0019】

第4の構成は、

第3の構成に記載の蛍光体であって、 $b/m = 4.0$ であることを特徴とする蛍光体である。

【0020】

第5の構成は、

第1から第4の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、II価の原子価をとる希土類元素、から選択される1種以上の元素であり、

A元素は、B（ホウ素）、Al、Ga、In、Tl、Y、Sc、P、As、Sb、Bi、から選択される1種以上の元素であり、

B元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zr、から選択される1種以上の元素であり、

Z元素は、希土類元素、遷移金属元素、から選択される1種以上の元素であることを特徴とする蛍光体である。

20

【0021】

第6の構成は、

第1から第5の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

A元素はAl、B元素はSiであることを特徴とする蛍光体である。

30

【0022】

第7の構成は、

第1から第6の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

M元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、から選択される1種以上の元素であることを特徴とする蛍光体である。

【0023】

第8の構成は、

第1から第7の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

Z元素は、Eu、Mn、Ce、Tb、から選択される1種以上の元素であることを特徴とする蛍光体である。

40

【0024】

第9の構成は、

第1から第8の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

Z元素はEuであることを特徴とする蛍光体である。

【0025】

第10の構成は、

第1から第9の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

50

M元素はCa、A元素はAl、B元素はSiであることを特徴とする蛍光体である。

【0026】

第11の構成は、

第1から第10の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

一般式 $MmAaBbOoNn:Zz$ と表記したとき、M元素とZ元素とのモル比である $z / (m + z)$ の値が、0.0001以上、0.5以下であることを特徴とする蛍光体である。

【0027】

第12の構成は、

8.4 ~ 13.5重量%のCaと、11.7 ~ 17.9重量%のAlと、29.8 ~ 41.7重量%のSiと、0 ~ 5.0重量%のOと、30.5 ~ 37.0重量%のNと、0.01 ~ 5.0重量%のEuとを含み、発光スペクトルにおけるピーク波長が570 ~ 620 nmの範囲にあり、発光の色度がxが0.5 ~ 0.6、yが0.4 ~ 0.5の範囲にあることを特徴とする蛍光体である。

10

【0028】

第13の構成は、

第1から第12の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

前記蛍光体の結晶系が六方晶であることを特徴とする蛍光体である。

【0029】

第14の構成は、

第1から第13の構成のいずれかに記載の蛍光体であって、

前記蛍光体は粉末状であることを特徴とする蛍光体である。

20

【0030】

第15の構成は、

第14の構成に記載の蛍光体であって、

前記蛍光体の平均粒度が20  $\mu$ m以下、1.0  $\mu$ m以上であることを特徴とする蛍光体である。

【0031】

第16の構成は、

第1から第15の構成のいずれかに記載の蛍光体の製造方法であって、

M元素、A元素、およびB元素の供給源として各元素の窒化物を用い、不活性雰囲気中に1000以上の温度で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法である。

30

【0032】

第17の構成は、

第1から第15の構成のいずれかに記載の蛍光体と、第1の波長の光を発する発光部とを有し、前記第1の波長の光の一部または全部を励起光とし、前記蛍光体を前記第1の波長と異なる波長で発光させることを特徴とする光源である。

【0033】

第18の構成は、

前記第1の波長とは、250 nm ~ 550 nmの波長であることを特徴とする第17の構成に記載の光源である。

40

【0034】

第19の構成は、

前記第1の波長の光を発する発光部がLEDであることを特徴とする第17または第18の構成に記載の光源である。

【発明の効果】

【0035】

第1から第15の構成に係る蛍光体は、黄色から赤色(波長570 nm ~ 620 nm)の範囲にブロードな発光スペクトルを持ち、近紫外・紫外から緑色(波長250 nm ~ 550 nm)という長波長側に、範囲が広く平坦な励起帯を有し、発光強度および輝度が高い上に高効率な発光をおこなう蛍光体である。

50

## 【0036】

第16の構成の構成によれば、

第1から第15の構成のいずれかに記載の蛍光体を、安価な製造コストで容易に製造することができる。

## 【0037】

第17または第18の構成によれば、演色性に優れた所望の発光色を有し、発光強度および輝度が高い上に高効率な光源を得ることができる。

## 【0038】

第19の構成によれば、演色性に優れた所望の発光色を有し、発光強度および輝度が高い上に高効率なLEDを得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0039】

本発明に係る蛍光体は、一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ と表記される母体構造を有する蛍光体である。ここでM元素は、前記蛍光体中においてII価の価数をとる元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。A元素は、前記蛍光体中においてIII価の価数をとる少なくとも1種以上の元素である。B元素は、前記蛍光体中においてIV価の価数をとる少なくとも1種以上の元素である。Oは酸素である。Nは窒素である。Z元素は、前記蛍光体中において付活剤として作用する元素であって、希土類元素または遷移金属元素から選択される少なくとも1種以上の元素である。

## 【0040】

さらに、当該蛍光体において、 $m$ が  $m = 1$  であり、 $a + b$ が  $a + b < 8$  の範囲にあり、酸素が  $o = 1.0$  の範囲にあり、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$  であることを特徴とし、より好ましくは、 $a/m$ が  $1.8 < a/m < 5.0$  の範囲にあり、 $b/m$ が  $3.0 < b/m < 6.2$  の範囲であることを特徴としている。

## 【0041】

上述の特徴を有する本発明に係る蛍光体は、黄色から赤色（ピーク波長570 nm ~ 620 nm）の範囲にブロードな発光スペクトルを持ち、近紫外・紫外から緑色（波長250 nm ~ 550 nm）という長波長側に、範囲が広く平坦な励起帯を持ち、高効率な発光が得られるので、当該蛍光体と適宜な他色の蛍光体とを混合し、近紫外・紫外LEDや青色LED等の発光部と組み合わせることで、演色性に優れた所望の発光色を有し、発光強度および輝度が高い上に高効率の発光を得ることができた。

## 【0042】

ここで本発明に係る蛍光体が、長波長側に範囲が広く平坦な励起帯を持つことによりもたらされる効果について説明する。

汎用される黄色蛍光体であるYAG:Ceを例とすると、当該YAG:Ceを、青色LEDが発する青色光で発光させる場合には、当該YAG:Ceが青色LEDの発光波長において高効率な励起帯を有するために良好な黄色発光を得ることができる。しかし、当該YAG:Ceを、近紫外・紫外LEDが発する近紫外・紫外光で発光させる場合には、当該YAG:Ceは近紫外・紫外LEDの発光波長において低効率な励起帯を有するために、十分な発光が得られなくなってしまう。さらに、当該YAG:Ceが有する励起帯の帯域が狭いために、青色LEDの青色光で励起させる場合においても、当該青色LEDの製造時におけるばらつきにより発光波長が変化し、当該青色LEDの発光波長がYAG:Ceの最適な励起帯の範囲から外れてしまうと、青色と黄色の波長バランスが崩れるという事態に至ることがある。そして、当該事態に至ると、青色光と黄色光とを合成させて得られる白色光の色調が変化するという問題が発生する。故に、白色LEDを始めとする各種光源に用いる蛍光体に対しては、近紫外・紫外から緑色（250 nm ~ 550 nm）という長波長側まで広い範囲に平坦な励起帯を持つ蛍光体を開発する必要があると考えたが、本発明に係る蛍光体は、当該必要性を満足するものであった。

## 【0043】

次に、本発明に係る蛍光体が、黄色から赤色（ピーク波長570 nm ~ 620 nm）の範囲において高効率な発光が得られることにより、もたらされる効果について説明する。

従来の技術に係る、黄色から赤色（波長570 nm ~ 620 nm）に発光スペクトルのピークを持つ黄色～赤色蛍光体は、青色や緑色を発光する蛍光体と比較すると発光強度、および輝度が低かった。このため、複数色の蛍光体と混合し、近紫外・紫外LEDと組み合わせて所定の発光色を得ようとする際には、黄色～赤色蛍光体の配合比を他色の蛍光体に較べて増量することにより、黄色～赤色の発光量を補う方法をとらざるを得なかった。しかし、この黄色～赤色蛍光体を増量する方法をとると、輝度を稼ぐことのできる緑色蛍光体や青色蛍光体の配合比が少なくなってしまうため、発光色は目的とするものが得られても、輝度が十分でない光源となってしまう問題があった。ここで、本発明に係る蛍光体は、黄色から赤色（波長570 nm ~ 620 nm）の範囲に発光スペクトルのピークを持ち、発光強度および輝度の高い上、高効率な発光が得られるため、当該輝度が不足するという問題を解決

10

#### 【0044】

最後に、本発明に係る蛍光体を用いることで、演色性の高い発光を得られることについて説明する。

演色性とは、光源の種類によって、光が照射された物の色の見え方が変わって見えることを指す。光源の種類による、照明された物の色の再現性を示す演色性は、一般的に平均演色評価数(Ra)によって数値的に表すことができる。基準光で見た場合と全く同じ色が再現できれば最良の(Ra = 100)となり、色の差異が大きくなるほどRa値が低下する。(Ra < 100)

勿論、照明用光源としては、色の見え方が基準光を用いた場合と同じであるほど好ましいわけであるが、基準光が、可視光全域にわたりムラなく均一な光の密度を持った白色光源であるのに対し、既存の白色LED照明は、可視光領域のある波長では光の密度が高く、ある波長では低いといったように光の密度にムラがあるため、光の密度が不足している波長域では色再現性が悪く演色性が低下してしまう。

20

#### 【0045】

例えば、高輝度青色LEDと、汎用的な蛍光体である黄色蛍光体のYAG:Ceとを組み合わせ、白色光源を得る場合について説明する。

YAG:Ceは、上述したように発光波長が約560 nm付近であり、視感度に対しての発光効率は最も良い発光スペクトルをもつ蛍光体である。そして、YAG:Ceと高輝度青色LEDとを組合せて白色光を得た場合、当該白色光は、輝度（視感度）の観点では十分であるが、橙色～赤色にあたる波長600 nm～650 nmの発光色が不足してしまうため、赤色の物体に当該白色光を照明した場合、赤色がくすんで見える現象が起こる。即ち、当該白色光の演色性は低い。

30

#### 【0046】

また、例えば、近紫外・紫外LEDとR・G・B他の蛍光体とを組み合わせ、白色光源を得る場合について説明する。

R・G・B他の蛍光体として、赤色蛍光体に $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ を用いると、橙色～赤色にあたる波長600 nm～650 nmに発光スペクトルが現れるため、上述したYAG:Ceと高輝度青色LEDとの組み合わせによる白色光源に比べ演色性は向上する。しかし、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ の発光スペクトルはシャープであり、光の密度が不足している部分が存在するため、やはり満足のいく演色性は得られない。

40

#### 【0047】

結局のところ、演色性の高い発光を得るためには、高輝度青色LEDや近紫外・紫外LED等の発光部と組み合わせる蛍光体として、黄色から赤色（波長570 nm ~ 620 nm）の範囲にピークを持ち、発光スペクトルがブロードである上に、十分な発光強度を有する蛍光体が求められることが判明した。そして本発明に係る蛍光体は、当該必要性を満足するものであった。

#### 【0048】

本発明に係る蛍光体が、黄色から赤色（波長570 nm ~ 620 nm付近）の範囲にピークを持つとともにブロードな発光スペクトルを有し、長波長側に範囲が広く平坦な励起帯を持

50



ち、高効率な発光をおこなうことができる詳細な理由は不明であるが、概ね次のように考えられる。

まず、 $m$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $o$ 、 $n$ の値が上述の範囲にあることで、当該蛍光体がとる結晶構造において、付活剤が規則的に存在することができ、また、発光に使用される励起エネルギーの伝達が効率よく行われるため光効率が向上するのではないかと考えられる。

【0049】

次に、 $m$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $o$ 、 $n$ の値が上述の範囲にあると、当該蛍光体が化学的に安定な組成となる。すると、当該蛍光体中に、発光に寄与しない不純物相が生じにくくなるため、発光強度の低下が抑制されるのではないかと考えられる。つまり、不純物相が多く生じた場合には、励起光が照射される単位面積当たりの蛍光体量が減少してしまうこと、および、不純物相が、励起光や発光を吸収してしまうことにより、蛍光体の発光効率が低下し、高い発光強度が得られないのではないかと考えられる。

【0050】

当該推論は、焼成後の蛍光体に対するX線回折測定において、 $m$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $o$ 、 $n$ の値が上述の範囲にあると $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの不純物相のピークを確認することができないか、確認できても低い回折強度であるのに対し、上述の範囲外にあると $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ など、不純物相の顕著なピークを確認することができることから裏付けられる。従って、焼成後の蛍光体に対するX線回折パターン中に前記不純物相のピークが見られないという特徴は、測定対象である蛍光体が、高い発光強度や長波長側に範囲が広く平坦な励起帯を有していることを示していると考えられる。

【0051】

本発明に係る蛍光体は酸素の含有量が少ないことが好ましいが、現実には若干の酸素を含有している。この酸素は、当初から原料に含有されていた酸素、原料の秤量時、混合時および焼成時において原料の表面が酸化したことで混入した酸素、さらに焼成後に蛍光体表面に吸着した酸素であると考えられる。後述する実施例の結果から判断すると、当該酸素含有量は少ないほど発光強度の高い蛍光体が得られるが、当該蛍光体の質量に対し、5.0 wt%以下の含有量であれば発光強度の低下も小さく、十分に実用が可能な蛍光体となる。そしてこのとき、当該蛍光体の一般式 $\text{MmAaBbOoNn:Z}$ において、使用される原料および配合比により算出される $o$ の値の範囲を規定すると $o < 1.0$ 以下となる。

尚、組成分析結果より算出した $o$ の値と、使用される原料および配合比より算出した $o$ の値とを比較した場合に、若干のずれが生じるのは、使用される原料および配合比より $o$ を算出する際には、上述したような、当初から原料に含有していた酸素や表面に付着していた酸素、原料の秤量時、混合時および焼成時において原料の表面が酸化したことで混入する酸素、さらに焼成後に蛍光体表面に吸着される酸素を考慮していないためであると考えられる。

【0052】

さらに、上述した組成式 $\text{MmAaBbOoNn:Z}$ の組成を有する蛍光体において、 $M$ 元素が+II価、 $A$ 元素が+III価、 $B$ 元素が+IV価の元素であり、窒素が-III価の元素であることから $m$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $o$ 、 $n$ が、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ となる組成であるとき、各元素の価数を足し合わせるとゼロとなることから、当該蛍光体は、さらに安定な化合物となり好ましい。特に、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $4.0 < b/m < 5.5$ 、さらに好ましくは、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $b/m = 4.0$ となる場合は、特に高い発光強度や長波長側に範囲が広く平坦な励起帯特性を有する蛍光体となることが判明した。尤も、いずれの場合でも、蛍光体の組成を示す組成式からの若干の組成のずれは許容される。

【0053】

一方、前記 $M$ 元素は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Zn}$ 、並びにII価の原子価をとる希土類元素の中から選ばれる少なくとも1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Zn}$ から選択される少なくとも1つ以上の元素であることがより好ましく、最も好ましくは $\text{Ca}$ である。

前記 $A$ 元素は、 $\text{B}$ (ホウ素)、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ の中から選ばれる

少なくとも1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、B、Al、Gaから選択される少なくとも1つ以上の元素であることがより好ましく、最も好ましくはAlである。Alは、窒化物であるAlNが一般的な熱伝材料や構造材料として用いられており、入手容易且つ安価であり加えて環境負荷も小さく好ましい。

前記B元素は、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zrの中から選ばれる少なくとも1種類以上の元素であることが好ましく、さらには、Siおよび/またはGeであることが好ましく、最も好ましくはSiである。Siは、窒化物であるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が一般的な熱伝材料や構造材料として用いられており、入手容易且つ安価であり加えて環境負荷も小さく好ましい。

尚、前記Z元素については後述する。

10

#### 【0054】

ここで、本発明に係る蛍光体の一般式MmAaBbOoNn:Zにおいて、 $a + b = 12$ 、 $o + n = 16$ であり、A元素がAl、B元素がSiである場合、当該蛍光体は、所謂サイアロン蛍光体となるが、上述した組成範囲では、従来のサイアロン蛍光体とは異なる組成を有する、新規組成のサイアロン蛍光体となった。一般にサイアロンは、熱的・機械的特性および化学的安定性に優れ、過酷な環境下でも高い耐久性を示す。そのため、サイアロンを母体とする蛍光体については盛んに研究が行われ、例えば、上述した特許文献2～5に示すような提案がなされている。しかし、従来の組成を有するサイアロン蛍光体は、「発明が解決しようとする課題」欄にて説明したように、近紫外・紫外や青色の励起光における発光効率が満足すべき水準になく、発光強度、および輝度に不満が残るものであった。

20

#### 【0055】

これに対し、本発明に係る蛍光体では、付活剤によって置換することのできるM元素のサイトが多い母体組成とし、従来のサイアロン蛍光体組成とは異なった、新規な組成に想到することで、発光強度、および輝度が高い蛍光体を得ることができた。即ち、例えば特許文献2から5に示すサイアロン蛍光体は、一般式Mm<sub>1</sub>(Al, Si)<sub>12</sub>(O, N)<sub>16</sub>:Zで表記すると、m<sub>1</sub>の値は0 < m<sub>1</sub> < 1.5の範囲である。これに対し、上述した組成範囲の場合に、本発明に係るサイアロン蛍光体を一般式Mm<sub>1</sub>(Al, Si)<sub>12</sub>(O, N)<sub>16</sub>:Zの形式で表記すると、m<sub>1</sub> > 1.5となり、従来の蛍光体が有する組成と比較して多くのM元素(Ca)を固溶し、且つ、m<sub>1</sub>とa、m<sub>1</sub>とbの関係においても、1.8 < a/m<sub>1</sub> < 5.0、3.0 < b/m<sub>1</sub> < 6.2を満たし、さらに、酸素含有量が少ないほど、発光特性が向上するという特徴を持ち、高い発光強度を示すことを見出した。

30

これらの特徴を有する結果、当該新規な組成を持つ本発明に係る蛍光体は、励起光の発光部(例えばLED)から発する熱や紫外線、当該蛍光体を用いた光源の製造工程における熱や水分などに対する耐久性においても、優れた蛍光体になると考えられる。

#### 【0056】

前記Z元素は、蛍光体の母体構造におけるM元素の一部を置換した形で配合される、希土類元素または遷移金属元素から選択される少なくとも1種類以上の元素である。本発明に係る蛍光体を用いた白色LEDを始めとする各種の光源に、十分な演色性を発揮させる観点からは、当該蛍光体の発光スペクトルが半値幅の広いであることが好ましい。そして、当該観点からZ元素は、Eu、Mn、Ce、Tbから選択される少なくとも1種類以上の元素であることが好ましい。中でもZ元素としてEuを用いると、当該蛍光体は黄色から橙色にかけての強い発光を示すため、演色性を高める効果を有し発光効率も高いので、白色LEDを始めとする各種光源の付活剤として最も好ましい。

40

#### 【0057】

一方、Z元素を選択することにより、本発明に係る蛍光体の発光のピーク波長を可変することができる。

#### 【0058】

また、Z元素の添加量は、本発明に係る蛍光体を一般式MmAaBbOoNn:Zz(但し、 $m = 1$ 、 $a + b < 8$ 、 $o > 1.0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ )と表記した際、M元素と付活剤Z元素とのモル比 $z/(m+z)$ において、0.0001以上、0.50以下の範囲にあることが好ましい。M元

50

素とZ元素とのモル比 $z/(m+z)$ が当該範囲にあると、付活剤(Z元素)の含有量の過剰に起因する濃度消光による発光効率の低下を回避でき、他方、付活剤(Z元素)の含有量の過剰に起因する発光寄与原子の不足による発光効率の低下も回避できる。さらに、当該 $z/(m+z)$ の値が、0.001以上、0.30以下の範囲内であるとより好ましい。但し、当該 $z/(m+z)$ の値の範囲の最適値は、付活剤(Z元素)の種類およびM元素の種類により若干変動する。さらに、付活剤(Z元素)の添加量制御によっても、当該蛍光体の発光のピーク波長をシフトして設定することができ、得られた光源において輝度の調整の際に有益である。

【0059】

ここで、本発明に係る蛍光体(一般式 $MmAaBbOoNn:Z$ )において、M元素としてCa、A元素としてAl、B元素としてSi、Z元素としてEuをとり、 $m = 1$ 、 $a = 2$ 、 $4.0 < b/m < 5.5$ 、 $0 < o < 1.0$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ であるとき、当該蛍光体を構成する元素の重量比を求めたところ、Caは8.4 ~ 13.5重量%、Alは11.7 ~ 17.9重量%、Siは29.8 ~ 41.7重量%、酸素は0 ~ 5.0重量%、窒素は30.5 ~ 37重量%、Euは0.01 ~ 5.0重量%(但し、Ca、Alには $\pm 1.0$ 重量%、Siには $\pm 2.0$ 重量%の誤差を見込み、酸素、Euはより好ましい範囲を選択した。)となった。このとき、当該蛍光体は十分な発光強度を示し、発光の色度がxが0.5 ~ 0.6、yが0.4 ~ 0.5の範囲にあるという、好ましい発光特性を示した。

【0060】

尚、本発明に係る蛍光体は、後述するように六方晶の結晶構造を有していた。

【0061】

本発明に係る蛍光体は粉末状にすることで、白色LEDを始めとする多様な光源へ、容易に適用可能となる。ここで当該蛍光体を粉体の形で用いる場合は、当該蛍光体粉体の平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは、蛍光体粉体において発光は主に粒子表面で起こると考えられるため、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、粉体単位重量あたりの表面積を確保でき輝度の低下を回避できるからである。さらに、当該粉体をペースト状とし、蛍光体素子等に塗布した場合にも当該粉体の密度を高めることができ、この観点からも輝度の低下を回避することができる。また、本発明者らの検討によると、詳細な理由は不明であるが、蛍光体粉末の発光効率の観点から、平均粒径が $1.0 \mu\text{m}$ より大きいことが好ましいことも判明した。以上のことより、本発明に係る蛍光体の粉体の平均粒径は、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0062】

本発明に係る蛍光体は、発光スペクトルが黄色から赤色(波長 $570 \text{ nm} \sim 620 \text{ nm}$ )の範囲にピークを持ち、ピーク形状はブロードであるため、演色性の観点からは白色LED用蛍光体としてふさわしい。さらに、励起帯が紫外 ~ 緑色(波長域 $250 \sim 550 \text{ nm}$ )の広範囲に平坦な励起帯を有するため、例えば、ワンチップ型白色LEDとして提案されている高輝度青色LED(波長 $460 \text{ nm}$ 付近)の青色発光と蛍光体の黄色発光の補色関係とを利用して白色を得る方式のLEDにも、近紫外・紫外発光(波長 $380 \sim 410 \text{ nm}$ 付近)するLEDと当該LEDから発生する近紫外・紫外光により励起され赤色(R)発光する蛍光体、緑色(G)発光する蛍光体、青色(B)発光する蛍光体とを組み合わせ、当該R・G・B他の蛍光体から得られる光の混色を利用して白色を得る方式のLEDのどちらでにも、最高の発光強度に近い状態を發揮させながら使用することが可能である。即ち、紫外 ~ 青色の光を発する発光部と当該蛍光体試料を組み合わせることにより、高出力、演色性の良い白色光源および白色LED、さらにはこれらを使用した照明ユニットを得ることができる。

【0063】

例えば、粉体状となった本発明に係る蛍光体を、公知の方法により、発光部(特に、波長域 $250 \text{ nm}$ から $550 \text{ nm}$ のいずれかの光を発光する発光部)と組み合わせることで、多様なディスプレイ装置、照明ユニットを製造することができる。また例えば、粉体状となった本発明に係る蛍光体を、公知の方法により、紫外光を発生する放電灯と組み合わせることで蛍光灯や照明ユニットやディスプレイ装置を製造することができ、また、粉体状となった本発明に係る蛍光体を、公知の方法により、紫外から青色発光するLED発光素子と組

10

20

30

40

50

み合わせることで、照明ユニットやディスプレイ装置を製造することができる。

【0064】

次に、本発明に係る蛍光体の製造方法例について、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$  (但し、 $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.050$ とし、 $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}_{0.050}$ となる。)の製造を例として説明する。

【0065】

M元素、A元素、B元素の各窒化物原料は市販の原料でよいが、純度は高い方が好ましいことから、好ましくは2N以上、さらに好ましくは3N以上のものを準備する。各原料粒子の粒径は、一般的には、反応を促進させる観点から微粒子の方が好ましいが、原料の粒径、形状により、得られる蛍光体の粒径、形状も変化する。このため、最終的に得られる蛍光体に求められる粒径に合わせて、近似の粒径を有する窒化物原料を準備すればよい。Z元素の原料は市販の窒化物原料、もしくは単体金属が好ましいが、添加量が少量であるため酸化物を用いても問題はない。やはり純度は高い方が好ましく、好ましくは2N以上、さらに好ましくは3N以上のものを準備する。

【0066】

$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}_{0.050}$ の製造であれば、例えばM元素、A元素、B元素の窒化物として、それぞれ $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (2N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)を準備し、Z元素としては、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N)を準備するとよい。これらの原料を、各元素のモル比が $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} : \text{Eu} = 0.950 : 2 : 4 : 0.050$ となるように、各原料の混合比を、それぞれ、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ を0.950/3 mol、 $\text{AlN}$ を2 mol、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を4/3 mol、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を0.050/2 molを秤量し混合する。当該秤量・混合は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ が酸化し易いために不活性雰囲気下のグローブボックス内での操作が便宜である。また、各原料元素の窒化物は水分の影響を受けやすいため、不活性ガスは水分を十分取り除いたものを使用するのが良い。混合方式は湿式、乾式どちらでも構わないが、湿式混合の溶媒として純水を用いると原料が分解するため、適当な有機溶媒を選定する必要がある。装置としてはボールミルや乳鉢等を用いる通常のものでよい。

【0067】

混合が完了した原料をるつぼに入れ、窒素等の不活性雰囲気中で1000 以上、好ましくは1500 以上、さらに好ましくは1600 以上で3時間保持して焼成する。保持時間は焼結温度が高いほど焼結が迅速に進むため短縮出来る。一方、焼結温度が低い場合でも、当該温度を長時間保持することにより目的の発光特性を得ることが出来る。しかし、焼結時間が長いほど粒子成長が進み、粒子形状が大きくなるため、目的とする粒子サイズに応じて焼結時間を設定すればよい。尚、るつぼとしては $\text{Al}_2\text{O}_3$ るつぼ、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ るつぼ、 $\text{AlN}$ るつぼ、サイアロンるつぼ、C(カーボン)るつぼ、BN(窒化ホウ素)るつぼなどの不活性雰囲気中で使用可能なものを用いれば良いが、BNるつぼを用いると、るつぼからの不純物混入を回避することができ好ましい。

【0068】

焼成が完了した後、焼成物をるつぼから取り出し、乳鉢、ボールミル等の粉碎手段を用いて、所定の平均粒径となるように粉碎して組成式 $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}_{0.050}$ で示される蛍光体を製造することができる。ここで、Euの原料として $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を使用しているため、少量ではあるが酸素が添加され、組成式は $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.917}:\text{Eu}_{0.050}$ となるが、特に問題とはならない。尚、製造工程で添加される酸素量を低減したい場合には、前記Euの原料としてEu金属またはEu窒化物を用いれば良い。

【0069】

M元素、A元素、B元素、Z元素として、他の元素を用いた場合、および付活剤であるEuの付活量を変更した場合も、各原料の仕込み時の配合量を所定の組成比に合わせて、上述したものと同様の製造方法により蛍光体を製造することができる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

(実施例1)

市販の $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (2N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N)を準備し、各元素のモル比が $\text{Ca} : \text{Al}$

10

20

30

40

50

: Si : Eu = 0.950 : 2 : 4 : 0.050となるように各原料をCa<sub>3</sub>N<sub>2</sub>を0.950/3 mol、AlNを2 mol、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を4/3 mol、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.050/2 mol秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料をBNるつばに入れ、窒素雰囲気中1700 °Cで3時間保持・焼成した後、1700 °Cから200 °Cまで1時間で冷却し、組成式Ca<sub>0.950</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>0.075</sub>N<sub>7.917</sub>:Eu<sub>0.050</sub>で示される実施例1に係る蛍光体を得た。尚、この組成式は、使用した原料および配合比率より推定される組成である。得られた蛍光体粉末の分析結果を表1に示す。

得られた蛍光体の比表面積は1.487m<sup>2</sup>/gで酸素が1.28重量%含まれていた。また、平均粒子径(D50)は、4.89μmと白色LED用蛍光体として好ましい1.0μm以上、20μm以下の範囲であった。

【表1】

組成式	Ca (wt%)	Al (wt%)	Si (wt%)	N (wt%)	Eu (wt%)	O (wt%)	その他	平均粒径(D50)	比表面積
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.917</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	11.8	16.2	34.1	34.8	1.67	1.28	0.15	4.89 μm	1.487 m <sup>2</sup> /g

【0071】

次に、実施例1に係る蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を表2に示し、さらに図2を参照しながら説明する。

まず、図2を用いて、当該蛍光体の発光スペクトルについて説明する。図2は、縦軸に本発明の蛍光体の発光強度を相対強度としてとり、横軸には光の波長をとったグラフである。ここで、発光スペクトルとは、ある波長の光またはエネルギーを物体に照射した際、物体より放出されるスペクトルであるが、図2は実施例1に係る蛍光体に励起光として波長460 nmの単色光を照射した際、蛍光体から発光した光のスペクトルを、太実線を用いて示したものである。

図2から明らかのように、当該蛍光体は、波長500 nmから800 nmの広い波長域においてブロードなピークを持ち、波長598.3 nmで最も高い発光を示している。(このときの発光強度および輝度の相対強度を100%とした。)半値幅を求めたところ84 nmであった。当該発光の色度(x, y)を測定したところ、x = 0.557、y = 0.440であった。尚、目視ではオレンジ色の発光色が確認できた。実施例1に係る蛍光体は、広い波長域において半値幅の広いピークを持つためワンチップ型白色LED用蛍光体として使用した場合には、シャープなピークを持つ蛍光体を使用したものに比べ演色性に優れた白色LEDを作成することが可能となる。

【0072】

次に図3を用いて、実施例1に係る蛍光体の励起スペクトルについて説明する。図3は縦軸に本発明の蛍光体の発光強度をとり、横軸には光の波長をとったグラフである。ここで、励起スペクトルとは種々の波長の単色光を用いて被測定対象の蛍光体を励起し、蛍光体が発光する一定波長の発光強度を測定し、その発光強度の励起波長依存性を測定したものである。本測定においては、波長250 nmから580 nmまでの単色光を実施例1に係る蛍光体に照射し、当該蛍光体が発光する波長598.3 nmの光の発光強度の励起依存性を測定したものである。

図3から明らかのように、当該蛍光体の励起スペクトルは、波長250 nm付近から550 nmまでの広い範囲の励起光で、高強度のオレンジ色の発光を示すことがわかった。この結果より、実施例1に係る蛍光体は、ワンチップ型白色LEDの励起用LEDとして考えられている青色LED(励起波長460付近)、または、近紫外・紫外LED(励起波長380~410 nm付近)のどちらの光を励起光とした場合であっても、高効率で発光させることができる蛍光体である。

【0073】

こうして得られた本発明に係る蛍光体について粉末X線回折測定を行い、得られた回折結果を元にリートベルト手法を用いて結晶構造解析を行った。リートベルト法とは実施に測定して得られた実測回折強度と、その結晶構造を予測して組み立てた結晶構造モデルか

10

20

30

40

50

ら理論的に計算で得られる回折強度を比較し、両方の差を小さくするように後者のモデルにおける種々の構造パラメータを最小二乗法により精密化して、より正確な結晶構造を導くものである。ここで、本発明に係わる蛍光体について結晶構造モデルを組み立て、リートベルト法により精密化を行った。なおリートベルト解析にはプログラム“RIETAN-2000”を用いた。その結果を図1に示す。図1は横軸にX線の角度 $2\theta$ をとり、縦軸にX線の強度をとったグラフである。当該グラフへ、上から順に、リートベルト手法による解析結果例(破線)、実測の測定結果(太実線)を、それぞれ記載したものである。図1から明らかなように、解析結果と実測の測定結果には非常によい一致が得られ、本発明に係わる蛍光体 $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.917}:\text{Eu}_{0.050}$ は、空間群P31cで有り六方晶系の結晶構造をとることが判明した。また、a軸の値は7.960、c軸の値は5.774であった。

【表2】

	組成式	励起波長	発光強度	輝度	ピーク波長	色度	
						x	y
実施例1	$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.917}:\text{Eu}_{0.050}$	460nm	100.0%	100.0%	598.3nm	0.557	0.440
比較例1	$\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{2.25}\text{Si}_{9.75}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Eu}_{0.25}$	460nm	28.4%	29.6%	601.9nm	0.556	0.440
比較例2	$\text{Ca}_{0.405}\text{Al}_{1.35}\text{Si}_{10.65}\text{O}_{0.45}\text{N}_{15.55}:\text{Eu}_{0.045}$	460nm	46.3%	57.4%	587.8nm	0.516	0.478
比較例3	$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{0.075}\text{N}_{15.92}:\text{Eu}_{0.050}$	460nm	74.8%	86.3%	593.1nm	0.534	0.461

【0074】

(比較例1)

特許文献2に記載の組成式 $\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{2.25}\text{Si}_{9.75}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Eu}_{0.25}$ で示される蛍光体を作製し比較例1とした。

比較例1に係る蛍光体は以下のようにして作製した。

$\text{CaCO}_3$ (3N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N)の市販されている試薬を原料として準備し、それぞれ、各元素のモル比が $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = 0.38:2.25:9.75:0.25$ となるように秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料をBNるつばに入れ、窒素雰囲気中1700℃で3時間保持・焼成した後、1700℃から200℃まで1時間で冷却し、組成式 $\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{2.25}\text{Si}_{9.75}\text{O}_{0.75}\text{N}_{15.25}:\text{Eu}_{0.25}$ で示される蛍光体を得た。

【0075】

次に、実施例1と同様にして、比較例1に係る蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を、表2、および図2に一点鎖線を用いて示す。図2から明らかなように、比較例1に係る蛍光体は、ブロードなピークを持ち、波長601.9nmで最も高い発光を示し、実施例1の相対強度を100%とした場合に発光強度の相対強度は28.4%であり、輝度の相対強度は29.6%であった。当該発光の色度(x, y)は、 $x = 0.556$ 、 $y = 0.440$ であった。尚、目視ではオレンジ色の発光色が確認できた。

【0076】

(比較例2)

特許文献5に記載の $\text{Ca}_{0.405}\text{Al}_{1.35}\text{Si}_{10.65}\text{O}_{0.45}\text{N}_{15.55}:\text{Eu}_{0.045}$ ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.10$ )で示される蛍光体を作製し比較例2とした。

比較例2に係る蛍光体は以下のようにして作製した。

$\text{CaCO}_3$ (3N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N)の市販されている試薬を原料として準備し、それぞれ、各元素のモル比が $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = 0.405:1.35:10.65:0.045$ となるように秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料をるつばに入れ、窒素雰囲気中1700℃で3時間保持・焼成した後、1700℃から200℃まで1時間で冷却し、組成式 $\text{Ca}_{0.405}\text{Al}_{1.35}\text{Si}_{10.65}\text{O}_{0.45}\text{N}_{15.55}:\text{Eu}_{0.045}$ ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.10$ )で示される蛍光体を得た。

【0077】

10

20

30

40

50

次に、実施例 1 と同様にして、比較例 2 に係る蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を、表 2、および図 2 に 2 点鎖線を用いて示す。図 2 から明らかなように、比較例 2 に係る蛍光体は、ブロードなピークを持ち、波長 587.8 nm で最も高い発光を示し、実施例 1 の相対強度を 100% とした場合に発光強度の相対強度は 46.3% であり、輝度の相対強度は 57.4% であった。当該発光の色度 (x, y) は、 $x = 0.516$ 、 $y = 0.478$  であった。尚、目視では黄色の発光色が確認できた。

#### 【 0 0 7 8 】

( 比較例 3 )

特許文献 4 に記載の  $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{0.075}\text{N}_{15.92}:\text{Eu}_{0.050}$  ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.05$ ) 蛍光体を作製し比較例 3 とした。

10

比較例 3 に係る蛍光体は以下のようにして作製した。

$\text{Ca}_3\text{N}_2$ (2N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N) の市販されている試薬を原料として準備し、それぞれ、各元素のモル比が  $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = 0.950:2.0:10.0:0.050$  となるように秤量し、窒素雰囲気下のグローブボックス中において乳鉢を用いて混合した。混合した原料をるつぼに入れ、窒素雰囲気中 1700 で 3 時間保持・焼成した後、1700 から 200 まで 1 時間で冷却し、組成式  $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{0.075}\text{N}_{15.92}:\text{Eu}_{0.050}$  ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.05$ ) で示される蛍光体を得た。

#### 【 0 0 7 9 】

次に、実施例 1 と同様にして、比較例 3 に係る蛍光体の発光スペクトルを測定した。当該測定結果を、表 2、および図 2 に破線を用いて示す。図 2 から明らかなように、比較例 3 に係る蛍光体は、ブロードなピークを持ち、波長 593.1 nm で最も高い発光を示し、実施例 1 の相対強度を 100% とした場合に発光強度の相対強度は 74.8% であり、輝度の相対強度は 86.3% であった。当該発光の色度 (x, y) は、 $x = 0.534$ 、 $y = 0.461$  であった。尚、目視では黄色の発光色が確認できた。

20

#### 【 0 0 8 0 】

( 実施例 1 ) および ( 比較例 1 ~ 3 ) についての検討

表 2 の組成式から明らかなように、実施例 1 に係る新規組成を持つ本発明の蛍光体は、比較例 1、2 のサイアロン蛍光体とは異なり酸素量が少なく、さらに、実施例 1 に係る新規組成を持つ本発明の蛍光体は、比較例 1 ~ 3 に比べ、付活剤によって置換することのできる M 元素のサイトが多いため、高い発光強度および輝度を有しているのだと考えられる。

30

#### 【 0 0 8 1 】

表 2 および図 2 の結果から明らかなように、実施例 1 に係る蛍光体は、比較例 1 ~ 3 に係る蛍光体と比較して 1.3 倍 ~ 3.5 倍程度の発光強度、1.2 倍 ~ 3.3 倍程度の輝度を示し、高い発光強度および輝度を示す高効率な蛍光体であることが判明した。

#### 【 0 0 8 2 】

( 実施例 2 )

実施例 2 においては、本発明に係る組成式  $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{N}_8:\text{Eu}$  で示される蛍光体において、付活剤 Z 元素 (Eu) の濃度を変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、付活剤 Eu と Ca との関係が  $m + z = 1$  となるように Ca と Eu との混合比を調整した。そして、実施例 1 において説明した  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (2N)、 $\text{AlN}$ (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (3N) の各原料の混合比を調整し、焼成温度を 1750 とした以外は、実施例 1 と同様に蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、調整した  $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$  は、0.010、0.030、0.040、0.050、0.060、0.070、0.100、0.200 とした。

40

#### 【 0 0 8 3 】

当該測定結果を、表 3 および図 4 に示す。ここで、図 4 は縦軸に当該蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸には Ca と Eu との配合比  $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu})$  の値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、 $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.030$  のときの値を 100% とした。尚、励起は 460nm の波長の光を用いた。

50

表3および図4の結果から明らかなように、Eu/(Ca+Eu)の値が小さな領域では、Eu/(Ca+Eu)の値の増加と共に発光強度および輝度が上昇するが、0.030付近をピークとしてEu/(Ca+Eu)の値の増加と共に発光強度および輝度は下がっていく。これは、0.030より少ない部分では付活剤元素が不足するため、0.030より多い部分では付活剤元素による濃度消光が見られるためであると考えられる。

【0084】

一方、表3の結果から明らかなように、Eu/(Ca+Eu)の値の増加と共に、ピーク波長の値が長波長側にシフトしていくことが確認された。

尚、当該発光強度および輝度の測定と並行して、発光の色度(x, y)も測定した。その結果を表3に示す。

【表3】

組成式	Eu/(Ca+Eu)	発光強度	輝度	ピーク波長	色度	
					x	y
$\text{Ca}_{0.990}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.015}\text{N}_{7.983}\text{:Eu}_{0.010}$	0.010	87.8%	94.4%	588.8nm	0.531	0.465
$\text{Ca}_{0.970}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.045}\text{N}_{7.950}\text{:Eu}_{0.030}$	0.030	100.0%	100.0%	594.4nm	0.548	0.449
$\text{Ca}_{0.960}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.060}\text{N}_{7.933}\text{:Eu}_{0.040}$	0.040	90.9%	88.6%	596.6nm	0.554	0.444
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.917}\text{:Eu}_{0.050}$	0.050	90.8%	86.6%	598.1nm	0.559	0.439
$\text{Ca}_{0.940}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.090}\text{N}_{7.900}\text{:Eu}_{0.060}$	0.060	90.0%	84.7%	598.4nm	0.562	0.436
$\text{Ca}_{0.930}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.105}\text{N}_{7.883}\text{:Eu}_{0.070}$	0.070	84.9%	78.6%	600.9nm	0.565	0.433
$\text{Ca}_{0.900}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.150}\text{N}_{7.833}\text{:Eu}_{0.100}$	0.100	71.7%	64.2%	603.5nm	0.571	0.427
$\text{Ca}_{0.800}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{0.300}\text{N}_{7.667}\text{:Eu}_{0.200}$	0.200	42.6%	35.5%	610.6nm	0.585	0.413

【0085】

(実施例3)

実施例3においては、本発明に係る $\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_n\text{Si}_4\text{N}_n\text{:Eu}_{0.050}$  ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.050$ 、 $n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3c$ ) で示される蛍光体において、a/m比(ここで、a/mとAl/Caは同じ意味を持つものとする。さらに、m (= Ca)の値は $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0$ の場合の値とし、つまり、上記組成式では $m = 1.0$ となる。)を変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例1で説明した、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、AlN (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N)の各原料のうちAlN (3N)のみの混合比を調整した以外は、実施例1と同様に蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、調整したAlとCaのモル比は、 $\text{Al}/\text{Ca} = 4.0$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 3.0$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.75$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.5$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.25$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.95$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.90$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.85$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.80$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.7$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.6$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.5$ 、 $\text{Al}/\text{Ca} = 1.25$ とした。

【0086】

当該測定結果を、表4および図5に示す。ここで、図5は縦軸に当該蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはCaとAlとの配合比Al/Caの値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.0$ のときの値を100%としている。そして、Al/Caの値を、1.25 ~ 4.00まで調整した結果を示す。尚、励起は460 nmの波長の光を用いた。

表4および図5の結果から明らかなように、Al/Caの値が小さな領域では、値の増加と共に発光強度および輝度が上昇するが、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.0$ 付近をピークとして発光強度および輝度は下がっていく。

これは、 $\text{Al}/\text{Ca} = 2.0$ から大きく外れてしまうと、焼成後の蛍光体に未反応原料が残ってしまうことや不純物相が生成してしまうこと、さらに、X線回折ピーク強度が低下することから、蛍光体の母体構造の結晶性が低下し、発光に適した構造が崩れていくことが原因と考えられる。これら未反応原料の残留や不純物相の生成、および結晶性の低下については、焼成後の蛍光体試料を粉末X線回折測定を行うことで確認することができる。Al/Caが2.0を超えると未反応原料であるAlNのピークが現れ、2.0未満では原料のピーク位置と

10

20

30

40

50



は異なるブラッグ角度(2θ)にピークが現れていることから不純物相が生成したものと考えられる。さらに、Al/Caが2.0から離れるにつれてピーク強度が徐々に低下することから結晶性低下していると考えられる。尤も、Al/Ca = 2.0以上となることでAlNが未反応原料として残ってしまうものの、発光強度および輝度低下への影響は比較的小さくAl/Ca = 4.0でもAl/Ca = 2.0の発光強度および輝度の80%以上の値を有する。

【表4】

組成式	Al/Ca	発光強度	輝度	ピーク波長	色度	
					x	y
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>4.00</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>9.917</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	4.00	87.7%	88.3%	596.8nm	0.555	0.442
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>3.00</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>8.917</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	3.00	86.1%	86.5%	596.8nm	0.556	0.442
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>2.75</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>8.667</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	2.75	94.2%	94.1%	597.5nm	0.557	0.441
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>2.50</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>8.417</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	2.50	92.4%	92.3%	597.5nm	0.557	0.440
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>2.25</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>8.167</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	2.25	98.6%	98.2%	597.5nm	0.558	0.440
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>2.00</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.917</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	2.00	100.0%	100.0%	598.3nm	0.557	0.440
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.95</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.867</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.95	93.4%	93.3%	599.7nm	0.560	0.437
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.90</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.817</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.90	91.8%	93.0%	597.1nm	0.555	0.442
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.85</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.767</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.85	85.1%	87.6%	597.1nm	0.552	0.445
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.80</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.717</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.80	73.9%	77.7%	594.9nm	0.548	0.449
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.70</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.617</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.70	60.9%	65.2%	595.0nm	0.545	0.452
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.60</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.517</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.60	52.9%	57.6%	593.3nm	0.542	0.455
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.50</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.417</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.50	46.1%	51.2%	593.3nm	0.539	0.457
Ca <sub>0.950</sub> Al <sub>1.25</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>0.075</sub> N <sub>7.167</sub> :Eu <sub>0.050</sub>	1.25	44.2%	47.5%	594.6nm	0.544	0.452

## 【0087】

(実施例4)

実施例4においては、本発明に係るCa<sub>0.950</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>b</sub>N<sub>n</sub>:Eu<sub>0.050</sub> (Eu/(Ca+Eu) = 0.050、n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3a) で示される蛍光体において、b/m比(ここで、b/mとSi/Caは同じ意味を持つものとする。さらに、m (= Ca)の値はEu/(Ca+Eu) = 0の場合の値とし、つまり、上記組成式ではm = 1.0となる。)を変化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例1で説明した、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(2N)、AlN(3N)、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(3N)、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3N)の各原料のうちSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(3N)のみの混合比を調整した以外は、実施例1と同様に蛍光体試料を作製し、作製された蛍光体の発光強度および輝度を測定した。但し、調整したSiとCaのモル比は、Si/Ca = 3.5、Si/Ca = 4.0、Si/Ca = 4.25、Si/Ca = 4.50、Si/Ca = 5.00、Si/Ca = 5.50、Si/Ca = 6.00、Si/Ca = 6.50とした。

## 【0088】

当該測定結果について、表5、図6を参照しながら説明する。ここで、図6は縦軸に当該蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸にはCaとSiとの配合比Si/Caの値をとったグラフである。尚、発光強度および輝度においては、Si/Ca = 4.0のときの発光強度および輝度を100%としている。そして、Si/Caの値を、3.5 ~ 6.5まで調整した結果を示す。

尚、励起は460 nmの波長の光を用いた。

図6の結果から明らかなように、Si/Caの値が小さな領域では、Si/Caの値の増加と共に発光強度が上昇するが、4.0でピークとなり、5.5までピーク値を維持、5.5を超えると発光強度は下がっていく。

これは、Si/Ca = 4.0付近から大きく外れてしまうと、実施例3においてAl/Caについて説明したときと同様に、焼成後の蛍光体に未反応原料が残ってしまうことや、不純物相が生成してしまうこと、さらには、X線回折ピーク強度が低下することから、母体構造の結晶性が低下し、発光に適した構造が崩れていくことが原因と考えられる。

また輝度については、Si/Caの値が4.5から5.5付近でピークを持ち、さらに、この範囲では、発光強度、輝度ともに、Si/Ca = 4.0の場合より増加する。

10

20

30

40

50

【表5】

組成式	Si/Ca	発光強度	輝度	ピーク波長	色度	
					x	y
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{3.50}\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.250}:\text{Eu}_{0.050}$	3.50	88.1%	89.3%	600.0nm	0.559	0.438
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{4.00}\text{O}_{0.075}\text{N}_{7.917}:\text{Eu}_{0.050}$	4.00	100.0%	100.0%	598.3nm	0.557	0.440
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{4.25}\text{O}_{0.075}\text{N}_{8.250}:\text{Eu}_{0.050}$	4.25	99.3%	99.4%	598.9nm	0.557	0.440
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{4.50}\text{O}_{0.075}\text{N}_{8.583}:\text{Eu}_{0.050}$	4.50	100.9%	101.8%	598.8nm	0.557	0.441
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{5.00}\text{O}_{0.075}\text{N}_{9.250}:\text{Eu}_{0.050}$	5.00	100.7%	103.3%	599.3nm	0.555	0.442
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{5.50}\text{O}_{0.075}\text{N}_{9.917}:\text{Eu}_{0.050}$	5.50	99.5%	103.1%	598.3nm	0.554	0.443
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{6.00}\text{O}_{0.075}\text{N}_{10.58}:\text{Eu}_{0.050}$	6.00	95.4%	99.9%	598.3nm	0.553	0.444
$\text{Ca}_{0.950}\text{Al}_2\text{Si}_{6.50}\text{O}_{0.075}\text{N}_{11.25}:\text{Eu}_{0.050}$	6.50	91.7%	97.4%	598.3nm	0.550	0.446

10

## 【0089】

(実施例5)

実施例5においては、本発明に係る $\text{Ca}_{1.005}\text{Al}_{2.5}\text{Si}_{5.0}\text{O}_{0.080}\text{N}_{9.782}:\text{Eu}_{0.055}$  ( $\text{Eu}/(\text{Ca}+\text{Eu}) = 0.050$ ) で示される当該蛍光体試料において、酸素濃度を变化させた場合の発光強度および輝度の変化を測定した。ここで、測定試料の製造においては、実施例1で説明した、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (2N)、 $\text{AlN}$  (3N)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (3N) の各原料のうち $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N) の一部を $\text{SiO}_2$  に代替し、それぞれ、各元素のモル比が $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu} = 1.005:2.5:5.0:0.055$ となるように秤量した以外は、実施例1と同様に蛍光体試料を作製し、発光強度および輝度を測定した。

20

但し、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N) の一部の $\text{SiO}_2$  への代替は、必要とするSiの5.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替、必要とするSiの10.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替、必要とするSiの25.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替、必要とするSiの50.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替、必要とするSiの75.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替、必要とするSiの100.0%を $\text{SiO}_2$  原料により代替した。

## 【0090】

当該測定結果について、表6、図7を参照しながら説明する。ここで、図7は縦軸に当該蛍光体試料の発光強度の相対強度をとり、横軸には蛍光体中の酸素濃度の値をとっている。尚、発光強度および輝度においては、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (3N) を $\text{SiO}_2$  に代替していないときの値を100%としている。尚、励起は460 nmの波長の光を用いた。

30

表6、図7の結果から明らかなように、酸素濃度の増加と共に発光強度および輝度は低下し、酸素濃度5.0重量%以上では著しく発光強度および輝度が低下してしまう。

これは、酸素濃度が5.0重量%以上になると、蛍光体の母体構造がガラス化し、結晶構造が崩れて結晶性が低下したことが原因と考えられる。実際、酸素濃度の異なる試料についてX線回折測定を行ったところ、酸素濃度が増加するにつれ回折のピーク強度は著しく低下し、さらには、ピークの半値幅が次第に広がり、酸素濃度の上昇とともにガラス化していることが確認できた。蛍光体の母体構造がガラス化してしまうと、発光中心となる $\text{Eu}^{2+}$  周囲の構造が不規則になってしまうため、あるところでは効率良く発光するが、別のところでは全く発光しない場所なども存在するためと考えられる。従って、蛍光体が結晶性を保持できる酸素濃度5.0重量%以下であれば、十分な発光強度および輝度を得ることができるのだと考えられる。

40

【表 6】

組成式	SiO <sub>2</sub> 置換量(%)	O (wt%)	N (wt%)	発光強度	輝度	ピーク波長	色度	
							x	y
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>0.083</sub> N <sub>9.782</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	0.0	1.47	34.80	100.0%	100.0%	599.8nm	0.557	0.440
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>0.583</sub> N <sub>9.448</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	5.0	2.07	34.50	93.6%	95.6%	597.0nm	0.553	0.444
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>1.083</sub> N <sub>9.115</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	10.0	3.49	35.50	74.2%	78.8%	594.5nm	0.545	0.452
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>2.583</sub> N <sub>8.115</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	25.0	6.18	28.90	59.5%	68.5%	590.4nm	0.528	0.467
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>5.083</sub> N <sub>6.448</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	50.0	11.70	24.20	33.4%	42.9%	582.1nm	0.503	0.488
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>7.583</sub> N <sub>4.782</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	75.0	20.40	19.30	12.0%	17.2%	575.8nm	0.480	0.501
Ca <sub>1.005</sub> Al <sub>2.5</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>10.08</sub> N <sub>3.115</sub> :Eu <sub>0.055</sub>	100.0	27.40	12.70	5.7%	9.4%	571.0nm	0.448	0.511

10

## 【 0 0 9 1 】

## ( 実施例 6 )

窒化物半導体を有する紫外光のLED ( 発光波長385.2 nm ) を発光部とし、当該LED上に、実施例 1 で得られた蛍光体試料と、市販の青色蛍光体であるBAM:Euと、市販の緑色蛍光体であるZnS:Cu,Alの3種の蛍光体との混合物を設置した。当該3種の蛍光体の混合比は色温度5000 K相当の昼光色が得られるよう、公知の方法で算出した所定比の各蛍光体を混合し、公知の方法で当該LEDの発光部と組み合わせて白色LEDを作製した。得られた白色LEDの発光スペクトルを測定した結果を図8に示す。各蛍光体は、発光部が発する紫外光により発光し、色温度 4991 K相当の白色光を放つ白色LEDを得ることが出来た。得られた白色LEDの平均演色係数 ( Ra ) は 80であった。さらに、蛍光体の配合量を適宜変更することにより、演色性に優れた種々の色味の発光色も得ることができた。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 9 2 】

【 図 1 】 リートベルト解析結果を示すグラフである。

【 図 2 】 実施例および比較例に係る蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

【 図 3 】 実施例に係る蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【 図 4 】 付活剤Z元素の濃度を变化させた場合の発光強度の变化を示すグラフである。

30

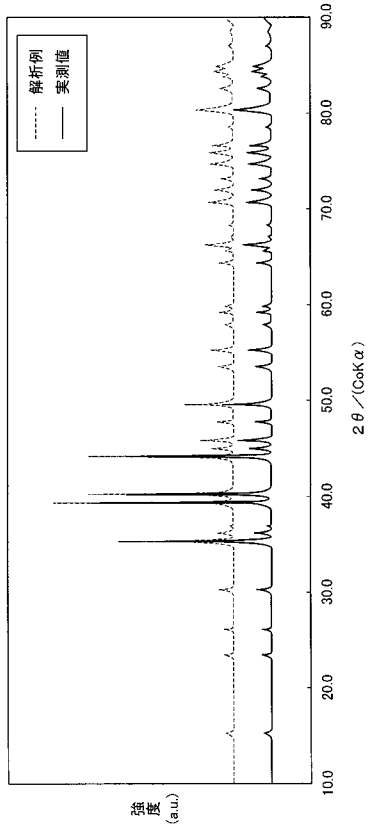
【 図 5 】 Al/Ca比を变化させた場合の発光強度の变化を示すグラフである。

【 図 6 】 Si/Ca比を变化させた場合の発光強度の变化を示すグラフである。

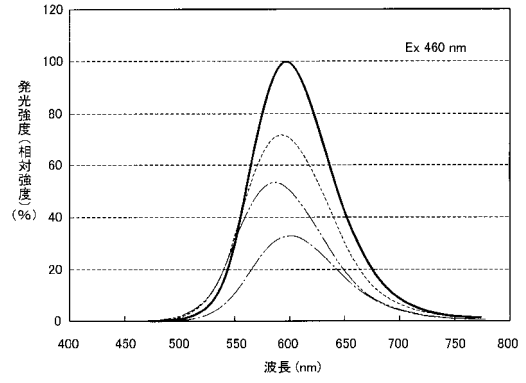
【 図 7 】 酸素濃度を变化させた場合の発光強度の变化を示すグラフである。

【 図 8 】 実施例に係る白色LEDの発光スペクトルを示すグラフである。

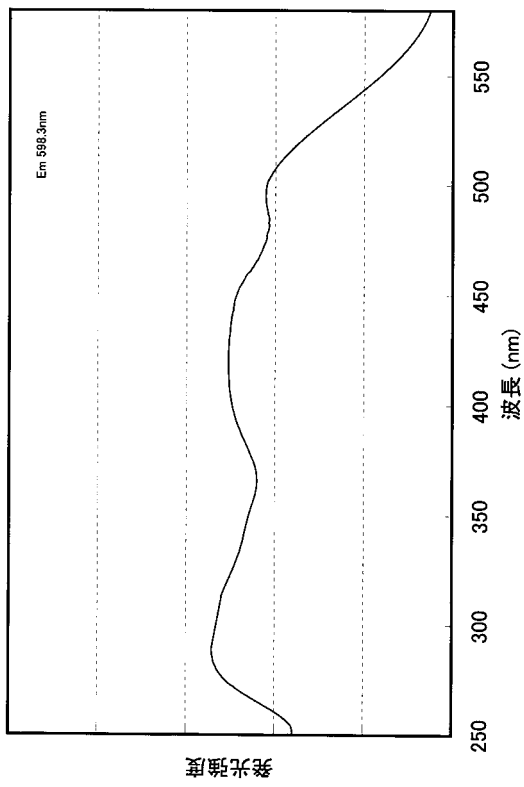
【 図 1 】



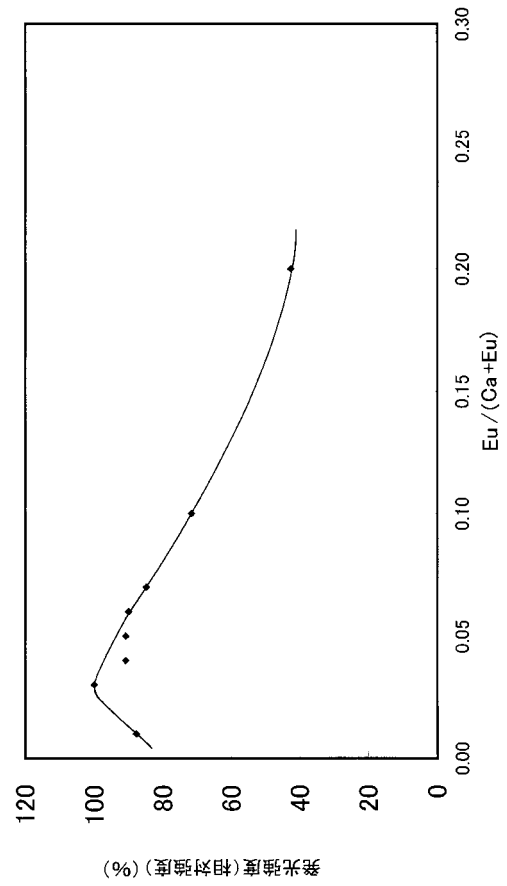
【 図 2 】



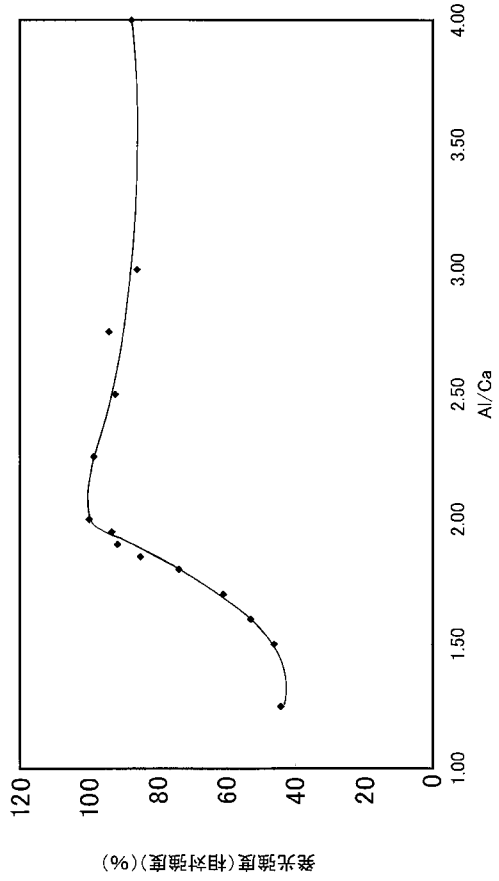
【 図 3 】



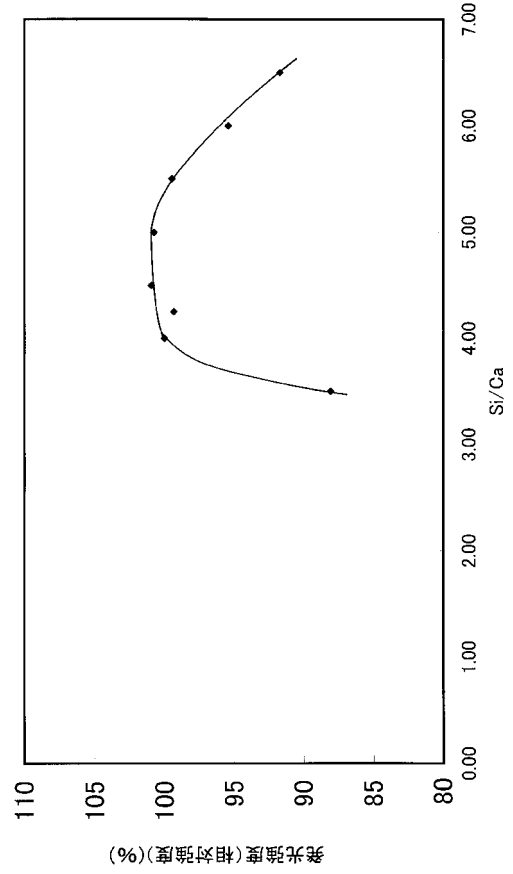
【 図 4 】



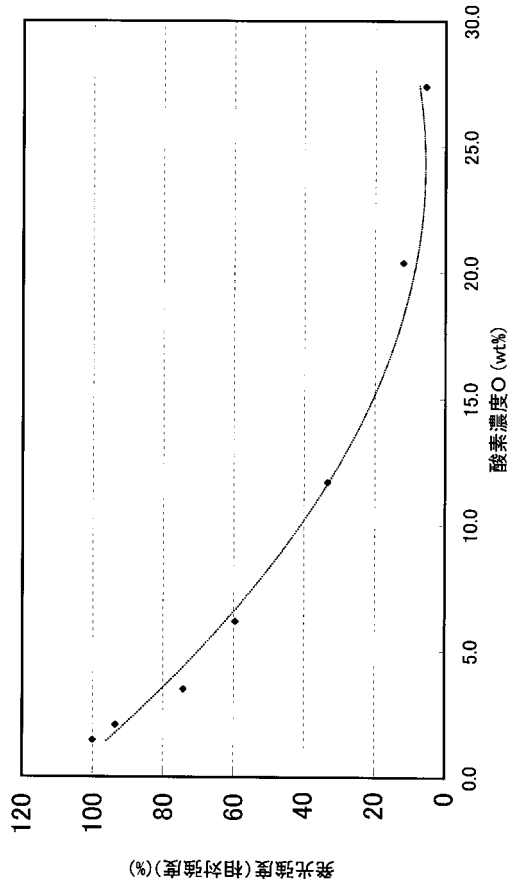
【 図 5 】



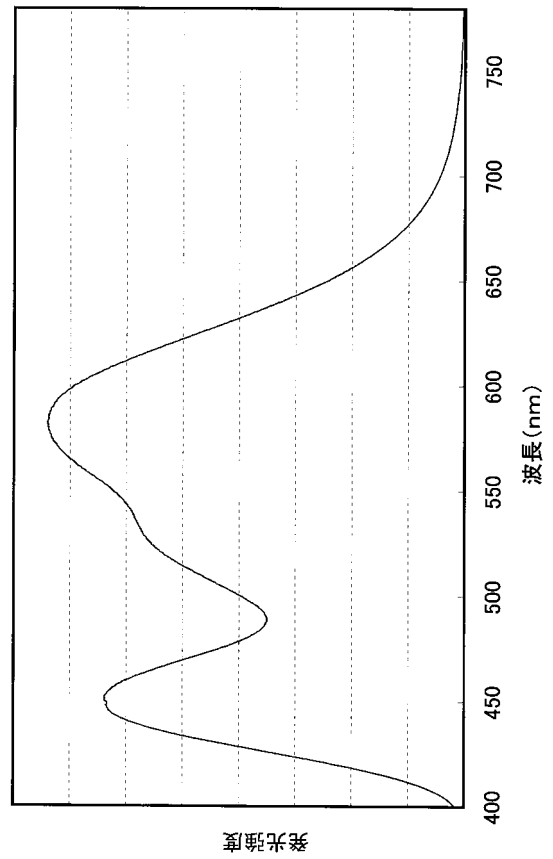
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 L 33/00 4 1 0

(56)参考文献 特開2003 - 206481 ( J P , A )

特開2005 - 307012 ( J P , A )

特開2005 - 048105 ( J P , A )

特開2005 - 336253 ( J P , A )

特開2003 - 124527 ( J P , A )

Rong-Jun Xie , Optical Properties of Eu<sup>2+</sup> in -SiAlON , J.Phys.Chem.B , 2004年 7月  
20日 , Vol 108 , p12027-12031

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9