

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3921545号  
(P3921545)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int.C1.

F 1

CO9K 11/64	(2006.01)	CO9K 11/64	C Q D
CO9K 11/08	(2006.01)	CO9K 11/08	B
CO9K 11/59	(2006.01)	CO9K 11/08	J
HO1J 1/63	(2006.01)	CO9K 11/59	
HO1J 11/02	(2006.01)	HO1J 1/63	

請求項の数 36 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-70894 (P2004-70894)  
 (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004.3.12)  
 (65) 公開番号 特開2005-255895 (P2005-255895A)  
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)  
 審査請求日 平成16年9月6日 (2004.9.6)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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番地1  
 (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

審査官 滝口 尚良

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体とその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に金属元素M(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)が固溶してなる型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相を含み、励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光することを特徴とする蛍光体。

## 【請求項2】

前記型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が型  $Si_3N_4$  であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

10

## 【請求項3】

前記型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が型サイアロン( $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ , ただし  $0 < z < 4.2$ )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4】

$z$ の値が、 $0 < z < 0.5$ であることを特徴とする請求項3に記載の蛍光体。

## 【請求項5】

M(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)、A(ただし、Aは、C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの元素)およびX(ただし、XはO、Nから選ばれる1種または2種の元素)を含有し、

20

組成式  $M_a A_b X_c$  (式中、 $a + b + c = 1$  とする) で示され、

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.38 b 0.46 · · · · · (ii)

0.54 c 0.62 · · · · · (iii)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 6】

$M$  (ただし、 $M$  は、 $Mn$ 、 $Ce$ 、 $Eu$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素)、および、 $Al$ 、 $Si$ 、 $O$ 、 $N$  の元素を含有し、組成式  $M_a Si_{b_1} Al_{b_2} O_{c_1} N_{c_2}$  (式中、 $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$  とする) で示され、

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.28 b<sub>1</sub> 0.46 · · · · · (ii)

0.001 b<sub>2</sub> 0.3 · · · · · (iii)

0.001 c<sub>1</sub> 0.3 · · · · · (iv)

0.4 c<sub>2</sub> 0.62 · · · · · (v)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 7】

少なくとも  $Eu$  を含有することを特徴とする請求項 1 に記載に記載の蛍光体。

【請求項 8】

少なくとも  $Eu$  および  $Al$  を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 9】

組成式  $Eu_a Si_{b_1} Al_{b_2} O_{c_1} N_{c_2}$  (式中、 $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$  とする) で示され、

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.28 b<sub>1</sub> 0.46 · · · · · (ii)

0.001 b<sub>2</sub> 0.08 · · · · · (iii)

0.001 c<sub>1</sub> 0.3 · · · · · (iv)

0.4 c<sub>2</sub> 0.62 · · · · · (v)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 10】

0.41 b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub> 0.44 かつ 0.56 c<sub>1</sub> + c<sub>2</sub> 0.5 30

9 であることを特徴とする請求項 9 に記載の蛍光体。

【請求項 11】

前記励起源が 100 nm 以上 500 nm 以下の波長を持つ紫外線または可視光であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 12】

前記励起源が電子線または X 線であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 13】

前記ピーク波長が 500 nm 以上 550 nm 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 14】

前記励起源が照射されたとき発光する色が CIE 色度座標上の (x, y) 値で、

0 x 0.3 · · · · · · · · · (i)

0.6 y 0.83 · · · · · · · · (ii)

以上の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 15】

前記  $Si_3 N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相が、平均粒径 50 nm 以上 20  $\mu m$  以下の単結晶であることを特徴とする請求項 1 ないし 14 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

10

20

40

50

## 【請求項 16】

前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相が、アスペクト比（粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値）の平均値が 1.5 以上 2.0 以下の値を持つ単結晶であることを特徴とする請求項 1 ないし 15 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 17】

前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相に含まれる、Fe、Co、Ni 不純物元素の合計が 500 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

## 【請求項 18】

前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が 50 質量 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

10

## 【請求項 19】

前記 他の結晶相あるいはアモルファス相が導電性を持つ無機物質であることを特徴とする請求項 18 に記載の蛍光体。

## 【請求項 20】

前記 導電性を持つ無機物質が、Zn、Ga、In、Sn から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項 19 に記載の蛍光体。

20

## 【請求項 21】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、M、Si、Al、O、N、からなる組成物（ただし、M は、Mn、Ce、Eu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）を構成しうる原料混合物を、窒素雰囲気中において 1820 以上 2200 以下の温度範囲で焼成することを特徴とする請求項 1 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 22】

前記 金属化合物の混合物が、M の金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとの混合物であることを特徴とする請求項 21 に記載の蛍光体の製造方法。

30

## 【請求項 23】

前記 M が Eu であることを特徴とする請求項 21 または 22 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 24】

前記 窒素雰囲気が 0.1 MPa 以上 100 MPa 以下の圧力範囲のガス雰囲気であることを特徴とする請求項 21 ないし 23 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 25】

前記 金属化合物の混合物は粉体または凝集体形状であり、前記粉体または凝集体形状の金属化合物の混合物を、嵩密度 40 % 以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成することを特徴とする請求項 21 ないし 24 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

40

## 【請求項 26】

前記 容器が窒化ホウ素製であることを特徴とする請求項 25 に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 27】

前記 凝集体形状の金属化合物の混合物は、前記凝集体の平均粒径が 500 μm 以下であることを特徴とする請求項 25 または 26 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

## 【請求項 28】

スプレードライヤ、ふるい分け、または風力分級により、前記 金属化合物の混合物の凝集体の平均粒径を 500 μm 以下に制御することを特徴とする請求項 27 に記載の蛍光体

50

の製造方法。

【請求項 2 9】

前記焼成は、ホットプレスによることなく、専らガス圧焼結法による手段であることを特徴とする請求項 2 1 ないし 2 8 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3 0】

粉碎、分級、酸処理から選ばれる 1 種ないし複数の手法により、合成した蛍光体粉末の平均粒径を 50 nm 以上 20 μm 以下に粒度調整することを特徴とする請求項 2 1 ないし 2 9 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3 1】

焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉碎処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000 以上で焼成温度以下の温度で熱処理することを特徴とする請求項 2 1 ないし 3 0 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。 10

【請求項 3 2】

前記金属化合物の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加して焼成することを特徴とする請求項 2 1 ないし 3 1 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3 3】

前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 3 2 に記載の蛍光体の製造方法。 20

【請求項 3 4】

前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物がフッ化カルシウムであることを特徴とする請求項 3 3 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3 5】

前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を、前記金属化合物の混合物 10 重量部に対し、0.1 重量部以上 10 重量部以下の量を添加することを特徴とする請求項 3 3 または 3 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3 6】

焼成後に溶剤で洗浄することにより、前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物の含有量を低減させることを特徴とする請求項 3 3 ないし 3 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 結晶構造を持つ蛍光体とその製造方法に関する。さらに詳細には、500 nm 以上 600 nm 以下の波長に発光ピークを持つ緑色蛍光を発する蛍光体とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッショナディスプレイ (FED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、白色発光ダイオード (LED) などに用いられている。これらのいずれの用途においても、蛍光体を発光させるためには、蛍光体を励起するためのエネルギーを蛍光体に供給する必要があり、蛍光体は真空紫外線、紫外線、電子線、青色光などの高いエネルギーを有した励起源により励起されて、可視光線を発する。しかしながら、蛍光体は前記のような励起源に曝される結果、蛍光体の輝度が低下するという問題があり、輝度低下のない蛍光体が求められている。そのため、従来のケイ酸塩蛍光体、リン酸塩蛍光体、アルミニン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体が提案されている。

## 【0003】

このサイアロン蛍光体の一例は、概略以下に述べるような製造プロセスによって製造される。まず、窒化ケイ素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、窒化アルミニウム( $\text{AlN}$ )、酸化ユーロピウム( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1 MPa)の窒素中において1700の温度で1時間保持してホットプレス法により焼成して製造される(例えば、特許文献1参照)。このプロセスで得られるEuイオンを付活したサイアロンは、450から500 nmの青色光で励起されて550から600 nmの黄色の光を発する蛍光体となることが報告されている。

## 【0004】

さらに、JEM相( $\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$ )を母体結晶として、Ceを付活させた青色蛍光体(特許文献2参照)、 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体(特許文献3参照)、 $\text{CaAlSiN}_3$ を母体結晶としてEuを付活させた赤色蛍光体(特許文献4参照)が知られている。

10

## 【0005】

しかしながら、紫外LEDを励起源とする白色LEDやプラズマディスプレイなどの用途には、青や黄色だけでなく緑色に発光する蛍光体も求められていた。

## 【0006】

【特許文献1】特開2002-363554号公報

【特許文献2】特願2003-208409号

20

【特許文献3】特願2003-346013号

【特許文献4】特願2003-394855号

## 【0007】

別のサイアロン蛍光体として、 $\text{A}_1\text{Si}_3\text{N}_4$ 型サイアロンに希土類元素を添加した蛍光体(特許文献5参照)が知られており、Tb、Yb、Agを付活したものは525 nmから545 nmの緑色を発光するの蛍光体となることが示されている。しかしながら、合成温度が1500と低いために付活元素が十分に結晶内に固溶せず、粒界相に残留するため高輝度の蛍光体は得られていなかった。

## 【0008】

【特許文献5】特開昭60-206889号公報

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の目的は、このような要望に応えようとするものであり、従来の希土類付活サイアロン蛍光体より緑色の輝度が高く、従来の酸化物蛍光体よりも耐久性に優れる緑色蛍光体を提供しようというものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、M(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)、および、Si、Al、O、Nの元素を含有する窒化物について鋭意研究を重ねた結果、特定の組成領域範囲、特定の固溶状態および特定の結晶相を有するものは、500 nmから600 nmの範囲の波長に発光ピークを持つ蛍光体となることを見出した。すなわち、 $\text{A}_1\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物を母体結晶とし、M(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)を発光中心として添加した固溶体結晶は500 nm以上600 nm以下の範囲の波長にピークを持つ発光を有する蛍光体となることを見出した。なかでも、Eu化合物を添加して1820以上の温度で合成した $\text{A}_1\text{Si}_3\text{N}_4$ 型サイアロンは、Euが $\text{A}_1\text{Si}_3\text{N}_4$ 型サイアロンの結晶中に固溶することにより、500 nmから550 nmの波長にピークを持つ色純度が良い緑色の蛍光を発することを見いだした。

40

## 【0011】

$\text{A}_1\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造は $\text{P}6_3$ または $\text{P}6_3/m$ の対称性を持ち、表1の理想原子位置を

50

持つ構造として定義される(非特許文献1参照)。この結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物としては、<sub>1</sub>型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、<sub>2</sub>型 $\text{Ge}_3\text{N}_4$ および<sub>3</sub>型サイアロン( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_8-z$ ただし $0 < z < 4.2$ )などが知られている。また、<sub>1</sub>型サイアロンは、1700以下の合成温度では結晶中には金属元素を固溶せず、焼結助剤などとして添加した金属酸化物は粒界にガラス相を形成して残留することが知られている。金属元素をサイアロン結晶中に取り込む場合は、特許文献1に記載の<sub>1</sub>型サイアロンが用いられる。表1に<sub>1</sub>型窒化ケイ素の原子座標に基づく結晶構造データを示す。

【0012】

【非特許文献1】CHONG-MIN WANGほか4名“Journal of Materials Science”1996年、31巻、5281~5298ページ 10

【0013】

【表1】

表1.  $\beta$ 型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶の原子座標

	$x/a$	$y/a$	$z/c$
Si : 6 (h)	0.7686	0.1744	0.2500
N1 : 6 (h)	0.0298	0.3294	0.2628
N2 : 2 (c)	0.6667	0.3333	0.2392

20

空間群:  $P6_3$

格子定数  $a=0.7595\text{nm}$ ,  $c=0.29023\text{nm}$

R. Grun, Acta Crystallogr. B35 (1979) 800

【0014】

型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ や<sub>1</sub>型サイアロンは耐熱材料として研究されており、そこには本結晶に光学活性な元素を固溶させることおよび固溶した結晶を蛍光体として使用することについての記述は、特許文献5にて特定の元素について調べられているだけである。 30

【0015】

特許文献5によれば、500nmから600nmの範囲の波長に発光ピークをもつ蛍光体としては、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Ag}$ を添加した場合だけが報告されている。しかしながら、 $\text{Tb}$ を添加した蛍光体は励起波長が300nm以下であり白色LED用途には使用することができず、また発光寿命が長いため残像が残りディスプレイ用途には適さない問題があった。また、 $\text{Yb}$ や $\text{Ag}$ を添加したものは輝度が低い問題があった。また、その後本発明にいたるまでの間、<sub>1</sub>型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 構造を持つ結晶を蛍光体として使用しようと検討されたことはなかった。すなわち、特定の金属元素を固溶させた<sub>1</sub>型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が紫外線および可視光や電子線またはX線で励起され高い輝度の緑色発光を有する蛍光体として使用し得るという重要な発見は、本発明者らにおいて初めて見出したものである。本発明者らにおいては、この知見を基礎にしてさらに鋭意研究を重ねた結果、以下(1)~(36)に記載する構成を講ずることによって特定波長領域で高い輝度の発光現象を示す蛍光体とその蛍光体の製造方法を提供することにも成功した。その構成は、以下(1)~(36)に記載のとおりである。 40

【0016】

(1) <sub>1</sub>型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に金属元素M(ただし、Mは、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Eu}$ から選ばれる1種または2種以上の元素)が固溶してなる<sub>1</sub>型 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相を含み、励起源を照射することにより波長500nmから600nmの範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光すること

50

を特徴とする蛍光体。

(2) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が 型  $Si_3N_4$  であることを特徴とする前記(1)項に記載の蛍光体。

(3) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物が 型サイアロン( $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ , ただし  $0 < z < 4.2$ )であることを特徴とする前記(1)項に記載の蛍光体。

(4)  $z$  の値が、 $0 < z < 0.5$  であることを特徴とする前記(3)項に記載の蛍光体。

(5)  $M$  (ただし、 $M$  は、 $Mn$ 、 $Ce$ 、 $Eu$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素)、 $A$  (ただし、 $A$  は、 $C$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$  の元素) および  $X$  (ただし、 $X$  は  $O$ 、 $N$  から選ばれる 1 種または 2 種の元素) を含有し、  
10 組成式  $M_a A_b X_c$  (式中、 $a + b + c = 1$  とする) で示され、

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.38 b 0.46 · · · · · (ii)

0.54 c 0.62 · · · · · (iii)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする前記(1)項ないし(4)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(6)  $M$  (ただし、 $M$  は、 $Mn$ 、 $Ce$ 、 $Eu$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素)、  
および、 $Al$ 、 $Si$ 、 $O$ 、 $N$  の元素を含有し、組成式  $M_a Si_{b_1} Al_{b_2} O_{c_1} N_{c_2}$   
(式中、 $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$  とする) で示され、  
20

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.28 b<sub>1</sub> 0.46 · · · · · (ii)

0.001 b<sub>2</sub> 0.3 · · · · · (iii)

0.001 c<sub>1</sub> 0.3 · · · · · (iv)

0.4 c<sub>2</sub> 0.62 · · · · · (v)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする前記(1)項ないし(5)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(7) 少なくとも  $Eu$  を含有することを特徴とする前記(1)項ないし(6)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(8) 少なくとも  $Eu$  および  $Al$  を含有することを特徴とする前記(1)項、(3)項ないし(7)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。  
30

(9) 組成式  $Eu_a Si_{b_1} Al_{b_2} O_{c_1} N_{c_2}$  (式中、 $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$  とする) で示され、

0.00001 a 0.1 · · · · · (i)

0.28 b<sub>1</sub> 0.46 · · · · · (ii)

0.001 b<sub>2</sub> 0.08 · · · · · (iii)

0.001 c<sub>1</sub> 0.3 · · · · · (iv)

0.4 c<sub>2</sub> 0.62 · · · · · (v)

以上の条件を満たす組成で表されることを特徴とする前記(8)項に記載の蛍光体。

(9) 0.41 b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub> 0.44 かつ 0.56 c<sub>1</sub> + c<sub>2</sub>  
0.59 であることを特徴とする前記(9)項に記載の蛍光体。  
40

(11) 前記励起起源が 100 nm 以上 500 nm 以下の波長を持つ紫外線または可視光であることを特徴とする前記(1)項ないし(10)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(12) 前記励起起源が電子線または X 線であることを特徴とする前記(1)項ないし(10)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(13) 前記ピーク波長が 500 nm 以上 550 nm 以下の範囲であることを特徴とする前記(1)項ないし(12)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(14) 前記励起起源が照射されたとき発光する色が CIE 色度座標上の (x, y) 値で、  
0 x 0.3 · · · · · (i)

0.6 y 0.83 · · · · · (ii)

以上の条件を満たすことを特徴とする前記(1)項ないし(13)項のいずれか 1 項に記  
50

載の蛍光体。

(15) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相が、平均粒径 50 nm 以上 20  $\mu m$  以下の単結晶であることを特徴とする前記(1)項ないし(14)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(16) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相が、アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が 1.5 以上 2.0 以下の値を持つ単結晶であることを特徴とする前記(1)項ないし(15)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(17) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相に含まれる、Fe、Co、Ni 不純物元素の合計が 500 ppm 以下であることを特徴とする前記(1)項ないし(16)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。 10

(18) 前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相と他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成され、前記 型  $Si_3N_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が 50 質量 % 以上であることを特徴とする前記(1)項ないし(17)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

(19) 前記 他の結晶相あるいはアモルファス相が導電性を持つ無機物質であることを特徴とする前記(18)項に記載の蛍光体。

(20) 前記 導電性を持つ無機物質が、Zn、Ga、In、Sn から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする前記(19)項に記載の蛍光体。 20

(21) 金属化合物の混合物であって焼成することにより、M、Si、Al、O、N、からなる組成物(ただし、M は、Mn、Ce、Eu から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素)を構成しうる原料混合物を、窒素雰囲気中において 1820 以上 2200 以下の温度範囲で焼成することを特徴とする前記(1)項ないし(20)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

(22) 前記 金属化合物の混合物が、M の金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、フッ化物、塩化物または酸窒化物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムの混合物であることを特徴とする前記(21)項に記載の蛍光体の製造方法。

(23) 前記 M が Eu であることを特徴とする前記(21)項または(22)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。 30

(24) 前記 窒素雰囲気が 0.1 MPa 以上 100 MPa 以下の圧力範囲のガス雰囲気であることを特徴とする前記(21)項ないし(23)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

(25) 前記 金属化合物の混合物は粉体または凝集体形状であり、前記 粉体または凝集体形状の金属化合物の混合物を、嵩密度 40 % 以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成することを特徴とする前記(21)項ないし(24)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

(26) 前記 容器が窒化ホウ素製であることを特徴とする前記(25)項に記載の蛍光体の製造方法。

(27) 前記 凝集体形状の金属化合物の混合物は、前記 凝集体の平均粒径が 500  $\mu m$  以下であることを特徴とする前記(25)項または(26)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。 40

(28) スプレイドライヤ、ふるい分け、または風力分級により、金属化合物の混合物の凝集体の平均粒径を 500  $\mu m$  以下に制御することを特徴とする前記(27)項に記載の蛍光体の製造方法。

(29) 前記 焼成は、ホットプレスによることなく、専らガス圧焼結法による手段であることを特徴とする前記(21)項ないし(28)項のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

(30) 粉碎、分級、酸処理から選ばれる 1 種ないし複数の手法により、合成した蛍光体粉末の平均粒径を 50 nm 以上 20  $\mu m$  以下に粒度調整することを特徴とする前記(2) 50

1) 項ないし(29)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(31) 焼成後の蛍光体粉末、あるいは粉碎処理後の蛍光体粉末、もしくは粒度調整後の蛍光体粉末を、1000以上で焼成温度以下の温度で熱処理することを特徴とする前記(21)項ないし(30)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(32) 前記金属化合物の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加して焼成することを特徴とする前記(21)項ないし(31)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(33) 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種または2種以上の元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩の1種または2種以上の混合物であることを特徴とする前記(32)項に記載の蛍光体の製造方法。

(34) 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物がフッ化カルシウムであることを特徴とする前記(33)項に記載の蛍光体の製造方法。

(35) 前記焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を、前記金属化合物の混合物100重量部に対し、0.1重量部以上10重量部以下の量を添加することを特徴とする前記(33)項または(34)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

(36) 前記焼成後に溶剤で洗浄することにより、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物の含有量を低減させることを特徴とする前記(33)項ないし(35)項のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

#### 【発明の効果】

10

#### 【0017】

本発明の蛍光体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の固溶体を主成分として含有していることにより、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体より500nm~600nmの波長域での発光強度が高く、緑色の蛍光体として優れている。励起源に曝された場合でも、この蛍光体は、輝度が低下することなく、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される有用な蛍光体となる窒化物を提供するものである。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0018】

以下、本発明の実施例に基づいて詳しく説明する。

30

#### 【0019】

本発明の蛍光体は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の固溶体(以下、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶と呼ぶ)を主成分として含んでなるものである。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶は、X線回折や中性子線回折により同定することができ、純粋な $\text{Si}_3\text{N}_4$ と同一の回折を示す物質の他に、構成元素が他の元素と置き換わることにより格子定数が変化したものも $\text{Si}_3\text{N}_4$ 属結晶である。

#### 【0020】

ここで、純粋な $\text{Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造とは $P\bar{6}_3$ または $P6_3/m$ の対称性を持つ六方晶系に属し、表1の理想原子位置を持つ構造として定義される(非特許文献1参照)結晶である。実際の結晶では、各原子の位置は、各位置を占める原子の種類によって理想位置から $\pm 0.05$ 程度は変化する。その格子定数は、 $a = 0.7595\text{ nm}$ 、 $c = 0.29023\text{ nm}$ であるが、その構成成分とするSiがAlなどの元素で置き換わったり、NがOなどの元素で置き換わったり、Euなどの金属元素が固溶することによって格子定数は変化するが、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は大きく変わることはない。従って、格子定数と純粋な $\text{Si}_3\text{N}_4$ の面指数が与えられれば、X線回折による回折ピークの位置(2)が一義的に決まる。そして、新たな物質について測定したX線回折結果から計算した格子定数と表4の面指数を用いて計算した回折のピーク位置(2)のデータとが一致したときに当該結晶構造が同じものと特定することができる。

#### 【0021】

40

50

型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物結晶としては結晶構造が同じなら物質を特定はしないが、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、型  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ 、型  $\text{C}_3\text{N}_4$  およびこれらの固溶体を挙げることができる。固溶体としては、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造の  $\text{Si}$  の位置を  $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$  の元素で、 $\text{N}$  の位置を  $\text{O}$ 、 $\text{N}$  の元素で置換することができる。さらに、これらの元素の置換は 1 種だけでなく 2 種以上の元素を同時に置換したものも含まれる。これらの結晶の内、特に高輝度が得られるのは、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  および型サイアロン ( $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 、ただし  $0 < z < 4.2$ ) である。

## 【0022】

本発明では、蛍光発光の点からは、その構成成分たる型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相は、高純度で極力多く含むこと、できれば単相から構成されていることが望ましいが、特性が低下しない範囲で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が 50 質量 % 以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が少なくとも 50 質量 % 以上である。

## 【0023】

型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶を母体結晶とし、金属元素  $M$  (ただし、 $M$  は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Eu}$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) を母体結晶に固溶させることによって、これらの元素が発光中心として働き、蛍光特性を発現する。 $M$  の元素の内で特に  $\text{Eu}$  は緑色の発光特性に優れる。さらには、型サイアロン結晶に  $\text{Eu}$  を含むもの、即ち、 $\text{Al}$  と  $\text{Eu}$  を結晶中に含むものは特に緑色の発光特性に優れる。

## 【0024】

本発明の蛍光体に励起起源を照射することにより波長 500 nm から 600 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する。この範囲にピークを持つ発光スペクトルは緑色の光を発する。なかでも波長 500 nm から 550 nm の範囲の波長にピークを持つシャープな形状のスペクトルでは発光する色は、CIE 色度座標上の ( $x$ 、 $y$ ) 値で、 $0.00001$   $x$   $0.3$ 、 $0.6$   $y$   $0.83$  の値をとり、色純度が良い緑色である。

## 【0025】

蛍光体の励起起源としては、100 nm 以上 500 nm 以下の波長の光 (真空紫外線、深紫外線、紫外線、近紫外線、紫から青色の可視光) および電子線、X 線などを用いると高い輝度の蛍光を発する。

## 【0026】

本発明では型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶であれば組成の種類を特に規定しないが、次の組成で型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体が得られる。

## 【0027】

型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶の含有割合が高く、輝度が高い蛍光体が得られる組成としては、次の範囲の組成が良い。 $M$  (ただし、 $M$  は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Eu}$  から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素)、 $A$  (ただし、 $A$  は、 $\text{C}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$  の元素) および  $X$  (ただし、 $X$  は  $\text{O}$ 、 $\text{N}$  から選ばれる 1 種または 2 種の元素) を含有し、組成式  $M_a A_b X_c$  (式中、 $a + b + c = 1$  とする) で示され、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  の値は、

$$0.00001 \quad a \quad 0.1 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (i)$$

$$0.38 \quad b \quad 0.46 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (ii)$$

$$0.54 \quad c \quad 0.62 \dots \dots \dots \dots \dots \quad (iii)$$

の条件を全て満たす値から選ばれる。 $a$  は発光中心となる元素  $M$  の添加量を表し、原子比で  $0.00001$  以上  $0.1$  以下となるようになるのがよい。 $a$  値が  $0.00001$  より小さいと発光中心となる  $M$  の数が少ないため発光輝度が低下する。 $0.1$  より大きいと  $M$  イオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下する。 $b$  は母体結晶を構成する金属元素の量であり、原子比で  $0.38$  以上  $0.46$  以下となるようになるのがよい。好まし

10

20

30

40

50

くは、 $b = 0.429$  が良い。 $b$  値がこの範囲をはずれると結晶中の結合が不安定になり型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  構造以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。 $c$  は母体結晶を構成する非金属元素の量であり、原子比で 0.54 以上 0.62 以下となるようになるのがよい。好ましくは、 $c = 0.571$  が良い。 $c$  値がこの範囲をはずれると結晶中の結合が不安定になり型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  構造以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

【 0 0 2 8 】

型サイアロンを母体結晶とする場合は、次の組成で輝度が高い蛍光体が得られる。M(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)、および、Al、Si、O、Nの元素を含有し、組成式 $M_a Si_{b_1} Al_{b_2} O_{c_1} N_{c_2}$ (式中、 $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$ とする)で示され、a、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $c_1$ 、 $c_2$ は、

以上の条件を全て満たす値から選ばれる。aは発光中心となる元素Mの添加量を表し、原子比で0.00001以上0.1以下となるようにするのがよい。a値が0.00001より小さいと発光中心となるMの数が少ないため発光輝度が低下する。0.1より大きいとMイオン間の干渉により濃度消光を起こして輝度が低下する。b<sub>1</sub>はSiの量であり、原子比で0.28以上0.46以下となるようにするのがよい。b<sub>2</sub>はAlの量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようにするのがよい。また、b<sub>1</sub>とb<sub>2</sub>の値の合計は、0.41以上0.44以下とするのがよく、より好ましくは、0.429がよい。b<sub>1</sub>およびb<sub>2</sub>値がこの範囲をはずれると型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。c<sub>1</sub>は酸素の量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようにするのがよい。c<sub>2</sub>は窒素の量であり、原子比で0.44以上0.62以下となるようにするのがよい。また、c<sub>1</sub>とc<sub>2</sub>の値の合計は、0.56以上0.59以下となるようにするのがよい。好ましくは、c=0.571が良い。c<sub>1</sub>およびc<sub>2</sub>値がこの範囲をはずれると型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

〔 0 0 2 9 〕

型サイアロンを母体結晶とし、Euを発光中心とする場合は、次の組成で特に輝度が高い蛍光体が得られる。Eu<sub>a</sub>Si<sub>b<sub>1</sub></sub>Al<sub>b<sub>2</sub></sub>O<sub>c<sub>1</sub></sub>N<sub>c<sub>2</sub></sub>（式中、a+b<sub>1</sub>+b<sub>2</sub>+c<sub>1</sub>+c<sub>2</sub>=1とする）で示され、a、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、c<sub>1</sub>、c<sub>2</sub>は、

以上の条件を全て満たす値から選ばれる。 $b_1$ はSiの量であり、原子比で0.28以上0.46以下となるようになるのがよい。 $b_2$ はAlの量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようになるのがよい。また、 $b_1$ と $b_2$ の値の合計は、0.41以上0.44以下とするのがよく、好ましくは、0.429がよい。 $b_1$ および $b_2$ 値がこの範囲をはずれると 型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。 $c_1$ は酸素の量であり、原子比で0.001以上0.3以下となるようになるのがよい。 $c_2$ は窒素の量であり、原子比で0.54以上0.62以下となるようになるのがよい。また、 $c_1$ と $c_2$ の値の合計は、0.56以上0.59以下となるようになるのがよい。好ましくは、 $c = 0.571$ が良い。 $c_1$ および $c_2$ 値がこの範囲をはずれると 型サイアロン以外の結晶相の生成割合が増え、緑色の発光強度が低下する。

## 【0030】

また、これらの組成には特性が劣化しない範囲で不純物としてのその他の元素を含んでいても差し支えない。発光特性を劣化させる不純物は、Fe、Co、Niなどであり、この3元素の合計が500 ppmを超えると発光輝度が低下する。

## 【0031】

本発明では、結晶相として型 $Si_3N_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の単相から構成されることが望ましいが、特性が低下しない範囲内で他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成することもできる。この場合、型 $Si_3N_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が50質量%以上であることが高い輝度を得るために望ましい。本発明において主成分とする範囲は、型 $Si_3N_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相の含有量が少なくとも50質量%以上である。含有量の割合はX線回折測定を行い、型 $Si_3N_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶相とそれ以外の結晶相のそれぞれの相の最強ピークの強さの比から求めることができる。 10

## 【0032】

他の結晶相あるいはアモルファス相との混合物から構成される蛍光体において、導電性を持つ無機物質との混合物とすることができる。VFDやPDPなどにおいて、本発明の蛍光体を電子線で励起する場合には、蛍光体上に電子が溜まることなく外部に逃がすために、ある程度の導電性を持つことが好ましい。導電性物質としては、Zn、Ga、In、Snから選ばれる1種または2種以上の元素を含む酸化物、酸窒化物、または窒化物、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。なかでも、酸化インジウムとインジウム-スズ酸化物(ITO)は、蛍光強度の低下が少なく、導電性が高いため好ましい。 20

## 【0033】

本発明の蛍光体の形態は特に規定しないが、粉末として使用する場合は、平均粒径50nm以上20μm以下の単結晶であることが、高輝度が得られるため好ましい。さらには、アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が1.5以上20以下の値を持つ単結晶では、いっそう輝度が高くなる。平均粒径が20μmより大きくなると、照明器具や画像表示装置に適用する際に分散性が悪くなり、色むらが発生するため好ましくない。50nmより小さくなると粉末が凝集するため操作性が悪くなる。アスペクト比(粒子の長軸の長さを短軸の長さで割った値)の平均値が1.5以上の単結晶粒子においては特に発光輝度が高くなる。これは、高温で型窒化ケイ素構造をもつ結晶が成長する際にEuなどの金属元素を結晶中に比較的多くの量を取り込んだものであり、蛍光を阻害する結晶欠陥が少ないと透明性が高いため、発光輝度が高くなる。しかしながら、アスペクト比が20を越えると針状結晶となり、環境面から好ましくない。その場合は、本発明の製造方法により粉碎を行うとよい。 30

## 【0034】

本発明の蛍光体の製造方法は特に規定しないが、一例として次の方法を挙げることができる。

## 【0035】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、 $M_aSi_bAl_cO_dN_e$ 組成(ただし、Mは、Mn、Ce、Euから選ばれる1種または2種以上の元素)を構成しうる原料混合物を、窒素雰囲気中において焼成する。最適焼成温度は組成により異なるので一概に規定できないが、一般的には1820以上2200以下の温度範囲で、安定して緑色の蛍光体が得られる。焼成温度が1820より低いと、発光中心となる元素Mが型 $Si_3N_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の結晶中に固溶することなく酸素含有量が高い粒界相中に残留するため、酸化物ガラスをホストとする発光となって、青色などの低波長の発光となり、緑色の蛍光は得られない。特許文献5では、焼成温度が1550であり元素Mは粒界に残留する。即ち、特許文献5では同じEuを付活元素とした場合でも発光波長は410~440nmの青色であり、本発明の蛍光体の発光波長である500~550nmとは本質的に異なる。また、焼成温度が2200以上では特殊な装置が必要となり工業的に好ましくない。発光中心となる元素Mの中でもEuが高い輝度が得られるため 40

好ましい。

【0036】

金属化合物の混合物は、Mの金属、酸化物、炭酸塩、窒化物、または酸窒化物から選ばれるMを含む金属化合物と、窒化ケイ素と、窒化アルミニウムとの混合物がよい。これらは、反応性に富み、高純度な合成物を得ることができることに加えて、工業原料として生産されており入手しやすい利点がある。

【0037】

焼成時の反応性を向上させるために、必要に応じて金属化合物の混合物に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物を添加することができる。無機化合物としては、反応温度で安定な液相を生成するものが好ましく、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Baの元素のフッ化物、塩化物、ヨウ化物、臭化物、あるいはリン酸塩が適している。さらに、これらの無機化合物は、単体で添加するほか2種以上を混合してもよい。なかでも、フッ化カルシウムは合成の反応性を向上させる能力が高いため適している。無機化合物の添加量は特に規定しないが、出発原料である金属化合物の混合物100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下で、特に効果が大きい。0.1重量部より少ないと反応性の向上が少なく、10重量部を越えると蛍光体の輝度が低下する。これらの無機化合物を添加して焼成すると、反応性が向上して、比較的短い時間で粒成長が促進されて粒径の大きな単結晶が成長し、蛍光体の輝度が向上する。さらに、焼成後に無機化合物を溶解する溶剤で洗浄することにより、焼成により得られた反応物中に含まれる無機化合物の含有量を低減すると、蛍光体の輝度が向上する。このような溶剤としては、水、エタノール、硫酸、フッ化水素酸、硫酸とフッ化水素酸の混合物を挙げることができる。

【0038】

窒素雰囲気は0.1 MPa以上100 MPa以下の圧力範囲のガス雰囲気がよい。より好ましくは、0.5 MPa以上10 MPa以下がよい。窒化ケイ素を原料として用いる場合、1820以上的温度に加熱すると窒素ガス雰囲気が0.1 MPaより低いと、原料が熱分解するので好ましくない。0.5 MPaより高いとほとんど分解しない。10 MPaあれば十分であり、100 MPa以上となると特殊な装置が必要となり、工業生産に向かない。

【0039】

粉体または凝集体形状の金属化合物を、嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で容器に充填した後に焼成する方法によれば、特に高い輝度が得られる。

粒径数 $\mu\text{m}$ の微粉末を出発原料とする場合、混合工程を終えた金属化合物の混合物は、粒径数 $\mu\text{m}$ の微粉末が数百 $\mu\text{m}$ から数mmの大きさに凝集した形態をなす（粉体凝集体と呼ぶ）。本発明では、粉体凝集体を嵩密度40%以下の充填率に保持した状態で焼成する。すなわち、通常のサイアロンの製造ではホットプレス法や金型成形後に焼成を行なっており粉体の充填率が高い状態で焼成されているが、本発明では、粉体に機械的な力を加えることなく、また予め金型などを用いて成形することなく、混合物の粉体凝集体の粒度をそろえたものを、そのままの状態で容器などに嵩密度40%以下の充填率で充填する。必要に応じて、該粉体凝集体を、ふるいや風力分級などを用いて、平均粒径500 $\mu\text{m}$ 以下に造粒して粒度制御することができる。また、スプレードライヤなどを用いて直接的に500 $\mu\text{m}$ 以下の形状に造粒してもよい。また、容器は窒化ホウ素製を用いると蛍光体との反応が少ない利点がある。

【0040】

嵩密度を40%以下の状態に保持したまま焼成するのは、原料粉末の周りに自由な空間がある状態で焼成すると、反応生成物が自由な空間に結晶成長することにより結晶同士の接触が少なくなり、表面欠陥が少ない結晶を合成することができるためである。これにより、輝度が高い蛍光体が得られる。嵩密度が40%を超えると焼成中に部分的に緻密化が起こって、緻密な焼結体となってしまい結晶成長の妨げとなり蛍光体の輝度が低下する。また微細な粉体が得られない。また、粉体凝集体の大きさは500 $\mu\text{m}$ 以下が、焼成後の粉砕性に優れるため特に好ましい。

10

20

20

30

40

50

## 【0041】

次に、充填率40%以下の粉体凝集体を前記条件で焼成する。焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり焼成雰囲気が窒素であることから、金属抵抗加熱抵抗加熱方式または黒鉛抵抗加熱方式であり、炉の高温部の材料として炭素を用いた電気炉が好適である。焼成の手法は、常圧焼結法やガス圧焼結法などの外部から機械的な加圧を施さない焼結手法が、嵩密度を高く保ったまま焼成するために好ましい。

## 【0042】

焼成して得られた粉体凝集体が固く固着している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工場的に通常用いられる粉碎機により粉碎する。なかでも、ボールミル粉碎は粒径の制御が容易である。このとき使用するボールおよびポットは、窒化ケイ素焼結体またはサイアロン焼結体製が好ましい。特に好ましくは、製品となる蛍光体と同組成のセラミックス焼結体製が好ましい。粉碎は平均粒径20μm以下となるまで施す。特に好ましくは平均粒径20nm以上5μm以下である。平均粒径が20μmを超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、発光素子と組み合わせて発光装置を形成する際に部位により発光強度が不均一になる。20nm以下となると、粉体を取り扱う操作性が悪くなる。粉碎だけで目的の粒径が得られない場合は、分級を組み合わせることができる。分級の手法としては、篩い分け、風力分級、液体中の沈殿法などを用いることができる。

10

## 【0043】

粉碎分級の一方法として酸処理を行っても良い。焼成して得られた粉体凝集体は、多くの場合、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶が微量のガラス相を主体とする粒界相で固く固着した状態となっている。この場合、特定の組成の酸に浸すとガラス相を主体とする粒界相が選択的に溶解して、単結晶が分離する。これにより、それぞれの粒子が単結晶の凝集体ではなく、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶構造を持つ窒化物または酸窒化物の単結晶1個からなる粒子として得られる。このような粒子は、表面欠陥が少ない単結晶から構成されるため、蛍光体の輝度が特に高くなる。

20

## 【0044】

この処理に有効な酸として、フッ化水素酸、硫酸、塩酸、フッ化水素酸と硫酸の混合物を挙げることができる。中でも、フッ化水素酸と硫酸の混合物はガラス相の除去効果が高い。

## 【0045】

30

以上の工程での微細な蛍光体粉末が得られるが、輝度をさらに向上させるには熱処理が効果的である。この場合は、焼成後の粉末、あるいは粉碎や分級により粒度調整された後の粉末を、1000以上で焼成温度以下の温度で熱処理することができる。1000より低い温度では、表面の欠陥除去の効果が少ない。焼成温度以上では粉碎した粉体どうしが再度固着するため好ましくない。熱処理に適した雰囲気は、蛍光体の組成により異なるが、窒素、空気、アンモニア、水素から選ばれる1種又は2種以上の混合雰囲気中を使用することができ、特に窒素雰囲気が欠陥除去効果に優れるため好ましい。

## 【0046】

以上のようにして得られる本発明の窒化物は、通常の酸化物蛍光体や既存のサイアロン蛍光体と比べて、紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つこと、500nm以上600nm以下の範囲にピークを持つ緑色の発光をすることが特徴であり、照明器具、画像表示装置に好適である。これに加えて、高温にさらしても劣化しないことから耐熱性に優れており、酸化雰囲気および水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

40

## 【0047】

本発明の照明器具は、少なくとも発光光源と本発明の蛍光体を用いて構成される。照明器具としては、LED照明器具、蛍光ランプなどがある。LED照明器具では、本発明の蛍光体を用いて、特開平5-152609、特開平7-99345、特許公報第2927279号などに記載されているような公知の方法により製造することができる。この場合、発光光源は330~500nmの波長の光を発するものが望ましく、中でも330~420nmの紫外(または紫)LED発光素子またはLD発光素子と420~500nmの

50

青色LEDまたはLD発光素子が好ましい。

【0048】

これらの発光素子としては、GaNやInGaNなどの窒化物半導体からなるものがあり、組成を調整することにより所定の波長の光を発する発光光源となり得る。

【0049】

照明器具において本発明の蛍光体を単独で使用する方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する照明器具を構成することができる。この一例として、330～420nmの紫外LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起され420nm以上500nm以下の波長に発光ピークを持つ青色蛍光体と、600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の緑色蛍光体の組み合10わせがある。このような青色蛍光体としてはBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Euを、赤色蛍光体としては、特願2003-394855に記載のCaSiAlN<sub>3</sub>:Euを挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、赤、緑、青の3色の光が発せられ、これの混合により白色の照明器具となる。

【0050】

別の手法として、420～500nmの青色LEDまたはLD発光素子と、この波長で励起されて600nm以上700nm以下の波長に発光ピークを持つ赤色蛍光体と、本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような赤色蛍光体としては、特願2003-394855に記載のCaSiAlN<sub>3</sub>:Euを挙げることができる。この構成では、LEDまたはLDが発する青色光が蛍光体に照射されると、赤、緑の2色の光が発せられ、これらとLEDまたはLD自身の青色光が混合されて白色または赤みがかった電球色の照明器具となる。20

【0051】

別の手法として、420～500nmの青色LEDまたはLDと、この波長で励起されて550nm以上600nm以下の波長に発光ピークを持つ黄色またはオレンジ色蛍光体と、本発明の蛍光体との組み合わせがある。このような、黄色またはオレンジ色の蛍光体としては、特開平9-218149に記載の(Y, Gd)<sub>2</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ceや特開2002-363554に記載の - サイアロン:Euを挙げることができる。なかでもEuを固溶させたCa - - サイアロンが発光輝度が高いのでよい。この構成では、LEDまたはLDが発する青色光が蛍光体に照射されると、黄またはオレンジ色と緑の2色の光が発せられ、これらとLEDまたはLD自身の青色光が混合されて白色の照明器具となる。また、2種類の蛍光体の配合量を変化させることにより、青白い光、白色、赤みがかった電球色の幅広い色の光に調整することができる。30

【0052】

本発明の画像表示装置は少なくも励起起源と本発明の蛍光体で構成され、蛍光表示管(VFD)、フィールドエミッショナディスプレイ(FED)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)などがある。本発明の蛍光体は、100～190nmの真空紫外線、190～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起起源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置を構成することができる。40

【0053】

次に本発明を以下に示す実施例によってさらに詳しく説明するが、これはあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示したものであって、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0054】

実施例1;

原料粉末は、平均粒径0.5μm、酸素含有量0.93重量%、型含有量9.2%の窒化ケイ素粉末、比表面積3.3m<sup>2</sup>/g、酸素含有量0.79%の窒化アルミニウム粉末、純度99.9%の酸化ユーロピュウム粉末を用いた。

組成式Eu<sub>0.00296</sub>Si<sub>0.41395</sub>Al<sub>0.01334</sub>O<sub>0.00444</sub>N<sub>0.56528</sub>で示される化合物(表

2に設計組成、表3に原料粉末の混合組成と焼成温度を示す)を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピュウム粉末とを、各々9.4.77重量%、2.68重量%、2.556重量%となるように秤量し、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールとn-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバボレータによりn-ヘキサンを除去し、混合粉体の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後に500μmのふるいを通してにより流動性に優れる粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径20mm高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製るつぼに自然落下させて入れたところ、嵩密度は30体積%であった。嵩密度は、投入した粉体凝集体の重量とるつぼの内容積から計算した。つぎに、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から800まで毎時500の速度で加熱し、800で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500で1900まで昇温し、1900で8時間保持した。

先ず、合成した試料をメノウの乳鉢を用いて粉末に粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定(XRD)を行った。その結果、得られたチャートは図1に示すパターンを示し、型窒化ケイ素構造を有しており、組成分析でAlとOを含有していることから型サイアロンが生成していることがわかった。この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒で粉碎を施した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は4μmであった。

この粉末の組成分析を下記方法で行った。まず、試料50mgを白金るつぼに入れて、炭酸ナトリウム0.5gとホウ酸0.2gを添加して加熱融解した後に、塩酸2mlに溶かして100mlの定容として測定用溶液を作製した。この液体試料をICP発光分光分析することにより、粉体試料中の、Si, Al, Eu, Ca量を定量した。また、試料20mgをスズカプセルに投入し、これをニッケルバスケットに入れたものを、LECO社製TC-436型酸素窒素分析計を用いて、粉体試料中の酸素と窒素を定量した。さらに、粉末中の微量成分の不純物量を定量するため、試料50mgと黒鉛粉末50mgを混合し黒鉛電極に詰め、日本ジャーレルアッシュ製のCIDA-DCA発光分光分析装置を用いて、B, Fe, Ca, Mg, Al, Crの不純物量を定量した。ICP発光分光分析および酸素窒素分析計による測定結果は、Eu:2.16±0.02質量%、Si:55.6±0.1質量%、Al:1.64±0.1質量%、N:38.0±0.1質量%、O:2.1±0.1質量%であった。全元素の分析結果から計算した合成した無機化合物の組成(原子数表示)は、Eu<sub>0.00290</sub>Si<sub>0.40427</sub>Al<sub>0.01210</sub>O<sub>0.02679</sub>N<sub>0.55391</sub>である。表2に示す設計組成(Eu<sub>0.00296</sub>Si<sub>0.41395</sub>Al<sub>0.01334</sub>O<sub>0.00444</sub>N<sub>0.56528</sub>)と比べると、特に酸素含有量が高い。この理由は、原料として用いた窒化ケイ素、窒化アルミニウムに含まれる不純物酸素が原因である。本発明のサイアロン組成は理想的には、Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub>(ただし0<z<4.2)の組成であるが、この組成におけるNの一部がOで置換されたものも発明の範囲に含み、その場合に置いても、高い輝度の緑色蛍光体が得られる。また、CIDA-DCA発光分光分析により検出された不純物元素は、Yは0.009質量%、Bは0.001質量%、Feは0.003質量%、Caは0.001質量%以下、Mgは0.001質量%以下、Crは0.001質量%以下であった。

この粉末の形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。図2に示すように、短径100~500nmで長径4μm程度の針状結晶であることが確認された。このような形態の結晶は、自由空間に気相または液相を経由して結晶成長したことを示しており、1800以下の低温での合成とは本質的に異なる。

この粉末の形態を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した(図3-1、図3-2)。図3-1に示すように、粒子は粒界相が存在しない単結晶であり、粒内の欠陥が少ないことが特徴である。また、高解像度の観察(図3-2)によれば、単結晶粒子の表面には0.7nmの非晶質相が存在するが、他の非晶質および結晶質の相は存在しないことが確認された。なお、この非晶質相は、粒子表面が酸化されたことによる酸化ケイ素である。この粒子内のEuの存在を調べるため、TEMに付属の電子線エネルギー損失分析器(EEELS)を用

10

20

30

40

50

いて Eu のスペクトルを測定した(図3-3)。粒子表面(図3-3中のチャート(a))と粒子中央(図3-3中のチャート(b))でEuの電子状態を示すスペクトルはほとんど同じであり、これらは参考試料である酸化ユーロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;図3-3中のチャート(c))のスペクトルと同じであることが確認された。即ち、Euは粒内に存在しており、非晶質の表面相に偏在しているものではないことが確認された。

この粉末の均一性を、カソードルミネッセンス(CL)検知器を備えたSEMで観察し、カソードルミネッセンス像(CL像)を評価した。この装置は、電子線を照射して発生する可視光を検出して二次元情報である写真的画像として得ることにより、どの場所でどの波長の光が発光しているかを明らかにするものである。図4-1の発光スペクトル観察により、この蛍光体は電子線で励起されて530nmの波長の緑色発光を示すことが確認された。また、数十個の粒子を観察したCL像(図4-2)によれば、特定の部位が発光している箇所はなく粒子内が均一に緑色に発光していることが確認された。また、特に強く発光している粒子はなく、数十個の全粒子が均一に緑色に発光していることが確認された。なお、CL像で白く観察される部分は530nmの光を発している部分であり、白黒濃淡表示で白いほど緑色の発光が強いことを示している。10

以上のXRDチャート、SEM像、TEM像、EELSスペクトル、CL像の観察結果を総合すると、本粉末は、(1)型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>構造を持つ-Al2O3-Si3N4-SiAlON系を母体結晶とし、それにEuが固溶した無機物質であり、(2)組成はEu<sub>0.00290</sub>Si<sub>0.40427</sub>Al<sub>0.01210</sub>O<sub>0.02679</sub>N<sub>0.55391</sub>であり、(3)Euは-Al2O3-Si3N4-SiAlON系の結晶中に均一に分布しており、(4)第二相や粒界相などの他の相を形成しておらず、単相の物質であり、(5)各粒子は1個の単結晶であり、(6)各粒子は均一に発光していることが確認された。このような特徴を持つ蛍光体は従来報告はされておらず、本発明者らが初めて見いだしたものである。20

この粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、緑色に発光することを確認した。この粉末の発光スペクトルおよび励起スペクトル(図5)を蛍光分光光度計を用いて測定した結果、この粉末は303nmに励起スペクトルのピークがあり303nmの励起による発光スペクトルにおいて、535nmの緑色光にピークがある蛍光体であることが分かった。ピークの発光強度は、3948カウントであった。なおカウント値は測定装置や条件によって変化するため単位は任意単位である。すなわち、同一条件で測定した本実施例および比較例内でしか比較できない。303nmの励起で発する光のCIE色度は、x=0.32、y=0.64の緑色であった。30

#### 【0055】

実施例1と同様の手法、手順に基づいてさらに実施例2～24を行った。その設計組成ならびに原料粉末の混合組成を表2、表3にまとめて示す。

【表2】

表2. 設計組成

実施例	設計組成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.002966	0.413952	0.013348	0.004449	0.565284
2	0.001427	0.421541	0.006419	0.002140	0.568474
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768
6	0.009105	0.409712	0.010622	0.013657	0.556904
7	0.003063	0.413476	0.013783	0.004594	0.565084
8	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
9	0.000308	0.415193	0.015224	0.000461	0.568814
10	0.019417	0.388350	0.022654	0.029126	0.540453
11	0.006601	0.396040	0.029703	0.009901	0.557756
12	0.001994	0.398804	0.032237	0.002991	0.563975
13	0.000666	0.399600	0.032967	0.000999	0.565768
14	0.001069	0.391808	0.035619	0.037222	0.534283
15	0.000357	0.392507	0.035682	0.036218	0.535236
16	0.001069	0.356189	0.071238	0.072841	0.498664
17	0.000357	0.356824	0.071365	0.071900	0.499554
18	0.000119	0.357037	0.071407	0.071586	0.499851
19	0.000119	0.285629	0.142815	0.142993	0.428444
20	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
21	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
22	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
23	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
24	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
25	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
26	0.001198	0.359353	0.079257	0.001797	0.558395
27	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
28	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
29	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937
30	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937

比較例	設計組成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.000000	0.392857	0.035714	0.035714	0.535714
2	0.000858	0.427652	0.000000	0.001287	0.570203
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768

10

20

30

40

【表3】

表3. 混合組成と焼成温度

実施例	混合組成 (質量%)				焼成温度 °C
	Si3N4	AlN	Al2O3	Eu203	
1	94.770	2.680	0.000	2.556	1900
2	97.460	1.300	0.000	1.241	1900
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900
6	90.390	2.050	0.000	7.559	1900
7	94.600	2.760	0.000	2.637	1900
8	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
9	96.630	3.110	0.000	0.269	1900
10	80.690	4.130	0.000	15.183	1900
11	88.620	5.830	0.000	5.558	1900
12	91.770	6.500	0.000	1.727	1900
13	92.710	6.710	0.000	0.582	1900
14	90.670	2.410	5.990	0.931	2000
15	91.240	2.420	6.030	0.312	2000
16	82.300	4.810	11.960	0.929	2000
17	82.810	4.840	12.040	0.312	2000
18	82.980	4.850	12.060	0.104	2000
19	66.180	9.670	24.050	0.104	2000
20	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
21	96.170	3.030	0.000	0.804	2000
22	92.480	6.650	0.000	0.870	1900
23	92.480	6.650	0.000	0.870	2000
24	88.130	10.930	0.000	0.948	1900
25	88.130	10.930	0.000	0.948	2000
26	82.930	16.030	0.000	1.040	1900
27	98.130	1.110	0.000	0.770	1900
28	98.130	1.110	0.000	0.770	2000
29	97.490	1.730	0.000	0.780	1900
30	97.490	1.730	0.000	0.780	2000

比較例	混合組成 (質量%)				焼成温度 °C
	Si3N4	AlN	Al2O3	Eu203	
1	91.521	2.431	6.048	0.000	2000
2	99.251	0.000	0.000	0.749	2000
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900

【0056】

実施例2～24；

実施例1と同じ原料粉末を用いて、表2に示す組成を得るべく、窒化ケイ素粉末と窒化アルミニウム粉末と酸化ユーロピュウム粉末とを所定量秤量し、窒化ケイ素焼結体製のポットと窒化ケイ素焼結体製のボールとn-ヘキサンを用いて湿式ボールミルにより2時間混合した。ロータリーエバボレータによりn-ヘキサンを除去し、混合粉体の乾燥物を得た。得られた混合物をメノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎した後に500μmのふるいを通過することにより流動性に優れる粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径20mm高さ20mm

10

20

30

40

50

mの大きさの窒化ホウ素製るつぼに自然落下させて入れた。つぎに、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から800まで毎時500の速度で加熱し、800で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500で1900または2000まで昇温し、その温度で2時間保持した。得られた焼成物は、すべて型Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>または型サイアロンが50質量%以上含まれており、蛍光分光測定を行なったところ表3に示すように紫外線から可視光で励起されて500nm～550nmの間の波長にピークを持つ緑色を発する蛍光体が得られた。以下表4に上記実施例および下記に開示する比較例の光学特性をまとめて示す。

【0057】

【表4】

表4. 実施例および比較例の蛍光特性

実施例	焼成温度 °C	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 任意単位
1	1900	303	535	3948
2	1900	300	525	648
3	1900	298	524	95
4	1900	299	525	428
5	1900	299	525	731
6	1900	300	526	279
7	1900	300	527	1437
8	1900	300	527	1861
9	1900	299	526	960
10	1900	299	527	292
11	1900	300	535	340
12	1900	300	528	1553
13	1900	298	528	1783
14	2000	466	538	302
15	2000	305	535	677
16	2000	467	544	1366
17	2000	308	543	1962
18	2000	306	542	1491
19	2000	405	546	1767
20	1900	301	534	3996
21	2000	307	535	6545
22	1900	303	535	4391
23	2000	304	530	4826
24	1900	303	529	2996
25	2000	305	528	4248
26	1900	302	529	3544
27	1900	302	526	2812
28	2000	302	527	2079
29	1900	302	528	5215
30	2000	301	528	4183

10

20

30

40

比較例	焼成温度 °C	励起波長 (nm)	発光波長 (nm)	強度 任意単位
1	2000			
2	2000	344	592	285
3	1800	266	415	1271
4	1800	268	414	2024
5	1800	268	414	2318

## 【0058】

比較例1～5；

表2および表3に示す組成および焼成温度の他は実施例2～24と同様の手法で無機化合物粉末を作成した。

比較例1は実施例14に近い組成であるが、Euを含まない。2000で2時間焼成して得られた無機化合物はz=0.5の-サイアロンであるが、Euを含まないため200nm～500nmの範囲の光で励起してもまったく発光しなかった。

50

比較例 2 は実施例 2 0 に近い組成であるが、A 1 を含まない。2 0 0 0 で 2 時間焼成して得られた無機化合物は  $- \text{Si}_3\text{N}_4$  であるがこの条件では Eu は粒内に固溶せずに粒界ガラス相に残留したため図 6 に示すように緑色の発光は示さなかった。

比較例 3 ~ 5 はそれぞれ実施例 1 6 ~ 1 8 と同じ組成であるが、焼成温度が低い。1 8 0 0 で 2 時間焼成して得られた無機化合物は  $z = 1$  の - サイアロンであるが、焼成温度が低いため Eu の大部分は粒内に固溶せず粒界相として残留したため、紫外線で励起すると図 7 に示すように青色の発光であり、緑色の発光は示さなかった。

#### 【0 0 5 9】

次ぎに、本発明の窒化物からなる蛍光体を用いた照明器具について説明する。図 8 に、照明器具としての白色 LED の概略構造図を示す。発光素子として 4 6 0 nm の青色 LED 2 を用い、本発明の実施例 1 の蛍光体と、 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$  の組成を持つ Ca - - サイアロン : Eu の黄色蛍光体とを樹脂層に分散させて青色 LED 2 上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、該 LED 2 は 4 6 0 nm の光を発し、この光で黄色蛍光体および緑色蛍光体が励起されて黄色および緑色の光を発し、LED の光と黄色および緑色が混合されて白色の光を発する照明装置として機能する。この照明器具は、黄色蛍光体単体を用いた場合と比較して緑色成分があるため演色性が高い。

#### 【0 0 6 0】

上記配合とは異なる配合設計によって作製した照明装置を示す。先ず、発光素子として 4 6 0 nm の青色 LED を用い、本発明の実施例 1 の蛍光体と、赤色蛍光体 (  $\text{CaSiAlN}_3$  : Eu ) とを樹脂層に分散させて紫外 LED 上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LED は 4 6 0 nm の光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体が励起されて赤色と緑色の光を発する。LED 自身が発する青色光とこれらの蛍光体からの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能する。

#### 【0 0 6 1】

上記配合とは異なる配合設計によって作製した照明装置を示す。先ず、発光素子として 3 8 0 nm の紫外 LED を用い、本発明の実施例 1 の蛍光体と、青色蛍光体 (  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  : Eu ) と赤色蛍光体 (  $\text{CaSiAlN}_3$  : Eu ) とを樹脂層に分散させて紫外 LED 上にかぶせた構造とする。導電性端子に電流を流すと、LED は 3 8 0 nm の光を発し、この光で赤色蛍光体と緑色蛍光体と青色蛍光体が励起されて赤色と緑色と青色の光を発する。これらの光が混合されて白色の光を発する照明装置として機能する。

#### 【0 0 6 2】

次ぎに、本発明の窒化物蛍光体を用いた画像表示装置の設計例について説明する。図 9 は、画像表示装置としてのプラズマディスプレイパネルの原理的概略図である。本発明の実施例 1 の緑色蛍光体と赤色蛍光体 (  $\text{Y(PV)O}_4$  : Eu ) および青色蛍光体 (  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  : Eu ) がそれぞれのセル 1 1 、 1 2 、 1 3 の内面に塗布されている。電極 1 4 、 1 5 、 1 6 、 1 7 に通電するとセル中で Xe 放電により真空紫外線が発生し、これにより蛍光体が励起されて、赤、緑、青の可視光を発し、この光が保護層 2 0 、誘電体層 1 9 、ガラス基板 2 2 を介して外側から観察され、画像表示として機能する。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0 0 6 3】

本発明の窒化物蛍光体は、従来のサイアロンや酸窒化物蛍光体とは異なる緑色の発光を示し、さらに励起起源に曝された場合の蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD 、 FED 、 PDP 、 CRT 、白色 LED などに好適に使用される窒化物蛍光体である。今後、各種表示装置における材料設計において、大いに活用され、産業の発展に寄与することが期待できる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0 0 6 4】

【図 1】実施例 1 の無機化合物の X 線回折チャート

【図 2】実施例 1 の無機化合物の走査型電子顕微鏡 ( SEM ) 像を示す図

10

20

30

40

50

【図 3 - 1】実施例 1 の無機化合物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す図

【図 3 - 2】実施例 1 の無機化合物の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を高解像度で示した図

【図 3 - 3】TEM に付属の電子線エネルギー損失分析器 (EELS) による粒子内 Eu の観測スペクトルを示す図

【図 4 - 1】実施例 1 の無機化合物の発光特性を示す発光スペクトル

【図 4 - 2】実施例 1 の無機化合物のカソードルミネッセンス検知器 (CL) によって観察した像を示す図

【図 5】実施例 1 の蛍光測定による励起スペクトルと発光スペクトル

【図 6】比較例 2 の発光スペクトル

10

【図 7】比較例 3 ~ 5 の発光スペクトル

【図 8】本発明による照明器具 (LED 照明器具) の概略図。

【図 9】本発明による画像表示装置 (プラズマディスプレイパネル) の概略図。

【符号の説明】

【0065】

1. 本発明の緑色蛍光体 (実施例 1) と赤色蛍光体と青色蛍光体との混合物、または本発明の緑色蛍光体 (実施例 1) と赤色蛍光体との混合物、または本発明の緑色蛍光体 (実施例 1) と黄色蛍光体との混合物。

2. LED チップ。

3、4. 導電性端子。

20

5. ワイヤーボンド。

6. 樹脂層。

7. 容器。

8. 赤色蛍光体。

9. 緑色蛍光体。

10. 青色蛍光体。

11、12、13. 紫外線発光セル。

14、15、16、17. 電極。

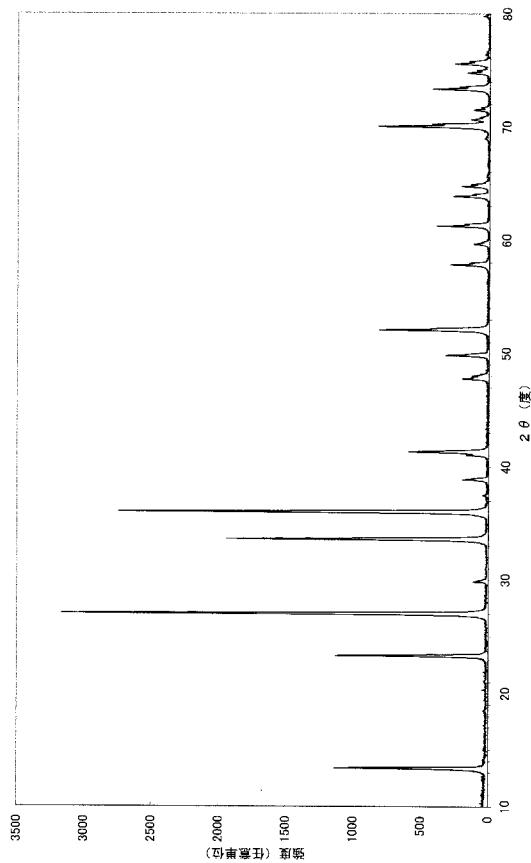
18、19. 誘電体層。

20. 保護層。

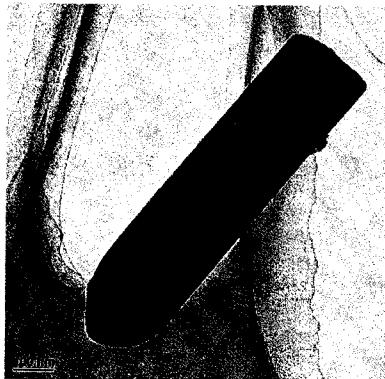
30

21、22. ガラス基板。

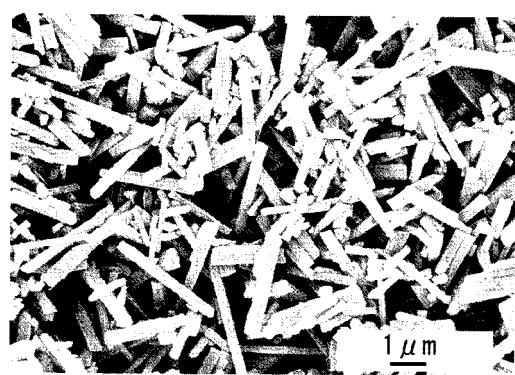
【図1】



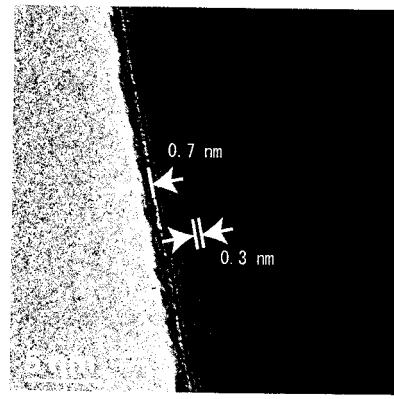
【図3-1】



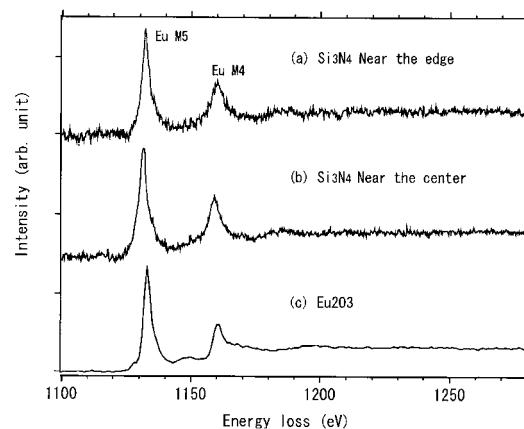
【図2】



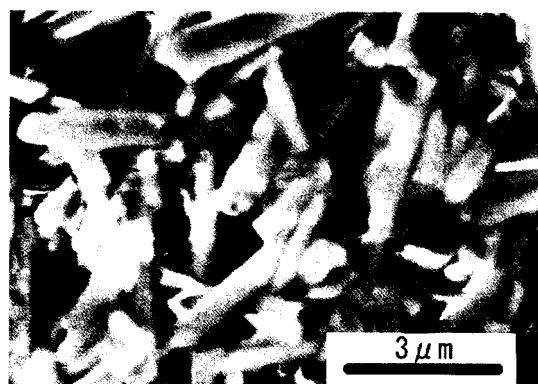
【図3-2】



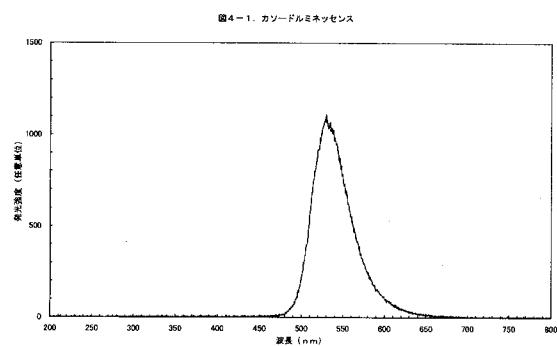
【図3-3】



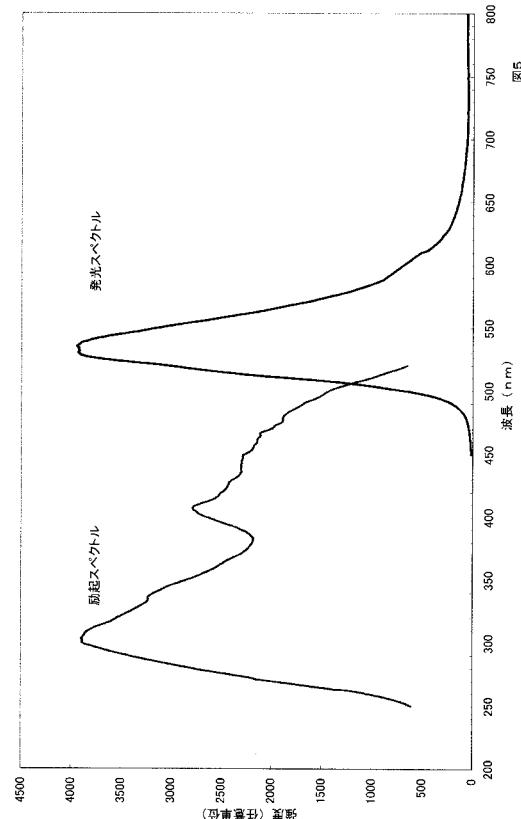
【図4-2】



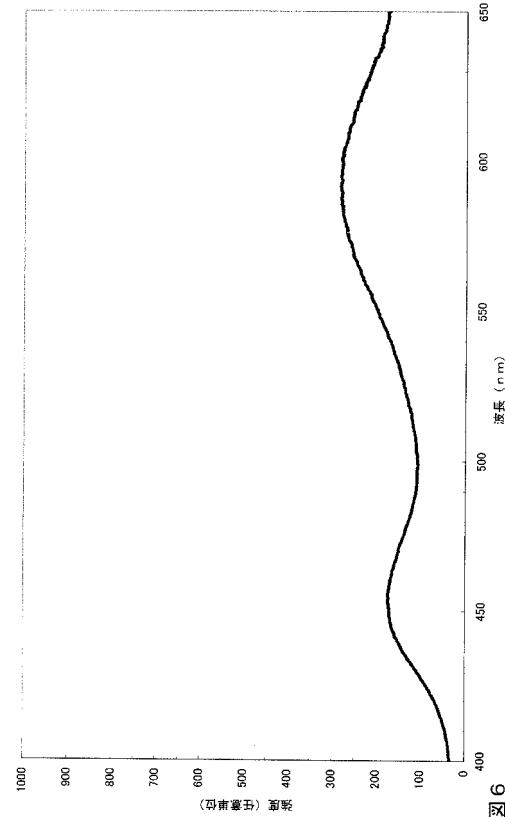
【図4-1】



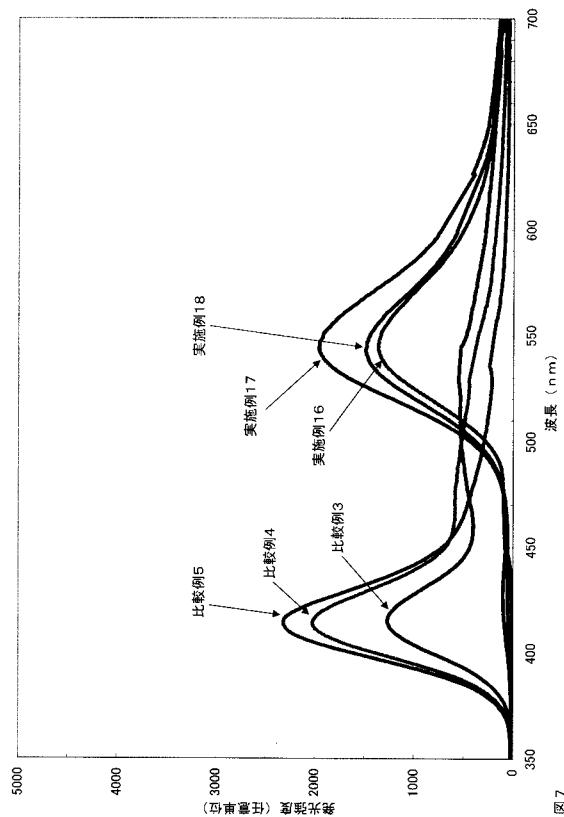
【図5】



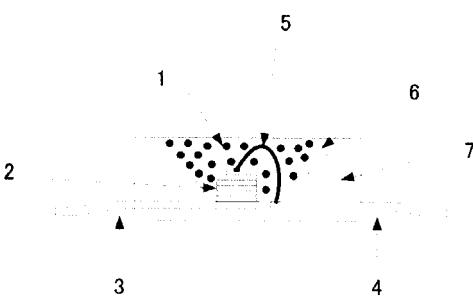
【図6】



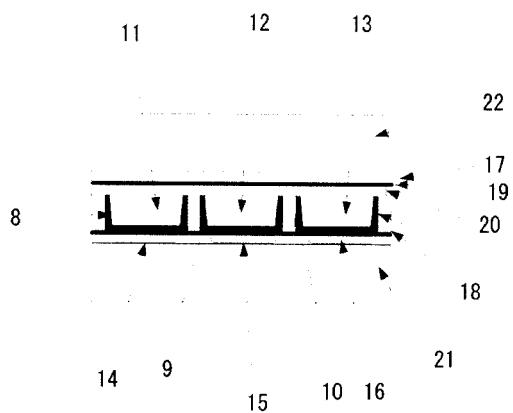
【図7】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
H 01 J 29/20	(2006.01)	H 01 J 11/02	B
H 01 L 33/00	(2006.01)	H 01 J 29/20	
		H 01 L 33/00	N

(56)参考文献 特開2003-336059(JP, A)  
特開昭60-206889(JP, A)  
特開2003-124527(JP, A)  
特開2005-154611(JP, A)  
特開2005-008794(JP, A)  
特開2004-277663(JP, A)  
特開2004-238506(JP, A)  
特開2004-238505(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09 K 11/00 - 11/89  
H 01 J 1 / 63  
H 01 J 11 / 02  
H 01 J 29 / 20  
H 01 L 33 / 00