

(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2012-149209

(P2012-149209A)

(43) 公開日 平成24年8月9日(2012.8.9)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C09K	11/59	(2006.01)	C09K	11/59	C Q D	4 H 0 0 1	
C09K	11/08	(2006.01)	C09K	11/08	B	5 F 0 4 1	
C09K	11/65	(2006.01)	C09K	11/65			
H01L	33/50	(2010.01)	H01L	33/00	4 1 0		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2011-108873 (P2011-108873)
 (22) 出願日 平成23年5月14日 (2011.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-293419 (P2010-293419)
 (32) 優先日 平成22年12月28日 (2010.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000108410
 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社
 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 100067736
 弁理士 小池 晃
 (72) 発明者 伊澤 孝昌
 東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内

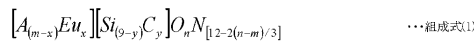
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤色蛍光体、赤色蛍光体の製造方法、白色光源、照明装置、および液晶表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

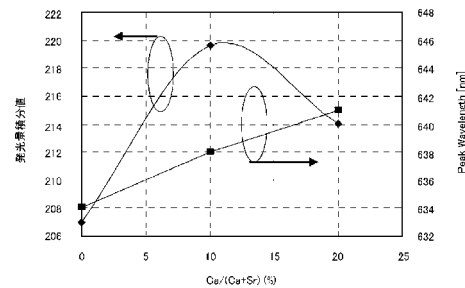
【課題】 高効率な赤色蛍光体およびその製造方法であり、この赤色蛍光体を用いることで純白な照明が可能な白色光源および照明装置、さらには色再現性の良好な液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、下記組成式(1)の原子数比で含有する。



ただし、組成式(1)中、元素Aは、少なくともカルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)を含む2族の元素である。また、組成式(1)中、m、x、y、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。このような赤色蛍光体によれば、元素Aとして、カルシウム(Ca)を含有せず、ストロンチウム(Sr)を含有する赤色蛍光体に比べて、量子効率を向上させることができる。

【選択図】 図1 1

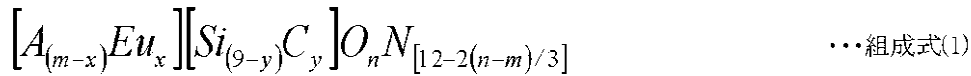


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する赤色蛍光体。

【化 1】



ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。 10

【請求項 2】

上記組成式 (1) 中、Ca の原子数比を、Sr の原子数比を、その他の 2 族元素の原子数比をとしたとき ($m = + +$)、 $/ (+)$ および y は、 $/ (+)$ を横軸とし、発光量積分値を縦軸とした場合、測定値の近似直線の傾きが正となる関係を満たす請求項 1 に記載の赤色蛍光体。

【請求項 3】

上記組成式 (1) 中、Ca の原子数比を、Sr の原子数比を、その他の 2 族元素の原子数比をとしたとき ($m = + +$)、 $0 < / (+) < 0.2$ なる関係を満たす請求項 1 または 2 に記載の赤色蛍光体。 20

【請求項 4】

上記組成式 (1) 中、 $0.012 < y < 0.10$ なる関係を満たす請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の赤色蛍光体。

【請求項 5】

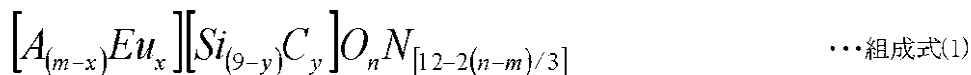
P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下である請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の赤色蛍光体。

【請求項 6】

元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) が、下記組成式 (1) の原子数比となるように、元素 A の炭酸化合物、窒化ユーロピウム、窒化シリコン、およびメラミンを混合して混合物とし、 30

前記混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを行う赤色蛍光体の製造方法。

【化 2】



ただし、組成式 (1) 中の元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。 40

【請求項 7】

上記混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを、繰り返し行う請求項 6 に記載の赤色蛍光体の製造方法。

【請求項 8】

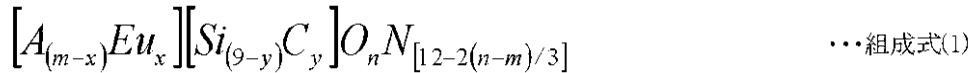
素子基板上に形成された青色発光ダイオードと、

前記青色発光ダイオード上に配置されていて赤色蛍光体と緑色蛍光体とを透明樹脂に混練した混練物とを有し、

前記赤色蛍光体は、

元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する白色光源。

【化 3】



ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

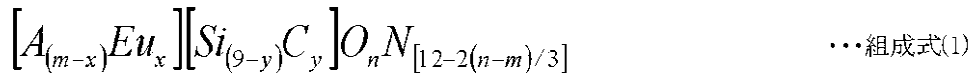
10

【請求項 9】

照明基板上に複数の白色光源が配置され、
前記白色光源は、
素子基板上に形成さ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ていて赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、
前記赤色蛍光体は、
元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する照明装置。

20

【化 4】



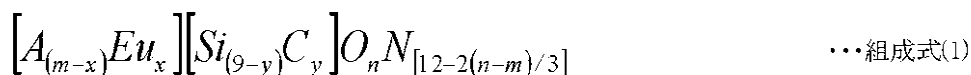
ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

【請求項 10】

液晶表示パネルと、
前記液晶表示パネルを照明する複数の白色光源を用いたバックライトとを有し、
前記白色光源は、
素子基板上に形成さ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ていて赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、
前記赤色蛍光体は、
元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する液晶表示装置。

30

【化 5】



40

ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤色蛍光体とその製造方法、さらには赤色蛍光体を用いた白色光源、照明装置、および液晶表示装置に関するものである。

50

【背景技術】

【0002】

照明装置や液晶表示装置のバックライトには、発光ダイオードで構成された白色光源が用いられている。このような白色光源としては、青色発光ダイオード（以下青色LEDと記す）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）蛍光体を配置したものが知られている。

【0003】

また、この他にも青色LEDの発光面側に緑色と赤色の硫化物蛍光体を配置したものが知られている（例えば、特許文献1参照）。さらに、青紫色または青色で発光するLEDの発光面側に、CaAlSiN₃結晶中にMn、Eu等を固溶してなる蛍光物質を、他の蛍光物質と所定割合で組み合わせて配置する構成も提案されている（例えば、特許文献2参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-60747号公報

【特許文献2】特許第3931239号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

しかしながら、青色LEDの発光面側にYAG：Ce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無いため、青みがかった白色光となり色域が狭い。このため、この白色光源を用いて構成された照明装置では純白色の照明を行うことが困難である。またこの白色光源をバックライトに用いた液晶表示装置では、色再現性の良好な表示を行うことが困難である。

【0006】

また、青色LEDの発光面側に緑色と赤色の硫化物蛍光体を配置した白色光源では、硫化物赤色蛍光体の加水分解があるため、輝度が経時的に劣化する。このため、この白色光源を用いて構成された照明装置および液晶表示装置では、輝度の劣化が防止された品質の高い照明や表示を行うことが困難である。

30

【0007】

さらに、CaAlSiN₃結晶中にMn、Eu等を固溶してなる蛍光物質を用いた白色光源では、2種類の蛍光物質を混合して用いる手間があった。

【0008】

本発明は、このような実情に鑑みて提案されたものであり、高効率な赤色蛍光体およびその製造方法を提供すること、この赤色蛍光体を用いることで純白な照明が可能な白色光源および照明装置を提供すること、さらには色再現性の良好な液晶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】

【0009】

40

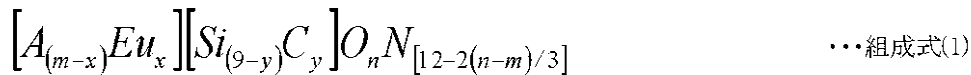
本件発明者らは、鋭意検討を行った結果、ユーロピウム（Eu）、シリコン（Si）、炭素（C）、酸素（O）、および窒素（N）を含有する赤色蛍光体において、カルシウム（Ca）およびストロンチウム（Sr）を添加することにより、量子効率を向上させることができることを見出した。

【0010】

すなわち、本発明に係る赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム（Eu）、シリコン（Si）、炭素（C）、酸素（O）、および窒素（N）を、下記組成式（1）の原子数比で含有する。

【0011】

【化 1】



【0012】

ただし、組成式(1)中、元素Aは、少なくともカルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)を含む2族の元素である。また、組成式(1)中、m、x、y、nは、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。

【0013】

また、本発明に係る赤色蛍光体の製造方法は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)が、組成式(1)の原子数比となるように、元素Aの炭酸化合物、窒化ユーロピウム、窒化シリコン、およびメラミンを混合して混合物とし、前記混合物の焼成と、当該焼成によって得られた焼成物の粉碎とを行う。

【0014】

また、本発明に係る白色光源は、素子基板上に形成さ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ていて赤色蛍光体と緑色蛍光体とを透明樹脂に混練した混練物とを有し、前記赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有する。

【0015】

また、本発明に係る照明装置は、照明基板上に複数の白色光源が配置され、前記白色光源は、素子基板上に形成さ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ていて赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、前記赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有する。

【0016】

また、本発明に係る液晶表示装置は、液晶表示パネルと、前記液晶表示パネルを照明する複数の白色光源を用いたバックライトとを有し、前記白色光源は、素子基板上に形成さ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ていて赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物を有し、前記赤色蛍光体は、元素A、ユーロピウム(Eu)、シリコン(Si)、炭素(C)、酸素(O)、および窒素(N)を、組成式(1)の原子数比で含有する。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係る赤色蛍光体は、上述した特徴により、赤色波長帯(例えば、620nm~770nmの波長帯)に発光ピーク波長を有し、高効率に赤色を発光することができる。

【0018】

また、本発明に係る白色光源は、高効率な赤色蛍光体を用いているため、この赤色蛍光体による赤色光、緑色蛍光体による緑色光、および青色発光ダイオードによる青色光の3原色により、色域が広く明るい白色光を得ることができる。

【0019】

また、本発明に係る照明装置は、色域が広くて明るい白色光源を用いているため、輝度の高い純白色の照明を行うことができる。

【0020】

また、本発明に係る液晶表示装置は、液晶表示パネルを照明するバックライトに色域が広くて明るい白色光源を用いて液晶表示パネルを照明するため、液晶表示パネルの表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、色再現性に優れた画質の高い表示を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体の製造方法を示すフローチャートである。

【図 2】本発明の一実施の形態に係る白色光源を示す概略断面図である。

【図 3】本発明の一実施の形態に係る照明装置を示す概略平面図である。

【図 4】本発明の一実施の形態に係る液晶表示装置を示す概略構成図である。

【図 5】Ca含有量が10%の赤色蛍光体の励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示すグラフである。

【図 6】Ca含有量が20%の赤色蛍光体の励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示すグラフである。

【図 7】Ca含有量が0%の赤色蛍光体の励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示すグラフである。

【図 8】赤色蛍光体の炭素(C)含有量(y)をICP発光分析装置にて分析した結果と、赤色蛍光体の作製時のメラミンの添加量Rとの関係を示すグラフである。

【図 9】C含有量を固定し、Ca含有量を変化させたときの赤色蛍光体の発光量積分値、およびピーク波長を示すグラフである。

【図 10】C含有量を固定し、Ca含有量を変化させたときの赤色蛍光体の発光スペクトルである。

【図 11】Ca含有量が0% ($y = 0.0739$)、10% ($y = 0.0851$)、20% ($y = 0.0851$)のときの赤色蛍光体の発光量積分値、およびピーク波長を示すグラフである。

【図 12】Ca含有量が0% ($y = 0.0739$)、10% ($y = 0.0851$)、20% ($y = 0.0851$)のときの赤色蛍光体の発光スペクトルである。

【図 13】Ca含有量が10%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときのピーク波長を示すグラフである。

【図 14】Ca含有量が10%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときの輝度を示すグラフである。

【図 15】Ca含有量が20%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときのピーク波長を示すグラフである。

【図 16】Ca含有量が20%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときの輝度を示すグラフである。

【図 17】Ca含有量が0%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときのピーク波長を示すグラフである。

【図 18】Ca含有量が0%の赤色蛍光体について炭素(C)の含有量(y)を変化させたときの輝度を示すグラフである。

【図 19】Ca含有量が10%の赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルである。

【図 20】Ca含有量が20%の赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルである。

【図 21】Ca含有量が0%の赤色蛍光体の励起波長400nmの発光強度を1としたときにおけるPLEスペクトルである。

【図 22】赤色蛍光体のXDR分析のスペクトル(その1)である。

【図 23】赤色蛍光体のXDR分析のスペクトル(その2)である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。

1. 赤色蛍光体の構成
2. 赤色蛍光体の製造方法
3. 白色光源の構成例

10

20

30

40

50

- 4．照明装置の構成例
 5．液晶表示装置の構成例
 6．実施例

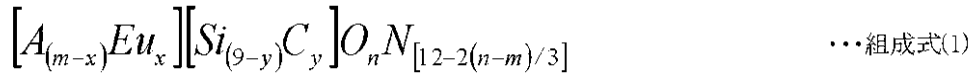
【0023】

< 1．赤色蛍光体の構成 >

本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体は、元素 A、ユーロピウム (Eu)、シリコン (Si)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する。

【0024】

【化 2】



10

【0025】

ただし、組成式 (1) 中、元素 A は、少なくともカルシウム (Ca) およびストロンチウム (Sr) を含む 2 族の元素である。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。また、Ca の原子数比を、Sr の原子数比を、その他の 2 族元素 (マグネシウム (Mg)、バリウム (Ba)) の原子数比を としたとき、 $m = \quad + \quad + \quad$ 、 $0 < \quad / (\quad + \quad) < 1$ を満たす。

20

【0026】

この組成式 (1) は、シリコンと炭素の合計の原子数比を 9 に固定して示したものである。また、組成式 (1) 中の窒素 (N) の原子数比 $[12 - 2(n - m) / 3]$ は、組成式 (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ている。つまり、組成式 (1) における窒素 (N) の原子数比を とし、組成式 (1) を構成する各元素の電荷が補償されたとした場合、 $2(m - x) + 2x + 4 \times 9 - 2n - 3 = 0$ となる。これにより、窒素 (N) の原子数比 $= 12 - 2(n - m) / 3$ と算出される。

【0027】

また、この組成式 (1) で表わされる赤色蛍光体は、斜方晶系空間点群 $Pm\bar{n}2_1$ に属する結晶構造で構成され、構成元素の一つに炭素 (C) を含む。炭素が含まれることによって、生成過程での余剰な酸素 (O) を取り除き、酸素量を調整する機能を果たす。

30

【0028】

このような赤色蛍光体によれば、元素 A として、カルシウム (Ca) を含有せず、ストロンチウム (Sr) を含有する赤色蛍光体に比べて、量子効率を向上させることができる。

【0029】

また、組成式 (1) において、 $\quad / (\quad + \quad)$ および y は、 $\quad / (\quad + \quad)$ を横軸とし、発光量積分値を縦軸とした場合、測定値の近似直線の傾きが正となる関係を満たすことが好ましい。具体的には、カルシウム (Ca) の含有量 ($\quad / (\quad + \quad)$) の増加に伴い、炭素 (C) の含有量 (y) を増加させることにより、カルシウム (Ca) の含有量 ($\quad / (\quad + \quad)$) の増加とともに発光量積分値も高くなり、上記近似直線の傾きを正とすることができる。すなわち、カルシウム (Ca) の含有量の増加に伴い、良好な発光効率を得るために蛍光体に含有すべき炭素 (C) の含有量が増加するものと思われる。

40

【0030】

また、組成式 (1) 中、 $0 < \quad / (\quad + \quad) < 0.2$ なる関係を満たすことが好ましい。カルシウム (Ca) の含有量 ($\quad / (\quad + \quad)$) が 20% を超えると、高い発光量積分値を得るために、炭素 (C) の含有量 (y) も大きくしなければならず、高い発光量積分値を得るのが困難となる。

【0031】

また、組成式 (1) 中、 $0.012 < y < 0.10$ なる関係を満たすことが好ましい。

50

炭素 (C) の含有量 (y) が 0.10 を超えると、高い発光量積分値を得るのが困難となる。また、赤色蛍光体中における炭素の含有量を測定するための基準となる検出限界 (約 0.007) を超える 0.012 以上であれば、他の元素との比率を調整することで、炭素の効果、すなわち、発光効率の向上が実現できる。

【0032】

また、PLE (Photoluminescence Excitation) スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下であることが好ましい。PLE スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値は、良好な発光効率を得るために蛍光体に含有すべき炭素 (C) の含有量と関係し、その相対値が 0.82 以下、好ましくは 0.82 以下 0.70 以上の範囲であることにより、高い発光量積分値を得ることができる。

10

【0033】

< 2. 赤色蛍光体の製造方法 >

次に、本発明の一実施の形態に係る赤色蛍光体の製造方法を、図 1 に示すフローチャートによって以下に説明する。

【0034】

図 1 に示すように、最初に「原料混合工程」S1 を行う。この原料混合工程では、まず、組成式 (1) を構成する元素を含む原料化合物とともに、メラミン ($C_3H_6N_6$) を原料として用いて混合する。

20

【0035】

組成式 (1) を構成する元素を含む原料化合物としては、元素 A の炭酸化合物 [例えば、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、炭酸カルシウム ($CaCO_3$)]、窒化ユーロピウム (EuN)、窒化シリコン (Si_3N_4) を用意する。そして、用意した各原料化合物に含まれる組成式 (1) の元素が、組成式 (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。秤量した各化合物を混合して混合物を生成する。また、メラミンは、フラックスとして、炭酸ストロンチウム、窒化ユーロピウム、および窒化シリコンの全モル数の合計に対して所定割合で添加する。

【0036】

混合物の生成は、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る。

30

【0037】

次に、「第 1 熱処理工程」S2 を行う。この第 1 熱処理工程では、上記混合物を焼成して、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) 雰囲気中で熱処理を行う。この第 1 熱処理工程では、例えば、熱処理温度を 1400 に設定し、2 時間の熱処理を行う。この熱処理温度、熱処理時間は、上記混合物を焼成できる範囲で、適宜変更することができる。

【0038】

上記第 1 熱処理工程では、融点が 250 以下であるメラミンが熱分解される。この熱分解された炭素 (C)、水素 (H) が炭酸ストロンチウムに含まれる一部の酸素 (O) と結合して、炭酸ガス (CO もしくは CO_2) や H_2O となる。そして、炭酸ガスや H_2O は、気化されるので、上記第 1 焼成物の炭酸ストロンチウム中より一部の酸素が取り除かれる。また、分解されたメラミンに含まれる窒素 (N) によって、還元と窒化とが促される。

40

【0039】

次に、「第 1 粉砕工程」S3 を行う。この第 1 粉砕工程では、上記第 1 焼成物を粉砕して第 1 粉末を生成する。例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内で、メノウ乳鉢を用いて、上記第 1 焼成物を粉砕し、その後、例えば #100 メッシュ (目開きが約 200 μm) に通して、平均粒径が 3 μm もしくはそれ以下の粒径の上記第 1 焼成物を得る。これにより、次の工程の第 2 熱処理で生成される第 2 焼成物に成分むらを生じにくくさせる。

50

【0040】

次に、「第2熱処理工程」S4を行う。この第2熱処理工程では、上記第1粉末を熱処理して第2焼成物を生成する。例えば、窒化ホウ素製坩堝内に上記第1粉末を入れて、窒素(N₂)雰囲気中で熱処理を行う。この第2熱処理工程では、例えば、上記窒素雰囲気を、例えば0.85MPaに加圧し、熱処理温度を1800に設定し、2時間の熱処理を行う。この熱処理温度、熱処理時間は、上記第1粉末を焼成できる範囲で、適宜変更することができる。

【0041】

このような第2熱処理工程を行うことによって、前記組成式(1)で表される赤色蛍光体が得られる。この第2熱処理工程によって得られた第2焼成物(赤色蛍光体)は、組成式(1)で表される均質なものが得られる。

10

【0042】

次に、「第2粉砕工程」S5を行う。この第2粉砕工程では、上記第2焼成物を粉砕して第2粉末を生成する。例えば、窒素雰囲気中のグローボックス内でメノウ乳鉢を用いて粉砕し、例えば#420メッシュ(目開きが約26μm)を用いて、上記第2焼成物を、例えば平均粒径が3.5μm程度になるまで粉砕する。

【0043】

上記赤色蛍光体の製造方法により、微粉末(例えば平均粒径が3.5μm程度)の赤色蛍光体が得られる。このように赤色蛍光体を粉末化することにより、例えば緑色蛍光体の粉末とともに透明樹脂に混練したときに、均一に混練されるようになる。

20

【0044】

以上により、「原料混合工程」S1において混合した原子数比で各元素を含有する組成式(1)で表される赤色蛍光体を得ることができる。この赤色蛍光体は、以降の実施例で示すように、赤色波長帯(例えば、620nm~770nmの波長帯)にピーク発光波長を有する。

【0045】

<3.白色光源の構成例>

次に、本発明の一実施の形態に係る白色光源を、図2に示す概略断面図を用いて説明する。

【0046】

図2に示すように、白色光源1は、素子基板11上に形成されたパッド部12上に青色発光ダイオード21を有している。上記素子基板11には、上記青色発光ダイオード21を駆動するための電力を供給する電極13、14が絶縁性を保って形成され、それぞれの電極13、14は、例えばリード線15、16によって上記青色発光ダイオード21に接続されている。

30

【0047】

また、上記青色発光ダイオード21の周囲には、例えば樹脂層31が設けられ、その樹脂層31には、上記青色発光ダイオード21上を開口する開口部32が形成されている。この開口部32には、上記青色発光ダイオード21の発光方向に開口面積が広がる傾斜面に形成され、その傾斜面には反射膜33が形成されている。つまり、すり鉢状の開口部32を有する樹脂層31において、開口部32の壁面反射膜33で覆われ、開口部32の底面に発光ダイオード21が配置された状態となっている。そして、上記開口部32内に、赤色蛍光体と緑色蛍光体とを透明樹脂に混練した混練物43が、青色発光ダイオード21、を覆おう状態で埋め込まれて白色光源1が構成されている。

40

【0048】

上記赤色蛍光体には、上述した組成式(1)で表される赤色蛍光体がいられる。この赤色蛍光体は、赤色波長帯(例えば、620nm~770nmの波長帯)でピーク発光波長が得られ、発光強度が強く、輝度が高い。そのため、青色LEDの青色光、緑色蛍光体による緑色光、および赤色蛍光体による赤色光からなる光の3原色による色域が広い明るい白色光を得ることができる。

50

【0049】

< 4 . 照明装置の構成例 >

次に、本発明の一実施の形態に係る照明装置を、図3の概略平面図を用いて説明する。

【0050】

図3に示すように、照明装置5は、照明基板51上に前記図2を用いて説明した白色光源1が複数配置されている。その配置例は、例えば、図3(A)に示すように、正方格子配列としてもよく、または図3(B)に示すように、1行おきに例えば1/2ピッチずつずらした配列としてもよい。また、ずらすピッチは、1/2に限らず、1/3ピッチ、1/4ピッチであってもよい。さらには、1行ごとに、もしくは複数行(例えば2行)ごとにずらしてもよい。

10

【0051】

もしくは、図示はしていないが、1列おきに例えば1/2ピッチずつずらした配列としてもよい。また、ずらすピッチは、1/2に限らず、1/3ピッチ、1/4ピッチであってもよい。さらには、1行ごとに、もしくは複数行(例えば2行)ごとにずらしてもよい。すなわち、上記白色光源1のずらし方は、限定されるものではない。

【0052】

上記白色光源1は、前記図2を参照して説明したのと同様な構成を有するものである。すなわち、上記白色光源1は、青色発光ダイオード21上に、赤色蛍光体と緑色蛍光体を透明樹脂に混練した混練物43を有するものである。上記赤色蛍光体には、上述した組成式(1)で表される赤色蛍光体を用いられる。

20

【0053】

また、上記照明装置5は、点発光とほぼ同等の白色光源1が照明基板51上に、縦横に複数配置されていることから、面発光と同等になるので、例えば液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。また、通常の照明装置、撮影用の照明装置、工事現場用の照明装置等、種々の用途の照明装置に用いることができる。

【0054】

上記照明装置5は、上記白色光源1を用いているため、色域が広い明るい、白色光を得ることができる。例えば、液晶表示装置のバックライトに用いた場合に、表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、表示画面の品質の向上を図ることができる。

【0055】

30

< 5 . 液晶表示装置の構成例 >

次に、本発明の一実施の形態に係る液晶表示装置を、図4の概略構成図を用いて説明する。

【0056】

図4に示すように、液晶表示装置100は、透過表示部を有する液晶表示パネル110と、その液晶表示パネル110を裏面(表示面とは反対側に面)側に備えたバックライト120とを有する。このバックライト120には、前記図3を参照して説明した照明装置5を用いる。

【0057】

上記液晶表示装置100では、バックライト120に上記照明装置5を用いるため、光の3原色による色域が広い明るい白色光で、液晶表示パネル110を照明することができる。よって、液晶表示パネル110の表示画面において輝度の高い純白色を得ることができ、色再現性が良好で表示画面の品質の向上を図ることができる。

40

【実施例】

【0058】

< 6 . 実施例 >

以下、本発明の実施例について説明する。ここでは、組成の異なる赤色蛍光体を作製し、これら赤色蛍光体の量子効率、発光量積分值、発光強度、ピーク波長、輝度、およびPLE(Photoluminescence Excitation)スペクトルについて評価した。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

50

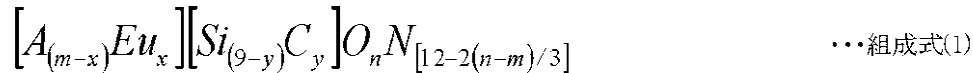
【 0 0 5 9 】

[赤色蛍光体の作製]

元素 A、ユーロピウム (E u)、シリコン (S i)、炭素 (C)、酸素 (O)、および窒素 (N) を、下記組成式 (1) の原子数比で含有する赤色蛍光体を図 1 に示すフローチャートを用いて説明した手順に従って以下のように作製した。

【 0 0 6 0 】

【化 3】



10

【 0 0 6 1 】

ただし、組成式 (1) 中の元素 A は、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、またはバリウム (B a) の少なくとも 1 つである。また、組成式 (1) 中、m、x、y、n は、 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 9$ 、 $0 < n < 10$ なる関係を満たす。また、C a の原子数比を、S r の原子数比を、その他の 2 族元素の原子数比を としたとき、 $m = + +$ を満たす。

【 0 0 6 2 】

先ず、「原料混合工程」S 1 を行った。ここでは、炭酸カルシウム (C a C O ₃) 炭酸ストロンチウム (S r C O ₃) 窒化ユーロピウム (E u N)、窒化シリコン (S i ₃ N ₄)、およびメラミン (C ₃ H ₆ N ₆) を用意した。用意した各原料化合物を秤量し、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た。

20

【 0 0 6 3 】

次に、「第 1 熱処理工程」S 2 を行った。ここでは、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 1 4 0 0、2 時間の熱処理を行った。

【 0 0 6 4 】

次に、「第 1 粉砕工程」S 3 を行った。ここでは、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、上記第 1 焼成物を粉砕し、その後、# 1 0 0 メッシュ (目開きが約 2 0 0 μ m) に通して、平均粒径が 3 μ m 以下の粒径の第 1 焼成物を得た。

【 0 0 6 5 】

次に、「第 2 熱処理工程」S 4 を行った。ここでは、第 1 焼成物の粉末を窒化ホウ素製坩堝内に入れて、0 . 8 5 M P a の窒素 (N ₂) 雰囲気中で 1 8 0 0、2 時間の熱処理を行った。これにより、第 2 焼成物を得た。

30

【 0 0 6 6 】

次に、「第 2 粉砕工程」S 5 を行った。ここでは、窒素雰囲気中のグローボックス内において、メノウ乳鉢を用いて上記第 2 焼成物を粉砕した。# 4 2 0 メッシュ (目開きが約 2 6 μ m) を用いて、平均粒径が 3 . 5 μ m 程度になるまで粉砕した。

【 0 0 6 7 】

このような方法により、微粉末 (例えば平均粒径が 3 . 5 μ m 程度) の赤色蛍光体を得た。この赤色蛍光体を I C P (Inductively Coupled Plasma) 発光分析装置にて分析した結果、原材化合物中に含まれる組成式 (1) を構成する元素は、ほぼそのままのモル比 (原子数比) で赤色蛍光体中に含有されることが確認された。

40

【 0 0 6 8 】

[C a 含有量に対する量子効率の評価]

カルシウム (C a) の含有量 (/ (+)) が、0 %、1 0 % および 2 0 % の赤色蛍光体 (m = 3 . 6、x = 0 . 1 3 5、= 0) について、炭素 (C) の含有量 (y) を変化させたときの量子効率を、日本分光社製分光蛍光光度計 F P - 6 5 0 0 を用いて測定した。蛍光体の量子効率は、専用セルに蛍光体粉末を充填し、波長 4 5 0 n m の青色励起光を照射させて、蛍光スペクトルを測定した。その結果を、分光蛍光光度計付属の量子効率測定ソフトを用いて、赤色の量子効率を算出した。

50

【 0 0 6 9 】

なお、蛍光体の効率は、励起光を吸収する効率（吸収率）、吸収した励起光を蛍光に変換する効率（内部量子効率）、及びそれらの積である励起光を蛍光に変換する効率（外部量子効率）の三種で表されるが、外部量子効率が重要である。

【 0 0 7 0 】

図 5 に、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）が 10% の赤色蛍光体（ $m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $\frac{Ca}{Ca+O} = 0.1$ 、 $O = 0$ ）について炭素（C）の含有量（ y ）を変化させたときの励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示す。また、図 6 に、カルシウム（Ca）の含有量（原子数比 $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）が 20% の赤色蛍光体（ $m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $\frac{Ca}{Ca+O} = 0.2$ 、 $O = 0$ ）について炭素（C）の含有量（ y ）を変化させたときの励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示す。また、図 7 に、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）が 0% の赤色蛍光体（ $m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $\frac{Ca}{Ca+O} = 0$ 、 $O = 0$ ）について炭素（C）の含有量（ y ）を変化させたときの励起光に対する吸収率、内部量子効率および外部量子効率を示す。

10

【 0 0 7 1 】

なお、実施例における炭素（C）の原子数比 y は、各赤色蛍光体の作製時におけるメラミンの添加量 R を回帰直線に当てはめて求めた値である。回帰直線は、図 8 に示すように、赤色蛍光体の炭素（C）含有量（ y ）を ICP 発光分析装置および酸素気流中燃焼 - NDIR 検出方式（装置：EMIA-U511（堀場製作所製））にて分析した結果と、作製時のメラミンの添加量 R とから作成した。

20

【 0 0 7 2 】

図 5 ~ 図 7 に示す結果から、元素 A にカルシウム（Ca）を含有する赤色蛍光体は、元素 A にカルシウム（Ca）を含有しない赤色蛍光体よりも高い外部量子効率を得られることが分かった。

【 0 0 7 3 】

また、図 5 および図 6 に示すように、元素 A にカルシウム（Ca）を含有する赤色蛍光体は、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）が 10%、20% と大きくなるに従い、炭素（C）の含有量（ y ）を増加させることにより、外部量子効率が 65% を超える結果を得ることができると分かった。これは、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）の増加に伴い、良好な発光効率を得るために蛍光体に含有すべき炭素（C）の含有量が増加したためだと思われる。

30

【 0 0 7 4 】

一方、図 7 に示す元素 A にカルシウム（Ca）を含有しない赤色蛍光体（ $\frac{Ca}{Ca+O} = 0$ ）は、炭素（C）の含有量（ y ）を増加させても、外部量子効率が 65% を超える結果は得られなかった。これは、良好な発光効率を得るために蛍光体に含有すべき炭素（C）の含有量が増加せずに、酸素（O）が取り除かれたためだと思われる。

【 0 0 7 5 】

[Ca 含有量に対する発光量積分値、ピーク波長、および発光スペクトルの評価]

次に、カルシウム（Ca）の含有量が異なる赤色蛍光体（ $m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $O = 0$ ）の発光量積分値、ピーク波長、および発光スペクトルについて、分光光度計（SPEX社製 FLUOROLOG 3）を用い、450 nm の励起光を照射して測定した。

40

【 0 0 7 6 】

図 9 に、メラミン量（ $y = 0.0739$ ）を固定し、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）を 0%、5%、7.5%、10%、12.5%、15% と変化させたときの赤色蛍光体の発光量積分値、およびピーク波長を示す。また、図 10 に、これら赤色蛍光体の発光スペクトルを示す。

【 0 0 7 7 】

また、図 11 に、カルシウム（Ca）の含有量（ $\frac{Ca}{Ca+O}$ ）が 0%（ $y = 0.0739$ ）、10%（ $y = 0.0766$ ）、20%（ $y = 0.0682$ ）のときの赤色蛍光

50

体の発光量積分値、およびピーク波長を示す。また、図 1 2 に、これら赤色蛍光体の発光スペクトルを示す。

【 0 0 7 8 】

図 9 および図 1 0 に示すように、メラミン量 ($y = 0.0739$) を固定してカルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) の値を増加させると、発光量積分値が低下する傾向となった。しかし、図 1 1、1 2 に示すように、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) の増加に伴い、メラミン量を増加させると ($y = 0.0739$ $y = 0.0785$)、発光量積分値が高くなることが分かった。

【 0 0 7 9 】

[C 含有量 (y) に対するピーク波長、および輝度の評価]

次に、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が、0 %、1 0 % および 2 0 % の赤色蛍光体 ($m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $= 0$) について、メラミン量を変化させたときのピーク波長、および輝度について、分光光度計 (S P E X 社製 F L U O R O L O G 3) を用い、4 5 0 n m の励起光を照射して測定した。

【 0 0 8 0 】

図 1 3 に、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 1 0 % の赤色蛍光体についてメラミン量を変化させたときのピーク波長を示し、図 1 4 に、その輝度を示す。また、図 1 5 に、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 2 0 % の赤色蛍光体についてメラミン量を変化させたときのピーク波長を示し、図 1 6 に、その輝度を示す。また、図 1 7 に、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 0 % の赤色蛍光体についてメラミン量を変化させたときのピーク波長を示し、図 1 8 に、その輝度を示す。

【 0 0 8 1 】

図 1 3、図 1 5 および図 1 7 から分かるように、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が増加するに従って、ピーク波長が長波長側にシフトする傾向が見られた。また、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が増加するに従って、ピーク波長が短波長側にシフトする傾向が見られた。すなわち、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) と炭素 (C) の含有量 (y) により、ピーク波長を調整可能であることが分かった。

【 0 0 8 2 】

また、図 1 4、図 1 6 および図 1 8 から分かるように、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が増加するに従って、輝度が低下する傾向が見られた。また、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が増加するに従って、輝度が高くなる傾向が見られた。

【 0 0 8 3 】

[C 含有量 (y) と P L E との関係]

P L E (Photoluminescence Excitation) スペクトルは、ある特定のエネルギーの P L 発光強度に着目して、その強度が励起波長を変化させたとき、どのように変わるかを示すスペクトルである。本発明者らは、良好な発光効率を得るために蛍光体に含有すべき炭素 (C) の含有量が、P L E スペクトルの所定の発光特性と関係するという知見を得た。

【 0 0 8 4 】

図 1 9 は、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 1 0 % の赤色蛍光体 ($m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $= 0$) の励起波長 4 0 0 n m の発光強度を 1 としたときにおける P L E スペクトルである。この図 1 9 では、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が、0.0506、0.0656 および 0.0876 の各赤色蛍光体の P L E スペクトルを示す。また、図 2 0 は、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 2 0 % の赤色蛍光体 ($m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $= 0$) の励起波長 4 0 0 n m の発光強度を 1 としたときにおける P L E スペクトルである。この図 2 0 では、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が、0.0506、0.0579 および 0.0785 の各赤色蛍光体の P L E スペクトルを示す。また、図 2 1 は、カルシウム (Ca) の含有量 (/ (+)) が 0 % の赤色蛍光体 ($m = 3.6$ 、 $x = 0.135$ 、 $= 0$) の励

10

20

30

40

50

起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける PLE スペクトルである。この図 21 では、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が、0.0506 および 0.0736 の各赤色蛍光体の PLE スペクトルを示す。

【0085】

図 19 ~ 図 21 に示す PLE スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値は、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が増加するに従って低下する傾向にある。すなわち、PLE スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下 0.70 以上の範囲は、メラミン量に起因する炭素 (C) の含有量 (y) が 0.012 以上 0.10 以下の範囲に換算することが可能である。

10

【0086】

つまり、PLE スペクトルにおいて、励起波長 400 nm の発光強度を 1 としたときにおける励起波長 550 nm の発光強度の相対値が 0.82 以下、好ましくは 0.82 以下 0.70 以上の範囲であることにより、高い発光量積分値を得ることができることが分かった。

【0087】

[赤色蛍光体の構造]

図 22 および図 23 には、組成式 (1) で表される各赤色蛍光体 ($x = 0$) を XDR 分析した結果を示す。これらの図に示すように炭素 (C) の含有量 (原子数比 y) によって、各回折角 (2θ) に現れるピーク位置がシフトすることが分かる。例えば、回折角 $2\theta = 35.3$ 付近のピークは、炭素 (C) の含有量 (原子数比 y) の増加にともなって、回折角 (2θ) が小さくなる方向にシフトした後、回折角 (2θ) が大きくなる方向にシフトする。

20

【0088】

図 22 および 23 の結果から、組成式 (1) で表される各赤色蛍光体は、斜方晶系空間点群 $Pmn21$ における a 軸および c 軸が炭素 (C) の含有量 (原子数比 y) によって伸び縮みし、これにより格子体積が膨張及び収縮することが確認された。なお、b 軸はほとんど変化していない。

【0089】

これにより、赤色蛍光体内に存在する炭素 (C) が、上述した単結晶内の一部を構成するようにシリコン (Si) と置き換わったため、単結晶における格子間隔が変化していることが分かる。つまり、上述した単結晶からなる赤色蛍光体内には、単結晶の一部を構成するように炭素 (C) が存在していることが確認された。また、作製した赤色蛍光体は、リートベルト解析でたてた斜方晶系空間点群 $Pmn21$ のモデルと良好な一致を示した。

30

【0090】

なお、これらの結果は、組成式 (1) において、カルシウム (Ca) を含有しない赤色蛍光体 ($x = 0$) であるが、カルシウム (Ca) を含有する赤色蛍光体 ($x > 0$) についても同様な結果が得られる。

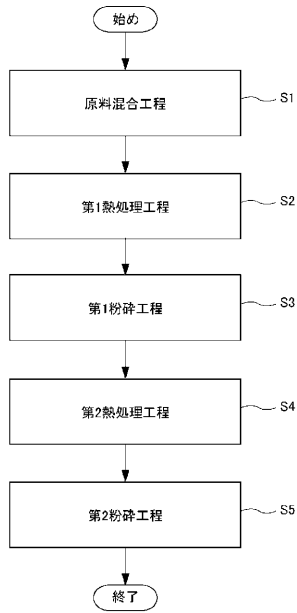
【符号の説明】

40

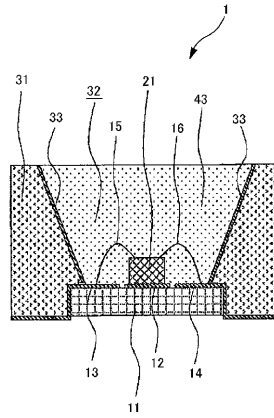
【0091】

1 白色光源、 5 照明装置、 21 青色発光ダイオード、 43 混練物、 100 液晶表示装置、 110 液晶表示パネル、 120 バックライト (照明装置 5)

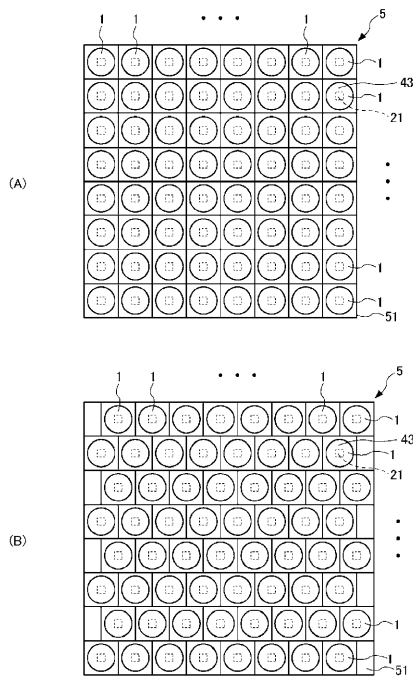
【 図 1 】



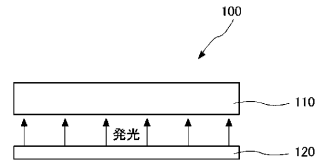
【 図 2 】



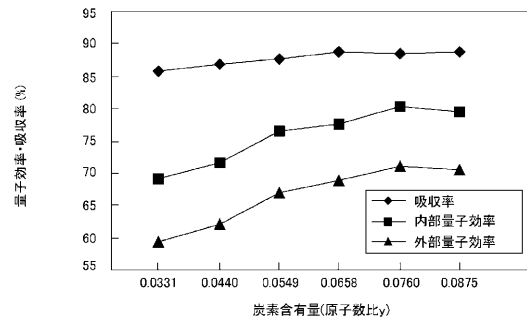
【 図 3 】



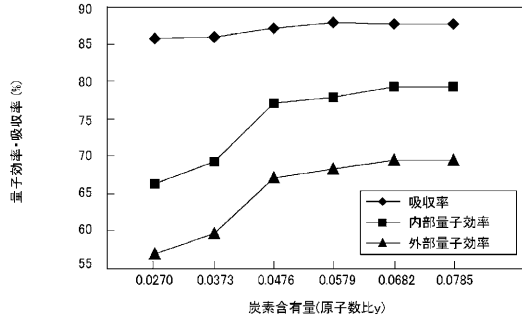
【 図 4 】



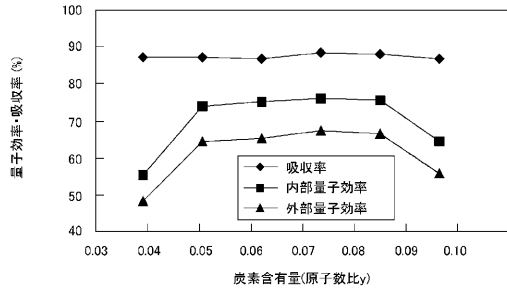
【 図 5 】



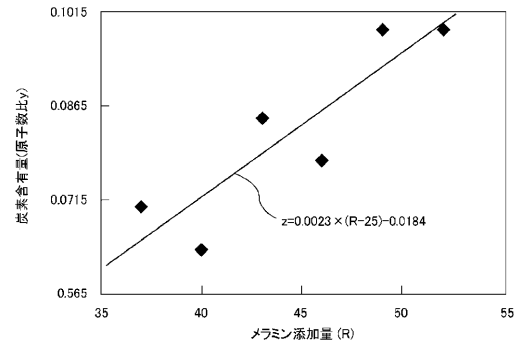
【 図 6 】



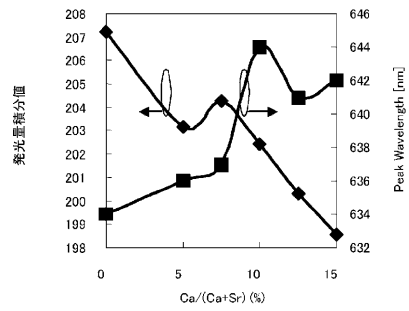
【 図 7 】



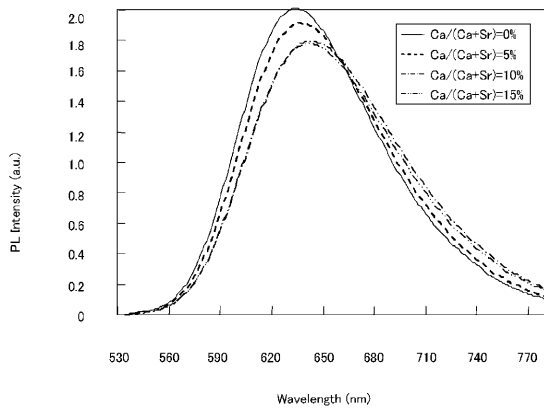
【 図 8 】



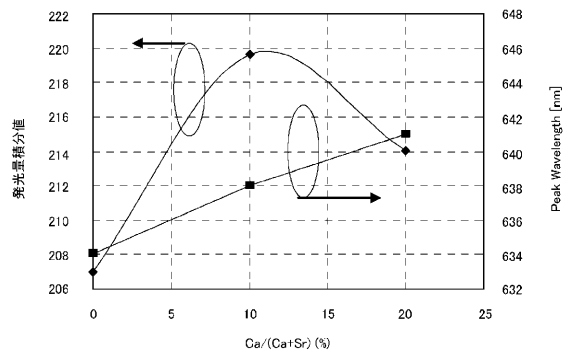
【 図 9 】



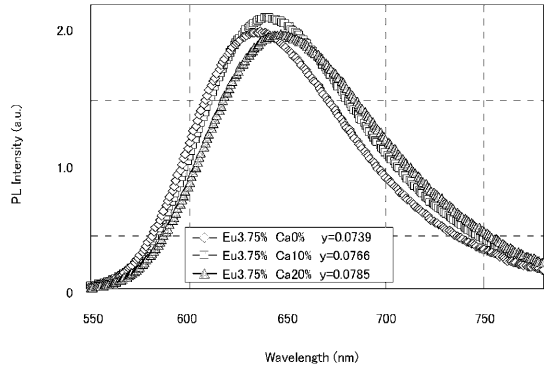
【 図 10 】



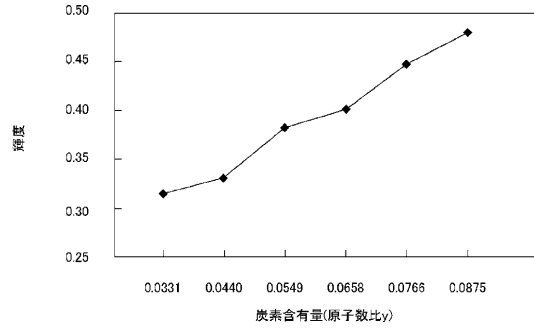
【 図 11 】



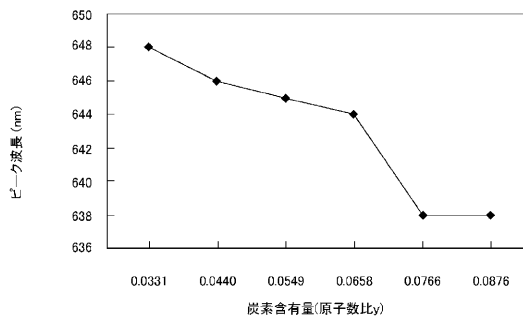
【 図 1 2 】



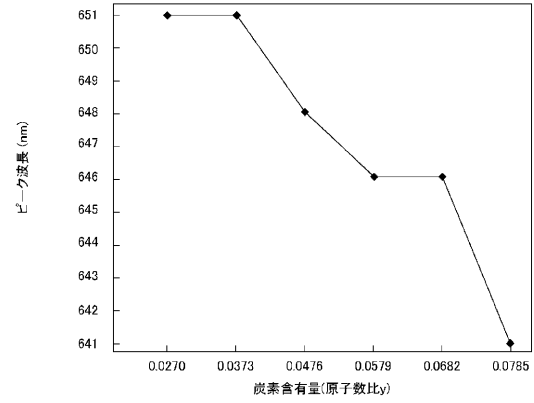
【 図 1 4 】



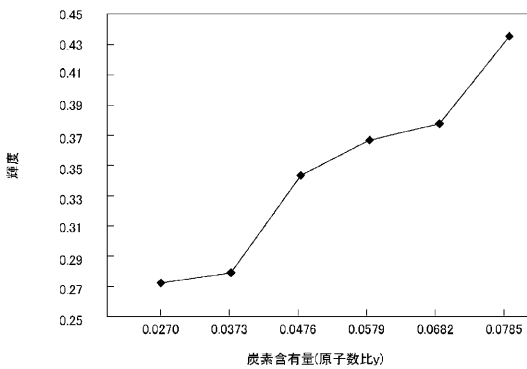
【 図 1 3 】



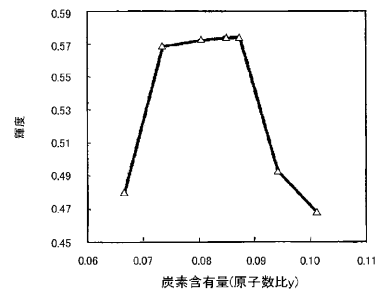
【 図 1 5 】



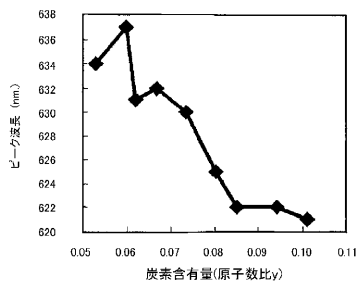
【 図 1 6 】



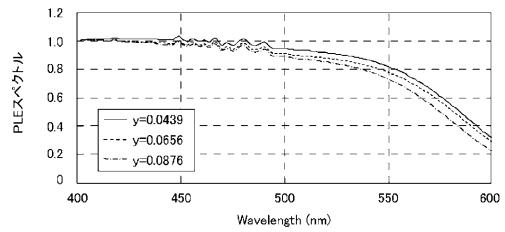
【 図 1 8 】



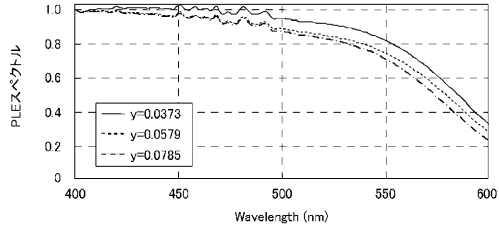
【 図 1 7 】



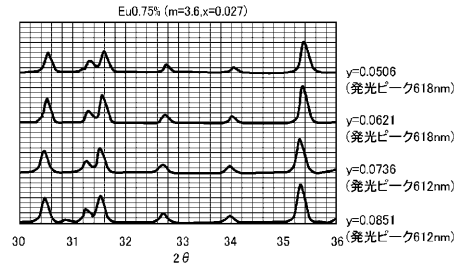
【 図 1 9 】



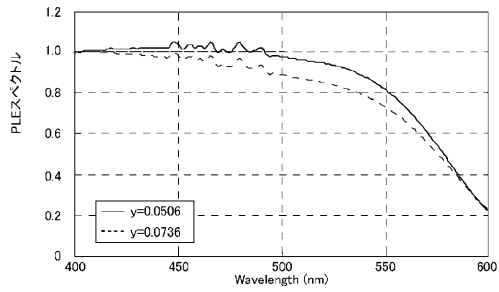
【 図 2 0 】



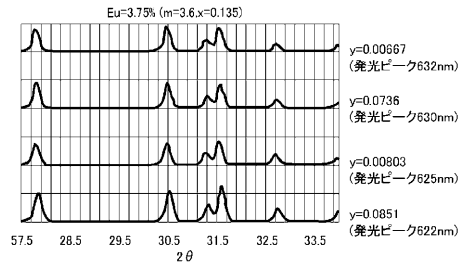
【 図 2 2 】



【 図 2 1 】



【 図 2 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 楠木 常夫

東京都品川区大崎1丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CF02 XA06 XA07 XA08 XA14 XA20 XA38 YA63
5F041 AA11 AA14 AA44 CB36 DA36 DA43 FF11 FF16