

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6700630号
(P6700630)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月8日 (2020.5.8)

(51) Int. Cl.	F I	
C09K 11/64 (2006.01)	C09K 11/64	
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	B
C09C 1/28 (2006.01)	C09C 1/28	
C09C 1/40 (2006.01)	C09C 1/40	
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00	1 O 4 Z
請求項の数 24 (全 37 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-64760 (P2016-64760)	(73) 特許権者	301023238
(22) 出願日	平成28年3月28日 (2016.3.28)		国立研究開発法人物質・材料研究機構
(65) 公開番号	特開2017-179018 (P2017-179018A)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(43) 公開日	平成29年10月5日 (2017.10.5)	(74) 代理人	100111707
審査請求日	平成30年10月12日 (2018.10.12)		弁理士 相川 俊彦
		(72) 発明者	広崎 尚登
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	道上 勇一
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	武田 隆史
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立
			研究開発法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 蛍光体、その製造方法、発光装置、画像表示装置、顔料および紫外線吸収剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも金属元素Mと非金属元素Xとを含む $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶（ただし、nは、3 \leq n \leq 52の範囲の数値、前記金属元素Mは、少なくとも、Al（アルミニウム）と、Si（シリコン）と、必要に応じてL元素（L元素は、Al、Si以外の金属元素）とを含み、前記非金属元素Xは、少なくとも、N（窒素）と、必要に応じてO（酸素）と、必要に応じてZ元素（Z元素は、N、O以外の非金属元素）とを含む）、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、あるいは、これらの固溶体である無機結晶に、A元素（ただしAは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）が固溶した無機化合物を含み、前記 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶は、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ で示される無機結晶（ただし、 $0 < x \leq 3$ ）である蛍光体。

【請求項2】

前記同一の結晶構造を有する無機結晶は、 $(Si, Al)_{13} (O, N)_{14}$ で示される無機結晶である、請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

前記 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ で示される無機結晶、これと同一の結晶構造を有する無機結晶またはこれらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）の結晶であり、空間群Cmcmの対称性を持ち、格子定数a、b、cが、

$$a = 0.30749 \pm 0.05 \text{ nm}$$

10

20

$b = 1.87065 \pm 0.05 \text{ nm}$

$c = 3.85432 \pm 0.05 \text{ nm}$

の範囲の値である請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

前記 x 値が、 1.5×3 である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 5】

前記 x 値が、 2×2.9 である、請求項 4 に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記 A 元素が Eu である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 7】

前記無機化合物は、組成式 $\text{Si}_a\text{Al}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{A}_e\text{Q}_f$ (ただし、式中 $a + b + c + d + e + f = 1$ であり、A は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、Q は、Al、Si、O、N、A 以外の元素から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で示され、パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$0.014 \leq a \leq 0.111$

$0.369 \leq b \leq 0.48$

$0 \leq c \leq 0.111$

$0.406 \leq d \leq 0.517$

$0.0001 \leq e \leq 0.03$

$0 \leq f \leq 0.3$

の条件を全て満たす範囲の値である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 8】

前記パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$0.0185 \leq a \leq 0.1107$

$0.369 \leq b \leq 0.4613$

$0 \leq c \leq 0.0923$

$0.4244 \leq d \leq 0.5166$

$0.0001 \leq e \leq 0.0196$

$0 \leq f \leq 0.0233$

の条件を全て満たす範囲の値である、請求項 7 に記載の蛍光体。

【請求項 9】

前記パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$0.0738 \leq a \leq 0.1107$

$0.369 \leq b \leq 0.4059$

$0 \leq c \leq 0.0369$

$0.4797 \leq d \leq 0.5166$

$0.0004 \leq e \leq 0.0196$

$0 \leq f \leq 0.0233$

の条件を全て満たす範囲の値である、請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 10】

前記無機化合物が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の無機化合物からなる蛍光体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、前記蛍光体の含有量が 20 質量% 以上である、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 12】

励起源を照射することにより 460 nm から 500 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光する、請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記励起源が100nm以上420nm以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線または可視光、電子線またはX線である、請求項12に記載の蛍光体。

【請求項14】

金属化合物の混合物であって焼成することにより、請求項1に記載の蛍光体を構成する原料混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200以上2200以下の温度範囲で焼成する、請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項15】

前記金属化合物の混合物が、AlNおよび/または Al_2O_3 と、 Si_3N_4 と、Aの酸化物または窒化物（ただし、Aは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）とを含む、請求項14に記載の蛍光体の製造方法。

10

【請求項16】

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、請求項14に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項17】

少なくとも発光体と蛍光体とから構成される発光装置において、前記蛍光体は、少なくとも請求項1に記載の蛍光体を用いる、発光装置。

【請求項18】

前記発光体が、330～500nmの波長の光を発する発光ダイオード(LED)、レーザダイオード(LD)、半導体レーザ、または、有機EL発光体(OLED)である、請求項17に記載の発光装置。

20

【請求項19】

前記発光装置が、白色発光ダイオード、前記白色発光ダイオードを複数含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトである、請求項17に記載の発光装置。

【請求項20】

前記発光体が、ピーク波長300～450nmの紫外または可視光を発し、請求項1に記載の蛍光体が発する青色または緑色光と他の蛍光体が発する450nm以上の波長の光とを混合することにより白色光または白色光以外の光を発する、請求項17に記載の発光装置。

【請求項21】

30

励起源と蛍光体とから構成される画像表示装置において、前記蛍光体は、少なくとも請求項1に記載の蛍光体を含む、画像表示装置。

【請求項22】

前記画像表示装置が、蛍光表示管(VFD)、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パネル(PDP)、陰極線管(CRT)、または、液晶ディスプレイ(LCD)のいずれかである、請求項21に記載の画像表示装置。

【請求項23】

請求項1に記載の蛍光体からなる顔料。

【請求項24】

請求項1に記載の蛍光体からなる紫外線吸収剤。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも金属元素Mと非金属元素Xとを含む M_nX_{n+1} で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体結晶とする蛍光体、その製造方法、および、その用途に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、蛍光表示管(VFD(Vacuum-Fluorescent Display))、フィールドエミッションディスプレイ(FED(Field Emissio

50

n Display)またはSED(Surface-Conduction Electron-Emitter Display)、プラズマディスプレイパネル(PDP(Plasma Display Panel))、陰極線管(CRT(Cathode-Ray Tube))、液晶ディスプレイバックライト(Liquid-Crystal Display Backlight)、白色発光ダイオード(LED(Light-Emitting Diode))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、青色光、緑色光、黄色光、橙色光、赤色光等の可視光線を発する。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し易く、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、アルミン酸塩蛍光体、硫化物蛍光体などの蛍光体に代わり、高エネルギーの励起においても輝度低下の少ない蛍光体として、サイアロン蛍光体、酸窒化物蛍光体、窒化物蛍光体などの、結晶構造に窒素を含有する無機結晶を母体とする蛍光体が提案されている。

10

【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(Si_3N_4)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を所定のモル比に混合し、1気圧(0.1MPa)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^{2+} イオンを付活したサイアロンは、450から500nmの青色光で励起されて550から600nm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。また、サイアロンの結晶構造を保ったまま、SiとAlの割合や酸素と窒素の割合を変えることにより、発光波長が変化することが知られている(例えば、特許文献2および特許文献3参照)。

20

【0004】

サイアロン蛍光体の別の例として、型サイアロンに Eu^{2+} を付活した緑色の蛍光体が知られている(特許文献4参照)。この蛍光体では、結晶構造を保ったまま酸素含有量を変化させることにより発光波長が短波長に変化することが知られている(例えば、特許文献5参照)。また、 Ce^{3+} を付活すると青色の蛍光体となることが知られている(例えば、特許文献6参照)。

30

【0005】

酸窒化物蛍光体の一例は、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7参照)が知られている。この蛍光体では、結晶構造を保ったままLaの一部をCaで置換することにより、励起波長が長波長化するとともに発光波長が長波長化することが知られている。

【0006】

酸窒化物蛍光体の別の例として、La-N結晶 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ を母体結晶としてCeを付活させた青色蛍光体(特許文献8参照)が知られている。

【0007】

窒化物蛍光体の一例は、 CaAlSiN_3 を母体結晶として Eu^{2+} を付活させた赤色蛍光体(特許文献9参照)が知られている。この蛍光体を用いることにより、白色LEDの演色性を向上させる効果がある。光学活性元素としてCeを添加した蛍光体は橙色の蛍光体と報告されている。

40

【0008】

このように、蛍光体は、母体となる結晶と、それに固溶させる金属イオン(付活イオン)の組み合わせで、発光色が決まる。さらに、母体結晶と付活イオンの組み合わせは、発光スペクトル、励起スペクトルなどの発光特性や、化学的安定性、熱的安定性を決めるため、母体結晶が異なる場合や付活イオンが異なる場合は、異なる蛍光体と見なされる。また、化学組成が同じであっても結晶構造が異なる材料は、母体結晶が異なることにより発

50

光特性や安定性が異なるため、異なる蛍光体と見なされる。

【0009】

さらに、多くの蛍光体においては母体結晶の結晶構造を保ったまま、構成する元素の種類を置換することが可能であり、これにより発光色を変化させることが行われている。例えば、YAGにCeを添加した蛍光体は緑色発光をするが、YAG結晶中のYの一部をGdで、Alの一部をGaで置換した蛍光体は黄色発光を呈する。さらに、CaAlSiN₃にEuを添加した蛍光体においては、Caの一部をSrで置換することにより結晶構造を保ったまま組成が変化し、発光波長が短波長化することが知られている。このように、結晶構造を保ったまま元素置換を行った蛍光体は、同じグループの材料と見なされる。

【0010】

これらのことから、新規蛍光体の開発においては、新規の結晶構造を持つ母体結晶を見つけることが重要であり、このような母体結晶に発光を担う金属イオンを付活して蛍光特性を発現させることにより、新規の蛍光体を提案することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特許第3668770号明細書

【特許文献2】特許第3837551号明細書

【特許文献3】特許第4524368号明細書

【特許文献4】特許第3921545号明細書

【特許文献5】国際公開第2007/066733号公報

【特許文献6】国際公開第2006/101096号公報

【特許文献7】国際公開第2005/019376号公報

【特許文献8】特開2005-112922号公報

【特許文献9】特許第3837588号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明はこのような要望に応えようとするものであり、目的のひとつは、従来の蛍光体とは異なる発光特性（発光色や励起特性、発光スペクトル）を有し、かつ、470nm以下のLEDと組み合わせた場合でも発光強度が高く、化学的および熱的に安定な無機蛍光体を提供することにある。本発明のもうひとつの目的として、係る蛍光体を用いた耐久性に優れた発光装置および耐久性に優れた画像表示装置を提供することにある。本発明のさらなる目的は、係る蛍光体を用いた顔料および紫外線吸収剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らにおいては、かかる状況の下で、窒素を含む新しい結晶およびこの結晶構造中の金属元素やNを他の元素で置換した結晶を母体とする蛍光体について詳細な研究を行い、少なくとも金属元素Mと非金属元素Xとを含む M_nX_{n+1} で示される無機結晶（ただし、nは、3～52の範囲の数値）、これと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とする無機結晶に発光イオンが固溶した無機化合物が新規蛍光体となることを見いだした。特に、 $Si_xAl_{13-x}O_{3-x}N_{11+x}$ （ $0 < x \leq 3$ ）で示される無機結晶、これと同一の結晶構造を有する無機結晶またはこれらの固溶体である無機結晶を母体とする蛍光体が、高輝度の蛍光を発することを見いだした。また、特定の組成では、青色から緑色の発光を示すことを見いだした。

【0014】

さらに、この蛍光体を用いることにより、高い発光効率を有し温度変動が小さい白色発光ダイオード（発光装置）や、それを用いた照明器具や、鮮やかな発色の画像表示装置が得られることを見いだした。

【0015】

本発明者は、上記実情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、以下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を提供することに成功した。また、以下の方法を用いて優れた発光特性を持つ蛍光体を製造することに成功した。さらに、この蛍光体を使用し、以下に記載する構成を講ずることによって優れた特性を有する発光装置、照明器具、画像表示装置、顔料、紫外線吸収材を提供することにも成功したもので、その構成は、以下に記載のとおりである。

【0016】

本発明による蛍光体は、少なくとも金属元素Mと非金属元素Xとを含む $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶（ただし、 n は、 $3 \leq n \leq 52$ の範囲の数値、前記金属元素Mは、少なくとも、Al（アルミニウム）と、Si（シリコン）と、必要に応じてL元素（L元素は、Al、Si以外の金属元素）とを含み、前記非金属元素Xは、少なくとも、N（窒素）と、必要に応じてO（酸素）と、必要に応じてZ元素（Z元素は、N、O以外の非金属元素）とを含む）、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、あるいは、これらの固溶体である無機結晶に、A元素（ただしAは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）が固溶した無機化合物を含み、前記 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶は、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ で示される無機結晶（ただし、 $0 < x \leq 3$ ）であり、これにより上記課題を解決する。

前記同一の結晶構造を有する無機結晶は、 $(Si, Al)_{13}(O, N)_{14}$ で示される無機結晶であってもよい。

前記 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ で示される無機結晶、これと同一の結晶構造を有する無機結晶またはこれらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）の結晶であり、空間群Cmcmの対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$a = 0.30749 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.87065 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$c = 3.85432 \pm 0.05 \text{ nm}$$

の範囲の値であってもよい。

前記 x 値が、 $1.5 \leq x \leq 3$ であってもよい。

前記 x 値が、 $2 \leq x \leq 2.9$ であってもよい。

前記A元素がEuであってもよい。

前記無機化合物は、組成式 $Si_a Al_b O_c N_d A_e Q_f$ （ただし、式中 $a + b + c + d + e + f = 1$ であり、Aは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素、Qは、Al、Si、O、N、A以外の元素から選ばれる1種または2種以上の元素）で示され、パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$$0.014 \leq a \leq 0.111$$

$$0.369 \leq b \leq 0.48$$

$$0 \leq c \leq 0.111$$

$$0.406 \leq d \leq 0.517$$

$$0.0001 \leq e \leq 0.03$$

$$0 \leq f \leq 0.3$$

の条件を全て満たす範囲の値であってもよい。

前記パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$$0.0185 \leq a \leq 0.1107$$

$$0.369 \leq b \leq 0.4613$$

$$0 \leq c \leq 0.0923$$

$$0.4244 \leq d \leq 0.5166$$

$$0.0001 \leq e \leq 0.0196$$

$$0 \leq f \leq 0.0233$$

の条件を全て満たす範囲の値であってもよい。

前記パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$$0.0738 \leq a \leq 0.1107$$

0 . 3 6 9 b 0 . 4 0 5 9
 0 c 0 . 0 3 6 9
 0 . 4 7 9 7 d 0 . 5 1 6 6
 0 . 0 0 0 4 e 0 . 0 1 9 6
 0 f 0 . 0 2 3 3

の条件を全て満たす範囲の値であってもよい。

前記無機化合物が、平均粒径 0 . 1 μ m 以上 4 0 μ m 以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体であってもよい。

上述の無機化合物からなる蛍光体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、前記蛍光体の含有量が 2 0 質量 % 以上であってもよい。

10

励起源を照射することにより 4 6 0 nm から 5 0 0 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光を発光してもよい。

前記励起源が 1 0 0 nm 以上 4 2 0 nm 以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線または可視光、電子線または X 線であってもよい。

本発明による上述の蛍光体の製造方法は、金属化合物の混合物であって焼成することにより、上述の蛍光体を構成しうる原料混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において 1 2 0 0 以上 2 2 0 0 以下の温度範囲で焼成し、これにより上記課題を解決する。

前記金属化合物の混合物が、AlN および / または Al_2O_3 と、 Si_3N_4 と、A の酸化物または窒化物（ただし、A は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）とを含んでもよい。

20

粉体または凝集体形状の金属化合物を、嵩密度 4 0 % 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してもよい。

本発明による発光装置は、少なくとも発光体と蛍光体とから構成され、前記蛍光体は、上述の蛍光体を用い、これにより上記課題を解決する。

前記発光体が、330 ~ 500 nm の波長の光を発する発光ダイオード (LED)、レーザーダイオード (LD)、半導体レーザ、または、有機 EL 発光体 (OLED) であってもよい。

前記発光装置が、白色発光ダイオード、前記白色発光ダイオードを複数含む照明器具、または、液晶パネル用バックライトであってもよい。

前記発光体が、ピーク波長 300 ~ 450 nm の紫外または可視光を発し、上述の蛍光体が発する青色または緑色光と他の蛍光体が発する 450 nm 以上の波長の光とを混合することにより白色光または白色光以外の光を発してもよい。

30

本発明による画像表示装置は、励起源と蛍光体とから構成され、前記蛍光体は、上述の蛍光体を含み、これにより上記課題を解決する。

前記画像表示装置が、蛍光表示管 (VFD)、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パネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、または、液晶ディスプレイ (LCD) のいずれかであってもよい。

本発明による顔料は、上述の蛍光体からなり、これにより上記課題を解決する。

本発明による紫外線吸収剤は、上述の蛍光体からなり、これにより上記課題を解決する。

40

【発明の効果】

【0017】

本発明の蛍光体は、Si と Al とを含む多元窒化物、または、多元酸窒化物、なかでも M_nX_{n+1} で示される無機結晶 (3 n 5 2)、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体結晶として含有する。より好ましくは、 M_nX_{n+1} で示される無機結晶 (3 n 5 2) として、 $n = 13$ である $Si_xAl_{13-x}O_{3-x}N_{11+x}$ (0 < x \leq 3) で示される無機結晶、 $Si_xAl_{13-x}O_{3-x}N_{11+x}$ で示される無機結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を主成分として含有していることにより、従来の酸化物蛍光体や酸窒化物蛍光体より高輝度の発光を示し、特定の組成では青色から緑色の蛍光体とし

50

て優れている。励起源に曝された場合でも、この蛍光体は、輝度が低下しないため、白色発光ダイオード等の発光装置、照明器具、液晶用バックライト光源、VFD、FED、PDP、CRTなどに好適に使用される有用な蛍光体を提供するものである。また、この蛍光体は、紫外線を吸収することから顔料および紫外線吸収剤に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x \leq 3$) 結晶の結晶構造を示す図。

【図2】 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x \leq 3$) 結晶の結晶構造から計算したCuK α 線を用いた粉末X線回折を示す図。

10

【図3】実施例51で合成した蛍光体の粉末X線回折結果を示す図。

【図4】実施例51で合成した蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図。

【図5】本発明による照明器具（砲弾型LED照明器具）を示す概略図。

【図6】本発明による照明器具（基板実装型LED照明器具）を示す概略図。

【図7】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）を示す概略図。

【図8】本発明による画像表示装置（フィールドエミッションディスプレイパネル）を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の蛍光体を、図面を参照して詳しく説明する。

20

本発明の蛍光体は、少なくとも金属元素Mと非金属元素Xとを含む $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶（ただし、nは、3～52の範囲の数値）、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、あるいは、これら固溶体である無機結晶に、A元素（ただしAは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）が固溶した無機化合物を主成分として含み、高い輝度を示す。ただし、金属元素Mは、少なくとも、Al（アルミニウム）と、Si（シリコン）と、必要に応じてL元素（L元素は、Al、Si以外の金属元素）とを含み、非金属元素Xは、少なくとも、N（窒素）と、必要に応じてO（酸素）と、必要に応じてZ元素（Z元素は、N、O以外の非金属元素）とを含む。

【0020】

30

なかでも $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶が、 $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ （ただし、 $m = n - 2$ 、 $0 < x \leq 3$ 、かつ、 $1 \leq m \leq 50$ ）の一般式で示される無機結晶を母体とする蛍光体は、発光強度が高く組成を変えることにより色調の変化が制御できる蛍光体である。

【0021】

また、 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶はホモログス構造を有する。nの数が増加すると一番長い格子軸（一般的な表記ではc軸）が伸びる。残りの2軸（a軸とb軸）についてはほぼ同等の値となる。

【0022】

好ましくは、前記xの値が、 $1 \leq x \leq 2.9$ である蛍光体は発光強度が高い。さらに好ましくは、前記xの値が、 $2 \leq x \leq 2.9$ である蛍光体は特に発光強度が高い。

40

【0023】

また、前記mの値が、 $5 \leq m \leq 20$ である蛍光体は特に発光強度が高い。

【0024】

また、前記nの値は、整数の数値で表される。

【0025】

また、前記nの値が、 $9 \leq n \leq 15$ である蛍光体は特に発光強度が高い。

【0026】

$M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）である結晶は安定であり、これ

50

らを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。本明細書では、2014年に開催された日本結晶学会総会の決議に基づき、“Orthorhombic”を意図した用語として「直方晶系（斜方晶系）」を用いることに留意されたい（例えば、日本結晶学会誌 57, 131-133 (2015)を参照されたい）。

【0027】

$M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）の結晶であり、空間群 $Cmcm$ で表現される結晶は特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。

【0028】

$M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）の結晶であり、空間群 $Cmcm$ の対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$a = 0.31 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.87 \pm 0.2 \text{ nm}$$

$$c = 0.275 \times (n+1) \pm 0.1 \text{ nm (ただし、} 3 \leq n \leq 52 \text{)}$$

の範囲の値であるものは結晶が特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。この範囲を外れると結晶が不安定となり発光強度が低下することがある。

【0029】

$M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶が、直方晶系（斜方晶系）の結晶であり、空間群 $Cmcm$ の対称性を持ち、格子定数 a 、 b 、 c が、

$$a = 0.31 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.87 \pm 0.2 \text{ nm}$$

$$c = 0.275 \times (n+1) \pm 0.1 \text{ nm (ただし、} 3 \leq n \leq 52 \text{)}$$

の範囲の値であり、

(1) n が偶数の場合、

単位格子中に含まれる M 元素の原子座標 M_i が、

$$(0, (4 + 6i - 3n) / 16 \pm 0.05, (1/4 + (i - 1) / (2n)) \pm 0.05), \text{ただし、} 1 \leq i \leq n + 1 \text{ (全部で } n + 1 \text{ 個) であり、}$$

X 元素の原子座標 X_i が、

$$(0, (4 + 6i - 3n) / 16 \pm 0.05, (1/4 + (i - 1) / (2n + 1)) \pm 0.05), \text{ただし、} 1 \leq i \leq n + 2 \text{ (全部で } n + 2 \text{ 個) であり、}$$

(2) n が奇数の場合、

単位格子中に含まれる M 元素の原子座標 M_j が、

$$(0, (8 + 6j - 3n) / 16 \pm 0.05, (1/4 + (j - 1) / (2n)) \pm 0.05), \text{ただし、} 1 \leq j \leq n + 1 \text{ (全部で } n + 1 \text{ 個) であり、}$$

X 元素の原子座標 X_j が、

$$(0, (4 + 6j - 3n) / 16 \pm 0.05, (1/4 + (j - 1) / (2n + 1)) \pm 0.05), \text{ただし、} 1 \leq j \leq n + 2 \text{ (全部で } n + 2 \text{ 個) であるものは結晶が特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。}$$

【0030】

このような無機化合物は、組成式 $Si_a Al_b O_c N_d A_e Q_f$ (ただし、式中 $a + b + c + d + e + f = 1$ であり、 A は、 Mn 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Yb から選ばれる1種または2種以上の元素、 Q は、 Al 、 Si 、 O 、 N 、 A 以外の元素から選ばれる1種または2種以上の元素) で示され、パラメータ a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f が、

$$0.0117 \leq a \leq 0.3472$$

$$0.0694 \leq b \leq 0.4812$$

$$0 \leq c \leq 0.2283$$

$$0.3261 \leq d \leq 0.53$$

10

20

30

40

50

0 . 0 0 0 1 e 0 . 0 3
0 f 0 . 3 (ただし、Q 元素が複数の場合は、f はそれぞれの元素のパラメータの合計とする)

の条件を全て満たす範囲の組成で表される蛍光体は特に発光強度が高い。

【0031】

パラメータ a は、Si 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 0 1 1 7 より少ないか 0 . 3 4 7 2 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ b は、Al 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 0 6 9 4 より少ないか 0 . 4 8 1 2 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ c は、O 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 2 2 8 3 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。また、粉末原料が含有する不純物酸素を考慮すれば、0 . 2 2 8 3 を超えない範囲（例えば、c は、0 より多く、より好ましくは 0 . 0 0 1 以上）で酸素を含有しても問題はなく、発光強度を向上させ得る。パラメータ d は、N 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 3 2 6 1 より少ないか 0 . 5 3 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ e は、付活元素 A の添加量であり、0 . 0 0 0 1 より少ないと発光イオンの量が不十分で輝度が低下する。0 . 0 3 より多いと発光イオン間の相互作用による濃度消光のため発光強度が低下する恐れがある。パラメータ f は、Al、Si、O、N、A 元素以外の Q 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 3 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。各元素のパラメータは、カチオンである Al、Si、A 元素と、アニオンである O、N と、Q 元素との、中性の電荷が保たれるようにして、その組成が決まる。

【0032】

好ましくは、パラメータ a、b、c、d、e、f が、

0 . 0 1 9 9 a 0 . 2 7 4 7
0 . 1 6 4 8 b 0 . 4 6 4 2
0 c 0 . 0 9 9 6
0 . 4 1 8 3 d 0 . 5 2 1 3
0 . 0 0 0 4 e 0 . 0 1 9 6
0 f 0 . 0 2 3 3

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。

【0033】

$M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶が、 $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($m = n - 2$ 、 $0 < x < 3$ 、かつ、 $1 \leq m \leq 50$) で示される無機結晶を母体とする蛍光体のなかでも、 $m = 11$ ($n = 13$) の $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x < 3$) で示される無機結晶（単に $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶とも呼ぶ）、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x < 3$) で示される無機結晶と同一の結晶構造を有する結晶、または、これらの固溶体である無機結晶に、A 元素（ただし A は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素）が固溶した無機化合物は特に高い輝度を示す。

【0034】

$Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x < 3$) で示される無機結晶は、本発明者が新たに合成し、結晶構造解析により新規結晶であると確認した、本発明より以前において報告されていない結晶である。

【0035】

図 1 は、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($x = 2.2$) 結晶の結晶構造を示す図である。

【0036】

本発明者が合成した $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶について行った単結晶構造解析によれば、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶は直方晶系（斜方晶系）に属し、Cmcm 空間群（International Tables for Cry

10

20

30

40

50

stallographyの63番の空間群)に属し、表1に示す結晶パラメータおよび原子座標位置を占める。

【0037】

表1において、格子定数a、b、cは単位格子の軸の長さを示し、 α 、 β 、 γ は単位格子の軸間の角度を示す。原子座標は単位格子中の各原子の位置を、単位格子を単位とした0から1の間の値で示す。この結晶中には、Si、Al、O、Nの各原子が存在し、SiとAlは席を区別することなくSiAl(1)からSiAl(14A)、SiAl(14B)の18種類の席に存在する解析結果を得た。さらに、OとNはON(1)からON(15)の15種類の同じ席に存在する解析結果を得た。

【0038】

【表1】

結晶組成	$\text{Si}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{11+x}$ ($x \approx 2.2$)			
式量(Z)	8			
結晶系	直方晶系(斜方晶系)			
空間群	Cmcm			
空間群番号	63			
格子定数	a	3.0749	Å	
	b	18.7065	Å	
	c	38.5432	Å	
	α	90	度	
	β	90	度	
	γ	90	度	
原子	原子座標			席占有率
	x	y	z	
Si,Al(1)	0	0.3351	0.2500	1.00
Si,Al(2)	0	0.0901	0.2500	1.00
Si,Al(3)	0	0.2777	0.6320	1.00
Si,Al(4)	0	0.1004	0.1699	1.00
Si,Al(5)	0	0.7112	0.2114	1.00
Si,Al(6)	0	0.5728	0.1014	1.00
Si,Al(7)	0	0.3334	0.1742	1.00
Si,Al(8)	0	0.0466	0.6382	1.00
Si,Al(9)	0	0.3423	0.0947	1.00
Si,Al(10)	0	0.4812	0.2079	1.00
Si,Al(11A)	0	0.1934	0.0661	0.75
Si,Al(11B)	0	0.1760	0.0502	0.25
Si,Al(12A)	0	0.2054	0.5143	0.43
Si,Al(12B)	0	0.1839	0.5294	0.57
Si,Al(13A)	0	0.5855	0.0236	0.57
Si,Al(13B)	0	0.5649	0.0082	0.43
Si,Al(14A)	0	0.0348	0.5601	0.67
Si,Al(14B)	0	0.0540	0.5464	0.33
O,N(1)	0	0.4913	0.0384	1.00
O,N(2)	0	0.3854	0.2140	1.00
O,N(3)	0	0.5323	0.2500	1.00
O,N(4)	0	0.1275	0.5726	1.00
O,N(5)	0	0.7620	0.2500	1.00
O,N(6)	0	0.2615	0.0315	1.00
O,N(7)	0	0.1545	0.2112	1.00
O,N(8)	0	0.1155	0.0036	1.00
O,N(9)	0	0.2287	0.6733	1.00
O,N(10)	0	0.6398	0.0682	1.00
O,N(11)	0	0.3967	0.1377	1.00
O,N(12)	0	0.0175	0.1043	1.00
O,N(13)	0	0.2490	0.1087	1.00
O,N(14)	0	0.0051	0.1835	1.00
O,N(15)	0	0.6248	0.1455	1.00

表1: $\text{Si}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{11+x}$ 結晶の結晶構造データ

【0039】

表1のデータを使った解析の結果、 $\text{Si}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_{3-x}\text{N}_{11+x}$ 結晶は図1

に示す構造であり、SiまたはAlと、OまたはNとの結合で構成される4面体が連なった骨格構造を持つことが分かった。この結晶中にはEu等の付活イオンとなるA元素は、OまたはN1つ、及びそのOまたはNと結合していたSiまたはAl4つを局所的に置換する形で、結晶中に取り込まれると推定される。

【0040】

合成および構造解析した $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶と同一の結晶構造をとる結晶として、 $(Si, Al)_{13} (O, N)_{14}$ 結晶がある。 $(Si, Al)_{13} (O, N)_{14}$ 結晶においては、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶において、SiとAlが入る席には相互に区別することなくSiとAlが入り、OとNが入る席には相互に区別することなくOとNが入ることができる。これにより、結晶構造を保ったまま、SiとAl元素が合計で13に対して、OとNが合計で14の原子数の比とすることができる。ただし、Si/Al比とO/N比は結晶中の電気的中性が保たれる条件を満たすことが望ましい。

10

【0041】

以降では、簡単のため、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ で示される無機結晶、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、これらの固溶体である無機結晶を総称して、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶と称する。

【0042】

本発明の $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶は、X線回折や中性子線回折により同定することができる。本発明で示す $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶のX線回折結果と同一の回折を示す物質として、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶と同一の結晶構造を有する結晶であり、例えば、 $(Si, Al)_{13} (O, N)_{14}$ で示される無機結晶がある。さらに、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶において構成元素が他の元素と置き換わることにより格子定数や原子位置が変化した結晶がある。ここで、構成元素が他の元素で置き換わるものとは、例えば、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 結晶中のSiの一部、またはAlの一部を、SiおよびAl以外のL元素（ただし、Lは、Si、Al以外の金属元素）で置換したものである。さらに、結晶中のOの一部または全部、またはNの一部を、OおよびN以外のZ元素（ただし、Zは、O、N以外の非金属元素）で置換したものである。これらの置換は結晶中の全体の電荷が中性となるように置換される。これらの、元素置換の結果、結晶構造が変わらないものは、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶である。元素の置換により、蛍光体の発光特性、化学的安定性、熱的安定性が変化するので、結晶構造が保たれる範囲に置いて、用途に応じて適時選択すると良い。

20

30

【0043】

$Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶は、その構成成分が他の元素で置換されたり、Euなどの付活元素が固溶したり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骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることはない。本発明では、X線回折や中性子線回折の結果をCmcm空間群の空間群でリートベルト解析して求めた格子定数および原子座標から計算されたAl-N、Al-O、Si-N、Si-Oの化学結合の長さ（近接原子間距離）が、表1に示す $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ （ $x = 2.2$ ）結晶の格子定数と原子座標から計算された化学結合の長さ比べて $\pm 5\%$ 以内の場合は同一の結晶構造と定義して $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶かどうかの判定を行う。この判定基準は、実験によれば $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶において化学結合の長さが $\pm 5\%$ を越えて変化すると化学結合が切れて別の結晶となることが確認されたためである。

40

【0044】

さらに、固溶量が小さい場合は、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶の簡便な判定方法として次の方法がある。新たな物質について測定したX線回折結果から計算し

50

た格子定数と表 1 の結晶構造データを用いて計算した回折のピーク位置 (2) が主要ピークについて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。

【 0 0 4 5 】

図 2 は、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 結晶の結晶構造から計算した CuK 線を用いた粉末 X 線回折を示す図である。

【 0 0 4 6 】

図 2 と比較対象となる物質を比べることにより、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶かどうかの簡易的な判定ができる。 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶の主要ピークとしては、回折強度の強い 10 本程度で判定すると良い。表 1 は、その意味で $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶を特定する上において基準となるもので重要である。また、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶の結晶構造を直方晶 (斜方晶) の他の晶系を用いても近似的な構造を定義することができ、その場合異なった空間群と格子定数および面指数を用いた表現となるが、X 線回折結果 (例えば図 2) および結晶構造 (例えば図 1) に変わりはなく、それを用いた同定方法や同定結果も同一の物となる。このため、本発明では、直方晶系 (斜方晶系) として X 線回折の解析を行うものとする。この表 1 に基づく物質の同定方法については、後述実施例において具体的に述べることとし、ここでは概略的な説明に留める。

【 0 0 4 7 】

$\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶に、A 元素として、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を付活すると蛍光体を得られる。 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶の組成、付活元素の種類および量により、励起波長、発光波長、発光強度等の発光特性が変化するので、用途に応じて選択するとよい。

【 0 0 4 8 】

$\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ で示される無機結晶、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ で示される無機結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶が、直方晶系 (斜方晶系) の結晶であり、空間群 C m c m の対称性を持ち、格子定数 a、b、c が、

$$a = 0.30749 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$b = 1.87065 \pm 0.05 \text{ nm}$$

$$c = 3.85432 \pm 0.05 \text{ nm}$$

の範囲の値であるものは結晶が特に安定であり、これらを母体結晶とする蛍光体は発光強度が高い。この範囲を外れると結晶が不安定となり発光強度が低下することがある。

【 0 0 4 9 】

好ましくは、 $1.5 < x < 3$ である蛍光体は発光強度が高い。さらに好ましくは、 $1.8 < x < 3$ である蛍光体の発光強度はさらに高く、なお好ましくは $2 < x < 3$ である蛍光体は特に発光強度が高い。原料中の不純物酸素を考慮すれば、x の上限を 2.9 以下としておけば、製造時に高精度な制御をすることなく発光強度の高い蛍光体を得られるので好ましい。

【 0 0 5 0 】

付活元素 A は、少なくとも Eu を含む。これにより特に発光強度が高い蛍光体を得られる。

【 0 0 5 1 】

好ましくは、組成式 $\text{Si}_a \text{Al}_b \text{O}_c \text{N}_d \text{A}_e \text{Q}_f$ (ただし、式中 $a + b + c + d + e + f = 1$ であり、A は、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素、Q は、Al、Si、O、N、A 以外の元素から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素) で示され、パラメータ a、b、c、d、e、f が、

$$0.014 < a < 0.111$$

$$0.369 < b < 0.48$$

$$0 < c < 0.111$$

10

20

30

40

50

0 . 4 0 6 < d < 0 . 5 1 7

0 . 0 0 0 1 e 0 . 0 3

0 f 0 . 3 (ただし、Q 元素が複数の場合は、f はそれぞれの元素のパラメータの合計とする)

の条件を全て満たす範囲の組成で表される蛍光体は特に発光強度が高い。

【0052】

パラメータ a は、Si 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 0 1 4 より少ないか 0 . 1 1 1 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ b は、Al 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 3 6 9 より少ないか 0 . 4 8 以上になると結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ c は、O 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 1 1 1 以上であると結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。また、粉末原料が含有する不純物酸素を考慮すれば、0 . 1 1 1 以上とならない範囲 (例えば、c は、0 より多く、より好ましくは 0 . 0 0 1 以上) で酸素を含有しても問題はなく、発光強度を向上させ得る。パラメータ d は、N 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 4 0 6 以下であるか 0 . 5 1 7 以上であると結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。パラメータ e は、付活元素 A の添加量であり、0 . 0 0 0 1 より少ないと発光イオンの量が不十分で輝度が低下する。0 . 0 3 より多いと発光イオン間の相互作用による濃度消光のため発光強度が低下する恐れがある。パラメータ f は、Al、Si、O、N、A 元素以外の Q 元素の組成を表すパラメータであり、0 . 3 より高いと結晶構造が不安定になり発光強度が低下する。各元素のパラメータは、カチオンである Al、Si、A 元素と、アニオンである O、N と、Q 元素との、中性の電荷が保たれるようにして、その組成が決まる。

【0053】

さらに好ましくは、パラメータ a、b、c、d、e、f が、

0 . 0 1 8 5 a 0 . 1 1 0 7

0 . 3 6 9 b 0 . 4 6 1 3

0 c 0 . 0 9 2 3

0 . 4 2 4 4 d 0 . 5 1 6 6

0 . 0 0 0 1 e 0 . 0 1 9 6

0 f 0 . 0 2 3 3

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。

【0054】

さらに好ましくは、パラメータ a、b、c、d、e、f が、

0 . 0 5 a 0 . 1 1 0 7

0 . 3 6 9 b 0 . 4 3

0 c 0 . 0 5 6

0 . 4 5 d 0 . 5 1 6 6

0 . 0 0 0 1 e 0 . 0 1 9 6

0 f 0 . 0 2 3 3

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。

【0055】

なお好ましくは、パラメータ a、b、c、d、e、f が、

0 . 0 7 3 8 a 0 . 1 1 0 7

0 . 3 6 9 b 0 . 4 0 5 9

0 c 0 . 0 3 6 9

0 . 4 7 9 7 d 0 . 5 1 6 6

0 . 0 0 0 4 e 0 . 0 1 9 6

0 f 0 . 0 2 3 3

の条件を全て満たす範囲の値である結晶は結晶構造が安定であり特に発光強度が高い。

【0056】

10

20

30

40

50

無機化合物が、平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下の単結晶粒子あるいは単結晶の集合体である蛍光体は発光効率が高く、LED に実装する場合の操作性がよいため、この範囲の粒径に制御するのがよい。

【0057】

無機化合物に含まれる、Fe、Co、Ni 不純物元素は発光強度低下の恐れがある。蛍光体中のこれらの元素の合計が 500 ppm 以下とすることにより、発光強度低下の影響が少なくなる。

【0058】

本発明の実施形態の1つとして、少なくとも金属元素Mと非金属元素Xを含む M_nX_{n+1} で示される無機結晶（ただし、 n は、 $3 \sim 52$ の範囲の数値）、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とし、これに発光イオンが固溶した無機化合物からなる蛍光体と、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、蛍光体の含有量が $20 \text{ 質量}\%$ 以上である蛍光体がある。 M_nX_{n+1} で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とする無機化合物からなる蛍光体単体では目的の特性が得られない場合や導電性等の機能を付加する場合に本実施形態を用いると良い。 M_nX_{n+1} で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とする無機化合物からなる蛍光体の含有量は目的とする特性により調整するとよいが、 $20 \text{ 質量}\%$ 未満では発光強度が低くなる恐れがある。このため、主成分とする量は、 $20 \text{ 質量}\%$ 以上である。

【0059】

電子線励起の用途など蛍光体に導電性が必要とされる場合は、他の結晶相あるいはアモルファス相として導電性を持つ無機物質を添加すると良い。

【0060】

導電性を持つ無機物質としては、Zn、Al、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例えば、酸化亜鉛、窒化アルミニウム、窒化インジウム、酸化スズなどを挙げることができる。

【0061】

本発明の実施形態の1つとして、励起源を照射することにより 460 nm から 500 nm の範囲の波長にピークを持つ蛍光体がある。例えば、Euを付活した M_nX_{n+1} で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とする蛍光体は、組成の調整によりこの範囲に発光ピークを持つ。

【0062】

本発明の実施形態の1つとして、励起源が 100 nm 以上 420 nm 以下の波長を持つ真空紫外線、紫外線または可視光、電子線またはX線で発光する蛍光体がある。これらの励起源を用いることにより効率よく発光させることができる。

【0063】

このように本発明の蛍光体は、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、電子線やX線、及び紫外線から可視光の幅広い励起範囲を持つこと、青色から緑色の発光をすること、特に特定の組成では $460 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の青色から緑色を呈し、かつ、発光波長や発光ピーク幅が調節可能であることが特徴である。しかして、このような発光特性により、本発明の蛍光体は、照明器具、画像表示装置、顔料、紫外線吸収剤に好適である。本発明の蛍光体はまた、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、酸化雰囲気及び水分環境下での長期間の安定性にも優れているという利点をも有し、耐久性に優れた製品を提供し得る。

【0064】

このような本発明の蛍光体の製造方法は特に規定されないが、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成することにより、少なくとも M_nX_{n+1} で示される無機結晶、それと同一の結晶構造を有する無機結晶、または、これらの固溶体である無機結晶を母体とす

る無機化合物からなる蛍光体を構成しうる原料混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において1200 以上2200 以下の温度範囲で焼成することにより得ることができる。本発明の主結晶は直方晶系（斜方晶系）で空間群Cmcmに属するが、焼成温度等の合成条件により、これと異なる結晶系や空間群を持つ結晶が混入する場合がありますが、この場合においても、発光特性の変化は僅かであるため高輝度蛍光体として使用することができる。

【0065】

出発原料としては、例えば、金属化合物の混合物が、AlNおよび/またはAl₂O₃と、Si₃N₄と、Aの酸化物または窒化物（ただし、Aは、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ybから選ばれる1種または2種以上の元素）とを用いると良い。これらの混合物は、原料が入手しやすく安定性に優れるため好ましい。また、焼成時に反応が進行しやすいため好ましい。本発明の蛍光体が、L元素としてCa、YあるいはZ元素としてF（フッ素）を含む場合、金属化合物の混合物は、さらに、L元素のフッ化物（例えば、フッ化カルシウム）やL元素の酸化物（例えば、酸化カルシウム、酸化イットリウム）を含んでもよい。このような出発原料は、後述する焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物であってもよい。

10

【0066】

焼成に用いる炉は、焼成温度が高温であり、また焼成雰囲気が窒素を含有する不活性雰囲気であることから、金属抵抗加熱方式又は黒鉛抵抗加熱方式で、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。窒素を含有する不活性雰囲気が0.1MPa以上100MPa以下の圧力範囲では、出発原料や生成物である窒化物や酸窒化物の熱分解が抑えられるため好ましい。焼成雰囲気中の酸素分圧は0.0001%以下が出発原料や生成物である窒化物や酸窒化物の酸化反応を抑制するために好ましい。

20

【0067】

なお、焼成時間は焼成温度によっても異なるが、通常1～10時間程度である。

【0068】

蛍光体を粉体または凝集体形状で製造するには、原料を嵩密度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をとるとよい。嵩密度を40%以下の充填率にすることにより、粒子同士の強固な接着をさけることができる。ここで、相対嵩密度とは、容器に充填された粉体の質量を容器の容積で割った値（嵩密度）と粉体の物質の真密度との比である。

30

【0069】

原料混合物の焼成に当って、原料化合物を保持する容器としては種々の耐熱性材料が使用しうるが、本発明に使用する金属窒化物に対する材質劣化の悪影響が低いことから、学術雑誌Journal of the American Ceramic Society 2002年85巻5号1229ページないし1234ページに記載の、-サイアロンの合成に使用された窒化ホウ素をコートしたグラファイトるつぼに示されるように窒化ホウ素をコートした容器や、あるいは窒化ホウ素焼結体が適している。このような条件で焼成を行うと、容器から製品にホウ素あるいは窒化ホウ素成分が混入するが、少量であれば発光特性は低下しないので影響は少ない。さらに少量の窒化ホウ素の添加により、製品の耐久性が向上することがあるので、場合によっては好ましい。

40

【0070】

蛍光体を粉体または凝集体形状で製造するには、原料の粉体粒子または凝集体の平均粒径は500μm以下とすると、反応性と操作性に優れるので好ましい。

【0071】

粒子または凝集体の粒径を500μm以下にする方法として、スプレイドライヤ、ふるい分け、または風力分級を用いると作業効率と操作性にすぐれるので好ましい。

【0072】

焼成の手法は、ホットプレスによることなく、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、粉体または凝集体の製品を得る手法として好まし

50

い。

【0073】

蛍光体粉末の平均粒径は、体積基準のメディアン径（ d_{50} ）で50nm以上200 μ m以下のものが、発光強度が高いので好ましい。体積基準の平均粒径の測定は、例えば、マイクロトラックやレーザ散乱法によって測定できる。粉碎、分級、酸処理から選ばれる1種ないし複数の手法を用いることにより、焼成により合成した蛍光体粉末の平均粒径を50nm以上200 μ m以下に粒度調整するとよい。

【0074】

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により、粉末に含まれる欠陥や粉碎による損傷が回復することがある。欠陥や損傷は発光強度の低下の要因となることがあり、この場合熱処理により発光強度が回復する。

10

【0075】

蛍光体の合成のための焼成時に、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によりフラックスとして働き、反応や粒成長が促進されて安定な結晶が得られることがあり、これによって発光強度が向上することがある。

【0076】

焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物として、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種以上の混合物を挙げることができる。これらの無機化合物はそれぞれ融点異なるため、合成温度によって使い分けると良い。

20

【0077】

さらに、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により、蛍光体の発光強度が高くなることがある。

【0078】

本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。また、本発明の蛍光体を含有する蛍光体混合物として用いることもできる。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、蛍光体含有組成物と呼ぶものとする。

【0079】

本発明の蛍光体含有組成物に使用可能な液体媒体としては、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させると共に、好ましくない反応等を生じないものであれば、任意のものを目的等に応じて選択することが可能である。液体媒体の例としては、硬化前の付加反応型シリコーン樹脂、縮合反応型シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等が挙げられる。これらの液体媒体は一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

30

【0080】

液状媒体の使用量は、用途等に応じて適宜調整すればよいが、一般的には、本発明の蛍光体に対する液状媒体の重量比で、通常3重量%以上、好ましくは5重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは15重量%以下の範囲である。

40

【0081】

また、本発明の蛍光体含有組成物は、本発明の蛍光体及び液状媒体に加え、その用途等に応じて、その他の任意の成分を含有してもよい。その他の成分としては、拡散剤、増粘剤、増量剤、干渉剤等が挙げられる。具体的には、アエロジル等のシリカ系微粉、アルミナ等が挙げられる。

【0082】

本発明の発光装置は、少なくとも発光体または発光光源と本発明の蛍光体とを用いて構成される。

【0083】

50

発光体または発光光源としては、LED発光器具、レーザダイオード発光器具、EL発光器具、蛍光灯などがある。LED発光装置では、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、発光体または発光光源は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420～500nmの青色LED発光素子が好ましい。これらのLED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。

【0084】

10

本発明の発光装置としては、本発明の蛍光体を含む、白色発光ダイオード、または白色発光ダイオードを複数含む照明器具、液晶パネル用バックライト等がある。

【0085】

このような発光装置において、本発明の蛍光体に加えて、Euを付活したサイアロン緑色蛍光体、Euを付活したサイアロン黄色蛍光体、Euを付活した $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 橙色蛍光体、Euを付活した $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3$ 橙色蛍光体、および、Euを付活した CaAlSiN_3 赤色蛍光体から選ばれる1種または2種以上の蛍光体をさらに含んでもよい。上記以外の黄色蛍光体としては、例えば、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ などを用いてもよい。

【0086】

20

本発明の発光装置の一形態として、発光体または発光光源がピーク波長300～450nmの紫外または可視光を発し、本発明の蛍光体が発する青色から緑色光と、本発明の他の蛍光体が発する450nm以上の波長の光を混合することにより白色光または白色光以外の光を発する発光装置がある。

【0087】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長420nm～500nm以下の光を発する青色蛍光体を含むことができる。このような、青色蛍光体としては、 $\text{AlN}:(\text{Eu}, \text{Si})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{LaSi}_9\text{Al}_{19}\text{N}_{32}:\text{Eu}$ 、 $\text{サイアロン}:\text{Ce}$ 、 $\text{JEM}:\text{Ce}$ などがある。

30

【0088】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長500nm以上550nm以下の光を発する緑色蛍光体を含むことができる。このような、緑色蛍光体としては、例えば、 $\text{サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ などがある。

【0089】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長550nm以上600nm以下の光を発する黄色蛍光体を含むことができる。このような黄色蛍光体としては、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $\text{サイアロン}:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ などがある。

40

【0090】

本発明の発光装置の一形態として、本発明の蛍光体に加えて、さらに、発光体または発光光源によりピーク波長600nm以上700nm以下の光を発する赤色蛍光体を含むことができる。このような赤色蛍光体としては、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ などがある。

【0091】

本発明の画像表示装置は少なくとも励起源と本発明の蛍光体とから構成され、蛍光表示管(VFD)、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パネル(PDP)、陰極線管(CRT)などがある。本発明の蛍光体は、100～190nm

50

m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。

【0092】

特定の化学組成を有する無機化合物結晶相よりなる本発明の蛍光体は、白色の物体色を持つことから顔料又は蛍光顔料として使用することができる。すなわち、本発明の蛍光体に太陽光や蛍光灯などの照明を照射すると白色の物体色が観察されるが、その発色がよいこと、そして長期間に渡り劣化しないことから、本発明の蛍光体は無機顔料に好適である。このため、塗料、インキ、絵の具、釉薬、プラスチック製品に添加する着色剤などに用いると長期間に亘って良好な発色を高く維持することができる。

10

【0093】

本発明の窒化物蛍光体は、紫外線を吸収するため紫外線吸収剤としても好適である。このため、塗料として用いたり、プラスチック製品の表面に塗布したり内部に練り込んだりすると、紫外線の遮断効果が高く、製品を紫外線劣化から効果的に保護することができる。

【実施例】

【0094】

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。

20

【0095】

[合成に使用した原料]

合成に使用した原料粉末は、比表面積 $11.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の、酸素含有量1.29重量%、型含有量95%の窒化ケイ素粉末(宇部興産(株)製のSN-E10グレード)と、比表面積 $3.3\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の、酸素含有量0.82重量%の窒化アルミニウム粉末((株)トクヤマ製のEグレード)と、比表面積 $13.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粒度の酸化アルミニウム粉末(大明化学工業製タイミクロン)と、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3 ;純度99.9%信越化学工業(株)製)と、酸化セリウム(CeO_2 ;純度99.9%、信越化学工業(株)製)と、窒化ユーロピウム(EuN ;金属ユーロピウムをアンモニア気流中で800℃で10時間加熱することにより、金属を窒化して得たもの)と、酸化テルビウム(Tb_4O_7 ;純度99.9%信越化学工業(株)製)と、酸化イットルビウム(Yb_2O_3 ;純度99.9%信越化学工業(株)製)と、炭酸マンガン(MnCO_3 ;純度99.9%(株)高純度化学研究所製)と、フッ化カルシウム(CaF_2 ;純度99.9%(株)高純度化学研究所製)であった。

30

【0096】

[蛍光体実施例;例1から例36]

表2および表3に示す設計組成に従って、原料を表4の混合組成(質量比)となるように秤量した。設計パラメータは $m=2\sim40$ ($n=4\sim42$)、 $x=1\sim3$ の範囲とした。使用する原料の種類によっては表2および表3の設計組成と表4の混合組成で組成が異なる場合が生じるが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぼに投入した。粉末の嵩密度は約20%から30%であった。

40

【0097】

混合粉末が入ったるつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気圧を $1\times10^{-1}\text{ Pa}$ 以下圧力の真空とし、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%の窒素を導入して炉内の圧力を1MPaとし、毎時500℃で表5に示す設定温度まで昇温し、その温度で2時間保持した。

50

【 0 0 9 8 】

【 表 2 】

例		設計パラメータ			M元素		X元素		A元素
		n	m (m=n-2)	x	Si	Al	O	N	Eu
実施例	1	4	2	2.5	2.5	1.5	0.5	4.5	0.1
実施例	2	5	3	2.5	2.5	2.5	0.5	5.5	0.1
実施例	3	6	4	2.5	2.5	3.5	0.5	6.5	0.1
実施例	4	7	5	2.5	2.5	4.5	0.5	7.5	0.1
実施例	5	8	6	2.5	2.5	5.5	0.5	8.5	0.1
実施例	6	9	7	2.5	2.5	6.5	0.5	9.5	0.1
実施例	7	10	8	2.5	2.5	7.5	0.5	10.5	0.1
実施例	8	10	8	2.7	2.7	7.3	0.3	10.7	0.1
実施例	9	10	8	2.8	2.8	7.2	0.2	10.8	0.1
実施例	10	10	8	2.9	2.9	7.1	0.1	10.9	0.1
実施例	11	10	8	3	3	7	0	11	0.1
実施例	12	11	9	1	1	10	2	10	0.1
実施例	13	11	9	2	2	9	1	11	0.1
実施例	14	11	9	2.5	2.5	8.5	0.5	11.5	0.1
実施例	15	12	10	2	2	10	1	12	0.1
実施例	16	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.01
実施例	17	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.05
実施例	18	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.1
実施例	19	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.2
実施例	20	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.5
実施例	21	13	11	2	2	11	1	13	0.1
実施例	22	13	11	2.5	2.5	10.5	0.5	13.5	0.1
実施例	23	13	11	2.5	2.5	10.5	0.5	13.5	0.1
実施例	24	14	12	1.5	1.5	12.5	1.5	13.5	0.1
実施例	25	14	12	2	2	12	1	14	0.1
実施例	26	14	12	2.5	2.5	11.5	0.5	14.5	0.1
実施例	27	14	12	2.5	2.5	11.5	0.5	14.5	0.1
実施例	28	15	13	2.5	2.5	12.5	0.5	15.5	0.1
実施例	29	15	13	2.5	2.5	12.5	0.5	15.5	0.1
実施例	30	16	14	2.5	2.5	13.5	0.5	16.5	0.1
実施例	31	17	15	2.5	2.5	14.5	0.5	17.5	0.1
実施例	32	18	16	2.5	2.5	15.5	0.5	18.5	0.1
実施例	33	20	18	2.5	2.5	17.5	0.5	20.5	0.1
実施例	34	22	20	2.5	2.5	19.5	0.5	22.5	0.1
実施例	35	32	30	2.5	2.5	29.5	0.5	32.5	0.1
実施例	36	42	40	2.5	2.5	39.5	0.5	42.5	0.1

表2: 実施例1～36における設計組成(原子比)

【 0 0 9 9 】

【表 3】

例		組成パラメータ				
		a	b	c	d	e
		Si	Al	O	N	Eu
実施例	1	0.2747	0.1648	0.0549	0.4945	0.0110
実施例	2	0.2252	0.2252	0.0450	0.4955	0.0090
実施例	3	0.1908	0.2672	0.0382	0.4962	0.0076
実施例	4	0.1656	0.2980	0.0331	0.4967	0.0066
実施例	5	0.1462	0.3216	0.0292	0.4971	0.0058
実施例	6	0.1309	0.3403	0.0262	0.4974	0.0052
実施例	7	0.1185	0.3555	0.0237	0.4976	0.0047
実施例	8	0.1280	0.3460	0.0142	0.5071	0.0047
実施例	9	0.1327	0.3412	0.0095	0.5118	0.0047
実施例	10	0.1374	0.3365	0.0047	0.5166	0.0047
実施例	11	0.1422	0.3318	0	0.5213	0.0047
実施例	12	0.0433	0.4329	0.0866	0.4329	0.0043
実施例	13	0.0866	0.3896	0.0433	0.4762	0.0043
実施例	14	0.1082	0.3680	0.0216	0.4978	0.0043
実施例	15	0.0797	0.3984	0.0398	0.4781	0.0040
実施例	16	0.1000	0.3798	0.0200	0.4998	0.0004
実施例	17	0.0998	0.3792	0.0200	0.4990	0.0020
実施例	18	0.0996	0.3785	0.0199	0.4980	0.0040
実施例	19	0.0992	0.3770	0.0198	0.4960	0.0079
実施例	20	0.0980	0.3725	0.0196	0.4902	0.0196
実施例	21	0.0738	0.4059	0.0369	0.4797	0.0037
実施例	22	0.0923	0.3875	0.0185	0.4982	0.0037
実施例	23	0.0923	0.3875	0.0185	0.4982	0.0037
実施例	24	0.0515	0.4296	0.0515	0.4639	0.0034
実施例	25	0.0687	0.4124	0.0344	0.4811	0.0034
実施例	26	0.0859	0.3952	0.0172	0.4983	0.0034
実施例	27	0.0859	0.3952	0.0172	0.4983	0.0034
実施例	28	0.0804	0.4019	0.0161	0.4984	0.0032
実施例	29	0.0804	0.4019	0.0161	0.4984	0.0032
実施例	30	0.0755	0.4079	0.0151	0.4985	0.0030
実施例	31	0.0712	0.4131	0.0142	0.4986	0.0028
実施例	32	0.0674	0.4178	0.0135	0.4987	0.0027
実施例	33	0.0608	0.4258	0.0122	0.4988	0.0024
実施例	34	0.0554	0.4324	0.0111	0.4989	0.0022
実施例	35	0.0384	0.4531	0.0077	0.4992	0.0015
実施例	36	0.0294	0.4642	0.0059	0.4994	0.0012

表3: 実施例1～36における設計組成(パラメータ)

【 0 1 0 0 】

【表 4】

例		原料の混合組成(質量比)				
		Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	EuN
実施例	1	58.65	23.99	8.53	8.83	0
実施例	2	48.65	36.96	7.07	7.32	0
実施例	3	41.56	46.15	6.04	6.26	0
実施例	4	36.27	53.00	5.27	5.46	0
実施例	5	32.18	58.30	4.68	4.84	0
実施例	6	28.92	62.53	4.20	4.35	0
実施例	7	26.25	65.98	3.82	3.95	0
実施例	8	28.43	65.54	2.30	0	3.74
実施例	9	29.49	65.24	1.53	0	3.74
実施例	10	30.55	64.95	0.77	0	3.74
実施例	11	31.61	64.65	0	0	3.74
実施例	12	9.59	72.86	13.94	3.61	0
実施例	13	19.21	70.19	6.98	3.62	0
実施例	14	24.04	68.85	3.50	3.62	0
実施例	15	17.72	72.50	6.44	3.33	0
実施例	16	22.86	73.47	3.32	0.34	0
実施例	17	22.55	72.48	3.28	1.70	0
実施例	18	22.17	71.27	3.22	3.34	0
実施例	19	21.46	68.97	3.12	6.46	0
実施例	20	19.56	62.87	2.84	14.72	0
実施例	21	16.45	74.48	5.98	3.09	0
実施例	22	20.57	73.34	2.99	3.10	0
実施例	23	20.57	73.34	2.99	3.10	0
実施例	24	11.50	77.26	8.36	2.88	0
実施例	25	15.34	76.20	5.57	2.89	0
実施例	26	19.19	75.13	2.79	2.89	0
実施例	27	19.19	75.13	2.79	2.89	0
実施例	28	17.98	76.70	2.61	2.71	0
実施例	29	17.98	76.70	2.61	2.71	0
実施例	30	16.91	78.08	2.46	2.55	0
実施例	31	15.97	79.31	2.32	2.40	0
実施例	32	15.12	80.41	2.20	2.28	0
実施例	33	13.67	82.29	1.99	2.06	0
実施例	34	12.47	83.84	1.81	1.88	0
実施例	35	8.68	88.75	1.26	1.31	0
実施例	36	6.65	91.38	0.97	1.00	0

表4: 実施例1～36における原料混合組成(質量比)

【 0 1 0 1 】

10

20

30

【表 5】

例		焼成条件		
		温度(°C)	雰囲気圧力(MPa)	時間(時間)
実施例	1	2000°C	1	2
実施例	2	1900°C	1	2
実施例	3	1900°C	1	2
実施例	4	2000°C	1	2
実施例	5	1900°C	1	2
実施例	6	1900°C	1	2
実施例	7	2000°C	1	2
実施例	8	2000°C	1	2
実施例	9	2000°C	1	2
実施例	10	2000°C	1	2
実施例	11	2000°C	1	2
実施例	12	2000°C	1	2
実施例	13	2000°C	1	2
実施例	14	2000°C	1	2
実施例	15	2000°C	1	2
実施例	16	2000°C	1	2
実施例	17	2000°C	1	2
実施例	18	2000°C	1	2
実施例	19	1900°C	1	2
実施例	20	2000°C	1	2
実施例	21	2000°C	1	2
実施例	22	1900°C	1	2
実施例	23	2000°C	1	2
実施例	24	1900°C	1	2
実施例	25	2000°C	1	2
実施例	26	1900°C	1	2
実施例	27	2000°C	1	2
実施例	28	1900°C	1	2
実施例	29	2000°C	1	2
実施例	30	2000°C	1	2
実施例	31	2000°C	1	2
実施例	32	2000°C	1	2
実施例	33	2000°C	1	2
実施例	34	2000°C	1	2
実施例	35	2000°C	1	2
実施例	36	2000°C	1	2

表5: 実施例1～36における焼成条件

【0102】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、すなわち $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($m = n - 2$ 、 $0 < x \leq 3$ 、 m : 整数)の一般式で示される結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Si、Al、N、Oを含むことが確認された。即ち、合成物は $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($0 < x \leq 3$ 、 m : 整数)結晶に発光イオンであるEuが固溶した無機化合物であることが確認された。

【0103】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30 \mu m$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $3 \sim 8 \mu m$ であった。

【0104】

これらの粉末に、波長 $365 nm$ の光を発するランプで照射した結果、青色から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を、蛍光分光

10

20

30

40

50

光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表6に示す。これらの無機化合物は、300 nm～380 nmの紫外線、380 nm～450 nmの紫色または青色光で励起することが可能であり、青色から緑色発光する蛍光体であることが確認された。

【0105】

【表6】

例	励起ピーク波長 (nm)	発光ピーク波長 (nm)	発光強度 (任意単位)
実施例 1	342	497	1.29
実施例 2	340	485	1.67
実施例 3	360	478	2.05
実施例 4	366	479	2.03
実施例 5	342	478	1.87
実施例 6	341	478	1.81
実施例 7	363	479	1.81
実施例 8	305	490	0.85
実施例 9	307	490	0.81
実施例 10	309	494	0.60
実施例 11	305	497	0.46
実施例 12	257	487	0.04
実施例 13	361	478	1.81
実施例 14	366	483	1.64
実施例 15	360	476	1.62
実施例 16	351	481	1.01
実施例 17	359	487	1.51
実施例 18	357	479	1.72
実施例 19	365	478	1.83
実施例 20	343	476	1.30
実施例 21	342	478	1.48
実施例 22	346	478	1.70
実施例 23	359	479	1.64
実施例 24	329	472	0.92
実施例 25	366	478	1.77
実施例 26	342	478	1.63
実施例 27	328	479	1.61
実施例 28	354	478	1.61
実施例 29	344	479	1.59
実施例 30	341	478	1.64
実施例 31	339	478	1.55
実施例 32	357	478	1.59
実施例 33	338	477	1.55
実施例 34	336	478	1.49
実施例 35	331	473	1.43
実施例 36	333	475	1.22

表6: 実施例1～36における励起発光特性

【0106】

なお、混合原料組成と合成物の化学組成が異なっている部分は、不純物第二相として合成物中に微量混在していると考えられる。

【0107】

[蛍光体実施例；例37]

表7および表8に示す設計組成に従って、原料を表9の混合組成（質量比）となるように秤量した。設計パラメータは $m = 10$ 、 $x = 2.5$ で、実施例1～36と異なるところは、フラックスとしてフッ化カルシウム（ CaF_2 ）を添加していることである。フラックスは蛍光体の合成のための焼成時に、焼成温度以下の温度で液相を生成する無機化合物

で、添加して焼成することにより、反応や粒成長が促進されて安定な結晶が得られることがあり、これによって発光強度が向上することがある。フラックスとしては、アルカリ金属化合物（ LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 等）やアルカリ土類金属化合物（ CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 等）があるが、実施例37ではフッ化カルシウム（ CaF_2 ）を使用した。

【0108】

秤量した原料粉末を、実施例1～36と同様に、窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぽに投入した。粉体の嵩密度は約20%から30%の範囲内であった。

【0109】

混合粉末が入ったるつぽを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気をも $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下圧力の真空とし、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%の窒素を導入して炉内の圧力を1MPaとし、毎時500℃で設定温度2000℃まで昇温し、その温度で2時間保持した。

【0110】

【表7】

例	設計パラメータ			M元素		X元素		A元素
	n	m ($m=n-2$)	x	Si	Al	O	N	Eu
実施例	37	12	10	2.5	9.5	0.5	12.5	0.1

表7: 実施例37における設計組成(原子比)

【0111】

【表8】

例		組成パラメータ					
		a	b	c	d	e	f
		Si	Al	O	N	Eu	Ca + F
実施例	37	0.0969	0.3682	0.0233	0.4845	0.0039	0.0233

表8: 実施例37における設計組成(パラメータ)

【0112】

【表9】

例		原料の混合組成(質量比)				
		Si3N4	AlN	Al2O3	Eu2O3	CaF2
実施例	37	21.53	69.22	3.13	3.24	2.88

表9: 実施例37における原料混合組成(質量比)

【0113】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 M_nX_{n+1} で示される無機結晶、すなわち $\text{Si}_x\text{Al}_m + 2 - x\text{O}_3 - x\text{N}_{m+x}$ ($m = n - 2$ 、 $0 < x < 3$ 、 m : 整数)の一般式で示される結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Si、Al、N、O、Ca、Fを含むことが確認された。即ち、合成物は $\text{Si}_x\text{Al}_{m+2-x}\text{O}_3 - x\text{N}_{m+x}$ ($0 < x < 3$ 、 m : 整数)結晶に発光イオンであるEu、およびCa、Fが固溶した無機化合物であることが確認された。

【0114】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉砕の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぽと乳鉢を用いて手で粉砕し、30μmの目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は3～8μmの範囲内であった。

【0115】

この粉末に、波長 365 nm の光を発するランプで照射した結果、青色から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を、蛍光分光光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表 10 に示す。この無機化合物は、300 nm ~ 380 nm の紫外線、380 nm ~ 450 nm の紫色または青色光で励起することが可能であり、青色から緑色発光する蛍光体であることが確認された。

【0116】

【表 10】

例	励起ピーク波長 (nm)	発光ピーク波長 (nm)	発光強度 (任意単位)
実施例 37	356	471	1.62

10

表10: 実施例37における励起発光特性

【0117】

[蛍光体実施例 ; 例 38 から例 43]

表 11 および表 12 に示す設計組成に従って、原料を表 13 の混合組成（質量比）となるように秤量した。実施例 1 ~ 36 とは異なり、発光イオンとなる付活元素は Eu 以外の元素を使用した。使用する原料の種類によっては表 11 および表 12 の設計組成と表 13 の混合組成で組成が異なる場合が生じるが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかなので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて 5 分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のつばに投入した。粉体の嵩密度は約 20 % から 30 % であった。

20

【0118】

混合粉末が入ったるつばを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気をも 1×10^{-1} Pa 以下圧力の真空とし、室温から 800 °C まで毎時 500 °C の速度で加熱し、800 °C で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して炉内の圧力を 1 MPa とし、毎時 500 °C で設定温度 2000 °C まで昇温し、その温度で 2 時間保持した。

【0119】

30

【表 11】

例	設計パラメータ			M元素		X元素		A元素			
	n	m (m=n-2)	x	Si	Al	O	N	Ce	Tb	Yb	Mn
実施例 38	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5	0.1			
実施例 39	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5		0.1		
実施例 40	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5			0.1	
実施例 41	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5				0.03
実施例 42	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5				0.1
実施例 43	12	10	2.5	2.5	9.5	0.5	12.5				0.3

表11: 実施例38~43における設計組成(原子比)

【0120】

40

【表 1 2】

例		組成パラメータ							
		a	b	c	d	e			
		Si	Al	O	N	Ce	Tb	Yb	Mn
実施例	38	0.0996	0.3785	0.0199	0.4980	0.0040			
実施例	39	0.0996	0.3785	0.0199	0.4980		0.0040		
実施例	40	0.0996	0.3785	0.0199	0.4980			0.0040	
実施例	41	0.0999	0.3795	0.0200	0.4994				0.0012
実施例	42	0.0996	0.3785	0.0199	0.4980				0.0040
実施例	43	0.0988	0.3755	0.0198	0.4941				0.0119

表12: 実施例38～43における設計組成(パラメータ)

10

【 0 1 2 1】

【表 1 3】

例		原料の混合組成(質量比)						
		Si3N4	AlN	Al2O3	CeO2	Tb4O7	Yb2O3	MnCO3
実施例	38	22.19	71.32	3.23	3.267			
実施例	39	22.13	71.12	3.22		3.54		
実施例	40	22.08	70.99	3.21			3.72	
実施例	41	22.78	73.23	3.31				0.67
実施例	42	22.43	72.10	3.26				2.21
実施例	43	21.48	69.06	3.12				6.34

表13: 実施例38～43における原料混合組成(質量比)

20

【 0 1 2 2】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶、すなわち $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($m = n - 2$ 、 $0 < x \leq 3$ 、 m : 整数)の一般式で示される結晶相が主な生成相であることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はCe、Tb、YbまたはMn、Si、Al、N、Oを含むことが確認された。即ち、合成物は $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($0 < x \leq 3$ 、 m : 整数)結晶に発光イオンであるA元素が固溶した無機化合物であることが確認された。

【 0 1 2 3】

30

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、 $30 \mu m$ の目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は $3 \sim 8 \mu m$ の範囲内であった。

【 0 1 2 4】

これらの粉末に、波長 $365 nm$ の光を発するランプで照射した結果、青色から緑色に発光することを確認した。付活元素としてCe、Tb、Yb、Mnを用いても、これらの無機化合物は、 $300 nm \sim 380 nm$ の紫外線、 $380 nm \sim 450 nm$ の紫色または青色光で励起することが可能であり、青色から緑色発光する蛍光体であることが確認された。

【 0 1 2 5】

40

[結晶 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($x \leq 2.2$)の合成と構造解析]

本願発明者らは、実施例1～43で得られた、 $M_n X_{n+1}$ で示される無機結晶が、 $Si_x Al_{m+2-x} O_{3-x} N_{m+x}$ ($m = n - 2$ 、 $0 < x \leq 3$)の一般式で示される無機結晶を母体とする蛍光体のなかでも、 $m = 11$ ($n = 13$)の $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x \leq 3$)で示される無機結晶を母体とする蛍光体は、特に優れた発光特性を示すことを見出した。以下に、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ ($0 < x \leq 3$)結晶の合成と構造解析について詳細に説明する。

【 0 1 2 6】

窒化ケイ素($Si_3 N_4$)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化アルミニウム($Al_2 O_3$)をカチオン比が $Si : Al = 2.2 : 10.8$ となるような割合で混合組成を設計

50

した。これらの原料粉末を、上記混合組成となるように秤量し、酸素含有量 1 p p m の窒素雰囲気グローブボックス中で窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて 5 分間混合を行った。次いで、得られた混合粉末を、窒化ホウ素焼結体製のるつぼに投入した。混合粉末（粉体）の嵩密度は約 3 0 % であった。

【 0 1 2 7 】

混合粉末が入ったるつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を 1×10^{-1} P a 以下圧力の真空とし、室温から 8 0 0 まで毎時 5 0 0 の速度で加熱し、8 0 0 で純度が 9 9 . 9 9 9 体積 % の窒素を導入して炉内の圧力を 1 M P a とし、毎時 5 0 0 で 2 0 0 0 でまで昇温し、その温度で 2 時間保持した。

10

【 0 1 2 8 】

合成物を光学顕微鏡で観察し、合成物中から $7 \mu\text{m} \times 26 \mu\text{m} \times 57 \mu\text{m}$ の大きさの結晶粒子を採取した。この粒子をエネルギー分散型元素分析器（E D S ; ブルカー・エイエックスエス社製 Q U A N T A X ）を備えた走査型電子顕微鏡（S E M ; 日立ハイテクノロジーズ社製の S U 1 5 1 0 ）を用いて、結晶粒子に含まれる元素の分析を行った。その結果、S i 、A l 、O 、N 元素の存在が確認され、S i 、A l の含有原子数の比は、2 . 2 : 1 0 . 8 であることが測定された。

【 0 1 2 9 】

次にこの結晶をガラスファイバーの先端に有機系接着剤で固定した。これを M o K 線の回転対陰極付きの単結晶 X 線回折装置（ブルカー・エイエックスエス社製の S M A R T A P E X I I U l t r a ）を用いて、X 線源の出力が 5 0 k V 5 0 m A の条件で X 線回折測定を行った。その結果、この結晶粒子が単結晶であることを確認した。

20

【 0 1 3 0 】

次に、X 線回折測定結果から単結晶構造解析ソフトウェア（ブルカー・エイエックスエス社製の A P E X 2 ）を用いて結晶構造を求めた。得られた結晶構造データを表 1 に、結晶構造の図を図 1 に示す。表 1 には、結晶系、空間群、格子定数、原子の種類と原子位置が記述してあり、このデータを用いて、単位格子の形および大きさとその中の原子の並びを決めることができる。なお、S i と A l は同じ原子位置にある割合で入り、酸素と窒素は同じ原子位置にある割合で入り、全体として平均化したときにその結晶の組成割合となる。

30

【 0 1 3 1 】

この結晶は、直方晶系（斜方晶系）（o r t h o r h o m b i c ）に属し、空間群 C m c m 、（I n t e r n a t i o n a l T a b l e s f o r C r y s t a l l o g r a p h y の 6 3 番の空間群）に属し、格子定数 a , b , c が、
 $a = 0.30749 \text{ nm}$ 、 $b = 1.87065 \text{ nm}$ 、 $c = 3.85432 \text{ nm}$ 、角度 $= 90^\circ$ 、 $= 90^\circ$ 、 $= 90^\circ$ であった。また原子位置は表 1 に示す通りであった。なお、表中、S i と A l は同じ原子位置に組成によって決まるある割合で存在する。また、A l は + 3 価、S i は + 4 価であるので、原子位置と A l と S i の比がわかれば、（O 、N ）位置を占める O と N の比は結晶の電気的中性の条件から求められる。E D S の測定値の S i : A l 比と単結晶 X 線構造解析から求めたこの結晶の組成は、S i _x A l _{13-x} O _{3-x} N _{11+x} （x 2 . 2 ）であった。なお、出発原料組成と結晶組成が異なる場合があるが、それは少量の第二相として S i _x A l _{13-x} O _{3-x} N _{11+x} （x 2 . 2 ）以外の組成物が生成したことによる。その場合でも、本測定は単結晶を用いているので解析結果は純粋な S i _x A l _{13-x} O _{3-x} N _{11+x} （x 2 . 2 ）構造を示している。

40

【 0 1 3 2 】

類似組成の検討を行ったところ、S i _x A l _{13-x} O _{3-x} N _{11+x} （x 2 . 2 ）結晶は、結晶構造を保ったまま S i の一部を A l で置換、A l の一部を S i で置換、O の一部または全部を N で置換、N の一部を O で置換することができ、これら置換された結晶は S i _x A l _{13-x} O _{3-x} N _{11+x} （x 2 . 2 ）と同一の結晶構造を持つ結晶

50

グループの1つの組成であることが確認された。また、電気的中性の条件から、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ ($0 < x \leq 3$) で示される組成として記述できる。

【0133】

また、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ は、 $\text{Si}_x \text{Al}_{m+2-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_m + x$ ($0 < x \leq 3$, $m = 1.1$) で示される組成としても記述できる。 $m = 1.1$ である $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ ($0 < x \leq 3$) 結晶を含むこれらの構造は Al_2O_3 (AlN)_m を SiAlON 化したものであり、 Al — Si 、 O — N 置換はそれぞれ価数の増減が +1、-1 で 1:1 に対応しているため、どちらの変化量も同一の変数で示すことができる。 m の数が増加すると AlN 様の相が増え、一番長い格子軸（一般的な表記では c 軸）が伸びる。残りの2軸（ a 軸と b 軸）についてはほぼ同等の値をとる。

10

【0134】

結晶構造データからこの結晶は今まで報告されていない新規の物質であることが確認された。結晶構造データから計算した粉末X線回折パターンを図2に示す。今後は、合成物の粉末X線回折測定を行い、測定された粉末パターンが図2と同じであれば図1の結晶 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ が生成していると判定できる。さらに、 $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶として結晶構造を保ったまま格子定数等が変化したものは、粉末X線回折測定により得られた格子定数の値と表1の結晶構造データから計算により粉末X線パターンを計算できるので、計算パターンと比較することにより $\text{Si}_x \text{Al}_{1.3-x} \text{O}_{3-x} \text{N}_{1.1+x}$ 系結晶が生成していると判定できる。

【0135】

20

[蛍光体実施例；例44から例53]

表14および表15に示す設計組成に従って、原料を表16の混合組成（質量比）となるように秤量した。設計パラメータは $m = 1.1$ ($n = 1.3$) とし、 x は $0.5 \sim 3$ の範囲とした。使用する原料の種類によっては表14および表15の設計組成と表16の混合組成で組成が異なる場合が生じるが、この場合は金属イオンの量が合致するように混合組成を決定した。組成のずれの成分は、生成物中に第二相として混入するが、その量はわずかであるので、性能に及ぼす影響は少ない。秤量した原料粉末を窒化ケイ素焼結体製乳棒と乳鉢を用いて5分間混合を行なった。その後、混合粉末を窒化ホウ素焼結体製のるつぼに投入した。粉体の嵩密度は約20%から30%であった。

【0136】

30

混合粉末が入ったるつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気圧を $1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 以下圧力の真空とし、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%の窒素を導入して炉内の圧力を1MPaとし、毎時500℃で表17に示す設定温度まで昇温し、その温度で2時間保持した。

【0137】

【表 1 4】

例		設計パラメータ			M元素		X元素		A元素
		n	m (m=n-2)	x	Si	Al	O	N	Eu
実施例	44	13	11	0.5	0.5	12.5	2.5	11.5	0.1
実施例	45	13	11	1	1	12	2	12	0.1
実施例	46	13	11	1.5	1.5	11.5	1.5	12.5	0.2
実施例	47	13	11	1.8	1.8	11.2	1.2	12.8	0.2
実施例	48	13	11	2	2	11	1	13	0.1
実施例	49	13	11	2	2	11	1	13	0.1
実施例	50	13	11	2.5	2.5	10.5	0.5	13.5	0.1
実施例	51	13	11	2.5	2.5	10.5	0.5	13.5	0.1
実施例	52	13	11	3	3	10	0	14	0.1
実施例	53	13	11	3	3	10	0	14	0.1

表14: 実施例44～53における設計組成(原子比)

* 実施例49、50、51は、それぞれ実施例21、22、23と同一の実施例である。

【 0 1 3 8 】

【表 1 5】

例		組成パラメータ				
		a	b	c	d	e
		Si	Al	O	N	Eu
実施例	44	0.0185	0.4613	0.0923	0.4244	0.0037
実施例	45	0.0369	0.4428	0.0738	0.4428	0.0037
実施例	46	0.0551	0.4228	0.0551	0.4596	0.0074
実施例	47	0.0662	0.4118	0.0441	0.4706	0.0074
実施例	48	0.0738	0.4059	0.0369	0.4797	0.0037
実施例	49	0.0738	0.4059	0.0369	0.4797	0.0037
実施例	50	0.0923	0.3875	0.0185	0.4982	0.0037
実施例	51	0.0923	0.3875	0.0185	0.4982	0.0037
実施例	52	0.1107	0.3690	0.0000	0.5166	0.0037
実施例	53	0.1107	0.3690	0.0000	0.5166	0.0037

表15: 実施例44～53における設計組成(パラメータ)

* 実施例49、50、51は、それぞれ実施例21、22、23と同一の実施例である。

【 0 1 3 9 】

【表 16】

例		原料の混合組成(質量比)			
		Si3N4	AlN	Al2O3	Eu2O3
実施例	44	4.10	77.91	14.91	3.09
実施例	45	8.21	76.77	11.94	3.09
実施例	46	11.95	73.36	8.69	6.00
実施例	47	14.35	72.69	6.96	6.00
実施例	48	16.45	74.48	5.98	3.09
実施例	49	16.45	74.48	5.98	3.09
実施例	50	20.57	73.34	2.99	3.10
実施例	51	20.57	73.34	2.99	3.10
実施例	52	24.71	72.19	0.00	3.10
実施例	53	24.71	72.19	0.00	3.10

表16: 実施例44～53における原料混合組成(質量比)

* 実施例49、50、51は、それぞれ実施例21、22、23と同一の実施例である。

【0140】

【表 17】

例		焼成条件		
		温度(°C)	雰囲気圧力(MPa)	時間(時間)
実施例	44	1900°C	1	2
実施例	45	2000°C	1	2
実施例	46	2000°C	1	2
実施例	47	2000°C	1	2
実施例	48	1900°C	1	2
実施例	49	2000°C	1	2
実施例	50	1900°C	1	2
実施例	51	2000°C	1	2
実施例	52	1900°C	1	2
実施例	53	2000°C	1	2

表17: 実施例44～53における焼成条件

* 実施例49、50、51は、それぞれ実施例21、22、23と同一の実施例である。

【0141】

次に、合成した化合物をメノウの乳鉢を用いて粉碎し、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った。その結果、 $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x} (x=2.2)$ の結晶と同じ結晶構造を持つ結晶相が生成していることが確認された。また、EDSの測定より、合成物はEu、Si、Al、N、Oを含むことが確認された。即ち、合成物は $Si_x Al_{13-x} O_{3-x} N_{11+x}$ 系結晶に発光イオンであるEuが固溶した無機化合物であることが確認された。

【0142】

焼成後、この得られた焼成体を粗粉碎の後、窒化ケイ素焼結体製のるつぼと乳鉢を用いて手で粉碎し、30 μmの目のふるいを通した。粒度分布を測定したところ、平均粒径は3～8 μmであった。

【0143】

これらの粉末に、波長365 nmの光を発するランプで照射した結果、青色から黄色に発光し、特定の組成において、青色から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を、蛍光分光光度計を用いて測定した。励起スペクトルのピーク波長と発光スペクトルのピーク波長を表18に示す。これらの無機化合物は、300nm～380nmの紫外線、380nm～450nmの紫色または青色光で励起することが可能であり、青色から緑色発光する蛍光体であることが確認された。

【0144】

【表18】

例		励起ピーク波長 (nm)	発光ピーク波長 (nm)	発光強度 (任意単位)
実施例	44	299	595	0.57
実施例	45	259	488	0.03
実施例	46	281	474	0.47
実施例	47	330	473	1.44
実施例	48	343	475	1.62
実施例	49	342	478	1.48
実施例	50	346	478	1.70
実施例	51	359	479	1.64
実施例	52	340	479	1.31
実施例	53	361	480	1.65

表18: 実施例44～53における励起発光特性

* 実施例49、50、51は、それぞれ実施例21、22、23と同一の実施例である。

【0145】

なお、混合原料組成と合成物の化学組成が異なっている部分は、不純物第二相として合成物中に微量混在していると考えられる。

【0146】

図3は、実施例51で合成した蛍光体の粉末X線回折結果を示す図である。

図4は、実施例51で合成した蛍光体の励起スペクトルおよび発光スペクトルを示す図である。

【0147】

合成した蛍光体の粉末X線回折結果(図3)は構造解析の結果(図2)と良い一致を示し、実施例51では $\text{Si}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_3 \cdot x\text{N}_{11+x}(\text{x}=2.2)$ 結晶とX線回折パターンが同じであり、 $\text{Si}_x\text{Al}_{13-x}\text{O}_3 \cdot x\text{N}_{11+x}(\text{x}=2.2)$ 結晶と同一の結晶構造を持つ結晶が主成分であることが確認された。実施例51では、359nmで最も効率よく励起できることがわかり、359nmで励起したときの発光スペクトルは479nmにピークを持つ発光を呈することがわかった。また、実施例51の蛍光体の発光色が、CIE1931色度座標において、(0.169, 0.273)であることを確認した。

【0148】

[発光装置および画像表示装置の実施例；実施例54から57]
次に、本発明の蛍光体を用いた発光装置について説明する。

【0149】

[実施例54]

図5は、本発明による照明器具(砲弾型LED照明器具)を示す概略図である。

【0150】

図5に示すいわゆる砲弾型白色発光ダイオードランプ(1)を製作した。2本のリードワイヤ(2、3)があり、そのうち1本(2)には、凹部があり、365nmに発光ピークを持つ紫外発光ダイオード素子(4)が載置されている。紫外発光ダイオード素子(4)の下部電極と凹部の底面とが導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極ともう1本のリードワイヤ(3)とが金細線(5)によって電氣的に接続されている。

蛍光体（７）が樹脂に分散され、紫外発光ダイオード素子（４）近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂（６）は、透明であり、紫外発光ダイオード素子（４）の全体を被覆している。凹部を含むリードワイヤの先端部、紫外発光ダイオード素子、蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明な第二の樹脂（８）によって封止されている。透明な第二の樹脂（８）は全体が略円柱形状であり、その先端部がレンズ形状の曲面となっていて、砲弾型と通称されている。

【０１５１】

本実施例では、実施例５１で作製した蛍光体と CaAlSiN_3 ：Eu赤色蛍光体を質量比で４：１に混合した蛍光体粉末を２５重量％の濃度でエポキシ樹脂に混ぜ、これをディスペンサを用いて適量滴下して、蛍光体を混合したもの（７）を分散した第一の樹脂（６）を形成した。得られた発光装置の発色は、 $x = 0.45$ 、 $y = 0.39$ であり、電球色であった。

【０１５２】

また、４０５nmに発光ピークを持つ紫色発光ダイオード素子を用いて、同様に砲弾型白色発光ダイオードランプを作製したところ、ほぼ同様の結果が得られた。

【０１５３】

[実施例５５]

図６は、本発明による照明器具（基板実装型LED照明器具）を示す概略図である。

【０１５４】

図６に示す基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ（１１）を製作した。可視光線反射率の高い白色のアルミナセラミックス基板（１９）に２本のリードワイヤ（１２、１３）が固定されており、それらワイヤの片端は基板のほぼ中央部に位置し、他端はそれぞれ外部に出ていて電気基板への実装時ははんだづけされる電極となっている。リードワイヤのうち１本（１２）は、その片端に、基板中央部となるように発光ピーク波長４５０nmの青色発光ダイオード素子（１４）が載置され固定されている。青色発光ダイオード素子（１４）の下部電極と下方のリードワイヤとは導電性ペーストによって電氣的に接続されており、上部電極ともう１本のリードワイヤ（１３）とが金細線（１５）によって電氣的に接続されている。

【０１５５】

第一の樹脂（１６）と SiAlON ：Eu黄色蛍光体と実施例５１で作製した蛍光体を質量比で７：３に混合した蛍光体（１７）を混合したものが、発光ダイオード素子近傍に実装されている。この蛍光体を分散した第一の樹脂は、透明であり、青色発光ダイオード素子（１４）の全体を被覆している。また、セラミック基板上には中央部に穴の開いた形状である壁面部材（２０）が固定されている。壁面部材（２０）は、その中央部が青色発光ダイオード素子（１４）及び蛍光体（１７）を分散させた樹脂（１６）がおさまるための穴となっていて、中央に面した部分は斜面となっている。この斜面は光を前方に取り出すための反射面であって、その斜面の曲面形は光の反射方向を考慮して決定される。また、少なくとも反射面を構成する面は白色または金属光沢を持った可視光線反射率の高い面となっている。本実施例では、該壁面部材（２０）を白色のシリコン樹脂によって構成した。壁面部材の中央部の穴は、チップ型発光ダイオードランプの最終形状としては凹部を形成するが、ここには青色発光ダイオード素子（１４）及び蛍光体（１７）を分散させた第一の樹脂（１６）のすべてを封止するようにして透明な第二の樹脂（１８）を充填している。本実施例では、第一の樹脂（１６）と第二の樹脂（１８）とは同一のエポキシ樹脂を用いた。蛍光体の添加割合は実施例５４と略同一、達成された色度は、 $x = 0.33$ 、 $y = 0.33$ であり、白色であった。

【０１５６】

次に、本発明の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。

【０１５７】

[実施例５６]

図７は、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）を示す概略図であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 1 5 8 】

本発明の実施例 5 1 の青色蛍光体 (3 1) と緑色蛍光体 (- サイアロン : Eu^{2+}) (3 2) および赤色蛍光体 (CaAlSiN_3 : Eu^{2+}) (3 3) が、ガラス基板 (4 4) 上に電極 (3 7 、 3 8 、 3 9) および誘電体層 (4 1) を介して配置されたそれぞれのセル (3 4 、 3 5 、 3 6) の内面に塗布されている。電極 (3 7 、 3 8 、 3 9 、 4 0) 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 (4 3) 、誘電体層 (4 2) 、ガラス基板 (4 5) を介して外側から観察され、画像表示装置として機能する。

【 0 1 5 9 】

[実施例 5 7]

図 8 は、本発明による画像表示装置 (フィールドエミッションディスプレイパネル) を示す概略図である。

【 0 1 6 0 】

本発明の実施例 5 1 の青色蛍光体 (5 6) が陽極 (5 3) の内面に塗布されている。陰極 (5 2) とゲート (5 4) の間に電圧をかけることにより、エミッタ (5 5) から電子 (5 7) が放出される。電子は陽極 (5 3) と陰極の電圧により加速されて、青色蛍光体 (5 6) に衝突して蛍光体が発光する。全体はガラス (5 1) で保護されている。図は、1つのエミッタと1つの蛍光体からなる1つの発光セルを示したが、実際には青色の他に、赤色、緑色のセルが多数配置されて多彩な色を発色するディスプレイが構成される。緑色や赤色のセルに用いられる蛍光体に関しては特に指定しないが、低速の電子線で高い輝度を発するものを用いると良い。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 6 1 】

本発明の窒化物蛍光体は、従来の蛍光体とは異なる発光特性 (発光色や励起特性、発光スペクトル) を有し、かつ、470nm以下のLEDと組み合わせた場合でも発光強度が高く、化学的および熱的に安定であり、さらに励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。

【 符号の説明 】

【 0 1 6 2 】

- 1 . 砲弾型発光ダイオードランプ。
- 2、3 . リードワイヤ。
- 4 . 発光ダイオード素子。
- 5 . 金細線。
- 6、8 . 樹脂。
- 7 . 蛍光体。
- 11 . 基板実装用チップ型白色発光ダイオードランプ。
- 12、13 . リードワイヤ。
- 14 . 発光ダイオード素子。
- 15 . 金細線。
- 16、18 . 樹脂。
- 17 . 蛍光体。
- 19 . アルミナセラミックス基板。
- 20 . 壁面部材。
- 31 . 青色蛍光体。
- 32 . 緑色蛍光体。
- 33 . 赤色蛍光体。
- 34、35、36 . 紫外線発光セル。

10

20

30

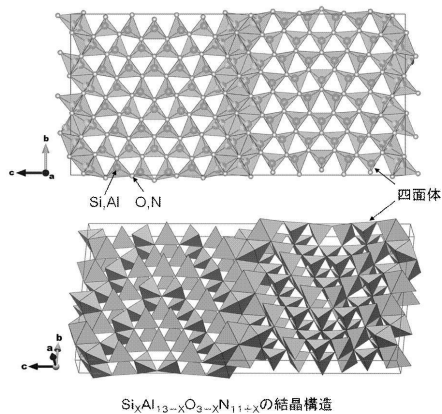
40

50

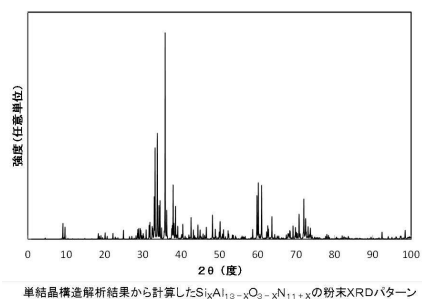
- 37、38、39、40．電極。
- 41、42．誘電体層。
- 43．保護層。
- 44、45．ガラス基板。
- 51．ガラス。
- 52．陰極。
- 53．陽極。
- 54．ゲート。
- 55．エミッタ。
- 56．蛍光体。
- 57．電子。

10

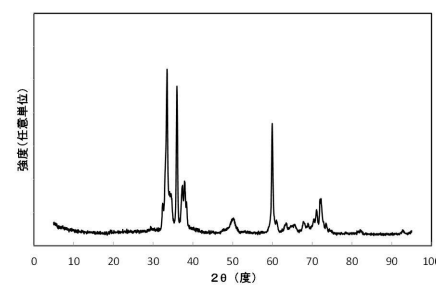
【図1】



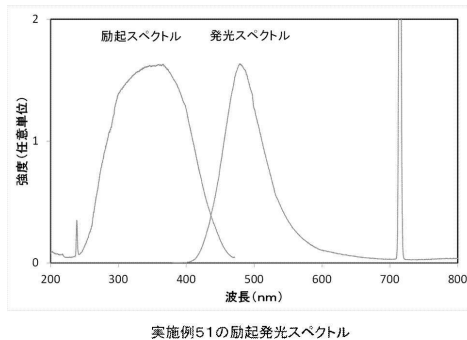
【図2】



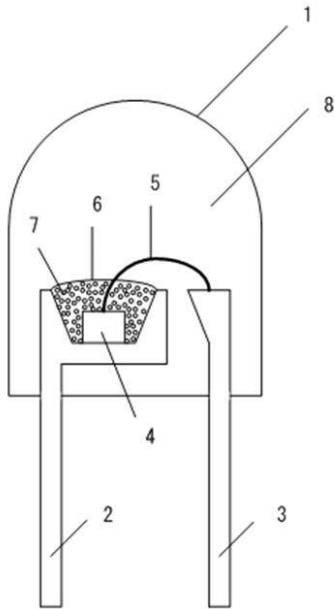
【図3】



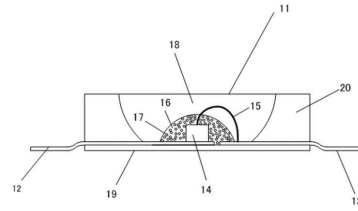
【図4】



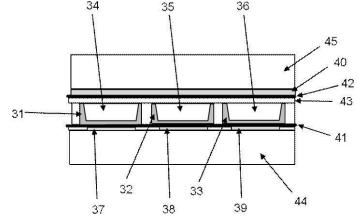
【図 5】



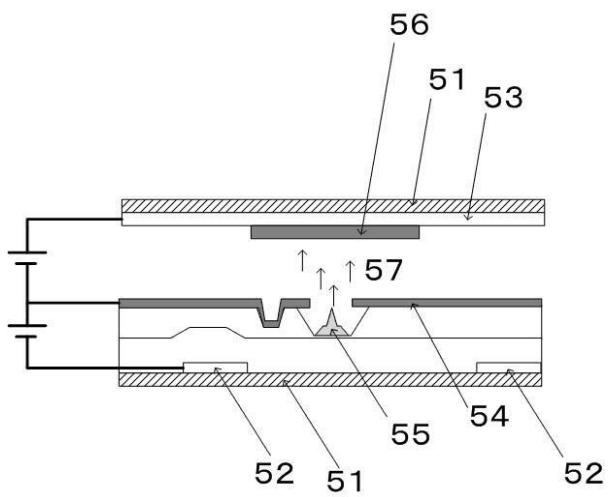
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 1 L</i>	<i>33/50</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 L</i>	<i>33/50</i>	
<i>H 0 1 J</i>	<i>11/42</i>	<i>(2012.01)</i>	<i>H 0 1 J</i>	<i>11/42</i>	
<i>H 0 1 J</i>	<i>31/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 J</i>	<i>31/12</i>	C
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 2 B</i>	<i>5/20</i>	

(72)発明者 舟橋 司朗
茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開2015-110708(JP,A)
特開2012-046625(JP,A)
特表2014-504312(JP,A)
国際公開第2014/003076(WO,A1)
国際公開第2014/185415(WO,A1)
ZHU X.W. et al., Synthesis and photoluminescence of blue-emitting 15R-sialon:Eu²⁺ phosphors, Journal of Alloys and Compounds, 2010年 2月16日, 496, pp.407-412, 1.Introduction, 2.Experimental procedure

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 1 / 6 4
C 0 9 C 1 / 2 8
C 0 9 C 1 / 4 0
C 0 9 K 3 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 0 8
G 0 2 B 5 / 2 0
H 0 1 J 1 1 / 4 2
H 0 1 J 3 1 / 1 2
H 0 1 L 3 3 / 5 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)