(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2005-307084
(P2005-307084A)
(43)公開日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
C09K 11/64	C09K	11/64	CQF	4H001
C09K 11/08	C09K	11/08	B	
C09K 11/62	C09K	11/62		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2004-128630 (P2004-128630)
(22)出願日　平成16年4月23日 (2004.4.23)

(71)出願人　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１号
(71)出願人　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100109265
弁理士　小池　誠
(74)代理人　100107504
弁理士　安藤　克則

最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光体

(57)【要約】
【課題】３５０～５００ｎｍの波長範囲のいずれかの波長の光で励起され、発光ピークの波長が５４０ｎｍ以上５６０ｎｍ以下である蛍光体およびその製造方法を提供すること。
【解決手段】窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物に、付活剤Ｌｎ（ただし、ＬｎはＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ等）が含有されてなる蛍光体。金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有しガーネット型構造を有する化合物からなる蛍光体となる混合物を、０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で保持して焼成する蛍光体の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物に、付活剤Ｌｎ（ただし、ＬｎはＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＭｎからなる群より選ばれる１種以上）が含有されてなることを特徴とする蛍光体。
【請求項２】
窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物が、式１．５$M^1_2O_3$・２．５（（$M^2_2O_3$）$_{1-x}$・（M^2N）$_{2x}$）（ただし、式中のM^1はＹ、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｌａ、ＧｄおよびＳｍからなる群より選ばれる１種以上であり、式中のM^2はＡｌ、Ｇａ、およびＩｎからなる群より選ばれる１種以上であり、ｘは０より大きく０．６以下。）で表される化合物である請求項１記載の蛍光体。
【請求項３】
付活剤ＬｎがＣｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、ＴｂおよびＤｙからなる群より選ばれる１種以上である請求項２記載の蛍光体。
【請求項４】
付活剤ＬｎがＣｅである請求項３記載の蛍光体。
【請求項５】
請求項１から４のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする白色ＬＥＤ。
【請求項６】
金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有しガーネット型構造を有する化合物からなる蛍光体となる混合物を、０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で保持して焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、蛍光体およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
蛍光体は、白色ＬＥＤなどの紫外・可視光励起発光素子、ＣＲＴなどの電子線励起発光素子、三波長型蛍光ランプなどの紫外線発光素子、プラズマディスプレイパネル（以下「ＰＤＰ」という。）および希ガスランプなどの真空紫外線励起発光素子などに用いられている。
【０００３】
例えば、白色ＬＥＤは、青色に発光する発光素子と、その青色の光により励起され、黄色（黄緑色とオレンジ色も含む）に発光する蛍光体の組み合わせから構成されており、青色の光と黄色の光が混合されることにより白色ＬＥＤ全体として白色に発光する。青色に発光する発光素子から発せられる光の波長範囲は３５０～５００ｎｍであるので、その波長範囲の光により励起され、かつ黄色に発光する蛍光体として、ＹとＡｌを含む酸化物であるイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体（$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ）が従来より用いられていた（例えば、特許文献１参照）。
【０００４】
しかし、$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅが発する黄色光（ピーク波長：５２７ｎｍ付近）は赤色成分（５８０～７００ｎｍ）が少なく緑みが強いため、青色ＬＥＤと組み合わせた場合、白色光が得られないという問題点があり、青色ＬＥＤが発する光で励起され、発光ピークが従来より長波長である５４０ｎｍ～５６０ｎｍであり、赤色成分が多くなる蛍光体が求められていた。
【０００５】
【特許文献１】特開２００３－８０８２号公報

【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
本発明の目的は、３５０～５００ｎｍの波長範囲のいずれかの波長の光で励起され、発光ピークの波長が５４０ｎｍ以上５６０ｎｍ以下である蛍光体およびその製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
そこで本発明者らは、かかる状況下、上記の課題を解決すべく、蛍光体とその製造方法について鋭意検討した結果、窒素原子を含有するガーネット型構造を有する化合物に、主に希土類元素からなる付活剤が含有されてなる蛍光体が、３５０～５００ｎｍの波長範囲で一定の励起強度を有し、発光ピークの波長が５４０ｎｍ以上５６０ｎｍ以下であることを見出し、本発明を完成するに到った。
【０００８】
すなわち本発明は、窒素原子を含有し、結晶構造がガーネット型構造である化合物に、付活剤Ｌｎ（ただし、ＬｎはＣｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＭｎからなる群より選ばれる１種以上）が含有されてなることを特徴とする蛍光体を提供する。また本発明は、金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有するガーネット型構造を有する蛍光体となる混合物かまたは、窒素元素を含有しないガーネット型構造を有する蛍光体を、０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲内の窒素含有雰囲気中において、１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で保持して焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法を提供する。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の蛍光体は、青色の発光素子が発する３５０～５００ｎｍの波長範囲の光により効率良く励起され、可視光を発光し、青色ＬＥＤとの組合せて純粋な白色で発光する白色ＬＥＤを製造することができるので、本発明は工業的に極めて有用である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
以下に本発明について詳しく説明する。
本発明の蛍光体は、窒素元素を含有するガーネット型構造を有する化合物に希土類元素からなる付活剤が含有されてなる。ガーネット型構造（柘榴石型構造）を有する化合物とは、柘榴石（式$A_3B_2(SiO_4)_3$において、Ａは２価の金属イオンでＣａ、ＭｇおよびＦｅからなる群から選ばれる一つ以上であり、Ｂは３価の金属イオンでＡｌ、ＦｅおよびＣｒからなる群より選ばれる１種以上である。）に代表される結晶構造と同形の結晶構造を有する化合物である。
【００１１】
本発明の蛍光体は、この化合物に、付活剤として、希土類元素のＬｎを含有する。Ｌｎは、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｎｄ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｈｏ、Ｅｒ、Ｔｍ、ＹｂおよびＭｎからなる群より選ばれる１種以上である。また、付活剤以外に含まれてもよい金属元素としては、周期表の１族（Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ）、２族（Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ）、３族（Ｓｃ、Ｙ）、４族（Ｔｉ、Ｚｒ，Ｈｆ）、１３族（Ｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ）、１４族（Ｇｅ、Ｓｎ）、１５族（Ｓｂ、Ｂｉ）からなる群（合計２２の金属元素）より選ばれる１種以上の金属元素（Ｂも金属元素とする。）を挙げることができる。
【００１２】
ガーネット型構造を有する蛍光体の中でも、式（１）

$$1.5M^1{}_2O_3 \cdot 2.5((M^2{}_2O_3)_{1-x} \cdot (M^2N)_{2x}) \quad (1)$$

（式中のM^1はＹ、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｌａ、ＧｄおよびＳｍからなる群より選ばれる１種以上であり、M^2はＡｌ、ＧａおよびＩｎからなる群より選ばれる１種以上であり、ｘは０より大きく０．６以下である。）で示される化合物に付活剤Ｌｎ（Ｌｎは前記と同じ意味を

有する。）が含有されてなる蛍光体が好ましい。ここで、M^1としてはＹが好ましく、M^2としてはＡｌが好ましい。

【００１３】

前記式（１）において、ｘは窒素元素量に対応し、ｘの範囲は０より大きく０．６以下であり、０より大きく０．４以下が好ましく、０より大きく０．３以下がより好ましい。

【００１４】

さらに、付活剤Ｌｎは、Ｃｅ、Ｐｒ、Ｅｕ、ＴｂおよびＤｙからなる群より選ばれる１種以上からなる場合が好ましく、Ｃｅである場合がさらに好ましい。本発明の蛍光体においては、窒素原子は、ガーネット型構造を有する化合物の結晶格子内および／または結晶格子間に存在して蛍光体に含有される。

【００１５】

なお、本発明の蛍光体は、本発明の蛍光体が含まれる粒子の全体に均一に分布している必要はなく、該粒子の表面および／または内部に分散および／または局在していてもよく、特にガーネット型の結晶構造を有する酸化物と本発明の蛍光体が一つの粒子に含まれていてもよい。

【００１６】

以下に本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体は、次のようにして製造することができるが、製造方法はこれに限定されるものではない。本発明の蛍光体は、ガーネット型構造を有する酸化物からなる蛍光体を、０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で保持して焼成する第１の製造方法により製造することができる。

【００１７】

また、本発明の蛍光体は、金属化合物の混合物であって、焼成により窒素元素を含有しガーネット型構造を有する化合物からなる蛍光体となる混合物を、０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲内の窒素元素含有ガス雰囲気中において、１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲で保持して焼成する第２の製造方法により製造することができる。

【００１８】

例えば、式$Y_{2.88}Ce_{0.12}Al_5O_{11.85}N_{0.1}$（式（１）において$M^1$がＹ、$M^2$がＡｌ、ｘが０．０２の場合である。）で示される化合物からなる蛍光体を合成するにあたり、酸化イットリウムと酸化アルミニウム（Al_2O_3）と窒化アルミニウム（ＡｌＮ）とを構成金属元素のモル比でＹ：Ｃｅ：Ａｌ（Al_2O_3由来）：Ａｌ（ＡｌＮ由来）＝２．８８：０．１２：４．９：０．１となるように秤量し、混合した後に、第２の製造方法の前記条件にて焼成することにより製造することができる。

【００１９】

本発明の蛍光体を製造するための第１の製造方法の出発原料としては、結晶構造としてガーネット構造を有する酸化物からなる蛍光体を用いることができ、具体的には、$Y_3Al_5O_{12}$に付活剤としてＣｅが含有されてなる従来の蛍光体が挙げられる。

【００２０】

本発明の蛍光体を製造するための第２の製造方法の出発原料としては、高純度（９９％以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるもの、高純度（純度９９．９％以上）の酸化物、高純度の窒化物（９９．９％以上）が使用できる。窒化物としては、ＡｌＮ、ＧａＮ、ＩｎＮ、ＢＮ、アジ化物を用いることができるが、高純度（純度９９．９％以上）のものが好ましい。

【００２１】

この出発原料の混合には通常工業的に用いられているボールミル、Ｖ型混合機または攪拌装置等を用いることができる。

【００２２】

第１の製造方法においては、結晶構造としてガーネット構造を有する酸化物からなる蛍光体を、第２の製造方法においては、前記混合物を焼成する。いずれの製造方法において

も、焼成は、例えば１０００℃以上２４００℃以下の温度範囲と０．２ＭＰａ以上１００ＭＰａ以下の圧力範囲において、１～１００時間保持して行う。焼成温度の範囲は１５００℃以上２２００℃以下が好ましい。焼成における雰囲気の圧力は、２ＭＰａ以上７０ＭＰａ以下の範囲が好ましい。

【００２３】

出発原料となる金属化合物として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものが使用した場合、焼成の前に、例えば６００℃から９００℃の温度範囲にて仮焼することも可能である。仮焼により、発光特性を低下させる原因と考えられる出発原料由来の炭素成分残留量の低減や反応性の向上が可能になる。

【００２４】

焼成の雰囲気としては、第１と第２の製造方法のいずれにおいても、窒素元素含有雰囲気を用いる。窒素元素含有雰囲気としては、具体的には、窒素および／またはアンモニアを含有する雰囲気を挙げることができ、それ以外に、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスが含有されてもよい。窒素および／またはアンモニアの含有量は１０体積％以上が好ましく、５０体積％以上がより好ましく、１００体積％がさらに好ましく、窒素元素含有雰囲気が高純度窒素（純度９９．９９％以上）および／または高純度アンモニア（純度９９．９９％以上）からなる場合が最も好ましい。

【００２５】

また、仮焼の雰囲気は、特に限定されるものではなく、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気；空気、酸素、酸素含有窒素、酸素含有アルゴン等の酸化性雰囲気；水素含有窒素、水素含有アルゴン等の還元性雰囲気、窒素元素含有ガス雰囲気のいずれでもよい。また、反応を促進するために、適量のフラックスを添加してもよい。

【００２６】

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。

【００２７】

蛍光体中の窒素含有量は、例えば、全窒素分析測定装置（ダイアインスツルメンツ社製、ＴＮ－１１０型）によって測定可能である。この装置は、１～３０ｍｇの蛍光体粉末をフラックスと混合し、熱分解炉（最高到達温度：１１００℃）にて加熱し、発生する一酸化窒素（ＮＯ）を化学発光法により定量測定するものである。窒素成分量は、ピリジン／トルエン標準液をもとに作成した検量線を用いて計算される。

【００２８】

さらに、上記方法にて得られる蛍光体を、例えば、ボールミル、振動ミル、アトライター、ジェットミル等の工業的に通常用いられている粉砕装置を用いて粉砕してもよい。また、洗浄、分級してもよい。得られる蛍光体の結晶性を高めるために、再焼成を行ってもよい。

【００２９】

以上のようにして得られる本発明の蛍光体は、ガーネット構造を有する酸化物からなる従来の蛍光体と比較して、発光ピーク波長が長波長側にシフトしており、発光ピークの波長が濃い黄色（緑色成分が少なく赤色成分が多い）である５４０ｎｍ以上５６０ｎｍ以下である。また、励起スペクトルのピーク波長が３５０から５００ｎｍの範囲にあるので、その波長範囲の光で効率良く励起され、濃い黄色に発光するため、白色ＬＥＤ用に好適である。

【００３０】

蛍光体を励起する３５０から５００ｎｍの波長の光を発する発光素子としては、窒化物半導体からなる発光素子が好ましい。窒化物半導体は１．９５ｅＶ（ＩｎＮ）～６．１９ｅＶ（ＡｌＮ）までのバンドギャップを有する半導体材料として知られており、理論的には約６３３ｎｍ～２０１ｎｍまでの発光が可能である（例えば、特開平１１－１９１６３

８号公報参照。）。また、窒化物半導体は構成元素の比率により発光波長を変えることができ、例えば、Ｇａ－Ｎ系では３２０から４５０ｎｍの範囲、Ｉｎ－Ａｌ－Ｇａ－Ｎ系では３００から５００ｎｍの範囲で発光の波長のピークを制御できる。窒化物半導体からなる発光素子としては、発光層が組成式$In_xAl_yGa_{1-x-y}N$（０＜ｘ、０＜ｙ、ｘ＋ｙ＜１）で表わされる化合物からなり、ヘテロ構造またはダブルヘテロ構造を有する発光素子が挙げられる。

【００３１】

本発明の白色ＬＥＤは、本発明の蛍光体を用いて、例えば、特開平５－１５２６０９号公報、特開平７－９９３４５号公報等に開示されているような公知の方法によって製造することができる。すなわち、本発明の蛍光体をエポキシ樹脂、ポリカーボネート、シリコンゴムなどの透光性樹脂中に分散させ、蛍光体を分散させた樹脂を、ステム上の発光素子（化合物半導体）を取り囲むように成形することにより、本発明の白色ＬＥＤを製造することができる。本発明の白色ＬＥＤにおいては、発光素子としては青色発光窒化物半導体が好ましいが、紫外から青色に発光する化合物半導体を用いることも可能である。

【００３２】

また、本発明の蛍光体は単独で使用できるが、例えば赤色に発光する蛍光体や緑色に発光する蛍光体など他の蛍光体との併用によって、より白色度の高い白色ＬＥＤを製造することも可能である。

【実施例】

【００３３】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００３４】

発光スペクトルは、蛍光分光装置（ＪＯＢＩＮ　ＹＶＯＮ社製　ＳＰＥＸ　ＦＬＵＯＲＯＬＯＧ型）を用い、４６５ｎｍの青色光で励起することで測定した。

窒化物半導体からなる青色の発光素子の上に得られた蛍光体を塗布して発光させ、窒化物半導体からの光と蛍光体からの光の混色をＬＥＤの発色とし、色彩を目視により判断した。

【００３５】

窒化物半導体は、発光層に$In_{0.2}Ga_{0.8}N$の組成を有し、４６５ｎｍに発光ピークを有するものを使用した。窒化物半導体は、ＴＭＧ（トリメチルガリウム）ガス、ＴＥＧ（トリエチルガリウム）、ＴＭＩ（トリメチルインジウム）ガス、アンモニア及びドーパントガス（シラン（SiH_4）とシクロペンダジエニルマグネシウム（Cp_2Mg））を用い、洗浄したサファイヤ基板上にＭＯＶＰＥ（有機金属気相成長）法で製造した。この窒化物半導体に電極を形成し、発光素子とした。

【００３６】

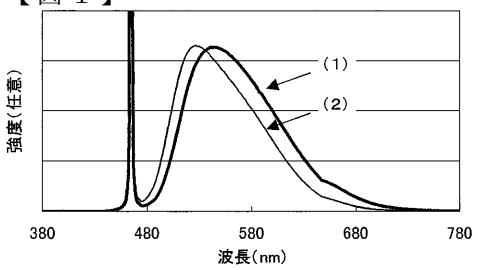
実施例１

出発原料として粉末状の$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ（$(Y_{0.96}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$）２ｇを窒化ホウ素製のるつぼに入れ、これを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉（富士電波工業株式会社製、ハイマルチ５０００型）にセットした。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（１０気圧）とした。引き続き、毎時５００℃で１８００℃まで昇温、１８００℃で４時間保持、徐冷することで、濃黄色固体１．９５ｇを得た。Ｘ線回折分析により、結晶構造がガーネット構造であることを確認した。発光スペクトルのピーク波長は５４５ｎｍであった。図１に発光スペクトルを示した。比較例と比較し、緑色成分が減少し、赤色成分が増大した濃い黄色に発光し、これを用いて作製した白色ＬＥＤとしての発色は、純粋な白色であった。

得られた粉末の窒素含有量は、０．０３質量％であった。（窒素がすべてＹＡＧ：Ｃｅの結晶格子に取り込まれたと仮定すると、式$(Y_{0.96}Ce_{0.04})_3Al_5O_{11.98}N_{0.0128}$で示される化合物となる（ｘ＝０．００２５７）。

【００３７】
比較例１
実施例１の出発原料である$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅの発光スペクトルのピーク波長は５２７ｎｍであった。図１に発光スペクトルを示した。緑色成分が比較的多い黄色発光のため、ＬＥＤとしての発色は少し青みがかった白色であった。
【００３８】
比較例２
実施例１の出発原料である$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅを０．１ＭＰａ（１気圧）圧力の窒素雰囲気中において、１０００℃で４時間保持して焼成し、黄色固体を得た。発光スペクトルピーク波長は出発原料と同じ５２７ｎｍであった。この固体から窒素元素は検出されなかった。
【図面の簡単な説明】
【００３９】
【図１】加熱処理前の蛍光体の発光スペクトル（励起光の波長は４６５ｎｍ）
【符号の説明】
【００４０】
（１）実施例１
（２）比較例１

【図１】



フロントページの続き

(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
(72)発明者　槻原　隆義
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　宮崎　進
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

Ｆターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA07 XA08 XA13 XA21 XA31 XA39 XA49
XA57 XA62 XA64 XA71 YA25 YA58 YA59 YA60 YA63 YA65
YA66 YA67 YA68 YA69 YA70