

(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2011-32332
(P2011-32332A)

(43) 公開日 平成23年2月17日(2011.2.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/59 (2006.01)	C09K 11/59 C P R	4 H 0 0 1
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 J	
	C09K 11/08 B	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-178314 (P2009-178314)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成21年7月30日(2009.7.30)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

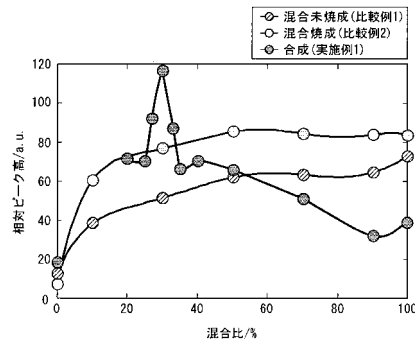
(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の蛍光体よりもさらに高い輝度を示す蛍光体および製造方法ならびにそれを用いた発光装置を提供する。

【解決手段】本発明の蛍光体の製造方法は、 $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶(ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素)にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26:0.74~0.34:0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成することを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A 元素は Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A 元素の酸化物又は熱分解して A 元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が $0.26 : 0.74 \sim 0.34 : 0.66$ となる質量比で混合し、この混合物を 1400 以上 1800 以下で焼成したことによって製造された蛍光体。

【請求項 2】

熱分解して A 元素の酸化物を生成する前記化合物及び / 又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を 700 以上 1200 以下の温度で予備的な焼成を行ったことを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】

前記 A 元素が Sr であることを特徴とする請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 4】

$A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A 元素は Mg、Ca、Sr、Ba から選ばれる 1 種又は 2 種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A 元素の酸化物又は熱分解して A 元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が $0.26 : 0.74 \sim 0.34 : 0.66$ となる質量比で混合し、この混合物を 1400 以上 1800 以下で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

熱分解して A 元素の酸化物を生成する前記化合物及び / 又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を 700 以上 1200 以下の温度で予備的な焼成を行うことを特徴とする請求項 4 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 6】

前記熱分解して A 元素の酸化物を生成する化合物が水酸化物、炭酸化物、シュウ酸化物、硝酸化物、ハロゲン化物であることを特徴とする請求項 4 又は 5 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 7】

前記熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物が水酸化物、炭酸化物、シュウ酸化物、硝酸化物、ハロゲン化物であることを特徴とする請求項 4 から 6 のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機化合物を主体とする蛍光体及びその製造方法に関する。特に、波長 $600 \sim 700 \text{ nm}$ の領域の赤色の蛍光を発光する蛍光体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、蛍光表示管 (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、プラズマディスプレイパネル (PDP)、陰極線管 (CRT)、白色発光ダイオード (LED) などに広く用いられている。

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る。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蛍光体は励起されて、可視光線を発する。

10

20

30

40

50

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たり、或いは、励起源の出力の増大に起因する、蛍光体動作温度の上昇による蛍光体の輝度低下といった問題があり、輝度低下の少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、輝度低下の少ない蛍光体として、窒化物系の蛍光体や酸窒化物系の蛍光体が提案されている。

【0003】

黄色から赤色のスペクトル領域内で放射する窒化物系の蛍光体として、ニトリドシリケートタイプ $M_x Si_y N_z : Eu^{2+}$ [MはCa、Sr、Baの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属であり、かつ $Z=2/3x + 4/3y$] のものがある(特許文献1)。特に、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ は赤色蛍光体として知られている。

10

【0004】

これに対して、大気中でも原料の混合が可能な、珪窒化物 $A_2 Si_5 N_8$ と珪酸化物 $A_2 SiO_4$ の2相の結晶からなる蛍光体が提案された(特許文献2)。この特許文献には、珪窒化物 $Sr_2 Si_5 N_8$ と珪酸化物 $Sr_2 SiO_4$ の含有モル比 ($A_2 Si_5 N_8 / A_2 SiO_4$) が0.8以上3以下の範囲で蛍光体の発光効率(輝度)が向上すると記載されている。輝度向上の機構として、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ は単独では赤色蛍光体であり、 $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ は単独では緑色蛍光体であるが、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ が励起源で直接に励起される他に、励起された $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ が放つ緑色の光を吸収することによっても励起が可能となるため、効率的に赤色を発光すると説明されている。

20

【0005】

また、大気中で安定な出発原料からニトリドシリケート系蛍光体を製造する方法として、加熱によってアルカリ土類金属酸化物MO(但し、Mは、Mg、Ca、Sr、及びBaから選ばれる少なくとも一つの元素)を生成しうるアルカリ土類金属化合物を、窒化性ガス雰囲気中における炭素との反応によって還元及び窒化しながら、上記アルカリ土類金属化合物を、ケイ素化合物と反応させる方法が提案された(特許文献3)。この特許文献3には蛍光体原料として炭酸ストロンチウム粉末($SrCO_3$)、酸化ユーロピウム粉末(Eu_2O_3)、窒化ケイ素粉末(Si_3N_4)を用い、また、炭酸ストロンチウム及び酸化ユーロピウムの還元剤(添加還元剤)として炭素(黒鉛)粉末を用いて、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ 蛍光体を製造した実施例が示されている。この方法は、酸化物を窒化性ガス雰囲気中における炭素との反応により還元及び窒化しながら合成する方法であり、酸素濃度が低いニトリドシリケート系蛍光体を製造するのに適した方法とされている。特許文献3と同様な方法で合成した、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ の蛍光特性が報告されている(非特許文献1)。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2003-515665号公報

【特許文献2】特開2006-206729号公報

【特許文献3】特表2007-511452号公報

40

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】町田憲一、他3名、「 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ の蛍光特性とその応用」、電気化学会第73回大会講演要旨集、社団法人電気化学会、平成18年4月、p43(1C31)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1の蛍光体の製造方法では、出発原料にSrの金属又は窒化物

50

を使用するため、空気を遮断した状態で原料を混合する必要があり、生産性が低いという問題があった。また、特許文献2の $A_2Si_5N_8$ と A_2SiO_4 の2相の結晶からなる蛍光体は実用性の観点では発光効率が低いという問題があった。さらに、特許文献3又は非特許文献1の方法では $Sr_2Si_5N_8$ と Sr_2SiO_4 の2相の結晶からなる蛍光体を作製する場合に、 Sr_2SiO_4 の比率の高い混合組成を作ることは困難であった。

【0009】

本発明は、上記事情を鑑みてなされたもので、従来の蛍光体よりもさらに高い輝度と優れた安定性を示す蛍光体及びその製造方法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】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、 $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体の製造方法において、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26：0.74～0.34：0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成した蛍光体が従来の蛍光体よりも高輝度の発光を示すことを見出した。

この知見についてさらに研究を進めた結果、以下の構成に示す本発明を完成するに至った。

【0011】

本発明は、以下の手段を提供する。

(1) $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26：0.74～0.34：0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成したことによって製造された蛍光体。

(2) 熱分解してA元素の酸化物を生成する前記化合物及び/又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を700以上1200以下の温度で予備的な焼成を行ったことを特徴とする前項(1)に記載の蛍光体。

(3) 前記A元素がSrであることを特徴とする前項(1)又は(2)のいずれかに記載の蛍光体。

(4) $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26：0.74～0.34：0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成することを特徴とする蛍光体の製造方法。

(5) 熱分解してA元素の酸化物を生成する前記化合物及び/又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を700以上1200以下の温度で予備的な焼成を行うことを特徴とする前項(4)に記載の蛍光体の製造方法。

(6) 前記熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物が水酸化物、炭酸化物、シュウ酸化物、硝酸化物、ハロゲン化物であることを特徴とする前項(4)又は(5)のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

(7) 前記熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物が水酸化物、炭酸化物、シュウ

10

20

30

40

50

酸化物、硝酸化物、ハロゲン化物であることを特徴とする前項(4)から(6)のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【0012】

上記(1)~(3)に記載した本発明に係る蛍光体についてはその製造方法によってその構成を特定しているが、その理由は以下の通りである。

本発明者は、 $A_2Si_5N_8$ 及び A_2SiO_4 の2相の結晶を含む母体結晶にユーロピウムを賦活してなる蛍光体について、その2相の結晶の組成比が特定の範囲にあるときに赤色光の発光強度が向上することを見出した。しかし、後述するが、特定組成比におけるこの発光強度の特異性は単に、この2相の結晶を混合しただけの蛍光体、及びこの2相の結晶の混合物を焼成した蛍光体では得られない。また、後述するように、X線回折チャートにおいて、本発明に係る蛍光体の製造方法で得られた蛍光体と、その組成比範囲外及び/又は温度範囲外の蛍光体とで明確な差異を有することは確認できるが、構造上の差異を特定することは容易ではなく、それには至っていない。以上、本発明の対象となる物(蛍光体)の構成を、製造方法と無関係に直接的に特定することが困難であるから、その物(蛍光体)の製造方法によって物(蛍光体)自体を特定したものである。

【発明の効果】

【0013】

上記の構成によれば、従来 of 蛍光体よりもさらに高い輝度と優れた安定性を示す蛍光体及びその製造方法を提供することができる。

【0014】

本発明の蛍光体は、 $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶(ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素)にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26:0.74~0.34:0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成したことによって製造された構成なので、十分に高い発光強度が得られる。

【0015】

本発明の蛍光体は、先に記載の蛍光体において、熱分解してA元素の酸化物を生成する前記化合物及び/又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を700以上1200以下の温度で予備的な焼成を行ったことによって製造された構成なので、十分に高い発光強度が得られる。

【0016】

本発明の蛍光体の製造方法は、 $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶(ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素)にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26:0.74~0.34:0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400以上1800以下で焼成する構成なので、十分に高い発光強度の蛍光体を得られる。

【0017】

本発明の蛍光体の製造方法は、先に記載の蛍光体の製造方法において、熱分解してA元素の酸化物を生成する前記化合物及び/又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を700以上1200以下の温度で予備的な焼成を行う構成なので、十分に高い発光強度の蛍光体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】 $Sr_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$ と $Sr_{1.97}SiO_4:Eu_{0.03}$

の混合組成比と発光強度の関係を示す図である。

【図2】本発明に係る蛍光体 ($x = 0.3$ (30%))、比較例1及び比較例2の蛍光体の発光および励起スペクトルを示す図である。

【図3】 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ の組成が30%、35%、50%における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。

【図4】 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ の組成が10%、25%、30%における蛍光体のX線回折チャートを示す図である。

【図5】本発明に係る蛍光体 ($x = 0.3$ (30%))、比較例2の場合のX線回折チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0019】

以下、本発明の実施の形態について、蛍光体、その製造方法の順に詳しく説明する。

【0020】

<蛍光体>

本発明の蛍光体は、 $A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶を含む母体結晶（ここで、A元素はMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種又は2種以上の元素）にユーロピウムを賦活してなる蛍光体であって、A元素の酸化物又は熱分解してA元素の酸化物を生成する化合物と、酸化ユーロピウム又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物と、窒化ケイ素とを、前記 $A_2Si_5N_8$ の結晶と前記 A_2SiO_4 の結晶の組成比が0.26 : 0.74 ~ 0.34 : 0.66となる質量比で混合し、この混合物を1400 以上1800 以下で焼成したことによって製造された蛍光体、並びに、熱分解してA元素の酸化物を生成する前記化合物及び/又は熱分解して酸化ユーロピウムを生成する前記化合物を選択した場合には、前記焼成の前に、前記混合物を700 以上1200 以下の温度で予備的な焼成を行ったことによって製造された蛍光体である。

20

【0021】

$A_2Si_5N_8$ の結晶と A_2SiO_4 の結晶の組成比は0.26 : 0.74 ~ 0.34 : 0.66であると好ましく、0.27 : 0.73 ~ 0.33 : 0.67であるとさらに好ましい。

【0022】

また、焼成温度は1400 以上1800 以下であると好ましく、1550 以上1650 以下であるとさらに好ましい。

30

【0023】

以下に本発明に係る蛍光体の製造方法の実施の形態について詳しく説明する。

<原料秤量工程>

原料の純度はできる限り高純度のものが好ましいが、市販のものを使用することもできる。

原料種としては発光イオン源としてユーロピウム化合物を用いる。ユーロピウム化合物として水酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、シュウ酸ユーロピウム、硝酸ユーロピウム、ハロゲン化ユーロピウム等の高温で熱分解して酸化ユーロピウムを生成する化合物、又は、酸化ユーロピウムを使用することができる。

40

アルカリ土類金属源としてはストロンチウム化合物を用いる。ストロンチウム化合物としては水酸化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、シュウ酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウムハロゲン化ストロンチウム等の高温で熱分解し酸化ストロンチウムを生成する化合物若しくは酸化ストロンチウムを使用することができる。

ケイ素及び窒素源としては窒化ケイ素を用いる。

ユーロピウム化合物又はストロンチウム化合物として熱分解によって酸化物を生成させるものを選択した場合には本焼成の前に事前にプレ焼成（予備的な焼成）を行い、一旦酸化物を得た後、これをよく混合してから本焼成に供することができる。

反応物の反応性を高めるために、焼成温度で液相を生成する無機化合物をフラックスとして添加してもよい。フラックスとしては酸化ホウ素、窒化ホウ素、ホウ酸、フッ化物な

50

どが挙げられる。

【0024】

<原料粉碎混合工程>

原料の粉碎混合方法は、本発明では空気中で安定な原料を用いるため、大気中で行うことが可能であり一般的に用いられている方法を適用することができる。

粉碎混合方法を大別すると乾式法と湿式法に分類することができる。

乾式法としてはV型ブレンダ、ボールミル、攪拌ミル、ジェットミル、ヘンシェルミキサなどを用いることができる。また湿式法としてもV型ブレンダ、ボールミル、攪拌ミルなどを使用することができる。しかしながら均一かつ効率的な粉碎混合を行う場合は湿式法を採用する方が適している。特に湿式ボールミルは取り扱いや清掃も簡便で適している。

10

また、ボールミルにも様々な様式が知られているが、遊星ボールミルが好ましい。

ボールミルのポットやメディアの材質としては石英、アルミナ、ジルコニア、シリコンカーバイド、など種々考えられる。しかしながらポットやメディアの磨耗によるコンタミで原料の汚染が懸念されることから原料や目的とする蛍光体に組成が近い、窒化ケイ素製のものを用いることが安心できる。

湿式法で用いる溶媒としては水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ヘキサン、アセトン、アセトニトリル等を用いることができるが取扱い性、安全性、原料の酸化等の影響を勘案するとエタノール、n-ヘキサンが望ましく、特にn-ヘキサンが望ましい。

20

混合時間、回転数やメディアの大きさや個数などは一般的に例示されている条件を採用すればよい。そして混合状態を観察しながら適宜調整することができる。

得られた混合原料スラリーの乾燥は一般に考えられる種々の方法を適用することができる。例えば乾燥機、電子レンジ、エバポレータ、スプレードライヤなどが考えられる。身近にあるものを適宜選択することができる。

得られた原料混合粉は篩に通して100 μ m以下とすることが望ましい。

【0025】

<原料装入工程>

焼成工程に移る前に混合原料を適当な容器に装入する必要がある。

容器としてはカーボン容器、アルミナ容器、炭化ケイ素容器、窒化硼素容器、窒化ケイ素容器、酸化カルシウム容器、酸化マグネシウム容器などを使うことができる。特に窒化ケイ素容器は原料との反応性が低く好適である。

30

混合原料粉を上記容器に充填する際は、100 μ m以下の篩を通して、容器内へ原料粉を自由落下させるように行う。原料充填量を稼ぐためにタッピングしたりすると原料が締めまり反応における結晶成長を妨げて発光強度が上がらない。

また、加熱反応時に生じる揮散成分や分解発性ガスにより原料の吹きこぼれを防ぐこともできる。

【0026】

<焼成工程>

焼成に用いる炉は金属抵抗加熱炉、黒鉛抵抗加熱炉などを用いることができる。

40

焼成温度は1400以上1800以下の範囲で選択することができる。焼成温度が1400以下とすると、著しく反応が遅く、目的とする蛍光体を得るのに長大な時間を要し、はなはだ不経済である。また、1800以上とすると、目的とする蛍光体が溶融さらには熱分解してしまい目的とする蛍光体を得ることができない。

1500以上1700以下が望ましく、さらに1550以上1650以下が望ましい。

焼成時の雰囲気は窒素を含有する非酸化性雰囲気が好ましく、窒素+水素、窒素+アルゴン、窒素などが使用できるが、窒素が好ましい。窒素+水素の場合、還元性が高すぎて珪酸塩の生成が抑制され、不都合である。また、窒素+アルゴンの場合、反応に長時間を要して不経済である。

50

焼成時の炉内圧力は0.1MPa以上100MPa以下の圧力で行う。

炉内圧力が0.1MPa以下とすると、原料の揮散が顕著となり組成ズレを起して目的とする組成の蛍光体を合成することが難しい。蛍光体の合成からは、窒化シリコンなどの分解を防止するために常圧よりも加圧側であることが好ましく、0.2MPa以上が好ましい。

また、100MPa以上としても原料の揮散を抑える効果はあまり変わらず、むしろ原料粉が締まってしまい結晶成長を妨げ、蛍光体の発光強度を下げてしまう。さらに特別な圧力容器を用意しなければならず焼成装置が非常に高価となり不経済であり、10MPa以下が好ましい。

焼成のパターンとしては炉に原料を装入した後、炉内をロータリーポンプと拡散ポンプ等を使用して真空とする。真空度は原料に付着している水分や酸素を除去するために 10^{-2} Paから 10^{-3} Paまで真空とする。これより真空度が悪いと反応時に副生成物の生成量が増えてしまい、組成ズレを生じて好ましくない。また、これ以上真空度を上げて時間ばかり要する割には効果が少なく、不経済である。

所望の真空度に到達したら真空引きを継続した状態で加熱を開始する。昇温速度は毎分3から毎分20の間で選ぶことができる。毎分20以上とすると揮散ガスや分解ガスの発生が急激に起こり原料の吹きこぼれが起こり組成ズレを起すばかりではなく炉内を汚染させたりするので好ましくない。また、毎分3以下にしてもその効果は顕著ではなく、不経済である。

さらに蛍光体合成のための焼成温度に達する前に、その温度よりも低温で加熱を行うことが望ましい。

昇温速度や原料の充填量にもよるが、700から1000の間でガスが発生する。これは、原材料や容器に付着した水分などのアウトガスの他、原料が熱分解して酸化物となるときに発生するガスを含む。焼成温度よりも低温での加熱は800程度で、真空度が回復してくる程度まで行うことが望ましい。

所望の真空度に到達したら真空排気を停止し、窒素ガスを0.1MPaから100MPaまで充填する。

低温での加熱工程は、真空中での加熱で主としてアウトガスを排気する工程と、原料の熱分解を行う工程を、異なる温度を持つ別のステップに分けて行っても良い。また、原料の熱分解を行う工程を、窒素ガス等を導入後に行ってもよい。予備的な焼成温度(原料の熱分解温度)は、使用する原料によって異なる温度を用いることができるが、原料の分解する温度近傍でそれよりも低い温度で行うことが望ましい。例えば、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)の場合、脱炭酸温度である1340以下の温度が望ましく、1200以下であることが好ましい。所定の温度で一定時間保持することで、所望の熱分解反応を完全に行うことができ好ましいためである。

充填ガスは炉内を清純に保つために、上記圧力を維持した状態でフローさせることが好ましい。フローさせないと蛍光体が汚染されて発光強度が低下して好ましくない。雰囲気ガスをフローさせる場合、流量を調整し、アウトガスなどによる圧力変動を抑えて炉内圧力を一定に維持することが望ましい。

焼成温度に到達したら原料の充填量に応じ30分以上24時間以下の範囲でその温度を維持する。30分以下だと反応が未完であったり、反応が終了していても結晶成長が未熟で十分な発光強度を得ることができない。逆に保持時間が長くなればそれだけ結晶成長は進み発光強度は上がるが、その寄与度は非常に小さく、掛けた時間と費用に見合う発光強度の向上は望めない。また、長時間保持すると蛍光体構成成分が揮散して失われ、組成ズレを起して発光強度が低下してしまう。

【0027】

< 蛍光体解砕工程 >

焼成して得られた蛍光体は乳鉢を用いて解砕する。乳鉢の材質としては、メノウ、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを選択することができるが、窒化ケイ素がコンタミ抑制の観点から好適である。もし蛍光体が強固に凝集して固着している場合にはボールミル

10

20

30

40

50

など一般に使われる粉碎・解砕機を使用して粉体としてもよい。この時も蛍光体と接触する部材は窒化ケイ素が好適であり、金属などだと蛍光体が黒色に変色して発光強度を著しく低下させて好ましくない。

【0028】

< 洗浄分級工程 >

上記で粗解砕した蛍光体は、さらにボールミル、ホモジナイザやジェットミルにより解砕する。

解砕度合いは所望とする粒度にあわせればよい。おおよそ50%粒径で1 μ mから50 μ m程度とすれば充分である。解砕が終了したら、所望とする粒度分布となるように水ひ、や風力分級などにより粒度分布を調整する。所望する粒度と分布になったら焼成工程で生じた不純物やガラス相、などを除去するために酸や水やアルコールなどを使って洗浄してもよい。

10

また、酸としては硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸、またはこれらの混合酸を用いることができる。また酸の効果を高めるために加熱することもできる。

特に本件の場合、不純物相としてガラス相ができる可能性が高いために、フッ化水素酸と硫酸との混酸水溶液が特に効果的である。酸洗浄した場合には、その酸を除去するために十分な水洗いを行う必要がある。水荒いが不十分だと水分が残留し、例えばLEDチップの電極等を侵す恐れがあるからである。

水洗いが完了したら十分に乾燥して水分を除去する。乾燥には一般に使われる乾燥方法がそのまま適用できる。

20

【0029】

< 再焼成工程 >

蛍光体の焼成は数次に分けて行うことができる。例えば原料の分解や揮散が終了したところで一旦焼成物を取り出し均一性を向上させるために混合した後、再度焼成を行うことができる。

また保持温度まで温度を上げて保持した後、蛍光体を取り出し、混合したり解砕したりした後、再度保持温度まで上げて焼成してもよい。さらにこの再焼成を数次に亘り繰り返し実施することもできる。再焼成を行うことにより原料を均一化させて反応を促進させる効果や結晶性を上げる効果があり有効である。しかしあまり多次に亘る再焼成を行っても逆に蛍光体構成成分が揮散してしまったりして組成ズレを起し逆に発光強度の低下を招く場合があるので注意が必要である。

30

【0030】

< 発光強度測定 >

作製された蛍光体粉末を、深さ2mmの石英製のセルの中に充填し、表面を厚さ1mmの石英ガラスで保護したのち、石英ガラスの表面側から、45°の入射角で445nmの光を照射して励起したときの蛍光について、蛍光分光光度計を用いてその相対発光強度で評価を行った。

【0031】

< X線回折測定 >

また、作製された蛍光体粉末について、CuのK α 線を用いた粉末X線回折測定を行った。

40

【実施例1】

【0032】

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。

【0033】

出発原料の粉末としては、平均粒径0.5 μ m、型含有量92%の窒化ケイ素粉末、炭酸ストロンチウム粉末、酸化ユーロピウム粉末を用いた。賦活剤EuがSrに対して0

50

. 0 1 5 m o l % を含有する結晶、 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ 、及び、 $Sr_{1.97}SiO_4 : Eu_{0.03}$ を含む混合結晶となるように、出発原料を秤量し、配合した。この場合、 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ と $Sr_{1.97}SiO_4 : Eu_{0.03}$ とを $x : 1 - x$ の組成比で配合したとき、これらの混合組成の一般式は、 $Sr_{1.97}Si_{4x+1}O_{4(1-x)}N_{8x} : Eu_{0.03}$ と表される。この一般式 $Sr_{1.97}Si_{4x+1}O_{4(1-x)}N_{8x} : Eu_{0.03}$ において、表 1 に示した x の値となるように、出発原料である窒化ケイ素粉末、炭酸ストロンチウム粉末、及び、酸化ユーロピウム粉末を、表 1 に示した質量比で配合した。そして、窒化ケイ素製のボールとポットを用いてヘキサン中で遊星ボールミル混合により 2 時間混合した後に、ロータリエバポレータを用いて乾燥した。

【 0 0 3 4 】

【表 1】

run	mole %			組成	原料秤量		
	Si ₃ N ₄	SrCO ₃	Eu ₂ O ₃		Si ₃ N ₄	SrCO ₃	Eu ₂ O ₃
X=0 (0%)	14. 3781	84. 9748	0. 6470	Sr _{1.97} Si _{1.04} . ₀ :Eu _{0.03}	6. 8191	42. 4111	0. 7698
X=0. 1 (10%)	19. 0347	80. 3535	0. 6118	Sr _{1.97} Si _{1.40} O _{3.60} N _{0.80} :Eu _{0.03}	9. 0529	40. 2172	0. 7300
X=0. 2 (20%)	23. 2108	76. 2089	0. 5803	Sr _{1.97} Si _{1.80} O _{3.20} N _{1.60} :Eu _{0.03}	11. 0669	38. 2390	0. 6941
X=0. 25 (25%)	25. 1414	74. 2929	0. 5657	Sr _{1.97} Si _{2.00} O _{3.00} N _{2.00} :Eu _{0.03}	12. 0014	37. 3212	0. 6774
X=0. 27 (27%)	25. 8867	73. 5532	0. 5600	Sr _{1.97} Si _{2.08} O _{2.92} N _{2.16} :Eu _{0.03}	12. 3628	36. 9663	0. 6710
X=0. 3 (30%)	26. 9773	72. 4709	0. 5518	Sr _{1.97} Si _{2.20} O _{2.80} N _{2.40} :Eu _{0.03}	12. 8921	36. 4464	0. 6615
X=0. 33 (33%)	28. 0363	71. 4199	0. 5438	Sr _{1.97} Si _{2.32} O _{2.68} N _{2.64} :Eu _{0.03}	13. 4067	35. 9409	0. 6524
X=0. 35 (35%)	28. 7253	70. 7361	0. 5386	Sr _{1.97} Si _{2.40} O _{2.60} N _{2.80} :Eu _{0.03}	13. 7420	35. 6116	0. 6464
X=0. 4 (40%)	30. 3916	69. 0824	0. 5260	Sr _{1.97} Si _{2.60} O _{2.40} N _{3.20} :Eu _{0.03}	14. 5538	34. 8143	0. 6319
X=0. 5 (50%)	33. 5008	65. 9966	0. 5025	Sr _{1.97} Si _{3.00} O _{2.00} N _{4.00} :Eu _{0.03}	16. 0731	33. 3221	0. 6048
X=0. 7 (70%)	38. 9544	60. 5843	0. 4613	Sr _{1.97} Si _{3.80} O _{1.20} N _{5.60} :Eu _{0.03}	18. 7518	30. 6911	0. 5571
X=0. 9 (90%)	43. 5812	55. 9924	0. 4263	Sr _{1.97} Si _{4.60} O _{0.40} N _{7.20} :Eu _{0.03}	21. 0385	28. 4452	0. 5163
X=1. 0 (100%)	45. 6413	53. 9480	0. 4108	Sr _{1.97} Si _{5.0} N _{8.0} :Eu _{0.03}	22. 0607	27. 4412	0. 4981

得られた混合物を100 μmの篩を通しながら窒化硼素製のルツボに自由落下させて充填した。混合粉末の入ったルツボを雰囲気圧焼成炉にセットした。焼成の操作はまず、ロータリーポンプ及び拡散ポンプ等を用いて炉内圧力を 10^{-3} Paの真空とした。次いで、純度99.9995体積%の窒素ガスを炉内に導入して炉内圧力を1 MPaとした。次いで、室温から1200 °Cまで毎時250 °Cの速度で昇温し、1200 °Cで2時間保持した後、さらに毎時250 °Cの速度で1600 °Cまで昇温し、1600 °Cで6時間保持して焼成を行った。焼成後、得られた焼成体を窒化ケイ素製の乳鉢を用いて軽く解砕し、平均粒径100 μmの粉末とした。

【0036】

得られた粉末を深さ2mmの石英製のセルに充填し、表面を厚さ1mmの石英ガラスで保護したのち、石英ガラスの表面側から、45°の入射角で445 nmの光を照射して励起したときの蛍光について、蛍光分光光度計を用いてその相対発光強度を測定した。その結果、いずれの組成で混合した場合も、625 nmにピークがあることがわかった。また、X線回折測定によって、得られた蛍光体が $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ 、及び、 $Sr_{1.97}SiO_4 : Eu_{0.03}$ の2相の結晶を含むことが確認できた。

【0037】

図1に、そのピーク波長の相対発光強度を、表1で示した組成のそれぞれの場合について測定した結果を示す。

$x = 0.3$ の場合すなわち、 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ の組成が30%のときに、発光強度が特異的に向上していることがわかる。 $x = 0.3$ の場合の相対ピーク比は、 $x = 1$ の場合すなわち、 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ 単独でなる赤色蛍光体の場合のほぼ1.5倍である。

尚、特許文献2において実施例として $x = 0.5$ の場合が記載されているが、 $x = 0.3$ の場合のかかる発光強度の特異性については全く記載も示唆もない。

【0038】

かかる特定組成比における発光強度の特異性の起源を探るために、比較例として、まず $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ の特許文献3又は非特許文献1に記載された方法すなわち、炭素を還元剤として窒化ケイ素、炭酸ストロンチウム、酸化ユーロピウムを用いて合成した。 $Sr_{1.97}SiO_4 : Eu_{0.03}$ は二酸化ケイ素、炭酸ストロンチウム、酸化ユーロピウムを用いて純ケイ酸塩として合成した。事前に合成したこれらを単に混合したもの(比較例1)、さらにその混合したものを窒素雰囲気において1600 °Cで焼成したもの(比較例2)の相対発光強度を測定した。その結果についても図1に示す。いずれの比較例の場合も発光強度の特異性は現れなかった。

【0039】

図2は、本発明の $x = 0.3$ の蛍光体と、比較例1及び比較例2の蛍光体の発光および励起スペクトルを示す。 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ と $Sr_{1.97}SiO_4 : Eu_{0.03}$ とをそれぞれ合成後に単に混合したもの(比較例1)に対して、その混合物を焼成したものはピーク強度が1.5倍程度に増大しており、焼成が発光効率を向上させることを示しているものの、本発明の $x = 0.3$ の蛍光体は比較例1の2.5倍程度に増大しており、本発明の効果は顕著である。

【0040】

図3及び図4に、 $Sr_{1.97}Si_5N_8 : Eu_{0.03}$ の組成が $x = 0.1$ (10%) ~ $x = 0.5$ (50%)における蛍光体のX線回折チャートを示す。

【0041】

図3は、本発明に係る $x = 0.3$ (30%)と、 $x = 0.35$ (35%)及び $x = 0.5$ (50%)のX線回折チャートであって、図3(a)及び図3(b)はそれぞれ、 $2\theta = 10 \sim 25^\circ$ 、 $2\theta = 25 \sim 40^\circ$ のものである。本発明に係る $x = 0.3$ (30%)のX線回折チャートは、 $x = 0.35$ (35%)及び $x = 0.5$ (50%)のX線回折チャートと比較すると、以下の特徴がある。

(1) 12.61° のピークがない。

10

20

30

40

50

- (2) 12.95°のピークが13.00°へシフトすると共にシャープになっている。
- (3) 25.32°のピークがない。
- (4) 25.99°のピークが26.14°へシフトしている。
- (5) 27.76°のピークが27.72°と27.86°へスプリットしている。
- (6) 30.54°のピークが発達している。
- (7) 31.23°のピークがない。
- (8) 31.94°のショルダがない。
- (9) 32.78°のピークが発達している。
- (10) 37.03°のピーク、ショルダがない。
- (11) 38.58°にピークがある。

10

【0042】

図4は、本発明に係る $x = 0.3$ (30%)と、 $x = 0.10$ (10%)及び $x = 0.25$ (25%)のX線回折チャートであって、図4(a)及び図4(b)はそれぞれ、 $2\theta = 10 \sim 25^\circ$ 、 $2\theta = 25 \sim 40^\circ$ のものである。本発明に係る $x = 0.3$ (30%)のX線回折チャートは、 $x = 0.10$ (10%)及び $x = 0.25$ (25%)のX線回折チャートと比較すると、以下の特徴がある。

- (1) 13.00°のピークが発達している。
- (2) 19.04°のピークが発達している。
- (3) 20.30°のピークが発達している。
- (4) 26.14°のピークが発達している。
- (5) 27.21°のピークが発達している。
- (6) 27.75°のピークが減少し、27.86°ピークが増加している。
- (7) 30.54°のピークが発達している。
- (8) 31.24°のピークが消滅している。31.35°にピークが出現し31.42°のピークが消滅している。
- (9) 32.78°のピークが発達している。
- (10) 35.40°のピークが発達している。
- (11) 36.22°のピークが発達している。
- (12) 36.91°のピークが発達している。
- (13) 38.58°にピークが出現する。
- (14) 39.12°のピークが消滅している。

20

30

【0043】

以上、図3及び図4から、本発明に係る $x = 0.3$ (30%)のX線回折チャートにおいて特に顕著な特徴として、13.00°、19.04°、20.30°、30.54°、32.78°、35.40°、36.22°、及び、36.91°のピークが発達していること、並びに、27.75°のピークが減少し、27.86°ピークが増加していることが挙げられる。

【0044】

このように、本発明に係る $Sr_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$ の組成の範囲内である30%と、その範囲外とで、そのX線回折チャートに明確な差異が存在する。かかるX線回折チャートの明確な差異の存在は、発光強度の特異性の起源となる構造若しくは相の存在を裏付けるものである。

40

【0045】

図5に、比較例2のX線回折チャートを、本発明に係る $x = 0.3$ (30%)の蛍光体のX線回折チャートと併せて示す。

【0046】

図5の比較例2のX線回折チャートでは、本発明に係る $x = 0.3$ (30%)の顕著な特徴を示す角度である、13.00°、19.04°、20.30°、30.54°、32.78°、35.40°、36.22°、及び、36.91°のいずれの角度でも本発明に係る $x = 0.3$ (30%)のようなピークは発達していない。また、27.75°の

50

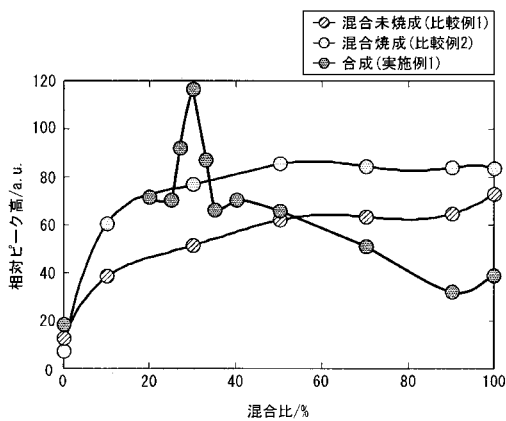
ピークが減少し、 27.86° ピークが増加するという特徴もない。従って、本発明のX線回折チャートの上述した特徴は本発明に係る製造方法によって製造した蛍光体に特有のものであって、本発明に係る蛍光体が $Sr_{1.97}Si_5N_8:Eu_{0.03}$ と $Sr_{1.97}SiO_4:Eu_{0.03}$ とをそれぞれ合成した後に混合し、それを焼成した場合とは異なる構造若しくは相の存在を有することを裏付けるものである。

【産業上の利用可能性】

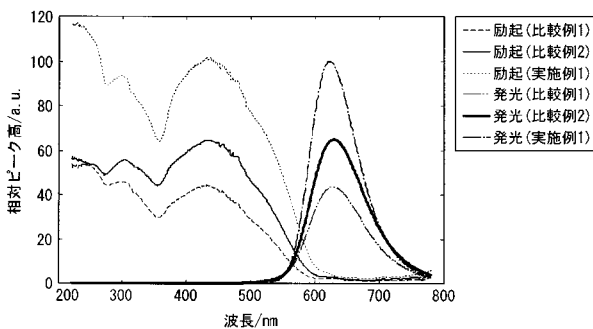
【0047】

本発明の蛍光体は、従来の蛍光体よりも高い発光強度を有し、蛍光体として優れているので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適に使用される蛍光体である。今後、各種表示装置における材料設計において、大いに活用され、産業の発展に寄与することが期待できる。

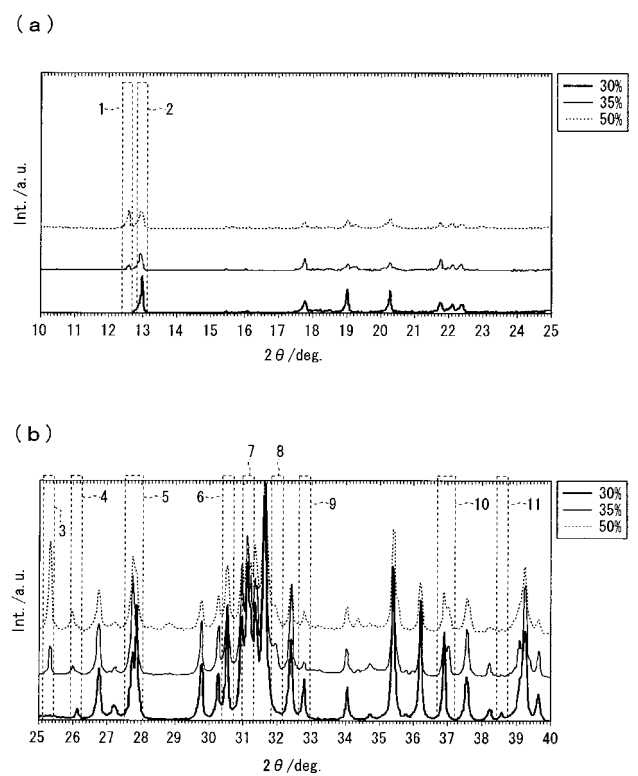
【図1】



【図2】

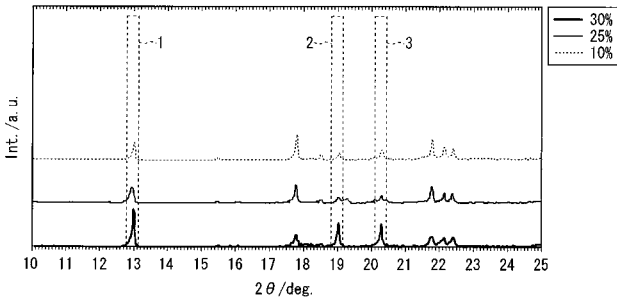


【図3】

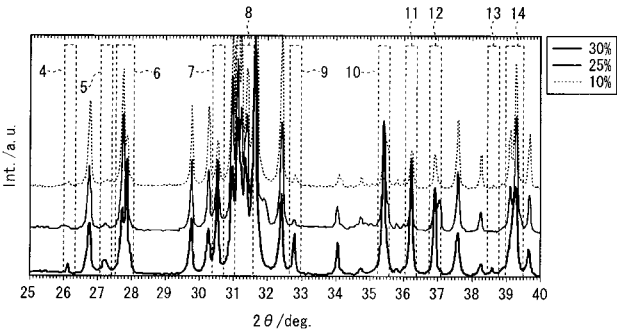


【 図 4 】

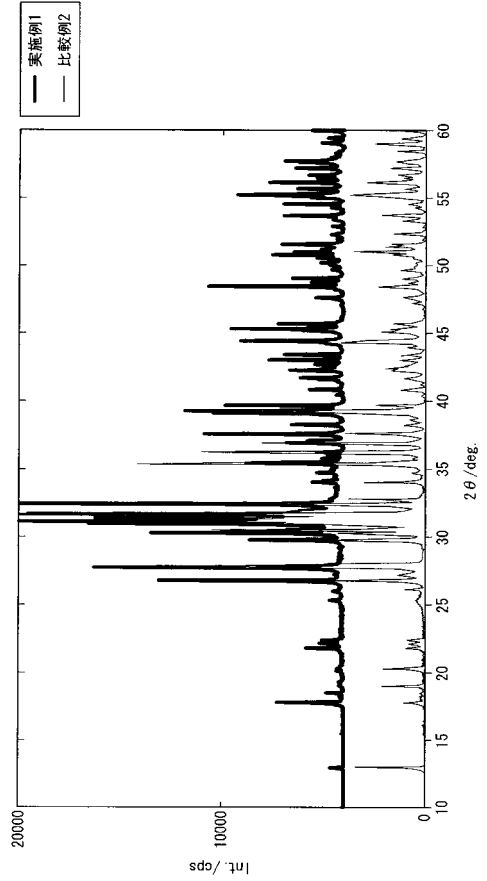
(a)



(b)



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 市岡 和徳

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社研究開発センター内

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 CF02 XA07 XA08 XA14 XA38 YA63