

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6959601号  
(P6959601)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月12日(2021.10.12)

(51) Int. Cl. F I  
**C09K 11/08 (2006.01)** C09K 11/08 B  
**C09K 11/64 (2006.01)** C09K 11/64  
 HO1L 33/50 (2010.01) HO1L 33/50

請求項の数 5 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-211138 (P2016-211138)                  (22) 出願日 平成28年10月27日 (2016.10.27)                  (65) 公開番号 特開2018-70736 (P2018-70736A)                  (43) 公開日 平成30年5月10日 (2018.5.10)                  審査請求日 令和1年8月22日 (2019.8.22)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 301023238                  国立研究開発法人物質・材料研究機構                  茨城県つくば市千現一丁目2番地1                  (73) 特許権者 000003296                  デンカ株式会社                  東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号                  (74) 代理人 100082876                  弁理士 平山 一幸                  (72) 発明者 広崎 尚登                  茨城県つくば市千現一丁目2番1号 国立                  研究開発法人物質・材料研究機構内                  (72) 発明者 酒井 謙嘉                  東京都町田市旭町三丁目五番1号 デンカ                  株式会社 デンカイノベーションセンター                  内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

$Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{1.2}$  で示される結晶構造を有する  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{1.2}$  系結晶に Eu が賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体の製造方法であり、

原料混合物における  $Li/Si$  のモル比 a を  $2/7 < a < 3/7$  とし且つ  $Al/Si$  のモル比 b を  $1/5 < b < 1/4$  となるように混合した原料混合物を、 $1700 < T < 1900$  を超え  $1900$  以下で焼成して、90重量%以上の  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{1.2}$  系結晶を得る、 蛍光体の製造方法。

【請求項2】

前記原料混合物を作製する混合工程と、  
 窒素を含有する不活性雰囲気中において前記混合工程で得られた原料混合物を焼成する焼成工程と、

前記焼成工程で得られた生成物を解砕する解砕工程と、を有し、  
 前記混合工程における前記原料混合物を、  
窒化物として窒化リチウム ( $Li_3N$ )、窒化バリウム ( $Ba_3N_2$ )、窒化アルミニウム ( $AlN$ ) 及び窒化ケイ素 ( $Si_3N_4$ ) とし、酸化物として酸化ユーロピウム ( $Eu_2O_3$ ) とし、

モル比で  $Eu : Li : Ba : Al : Si = 0.04 : 2.50 : 1.96 : 1.50 : 7.00$ 、又は、 $Eu : Li : Ba : Al : Si = 0.08 : 2.50 : 1.92 : 1.$

50 : 7 . 0 0 となるように作製する、請求項 1 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3】

前記焼成工程では、1 気圧以上の雰囲気気圧力下において 1700 を超え 1900 以下の温度で前記原料混合物を焼成する、請求項 1 又は 2 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 4】

前記焼成工程において、前記温度での焼成時間を、1 時間 ~ 16 時間とする、請求項 3 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

前記解砕工程で得た反応混合物の粉末から副生成物を除去する酸処理工程を実施する、請求項 2 に記載の蛍光体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、青色発光ダイオードや紫外線発光ダイオードを用いた発光装置に利用可能で  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系結晶を含有した蛍光体の製造方法に関する。

【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 Emission 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。

20

【0003】

何れの用途においても、蛍光体を発光させる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。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する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。そのため、励起光を効率よく可視光に変換できることが望ましい。

30

【0004】

特許文献 1 には、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蛍光体として  $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体が開示されている。

$LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体は  $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$  結晶及び  $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$  で示される結晶と同一の結晶構造を有する  $LiBa_2(A_1, Si)_8(O, N)_{12}$  結晶、 $Li(Ba, Sr)_2(A_1, Si)_8(O, N)_{12}$  結晶や  $Li(Ba, La)_2(A_1, Si)_8(O, N)_{12}$  結晶に付活イオンを含有させることにより青色から赤色の蛍光を発することが示されている。特に付活イオンとして Eu 元素を選択した場合には、360nm から 450nm の光を照射すると、500nm 以上 550nm 以下の範囲の波長にピークを持つ緑色の蛍光を示すことが確認されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 14 / 003076 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に開示された蛍光体では、焼成時に様々な種類の副生成物も

50

生成されていた。副生成物の生成は、目的とする  $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体の収率が低下するというだけでなく、副生成物が  $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体の発光を吸収あるいは波長変換し、 $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体からの発光の取り出し効率を大きく低下させていることが明らかとなった。

【0007】

本発明は、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶を含有した蛍光体であって、副生成物が少なく、蛍光体から効率よく発光を取り出すことができる蛍光体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】

【0013】

本発明の蛍光体を製造する製造方法は、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶に Eu が賦活剤として固溶された無機化合物を含有する蛍光体の製造方法であり、原料混合物における  $\text{Li}/\text{Si}$  のモル比  $a$  を  $2/7 < a < 3/7$  とし且つ  $\text{Al}/\text{Si}$  のモル比  $b$  を  $1/5 < b < 1/4$  となるように混合した原料混合物を、 $1700 < T < 1900$  を超え  $1900$  以下で焼成して、 $90$  重量%以上の  $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶を得る。

【0014】

上記製造方法において、原料混合物を作製する混合工程と、窒素を含有する不活性雰囲気中において混合工程で得られた原料混合物を焼成する焼成工程と、焼成工程で得られた生成物を解砕する解砕工程と、を有し、混合工程における原料混合物を、窒化物として窒化リチウム ( $\text{Li}_3\text{N}$ )、窒化バリウム ( $\text{Ba}_3\text{N}_2$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ ) 及び窒化ケイ素 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) とし、酸化物として酸化ユーロピウム ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) とし、モル比で  $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.04:2.50:1.96:1.50:7.00$ 、又は、 $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.08:2.50:1.92:1.50:7.00$  となるように作製する蛍光体の製造方法であつてもよい。

【0015】

焼成工程では、 $1$  気圧以上の雰囲気気圧力下において  $1700 < T < 1900$  を超え  $1900$  以下の温度で前記原料混合物を焼成してもよい。

【0016】

焼成工程において、前記温度での焼成時間を、 $1$  時間 ~  $16$  時間としてもよい。

【0017】

解砕工程で得た反応混合物の粉末から副生成物を除去する酸処理工程を実施してもよい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、蛍光体に含有される無機化合物が  $\text{Li}/\text{Si}$  のモル比及び  $\text{Al}/\text{Si}$  のモル比を特定した混合物の焼成体からなる蛍光体が得られ、副生成物が少なく、波長  $300 \text{ nm}$  以上  $460 \text{ nm}$  以下の光によって励起され、波長  $500 \text{ nm}$  以上  $550 \text{ nm}$  以下に発光ピーク波長を有する強度が高い発光を効率よく取り出すことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】実施例1~3及び比較例1~3の蛍光体のX線回折結果を示す図である。

【図2】実施例1~3及び比較例1~3の蛍光体の励起波長に対する  $500 \text{ nm}$  以上  $550 \text{ nm}$  以下に観測される発光相対ピーク強度を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態を詳しく説明する。

まず本発明の蛍光体は、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶に Eu が賦活剤として固溶された無機化合物（以下、「 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体」と称することがある）を含有したものである。蛍光体は、係る無機化合物のみからなるものであつて

10

20

30

40

50

も、この無機化合物を一部に含有したものであってもよい。

【0024】

$\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  結晶は、Li、Ba、Al、Si 及び N を含む原料を焼成して得られた結晶であり、上述の特許文献 1 等において蛍光体の合成が確認された結晶である。 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶は、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  で示される結晶構造を有する結晶であり、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  で示される結晶、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  で示される結晶と同一の結晶構造を有する無機結晶、これらの結晶の固溶体結晶、これらの結晶の混合物などである。

【0025】

本発明の  $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体においては、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  で示される結晶と同一の結晶構造を有する結晶としては、 $\text{LiBa}_2(\text{Al}, \text{Si})_8(\text{O}, \text{N})_{12}$  結晶、 $\text{Li}(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Al}, \text{Si})_8(\text{O}, \text{N})_{12}$  結晶や  $\text{Li}(\text{Ba}, \text{La})_2(\text{Al}, \text{Si})_8(\text{O}, \text{N})_{12}$  結晶に、Eu を含有させた結晶が挙げられる。さらに、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体の結晶構造は、 $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  で示される結晶とは、格子定数は変化するが骨格原子間の化学結合が大きく異なるところがなく、同一の結晶構造を有している。

【0026】

$\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体は、斜方晶であり、空間群  $\text{Pnmm}$  (International Tables for Crystallography の 58 番目の空間群) の対称性を有する。X 線回折や中性子線回折等の結果を用いて求められる格子定数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  が、 $a = 14.115 \pm 0.010$ 、 $b = 4.905 \pm 0.010$ 、 $c = 8.085 \pm 0.010$  の範囲内を示すのが好適である。この範囲であれば優れた発光特性を示す蛍光体を得られる。

【0027】

このような  $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶を主生成相として含有した蛍光体は、波長 300 nm 以上 460 nm 以下の光によって効率よく励起され、波長 500 nm 以上 550 nm 以下に発光ピーク波長を有する蛍光体となる。

【0028】

$\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系蛍光体は、主生成相として 90 重量% 以上含有される場合は発光のピーク強度が高く好ましい。

ここで、主生成相以外の副生成相つまり、副生成物としては、後述する表 3 等に示す、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体、 $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体、 $\text{AlN}$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$  蛍光体等が挙げられる。

【0029】

本発明の蛍光体の無機化合物は、構成元素のモル比を特定した原料混合物の焼成体により構成されている。具体的には、無機化合物は、 $\text{Li}/\text{Si}$  のモル比  $a$  が  $1/7 < a < 3/7$  であると共に、 $\text{Al}/\text{Si}$  のモル比  $b$  が  $1/7 < b < 2/7$  である原料混合物の焼成体からなるものである。

【0030】

Li、Ba、Al、Si、N 及び Eu を含む原料混合物を焼成して  $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶に Eu が賦活剤として固溶された焼結体を生成すると、様々な蛍光体の副生成物が生成する。特に、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体及び  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体は生成し易い副生成物であり、これらが  $\text{Li}_1\text{Ba}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶に Eu が賦活剤として固溶された蛍光体による緑色の発光を吸収し、赤色の光に変換する。

そのため、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体や  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体のような副生成物の含有割合が増加する程、量子効率や発光スペクトルのピーク強度が大きく低下する。

【0031】

そこで本発明では、Li、Ba、Al、Si 及び N を含む原料混合物の特定元素のモル比、具体的には  $\text{Li}/\text{Si}$  のモル比  $a$  と  $\text{Al}/\text{Si}$  のモル比  $b$  とを所定範囲とすることで、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体や  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  蛍光体のような副生成物の生成を効果的に

10

20

30

40

50

抑制する。

即ち原料混合物における  $Li/Si$  のモル比  $a$  が  $1/7 < a < 3/7$  であることと、 $Al/Si$  のモル比  $b$  が  $1/7 < b < 2/7$  であることの全てを満たすとき、 $Ba_2Si_5N_8$  蛍光体や  $Sr_2Si_5N_8$  蛍光体のよう副生成物の量を減少でき、 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体の発光スペクトルのピーク強度を高くすることが可能である。

【0032】

原料混合物中のモル比  $a$ 、 $b$  が、 $2/7 < a < 3/7$  であることと、 $1/5 < b < 1/4$  であることとの全てを満たすとき、副生成物の量を更に減少することができ、発光スペクトルのピーク強度を高くすることができ、より好ましい。

特に、原料混合物中のモル比が  $1/3 < a < 3/7$ 、 $1/5 < b < 1/4$  を全て満たすとき、発光スペクトルのピーク強度が大幅に向上するため特に好ましい。

10

【0033】

焼成を行った後の生成物中、即ち  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系結晶中の  $Al$  の含有量は 3.7 重量%以上 7.5 重量%以下の範囲とするのがよい。 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系結晶中の  $Al$  の含有量が 3.7 重量%未満であったり、7.5 重量%を超えたりすると、様々な副生成物が生成し易くなるためである。

【0034】

特に、 $Li$  量は蛍光特性へ大きく影響するため、蛍光特性向上という点において  $Li$  量制御は最も重要な因子の一つである。優れた蛍光特性を得るためには、 $Li$  の含有量は 0.95 重量%以上 1.2 重量%の範囲とするのがよい。この範囲内から外れると、量子効率や発光スペクトルのピーク強度をはじめとする蛍光特性の低下と様々な副生成物の生成を招き易くなるので好ましくない。

20

【0035】

特に  $Li$  の含有量が 0.95 重量%以上 1.1 重量%以下、 $Al$  の含有量が 5.5 重量%以上 6.6 重量%以下の範囲であれば、副生成物の含有量をより低減することができ、従来よりも優れた蛍光特性を有する  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体が得られる。

【0036】

次に、本発明の  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系結晶が主生成相として有する無機化合物を含有する蛍光体の製造方法について説明する。

30

本発明の  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体は、 $Li$ 、 $Ba$ 、 $Al$ 、 $Si$  及び  $N$  の元素が含有され、 $Li/Si$  のモル比  $a$  が  $1/7 < a < 3/7$  となると共に、 $Al/Si$  のモル比  $b$  が  $1/7 < b < 2/7$  となるように混合された原料混合物に  $Eu$  を混合し、焼成し、 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系結晶を主生成相として生成させることで製造する。

【0037】

例えば、原料混合物を作製する混合工程と、混合工程後の混合物を、窒素を含有する不活性雰囲気中において焼成する焼成工程と、焼成工程後の生成物を解砕し粉体の粒子径を調整する解砕工程とを行う。

これにより、 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体を主成分として含有した反応混合物の粉末を得ることができる。そのまま使用することも可能であるが、副生成物等を除去する酸処理工程を実施してもよい。

40

【0038】

混合工程では、原料混合物として上述の  $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  系蛍光体を構成する各元素の炭酸塩、酸化物、窒化物、炭化物、水素化物、ハロゲン化物、珪化物、金属の一種又は複数種を用いる。

また上述の特許文献 1 と同様に、 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$  蛍光体の  $Ba$  の一部は  $Sr$  や  $La$  での置換が可能であるので、 $Sr$  や  $La$  の炭酸塩、酸化物、窒化物、炭化物、水素化物、ハロゲン化物、珪化物、金属等も原料混合物として用いてもよい。

【0039】

50

焼成工程では、Liの含有量は焼成の前後で大きく変化する。たとえ $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$ の合成に好適な焼成温度であっても、 $Li_1Ba_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体が合成された後に、その焼成温度を保持し続けると、 $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体からLiの欠損、揮発が進行し、最終的には $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体の分解に繋がる。そのため組成に合わせて焼成条件を調整するのがよい。焼成工程は1気圧以上の雰囲気圧力下において1700 以上1900 以下の温度で実施するのがよい。焼成温度が1700 よりも低いと、 $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体が十分に生成しないので好ましくなく、また1900 を超えるとLiの揮発が進み副生成物が生成しやすくなるので好ましくない。焼成時間は、1時間~16時間とすることができる。

10

## 【0040】

焼成によって得られた生成物が本発明の蛍光体か否かを判断するには、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MASSとも呼ぶ)と、酸素窒素分析による組成分析と、粉末X線回折測定による生成相の分析とを組み合わせると結晶構造解析を行えばよい。

## 【0041】

焼成後の生成物に対してICP-MASSによる組成分析を実施することで、Liが不足しているかどうかを簡易的に判断することが可能である。後述するように、一部の副生成物を酸で溶解させ除去してからICP-MASSによる組成分析を行うのが望ましい。

## 【0042】

上述のような本発明の $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体は、少なくとも一つの発光素子と組み合わせると発光装置を構成することができる。

20

この発光装置としては、本発明の $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体からなる第1蛍光体と共に、第1蛍光体よりも長波長の発光ピークを有する第2蛍光体を一種以上用い、発光素子と組み合わせると発光装置を構成することも可能である。

## 【0043】

発光素子としては、波長300nm以上460nm以下の発光を有する無機発光素子又は有機発光素子を用いることも可能であり、LED素子を用いてもよい。

このような発光装置は、例えば液晶TV用バックライト、プロジェクタの光源装置、照明装置又は信号装置などとして使用可能である。

## 【実施例】

30

## 【0044】

以下、本発明に関して実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。本実施例では、設計組成及び焼成条件を調整することで、生成される $LiBa_2Al_1Si_7N_{12}$ 系蛍光体を特定の狭い組成範囲内に制御し、副生成物を低減することができ、高い発光効率と発光ピーク強度を有する蛍光体を得ている。

なお、本発明は様々な他の形態への適用が可能であり、本発明の範囲は以下で説明する実施形態に限定されるものではない。

## 【0045】

## [実施例1]

## (混合工程)

40

窒化リチウム( $Li_3N$ )、窒化バリウム( $Ba_3N_2$ )、窒化アルミニウム( $AlN$ )、窒化ケイ素( $Si_3N_4$ )と酸化ユーロピウム( $Eu_2O_3$ )を原料混合物として用い、表1に示すように、設計組成がモル比で $Eu:Li:Ba:Al:Si=0.04:2.50:1.96:1.50:7.00$ となるように秤量して混合粉末を作製した。設計組成では、モル比 $a(Li/Si)$ は0.36であり、モル比 $b(Al/Si)$ は0.21である。表1は、実施例及び比較例の設計組成、焼成条件を示す。

混合粉末を窒素雰囲気グローブボックス中で瑪瑙製乳棒と乳鉢とを用いて5分間混合を行なった。得られた混合粉末をるつぽに投入した。

## 【0046】

【表 1】

例	元素(モル比)								焼成温度(°C)	保持時間(時間)	
	Eu	Li	Ba	Al	Si	O	N	Li/Si			Al/Si
実施例1	0.04	2.50	1.96	1.50	7.00	0.06	7.00	0.36	0.21	1750	1
実施例2	0.04	2.50	1.96	1.50	7.00	0.06	7.00	0.36	0.21	1850	8
実施例3	0.08	2.50	1.92	1.50	7.00	0.12	7.00	0.36	0.21	1850	8
比較例1	0.05	1.00	1.95	1.00	7.00	0.075	7.00	0.14	0.14	1700	2
比較例2	0.05	2.00	1.95	1.00	7.00	0.075	7.00	0.29	0.14	1700	2
比較例3	0.05	2.00	1.95	1.00	7.00	0.075	7.00	0.29	0.14	1750	2

実施例及び比較例の設計組成(モル比)と焼成条件

【0047】

実施例及び比較例の原料混合物の配合比を表2に示す。

【0048】

【表 2】

例	原料の配合比				
	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt%	Li <sub>3</sub> N/wt%	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub> /wt%	AlN/wt%	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /wt%
実施例1	1.00	2.49	41.02	8.77	46.71
実施例2	1.00	2.49	41.02	8.77	46.71
実施例3	2.01	2.49	40.12	8.76	46.63
比較例1	1.30	1.03	43.24	6.06	48.37
比較例2	1.30	2.06	42.24	6.05	48.34
比較例3	1.30	2.06	42.24	6.05	48.34

実施例及び比較例の原料の配合比

【0049】

(焼成工程)

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て焼成工程を行った。焼成温度及び時間を表1に示す。

焼成工程では、拡散ポンプにより焼成雰囲気圧力を $1 \times 10^{-1}$  Pa以下の真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.99体積%の窒素を導入して炉内の圧力を0.72 MPaとし、毎時500℃で1750℃(以下「焼成温度」という)まで昇温し、1時間保持した(以下「保持時間」という)。

【0050】

(解砕工程)

焼成後、冷却させて電気炉からるつぼを取り出し、高温で焼成した生成物に対して軽度の解砕を行った後、目開き45 μmの篩を通し、目的とする蛍光体を含む生成粉末(以下「焼成粉」という)を得た。

【0051】

(生成相同定)

得られた焼成粉にCuのK線を用いた粉末X線回折測定を実施し、LiBa<sub>2</sub>Al<sub>1</sub>Si<sub>7</sub>N<sub>12</sub>で示される結晶と同一の結晶構造を有する蛍光体が主生成物として得られていることを確認した。

尚、LiBa<sub>2</sub>Al<sub>1</sub>Si<sub>7</sub>N<sub>12</sub>で示される結晶と同一の結晶構造を有する蛍光体が

10

20

30

40

50

得られているか否かの判定基準は特許文献 1 に従った。

【0052】

すなわち特許文献 1 にて算出された結晶構造データを用いて計算した  $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶のピークパターンの中で、特に回折強度の強い 10 本程度の主要ピーク位置と、作製した無機化合物に対して粉末 X 線回折測定を実施した際の回折のピーク位置とが一致するか否かを判断基準とした。

$\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$  系結晶以外のピークパターンが確認された場合は、同様の手法で副生成物の同定を行った後、各生成物の重量割合をリートベルト解析により算出した。

【0053】

(酸処理工程)

副生成物の除去を目的として、得られた焼成粉を硝酸中に浸した。これにより副生成物として  $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$  や  $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$  が含まれていた場合には溶出させる。

その後、上澄みと微粉を除去するデカンテーションを溶液が中性になるまで繰り返し、最終的に得られた沈殿物をろ過、乾燥し、更に目開き  $45\ \mu\text{m}$  の篩を通過させ、目的とする蛍光体を含む生成粉末(以下「酸処理粉」という)を得た。

【0054】

(組成分析)

得られた焼成粉又は酸処理粉に対して ICP-MASS と酸素窒素分析を行い組成の定量を実施した。

【0055】

(実施例 2)

焼成工程において焼成温度を  $1850$ 、保持時間を 8 時間とすること以外は実施例 1 と同じ方法を用いて蛍光体を作製した。

【0056】

(実施例 3)

設計組成を原子比で  $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.08:2.50:1.92:1.50:7.00$  とすること、焼成温度を  $1850$ 、保持時間を 8 時間とすること以外は実施例 1 と同じ方法を用いて蛍光体を作製した。設計組成では、モル比  $a(\text{Li}/\text{Si})$  は  $0.36$  であり、モル比  $b(\text{Al}/\text{Si})$  は  $0.21$  である。

【0057】

(比較例 1)

設計組成が原子比で  $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.05:1.00:1.95:1.00:7.00$  とし、焼成条件を焼成温度  $1700$ 、保持時間 2 時間とすること以外は実施例 1 と同じ方法を用いて蛍光体を作製した。設計組成では、モル比  $a(\text{Li}/\text{Si})$  は  $0.14$  であり、モル比  $b(\text{Al}/\text{Si})$  は  $0.14$  である。

【0058】

(比較例 2)

設計組成を原子比で  $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.05:2.00:1.95:1.00:7.00$  とし、焼成条件を焼成温度  $1700$ 、保持時間 2 時間とすること以外は実施例 1 と同じ方法を用いて蛍光体を作製した。設計組成では、モル比  $a(\text{Li}/\text{Si})$  は  $0.29$  であり、モル比  $b(\text{Al}/\text{Si})$  は  $0.14$  である。

【0059】

(比較例 3)

設計組成を原子比で  $\text{Eu}:\text{Li}:\text{Ba}:\text{Al}:\text{Si} = 0.05:2.00:1.95:1.00:7.00$  とし、焼成条件を焼成温度  $1750$ 、保持時間 2 時間とすること以外は実施例 1 と同じ方法を用いて蛍光体を作製した。設計組成では、モル比  $a(\text{Li}/\text{Si})$  及びモル比  $b(\text{Al}/\text{Si})$  は、比較例 2 と同じである。

【0060】

また、上述の実施例及び比較例に対し X 線回折分析を行った。

10

20

30

40

50

図1は、実施例1～3及び比較例1～3の蛍光体のX線回折結果を示す図である。図1の縦軸はX線回折強度（任意目盛）を示し、横軸は2θ、即ち、X線の原子面への入射角の2倍に相当する角度を示している。図1には、 $\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$ と共に、副生成物である $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 $\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$ のX線回折結果も示している。図1のX線回折結果を基に算出した化合物の生成相の割合（重量%）を表3に示す。

【0061】

【表3】

例	生成相の割合(wt%)				
	$\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$	$\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$	$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$	AlN	$\text{LiAlSi}_2\text{N}_4$
実施例1	92.9	2.3	0	0	4.8
実施例2	100	0	0	0	0
実施例3	100	0	0	0	0
比較例1	58.8	9.5	31.7	0	0
比較例2	89.6	2.8	7.6	0	0
比較例3	87.9	7.1	5	0	0

10

実施例及び比較例の生成相の割合

【0062】

表3より、実施例1～3については何れも $\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$ 系蛍光体を90重量%以上含んでいることが分かる。また比較例に比べ、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の生成量が少ない。更に実施例2、3には副生成物が含まれておらず $\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$ 系蛍光体の単相であった。

【0063】

実施例1、2、3において、組成分析を行った結果と $\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$ 系蛍光体の格子定数を解析した結果を表4に示す。

【0064】

【表4】

	実施例1	実施例2	実施例3
Ba/wt%	37.49	40.25	39.14
Li/wt%	0.96	1.01	0.97
Eu/wt%	0.81	0.85	1.7
Si/wt%	26.33	25.38	27.13
Al/wt%	5.58	5.57	5.62
O/wt%	1.00	0.85	0.99
N/wt%	22.5	21.7	22.1
格子定数a(Å)	14.115	14.118	14.117
格子定数b(Å)	4.907	4.910	4.911
格子定数c(Å)	8.088	8.090	8.089

20

30

40

組成分析と $\text{LiBa}_2\text{AlSi}_7\text{N}_{12}$ 系蛍光体の格子定数

【0065】

表4に示す実施例1～3の蛍光体の格子定数は、上述した格子定数の範囲内であること

50

が分かる。

【0066】

実施例1～3の蛍光体の焼成後のモル比 $a$  ( $Li/Si$ )及びモル比 $b$  ( $Al/Si$ )と副生成相の関係を表5に示す。表5には、設計組成の焼成前のモル比 $a$ 及びモル比 $b$ も併せて示している。

【0067】

【表5】

		実施例1	実施例2	実施例3
焼成前の モル比	Li/Si	0.357	0.357	0.357
	Al/Si	0.214	0.214	0.214
焼成後の モル比	Li/Si	0.148	0.161	0.145
	Al/Si	0.221	0.228	0.216
副生成相		BaSi <sub>7</sub> N <sub>10</sub> ,LiAlSi <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	無し(单相)	無し(单相)

10

焼成後のモル比 $a$  ( $Li/Si$ )及びモル比 $b$  ( $Al/Si$ )と副生成相の関係

【0068】

表5に示すように、実施例1の焼成後のモル比 $a$  ( $Li/Si$ )は0.148、モル比 $b$  ( $Al/Si$ )は0.221であり、BaSi<sub>7</sub>N<sub>10</sub>、LiAlSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>が、副生成相である。実施例2の焼成後のモル比 $a$  ( $Li/Si$ )は0.161、モル比 $b$  ( $Al/Si$ )は0.228であり、蛍光体に副生成相は生じずに、つまり单相である。実施例3の焼成後のモル比 $a$  ( $Li/Si$ )は0.145、モル比 $b$  ( $Al/Si$ )は0.216であり、実施例2と同様に蛍光体に副生成相は生じずに、单相であった。

20

【0069】

次に、実施例1～3及び比較例1～3で得られた蛍光体粉末の発光スペクトル及び励起スペクトルを、蛍光分光光度計を用いて測定した。

図2は、実施例1～3及び比較例1～3の蛍光体の励起波長に対する500nm以上550nm以下に観測される発光相対ピーク強度を示す図である。図2の横軸は励起波長(nm)であり、縦軸は、発光相対ピーク強度(任意目盛)である。

30

図2に示すように実施例1～3のピーク発光波長は、それぞれ509nm、508nm、514nmである。比較例1～3のピーク発光波長は、それぞれ510nm、500nm、500nmである。これから、実施例1～3の蛍光体は、波長300nm以上460nm以下の光によって励起され、波長500nm以上550nm以下に発光ピーク波長を有することがわかる。

尚、発光の相対ピーク強度は市販のYAG蛍光体(組成:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce)である(化成オプトニクス社製)の455nm励起時の発光スペクトルの最高強度の値を100として算出している。

【0070】

実施例1、2、3の蛍光体と比較例1、2、3の蛍光体を405nmの波長の光で励起したときの量子収率と、同じく405nm波長の光で励起した時に500nm以上550nm以下に観測される発光相対ピーク強度の比較結果を表6に示す。

40

【0071】

【表 6】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
405nm励起時の発光の 相対ピーク強度 (455nm励起時の P46Y3=100)		168.7	240.3	256.4	9.4	69.6	99.0
405nm励起時 の量子効率	吸収率	73.9%	78.2%	88.9%	79.5%	77.4%	73.6%
	内部量子効率	72.3%	90.3%	84.1%	31.9%	53.9%	58.1%
	外部量子効率	53.4%	70.6%	74.8%	25.3%	41.7%	42.8%

10

## 405nm励起時の量子効率と発光ピーク強度

## 【0072】

表6より、実施例1～3の蛍光体の発光の比較例3に対する相対ピーク強度は、1.7倍～2.6倍に増加していることが分かる。特に、表3に示すように、実施例2、3は主生成相が100%であるので、副生成相が約88%の比較例3に比較すると2.4～2.6倍の相対ピーク強度が得られることが分かった。

## 【0073】

表6より、実施例1～3の蛍光体の発光の比較例3に対する内部量子効率は、1.24倍～1.55倍に増加していることが分かる。同様に、実施例1～3の蛍光体の発光の比較例3に対する外部量子効率は、1.25倍～1.75倍に増加していることが分かる。

20

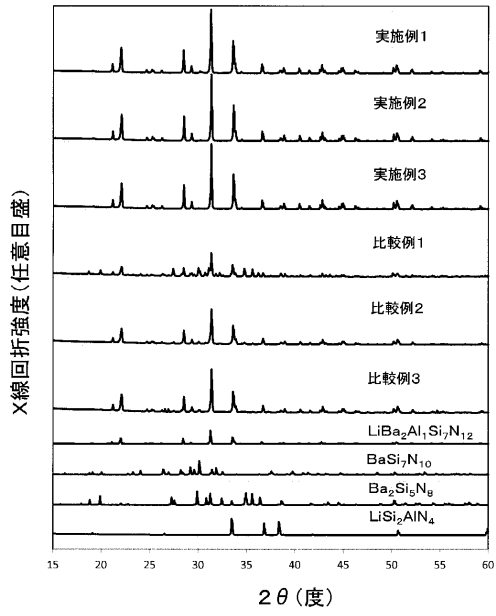
表6より従来の蛍光体に比べ、本発明の蛍光体の内部量子効率及び外部量子効率が大幅に改善していることが確認できる。

## 【0074】

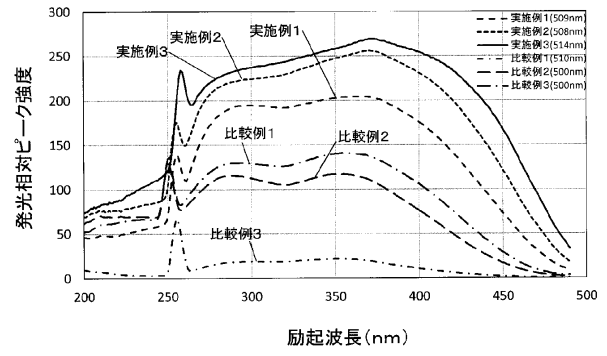
以上、本発明の適用により $\text{LiBa}_2\text{Al}_1\text{Si}_7\text{N}_{12}$ 系蛍光体の発光特性より高い量子効率と蛍光測定においてより高い発光ピーク強度を有する蛍光体を作製することが可能である。尚、この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることが当業者に理解されるところである。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 江本 秀幸  
福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内

審査官 林 建二

(56)参考文献 国際公開第2014/003076(WO, A1)  
特開2013-127054(JP, A)  
国際公開第2014/175385(WO, A1)  
Takashi Takeda et al., Narrow-Band Green-Emitting Phosphor Ba<sub>2</sub>LiSi<sub>7</sub>AlN<sub>12</sub>:Eu<sup>2+</sup> with High Thermal Stability Discovered by a Single Particle Diagnosis Approach, CHEMISTRY OF MATERIALS, 27, 2015年, pages5892-5898

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K 11/00 - 11/89  
H01L 33/00  
H01L 33/48 - 33/64  
CAplus/REGISTRY(STN)