

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/136840

発行日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(43) 国際公開日 平成26年9月12日(2014.9.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C09K 11/71 (2006.01)	C09K 11/71 CPW	4H001
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号 特願2015-504359 (P2015-504359)	(71) 出願人 304027279 国立大学法人 新潟大学 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2014/055633	
(22) 国際出願日 平成26年3月5日(2014.3.5)	
(31) 優先権主張番号 特願2013-43810 (P2013-43810)	(74) 代理人 100140394 弁理士 松浦 康次
(32) 優先日 平成25年3月6日(2013.3.6)	(72) 発明者 戸田 健司 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 国立大学法人新潟大学 大学院自然科学研究科内
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 佐藤 峰夫 新潟県新潟市西区五十嵐2の町8050番地 国立大学法人新潟大学 工学部内

最終頁に続く

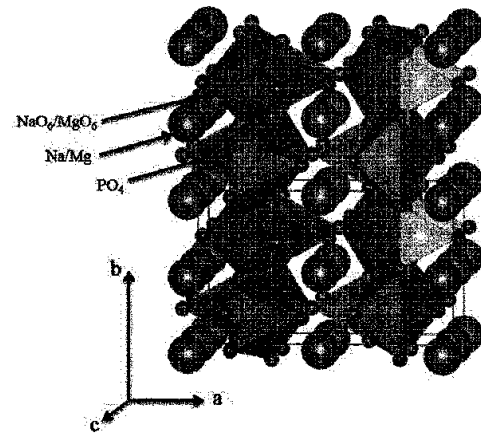
(54) 【発明の名称】 リン酸塩蛍光体及びリン酸塩蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 赤色に発光する新規な酸化物であるリン酸塩蛍光体を提供する。

【解決手段】 本発明のリン酸塩蛍光体は、Euを含んだ発光イオンによって賦活されたNaMgPO₄を含み、前記発光イオンの賦活濃度は1~10mol%であり、前記NaMgPO₄の結晶構造がオリビン関連構造であり、かつ、橙色~赤色に発光することを特徴とする。やや深い赤色に発光させたい場合は、Pの一部をSi及びAlからなる群の少なくとも一種の元素で置換することが好ましい。これらのリン酸塩蛍光体を製造するための焼成工程では、出発原料の混合物を熔融させた後に、冷却することが好ましい。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Eu を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの賦活濃度は 1 ~ 10 mol % であり、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造であり、かつ、橙色 ~ 赤色に発光することを特徴とするリン酸塩蛍光体。

【請求項 2】

P の一部が Si 及び Al からなる群の少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 に記載のリン酸塩蛍光体。

【請求項 3】

Ce を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの賦活濃度は 1 ~ 5 mol % であり、かつ、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造であることを特徴とするリン酸塩蛍光体。

10

【請求項 4】

Ce 及び Tb を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの各賦活濃度は 1 ~ 5 mol % であり、かつ、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造であることを特徴とするリン酸塩蛍光体。

【請求項 5】

Na 又は Mg の一部が、K、Li、Ca、及び Sr からなる群の少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリン酸塩蛍光体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリン酸塩蛍光体の製造方法であって、前記リン酸塩蛍光体が含有する元素を含んだ化合物を原料として混合する混合工程と、混合物を空气中又は還元雰囲気下で焼成する焼成工程と、を含み、かつ、前記焼成工程では、前記混合物を溶融させた後に、冷却することを特徴とする製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、既存の $\text{NaMgPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ や $\text{NaMgPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ とは異なる結晶構造を有し、異なる発光特性を発揮する新規なリン酸塩蛍光体に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、赤色に発光する LED 用蛍光体の開発が注目されている。青色光で励起可能な公知の赤色発光蛍光体は、ほとんどが窒化物や硫化物からなり、純粋な酸化物で構成された実用的な材料は少ない。

【0003】

窒化物からなる公知の赤色発光蛍光体には、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ が挙げられる（非特許文献 1 を参照）。しかしながら、このような窒化物を原料とした蛍光体は、その作製に際して極めて高い焼成温度（例えば、1900 程度）や加圧炉が必要になる等の問題点が指摘されている。

40

【0004】

一方、硫化物からなる公知の赤色発光蛍光体には、 $\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}$ が挙げられる（非特許文献 2 を参照）。しかしながら、このような硫化物を原料とした蛍光体は、耐水性が低いこと等の問題点が指摘されている。

【0005】

ところで、酸化物の一つである $\text{NaMgPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ は、青色に発光すると報告されている（非特許文献 3 を参照）。非特許文献 3 に開示の蛍光体は、具体的には、950 及び 5 時間の焼成条件で作製され、240 ~ 410 nm の範囲で励起され、青発光ピーク波長が 437 nm を有した青色発光を示すものである。また、 NaMgPO_4 と同種の

50

蛍光体として、 $Mg_3Na_3(PO_4)_3$ が提案され、グラセライト型の構造を有することが既に報告されている（本願の図18及び非特許文献4を参照）。

【0006】

なお、 $NaMgPO_4 : Ce^{3+}$ も、非特許文献5に開示されており、非特許文献3に開示の焼成条件と同様の条件で作製された例がある。非特許文献5に開示のXRDパターンは、非特許文献3に開示のものと同様であったとの報告されており、当該蛍光体もグラセライト型構造を有すると考えられる。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】K. Uheda, N. Hirosaki, H. Yamamoto, *Physica Status Solidi A*, 203 (2006), No. 11, p. 2712-2717

【非特許文献2】M. Ando, Y. A. Ono, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990), p. 3578-3583

【非特許文献3】W. Tang, Y. Zheng, *Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 25(2009) p. 364-366

【非特許文献4】H. Imura, A. Kawahara, *Acta Crystallographica C*, 53(1997), 1733-1735

【非特許文献5】W. Tang, D. Chen, H. Yang, *Applied Physics A*, 103 (2011), p.263-266

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は上記問題点に鑑み、赤色に発光する新規な酸化物であるリン酸塩蛍光体を提供することを目的とする。

【0009】

また、本発明は、既存の $NaMgPO_4 : Eu^{2+}$ や $NaMgPO_4 : Ce^{3+}$ とは異なる結晶構造を有し、異なる発光特性を発揮する新規なリン酸塩蛍光体を提供することを目的とする。

【0010】

本発明者らは、青色発光すると報告されている既存の $NaMgPO_4 : Eu^{2+}$ を製造するに際し、通常の焼成温度（950程度）よりも高い温度で焼成してみたところ、既存の報告とは異なる結晶構造を有し、かつ、既存の報告とは異なる色で発光することを見出し、本発明に想到するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち本発明は、以下の構成・特徴を備えるものである。

（態様1）

Eu を含んだ発光イオンによって賦活された $NaMgPO_4$ を含み、前記発光イオンの賦活濃度は1～10mol%であり、前記 $NaMgPO_4$ の結晶構造がオリビン関連構造であり、かつ、橙色～赤色に発光することを特徴とするリン酸塩蛍光体。

（態様2）

P の一部が Si 及び Al からなる群の少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする態様1に記載のリン酸塩蛍光体。

（態様3）

Ce を含んだ発光イオンによって賦活された $NaMgPO_4$ を含み、前記発光イオンの賦活濃度は1～5mol%であり、かつ、前記 $NaMgPO_4$ の結晶構造がオリビン関連構造であることを特徴とするリン酸塩蛍光体。

（態様4）

Ce 及び Tb を含んだ発光イオンによって賦活された $NaMgPO_4$ を含み、前記発光

10

20

30

40

50

イオンの各賦活濃度は1～5mol%であり、かつ、前記NaMgPO₄の結晶構造がオリビン関連構造であることを特徴とするリン酸塩蛍光体。

(態様5)

Na又はMgの一部が、K、Li、Ca、及びSrからなる群の少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする態様1～4のいずれかに記載のリン酸塩蛍光体。

(態様6)

態様1～5のいずれかに記載のリン酸塩蛍光体の製造方法であって、

前記リン酸塩蛍光体が含有する元素を含んだ化合物を原料として混合する混合工程と、混合物を空气中又は還元雰囲気下で焼成する焼成工程と、

を含み、かつ、

前記焼成工程では、前記混合物を溶融させた後に、冷却することを特徴とする製造方法

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、例えば、純粋な酸化物からなる赤色発光蛍光体を提供することができる。従って、従来窒化物や硫化物からなる赤色発光蛍光体の欠点を解決するものとなる。例えば、耐水性のある赤色発光蛍光体を容易かつ安価に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1の蛍光体の粉末X線回折パターンを示した図である。

20

【図2】実施例1の回折パターンを利用したリートベルト解析結果を示した図である。

【図3】上記解析によって得られた実施例1の蛍光体の結晶構造を示した図である。

【図4】実施例1の蛍光体の蛍光特性を示した図である。

【図5】実施例1の蛍光体の熱消光特性を示した図である。

【図6】実施例1の蛍光体の粒子を示したSEM画像である。

【図7】実施例2の蛍光体の粉末X線回折パターンを示した図である。

【図8】実施例2の蛍光体の蛍光特性を示した図である。

【図9】実施例2の蛍光体の熱消光特性を示した図である。

【図10】実施例2の蛍光体の粒子を示したSEM画像である。

【図11】実施例3の蛍光体の粉末X線回折パターンを示した図である。

30

【図12】実施例3の蛍光体の蛍光特性を示した図である。

【図13】図13は、従来NaMgPO₄:Ce³⁺の蛍光特性を示した図である。

【図14】実施例4の蛍光体の粉末X線回折パターンを示した図である。

【図15】実施例4の蛍光体の蛍光特性を示した図である。

【図16】実施例5の蛍光体の粉末X線回折パターンを示した図である。

【図17】実施例5の蛍光体の蛍光特性を示した図である。

【図18】従来同種の蛍光体の結晶構造を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(第1実施形態；新規構造を有した赤色発光リン酸塩蛍光体)

40

本発明の第1実施形態に係るリン酸塩蛍光体は、Euを含んだ発光イオンによって賦活されたNaMgPO₄を含み、発光イオンの賦活濃度は1～10mol% (モル%)であり、かつ、NaMgPO₄の結晶構造がオリビン関連構造である。なお、本明細書における濃度或いはその他のパラメータの単位表記として、例えば1～10mol%と記載した場合は、1mol%以上10mol%以下の範囲を意味するものとする。

【0015】

ここで、発光イオン(Eu)の上述の濃度範囲の下限あるいは上限を超えると、十分な発光強度を得られなくなるため、好ましくない。加えて、好適な濃度範囲は1～5mol%であり、さらに好適な濃度範囲は、2～3mol%である。なお、後述の実施形態の発光イオンの濃度範囲も、第1実施形態同様に、発光強度の観点から決定されている。

50

【0016】

(第1実施形態の蛍光体の結晶構造及び発光特性)

第1実施形態を含め本発明のリン酸塩蛍光体は、上述のように、オリビン (olivine) 関連構造を有することを特徴とする。

【0017】

(オリビン関連構造)

ここで、オリビン関連構造とは、苦土かんらん石と鉄かんらん石との間の連続固溶体であるネソケイ酸塩鉱物である鉱石オリビン (かんらん石) に類似した結晶構造から由来しており、具体的には酸化物イオンの六方最密充填構造の隙間に、陽イオンが入る四面体サイト及び二種類の八面体サイトを有する。四面体サイトは頂点に4つの酸素原子を有する。八面体サイトは頂点に6つの酸素原子を有する。なお、鉱石のオリビン (かんらん石) では四面体サイトの中心にはケイ素が配置され、八面体サイトの中心にマグネシウムまたは鉄が配置される。

10

【0018】

つまり、本発明のリン酸塩蛍光体は、既存の $\text{NaMgPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ について今までに報告されている結晶構造 (グラセライト (Glaserite) 型) とは異なる結晶構造を有することが極めて興味深い。なお、上述のオリビン関連構造を持つ本発明のリン酸塩蛍光体は、鉱石のオリビンよりも大きな歪みを有してもよい。そして、蛍光体の母体 NaMgPO_4 において、ナトリウム、マグネシウム、リン、及び酸素の組成比は、1 : 1 : 1 : 4 に限定されない。本発明のリン酸塩蛍光体は、四面体サイトの中心にはリン原子が配置され、大きな八面体サイトの中心には主としてナトリウム、小さな八面体サイトの中心には主としてマグネシウムが配置される。それぞれの四面体サイトおよび八面体サイトはオリビン関連構造を保つように異なる陽イオンを固溶してもよい。

20

【0019】

この結晶構造の違い等により、既存の同種の蛍光体とは全く異なる発光特性を発揮する。つまり、既存の同種の蛍光体は紫外励起波長で青色に発光すると報告されているが、本発明の蛍光体は青色励起波長で、橙色～赤色に発光することが判明したのである。

【0020】

(第1実施形態の蛍光体の製造方法)

出発原料には、(1) Na_2CO_3 、 $\text{NaNNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、のような Na (ナトリウム) を含んだ第1化合物、(2) MgO 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のような Mg (マグネシウム) を含んだ第2化合物、(3) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、のようなリン酸塩を含んだ第3化合物、(4) Eu_2O_3 、 EuCO_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ のような Eu (ユウロピウム) を含んだ第4化合物を用いる。なお、第1・第2・第3化合物は、必ずしも別個に用意する必要は無く、 MgHPO_4 や NaH_2PO_4 等のように、Na や Mg やリン酸塩を併せて含んだ化合物を用いても良い。なお、これらの化合物は、固体 (例えば、粉状) であっても、液体 (溶液状態) であってもよい。

30

【0021】

その後、これらの各原料を化学量論比に従って秤量し、混合する。混合物は、空気中又は還元雰囲気下で焼成される。

40

【0022】

(焼成工程)

本発明の焼成工程では、一旦、混合物を溶融させた後に、冷却することが好ましい。この焼成手法は、例えば、アークイメージング炉を用いて達成可能である。ここで、アークイメージング炉とは、集光炉とも呼ばれ、アーク放電によって生じる放射エネルギー (高密度の熱エネルギー束) を、楕円ミラーで小領域に集光させる光学装置である。光源には高放射輝度のキセノンショートアークランプなどが使用され、集光点では極めて高い温度で 1800 ~ 3000 に達する。従って、集光点に上記混合物を配置すれば、上述のように極めて高い温度で焼成がなされる。

【0023】

50

上述のように溶融した混合物は、その後、急冷されることで、相転移の歪みに耐えられなくなりオリビン関連構造型の相を呈するようになる。また、その混合物は、実施例で後述するように、蛍光体として望ましい寸法を有した粉末状を呈するようになる。

【0024】

(焼成温度の影響)

本発明者らは、非特許文献3や非特許文献5等で報告された公知の同種の蛍光体と比べて、本発明の蛍光体が異なった結晶構造を有し、かつ、異なった発光特性を発揮する理由を以下に考察する。

【0025】

すなわち、 $\text{NaMgPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ や $\text{NaMgPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ は、その製造工程における焼成温度によって、少なくとも2つの安定な相が形成されるものと本発明者らは考える。既に報告された公知の蛍光体の焼成温度は950程度(第1の焼成温度の範囲)であり、この温度付近で焼成(製造)される第1の安定な相(比較的低温で安定な相)が存在する。そして、本発明者らは、さらに、今までに報告されていない別の焼成温度で発現する相(言い換えれば、「第2の安定な相」、つまり「比較的高温で安定な相」)を発見したものと考える。

10

【0026】

この「第2の安定な相」すなわち「比較的高温で安定な相」は、出発原料の各化合物が溶融する融点近傍又は融点を超える温度にて出発原料の混合物を焼成することによって、発現するものと考えられる。なお、出発原料の各化合物に依ってその融点は上下するが、1100~1300程度であると考えられる。従って、この「第2の安定な相」を得るためには、出発原料の混合物の焼成温度を、融点近傍又はそれより高温(1100以上、つまり第2の焼成温度の範囲)に設定することが考えられる。

20

【0027】

なお、焼成方法として、短時間で材料を加熱できるアークイメージング炉を上述したが、上述の第2の焼成温度を達成できれば、必ずしもこの方法に限定されない。例えば、公知の固相法、マイクロ波を利用した加熱法、出発原料を溶液に溶かした後に加熱する方法も適用可能である。

【0028】

(第2実施形態；新規構造を有した赤色発光リン酸塩蛍光体)

30

第2実施形態の蛍光体も、第1実施形態の蛍光体と同様に、オリビン関連構造を有する点など同様の特徴を有する。しかしながら、第1実施形態の蛍光体と異なる点として、第2実施形態の蛍光体は、 NaMgPO_4 におけるリン(P)の一部がシリコン(Si)及びアルミニウム(Al)からなる群の少なくとも一種の元素で置換されている点である。この相違点により、第2実施形態の蛍光体では、第1実施形態の蛍光体に比べ、その発光波長が長波長側にシフトする。つまり、第2実施形態の蛍光体では、青色励起した際に、より深い赤色に発光することになる。

【0029】

(第2実施形態の蛍光体の製造方法)

第2実施形態のリン酸塩蛍光体の製造方法は、出発原料として更に、SiやAlを含んだ化合物(例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3)を更に用いる以外は、上述の第1実施形態の場合とほぼ同様の工程で実施可能である。

40

【0030】

(第3実施形態；新規構造を有した紫色発光リン酸塩蛍光体)

第3実施形態に係るリン酸塩蛍光体は、Ce(セリウム)を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの賦活濃度は1~5mol%であり、かつ、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造であることを特徴とする。

【0031】

(第3実施形態の蛍光体の結晶構造及び発光特性)

第3実施形態の蛍光体も、第1実施形態の蛍光体と同様に、オリビン関連構造を有する

50

ことを特徴とする。しかしながら、第1実施形態の蛍光体と異なる点として、第3実施形態の蛍光体は、賦活させる発光イオンとしてセリウム(Ce)を使用している点である。この相違点により、第3実施形態の蛍光体では、青色励起した際に紫色に発光することになる。

【0032】

一方、従来の $\text{NaMgPO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ は、グラセライト型構造を有し、紫外～紫色に発光することが知られている(非特許文献4, 5を参照)。従って、第3実施形態は、従来の同種の材料に比べ、発光特性において大差は無いが、全く異なる結晶構造を有すると言える。

【0033】

(第3実施形態の蛍光体の製造方法)

第3実施形態のリン酸塩蛍光体の製造方法は、出発原料の第4化合物として、セリウムイオンを含んだ化合物(例えば、 CeO_2 、 $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を用いる以外は、上述の第1実施形態の場合とほぼ同様の工程で実施可能である。

【0034】

(第4実施形態; 新規構造を有した緑色発光リン酸塩蛍光体)

第4実施形態に係るリン酸塩蛍光体は、Ce及びTb(テルビウム)を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの各賦活濃度は1～5mol%であり、かつ、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造である。

【0035】

(第4実施形態の蛍光体の結晶構造及び発光特性)

第4実施形態の蛍光体も、第3実施形態の蛍光体と同様に、オリビン関連構造を有することを特徴とする。しかしながら、第3実施形態の蛍光体と異なる点として、第4実施形態の蛍光体は、固溶させる発光イオンとしてセリウム(Ce)のみならず、テルビウム(Tb)をも使用している点である。この相違点により、第4実施形態の蛍光体では、青色励起した際に緑色に発光することになる。

【0036】

(第4実施形態の蛍光体の製造方法)

第4実施形態のリン酸塩蛍光体の製造方法は、出発原料の第4化合物として、Ceを含んだ上記化合物及びTbを含んだ化合物(例えば、 Tb_4O_7)に用いる以外は、上述の第1実施形態の場合とほぼ同様の工程で実施可能である。

【0037】

(第1～第4実施形態を变形した形態)

第1～第4実施形態のリン酸塩蛍光体の变形形態として、 NaMgPO_4 におけるNa又はMgの一部が、K(カリウム)、Li(リチウム)、Ca(カルシウム)、及びSr(ストロンチウム)からなる群の少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。これらの变形形態を製造するために、出発原料として、実施形態1～4の上述化合物の他、上記置換元素を含んだ化合物(例えば、 K_2CO_3 、 SrCO_3 、 Li_2CO_3 、 CaCO_3)をさらに用いてよい。

【0038】

以下、添付の図面を参照しながら本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何等限定されるものではない。

【実施例1】

【0039】

(実施例1の蛍光体)

実施例1として、Euを含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、発光イオンの賦活濃度が1～10mol%(モル%)であり、かつ、 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造である蛍光体を以下のように作製した。この実施例1の蛍光体(サンプル)に対して、粉末X線回折装置(マックスサイエンス株式会社製、MX-Lab)での粉末X線回折測定と、分光蛍光光度計(日本分光株式会社製、FP-6500)

10

20

30

40

50

での蛍光特性評価を行った。なお、後述の実施例や比較例についても同一の装置を用いて同様の評価を行った。

【0040】

(実施例1の蛍光体の製造方法)

出発原料に Na_2CO_3 (株式会社豊島製作所製)、 MgO (関東化学株式会社製)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (関東化学株式会社製)、 Eu_2O_3 (信越化学工業株式会社製)を用い、それらをアセトンで湿式混合し、その混合物をアルミナポートに移し、400、4時間空气中で仮焼成した。その後、当該混合物を粉砕し、 Ar/H_2 (95%/5%) 雰囲気下のアークイメージング炉(出力150A)で数秒間焼成した。なお、 Eu_2O_3 を添加する分量を適宜調節し、前記発光イオンの濃度がそれぞれ1mol%、2.5mol%、5mol%、10mol%となるように、蛍光体を合成した。

10

【0041】

(実施例1の蛍光体のXRDパターン)

図1は、実施例1の粉末X線回折パターンを示す。 Eu 濃度が1mol%から10mol%まで、ほぼ同様の位置でピークを有すること、及び、 Eu 濃度が2.5mol%のときに回折パターンが最も強く明白になることが確認された。これにより、実施例1のいずれの濃度条件でも、同様の結晶構造(後述のオリビン関連構造)が得られており、 Eu 濃度が2.5mol%のときに上記構造として最適な状態となっていることが推察される。

【0042】

(実施例1の蛍光体のリートベルト解析)

Eu 濃度が2.5mol%のときの回折パターンを利用してリートベルト(Rietveld)解析を行った。図2はその解析結果を示す。具体的には、図2の上段がリートベルト解析により得られたパターンを示す一方、図2の中段が実際に観測された回折パターンを示す。さらに、図2の下段は、上段(解析結果)と中段(実際の観測結果)との不一致具合を示すものであり、この図から双方がよく一致することが確認された。

20

【0043】

(実施例1の蛍光体の結晶構造)

図3は、上述のリートベルト解析によって得られた実施例1の合成物の結晶構造を示す。図3に示す結晶構造では、酸化物イオンの六方最密充填構造の隙間に、陽イオンが入る四面体サイト(PO_4 配位の四面体)及び二種類の八面体サイトを有する。図3では、結晶構造を見やすくするため、主となる第1の八面体のみを立体的に示す一方、従となる第2の八面体は、中心に位置する陽イオンのみを示す。

30

【0044】

この図3に示す結晶構造から、実施例1の蛍光体が、これと同種の従来の蛍光体が有する結晶構造(図18を参照)とは全く異なった結晶構造(すなわち、オリビン関連構造)を有していることが観察された。また、この解析結果によれば、 $a = 10.2701(8)$ 、 $b = 6.1729(5)$ 、 $c = 4.9347(4)$ とする斜方晶である。空間群は Pnma (No.62)である。

【0045】

(実施例1の蛍光体の蛍光特性)

図4は、実施例1の蛍光体の蛍光特性を示した図である。ここで、図4中、左側の破線で示したスペクトルは実施例1の励起スペクトルである一方、右側の実線で示したスペクトルは当該励起スペクトルに対応した発光スペクトルである。また、図4では、異なる Eu 濃度(1mol%、2.5mol%、5mol%、及び10mol%)を有した蛍光体の蛍光特性を示す。なお、励起スペクトル及び発光スペクトルの表示方法は、後述の実施例でも同様である。

40

【0046】

この図4より、実施例1の蛍光体は、紫外から青色の領域(300nm~460nm)の光強度を主に有する光で励起し、赤色の発光(具体的には、620nm近くにピークを持った発光スペクトル)を示す。なお、最も高い発光強度を示したのは Eu 濃度が2.5

50

mol% のときであり、Eu 濃度が 5 mol%、1 mol%、10 mol% の順で発光強度の低下が確認された。なお、表 1 は、実施例 1 における各濃度条件での発光強度（任意単位； a . u . ）及びピークでの発光波長（nm）を定量的に示す

【 0 0 4 7 】

【表 1】

Eu (mol%)	発光波長 (nm)	発光強度 (a.u.)
1	623.4	130.2
2.5	623.2	156.2
5	624.3	142.4
10	624.2	71.35

10

【 0 0 4 8 】

（実施例 1 の蛍光体の熱消光）

図 5 は、実施例 1 の蛍光体（Eu 濃度が 2 . 5 mol% の場合）の熱消光特性を示す。熱消光とは、サーマル・クエンチングとも呼ばれ、熱（高温環境）によって発光量が低下する現象を意味する。図 5 より、蛍光体の周囲温度が 150 になったときでも、室温（25）時の 86% 程度まで維持されている。この結果は当該蛍光体の実用化に支障とならないレベルである。

20

【 0 0 4 9 】

（実施例 1 の蛍光体の粒子）

図 6 は、実施例 1 の蛍光体（Eu 濃度が 2 . 5 mol% の場合）の粒子を示す SEM 画像である。アークイメージング炉などを用いて出発原料の混合物を熔融した場合、その結果物は、通常、融液が固まった状態（球状などの表面積の比較的小さい状態）で得られるので、蛍光体として使用できないと考えられた。しかし、実施例 1 の試料では、熔融後、冷却を行っているせいか、図 6 に示すように、粉末として得られることが分かった。さらに、この粉末の粒子サイズが、LED 用蛍光体として最適とされる 5 μm ~ 15 μm であることも判明した。

30

【実施例 2】

【 0 0 5 0 】

（実施例 2 の蛍光体）

第 2 実施例として、実施例 1 の蛍光体のように、Eu を含んだ発光イオンによって賦活された Na Mg P O₄ であるが、P の一部が Si で置換されている蛍光体を以下のように作製した。

【 0 0 5 1 】

（実施例 2 の蛍光体の製造方法）

実施例 2 では、実施例 1 で使用した出発原料の他に、SiO₂（関東化学株式会社製）を用いた。これらの原料を用いて、実施例 1 の場合と同様に湿式混合、仮焼成、及びアークイメージング炉での焼成を行った。なお、Eu₂O₃ 及び SiO₂ を添加する分量を適宜調節し、Eu 濃度及び Si 濃度の異なる蛍光体を合成した。

40

【 0 0 5 2 】

（実施例 2 の蛍光体の XRD パターン）

図 7 は、実施例 2 の粉末 X 線回折パターンを示す。（Eu, Si）の濃度が（1 mol% , 1 mol%）、（2 . 5 mol% , 2 . 5 mol%）、（5 mol% , 5 mol%）、（10 mol% , 10 mol%）のいずれの条件でも、ほぼ同様の位置でピークを有す

50

ること、及び、(Eu, Si)の濃度が1mol%~2.5mol%のときに回折パターンが強く明白になることが確認された。これにより、実施例2のいずれの濃度条件でも、実施例1と同様の結晶構造(オリビン関連構造)が得られており、(Eu, Si)の濃度が(2.5mol%, 2.5mol%)のときに上記構造として最適な状態となっていることが推察される。

【0053】

(実施例2の蛍光体の蛍光特性)

図8(a)及び(b)は、実施例2の蛍光体の蛍光特性を示した図である。特に、図8(b)は、各条件の発光強度を各条件の最大発光強度で除した規格化発光強度を示す。この図8より、実施例2の蛍光体は、紫外から青色の領域(300nm~460nm)の光強度を主に有する光で励起し、赤色(深い赤色)の発光(具体的には、625~660nm近くにピークを持った発光スペクトル)を示す。なお、最も高い発光強度を示したのはEu濃度及びSi濃度が共に2.5mol%のときである。なお、表2は、実施例2における各濃度条件での発光強度(任意単位; a.u.)を定量的に示す。表1に示した実施例1の結果と比較すると、表2に示した実施例2では、Si濃度が増加するに従って発光波長が増加(シフト)していることが分かる。なお、表2には、Eu濃度及びSi濃度が共に7mol%のときの実験結果も併せて示す。

10

【0054】

【表2】

20

Eu (mol%)	Si (mol%)	発光波長 (nm)	発光強度 (a.u.)
1	1	624.3	59.17
2.5	2.5	624.7	66.05
5	5	642.0	48.85
7	7	659.9	30.27
10	10	661.6	7.221

30

【0055】

(実施例2の蛍光体の熱消光)

図9は、実施例2の蛍光体(Eu濃度及びSi濃度が共に2.5mol%のとき)の熱消光特性を示す。図9より、蛍光体の周囲温度が150℃になったときでも、室温(25℃)時の73%程度まで維持されている。この結果は当該蛍光体の実用化に支障とならないレベルである。

【0056】

(実施例2の蛍光体の粒子)

図10は、実施例2の蛍光体(Eu濃度及びSi濃度が共に2.5mol%のとき)の粒子を示すSEM画像である。図10に示すように、合成された蛍光体は粒子状を成し、各粒子のサイズは5μm~10μmである。従って、実施例2の蛍光体も、実施例1と同様にLED用蛍光体に適した粒子状態を成すことも判明した。

40

【実施例3】

【0057】

(実施例3の蛍光体)

第3実施例として、Ce(セリウム)を含んだ発光イオンによって賦活されたNaMgPO₄を含み、発光イオンの賦活濃度が1~5mol%であり、かつ、NaMgPO₄の

50

結晶構造がオリビン関連構造である蛍光体を以下のように作製した。

【0058】

(実施例3の蛍光体の製造方法)

出発原料に Na_2CO_3 (株式会社豊島製作所製)、 MgO (関東化学株式会社製)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (関東化学株式会社製)、 CeO_2 (関東化学株式会社製)を用いた。これら原料を用いて、実施例1の場合と同様に湿式混合、仮焼成、及びアーキメーシング炉での焼成を行った。なお、 CeO_2 を添加する分量を適宜調節し、 Ce 濃度の異なる蛍光体を合成した。

【0059】

(実施例3の蛍光体のXRDパターン)

図11は、実施例3の粉末X線回折パターンを示す。 Ce 濃度が1mol%、3mol%、5mol%のいずれの条件でも、ほぼ同様の位置でピークを有すること、及び、 Ce の濃度が1mol%又は3mol%のときに回折パターンが強く明白になることが確認された。これにより、実施例3のいずれの濃度条件でも、同様の結晶構造(オリビン関連構造)が得られており、 Ce 濃度が1mol%又は3mol%のときに上記構造として最適な状態となっていることが推察される。

10

【0060】

(実施例3の蛍光体の蛍光特性)

図12は、実施例3の蛍光体の蛍光特性を示した図である。この図12の結果より、実施例3の蛍光体は、紫外域で励起し、紫色の発光を示すことが確認された。なお、最も高い発光強度を示したのは Ce 濃度が3mol%のときであった。なお、図13は、グラセライト型構造を有した従来の $\text{NaMgPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ の蛍光特性を示す(非特許文献5)。この図13中の励起スペクトル及び発光スペクトルは共に、図12に示す実施例3の各スペクトルとは全く異なったものであることが確認された。

20

【実施例4】

【0061】

(実施例4の蛍光体)

第4実施例として、 Ce 及び Tb (テルビウム)を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、前記発光イオンの各賦活濃度は1~5mol%であり、かつ、前記 NaMgPO_4 の結晶構造がオリビン関連構造である蛍光体を以下のように作製した。

30

【0062】

(実施例4の蛍光体の製造方法)

実施例4では、実施例3で使用した出発原料の他に、 Tb_4O_7 (関東化学株式会社製)を用いた。これらの原料を用いて、実施例1の場合と同様に湿式混合、仮焼成、及びアーキメーシング炉での焼成を行った。なお、 CeO_2 及び Tb_4O_7 を添加する分量を適宜調節し、 Ce 濃度及び Tb 濃度の異なる蛍光体を合成した。

【0063】

(実施例4の蛍光体のXRDパターン)

図14は、実施例4の粉末X線回折パターンを示す。 (Ce, Tb) の濃度が(3mol%, 1mol%)、(3mol%, 3mol%)、(3mol%, 5mol%)のいずれの条件でも、ほぼ同様の位置でピークを有することが確認された。これにより、実施例4のいずれの濃度条件でも、同様の結晶構造(オリビン関連構造)が得られていることが推察される。

40

【0064】

(実施例4の蛍光体の蛍光特性)

図15は、実施例4の蛍光体の蛍光特性を示した図である。この図15より、実施例4の蛍光体は、紫外域で励起し、緑色の発光(545nm近くにピークを持った発光スペクトル)を示すことが確認された。なお、最も高い発光強度を示したのは Tb 濃度が3mol%のときであった。

50

【実施例 5】

【0065】

(実施例 5 の蛍光体)

第 5 実施例として、Eu を含んだ発光イオンによって賦活された NaMgPO_4 を含み、Eu 濃度が 2.5 mol % であり、Na 又は Mg の一部が、5 mol % の濃度を有した K (カリウム) 又は Sr (ストロンチウム) で置換された蛍光体を以下のように作製した。

【0066】

(実施例 5 の蛍光体の製造方法)

実施例 5 では、実施例 1 で使用した出発原料の他に、 K_2CO_3 (関東化学株式会社製) 又は SrCO_3 (関東化学株式会社製) を用いた。これらの原料を用いて、実施例 1 の場合と同様に湿式混合、仮焼成、及びアークイメージング炉での焼成を行った。

【0067】

(実施例 5 の蛍光体の XRD パターン)

図 16 は、実施例 5 の粉末 X 線回折パターンを示す。図中の K 又は Sr のいずれの条件でも、ほぼ同様の位置でピークを有することが確認された。これにより、実施例 1 ~ 実施例 4 の NaMgPO_4 を構成する Na 又は Mg の一部を、K や Sr のような、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素で置換した場合でも、同様の結晶構造 (オリビン関連構造) が得られていることが推察される。

【0068】

(実施例 5 の蛍光体の蛍光特性)

図 17 は、実施例 5 の蛍光体の蛍光特性を示した図である。図 17 から、実施例 5 の蛍光体は、紫外から青色の領域 (300 nm ~ 460 nm) の光強度を主に有する光で励起し、赤色の発光 (具体的には、620 nm 近くにピークを持った発光スペクトル) を示す。つまり、実施例 1 と類似の蛍光特性を示すことが観察された。

【産業上の利用可能性】

【0069】

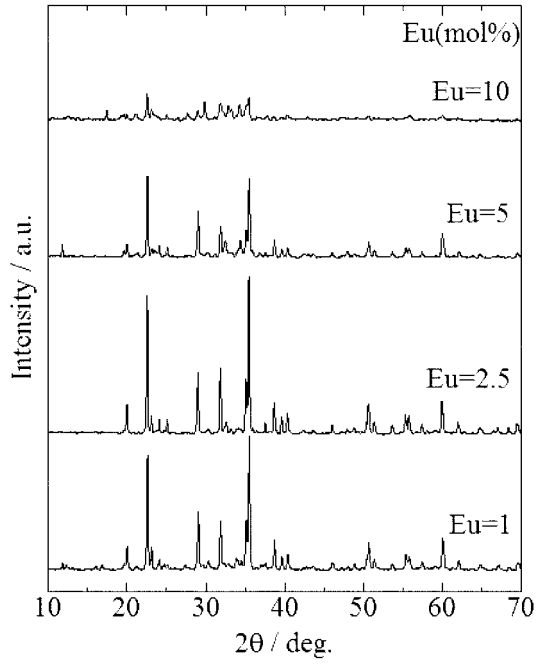
本発明により製造されたリン酸塩蛍光体は、既存の白色 LED 用赤色蛍光体の安価な代替材料として期待できる。また、本発明によれば、賦活させる発光イオンの選択や Si を添加することによって、発光色を自在に変化させることが可能になる。従って、本発明は、産業上の利用価値及び利用可能性が非常に高い。

10

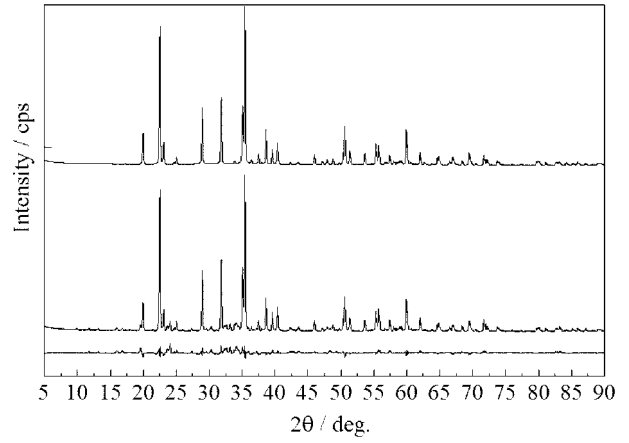
20

30

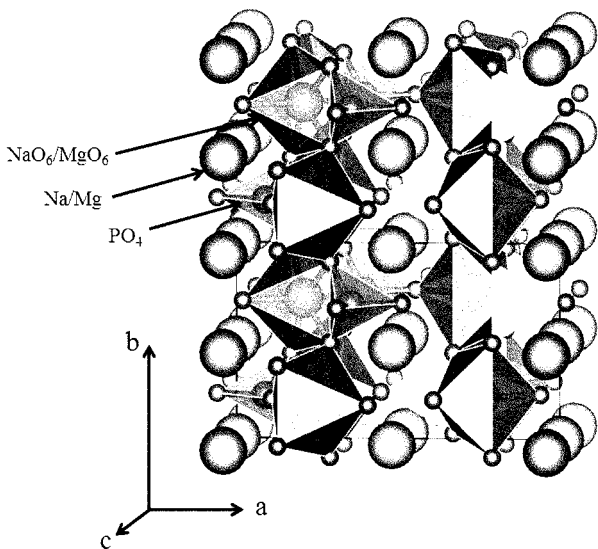
【 図 1 】



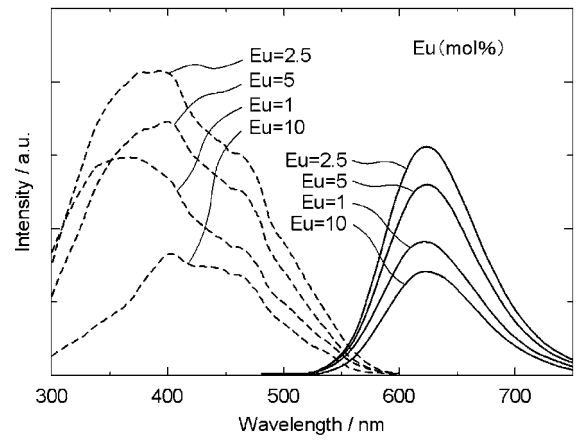
【 図 2 】



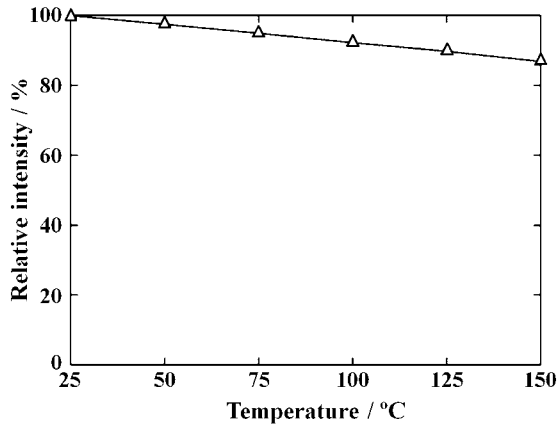
【 図 3 】



【 図 4 】



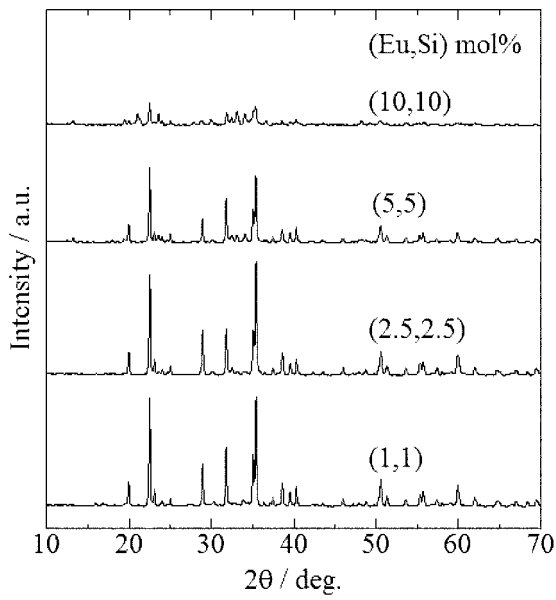
【 図 5 】



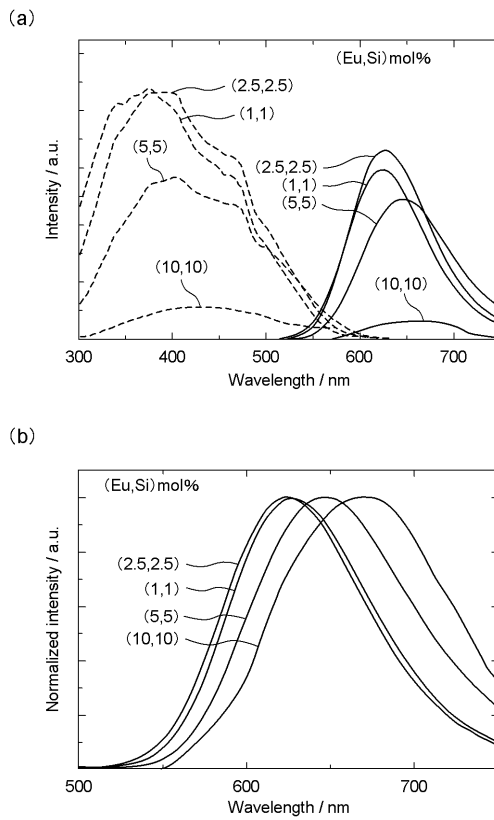
【 図 6 】



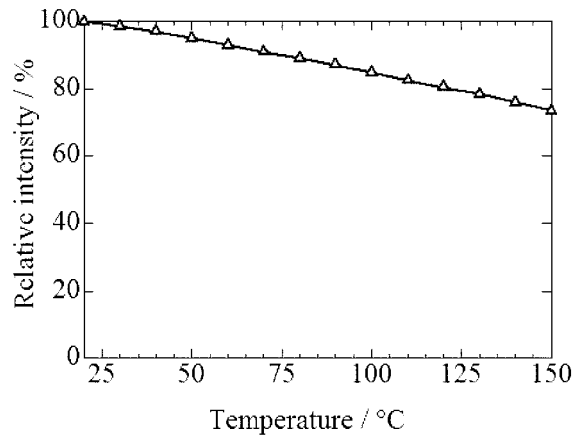
【 図 7 】



【 図 8 】



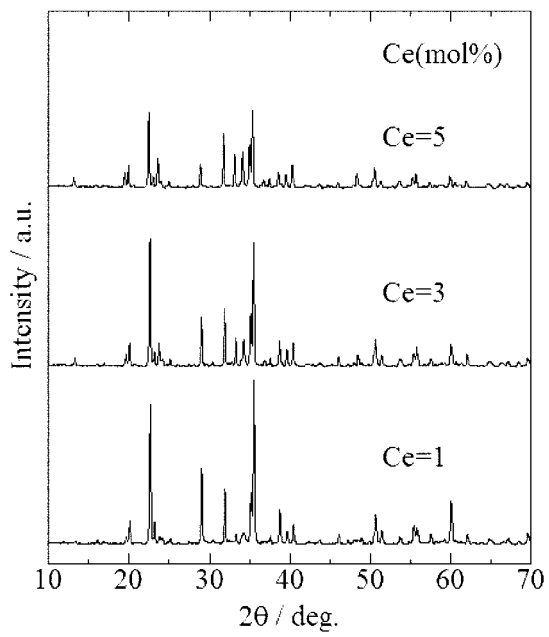
【 図 9 】



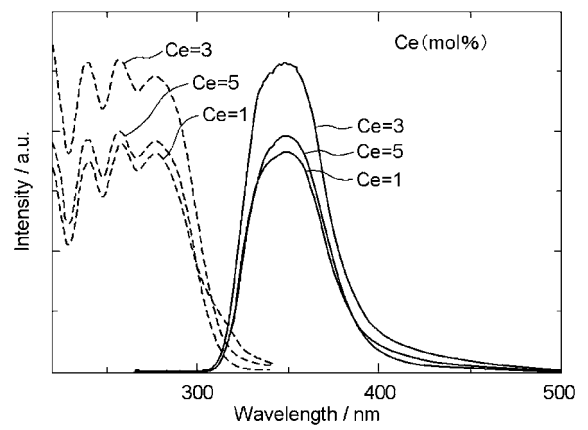
【 図 1 0 】



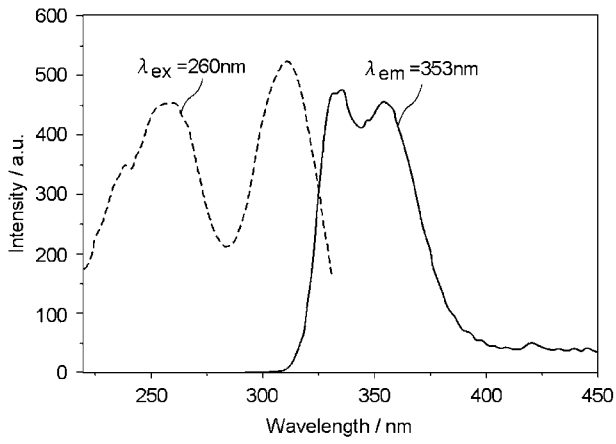
【 図 1 1 】



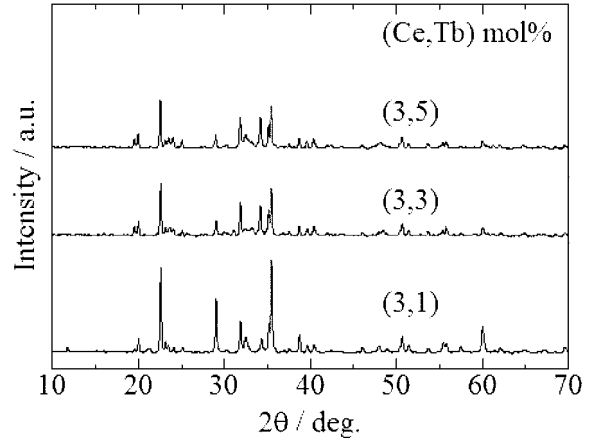
【 図 1 2 】



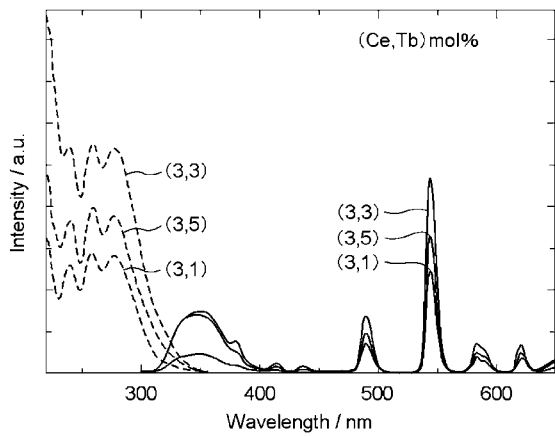
【 図 1 3 】



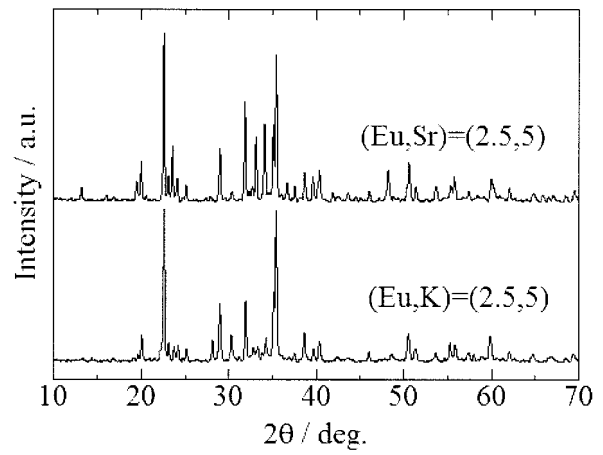
【 図 1 4 】



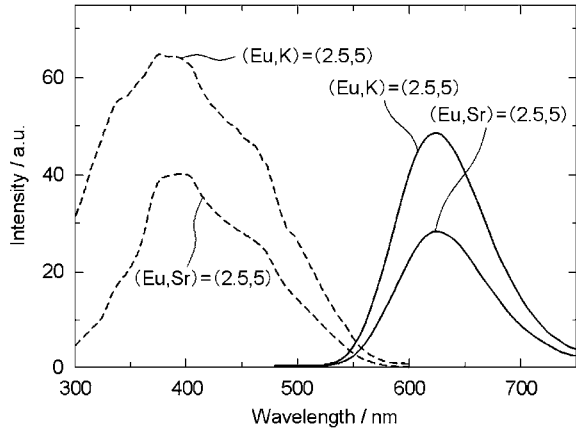
【 図 1 5 】



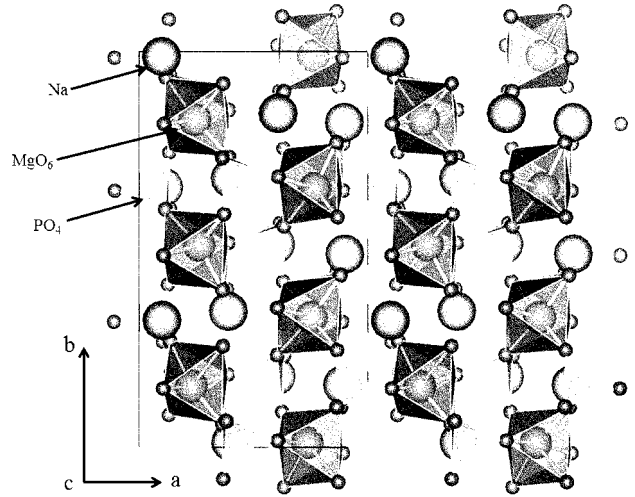
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/055633
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09K11/71(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K11/71, C09K11/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shoichi HOSOYA, "Sankabutsu Kessho Ikusei ni Okeru Fun'iki Sanso Bun'atsu Seigyo", Journal of Flux Growth, vol.6, no.2, 2011, page 72	1-6
A	K.Toda, K.Uematsu, Y.Imanari, T.Nonogawa, and M.Sato, "Search for New Vacuum-UV Phosphors", Ceramic Engineering & Science Proceedings, 2002, Vol.23, No.4, pp.861-868	1-6
A	JP 2012-167146 A (Panasonic Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims; paragraphs [0021] to [0022] (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 June, 2014 (04.06.14)		Date of mailing of the international search report 17 June, 2014 (17.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055633

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yanlin Huang, Suyin Zhang, Sun II Kim, Young Moon Yu, and Hyo Jin Seo, "Multisite Structure and Luminescence Spectra from $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ and $4f^7(^6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ Transitions in Eu^{2+} -Doped NaMgPO_4 ", Journal of the Electrochemical Society, 159(2)J23-28(2012)	1-6
A	Wanjun Tang, Donghua Chen, Haijian Yang, "Luminescence Characteristics of Energy Transfer between Ce^{3+} and Eu^{2+} in NaMgPO_4 phosphor", Applied Physics.A.Material Science & Proceeding(2011)103:pp.263-266	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 5 6 3 3									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/71(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09K11/71, C09K11/08											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	細谷正一, “酸化物結晶育成における雰囲気酸素分圧制御”, Journal of Flux Growth, Vol. 6, No. 2, 2011, pp. 72	1-6									
A	K. Toda, K. Uematsu, Y. Imanari, T. Nonogawa, and M. Sato, “Search for New Vacuum-UV Phosphors”, Ceramic Engineering & Science Proceedings, 2002, Vol. 23, No. 4, pp. 861-868,	1-6									
A	JP 2012-167146 A(パナソニック株式会社)2012.09.06, 【特許請求の範囲】, 【0021】 ~ 【0022】 (ファミリーなし)	1-6									
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 04.06.2014		国際調査報告の発送日 17.06.2014									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 磯貝 香苗	4Z 9607								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3480								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2014/055633

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	Yanlin Huang, Suyin Zhang, Sun II Kim, Young Moon Yu, and Hyo Jin Seo, "Multisite Structure and Luminescence Spectra from $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ and $4f^7(^6P_{7/2}) \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ Transitions in Eu^{2+} -Doped NaMgPO_4 ", Journal of the Electrochemical Society, 159(2) J23-28 (2012)	1-6
A	Wanjun Tang, Donghua Chen, Haijian Yang, "Luminescence Characteristics of Energy Transfer between Ce^{3+} and Eu^{2+} in NaMgPO_4 phosphor", Applied Physics. A. Material Science & Proceeding (2011) 103 : pp. 263-266	1-6

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 上松 和義

新潟県新潟市西区五十嵐二の町 8 0 5 0 番地 国立大学法人新潟大学 工学部内

(72)発明者 石垣 雅

新潟県新潟市西区五十嵐二の町 8 0 5 0 番地 国立大学法人新潟大学 工学部内

Fターム(参考) 4H001 CA04 CF02 XA08 XA11 XA12 XA15 YA03 YA19 YA20 YA38
YA58 YA63 YA65

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。