

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5366200号
(P5366200)

(45) 発行日 平成25年12月11日(2013.12.11)

(24) 登録日 平成25年9月20日(2013.9.20)

(51) Int.Cl. F I
C09K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 B
C09K 11/59 (2006.01) C O 9 K 11/59 C P R

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-56671 (P2009-56671)	(73) 特許権者	899000057
(22) 出願日	平成21年3月10日 (2009.3.10)		学校法人日本大学
(65) 公開番号	特開2010-209210 (P2010-209210A)		東京都千代田区九段南四丁目8番24号
(43) 公開日	平成22年9月24日 (2010.9.24)	(74) 代理人	230100022
審査請求日	平成24年2月24日 (2012.2.24)		弁護士 山田 勝重
		(74) 代理人	230100055
			弁護士 山田 克巳
		(74) 代理人	230100011
			弁護士 山田 博重
		(74) 代理人	100084319
			弁理士 山田 智重
		(72) 発明者	小嶋 芳行
			東京都千代田区九段南四丁目8番24号
			学校法人日本大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法、非晶質赤色蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタケイ酸ナトリウムを含む溶液と、塩化ユウロピウム (I I I) 6 水和物及び塩化カルシウムを含む溶液とを 2 0 ~ 9 0 ° C で 1 ~ 1 2 0 分間攪拌混合することによる溶液反応により得られた蛍光体前駆体を 8 0 0 ~ 9 3 0 で焼成し、一般式 $C a_x E u_y S i O_{2+x+1.5y}$ (式中、 $0.6 \leq x+1.5y \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$) で表される非晶質赤色蛍光体を得ることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】

前記蛍光体前駆体は電気炉に導入することによって焼成することを特徴とする請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】

前記蛍光体前駆体は 8 0 0 ° C、8 7 0 ° C、又は、9 0 0 ° C に維持した前記電気炉に導入することによって焼成することを特徴とする請求項2に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれに記載の蛍光体の製造方法により得られることを特徴とする非晶質赤色蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な蛍光体の製造方法及び非晶質赤色蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

白色LEDは、近紫外線や青色光を発するLEDと、LEDの発する光を吸収して、赤色に発光する蛍光体および緑色に発光する蛍光体とを組み合わせで作製されている。

白色LEDに使用される赤色蛍光体としては、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ （以下、「CASN」と略記する）が知られている。しかし、CASNは1200～2200の高温で合成されるため、特別な設備が必要となる。また、原料として、カルシウム、アルミニウム、珪素の窒化物を使用しており（特許文献1参照）、これらは一般的に高価である。このため、得られる蛍光体も高価になる。

10

そこで、安価で簡単に作製できる赤色蛍光体が望まれている。

【0003】

一方、比較的低温で蛍光体を合成する方法としては、メタケイ酸ナトリウム水溶液を原料としたゾルゲル法により得られたゲルを、還元性雰囲気中で800～1400で焼成し、 $m\text{M}1\text{O} \cdot n\text{M}2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ （式中、M1は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上、M2は、Mg及びZnから選ばれる1以上、 $0.5 \leq m \leq 3.5$ 、 $0.5 \leq n \leq 2.5$ ）で表される、146nmで励起すると青色に発光するケイ酸塩蛍光体を製造する方法（例えば特許文献2参照）や、pH1～3にしたメタケイ酸ナトリウム水溶液とアルカリ性水溶液を反応させて得られた前駆体を、1260で焼成し、 $(\text{Zn}_{(2-x)}\text{Mn}_x)\text{SiO}_4$ （式中、 $0 < x < 0.3$ ）で表される、146nmで励起すると緑色に発光するPDPパネル用ケイ酸亜鉛マンガン蛍光体を製造する方法（例えば特許文献3参照）が提案されている。

20

【0004】

しかしながら、これらの蛍光体は励起光が146nmの紫外線であるため主としてPDP用であり、また、赤色蛍光体を開示するものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-336253号公報

【特許文献2】特開2005-89688号公報

【特許文献3】特開2006-321692号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで本発明の目的は、合成に特殊な装置を必要とせず、比較的低温で合成できる、近紫外から青色で励起すると赤色に発光する蛍光体およびその製造方法を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の蛍光体の製造方法のうち請求項1に係るものは、メタケイ酸ナトリウムを含む溶液と、塩化ユウロピウム(III)6水和物及び塩化カルシウムを含む溶液とを20～90℃で1～120分間攪拌混合することによる溶液反応により得られた蛍光体前駆体を800～930で焼成し、一般式 $\text{Ca}_x\text{Eu}_y\text{SiO}_{2+x+1.5y}$ （式中、 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.33$ ）で表される非晶質赤色蛍光体を得ることを特徴とする。

40

【0008】

請求項2に係るものは、請求項1の蛍光体の製造方法において、蛍光体前駆体は電気炉に導入することによって焼成することを特徴とする。

【0009】

請求項3に係るものは、請求項2に記載の蛍光体の製造方法において、蛍光体前駆体は

50

800°C、870°C、又は、900°Cに維持した前記電気炉に導入することによって焼成することを特徴とする。

【0011】

請求項4に係る蛍光体は、請求項1から3のいずれかの蛍光体の製造方法により得られることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、非晶質赤色蛍光体を800～930 で合成できるので、特殊な装置を必要としない。

また、蛍光体が非晶質であるため、CASNなどの結晶性蛍光体であれば濃度消光が発生するような付活剤の添加量であっても、濃度消光が起きない。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実施例1の蛍光体のX線回折図形を示す

【図2】実施例1の蛍光体の励起及び発光スペクトルを示す

【図3】実施例1～4の蛍光体の発光スペクトルを示す

【図4】実施例5、6及び比較例1、2の蛍光体のX線回折図形を示す

【図5】実施例5、6及び比較例1、2の蛍光体の発光スペクトルを示す

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の蛍光体の製造方法は、まず、溶液反応により蛍光体前駆体を製造する。具体的には、Si原料を含む溶液と、Eu(III)原料とM1原料を含む溶液とを反応させることにより、蛍光体前駆体を製造することができる。

【0016】

Si原料としては、オルトケイ酸ナトリウム9水和物、水ガラス、アルコキシシランなどが挙げられるが、安価で反応しやすいオルトケイ酸ナトリウム9水和物が好ましい。

Si原料を溶解させる溶媒としては、アルコールなどの有機溶媒、水などが挙げられるが、Si原料がオルトケイ酸ナトリウム9水和物、水ガラスの場合は水、アルコキシシランの場合は有機溶媒が好ましい。

【0017】

M1原料としては、M1元素の塩またはアルコキシドが挙げられる。M1の塩としては、溶媒に溶解すれば特に限定されず、塩化物、硝酸塩、酢酸塩などが挙げられる。M1のアルコキシドのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

M1原料を溶解させる溶液としては、アルコールなどの有機溶媒、水などが挙げられるが、Si原料を溶解させた溶媒と同じものを用いるのが好ましい。

【0018】

Eu(III)原料としては、Eu(III)の塩またはアルコキシドが挙げられる。Eu(III)の塩としては、溶媒に溶解すれば特に限定されず、塩化ユウロピウム6水和物、硝酸ユウロピウム6水和物などが挙げられる。Eu(III)のアルコキシドのアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピオキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0019】

Si原料、M1原料、Eu(III)原料の配合比は、得ようとする蛍光体のSi:M1:Eu(III)のモル比とほぼ同じにすればよい。

Si原料を含む溶液と、Eu(III)原料及びM1原料を含む溶液とを、通常20～90、好ましくは40～60 で、通常1～120分間、好ましくは10～60分間、攪拌混合することにより白色生成物が生成する。

【0020】

この生成物をろ過することにより固体が得られる。得られた固体を水または有機溶媒により洗浄した後、必要に応じて300 以下で乾燥することにより、蛍光体前駆体が得ら

10

20

30

40

50

れる。

【0021】

本発明においては、得られた蛍光体前駆体を800～930、好ましくは860～910、特に好ましくは865～875の温度で焼成し、蛍光体前駆体に含まれる付着水、構造水およびOH基をほぼ完全に除去して、非晶質蛍光体を得ることが特徴である。

【0022】

焼成時間が短すぎると蛍光体前駆体に含まれる水およびOH基をほぼ完全に除去することができない。一方、焼成時間が長すぎるとウォラストナイトの結晶が生成するので、非晶質が維持される程度の時間であることが必要である。焼成時間は、焼成に供される蛍光体前駆体の量や蛍光体前駆体の乾燥状態などにより異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10～70分間、特に好ましくは10～30分間である。

焼成は、大気雰囲気などの酸化雰囲気で行う。還元雰囲気だとEu(III)がEu(II)に還元され、蛍光体の発光色が赤色ではなくなるので好ましくない。

【0023】

このようにして得られる蛍光体は、非晶質であり、一般式 $M_{1-x}Eu_ySiO_{2+x+1.5y}$ で表される。

一般式中、M1は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上の元素を表し、x、yは、 $0.6 < x + 1.5y < 0.9$ 、好ましくは $0.7 < x + 1.5y < 0.8$ で表される数である。酸素は $2 + x + 1.5y$ で表される量より欠損していてもよい。また、一般式で表される非晶質蛍光体は、蛍光体1モルに対し、水換算で0.1モル未満の水またはOH基を含んでいてもよいが、含まないのが好ましい。

【0024】

蛍光体の組成は、得られた非晶質蛍光体が塩酸に溶解しにくいことから、蛍光体前駆体のCa、Eu及びSiの量を測定し、焼成によってこれらの元素は揮発しないとして、蛍光体の組成を決定した。蛍光体前駆体の組成は、蛍光体前駆体を塩酸で溶解した後、ICP（誘導結合プラズマ発光分析）などによりCa、Eu及びSiの量を測定することにより割合を決定した。Oの割合は、便宜的に、Caのモル数に対して1倍、Euのモル数に対して1.5倍、Siのモル数に対して2倍して得られた数を和することにより決定した。また、非晶質蛍光体に含まれる水及びOH基の量は、TG（示差熱分析）の100～800の減量により決定した。

【0025】

蛍光体为非晶質であることは、X線回折により確認することができる。

このようにして得られる本発明の非晶質蛍光体は、395nmの近紫外線により励起され、600～620nmの範囲に主発光ピークを有する。

【0026】

本発明の非晶質赤色蛍光体は、近紫外線の照射により、赤色に高い発光強度を示すので、近紫外線LEDを用いた白色LEDに極めて有用である。

【実施例1】

【0027】

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

塩化カルシウム（例えば関東化学株式会社製）1.1321g（0.05モル）を純水200mlに溶解した溶液に塩化ユウロピウム(III)6水和物（例えば関東化学株式会社製）1.1956g（0.016モル）を固体で添加、溶解させてこの溶液を50に保持した。

【0028】

メタケイ酸ナトリウム9水和物（ナカライテスク（株）製）3.6723g（0.066モル）を純水200mlに溶解して、50に保持した。塩化カルシウムと塩化ユウロピウムを含む溶液と、メタケイ酸ナトリウムを含む溶液とを混合したところ白色生成物が得られた。これを50に保持しながら、30分間攪拌して反応を完結させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

反応生成物を吸引ろ過し、得られた固体を純水 1 0 0 m l で洗浄、ろ過した後、40 で 24時間乾燥させ、蛍光体前駆体を得た。得られた蛍光体前駆体の組成を I C P を用いて測定した結果、C a O : 1 5 . 3 m a s s % , E u ₂ O ₃ : 2 2 . 9 m a s s % , S i O ₂ : 3 7 . 0 m a s s % , H ₂ O : 2 4 . 8 m a s s % であった。

【 0 0 3 0 】

得られた蛍光体前駆体を 8 7 0 に維持した電気炉に導入し、3 0 分間焼成を行い、蛍光体を得た。得られた蛍光体の T G における 1 0 0 ~ 8 0 0 の減量は観察されず、蛍光体の組成は C a _{0 . 4 4} E u _{0 . 2 1} S i O _{2 . 7 6} であった。

【 0 0 3 1 】

得られた蛍光体の結晶性を C u - K を用いる X 線回折により確認した。結果を図 1 に示す。図 1 より明らかなように得られた蛍光体は非晶質であった。また、得られた蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを日立社製 F - 4 5 0 0 を用いて測定した。この結果を図 2 に示す。さらに、得られた蛍光体に 3 9 5 n m の近紫外線を照射したところ、波長 6 1 3 n m 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。

【 実施例 2 】

【 0 0 3 2 】

塩化カルシウムを 1 . 0 2 8 6 g (0 . 0 4 4 モル)、塩化ユウロピウム (I I I) 6 水和物を 1 . 3 9 6 6 g (0 . 0 1 9 モル)、メタケイ酸ナトリウムを 3 . 5 7 4 8 g (0 . 0 6 3 モル) とした他は、実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【 0 0 3 3 】

得られた蛍光体の組成は C a _{0 . 3 8} E u _{0 . 3 3} S i O _{2 . 8 7 5} で、X 線回折の結果、非晶質であった。また、得られた蛍光体に 3 9 5 n m の近紫外線を照射したところ、波長 6 1 3 n m 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。

【 実施例 3 】

【 0 0 3 4 】

塩化カルシウムを 0 . 8 3 7 2 g (0 . 0 3 6 モル)、塩化ユウロピウム (I I I) 6 水和物を 1 . 7 6 8 3 g (0 . 0 2 4 モル)、メタケイ酸ナトリウム 3 . 3 9 4 5 g (0 . 0 6 0 モル) とした他は、実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【 0 0 3 5 】

得られた蛍光体の組成は C a _{0 . 1 7} E u _{0 . 3 1} S i O _{2 . 6 3 5} で、X 線回折の結果、非晶質であった。また、得られた蛍光体に 3 9 5 n m の近紫外線を照射したところ、波長 6 1 3 n m 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。

【 実施例 4 】

【 0 0 3 6 】

塩化カルシウムを 1 . 4 7 9 6 g (0 . 0 6 3 モル)、塩化ユウロピウム (I I I) 6 水和物を 0 . 5 2 0 9 g (0 . 0 0 7 モル)、メタケイ酸ナトリウム 3 . 9 9 9 5 g (0 . 0 7 0 モル) とした他は、実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【 0 0 3 7 】

得られた蛍光体の組成は C a _{0 . 7 0} E u _{0 . 1 0} S i O _{2 . 8 5} で、X 線回折の結果、非晶質であった。また、得られた蛍光体に 3 9 5 n m の近紫外線を照射したところ、波長 6 1 3 n m 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。

【 実施例 5 】

【 0 0 3 8 】

実施例 1 において、得られた蛍光体前駆体を 8 0 0 に維持した電気炉に導入した他は実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【 0 0 3 9 】

得られた蛍光体の結晶性を X 線回折により確認したところ、非晶質であった。結果を図 5 に示す。また、得られた蛍光体に 3 9 5 n m の近紫外線を照射したところ、発光波長 6 1 3 n m 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 4 に示す。

10

20

30

40

50

【実施例 6】

【0040】

実施例 1 において、得られた蛍光体前駆体を 900 に維持した電気炉に導入した他は実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【0041】

得られた蛍光体の結晶性を X 線回折により確認したところ、非晶質であった。結果を図 5 に示す。また、得られた蛍光体に 395 nm の近紫外線を照射したところ、発光波長 613 nm 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 4 に示す。

【0042】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、得られた蛍光体前駆体を 700 に維持した電気炉に導入した他は実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。得られた蛍光体の結晶性を X 線回折により確認したところ、非晶質であった。結果を図 5 に示す。また、得られた蛍光体に 395 nm の近紫外線を照射したところ、発光波長 613 nm 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 4 に示す。得られた蛍光体の TG における 100 ~ 800 の減量を H₂O 換算すると、蛍光体 1 モルに対して 0.1 モルの水に相当した。

【0043】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、得られた蛍光体前駆体を 950 に維持した電気炉に導入した他は実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【0044】

得られた蛍光体の結晶性を X 線回折により確認したところ、ウォラストナイトが生成していた。結果を図 5 に示す。また、得られた蛍光体に 395 nm の近紫外線を照射したところ、発光波長 613 nm 付近に発光が確認された。このときの発光スペクトルを図 4 に示す。

【産業上の利用可能性】

【0045】

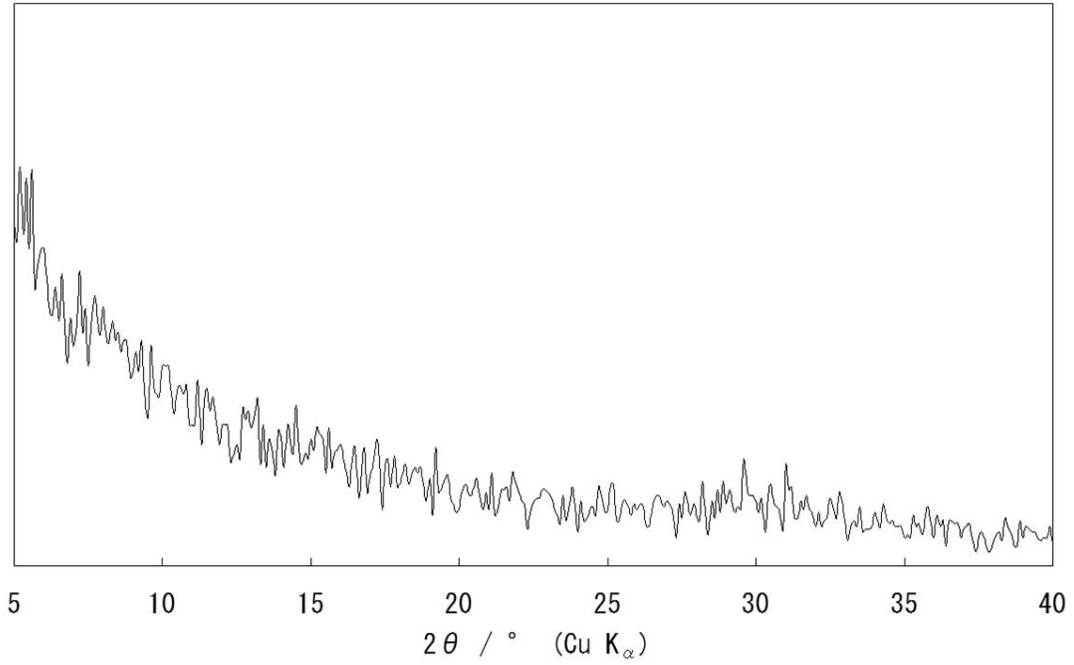
本発明により得られる非晶質赤色蛍光体は、近紫外線の照射により、赤色に高い発光強度を示すので、近紫外線 LED を用いた白色 LED に極めて有用である。また、EL 素子用の蛍光体、バックライト用のパネル、面発光体、照明体、掲示板などに用いられる。

10

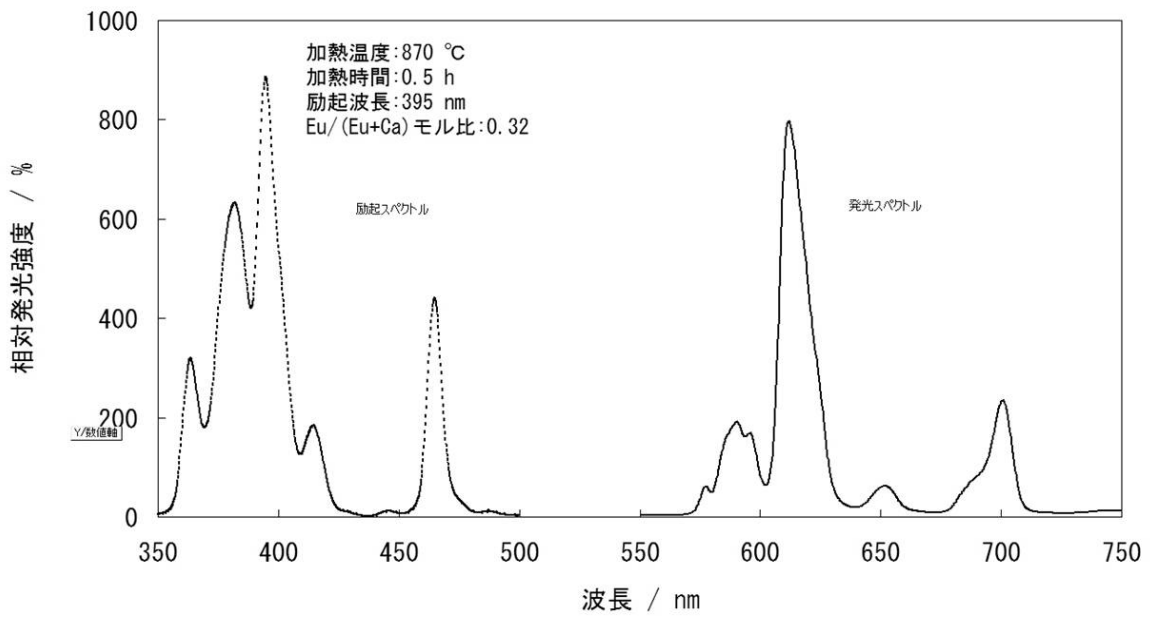
20

30

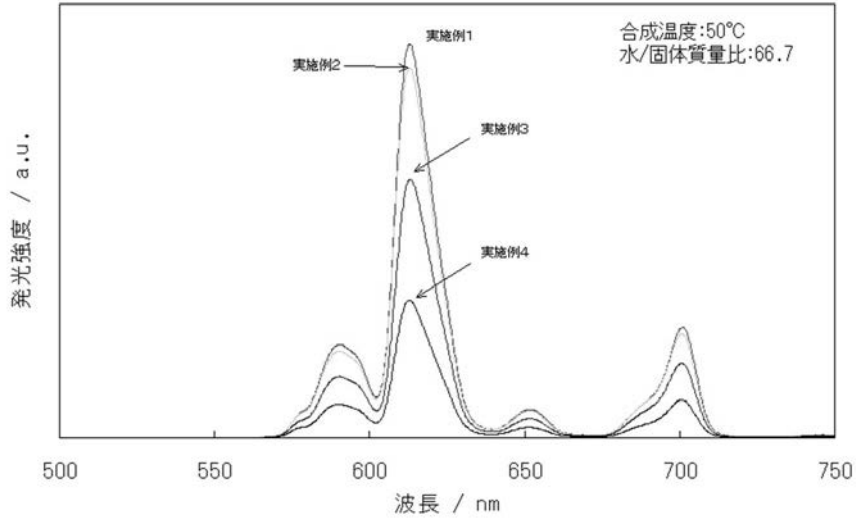
【 図 1 】



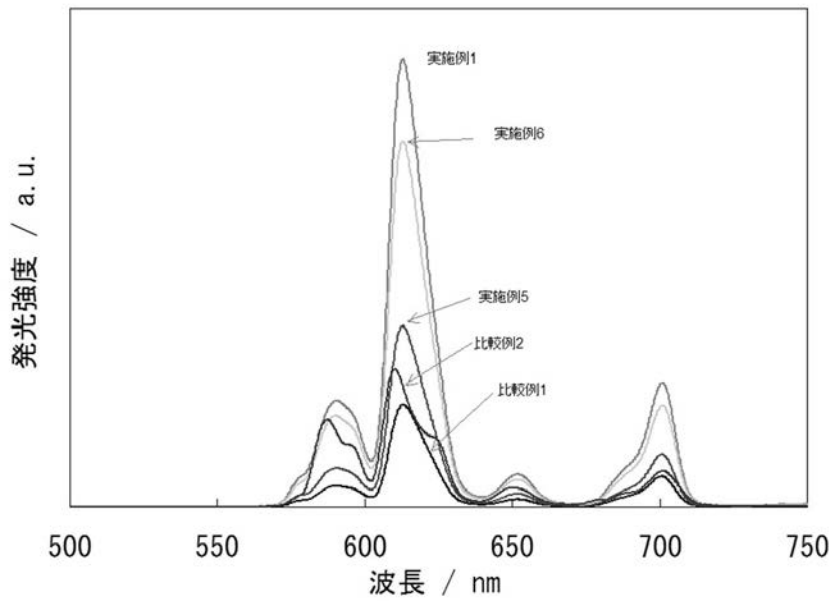
【 図 2 】



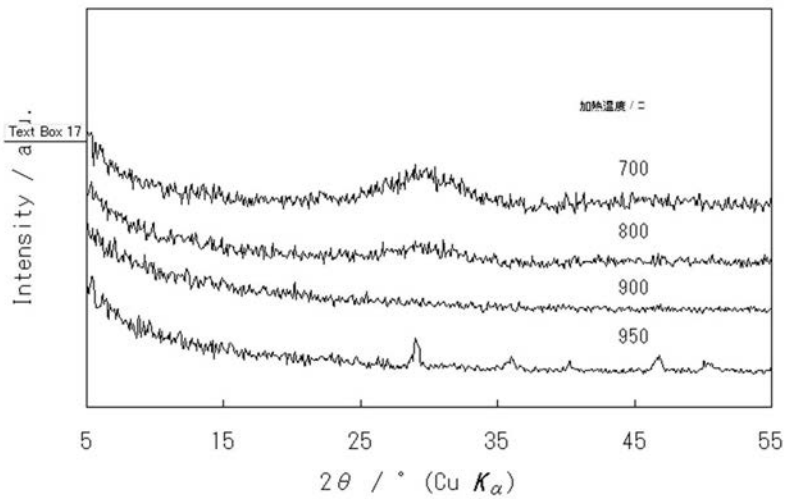
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開昭64-033029(JP,A)

特開2004-296434(JP,A)

特開2005-89688(JP,A)

Y.Nageno et al, "Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of Eu³⁺ in alkali and alkaline earth glasses", Journal of Non-Crystalline Solids, 1994年, vol.164(1994), pp.288-294

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/08

C09K 11/59