

(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2010-209210

(P2010-209210A)

(43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B	4H001
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59	CPR	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2009-56671 (P2009-56671)</p> <p>(22) 出願日 平成21年3月10日 (2009.3.10)</p>	<p>(71) 出願人 899000057 学校法人日本大学 東京都千代田区九段南四丁目8番24号</p> <p>(74) 代理人 230100022 弁護士 山田 勝重</p> <p>(74) 代理人 230100055 弁護士 山田 克巳</p> <p>(74) 代理人 230100011 弁護士 山田 博重</p> <p>(74) 代理人 100084319 弁理士 山田 智重</p> <p>(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</p> <p>Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA08 XA14 XA20 YA63</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法、非晶質赤色蛍光体

(57) 【要約】

【課題】非晶質赤色蛍光体の新規な製造方法を提案する。

【解決手段】溶液法により得られた蛍光体前駆体を $800 \sim 930$ で焼成することを特徴とする一般式 $M_1 x E u_y S i O_{2+x+1.5y}$ (式中、M1は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上の元素、 $0.6 \leq x+1.5y \leq 0.9$) で表される非晶質赤色蛍光体の製造方法および一般式 $M_1 x E u_y S i O_{2+x+1.5y}$ (式中、M1は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上の元素、 $0.6 \leq x+1.5y \leq 0.9$) で表される非晶質赤色蛍光体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶液反応により得られた蛍光体前駆体を $800 \sim 930$ で焼成し、一般式 $M_1 x E u_y S i O_2 + x + 1 . 5 y$ (式中、 M_1 は、 $C a$ 、 $S r$ 及び $B a$ から選ばれる 1 以上の元素、 $0 . 6 x + 1 . 5 y 0 . 9$) 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】

前記溶液反応において、 $S i$ 原料がメタケイ酸ナトリウム、水ガラスまたはアルコキシシランであり、 $E u$ 原料が $E u (III)$ の塩またはアルコキシドであり、 M_1 原料が M_1 元素の塩またはアルコキシドであ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。

10

【請求項 3】

前記一般式において、 M_1 が $C a$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 4】

前記蛍光体前駆体の焼成温度を $860 \sim 880$ とすることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 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。

【請求項 6】

一般式 $M_1 x E u_y S i O_2 + x + 1 . 5 y$ (式中、 M_1 は、 $C a$ 、 $S r$ 及び $B a$ から選ばれる 1 以上の元素、 $0 . 6 x + 1 . 5 y 0 . 9$) で表される非晶質赤色蛍光体。

20

【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。

30

白色 LED に使用される赤色蛍光体としては、 $C a A l S i N_3 : E u$ (以下、「 $C A S N$ 」と略記する) が知られている。しかし、 $C A S N$ は $1200 \sim 2200$ 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。

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 $800 \sim 1400$ で焼成し、 $m M_1 O \cdot n M_2 O \cdot 2 S i O_2$ (式中、 M_1 は、 $C a$ 、 $S r$ 及び $B a$ から選ばれる 1 以上、 M_2 は、 $M g$ 及び $Z n$ から選ばれる 1 以上、 $0 . 5 m 3 . 5$ 、 $0 . 5 n 2 . 5$) で表される、 146 nm 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、 $p H 1 \sim 3$ 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、 $(Z n_{(2-x)} M n_x) S i O_4$ (式中、 $0 < x 0 . 3$) で表される、 146 nm 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。

40

【0004】

しかしながら、これらの蛍光体は励起光が 146 nm の紫外線であるため主として P D

50

P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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

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、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 $M_1 x E u_y S i O_{2+x+1.5y}$ （式中、 M_1 は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上の元素、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 0.9$ ）で表される非晶質赤色蛍光体を得ることを特徴とする。

【0008】

20

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、前記溶液反応において、Si原料がメタケイ酸ナトリウム、水ガラスまたはアルコキシシランであり、Eu原料がEu(III)の塩またはアルコキシドであり、 M_1 原料が M_1 元素の塩またはアルコキシドであることを特徴とする。

【0009】

請求項3に係るものは、請求項1または2に記載の蛍光体の製造方法において、前記一般式において、 M_1 がCaであることを特徴とする。

【0010】

請求項4に係るものは、請求項1ないし3のいずれかに記載の蛍光体の製造方法において、前記蛍光体前駆体の焼成温度を860~880とする。

30

【0011】

請求項5に係る蛍光体は、請求項1から4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。

【0012】

請求項6に係る非晶質赤色蛍光体は、一般式 $M_1 x E u_y S i O_{2+x+1.5y}$ （式中、 M_1 は、Ca、Sr及びBaから選ばれる1以上の元素、 $0.6 < x < 1.5$ 、 $0 < y < 0.9$ ）で表さ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。

40

また、蛍光体为非晶質であるため、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

50

【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、蛍光体前駆体を得られる。

【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 $M_1 x E u_y S i O_2 + x + 1.5 y$ 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、 $0.6 x + 1.5 y \leq 0.9$ 、好ましくは $0.7 x + 1.5 y \leq 0.8$ で表される数

10

20

30

40

50

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。

10

【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、395 nm の近紫外線により励起され、600 ~ 620 nm 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】

20

【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）1.1321 g（0.05 モル）を純水 200 ml 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）1.1956 g（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）3.6723 g（0.066 モル）を純水 200 ml に溶解して、50 に保持した。酸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。

30

【0029】

反応生成物を吸引ろ過し、得られた固体を純水 100 ml 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 ICP を用いて測定した結果、CaO : 15.3 mass%、Eu₂O₃ : 22.9 mass%、SiO₂ : 37.0 mass%、H₂O : 24.8 mass% であった。

【0030】

得られた蛍光体前駆体を 870 に維持した電気炉に導入し、30 分間焼成を行い、蛍光体を得た。得られた蛍光体の TG における 100 ~ 800 の減量は観察されず、蛍光体の組成は Ca_{0.44}Eu_{0.21}SiO_{2.76} であった。

40

【0031】

得られた蛍光体の結晶性を Cu-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-4500 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 395 nm の近紫外線を照射したところ、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 3 に示す。

【実施例 2】

【0032】

塩化カルシウムを 1.0286 g（0.044 モル）、塩化ユウロピウム（III）6 水和物を 1.3966 g（0.019 モル）、メタケイ酸ナトリウムを 3.5748 g（0

50

．063モル)とした他は、実施例1と同様に行い、蛍光体を得た。

【0033】

得られた蛍光体の組成は $\text{Ca}_{0.38}\text{Eu}_{0.33}\text{SiO}_{2.875}$ 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395nmの近紫外線を照射したところ、波長613nm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】

【0034】

塩化カルシウムを0.8372g(0.036モル)、塩化ユウロピウム(III)6水和物を1.7683g(0.024モル)、メタケイ酸ナトリウム3.3945g(0.060モル)とした他は、実施例1と同様に行い、蛍光体を得た。

10

【0035】

得られた蛍光体の組成は $\text{Ca}_{0.17}\text{Eu}_{0.31}\text{SiO}_{2.635}$ 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395nmの近紫外線を照射したところ、波長613nm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】

【0036】

塩化カルシウムを1.4796g(0.063モル)、塩化ユウロピウム(III)6水和物を0.5209g(0.007モル)、メタケイ酸ナトリウム3.9995g(0.070モル)とした他は、実施例1と同様に行い、蛍光体を得た。

20

【0037】

得られた蛍光体の組成は $\text{Ca}_{0.70}\text{Eu}_{0.10}\text{SiO}_{2.85}$ 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395nmの近紫外線を照射したところ、波長613nm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】

【0038】

実施例1において、得られた蛍光体前駆体を800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。

【0039】

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395nmの近紫外線を照射したところ、発光波長613nm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。

30

【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395nmの近紫外線を照射したところ、発光波長613nm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。

40

【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395nmの近紫外線を照射したところ、発光波長613nm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 H_2O 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

50

実施例 1 と同様に行い、蛍光体を得た。

【 0 0 4 4 】

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 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。

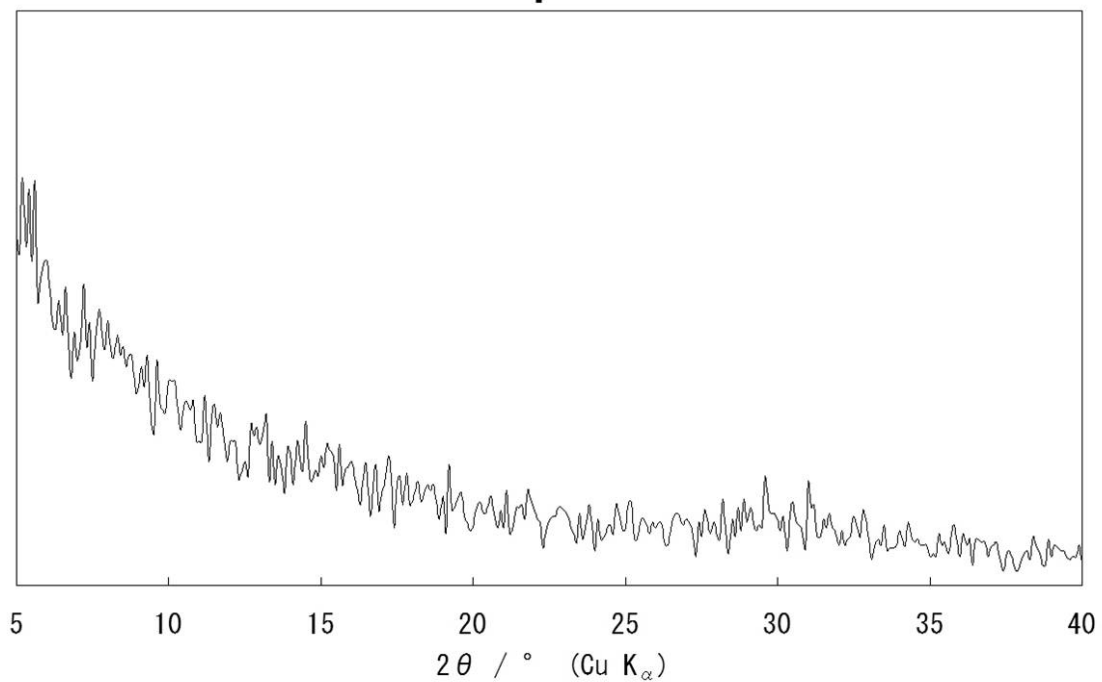
【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 5 】

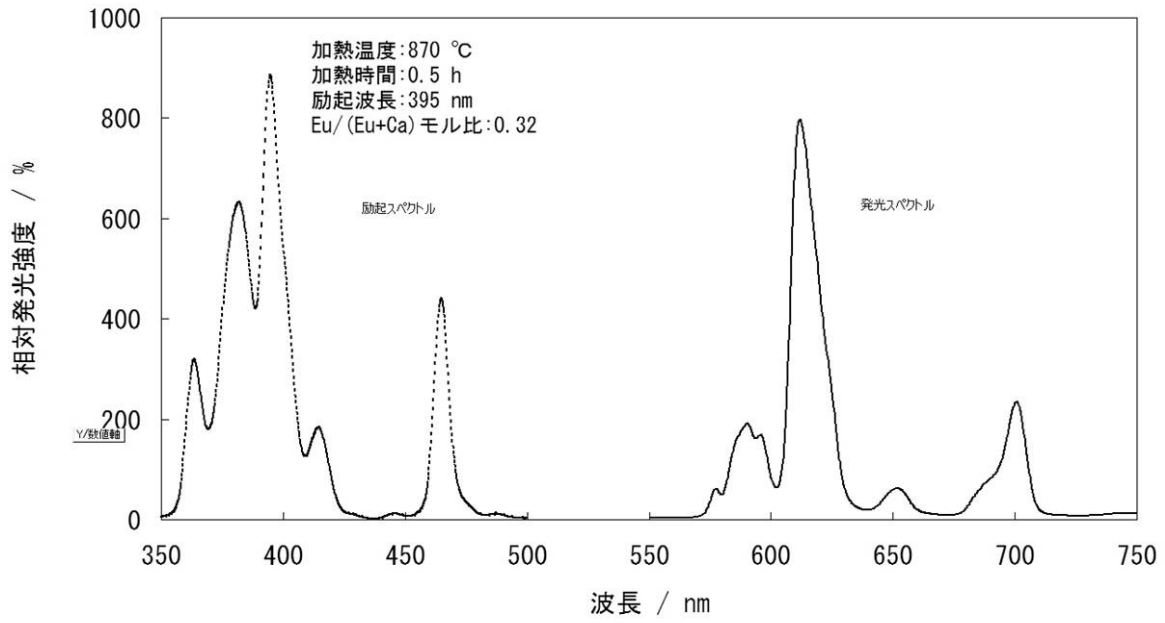
本発明により得られる非晶質赤色蛍光体は、近紫外線の照射により、赤色に高い発光強度を示すので、近紫外線 L E D を用いた白色 L E D に極めて有用である。また、E L 素子用の蛍光体、バックライト用のパネル、面発光体、照明体、掲示板などに用いられる。

10

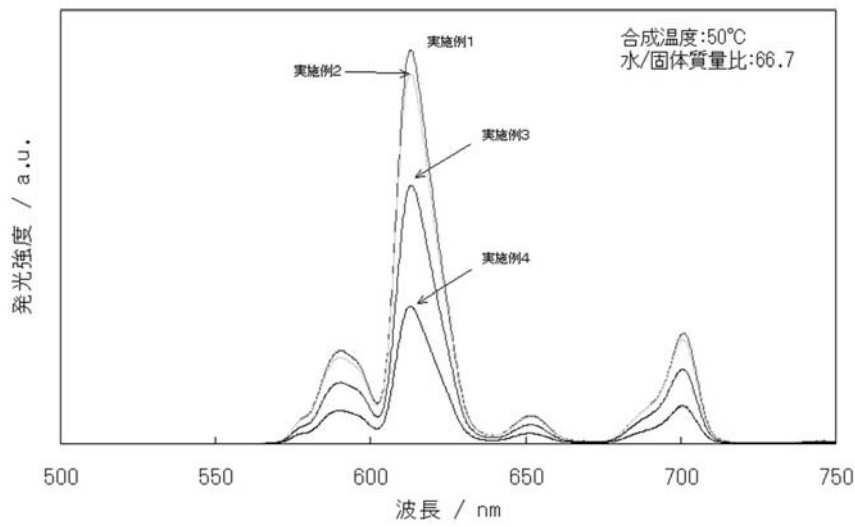
【 図 1 】



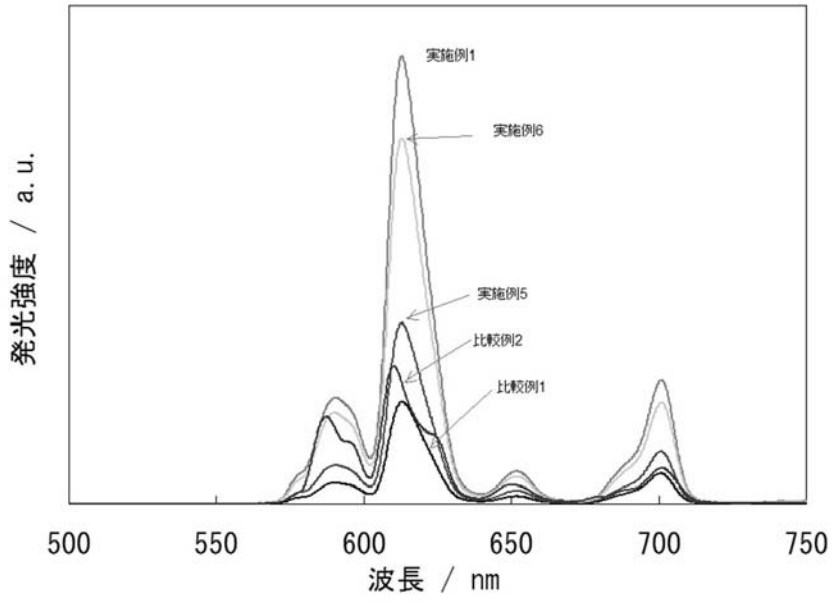
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

