

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008 年 10 月 16 日 (16.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/123498 A1

(51) 国際特許分類:

C09K 11/64 (2006.01) *H01S 5/022* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) *H05B 33/14* (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)

[JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町
1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究セン
ター内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/056340

(74) 代理人: 真田 有 (SANADA, Tamotsu); 〒1800004 東
京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目10番31号吉祥寺
マークビル5階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2008 年 3 月 31 日 (31.03.2008)

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2007-092852 2007 年 3 月 30 日 (30.03.2007) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化
学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORA-
TION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬戸 孝俊 (SETO,
Takatoshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区
鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術
研究センター内 Kanagawa (JP). 木島 直人 (KIJIMA,
Naoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志
田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究セ
ンター内 Kanagawa (JP). 清水 悦雄 (SHIMIZU, Etsuo)

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PHOSPHOR-CONTAINING COMPOSITION, LIGHT-EMITTING DEVICE, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND ILLUMINATING DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体及びその製造方法、蛍光体含有組成物、発光装置、並びに画像表示装置及び照明装置

(57) Abstract: Disclosed is a phosphor having excellent temperature characteristics, which enables to stably obtain high luminous intensity and luminance when excited by near ultraviolet light. Specifically disclosed is a phosphor having a crystal phase wherein the Eu substitution rate relative to the number of sites at which Eu (europium) substitution can occur is not less than 15%. The crystal phase of this phosphor contains an alkali metal element, and the alkali metal content relative to the number of sites at which Eu substitution can occur is not more than 3%.

(57) 要約: 近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた
蛍光体を提供するため、蛍光体を、Eu (ユウロビウム) が置換し得るサイト数に対するEuの置換率が15%以
上であり、アルカリ金属元素を含有し、且つ、Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が
3%以下である結晶相を有するように形成する。

WO 2008/123498 A1

明 細 書

蛍光体及びその製造方法、蛍光体含有組成物、発光装置、並びに画像表示装置及び照明装置

技術分野

[0001] 本発明は、緑色又は青色の蛍光を発する蛍光体及びその製造方法と、その蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置、並びにその発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置に関する。より詳しくは、近紫外光での励起においても高い発光強度が得られる緑色又は青色蛍光体と、その緑色又は青色蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置、並びにその発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置に関する。

背景技術

[0002] 照明用及びディスプレイの用途で必須な白色光は、光の加算混合原理により、青色、緑色、赤色の発光を組み合わせることによって得るのが一般的である。ディスプレイ用途の一分野であるカラー液晶表示装置用バックライトにおいては、色度座標上の広い範囲の色を効率よく再現するために、青色、緑色、赤色の各発光体は、出来るだけ発光強度が高いこと、色純度が良いことが望まれる。

[0003] 最近、この3色の発光源として、半導体発光装置を使用する試みがなされている。その方式としては、近紫外領域(300nm以上420nm以下の波長範囲)に発光ピークを有する半導体発光素子を光源として青色、緑色、赤色を発光させる方式と、青色領域(420nm以上500nm以下の波長範囲)に発光ピークを有する発光素子からの発光をそのまま青色として使用し、緑色及び赤色を蛍光体による波長変換で得る方式とが知られている。

[0004] 青色、緑色、赤色の3色の中で、緑色は、人間の眼に対する視感度が特に高く、ディスプレイの全体の明るさに大きく寄与するため、他の2色に比べ、とりわけ重要である。

緑色の蛍光を発する蛍光体(以下適宜「緑色蛍光体」という。)としては、酸化物蛍光体、酸窒化物蛍光体等が知られている。

特に、酸化物蛍光体は製造が容易であり、製造コストも低いため、工業的には好ましいが、従来知られている緑色酸化物蛍光体は、近紫外発光の半導体発光素子による励起用の緑色蛍光体として用いるには、輝度等の点でまだ不十分であった。

[0005] 酸化物蛍光体の中でも、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ を母体結晶とする蛍光体(以下適宜「BAM系蛍光体」と略称する。)は、主に波長365nm以下の紫外線や電子線による励起用の蛍光体として開発されたものであるが、明るさや色度に優れ、緑色蛍光体として期待されている。

そこで、BAM系蛍光体に様々な変更を加えることにより、その特性を改善する試みがなされている。

[0006] 例えば、特許文献1には、蛍光ランプ用の蛍光体として、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 或いは $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ に、更に適当量の五酸化燐(P_2O_5)を固溶させた蛍光体が開示されている。

また、特許文献2には、蛍光ランプ用の蛍光体として、 $\text{Ba}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 或いは $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ に、更に適当量の酸化ホウ素(Ba_2O_3)を固溶させた蛍光体が開示されている。

これらの文献には、更に、焼成前の蛍光体原料混合物に対し、フラックスとしてフッ化リチウム(LiF)、フッ化ナトリウム(NaF)、フッ化カリウム(KF)、フッ化アンモニウム($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)等のフッ化物を1～5重量%混合することによって、発光効率の向上を図ることができる旨の記載がある。

[0007] 一方、特許文献3には、蛍光ランプ用の蛍光体として、 $(\text{M}_{1-x}^{1+}, \text{Eu}_x)\text{O} \cdot a(\text{M}_{1-y}^{2+}, \text{Mn}_y)\text{O} \cdot (5.5 - 0.5a)\text{Al}_2\text{O}_3$ で表わされるアルミン酸塩蛍光体が開示されている。この文献には、更に、Euの含有量を特定範囲とすることにより、ランプ点灯中の色ずれや発光強度の低下を防止することができる旨の記載がある。

[0008] 特許文献1:特公昭56-25471号公報

特許文献2:特公昭57-8150号公報

特許文献3:特開平8-60147号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1及び特許文献2に記載の蛍光体は、ディスプレイ等の画像表示装置等の用途に用いるためには、Euの含有量が少なく、輝度が不足していた。

また、特許文献3に記載の蛍光体も、発光強度の低下防止や温度特性等の面で、まだまだ不十分であった。

[0010] また、近紫外発光の半導体発光素子を励起光源として用いた発光装置を実現するためには、併用する蛍光体には、近紫外領域(特に波長400nm付近)における励起スペクトルの強度が高く、且つ、励起スペクトルの形状が平坦であることが求められる。しかし、上述の各文献に記載の蛍光体は、これらの励起スペクトル特性の面でも不十分であった。

[0011] 本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、その目的は、近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体を提供するとともに、この蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置と、この発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置を提供することである。

課題を解決するための手段

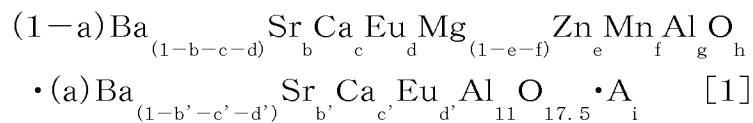
[0012] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、Euの含有率が高い蛍光体であって、アルカリ金属元素をEuが置換し得るサイト数に対し低い比率で含有する蛍光体が、近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度を有するとともに、温度特性にも優れていること、また、1価の金属元素のハロゲン化物の共存下で蛍光体前駆体を焼成することにより、上述の蛍光体が見出され、本発明を完成させた。

[0013] 即ち、本発明の要旨は、Eu(ユウロピウム)が置換し得るサイト数に対するEuの置換率が15%以上であり、アルカリ金属元素を含有し、且つ、Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が3%以下である結晶相を有することを特徴とする、蛍光体に存する(請求項1)。

[0014] ここで、 β -アルミナ構造を有することが好ましい(請求項2)。

[0015] また、380nm以上410nm以下の波長範囲の光で励起した場合に、470nm以上570nm以下の波長領域に発光ピークを有することが好ましい(請求項3)。

- [0016] また、380nm以上410nm以下の波長範囲の光で励起した場合に、420nm以上470nm以下の波長領域に発光ピークを有することが好ましい(請求項4)。
- [0017] また、発光ピークの半値幅が60nm以下であることが好ましい(請求項5)。
- [0018] また、酸化物蛍光体であって、蛍光体中のアニオンイオンを構成する元素全量に対する酸素の割合が40原子%以上であることが好ましい(請求項6)。
- [0019] また、アルカリ土類金属アルミネートであることが好ましい(請求項7)。
- [0020] また、Mn(マンガン)を更に含有することが好ましい(請求項8)。
- [0021] また、Mg(マグネシウム)を更に含有することが好ましい(請求項9)。
- [0022] また、下記式[1]で表わされることが好ましい(請求項10)。



(但し、

Aは、少なくとも一種のアルカリ金属元素を表わし、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、b'、c'、d'は、各々、

$$0 \leq a \leq 1、$$

$$0 \leq b < 1、$$

$$0 \leq c < 1、$$

$$0.1 < d < 1、$$

$$0 \leq e < 1、$$

$$0 \leq f \leq 1、$$

$$9 \leq g \leq 11、$$

$$15.3 \leq h \leq 18.7$$

$$0 < i \leq 0.03、$$

$$0 \leq b' < 1、$$

$$0 \leq c' < 1、$$

$$0.1 < d' < 1$$

を満たす数を表わす。)

- [0023] また、本発明の別の要旨は、蛍光体前駆体に対し、1価の金属元素のハロゲン化

物が0重量%よりも多く、1重量%未満共存する状態で、焼成する工程を有することを特徴とする、蛍光体の製造方法に存する(請求項11)。

[0024] ここで、前記1価の金属元素のハロゲン化物が、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、及びLi(リチウム)からなる群より選ばれる一種以上の金属元素のハロゲン化物であることが好ましい(請求項12)。

[0025] また、得られる蛍光体がアルカリ土類金属アルミネートであることが好ましい(請求項13)。

[0026] また、得られる蛍光体が上記[1]で表わされることが好ましい(請求項14)。

[0027] また、本発明の別の要旨は、上述の蛍光体と、液状媒体とを含有することを特徴とする、蛍光体含有組成物に存する(請求項15)。

[0028] また、本発明の別の要旨は、第1の発光体と、該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを備え、該第2の発光体が上述の蛍光体を少なくとも1種以上、第1の蛍光体として含有することを特徴とする発光装置に存する(請求項16)。

[0029] ここで、前記第2の発光体が、前記第1の蛍光体とは発光波長の異なる少なくとも1種以上の蛍光体を、第2の蛍光体として含有することが好ましい(請求項17)。

[0030] また、前記第1の発光体が300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、前記第2の発光体が前記第2の蛍光体として、530nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体を含有することが好ましい(請求項18)。

[0031] また、前記第1の発光体が300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、前記第2の発光体が前記第2の蛍光体として、420nmより大きく490nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体と、570nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体とを含有することも好ましい(請求項19)。

[0032] また、前記第1の発光体が300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、前記第2の発光体が前記第2の蛍光体として、500nmより大きく550nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体と、570nm以上780nm以

下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体とを含有することも好ましい(請求項20)。

[0033] また、本発明の別の要旨は、上述の発光装置を光源として備えることを特徴とする、画像表示装置に存する(請求項21)。

[0034] また、本発明の別の要旨は、上述の発光装置を光源として備えることを特徴とする、照明装置に存する(請求項22)。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度を得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体を得ることができる。また、この蛍光体を含有する組成物を用いることにより、色ずれや発光強度の低下が少ない、優れた発光装置を得ることができる。この発光装置は、画像表示装置や照明装置の用途に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明の発光装置の一例における、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)との位置関係を示す模式的斜視図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は、いずれも、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体について測定した発光スペクトルを示す図である。

[図5]本発明の実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体について測定した励起スペクトルを示す図である。

[図6]本発明の実施例28及び29並びに比較例7及び8の各蛍光体について測定した発光スペクトルを示す図である。

[図7]本発明の実施例28及び29並びに比較例7及び8の各蛍光体について測定した励起スペクトルを示す図である。

[図8]本発明の実施例32の白色発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図9]本発明の実施例33の白色発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図10]本発明の実施例34の白色発光装置の発光スペクトルを示す図である。

符号の説明

- [0037] 1:第2の発光体
2:面発光型GaN系LD(第1の発光体)
3:基板
4:発光装置
5:マウントリード
6:インナーリード
7:第1の発光体
8:蛍光体含有樹脂部
9:導電性ワイヤ
10:モールド部材
11:面発光照明装置
12:保持ケース
13:発光装置
14:拡散板
22:第1の発光体
23:蛍光体含有樹脂部(第2の発光体)
24:フレーム
25:導電性ワイヤ
26, 27:電極

発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、その要旨の範囲内において種々に変更して実施することができる。

[0039] なお、本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点(,)で区切って表わす。また、カンマ(,)で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。但し、括弧内に併記される元素の合計は1モルである。例えば

、「 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」という組成式は、「 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」とを全て包括的に示しているものとする（但し、前記式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ である。）。

[0040] [I. 蛍光体]

[I-1. 蛍光体の特徴]

<I-1-1. 特定結晶相>

本発明の蛍光体は、Eu(ユウロピウム)が置換し得るサイト数に対するEuの置換率が15%以上であり、アルカリ金属元素を含有し、且つ、Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が3%以下である結晶相を有することを特徴とする。この特徴により、本発明の蛍光体は、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度を得られるとともに、温度特性にも優れたものとなる。

[0041] 具体的に、本発明の蛍光体が有する結晶相の、Eu(ユウロピウム)が置換し得るサイト数に対するEuの置換率(Euの数/サイト数)は、通常15%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上である。このEuの置換率が低過ぎると、得られる蛍光体の輝度が十分に改善されない場合がある。Euの置換率の上限は制限されないが、Euの置換率が余りに高過ぎると発光強度の低下を招く場合があるので、通常70%以下、好ましくは60%以下、より好ましくは55%以下であることが望ましい。

[0042] ここで、Euは付活元素であり、母体結晶中の元素を一部置換するものである。この場合の「Euが置換し得るサイト」とは、母体結晶において、六配位時2価の状態での半径が0.92 Å以上である2価金属元素で占められているサイトを言う。上記2価金属元素の好ましい具体例としては、Ca、Sr及びBaが挙げられる。

[0043] また、本発明の蛍光体が有する結晶相は、アルカリ金属元素を含有する。

アルカリ金属元素としては、例えばLi(リチウム)、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Rb(ルビジウム)、Cs(セシウム)、及びFr(フランシウム)が挙げられるが、Li、Na、及びKが好ましく、Na及びKが特に好ましい。なお、本発明の蛍光体が有する結晶相は、これらのアルカリ金属元素のうち、何れか一種のみを単独で含有していてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有していてもよい。

- [0044] 本発明の蛍光体は、上述の通り、母体結晶にEuが置換し得るサイトを持つものであり、少なくともCa、Sr、Baの何れかを含むことが好ましく、より好ましくは少なくともSr、Baの何れかを含むものであり、特に好ましくはBaを含むものである。この中でも、少なくともSrを含有すると、蛍光体の初期の輝度が高くなり、輝度の温度依存性が向上することになるので好ましい。なお、本発明の蛍光体が有する結晶相は、これらのアルカリ土類金属元素のうち、何れか一種のみを単独で含有していてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有していてもよいが、このとき、Ca、Sr、及びBaの合計量に対するSr及びBaの割合は、30モル%以上が好ましく、より好ましくは60モル%以上、更に好ましくは90モル%以上である。この量が少な過ぎると、近紫外光励起下での発光強度が低下する場合がある。
- [0045] 本発明の蛍光体が有する結晶相の、Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率(アルカリ金属の数/サイト数)は、通常0%より大きく、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.2%以上、さらに好ましくは0.3%以上、特に好ましくは0.5%以上であり、また、通常3%以下、好ましくは2.6%以下、より好ましくは2.3%以下、さらに好ましくは2%以下、中でも好ましくは1.8%以下、特に好ましくは1.6%以下である。Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が低過ぎると、得られる蛍光体の温度特性が十分に改善されない場合がある。Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が高過ぎると、得られる蛍光体の発光強度が低下する場合がある。
- [0046] さらに、本発明の蛍光体はアニオン元素としてFを含有しているものが好ましい。F元素の含有率としては、本発明の蛍光体が有する結晶相の、Euが置換し得るサイト数に対して、通常0%より大きく、好ましくは0.01%以上、より好ましくは0.05%以上、さらに好ましくは0.1%以上であり、また、通常10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下である。このF元素の含有量は、蛍光体製造に用いる原料やフラックスの種類にも依存するが、特に使用フラックスの種類の影響が大きく、フラックスとしてアルカリ金属フッ化物のみを用いる場合には上記含有率が1%以下となる場合がある。
- [0047] 本発明の蛍光体は、上述の特定の結晶相を有するものであれば、その他の特徴に

については制限されるものではないが、好ましくは以下に説明する特徴を有する。

[0048] <I-1-2. 組成>

本発明の蛍光体は、その組成について、以下の特徴を有することが好ましい。

[0049] 本発明の蛍光体は、酸化物蛍光体であることが好ましい。この場合、本発明の蛍光体中における、アニオンイオンを構成する元素全量(例えば硫黄(S)、窒素(N)、酸素(O)及びハロゲン等)に対する酸素の割合(酸素／アニオンイオンを構成する元素全量)は、通常40原子%以上、好ましくは60原子%以上、より好ましくは80原子%以上、更に好ましくは90原子%以上、特に好ましくは100原子%である。アニオンイオンを構成する元素全量に対する酸素の割合が低過ぎると、発光ピーク強度の低下や発光ピーク半値幅の増大等の傾向が生じる場合がある。

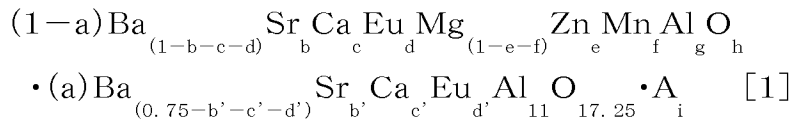
[0050] 本発明の蛍光体は、Al(アルミニウム)を更に含有することが好ましい。この場合、本発明の蛍光体中において、Alに対する、六配位時2価の状態での半径が0.92 Å以上である2価金属元素全体の比率は、通常0モル%以上、好ましくは1.7モル%以上、より好ましくは8モル%以上、また、通常20モル%以下、好ましくは18モル%以下、より好ましくは12モル%以下である。

上記蛍光体として、具体的には、アルカリ土類金属アルミネートであることが好ましい。その好ましい具体例としては、母体結晶の組成として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ 、 BaAl_2O_4 、 $\text{Ba}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 等が挙げられる。

[0051] 本発明の蛍光体は、緑色蛍光体として用いる場合には、Mn(マンガン)を更に含有することが好ましい。この場合、本発明の蛍光体中における、六配位時2価の状態での半径が0.92 Å以上である2価金属元素全体に対するMnの比率は、通常0モル%以上、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、また、通常70モル%以下、好ましくは60モル%以下、より好ましくは55モル%以下である。

[0052] 本発明の蛍光体は、Mg(マグネシウム)を更に含有することが好ましい。この場合、本発明の蛍光体中における、六配位時2価の状態での半径が0.92 Å以上である2価金属元素全体に対するMgの比率は、通常0モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上、また、通常190モル%以下、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下である。

[0053] 特に、本発明の蛍光体は、下記式[1]で表わされる組成であることが好ましい。



(但し、Aは、少なくとも一種のアルカリ金属元素を表わし、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、b'、c'、d'は、各々、

$$0 \leq a \leq 1、$$

$$0 \leq b < 1、$$

$$0 \leq c < 1、$$

$$0.1 < d < 1、$$

$$0 \leq e < 1、$$

$$0 \leq f \leq 1、$$

$$9 \leq g \leq 11、$$

$$16 \leq h \leq 18、$$

$$0 < i \leq 0.03、$$

$$0 \leq b' < 1、$$

$$0 \leq c' < 1、$$

$$0.1 < d' < 1$$

を満たす数を表わす。)

[0054] 式[1]中、Aは、アルカリ金属元素を表わす。アルカリ金属元素については、上述した通りである。

[0055] 「a」は、通常0以上、また、通常1以下、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.2以下であり、特に好ましくは「a=0」である。

[0056] 「b」は、通常0以上、また、通常1未満、好ましくは0.55未満、より好ましくは0.5未満、更に好ましくは0.45未満である。

[0057] 「c」は、通常0以上、また、通常1未満、好ましくは0.5未満、より好ましくは0.45未満、更に好ましくは0.35未満である。

[0058] 「d」は、通常0.1より大きく、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.25以上、また、通常1未満、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.6以

下、さらに好ましくは0.5以下である。

[0059] 「e」は、通常0以上、また、通常1未満、好ましくは0.4以下、より好ましくは0.3以下、更に好ましくは0.15以下である。

[0060] 「f」は、通常0以上、好ましくは0より大きく、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上、特に好ましくは0.15以上、また、通常1以下、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.6以下、更に好ましくは0.5以下である。

[0061] 「g」は、通常9以上、好ましくは9.5以上、また、通常11以下、好ましくは10.5以下であり、特に好ましくは「g=10」である。

[0062] 「h」は、通常15.3以上、好ましくは16以上、また、通常18.7以下、好ましくは18以下であり、特に好ましくは「h=17」である。

[0063] 「b'」は、通常0以上、また、通常1未満、好ましくは0.5未満、より好ましくは0.45未満である。

[0064] 「c'」は、通常0以上、また、通常1未満、好ましくは0.5未満、より好ましくは0.45未満である。

[0065] 「d'」は、通常、0.1より大きく、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.2以上、さらに好ましくは0.25以上、また、通常1未満、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.6以下、さらに好ましくは0.5以下である。

[0066] 「i」は、通常0より大きく、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.002以上、さらに好ましくは0.003以上、特に好ましくは0.005以上、また、通常0.03以下、好ましくは0.026以下、より好ましくは0.023以下、さらに好ましくは0.02以下、中でも好ましくは0.018以下、特に好ましくは0.016以下である。

[0067] <I-1-3. 結晶構造>

本発明の蛍光体は、 β -アルミナ構造を有することが好ましい。

[0068] 本発明の蛍光体の好ましい結晶構造である β -アルミナ構造の代表的な物質は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ である。 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ の結晶は六方晶の結晶系をとり、 $P6_3/mmc$ なる空間群をとり、BaOの層が Al_2O_3 の層と MgAl_2O_4 の層とでサンドイッチされた層状構造をとる。 Eu^{2+} 、 Sr^{2+} 、及び Ca^{2+} は、広い組成範囲で Ba^{2+} の格子位置を置換し得る。 Mn^{2+} と Zn^{2+} は、広い組成範囲で Mg^{2+} の格子位置を置換し得る。 Mg^{2+} サ

イトは4配位の酸素配位構造をとっており、この配位構造が作る結晶場が緑色発光に寄与していると考えられている。

[0069] $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ のMgをAlに、Baの一部をOに置換して得られる $\text{Ba}_{0.75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.25}$ のEu付活物質は、青色蛍光体として知られており、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蛍光体と類似の発光特性を有し、互いに固溶して固溶体を形成することが知られている。以上の観点から、本発明の蛍光体の好ましい組成は、上記式[1]で表わされることになる。

[0070] 特に、本発明の蛍光体が上記式[1]で表わされる組成を有し、且つ、「a」が0又は1ではない場合、本発明の蛍光体は、 $\text{Ba}_{(1-b-c-d)}\text{Sr}_b\text{Ca}_c\text{Eu}_d\text{Mg}_{(1-e-f)}\text{Zn}_e\text{Mn}_f\text{Al}_g\text{O}_h$ で表わされる項と、 $\text{Ba}_{(1-b'-c'-d')}\text{Sr}_{b'}\text{Ca}_{c'}\text{Eu}_{d'}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.5}$ で表わされる項とを有することになるが、本発明の蛍光体は、これらの項が均一結晶相をなす固溶体であってもよく、また、これらの項からなる異なる結晶相の混合物であってもよい。

[0071] <I-1-4. 発光スペクトル>

本発明の蛍光体は、緑色蛍光体又は青色蛍光体としての用途に鑑みて、380nm以上410nm以下の波長範囲の光、特に波長400又は405nmの光で励起した場合における発光スペクトルを測定した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

[0072] (I-1-4-1. 発光ピーク波長)

本発明の蛍光体は、緑色蛍光体として使用する場合、上記波長範囲の光で励起して得られる発光スペクトルにおける発光ピーク波長 λ_p (nm) が、通常470nm以上、好ましくは490nm以上、より好ましくは510nm以上、また、通常570nm以下、好ましくは550nm以下、より好ましくは535nm以下の範囲に存在することが望ましい。発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると、発光色が緑色から逸脱し、青緑色となる傾向があり、発光ピーク波長 λ_p が長過ぎると、発光色が緑色から逸脱し、黄緑色となる傾向がある。

[0073] また、本発明の蛍光体は、青色蛍光体として使用する場合、上記波長範囲の光で励起して得られる発光スペクトルにおける発光ピーク波長 λ_p (nm) が、通常420nm以上、好ましくは430nm以上、より好ましくは440nm以上、また、通常470nm以下、好ましくは465nm以下、より好ましくは460nm以下の範囲に存在することが望ましい。発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると、発光色が青色から逸脱し、紫色となる傾向があり

、発光ピーク波長 λ_p が長過ぎると、発光色が青色から逸脱し、青緑色となる傾向がある。

[0074] (I-1-4-2. 発光ピーク半値幅)

本発明の蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅 (full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。) が、通常60nm以下、好ましくは55nm以下、より好ましくは40nm以下、更に好ましくは35nm以下、特に好ましくは30nm以下であることが好ましい。FWHMが広過ぎると、色純度が低下する場合がある。FWHMの下限は制限されないが、FWHMが狭過ぎると輝度が低下する場合があるので、通常3nm以上、好ましくは4nm以上であることが望ましい。

[0075] (I-1-4-3. 緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合)

また、本発明の蛍光体は、特にEu及びMnを併有する場合、主に緑色領域の発光を有する蛍光体 (緑色蛍光体) となる。この場合、緑色の波長領域に存在する発光ピークに対して、他の波長領域 (主に青色の波長領域) に存在する発光ピークが、十分に小さいことが好ましい。

[0076] 具体的には、発光スペクトルにおける、通常490nm以上、好ましくは510nm以上、また、通常550nm以下、好ましくは535nm以下の領域に存在するピーク (緑色発光ピーク) に対する、通常420nm以上、好ましくは430nm以上、また、通常470nm以下、好ましくは465nm以下の領域に存在するピーク (青色発光ピーク) の強度の割合 (緑色発光ピークの大きさを1とした場合の青色発光ピークの大きさ) が、通常0.15以下、好ましくは0.09以下、より好ましくは0.07以下、さらに好ましくは0.06以下、特に好ましくは0.05以下であることが望ましい。緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合の値が大き過ぎると、緑色蛍光体としての性能が十分でなくなる場合がある。

[0077] (I-1-4-4. 発光スペクトルの測定)

本発明の蛍光体の発光スペクトルの測定は、例えば、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041 (浜松フotonクス社製) を備える蛍光測定装置 (日本分光社製) を用いて行なうことができる。なお、発光スペクトルの測定は、温度25℃において行なうものとする。

[0078] <I-1-5. 励起スペクトル>

本発明の蛍光体は、励起スペクトルを測定した場合に、以下の特徴を有することが好ましい。

[0079] (I-1-5-1. I(340)に対するI(400)の減少率)

本発明の蛍光体は、励起スペクトルにおける励起波長340nmでの発光強度I(340)と、励起波長400nmでの発光強度I(400)とが、下記式[2]を満たすことが好ましい。

$$0 \leq [\{I(340) - I(400)\} / I(340)] \times 100 \leq 29 \quad [2]$$

[0080] 本発明の蛍光体の励起スペクトルの極大点は、概ね波長340nm付近に存在する。即ち、上記式[2]は、励起スペクトルの極大点付近の励起スペクトル強度(I(340))に対する、波長400nmの励起スペクトル強度(I(400))の減少率が低いこと、惹いては、波長400nm付近の励起スペクトル強度が高いことを表わしている。波長400nm付近の励起スペクトル強度が高い蛍光体は、近紫外発光ダイオード(light emitting diode。以下適宜「LED」と略称する。)を励起光源として用いた場合の発光効率に優れるので好ましい。

[0081] 具体的に、上記式[2]における $[\{I(340) - I(400)\} / I(340)] \times 100$ の値の上限は、小さければ小さいほど好ましいが、通常29以下、好ましくは26以下、より好ましくは23以下であることが望ましい。

一方、 $[\{I(340) - I(400)\} / I(340)] \times 100$ の値の下限は制限されないが、通常0以上である。

[0082] (I-1-5-2. I(382)に対するI(390)の変化率)

また、本発明の蛍光体は、励起スペクトルにおける励起波長382nmでの発光強度I(382)と、励起波長390nmでの発光強度I(390)とが、下記式[3]を満たすことが望ましい。

$$0 \leq | [\{I(382) - I(390)\} / I(382)] | \times 100 \leq 3.1 \quad [3]$$

[0083] 上記式[3]は、波長382nmの励起スペクトル強度(I(382))に対する、波長390nmの励起スペクトル強度(I(390))の変化率が低いこと、惹いては、382nmから390nmにかけての波長範囲における励起スペクトルの形状が平坦であることを表わして

いる。この382nmから390nmにかけての波長範囲は、主に近紫外励起に用いられる励起波長である。よって、この波長範囲における励起スペクトルの形状が平坦な蛍光体は、近紫外LEDを励起光源として用いた場合に、発光強度の低下や色ずれが生じ難いので好ましい。

[0084] 具体的に、上記式[3]における $|\{I(382) - I(390)\} / I(382)| \times 100$ の値の上限は、小さければ小さいほど好ましいが、通常3.1以下、好ましくは2.5以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1.5以下であることが望ましい。

一方、 $|\{I(382) - I(390)\} / I(382)| \times 100$ の値の下限は制限されないが、通常0以上である。

[0085] (I-1-5-3. 励起スペクトルの測定)

本発明の蛍光体の励起スペクトルの測定は、例えば、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041(浜松フオトニクス社製)を備える蛍光測定装置(日本分光社製)を用いて行なうことができる。なお、励起スペクトルの測定は、温度25℃において行なうものとする。

[0086] <I-1-6. 温度特性>

本発明の蛍光体は、波長405nmの光で励起して発光スペクトルを測定した場合に、以下の温度特性を有することが好ましい。

[0087] (I-1-6-1. 温度変化に対する輝度の安定性)

本発明の蛍光体は、20℃±5℃、60℃±5℃、100℃±5℃、135℃±10℃及び175℃±10℃における励起波長405nmでの輝度値を、順に「 $B_{(20)}^{(405)}$ 」、「 $B_{(60)}^{(405)}$ 」、「 $B_{(100)}^{(405)}$ 」、「 $B_{(135)}^{(405)}$ 」及び「 $B_{(175)}^{(405)}$ 」とした場合に、下記式[4-1]～[4-4]で表わされる関係を満たすことが好ましい。

$$0 \leq | [B_{(60)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 8 \quad [4-1]$$

$$0 \leq | [B_{(100)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 8 \quad [4-2]$$

$$0 \leq | [B_{(135)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 8 \quad [4-3]$$

$$0 \leq | [B_{(175)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 8 \quad [4-4]$$

[0088] 上記式[4-1]～[4-4]は、20℃±5℃における励起波長405nmでの輝度値($B_{(20)}^{(405)}$)に対する、60℃±5℃、100℃±5℃、135℃±10℃及び175℃±10℃に

おける励起波長405nmでの輝度値($B_{(60)}^{(405)}$ 、 $B_{(100)}^{(405)}$ 、 $B_{(135)}^{(405)}$ 、 $B_{(175)}^{(405)}$)の変化率が低いこと、惹いては、温度変化に対する輝度の安定性に優れていることを表わす。

[0089] 具体的に、上記式[4-1]における $| [B_{(60)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、上記式[4-2]における $| [B_{(100)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、上記式[4-3]における $| [B_{(135)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、及び、上記式[4-4]における $| [B_{(175)}^{(405)} - B_{(20)}^{(405)}] / B_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値の上限は、何れも、通常8以下、好ましくは5以下、より好ましくは3以下であることが望ましい。

一方、これらの値の下限は制限されず、理想的には0である。

[0090] (I-1-6-2. 温度変化に対する発光強度の安定性)

本発明の蛍光体は、 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $135^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 及び $175^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ における励起波長405nmでの発光ピーク強度を、順に「 $I_{(20)}^{(405)}$ 」、「 $I_{(60)}^{(405)}$ 」、「 $I_{(100)}^{(405)}$ 」、「 $I_{(135)}^{(405)}$ 」及び「 $I_{(175)}^{(405)}$ 」とした場合に、下記式[5-1]～[5-4]で表わされる関係を満たすことが好ましい。

$$0 \leq | [I_{(60)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 30 \quad [5-1]$$

$$0 \leq | [I_{(100)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 30 \quad [5-2]$$

$$0 \leq | [I_{(135)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 30 \quad [5-3]$$

$$0 \leq | [I_{(175)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100 \leq 30 \quad [5-4]$$

[0091] 上記式[5-1]～[5-4]は、 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ における励起波長405nmでの発光ピーク強度($I_{(20)}^{(405)}$)に対する、 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $135^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 及び $175^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ における励起波長405nmでの発光ピーク強度($I_{(60)}^{(405)}$ 、 $I_{(100)}^{(405)}$ 、 $I_{(135)}^{(405)}$ 、 $I_{(175)}^{(405)}$)の変化率が低いこと、惹いては、温度変化に対する発光強度の安定性に優れていることを表わす。

[0092] 具体的に、上記式[5-1]における $| [I_{(60)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、上記式[5-2]における $| [I_{(100)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、上記式[5-3]における $| [I_{(135)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値、及び、上記式[5-4]における $| [I_{(175)}^{(405)} - I_{(20)}^{(405)}] / I_{(20)}^{(405)} | \times 100$ の値の上限は、何れも、

通常30以下、好ましくは25以下、より好ましくは20以下であることが望ましい。

一方、これらの値の下限は制限されず、理想的には0である。

[0093] ここで、発光強度の変化率は、温度が高くなるほど大きくなるものであり、上記式[5-1]～[5-4]のうち、通常、[5-4]の値が最も大きくなる。従って、特に[5-4]の式を満たすかどうかが高温度安定性の点では重要である。更に、[5-3]の式においては、上限が15以下になっていることが好ましい。また、[5-1]及び[5-2]の式においては、上限が15以下になっていることが好ましく、10以下となっていることが更に好ましい。

[0094] (I-1-6-3. 温度特性の測定)

上記温度特性を測定する場合は、例えば、発光スペクトル装置として大塚電子製MCPD7000マルチチャンネルスペクトル測定装置、輝度測定装置として色彩輝度計BM5A、ペルチェ素子による冷却機構とヒーターによる加熱機構を備えたステージ及び光源として150Wキセノンランプを備える装置を用いて、下記手順で測定することができる。

[0095] ステージに蛍光体のサンプルを入れたセルを載せ、温度を20℃から175℃までの範囲で段階的に変化させる。蛍光体の表面温度を確認し、次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長405nmの光で蛍光体を励起して、輝度値及び発光スペクトルを測定する。測定された発光スペクトルから、発光ピーク強度を求める。ここで、蛍光体の励起光照射側の表面温度の測定値は、放射温度計と熱電対による温度測定値を利用して補正した値を用いる。

[0096] <I-1-7. 重量メジアン径>

本発明の蛍光体の重量メジアン径(D_{50})は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.1 μm 以上、好ましくは0.5 μm 以上、また、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下の範囲であることが望ましい。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。本発明の蛍光体の重量メジアン径は、例えばレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置等の装置を用いて測定することができる。

[0097] 本発明の蛍光体のうち、特に上記一般式[1]で表わされる蛍光体に関しては、その蛍光体の1次粒子は通常六角柱であって、凝集の少ない単粒子となる。

この六角柱の柱の高さは結晶格子のc軸方向の厚みを表わすこととなるが、該c軸方向の平均厚みとしては、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、中でも好ましくは $3.3\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $3.5\mu\text{m}$ 以上である。該平均厚みの測定においては、通常、SEM(走査型電子顕微鏡)が用いられる。具体的には、SEM画像上の多数の1次粒子の六角柱は様々な方向を向いているので、観測される六角形の隣り合う3辺の長さ及び六角柱の高さから投射法の原理を用いて、実際の六角柱の高さを求めることとなる。

[0098] 上記測定を行なう際には、通常10個以上、好ましくは30個以上、より好ましくは100個以上、更に好ましくは300個以上の粒子について測定を行なうことが望ましいが、実際に測定する個数は全結晶粒子に対する割合とも関連する。全ての粒子について測定を行なうのが理想的であるが、通常は、全粒子数に対して15%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは50%以上、更に好ましくは80%以上となるような個数について測定すればよい。

[0099] [I-2. 蛍光体の製造方法]

本発明の蛍光体の製造方法は特に制限されないが、例えば、蛍光体を構成する各元素の原料を粉砕・混合し(粉砕・混合工程)、得られた混合物(これを以下「蛍光体前駆体」という場合がある。)を焼成する(焼成工程)ことにより製造することができる。

なお、以下の記載では、本発明の蛍光体を構成する各元素の原料を、その元素の原子記号に「源」を付して表わす。例えば、Alの原料は「Al源」と表わされる。また、これらの原料をまとめて「各元素の原料」という場合がある。

[0100] <I-2-1. 原料>

本発明の蛍光体の原料としては、蛍光体を構成する各元素の原料を用いる。使用する各元素の原料の組み合わせや比率は制限されず、目的とする蛍光体の組成に応じて適宜選択することができる。

[0101] 本発明の蛍光体の製造に使用される各元素の原料の例としては、各元素の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙

げられる。これらの化合物の中から、複合酸化物への反応性や、焼成時における窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)等の発生量の低さ等を考慮して、適宜選択すればよい。

- [0102] 各元素の原料の具体例を、元素の種類毎に分けて列举すると、以下の通りである。
- [0103] Al源の具体例としては、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2Cl_3 等が挙げられる。中でも Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等が好ましい。
- [0104] Ba源の具体例としては、 BaO 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}(\text{OCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 BaCl_2 等が挙げられる。中でも $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaCO_3 等が好ましい。
- [0105] Sr源の具体例としては、 SrO 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCl_2 等が挙げられる。中でも SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等が好ましい。
- [0106] Eu源の具体例としては、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{OCO})_6$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 EuF_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。中でも Eu_2O_3 、 EuF_3 、 EuCl_3 等が好ましい。
- [0107] Mn源の具体例としては、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。中でも MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO 等が好ましい。
- [0108] Mg源の具体例としては、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MgCl_2 、 MgCO_3 、塩基性炭酸マグネシウム、 MgO 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。中でも MgCO_3 、塩基性炭酸マグネシウム、 MgO 等が好ましい。
- [0109] Ca源の具体例としては、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 等が挙げられる。中でも CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 等が好ましい。
- [0110] Zn源の具体例としては、 ZnO 、 ZnF_2 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。
- [0111] これらの各元素の原料は、何れの元素についても、何れか一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0112] <I-2-2. 粉碎・混合工程>

各元素の原料を粉碎・混合する手法は特に制限されないが、例としては、下記の(A)及び(B)として挙げられたような公知の手法を任意に用いることができる。また、これらの各種条件については、例えば、ボールミルにおいて2種の粒径の異なるボールを混合して用いる等、公知の条件が適宜選択可能である。

[0113] (A)ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを組み合わせ、各元素の原料等の原料を粉碎混合する乾式混合法。本手法においては、各元素の原料を粉碎してから混合してもよく、混合してから粉碎してもよく、更には粉碎と混合を同時に行なってもよい。

[0114] (B)各元素の原料にエタノール等のアルコール系溶媒又は水等の溶媒又は分散媒を加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機や、乳鉢と乳棒、蒸発皿と攪拌棒等を用いて粉碎・混合した後、水等の媒体中に加え混合することにより、溶液又はスラリーの状態とした上で、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式法。

[0115] これらの粉碎・混合法の中でも、特に、発光中心イオンとなる元素の原料については、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させることが望まれることから、液体媒体を用いる手法が好ましく、また、他の元素の原料についても全体に均一な混合が得られるという点から、(B)湿式法が好ましい。なお、湿式法の媒体(溶媒又は分散媒)としては、制限されるものではないが、水又はエタノール等が好ましい。

また、上記混合・粉碎時に、必要に応じて、蛍光体原料を篩いにかけても良い。この場合、各種市販の篩いを用いることが可能であるが、金属メッシュのものよりもナイロンメッシュ等の樹脂製のものを用いる方が、不純物混入防止の点で好ましい。

[0116] <I-2-3. 焼成工程>

(I-2-3-1. 焼成条件)

得られた混合物を、各蛍光体原料と反応性の低い材料からなるルツボ又はトレイ等の耐熱容器中に充填する。このような焼成時に用いる耐熱容器の材質としては、例えば、アルミナ、石英、窒化ホウ素、窒化珪素、炭化珪素、マグネシウム、ムライト等のセラミックス、白金、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、イリジウム、ロジウム等

の金属、あるいは、それらを主成分とする合金、カーボン(グラファイト)などが挙げられる。ここで、石英製の耐熱容器は、比較的低温、すなわち、1200℃以下での熱処理に使用することができ、好ましい使用温度範囲は1000℃以下である。

[0117] このような耐熱容器の例として、好ましくはアルミナ製、窒化ホウ素製、窒化珪素製、白金製、モリブデン製、タングステン製、タンタル製の耐熱容器が挙げられる。また、中でも耐熱容器としてはアルミナ製、窒化ホウ素製又はモリブデン製のものを用いることが好ましく、中でも窒素－水素環源雰囲気での焼成温度域で安定なアルミナ製のものがより好ましい。

[0118] なお、蛍光体前駆体を前記耐熱容器内へ充填する際の充填率(以下、「耐熱容器内充填率」と称する。)は、焼成条件によっても異なるが、後述する後処理工程において焼成物を粉砕しにくくならない程度に充填すれば良く、通常10体積%以上、通常90体積%以下である。また、ルツボに充填された蛍光体前駆体は蛍光体原料の粒子同士の間には空隙率を有するため、蛍光体前駆体が充填された耐熱容器の容積100ml当たりに占める蛍光体原料自体の体積としては、通常10ml以上、好ましくは15ml以上、より好ましくは20ml以上であり、また、通常50ml以下、より好ましくは40ml以下、さらに好ましくは30ml以下である。

[0119] また、一度に処理する蛍光体前駆体の量を増やしたいときは、昇温速度を減速する等、耐熱容器内に熱が均一に周るようにすることが好ましい。

また、耐熱容器を炉内に充填する際の充填率(以下適宜、「炉内充填率」と称する)は、炉内の耐熱容器間で熱が不均一にならない程度につめることが好ましい。

さらに、上記焼成において、焼成炉中の耐熱容器の数が多い場合には、例えば、上記の昇温速度を遅めにする等、各耐熱容器への熱の伝わり具合を均等にすることが、ムラなく焼成するためには好ましい。

またここで、蛍光体原料として金属炭酸塩を用いている場合には、脱離する二酸化炭素により焼成炉が傷まないよう、予備焼成を行い、少なくとも一部を金属酸化物に変換することが好ましい。

[0120] 焼成時の昇温過程においては、その一部で減圧条件下とすることが好ましい。具体的には、好ましくは室温以上であって、好ましくは1500℃以下、より好ましくは120

0°C以下、更に好ましくは1000°C以下の温度となっているいずれかの時点において、減圧状態(具体的には通常 10^{-2} Pa以上0.1MPa未満の範囲)とすることが好ましい。中でも、系内を減圧下後で後述する不活性ガス又は還元性ガスを系内に導入し、その状態で昇温を行うことが好ましい。

このとき、必要に応じて、目的とする温度で1分以上、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上保持しても良い。保持時間は通常5時間以下、好ましくは3時間以下、より好ましくは1時間以下である。

[0121] 焼成時の雰囲気は制限されないが、通常は大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等のうち一種の気体又は二種以上の混合気体の雰囲気が用いられる。

焼成時の雰囲気は、各元素の原料となる酸化物、水酸化物、炭酸塩、塩基性炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等への反応性や、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の非発生性等を考慮してなされる。中でも、発光中心イオンの元素が発光に寄与するイオン状態(価数)を得るために必要な雰囲気を選択することが好ましい。

特に、本発明の蛍光体として2価のEu等を含有する蛍光体を製造する場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の不活性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、大気、酸素等の酸化雰囲気下も条件さえ選べば可能である。

一酸化炭素雰囲気による焼成は、例えば、グラファイト、カーボン等の炭素粉末又は炭素キューブ等を蛍光体原料近傍に設定して焼成することにより、或いは、一酸化炭素ガスを炉内に導入して焼成すること等により実施することができる。

[0122] また、焼成を弱還元雰囲気で行う場合は、水素含有窒素を用いることが好ましい。この場合、電気炉内の酸素濃度を20ppm以下に下げることが好ましい。さらに、雰囲気中の水素含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がさらに好ましく、また、5体積%以下が好ましい。雰囲気中の水素の含有量は、高すぎると安全性が低下する可能性があり、低すぎると十分な還元雰囲気を達成できない可能性があるからである。

また、上記不活性ガス及び還元性ガスは昇温開始前に導入しても良いが、昇温途

中に導入してもよいし、焼成温度到達時に導入を行っても良いが、昇温開始前又は昇温途中に導入するのが好ましい。

また、これらの不活性ガス及び還元性ガス流通下で焼成を行う場合には、通常、0.1～10リットル／分の流量の下、焼成が行われる。

[0123] 焼成時の温度は、通常1200℃以上、好ましくは1400℃以上、より好ましくは1500℃以上、また、通常1750℃以下、好ましくは1700℃以下、より好ましくは1650℃以下の範囲である。焼成温度が低過ぎると結晶が十分に成長せず、粒径が小さくなり過ぎる場合がある一方で、焼成温度が高過ぎると結晶が過剰に成長してしまい、粒径が大きくなり過ぎる場合がある。

[0124] 焼成時の圧力は、焼成温度等によっても異なるが、通常常圧以上である。

[0125] 焼成時間は、焼成時の温度や圧力等によっても異なるが、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。また、焼成時間は長い方が良いが、通常100時間以下、好ましくは50時間以下、より好ましくは24時間以下、更に好ましくは12時間以下である。

[0126] (I-2-3-2. フラックス)

本発明の製造方法では、上述の各元素の原料の混合物(蛍光体前駆体)の焼成時に、反応系にフラックスとして、1価の金属元素のハロゲン化物を所定の濃度で共存させることを特徴としている。1価の金属元素のハロゲン化物が所定の濃度で共存する条件下で蛍光体前駆体の焼成を行なうことにより、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体(本発明の蛍光体)を得ることができる。

[0127] 1価の金属元素(アルカリ金属元素)としては、K(カリウム)、Na(ナトリウム)、Li(リチウム)、Cs(セシウム)、及びRb(ルビジウム)等が挙げられる。中でもK、Na、及びLiが好ましく、K及びNaがより好ましい。

ハロゲン元素としては、フッ素(F)、塩素(Cl)、臭素(Br)、及びヨウ素(I)等が挙げられる。中でもF及びClが好ましく、Fがより好ましい。

[0128] 1価の金属元素のハロゲン化物の具体例としては、KF(フッ化カリウム)、NaF(フッ化ナトリウム)、LiF(フッ化リチウム)、CsF(フッ化セシウム)、及びRbF(フッ化ルビジ

ウム)等が挙げられる。中でも、KF、NaF、及びLiFが好ましく、KF及びNaFがより好ましい。これらの1価の金属元素のハロゲン化物は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0129] 1価の金属元素のハロゲン化物の使用量は、蛍光体前駆体に対する比率で、通常0重量%より多く、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.2重量%以上、中でも好ましくは0.25重量%以上、特に好ましくは0.30重量%以上、また、通常1重量%未満、好ましくは0.95重量%以下、より好ましくは0.9重量%以下とする。

但し、1価の金属元素のハロゲン化物に加えて、他の価数の金属元素のハロゲン化物(例えば、後述する2価及び3価の金属元素のハロゲン化物等)を併用する場合には、1価の金属元素のハロゲン化物の使用量がより少量であっても、上述の効果を達成することが可能である。

具体的には、蛍光体前駆体に対して多価(1価以外の価)の金属元素のハロゲン化物が0.15重量%以上共存する条件下で焼成を行なう場合、1価の金属元素のハロゲン化物の使用量は、蛍光体前駆体に対する比率で、通常0重量%より多く、好ましくは0.04重量%以上、より好ましくは0.08重量%以上、更に好ましくは0.13重量%以上、また、通常1重量%未満、好ましくは0.95重量%以下、より好ましくは0.9重量%以下である。

1価の金属元素のハロゲン化物の使用量が少な過ぎると、得られる蛍光体の発光効率が十分に改善されない場合がある。1価の金属元素のハロゲン化物の使用量が多過ぎると、得られる蛍光体の温度特性が低下する場合がある。

なお、二種類以上の1価の金属元素のハロゲン化物を併用する場合には、それらの合計使用量が上記範囲を満たすようにする。

[0130] 本発明の製造方法では、上述のように、焼成工程において、1価の金属元素のハロゲン化物を、蛍光体前駆体に対して、従来よりも低い濃度で共存させることにより、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体(本発明の蛍光体)を得ることが可能となる。

このような効果が得られる理由は明らかではないが、本発明者らの推測に拠れば、

結晶が良く成長することにより、励起スペクトルの強度が増大すること、及び／又は、1価の金属元素がBa又はMgのサイトの一部を置換することにより、格子欠陥量の変化が起こり、緑色発光までの各過程が促進されるためであろうと考えられる。この時、例えば1価の金属元素としてNaを使用した場合、中間生成物として NaAlF_4 や NaBaF_3 等が生成し、効果を発揮している可能性がある。

[0131] なお、本発明の製造方法では、蛍光体前駆体焼成時のフラックスとして、上述の1価の金属元素のハロゲン化物に加え、 BaF_2 、 MgF_2 等の2価の金属元素のハロゲン化物(好ましくは2価の金属元素のフッ素化物)や後述の3価の金属元素のハロゲン化物を併用してもよい。これらのハロゲン化物の種類は限定されない。

[0132] 上記3価の金属元素としては、La(ランタン)等の希土類元素、Y(イットリウム)、Al(アルミニウム)、Sc(スカンジウム)等が挙げられる。中でも、Alが好ましい。

3価の金属元素のハロゲン化物の例としては、 AlF_3 (フッ化アルミニウム)、 AlCl_3 (塩化アルミニウム)等が挙げられる。これらは何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0133] 多価(1価以外の価)の金属元素のハロゲン化物を使用する場合、その使用量は、蛍光体前駆体に対する比率で、通常0重量%より多く、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.2重量%以上、また、通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは7重量%以下とすることが望ましい。多価の金属元素のハロゲン化物の使用量が多過ぎると、近紫外励起における発光効率の向上効果が却って得られない場合がある。なお、二種類以上の多価の金属元素のハロゲン化物を併用する場合には、それらの合計使用量が上記範囲を満たすようにする。

[0134] (I-2-3-3. 多段焼成)

焼成工程において、固相反応をより進行させ、結晶性を向上させるために、多段階焼成の形態をとってもよい。具体的には、混合工程により得られた蛍光体前駆体を焼成した後(第一の焼成工程)、必要に応じて粉碎及び／又は洗浄等の処理を行った後で、再度焼成する(第二の焼成工程)という操作を1回以上行う。

[0135] このときの焼成条件としては、前述に記載と同様の範囲で適宜選択して行われる。

ただし、連続した2つの焼成工程における焼成温度のうち、後段の焼成温度の方を高い温度とする工程を少なくとも1回以上有している方が、蛍光体の結晶成長が促進され、結晶性を高めることが可能になり好ましい。

[0136] また、粉碎工程は、焼成物(即ち、焼成の結果得られたもの)が過大である場合にその焼成物を粉碎するために行う。粉碎の方法としては、特に限定されないが、例えば、蛍光体原料の混合工程の説明の項に記載した乾式粉碎方法及び湿式粉碎方法が使用できる。

[0137] 洗浄工程は、焼成物に付着した不純物相などを除去することが好ましい場合に行われる。特に、第1回目の焼成工程の後及び／又は最後の焼成工程の前に行うのが効果的である。

洗浄は、例えば、脱イオン水等の水、エタノール等の有機溶剤、アンモニア水等のアルカリ性水溶液などで行うことができる。また、フラックス等の焼成物表面に付着した不純物相を除去し発光特性を改善するなどの目的のために、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸;又は、酢酸などの有機酸の水溶液を使用することもできる。この場合、酸性水溶液中で洗浄処理した後に、水で更に洗浄することが好ましい。

[0138] 洗浄の程度としては、洗浄後の焼成物を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液のpHが中性(pH5～9程度)であることが好ましい。塩基性、又は酸性に偏っていると、後述の液体媒体等と混合するときに液体媒体等に悪影響を与えてしまう可能性があるためである。

[0139] また、上記洗浄の程度は、洗浄後の焼成物を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度でも表すことができる。前記電気伝導度は、発光特性の観点からは低いほど好ましいが、生産性も考慮すると通常10mS/m以下、好ましくは5mS/m以下、より好ましくは4mS/m以下となるまで洗浄処理を繰り返し行うことが好ましい。

[0140] 電気伝導度の測定方法としては、当該焼成物の10重量倍の水中で所定時間、例えば10分間攪拌して分散させた後、1時間静置することにより、水よりも比重の重い焼成物粒子を自然沈降させ、このときの上澄み液の電気伝導度を東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」等を用いて測定すればよい。洗浄

処理、及び電気伝導度の測定に用いる水としては、特に制限はないが、脱塩水又は蒸留水が好ましい。中でも特に電気伝導度が低いものが好ましく、通常 $0.0064\text{mS}/\text{m}$ 以上、また、通常 $1\text{mS}/\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\text{mS}/\text{m}$ 以下のものを用いる。なお、電気伝導度の測定は、通常、室温(25°C 程度)にて行う。

- [0141] なお、多段階焼成を行う場合、フラックスはどの焼成工程において混合してもよいが、特に第1回目の焼成工程及び／又は最後の焼成工程において用いるのが効果的である。また雰囲気等の焼成条件も、焼成工程ごとで変更してもよい。

さらに、上記焼成において、焼成炉中のルツボの数が多い場合には、例えば、上記の昇温速度を遅めにする等、各ルツボへの熱の伝わり具合を均等にすることが、ムラなく焼成するためには好ましい。

- [0142] <I-2-4. 後処理>

蛍光体を製造する際には、上述した以外の工程を行うようにしてもよい。例えば、上述の焼成工程の加熱処理後は、必要に応じて、再加熱(アニール)工程、粉碎、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

- [0143] 再加熱工程は、焼成工程で得られた蛍光体に対して、焼成温度よりも低い温度で加熱処理する工程である。

再加熱工程における加熱処理温度としては、通常 1200°C より低く、好ましくは 1000°C 以下、より好ましくは 800°C 以下であり、また、通常 300°C 以上、好ましくは 400°C 以上、より好ましくは 500°C 以上、特に好ましくは 600°C 以上である。

再加熱工程における加熱処理時の雰囲気、圧力、時間としては、焼成工程の項に記載したのと同様のものが挙げられる。

この再加熱工程を有することにより、さらに蛍光体結晶内にあるゆがみや欠陥を減少させ、蛍光体の結晶性を向上させることができると共に、蛍光体表面の改質や蛍光体の耐久性向上ができるものと考えられる。また、再加熱工程における加熱処理時の雰囲気を還元雰囲気とすることで、付活元素であるEuのうち、 Eu^{3+} の状態のものの Eu^{2+} に変換しても良い。

なお、再加熱工程は、上記焼成工程後の蛍光体に対して行ってもよいし、後述の粉碎、洗浄、分級工程等を行った後の蛍光体に対して行っても良い。

[0144] 粉砕処理は、例えば、得られた蛍光体が所望の粒径になっていない場合に、焼成物に対して行う。粉砕処理方法としては、特に限定されない。例えば、蛍光体原料の混合工程の説明の項に記載した乾式粉砕方法及び湿式粉砕方法が使用できるが、生成した蛍光体結晶の破壊を抑え、二次粒子の解砕等の目的とする処理を進めるためには、例えば、アルミナ、窒化珪素、 ZrO_2 、ガラス等の容器中にこれらと同様の材質又は鉄芯入りウレタン等のボールを入れてボールミル処理を10分～24時間程度の間で行うのが好ましい。この場合、有機酸やヘキサメタリン酸などのアルカリリン酸塩等の分散剤を0.05～2重量%用いても良い。

[0145] 洗浄処理は、例えば、第一の焼成工程と第二の焼成工程との間に行う洗浄工程と同様にして行うことができる。

[0146] 分級処理は、例えば、水篩や水簸処理を行なう、或いは、各種の気流分級機や振動篩など各種の分級機を用いることにより行なうことができる。中でも、ナイロンメッシュによる乾式分級を用いると、重量メジアン径 $20\mu\text{m}$ 程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

また、ここで、水篩や水簸処理では、通常、水媒体中に0.1～10重量%程度の濃度で蛍光体粒子を分散させる、また、蛍光体の変質を抑えるために、水媒体のpHを、通常4以上、好ましくは5以上、また、通常9以下、好ましくは8以下とする。また、上記のような重量メジアン径の蛍光体粒子を得るに際して、水篩及び水簸処理では、例えば $50\mu\text{m}$ 以下の粒子を得てから、 $30\mu\text{m}$ 以下の粒子を得るといった、2段階での篩い分け処理を行う方が、作業効率と収率のバランスの点から好ましい。また、下限としては、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上のものを篩い分けるといった処理を行うのが好ましい。

[0147] なお、得られた本発明の蛍光体を用いて、後述の方法で発光装置を製造する際には、耐湿性等の耐候性を一層向上させるために、又は後述する発光装置の蛍光体含有部における樹脂に対する分散性を向上させるために必要に応じて、蛍光体の表面を異なる物質で被覆する等の表面処理を行っても良い。

[0148] 蛍光体の表面に存在させることのできる物質(以下適宜「表面処理物質」と称する。)としては、例えば、有機化合物、無機化合物、ガラス材料等が挙げられる。

[0149] 有機化合物としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン等の熱溶融性ポリマー、ラテックス、ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0150] 無機化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ゲルマニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化硼素、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ビスマス等の金属酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、燐酸カルシウム、燐酸バリウム、燐酸ストロンチウム等のオルト燐酸塩、ポリリン酸塩、燐酸ナトリウムと硝酸カルシウムとの組合せのようなアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の燐酸塩とカルシウム塩との組合せ、等が挙げられる。

[0151] ガラス材料としては、例えばホウ珪酸塩、ホスホ珪酸塩、アルカリ珪酸塩等が挙げられる。

[0152] これらの表面処理物質は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、上記式[1]で表わされる蛍光体の場合には、表面処理物質として燐酸カルシウムを用いることがより好ましい。

[0153] 前記の表面処理により得られる本発明の蛍光体は、表面処理物質の存在が前提であるが、その態様は、例えば下記のものが挙げられる。

(i) 前記表面処理物質が連続膜を構成して蛍光体表面を被覆する態様。

(ii) 前記表面処理物質が多数の微粒子となって、蛍光体の表面に付着することにより蛍光体表面を被覆する態様。

[0154] 蛍光体の表面への表面処理物質の付着量ないし被覆量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、蛍光体の重量に対して、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。蛍光体に対する表面処理物質が多過ぎると蛍光体の発光特性が損なわれる場合があり、少な過ぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られない場合がある。

[0155] また、表面処理により形成される表面処理物質の膜厚(層厚)は、本発明の効果を

著しく損なわない限り任意であるが、通常10nm以上、好ましくは50nm以上であり、通常2000nm以下、好ましくは1000nm以下である。この膜厚が厚過ぎると蛍光体の発光特性が損なわれる場合があり、薄過ぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られない場合がある。

[0156] 表面処理の方法には特に限定は無いが、例えば下記のような金属酸化物(酸化珪素)による被覆処理法を挙げることができる。

[0157] 本発明の蛍光体をエタノール等のアルコール中に混合、攪拌し、更にアンモニア水等のアルカリ水溶液を混合、攪拌する。次に、加水分解可能なアルキル珪酸エステル、例えばテトラエチルオルト珪酸を混合、攪拌する。得られた溶液を3分間～60分間静置した後、蛍光体表面に付着しなかった酸化珪素粒子を含む上澄みをスポイト等により除去する。次いで、アルコール混合、攪拌、静置、上澄み除去を数回繰り返した後、120℃～150℃で10分～5時間、例えば2時間の減圧乾燥工程を経て、表面処理蛍光体を得る。

[0158] 蛍光体の表面処理方法としては、この他、例えば球形の酸化珪素微粉を蛍光体に付着させる方法(特開平2-209989号公報、特開平2-233794号公報)、蛍光体に珪素系化合物の被膜を付着させる方法(特開平3-231987号公報)、蛍光体微粒子の表面をポリマー微粒子で被覆する方法(特開平6-314593号公報)、蛍光体を有機材料、無機材料及びガラス材料等でコーティングする方法(特開2002-223008号公報)、蛍光体の表面を化学気相反応法によって被覆する方法(特開2005-82788号公報)、金属化合物の粒子を付着させる方法(特開2006-28458号公報)等の公知の方法を用いることができる。

[0159] [I-3. 蛍光体の用途]

本発明の蛍光体は、蛍光体を使用する任意の用途に用いることができるが、主に、各種の発光装置(後述する「本発明の発光装置」)に好適に用いることができる。

[0160] 本発明の蛍光体の発光色は、その組成等によって異なるが、Eu及びMnを併有する場合は通常、緑色蛍光体となり、Euを含有する場合は通常、青色蛍光体となる。

[0161] 例えば、近紫外光を発する励起光源と、橙色乃至赤色の蛍光体(以下「橙色・赤色蛍光体」という。)と、青色乃至緑色の蛍光体(以下「青色・緑色蛍光体」という。)とを

組み合わせで使用するとともに、青色・緑色蛍光体として本発明の蛍光体を単独で、或いは他の青色・緑色蛍光体と組み合わせる用いれば、白色発光装置を製造することができる。

また、近紫外光を発する励起光源と、黄色蛍光体と、青色・緑色蛍光体とを組み合わせる用い使用するとともに、青色・緑色蛍光体として本発明の蛍光体を単独で、或いは他の青色・緑色蛍光体と組み合わせる用いることによっても、白色発光装置を製造することができる。

[0162] これらの場合の発光色は、本発明の蛍光体や他の青色・緑色蛍光体の発光波長を調整することにより、好みの発光色にすることができるが、例えば、いわゆる擬似白色（例えば、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた発光装置の発光色）の発光スペクトルと類似した発光スペクトルを得ることもできる。

更に、この白色発光装置に赤色蛍光体を組み合わせれば、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色（暖かみのある白色）に発光する発光装置を実現することができる。

[0163] その他にも、組み合わせる蛍光体の種類や使用割合を調整することで、様々な発光色の発光装置を製造することができる。発光装置の発光色としては白色に制限されず、必要に応じて黄色蛍光体（黄色の蛍光を発する蛍光体）、青色蛍光体、橙色・赤色蛍光体、緑色蛍光体等を組み合わせる用い、蛍光体の種類や使用割合を調整することにより、任意の色に発光する発光装置を製造することができる。こうして得られた発光装置を、画像表示装置の発光部（特に液晶用バックライトなど）や照明装置として使用することができる。

[0164] 本発明の蛍光体は、励起波長340nmから400nmにかけての発光強度が安定であり（上記式[2]の特徴）、好ましくは励起波長382nmから390nmにかけての発光強度が安定である（上記式[3]の特徴）という特性を有することから、励起光源としてLED等の近紫外領域で発光する蛍光体を組み合わせることにより、発光効率の高い発光装置を製造することができる。また、励起光源として複数のLED光源を併用する場合でも、波長のずれによって発光色の色調や強度にむらを生じる可能性が少ない。従って、同じ発光色の発光装置を歩留り良く製造することが可能となる。

[0165] [II. 蛍光体含有組成物]

上述した本発明の蛍光体はいずれも、液体媒体と混合して用いることもできる。特に、本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用い、封止した後、熱や光によって硬化させて用いるのが好ましい。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、適宜「本発明の蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

[0166] [II-1. 蛍光体]

本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体の種類に制限は無く、上述したものから任意に選択することができる。また、本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体は、1種のみであってもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。更に、本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、本発明の蛍光体以外の蛍光体を含有させてもよい。

[0167] [II-2. 液体媒体]

本発明の蛍光体含有組成物に使用される液体媒体としては、該蛍光体の性能を目的の範囲で損なわない限りにおいて特に限定されない。例えば、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させるとともに、好ましくない反応を生じないものであれば、任意の無機系材料及び／又は有機系材料が使用できる。

[0168] 無機系材料としては、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾルーゲル法により加水分解重合して成る溶液（例えばシロキサン結合を有する無機系材料）等を挙げることができる。

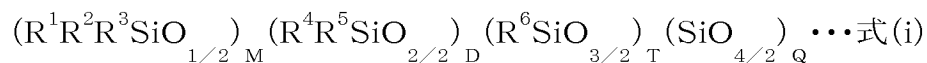
[0169] 有機系材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体例を挙げると、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラル樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；シリコン樹脂等が挙げられる。

[0170] これらの中で特に照明など大出力の発光装置に本発明の蛍光体を用いる場合に

は、耐熱性や耐光性等を高めることを目的として、液体媒体として珪素含有化合物を使用することが好ましい。

[0171] 珪素含有化合物とは、分子中に珪素原子を有する化合物をいい、例えば、ポリオルガノシロキサン等の有機材料(シリコーン系材料)、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機材料、及びホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩等のガラス材料を挙げることができる。中でも、ハンドリングの容易さ等の点から、シリコーン系材料が好ましい。

[0172] 上記シリコーン系材料とは、通常、シロキサン結合を主鎖とする有機重合体をいい、例えば一般組成式(i)で表される化合物及び／またはそれらの混合物が挙げられる。



一般組成式(i)において、 R^1 から R^6 は、有機官能基、水酸基、水素原子からなる群から選択されるものを表す。なお、 R^1 から R^6 は、同じであってもよく、異なってもよい。

また、上記式(i)において、M、D、T及びQは、各々0以上1未満の数であり、且つ、 $M+D+T+Q=1$ を満足する数である。

[0173] 該シリコーン系材料は、半導体発光素子の封止に用いる場合、液状のシリコーン系材料を用いて封止した後、熱や光によって硬化させて用いることができる。

[0174] シリコーン系材料を硬化のメカニズムにより分類すると、通常、付加重合硬化タイプ、縮重合硬化タイプ、紫外線硬化タイプ、パーオキサイド架硫タイプなどのシリコーン系材料を挙げることができる。これらの中では、付加重合硬化タイプ(付加型シリコーン系材料)、縮合硬化タイプ(縮合型シリコーン系材料)、紫外線硬化タイプが好適である。以下、付加型シリコーン系材料、及び縮合型シリコーン系材料について説明する。

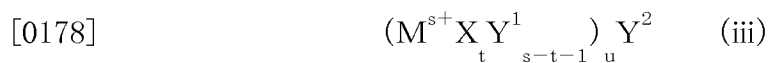
[0175] 付加型シリコーン系材料とは、ポリオルガノシロキサン鎖が、有機付加結合により架橋されたものをいう。代表的なものとしては、例えばビニルシランとヒドロシランとをPt触媒などの付加型触媒の存在下反応させて得られるSi-C-C-Si結合を架橋点に有する化合物等を挙げることができる。これらは市販のものを使用することができ、例えば付加重合硬化タイプの具体的商品名としては信越化学工業社製「LPS-14

00」「LPS-2410」「LPS-3400」等が挙げられる。

- [0176] 一方、縮合型シリコン系材料とは、例えば、アルキルアルコキシシランの加水分解・重縮合で得られるSi-O-Si結合を架橋点に有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、下記一般式(ii)及び／又は(iii)で表わされる化合物、及び／又はそのオリゴマーを加水分解・重縮合して得られる重縮合物が挙げられる。



(式(ii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びチタンより選択される少なくとも1種の元素を表わし、Xは、加水分解性基を表わし、Y¹は、1価の有機基を表わし、mは、Mの価数を表わす1以上の整数を表わし、nは、X基の数を表わす1以上の整数を表わす。但し、m ≥ nである。)



(式(iii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びチタンより選択される少なくとも1種の元素を表わし、Xは、加水分解性基を表わし、Y¹は、1価の有機基を表わし、Y²は、u価の有機基を表わし、sは、Mの価数を表わす1以上の整数を表わし、tは、1以上、s-1以下の整数を表わし、uは、2以上の整数を表わす。)

- [0179] また、縮合型シリコン系材料には、硬化触媒を含有させてもよい。この硬化触媒としては、例えば、金属キレート化合物などを好適なものとして用いることができる。金属キレート化合物は、Ti、Ta、Zrの何れか1以上を含むものが好ましく、Zrを含むものが更に好ましい。なお、硬化触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

- [0180] このような縮合型シリコン系材料としては、例えば特開2007-112973号～112975号公報、特開2007-19459号公報、及び、特願2006-176468号明細書に記載の半導体発光デバイス用部材が好適である。

- [0181] 縮合型シリコン系材料の中で、特に好ましい材料について、以下に説明する。

シリコン系材料は、一般に半導体発光素子や素子を配置する基板及びパッケージ等との接着性が弱いことが課題とされるが、密着性が高いシリコン系材料として、特に、以下の特徴[1]～[3]のうち1つ以上を有する縮合型シリコン系材料が好ましい。

[0182] [1]ケイ素含有率が20重量%以上である。

[2]後に詳述する方法によって測定した固体Si-核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおいて、下記(a)及び／又は(b)のSiに由来するピークを少なくとも1つ有する。

(a)ピークトップの位置がテトラメトキシシランを基準としてケミカルシフト-40ppm以上、0ppm以下の領域にあり、ピークの半値幅が0.3ppm以上、3.0ppm以下であるピーク。

(b)ピークトップの位置がテトラメトキシシランを基準としてケミカルシフト-80ppm以上、-40ppm未満の領域にあり、ピークの半値幅が0.3ppm以上5.0ppm以下であるピーク。

[3]シラノール含有率が0.1重量%以上、10重量%以下である。

[0183] 本発明においては、上記の特徴[1]～[3]のうち、特徴[1]を有するシリコーン系材料が好ましく、上記の特徴[1]及び[2]を有するシリコーン系材料がより好ましく、上記の特徴[1]～[3]を全て有するシリコーン系材料が特に好ましい。

以下、上記の特徴[1]～[3]について説明する。

[0184] [II-2-1. 特徴[1](ケイ素含有率)]

本発明に好適なシリコーン系材料のケイ素含有率は、通常20重量%以上であるが、中でも25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。一方、上限としては、 SiO_2 のみからなるガラスのケイ素含有率が47重量%であるという理由から、通常47重量%以下の範囲である。

[0185] なお、シリコーン系材料のケイ素含有率は、例えば以下の方法を用いて誘導結合高周波プラズマ分光(inductively coupled plasma spectrometry:以下適宜「ICP」と略する。)分析を行い、その結果に基づいて算出することができる。

[0186] {ケイ素含有率の測定}

シリコーン系材料を白金るつぼ中にて大気中、450℃で1時間、次いで750℃で1時間、950℃で1.5時間保持して焼成し、炭素成分を除去した後、得られた残渣少量に10倍量以上の炭酸ナトリウムを加えてバーナー加熱し熔融させ、これを冷却して脱塩水を加え、更に塩酸にてpHを中性程度に調整しつつケイ素として数ppm程度になるよう定容し、ICP分析を行う。

[0187] [II-2-2. 特徴〔2〕(固体Si-NMRスペクトル)]

本発明に好適なシリコン系材料の固体Si-NMRスペクトルを測定すると、有機基の炭素原子が直接結合したケイ素原子に由来する前記(a)及び／又は(b)のピーク領域に少なくとも1本、好ましくは複数本のピークが観測される。

[0188] ケミカルシフト毎に整理すると、本発明に好適なシリコン系材料において、(a)に記載のピークの半値幅は、分子運動の拘束が小さいために、全般に後述の(b)に記載のピークの場合より小さく、通常3.0ppm以下、好ましくは2.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上の範囲である。

一方、(b)に記載のピークの半値幅は、通常5.0ppm以下、好ましくは4.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上、好ましくは0.4ppm以上の範囲である。

[0189] 上記のケミカルシフト領域において観測されるピークの半値幅が大き過ぎると、分子運動の拘束が大きくひずみの大きな状態となり、クラックが発生し易く、耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。例えば、四官能シランを多用した場合や、乾燥工程において急速な乾燥を行い大きな内部応力を蓄えた状態などにおいて、半値幅範囲が上記の範囲より大きくなる。

[0190] また、ピークの半値幅が小さ過ぎると、その環境にあるSi原子はシロキサン架橋に関与しないことになり、三官能シランが未架橋状態で残留する例など、シロキサン結合主体で形成される物質より耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。

[0191] 但し、大量の有機成分中に少量のSi成分が含まれるシリコン系材料においては、-80ppm以上に上述の半値幅範囲のピークが認められても、良好な耐熱・耐光性及び塗布性能は得られない場合がある。

[0192] 本発明に好適なシリコン系材料のケミカルシフトの値は、例えば以下の方法を用いて固体Si-NMR測定を行い、その結果に基づいて算出することができる。また、測定データの解析(半値幅やシラノール量解析)は、例えばガウス関数やローレンツ関数を使用した波形分離解析等により、各ピークを分割して抽出する方法で行う。

[0193] {固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}

シリコン系材料について固体Si-NMRスペクトルを行う場合、以下の条件で固体Si-NMRスペクトル測定及び波形分離解析を行う。また、得られた波形データよ

り、シリコン系材料について、各々のピークの半値幅を求める。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することによりシラノール含有率を求める。

[0194] {装置条件}

装置:Chemagnetics社 Infinity CMX-400 核磁気共鳴分光装置

^{29}Si 共鳴周波数:79.436MHz

プローブ:7.5mm ϕ CP/MAS用プローブ

測定温度:室温

試料回転数:4kHz

測定法:シングルパルス法

^1H デカップリング周波数:50kHz

^{29}Si フリップ角:90°

^{29}Si 90°パルス幅:5.0 μs

繰り返し時間:600s

積算回数:128回

観測幅:30kHz

ブロードニングファクター:20Hz

基準試料:テトラメトキシシラン

[0195] シリコン系材料については、512ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換する。

[0196] {波形分離解析法}

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについてローレンツ波形及びガウス波形或いは両者の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行う。

なお、ピークの同定は、AIChE Journal, 44(5), p.1141, 1998年等を参考にする。

[0197] [II-2-3. 特徴[3] (シラノール含有率)]

本発明に好適なシリコン系材料は、シラノール含有率が、通常0.1重量%以上、

好ましくは0.3重量%以上、また、通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲である。シラノール含有率を低くすることにより、シラノール系材料は経時変化が少なく、長期の性能安定性に優れ、吸湿・透湿性何れも低い優れた性能を有する。但し、シラノールが全く含まれない部材は密着性に劣るため、シラノール含有率に上記のごとく最適な範囲が存在する。

[0198] なお、シリコン系材料のシラノール含有率は、例えば上記[II-2-2. 特徴[2] (固体Si-NMRスペクトル)]の{固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}の項において説明した方法を用いて固体Si-NMRスペクトル測定を行い、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することにより算出することができる。

[0199] また、本発明に好適なシリコン系材料は、適当量のシラノールを含有しているため、通常は、デバイス表面に存在する極性部分にシラノールが水素結合し、密着性が発現する。極性部分としては、例えば、水酸基やメタロキサン結合の酸素等が挙げられる。

[0200] また、本発明に好適なシリコン系材料は、通常、適当な触媒の存在下で加熱することにより、デバイス表面の水酸基との間に脱水縮合による共有結合を形成し、更に強固な密着性を発現することができる。

[0201] 一方、シラノールが多過ぎると、系内が増粘して塗布が困難になったり、活性が高くなり加熱により軽沸分が揮発する前に固化したりすることによって、発泡や内部応力の増大が生じ、クラックなどを誘起する場合がある。

[0202] [II-3. 液体媒体の含有率]

液体媒体の含有率は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の蛍光体含有組成物全体に対して、通常50重量%以上、好ましくは75重量%以上であり、通常99重量%以下、好ましくは95重量%以下である。液体媒体の量が多い場合には特段の問題は起こらないが、半導体発光装置とした場合に所望の色度座標、演色指数、発光効率等を得るには、通常、上記のような配合比率で液体媒体を用いることが望ましい。一方、液体媒体が少な過ぎると流動性がなく取り扱い難くな

る可能性がある。

[0203] 液体媒体は、本発明の蛍光体含有組成物において、主にバインダーとしての役割を有する。液体媒体は、一種のみを用いてもよいが、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。例えば、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用する場合は、当該珪素含有化合物の耐久性を損なわない程度に、エポキシ樹脂など他の熱硬化性樹脂を含有してもよい。この場合、他の熱硬化性樹脂の含有量は、バインダーである液体媒体全量に対して通常25重量%以下、好ましくは10重量%以下とすることが望ましい。

[0204] [II-4. その他の成分]

なお、本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、蛍光体及び液体媒体以外に、その他の成分を含有させてもよい。また、その他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0205] [II-5. 蛍光体含有組成物の利点]

本発明の蛍光体含有組成物によれば、本発明の蛍光体を所望の位置に容易に固定できる。例えば、本発明の蛍光体含有組成物を発光装置の製造に用いる場合、本発明の蛍光体含有組成物を所望の位置に成形し、液体媒体を硬化させれば、当該液体媒体で本発明の蛍光体を封止することができ、所望の位置に本発明の蛍光体を容易に固定することが可能となる。

[0206] [III. 発光装置]

次に、本発明の発光装置について説明する。

本発明の発光装置は、第1の発光体(励起光源)と、第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを、少なくとも備えて構成される。

そして、第2の発光体が、本発明の蛍光体を少なくとも一種以上、第1の蛍光体として含有することを特徴とする。

また、第2の発光体が、第1の蛍光体とは発光波長の異なる少なくとも1種以上の蛍光体を、第2の蛍光体として含有することが好ましい。

本発明の発光装置は、具体的には、第1の発光体として後述するような励起光源を

用い、第2の発光体として使用する蛍光体の種類や使用割合を調整し、公知の装置構成を任意にとることにより、任意の色に発光する発光装置を製造することができる。

[0207] 例えば、近紫外光を発する励起光源に、青色の蛍光を発する蛍光体(青色蛍光体)、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせることにより、白色発光装置を製造することができる。

また、このときの赤色蛍光体の種類や使用量比を調整することにより、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色(暖かみのある白色)に発光する発光装置を実現することもできる。

ここで、該白色発光装置の白色とは、JIS Z 8701により規定された、(黄みの)白、(緑みの)白、(青みの)白、(紫みの)白及び白の全てを含む意であり、このうち好ましくは白である。

[0208] 本発明の発光装置の発光スペクトルにおける緑色領域の発光ピークとしては、510 nm～535nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、赤色領域の発光ピークとしては580nm～680nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、青色領域の発光ピークとしては430nm～480nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、黄色領域の発光ピークとしては540nm～580nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

[0209] なお、発光装置の発光スペクトルは、気温 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びUSB2000シリーズ分光器(積分球仕様)を用いて20mA通電して測定を行うことができる。この発光スペクトルの380nm～780nmの波長領域のデータから、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標として色度値(x, y, z)を算出できる。この場合、 $x + y + z = 1$ の関係式が成立する。本明細書においては、前記XYZ表色系をXY表色系と称している場合があり、通常(x, y)で表記している。

[0210] また、発光効率は、前述のような発光装置を用いた発光スペクトル測定の結果から全光束を求め、そのルーメン(lm)値を消費電力(W)で割ることにより求められる。消費電力は、20mAを通電した状態で、Fluke社のTrue RMS Multimeters Model 187 & 189を用いて電圧を測定し、電流値と電圧値の積で求められる。

[0211] また、本発明の発光装置は平均演色評価数(Ra)が、通常80以上のものであり、好ましくは90以上、より好ましくは95以上のものである。

[0212] 以下の記載では主に、本発明の蛍光体が緑色蛍光体である場合を例として、本発明の発光装置の好ましい構成について説明する。但し、本発明の発光装置は、この場合に制限されるものではない。本発明の蛍光体が青色蛍光体である場合にも、適切な第1の発光体及び第2の蛍光体と組み合わせることにより、本発明の発光装置を構成することが可能である。具体的には、以下の記載中の「緑色」という語及びそれに相当する部分と、「青色」という語及びそれに相当する部分とを置き換えればよい。

[0213] [III-1. 第1の発光体]

本発明の発光装置における第1の発光体は、後述する第2の発光体を励起する光を発光するものである。

[0214] 第1の発光体の発光波長は、後述する第2の発光体の吸収波長と重複するものであれば、特に制限されず、幅広い発光波長領域の発光体を使用することができる。通常は、近紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用され、具体的数値としては、通常300nm以上、好ましくは330nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下の発光波長を有する発光体を使用される。

[0215] 特に、第1の発光体としては、近紫外領域の発光波長を有する発光体(近紫外発光体)、具体的には、通常300nm以上、好ましくは360nm以上、また、通常420nm以下の発光波長を有する発光体を用いることが好ましい。第1の発光体として近紫外発光体を用いることにより、後述する第1の蛍光体である本発明の蛍光体が有する上述した効果、即ち、発光効率に優れるとともに、波長のずれによって発光色の色調や強度にむらを生じる可能性が少ない発光装置が実現されるという効果を、顕著に得ることが可能となる。

[0216] この第1の発光体としては、一般的には半導体発光素子が用いられ、具体的には発光ダイオード(即ちLED。)や半導体レーザーダイオード(semiconductor laser diode。以下適宜「LD」と略称する。)等が使用できる。他には、有機エレクトロルミネッセンス発光素子、無機エレクトロルミネッセンス発光素子等も使用できる。但し、勿論これらに限るものではない。但し、第1の発光体としてはLED、特に近紫外発光LEDを

用いることが好ましい。第1の発光体としてLED、特に近紫外発光LEDを用いることにより、後述する第1の蛍光体である本発明の蛍光体が有する上述した効果、即ち、波長のずれによって発光色の色調や強度にむらを生じる可能性が少ない発光装置が実現されるという効果を、顕著に得ることが可能となる。

[0217] 中でも、第1の発光体としては、GaN系化合物半導体を使用したGaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN発光層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中で $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。

[0218] なお、上記において $x+y$ の値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーピングしたものやドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。

[0219] GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが、発光効率が高く、好ましく、更にヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが、発光効率が更に高く、より好ましい。

なお、第1の発光体は、1個のみを用いてもよく、2個以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0220] [III-2. 第2の発光体]

本発明の発光装置における第2の発光体は、上述した第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、第1の蛍光体として前述の本発明の蛍光体(緑色蛍光体)を含有するとともに、その用途等に応じて適宜、後述する第2の蛍光体(橙色・赤色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等)を含有する。また、例えば、第2

の発光体は、第1及び第2の蛍光体を封止材料中に分散させて構成される。

[0221] 上記第2の発光体中に用いられる、本発明の蛍光体以外の蛍光体の組成には特に制限はないが、その例を挙げると、結晶母体となる、 Y_2O_3 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 等に代表される金属窒化物、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等に代表されるリン酸塩及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 等に代表される酸硫化物等にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Cu、Au、Al、Mn、Sb等の金属のイオンを付活元素又は共付活元素として組み合わせたものが挙げられる。

[0222] 結晶母体の好ましい例としては、例えば、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 、 SrGa_2S_4 、 SrS 、 ZnS 等の硫化物； $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等の酸硫化物； $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 YAlO_3 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等のアルミン酸塩； Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等の珪酸塩； SnO_2 、 Y_2O_3 等の酸化物； $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ 等の硼酸塩； $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}$ 等のハロリン酸塩； $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$ 等のリン酸塩等を挙げることができる。

[0223] 但し、上記の結晶母体及び付活元素又は共付活元素は、元素組成には特に制限はなく、同族の元素と一部置き換えることもでき、得られた蛍光体は近紫外から可視領域の光を吸収して可視光を発するものであれば用いることが可能である。

[0224] 具体的には、蛍光体として以下に挙げるものを用いることが可能であるが、これらはあくまでも例示であり、本発明で利用できる蛍光体はこれらに限られるものではない。なお、以下の例示では、前述の通り、構造の一部のみが異なる蛍光体を、適宜省略して示している。

[0225] <III-2-1. 第1の蛍光体>

本発明の発光装置における第2の発光体は、第1の蛍光体として、少なくとも上述の本発明の蛍光体を含有する。本発明の蛍光体は、何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第1の蛍光体としては、本発明の蛍光体以外にも、本発明の蛍光体と同色の蛍光を発する蛍光体（

同色併用蛍光体)を用いてもよい。通常、本発明の蛍光体は緑色蛍光体であるので、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の緑色蛍光体を併用することができる。

[0226] 該緑色蛍光体としては、本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。

該緑色蛍光体として具体的には、例えば、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行なう $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体等が挙げられる。

[0227] また、その他の緑色蛍光体としては、 $\text{SrAl}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等の Eu 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_9(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 等の Ce、Tb 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 等の Eu 付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等の Eu 付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 等の Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 等の Tb 付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Tb}$ 等の Tb 付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 等の Eu、Tb、Sm 付活チオガレート蛍光体、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等の Ce 付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 等の Ce 付活酸化物蛍光体、Eu 付活 β サイアロン等の Eu 付活酸窒化物蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、Mn 等の Eu、Mn 付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等の Eu 付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 等の Tb 付活酸硫化物蛍光体、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 等の Ce、Tb 付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Au 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6:\text{K}$ 、 Ce 、 Tb 等の Ce、Tb 付活硼酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、Mn 等の Eu、Mn 付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等の Eu 付活チオアルミネート蛍光体やチオガレート蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、Mn

等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $M_3Si_6O_{94}N_4:Eu$ 、 $M_3Si_6O_{122}N_2:Eu$ (但し、Mはアルカリ土類金属元素を表わす。)等のEu付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0228] また、緑色蛍光体としては、ピリジーンフタルイミド縮合誘導体、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素、テルビウム錯体等の有機蛍光体を用いることも可能である。

以上例示した緑色蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0229] 本発明の発光装置に使用される第1の蛍光体の発光ピーク波長 λ_p (nm)は、通常500nmより大きく、中でも510nm以上、更には515nm以上、また、通常550nm以下、中でも542nm以下、更には535nm以下の範囲であることが好ましい。この発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると青味を帯びる傾向がある一方で、長過ぎると黄味を帯びる傾向があり、何れも緑色光としての特性が低下する場合がある。

[0230] また、本発明の発光装置に使用される第1の蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピーク半値幅(full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。)が、通常10nm以上、好ましくは20nm以上、より好ましくは25nm以上、また、通常85nm以下、中でも75nm以下、更には70nm以下の範囲であることが好ましい。この半値幅FWHMが狭過ぎると発光強度が低下する場合があり、広過ぎると色純度が低下する場合がある。

[0231] また、本発明の発光装置に使用される第1の蛍光体は、外部量子効率が、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μ m以上、好ましくは5 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上であり、さらに好ましくは12 μ m以上であり、通常30 μ m以下、好ましくは25 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下である。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0232] <III-2-2. 第2の蛍光体>

本発明の発光装置における第2の発光体は、その用途に応じて、上述の第1の蛍

光体以外にも蛍光体(即ち、第2の蛍光体)を含有していてもよい。この第2の蛍光体は、第1の蛍光体とは発光波長が異なる蛍光体である。通常、これらの第2の蛍光体は、第2の発光体の発光の色調を調節するために使用されるため、第2の蛍光体としては第1の蛍光体とは異なる色の蛍光を発する蛍光体を使用することが多い。上記のように、通常は第1の蛍光体として緑色蛍光体を使用するので、第2の蛍光体としては、例えば橙色・赤色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等の緑色蛍光体以外の蛍光体を用いる。

[0233] 本発明の発光装置に使用される第2の蛍光体の重量メジアン径は、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $12\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下の範囲である。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0234] (III-2-2-1. 橙色・赤色蛍光体)

第2の蛍光体として橙色・赤色蛍光体を使用する場合、当該橙色・赤色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、橙色・赤色蛍光体の発光ピーク波長は、通常 570nm 以上、好ましくは 580nm 以上、より好ましくは 585nm 以上、また、通常 780nm 以下、好ましくは 700nm 以下、より好ましくは 680nm 以下の波長範囲にあることが好適である。

また、橙色・赤色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常 $1\sim 100\text{nm}$ の範囲であり、外部量子効率、通常 60% 以上、好ましくは 70% 以上のものである。

[0235] このような橙色・赤色蛍光体としては、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活希土類オキシカルコゲナイド系蛍光体等が挙げられる。

[0236] 更に、特開2004-300247号公報に記載された、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及び

Moよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体であって、Al元素の一部又は全てがGa元素で置換されたアルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体も、本発明において用いることができる。なお、これらは酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体である。

[0237] また、そのほか、橙色・赤色蛍光としては、 $(\text{La}, \text{Y})_2 \text{O}_2 \text{S}:\text{Eu}$ 等のEu付活酸硫化物蛍光体、 $\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2 \text{O}_3:\text{Eu}$ 等のEu付活酸化物蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{LiW}_2 \text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2 \text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{Eu}_2 \text{W}_2 \text{O}_9$ 、 $\text{Eu}_2 \text{W}_2 \text{O}_9:\text{Nb}$ 、 $\text{Eu}_2 \text{W}_2 \text{O}_9:\text{Sm}$ 等のEu付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 等のEu付活硫化物蛍光体、 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2 \text{Y}(\text{SiO}_4)_6 \text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6 \text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3 \text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2 \text{BaSiO}_5:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3 \text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Tb}, \text{Gd})\text{Al}_3 \text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 \text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 等のEu付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 等のCe付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_3 \text{MgSi}_2 \text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_2 \text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活 α サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2 \text{O}_3:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活酸化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2 \text{O}_2 \text{S}:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活酸硫化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活バナジン酸塩蛍光体、 $\text{SrY}_2 \text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Ce 等のEu、 Ce 付活硫化物蛍光体、 $\text{CaLa}_2 \text{S}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活硫化物蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2 \text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2 \text{P}_2 \text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活リン酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2 \text{WO}_6:\text{Eu}$ 、 Mo 等のEu、 Mo 付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_{\text{x}} \text{Si}_{\text{y}} \text{N}_{\text{z}}:\text{Eu}$ 、 Ce (但し、 x 、 y 、 z は、1以上の整数を表わす。)等のEu、 Ce 付活窒化物蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{P}_4 \text{O}_6)(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $((\text{Y}, \text{Lu},$

Gd, Tb) $\frac{\text{Sc}}{1-x-y} \frac{\text{Ce}}{x} \frac{\text{O}}{y} \frac{\text{O}}{2}$ (Ca, Mg) $\frac{\text{O}}{1-r}$ (Mg, Zn) $\frac{\text{Si}}{2+r} \frac{\text{Ge}}{z-q} \frac{\text{O}}{q} \frac{\text{O}}{12+\delta}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{:Mn}$ 等を用いることも可能である。

[0238] 赤色蛍光体としては、 β -ジケトネート、 β -ジケトン、芳香族カルボン酸、又は、ブレンステッド酸等のアニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる赤色有機蛍光体、ペリレン系顔料(例えば、ジベンゾ{[f, f']-4, 4', 7, 7'-テトラフェニル}ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン)、アントラキノ系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料を用いることも可能である。

[0239] 以上の中でも、赤色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}\text{:Eu}$ 、 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}\text{:Eu}$ 又はEu錯体を含むことが好ましく、より好ましくは $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}\text{:Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}\text{:Eu}$ 、もしくはEu(ジベンゾイルメタン) $\cdot 1$ 、10-フェナントロリン錯体等の β -ジケトン系Eu錯体又はカルボン酸系Eu錯体を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}\text{:Eu}$ が特に好ましい。

[0240] また、以上例示の中でも、橙色蛍光体としては $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 又は $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3\text{:Ce}$ が好ましい。

[0241] (III-2-2-2. 青色蛍光体)

第2の蛍光体として青色蛍光体を使用する場合、当該青色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、青色蛍光体の発光ピーク波長は、通常420nmより大きく、好ましくは430nm以上、より好ましくは440nm以上、また、通常490nm以下、好ましくは480nm以下、より好ましくは470nm以下、更に好ましくは460nm以下の波長範囲にあることが好適である。

また、青色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常20nm以上80nm以下の範囲であり、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものである。

[0242] このような青色蛍光体としては、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) (\text{PO})_5 (\text{Cl}, \text{F})_4 \text{Eu}$ で表わされるユウロピウム賦活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{B}_2 \text{O}_5 \text{Cl}_9 \text{Eu}$ で表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行なう $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}) \text{Al}_2 \text{O}_4 \text{Eu}$ 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}) \text{Al}_4 \text{O}_{14} \text{Eu}$ で表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体等が挙げられる。

[0243] また、そのほか、青色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \text{Sn}$ 等の Sn 付活リン酸塩蛍光体、 $\text{SrGa}_2 \text{S}_4 \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2 \text{S}_4 \text{Ce}$ 等の Ce 付活チオガレート蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_1 (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})_2 \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5 (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})_3 \text{Eu}$ 、 Mn 、 Sb 等の Eu 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{BaAl}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8 \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3 \text{MgSi}_2 \text{O}_8 \text{Eu}$ 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 \text{Eu}$ 等の Eu 付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $\text{Y}_2 \text{SiO}_5 \text{Ce}$ 等の Ce 付活珪酸塩蛍光体、 CaWO_4 等のタングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}) \text{BPO}_5 \text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10} (\text{PO})_4 \cdot n \text{B}_2 \text{O}_3 \text{Eu}$ 、 $2 \text{SrO} \cdot 0.84 \text{P}_2 \text{O}_5 \cdot 0.16 \text{B}_2 \text{O}_3 \text{Eu}$ 等の Eu、 Mn 付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2 \text{SiO}_3 \cdot 2 \text{SrCl}_2 \text{Eu}$ 等の Eu 付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_9 \text{Al}_{19} \text{ON}_{31} \text{Eu}$ 、 $\text{EuSi}_9 \text{Al}_{19} \text{ON}_{31}$ 等の Eu 付活酸窒化物蛍光体、 $\text{La}_{1-x} \text{Ce}_x \text{Al}(\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z)(\text{N}_{10-z} \text{O}_z)$ (ここで、 x 、及び y は、それぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 6$ を満たす数である。)、 $\text{La}_{1-x-y} \text{Ce}_x \text{Ca}_y \text{Al}(\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z)(\text{N}_z \text{O}_{10-z})$ (ここで、 x 、 y 、及び z は、それぞれ、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 6$ を満たす数である。) 等の Ce 付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0244] また、青色蛍光体としては、例えば、ナフタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、スチリル系、クマリン系、ピラリゾン系、トリアゾール系化合物の蛍光色素、ツリウム錯体等の有機蛍光体等を用いることも可能である。

[0245] 以上の例示の中でも、青色蛍光体としては、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10} (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F})_6 \text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2 \text{SiO}_4 \text{Eu}$ を含むことが好ましく、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10} (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F})_2 \text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3 \text{MgSi}_2 \text{O}_8 \text{Eu}$ を含むことがより好ましく、 $\text{Sr}_1 (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F})_2 \text{Eu}$ 又は $\text{Ba}_3 \text{MgSi}_2 \text{O}_8 \text{Eu}$ を含むことがより好ましい。また、このう

ち照明用途及びディスプレイ用途としては $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ が特に好ましい。

[0246] (III-2-2-3. 黄色蛍光体)

第2の蛍光体として黄色蛍光体を使用する場合、当該青色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、黄色蛍光体の発光ピーク波長は、通常530nm以上、好ましくは540nm以上、より好ましくは550nm以上、また、通常620nm以下、好ましくは600nm以下、より好ましくは580nm以下の波長範囲にあることが好適である。

また、黄色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常60nm～200nmの範囲であり、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものである。

[0247] このような黄色蛍光体としては、各種の酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。

特に、 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ここで、REは、Y、Tb、Gd、Lu、及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、Mは、Al、Ga、及びScからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わす。)や $\text{M}^a\text{M}^b\text{M}^c\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ここで、 M^a は2価の金属元素、 M^b は3価の金属元素、 M^c は4価の金属元素を表わす。)等で表わされるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体、 $\text{AE}_2\text{M}^d\text{O}_4:\text{Eu}$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg、及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、 M^d は、Si、及び/又はGeを表わす。)等で表わされるオルソシリケート系蛍光体、これらの系の蛍光体の構成元素の酸素の一部を窒素で置換した酸窒化物系蛍光体、 $\text{AEAlSiN}_3:\text{Ce}$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わす。)等の CaAlSiN_3 構造を有する窒化物系蛍光体等のCeで付活した蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 等が挙げられる。

[0248] また、その他、黄色蛍光体としては、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等の硫化物系蛍光体、 $\text{Cax}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ 等のSiAlON構造を有する酸窒化物系蛍光体等のEuで付活した蛍光体を用いることも可能である。

[0249] また、黄色蛍光体としては、例えば、brilliant sulfoflavine FF (Colour Index Number

56205)、basic yellow HG (Colour Index Number 46040)、eosine (Colour Index Number 45380)、rhodamine 6G (Colour Index Number 45160)等の蛍光染料等を用いることも可能である。

[0250] (III-2-2-4. 第2の蛍光体の組み合わせ)

上記第2の蛍光体としては、1種類の蛍光体を単独で使用してもよく、2種以上の蛍光体を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第1の蛍光体と第2の蛍光体との比率も、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。従って、第2の蛍光体の使用量、並びに、第2の蛍光体として用いる蛍光体の組み合わせ及びその比率等は、発光装置の用途等に応じて任意に設定すればよい。

[0251] 本発明の発光装置において、以上説明した第2の蛍光体(橙色・赤色蛍光体、青色蛍光体等)の使用の有無及びその種類は、発光装置の用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、本発明の発光装置を緑色発光の発光装置として構成する場合には、第1の蛍光体(緑色蛍光体)のみを使用すればよく、第2の蛍光体の使用は通常は不要である。

[0252] 一方、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合には、所望の白色光が得られるように、第1の発光体と、第1の蛍光体(緑色蛍光体)と、第2の蛍光体を適切に組み合わせればよい。具体的に、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合における、第1の発光体と、第1の蛍光体と、第2の蛍光体との好ましい組み合わせの例としては、以下の(i)～(iii)の組み合わせが挙げられる。

[0253] (i) 第1の発光体として近紫外発光体(近紫外LED等; 発光波長300nm～420nm)を使用し、第1の蛍光体として緑色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として青色蛍光体(通常は420nmより大きく490nm以下の範囲に発光ピークを有する)及び赤色蛍光体(通常は570nm以上780nm以下の範囲に発光ピークを有する)を併用する。この場合、青色蛍光体としては、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}):\text{Eu}$ からなる群より選ばれる一種又は二種以上の青色蛍光体が好ましい。また、赤色蛍光体としては、 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 及び $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ からなる群より選ばれる一種又は二種以上の赤色蛍光体が好ましい。中でも、近紫外LEDと、本発明の蛍光体と、青色蛍光体として $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}_3:\text{Eu}$ と、赤色蛍光体として $(\text{Sr}$

, $(\text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ とを組み合わせる用いることが好ましい。

[0254] (ii) 第1の発光体として近紫外発光体(近紫外LED等; 発光波長300nm~420nm)を使用し、第1の蛍光体として青~青緑色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として黄色蛍光体(通常は530nm以上620nm以下の範囲に発光ピークを有する)及び/又は橙色・赤色蛍光体(通常は通常570nm以上780nm以下の範囲に発光ピークを有する)を併用する。この場合、黄色、橙色又は赤色蛍光体としては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ が好ましい。

[0255] また、本発明の蛍光体は、他の蛍光体と混合(ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わされていることを意味する。)して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類やその割合に特に制限はない。

[0256] [III-3. 封止材料]

本発明の発光装置において、上記第1及び/又は第2の蛍光体は、通常、封止材料である液体媒体に分散させて用いられる。

該液体媒体としては、前述の[II. 蛍光体含有組成物]の項で記載したのと同様のものが挙げられる。

[0257] また、該液体媒体は、封止部材の屈折率を調整するために、高い屈折率を有する金属酸化物となり得る金属元素を含有させることができる。高い屈折率を有する金属酸化物を与える金属元素の例としては、Si、Al、Zr、Ti、Y、Nb、B等が挙げられる。これらの金属元素は単独で使用されてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で併用されてもよい。

[0258] このような金属元素の存在形態は、封止部材の透明度を損なわなければ特に限定されず、例えば、メタロキサン結合として均一なガラス層を形成していても、封止部材中に粒子状で存在していてもよい。粒子状で存在している場合、その粒子内部の構造はアモルファス状であっても結晶構造であってもよいが、高屈折率を与えるためには結晶構造であることが好ましい。また、その粒子径は、封止部材の透明度を損なわ

ないために、通常は、半導体発光素子の発光波長以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。例えばシリコン系材料に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ニオブ等の粒子を混合することにより、上記の金属元素を封止部材中に粒子状態で存在させることができる。

また、上記液体媒体としては、更に、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有していてもよい。

[0259] [III-4. 発光装置の構成(その他)]

本発明の発光装置は、上述の第1の発光体及び第2の発光体を備えていれば、そのほかの構成は特に制限されないが、通常は、適当なフレーム上に上述の第1の発光体及び第2の発光体を配置してなる。この際、第1の発光体の発光によって第2の発光体が励起されて(即ち、第1及び第2の蛍光体が励起されて)発光を生じ、且つ、この第1の発光体の発光及び／又は第2の発光体の発光が、外部に取り出されるように配置されることになる。この場合、第1の蛍光体と第2の蛍光体とは必ずしも同一の層中に混合されなくてもよく、例えば、第1の蛍光体を含有する層の上に第2の蛍光体を含有する層が積層する等、蛍光体の発色毎に別々の層に蛍光体を含有するようにしてもよい。

[0260] また、本発明の発光装置では、上述の励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム以外の部材を用いてもよい。その例としては、前述の封止材料が挙げられる。該封止材料は、発光装置において、蛍光体(第2の発光体)を分散させる目的以外にも、励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム間を接着する目的で用いたりすることができる。

[0261] [III-5. 発光装置の実施形態]

以下、本発明の発光装置について、具体的な実施の形態を挙げて、より詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

[0262] 本発明の発光装置の一例における、励起光源となる第1の発光体と、蛍光体を有する蛍光体含有部として構成された第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図

を図1に示す。図1中の符号1は蛍光体含有部(第2の発光体)、符号2は励起光源(第1の発光体)としての面発光型GaN系LD、符号3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LD(2)と蛍光体含有部(第2の発光体)(1)とそれぞれ別個に作製し、それらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させてもよいし、LD(2)の発光面上に蛍光体含有部(第2の発光体)を成膜(成型)させてもよい。これらの結果、LD(2)と蛍光体含有部(第2の発光体)(1)とを接触した状態とすることができる。

[0263] このような装置構成をとった場合には、励起光源(第1の発光体)からの光が蛍光体含有部(第2の発光体)の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

[0264] 図2(a)は、一般的に砲弾型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。該発光装置(4)において、符号5はマウントリード、符号6はインナーリード、符号7は励起光源(第1の発光体)、符号8は蛍光体含有樹脂部、符号9は導電性ワイヤ、符号10はモールド部材をそれぞれ指す。

[0265] また、図2(b)は、表面実装型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。図中、符号22は励起光源(第1の発光体)、符号23は蛍光体含有部(第2の発光体)としての蛍光体含有樹脂部、符号24はフレーム、符号25は導電性ワイヤ、符号26及び符号27は電極をそれぞれ指す。

[0266] [III-6. 発光装置の用途]

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能であるが、色再現範囲が広く、且つ、演色性も高いことから、中でも照明装置や画像表示装置の光源として、とりわけ好適に用いられる。

[0267] <III-6-1. 照明装置>

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知の照明装置に適宜組み込んで用いればよい。例えば、図3に示されるような、前述の発光装置(4)を組み込んだ面発光照明装置(11)を挙げることができる。

[0268] 図3は、本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。この図3に示すように、該面発光照明装置は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース(12)の底面に、多数の発光装置(13)(前述の発光装置(4)に相当)を、その外側に発光装置(13)の駆動のための電源及び回路等(図示せず。)を設けて配置し、保持ケース(12)の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板(14)を発光の均一化のために固定してなる。

[0269] そして、面発光照明装置(11)を駆動して、発光装置(13)の励起光源(第1の発光体)に電圧を印加することにより光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有部(第2の発光体)としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光しこれらの混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板(14)を透過して、図面上方に出射され、保持ケース(12)の拡散板(14)面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

[0270] <III-6-2. 画像表示装置>

本発明の発光装置を画像表示装置の光源として用いる場合、その画像表示装置の具体的構成に制限は無いが、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。本発明の発光装置を用いた画像表示装置(本発明の画像表示装置)を、例えば、カラー液晶表示素子を利用したカラー画像表示装置とする場合は、上記発光装置をバックライトとし、液晶を利用した光シャッターと赤、緑、青の画素を有するカラーフィルターとを組み合わせることにより、画像表示装置を構成することができる。

[0271] このときのカラーフィルター透過後の光による色再現範囲としては、NTSC比で、通常60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは100%以上であり、通常150%以下である。

また、カラーフィルター全体からの透過光の量に対する、各カラーフィルターからの透過光の量(光の利用効率)としては、通常20%以上、好ましくは25%以上、より好ましくは28%以上、さらに好ましくは30%以上である。利用効率は高ければ高いほど好ましいが、赤、緑及び青の3つのフィルターを用いている関係上、通常33%以下となる。

実施例

[0272] 以下、本発明について、実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0273] [蛍光体の製造(実施例1)]

蛍光体原料として、炭酸バリウム(BaCO_3)0.552g、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)0.211g、塩基性炭酸マグネシウム(Mg1モルあたりの質量93.17)0.261g、炭酸マンガン(MnCO_3)0.138g及び α -アルミナ(Al_2O_3)2.038g、並びにフラックスとして、1価の金属元素のハロゲン化物であるフッ化カリウム(KF)0.015g(前記蛍光体原料の総秤取重量に対して0.47重量%)を秤取して使用した。

[0274] 上述の蛍光体原料及びフラックスを乳鉢にて30分間混合し、アルミナ製の坩堝に充填した。焼成時に還元雰囲気を生じさせるため、坩堝の周囲の空間にビーズ状グラファイトを設置した。この蛍光体原料及びフラックスの混合物を、大気圧下、1550℃で2時間焼成した。得られた焼成物を塊砕することにより、蛍光体を得た。これを以下「実施例1の蛍光体」という。

得られた実施例1の蛍光体の組成式は $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ であった。また、得られた実施例1の蛍光体について元素分析により各元素の含有比率を測定したところ、Euが置換し得るサイト数に対するK(カリウム)の含有量は1モル%であり、F(フッ素)の含有量は0.2モル%であった。なお元素分析は、上記蛍光体粉を乳鉢粉碎を行いながら塩酸洗浄し、その後、水洗とエタノール洗浄を行うことにより、表面付着物除去をしたものに対して行った。また、実施例1の蛍光体の物体色は、後述する比較例1及び比較例2の蛍光体に比べて、顕著な緑色を呈していた。

[0275] [蛍光体の準備(比較例1)]

市販品のEu, Mn付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体(化成オプトニクス社製LP-G3)を、比較例1の蛍光体として用いた。

[0276] [蛍光体の製造(比較例2)]

実施例1の手順において、フラックスを使用しなかった他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「比較例2の蛍光体」という。

[0277] [発光スペクトルの測定及び特性の算出(実施例1及び比較例1, 2)]

実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体について、GaN系発光ダイオードの近紫外

光領域の主波長である波長400nmの光で励起した場合の発光スペクトルを測定した。発光スペクトルを図4に示す。発光スペクトルは、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041(浜松フotonix社製)を備える蛍光測定装置(日本分光社製)を用いて測定した。励起光源からの光を焦点距離が10cmである回折格子分光器に通し、波長400nmの励起光のみを光ファイバーを通じて蛍光体に照射した。励起光の照射により蛍光体から発生した光を焦点距離が25cmである回折格子分光器により分光し、300nm以上800nm以下の波長範囲においてスペクトル測定装置により各波長の発光強度を測定し、パーソナルコンピュータによる感度補正等の信号処理を経て発光スペクトルを得た。なお、測定時には、受光側分光器のスリット幅を1nmに設定して測定を行なった。

[0278] 測定された実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体の発光スペクトルから、発光ピーク波長、相対発光ピーク強度、及び、緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)を求めた。

相対発光ピーク強度は、比較例1の蛍光体の発光ピーク強度を100として表わした。

緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合は、波長490nm以上560nm以下の領域に存在するピークを緑色発光ピークとし、波長420nm以上480nm以下の領域に存在するピークを青色発光ピークとし、緑色発光ピークを100としたときの青色発光ピークの強度として求めた。

得られた実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体の発光ピーク波長、相対発光ピーク強度、及び、緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(以下これらを纏めて「発光スペクトル特性」という場合がある。)を、下記の表1に示す。

[0279] [励起スペクトルの測定及び特性の算出(実施例1及び比較例1, 2)]

また、実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体について、励起スペクトルを測定した。励起スペクトルを図5に示す。励起スペクトルの測定は、室温下において、蛍光分光光度計F-4500型(株式会社日立製作所製)を用いて行なった。

[0280] 測定された実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体の励起スペクトルから、I(340)に対するI(400)の減少率(%)を、下記式[2']に従って求めた。

$$[\{I(340) - I(400)\} / I(340)] \times 100 \quad [2']$$

ここで、I(340)及びI(400)は、それぞれ、励起スペクトルにおける励起波長340nm及び400nmでの発光強度を表わす。

[0281] また、実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体の励起スペクトルから、I(382)に対するI(390)の減少率(%)を、下記式[3']に従って求めた。

$$| [\{I(382) - I(390)\} / I(382)] | \times 100 \quad [3']$$

ここで、I(382)及びI(390)は、それぞれ、励起スペクトルにおける励起波長382nm及び390nmでの発光強度を表わす。

[0282] 上記手順で算出された、実施例1及び比較例1, 2の各蛍光体の、I(340)に対するI(400)の減少率(%)、及び、I(382)に対するI(390)の減少率(%) (以下これらを纏めて「励起スペクトル特性」という場合がある。)を、下記の表1に示す。

[0283] [発光及び励起スペクトル特性に関する考察(実施例1及び比較例1, 2)]

[表1]

表1

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{※1}	緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)	I(340)に対するI(400)の減少率(%) ^{※2}	I(382)に対するI(390)の変化率(%) ^{※3}
実施例1	516	202	4.5	19	1.1
比較例1	515	100	11.6	49	7.6
比較例2	516	78	7.4	50	7.3

※1: 比較例1の蛍光体の発光ピーク強度を100%とした場合の値を示す。

※2: 下記式[2']で規定される値を示す。

$$[\{I(340) - I(400)\} / I(340)] \times 100 \quad [2']$$

但し、I(340)及びI(400)は、それぞれ、励起スペクトルにおける励起波長340nm及び400nmでの発光強度を表わす。

※3: 下記式[3']で規定される値を示す。

$$| [\{I(382) - I(390)\} / I(382)] | \times 100 \quad [3']$$

但し、I(382)及びI(390)は、それぞれ、励起スペクトルにおける励起波長382nm及び390nmでの発光強度を表わす。

なお、その他の表の※1～3についても同様である。

[0284] 表1から、Euの含有量が比較的高く、且つ、フラックスとして比較的小量のKFを使用した実施例1の蛍光体は、市販品のEu, Mn付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体である比較例1の蛍光体、及び、Euの含有量が比較的高いものの、フラックスを使用しなかった比較例2の蛍光体と比べて、波長400nmの近紫外光で励起した場合における発光ピーク強度が高く、且つ、I(340)に対するI(400)の減少率、及

び、I(382)に対するI(390)の変化率が特に小さいことが分かる。よって、実施例1の蛍光体は、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光ピーク強度が得られるものと期待される。

[0285] [蛍光体の製造(比較例3)]

実施例1の手順において、フラックスとして、1価の金属元素のハロゲン化物であるフッ化カリウム(KF)を使用せず、代わりに3価の金属元素のハロゲン化物であるフッ化アルミニウム(AlF_3)を、上記蛍光体原料の総秤取重量に対して0.3重量%となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「比較例3の蛍光体」という。

[0286] [温度特性の測定(実施例1及び比較例1, 3)]

実施例1及び比較例1, 3の各蛍光体について、波長405nmで励起した場合における輝度及び発光強度の温度依存性(以下、これらを纏めて「温度特性」という場合がある。)を測定した。

[0287] 温度特性の測定は、発光スペクトル測定装置として大塚電子製MCPD7000マルチチャンネルスペクトル測定装置、輝度測定装置として色彩輝度計BM5A、ペルチエ素子による冷却機構とヒーターによる加熱機構を備えたステージ及び光源として150Wキセノンランプを備える装置を用いて、下記手順で行なった。

[0288] ステージに蛍光体のサンプルを入れたセルを載せ、温度を20°C、60°C、100°C、135°C及び175°Cと段階的に変化させ、蛍光体の表面温度を確認し、次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長405nmの光で蛍光体を励起して、輝度値及び発光スペクトルを測定した。測定された発光スペクトルから、発光ピーク強度を求めた。ここで、蛍光体の励起光照射側の表面温度の測定値としては、放射温度計と熱電対による温度測定値を利用して補正した値を用いた。

[0289] 実施例1及び比較例1, 3の各蛍光体における、波長405nmで励起した場合の輝度の温度依存性を下記の表2に、また、同じく発光強度の温度依存性を下記の表3に、それぞれ示す。

[0290] [温度特性に関する考察(実施例1及び比較例1, 3)]

[表2]

表2

実施例1			比較例1			比較例3		
温度 (°C)	相対輝度 (%)※4	輝度変化率 (%)※5	温度 (°C)	相対輝度 (%)※4	輝度変化率 (%)※5	温度 (°C)	相対輝度 (%)※4	輝度変化率 (%)※5
20	100.0	0.0	20	100.0	0.0	20	100.0	0.0
59	101.3	1.3	61	103.7	3.7	60	101.0	1.0
102	102.5	2.5	103	108.7	8.7	104	100.4	0.4
137	101.9	1.9	138	110.3	10.3	138	96.3	3.7
176	99.4	0.6	176	111.2	11.2	178	84.9	15.1

※4:室温(20°C)における各蛍光体の輝度を100%とした場合の相対輝度(%)を表わす。

※5:室温(20°C)における各蛍光体の輝度を100%とした場合の輝度変化率(%)の絶対値を表わす。

なお、その他の表の※4、5についても同様である。

[0291] [表3]

表3

実施例1			比較例1			比較例3		
温度 (°C)	相対 発光強度 (%)※6	発光強度 変化率 (%)※7	温度 (°C)	相対 発光強度 (%)※6	発光強度 変化率 (%)※7	温度 (°C)	相対 発光強度 (%)※6	発光強度 変化率 (%)※7
20	214	0	20	100	0	20	192	0
59	207	3	61	98	1	60	184	4
102	199	7	103	96	3	104	174	9
137	188	12	138	94	5	138	160	17
176	176	8	176	90	8	178	133	31

※6:室温(20°C)における比較例1の蛍光体の発光ピーク強度を100%とした場合の相対発光ピーク強度(%)を表わす。

※7:室温(20°C)における各蛍光体の発光ピーク強度を100%とした場合の発光ピーク強度変化率(%)を表わす。

なお、その他の表の※6、7についても同様である。

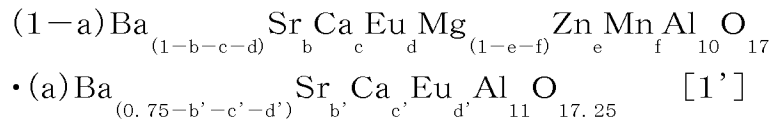
[0292] 表2及び表3から、Euの含有量が比較的高く、且つ、フラックスとして比較的小量のKFを使用した実施例1の蛍光体は、市販品のEu, Mn付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体である比較例1の蛍光体、及び、Euの含有量が比較的低く、且つ、フラックスとして AlF_3 を使用した比較例3の蛍光体と比べて、波長405nmの近紫外光で励起した場合において、発光強度が高く、且つ、輝度及び発光ピーク強度の温度依存性が小さく、温度特性に優れていることが分かる。よって、実施例1の蛍光体は、近紫外光で励起を行なう励起光源と組み合わせた場合でも、色ずれや発光強度の低下が少ない、優れた発光装置を得ることができるものと期待される。

[0293] [蛍光体の製造(実施例2～6)]

実施例1の手順において、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)を、以下の表4の「実施例2」～「実施例6」の欄に示す重量となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例2～6の蛍光体」という。

実施例2～6の各蛍光体の蛍光体原料及びフลักスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフลักスの組成と併せて、以下の表4に示す。

[0294] なお、後出の各表における[蛍光体原料の組成]の欄は、下記式[1']における「a」～「f」が各々表に示す数値で表わされるモル比となるように、各蛍光体原料を秤取したことを表わしている。

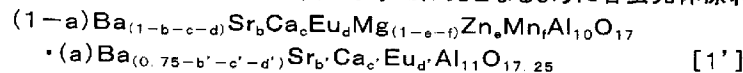


[0295] [表4]

表4

	蛍光体原料の組成 ^{*8}						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	—
実施例2	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.63	無し	—
実施例3	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.51	無し	—
実施例4	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.42	無し	—
実施例5	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	無し	—
実施例6	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.18	無し	—

※8: 下記式[1']におけるa～fが表に示すモル比となるように各蛍光体原料を秤取した。



※9, 10: 蛍光体原料の総重量を100重量%とした場合の重量%で示す。

なお、その他の表の※8～10についても同様である。

[0296] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例2～6)]

実施例2～6の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例2～6の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、以下の表5に示す。

[0297] [表5]

表5

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{*1}	緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)	I(340)に対するI(400)の減少率(%) ^{*2}	I(382)に対するI(390)の変化率(%) ^{*3}
実施例1	516	202	4.5	19	1.1
実施例2	517	185	4.7	23	1.5
実施例3	516	199	4.5	20	0.9
実施例4	516	201	4.5	19	1.1
実施例5	516	196	4.6	21	1.4
実施例6	516	93	6.5	49	7.1

[0298] 表4, 5から、実施例1～6の蛍光体は、何れも発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性に優れているものの、フラックスであるKFの使用量が少な過ぎても多過ぎても、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性が低下する傾向があることが分かる。よって、フラックスの使用量には適切な範囲が存在するものと推測される。

[0299] [蛍光体の製造(実施例7～9)]

実施例1の手順において、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)及びフッ化アルミニウム(AlF_3)を、下記の表6の「実施例7」～「実施例9」の欄に示す重量となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例7～9の蛍光体」という。

実施例7～9の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成と併せて、下記の表6に示す。

[0300] [表6]

表6

	蛍光体原料の組成 ^{*8}						1価金属元素ハロゲン化物		3価金属元素ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	—
実施例7	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.42	AlF_3	0.80
実施例8	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	AlF_3	0.80
実施例9	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.29	AlF_3	0.80

[0301] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例7～9)]

実施例7～9の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例7～9の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、下記の表7に示す。なお、実施例8の発光ピーク半値幅は、26.5nmであった。

[0302] [表7]

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{※1}	緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)	I(340)に対するI(400)の減少率(%) ^{※2}	I(382)に対するI(390)の変化率(%) ^{※3}
実施例1	516	202	4.5	19	1.1
実施例7	516	203	6.7	16	0.0
実施例8	516	208	6.3	17	0.2
実施例9	516	201	5.9	17	0.7

[0303] 表6, 7から、1価の金属元素のハロゲン化物であるKFに加え、3価の金属元素のハロゲン化物である AlF_3 をフラックスとして併用することにより、KFを単独で使用した場合と比べて、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性が向上する傾向があることが分かる。

[0304] [蛍光体の製造(実施例10～13及び比較例4, 5)]

実施例1の手順において、Sr源として炭酸ストロンチウム(SrCO_3)を用いるとともに、各蛍光体原料を、下記の表8の「実施例10」～「実施例13」、「比較例4」及び「比較例5」の欄に示すモル比に相当する量となるように秤取して使用し、また、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)を、下記の表8の「実施例10」～「実施例13」及び「比較例4」の欄に示す値となるように秤取して使用し、更に、実施例11～13及び比較例5については、フッ化アルミニウム(AlF_3)を、下記の表8の「実施例11」～「実施例13」及び「比較例5」の欄に示す値となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例10～13及び比較例4, 5の蛍光体」という。

実施例10～13及び比較例4, 5の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成と併せて、下記の表8に示す。ここで、比較例4の蛍光体について、元素分析により各元素の含有比率を測定したところ、Euが置換し得るサイト数に対するK(カリウム)の含有量は5.6モル%であり、F(フッ素)の含有量は0.1モル%であった。

[0305] [表8]

表8

	蛍光体原料の組成 ^a						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ⁹	種類	量 ¹⁰
実施例 1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	-
実施例 10	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	無し	-
実施例 11	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.93	AlF ₃	0.80
実施例 12	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	AlF ₃	0.80
実施例 13	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.15	AlF ₃	0.80
比較例 4	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	3.70	無し	-
比較例 5	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	無し	-	AlF ₃	0.80

[0306] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例10～13及び比較例4, 5)]

実施例10～13及び比較例4, 5の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例10～13及び比較例4, 5の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、下記の表9に示す。なお、実施例12の発光ピーク半値幅は、28. 2nmであった。

[0307] [表9]

表9

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク 波長(nm)	相対発光 ピーク強度 (%) ^{※4}	緑色発光ピークに 対する青色発光ピ ークの強度の割合 (%)	I(340)に対する I(400)の減少率 (%) ^{※5}	I(382)に対する I(390)の変化率 (%) ^{※6}
実施例 1	516	202	4.5	19	1.1
実施例 10	517	201	5.4	18	0.8
実施例 11	516	172	9.0	25	2.2
実施例 12	516	195	6.3	18	0.7
実施例 13	516	190	6.4	23	1.6
比較例 4	516	160	7.6	33	3.6
比較例 5	516	153	6.4	34	3.8

[0308] 表8, 9から、組成中にSrを含有する系においても、焼成時にフラックスとして1価の金属元素のハロゲン化物であるKFを使用することにより、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性の向上効果が得られることが分かる。

また、1価の金属元素のハロゲン化物であるKFに加え、3価の金属元素のハロゲン化物であるAlF₃をフラックスとして併用することにより、KFを単独で使

べて、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性が更に向上する傾向がある。

特に、例えば実施例13から、 AlF_3 をフラックスとして併用した場合には、KFの使用量が比較的少量であっても、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性の向上効果が得られることが分かる。

[0309] [蛍光体の製造(実施例14～17)]

実施例1の手順において、各蛍光体原料を、下記の表10の「実施例14」～「実施例17」の欄に示すモル比に相当する量となるように秤取して使用し、また、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)を使用せず、代わりに下記の表10の「実施例14」～「実施例17」の欄に示す1価の金属元素のハロゲン化物を、表に示す値となるように秤取して使用し、更に、実施例17については更にフッ化アルミニウム(AlF_3)を、下記の表10の「実施例17」の欄に示す値となるように秤取して併用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例14～17の蛍光体」という。

実施例14～17の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成と併せて、下記の表10に示す。

[0310] [表10]

表10

	蛍光体原料の組成 ^{*8}						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例 1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	—
実施例 14	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	—
実施例 15	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	RbF	0.47	無し	—
実施例 16	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	CsF	0.40	無し	—
実施例 17	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	LiF	0.12	AlF_3	0.80

[0311] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例14～17)]

実施例14～17の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例14～17の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、下記表11に示す。

[0312] [表11]

表 11

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{※1}	緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)	I(340)に対するI(400)の減少率(%) ^{※2}	I(382)に対するI(390)の変化率(%) ^{※3}
実施例 1	516	202	4.5	19	1.1
実施例 14	516	205	4.4	18	0.8
実施例 15	516	108	6.2	47	7.2
実施例 16	516	79	7.5	52	8.3
実施例 17	516	155	7.5	30	3.0

[0313] 表10, 11から、フラックスとしてKF以外の1価の金属元素のハロゲン化物を使用した場合でも、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性の向上効果が得られることが分かる。

[0314] [蛍光体の製造(実施例18)]

実施例1の手順において、各蛍光体原料を、下記の表12の「実施例18」の欄に示すモル比に相当する量となるように秤取して使用し、また、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)を、下記の表12の「実施例18」の欄に示す値となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例18の蛍光体」という。

実施例18の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成と併せて、下記の表12に示す。

[0315] [表12]

表 12

	蛍光体原料の組成 ^{※8}						1価金属元素ハロゲン化物		3価金属元素ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{※9}	種類	量 ^{※10}
実施例 1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	-
実施例 18	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	KF	0.47	無し	-

[0316] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例18)]

実施例18の蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例18の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、下記の表13に示す。

す。

[0317] [表13]

表 13

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{※1}	緑色発光ピークに対する青色発光ピークの強度の割合(%)	I(340)に対するI(400)の減少率(%) ^{※2}	I(382)に対するI(390)の変化率(%) ^{※3}
実施例 1	516	202	4.5	19	1.1
実施例 18	458	107	—	30	3.3

[0318] 表12, 13から、組成中にMnを含有しない蛍光体においても、蛍光体前駆体の焼成時にフラックスとして1価の金属元素のハロゲン化物であるKFを使用することにより、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性の向上効果が得られることが分かる。

[0319] [蛍光体の製造(実施例19～24)]

実施例1の手順において、Eu源として酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)及び／又はフッ化ユウロピウム(EuF_3)を、下記の表14の「実施例19」～「実施例24」の欄に示すモル比となるように秤取して使用し、各蛍光体原料を、下記の表15の「実施例19」～「実施例24」の欄に示すモル比に相当する量となるように秤取して使用し、また、フラックスとしてフッ化ナトリウム(NaF)を、上記蛍光体原料の総秤取重量に対して0.47重量%となるように秤取して使用した他は、実施例1と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例19～24の蛍光体」という。

実施例19～24の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、実施例1の蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成と併せて、下記の表15に示す。

[0320] [表14]

表 14

	$[\text{EuF}_3] / ([\text{EuF}_3] + 0.5[\text{Eu}_2\text{O}_3])$ 比 ^{※11}
実施例 19	0.0
実施例 20	5.0
実施例 21	9.0
実施例 22	12.5
実施例 23	25.0
実施例 24	100.0

※11: EuF_3 の使用モル数を $[\text{EuF}_3]$ 、 Eu_2O_3 の使用モル数を $[\text{Eu}_2\text{O}_3]$ とした場合に、 $[\text{EuF}_3] / ([\text{EuF}_3] + 0.5[\text{Eu}_2\text{O}_3])$ で表わされる比の値が、表中の各欄に示す値となるように、 EuF_3 及び／又は Eu_2O_3 を秤取して使用した。

[0321] [表15]

表 15

	蛍光体原料の組成 ^{*8}						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例 1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	-
実施例 19	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-
実施例 20	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-
実施例 21	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-
実施例 22	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-
実施例 23	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-
実施例 24	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.3	NaF	0.47	無し	-

[0322] [発光及び励起スペクトル特性の算出並びに考察(実施例19～24)]

実施例19～24の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長400nmで励起した場合の発光スペクトル、及び、励起スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を求めた。

実施例19～24の各蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性を、実施例1の蛍光体の発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性と併せて、下記表16に示す。

[0323] [表16]

表 16

	発光スペクトル特性(励起波長400nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク 波長(nm)	相対発光 ピーク強度 (%) ^{*1}	緑色発光ピークに 対する青色発光ピ ークの強度の割合 (%)	I(340)に対する I(400)の減少率 (%) ^{*2}	I(382)に対する I(390)の変化率 (%) ^{*3}
実施例 1	516	202	4.5	19	1.1
実施例 19	515	205	4.7	13	1.7
実施例 20	515	215	4.5	11	1.3
実施例 21	515	216	4.9	10	1.1
実施例 22	515	217	5.1	8	0.5
実施例 23	516	209	5.3	10	1.0
実施例 24	514	165	11.2	16	2.1

[0324] 表14～16から、Eu源としてEu₂O₃及びEuF₃の何れを用いた場合でも、フラックスであるNaFの使用による発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性が向上しているが、特にEu₂O₃及びEuF₃を組み合わせ使用した場合に、発光スペクトル特性及び励起スペクトル特性の向上効果が顕著に得られることが分かる。

[0325] [温度特性の測定及び考察(実施例8, 10)]

また、上述の実施例8及び実施例10の各蛍光体について、実施例1と同様の手順

により、波長405nmで励起した場合における輝度及び発光強度の温度依存性を測定した。実施例1, 8, 10の各蛍光体について、蛍光体原料及びフラックスの組成を下記の表17に示す。また、波長405nmで励起した場合における輝度及び発光強度の温度依存性の測定結果を、それぞれ下記の表18及び表19に示す。

[0326] [表17]

表 17

	蛍光体原料の組成 ^{*3}						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例 1	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.47	無し	-
実施例 8	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	AlF ₃	0.80
実施例 10	0.0	0.245	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.37	無し	-

[0327] [表18]

表 18

実施例 1			実施例 8			実施例 10		
温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{*4}	輝度変化率 (%) ^{*5}	温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{*4}	輝度変化率 (%) ^{*5}	温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{*4}	輝度変化率 (%) ^{*5}
20	100.0	0.0	20	100.0	0.0	20	100.0	0.0
59	101.3	1.3	57	101.4	1.4	58	100.6	0.6
102	102.5	2.5	97	101.9	1.9	99	100.6	0.6
137	101.9	1.9	129	97.1	2.9	133	101.8	1.8
176	99.4	0.6	167	93.9	6.1	173	98.9	1.1

[0328] [表19]

表 19

実施例 1			実施例 8			実施例 10		
温度 (°C)	相対 発光強度 (%) ^{*6}	発光強度 変化率 (%) ^{*7}	温度 (°C)	相対 発光強度 (%) ^{*6}	発光強度 変化率 (%) ^{*7}	温度 (°C)	相対 発光強度 (%) ^{*6}	発光強度 変化率 (%) ^{*7}
20	214	0	20	212	0	20	209	0
59	207	3	57	205	3	58	201	4
102	199	7	97	197	7	99	191	9
137	188	12	129	181	14	133	186	11
176	176	8	167	168	21	173	172	18

[0329] 表17～19から、1価の金属元素のハロゲン化物であるKFに加え、3価の金属元素のハロゲン化物であるAlF₃をフラックスとして併用した場合にも、KFを単独で用いた場合に比べると劣るものの、温度特性の向上効果が得られることが分かる。

また、組成中にSrを含有する蛍光体においては、1価の金属元素のハロゲン化物であるKFの使用により、輝度の温度依存性が極めて低くなり、温度特性が向上していることが分かる。

[0330] [蛍光体の製造(実施例25, 26、比較例6)]

蛍光体原料として、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)、塩基性炭酸マグネシウム(Mg1モルあたりの質量93.17)、 α -アルミナ(Al_2O_3)を、下記表20に示す組成となるように秤量して使用した。また、フラックスとしてフッ化ナトリウム(NaF)を、全蛍光体原料に対して0.8重量%となるように秤量して使用した。蛍光体原料を乳鉢にて30分間混合し、アルミナ製の坩堝に充填し、焼成炉にて1150°Cで5時間焼成し、蛍光体前駆体を得た。得られた蛍光体前駆体に前記フラックスを加え、乳鉢にて30分間粉碎・混合し、得られた混合物をアルミナ製の坩堝に充填し、坩堝周囲の空間にビーズ状グラファイトを設置した状態で、窒素ガス下、1530°Cで5時間焼成した。得られた焼成物を塊砕し、粒子分散処理を行ない、蛍光体を得た。これを以下「実施例25の蛍光体」という。

[0331] また、実施例25の手順において、フラックスであるフッ化カリウム(KF)の使用量を、蛍光体原料の総秤取重量に対して0.60重量%とした他は、実施例25と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例26の蛍光体」という。

[0332] また、実施例25の手順において、フラックスとしてフッ化カリウム(KF)を使用せず、代わりにフッ化アルミニウム(AlF_3)を、蛍光体原料の総秤取重量に対して0.60重量%となるように秤量して使用した他は、実施例25と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「比較例6の蛍光体」という。

[0333] 実施例25, 26、比較例6の各蛍光体の蛍光体原料及びフラックスの組成を、下記の表20に示す。

[0334] [表20]

表20										
	蛍光体原料の組成 ^{*8}						1価金属元素 ハロゲン化物		3価金属元素 ハロゲン化物	
	a	b	c	d	e	f	種類	量 ^{*9}	種類	量 ^{*10}
実施例 25	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	NaF	0.80	無し	-
実施例 26	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	KF	0.60	無し	-
比較例 6	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.3	無し	-	AlF ₃	0.60

[0335] [発光スペクトル特性の算出及び考察(実施例25, 26、比較例6)]

実施例25, 26、比較例6の各蛍光体について、励起波長を405nmに変更した他は、実施例1と同様の手順により、発光スペクトルを測定し、発光スペクトル特性及び

励起スペクトル特性を求めた。その結果を下記表21に示す。

[0336] [表21]

表 21		
	発光スペクトル特性(励起波長405nm)	
	発光ピーク波長(nm)	相対発光ピーク強度(%) ^{※12}
実施例 25	455	112
実施例 26	454	112
比較例 6	453	100

※12: 比較例6の発光ピーク強度を100%として示す。

[0337] 表20, 21から、フラックスとしてNaF及びKFを使用した実施例25, 26の蛍光体は、フラックスとして AlF_3 を使用した比較例6の蛍光体と比べて、青色光の発光強度が増加していることが分かる。

[0338] [温度特性の測定及び考察(実施例25, 26、比較例6)]

また、上述の実施例25, 26、比較例6の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長405nmで励起した場合における輝度の温度依存性を測定した。得られた輝度の温度依存性の測定結果を、下記の表22に示す。

[0339] [表22]

表 22								
実施例25			実施例26			比較例6		
温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{※4}	輝度変化率 (%) ^{※5}	温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{※4}	輝度変化率 (%) ^{※5}	温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{※4}	輝度変化率 (%) ^{※5}
24	100.0	0.0	24	100.0	0.0	24	100.0	0.0
57	101.4	1.4	58	102.5	2.5	60	105.7	5.7
96	99.9	0.1	99	104.1	4.1	98	101.5	1.5
128	95.8	4.2	135	102.4	2.4	133	87.9	12.1
168	95.0	5.0	174	104.9	4.9	171	66.5	33.5

[0340] 表22から、フラックスとしてNaF及びKFを使用した実施例25, 26の蛍光体は、フラックスとして AlF_3 を使用した比較例6の蛍光体と比べて、輝度の温度依存性が低くなっていることが分かる。

[0341] [蛍光体の製造(実施例27)]

蛍光体原料として、炭酸バリウム(BaCO_3)0.552g、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)0.211g、塩基性炭酸マグネシウム(Mg1モルあたりの質量93.17)0.261g、炭酸マンガン(MnCO_3)0.138g及び α -アルミナ(Al_2O_3)2.038gを秤取して使用した。

[0342] 上述の蛍光体原料を乳鉢にて30分間混合した後、アルミナ製の坩堝に充填し、大気圧下、1200°Cで5時間焼成した。得られた焼成物を塊砕し、この塊砕物に対しフ

ラックスとして0.4重量%の量の AlF_3 を添加して混合したものをアルミナ製の坩堝に充填し、水素4体積%含有窒素ガスを流しながら弱還元雰囲気下、1450℃で5時間焼成した。

[0343] 得られた焼成物を塊砕し、この塊砕物に対して0.6重量%の量のKFを添加して混合したものをアルミナ製の坩堝に充填した。焼成時に坩堝の周囲の空間にビーズ状グラファイトを設置することで還元雰囲気下とし、大気圧下、1550℃で5時間焼成した。得られた焼成物を塊砕し、分級し、洗浄することにより、蛍光体を得た。これを以下「実施例27の蛍光体」という。

[0344] 得られた実施例27の蛍光体の組成式は $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ であった。また、得られた実施例27の蛍光体について、実施例1と同様に元素分析を行ったところ、Euが置換し得るサイト数に対するK(カリウム)の含有量は1.6モル%であり、F(フッ素)の含有量は1.7モル%であった。

[0345] [表23]

	表 23 発光スペクトル特性(励起波長405nm)			励起スペクトル特性	
	発光ピーク 波長(nm)	相対発光 ピーク強度 (%)※1	緑色発光ピークに 対する青色発光ピーク の強度の割合 (%)	I(340)に対する I(400)の減少率 (%)※2	I(382)に対する I(390)の変化率 (%)※3
実施例 27	515	235	2.9	18	2.7

[0346] [蛍光体の製造(実施例28)]

蛍光体原料として、炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、塩基性炭酸マグネシウム(Mg1モルあたりの質量93.17)、及び α -アルミナ(Al_2O_3)をそれぞれ重量にして0.552g、0.211g、0.373g、2.038g秤取して使用した。

[0347] 上述の蛍光体原料を乳鉢にて30分間混合した後、アルミナ製の坩堝に充填し、大気圧下、1200℃で5時間焼成した。得られた焼成物を塊砕し、アルミナ製の坩堝に充填し、水素4体積%含有窒素ガスを流しながら弱還元雰囲気下、1450℃で5時間焼成した。

[0348] 得られた焼成物を塊砕し、この塊砕物に対して、0.8重量%のKFを添加して混合したものをアルミナ製の坩堝に充填した。焼成時に坩堝の周囲の空間にビーズ状グラファイトを設置することで還元雰囲気下とし、大気圧下、1550℃で5時間焼成した。

得られた焼成物を塊砕し、分級し、洗浄することにより、蛍光体を得た。これを以下「実施例28の蛍光体」という。

[0349] 得られた実施例28の蛍光体の組成式は $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ であった。また、得られた実施例28の蛍光体について、実施例1と同様に元素分析を行ったところ、Euが置換し得るサイト数に対するK(カリウム)の含有量は2.0モル%であり、F(フッ素)の含有量は0.3モル%であった。

[0350] [蛍光体の製造(実施例29)]

実施例28の手順において、大気圧下、1200℃で5時間焼成して得られた焼成物に対して、0.3重量%のKFを添加して混合したものを水素4体積%含有窒素ガス流下1450℃5時間の焼成に処した点と、さらにこのように水素4体積%含有窒素ガス流下で焼成して得られた焼成物に対し、0.8重量%のKFに変えて0.5重量%のKFを添加混合した点の他は、実施例28と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「実施例29の蛍光体」という。

[0351] [蛍光体の準備(比較例7)]

実施例29の手順において、0.3重量%のKFを0.4重量%の AlF_3 とし、0.5重量%のKFを0.6重量%の AlF_3 とした他は、実施例29と同様の手順で蛍光体を得た。これを以下「比較例7の蛍光体」という。

[0352] [蛍光体の準備(比較例8)]

市販品のEu付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体(化成オプトニクス社製LP-B4)を、比較例8の蛍光体として用いた。

[0353] [発光スペクトルの測定及び特性の算出(実施例28、29、比較例7及び8)]

実施例28及び29並びに比較例7及び8の各蛍光体について、励起波長を405nmと変えた他は実施例1と同様の手順により、発光スペクトル及び励起スペクトルを測定した。発光スペクトルを図6に示し、励起スペクトルを図7に示し、また、発光スペクトル特性を下記表24に示す。

[0354] [表24]

表24

発光スペクトル特性(励起波長405nm)		
	発光ピーク 波長(nm)	相対発光 ピーク強度 (%) ^{※13}
実施例28	455	197
実施例29	455	187
比較例7	455	154
比較例8	450	100

※13：比較例8の蛍光体の発光ピーク強度を100%とした場合の値を示す。

[0355] 表24から、実施例28、29の蛍光体は、フラックスとして AlF_3 を使用した比較例7の蛍光体や市販のEu付活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体である比較例8の蛍光体よりも発光ピーク強度が顕著に高いことがわかる。

[0356] [温度特性の測定及び考察(実施例28及び比較例8)]

上述の実施例28及び比較例8の各蛍光体について、実施例1と同様の手順により、波長405nmで励起した場合における輝度の温度依存性を測定した。得られた輝度の温度依存性の測定結果を、下記の表25に示す。

[0357] [表25]

表25

実施例28			比較例8		
温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{※4}	輝度変化率 (%) ^{※5}	温度 (°C)	相対輝度 (%) ^{※4}	輝度変化率 (%) ^{※5}
21	100.0	0.0	21	100.0	0.0
59	103.2	3.2	59	105.1	5.1
101	104.9	4.9	100	110.6	10.6
136	103.7	3.7	133	112.2	12.2
175	98.0	2.0	170	114.8	14.8

[0358] 表25から、市販蛍光体の170°Cにおける輝度の温度変化率が約15%に達するのに対し、本願の蛍光体は輝度変化率が非常に小さく、温度特性がより良いことがわかる。

[0359] [蛍光体の実施例についてのまとめ]

以上、これまでの実施例の結果から、微量のアルカリ金属元素を含有させることにより、励起スペクトル特性や温度特性に優れた蛍光体が得られることがわかる。この理由としては、異価元素であるアルカリ金属元素によって、Euが置換しうるサイトであるBaやSrのサイトがわずかな量置換されることにより、該サイトの欠陥の量を調節して

いるためであると推測される。

[0360] [蛍光体結晶のc軸方向の厚みの測定]

上記実施例のうち、実施例5、10、19、22及び28の蛍光体について、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、観察されたSEM画像からc軸方向の厚みを求めた。具体的には、SEM画像上の全粒子数に対して17%である33個の単粒子から六角柱の高さを測定し、その平均値を求めた。結果を下記表26に示す。

[0361] [表26]

表 2 6

	c 軸方向の厚み
実施例 5	2 . 3 μ m
実施例 1 0	3 . 4 μ m
実施例 1 9	3 . 0 μ m
実施例 2 2	4 . 4 μ m
実施例 2 8	3 . 6 μ m

[0362] [緑色発光装置の製造(実施例30、31、比較例9)]

図2(b)に示す構成の表面実装型緑色発光装置を、以下の手順により作製した。なお、各構成要素のうち、図2(b)に対応する構成要素が描かれているものについては、適宜その符号を括弧書きにて示す。

第1の発光体(22)としては、C395-MB290-E0400(Cree製)近紫外発光ダイオードを用いた。この近紫外LED(22)を、フレーム(24)の凹部の底の電極(27)に、接着剤として銀ペーストを用いてダイボンディングした。この際、近紫外LED(22)で発生する熱の放熱性を考慮して、接着剤である銀ペーストは薄く均一に塗布した。150℃で30分間加熱し、銀ペーストを硬化させた後、近紫外LED(22)とフレーム(24)の電極(26)とをワイヤボンディングした。ワイヤ(25)としては、直径25 μ mの金線を用いた。

蛍光体含有部(23)の発光物質としては、緑色蛍光体である上記実施例21の蛍光体を用いた。この蛍光体と、シリコーン樹脂(東レダウ社製のJCR6101UP)とを混合して蛍光体スラリー(蛍光体含有組成物)を作製した。

得られた蛍光体スラリーを、上述のフレーム(24)の凹部に注入し、150℃で2時間加熱して硬化させ、蛍光体含有部(23)を形成し、表面実装型緑色発光装置を作製

した。これを「実施例30の発光装置」とする。

[0363] また、実施例30の手順において、実施例21の蛍光体の代わりに、実施例19の蛍光体を用いた他は、実施例30と同様の手順により表面実装型緑色発光装置を製造した。これを「実施例31の発光装置」とする。

[0364] また、実施例30の手順において、実施例21の蛍光体の代わりに、比較例1の蛍光体を用いた他は、実施例30と同様の手順により表面実装型緑色発光装置を製造した。これを「比較例9の発光装置」とする。

[0365] [発光装置の特性の測定及び考察(実施例30, 31、比較例9)]

得られた実施例30, 31、比較例9の発光装置について、以下の手順により各種特性の測定を行なった。25℃において、発光装置の近紫外LED(22)に0.076Wの電力で駆動し発光させた。発光装置からの全ての発光を積分球で受け、更に光ファイバーによって分光器に導き入れ、発光スペクトル、全放射束及び全光束を測定した。具体的には、気温25±1℃に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びHR2000シリーズ分光器(積分球仕様)を用いて0.076Wの電力で駆動し、測定を行なった。更に、全光束の値を全放射束の値で割り、発光効率(lm/W)を求めた。得られた結果を表27に示す。

[0366] [表27]

表27

発光装置	蛍光体	全放射束 (mW)	全光束 (Lumen)	発光効率 (Lumen/W)	発光ピーク 波長(nm)
実施例30	実施例21	6.1	2.1	345	516
実施例31	実施例19	6.1	2.0	323	516
比較例9	比較例1	5.7	1.4	250	517

[0367] 表27から、実施例21, 19の蛍光体を使用した実施例30, 31の発光装置は、比較例1の蛍光体を使用した比較例9の発光装置と比べて、緑色光が非常に明るいことがわかる。

[0368] [白色発光装置の製造]

白色発光装置を作製するために用いた第2の蛍光体はそれぞれ以下のようにして得た。

[0369] [Ba_{1.39}Sr_{0.46}Eu_{0.15}SiO₄の製造(参考例1)]

製造される蛍光体の化学組成比が $\text{Ba}_{1.70} \text{Sr}_{0.15} \text{Eu}_{0.15} \text{SiO}_4$ となるように、蛍光体1モルに対する比で、 BaCO_3 を1.7モル、 SrCO_3 を0.15モル、 Eu_2O_3 を0.075モル、 SiO_2 を1モルとなるように各蛍光体原料の粉末を秤量・混合した。

得られた混合物を、窒素雰囲気下で1100°C12時間焼成した後、粉碎して一次焼成粉末を得た。次に、一次焼成粉末をカーボン存在下、水素4体積%含有窒素ガス雰囲気下で1200°C6時間焼成後、粉碎し、二次焼成粉末を得た。これを1300°C2時間の条件でスチーマー処理して、 $\text{Ba}_{1.39} \text{Sr}_{0.46} \text{Eu}_{0.15} \text{SiO}_4$ を製造した。

[0370] $[\text{Ca}_{0.872} \text{Eu}_{0.008} \text{Al}_{0.88} \text{Si}_{1.12} \text{N}_{2.88} \text{O}_{0.12}]$ の製造(参考例2)]

$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ を12%固溶させた蛍光体を製造した。すなわち、製造される蛍光体の化学組成比が $\text{Eu}_{0.008} \text{Ca}_{0.872} \text{Al}_{0.88} \text{Si}_{1.12} \text{N}_{2.88} \text{O}_{0.12}$ となるように、 Eu_2O_3 、 Ca_3N_2 、 AlN 、 Al_2O_3 及び Si_3N_4 の各原料粉末を秤量・混合し、窒化ホウ素製のるつばに充填した。ここで、粉末の秤量、混合の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行った。

この原料混合物を焼成炉内を拡散ポンプで真空としてから室温から800°Cまで昇温し、800°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.92MPaとした。その後、1750°Cまで昇温し、1750°Cで10時間保持して行った。得られた混合物を、この混合粉末を窒化ホウ素製のるつばに入れて黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、焼成後、この得られた焼成体を粉碎して、 $\text{Eu}_{0.008} \text{Ca}_{0.992-x} \text{Al}_{1-x} \text{Si}_{1+x} \text{N}_{3-x} \text{O}_x$ ($x=0.12$) なる赤色蛍光体を得た。

[0371] $[\text{Sr}_9 \text{Eu}_1 (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2]$ の製造(参考例3)]

SrCO_3 、 SrHPO_4 及び Eu_2O_3 をモル比で2:6:0.5となるように秤量・混合し、大気下で1050°C5時間焼成した後、粉碎して一次焼成粉末を得た。続いて該焼成粉末に SrCl_2 を SrCO_3 2モルに対して1モルとなる量分混合し、水素4体積%含有窒素ガス雰囲気下で920°C3時間焼成後、粉碎し、二次焼成粉末を得た。さらに該二次焼成粉末に、フラックスとして SrCl_2 を SrCO_3 2モルに対して1モルとなる量分混合し、水素4体積%含有窒素ガス雰囲気下、1050°Cで5時間焼成後、粉碎して、 $\text{Sr}_9 \text{Eu}_1 (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$ なる青色蛍光体を得た。

[0372] [Ca_{0.985}Eu_{0.015}AlSiN₃の製造(参考例4)]

金属元素の仕込み組成比がCa_{0.985}Eu_{0.015}AlSi_{1.03}となるようにCa₃N₂、AlN、Si₃N₄及びEuF₃をそれぞれ秤量した。すなわち、Ca₃N₂(CERAC incorporated社製)を68.61g、AlN((株)トクヤマ社製)を57.37g、Si₃N₄(宇部興産(株)社製)を74.61g及びEuF₃(信越化学工業(株)社製)を2.34g用いた。

これらの蛍光体原料の粉末をN₂グローブボックス内でミキサーを用いて均一になるまで混合し、得られた混合物を、BN坩堝に充填し、軽く荷重を加えて充填物を圧縮成形した。これを抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉(富士電波工業製)に内に設置し、 $<5 \times 10^{-3}$ Pa(即ち、 5×10^{-3} Pa未満)の減圧下、室温から800℃まで昇温速度10℃/minで真空加熱した。800℃に達したところで、その温度で維持して圧力が0.5MPaとなるまで高純度窒素ガス(99.9995%)を30分間で導入した。導入後、0.5MPaを保持しながら、さらに、昇温速度5℃/minで1800℃まで昇温し、その温度で3時間保持した後、室温まで放冷した。これにより、Ca_{0.985}Eu_{0.015}AlSiN₃を得た。

[0373] [実施例32及び33:白色発光装置]

蛍光体含有樹脂部(22)において、使用する発光物質として、実施例28の青色蛍光体、参考例1及び2の各蛍光体を用いた以外は実施例30と同様の手順で発光装置を作製した。実施例32及び33では、発光装置の色温度がそれぞれ4000K又は2800Kとなるように下記表28に記載のように各蛍光体の混合量を変化させた。得られた白色発光装置の発光スペクトルをそれぞれ図8及び図9に示す。また、平均演色評価数(Ra)についても評価を行った。

[0374] なお、平均演色評価数(Ra)は、8種類の色相に応じた8種類の演色評価数(R₁～R₈)を発光スペクトルから計算し、その8個の評価数の平均値を求めることで算出できる。

[0375] [表28]

表 2 8

	バインダーを100としたときの蛍光体使用量 (重量%)			色温度	平均演色評 価数 Ra
	$\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$	$\text{Ba}_{1.35}\text{Sr}_{0.45}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_{0.80}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_{0.85}\text{Si}_{1.12}\text{N}_{2.88}\text{O}_{0.12}$		
実施例32	9	1	3	4000K	97
実施例33	8	1	4	2800K	97

[0376] ここで、色温度が2800Kである市販の白色発光装置2種についての平均演色評価数を求めたところ、いずれもRa=91であったのに対し、本発明の青色蛍光体を用いた白色発光装置はRa=97であり、非常に演色性に優れていることがわかる。

[0377] [実施例34:パワーチップ使用の白色発光装置]

以下の4点の他は実施例30と同様の手順で発光装置を作製した。

1) C395MB290-E400(Cree製)の代わりにパワーチップC395XB900(Cree社製)を用いた。

2) 実施例27の緑色蛍光体、参考例3及び4の蛍光体、シリコーン樹脂(東レダウ社製のJCR6101UP)、硬化剤(ジャパンエポキシレジン社製のYLH1230)およびアエロジル(日本アエロジル社製のRY-200S)を混合して蛍光体スラリー(蛍光体含有組成物)を作製し、これを用いて蛍光体含有部(23)を形成した。なお、アエロジルの使用目的は蛍光体の樹脂中での沈降防止のためである。

3) 蛍光体スラリーにおける蛍光体の混合量としては、シリコーン樹脂、硬化剤およびアエロジルの合計重量比(100)に対して、それぞれ実施例27の緑色蛍光体2.5重量%、参考例3の蛍光体17.6重量%及び参考例4の蛍光体1.1重量%とした。

4) 蛍光体スラリーの硬化条件を、70℃で1時間、さらに140℃で3時間加熱するようにした。

[0378] 得られた白色発光装置について、室温における発光スペクトルを測定した。測定された発光スペクトルを図10に示す。この発光スペクトルから、青色発光と緑色発光の発光ピークの半値幅が非常に狭いため発光は色純度が良く、また、赤色発光波長が660nm付近であることから発光は深みのある良好な赤色を呈しており、本発光装置がディスプレイ用として非常に良好であることがわかる。

[0379] また、得られた白色発光装置について、耐久性試験を行った。具体的には、湿度10%未満、気温85℃という条件下の耐久性試験装置中で、その近紫外LEDに20m

Aの電流を通電して駆動し、発光させた。各駆動時間における相対輝度と色度座標値の値を測定した結果を下記表29に示す。

[0380] [表29]

表 2 9

作動時間 (時間)	0	96	260	520	710	995
相対輝度 (%)	100	96	100	99	102	101
色度数座標値 (C I E x)	0.319	0.320	0.318	0.319	0.318	0.319
色度数座標値 (C I E y)	0.294	0.303	0.303	0.305	0.304	0.305

[0381] パワーチップという発熱の大きい励起光源を用いている上、85℃という高温の環境下においても、本発明の蛍光体を緑色蛍光体として備え、更に、適切に選択された青色蛍光体と赤色蛍光体とを備えた白色発光装置は、995時間後もその輝度が維持され、かつ、色ずれを意味する色度座標値(CIEx及びy)の変化がほとんどおきていないことがわかる。

産業上の利用可能性

[0382] 本発明の蛍光体の用途は特に制限されず、通常の蛍光体が用いられる各種の分野に使用可能であるが、近紫外光を用いて励起した場合でも高い発光強度が安定して得られるという特性を生かして、近紫外LED等の励起光源との組み合わせにより、長寿命且つ省エネルギーの発光装置を実現する目的に適している。

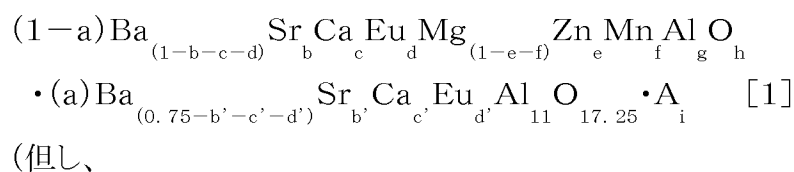
また、本発明の発光装置は、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用可能であるが、中でも画像表示装置や照明装置の光源としてとりわけ好適に用いられる。

[0383] 以上、本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお本出願は、2007年3月30日付で出願された日本特許出願(特願2007-92852)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] Eu(ユウロピウム)が置換し得るサイト数に対するEuの置換率が15%以上であり、アルカリ金属元素を含有し、且つ、Euが置換し得るサイト数に対するアルカリ金属元素の含有率が3%以下である結晶相を有することを特徴とする、蛍光体。
- [2] β -アルミナ構造を有することを特徴とする、請求項1記載の蛍光体。
- [3] 380nm以上410nm以下の波長範囲の光で励起した場合に、470nm以上570nm以下の波長領域に発光ピークを有することを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の蛍光体。
- [4] 380nm以上410nm以下の波長範囲の光で励起した場合に、420nm以上470nm以下の波長領域に発光ピークを有することを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の蛍光体。
- [5] 発光ピークの半値幅が60nm以下であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載の蛍光体。
- [6] 酸化物蛍光体であって、蛍光体中のアニオンイオンを構成する元素全量に対する酸素の割合が40原子%以上であることを特徴とする、請求項1～5の何れか一項に記載の蛍光体。
- [7] アルカリ土類金属アルミネートであることを特徴とする、請求項1～6の何れか一項に記載の蛍光体。
- [8] Mn(マンガン)を更に含有することを特徴とする、請求項1～7の何れか一項に記載の蛍光体。
- [9] Mg(マグネシウム)を更に含有することを特徴とする、請求項1～8の何れか一項に記載の蛍光体。
- [10] 下記式[1]で表わされる



Aは、少なくとも一種のアルカリ金属元素を表わし、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、b'、c'、d'は、各々、

$$0 \leq a \leq 1、$$

$$0 \leq b < 1、$$

$$0 \leq c < 1、$$

$$0.1 < d < 1、$$

$$0 \leq e < 1、$$

$$0 \leq f \leq 1、$$

$$9 \leq g \leq 11、$$

$$15.3 \leq h \leq 18.7、$$

$$0 < i \leq 0.03、$$

$$0 \leq b' < 1、$$

$$0 \leq c' < 1、$$

$$0.1 < d' < 1$$

を満たす数を表わす。)

ことを特徴とする、請求項1～9の何れか一項に記載の蛍光体。

- [11] 蛍光体前駆体に対し、1価の金属元素のハロゲン化物が0重量%よりも多く、1重量%未満共存する状態で、焼成する工程を有する

ことを特徴とする、蛍光体の製造方法。

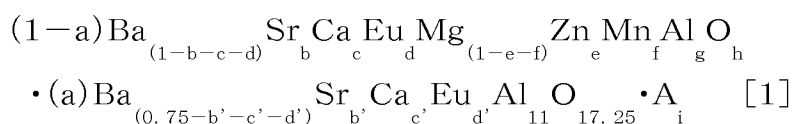
- [12] 前記1価の金属元素のハロゲン化物が、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、及びLi(リチウム)からなる群より選ばれる一種以上の金属元素のハロゲン化物である

ことを特徴とする、請求項11記載の蛍光体の製造方法。

- [13] 得られる蛍光体がアルカリ土類金属アルミネートである

ことを特徴とする、請求項11又は請求項12に記載の蛍光体の製造方法。

- [14] 得られる蛍光体下記[1]で表わされる



(但し、

Aは、少なくとも一種のアルカリ金属元素を表わし、

a、b、c、d、e、f、g、h、i、b'、c'、d'は、各々、

$0 \leq a \leq 1$ 、

$0 \leq b < 1$ 、

$0 \leq c < 1$ 、

$0.1 < d < 1$ 、

$0 \leq e < 1$ 、

$0 \leq f \leq 1$ 、

$9 \leq g \leq 11$ 、

$15.3 \leq h \leq 18.7$ 、

$0 < i \leq 0.03$ 、

$0 \leq b' < 1$ 、

$0 \leq c' < 1$ 、

$0.1 < d' < 1$

を満たす数を表わす。)

ことを特徴とする、請求項11～13の何れか一項に記載の蛍光体の製造方法。

[15] 請求項1～10の何れか一項に記載の蛍光体と、液状媒体とを含有する

ことを特徴とする、蛍光体含有組成物。

[16] 第1の発光体と、該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを備え、

該第2の発光体が、請求項1～10の何れか一項に記載の蛍光体を少なくとも1種以上、第1の蛍光体として含有する

ことを特徴とする、発光装置。

[17] 前記第2の発光体が、前記第1の蛍光体とは発光波長の異なる少なくとも1種以上の蛍光体を、第2の蛍光体として含有する

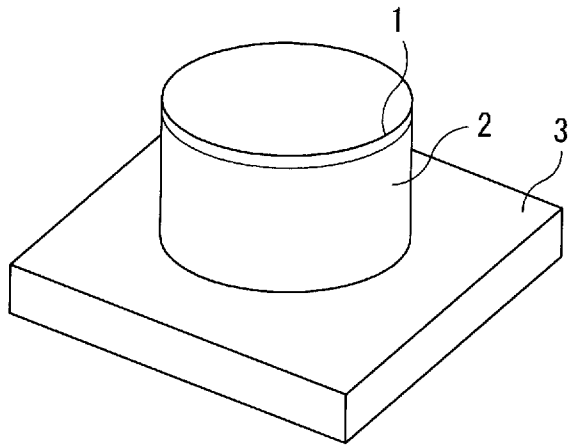
ことを特徴とする、請求項16記載の発光装置。

[18] 前記第1の発光体が、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、前記第2の発光体が、前記第2の蛍光体として、530nm以上780nm以下の波長

範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体を含有することを特徴とする、請求項17記載の発光装置。

- [19] 前記第1の発光体が、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、
前記第2の発光体が、前記第2の蛍光体として、420nmより大きく490nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体と、570nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体とを含有することを特徴とする、請求項17記載の発光装置。
- [20] 前記第1の発光体が、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、
前記第2の発光体が、前記第2の蛍光体として、500nmより大きく550nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体と、570nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも一種の蛍光体とを含有することを特徴とする、請求項17記載の発光装置。
- [21] 請求項16～20の何れか一項に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする、画像表示装置。
- [22] 請求項16～20の何れか一項に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする、照明装置。

[[図1]



[[図2]

図 2 (a)

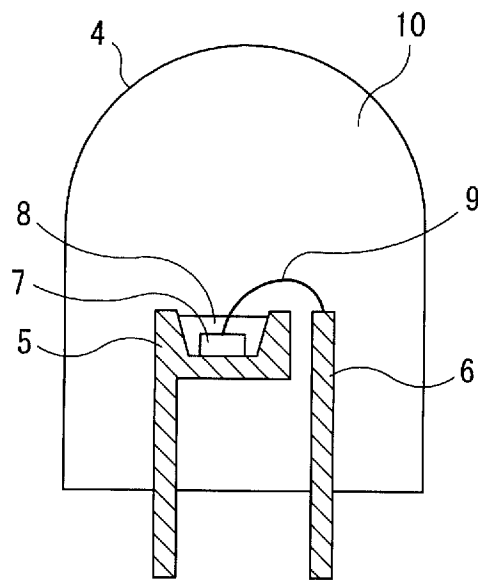
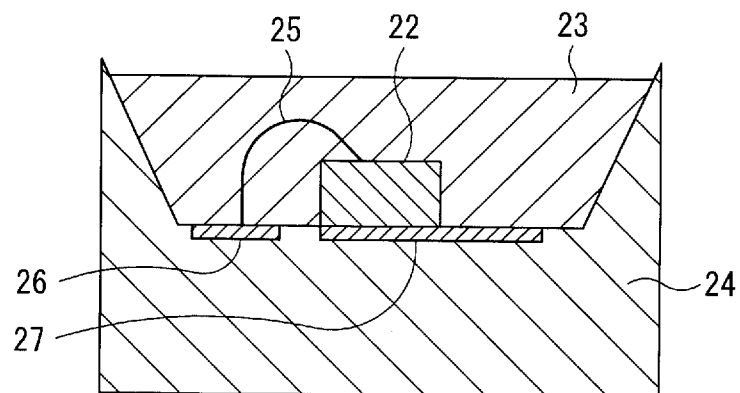
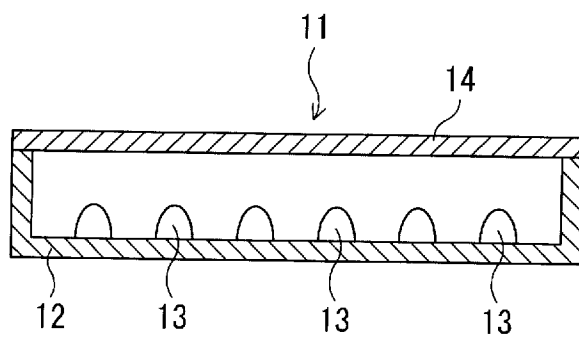


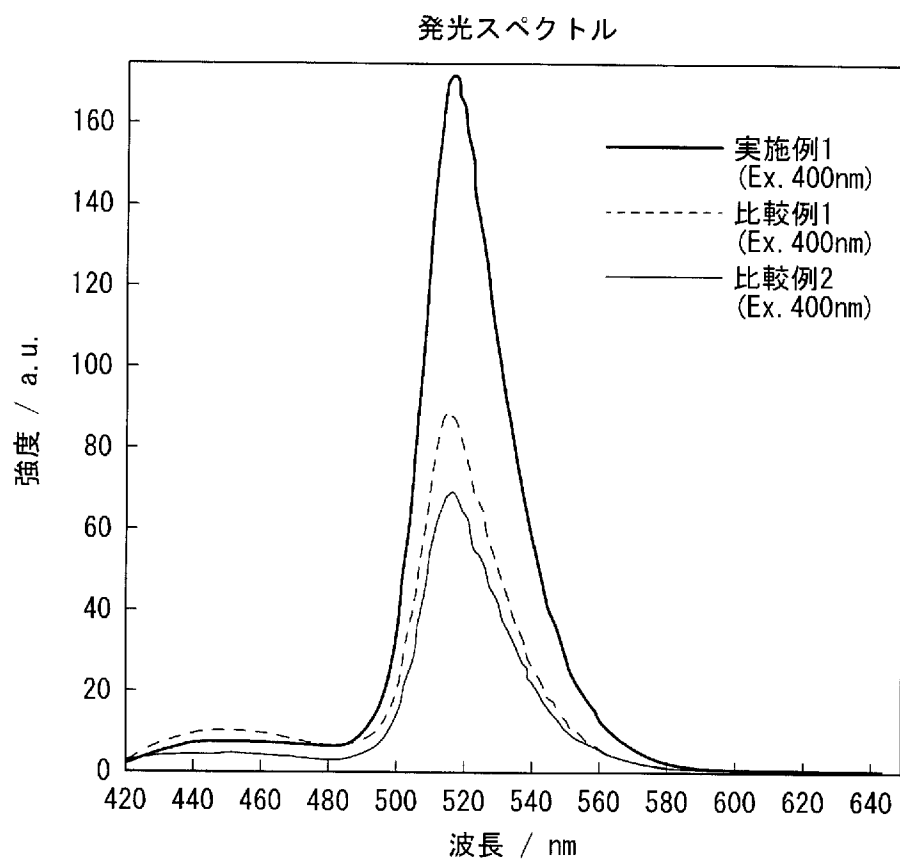
図 2 (b)



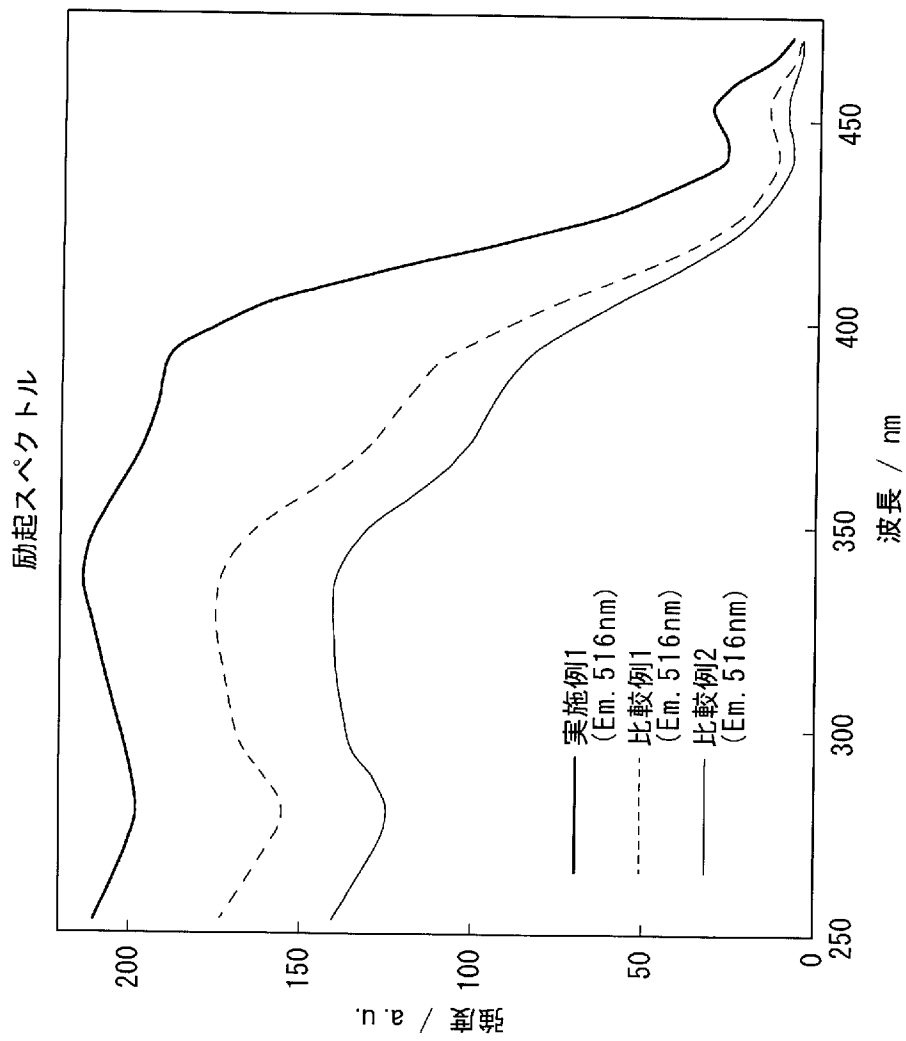
[図3]



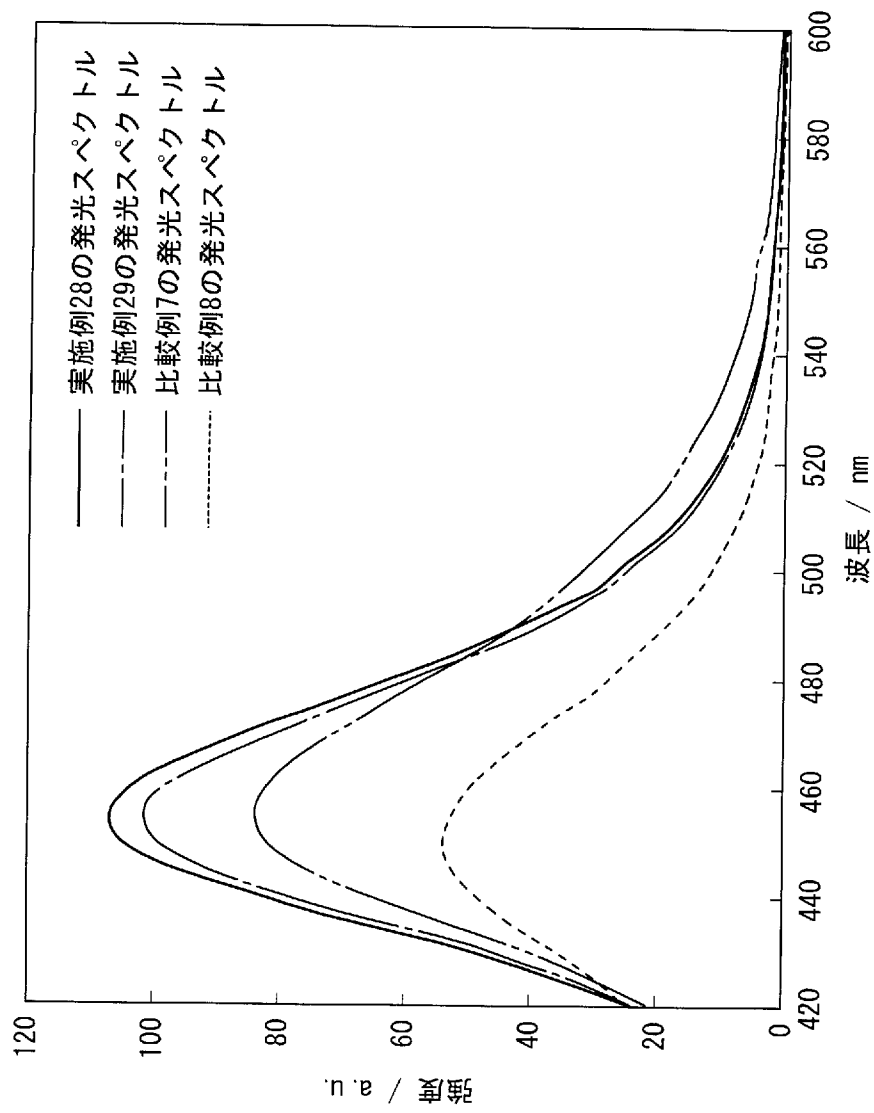
[図4]



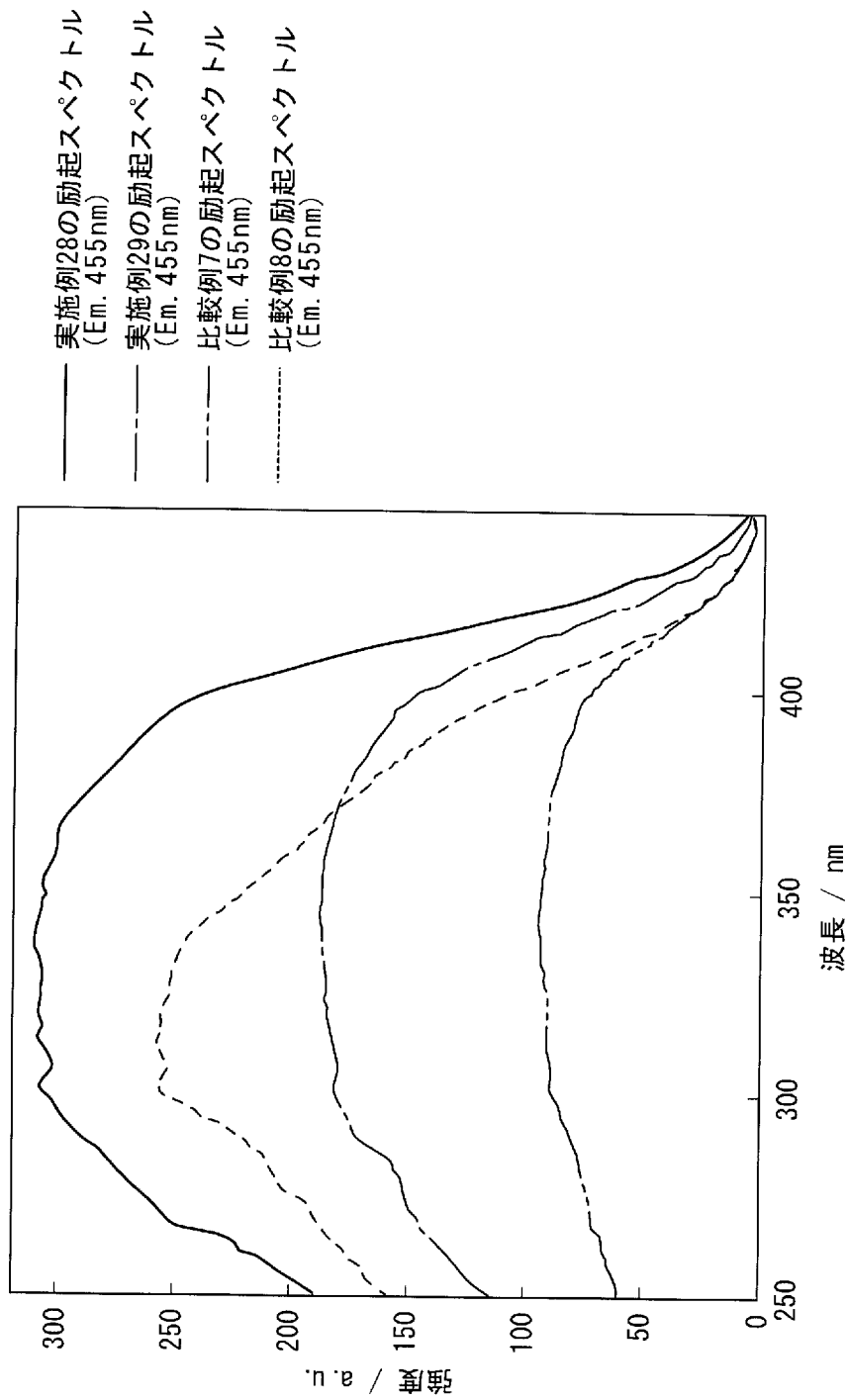
[図5]



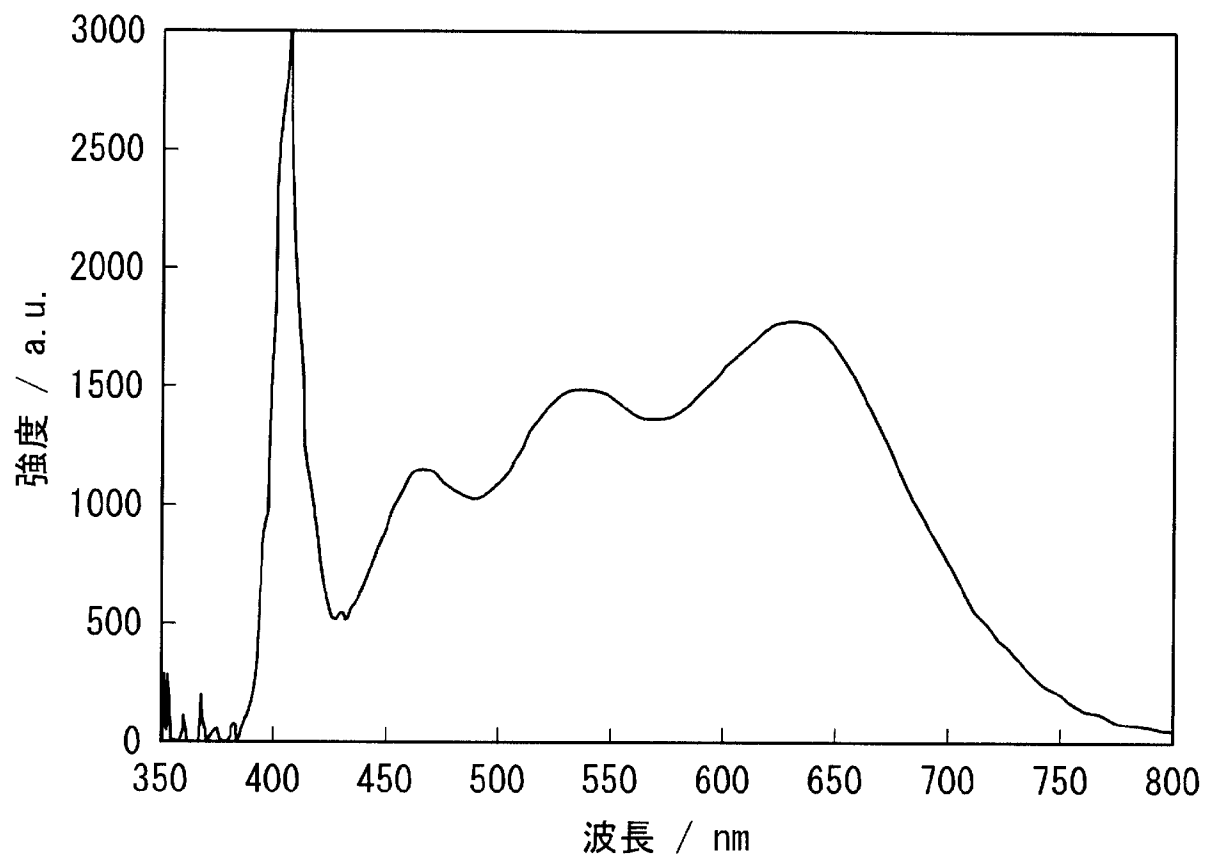
[図6]



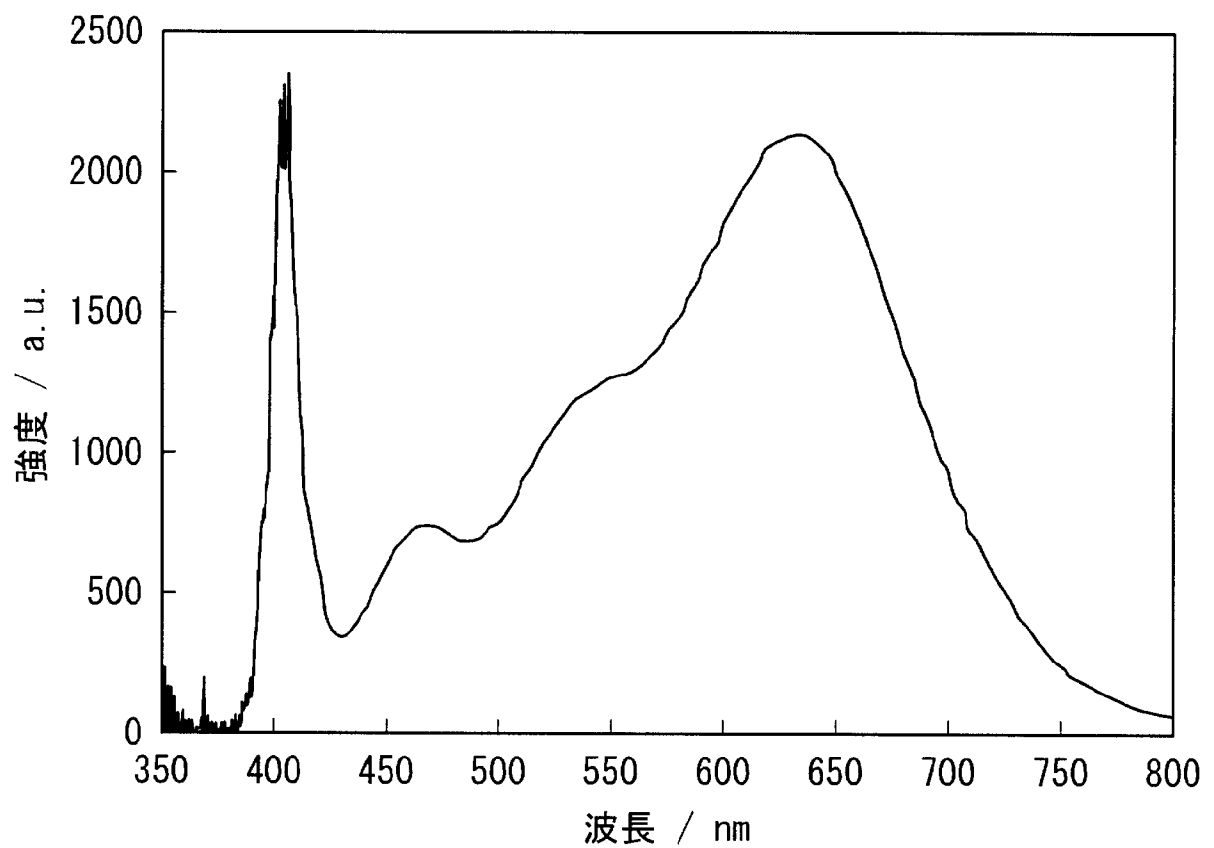
[図7]



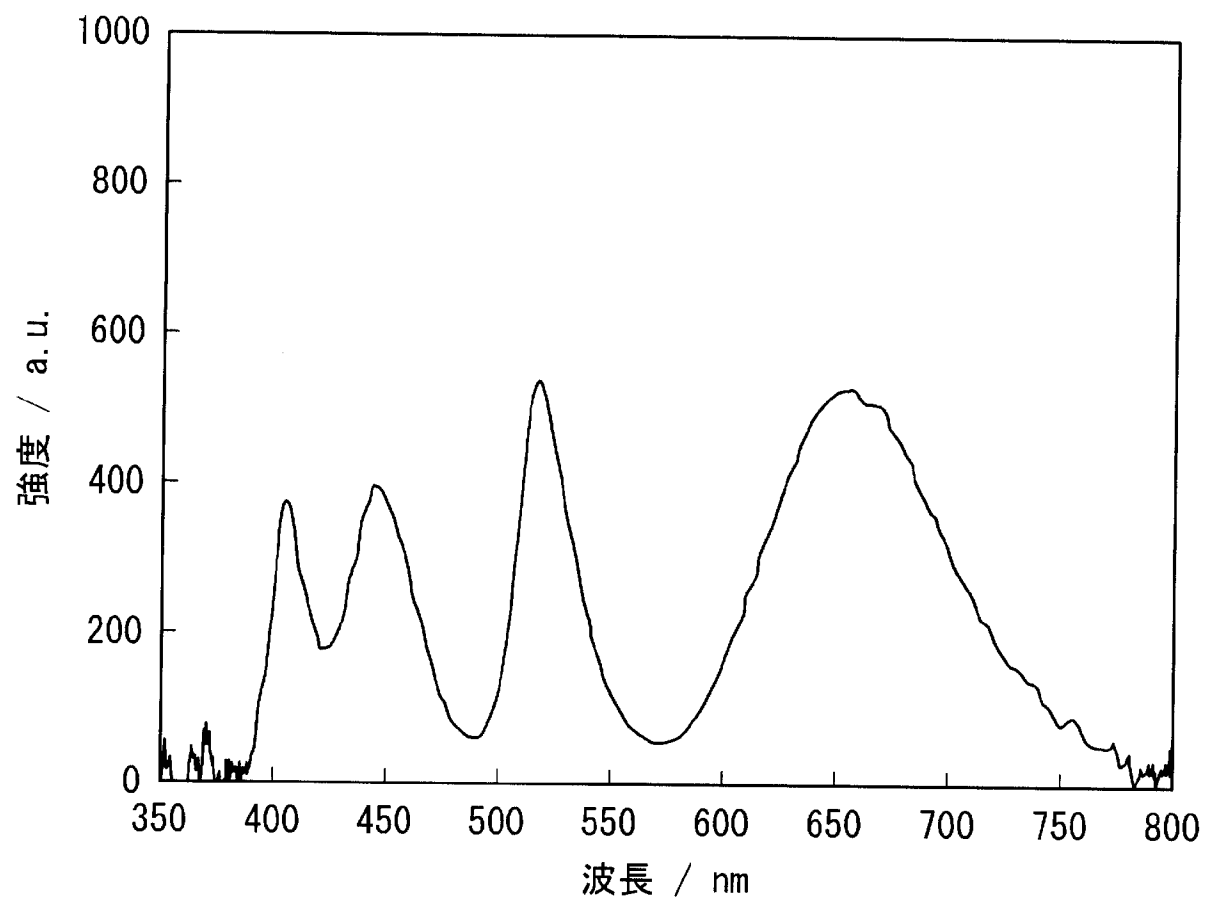
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H01S5/022(2006.01)i, H05B33/14(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)

C09K11/00-11/89, H01L33/00, H01S5/022, H05B33/14

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 52-144385 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 01 December, 1977 (01.12.77), Claims; page 5, upper left column, table 1; example 1; Fig. 1 (Family: none)	1-7, 10-14 8, 9, 15-22
Y	JP 8-60147 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims; Par. No. [0012]; examples & US 5611959 A & EP 697453 A1 & KR 10-0232395 B1 & CN 1129727 A	8, 9, 15-22
X	JP 2001-311075 A (Osram Sylvania Inc.), 09 November, 2001 (09.11.01), Claims 1 to 4 & US 2001/0040231 A1 & EP 1148110 A2	11-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
23 June, 2008 (23.06.08)Date of mailing of the international search report
08 July, 2008 (08.07.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-226847 A (Toshiba Corp.), 14 August, 2002 (14.08.02), Examples & US 2003/0132699 A1 & EP 1273645 A1 & WO 2001/077254 A1 & TW 567222 B & CN 1422320 A	11-12
A	JP 2002-249766 A (Kasei Optonix, Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i, H01S5/022(2006.01)i, H05B33/14(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 (I P C))

Int.Cl. C09K11/00-11/89, H01L33/00, H01S5/022, H05B33/14

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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)

CAplus (STN)

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 52-144385 A (大日本塗料株式会社) 1977. 12. 01, 特許請求の範囲, 5 頁左上欄第 1 表, 実施例 1, 第 1 図 (ファミリーなし)	1-7, 10-14 8, 9, 15-22
Y	JP 8-60147 A (三菱化学株式会社) 1996. 03. 05, 特許請求の範囲, 段落【0012】, 実施例 & US 5611959 A & EP 697453 A1 & KR 10-0232395 B1 & CN 1129727 A	8, 9, 15-22

☒ 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

2 3 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 1 5 5

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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-311075 A (オスラム・シルバニア・インコーポレイテッド) 2001. 11. 09, 請求項 1 ~ 4 & US 2001/0040231 A1 & EP 1148110 A2	11-12
X	JP 2002-226847 A (株式会社東芝) 2002. 08. 14, 実施例 & US 2003/0132699 A1 & EP 1273645 A1 & WO 2001/077254 A1 & TW 567222 B & CN 1422320 A	11-12
A	JP 2002-249766 A (化成オプトニクス株式会社) 2002. 09. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-22