



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103254900 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310168080. 7

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 04. 03

US 2003/0094893 A1, 2003. 05. 22,

(30) 优先权数据

审查员 胡晓珊

2007-109270 2007. 04. 18 JP

(62) 分案原申请数据

200880012510. 3 2008. 04. 03

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 瀬户孝俊 木岛直人

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

C09K 11/79 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

权利要求书2页 说明书72页 附图13页

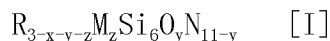
(54) 发明名称

荧光体及其发光装置

(57) 摘要

本发明涉及荧光体及其发光装置。为了提供一种发出的荧光包含较多的红色成分、半峰宽较宽的新的荧光体,使荧光体中含有以式 [I] 表示的结晶相。 $R_{3-x-y-z+w2}M_zA_{1.5x+y-w2}Si_{6-w1-w2}Al_{w1+w2}O_{y+w1}N_{11-y-w1}$ [I] (R 表示 La、Gd、Lu、Y 和 / 或 Sc、M 表示 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 / 或 Tb、A 表示 Ba、Sr、Ca、Mg 和 / 或 Zn、x、y、z、w1 和 w2 表示以下范围的数值。 $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$ 、 $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq w1 \leq 5$ 、 $0 \leq w2 \leq 5$ 、 $0 \leq w1+w2 \leq 5$)。

1. 一种荧光体,其特征在于,该荧光体含有以下式 [I] 表示的结晶相,并且发出绿色或黄绿色的光,



式 [I] 中,R 选自由 La、Gd、Lu、Y 和 Sc 组成的组,至少含有 70 摩尔%以上的 La,

M 表示选自由 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb 组成的组中的至少一种金属元素,

x、y、z 分别表示以下范围的数值,

$$(1/7) \leq (3-x-y-z)/6 < (1/2)$$

$$x = y = 0$$

$$0 < z < 1$$

$$0 = w_1 + w_2;$$

该荧光体在使用 1.54184Å 的 CuK α 射线测定的粉末 X 射线衍射图中,

在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内具有峰,且

在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内存在的峰的下述峰强度比 I 为 0.05 以下,

此处,上述的峰强度比 I 是,在 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$ 范围内的粉末 X 射线衍射图中,在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内存在的峰的高度 I_p 与在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内存在的最强峰的高度 I_{max} 之比 (I_p)/ I_{max} ,其中,峰强度使用进行背景校正后得到的值。

2. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,该荧光体用波长 460nm 的光激发时的发光光谱的发光峰值波长为 500nm $\sim$ 575nm。

3. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体的 R、Si、O、N 的各格位的置换元素为 5 摩尔%以下。

4. 如权利要求 2 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体的 R、Si、O、N 的各格位的置换元素为 5 摩尔%以下。

5. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体用波长 460nm 的光激发时的发光光谱满足下式 [B],

$$I(B)/I(A) \leq 0.88 [B]$$

上述式 [B] 中,

I(A) 表示在 500nm $\sim$ 550nm 的波长范围内存在的、最高峰值波长处的发光强度,

I(B) 表示在比该最高峰值波长长 45nm 的波长处的发光强度。

6. 如权利要求 2 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体用波长 460nm 的光激发时的发光光谱满足下式 [B],

$$I(B)/I(A) \leq 0.88 [B]$$

上述式 [B] 中,

I(A) 表示在 500nm $\sim$ 550nm 的波长范围内存在的、最高峰值波长处的发光强度,

I(B) 表示在比该最高峰值波长长 45nm 的波长处的发光强度。

7. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体用波长 460nm 的光激发时的发光色在 CIE 标准色度学系统中的色度坐标 x、y 为 $0.320 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ 。

8. 如权利要求 2 所述的荧光体,其特征在于,所述荧光体用波长 460nm 的光激发时的发光色在 CIE 标准色度学系统中的色度坐标 x、y 为 $0.320 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ 。

9. 一种发光装置,该发光装置具有第 1 发光体和在该第 1 发光体发出的光的照射下发

出可见光的第 2 发光体,其特征在于,

作为该第 2 发光体,含有第 1 荧光体而成,该第 1 荧光体包含权利要求 1 所述的荧光体。

10. 一种发光装置,该发光装置具有第 1 发光体和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体,其特征在于,

作为该第 2 发光体,含有第 1 荧光体而成,该第 1 荧光体包含权利要求 2 所述的荧光体。

11. 如权利要求 9 所述的发光装置,其特征在于,作为该第 2 发光体,含有第 2 荧光体,该第 2 荧光体包含与该第 1 荧光体的发光峰值波长不同的一种以上的荧光体。

12. 如权利要求 10 所述的发光装置,其特征在于,作为该第 2 发光体,含有第 2 荧光体,该第 2 荧光体包含与该第 1 荧光体的发光峰值波长不同的一种以上的荧光体。

荧光体及其发光装置

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的国际申请号为 PCT/JP2008/056673,其原申请的中国国家申请号为 200880012510.3,申请日为 2008 年 4 月 3 日,发明名称为“荧光体及其制造方法、含荧光体组合物、发光装置、照明装置、图像显示装置以及含氮化合物”。

技术领域

[0002] 本发明涉及由复合氮化物、氮氧化物等含氮化合物构成的荧光体及其制造方法、含荧光体组合物、使用该荧光体的发光装置、图像显示装置以及照明装置。详细地说,本发明涉及在作为第 1 发光体的半导体发光元件等激发光源发出的光的照射下发出黄绿色~橙色的光的荧光体、含有该荧光体的含荧光体组合物、使用该荧光体的高效率发光装置、图像显示装置和照明装置、以及含氮化合物。

背景技术

[0003] 众所周知,从制造的容易性的方面考虑,氮化物逊色于氧化物,但是,很多氮化物具有氧化物和其他无机化合物所不具备的特性。实际上,作为二元系氮化物的 Si_3N_4 、BN、AlN、GaN 和 TiN 等在例如基板材料、半导体、发光二极管(light emitting diode。以下为方便起见简称为“LED”。)、结构用陶瓷、涂敷剂等各种用途中得到应用,并实现了工业规模的生产。

[0004] 另外,近年来,对于由三元系以上的元素构成的氮化物,制造了大量的新物质。特别是最近,在氮化硅基的多元系氮化物、氮氧化物中开发出了具有优异的特性的荧光体材料。已知这些荧光体材料受到蓝色 LED 或近紫外 LED 的激发而显示出黄色~红色的发光。

[0005] 通过将如上所述的蓝色 LED 或近紫外 LED 与这些荧光体组合,能够构成发出白色光的发光装置。

[0006] 例如,专利文献 1 中记载了一种将荧光体与氮化物系半导体的蓝色 LED 或 LD 芯片组合而成的白色发光装置,其中的荧光体是将铈活化钇-铝-石榴石系荧光体的部分 Y 置换成 Lu、Sc、Gd 或者 La 的荧光体。利用该白色发光装置,通过由 LED 发出的蓝色光和由荧光体发出的黄色光的混色而得到白色光。并且,该白色发光装置作为显示用途等已得到实用化。

[0007] 另一方面,作为由以 Ce 为活化剂的氮化物或氮氧化物构成的荧光体,已知 JEM 相硅氮氧化物为母体的荧光体(非专利文献 1)。

[0008] 并且,作为以氮化物为母体的其它的荧光体,已知 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ (专利文献 2)。

[0009] 另外,作为含有碱土金属元素、3 价稀土元素和硅的公知氮化物,已知 $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 和 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ 的空间群为 $\text{P6}_3\text{mc}$ (非专利文献 2)、 $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ 的空间群为 P2_13 (非专利文献 3)。

[0010] 专利文献 1:日本特开平 10-190066 号公报

[0011] 专利文献 2:日本特开 2003-206481 号公报

[0012] 非专利文献 1:《第 316 回蛍光体同学会講演予稿》、23 页

[0013] 非专利文献 2: Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie、1997 年、623 卷、212 页

[0014] 非专利文献 3: H. Huppertz、博士论文、Bayreuth 大学、1997

发明内容

[0015] 但是, 专利文献 1 记载的白色发光装置发出的光的显色性低, 作为照明用途存在问题。即, 上述的铈活化钇-铝-石榴石系荧光体在发光光谱中红色成分少。因此, 即使将铈活化钇-铝-石榴石系荧光体与蓝色 LED 组合, 也难以得到暖色的、如在荧光灯领域所说的电灯泡色 (JIS Z8110) 那样的色温度低且显色性高的照明光。因此, 期望一种荧光体, 该荧光体含有比铈活化钇-铝-石榴石系荧光体更多的红色成分、并具有半峰宽较宽的发光光谱。

[0016] 但是, 非专利文献 1 所记载的荧光体的发光色是从蓝色到绿色的范围。另外, 专利文献 2 所记载的荧光体是发出蓝色光的荧光体。并且, 在非专利文献 2、3 任一文献中, 也没有明确记载那些荧光体的特性。因此, 专利文献 1、2 和非专利文献 1 ~ 3 等所记载的现有的荧光体难以解决上述问题。

[0017] 本发明是鉴于上述问题而完成的, 其目的在于提供半峰宽较宽的新的荧光体及其制造方法、使用该荧光体的含荧光体组合物、发光装置、照明装置和图像显示装置以及在所述荧光体中使用的含氮化合物。

[0018] 本发明人为了解决上述问题进行了深入研究, 结果发现了迄今未知的全新的氮化物和氮氧化物等含氮化合物, 并发现含有该含氮化合物的结晶相的荧光体作为高性能的黄绿色~橙色荧光体而显示出非常优异的特性, 能够适合在发光装置等用途中使用。此外, 对制造方法也进行了研究, 完成了本发明。

[0019] 即, 本发明的荧光体 (I) 的特征在于, 其含有以式 [I] 表示的结晶相 (权利要求 1)。

[0020]
$$R_{3-x-y-z+w2}M_zA_{1.5x+y-w2}Si_{6-w1-w2}Al_{w1+w2}O_{y+w1}N_{11-y-w1} \quad [I]$$

[0021] (式 [I] 中, R 表示选自 La、Gd、Lu、Y 和 Sc 组成的组中的至少一种稀土元素, M 表示选自 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb 组成的组中的至少一种金属元素, A 表示选自 Ba、Sr、Ca、Mg 和 Zn 组成的组中的至少一种二价金属元素, x、y、z、w1 和 w2 分别表示以下范围的数值。

[0022] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$

[0023] $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$

[0024] $0 < x < 3$

[0025] $0 \leq y < 2$

[0026] $0 < z < 1$

[0027] $0 \leq w1 \leq 5$

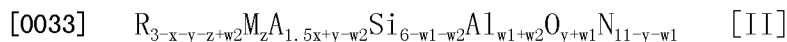
[0028] $0 \leq w2 \leq 5$

[0029] $0 \leq w1+w2 \leq 5$

[0030] 此时, 优选本发明的荧光体 (I) 用波长 460nm 的光激发时的发光峰值波长为 480nm 以上 (权利要求 2)。

[0031] 并且,优选本发明的荧光体(I)用波长460nm的光激发时的发光色在CIE标准色度学系统中的色度坐标 x 、 y 为 $0.420 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ (权利要求3)。

[0032] 本发明的荧光体(II)的特征在于,其含有以下式[II]表示的结晶相,该荧光体是使用合金作为原料的至少一部分而制造的,该合金是含有2种以上包含在该结晶相中的金属元素的合金(权利要求4)。



[0034] (式[II]中,R表示选自由La、Gd、Lu、Y和Sc组成的组中的至少一种稀土元素,M表示选自由Ce、Eu、Mn、Yb、Pr和Tb组成的组中的至少一种金属元素,A表示选自由Ba、Sr、Ca、Mg和Zn组成的组中的至少一种二价金属元素, x 、 y 、 z 、 $w1$ 和 $w2$ 分别表示以下范围的数值。

$$[0035] \quad (1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$$

$$[0036] \quad 0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$$

$$[0037] \quad 0 \leq x < 3$$

$$[0038] \quad 0 \leq y < 2$$

$$[0039] \quad 0 < z < 1$$

$$[0040] \quad 0 \leq w1 \leq 5$$

$$[0041] \quad 0 \leq w2 \leq 5$$

$$[0042] \quad 0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[0043] 此时,优选本发明的荧光体(II)用波长460nm的光激发时的发光峰值波长为480nm以上(权利要求5)。

[0044] 并且,优选本发明的荧光体(II)用波长460nm的光激发时的发光光谱满足下式[B](权利要求6)。

$$[0045] \quad I(B)/I(A) \leq 0.88 \quad [B]$$

[0046] (上述式[B]中, $I(A)$ 表示在500nm~550nm的波长范围内存在的、最高峰值波长处的发光强度, $I(B)$ 表示比该最高峰值波长长45nm的波长处的发光强度。)

[0047] 另外,优选本发明的荧光体(II)在使用CuK α 射线(1.54184Å)测定的粉末X射线衍射图中,在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 范围内具有峰,且在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 范围内存在的峰的下述峰强度比 I 为0.05以下(权利要求7)。

[0048] 此处,上述的峰强度比 I 是,在 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$ 范围内的粉末X射线衍射图中,在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 范围内存在的峰的高度 I_p 与在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 范围内存在的最强峰的高度 I_{max} 之比(I_p/I_{max})。需要说明的是,峰强度使用进行背景校正后得到的值。

[0049] 并且,本发明的荧光体(II)优选在上述式[II]中 x 和 y 分别满足 $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$ 以及 $0 < x < 3$ (权利要求8)。

[0050] 此外,优选本发明的荧光体(II)用波长460nm的光激发时的发光色在CIE标准色度学系统中的色度坐标 x 、 y 为 $0.320 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ (权利要求9)。

[0051] 并且,优选本发明的荧光体(II)用波长460nm的光激发时的发光峰的半峰宽为100nm以上(权利要求10)。

[0052] 本发明的制造方法是含有以上述式[II]表示的结晶相的荧光体的制造方法,其特征在于,所述制造方法具有氮化处理工序,该氮化处理工序使用合金作为原料的至少一

部分,该合金是含有 2 种以上包含在该结晶相中的金属元素的合金,并且在含氮气氛下烧制该合金(权利要求 11)。

[0053] 此时,作为原料,优选使用该合金和氮化物(权利要求 12)。

[0054] 本发明的含荧光体组合物的特征在于,其含有上述的本发明的荧光体(I)和/或荧光体(II)以及液体介质(权利要求 13)。

[0055] 本发明的发光装置是具有第 1 发光体和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体的发光装置,其特征在于,作为该第 2 发光体,含有第 1 荧光体,该第 1 荧光体包含一种以上本发明的荧光体(I)和/或荧光体(II)(权利要求 14)。

[0056] 此时,在本发明的发光装置中,作为该第 2 发光体,优选含有第 2 荧光体,该第 2 荧光体包含与该第 1 荧光体的发光峰值波长不同的一种以上的荧光体(权利要求 15)。

[0057] 本发明的照明装置的特征在于,其具有本发明的发光装置(权利要求 16)。

[0058] 本发明的图像显示装置的特征在于,其具有本发明的发光装置(权利要求 17)。

[0059] 本发明的含氮化合物的特征在于,其含有以上述式[I]表示的结晶相(权利要求 18)。

[0060] 根据本发明,能够实现可发出含有较多红色成分且半峰宽较宽的荧光的新的荧光体、使用该荧光体的含荧光体组合物、发光装置、照明装置和图像显示装置以及在该荧光体中使用的含氮化合物。

[0061] 另外,利用本发明的制造方法得到的荧光体在发光强度等发光特性方面也优异。

附图说明

[0062] 图 1 是表示本发明的发光装置的一例中的、第 1 发光体(该第 1 发光体作为激发光源)与第 2 发光体(该第 2 发光体作为具有荧光体的含荧光体部而构成)之间的位置关系的示意性立体图。

[0063] 图 2(a)和图 2(b)是表示具有激发光源(第 1 发光体)和含荧光体部(第 2 发光体)的发光装置的一实施例的示意性截面图,图 2(a)表示一般称为炮弹型的形态的发光装置的代表例,图 2(b)表示称为表面安装型的形态的发光装置的代表例。

[0064] 图 3 是示意性表示组装有发光装置的面发光照明装置的一例的图。

[0065] 图 4 是表示本发明的实施例 I-8 的荧光体、市售的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光体以及比较例 I-1 的 $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ 荧光体的发光光谱的图。

[0066] 图 5 是表示用王水清洗本发明的实施例 I-8 的荧光体后测定粉末 X 射线衍射图的结果的图。

[0067] 图 6 是表示本发明的实施例 I-17 ~ I-24 中制造的荧光体的发光光谱的图。

[0068] 图 7(a)和图 7(b)均是表示本发明的实施例 I-18 中制造的荧光体的特性的图,图 7(a)表示激发光谱,图 7(b)表示发光光谱。

[0069] 图 8(a)、图 8(b)和图 8(c)分别是表示本发明的实施例 I-17、I-22 和 I-36 中制造的荧光体的粉末 X 射线衍射图的图。

[0070] 图 9 是表示本发明的实施例 I-8 和实施例 I-26 ~ I-28 中制造的荧光体的发光光谱的图。

[0071] 图 10 是表示本发明的实施例 I-30 ~ I-32 中制造的荧光体的发光光谱的图。

[0072] 图 11 是表示本发明的实施例 I-39 中制造的发光装置产生的发光光谱的图。

[0073] 图 12 是表示本发明的实施例 II-1、II-2 和 II-3 中制造的荧光体的发光光谱的图。

[0074] 图 13 是表示本发明的实施例 II-3 和 II-4 以及参考例 II-1 中制造的荧光体的粉末 X 射线衍射图的图。

[0075] 图 14 是表示本发明的实施例 II-4 ~ II-8 和参考例 II-1 中制造的荧光体的发光光谱的图。

[0076] 图 15 是表示本发明的实施例 II-14 中制造的发光装置的发光光谱的图。

[0077] 符号说明

[0078] 1 含荧光体部 (第 2 发光体)

[0079] 2 面发光型 GaN 系 LD (激发光源, 第 1 发光体)

[0080] 3 基板

[0081] 4 发光装置

[0082] 5 安装引线

[0083] 6 内引线

[0084] 7 激发光源 (第 1 发光体)

[0085] 8 含荧光体的树脂部

[0086] 9 导电性金属丝

[0087] 10 模塑部件

[0088] 11 面发光照明装置

[0089] 12 支持壳体

[0090] 13 发光装置

[0091] 14 漫射板

[0092] 22 激发光源 (第 1 发光体)

[0093] 23 含荧光体的树脂部 (含荧光体部, 第 2 发光体)

[0094] 24 框架

[0095] 25 导电性金属丝

[0096] 26 电极

[0097] 27 电极

具体实施方式

[0098] 以下, 对本发明的实施方式进行详细说明, 但本发明并不限于以下的实施方式, 在不脱离其要点的范围内可以任意改变来实施。

[0099] 另外, 本说明书中的颜色名和色度坐标之间的关系全部基于 JIS 标准 (JIS Z8110 和 Z8701)。

[0100] 需要说明的是, 本说明书中的荧光体的组成式中, 各组成式的区分以顿号 (、) 分隔而表示。此外, 当以逗号 (,) 分隔来罗列 2 个以上元素时, 表示可以以任意的组合和组成含有罗列的元素之中的一种或 2 种以上。例如, “(Ca, Sr, Ba)Al₂O₄:Eu” 这一组成式表示 将 “CaAl₂O₄:Eu”、“SrAl₂O₄:Eu”、“BaAl₂O₄:Eu”、“Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu”、“Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu”、

“ $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ”、“ $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ”全部包括在内（其中，上述式中， $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x+y < 1$ ）。

[0101] [1. 荧光体 (I)]

[0102] [1-1. 荧光体 (I) 的结晶相]

[0103] 本发明人以得到新的荧光体为目的，对稀土元素、碱土金属元素、Si 的氮化物和氮氧化物系进行了研究，发现了一种物质，其含有具有以下通式 [I] 表示的组成范围的结晶相。

[0104] 即，本发明的荧光体 (I) 含有以如下通式 [I] 表示的结晶相。

[0105] $\text{R}_{3-x-y-z+w2}\text{M}_z\text{A}_{1.5x+y-w2}\text{Si}_{6-w1-w2}\text{Al}_{w1+w2}\text{O}_{y+w1}\text{N}_{11-y-w1}$ [I]

[0106] （通式 [I] 中，R 表示选自由 La、Gd、Lu、Y 和 Sc 组成的组中的至少一种稀土元素，M 表示选自由 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb 组成的组中的至少一种金属元素，A 表示选自由 Ba、Sr、Ca、Mg 和 Zn 组成的组中的至少一种二价金属元素，x、y、z、w1 和 w2 分别表示以下范围的数值。

[0107] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$

[0108] $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$

[0109] $0 < x < 3$

[0110] $0 \leq y < 2$

[0111] $0 < z < 1$

[0112] $0 \leq w1 \leq 5$

[0113] $0 \leq w2 \leq 5$

[0114] $0 \leq w1+w2 \leq 5$

[0115] 以下，对以通式 [I] 表示的结晶相进行更详细的说明。

[0116] • 关于 R：

[0117] 在通式 [I] 中，R 表示选自由 La、Gd、Lu、Y 和 Sc 组成的组中的至少一种稀土元素。其中，优选 R 是选自由 La、Lu 以及 Y 组成的组中的至少一种稀土元素，其中更优选 La。

[0118] 另外，R 可以仅使用一种稀土元素，但也可以以任意的组合和比例合用 2 种以上的稀土元素。通过使用 2 种以上的稀土元素作为 R，可以调节本发明的荧光体 (I) 的激发波长和发光波长。

[0119] 但是其中，R 由 2 种以上的元素组成时，优选 R 包含选自由 La、Lu 和 Y 组成的组中的至少一种稀土元素（称为“第 1 元素”），并且优选相对于 R 总量，使用通常 70 摩尔%以上、优选 80 摩尔%以上、特别优选 95 摩尔%以上该第 1 元素。此时，上述 R 之中除第 1 元素以外的元素（称为“第 2 元素”）通常为 30 摩尔%以下、优选为 20 摩尔%以下、更优选为 5 摩尔%以下。由此可以提高发光强度。

[0120] • 关于 M：

[0121] 在通式 [I] 中，M 表示选自由 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb 组成的组中的至少一种金属元素。此时，M 是作为活化元素而发挥作用的。并且，M 可以仅使用上述的金属元素中的一种，也可以以任意的组合和比例合用两种以上。

[0122] 其中，作为 M，从发光效率和发光峰值波长的方面考虑，优选至少含有 Ce，更优选仅使用 Ce。

[0123] 对于活化元素 Ce, 在本发明的荧光体 (I) 中其至少一部分以 3 价阳离子的形式存在。此时, 活化元素 Ce 可以取 3 价和 4 价的价数, 但优选 3 价阳离子的存在比例高。具体地说, 相对于 Ce 总量, Ce^{3+} 的比例通常为 20 摩尔%以上、优选为 50 摩尔%以上、更优选为 80 摩尔%以上、特别优选为 90 摩尔%以上。

[0124] 另外, 作为 Ce 以外的其他活化元素的 Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb, 也与 Ce 同样, 有时价数不同的阳离子会共存。这种情况下, 对于各个元素来说, 优选 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Pr^{3+} 和 Tb^{2+} 的存在比例高。对于 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Pr^{3+} , 具体可以举出与作为上述 Ce^{3+} 的量所说明的同样的量。并且, 对于 Yb^{2+} 和 Tb^{2+} , 具体地说, 相对于各元素的各自总量, 2 价阳离子的比例分别通常为 10 摩尔%以上、优选为 20 摩尔%以上、更优选为 40 摩尔%以上、进一步优选为 60 摩尔%以上。

[0125] 需要说明的是, 本发明的荧光体 (I) 所含有的所有 Ce 中的 Ce^{3+} 的比例可以通过例如 X 射线吸收精细结构 (X-ray Absorption Fine Structure) 的测定来获得。即, 如果测定 Ce 原子的 L3 吸收边, 则由于 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 显示不同的吸收峰, 因此可以根据其面积定量比例。并且, 本发明的荧光体 (I) 所含有的所有 Ce 中的 Ce^{3+} 的比例也可以通过电子自旋共振 (ESR) 的测定来获知。另外, 对于上述的 M, 与 Ce 的情况相同地通过测定 X 射线吸收精细结构, 可以测定目标价数的原子的量。

[0126] • 关于 A :

[0127] 在通式 [I] 中, A 表示选自 Ba、Sr、Ca、Mg 和 Zn 组成的组中的至少一种二价金属元素。此时, A 优选是选自 Sr、Ca 和 Mg 组成的组中的至少一种二价金属元素, 更优选是 Ca 和 Mg, 进一步优选是 Ca。需要说明的是, 作为上述 A, 可以仅使用这些元素之中的任意一种, 也可以以任意的组合和比例合用两种以上。

[0128] 以上述通式 [I] 表示的结晶相的基本体系是被 SiN_4 四面体包围且 R 和 A 共存的体系。在以通式 [I] 表示的结晶相中, 3 价的 R 减少, 迫使 2 价的 A 增加 (以下, 该置换称为“R-A 置换”), 但是, 此时 A 的增加量并不等于 R 减少量, 而是通过增加了 R 减少量的 1.5 倍的 A 来补偿电荷, 以通式 [I] 表示的结晶相就是这样的独特的结晶相。

[0129] 另外, 在本发明的荧光体 (I) 中, 也可以采取上述 R-A 置换以外的方式将 R 的一部分置换为 A, 在这种情况下, N 阴离子被置换为 O 阴离子, N 阴离子的置换数与 R 置换数相当。

[0130] • 关于 Si 和 Al :

[0131] 另外, 在上述的结晶相的基本体系中, 也可以用 Al 置换 Si 的一部分。因此, 在通式 [I] 中出现 Al。此时, N 阴离子被置换为 O 阴离子和 / 或 2 价的 A 被置换为 3 价的 R。

[0132] • 关于 x 的范围 :

[0133] 在通式 [I] 中, 1.5x 是表示通过上述 R-A 置换而置换为 R 的一部分的 A 的量的数值, 此时的 x 的值为大于 0、优选为 0.002 以上、更优选为 0.01 以上、进一步优选为 0.03 以上并且为小于 3、优选为 2.7 以下、更优选为 2.5 以下、进一步优选为 2.2 以下的数值。这是因为, 活化元素的含有比例过大时, 有可能出现浓度消光。

[0134] • 关于 y 的范围 :

[0135] 在通式 [I] 中, y 是表示以上述 R-A 置换以外的方式置换为 R 的一部分的 A 的量的数值, y 越小越好, 但通常表示 0 以上、优选为 0.01 以上并且通常为小于 2、优选为 1.9 以下、更优选为 1.5 以下、进一步优选为 0.6 以下的数值。

[0136] • 关于 z 的范围：

[0137] 在通式 [I] 中， z 是表示活化元素 M 的量的数值， z 表示大于 0、优选为 0.002 以上、更优选为 0.005 以上并且小于 1、优选为 0.5 以下、更优选为 0.4 以下的数值。 z 的值过大时，因浓度消光有可能导致发光强度降低。

[0138] • 关于 w_1 和 w_2 的范围：

[0139] 在通式 [I] 中，Al 的置换摩尔数以 w_1 和 w_2 表示。该 w_1 的范围是 0 以上、优选为 0.1 以上、更优选为 0.2 以上并且为 5 以下、优选为 2 以下、更优选为 1 以下、进一步优选为 0.5 以下。另一方面， w_2 的范围是 0 以上、优选为 0.1 以上、更优选为 0.2 以上并且为 5 以下、优选为 2 以下、更优选为 1 以下、进一步优选为 0.5 以下。通过 Al 的置换，可以调节本发明的荧光体 (I) 的发光色的色调。并且，通过使 w_1 和 w_2 处于上述的范围，可以在保持结晶结构的状态下调整发光色。

[0140] • 关于 x 、 y 和 z 应满足的关系：

[0141] 另外，在通式 [I] 中，上述的 x 、 y 和 z 的关系满足以下的 2 个式子。

[0142] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$

[0143] $0 < (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$

[0144] 即，在通式 [I] 中，“ $(3-x-y-z+w_2)/6$ ”表示 $1/7$ 以上且小于 $1/2$ 的数值。

[0145] 另外，在通式 [I] 中，“ $(1.5x+y-w_2)/6$ ”表示大于 0 且小于 $9/2$ 的数值。

[0146] • 关于 $y+w_1$ 的范围：

[0147] 另外，从发光强度的方面出发，在通式 [I] 中，氧的摩尔数 ($y+w_1$) 优选为小于 2、更优选为小于 1.7、进一步优选为小于 1.5。另外，从容易制造的方面出发，上述的氧的摩尔数 ($y+w_1$) 优选为 0.05 以上、更优选为 0.1 以上。

[0148] • 关于 w_1+w_2 的范围：

[0149] 另外，从发光强度的方面出发，在通式 [I] 中，Al 的摩尔数 (w_1+w_2) 通常为 5 以下、优选为 3 以下、更优选为 1 以下。另一方面，作为其下限，从容易制造的方面出发，Al 的摩尔数优选接近于 0，特别优选为 0。

[0150] • 化学组成的例子：

[0151] 在上述通式 [I] 的化学组成之中可举出如下的优选的具体例，但本发明的荧光体 (I) 具有的结晶相的组成并不限于以下的例示。

[0152] 作为在通式 [I] 的化学组成之中没有混入氧的组成式的优选的实例，可以举出 $\text{La}_{1.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.40}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.15}\text{Ce}_{0.10}\text{Ca}_{1.23}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.57}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.60}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 等。另外，作为氧存在的例子，可以举出 $\text{La}_{1.71}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{1.57}\text{Si}_6\text{O}_{0.44}\text{N}_{10.56}$ 、 $\text{La}_{1.17}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.20}\text{Si}_6\text{O}_{1.00}\text{N}_{10.00}$ 、 $\text{La}_{2.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_6\text{O}_{0.30}\text{N}_{10.70}$ 等。

[0153] • 关于结晶相的空间群和粉末 X 射线衍射图：

[0154] 以上述的通式 [I] 表示的结晶相为本质上形成碱土金属元素-稀土金属元素（为“Ln”）-Si-N 系中的新的结构（空间群和格位（サイト）构成比）的结晶相。以下说明该结晶相和公知物质的结晶相的不同。

[0155] 以通式 [I] 表示的结晶相的空间群是 P4bm 或其类似空间群，相对于此，公知的 $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 、 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ 的空间群是 $\text{P6}_3\text{mc}$ （参见非专利文献 2）、公知的 $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ 的空间群是 P2_13 （参见非专利文献 3）。如此，以通式 [I] 表示的结晶相与现有公知的荧光

体在空间群上大不相同。并且,基于以通式 [I] 表示的结晶相的粉末 X 射线衍射图与现有公知的荧光体差别较大,表明以通式 [I] 表示的结晶相的结晶结构不同于现有公知的荧光体。

[0156] 以通式 [I] 表示的结晶相形成独特的格位构成比,其中,被 SiN_4 四面体包围的低价数(与 Si 的价数相比)的阳离子的总数与 SiN_4 四面体的个数之比大于 $3/6$ 。另一方面,在公知的 Ce 活化 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 中,被 SiN_4 四面体包围的低价数(与 Si 的价数相比)的阳离子的总数与 SiN_4 四面体的个数之比正好为 $3/6$ (参见专利文献 2);在公知的 $\text{LnAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z:\text{Ce}$ 荧光体中,被 $\text{Si}(\text{或 Al})\text{N}(\text{或 O})_4$ 四面体包围的低价数(与 Si 的价数相比)的阳离子的总数与 $\text{Si}(\text{或 Al})\text{N}(\text{或 O})_4$ 四面体的个数之比为 $2/6$ (参见专利文献 1)。因此,通式 [I] 表示的结晶相和现有公知的荧光体在作为结构特征的各自的格位构成比方面明显不同。

[0157] 本发明的荧光体 (I) 的粉末 X 射线衍射图的一例(对应后述的实施例 8)见图 5。图 5 是测定无取向的颗粒的聚集体得到的图。本发明的荧光体为四方晶或其类似结晶、 $P4bm$ 及其类似空间群,但是,随着 Ca 等 A 元素的含量的增加,假定为四方晶时的 110 面的峰相对于 001 面的峰的相对强度比有变大的倾向。对于本发明的荧光体 (I) 而言,根据对其单一相进行清洗后的试样的元素分析可知本发明的荧光体 (I) 的结晶相的基本组成为 $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 。

[0158] 另外,对于化学式 $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 而言,Ca+La 的格位数为 $(3+0.5x)$,大于 3,因此,必然出现与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相的 La 格位不同的格位,由此意味着,110 面的峰强度相对激增, $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 形成与 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相不同的新的结晶相。

[0159] • 关于通式 [I] 的结晶相的其他的事项:

[0160] 需要说明的是,只要不损害本发明的荧光体 (I) 的性能,本发明的荧光体 (I) 的以上述式 [I] 表示的结晶相的构成元素的一部分可以缺失或被其他的原子置换。作为其他的元素的例子,可以举出以下元素。

[0161] 例如,在通式 [I] 中,M 的位置可以置换为选自由 Nd、Sm、Dy、Ho、Er 和 Tm 组成的组中的至少一种过渡金属元素或稀土元素。其中,优选置换为稀土元素 Sm 和 / 或 Tm。

[0162] 另外,例如,在通式 [I] 中,全部的 Al 或一部分的 Al 可以被置换为 B。当在 BN 容器中加入原料并进行烧制来制造本发明的荧光体 (I) 时,B 能够混入所得到的荧光体中,因此能够制造如上述那样 Al 被 B 置换的荧光体。

[0163] 另外,例如,在通式 [I] 中,O 和 / 或 N 的位置可以置换为 S、Cl 和 / 或 F 等阴离子。

[0164] 另外,在通式 [I],Si 的一部分可以置换为 Ge 和 / 或 C。该置换率优选为 10 摩尔%以下,更优选为 5 摩尔%以下,进一步优选为 0 摩尔%。

[0165] 另外,基于不会导致发光强度大幅减少的理由,在通式 [I] 中的 R、A、Si、Al、O、N 各格位上可以发生 5 摩尔%以下的元素置换,也可以在各格位上发生 10 摩尔%以下的缺失。但是,元素置换和缺失均更优选为 0 摩尔%。

[0166] 但是,为了显著得到本发明的优点,优选该荧光体 (I) 全体由具有上述通式 [I] 的化学组成的结晶相构成。

[0167] [1-2. 荧光体 (I) 的特性]

[0168] 对本发明的荧光体 (I) 所具有的特性没有限制,只要含有以上述通式 [I] 表示的

结晶相即可,本发明的荧光体(I)通常具有以下说明的特性。

[0169] [1-2-1. 与荧光体(I)的发光色相关的特性]

[0170] 本发明的荧光体(I)通常发出黄色~橙色的光。即,本发明的荧光体(I)通常为黄色~橙色荧光体。

[0171] 本发明的荧光体(I)的荧光的色度坐标通常为,被 $(x, y) = (0.420, 0.400)$ 、 $(0.420, 0.570)$ 、 $(0.600, 0.570)$ 和 $(0.600, 0.400)$ 包围的区域内的坐标,优选的是,被 $(x, y) = (0.440, 0.430)$ 、 $(0.440, 0.530)$ 、 $(0.580, 0.530)$ 和 $(0.580, 0.430)$ 包围的区域内的坐标。因此,在本发明的荧光体(I)的荧光的色度坐标中,色度坐标 x 通常为0.420以上、优选为0.440以上,且通常为0.600以下、优选为0.580以下。另一方面,色度坐标 y 通常为0.400以上、优选为0.430以上且通常为0.570以下、优选为0.530以下。

[0172] 需要说明的是,荧光的色度坐标可以由后述的发光光谱计算出。另外,上述的色度坐标 x, y 的值表示用波长460nm的光激发时的发光色在CIE标准坐标系中的色度坐标值。

[0173] [1-2-2. 与发光光谱相关的特性]

[0174] 对本发明的荧光体(I)发出的荧光光谱(发光光谱)没有特别限制,但是,鉴于作为黄色~橙色荧光体的用途,用波长460nm的光激发时的发光光谱的发光峰值波长通常处于480nm以上、优选为560nm以上、进一步优选为565nm以上、更优选为570nm以上并且通常为680nm以下、优选为650nm以下、更优选为625nm以下的范围。

[0175] 另外,本发明的荧光体(I)用波长460nm的光激发时的发光峰的发光峰半峰宽(full width at half maximum。以下为方便起见称为“FWHM”。)通常为130nm以上、优选为140nm以上、更优选为145nm以上。由于半峰宽如此宽,因而将本发明的荧光体(I)与蓝色LED等组合时,能够使发光装置等的显色性良好。另外,本发明的荧光体(I)在比黄色波长区域长的波长侧(630nm~690nm附近)也具有充分的发光强度,因此与蓝色LED组合时,能得到电灯泡色的白色光。就本特性而言,本发明的荧光体(I)远远胜过公知的YAG:Ce荧光体(市售的P46-Y3、126nm)。需要说明的是,对发光峰半峰宽的上限没有限制,通常为280nm以下。

[0176] 本发明的荧光体(I)的发光光谱的测定以及其发光区域、发光峰值波长和峰半峰宽的计算可以通过例如在室温(通常为25℃)下使用日本分光社制造的荧光测定装置等装置进行。

[0177] [1-2-3. 激发波长]

[0178] 激发本发明的荧光体(I)的光的波长(激发波长)依本发明的荧光体(I)的组成等而不同,但通常优选利用从近紫外区域到蓝色区域的波长范围的光激发。作为激发波长的具体范围,可以举出,通常为300nm以上、优选为340nm以上且通常为500nm以下、优选为480nm以下。

[0179] [1-2-4. 重量中值径]

[0180] 本发明的荧光体(I)的重量中值径通常为0.1 μm 以上、优选为0.5 μm 以上且通常为30 μm 以下、优选为20 μm 以下的范围。重量中值径过小时,辉度降低,荧光体颗粒存在凝集的倾向。另一方面,重量中值径过大时,存在涂布不均、分配器(デイスペンサー)等发生阻塞的倾向。

[0181] [1-2-5. 耐化学药品性]

[0182] 本发明的荧光体 (I) 通常在耐化学药品性方面优异。例如,本发明的荧光体 (I) 的上述通式 [I] 表示的结晶相不溶于酸强度极强的王水中,即使浸渍在王水中后,也能够发出荧光。因此,本发明的荧光体 (I) 能够在各种环境下使用,在工业上非常有用。

[0183] [1-2-6. 温度特性]

[0184] 本发明的荧光体 (I) 通常在温度特性上也优异。具体地说,照射 455nm 的波长的光时,130℃的发光光谱图中的最大发光峰强度值与 25℃的发光光谱图中的最大发光峰强度值的比例通常为 60%以上、优选为 65%以上、特别优选为 70%以上。

[0185] 另外,通常的荧光体随温度上升其发光强度降低,因此认为该比例难以大于 100%,但是由于某种理由,有时可以大于 100%。但是像大于 150%这样时,存在因温度变化而出现色移(色ずれ)的倾向。

[0186] 需要说明的是,测定上述温度特性时,例如,可以使用如下装置进行测定,所述装置具备大塚电子制 MCPD7000 多通道光谱测定装置(作为发光光谱测定装置)、工作台(具备利用 Peltier 元件的冷却机构和利用加热器的加热机构)以及作为光源的 150W 氙灯。所述测定以如下方式进行。

[0187] 将装有荧光体试样的测定皿(cell)放在工作台上,使温度在 20℃~180℃的范围变化。确认荧光体的表面温度恒定在 25℃或 130℃。接下来,用由光源经衍射光栅分光取出的波长 455nm 的光激发荧光体,测定发光光谱。根据测定得到的发光光谱求出发光峰强度。此处,荧光体的激发光照射侧的表面温度的测定值使用对温度测定值(由放射温度计和热电偶得到)进行校正后所得到的值。

[0188] [1-2-7. 量子效率]

[0189] 本发明的荧光体 (I) 的外部量子效率通常为 30%以上、更优选为 35%以上、进一步优选为 40%以上、特别优选为 43%以上。为了设计发光强度高的发光元件,外部量子效率越高越好。

[0190] 另外,本发明的荧光体 (I) 的内部量子效率通常为 35%以上、优选为 40%以上、更优选为 45%以上、进一步优选为 50%以上。此处,内部量子效率是指,荧光体发出的光子数与荧光体吸收的激发光的光子数的比例。内部量子效率较低时,发光效率趋于降低。

[0191] 另外,本发明的荧光体 (I) 的吸收效率越高越好。其值通常为 70%以上、优选为 75%以上、更优选为 80%以上。外部量子效率根据内部量子效率和吸收效率之积来求出,为了具有较高外部量子效率,还优选吸收效率高。

[0192] (吸收效率、内部量子效率以及外部量子效率的测定方法)

[0193] 以下对求出荧光体的吸收效率 α_q 、内部量子效率 η_i 以及外部量子效率 η_o 的方法进行说明。

[0194] 首先,将作为测定对象的荧光体试样(例如粉末状等)填充到测定皿中,使其表面足够平滑,以保证测定精度,然后将该测定皿(セル)安装于积分球等聚光装置上。使用积分球等聚光装置是因为,其能够将荧光体试样反射的光子和由于荧光现象而从荧光体试样放出的光子全都记录上,即不会出现未记录而飞出测定系统外的光子。

[0195] 将用于激发荧光体的发光光源安装在该积分球等聚光装置上。作为发光光源,例如使用 Xe 灯等。另外,可使用滤光器、单色仪(衍射光栅分光器)等进行调整,以得到发光峰波长例如为 455nm 的单色光。将由该发光峰波长调整后的发光光源发出的光照射到荧光

体试样（作为测定对象）上，用分光测定装置（例如大塚电子株式会社制造的 MCPD2000、MCPD7000 等）测定包括发光（荧光）和反射光的光谱。此处测定的光谱中，实际包含了由激发发光光源发出的光（激发光）中未被荧光体吸收的反射光、荧光体吸收激发光后因荧光现象发出的其他波长的光（荧光）。即，激发光附近区域对应于反射光谱，长波长区域（波长长于激发光）对应于荧光光谱（在此有时也称作发光光谱）。

[0196] 吸收效率 α_q 是被荧光体试样吸收的激发光的光子数 N_{abs} 除以激发光的总光子数 N 得到的值。

[0197] 首先，如下求出后者的激发光的总光子数 N 。即，以对激发光具有大致 100% 反射率 R 的物质（例如 Labsphere 生产的“Spectralon”（对波长 400nm 的激发光具有 98% 的反射率 R ）等反射板）为测定对象，以与荧光体试样相同的配置将测定对象安装在上述的积分球等聚光装置上，使用该分光测定装置，测定反射光谱 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ 。从该反射光谱 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ 求出的下述（式 a）的数值与 N 成比例。

[0198] 【数 1】

$$[0199] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{\text{ref}}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 a})$$

[0200] 此处，积分可以仅在 $I_{\text{ref}}(\lambda)$ 具有实质上有意义的值的积分区间进行。由荧光体试样吸收的激发光的光子数 N_{abs} 与以下述（式 b）求出的量成比例。

[0201] 【数 2】

$$[0202] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{\text{ref}}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 b})$$

[0203] 此处， $I(\lambda)$ 是安装荧光体试样（作为要求出吸收效率 α_q 的对象）时的反射光谱。（式 b）的积分区间与（式 a）设定的积分区间相同。通过如此限定积分区间，（式 b）的第二项的数值与因荧光体试样（作为测定对象）反射激发光而产生的光子数对应，即与荧光体试样（作为测定对象）产生的全部光子中扣除由荧光现象产生的光子之后的光子数对应。实际的光谱测定值通常以与 λ 相关的有限带宽分割的数字数据形式得到，所以上述的（式 a）和（式 b）的积分由基于该带宽的有限和来求出。

[0204] 基于以上内容，求出 $\alpha_q = N_{\text{abs}}/N = (\text{式 b})/(\text{式 a})$ 。

[0205] 接着，说明计算内部量子效率 η_i 的方法。 η_i 是由荧光现象产生的光子的数 N_{PL} 除以荧光体试样吸收的光子数 N_{abs} 得到的值。

[0206] 此处， N_{PL} 与下述（式 c）求得的量成比例。

[0207] 【数 3】

$$[0208] \quad \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 c})$$

[0209] 此时，积分区间限定在由荧光体试样的荧光现象产生的光子所具有的波长范围。这是为了从 $I(\lambda)$ 除去由荧光体试样反射的光子的贡献。具体地说，（式 c）的积分区间的下限取（a）的积分区间的上端，（式 c）的积分区间的上限设定为足以包含荧光产生的光子的必要范围。

[0210] 根据以上内容，求出内部量子效率 η_i 为 $\eta_i = (\text{式 c})/(\text{式 b})$ 。

[0211] 需要说明的是,由数字数据形式的光谱进行积分,关于这方面与计算吸收效率 α_q 的情况相同。

[0212] 然后,通过计算由上述过程求得的吸收效率 α_q 与内部量子效率 η_i 的乘积,求出外部量子效率 η_o 。或者,也可以根据 $\eta_o=(\text{式 c})/(\text{式 a})$ 的关系求出外部量子效率 η_o 。 η_o 是由荧光产生的光子数 N_{PL} 除以激发光的总光子数 N 得到的值。

[0213] [1-3. 本发明的荧光体 (I) 的优点]

[0214] 如上所述,本发明的荧光体 (I) 能够发出包含较多的红色成分、半峰宽较宽的荧光。即,本发明的荧光体 (I) 能够发出在红色的长波长区域具有充分的发光强度且在发光光谱中具有半峰宽极宽的发光峰的光。因此,将本发明的荧光体 (I) 应用于白色发光装置时,该白色发光装置能够发出暖色的高显色性白色光。

[0215] 另外,本发明的荧光体 (I) 是通常被近紫外发光或蓝色发光的半导体发光元件特别高效地激发而发出黄色~橙色的荧光的荧光体。

[0216] 另外,与以往在白色发光装置中常用的 YAG:Ce 荧光体相比,通常,本发明的荧光体 (I) 随温度上升,发光效率降低较少。

[0217] [1-4. 本发明的荧光体 (I) 的用途]

[0218] 对本发明的荧光体 (I) 的用途没有限制,利用上述的优点,能够适宜地在例如照明、图像显示装置等领域中使用。其中,在实现一般照明用 LED 中,特别是为了实现高输出功率的灯、尤其为了实现高辉度、高显色、色温度较低的电灯泡色用白色 LED,本发明的荧光体 (I) 是适合的。另外,如上所述本发明的荧光体 (I) 随温度上升其发光效率的降低小,因此只要将本发明的荧光体 (I) 用于发光装置,就能够实现发光效率高、随温度上升其发光效率降低少、高辉度且色再现范围宽的优异的发光装置。

[0219] 特别是,本发明的荧光体 (I) 充分发挥能够被蓝色光或近紫外光激发这一特性,而能够适用于各种发光装置(例如,后述的“本发明的发光装置”)。此时,通过调整组合的荧光体的种类、使用比例,能够制造各种发光色的发光装置。特别是,本发明的荧光体 (I) 通常是黄色~橙色荧光体,因此只要与发出蓝色光的激发光源组合,就能够制造白色发光装置。由此,还能够得到与所谓的伪白色(例如蓝色 LED 和发出黄色荧光的荧光体(黄色荧光体)组合成的发光装置的发光色)的发光光谱类似的发光光谱。

[0220] 进而,当在上述的白色发光装置中组合红色荧光体,再根据需要组合绿色荧光体时,能够实现红色显色性极其优异的发光装置和发出电灯泡色(暖白色)的光的发光装置。在使用发出近紫外光的激发光源的情况下,除本发明的荧光体 (I) 以外还调整蓝色荧光体、红色荧光体和 / 或绿色荧光体的发光波长,能够制成可得到期望的发光色的白色光源。

[0221] 需要说明的是,作为发光装置的发光色,并不限于白色。例如,将本发明的荧光体 (I) 用作波长转换材料而构成发光装置时,通过组合本发明的荧光体 (I) 及其他荧光体等并调整荧光体的种类、使用比例,能够制造发出任意颜色光的发光装置。可以将如此得到的发光装置用作图像显示装置的发光部(特别是液晶用背光光源等)、照明装置。

[0222] 作为其他荧光体,优选显示出例如蓝、蓝绿、绿、黄绿、红色或深红色的发光的荧光体。特别是,通过将本发明的荧光体 (I) 与绿色或红色的荧光体以及作为激发光源的蓝色发光二极管相组合,能够构成白色发光装置,因此更优选。另外,通过将本发明的荧光体 (I) 与近紫外发光二极管以及蓝色荧光体、红色荧光体和绿色荧光体相组合,也能够构成更理

想的白色发光装置。这些白色发光装置可通过追加发出红色~深红色的光的荧光体来进一步提高显色性。

[0223] [2. 荧光体 (I) 的制造方法]

[0224] 对本发明的荧光体 (I) 的制造方法没有限制,可以采用任意方法。例如,可以经过如下工序来制造本发明的荧光体 (I):准备荧光体前体作为原料,将该荧光体前体混合(混合工序),对混合后的荧光体前体进行烧制(烧制工序),从而制造本发明的荧光体 (I)。以下,举出本发明的荧光体 (I) 的制造方法的一个例子来对该制造方法(以下为方便起见称为“本发明的制造方法 (I)”)进行说明。

[0225] [2-1. 荧光体前体的准备]

[0226] 作为荧光体前体,准备上述式 [I] 中的 M 的原料(以下为方便起见称为“M 源”)、R 的原料(以下为方便起见称为“R 源”)、A 的原料(以下为方便起见称为“A 源”)、Si 的原料(以下为方便起见称为“Si 源”)、Al 的原料(以下为方便起见称为“Al 源”)、O 的原料(以下为方便起见称为“O 源”)和 N 的原料(以下为方便起见称为“N 源”)。

[0227] 作为本发明的制造方法 (I) 所使用的 M 源、R 源、A 源、Si 源以及 Al 源,例如,可以举出这些 M、R、A、Si 以及 Al 各自的氮化物、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 等含氮化合物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、硫化物、草酸盐、羧酸盐、卤化物等。根据氮气、含氢气的氮气、氨气、氩气等烧制气氛的种类,从这些化合物之中适当选择即可。

[0228] 将 M 源的具体例按 M 的种类列举如下。

[0229] 上述 M 源之中,作为 Ce 源的具体例,可以举出 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{水合物}$ 、 CeCl_3 、 CeF_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{水合物}$ 、 CeN 等。其中优选 CeO_2 、 CeN 。

[0230] 作为 Eu 源的具体例,可以举出 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 EuN 、 EuNH 等。其中优选 Eu_2O_3 、 EuCl_2 等,特别优选 Eu_2O_3 。

[0231] 另外,作为 Mn 源、Yb 源、Pr 源、Tb 源等活化元素的原料的具体例,可以举出在作为 Eu 源的具体例举出的各化合物中将 Eu 分别置换成 Mn、Yb、Pr 或 Tb 的化合物。

[0232] 将 R 源的具体例按 R 的种类列举如下。

[0233] 即,R 源之中,作为 La 源,例如,可以举出氮化镧、氧化镧、硝酸镧、氢氧化镧、草酸镧、碳酸镧等,其中优选氮化镧。

[0234] 另外,在 R 源之中,作为 Gd 源,例如,可以举出氮化钆、氧化钆、硝酸钆、氢氧化钆、草酸钆、碳酸钆等。

[0235] 另外,在 R 源之中,作为 Lu 源,例如,可以举出氮化镨、氧化镨、硝酸镨、草酸镨等。

[0236] 并且,在 R 源之中,作为 Y 源,例如,可以举出氮化钇、氧化钇、硝酸钇、草酸钇、碳酸钇等。

[0237] 另外,在 R 源之中,作为 Sc 源,例如,可以举出氮化钪、氧化钪、硝酸钪、草酸钪等。

[0238] 将 A 源的具体例按 A 的种类列举如下。

[0239] 即,在 A 源之中,作为 Ba 源,例如可以举出 BaSiN_2 、 Ba_3N_2 、碳酸钡、氢氧化钡、氧化钡、硝酸钡、乙酸钡、草酸钡等。其中优选 BaSiN_2 、 Ba_3N_2 。

[0240] 另外,作为 Sr 源,例如可以举出 SrSiN_2 、 Sr_3N_2 、碳酸锶、氢氧化锶、氧化锶、硝酸锶、乙酸锶、草酸锶等。其中优选 SrSiN_2 、 Sr_3N_2 。

[0241] 并且在 A 源之中,作为 Ca 源,例如可以举出 CaSiN_2 、 Ca_3N_2 、碳酸钙、氢氧化钙、氧化

钙、硝酸钙、乙酸钙、草酸钙等。其中优选 CaSiN_2 、 Ca_3N_2 。

[0242] 另外,在 A 源之中,作为 Mg 源,例如可以举出 MgSiN_2 、 Mg_3N_2 、碱性碳酸镁、氧化镁、硝酸镁、乙酸镁、草酸镁等。其中优选 MgSiN_2 、 Mg_3N_2 。

[0243] 另外,在 A 源之中,作为 Zn 源,例如可以举出 Zn_3N_2 、碳酸锌、氢氧化锌、氧化锌、硝酸锌、乙酸锌、草酸锌等。其中优选 Zn_3N_2 。

[0244] 作为 Si 源的具体例,可以举出 CaSiN_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ 等。其中优选 CaSiN_2 、 Si_3N_4 。

[0245] 另外,作为 Si_3N_4 ,从反应性的方面考虑,优选粒径小的 Si_3N_4 ,从发光效率的方面考虑,优选纯度高的 Si_3N_4 。另外,从发光效率的方面考虑,与 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相比,更优选 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$,特别优选杂质碳元素的含有比例少。碳原子的含有比例越少越好,但通常该比例为 0.01 重量%以上,且通常为 0.3 重量%以下、优选为 0.2 重量%以下、更优选为 0.1 重量%以下、进一步优选为 0.05 重量%以下、特别优选为 0.03 重量%以下。如果碳含量多,则母体结晶趋于着色,如果母体结晶着色,则内部量子效率趋于降低,而当使用上述的碳含量少的 $\beta\text{-氮化硅}$ 时,由于母体结晶的着色减少,使内部量子效率趋于提高、辉度趋于提高。

[0246] 作为 Al 源的具体例,可以举出 AlN 、 CaAlSiN_3 、 AlON 、 Al_2O_3 、Al、氢氧化铝、硝酸铝等。

[0247] 另外,作为 R 源、A 源、Si 源、Al 源和 M 源,还可以举出 R、A、Si、Al 和 M 各自的金属及合金。

[0248] 举出 N 源的实例,例如,当在含氢气的氮气气氛、氨气气氛下制造本发明的荧光体(I)时,可以使用来自气氛中的氮作为 N 源。该情况下,作为 R 源、A 源、Si 源、Al 源和 M 源,分别可以举出所有的上述的化合物,但优选使用上述化合物中的含氮化合物。

[0249] 另外,例如,当在氩气气氛下或 10 个气压以下程度的氮气气氛下制造本发明的荧光体(I)时,可以使用上述的 R 源、A 源、Si 源、Al 源和 M 源之中的含氮化合物作为 N 源。

[0250] 另外,例如,当在充分大于 10 个气压左右、2000 个气压以下的高压的氮气气氛下制造本发明的荧光体(I)时,可以使用氮气作为氮的供给源。该情况下,作为 R 源、A 源、Si 源、Al 源和 M 源,例如可以使用 R、A、Si、Al 和 M 各自的金属或合金。该情况的氮压从发光强度的方面出发优选为 40 个气压以上,更优选为 80 个气压以上。另外,从工业制造上的适合性出发,优选为 500 个气压以下、更优选为 200 个气压以下。

[0251] 作为 O 源的实例,可以举出上述的 R 源、A 源、Si 源、Al 源和 M 源之中的含氧化合物等。

[0252] 需要说明的是,M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源和 N 源可以分别仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。另外,某些荧光体前体可以同时具有 M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源以及 N 源之中的 2 种以上。

[0253] 在上述各种荧光体前体中,优选使用纯度高、白色度更高的荧光体前体,这是因为,这样能够提高所得到的荧光体(I)的发光效率。具体地说,优选使用在 380nm ~ 780nm 的波长范围的反射率为 60%以上、优选为 70%以上、更优选为 80%以上的荧光体前体。特别是,在与本发明的荧光体(I)的发光峰值波长相近的波长 525nm 处,该荧光体前体的反射率优选为 60%以上、更优选为 70%以上、进一步优选为 80%以上、特别优选为 90%以上。

[0254] 另外,在具有 2 个以上的荧光体前体之中, Si_3N_4 特别优选使用反射率高的物质。另

外,作为满足该反射率的 Si_3N_4 ,可以使用作为杂质含有的碳原子的含有比例处于上述范围的 Si_3N_4 。

[0255] 需要说明的是,对于这样的反射率,进行反射光谱测定即可,作为该测定方法,可以采用与在上述的吸收效率、内部量子效率和外部量子效率的说明项中记载的方法相同的方法。

[0256] 另外,关于荧光体前体中所含有的杂质之中的 Fe、Co、Cr 和 Ni,使用这些杂质通常为 1000ppm 以下、优选为 100ppm 以下、更优选为 50ppm 以下、进一步优选为 10ppm 以下、特别优选为 1ppm 以下的前体。

[0257] 另外,作为各荧光体前体中的氧浓度,使用其通常为 1000ppm 以下、优选为 100ppm 以下、更优选为 50ppm 以下、进一步优选为 10ppm 以下、特别优选为 1ppm 以下的前体。

[0258] 另外,作为各荧光体前体的重量中值径 (D_{50}),使用 D_{50} 通常为 0.1 μm 以上、优选为 0.5 μm 以上且通常为 30 μm 以下、优选为 20 μm 以下、更优选为 10 μm 以下、进一步优选为 3 μm 以下的前体。因此,可以根据荧光体前体的种类预先用喷射式粉碎机等干式粉碎机进行粉碎。由此,能够实现在各荧光体前体的混合物中的均一分散,并且能够提高由荧光体前体的表面积增大带来的混合物的固相反应性,能够抑制杂质相的生成。特别是,在荧光体前体之中,在氮化物的情况中,从反应性的方面出发,优选使用比其他的荧光体前体的粒径小的氮化物。

[0259] 另外,关于各荧光体前体之中具有潮解性的物质,优选使用酸酐。

[0260] [2-2. 混合工序]

[0261] 称量荧光体前体以得到目标组成,将该前体充分混合后,填充到坩锅等容器中,在预定温度、气氛下进行烧制,将烧制物粉碎、清洗,由此能够得到本发明的荧光体 (I)。

[0262] 对混合 M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源以及 N 源的方法不特别限制,但作为例子,可以举出下述的 (A) 和 (B) 的方法。

[0263] (A) 干式混合法,在该方法中,将使用干式粉碎机 (诸如锤击式粉碎机、辊碾机、球磨机、喷射式粉碎机等) 或者研钵和研杵等的粉碎与使用混合机 (诸如螺条混合机、V 型混合机、亨舍尔混合机等) 或研钵和研杵的混合进行组合,将 M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源以及 N 源等的荧光体前体粉碎混合。

[0264] (B) 湿式混合法,在该方法中,在 M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源以及 N 源等荧光体前体中加入水等溶剂或分散介质,使用粉碎机、研钵和研杵、或者蒸发皿和搅拌棒等进行混合,形成溶液或浆料的状态后,利用喷雾干燥、加热干燥或者自然干燥等进行干燥。但是,关于不能以溶液形式稳定存在的荧光体前体,难以应用该方法。

[0265] 另外,关于上述方法的各种条件,可以适当选择公知条件,例如在球磨机中混合使用 2 种粒径不同的球,等等。

[0266] 荧光体前体的混合优选在水分被控制的 N_2 手套箱中用混合器混合,以使氮化物原料不因水分而劣化。进行混合的作业场所的水分在 10000ppm 以下为好,优选为 1000ppm 以下、更优选为 10ppm 以下、进一步优选为 1ppm 以下。另外,同一作业场所的氧也通常为 1% 以下、优选为 10000ppm 以下、更优选为 1000ppm 以下、进一步优选为 100ppm 以下、特别优选为 10ppm 以下。

[0267] 另外,在进行上述的混合时,根据需要可以将荧光体前体进行筛分。该情况下,可

以使用各种市售的筛,但从防止杂质混入的方面考虑,与金属筛网相比,优选使用尼龙筛网等树脂制筛网。

[0268] 另外,此时为了提高荧光体前体的混合物的固相反应性、抑制杂质相的生成,优选将氮化物均匀分散在混合物中。作为用于实现该目的的具体方法,例如可以举出,预先将除氮化物以外的荧光体前体混合、烧制、粉碎,在得到的粉碎物中混合氮化物,并进行烧制的方法。另外,例如当预先用喷射式粉碎机等干式粉碎机将氮化物粉碎后用作荧光体前体时,由于不仅特别是氮化物粉末的表面积增大,而且还有助于氮化物的固相反应性的提高,因此是特别优选的。另外,这些例举出的方法可以单独使用任意一种,但优选组合进行。

[0269] [2-3. 烧制工序]

[0270] 烧制工序通常如此进行:通过将上述的混合工序得到的 M 源、R 源、A 源、Si 源、Al 源、O 源以及 N 源等荧光体前体的混合物加入到耐热容器(诸如坩锅或盘等)中进行加热,其中,该耐热容器是由与各荧光体前体的反应性低的材料形成的。

[0271] 作为在这样的烧制时使用的耐热容器的材质,例如可以举出陶瓷(诸如氧化铝、石英、氮化硼、氮化硅、碳化硅、镁、莫来石等)、金属(铂、钼、钨、钽、铌、铯、铈等)、或者以这些物质为主成分的合金、碳(石墨)等。

[0272] 这些之中,作为耐热容器,优选氮化硼制、氧化铝制、氮化硅制、碳化硅制、铂制、钼制、钨制、钽制的耐热容器,更优选氮化硼制和钼制的耐热容器。其中特别优选在氮-氢还原气氛下的烧制温度范围内稳定的氧化铝制的耐热容器。但是,根据荧光体前体等的种类的不同,也存在与氧化铝反应的情况,因此这种情况下优选使用氮化硼制的耐热容器。

[0273] 另外,将荧光体前体填充到上述耐热容器内时的填充率(以下称为“耐热容器内填充率”。)还根据烧制条件而不同,但填充到在后述的后处理工序中不难粉碎烧制物的程度即可,通常为 10 体积%以上且通常为 90 体积%以下。另外,填充到坩锅中的荧光体前体由于在荧光体前体的颗粒之间存在空隙,因此,荧光体前体填充成的每 100ml 体积中的荧光体前体本身的体积通常为 10ml 以上、优选为 15ml 以上、更优选为 20ml 以上并且通常为 50ml 以下、更优选为 40ml 以下、进一步优选为 30ml 以下。

[0274] 另外,在希望增加一次处理的荧光体前体的量时,优选减慢升温速度等使热量均匀散布在耐热容器内。

[0275] 另外,对于将耐热容器填充到炉内时的填充率(以下为方便起见称为“炉内填充率”),优选填充到热量不会在炉内的耐热容器间分布不均的程度。

[0276] 另外,在上述烧制中,当烧制炉中的耐热容器的数量较多时,例如优选减慢上述的升温速度等使热量传递到各耐热容器的状况均一,这是为了均匀地进行烧制。

[0277] 烧制时的温度(最高到达温度)是任意的,只要能得到本发明的荧光体(I)即可,但通常为 1300℃以上、优选为 1700℃以上、更优选为 1800℃以上且通常为 2300℃以下、优选为 2200℃以下的范围。烧制温度过低、过高都趋于难以生成本发明的结晶相。但是,上述记载的、当使用气氛气体中的氮作为荧光体(I)的 N 源时,烧制时的温度通常为 1300℃以上、优选为 1400℃以上、更优选为 1450℃以上且通常为 2300℃以下、优选为 2200℃以下的范围。

[0278] 烧制时的升温过程中,优选使该过程的一部分处于减压条件下。具体优选的是,在达到优选室温以上并优选 1500℃以下、更优选 1200℃以下、进一步优选 1000℃以下的温度

的任意时刻,处于减压状态(具体地说,通常为 10^{-2} Pa 以上~小于 0.1MPa 的范围)。其中,优选在使体系内为减压状态后将后述的惰性气体或还原性气体导入体系内,在该状态下进行升温。

[0279] 此时,根据需要,可以在目标温度下保持 1 分钟以上、优选为 5 分钟以上、更优选为 10 分钟以上。保持时间的上限通常为 5 小时以下、优选为 3 小时以下、更优选为 1 小时以下。

[0280] 烧制时的压力还根据烧制温度等而不同,但通常情况下,从简便的观点出发,多在常压下进行。但是,烧制气氛为氮气时,通常为 3 个气压以上、优选为 4 个气压以上、更优选为 8 个气压以上。

[0281] 烧制时间(在最高到达温度下的保持时间)还根据烧制时的温度和压力等而不同,但通常为 10 分钟以上、优选为 1 小时以上且通常为 24 小时以下、优选为 10 小时以下的范围。优选考虑原料的特性后,选择是否需要在加热前将炉内抽真空。

[0282] 对烧制时的气氛不特别限制,只要能得到本发明的荧光体(I)即可,优选在氧浓度低的气氛下烧制。这是为了控制得到的荧光体(I)的含氧率。烧制时的氧浓度优选为 100ppm 以下、更优选为 50ppm 以下、进一步优选为 20ppm 以下,理想的是氧最好完全不存在。作为烧制时的气氛的具体例,优选根据原料的种类来适当改变,然而可以使用氮和氢的混合气体、氨气、氩气、一氧化碳、二氧化碳等惰性气体以及混合它们中的 2 种以上得到的混合气体等。其中,优选氮气或者氮和氢的混合气体。

[0283] 作为上述氮气(N_2),优选使用纯度为 99.9% 以上的氮气。

[0284] 另外,使用氢气时,气氛中的氢含量优选为 1 体积%以上、进一步优选为 2 体积%以上且优选为 5 体积%以下。这是因为,气氛中的氢含量过高时,安全性可能降低,过低时,可能不能实现充分的还原气氛。

[0285] 另外,上述气氛气体可以在升温开始前导入,也可以在升温途中导入,还可以在达到烧制温度时导入。其中,优选在升温开始前或升温途中导入。另外,在这些气氛气体的流通下进行烧制时,通常在 0.1 升/分钟~10 升/分钟的流量下进行烧制。

[0286] 另外,从控制荧光体(I)的含氧率的方面考虑,在烧制工序以前(例如,从各荧光体前体的称量到在烧制工序中将荧光体前体填充到坩锅等中为止的工序中)处理荧光体前体时,优选各操作在水分含量低和含氧量少的气氛下进行。

[0287] 另外,在上述烧制中,烧制炉中的烧制容器的数量较多时,优选例如减慢上述的升温速度等使热量传递到各烧制容器的状况均一,这是为了均匀地进行烧制。

[0288] 在烧制时,副生一氧化碳、氰化物的情况下,优选在烧制后的降温时用氮气或惰性气体将烧制炉内的气体置换 1 次以上。另外,降温过程中,必要时可以具有保持在特定温度的工序。

[0289] 需要说明的是,烧制工序可以以一次工序进行,也可以分成二次以上的工序进行。例如,可以将烧制工序分为一次烧制和二次烧制,首先对通过混合工序得到的原料混合物进行一次烧制后,利用球磨机等再次进行粉碎之后进行二次烧制。有时进行二次烧制后,发光强度会提高,因此优选根据需要来进行二次烧制。作为二次烧制的条件,原则上可以应用上述的烧制条件,但优选烧制温度(最高到达温度)选择比一次烧制低的温度。

[0290] [2-4. 熔剂]

[0291] 在烧制工序中,从使结晶良好地生长的方面考虑,可以在反应体系中共存熔剂。对熔剂的种类不特别限制,作为例子,可以举出, NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 等卤化铵; NaCO_3 、 LiCO_3 等碱金属碳酸盐; LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等碱金属卤化物; CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgCl_2 、 MgF_2 等碱土金属卤化物; BaO 等碱土金属氧化物; B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等硼氧化物、硼酸和碱金属或碱土金属的硼酸盐化合物; Li_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等磷酸盐化合物; AlF_3 等卤化铝; ZnCl_2 、 ZnF_2 等卤化锌、氧化锌等锌化合物; Bi_2O_3 等周期表第 15 族元素化合物; Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN 等碱金属、碱土金属或第 13 族元素的氮化物等。另外,作为熔剂的例子,还可以举出, LaF_3 、 LaCl_3 、 GdF_3 、 GdCl_3 、 LuF_3 、 LuCl_3 、 YF_3 、 YCl_3 、 ScF_3 、 ScCl_3 等稀土元素的卤化物; La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 等稀土元素的氧化物。其中优选卤化物,其中优选碱金属卤化物、碱土金属卤化物、Zn 的卤化物、稀土元素的卤化物。另外,在这些卤化物之中,优选氟化物、氯化物。此处,对于上述熔剂之中的具有潮解性的物质,优选使用无水物。

[0292] 需要说明的是,熔剂可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0293] 另外,通过多段烧制(即 2 次以上的烧制)来制造荧光体(I)时,熔剂可以在一次烧制时混合,也可以在二次烧制时混合,但优选在二次烧制时混合,特别是对于具有潮解性的熔剂来说,优选在进行后段的烧制时混合。

[0294] 熔剂的用量还根据原料的种类和熔剂的材料等不同,但相对于全体原料,熔剂通常为 0.01 重量%以上、优选为 0.1 重量%以上、更优选为 0.3 重量%以上且通常为 20 重量%以下、优选为 5 重量%以下的范围。熔剂的用量过少时,可能显示不出熔剂的效果;熔剂的用量过多时,可能存在如下情况:熔剂效果达到饱和;进入到母体结晶中而使发光色变化;引起辉度降低;或者引起烧制炉的劣化。

[0295] [2-5. 后处理]

[0296] 在本发明的制造方法(I)中,除上述的工序以外,还可以根据需要进行其他工序。例如,在上述的烧制工序后,根据需要可以进行粉碎工序、清洗工序、分级工序、表面处理工序、干燥工序等。

[0297] • 粉碎工序

[0298] 粉碎工序中,可以使用例如利用粉碎机(诸如锤击式粉碎机、辊碾机、球磨机、喷射式粉碎机、螺条混合机、V 型混合机、亨舍尔混合机等)、研钵和研棒的粉碎等。此时,为了抑制生成的荧光体的结晶的破坏、进行以二次颗粒的破碎等为目的的处理,优选例如在氧化铝、氮化硅、 ZrO_2 、玻璃等的容器中放入与这些相同的材质的球或者或内含铁芯的聚氨基甲酸酯等的球,进行 10 分钟左右~24 小时左右球磨机处理。这种情况下,可以使用 0.05 重量%~2 重量%分散剂(例如,有机酸、六偏磷酸等的碱性磷酸盐等)。

[0299] • 清洗工序

[0300] 清洗工序可以使用例如去离子水等水、乙醇等有机溶剂、氨水等碱性水溶液等来进行。另外,为了除去荧光体的表面附着的杂质相(例如,除去使用的熔剂等)以实现改善发光特性等目的,还可以使用盐酸、硝酸、硫酸、王水、氢氟酸与硫酸的混合物等无机酸;或者乙酸等有机酸的水溶液。对于本发明的荧光体(I),用王水等强酸清洗时,杂质相被高效地除去,发光强度趋于提高。该情况下,优选在酸性水溶液中进行清洗处理后,再用水进行清洗。

[0301] 关于清洗的程度,将清洗后的烧制物按重量比分散在 10 倍的水中后,静置 1 小时,所得到的上清液的 pH 达到中性 (pH5 ~ 9 左右),优选清洗进行到这种程度。这是因为,如果上述的上清液偏碱性或偏酸性,则与后述的液体介质等混合时,可能给液体介质等带来不良影响。

[0302] 另外,上述清洗的程度也可以用将清洗后的荧光体按重量比分散在 10 倍的水中后静置 1 小时得到的上清液的电导率来表示。上述电导率从发光特性的方面出发越低越好,但还考虑到生产率时,优选反复进行清洗处理至电导率通常为 10mS/m 以下、优选为 5mS/m 以下、更优选为 4mS/m 以下。

[0303] 作为电导率的测定方法,将荧光体在 10 重量倍的水中搅拌预定时间(例如 10 分钟)使之分散后,静置 1 小时,由此使比重大于水的颗粒自然沉降,使用东亚 DKK 社制造的电导率计“EC METER CM-30G”等测定此时的上清液的电导率即可。对清洗处理以及电导率的测定所使用的水没有特别限制,优选去离子水或蒸馏水。其中特别优选电导率低的水,使用电导率通常为 0.0064mS/m 以上且通常为 1mS/m 以下、优选为 0.5mS/m 以下的水。需要说明的是,电导率的测定通常在室温(25℃左右)下进行。

[0304] • 分级工序

[0305] 分级工序例如可以通过进行水筛或者使用各种气流分级机、振动筛等各种分级机来进行。其中,当使用利用尼龙筛网的干式分级时,能够得到重量中直径为 10 μm 左右的分散性良好的荧光体。

[0306] 另外,将利用尼龙筛网的干式分级和水簸处理进行组合使用时,能够得到重量中直径为 20 μm 左右的分散性良好的荧光体。

[0307] 此处,在水筛和水簸处理中,通常为了使荧光体的颗粒以 0.1 重量%左右~10 重量%左右的浓度分散在水介质中,并且为了抑制荧光体的性质变化,使水介质的 pH 通常为 4 以上、优选为 5 以上且通常为 9 以下、优选为 8 以下。另外,在得到具有上述的重量中直径的荧光体的颗粒时,在水筛和水簸处理中,从作业效率和收率的平衡的方面考虑,优选进行例如在得到 50 μm 以下的颗粒之后,得到 30 μm 以下的颗粒这种 2 阶段的筛分处理。另外,优选进行得到下限通常为 1 μm 以上、优选为 5 μm 以上的颗粒的筛分处理。

[0308] • 表面处理工序

[0309] 使用得到的本发明的荧光体(I)制造发光装置时,为了进一步提高荧光体的耐湿性等耐候性,或者为了提高荧光体在后述的发光装置的含荧光体部的树脂中的分散性,根据需要可以进行表面处理,例如,用不同的物质被覆荧光体的表面的处理,等等。

[0310] 作为能存在于荧光体的表面的物质(以下,为方便起见称为“表面处理物质”),例如可以举出有机化合物、无机化合物和玻璃材料等。

[0311] 作为有机化合物,例如可以举出丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚乙烯等热熔融性聚合物、胶乳、聚硅氧烷等。

[0312] 作为无机化合物,例如可以举出,氧化镁、氧化铝、氧化硅、二氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化锗、氧化钽、氧化铌、氧化钒、氧化硼、氧化铋、氧化锌、氧化钇、氧化铍等金属氧化物;氮化硅、氮化铝等金属氮化物;磷酸钙、磷酸钡、磷酸铈等正磷酸盐、多磷酸盐、磷酸钠与硝酸钙的组合这样的碱金属和/或碱土金属的磷酸盐与钙盐的组合等。

[0313] 作为玻璃材料,例如可以举出硼硅酸盐、磷硅酸盐、碱性硅酸盐等。

[0314] 这些表面处理物质可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0315] 对于通过上述的表面处理得到的本发明的荧光体(I)而言,在表面处理物质存在的前提下,作为其形态,例如可以举出下述的形态。

[0316] (i) 上述表面处理物质构成连续膜而被覆荧光体的表面的形态。

[0317] (ii) 上述表面处理物质形成大量的微粒,通过附着在荧光体的表面来被覆荧光体的表面的形态。

[0318] 表面处理物质在荧光体的表面上的附着量或被覆量是任意的,只要不显著损害本发明的效果即可,相对于荧光体的重量,通常为 0.1 重量%以上、优选为 1 重量%以上、更优选为 5 重量%以上、进一步优选为 10 重量%以上并且通常为 50 重量%以下、优选为 30 重量%以下、更优选为 20 重量%以下。表面处理物质的量相对于荧光体过多时,有时损害荧光体的发光特性,过少时,有时表面被覆不完全,不能得到耐湿性、分散性的改善。

[0319] 另外,通过表面处理形成的表面处理物质的膜厚(层厚)是任意的,只要不显著损害本发明的效果即可,但通常为 10nm 以上、优选为 50nm 以上并且通常为 2000nm 以下、优选为 1000nm 以下。该膜厚过厚时,有时损害荧光体的发光特性,过薄时,有时表面被覆不完全,不能得到耐湿性、分散性的改善。

[0320] 对表面处理的方法没有特别限定,例如可以举出下述的利用金属氧化物(氧化硅)的被覆处理法。

[0321] 将本发明的荧光体(I)混合到乙醇等醇中,进行搅拌,再进一步混合氨水等碱性水溶液,进行搅拌。接着,混合可水解的烷基硅酸酯(例如正硅酸四乙酯),进行搅拌。将所得到的溶液静置 3 分钟~60 分钟后,用滴管等除去包含未附着在荧光体的表面上的氧化硅颗粒的上清液。接下来,反复数次混合醇、搅拌、静置、除去上清液后,在 120℃~150℃经 10 分钟~5 小时(例如 2 小时)的减压干燥工序,得到表面处理荧光体。

[0322] 作为荧光体的表面处理方法,此外还可采用例如使球形的氧化硅微粉附着于荧光体的方法(日本特开平 2-209989 号公报、日本特开平 2-233794 号公报)、使硅系化合物的皮膜附着于荧光体的方法(日本特开平 3-231987 号公报)、用聚合物微粒覆盖荧光体微粒的表面的方法(日本特开平 6-314593 号公报)、用有机材料、无机材料和玻璃材料等涂布荧光体的方法(日本特开 2002-223008 号公报)、用化学气相反应法覆盖荧光体的表面的方法(日本特开 2005-82788 号公报)、附着金属化合物的颗粒的方法(日本特开 2006-28458 号公报)等公知方法。

[0323] [2-6. 基于合金法的制造]

[0324] 另外,为了得到本发明的荧光体(I),除了上述的原料和制造法以外,还可以应用以合金为原料的制造法。

[0325] 在工业上广泛使用的金属单质的精制方法中,已知升华精制、浮选法、蒸馏法等。这样与金属化合物相比,很多金属元素的单质容易精制。因此,制造荧光体时,使用必要的金属元素单质作为出发原料,将它们合金化,由所得到的合金制造荧光体,该方法与以化合物为原料的方法相比,在容易得到纯度高的原料的方面存在优势。另外,还从活化元素在晶格内均一分散的方面出发,如果作为构成元素的原料为金属单质,则通过将它们熔解制成合金,就能够容易地使活化元素均一分布。

[0326] 从以上的方面出发,通过以含有构成目标荧光体的金属元素的至少一部分的合金

(优选的是含有构成目标荧光体的所有金属元素的合金)为原料来制造荧光体,由此能够工业生产高性能的荧光体。以下对以该合金为原料的制造方法(合金法)的一例进行说明。

[0327] 在合金法中,首先准备作为荧光体的原料的合金。准备合金时,通常使单质等出发原料熔解来得到合金。在这种情况下,对熔解方法没有限制,可以使用例如电弧熔解、高频熔解法等公知的熔解方法。

[0328] 对作为原料的合金来说,可以使用任意的合金,只要能得到本发明的荧光体(I)即可。另外,合金可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。其中,优选适宜组合稳定存在的合金相,例如, LaSi_2 、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$)、 LaSi 、 La_3Si_2 、 La_5Si_3 、 $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{60}$ 、 $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{60}$ 、 CaSi_2 、 $\text{Ca}_{31}\text{Si}_{60}$ 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 CaSi 、 Ca_5Si_3 、 Ca_2Si 等。

[0329] 另外,如果举出能够用作原料的合金的另一个例子,则作为含有 Si 和碱土金属的合金,例如已知, Ca_7Si 、 Ca_2Si 、 Ca_5Si_3 、 CaSi 、 Ca_2Si_2 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 SrSi 、 SrSi_2 、 Sr_4Si_7 、 Sr_5Si_3 、 Sr_7Si 等。另外,作为含有 Si、铝、碱土金属的合金,例如已知, $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等。这些合金中,关于 $\text{A}^1(\text{B}^1_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 、 $\text{B}^1=\text{Al}, \text{Ga}$) 的超导特性,已在日本特开 2005-54182 号公报、M. Imai, Applied Physics Letters, 80(2002)1019-1021、M. Imai, Physical Review B, 68, (2003), 064512 等中进行了研究。

[0330] 另外,使用块状的合金时荧光体化的反应几乎不进行,因此,优选通过粉碎工序将块状的合金制成预定的粒径的合金。优选的粒径范围通常为 $1\mu\text{m}$ 以上且通常为 $500\mu\text{m}$ 以下。即使合金中存在不均一的部分,通过该粉碎工序,宏观上也能够均质化,但微观上进行观察,粉碎后的颗粒为不同的组成的状态并非优选的状态。因此,优选合金全体均质。

[0331] 将如此得到的合金粉末通常填充到坩锅、盘等容器中,放入可控制气氛的加热炉中。此时,作为容器的材质,从与金属化合物的反应性低的方面出发,优选氮化硼烧结体。

[0332] 其后,流通含氮气体,用该气体充分置换体系内。根据需要,可以在将体系内抽真空后,流通气体。另外,制造氮氧化合物时,还可以使用氮气和氧气的混合气体。

[0333] 并且,通过加热合金粉末,能够得到本发明的荧光体(I)。但是,上述的合金粉末优选在保持于 40% 以下的体积填充率的状态下进行烧制。需要说明的是,体积填充率可以根据 (混合粉末的堆积密度)/(混合粉末的理论密度) $\times 100[\%]$ 来求出。

[0334] 顺便提及,金属的氮化反应通常是放热反应。因此,利用合金法制造荧光体时,存在急剧放出的反应热导致合金再次熔解,使表面积减少的可能性。如此如果表面积减少,则有时会使气体氮与合金的反应延迟。因此,在合金法中,为了能够稳定地制造高性能的荧光体,优选维持合金不发生熔解的反应速度。

[0335] [3. 荧光体(II)]

[0336] [3-1. 荧光体(II)的结晶相]

[0337] 本发明人为了得到新的荧光体,对稀土元素和 Si 的氮化物和氮氧化合物系进行了研究,结果发现了一种物质,其含有具有如下通式 [II] 表示的组成范围的结晶相。

[0338] 即,本发明的荧光体(II)含有以下式 [II] 表示的结晶相。

[0339] $\text{R}_{3-x-y-z+w2}\text{M}_z\text{A}_{1.5x+y-w2}\text{Si}_{6-w1-w2}\text{Al}_{w1+w2}\text{O}_{y+w1}\text{N}_{11-y-w1}$ [II]

[0340] (式 [II] 中, R 表示选自由 La、Gd、Lu、Y 和 Sc 组成的组中的至少一种稀土元素, M 表示选自由 Ce、Eu、Mn、Yb、Pr 和 Tb 组成的组中的至少一种金属元素, A 表示选自由 Ba、

Sr、Ca、Mg 和 Zn 组成的组中的至少一种二价金属元素，x、y、z、w1 和 w2 分别表示以下范围的数值。

$$[0341] \quad (1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$$

$$[0342] \quad 0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$$

$$[0343] \quad 0 \leq x < 3$$

$$[0344] \quad 0 \leq y < 2$$

$$[0345] \quad 0 < z < 1$$

$$[0346] \quad 0 \leq w1 \leq 5$$

$$[0347] \quad 0 \leq w2 \leq 5$$

$$[0348] \quad 0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[0349] 以下，对通式 [II] 表示的结晶相进行更详细地说明。

[0350] 在通式 [II] 中，对通式 [I] 的结晶相进行说明的事项之中，除了“x”的范围、 $(1.5x+y)/6$ 的范围、化学组成的例子以及结晶相的空间群和粉末 X 射线衍射图以外，其它事项与通式 [I] 项中说明的相同。

[0351] 即，在通式 [II] 中，R 与通式 [I] 的“·关于 R”一项中说明的相同。

[0352] 在通式 [II] 中，M 与通式 [I] 的“·关于 M”一项中说明的相同。

[0353] 在通式 [II] 中，A 与通式 [I] 的“·关于 A”一项中说明的相同。

[0354] 在通式 [II] 中，Si 和 Al 与通式 [I] 的“·关于 Si 和 Al”一项中说明的相同。

[0355] 在通式 [II] 中，y 与通式 [I] 的“·关于 y 的范围”一项中说明的相同。

[0356] 在通式 [II] 中，z 与通式 [I] 的“·关于 z 的范围”一项中说明的相同。

[0357] 在通式 [II] 中，w1 和 w2 与通式 [I] 的“·关于 w1 和 w2 的范围”一项中说明的相同。

[0358] 在通式 [II] 中， $(3-x-y-z+w2)/6$ 满足通式 [I] 的“·关于 x、y 和 z 应满足的关系”一项中说明的关系。

[0359] 在通式 [II] 中， $y+w1$ 满足通式 [I] 的“·关于 $y+w1$ 的范围”一项中说明的关系。

[0360] 在通式 [II] 中， $w1+w2$ 满足通式 [I] 的“·关于 $w1+w2$ 的范围”一项中说明的关系。

[0361] 在通式 [II] 中， $1.5x$ 是表示通过上述 R-A 置换而置换成一部分 R 的 A 的量的数值，此时的 x 的值为 0 以上、优选为 0.002 以上、更优选为 0.01 以上、进一步优选为 0.03 以上且为小于 3、优选为 2.7 以下、更优选为 2.5 以下、进一步优选为 2.2 以下的数值。这是因为，活化元素的含有比例过大时，有可能产生浓度消光。

[0362] 在通式 [II] 中，上述的 x、y 和 z 满足下式的关系。

$$[0363] \quad 0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$$

[0364] 即，在通式 [II] 中，“ $(1.5x+y-w2)/6$ ”表示 0 以上且小于 $9/2$ 的数值。其中，优选“ $(1.5x+y-w2)/6$ ”大于 0，另外，更优选此时的 x 大于 0。由此，能使发光峰值波长红移。特别是，此时在通式 [II] 中优选 x 大于 0 且小于 3。

[0365] 下面举出上述通式 [II] 的化学组成之中的优选组成的具体例，但本发明的荧光体 (II) 具有的结晶相的组成并不限于以下的例示。

[0366] 作为在通式 [II] 的化学组成之中没有混入氧的组成式的优选的实例，可以举

出, $\text{La}_{1.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.40}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.15}\text{Ce}_{0.10}\text{Ca}_{1.23}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.57}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.60}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 等。另外, 作为氧存在的例子, 可以举出, $\text{La}_{1.71}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{1.57}\text{Si}_6\text{O}_{0.44}\text{N}_{10.56}$ 、 $\text{La}_{1.17}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.20}\text{Si}_6\text{O}_{1.00}\text{N}_{10.00}$ 、 $\text{La}_{2.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_6\text{O}_{0.30}\text{N}_{10.70}$ 、 $\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.7}\text{O}_{0.3}$ 、 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_{5.9}\text{N}_{10.6}\text{O}_{0.4}$ 等。

[0367] 上述的通式 [II] 表示的结晶相为本质上在碱土金属元素-稀土金属元素 (为“Ln”)-Si-N 系中形成新的结构 (空间群和格位构成比) 的结晶相。以下说明该结晶相和公知物质的结晶相的不同。

[0368] 以通式 [II] 表示的结晶相的空间群是 P4bm 或其类似空间群, 相对于此, 公知的 $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 、 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ 的空间群是 $\text{P6}_3\text{mc}$ (参见非专利文献 2)、公知的 $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ 的空间群是 P2_13 (参见非专利文献 3)。如此, 以通式 [II] 表示的结晶相与现有公知的荧光体在空间群上大不相同。并且, 基于以通式 [II] 表示的结晶相的粉末 X 射线衍射图与现有公知的荧光体差别较大, 表明以通式 [II] 表示的结晶相的结晶结构不同于现有公知的荧光体。

[0369] 另外, 在通式 [I] 的“关于通式 [I] 的结晶相的其他的事项”一项中说明的事项均可适用于本发明的荧光体 (II)。

[0370] [3-2. 荧光体 (II) 的特性]

[0371] 对本发明的荧光体 (II) 所具有的特性没有限制, 只要含有上述的通式 [II] 表示的结晶相即可, 本发明的荧光体 (II) 通常具有以下说明的特性。

[0372] [3-2-1. 与荧光体 (II) 的发光色相关的特性]

[0373] 本发明的荧光体 (II) 通常发出黄绿色~橙色的荧光。本发明的荧光体 (II) 的组成中不含有上述通式 [II] 中的 A 元素 (即 Ca 等) 时, 通常本发明的荧光体 (II) 发出黄绿色~黄色的光。另一方面, 本发明的荧光体 (II) 的组成中含有上述通式 [II] 中的 A 元素 (即 Ca 等) 时, 通常本发明的荧光体 (II) 发出黄色~橙色 (黄红色) 的荧光。另外, 发光色还根据活化元素 Ce 的量而变化。

[0374] 本发明的荧光体 (II) 的荧光的色度坐标通常为, 被 $(x, y) = (0.320, 0.400)$ 、 $(0.320, 0.570)$ 、 $(0.600, 0.570)$ 和 $(0.600, 0.400)$ 包围的区域内的坐标, 优选的是, 被 $(x, y) = (0.380, 0.430)$ 、 $(0.380, 0.560)$ 、 $(0.580, 0.560)$ 和 $(0.580, 0.430)$ 包围的区域内的坐标。因此, 对于本发明的荧光体 (II) 的荧光的色度坐标来说, 色度坐标 x 通常为 0.320 以上、优选为 0.380 以上且通常为 0.600 以下、优选为 0.580 以下。另一方面, 色度坐标 y 通常为 0.400 以上、优选为 0.430 以上且通常为 0.570 以下、优选为 0.530 以下。

[0375] 需要说明的是, 荧光的色度坐标可以由后述的发光光谱计算出。另外, 上述的色度坐标 x, y 的值表示用波长 460nm 的光激发时的发光色在 CIE 标准坐标系中的色度坐标值。

[0376] [3-2-2. 与发光光谱相关的特性]

[0377] 对本发明的荧光体 (II) 发出的荧光的光谱 (发光光谱) 没有特别限制, 但是, 用波长 460nm 的光激发时其发光光谱的发光峰值波长通常为 480nm 以上、优选为 510nm 以上、更优选为 530nm 以上并且通常为 620nm 以下、优选为 600nm 以下、更优选为 580nm 以下的范围。

[0378] 需要说明的是, 本发明的发光峰值波长根据所含有的结晶相的组成而不同。例如, 本发明的荧光体 (II) 的组成中不含有上述通式 [II] 中的 A 元素 (即 Ca 等) 时, 用波长

460nm 的光激发时其发光光谱的发光峰值波长通常为 480nm 以上、优选为 500nm 以上、更优选为 515nm 以上并且通常为 600nm 以下、优选为 580nm 以下、更优选为 575nm 以下的范围。

[0379] 另外,本发明的荧光体 (II) 用波长 460nm 的光激发时的发光峰的半峰宽 (FWHM) 通常为 100nm 以上、优选为 110nm 以上、更优选为 130nm 以上。如此由于半峰宽较宽,因而将本发明的荧光体 (II) 与蓝色 LED 等组合时,能够使发光装置等的显色性良好。另外,本发明的荧光体 (II) 在比黄色波长区域长的波长侧 (630nm ~ 690nm 附近) 也具有充分的发光强度,因此与蓝色 LED 组合时,能得到电灯泡色的白色光。就本特性而言,本发明的荧光体 (II) 远远胜过公知的 YAG:Ce 荧光体 (市售的 P46-Y3、126nm)。需要说明的是,对发光峰的半峰宽的上限没有限制,通常为 280nm 以下。

[0380] 另外,对于在本发明的荧光体 (II) 之中特别是 $x=0$ 时所代表的、碱土金属元素为极微量以下的荧光体的情况,用波长 460nm 的光激发时其发光光谱通常显示出满足下式 [B] 的特征波形。

[0381] $I(B)/I(A) \leq 0.88$ [B]

[0382] (上述式 [B] 中, $I(A)$ 表示在 500nm ~ 550nm 的波长范围存在的最高峰值波长处的发光强度, $I(B)$ 表示比该最高峰值波长长 45nm 的波长侧的波长处的发光强度。)

[0383] 即,本发明的荧光体 (II) 的上述的 $I(B)/I(A)$ 通常为 0.88 以下、优选为 0.87 以下、更优选为 0.85 以下。如此由于 $I(B)/I(A)$ 较低,因此具有能作为黄绿色 ~ 绿色荧光体发挥功能的优点。需要说明的是,对 $I(B)/I(A)$ 的下限没有限制,但通常为 0.5 以上、优选为 0.7 以上。

[0384] 在通式 [II] 中不含有 Ca 作为二价金属元素 A 时,本发明的荧光体 (II) 的发光光谱趋于形成如此特征性的波形。因此,通过调整二价金属元素 A 的含量,推测能够在上述方面控制发光光谱。

[0385] 需要说明的是,本发明的荧光体 (II) 即使不用王水等强酸清洗,也发出如此特征性的发光光谱。现有荧光体如果不用强酸等清洗来除去不期望的结晶相,就得不到该荧光体特有的发光光谱,这种情况很常见。与此相比,即使不进行上述那样的清洗也显示出特征的发光光谱是本发明的荧光体 (II) 特有的性质,据推测,这是因为本发明的荧光体 (II) 是通过如后述那样使用合金的制造方法制造的。

[0386] 本发明的荧光体 (II) 的发光光谱的测定以及其发光区域、发光峰值波长和峰半峰宽的计算可以通过例如在室温 (通常为 25℃) 下使用日本分光社制造的荧光测定装置等装置进行。

[0387] [3-2-3. 激发波长]

[0388] 激发本发明的荧光体 (II) 的光的波长 (激发波长) 依本发明的荧光体 (II) 的组成等而不同,但通常与本发明的荧光体 (I) 相同。

[0389] [3-2-4. 重量中值径]

[0390] 本发明的荧光体 (II) 的重量中值径通常与本发明的荧光体 (I) 相同。

[0391] [3-2-5. 耐化学药品性]

[0392] 本发明的荧光体 (II) 通常与本发明的荧光体 (I) 同样地在耐化学药品性上优异。

[0393] [3-2-6. 温度特性]

[0394] 本发明的荧光体 (II) 的温度特性通常与本发明的荧光体 (I) 相同。

[0395] [3-2-7. 量子效率]

[0396] 本发明的荧光体 (II) 的外部量子效率、内部量子效率和吸收效率等量子效率通常与本发明的荧光体 (I) 相同。

[0397] [3-2-8. 杂质含量]

[0398] 本发明的荧光体 (II) 制造后即使不进行清洗等操作,其杂质相也较少。杂质相如此之少可通过粉末 X 射线衍射图得到确认。

[0399] 对于本发明的荧光体 (II),在利用 CuK α 射线 ($1.54184\text{\AA}$) 测定的粉末 X 射线衍射图中,在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内具有峰,在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内存在的峰的峰强度比 I 通常为 0.05 以下、优选为 0.04 以下。如果杂质相如此之少,则即使不经过清洗等工序也能实现较高的发光强度。需要说明的是,对其下限没有限制,最好为 0,但通常为 0.001 以上。

[0400] 此处,上述的峰强度比 I 是,在 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$ 的范围的粉末 X 射线衍射图中,在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内存在的峰的高度 I_p 与在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内存在的最强峰的高度 $I_{\max}$ 之比 ($I_p/I_{\max}$)。此处,峰强度使用进行背景校正后得到的值。

[0401] [3-3. 本发明的荧光体 (II) 的优点]

[0402] 如上所述,本发明的荧光体 (II) 能够发出包含较多的红色成分、半峰宽较宽的荧光。即,本发明的荧光体 (II) 能够发出在红色的长波长区域具有充分的发光强度且在发光光谱中具有半峰宽极宽的发光峰的光。因此,将本发明的荧光体 (II) 应用于白色发光装置时,该白色发光装置能够发出暖色的高显色性白色光。

[0403] 另外,本发明的荧光体 (II) 是通常被近紫外发光或蓝色发光的半导体发光元件特别高效地激发而发出黄绿色~橙色的荧光的荧光体。

[0404] 另外,与以往在白色发光装置中常用的 YAG:Ce 荧光体相比,通常,本发明的荧光体 (II) 随温度上升,发光效率降低较少。

[0405] [3-4. 本发明的荧光体 (II) 的用途]

[0406] 对本发明的荧光体 (II) 的用途没有限制,利用上述的优点,例如能够与本发明的荧光体 (I) 同样地使用。但是,本发明的荧光体 (II) 通常是黄绿色~橙色荧光体,因此,作为与本发明的荧光体 (II) 组合的其他荧光体,优选显示出例如蓝、蓝绿、绿、黄绿、黄色、橙色、红色或深红色的发光的荧光体。特别是,通过将本发明的荧光体 (II) 与绿色或红色的荧光体以及作为激发光源的蓝色发光二极管相组合,能够构成白色发光装置,因此更优选。另外,通过将本发明的荧光体 (II) 与近紫外发光二极管以及蓝色荧光体、绿色荧光体和红色荧光体相组合,也能够构成理想的白色发光装置。这些白色发光装置可通过追加发出深红色的光的荧光体来进一步提高显色性。

[0407] [4. 荧光体 (II) 的制造方法]

[0408] 在本发明的荧光体 (II) 的制造方法中,作为原料的至少一部分,使用合金(以下有时为方便起见称为“荧光体原料用合金”)来制造本发明的荧光体 (II),该合金是含有 2 种以上的在通式 [II] 表示的结晶相中包含的金属元素的合金。通常经过在上述合金中根据需要混合其他原料并将其在含氮气氛下烧制的氮化处理工序(以下为方便起见也称为“二次氮化工序”),得到本发明的荧光体 (II)。

[0409] 在工业上广泛使用的金属单质的精制方法中,已知升华精制、浮选法、蒸馏法等。

这样与金属化合物相比,很多金属元素的单质容易精制。因此,制造荧光体时,使用必要的单质金属元素作为出发原料,将这些金属元素合金化,由所得到的荧光体原料用合金制造荧光体,该方法与以金属化合物为原料的方法相比,在容易得到纯度高的原料的方面存在优势。另外,还从活化元素在晶格内均一分散的方面出发,如果作为构成元素的原料为金属单质,则通过将它们熔解制成合金,就能够容易地使活化元素均一分布。

[0410] 从以上的方面出发,通过以含有构成目标荧光体的金属元素的至少一部分的荧光体原料用合金(优选的是含有构成目标荧光体的所有金属元素的荧光体原料用合金)为原料并将该原料氮化来制造荧光体,由此能够工业生产高性能的荧光体。

[0411] 以下,举出本发明的荧光体(II)的制造方法的一例来对该制造方法(以下为方便起见称为“本发明的制造方法(II)”)进行说明。

[0412] [4-1. 准备荧光体原料用合金]

[0413] 在本发明的制造方法(II)中,首先准备作为荧光体(II)的原料的荧光体原料用合金。准备荧光体原料用合金时,通常使金属单质、金属合金等出发原料(有时下文为方便起见称为“原料金属”)熔解来得到荧光体原料用合金。在这种情况下,对熔解方法没有限制,可以使用例如电弧熔解、高频熔解法等公知的熔解方法。

[0414] [4-1-1. 原料金属的称量]

[0415] 作为原料金属,可以使用金属、该金属的合金等。并且,与本发明的荧光体(II)所含有的元素对应的原料金属可以分别仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。但是,在原料金属中,作为金属元素M(金属元素M为活化元素)的原料金属(例如与Eu、Ce等对应的原料金属),优选使用Eu金属、Ce金属。这是因为这些原料容易获得。

[0416] 优选作为荧光体原料用合金的原料金属使用的金属的纯度高。具体地说,从合成的荧光体的发光特性的方面考虑,作为与活化元素M对应的原料金属,优选使用精制到杂质为0.1摩尔%以下、优选为0.01摩尔%以下的金属。另外,基于与活化元素M同样的理由,对于作为除活化元素M以外的元素的原料金属使用的各金属来说,所含有的杂质浓度也优选为0.1摩尔%以下,更优选为0.01摩尔%以下。例如,作为杂质含有选自Fe、Ni以及Co组成的组中的至少一种时,各杂质元素的含量通常为500ppm以下、优选为100ppm以下。

[0417] 对原料金属的形状没有限制,通常可使用直径从数毫米到数十毫米的粒状或块状的金属。需要说明的是,在此将直径为10mm以上的金属称为块状金属,将直径小于10mm的金属称为粒状金属。

[0418] 另外,对于与碱土金属元素对应的原料金属来说,粒状、块状等形状均可,但优选根据该原料金属的化学性质来选择适当的形状。例如,粒状、块状的Ca在大气中均稳定,粒状、块状均可以使用,但Sr具有化学活性,因此Sr优选使用块状原料。

[0419] 需要说明的是,对于因熔解时挥发或与坩锅材质发生反应等而损失的金属元素,可以根据需要预先过量称量来使用。

[0420] [4-1-2. 原料金属的熔解]

[0421] 称量原料金属后,使该原料金属熔解,合金化,制造荧光体原料用合金(熔解工序)。得到的荧光体原料用合金含有2种以上构成本发明的荧光体(II)的金属元素。需要说明的是,即使在一种荧光体原料用合金中未含有构成本发明的荧光体(II)的全部金属

元素,也可以在后述的一次氮化工序或二次氮化工序中,通过合用 2 种以上的荧光体原料用合金和 / 或其他原料 (金属等), 制造本发明的荧光体 (II)。

[0422] 对熔解原料金属的方法没有特别限制,可以采用任意方法。例如,可以使用电阻加热法、电子束法、电弧熔解法、高频感应加热法 (以下有时称为“高频熔解法”。) 等。另外,也可以任意组合这些方法中的 2 种以上来进行熔解。

[0423] 另外,作为在熔解时可以使用的坩锅的材质,可以举出氧化铝、氧化钙、石墨、钼等。

[0424] 但是,在制造含有不能同时熔解的金属元素 (例如, Si 与碱土金属元素等) 的荧光体原料用合金时,在制造母合金后,再混合其他的金属原料,由此制造荧光体原料用合金即可。对于该情况的具体方法,可以参照国际公开第 W02006/106948 号小册子。

[0425] 但是,在熔解任意的原料金属的情况下,对于原料金属熔解时的具体的温度条件和熔解时间,都可以根据使用的原料金属来设定适当的温度和时间。

[0426] 另外,原料金属熔解时的气氛是任意的,只要能得到荧光体原料用合金即可,但优选惰性气体气氛,其中优选氩气气氛。需要说明的是,惰性气体可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0427] 另外,原料金属熔解时的压力是任意的,只要能得到荧光体原料用合金即可,优选为 $1 \times 10^3 \text{Pa}$ 以上,并优选为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 以下。另外,从安全性方面考虑,优选在大气压以下的压力下进行。

[0428] [4-1-3. 金属熔液的铸造]

[0429] 通过上述的原料金属的熔解,得到荧光体原料用合金。该荧光体原料用合金通常以合金熔液的形式得到,但从该合金熔液直接制造荧光体 (II) 时,存在较多的技术问题。因此,优选经过将该合金熔液注入金属模具中进行成型的铸造工序,来得到凝固体 (以下为方便起见称为“合金块”)。

[0430] 但是,还有时,在该铸造工序中熔融金属在某些冷却速度下出现偏析,在熔融状态下为均一组成的荧光体原料用合金在组成分布上会出现不均。因此,优选冷却速度尽可能地快。另外,金属模具优选使用铜等热传导性好的材料,并优选易散热的形状。另外,还优选具有根据需要利用水冷等手段来冷却金属模具的设计。

[0431] 根据这样的设计,例如,优选使用底面积相对厚度较大的金属模具,将熔液浇铸在金属模具中后,使其尽快凝固。

[0432] 另外,偏析的程度根据荧光体原料用合金的组成而不同,优选通过必要的分析手段 (例如 ICP 发光分光分析法等), 从所得到的凝固体的数个部位取样,进行组成分析,确定防止偏析的必要的冷却速度。

[0433] 需要说明的是,铸造时的气氛优选惰性气体气氛,其中优选氩气气氛。此时,惰性气体可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0434] [4-1-4. 合金块的粉碎]

[0435] 优选在加热工序前,将荧光体原料用合金制成所期望的粒径的粉末状。于是,优选将铸造工序中得到的合金块接下来通过粉碎 (粉碎工序) 制成具有期望的粒径、粒度分布的荧光体原料用合金粉末。

[0436] 对粉碎方法没有特别限制,例如,可以采用干法、使用乙二醇、己烷、丙酮等有机溶

剂的湿法进行。

[0437] 下面以干法为例进行详细说明。

[0438] 可以根据需要将该粉碎工序分成粗粉碎工序、中粉碎工序、微粉碎工序等 2 个以上的工序。这种情况下,整个粉碎工序可以使用相同的装置进行粉碎,但也可以根据工序的不同来改变使用的装置。

[0439] 此处,粗粉碎工序是将合金粉末的大致 90 重量%粉碎成粒径 1cm 以下的工序,例如,可以使用鄂式粉碎机、回转式粉碎机、辊碎机、冲击式破碎机等粉碎装置。中粉碎工序是将合金粉末的大致 90 重量%粉碎成粒径 1mm 以下的工序,例如,可以使用圆锥形轧碎机、辊碎机、锤击式粉碎机、圆盘式粉碎机等粉碎装置。微粉碎工序是将合金粉末粉碎成后述的重量中值径的工序,例如,可以使用球磨机、管磨机、棒磨机、开炼机、捣磨机、轮碾机、振动研磨机、喷射式粉碎机等粉碎装置。

[0440] 其中,从防止杂质混入的方面考虑,优选在最终的粉碎工序中使用喷射式粉碎机。为了使用喷射式粉碎机,优选预先将合金块粉碎至粒径为 2mm 以下的程度。在喷射式粉碎机中,主要利用从喷嘴本身压力被喷射到大气压的流体的膨胀能量进行颗粒的粉碎,所以能够通过粉碎压力控制粒径且能够防止杂质的混入。粉碎压力还根据装置而不同,但表压通常为 0.01MPa 以上、优选为 0.05MPa 以上、更优选为 0.1MPa 以上且通常为 2MPa 以下、优选小于 0.4MPa、更优选为 0.3MPa 以下。表压过低时,存在得到的颗粒的粒径过大的可能性,表压过高时,存在得到的颗粒的粒径过小的可能性。

[0441] 另外,优选对粉碎机的材质和被粉碎物的关系进行适当选择,以在所有情况下均避免在粉碎工序中混入铁等杂质。例如,优选在接触粉末的部分施加陶瓷衬层,陶瓷中优选氧化铝、氮化硅、碳化钨、氧化锆等。需要说明的是,这些陶瓷可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0442] 另外,为了防止合金粉末的氧化,优选在惰性气体气氛下进行粉碎工序。对于惰性气体的种类没有特别限制,通常可以使用氮、氩、氦等气体之中的单独 1 种气氛或 2 种以上的混合气氛。其中,从经济性的角度出发,特别优选氮气气氛。

[0443] 另外,只要能够防止合金粉末的氧化,对气氛中的氧浓度没有限制,但通常优选为 10 体积%以下、特别优选为 5 体积%以下。另外,作为氧浓度的下限,通常为 10ppm 左右。可以认为,通过设定特定范围的氧浓度,粉碎中在合金的表面形成了氧化覆膜,使合金稳定化。当在氧浓度高于 5 体积%的气氛中进行粉碎工序时,在粉碎中粉尘有爆炸的可能,所以优选设置不产生粉尘这样的设备。

[0444] 需要说明的是,粉碎工序中还可以根据需要进行冷却,以避免合金粉末的温度上升。

[0445] [4-1-5. 合金粉末的分级]

[0446] 对于如上得到的合金粉末来说,优选的是,使用例如振动筛、筛分机等应用了筛网的筛分装置;空气分离器等惯性分级装置;旋风分离器等离心分离机等,调整至期望的重量中值径 D_{50} 和粒度分布(分级工序),然后将其供给到后续的工序。

[0447] 需要说明的是,粒度分布的调整中,优选分级粗颗粒,将其重新循环到粉碎机中,更优选连续进行分级和/或再循环。

[0448] 该分级工序也优选在惰性气体气氛下进行。对惰性气体的种类没有特别限制,通

常使用氮、氩、氦等的单独 1 种气氛或 2 种以上的混合气氛,从经济性的角度出发,特别优选氮气气氛。另外,惰性气体气氛中的氧浓度优选为 10 体积 % 以下、特别优选为 5 体积 % 以下。

[0449] 通过上述的分级调整的粒径根据构成合金粉末的金属元素的活性度而不同,但其重量中值径 D_{50} 通常为 $100\mu\text{m}$ 以下、优选为 $80\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $60\mu\text{m}$ 以下、且通常为 $0.1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上。另外,荧光体原料用合金含有 Sr 时,合金与气氛气体的反应性高,因此希望合金粉末的重量中值径 D_{50} 通常为 $5\mu\text{m}$ 以上、优选为 $8\mu\text{m}$ 以上、更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上、特别优选为 $13\mu\text{m}$ 以上。合金粉末的粒径小于上述的重量中值径 D_{50} 的范围时,可能会出现下述的难以处理的情况等:由于氮化等反应时的放热速度趋于上升,因而有时难以控制反应;并且由于合金粉末易在大气中被氧化,因而所得到的荧光体中容易混入氧,等等。另一方面,合金粉末的粒径大于上述的重量中值径 D_{50} 的范围时,有时在合金颗粒内部的氮化等反应不充分。

[0450] [4-1-6. 利用雾化法等制造合金]

[0451] 附带提及,荧光体原料用合金除了可以用上述的方法制造以外,还可以经过以下说明的 (a) ~ (c) 工序进行制造。由此,能够得到安息角为 45 度以下的荧光体原料用合金粉末。

[0452] (a) 使与构成荧光体 (II) 的金属相对应的原料金属之中的 2 种以上熔融,以准备出含有这些元素的合金熔液 (熔解工序)。

[0453] (b) 将合金熔液在惰性气体中进行微细化 (微细化工序)。

[0454] (c) 使微细化的合金熔液凝固,得到合金粉末 (凝固工序)。

[0455] 即,该方法中,将合金熔液在气体中微细化,然后使其凝固,得到粉末。上述 (b) 微细化工序和 (c) 凝固工序优选通过例如将合金熔液喷雾的方法;利用辊、气体流进行急冷使其微细化为带状的方法;或利用雾化法等进行粉末化,尤其优选采用雾化法。

[0456] 具体地说,可以将国际公开第 W02007/135975 号小册子记载的公知方法适当变化来使用。

[0457] [4-2. 烧制工序]

[0458] 上述得到的荧光体原料用合金 (此处,荧光体原料用合金可以为粉末状或块状,但优选为上述的合金粉末。)通过在含氮气氛下进行烧制而氮化,形成本发明的荧光体 (II)。在该烧制工序中,以后述的二次氮化工序 (即氮化处理工序) 为必须的工序,根据需要进行下述的一次氮化工序。

[0459] [4-2-1. 原料的混合]

[0460] 荧光体原料用合金所含有的金属元素的组成如果与通式 [II] 表示的结晶相所含有的金属元素的组成一致,则仅对荧光体原料用合金进行烧制即可。另一方面,在不一致的情况下,通过将具有其他组成的荧光体原料用合金、金属单质、金属化合物等与荧光体原料用合金混合,将原料中所含有的金属元素的组成调整成与通式 [II] 表示的结晶相所含有的金属元素的组成一致,再进行烧制。

[0461] 需要说明的是,即使在荧光体原料用合金所含有的金属元素的组成与通式 [II] 表示的结晶相所含有的金属元素的组成一致的情况下,如果在荧光体原料用合金中混合氮化物或氮氧化合物 (既可以是含有活化元素的氮化物或氮氧化合物,也可以是本发明的荧

光体(II)本身)时,则如国际公开第W02007/135975号小册子记载的那样,也能够抑制氮化时单位体积的放热速度,使氮化反应顺利进行,因而能够以高生产率得到高特性的荧光体。在制造本发明的荧光体(II)时,参照国际公开第W02007/135975号小册子,进行适当变化,由此也可以在适当的氮化物或氮氧化合物的存在下进行后述的二次氮化工序。

[0462] 作为能够在本发明的荧光体(II)的制造中使用的荧光体原料用合金,优选将例如 LaSi_2 、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$)、 LaSi 、 La_3Si_2 、 La_5Si_3 、 $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{60}$ 、 $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{60}$ 、 CaSi_2 、 $\text{Ca}_{31}\text{Si}_{60}$ 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 CaSi 、 Ca_5Si_3 、 Ca_2Si 、 $\text{Ca}_x\text{La}_{3-x}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3$)、 $\text{Ce}_y\text{Ca}_x\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3, 0 < y < 3$)等稳定存在的合金相适当组合。

[0463] 另外,如果举出荧光体原料用合金的另一个例子,则作为含有Si和碱土金属的合金,可以举出例如, Ca_7Si 、 Ca_2Si 、 Ca_5Si_3 、 CaSi 、 Ca_2Si_2 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 SrSi 、 SrSi_2 、 Sr_4Si_7 、 Sr_5Si_3 、 Sr_7Si 等。另外,作为含有Si、铝、碱土金属的合金,例如可以举出, $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等。这些合金中,关于 $\text{A}^1(\text{B}^1_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{B}^1=\text{Al}, \text{Ga}$)的超导特性,已在日本特开2005-54182号公报、M. Imai “Applied Physics Letters” 80(2002)1019-1021、M. Imai “Physical Review B” 68, (2003), 064512 等中进行了研究。

[0464] 另外,在这种情况下,对能够与荧光体原料用合金混合使用的金属化合物没有限制,例如可以举出,氮化物、氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、草酸盐、羧酸盐、卤化物等。对于具体的种类,考虑与目标物的反应性、烧制时的 NO_x 、 SO_x 等产生量低等,从这些金属化合物中适当选择即可,从本发明的荧光体(II)为含氮荧光体的方面考虑,优选使用氮化物和/或氮氧化物。其中,氮化物还起到氮源的作用,因而优选使用。

[0465] 作为氮化物和氮氧化合物的具体例,可以举出, AlN 、 Si_3N_4 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 EuN 等构成荧光体的元素的氮化物、 CaAlSiN_3 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 CaSiN_2 、 SrSiN_2 、 BaSi_4N_7 等构成荧光体的元素的复合氮化物等。

[0466] 另外,上述的氮化物可以含有微量的氧。氮化物中的氧/(氧+氮)的比例(摩尔比)是任意的,只要能得到本发明的荧光体(II)即可,但该比例通常为5%以下、优选为1%以下、更优选为0.5%以下、进一步优选为0.3%以下、特别优选为0.2%以下。氮化物中的氧的比例过多时,辉度可能降低。

[0467] 只要不妨碍与其他原料的混合,对金属化合物的重量中值径 D_{50} 没有特别限制。但是,优选容易与其他原料混合的重量中值径,例如,优选金属化合物的重量中值径 D_{50} 与合金粉末的相同程度。只要能够得到荧光体,金属化合物的具体的重量中值径 D_{50} 的值就是任意的,但优选为200 μm 以下、更优选为100 μm 以下、特别优选为80 μm 以下、进一步优选为60 μm 以下且优选为0.1 μm 以上、更优选为0.5 μm 以上。

[0468] 需要说明的是,上述的混合的荧光体原料用合金、金属单质、金属化合物等均可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0469] 对混合的时期没有限制,只要在二次氮化工序以前即可。因此,可以在后述的一次氮化工序的工序前、工序中或工序后混合,还可以在这些时期中的1个或2个以上的时期进行混合。但是,进行一次氮化工序的情况下,通常在一次氮化工序后、二次氮化工序前进行混合。

[0470] 举出具体例,在制造含Ca的荧光体时,含有构成荧光体的所有金属元素的合金不

稳定,难以得到单一相的荧光体,因此,优选将含有构成荧光体的金属元素之中的一部分金属元素的荧光体原料用合金与含有其他金属元素的金属化合物(例如金属氮化物)混合,作为整体来准备含有所有构成元素的混合物,对其进行烧制,制造荧光体。由此,在简化制造时的操作的同时,能够提高荧光体的发光效率。

[0471] 另外,例如,在制造不含 Ca 的荧光体时,优选准备含有构成荧光体的所有金属元素的荧光体原料用合金,将其烧制,制造荧光体。由此,能够以较少的工序简单地制造良好的荧光体。另外,在如现有技术那样不使用合金的制造方法中,原料所含有的金属元素的组成比因烧制等而发生变化,有时得不到具有所期望的元素组成比的荧光体,但通过使用荧光体原料用合金,仅按照目标荧光体的化学理论量投入金属元素,就能够简单地得到具有目标组成比的荧光体。

[0472] [4-2-2. 一次氮化工序]

[0473] 从在工业上高效地制造本发明的荧光体(II)的方面考虑,根据需要在二次氮化工序前进行一次氮化工序。该一次氮化工序是通过对荧光体原料用合金进行氮化来预氮化荧光体原料用合金的工序。具体地说,通过在含氮气氛下、于预定的温度范围对荧光体原料用合金加热预定时间,来进行预氮化。通过引入这样的一次氮化工序,能够控制二次氮化工序中的合金与氮的反应性,从而能够在工业上由合金生产荧光体。

[0474] 需要说明的是,在以下的说明中,有时将经过一次氮化工序的荧光体原料用合金称为含氮合金。

[0475] 此外,关于该一次氮化工序,可以参照国际公开第 W02007/135975 号小册子,适当进行变化来使用。

[0476] [4-2-3. 冷却和粉碎工序]

[0477] 进行了一次氮化工序的情况下,在一次氮化工序结束后、二次氮化工序进行前,可以先对在一次氮化工序中得到的含氮合金进行冷却(冷却工序)。关于该冷却工序,可以参照国际公开第 W02007/135975 号小册子,进行适当变化来使用。

[0478] 冷却后,根据需要进行粉碎和/或搅拌。粉碎后的含氮合金的重量中值径 D_{50} 通常为 $100\ \mu\text{m}$ 以下,并优选粉碎后的含氮合金的重量中值径 D_{50} 与一次氮化工序前的合金粉末相同。

[0479] [4-2-4. 二次氮化工序(氮化处理工序)]

[0480] 在二次氮化工序中,通过对荧光体原料用合金实施氮化处理,得到本发明的荧光体(II)。此时,作为荧光体原料用合金,可以使用未经一次氮化工序的荧光体原料用合金(优选其合金粉末),也可以使用经一次氮化工序的荧光体原料用合金(即含氮合金。优选其合金粉末),还可以合用两者。另外,根据需要还可以混合除荧光体原料用合金以外的原料(例如,金属单质、金属化合物等)。以下,为方便起见,统一将作为本发明的荧光体(II)的原料的荧光体原料用合金(包括含氮合金)和其他原料称为“荧光体原料”。

[0481] 二次氮化工序中的氮化处理通过将荧光体原料填充到例如坩埚、盘等烧制容器后在含氮气氛下加热来进行。具体地说,按下述顺序进行。

[0482] 即,首先将荧光体原料填充到烧制容器中。此处使用的烧制容器的材质例如可以举出氮化硼、氮化硅、碳、氮化铝、钨等。其中,氮化硼的耐蚀性优异,所以是优选的。此外,上述的材质可以仅使用 1 种,也可以以任意组合和比例合用 2 种以上。

[0483] 此外,此处使用的烧制容器的形状是任意的。例如,烧制容器的底面可以是圆形、椭圆形等无角的形状或三角形、四边形等多边形,只要能够放入到加热炉中,烧制容器的高度是任意的,可以低也可以高。其中,优选选择放热性好的形状。

[0484] 将该填充有荧光体原料的烧制容器放入到烧制装置(有时称作“加热炉”)中。作为此处使用的烧制装置,只要能够得到本发明的效果,其是任意的,但优选能够控制装置内的气氛的装置,更优选还能控制压力的装置。例如,优选热等静压装置(HIP)、电阻加热式真空加压气氛热处理炉等。

[0485] 另外,在加热开始前,优选在烧制装置内流通含氮气体,用该含氮气体对体系内进行充分置换。根据需要,也可对体系内抽真空后流通含氮气体。

[0486] 作为氮化处理时使用的含氮气体,可以举出含氮元素的气体,例如氮、氨或氮与氢的混合气体等。此外,含氮气体可以仅使用1种,也可以以任意组合和比例合用2种以上。体系内的氧浓度影响所制造的荧光体的含氧量,如果含氧量过高,则不能得到高发光,因此氮化处理气氛中的氧浓度越低越好,通常为0.1体积%以下,优选为100ppm以下,更优选为10ppm以下、进一步优选为5ppm以下。此外,根据需要,也可以将碳、钼等吸氧剂放入体系内加热部分,从而使氧浓度降低。此外,吸氧剂可以仅使用1种,也可以以任意组合和比例合用2种以上。

[0487] 在填充有含氮气体的状态或流通有含氮气体的状态对荧光体原料进行加热来进行氮化处理,氮化处理时的压力可以是比大气压低一些的减压、大气压或加压中的任一状态。其中,为了防止大气中的氧的混入,优选设为大气压以上。如果压力小于大气压,则在加热炉的密闭性较差的情况下,会混入大量的氧,可能无法得到特性高的荧光体。以表压计,含氮气体的压力优选至少为0.2MPa以上、更优选为0.5MPa以上、进一步优选为0.92MPa以上。或者,也可以在20MPa以上的高压下进行加热。并且优选为200MPa以下。

[0488] 只要能够得到本发明的荧光体(II),荧光体原料的加热温度是任意的,但通常为800℃以上,优选为1000℃以上,进一步优选为1200℃以上,且通常为2200℃以下,优选为2100℃以下,进一步优选为2000℃以下。加热温度低于800℃时,存在氮化处理需要的时间大大延长的可能性。另一方面,加热温度高于2200℃时,有时生成的氮化物会挥发或分解,所得到的氮化物荧光体的化学组成出现偏差,有可能不能得到特性高的荧光体,并且有可能荧光体的重现性变差。

[0489] 此外,加热温度还根据荧光体原料用合金的组成等的不同而不同,但优选通常比荧光体原料用合金的熔点高300℃以上、尤其高400℃以上、进一步优选高500℃以上、特别优选高700℃以上的温度。需要说明的是,合金的熔点可以通过热重-差示热分析(thermogravimetry-differential thermal analysis)测定求出,根据合金的组成不同,合金的熔点是不同的,但是通常为1000℃~1400℃。另外,上述的温度是指加热处理时的炉内温度,即烧制装置的设定温度。

[0490] 为了充分进行氮化处理,优选在荧光体原料用合金的熔点前后(优选在比上述熔点低150℃的温度以上、比上述熔点高100℃的温度以下的温度范围(例如800℃~1600℃的温度范围)),对升温速度进行减速。

[0491] 在对升温速度进行减速的温度范围,升温速度通常为5℃/分钟以下、优选为3℃/分钟以下。如果升温速度高于上述速度,则无法避免反应热的急剧蓄积,有得不到高辉度的

荧光体的倾向。另外,对升温速度的下限没有特别限制,从生产率的角度出发,升温速度通常为 0.2°C / 分钟以上、优选为 0.5°C / 分钟以上。

[0492] 氮化处理时的加热时间(在最高温度的保持时间)可以是荧光体原料和氮的反应所必需的时间,但通常为 1 分钟以上、优选为 10 分钟以上、更优选为 30 分钟以上、进一步优选为 60 分钟以上。加热时间少于 1 分钟时,氮化反应没完成,可能得不到特性高的荧光体。另外,加热时间的上限从生产效率的方面确定,通常为 24 小时以下。

[0493] 另外,根据需要,二次氮化工序可以反复进行多次。该情况下,第 1 次的烧制(即一次烧制)的条件和第 2 次的烧制(即二次烧制)以后的烧制条件均如上所述。二次烧制以后的条件可以与一次烧制的条件相同,也可以设定为不同的条件。

[0494] 通过如此对荧光体原料进行氮化处理,可以得到以氮化物或氮氧化合物为母体的本发明的荧光体(II)。

[0495] 附带提及,在二次氮化工序中,一次性进行大量的荧光体原料的氮化处理时,在某些其他的条件下,氮化反应急剧进行,有可能降低本发明的荧光体(II)的特性。因此,在希望一次性进行大量的荧光体原料的加热处理的情况下,优选调整升温条件以便能够进一步抑制氮化反应急剧进行。这种情况下,可以参照国际公开第 W02007/135975 号小册子,并进行适当变化来使用。

[0496] 如上所述,通过将荧光体原料用合金(可以是含氮合金)氮化,能够制造本发明的荧光体(II)。

[0497] [4-2-5. 二次氮化工序(氮化处理工序)中的注意事项]

[0498] 如上所述,氮化反应为放热反应,因此,如果要在二次氮化工序(即氮化处理工序)中通过加热来一次性氮化大量的荧光体原料,则伴随急剧放热会出现反应失控,该放热使荧光体原料的构成元素的一部分挥发或荧光体原料用合金的颗粒相互熔合,这种情况较多,有时所得到的荧光体的发光特性降低或有时不能得到荧光体。因此优选对国际公开第 W02007/135975 号小册子记载的公知方法进行适当变化来使用,以调整二次氮化工序中的温度变化的范围。由此,即使增加一次处理的荧光体原料的量,也能够抑制氮化反应急剧进行,从而能够在工业上生产高特性的荧光体。

[0499] [4-2-6. 熔剂]

[0500] 在二次氮化工序中,从使结晶良好地生长的方面考虑,可以在反应体系中共存熔剂。对熔剂的种类不特别限制,作为例子,可以举出, NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 等卤化铵; NaCO_3 、 LiCO_3 等碱金属碳酸盐; LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等碱金属卤化物; CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgCl_2 、 MgF_2 等碱土金属卤化物; BaO 等碱土金属氧化物; AlF_3 等卤化铝; ZnCl_2 、 ZnF_2 等卤化锌、氧化锌等锌化合物; Bi_2O_3 等周期表第 15 族元素化合物; Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN 等碱金属、碱土金属或第 13 族元素的氮化物等。另外,作为熔剂的例子,还可以举出, LaF_3 、 LaCl_3 、 GdF_3 、 GdCl_3 、 LuF_3 、 LuCl_3 、 YF_3 、 YCl_3 、 ScF_3 、 ScCl_3 、等稀土元素的卤化物; La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 等稀土元素的氧化物。其中优选卤化物,尤其优选碱金属卤化物、碱土金属卤化物、Zn 的卤化物、稀土元素的卤化物。另外,在这些卤化物中,优选氟化物、氯化物。

[0501] 需要说明的是,熔剂可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0502] 熔剂的用量还根据原料的种类和熔剂的材料等而不同,但相对于全体荧光体原

料,熔剂通常为 0.01 重量%以上、优选为 0.1 重量%以上、更优选为 0.3 重量%以上且通常为 20 重量%以下、优选为 5 重量%以下的范围。熔剂的用量过少时,可能不显示熔剂的效果,熔剂的用量过多时,可能存在如下情况:熔剂效果达到饱和;进入到母体结晶中而使发光色变化;引起辉度降低;或者引起烧制炉的劣化。

[0503] [4-3. 其他工序]

[0504] 在本发明的制造方法 (II) 中,除了上述的工序以外,根据需要还可以进行其他工序。举出其他工序的实例,作为对所得到的荧光体进行的工序,可以举出再烧制工序、粉碎工序、清洗工序、分级工序、表面处理工序、干燥工序等。

[0505] 此处,粉碎工序、清洗工序、分级工序和表面处理工序可以与本发明的制造方法 (I) 中说明的同样地进行。

[0506] 通过二次氮化工序得到的荧光体可以根据需要进行再烧制工序,再次进行加热处理(再烧制处理),由此使颗粒生长。由此,颗粒生长,有时荧光体的特性得到提高,例如,荧光体能够获得高发光等。

[0507] 该再烧制工序中,可以将荧光体暂时冷却到室温之后,再次进行加热。进行再烧制处理时的加热温度通常为 1300℃ 以上、优选为 1400℃ 以上、更优选为 1450℃ 以上、特别优选为 1500℃ 以上并且通常为 1900℃ 以下、优选为 1850℃ 以下、更优选为 1800℃ 以下、特别优选为 1750℃ 以下。温度过低时,使荧光体的颗粒生长的效果趋于变小。另一方面,温度过高时,不仅白白地消耗加热能量,而且有时荧光体发生分解。并且,为了防止荧光体的分解,使氮(作为气氛气体的一部分)的压力非常高,因而制造成本趋于增加。

[0508] 荧光体的再烧制处理时的气氛基本上优选氮气气氛、惰性气体气氛或还原性气氛。需要说明的是,惰性气体和还原性气体可以分别仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0509] 此外,气氛中的氧浓度通常为 100ppm 以下、优选为 50ppm 以下、更优选为 10ppm 以下。在氧浓度大于 250ppm 的含氧气体中或大气中等氧化气氛下进行再烧制处理时,荧光体被氧化,有可能无法得到目标荧光体。但是,通过形成含有 0.1ppm ~ 10ppm 的微量氧的气氛,能够在较低温下合成荧光体,因而优选。

[0510] 再烧制处理时的压力条件优选为大气压以上的压力以防止大气中的氧的混入。压力过低时,与上述的烧制工序同样,在烧制装置的密闭性较差的情况下大量的氧混入,有可能无法得到特性高的荧光体。

[0511] 再烧制处理时的加热时间(在最高温度的保持时间)通常为 1 分钟以上、优选为 10 分钟以上、更优选为 30 分钟以上并且通常为 100 小时以下、优选为 24 小时以下、更优选为 12 小时以下。加热时间过短时,颗粒生长趋于不充分。另一方面,加热时间过长时,趋于白白地消耗加热能量,此外也有时氮会从荧光体的表面脱离而发光特性降低。

[0512] [5. 含荧光体组合物]

[0513] 本发明的荧光体 (I) 和荧光体 (II) 均也能够与液体介质混合使用。特别是,当在发光装置等用途中使用本发明的荧光体 (I) 和荧光体 (II) 时,优选以将其分散在液体介质中的形态使用,并在封装后,利用热或光使液体介质固化来使用。以下,当不加区分地说明本发明的荧光体 (I) 和荧光体 (II) 时,有时仅称为“本发明的荧光体”。另外,为方便起见,将本发明的荧光体分散在液体介质中得到的物质称为“本发明的含荧光体组合物”。

[0514] [5-1. 荧光体]

[0515] 对本发明的含荧光体组合物所含有的本发明的荧光体的种类没有限制,可以从上述物质中任意选择。并且,本发明的含荧光体组合物所含有的本发明的荧光体可以仅是一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。进而,只要不显著损害本发明的效果,就可以使本发明的含荧光体组合物含有本发明的荧光体以外的荧光体。

[0516] [5-2. 液体介质]

[0517] 作为本发明的含荧光体组合物所使用的液体介质,只要在目的范围内不损害该荧光体的性能,就对其没有特别限定。例如,只要在所期望的使用条件下表现出液态的性质、适合使本发明的荧光体分散、并且不引起不理想的反应,就可以使用任意的无机系材料和/或有机系材料。

[0518] 作为无机系材料,可以举出例如金属醇盐、陶瓷前体聚合物或者含有金属醇盐的溶液通过溶胶凝胶法水解-缩合而成的溶液(例如具有硅氧烷键的无机系材料)等。

[0519] 作为有机系材料,可以举出例如,热塑性树脂、热固性树脂、光固性树脂等。作为具体例,可以举出,聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸树脂;聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物等苯乙烯树脂;聚碳酸酯树脂;聚酯树脂;苯氧基树脂;丁缩醛树脂;聚乙烯醇;乙基纤维素、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等纤维素系树脂;环氧树脂;酚醛树脂;有机硅树脂等。

[0520] 这些之中,特别是将本发明的荧光体用于照明等大输出功率发光装置的情况下,出于提高耐热性、耐光性等目的,优选使用含硅化合物作为液体介质。

[0521] 含硅化合物是指分子中具有硅原子的化合物,可以举出例如聚硅氧烷等有机材料(硅酮系材料);二氧化硅、氮化硅、氧氮化硅等无机材料;以及硼硅酸盐、磷硅酸盐、碱性硅酸盐等玻璃材料。其中,从操作的容易性等方面考虑,优选硅酮系材料。

[0522] 上述硅酮系材料通常是指以硅氧烷键为主链的有机聚合物,可以举出例如以通式(i)表示的化合物和/或它们的混合物。

[0523] $(R^1R^2R^3SiO_{1/2})_M(R^4R^5SiO_{2/2})_D(R^6SiO_{3/2})_T(SiO_{4/2})_Q \cdots$ 式(i)

[0524] 在通式(i)中, $R^1 \sim R^6$ 表示选自由有机官能团、羟基、氢原子组成的组中的基团。需要说明的是, $R^1 \sim R^6$ 可以相同,也可以不同。

[0525] 并且,上述式(i)中,M、D、T和Q各自是0以上且小于1的数,并且满足 $M+D+T+Q=1$ 。

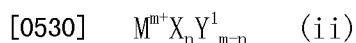
[0526] 该硅酮系材料用于半导体发光元件的封装时,可以使用液态的硅酮系材料进行封装后利用热、光使其固化来使用。

[0527] 硅酮系材料按固化机理分类时,通常可以举出加成聚合固化型、缩聚固化型、紫外线固化型、过氧化物硫化交联型等硅酮系材料。这些之中,优选加成聚合固化型(加成型硅酮系材料)、缩合固化型(缩合型硅酮系材料)、紫外线固化型。下面对加成型硅酮系材料以及缩合型硅酮系材料进行说明。

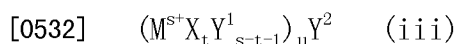
[0528] 加成型硅酮系材料是指聚硅氧烷链通过有机加成键交联得到的物质。作为代表性物质,可以举出例如乙烯基硅烷和氢化硅烷在Pt催化剂等加成型催化剂的存在下反应得到的、在交联点具有Si-C-C-Si键的化合物等。这些可以使用市售品,例如作为加成聚合固化型的具体商品名,可以举出信越化学工业社制造的“LPS-1400”、“LPS-2410”、“LPS-3400”等。

[0529] 另一方面,缩合型硅酮系材料例如可以举出烷基烷氧基硅烷经水解-缩聚得到

的、在交联点具有 Si-O-Si 键的化合物。作为其具体例,可以举出下述通式 (ii) 和 / 或 (iii) 表示的化合物和 / 或其低聚物经水解 - 缩聚得到的缩聚物。



[0531] (式 (ii) 中, M 表示选自硅、铝、锆以及钛中的至少一种元素, X 表示水解性基团, Y^1 表示 1 价的有机基团, m 为表示 M 的价数的 1 以上的整数, n 为表示 X 基团的数量 1 以上的整数。并且 $m \geq n$ 。)



[0533] (式 (iii) 中, M 表示选自硅、铝、锆以及钛中的至少一种元素, X 表示水解性基团, Y^1 表示 1 价的有机基团, Y^2 表示 u 价的有机基团, s 为表示 M 的价数的 1 以上的整数, t 表示 1 以上且 s-1 以下的整数, u 表示 2 以上的整数。)

[0534] 并且,还可使缩合型硅酮系材料含有固化催化剂。作为该固化催化剂,可以优选使用例如金属螯合物等。金属螯合物优选含有 Ti、Ta、Zr 中的任意 1 种以上元素,更优选含有 Zr。此外,固化催化剂可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0535] 作为这样的缩合型硅酮系材料,优选例如日本特开 2007-112973 号~112975 号公报、日本特开 2007-19459 号公报以及日本特愿 2006-176468 号说明书中记载的半导体发光器件用材料。

[0536] 下面对缩合型硅酮系材料中特别优选的材料进行说明。

[0537] 硅酮系材料通常存在与半导体发光元件、配置元件的基板以及包装 (パッケージ) 等的粘结性弱的问题,作为密合性高的硅酮系材料,特别优选具有下述特征 (1)~(3) 中的 1 个以上特征的缩合型硅酮系材料。

[0538] (1) 硅含量为 20 重量%以上。

[0539] (2) 通过后面详细说明的方法测定的固体 Si-核磁共振 (NMR) 光谱中,具有至少一个下述 (a) 和 / 或 (b) 的来自 Si 的峰。

[0540] (a) 以四甲氧基硅烷为基准,峰顶的位置位于化学位移 -40ppm ~ 0ppm 的区域,峰的半峰宽为 0.3ppm ~ 3.0ppm 的峰。

[0541] (b) 以四甲氧基硅烷为基准,峰顶的位置位于化学位移 -80ppm 以上且小于 -40ppm 的区域,峰的半峰宽为 0.3ppm ~ 5.0ppm 的峰。

[0542] (3) 硅烷醇含量为 0.1 重量%~10 重量%。

[0543] 本发明中,优选具有上述特征 (1)~(3) 中的特征 (1) 的硅酮系材料,更优选具有上述特征 (1) 和 (2) 的硅酮系材料,特别优选具有上述特征 (1)~(3) 的全部特征的硅酮系材料。

[0544] 下面对上述特征 (1)~(3) 进行说明。

[0545] [5-2-1. 特征 (1) (硅含量)]

[0546] 本发明优选的硅酮系材料的硅含量通常为 20 重量%以上,其中优选为 25 重量%以上,更优选为 30 重量%以上。另一方面,由于仅由 SiO_2 构成的玻璃的硅含量为 47 重量%,所以其上限通常为 47 重量%以下。

[0547] 需要说明的是,硅酮系材料的硅含量可以使用例如以下的方法进行电感耦合高频等离子体分光 (inductively coupled plasma spectrometry: 以下为了方便起见,简称为“ICP”) 分析,基于其结果算出硅酮系材料的硅含量。

[0548] {硅含量的测定}

[0549] 将硅酮系材料置于铂坩锅中,在大气中于 450℃保持 1 小时,接下来在 750℃保持 1 小时,在 950℃保持 1.5 小时,进行烧制,除去碳成分后,得到少量残渣,向该残渣中加入 10 倍量以上的碳酸钠,用喷灯加热,使其熔融,将其冷却后加入去离子水,进一步用盐酸将 pH 调整到中性左右,同时进行定容使硅为数 ppm 左右,进行 ICP 分析。

[0550] [5-2-2. 特征 (2) (固体 Si-NMR 光谱)]

[0551] 测定本发明优选的硅酮系材料的固体 Si-NMR 光谱时,在由有机基团的碳原子直接键合的硅原子产生的上述 (a) 和 / 或 (b) 的峰区域观测到至少 1 个峰、优选 2 个以上峰。

[0552] 如果按化学位移进行归类,则本发明优选的硅酮系材料中,(a) 记载的峰的半峰宽由于分子运动的受限小,所以 (a) 记载的峰的半峰宽全部比后述的 (b) 记载的峰的半峰宽小,(a) 记载的峰的半峰宽通常为 3.0ppm 以下,优选为 2.0ppm 以下,且通常为 0.3ppm 以上。

[0553] 另一方面,(b) 记载的峰的半峰宽通常为 5.0ppm 以下、优选为 4.0ppm 以下且通常为 0.3ppm 以上、优选为 0.4ppm 以上的范围。

[0554] 在上述的化学位移区域观测到的峰的半峰宽过大时,分子运动的受限大而成为应变大的状态,容易产生裂纹,有时形成耐热・耐候耐久性差的部件。例如,在较多地使用四官能硅烷的情况下或在干燥工序中进行快速干燥而蓄积了大的内部应力的状态等情况下,半峰宽范围将大于上述的范围。

[0555] 另外,如果峰的半峰宽过小,则处于该环境的 Si 原子将不参与硅氧烷交联,例如,三官能硅烷以未交联状态残留,等等,存在形成耐热性和耐候耐久性比以硅氧烷键为主体形成的物质差的部件的情况。

[0556] 但是,对于在大量的有机成分中含有少量的 Si 成分的硅酮系材料,即使在 -80ppm 以上观察到上述半峰宽范围的峰,有时也不能得到良好的耐热性、耐光性和涂布性能。

[0557] 对于本发明优选的硅酮系材料的化学位移值,可以使用例如以下的方法进行固体 Si-NMR 测定,基于其结果计算出该化学位移值。另外,对于测定数据的解析(半峰宽、硅烷醇量解析),可通过利用例如高斯函数、洛仑兹函数的分峰解析等将各峰分割分离的方法进行解析。

[0558] {固体 Si-NMR 光谱测定和硅烷醇含量的计算}

[0559] 在对硅酮系材料进行固体 Si-NMR 光谱测定的情况下,在以下的条件进行固体 Si-NMR 光谱测定和分峰解析。并且,根据所得到的波形数据,对硅酮系材料求出各个峰的半峰宽。并且,根据硅烷醇峰的面积与总峰面积的比例,求出全部硅原子中形成硅烷醇的硅原子的比例(%),通过与另外分析得到的硅含量相比较,求出硅烷醇含量。

[0560] {装置条件}

[0561] 装置:Chemagnetics 社 Infinity CMX-400 核磁共振分光装置

[0562] ²⁹Si 共振频率:79.436MHz

[0563] 探头:7.5mm Φ CP/MAS 用探头

[0564] 测定温度:室温

[0565] 试样转速:4kHz

[0566] 测定法:单脉冲法

[0567] ¹H 去偶联频率:50kHz

[0568] ^{29}Si 翻转角 : 90°

[0569] $^{29}\text{Si}90^\circ$ 脉冲宽度 : $5.0\ \mu\text{s}$

[0570] 循环时间 : 600s

[0571] 积分次数 :128 次

[0572] 谱宽 : 30kHz

[0573] 展宽因子 : 20Hz

[0574] 标准试样 :四甲氧基硅烷

[0575] 对于硅酮系材料,取 512 点作为测定数据,填零至 8192 点后进行傅利叶变换。

[0576] {分峰解析法}

[0577] 对于傅利叶变换后的光谱的各峰,以利用洛仑兹波形和高斯波形或两者结合作成的峰形状的中心位置、高度、半峰宽作为可变参数,利用非线性最小二乘法进行最佳化计算。

[0578] 需要说明的是,峰的鉴定参考 AIChE Journal, 44(5), p. 1141, 1998 年等。

[0579] [5-2-3. 特征 (3) (硅烷醇含量)]

[0580] 本发明优选的硅酮系材料的硅烷醇含量通常为 0.1 重量%以上,优选为 0.3 重量%以上,且通常为 10 重量%以下,优选为 8 重量%以下,进一步优选为 5 重量%以下。通过降低硅烷醇含量,硅烷醇系材料具有经时变化少、长期的性能稳定性优异、吸湿・透湿性均低的优异的性能。但是,由于完全不含硅烷醇的部件的密合性差,所以硅烷醇含量存在上述的最佳范围。

[0581] 需要说明的是,硅酮系材料的硅烷醇含量可以如下计算:使用例如上述 [5-2-2. 特征 (2) (固体 Si-NMR 光谱)] 的 {固体 Si-NMR 光谱测定和硅烷醇含量的计算} 一项说明的方法进行固体 Si-NMR 光谱测定,根据硅烷醇形成的峰面积与全部峰面积的比例求出全部硅原子中形成硅烷醇的硅原子的比例 (%),通过与另外分析得到的硅含量进行比较,计算出硅酮系材料的硅烷醇含量。

[0582] 并且,本发明优选的硅酮系材料由于含有适当量的硅烷醇,所以通常硅烷醇与存在于器件表面的极性部分形成氢键,表现出密合性。作为极性部分,可以举出例如羟基、金属-氧-金属 (metalloxane) 键的氧等。

[0583] 并且,本发明优选的硅酮系材料通常在适当的催化剂的存在下进行加热,由此器件表面的羟基之间因脱水缩合而形成共价键,从而能够表现出更强的密合性。

[0584] 另一方面,硅烷醇过多时,体系内粘度增加而难以进行涂布,或者活性增高,因加热而在低沸点成分挥发前就发生了固化,因此出现发泡或者产生内部应力的增大,有时引起裂纹等的产生。

[0585] [5-3. 液体介质的含量]

[0586] 只要不显著损害本发明的效果,液体介质的含量就是任意的,但相对于本发明的含荧光体组合物全体,液体介质的含量通常为 50 重量%以上、优选为 75 重量%以上,通常为 99 重量%以下、优选为 95 重量%以下。液体介质的量多时,虽然不会引起特别的问题,但是在制成半导体发光装置的情况下,为了得到所期望的色度坐标、显色指数、发光效率等,通常优选以上述那样的混合比例使用液体介质。另一方面,液体介质过少时,没有流动性,所以存在处理变得困难的可能性。

[0587] 液体介质在本发明的含荧光体组合物中主要起到粘合剂的作用。液体介质可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。例如,以耐热性、耐光性等为目的使用含硅化合物的情况下,可以以不损害该含硅化合物的耐久性的程度含有环氧树脂等其他热固性树脂。这种情况下,其他热固性树脂的含量优选设定为:相对于作为粘合剂的液体介质的总量,通常为 25 重量 % 以下,优选为 10 重量 % 以下

[0588] [5-4. 其他成分]

[0589] 需要说明的是,只要不显著损害本发明的效果,本发明的含荧光体组合物除了含有荧光体和液体介质以外,还可以含有其他成分。并且,其他成分可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0590] [5-5. 含荧光体组合物的优点]

[0591] 利用本发明的含荧光体组合物,能够容易地将本发明的荧光体固定在所期望的位置上。例如,将本发明的含荧光体组合物用于发光装置的制造时,如果将本发明的含荧光体组合物成型在所期望的位置上,并使液体介质固化,则能够用该液体介质封装本发明的荧光体,并能够容易地将本发明的荧光体固定在所期望的位置上。

[0592] [6. 发光装置]

[0593] 本发明的发光装置(以下,为了方便起见称为“发光装置”)是具有第 1 发光体(激发光源)和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体的发光装置,并且该第 2 发光体含有至少一种以上的本发明的荧光体作为第 1 荧光体。

[0594] 具体地说,本发明的发光装置使用后述那样的激发光源作为第 1 发光体、调整作为第 2 发光体使用的荧光体的种类和使用比例,任意采用公知的装置结构,由此能够制造发出任意颜色的光的发光装置。

[0595] 例如,将发出蓝色光的激发光源和本发明的发出黄绿色~橙色的荧光的荧光体(黄绿色~橙色荧光体)组合时,也能够得到与所谓的伪白色(例如,蓝色 LED 和黄色荧光体组合成的发光装置的发光色)的发光光谱类似的发光光谱。而且,当在该白色发光装置中组合发出红色的荧光的荧光体(红色荧光体),再根据需要组合绿色荧光体时,能够实现红色的显色性极其优异的发光装置和发出电灯泡色(暖白色)的光的发光装置。并且,即使将发出蓝色荧光的荧光体(蓝色荧光体)、绿色荧光体和红色荧光体与发出近紫外光的激发光源组合,也能够制造白色发光装置。

[0596] 此处,该白色发光装置的白色的含义包括 JIS Z8701 规定的(带黄色)白、(带绿色的)白、(带蓝色的)白、(带紫色的)白和白中的全部,其中优选白。

[0597] 另外,根据需要,将绿色荧光体(发出绿色荧光的荧光体)、蓝色荧光体、橙色~红色荧光体、其他种类的黄色荧光体等组合,调整荧光体的种类和使用比例,也能够制造发出任意颜色的光的发光装置。

[0598] 本发明的荧光体可以仅使用任意一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0599] 作为本发明的发光装置的发光光谱中的绿色区域的发光峰,优选在 515nm ~ 535nm 的波长范围具有发光峰,作为红色区域的发光峰,优选在 580nm ~ 680nm 的波长范围具有发光峰,作为蓝色区域的发光峰,优选在 430nm ~ 480nm 的波长范围具有发光峰,作为黄色区域的发光峰,优选在 540nm ~ 580nm 的波长范围具有发光峰。

[0600] 需要说明的是,发光装置的发光光谱可以在保持在气温 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 的室内,使用海洋

光学社制造的色·照度测定软件和 USB2000 系列分光器（积分球规格）并以 20mA 通电来进行测定。根据该发光光谱的 380nm ~ 780nm 的波长范围的数据，可以计算出 JIS Z8701 规定的 XYZ 色度学系统中作为色度坐标的色度值 (x, y, z)。这种情况下， $x+y+z=1$ 的关系式成立。本说明书中，有时将上述 XYZ 色度学系统称作 XY 色度学系统，并且通常用 (x, y) 进行表記。

[0601] 并且，根据使用上述的发光装置测定的发光光谱的结果求出总光通量后，将其流明 (lm) 值除以消耗电功率 (W)，从而求出发光效率。在通电 20mA 的状态下使用 Fluke 社的 True RMS Multimeters Model187&189 测定电压，以电流值和电压值的积求得消耗电功率。

[0602] 另外，本发明的发光装置的平均显色指数 (Ra) 和特殊显色指数 R9 通常为 80 以上、优选为 90 以上、更优选为 95 以上。

[0603] [6-1. 发光装置的构成（发光体）]

[0604] （第 1 发光体）

[0605] 本发明的发光装置中的第 1 发光体是发出激发后述的第 2 发光体的光的发光体。

[0606] 第 1 发光体的发光波长只要与后述的第 2 发光体的吸收波长重叠，就没有特别限制，可以使用范围宽的发光波长区域的发光体。通常使用具有从紫外区域到蓝色区域的发光波长的发光体，特别优选使用具有从近紫外区域到蓝色区域的发光波长的发光体。

[0607] 作为第 1 发光体的发光峰值波长的具体数值，通常优选为 200nm 以上。其中，使用近紫外光作为激发光的情况下，优选使用具有通常为 300nm 以上、优选为 330nm 以上、更优选为 360nm 以上且通常为 420nm 以下的峰值发光波长的发光体。并且，使用蓝色光作为激发光的情况下，优选使用具有通常为 420nm 以上、优选为 430nm 以上且通常为 500nm 以下、优选为 480nm 以下的峰值发光波长的发光体。这些均是从发光装置的色纯度的方面考虑的。

[0608] 作为第 1 发光体，通常使用半导体发光元件，具体地说，可以使用发光 LED、半导体激光二极管 (semiconductor laser diode。以下为了方便起见将其简称为“LD”) 等。此外，作为可以用作第 1 发光体的发光体，可以举出例如有机电致发光元件、无机电致发光元件等。但是，可以用作第 1 发光体的发光体并不限于本说明书例示的发光体。

[0609] 其中，作为第 1 发光体，优选使用了 GaN 系化合物半导体的 GaN 系 LED、LD。其原因是，与发出该区域的光的 SiC 系 LED 等相比，GaN 系 LED、LD 的发光功率、外部量子效率格外地大，通过与上述荧光体组合，能以非常低的电功率得到非常明亮的发光。例如，对于 20mA 的电流负荷，通常 GaN 系 LED、LD 具有 SiC 系的 100 倍以上的发光强度。GaN 系 LED、LD 中，优选具有 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 发光层、GaN 发光层或 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 发光层的 GaN 系 LED、LD。GaN 系 LED 中，具有在这些之中的 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 发光层的 LED 的发光强度非常强，所以是特别优选的；GaN 系 LED 中，具有 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 层与 GaN 层的多重量子阱结构的 LED 的发光强度非常强，所以是特别优选的。

[0610] 需要说明的是，上述中， $x+y$ 的值通常为 0.8 ~ 1.2 的范围的值。GaN 系 LED 中，在这些发光层中掺杂了 Zn、Si 的 LED 或者没有掺杂剂的 LED 在调整发光特性方面是优选的。

[0611] 当 GaN 系 LED 以这些发光层、p 层、n 层、电极以及基板为基本构成要素，且具有发光层被 n 型和 p 型的 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 层、GaN 层或者 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 层等夹在中间形成“三明治”的异质结构时，发光效率高，所以是优选的，此外使异质结构为量子阱结构时，发光效率更高，所以是更优选的。

[0612] 需要说明的是,第1发光体可以仅使用1个,也可以将2个以上以任意组合和比例合用。

[0613] (第2发光体)

[0614] 本发明的发光装置中的第2发光体是在来自上述第1发光体的光的照射下发出可见光的发光体,该第2发光体在含有上述的本发明的荧光体作为第1荧光体的同时,根据其用途等,适当含有后述的第2荧光体(橙色~红色荧光体、绿色荧光体、蓝色荧光体、黄色荧光体等)。另外,例如第2发光体通过将第1和第2荧光体分散到封装材料中来构成。

[0615] 对于上述第2发光体中使用的除本发明的荧光体以外的荧光体的组成没有特别限制。作为其实例,可以举出在作为结晶母体的金属氧化物(以 Y_2O_3 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等为代表)、金属氮化物(以 $Sr_2Si_5N_8$ 等为代表)、磷酸盐(以 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等为代表)和硫化物(以 ZnS 、 SrS 、 CaS 等为代表)、氧硫化物(以 Y_2O_2S 、 La_2O_2S 等为代表)等中组合稀土金属(诸如Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等)的离子、金属(诸如Ag、Cu、Au、Al、Mn、Sb等)的离子作为活化元素或共活化元素而形成的荧光体。

[0616] 作为结晶母体的优选例,可以举出例如,(Zn,Cd)S、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 ZnS 等硫化物; Y_2O_2S 等氧硫化物;(Y,Gd) $_3Al_5O_{12}$ 、 $YAlO_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、(Ba,Sr)(Mg,Mn) $Al_{10}O_{17}$ 、(Ba,Sr,Ca)(Mg,Zn,Mn) $Al_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、(Ba,Sr,Mg) $O \cdot Al_2O_3$ 、 $BaAl_2Si_2O_8$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 等铝酸盐; Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等硅酸盐; SnO_2 、 Y_2O_3 等氧化物; $GdMgB_5O_{10}$ 、(Y,Gd) BO_3 等硼酸盐; $Ca_{10}(PO_4)_6(F,Cl)_2$ 、(Sr,Ca,Ba,Mg) $_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 等卤磷酸盐; $Sr_2P_2O_7$ 、(La,Ce) PO_4 等磷酸盐等。

[0617] 但是,对上述结晶母体、活化元素和共活化元素的元素组成没有特别限制,还可以与同族的元素部分置换,所得到的荧光体只要是吸收从近紫外到可见区域的光而发出可见光的荧光体,就可以使用。

[0618] 具体地说,作为荧光体,可以使用下述举出的荧光体,这些荧光体只不过是用于举例,本发明可以使用的荧光体并不限于这些。此外,如上所述,所给出的以下例示中适当省略了仅部分结构不同的荧光体。

[0619] (第1荧光体)

[0620] 本发明的发光装置中的第2发光体至少含有上述的本发明的荧光体作为第1荧光体。本发明的荧光体可以仅使用任意一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0621] 另外,作为第1荧光体,除了本发明的荧光体以外,还可以使用发出与本发明的荧光体同色的荧光的荧光体(同色合用荧光体)。例如,本发明的荧光体是绿色荧光体时,作为第1荧光体,可以与本发明的荧光体一起合用其他种类的绿色荧光体,并且,本发明的荧光体是橙色~红色荧光体时,作为第1荧光体,可以与本发明的荧光体一起合用其他种类的橙色~红色荧光体,另外,本发明的荧光体是蓝色荧光体时,作为第1荧光体,可以与本发明的荧光体一起合用其他种类的蓝色荧光体,并且,本发明的荧光体是黄色荧光体时,作为第1荧光体,可以与本发明的荧光体一起合用其他种类的黄色荧光体。

[0622] 作为这些荧光体,可以使用不显著损害本发明的效果的任意的荧光体。

[0623] (绿色荧光体)

[0624] 该绿色荧光体的发光峰值波长通常大于500nm、优选为510nm以上、进一步优选为515nm以上并且通常为550nm以下、优选为540nm以下、进一步优选为535nm以下。该发光

峰值波长 λ_p 过短时, 荧光有带蓝色的倾向, 而过长时, 荧光有带黄色的倾向, 发光峰值波长 λ_p 过短、过长都有可能使作为绿色光的特性降低。

[0625] 另外, 作为绿色荧光体的发光峰的半峰宽, 通常为 40nm ~ 80nm 的范围。

[0626] 此外, 绿色荧光体的外部量子效率通常为 60% 以上、优选为 70% 以上, 其重量中直径通常为 1 μm 以上、优选为 5 μm 以上、进一步优选为 10 μm 以上且通常为 30 μm 以下、优选为 20 μm 以下、进一步优选为 15 μm 以下。

[0627] 作为该绿色荧光体的具体例, 可以举出, 由具有破裂面的破裂颗粒构成且进行绿色区域发光的、以 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 表示的铕活化碱土硅氮化物系荧光体等。

[0628] 并且, 作为其他绿色荧光体, 还可以使用 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等 Eu 活化铝酸盐荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_9(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2(\text{Si}, \text{Ge})_6\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 等 Eu 活化硅酸盐荧光体; $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 等 Ce, Tb 活化硅酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 等 Eu 活化硼酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等 Eu 活化卤硅酸盐荧光体; $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 等 Mn 活化硅酸盐荧光体; $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 等 Tb 活化铝酸盐荧光体; $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Tb}$ 等 Tb 活化硅酸盐荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 等 Eu, Tb, Sm 活化硫代镓酸盐荧光体; $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等 Ce 活化铝酸盐荧光体; $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等 Ce 活化硅酸盐荧光体; $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 等 Ce 活化氧化物荧光体; Eu 活化 β -赛隆(sialon)等 Eu 活化氮氧化合物荧光体; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu, Mn 活化铝酸盐荧光体; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等 Eu 活化铝酸盐荧光体; $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 等 Tb 活化氧硫化物荧光体; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 等 Ce, Tb 活化磷酸盐荧光体; $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Au 、 Al 等硫化物荧光体; $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}$ 、 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 Ce, Tb 活化硼酸盐荧光体; $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu, Mn 活化卤硅酸盐荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等 Eu 活化硫代铝酸盐荧光体和硫代镓酸盐荧光体; $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu, Mn 活化卤硅酸盐荧光体; $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ (其中 M 表示碱土金属元素) 等 Eu 活化氮氧化合物荧光体等。

[0629] 并且, 作为绿色荧光体, 还可以使用吡啶-邻苯二甲酰亚胺缩合衍生物、苯并噁嗪酮系、喹啉酮系、香豆素系、喹啉酮系、萘二甲酰亚胺系等荧光染料、铕络合物等有机荧光体。

[0630] 以上例示的绿色荧光体可以仅使用任意一种, 也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0631] (橙色~红色荧光体)

[0632] 该橙色~红色荧光体的发光峰值波长通常为 570nm 以上、优选为 580nm 以上、更优选为 585nm 以上且通常为 780nm 以下、优选为 700nm 以下、更优选为 680nm 以下的波长的范围是适宜的。

[0633] 作为这样的橙色~红色荧光体, 可以举出例如, 由具有红色断裂面的破裂颗粒构成且进行红色区域发光的、以 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 表示的铕活化碱土硅氮化物系荧光体; 由具有作为规则的结晶生长形状的大致球形的生长颗粒构成且进行红色区域发光的、以 $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 表示的铕活化稀土氧硫族元素化合物系荧光体等。

[0634] 另外, 作为红色荧光体的发光峰的半峰宽, 通常为 1nm ~ 100nm 的范围。

[0635] 此外,红色荧光体的外部量子效率通常为 60% 以上、优选为 70% 以上,其重量中直径通常为 $1\mu\text{m}$ 以上、优选为 $5\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且通常为 $30\mu\text{m}$ 以下、优选为 $20\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0636] 另外,日本特开 2004-300247 号公报所记载的荧光体也可用于本发明,所述荧光体属于含有氧氮化物和 / 或氧硫化物(所述氧氮化物和 / 或氧硫化物含有选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 以及 Mo 组成的组中的至少一种元素)的荧光体,并且该荧光体含有具有以 Ga 元素置换了部分或全部 Al 元素后的 α -赛隆(α -sialon)结构的氧氮化物。需要说明的是,这些荧光体是含有氧氮化物和 / 或氧硫化物的荧光体。

[0637] 并且,此外作为红色荧光体,还可以使用 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等 Eu 活化氧硫化物荧光体; $\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等 Eu 活化氧化物荧光体; $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu、 Mn 活化硅酸盐荧光体; $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 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 Eu 活化钨酸盐荧光体; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 等 Eu 活化硫化物荧光体; $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ 等 Eu 活化铝酸盐荧光体; $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{BaSiO}_5:\text{Eu}$ 等 Eu 活化硅酸盐荧光体; $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等 Ce 活化铝酸盐荧光体; $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 等 Eu 活化氧化物、氮化物或氧氮化物荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu、 Mn 活化卤磷酸盐荧光体; $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu、 Mn 活化硅酸盐荧光体; $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 等 Mn 活化锆酸盐荧光体;Eu 活化 α -赛隆等 Eu 活化氧氮化物荧光体; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 Bi 等 Eu、 Bi 活化氧化物荧光体; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 Bi 等 Eu、 Bi 活化氧硫化物荧光体; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}$ 、 Bi 等 Eu、 Bi 活化钒酸盐荧光体; $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Ce 等 Eu、 Ce 活化硫化物荧光体; $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等 Ce 活化硫化物荧光体; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu、 Mn 活化磷酸盐荧光体; $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}$ 、 Mo 等 Eu、 Mo 活化钨酸盐荧光体; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$ 、 Ce (其中, x 、 y 、 z 表示 1 以上的整数)等 Eu、 Ce 活化氮化物荧光体; $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}$ 、 Mn 等 Eu、 Mn 活化卤磷酸盐荧光体; $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_{1-x-y}\text{Sc}_x\text{Ce}_y)_2(\text{Ca}, \text{Mg})_{1-x}(\text{Mg}, \text{Zn})_{2+x}\text{Si}_{z-q}\text{Ge}_q\text{O}_{12}+8$ 等 Ce 活化硅酸盐荧光体等。

[0638] 作为红色荧光体,还可以使用由以 β -二酮酸酯、 β -二酮、芳香族羧酸或布朗斯台德酸等阴离子作为配位体的稀土元素离子络合物构成的红色有机荧光体、二萘嵌苯系颜料(例如二苯并{[f, f']-4, 4', 7, 7'-四苯基}二茚并[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]二萘嵌苯)、蒽醌系颜料、色淀系颜料、偶氮系颜料、喹吖啶酮系颜料、蒽系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、酞菁系颜料、三苯甲烷系碱性染料、蒽蒽醌系颜料、蒽酚系颜料、花青系颜料、二噁嗪系颜料。

[0639] 上述物质中,作为红色荧光体,优选含有 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 或 Eu 络合物,更优选的是含有 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 或 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 或者 Eu(二苯甲酰基甲烷) $_3 \cdot 1, 10$ -菲咯啉络合物等 β -二酮系 Eu 络合物或羧酸系 Eu 络合物,特别优选 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、

(Sr, Ca)AlSi(N, O):Eu 或 (La, Y)₂O₂S:Eu。

[0640] 并且,以上例示中,作为橙色荧光体,优选 (Sr, Ba)₃SiO₅:Eu。

[0641] 需要说明的是,橙色~红色荧光体可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0642] (蓝色荧光体)

[0643] 该蓝色荧光体的发光峰值波长通常为 420nm 以上、优选为 430nm 以上、更优选为 440nm 以上且通常为 490nm 以下、优选为 480nm 以下、更优选为 470nm 以下、进一步优选为 460nm 以下的波长范围是适宜的。

[0644] 并且,作为蓝色荧光体的发光峰的半峰宽,通常为 20nm ~ 80nm 的范围。

[0645] 另外,蓝色荧光体的外部量子效率通常为 60% 以上、优选为 70% 以上,其重量中值径通常为 1 μm 以上、优选为 5 μm 以上、进一步优选为 10 μm 以上且通常为 30 μm 以下、优选为 20 μm 以下、进一步优选为 15 μm 以下。

[0646] 作为这样的蓝色荧光体,可以举出由具有作为规则的结晶生长形状的大致六边形的生长颗粒构成且进行蓝色区域发光的、以 (Ba, Sr, Ca)MgAl₁₀O₁₇:Eu 表示的铕活化钡镁铝酸盐系荧光体;由具有作为规则的结晶生长形状的大致球形的生长颗粒构成且进行蓝色区域发光的、以 (Mg, Ca, Sr, Ba)₅(PO₄)₃(Cl, F):Eu 表示的铕活化卤磷酸钙系荧光体;由具有作为规则的结晶生长形状的大致立方体形的生长颗粒构成且进行蓝色区域发光的、以 (Ca, Sr, Ba)₂B₅O₉Cl:Eu 表示的铕活化碱土氯硼酸盐系荧光体;由具有断裂面的破裂颗粒构成且进行蓝绿色区域发光的、以 (Sr, Ca, Ba)Al₂O₄:Eu 或 (Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅:Eu 表示的铕活化碱土铝酸盐系荧光体等。

[0647] 并且,此外作为蓝色荧光体,还可以使用 Sr₂P₂O₇:Sn 等 Sn 活化磷酸盐荧光体;(Sr, Ca, Ba)Al₂O₄:Eu 或 (Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、(Ba, Sr, Ca)MgAl₁₀O₁₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Tb, Sm、BaAl₈O₁₃:Eu 等 Eu 活化铝酸盐荧光体;SrGa₂S₄:Ce、CaGa₂S₄:Ce 等 Ce 活化硫代镓酸盐荧光体;(Ba, Sr, Ca)MgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn 等 Eu、Mn 活化铝酸盐荧光体;(Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu、(Ba, Sr, Ca)₅(PO₄)₃(Cl, F, Br, OH):Eu、Mn, Sb 等 Eu 活化卤磷酸盐荧光体;BaAl₂Si₂O₈:Eu、(Sr, Ba)₃MgSi₂O₈:Eu 等 Eu 活化硅酸盐荧光体;Sr₂P₂O₇:Eu 等 Eu 活化磷酸盐荧光体;ZnS:Ag、ZnS:Ag, Al 等硫化物荧光体;Y₂SiO₅:Ce 等 Ce 活化硅酸盐荧光体;CaWO₄ 等钨酸盐荧光体;(Ba, Sr, Ca)BPO₅:Eu、Mn、(Sr, Ca)₁₀(PO₄)₆·nB₂O₃:Eu、2SrO·0.84P₂O₅·0.16B₂O₃:Eu 等 Eu、Mn 活化硼酸磷酸盐荧光体;Sr₂Si₃O₈·2SrCl₂:Eu 等 Eu 活化卤硅酸盐荧光体;SrSi₉Al₁₉ON₃₁:Eu、EuSi₉Al₁₉ON₃₁ 等 Eu 活化氧氮化物荧光体;La_{1-x}Ce_xAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(此处, x 和 z 分别是满足 0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ z ≤ 6 的数)、La_{1-x-y}Ce_xCa_yAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(此处, x、y 和 z 分别是满足 0 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 1、0 ≤ z ≤ 6 的数)等 Ce 活化氧氮化物荧光体等。

[0648] 并且,作为蓝色荧光体,例如还可以使用蔡二甲酰亚胺系、苯并噁唑系、苯乙烯基系、香豆素系、吡啶啉(ピラリゾン)系、三唑系化合物的荧光色素、铕络合物等有机荧光体等。

[0649] 以上的例示中,作为蓝色荧光体,优选含有 (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇:Eu、(Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(Cl, F)₂:Eu 或 (Ba, Ca, Mg, Sr)₂SiO₄:Eu、更优选含有 (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇:Eu、(Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(Cl, F)₂:Eu 或 (Ba, Ca, Sr)₃MgSi₂O₈:Eu、进一步优选含

有 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 或 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 。另外,作为其中的照明用途和显示屏用途,特别优选 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 或 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 。

[0650] 需要说明的是,蓝色荧光体可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0651] (黄色荧光体)

[0652] 该黄色荧光体的发光峰值波长通常为 530nm 以上、优选为 540nm 以上、更优选为 550nm 以上且通常为 620nm 以下、优选为 600nm 以下、更优选为 580nm 以下的波长范围是适宜的。

[0653] 另外,作为黄色荧光体的发光峰的半峰宽,通常为 60nm ~ 200nm 的范围。

[0654] 此外,黄色荧光体的外部量子效率通常为 60% 以上、优选为 70% 以上,其重量中值径通常为 1 μm 以上、优选为 5 μm 以上、进一步优选为 10 μm 以上且通常为 30 μm 以下、优选为 20 μm 以下、进一步优选为 15 μm 以下。

[0655] 作为这样的黄色荧光体,可以举出各种氧化物系、氮化物系、氧氮化物系、硫化物系、氧硫化物系等荧光体。

[0656] 特别可以举出,以 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (此处,RE 表示选自 Y、Tb、Gd、Lu 以及 Sm 组成的组中的至少一种元素,M 表示选自 Al、Ga 以及 Sc 组成的组中的至少一种元素)、 $\text{M}^a_3\text{M}^b_2\text{M}^c_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (此处, M^a 表示 2 价的金属元素、 M^b 表示 3 价的金属元素、 M^c 表示 4 价的金属元素)等表示的具有石榴石结构的石榴石系荧光体;以 $\text{AE}_2\text{M}^d\text{O}_4:\text{Eu}$ (此处,AE 表示选自 Ba、Sr、Ca、Mg 以及 Zn 组成的组中的至少一种元素、 M^d 表示 Si 和 / 或 Ge)等表示的正硅酸盐系荧光体、这些体系的荧光体的构成元素中的部分氧被氮置换后的氧氮化物系荧光体、 $\text{AEAlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ (此处,AE 表示选自 Ba、Sr、Ca、Mg 和 Zn 组成的组中的至少一种元素)等具有 CaAlSiN_3 结构的氮化物系荧光体等用 Ce 活化的荧光体。

[0657] 并且,此外作为黄色荧光体,还可以使用如下用 Eu 活化的荧光体:例如, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等硫化物系荧光体; $\text{Ca}_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ 等具有赛隆 (sialon) 结构的氧氮化物系荧光体等。

[0658] 并且,作为黄色荧光体,还可以使用例如 brilliant sulfoflavine FF (染料颜色索引号 56205)、碱性黄 HG (染料颜色索引号 46040)、曙红 (染料颜色索引号 45380)、罗丹明 6G (染料颜色索引号 45160) 等荧光染料等。

[0659] 需要说明的是,黄色荧光体可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0660] (第 2 荧光体)

[0661] 根据本发明的发光装置的用途,本发明的发光装置中的第 2 发光体除上述的第 1 荧光体以外还可以含有荧光体 (即第 2 荧光体)。该第 2 荧光体是发光峰值波长与第 1 荧光体的发光峰值波长不同的荧光体。通常,这些第 2 荧光体被用于调节第 2 发光体的发光的色调,因此,作为第 2 荧光体,大多使用发出与第 1 荧光体不同颜色的荧光的荧光体。

[0662] 如上所述,使用绿色荧光体作为第 1 荧光体时,使用例如橙色~红色荧光体、蓝色荧光体、黄色荧光体等除绿色荧光体以外的荧光体作为第 2 荧光体。使用橙色~红色荧光体作为第 1 荧光体时,使用例如绿色荧光体、蓝色荧光体、黄色荧光体等除橙色~红色荧光体以外的荧光体作为第 2 荧光体。使用蓝色荧光体作为第 1 荧光体时,使用例如绿色荧光

体、橙色～红色荧光体、黄色荧光体等除蓝色荧光体以外的荧光体作为第 2 荧光体。使用黄色荧光体作为第 1 荧光体时,使用例如绿色荧光体、橙色～红色荧光体、蓝色荧光体等除黄色荧光体以外的荧光体作为第 2 荧光体。

[0663] 作为该绿色荧光体、橙色～红色荧光体、蓝色荧光体和黄色荧光体的例子,可以举出与在上述第 1 荧光体一项中记载的荧光体相同的荧光体。

[0664] 本发明的发光装置中使用的第 2 荧光体的重量中值径通常为 $10\mu\text{m}$ 以上、尤其优选为 $12\mu\text{m}$ 以上且通常为 $30\mu\text{m}$ 以下、尤其优选为 $25\mu\text{m}$ 以下。重量中值径过小时,辉度降低,存在荧光体颗粒发生凝集的倾向。另一方面,重量中值径过大时,存在产生涂布不均、分配器等阻塞的倾向。

[0665] (第 2 荧光体的组合)

[0666] 本发明的荧光体通常发出黄绿色～橙色的光,因此将本发明的荧光体和作为第 1 发光体的发出蓝色光的发光体(通常在 $420\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)组合时,可以得到白色发光装置。当希望提高显色性时和希望调整色调时,适当地调整第 1 发光体的发光峰值波长或混合第 2 荧光体即可。作为上述第 2 荧光体,可以仅使用一种荧光体,也可以以任意的组合和比例合用 2 种以上的荧光体。另外,只要不显著损害本发明的效果,第 1 荧光体和第 2 荧光体的比例也是任意的。因此,第 2 荧光体的用量以及用作第 2 荧光体的荧光体的组合及其比例等根据发光装置的用途等任意设定即可。

[0667] 另外,本发明的荧光体可以与其他荧光体混合(此处,混合是指,不同种类的荧光体组合在一起,未必需要荧光体彼此相互掺混。)使用。特别是,以上述记载的组合来混合荧光体时,得到理想的荧光体混合物。需要说明的是,对混合的荧光体的种类及其比例没有特别限制。

[0668] 作为优选的组合的实例,可以举出,使用发出蓝色光的发光体(通常在 $420\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)作为第 1 发光体,使用本发明的荧光体作为第 1 荧光体,使用橙色～红色荧光体(通常在 $570\text{nm} \sim 780\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)和 / 或绿色荧光体(通常在 $500\text{nm} \sim 550\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)作为第 2 荧光体。

[0669] 另外,作为其他的优选的组合的实例,可以举出,使用发出近紫外光的发光体(通常在 $300\text{nm} \sim 420\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)作为第 1 发光体,使用本发明的荧光体作为第 1 荧光体,使用蓝色荧光体(通常在 $420\text{nm} \sim 490\text{nm}$ 的波长范围具有发光峰)作为第 2 荧光体。并且,在该组合中还可以加入橙色～红色荧光体和 / 或绿色荧光体。

[0670] (封装材料)

[0671] 在本发明的发光装置中,上述第 1 和 / 或第 2 荧光体通常可分散在作为封装材料的液体介质中进行封装后,在热或光的作用下使其固化来使用。

[0672] 作为该液体介质,可以举出与上述的[5. 含荧光体组合物]一项中记载的相同的物质。

[0673] 并且,为了调整封装部件的折射率,可以使该液体介质含有能够形成高折射率金属氧化物的金属元素。作为提供具有高折射率的金属氧化物的金属元素的例子,可以举出 Si、Al、Zr、Ti、Y、Nb、B 等。这些金属元素可以单独使用,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0674] 只要不损害封装部件的透明度,对这样的金属元素的存在形态没有特别限定,例

如可以通过金属-氧-金属键形成均匀的玻璃层,也可以在封装部件中以颗粒状存在。以颗粒状存在的情况下,该颗粒内部的结构可以是无定形的形状,也可以是结晶结构,为了提高折射率,优选是结晶结构。另外,为了不损害封装部件的透明度,其粒径通常为半导体发光元件的发光波长以下,优选为 100nm 以下,进一步优选为 50nm 以下,特别优选为 30nm 以下。例如通过在硅酮系材料中混合氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、氧化钪、氧化铌等颗粒,可以使上述金属元素以颗粒状存在于封装部件中。

[0675] 并且,作为上述液体介质,还可以含有分散剂、填料、粘度调整剂、紫外线吸收剂等公知的添加剂。需要说明的是,这些添加剂可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0676] [6-2. 发光装置的构成(其他)]

[0677] 本发明的发光装置只要具有上述的第 1 发光体和第 2 发光体,对其他构成没有特别限制,通常在适当的框架上配置上述的第 1 发光体和第 2 发光体。此时,第 2 发光体被第 1 发光体发出的光激发(即第 1 和第 2 荧光体被激发)而产生发光,并且被配置成使该第 1 发光体的发光和/或第 2 发光体的发光射向外部。这种情况下,第 1 荧光体和第 2 荧光体可以不必被混合在同一层中,可以使不同层分别按荧光体的发光色含有荧光体,例如,在含有第 1 荧光体的层上层积含有第 2 荧光体的层,等等。

[0678] 并且,本发明的发光装置还可以使用除上述的激发光源(第 1 发光体)、荧光体(第 2 发光体)和框架以外的部件。作为其例子,可以举出上述的封装材料。在发光装置中使用该封装材料的目的是除了使荧光体(第 2 发光体)分散之外,还为了将激发光源(第 1 发光体)、荧光体(第 2 发光体)和框架间粘结。

[0679] [6-3. 发光装置的实施方式]

[0680] 下面举出具体的实施方式,对本发明的发光装置进行更详细的说明,但本发明并不限于下述的实施方式,实施时可以在不脱离本发明的要点的范围进行任意变形。

[0681] 图 1 表示本发明的发光装置的一例中的、第 1 发光体(作为激发光源)与第 2 发光体(其构成为具有荧光体的含荧光体部)的位置关系的示意性立体图。图 1 中的符号 1 表示含荧光体部(第 2 发光体)、符号 2 表示作为激发光源(第 1 发光体)的面发光型 GaN 系 LD、符号 3 表示基板。为了形成相互接触的状态,既可以分别制造 LD(2)和含荧光体部(第 2 发光体)(1),通过接合剂或其他方法使它们的面之间接触,也可以使含荧光体部(第 2 发光体)在 LD(2)的发光面上成膜(成型)。其结果,能够形成 LD(2)和含荧光体部(第 2 发光体)(1)接触的状态。

[0682] 采用这样的装置构成的情况下,能够避免来自激发光源(第 1 发光体)的光在含荧光体部(第 2 发光体)的膜面被反射而泄漏到外部这样的光量损失,所以能改善装置整体的发光效率。

[0683] 图 2(a)是通常称作炮弹型的形态的发光装置的代表例,其是表示具有激发光源(第 1 发光体)和含荧光体部(第 2 发光体)的发光装置的一个实施例的示意性截面图。该发光装置(4)中,符号 5 表示安装引线、符号 6 表示内引线、符号 7 表示激发光源(第 1 发光体)、符号 8 表示含荧光体的树脂部、符号 9 表示导电性金属丝、符号 10 表示模塑部件。

[0684] 并且,图 2(b)是被称作表面安装型的形态的发光装置的代表例,其是表示具有激发光源(第 1 发光体)和含荧光体部(第 2 发光体)的发光装置的一个实施例的示意性截

面图。图中,符号 22 表示激发光源(第 1 发光体)、符号 23 表示作为含荧光体部(第 2 发光体)的含荧光体的树脂部、符号 24 表示框架、符号 25 表示导电性金属丝、符号 26 和符号 27 表示电极。

[0685] [6-4. 发光装置的用途]

[0686] 对本发明的发光装置的用途没有特别限制,可以在通常的发光装置所应用的各种领域中使用,由于色再现范围宽且显色性亦高,所以特别适合用作照明装置、图像显示装置的光源。

[0687] [6-4-1. 照明装置]

[0688] 将本发明的发光装置用于照明装置的情况下,将上述那样的发光装置适当组装在公知的照明装置中使用即可。例如,可以举出图 3 所示那样的组装了上述的发光装置(4)的面发光照明装置(11)。

[0689] 图 3 是示意性表示本发明的照明装置的一个实施方式的截面图。如该图 3 所示,该面发光照明装置中,在使内面为白色的不透光性平滑面等的方形支持壳体(12)的底面设置多个发光装置(13)(相当于上述的发光装置(4)),并在其外侧设置用于驱动发光装置(13)的电源和电路等(未图示)而配置,在相当于支持壳体(12)的盖部的部位固定乳白色的亚克力板等漫射板(14)以使发光均一化。

[0690] 这样,驱动面发光照明装置(11),对发光装置(13)的激发光源(第 1 发光体)施加电压,由此使其发光,作为含荧光体部(第 2 发光体)的含荧光体树脂部中的上述荧光体吸收该发光的一部分,发出可见光,另一方面,通过与未被荧光体吸收的蓝色光等的混色,得到了显色性高的发光,该光透过漫散板(14),在附图上方射出,在支持壳体(12)的漫散板(14)面内得到了明亮度均匀的照明光。

[0691] [6-4-2. 图像显示装置]

[0692] 本发明的发光装置用作图像显示装置的光源时,对该图像显示装置的具体的构成没有限制,优选与滤色器一同使用。例如,作为图像显示装置,制成利用了彩色液晶显示元件的彩色图像显示装置时,将上述发光装置作为背光灯,将利用了液晶的光阀与具有红、绿、蓝像素的滤色器组合,由此形成图像显示装置。

[0693] 作为此时的透过滤色器后的光的色再现范围,以 NTSC 比计,通常为 60%以上、优选为 80%以上、更优选为 90%以上、进一步优选为 100%以上并且通常为 150%以下。

[0694] 另外,相对于从全部滤色器透过的光的量,从各滤色器透过的光的量(光的利用效率)通常为 20%以上、优选为 25%以上、更优选为 28%以上、进一步优选为 30%以上。利用效率越高越好,但由于使用红、绿和蓝这三种滤色器,因此从各滤色器透过的光的量(光的利用效率)通常为 33%以下。

[0695] 【实施例】

[0696] 以下给出实施例对本发明进行具体的说明,但本发明不限于以下的实施例,在不脱离本发明的要点的范围内可以进行任意变化来实施。

[0697] I. 本发明的荧光体(I)的实施例

[0698] 以下对本发明的荧光体(I)的实施例等进行说明。

[0699] [关于原料]

[0700] 作为荧光体的市售原料,使用氮化镧粉末(高纯度化学社制造)、氮化硅粉末

(Si_3N_4 。电化学社制造、平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 、含氧量 0.93 重量%、 α 型含量 92%)、氧化铈粉末 (信越化学社制造)。作为其他荧光体的原料,使用由合成得到的 CaSiN_2 粉末。

[0701] [测定方法]

[0702] [发光光谱]

[0703] 使用具有作为激发光源的 150W 氙灯、作为光谱测定装置的多通道 CCD 检测器 C7041 (浜松光子学社制造) 的荧光测定装置 (日本分光社制造),测定发光光谱。使来自激发光源的光通过焦距为 10cm 的光栅单色仪,仅将波长 460nm 或波长 465nm 的激发光通过光纤照射到荧光体。荧光体在激发光的照射下产生的光经焦距为 25cm 的光栅单色仪分光,利用光谱测定装置在 300nm ~ 800nm 的波长范围测定各波长的发光强度,利用个人计算机进行灵敏度校正等信号处理,经该信号处理后得到发光光谱。需要说明的是,测定时,将受光侧分光器的狭缝宽度设定为 1nm 来进行测定。

[0704] [发光峰的半峰宽]

[0705] 发光峰的半峰宽 (以下有时称为“半峰宽”)由利用上述方法得到的发光光谱算出。

[0706] [色度坐标]

[0707] 对于 x、y 色度学系统 (CIE1931 色度学系统) 的色度坐标,由利用上述方法得到的发光光谱的 420nm ~ 800nm 的波长区域的数据,以基于 JIS Z8724 的方法,算出 JIS Z8701 规定的 XYZ 色度学系统中的色度坐标 x 和 y。

[0708] [激发光谱的测定]

[0709] 激发光谱的测定是在室温下利用荧光分光光度计 F-4500 型 (株式会社日立制作所制造) 进行的。

[0710] [内部量子效率、外部量子效率以及吸收效率]

[0711] 如下求出荧光体的吸收效率 α_q 、内部量子效率 η_i 、外部量子效率 η_o 。首先,将作为测定对象的荧光体试样填充到测定皿中,使其表面足够平滑,以保证测定精度,然后安装于积分球。

[0712] 使用光纤将来自用于激发荧光体的发光光源 (150W 的 Xe 灯) 的光导入该积分球。使用单色器 (光栅单色仪) 等将来自上述的发光光源的光的发光峰值波长调整为 455nm 的单色光。将该单色光作为激发光,对测定对象的荧光体试样进行照射,使用分光测定装置 (大塚电子株式会社制造的 MCPD7000),测定荧光体试样的发光 (荧光) 光谱和反射光光谱。积分球内的光使用光纤导入分光测定装置。

[0713] 吸收效率 α_q 是被荧光体试样吸收的激发光的光子数 N_{abs} 除以激发光的总光子数 N 得到的值。

[0714] 首先,后者的激发光的总光子数 N 与利用下述 (式 a) 求出的数值成比例。因此,将对激发光具有大致 100% 的反射率 R 的反射板——Labsphere 制“Spectralon” (对 450nm 的激发光具有 98% 的反射率 R) 作为测定对象,以与荧光体试样同样的配置安装于上述积分球,照射激发光,利用分光测定装置进行测定,由此测定反射光谱 $I_{\text{ref}}(\lambda)$,求出下述 (式 a) 的值。

[0715] 【数 4】

$$[0716] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 a})$$

[0717] 此处,对于 455nm 的激发波长,积分区间选为 410nm ~ 480nm。

[0718] 荧光体试样吸收的激发光的光子数 N_{abs} 与利用下述(式 b)求出的量成比例。

[0719] 【数 5】

$$[0720] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 b})$$

[0721] 因此,求出了安装有作为求算吸收效率 α_q 的对象的荧光体试样时的反射光谱 $I(\lambda)$ 。(式 b)的积分范围与(式 a)设定的积分范围相同。实际的光谱测定值一般以与 λ 相关的有限带宽分割的数字数据形式得到,所以(式 a)和(式 b)的积分由基于该带宽的有限和来求出。

[0722] 根据上述内容,算出 $\alpha_q = N_{abs}/N = (\text{式 b})/(\text{式 a})$ 。

[0723] 接着,如下求出内部量子效率 η_i 。内部量子效率 η_i 是由荧光现象产生的光子的数 N_{PL} 除以荧光体试样吸收的光子的数 N_{abs} 得到的值。

[0724] 此处, N_{PL} 与利用下述(式 c)求出的量成比例。因此得到了利用下述(式 c)求出的量。

[0725] 【数 6】

$$[0726] \quad \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 c})$$

[0727] 对于 455nm 的激发波长,积分区间选为 481nm ~ 800nm。

[0728] 根据以上内容,计算 $\eta_i = (\text{式 c})/(\text{式 b})$,算出内部量子效率 η_i 。

[0729] 需要说明的是,由数字数据形式的光谱进行积分,关于这方面,与求出吸收效率 α_q 的情况同样地进行。

[0730] 然后,通过计算由上述过程求得的吸收效率 α_q 与内部量子效率 η_i 的乘积,求出外部量子效率 η_o 。

[0731] [实施例 I-1]

[0732] (CaSiN₂ 粉末的制备)

[0733] 首先,按照以下要点合成 CaSiN₂ 粉末。将氮化钙粉末 (Ca₃N₂) 和氮化硅粉末 (Si₃N₄, 平均粒径 0.5 μm、含氧量 0.93 重量%、α 型含量 92%) 以 1:0.946 的重量比例称量,用研棒和研钵进行 10 分钟混合后,将所得到的混合物加入氮化硼制坩锅中。需要说明的是,粉末的称量、混合、填充各工序全部是在能够保持水分为 1ppm 以下、氧为 1ppm 以下的氮气气氛的手套箱中进行操作。并且,将装有原料的氮化硼制坩锅放置在石墨电阻加热方式的电炉中。烧制操作如下进行:首先,利用扩散泵使烧制气氛为真空,以每分钟 20℃的速度从室温加热到 800℃,在 800℃导入纯度为 99.999 体积%的氮气,使压力为 0.92MPa,以每分钟 20℃的速度升温至 1600℃,在 1600℃保持 2 小时,再以每分钟 20℃的速度升温至 1800℃,在 1800℃保持 2 小时。烧制后得到的试样进行粗粉碎后,使用氮化硅烧结体制的研钵和研棒进行粉碎,得到 CaSiN₂ 粉。

[0734] (荧光体的制造)

[0735] 接着,分别按照表 I-1 所示的重量(g)称量 CaSiN_2 粉末、氮化镧粉末、氧化铈粉末和氮化硅粉末。然后,在烧制工序中,将超过 800℃ 的温度程序变更为以每分钟 20℃ 的速度从 800℃ 升温至 2000℃、在 2000℃ 保持 2 小时的程序,除此以外,混合、填充、烧制、粗粉碎的工序与 CaSiN_2 粉末的合成工序同样地进行(烧制工序),得到荧光体粉。

[0736] 将原料(即荧光体前体)及其添加重量列于表 I-1,这些原料供给的元素以 Si 的摩尔量为 6 时的添加摩尔比列于表 I-2。另外,在表 I-2 中,列出了各相的粉末 X 射线衍射图的主峰的相对强度以及在各波长的激发下得到的发光光谱的发光特性,其中,各相的粉末 X 射线衍射图的主峰的相对强度是在所得到的试样中目标 $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相和 LaSi_3N_5 相的生成程度的判断标准。需要说明的是,粉末 X 射线衍射图测定的射线源使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线(1.54056Å)。

[0737] 由表 I-2 可知,蓝色 LED 光源的波长 460nm 激发下橙色发光峰的半峰宽非常大,为 149nm。

[0738] [实施例 I-2 ~ I-6 和比较例 I-1]

[0739] 将原料的添加重量如表 I-1 所示进行改变,Ca、La、Ce 和 Si 的添加摩尔比如表 I-2 所示进行改变,除此以外,与实施例 I-1 同样地进行实验。另外,在表 I-2 中,列出了各相的粉末 X 射线衍射图的主峰的相对强度以及在各波长的激发下得到的发光光谱的发光特性,其中,各相的粉末 X 射线衍射图的主峰的相对强度是在所得到的试样中目标 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相和 LaSi_3N_5 相的生成程度的判断标准。需要说明的是,粉末 X 射线衍射图测定的射线源使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线(1.54056Å)。

[0740] 如表 I-2 所示,大体上,通过改变 Ca 相对于 La 的添加比例,目标 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相的生成量发生变化。因此可理解为,本发明的橙色荧光体为即使在氮化物中除了 3 价的 La 以外也与 2 价的 Ca 密切相关的新物质。并且,由该结果推知,La 和 Ca 的添加比例的比值通常为 2:1 以上、优选为 1.8:1 以上、更优选为 1.5:1 以上且通常为 1:2 以下、优选为 1:1.8 以下、更优选为 1:1.5 以下。需要说明的是,在此以 Ca 的比例增大的方向为“上”来使用“以上”和“以下”这样的术语。

[0741] 另外,由表 I-2 可知,该橙色荧光体的橙色发光峰的半峰宽非常大,为 146nm ~ 156nm。此处,在实施例 I-6 中,由于发光峰值波长为 566nm,并且光谱宽的宽度较宽,导致与激发光的光谱部分重叠,无法测定精确的半峰宽。

[0742] [实施例 I-7 ~ I-12]

[0743] 原料的添加重量如表 I-1 所示改变,由此使 Si 的摩尔量为 6 时的 Ca 和 (La+Ce) 的摩尔比恒定,其中,改变了活化元素 Ce 的量。除改变添加重量以外,与实施例 I-1 同样地进行实验。各实施例中,作为荧光体,完全没有生成 $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$,而仅生成目标 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相,良好地得到了蓝色 LED 用橙色荧光体。表 I-3 中列出了其橙色发光峰的发光强度、发光波长、半峰宽和色度坐标值。

[0744] 如表 I-3 所示,Ce 为 0.1 摩尔时,橙色发光强度最大。实施例 I-8 的 Ce 为 0.1 摩尔的荧光体、市售的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光体(化成 OPTONIX 株式会社制造,制品编号:P46-Y3)以及比较例 I-1 的 $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ 荧光体的粉末的发光光谱见图 4。根据图 4 可知,实施例 I-8 的荧光体被蓝色 LED 的波长激发,其半峰宽为 156nm,该半峰宽明显宽于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的半峰

宽 126nm, 并且, 实施例 I-8 的荧光体的发光光谱在红色的波长区域具有充分的强度。因此可知, 利用实施例 I-8 的荧光体, 通过与蓝色 LED 组合, 显色性更加良好, 并且, 能够发出电灯泡色的暖白色光。

[0745] 另外, 由表 I-3 可知, 本发明的其他荧光体 (实施例 I-1、I-7、I-9 ~ I-12) 的半峰宽也非常大, 为 149nm ~ 165nm。

[0746] 另外, 用王水清洗实施例 I-8 的荧光体后, 测定粉末 X 射线衍射图的结果见图 5。需要说明的是, 粉末 X 射线衍射图测定的射线源使用 CuK α 射线 (1.54056Å)。由图 5 可知, 得到单一相的目标 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相。

[0747] 另外, 通过精密 X 射线衍射的 Rietveld 解析和元素分析, 确认实施例 I-8 的荧光体是化学组成为 $\text{La}_{3-x-y-z}\text{Ce}_z\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ ($x=0.75$ 、 $y=0.44$ 、 $z=0.1$) 的荧光体。

[0748] [实施例 I-13、I-14、I-15、I-16]

[0749] 将烧制温度从 2000℃ 变更为 1900℃, 除此以外, 分别与实施例 I-1、I-8、I-11 和 I-12 同样地进行实施例 I-13、I-14、I-15 和 I-16。在各实施例中, 作为荧光体, 完全没有生成 $\text{LaSi}_3\text{N}_5\text{:Ce}$, 而仅生成目标 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相, 良好地得到了蓝色 LED 用橙色荧光体。表 I-3 中列出了其橙色发光峰的发光强度和发光波长。由表 I-3 可知, Ce 为 0.49 摩尔时, 橙色发光强度最大。

[0750] 【表 1】

[0751] [表 I-1]

[0752]

实施例或比较 例	各原料的添加重量(g)			
	CaSiN ₂	LaN	CeO ₂	Si ₃ N ₄
实施例I-1	0.5567	0.654	0.013	0.4762
实施例I-2	0.5277	0.555	0.014	0.6035
实施例I-3	0.3849	0.803	0.012	0.4997
实施例I-4	0.6116	0.477	0.014	0.5969
实施例I-5	0.4195	0.655	0.013	0.6119
实施例I-6	0.2584	0.805	0.012	0.6245
比较例I-1	0.2817	0.657	0.013	0.7482
实施例I-7	0.5536	0.651	0.022	0.4735
实施例I-8	0.5464	0.642	0.044	0.4674
实施例I-9	0.5371	0.631	0.072	0.4595
实施例I-10	0.5259	0.618	0.106	0.4499
实施例I-11	0.5152	0.605	0.139	0.4407
实施例I-12	0.495	0.582	0.200	0.4234
实施例I-13	0.5567	0.654	0.013	0.4762
实施例I-14	0.5464	0.642	0.044	0.4674
实施例I-15	0.5152	0.605	0.139	0.4407
实施例I-16	0.495	0.582	0.200	0.4234

[0753] 【表 2】

[0754] [表 I-2]

[0755]

实施例或 比较例	添加摩尔比				生成相X射线 衍射峰强度比		发光峰的 强度比		460nm激发下 橙色发光峰					340nm激 发下蓝色 发光峰	
	Ca	La	Ce	Si	目标相 2θ=18.0°的峰	LaSi ₃ N ₅ 相的 2θ=20.0°的峰	460 nm激 发下 橙色 峰	340 nm激 发下 蓝色 峰	发光 强度 /a.u.	发 光 波 长 /nm	半 峰 宽 /nm	色度 坐标 的x值	色度 坐标 的y值	发光 强度 /a.u.	发光 波长 /nm
实施例I-1	2.2	1.6	0.028	6	100	0	100	0	15.4	579	149	0.488	0.497	0	-
实施例I-2	1.8	1.2	0.026	6	66	34	71	29	10.5	588	155	0.497	0.490	4.3	428
实施例I-3	1.6	2.1	0.028	6	64	36	100	0	9.0	569	146	0.461	0.518	0	-
实施例I-4	2.0	1.0	0.026	6	45	55	52	48	5.3	590	155	0.489	0.493	4.9	436
实施例I-5	1.5	1.5	0.026	6	39	61	65	35	10.0	580	156	0.485	0.499	5.5	426
实施例I-6	1.0	2.0	0.026	6	26	74	43	57	4.6	566	-	0.449	0.525	6.2	429
比较例I-1	0.9	1.4	0.025	6	0	100	0	100	0.0	-	-	-	-	13	442

[0756] 【表 3】

[0757] [表 I-3]

[0758]

实施例	Ca _{1.8} La _(1.8-a) Ce _a Si ₆ (N ₅ O) ₁₁ 摩尔比	烧制温度 /°C	460nm激发下橙色发光峰					340nm 激发下蓝色发光峰的 相对强度
	Ce摩尔比a		发光强度 /a.u.	发光波长 /nm	半峰宽 /nm	色度坐标的x值	色度坐标的y值	
实施例I-1	0.03	2000	15.4	579	149	0.488	0.497	0.0
实施例I-7	0.05	2000	17.3	585	151	0.504	0.486	0.0
实施例I-8	0.10	2000	19.6	591	156	0.519	0.473	0.0
实施例I-9	0.16	2000	15.6	596	156	0.528	0.465	0.0
实施例I-10	0.25	2000	15.8	597	158	0.538	0.457	0.0
实施例I-11	0.33	2000	15.7	608	160	0.547	0.449	0.0
实施例I-12	0.49	2000	11.7	611	165	0.552	0.444	0.0
实施例I-13	0.03	1900	16.4	578	152	0.488	0.497	0.0
实施例I-14	0.10	1900	16.1	591	160	0.526	0.467	0.0
实施例I-15	0.33	1900	17.8	611	164	0.554	0.441	0.0
实施例I-16	0.49	1900	19.4	613	165	0.559	0.437	0.0

[0759] [实施例 I-17 ~ I-24]

[0760] 如表 I-4 所记载的那样改变原料的添加重量,并且在烧制工序中将超过 800℃ 的温度程序变更为以 22℃ / 分钟的升温速度从 800℃ 升温至 2000℃、在 2000℃ 保持 5 分钟的程序,除此以外,与实施例 I-1 同样地进行实验,得到荧光体。

[0761] 对得到的荧光体,按照上述方法要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 6,发光强度、发光峰值波长、半峰宽、CIE 色度坐标等发光特性列于表 I-5。

[0762] 另外,对实施例 I-18 的荧光体,在监测波长为 577nm 处测定激发光谱,并且在激发波长 465nm 处测定发光光谱。激发光谱见图 7(a),发光光谱见图 7(b)。

[0763] 使用 CuK α 射线 (1.54056Å),对实施例 I-17 和实施例 I-22 得到的、以添加组成比计的置换率 x (即,是指上述式 [I] 中的 x 的值) 为 x=0.5 和 x=1.8 的荧光体测定粉末 X 射线,得到的粉末 X 射线图见图 8(a) 和图 8(b)。图 8(a) 和图 8(b) 的各峰上标有作为四方晶的指数。由图 8(a) 和图 8(b) 可知,所得到的目标相几乎为单一相,置换率 x 即使高达 1.8,也将 La 置换成了 La 的 1.5 倍量 (摩尔比) 的 Ca。对于如该图 8(a) 和图 8(b) 所代表的实施例 I-17 ~ I-24 得到的荧光体,均作为荧光体确认到完全没有生成 LaSi₃N₅ 相,而生成了 La_{3-x-y-z}Ce_zCa_{1.5x+y}Si₆O_yN_{11-y} 相。

[0764] 另外,对上述的实施例中得到的荧光体,使用 CuK α 射线 (1.54056Å) 测定粉末 X 射线衍射图。将由 La 向其 1.5 倍量 (摩尔比) 的 Ca 置换的置换率 x 改变时 (具体地说,实施例 I-17 (以添加组成比计 x=0.5)、实施例 I-18 (以添加组成比计 x=0.7)、实施例 I-21 (以添加组成比计 x=1.6)、实施例 I-22 (以添加组成比计 x=1.8) 以及实施例 I-23 (以添加组成比计 x=2.0)) 的粉末 X 射线衍射图的各峰的 2 θ 的实测值列于表 I-6。可知,随着置换率 x 的变高,2 θ 值显著变化。

[0765] 另外,在表 I-6 中还一并列出用四方晶的晶面指数拟合各峰的 2 θ 的实测值得到的计算值。该计算值是将四方晶系的 a 轴、c 轴的晶格常数分别设为 a、c、将晶面指数设为 (hkl),根据下式利用最小二乘法求出的。需要说明的是, λ 是用作 X 射线源的 Cu 的 K α 射线的波长 1.54056Å。

[0766] $2\theta = 2\sin^{-1}[0.5\lambda(h^2/a^2+k^2/a^2+l^2/c^2)^{0.5}]$

[0767] 由表 I-6 可知,在误差范围内实测值和计算值是一致的。并且还可知,随着置换率 x 的变化,粉末 X 射线衍射图也发生变化,但这可以解释为四方晶的晶格常数的变化。

[0768] 表 I-7 列出了根据粉末 X 射线衍射图的测定结果计算出的晶格常数的变化。可知,使 x 的值按照 0.5、0.7、1.6、1.8、2.0 这样增加时,a 轴的晶格常数变小,c 轴的晶格常数变大。晶胞的体积以 (a 轴的晶格常数)²×(c 轴的晶格常数) 的值算出,该体积随着 x 值的增大而增大。可以认为,这是因离子半径略小的 Ca²⁺ 对 La³⁺ 的置换不是 1:1 型而是独特的 1.5:1 型所产生的影响。

[0769] 还将图 6 的各实施例的发光光谱和表 I-5 中记载的各实施例的发光波长相关的数据一并考虑时,可知,如果 x 值发生变化,则晶格常数变化,发光波长随之而显著地红移。对于本发明的荧光体来说,通过调整 x 值,能够容易地调节白色光的色温度。

[0770] 另外,对实施例 I-20 得到的荧光体测定量子效率,结果是,内部量子效率为 47.3%、吸收效率为 83.2%、外部量子效率为 39.4%。

[0771] 并且对实施例 I-22 的荧光体通过氧氮分析仪和 ICP (电感耦合等离子体) 分析装置进行元素分析,由其结果可知,该荧光体含有以 La_{3-x-y-z}Ce_zCa_{1.5x+y}Si₆N_{11-y}O_y (x=1.14、y=0.53、z=0.1) 表示的结晶相。

[0772] [实施例 I-25]

[0773] 称量约 0.7g 实施例 I-17 中得到的荧光体粉末,再次进行烧制(二次烧制),并进行粗粉碎,由此得到荧光体粉末。

[0774] 作为上述二次烧制中的具体的烧制条件,将超过 800℃ 的温度程序变更为以每分钟 3℃ 的速度从 800℃ 升温至 1500℃、在 1500℃ 保持 58.5 小时的程序,除此以外,与实施例 I-17 相同。

[0775] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。与实施例 I-17 得到的荧光体相比可知,如果进行该二次烧制,则进一步增大发光强度。

[0776] [实施例 I-26]

[0777] 通过如表 I-4 所记载的那样改变原料的添加重量,进行将实施例 I-8 的荧光体组成中的 0.59 摩尔的 La 置换成 0.59 摩尔的 Ca、将 0.59 摩尔的 N 置换成 0.59 摩尔的 O 的实验。即,原料的添加重量如表 I-4 所示,在烧制工序中,将超过 800℃ 的温度程序变更为以 22℃ / 分钟的升温速度从 800℃ 升温至 2000℃、在 2000℃ 保持 2 小时的程序,除此以外,与实施例 I-8 同样地进行实验,得到荧光体。

[0778] 对得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 9,发光特性列于表 I-5。

[0779] [实施例 I-27]

[0780] 通过如表 I-4 所记载的那样改变原料的添加重量,将实施例 I-8 的荧光体组成中的 0.4 摩尔的 Si 置换成 0.4 摩尔的 Al、将 0.4 摩尔的 Ca 置换成 0.4 摩尔的 La,除此以外,与实施例 I-26 同样地进行实验,得到荧光体。

[0781] 对得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 9,发光特性列于表 I-5。

[0782] [实施例 I-28]

[0783] 如表 I-4 所记载的那样改变原料的添加重量,将实施例 I-8 的荧光体组成中的 0.4 摩尔的 Si 置换成 0.4 摩尔的 Al、将 0.4 摩尔的 N 置换成 0.4 摩尔的 O,除此以外,与实施例 I-26 同样地进行实验,得到荧光体。

[0784] 对得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 9,发光特性列于表 I-5。

[0785] 将实施例 I-8 和实施例 I-26 ~ I-28 的结果进行比较时,从图 9 中的比较可以看出,发光峰值波长以及半峰宽发生了变化,通过使 O(氧)、Al 的量变化,能够细微地调整显色性、发光色。

[0786] [实施例 I-29]

[0787] 如表 I-4 所记载的那样改变原料的添加重量,除此以外,与实施例 I-14 同样地进行,得到实施例 I-29 的荧光体。

[0788] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。确认到在实验误差范围内得到再现性。

[0789] [实施例 I-30]

[0790] 在添加原料中,将 10 摩尔 % 的 Ca 替换为 Mg,除此以外,与实施例 I-29 同样地进行实验,得到荧光体。

[0791] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 10,发光特性列于表 I-5。可知,通过将 Ca 原料替换为 Mg 原料进行添加,增大了发光强度。

[0792] [实施例 I-31]

[0793] 在添加原料中,将 20 摩尔 % 的 Ca 替换为 Mg,除此以外,与实施例 I-29 同样地进行实验,得到荧光体。

[0794] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 10,发光特性列于表 I-5。可知,通过将 Ca 原料替换为 Mg 原料进行添加,增大了发光强度。

[0795] [实施例 I-32]

[0796] 在添加原料中,将 20 摩尔 % 的 Ca 替换为 Ba,除此以外,与实施例 I-18 同样地进行实验。

[0797] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定得到的发光光谱见图 10,发光特性列于表 I-5。

[0798] [实施例 I-33 ~ I-35]

[0799] 如表 I-4 所记载的那样改变 La 原料的添加重量,由此进行将 La 置换成 Gd(实施例 I-33)、Y(实施例 I-34)、Lu(实施例 I-35) 的实验。即,在添加原料中,将 0.3 摩尔的 La 分别置换为 0.3 摩尔的 Gd、Y 或 Lu,将 0.3 摩尔的 N 置换为 0.3 摩尔的 O,除此以外,与实施例 I-18 同样地进行实验,得到荧光体。

[0800] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。

[0801] [实施例 I-36]

[0802] 在合成出用作原料的 CaSiN_2 粉末后,不将该粉末暴露于大气,保存在能够保持水分为 1ppm 以下、氧为 1ppm 以下的氮气气氛的手套箱中来使用,除此以外,与实施例 I-17 同样地进行实验,得到荧光体。

[0803] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。

[0804] 并且对所得到的荧光体使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($1.54056\text{\AA}$) 测定粉末 X 射线衍射图。测定的粉末 X 射线衍射图见图 8(c)。

[0805] 由表 I-5 可知,在本实施例中得到的荧光体与实施例 I-17 的荧光体相比,发光强度增大了。由此可知,使用尽量不含氧和水分的 CaSiN_2 粉末作为原料时,荧光体的发光特性良好。另外可知,在所得到的粉末 X 射线衍射图中,曾微量残存的杂质相也消失了。

[0806] 另外,对本实施例中得到的荧光体测定量子效率,其结果,内部量子效率为 46.5%、吸收效率为 80.3%、外部量子效率为 37.3%。

[0807] [实施例 I-37]

[0808] 在实施例 I-25 的二次烧制中,将超过 800℃ 的烧制温度程序变更为以每分钟 3℃ 的速度从 800℃ 升温至 1200℃,然后以每分钟 15℃ 的速度从 1200℃ 升温至 1500℃、在 1500℃ 保持 6 小时的程序,以及合成出 CaSiN_2 粉末后,不暴露于大气而保存在与实施例 I-36 同样的手套箱中来使用,除此以外,与实施例 I-25 同样地进行实验,得到荧光体。

[0809] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。由该结果可知,对实施例 I-17 得到的荧光体进行二次烧制时,发光强度进一步增大了。

[0810] 进而对本实施例中得到的荧光体测定量子效率,其结果,内部量子效率为 50.8%、吸收效率为 86.3%、外部量子效率为 43.8%。

[0811] [实施例 I-38]

[0812] 在实施例 37 的二次烧制中,向实施例 I-17 得到的荧光体粉末中仅添加其 0.5 重量%的 CaF_2 作为熔剂,对混合得到的混合物进行烧制,除此以外,与实施例 I-37 同样地进行实验,得到荧光体。

[0813] 对所得到的荧光体,按照上述要点测定激发波长 460nm 处的发光特性。测定出的发光特性列于表 I-5。

[0814] [实施例 I-39]

[0815] 将实施例 I-38 得到的、添加组成为 $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 的荧光体和蓝色发光 GaN 系 LED 芯片 (Cree 社制造的 460EZ) 组合,制作白色发光装置。

[0816] 为了分散、封装上述的荧光体,使用封装材料有机硅树脂 (信越化学工业制造的 SCR-1011) 和分散材料 (德山制造的 QS-30)。实施例 I-38 的荧光体粉 : 封装材料 : 分散材料的重量比分别为 4.0:97.0:3.0,将这些材料的混合物在 70℃ 加热 1 小时后,在 150℃ 加热 5 小时使其固化,由此形成含荧光体部,得到表面安装型白色发光装置。

[0817] 由得到的发光装置产生的发光光谱见图 11,其光谱特性列于表 I-8。所得到的发光装置的平均显色指数为 83。可认为,当使色度坐标 x 值接近 0.45 左右、色度坐标 y 值接近 0.41 左右时,其平均显色指数进一步提高。

[0818] 【表 4】

[0819] [表 I-4]

[0820]

	各原料的添加重量(g)									
	CeO ₂	LaN	Si ₃ N ₄	CaSiN ₂	La以外的稀 土元素源	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	AlN	MgSiN ₂	Ba ₃ N ₂
实施例I-17	0.041	0.933	0.599	0.176	-	-	-	-	-	-
实施例I-18	0.042	0.878	0.578	0.252	-	-	-	-	-	-
实施例I-19	0.042	0.813	0.506	0.390	-	-	-	-	-	-
实施例I-20	0.045	0.661	0.481	0.562	-	-	-	-	-	-
实施例I-21	0.047	0.595	0.467	0.641	-	-	-	-	-	-
实施例I-22	0.048	0.523	0.440	0.740	-	-	-	-	-	-
实施例I-23	0.049	0.447	0.410	0.843	-	-	-	-	-	-
实施例I-24	0.040	0.986	0.620	0.103	-	-	-	-	-	-
实施例I-25	0.041	0.933	0.599	0.176	-	-	-	-	-	-
实施例I-26	0.051	-	0.408	0.921	-	-	0.320	-	-	-
实施例I-27	0.040	0.823	0.426	0.348	-	-	-	0.064	-	-
实施例I-28	0.044	0.642	0.387	0.546	-	0.058	-	0.023	-	-
实施例I-29	0.104	1.511	1.100	1.286	-	-	-	-	-	-
实施例I-30	0.104	1.519	1.106	1.163	-	-	-	-	0.108	-
实施例I-31	0.105	1.527	1.112	1.039	-	-	-	-	0.217	-
实施例I-32	0.041	0.853	0.585	0.196	-	-	-	-	-	0.075
实施例I-33	0.040	0.733	0.555	0.242	Gd ₂ O ₃ 0.130	-	-	-	-	-
实施例I-34	0.042	0.755	0.571	0.249	Y ₂ O ₃ 0.084	-	-	-	-	-
实施例I-35	0.040	0.727	0.550	0.240	Lu ₂ O ₃ 0.142	-	-	-	-	-
实施例I-36	0.094	2.133	1.370	0.403	-	-	-	-	-	-
实施例I-37	0.094	2.133	1.370	0.403	-	-	-	-	-	-
实施例I-38	0.041	0.931	0.598	0.176	-	-	-	-	-	-

[0821] 【表 5】

[0822] [表 I-5]

[0823]

实施例	添加组成	烧制条件				460nm激发下橙色发光峰				
		气 氛	压力 (MPa)	烧制温 度、时间 (一次烧 制)	二次烧 制温 度、时 间	发光 强度 /a.u.	发光峰 波长 /nm	半峰 宽 /nm	CIE色度坐标	
									x	y
实施例 I-17	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	18.0	571	142	0.461	0.512
实施例 I-18	$\text{Ca}_{1.05}\text{La}_{2.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	21.3	577	148	0.476	0.502
实施例 I-19	$\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	20.4	586	149	0.499	0.483
实施例 I-20	$\text{Ca}_{2.17}\text{La}_{1.45}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	18.2	593	153	0.511	0.472
实施例 I-21	$\text{Ca}_{2.4}\text{La}_{1.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	16.9	596	156	0.517	0.468
实施例 I-22	$\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{1.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	15.5	598	159	0.516	0.468
实施例 I-23	$\text{Ca}_{3.0}\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	11.2	608	159	0.525	0.458
实施例 I-24	$\text{Ca}_{0.45}\text{La}_{2.6}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	9.5	566	137	0.448	0.517
实施例 I-25	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	1500℃、 58.5h	25.1	579	129	0.478	0.507
实施例 I-26	$\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.4}\text{O}_{0.6}$	N_2	0.92	2000℃、 2h	无	11.3	599	163	0.524	0.464
实施例 I-27	$\text{Ca}_{1.7}\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_{5.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 2h	无	11.5	579	151	0.487	0.497
实施例 I-28	$\text{Ca}_{2.1}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_{5.6}\text{Al}_{0.4}\text{N}_{10.6}\text{O}_{0.4}$	N_2	0.92	2000℃、 2h	无	9.7	583	153	0.489	0.493
实施例 I-29	$\text{Ca}_{2.1}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	1900℃、 2h	无	17.1	595	158	0.518	0.472
实施例 I-30	$\text{Ca}_{1.9}\text{Mg}_{0.2}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	1900℃、 2h	无	17.5	595	158	0.520	0.471
实施例 I-31	$\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{0.4}\text{La}_{1.5}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	1900℃、 2h	无	19.9	595	155	0.519	0.472
实施例 I-32	$\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.2}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	20.9	577	143	0.477	0.505
实施例 I-33	$\text{Ca}_{1.1}\text{La}_{1.9}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	17.7	579	149	0.484	0.500
实施例 I-34	$\text{Ca}_{1.1}\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	16.3	579	149	0.482	0.502

[0824]

实施例 I-35	$\text{Ca}_{1.1}\text{La}_{1.9}\text{Lu}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	8.9	578	151	0.471	0.507
实施例 I-36	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	无	21.6	571	138	0.464	0.513
实施例 I-37	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	1500℃ ×6h	26.3	572	135	0.465	0.514
实施例 I-38	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000℃、 0.08h	CaF_2 0.5重 量%、 1500℃ 、6h	25.5	568	138	0.459	0.517

[0825] 【表 6】

[0826] [表 I-6]

[0827]

晶面指数hkl	La被置换率x的荧光体的2θ											
	x=0.5		x=0.7		x=1.6		x=1.8		x=2.0			
	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值
110	12.332	12.326	12.351	12.343	12.363	12.392	12.347	12.380	12.356	12.397	12.356	12.397
001	18.207	18.204	18.154	18.153	17.965	17.964	17.962	17.968	17.912	17.927	17.912	17.927
220	24.792	24.798	24.827	24.833	24.915	24.931	24.891	24.907	24.924	24.943	24.924	24.943
211	26.823	26.833	26.804	26.819	26.749	26.746	26.737	26.735	26.739	26.728	26.739	26.728
310	27.770	27.780	27.809	27.819	27.925	27.930	27.895	27.903	27.934	27.944	27.934	27.944
221	30.916	30.936	30.916	30.933	30.905	30.900	30.895	30.883	30.900	30.888	30.900	30.888
311	33.397	33.416	33.402	33.420	33.417	33.408	33.401	33.387	33.409	33.399	33.409	33.399
410	36.462	36.480	36.515	36.533	36.698	36.680	-	36.644	36.900	36.698	36.900	36.698
002	36.852	36.889	36.750	36.783	36.387	36.389	36.411	36.398	36.346	36.313	36.346	36.313
420	39.673	39.692	39.731	39.750	39.919	39.911	39.883	39.872	39.945	39.931	39.945	39.931
411	41.041	41.061	41.064	41.084	41.136	41.129	41.130	41.098	41.148	41.128	41.148	41.128

[0828] 【表 7】
[0829] [表 I-7]
[0830]

实施例	Ca _{1.5x} La _{2.9-x} Ce _{0.1} Si ₆ N ₁₁ 的x值和Ca摩尔比		由XRD图算出的四方晶的晶格常数	
	x值	Ca摩尔比1.5x	a轴晶格常数	c轴晶格常数
实施例I-17	0.5	0.75	10.156	4.873
实施例I-18	0.7	1.05	10.141	4.887
实施例I-21	1.6	2.4	10.102	4.938
实施例I-22	1.8	2.7	10.112	4.937
实施例I-23	2	3	10.097	4.948

[0831] 【表 8】

[0832] [表 I-8]

[0833]

	添加组成(合成物质组成)	发光特性		
		色度坐标 值x	色度坐标 值y	平均显色指数
实施例I-39	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₆ N ₁₁ (x=0.5)	0.328	0.313	83

[0834] II. 本发明的荧光体 (II) 的实施例

[0835] 以下对本发明的荧光体 (II) 的实施例等进行说明。

[0836] [关于原料试剂]

[0837] 在荧光体的制造中使用与“I. 本发明的荧光体 (I) 的实施例”中所用的原料相同的市售原料。

[0838] [测定方法]

[0839] [发光光谱]

[0840] 发光光谱与“I. 本发明的荧光体 (I) 的实施例”同样地进行测定。

[0841] [发光峰的半峰宽]

[0842] 发光峰的半峰宽由利用上述方法得到的发光光谱算出。

[0843] [色度坐标]

[0844] x、y 色度学系统 (CIE1931 色度学系统) 的色度坐标与“I. 本发明的荧光体 (I) 的实施例”同样地测定。

[0845] [激发光谱的测定]

[0846] 激发光谱的测定与“I. 本发明的荧光体 (I) 的实施例”同样地进行。

[0847] [温度特性的测定]

[0848] 温度特性的测定使用如下装置按下述过程进行:所述装置具备作为发光光谱测定装置的大塚电子制 MCPD7000 多通道光谱测定装置、作为辉度测定装置的色彩辉度计 BM5A、工作台 (具备利用 Peltier 元件的冷却机构和利用加热器的加热机构) 和作为光源的 150W 氙灯。

[0849] 将装有荧光体试样的测定皿放在工作台上,使温度按照 20℃、25℃、60℃、100℃、135℃和 175℃阶梯性变化,确认荧光体的表面温度,接下来,用波长 455nm 的光 (该光是来

自光源经衍射光栅分光后取出的)激发荧光体,测定发光光谱。根据测定得到的发光光谱求出发光峰强度。此处,作为荧光体的激发光照射侧的表面温度的测定值,使用对温度测定值(由放射温度计和热电偶得到)进行校正后所得到的值。

[0850] 然后,由所得到的发光峰强度制作约 20℃~约 175℃的校正温度-发光强度曲线,从该校正温度-发光强度曲线读取 130℃和 25℃的发光强度的值 $I(130)$ 和 $I(25)$,算出温度特性 $I(130)/I(25)$ 。需要说明的是, $I(130)$ 和 $I(25)$ 与校正前的温度 130℃和 25℃的发光强度的差异不大。

[0851] [内部量子效率、外部量子效率以及吸收效率]

[0852] 荧光体的吸收效率 α_q 、内部量子效率 η_i 和外部量子效率 η_o 与“1. 本发明的荧光体(I)的实施例”同样地测定。

[0853] [实施例 II-1]

[0854] (荧光体原料用合金的制造)

[0855] 在氧浓度小于 1ppm、水蒸气浓度小于 1ppm 的高纯度氮气气氛的手套箱内,称量 Ce、La 和 Si 各原料金属(均使用金属单质),使得金属元素组成比为 Ce:La:Si=0.1:2.9:6(摩尔比)且总量为 2g,然后稍作混合。将所得到的原料金属的混合物导入电弧熔解炉(大亚真空株式会社制造的 ACM-C01P),将炉内抽真空到 1×10^{-2} Pa 后,导入氩气,在氩气气氛下对原料金属通约 100mA 的电流,使其熔融。在确认到熔融的金属由于电磁感应的原理而充分旋转后,停止施加电流,通过自然冷却而使其凝固,得到金属元素组成比为 Ce:La:Si=0.1:2.9:6(摩尔比)的荧光体原料用合金。通过带有能量分散型 X 射线分析装置的扫描电子显微镜(SEM-EDX;堀场制作所制 EX-250),确认到所得到的荧光体原料用合金为均匀的具有上述组成的合金。

[0856] 在与上述相同的手套箱内,使用氧化铝研钵和具有尼龙筛网的筛,粉碎荧光体原料用合金,得到粒径 37 μm 以下的合金粉末,将其用作氮化处理用原料。

[0857] (二次氮化工序)

[0858] (一次烧制)

[0859] 将 2g 得到的合金粉末填充到氮化硼制坩锅(内径 20mm)中,放置在热等静压装置(HIP)内。将装置内抽真空至 5×10^{-1} Pa 后,填充氮气至 11MPa,然后以 15℃/分钟的升温速度将炉内温度升温至 1050℃,增压到内压为 25MPa,对这些进行确认后,以 3℃/分钟将炉内温度从 1050℃升温至 1205℃,内压达到 27MPa。其后,将炉内温度在 1205℃保持 30 分钟,以 3℃/分钟升压,在炉内温度达到 1750℃、内压达到 33MPa 的时刻开始降温,结束氮化处理。

[0860] 在相同手套箱内使用氧化铝研钵和具有尼龙筛网的筛,对得到的氮化粉(含氮合金)进行粉碎,得到粒径 37 μm 以下的粉末,将其用作下述的二次烧制用原料(一次烧制物)。

[0861] (二次烧制)

[0862] 将约 1g 所得到的含氮合金(即一次烧制物)填充到氮化硼制坩锅(内径 20mm),设置在热等静压装置(HIP)内。将装置内抽真空 5×10^{-1} Pa 后,填充氮气至 25MPa,然后以 15℃/分钟将炉内温度升温至 1300℃,接下来,以 10℃/分钟将炉内温度从 1300℃升温至 2000℃,此时内压达到 90MPa。将炉内温度在 2000℃保持 3 小时后,开始降温,结束烧制。

[0863] 在与上述相同的手套箱内,使用氧化铝研钵对得到的烧制物进行粉碎,由此得到荧光体。

[0864] (发光特性的测定)

[0865] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 12,发光强度、发光峰值波长、半峰宽、CIE 色度坐标等发光特性列于表 II-3。

[0866] 由图 12 可知,对于使用合金作为原料制造出的本实施例的 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 荧光体来说,其发光光谱具有二个发光峰,低波长侧的峰明显高于比其长约 45nm 的高波长侧的峰。

[0867] 并且,在本实施例中测定得到的发光光谱中,表示高波长侧的峰值高度 / 低波长侧的峰值高度之比的 $I(\text{B})/I(\text{A})$ 值较低,为 0.852。

[0868] 本实施例的 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 荧光体具有上述那样的发光光谱,因此具有呈现出黄绿色发光色的特征。

[0869] [实施例 II-2]

[0870] (荧光体原料用合金的制造)

[0871] 在与实施例 II-1 的(荧光体原料用合金的制造)同样的条件下制造合金粉末。需要说明的是,与实施例 II-1 同样,粉末的称量、填充等各工序全部在能够保持水分为 1ppm 以下、氧为 1ppm 以下的氮气气氛的手套箱中进行操作。

[0872] (二次氮化工序)

[0873] (一次烧制)

[0874] 将约 0.7g 该合金粉末装入氮化硼制坩锅中,将其放置在石墨电阻加热方式的电炉中,按以下要点进行烧制。即,首先利用涡轮分子泵使烧制气氛为真空,以每分钟 20℃ 的速度从室温加热到 800℃,在 800℃ 导入纯度为 99.999 体积%的氮气,使压力为 0.92MPa,以每分钟 3℃ 的速度升温至 1500℃,在 1500℃ 保持 58.5 小时,由此进行一次烧制。将所得到的烧制物在与上述相同的手套箱内进行粉碎,得到粉末(一次烧制物)。

[0875] (二次烧制)

[0876] 对该一次烧制物,在以下的条件进行二次氮化工序。即,将上述一次烧制中的从 800℃ 开始的温度程序变更为以每分钟 1.5℃ 的速度升温至 1500℃、在 1500℃ 保持 3 小时、每分钟 15℃ 的速度从 1500℃ 升温至 1750℃、在 1750℃ 保持 7 小时的程序,除此以外,在与上述一次烧制同样的条件下进行制造,由此得到本实施例的荧光体。

[0877] (发光特性的测定)

[0878] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 12,发光特性列于表 II-3。

[0879] 并且,在本实施例测定得到的发光光谱中,表示高波长侧的峰值高度 / 低波长侧的峰值高度之比的 $I(\text{B})/I(\text{A})$ 非常低,为 0.816。

[0880] 另外,本实施例中得到的荧光体显示绿色的发光。

[0881] 此外,本实施例中得到的荧光体的温度特性 $I(130)/I(25)$ 为 74%。

[0882] 另外,对本实施例中得到的荧光体,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线(1.54184Å)测定粉末 X 射线衍射图。将其结果与不使用合金作为荧光体原料所制造的参考例 II-1 的荧光体(后述)进行比较时,可知,使用合金作为荧光体原料所制造的本实施例的荧光体中的杂质相极少,得到了 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 结晶结构的单一相。并且,本实施例的荧光体中,在 2θ 值为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范

围内的最高峰（代表杂质相的峰）的强度与目标相的 001 面的峰强度之比较小，为 0.027。

[0883] [实施例 II-3]

[0884] 在实施例 II-2 的二次烧制中，将超过 800℃ 的烧制温度程序变更为以每分钟 0.27℃ 的速度从 800℃ 升温至 1500℃、在 1500℃ 保持 58.5 小时、以每分钟 15℃ 的速度从 1500℃ 升温至 1750℃、在 1750℃ 保持 39 小时的程序，除此以外，在与实施例 II-2 同样的条件下进行制造，由此得到本实施例的荧光体。

[0885] 对得到的荧光体，按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 12，发光特性列于表 II-3。

[0886] 另外，在本实施例测定得到的发光光谱中，表示高波长侧的峰值高度 / 低波长侧的峰值高度之比的 $I(B)/I(A)$ 值非常低，为 0.845。

[0887] 此外，本实施例中得到的荧光体显示出绿色的发光。

[0888] 并且，本实施例中得到的荧光体的温度特性 $I(130)/I(25)$ 为 68%。

[0889] 另外，对本实施例中得到的荧光体测定量子效率，其结果，内部量子效率为 53.4%、吸收效率为 82.0%、外部量子效率为 43.8%。

[0890] 另外，对本实施例中得到的荧光体，使用 CuK α 射线（1.54184Å）测定粉末 X 射线衍射图。其结果见图 13。在图 13 中，粉末 X 射线衍射图的峰标上有四方晶的指数。与不使用合金作为荧光体原料所制造的参考例 II-1 的荧光体（后述）进行比较时，可知，使用合金作为荧光体原料所制造的本实施例的荧光体中的杂质相极少，得到了 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 结晶结构的单一相。另外，在本实施例的荧光体中， 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内的最高峰（代表杂质相的峰）的强度与在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内的存在的目标相的 001 面的峰强度之比（即峰强度比 I）较小，为 0.027。

[0891] 另外，由实施例 II-1 ~ II-3 的发光光谱可知，使用合金作为荧光体原料来制造不含有 Ca 等 A 元素的荧光体时，其发光色为黄绿色。

[0892] [实施例 II-4]

[0893] （作为荧光体原料之一的 CaSiN_2 的制造）

[0894] 首先，按以下要点合成 CaSiN_2 粉末。将氮化钙粉末（ Ca_3N_2 ）和氮化硅粉末以 1:0.946 的重量比例进行称量，利用研棒和研钵进行 10 分钟的混合后，将所得到的混合物装入氮化硼制坩锅中。需要说明的是，粉末的称量、混合、填充等各工序全部在能够保持水分为 1ppm 以下、氧为 1ppm 以下的氮气气氛的手套箱中进行操作。然后，将装有混合物的氮化硼制坩锅放置在石墨电阻加热方式的电炉中，按以下要点进行烧制。即，首先利用扩散泵使烧制气氛为真空，以每分钟 20℃ 的速度从室温加热到 800℃，在 800℃ 导入纯度为 99.999 体积 % 的氮气，使压力为 0.92MPa，以每分钟 15℃ 的速度升温至 1750℃，在 1750℃ 保持 2 小时，进行烧制。将烧制后得到的试样在相同的手套箱内进行粗粉碎，得到作为原料之一的 CaSiN_2 粉。

[0895] （荧光体原料用合金的制造）

[0896] 在实施例 II-1 的（荧光体原料用合金的制造）中，改变各原料金属的称量值，使得金属元素组成比为 Ce:La:Si=1:4:10（摩尔比），除此以外，与实施例 II-1 同样地进行操作，得到金属元素组成比为 Ce:La:Si=1:4:10（摩尔比）的 $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 合金（荧光体原料用合金）的粉末。

[0897] (二次氮化工序)

[0898] 对上述得到的 $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 合金粉末、氮化镧粉末、氮化硅粉末以及 CaSiN_2 粉末在与实施例 II-1 相同的手套箱内进行称量和混合,使得 $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 合金粉末的 Ce 摩尔数、氮化镧粉末的 La 摩尔数、 CaSiN_2 粉末的 Ca 摩尔数以及(氮化硅粉末的 Si 摩尔数 + $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 合金粉末的 Si 摩尔数)的值分别与表 II-1 的添加组成的 Ce、La、Ca、Si 的各摩尔数成比例。

[0899] 将得到的混合物中的约 0.7g 装入氮化硼制坩锅,将该氮化硼制坩锅放置在石墨电阻加热方式的电炉中,利用涡轮分子泵使烧制气氛为真空,以每分钟 20°C 的速度从室温加热至 800°C ,在 800°C 导入纯度为 99.999 体积 % 的氮气,使压力为 0.92MPa,以每分钟 3°C 的速度升温至 1580°C ,在 1580°C 保持 57 小时后,以每分钟 22°C 的速度从 1580°C 升温至 2000°C ,在 2000°C 保持 5 分钟,由此进行烧制。在与上述相同的手套箱内,使用氧化铝研钵对所得到的荧光体进行粉碎,得到本实施例的荧光体粉末。

[0900] (发光特性的测定)

[0901] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 14,发光特性列于表 II-3。

[0902] 可知,本实施例的荧光体显示高发光强度,与不含有 Ca 等 A 元素的实施例 II-1 ~ II-3 的荧光体相比,发光峰红移,并且半峰宽变大,为 140nm,本实施例的荧光体为能有助于显色性提高的黄色荧光体。

[0903] 另外,对本实施例中得到的荧光体,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($1.54184\text{\AA}$) 测定粉末 X 射线衍射图。其结果见图 13。由图 13 可知,通过使用合金作为荧光体原料,可以得到杂质相极少的四方晶 P4bm 或其类似结构的单一相。并且,在本实施例的荧光体中,在 2θ 为 $21^\circ \sim 24^\circ$ 的范围内的最高峰(代表杂质相的峰)的强度与在 2θ 为 $17^\circ \sim 20^\circ$ 的范围内存在的目标相的 001 面的峰强度之比(即峰强度比 I)较小,为 0.028。

[0904] 另外,对本实施例中得到的荧光体利用氧氮分析仪进行了分析,其结果,上述式 [II] 中的 O(氧)的摩尔比(相当于 y+w1)为 0.24, N(氮)的摩尔比(相当于 11-y-w1)为 11.76。

[0905] [实施例 II-5]

[0906] 对实施例 II-4 中得到的荧光体粉末(一次烧制物)在如下条件下进行二次烧制。

[0907] 将荧光体用原料替换为实施例 II-4 的荧光体粉末,从 800°C 开始的温度程序为以每分钟 20°C 的速度升温至 1200°C ,然后以每分钟 13°C 的速度升温至 1580°C ,在 1580°C 保持 6 小时,除此以外,与实施例 II-4(二次氮化工序)进行同样的操作,得到本实施例的荧光体。

[0908] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 14,发光特性列于表 II-3。由图 14 可知,进行再烧制处理时,发光强度得到提高。

[0909] [实施例 II-6 ~ II-8]

[0910] 将实施例 II-5 中的荧光体原料替换为在实施例 II-4 的荧光体粉末中分别添加 0.45 重量%、0.9 重量%以及 1.36 重量%的 MgF_2 并进行混合而成的物质,除此以外,与实施例 II-4(二次氮化工序)的工序同样地进行操作,分别得到实施例 II-8、II-6、II-7 的荧光体粉末。

[0911] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 14,发光

特性列于表 II-3。可知,通过在作为熔剂的 MgF_2 适量存在的状态下进行氮化处理工序,发光强度得到提高。

[0912] [实施例 II-9、II-10]

[0913] 将实施例 II-4 中得到的荧光体粉末(一次烧制物)(实施例 II-9)和实施例 II-6 中得到的荧光体粉末(二次烧制物)(实施例 II-10)各称量约 0.7g。将它们分别装入氮化硼坩锅中,导入钼制加热器的电炉中,抽真空至约 8MPa 后,将含氢气的氮气(氢气:氮气=4:96(体积比))导入直至常压,一边以 0.5L/分钟通入含 4% 氢的氮气,一边以每分钟 5℃ 的升温速度升温至 1400℃,在 1400℃ 加热 1 小时,由此进行氮-氢处理(再烧制工序)。将所得到的荧光体粉末轻轻粉碎后,分别得到实施例 II-9 和实施例 II-10 的荧光体。

[0914] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光特性列于表 II-3。由该结果可知,通过进行氮-氢处理,发光强度得到提高。可认为,这是由于活化元素 Ce 的还原状态发生变化而对发光产生了良好影响。

[0915] [实施例 II-11、II-12]

[0916] 在实施例 II-3 中进行二次烧制时,除了一次烧制物以外,还添加与实施例 II-4 中制造的相同的 CaSiN_2 粉末,进行混合,然后进行二次氮化工序,除此以外,进行与实施例 II-3 同样的操作,制造荧光体。

[0917] 需要说明的是,在混合一次烧制物和 CaSiN_2 粉末时,调整含氮合金和 CaSiN_2 粉末的重量比,使得达到表 II-1 中记载的添加组成 $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (实施例 II-11)、 $\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (实施例 II-12)。如此,得到实施例 II-11 和实施例 II-12 的荧光体粉末。

[0918] 对得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定出的发光特性列于表 II-3。由该结果可知,使用合金作为荧光体原料来制造黄绿色发光的荧光体的过程中,通过添加 Ca,能够变为黄色发光。

[0919] 此外,实施例 II-11 的荧光体的温度特性 $I(130)/I(25)$ 为 65%。

[0920] [实施例 II-13]

[0921] 在实施例 II-1(荧光体原料用合金的制造)中,追加 Ca 金属作为原料金属,将金属元素的添加组成比变为 $\text{Ce}:\text{Ca}:\text{La}:\text{Si}=0.1:0.2:2.8:6$ (摩尔比),除此以外,与实施例 II-1 进行同样的操作,制造 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Si}_6$ 合金。

[0922] 接着,以所得到的合金为原料,在与实施例 II-1 同样的条件下进行一次烧制、二次烧制以及粉碎,由此得到添加组成为 $\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.8}\text{O}_{0.2}$ 的氧氮化物荧光体粉末。

[0923] 对得到的荧光体,按照上述方法测定发光特性。测定出的发光特性列于表 II-3。另外,本实施例中得到的荧光体显示黄色发光。

[0924] [实施例 II-14]

[0925] 将实施例 II-2 中得到的添加组成为 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 的荧光体粉末和蓝色发光 GAN 系 LED 芯片(Cree 社制造的 460EZ)组合,制造白色发光装置。需要说明的是,为了分散、封装上述的荧光体粉末,使用封装材料有机硅树脂(信越化学工业制造的 SCR-1011)和分散材料(德山制 QS-30)。实施例 II-2 的荧光体粉末:封装材料:分散材料的重量比分别为 5.1:97.0:3.0,将这些材料的混合物在 70℃ 加热 1 小时后,在 150℃ 加热 5 小时,使其固化,由此形成含荧光体部,得到表面安装型白色发光装置。

[0926] 所得到的发光装置产生的发光光谱见图 15,其光谱特性列于表 II-4。由表 II-4 的色度坐标 x 值和 y 值可知,仅本荧光体一种就能容易地实现白色发光。

[0927] 另外,认为尽管所得到的发光装置的平均显色指数为 65,但当使色度坐标的 x 值接近 0.45 左右、y 值接近 0.41 左右时,其平均显色指数提高。

[0928] [参考例 II-1]

[0929] 在实施例 II-4(二次氮化工序)中,不使用合金,将氧化铈粉末、氮化镧粉末、氮化硅粉末以及 CaSiN_2 粉末以表 II-1 的称量值进行称量、混合,将所得到的混合物用作荧光体原料,将从 800℃ 开始的烧制用温度程序变更为以每分钟 22℃ 的速度升温至 2000℃、在 2000℃ 保持 5 分钟的程序,除此以外,进行与实施例 II-4(二次氮化工序)同样的操作,得到参考例 II-1 的荧光体粉末。

[0930] 另外,对本参考例中得到的荧光体,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线 ($1.54184\text{\AA}$) 测定粉末 X 射线衍射图。其结果见图 13。由图 13 可知,不使用合金作为荧光体原料制造荧光体的情况下,也可得到作为主相的四方晶 P4bm 或其类似结构,但与使用合金作为荧光体原料制造出的荧光体相比杂质相有增多的倾向。从 La 向 Ca 置换的置换率 x 越低,越会观察到该倾向。本参考例 (x=0.5) 的荧光体的粉末 X 射线衍射图的 2θ 值为 $21 \sim 24^\circ$ 的范围内的最高峰 (杂质相的峰) 强度与目标相的 001 面的峰强度之比为 0.118,与使用合金作为荧光体原料所制造的荧光体相比,本参考例的荧光体的该比值较大。

[0931] 对本参考例中得到的荧光体,按照上述要点测定发光特性。测定得到的发光光谱见图 14,发光特性列于表 II-3。可知,实施例 II-2 ~ II-8 制造的本发明的荧光体与不使用合金作为荧光体原料的本参考例的荧光体相比,发光强度显著变高。

[0932] 【表 9】

[0933] [表 II-1]

	添加组成(合成物质组成)	
	参考例II-1	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
[0934]	实施例II-1~II-3	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0)
	实施例II-4~II-10	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
	实施例II-11	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
	实施例II-12	$\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.9)
	实施例II-13	$\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.8}\text{O}_{0.2}$ (x=0.2)

[0935] ※ 在表 II-1 中, x 表示式 [II] 中的 x 的值。

[0936] 【表 10】

[0937] [表 II-2]

	各原料的添加重量(g)			
	CeO_2	LaN	Si_3N_4	CaSiN_2
[0938] 参考例II-1	0.041	0.933	0.599	0.176

[0939] 【表 11】

[0940] [表 II-3]

实施 例	一次烧制 (二次氮化工序)				二次烧制 (二次氮化工序)				N ₂ -H ₂ 处理条件 (再烧制工序)				460nm激发下发光特性				
	添加原料	气 氛	压力 (MPa)	烧制温度×时间	添加原料	气 氛	压力 (MPa)	烧制温度× 时间	熔剂 (种类、 添加 量)	添加原 料	压力	烧制温 度×时 间	发光强 度/a.u.	发 光 峰 波 长/nm	半峰宽 /nm	CIE色度坐标	
																x	y
参考 例II-1	※参照表II-2	N ₂	0.92	2000℃×0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.451	571	142	0.461	0.512
实施 例II-1	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	27	1205℃×0.5h	一次烧 制物	N ₂	90	2000℃×3h	-	-	-	-	0.235	533	125	0.401	0.543
实施 例II-2	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500℃×58.5h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1750℃×7h	-	-	-	-	0.593	533	118	0.407	0.553
实施 例II-3	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500℃×58.5h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1750℃×39h	-	-	-	-	0.630	536	122	0.415	0.548
实施 例II-4	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+2000℃ ×0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.662	574	140	0.465	0.514
实施 例II-5	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+2000℃ ×0.08h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1580℃×6h	-	-	-	-	0.731	568	137	0.462	0.516
实施 例II-6	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+2000℃ ×0.08h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1580℃×6h	MgF ₂ 0.9重 量%	-	-	-	0.764	564	137	0.457	0.520
实施 例II-7	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+2000℃ ×0.08h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1580℃×6h	MgF ₂ 1.36重 量%	-	-	-	0.760	561	135	0.454	0.523
实施 例II-8	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+ 2000℃×0.08h	一次烧 制物	N ₂	0.92	1580℃×6h	MgF ₂ 0.45重 量%	-	-	-	0.728	564	138	0.458	0.519
实施 例II-9	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580℃×57h+2000℃ ×0.08h	-	-	-	-	-	一次烧 制物	常压	1400℃ ×1h	0.796	561	135	0.461	0.519

[0941]

[0942]

实施 例	$\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 合金 + $\text{LaN}+\text{Si}_3\text{N}_4+\text{CaSiN}_2$	N_2	0.92	$1580^\circ\text{C}\times 57\text{h}+2000^\circ\text{C}\times 0.08\text{h}$	一次烧 制物	N_2	0.92	$1580^\circ\text{C}\times 6\text{h}$	MgF_2 0.9重 量%	一次烧 制物	常压	$1400^\circ\text{C}\times 1\text{h}$	0.802	556	134	0.453	0.524
实施 例 II-10																	
实施 例 II-11	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6$ 合金	N_2	0.92	$1500^\circ\text{C}\times 58.5\text{h}$	一次烧 制物+ CaSiN_2	N_2	0.92	$1750^\circ\text{C}\times 39\text{h}$	-	-	-	-	0.541	558	133	0.443	0.529
实施 例 II-12	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6$ 合金	N_2	0.92	$1500^\circ\text{C}\times 58.5\text{h}$	一次烧 制物 + CaSiN_2	N_2	0.92	$1750^\circ\text{C}\times 39\text{h}$	-	-	-	-	0.468	573	145	0.466	0.505
实施 例 II-13	$\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{La}_{2.8}\text{Si}_6$ 合金	N_2	27	$1205^\circ\text{C}\times 0.5\text{h}$	一次烧 制物	N_2	90	$2000^\circ\text{C}\times 3\text{h}$	-	-	-	-	0.420	540	127	0.425	0.538

[0943] 【表 12】

[0944] [表 II-4]

[0945]

实施例	添加组成(合成物质组成)	发光特性	
		色度坐标值x	色度坐标值y
实施例II-14	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	0.300	0.327

[0946] 【工业实用性】

[0947] 本发明可在产业上的任意的领域使用,能够适合地在例如照明、图像显示装置等使用光的领域使用。尤其,在一般照明用 LED 中特别适于实现高输出功率的灯、尤其是高辉度、高显色、色温度较低的电灯泡色用白色 LED 的目的。

[0948] 以上使用特定的方式对本发明进行详细的说明,但本领域技术人员清楚,可以在不脱离本发明的意图和范围的前体下进行各种变化。

[0949] 另外,本申请基于 2007 年 4 月 18 日提出的日本专利申请(日本特愿 2007-109270),以引用的方式援用其全部内容。

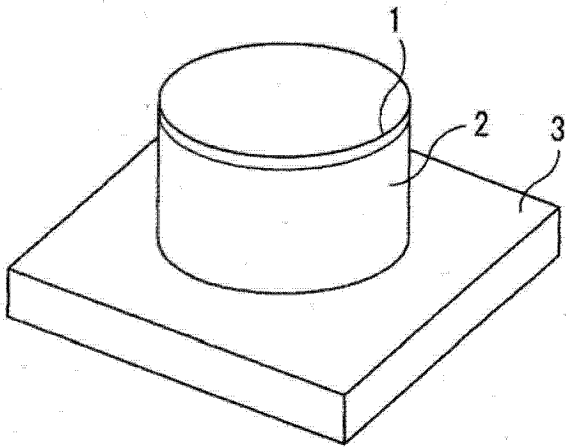


图 1

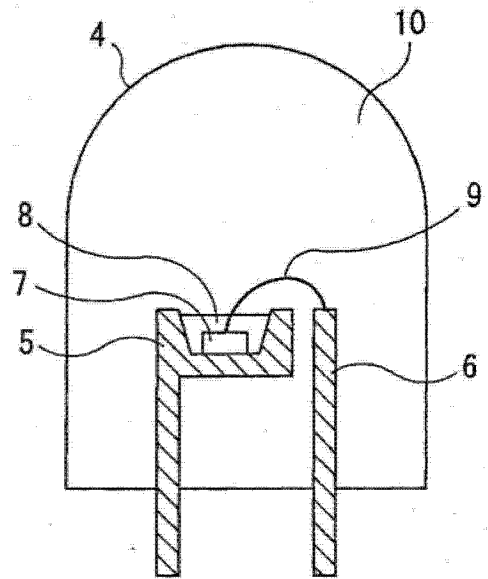


图 2(a)

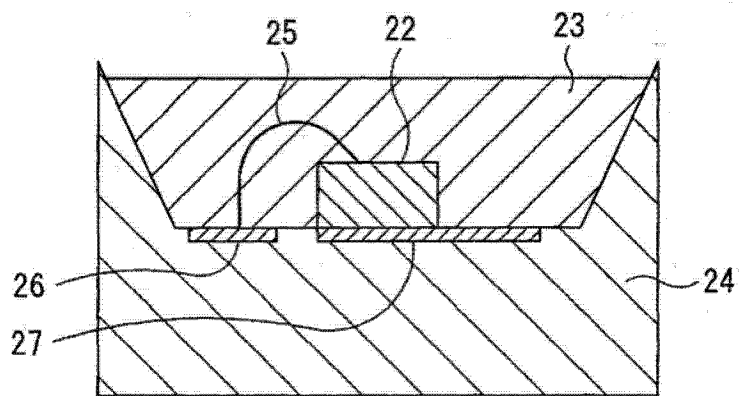


图 2(b)

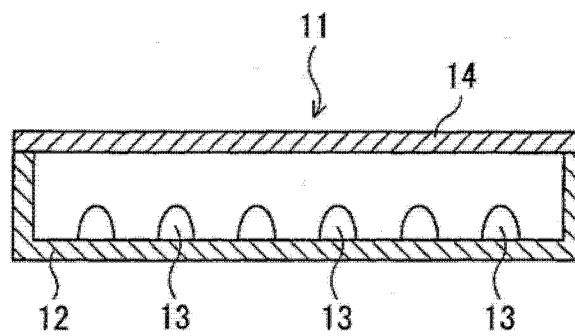


图 3

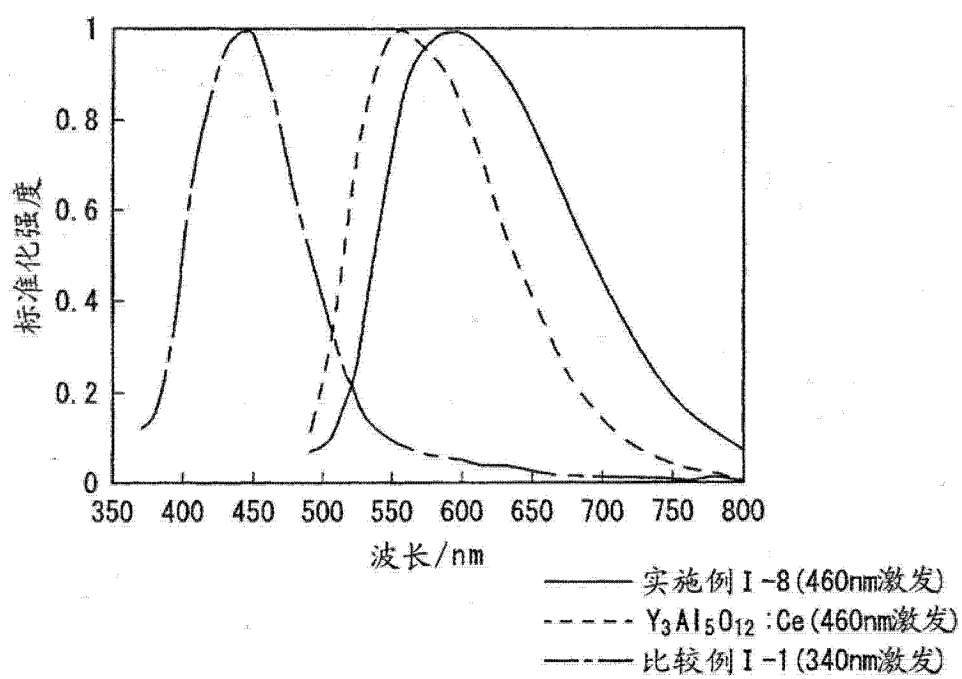


图 4

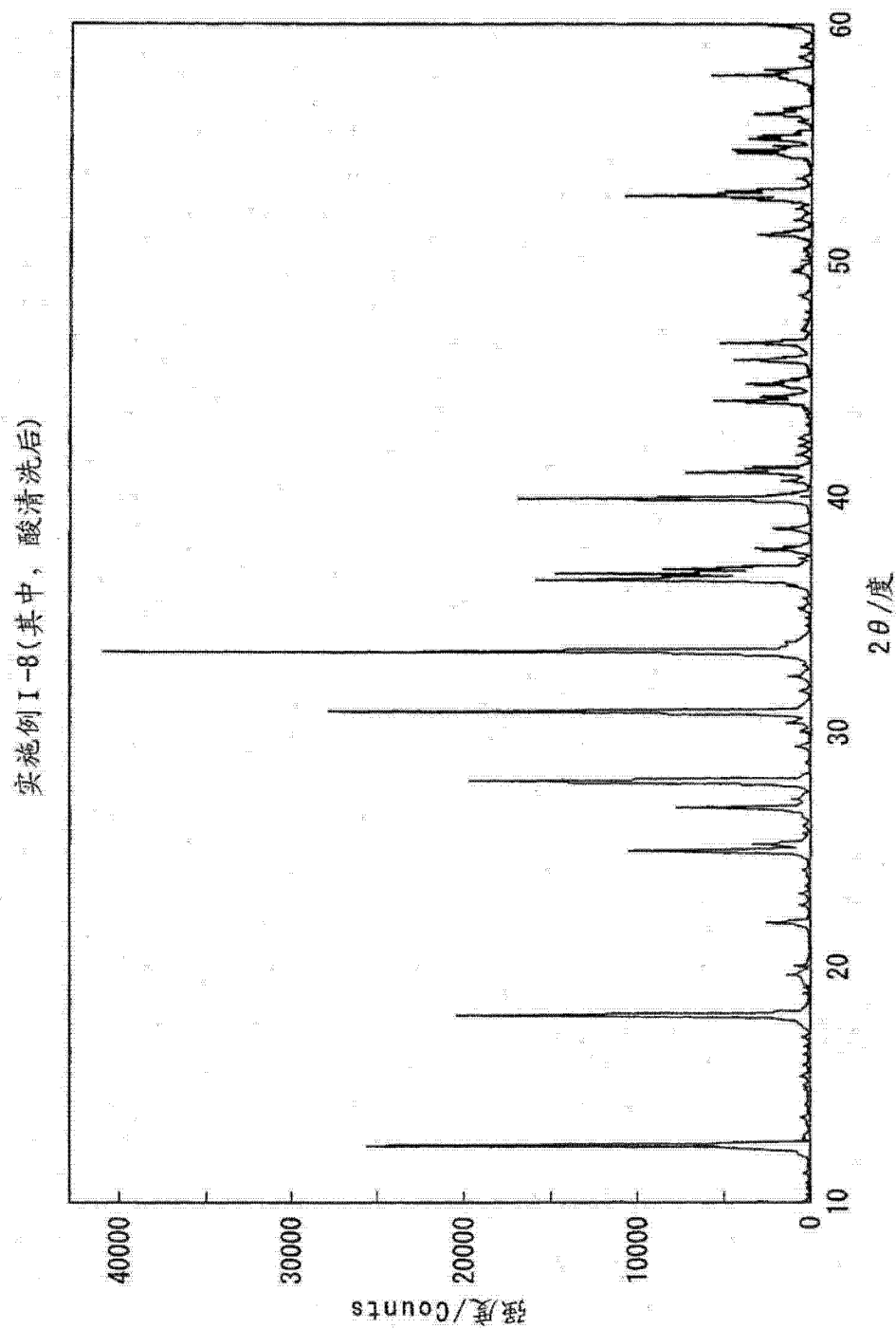


图 5

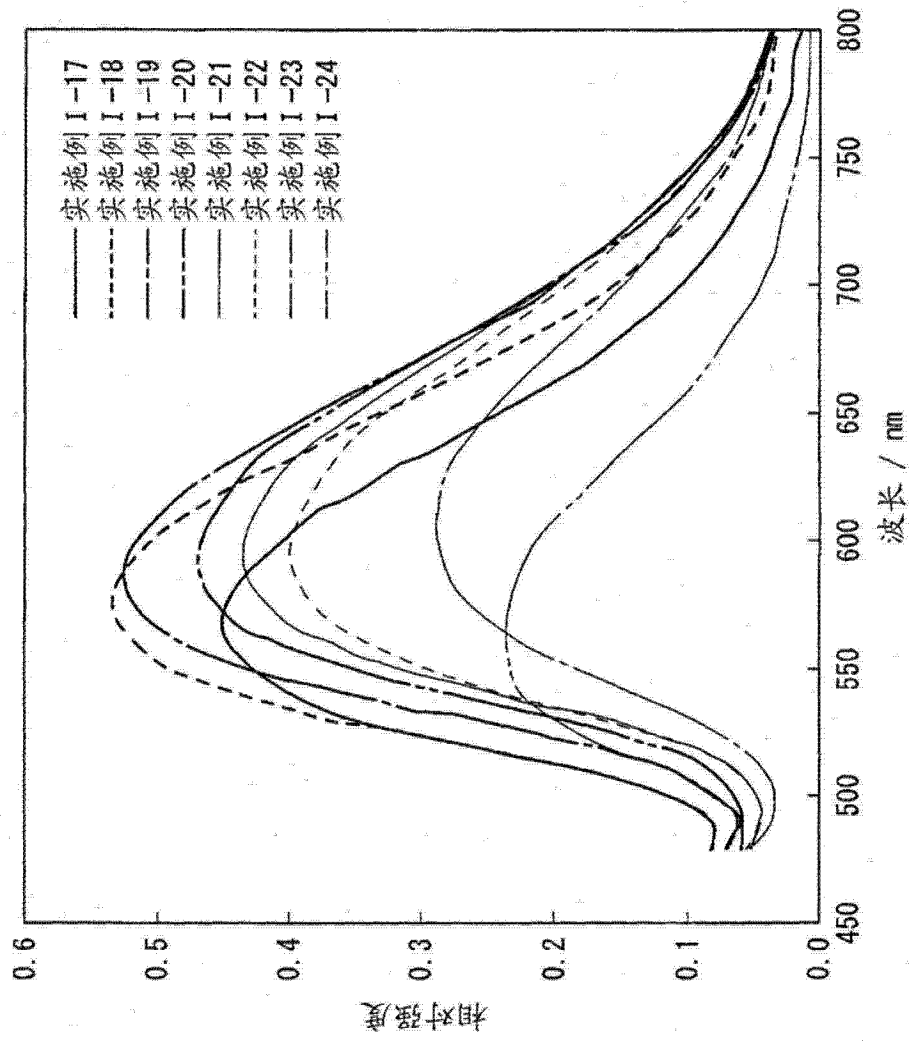


图 6

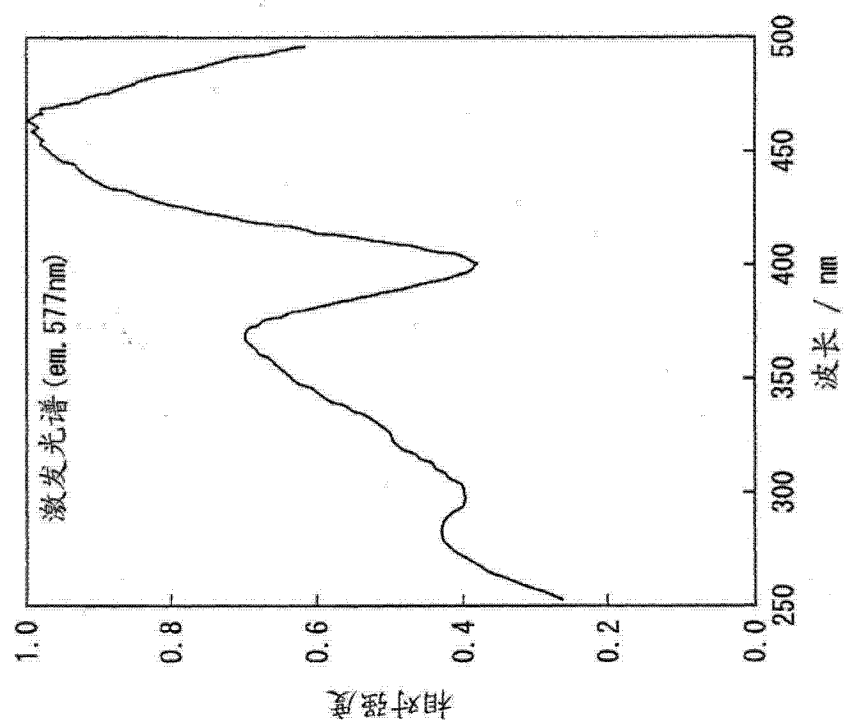


图 7(a)

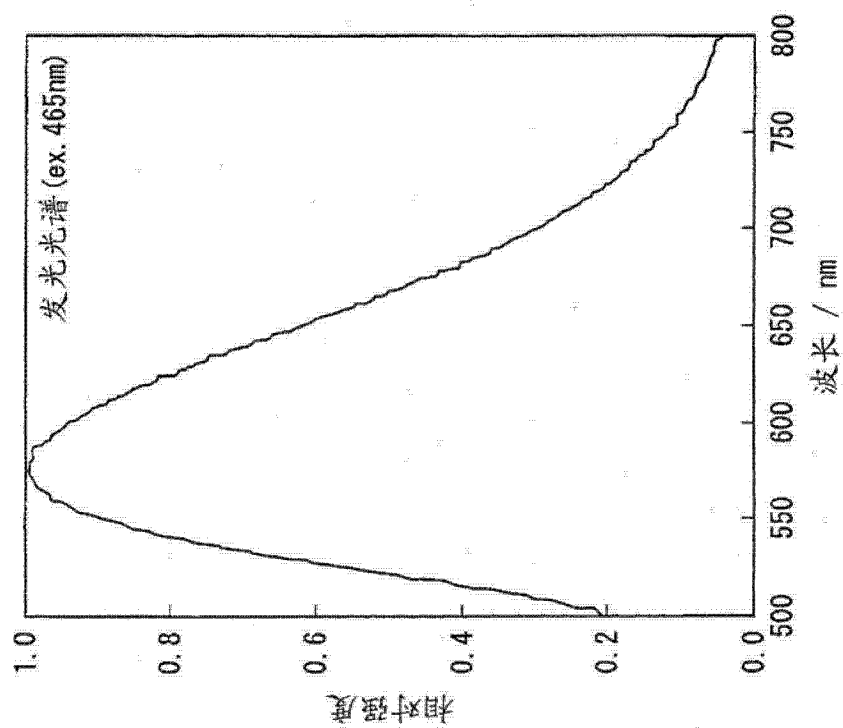
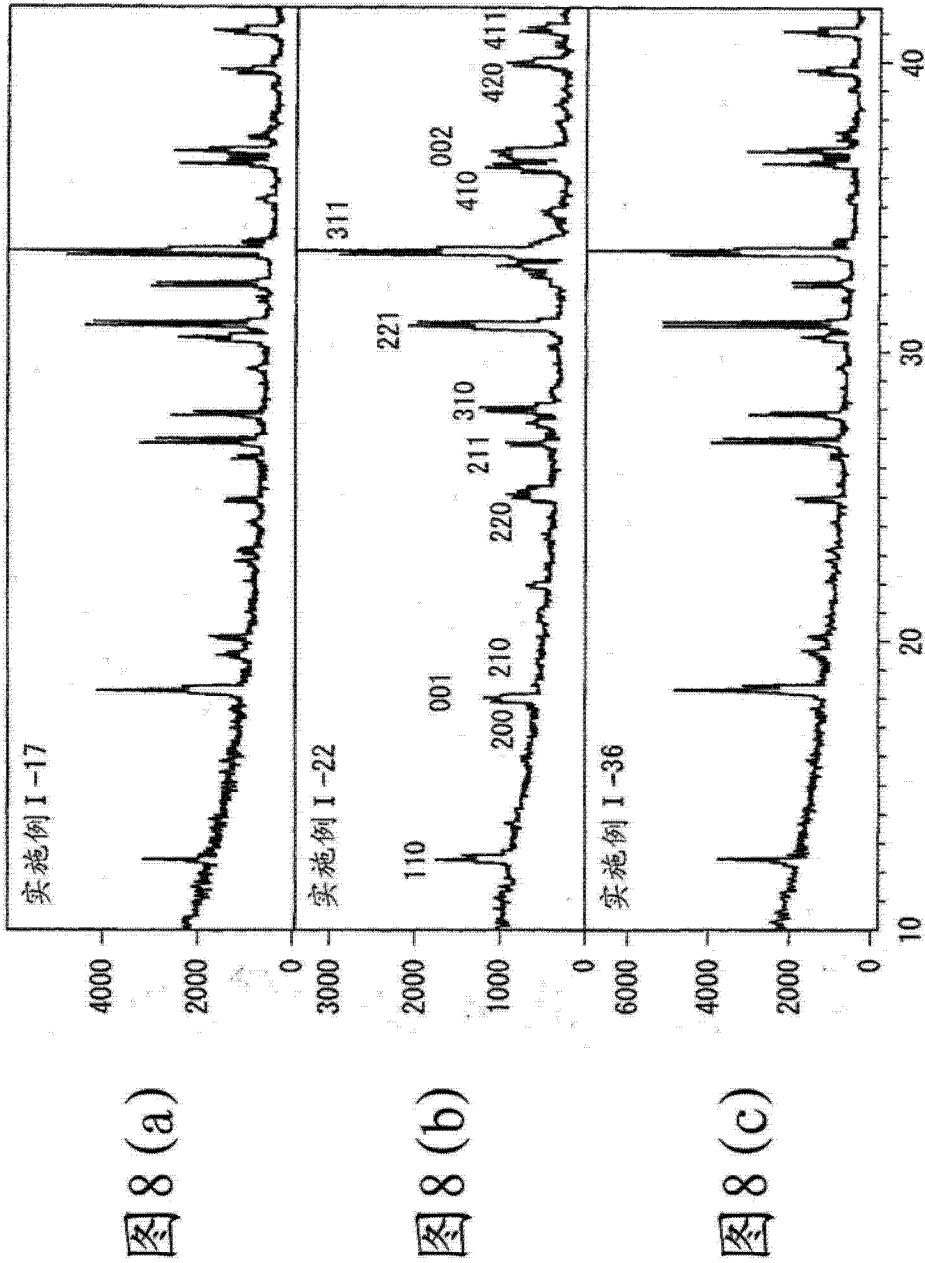


图 7(b)



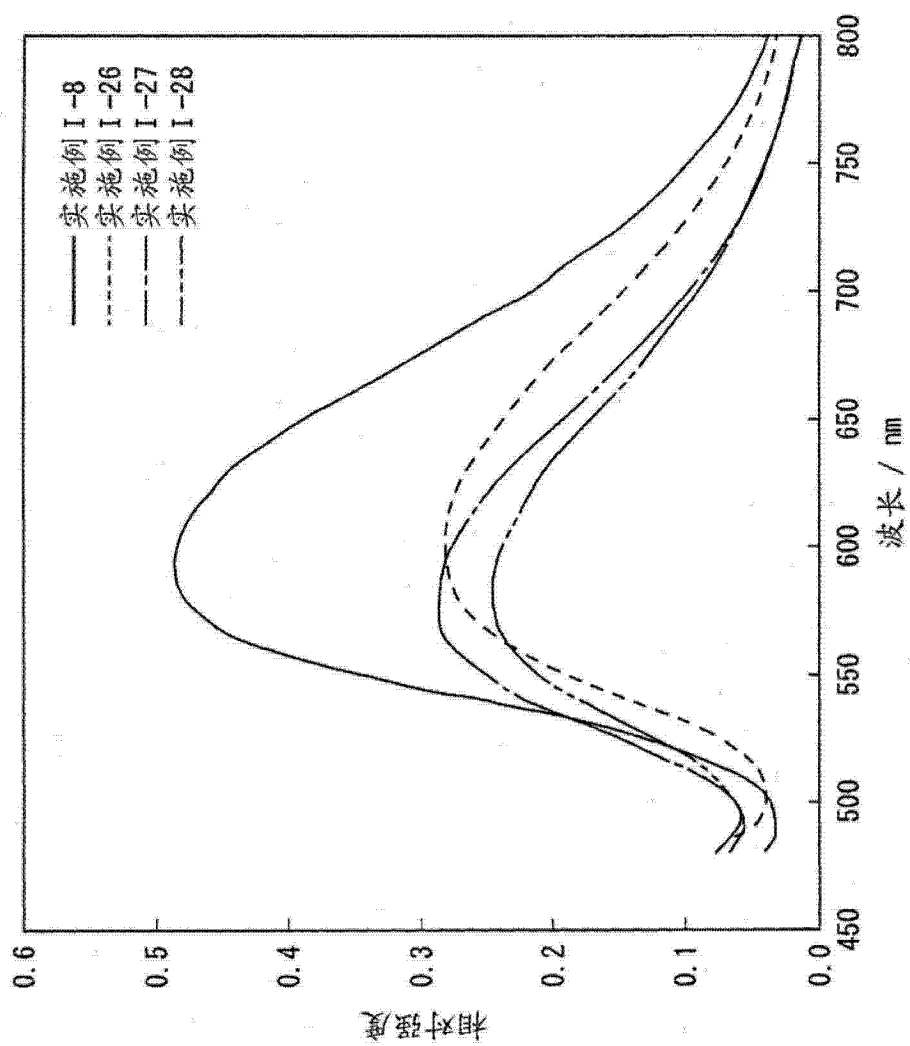


图 9

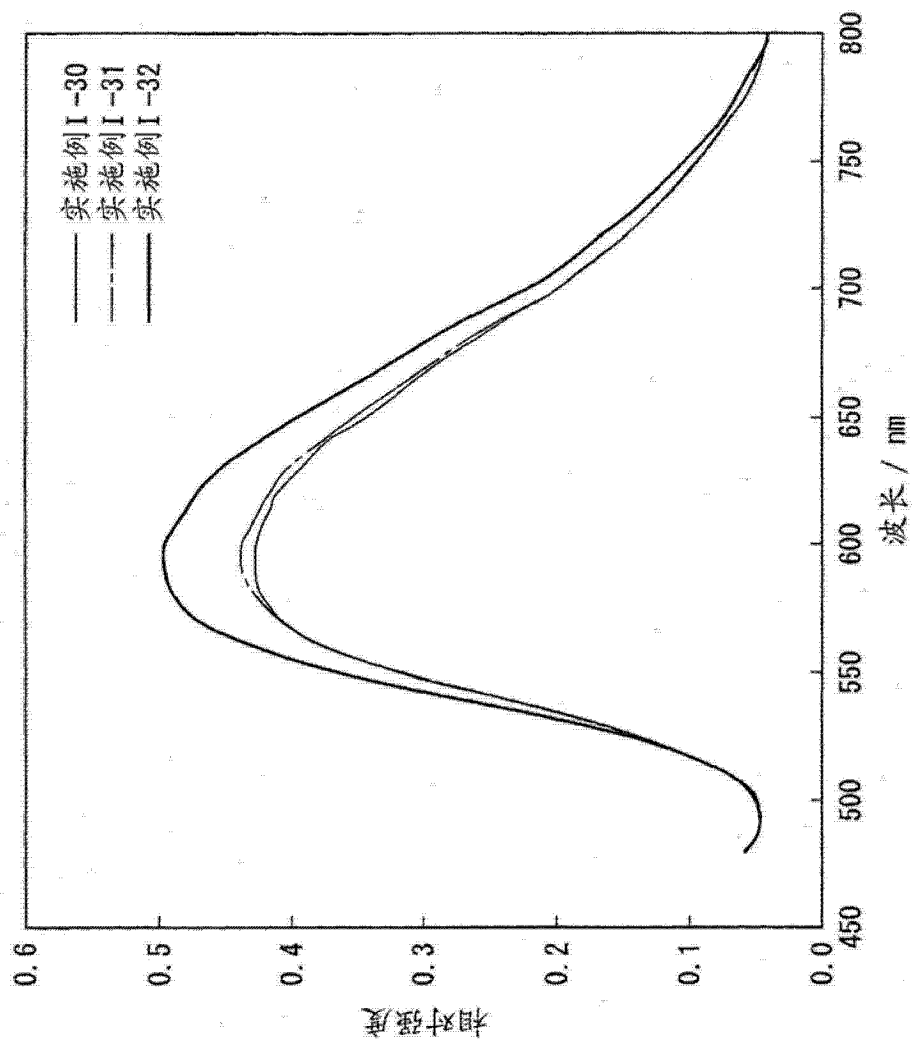


图 10

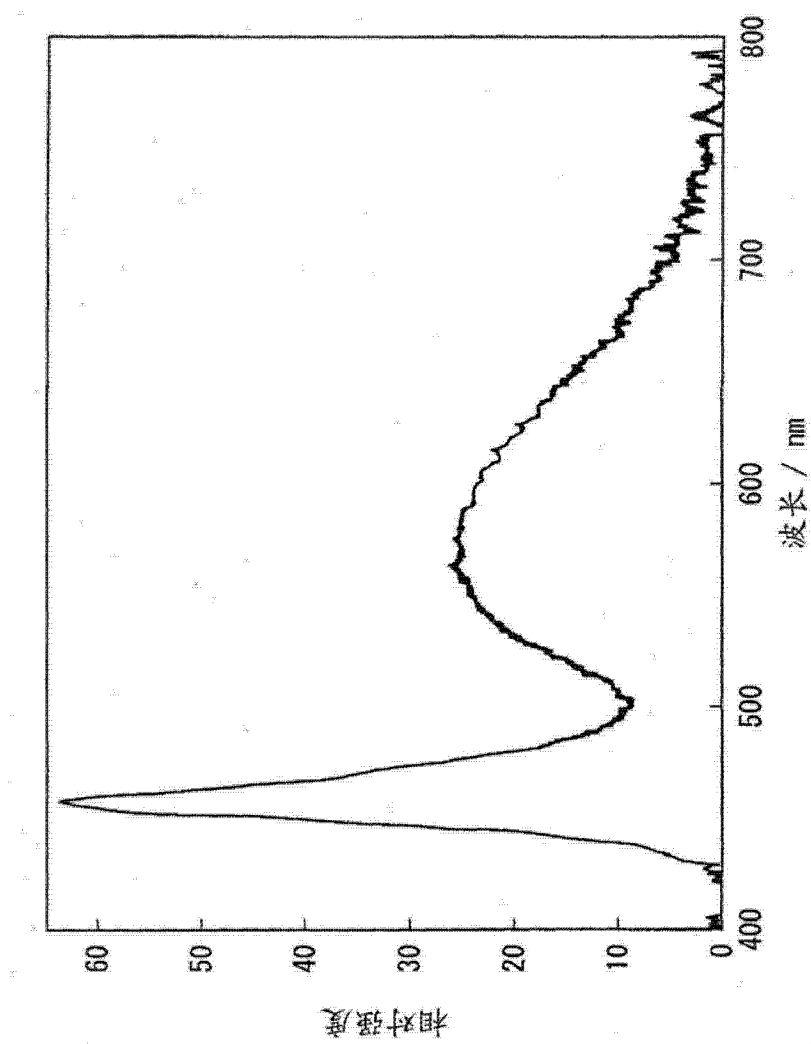


图 11

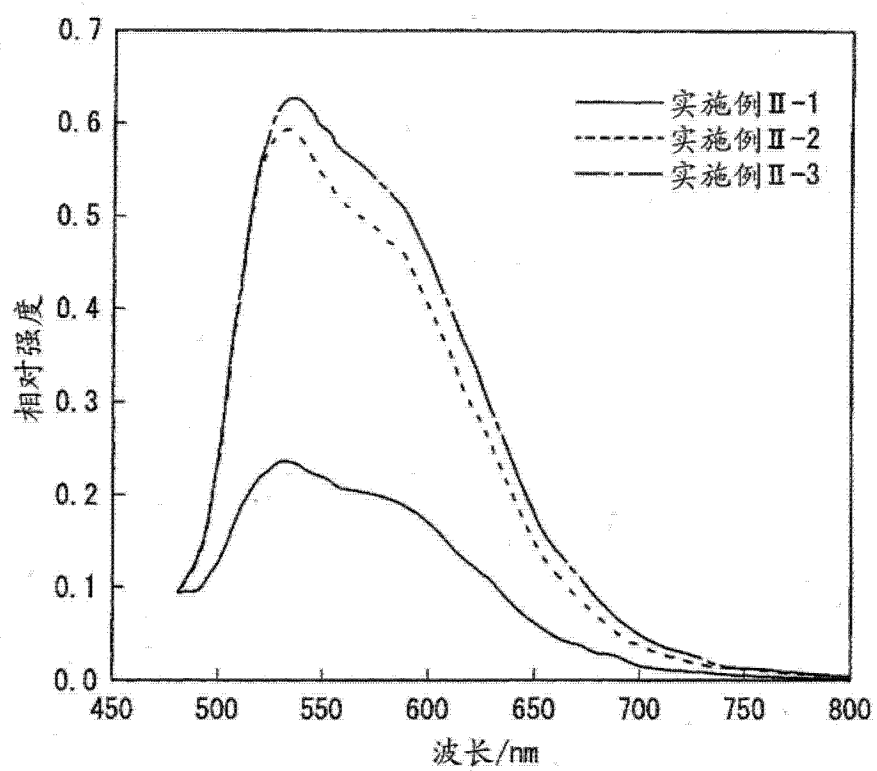


图 12

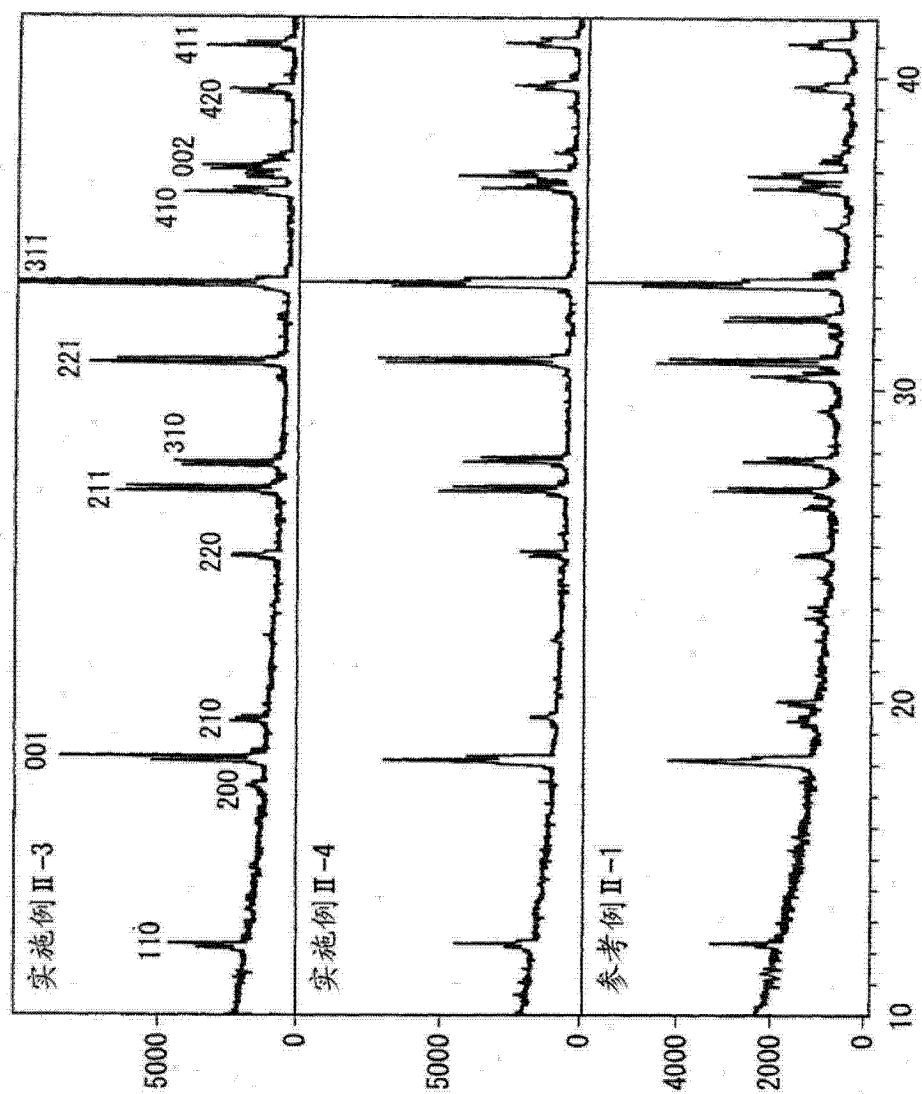


图 13

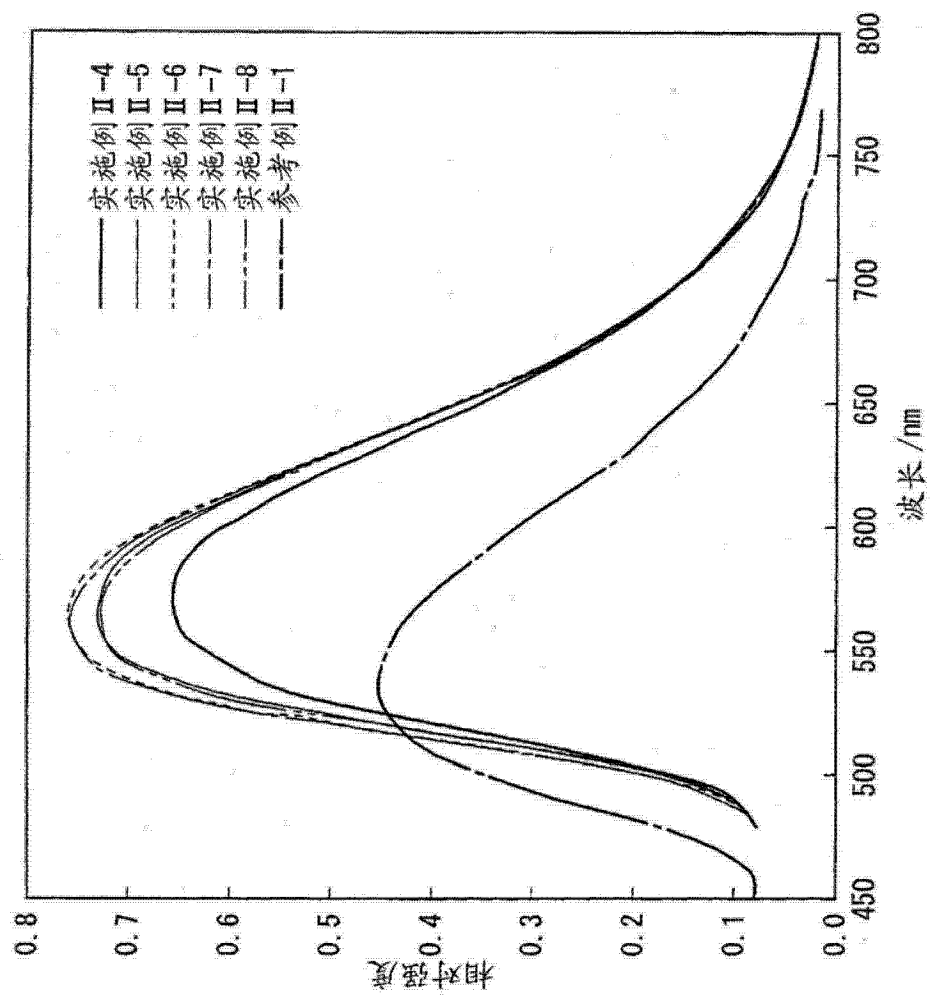


图 14

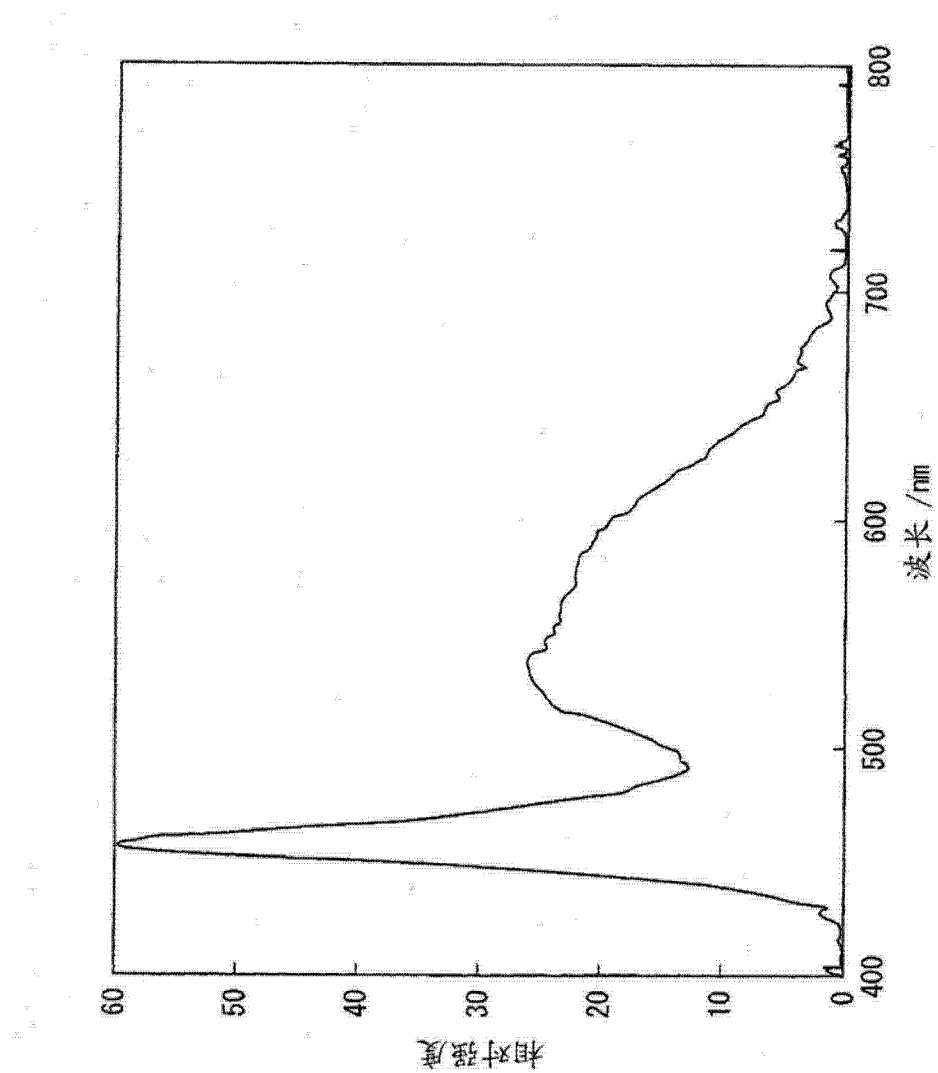


图 15