

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 11 月 6 日 (06.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/132954 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/79 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/056673
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 3 日 (03.04.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-109270 2007 年 4 月 18 日 (18.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬戸 孝俊 (SETO, Takatoshi) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 木島 直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 真田 有 (SANADA, Tamotsu); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町 1 丁目 1 0 番 3 1 号 吉祥寺マークビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) 発明の名称: 蛍光体及びその製造方法、蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置、画像表示装置、並びに窒素含有化合物

(57) Abstract: Disclosed is a novel phosphor having wide half bandwidth, which emits fluorescence containing much red component. Specifically, the phosphor contains a crystal phase represented by the following formula [I]. $R_{3-x-y-z+w_2}M_zA_{1.5x+y-w_2}Si_{6-w_1-w_2}Al_{w_1+w_2}O_{y+w_1}N_{11-y-w_1}$ [I] (In the formula, R represents La, Gd, Lu, Y and/or Sc; M represents Ce, Eu, Mn, Yb, Pr and/or Tb; A represents Ba, Sr, Ca, Mg and/or Zn; and x, y, z, w₁ and w₂ each represents a number satisfying the following relations: $(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$, $0 < (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$, $0 < x < 3$, $0 \leq y < 2$, $0 < z < 1$, $0 \leq w_1 \leq 5$, $0 \leq w_2 \leq 5$, and $0 \leq w_1 + w_2 \leq 5$.)

(57) 要約: 発する蛍光が赤色成分を多く含み、半値幅の広い新たな蛍光体を提供するため、蛍光体に式 [I] で表される結晶相を含有させる。 $R_{3-x-y-z+w_2}M_zA_{1.5x+y-w_2}Si_{6-w_1-w_2}Al_{w_1+w_2}O_{y+w_1}N_{11-y-w_1}$ [I] (RはLa、Gd、Lu、Y及び/又はScを示し、MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及び/又はTbを示し、AはBa、Sr、Ca、Mg及び/又はZnを示し、x、y、z、w₁及びw₂は以下の範囲の数値を示す。 $(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$ 、 $0 < (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$ 、 $0 < x < 3$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 \leq w_1 \leq 5$ 、 $0 \leq w_2 \leq 5$ 、 $0 \leq w_1 + w_2 \leq 5$)

WO 2008/132954 A1

明 細 書

蛍光体及びその製造方法、蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置、画像表示装置、並びに窒素含有化合物

技術分野

[0001] 本発明は、複合窒化物、酸窒化物等の窒素含有化合物からなる蛍光体及びその製造方法、蛍光体含有組成物、それを用いた発光装置、画像表示装置並びに照明装置に関するものである。詳しくは、第1の蛍光体である半導体発光素子等の励起光源からの光の照射によって黄緑色ないし橙色光を発光する蛍光体、それを含んだ蛍光体含有組成物、それを用いた高効率の発光装置、画像表示装置及び照明装置、並びに、窒素含有化合物に関するものである。

背景技術

[0002] 窒化物は、製造のしやすさの点では酸化物に劣るものの、酸化物や他の無機化合物にない特性を持つものが少なくないことで知られている。現に二元系の窒化物である Si_3N_4 やBN、AlN、GaN、TiN等は、例えば基板材料や、半導体、発光ダイオード(light emitting diode。以下、適宜「LED」と略称する。)、構造用セラミックス、コーティング剤等様々な用途に使用されており、工業的規模での生産が行なわれている。

[0003] また、近年、三元系以上の元素から構成される窒化物について、多くの新規物質が製造されている。特に最近では、窒化珪素をベースとした多元系窒化物や酸窒化物において、優れた特性を有する蛍光体材料が開発されている。これらの蛍光体材料は、青色LED又は近紫外LEDによって励起され、黄色ないし赤色の発光を示すことが知られている。

[0004] 前記のような青色LED又は近紫外LEDとこれらの蛍光体との組み合わせによって白色で発光する発光装置を構成することが出来る。

例えば、特許文献1には、窒化物系半導体の青色LED又はLDチップに、セリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体のYの一部をLu、Sc、Gd、又はLaに置換した蛍光体を組み合わせた白色発光装置が記載されている。この白色発光

装置によれば、LEDから発生する青色光と蛍光体から発生する黄色光との混色で白色の光が得られる。また、この白色発光装置は、すでに表示用途などとして実用化されている。

[0005] 一方で、Ceを付活剤とした窒化物または酸窒化物からなる蛍光体として、JEM相シリコン酸窒化物を母体としたものが知られている(非特許文献1)。

また、窒化物を母体とした別の蛍光体としては、 $\text{La}_{\frac{1}{3}}\text{Si}_{\frac{2}{3}}\text{N}_2:\text{Ce}$ が知られている(特許文献2)。

さらに、アルカリ土類金属元素、3価の希土類元素及び珪素を含有する公知の窒化物として、 $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 及び $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ は、その空間群が $P6_3/mc$ であることが知られており(非特許文献2)、 $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ は、その空間群が $P2_13$ であることが知られている(非特許文献3)。

[0006] 特許文献1:特開平10-190066号公報

特許文献2:特開2003-206481号公報

非特許文献1:第316回蛍光体同学会講演予稿、23ページ

非特許文献2:Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie、1997年、623巻、212ページ

非特許文献3:H.Huppertz、博士論文、Bayreuth大学、1997

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1に記載の白色発光装置は、発する光の演色性が低く、照明用途としては課題があった。即ち、前述のセリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は発光スペクトル中に赤色の成分が少なかった。このため、セリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体と青色LEDとを組み合わせたととしても、暖かさの感じられる、蛍光ランプで言われるところの電球色(JISZ8110)のように色温度が低く、かつ、演色性の高い照明光を得ることは難しかった。そのため、セリウム付活イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体よりも赤色成分を多く含み、半値幅の広い発光スペクトルを有する蛍光体が望まれていた。

[0008] ところが、非特許文献1に記載の蛍光体は、発光色は青色から緑色の範囲であった

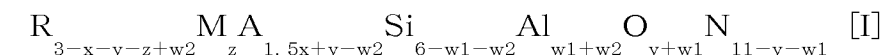
。また、特許文献2に記載された蛍光体は、青色に発光する蛍光体である。さらに、非特許文献2, 3のいずれの文献においても、それらの蛍光体としての特性については明記されていない。したがって、特許文献1, 2及び非特許文献1～3などに記載された従来の蛍光体では、上記の課題を解決することは困難であった。

[0009] 本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、半値幅の広い新たな蛍光体及びその製造方法、それを用いた蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置及び画像表示装置、並びに、それに用いる窒素含有化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、これまでに知られていない全く新しい窒化物及び酸窒化物等の窒素含有化合物を見出し、この窒素含有化合物の結晶相を含有する蛍光体が、高性能の黄緑色ないし橙色蛍光体として非常に優れた特性を示し、発光装置等の用途に好適に使用できることを見出した。さらに、製造方法についても検討し本発明を完成させた。

[0011] 即ち、本発明の蛍光体(I)は、式[I]で表される結晶相を含有することを特徴とする(請求項1)。



(式[I]中、RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

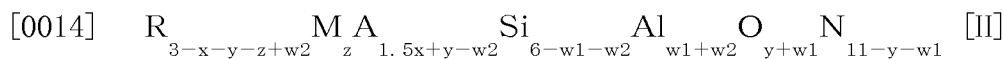
$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1 + w2 \leq 5)$$

[0012] このとき、本発明の蛍光体(I)は、波長460nmの光で励起したときの発光ピーク波長が480nm以上であることが好ましい(請求項2)。

また、本発明の蛍光体(I)は、波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準表色系における色度座標 x 、 y が $0.420 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ であることが好ましい(請求項3)。

[0013] 本発明の蛍光体(II)は、下記式[II]で表される結晶相を含有し、該結晶相に含有される金属元素を2種以上含有する合金を原料の少なくとも一部として用いて製造されたことを特徴とする(請求項4)。



(式[II]中、RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、 x 、 y 、 z 、 $w1$ 及び $w2$ は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1 + w2 \leq 5)$$

[0015] このとき、本発明の蛍光体(II)は、波長460nmの光で励起したときの発光ピーク波長が480nm以上であることが好ましい(請求項5)。

また、本発明の蛍光体(II)は、波長460nmの光で励起したときの発光スペクトルが下記式[B]を満たすことが好ましい(請求項6)。

$$I(B)/I(A) \leq 0.88 \quad [\text{B}]$$

(上記式[B]において、I(A)は、500nm以上550nm以下の波長範囲に存在する、最高ピーク波長における発光強度を示し、I(B)は、該最高ピークの波長より45nm長波長側の波長における発光強度を示す。)

[0016] さらに、本発明の蛍光体(II)は、CuK α 線(1.54184Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲にピークを有し、かつ、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークの下記ピーク強度比Iが0.05以下であることが好ましい(請求項7)。

ここで、前記のピーク強度比Iは、 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークの高さ I_p の比(I_p)/ $I_{\max}$ である。なお、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値を用いるものとする。

[0017] また、本発明の蛍光体(II)は、前記式[II]において、 x 及び y がそれぞれ $0 < (1.5x + y - w2) / 6 < (9/2)$ 、及び $0 < x < 3$ を満たすことが好ましい(請求項8)。

さらに、本発明の蛍光体(II)は、波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準表色系における色度座標 x 、 y が $0.320 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ であることが好ましい(請求項9)。

また、本発明の蛍光体(II)は、波長460nmの光で励起したときの発光ピークの半値幅が100nm以上であることが好ましい(請求項10)。

[0018] 本発明の製造方法は、上記式[II]で表される結晶相を含有する蛍光体の製造方法であって、原料の少なくとも一部として、該結晶相に含有される金属元素を2種以上含有する合金を使用し、該合金を窒素含有雰囲気下で焼成する窒化処理工程を有することを特徴とする(請求項11)。

このとき、原料として、該合金及び窒化物を用いることが好ましい(請求項12)。

[0019] 本発明の蛍光体含有組成物は、上述した本発明の蛍光体(I)及び／又は蛍光体(II)と、液体媒体とを含有することを特徴とする(請求項13)。

[0020] 本発明の発光装置は、第1の発光体と、該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを有する発光装置であって、該第2の発光体として、本

発明の蛍光体(I)及び／又は蛍光体(II)を1種以上含む第1の蛍光体を含有してなることを特徴とする(請求項14)。

このとき、本発明の発光装置は、該第2の発光体として、該第1の蛍光体とは発光ピーク波長の異なる1種以上の蛍光体を含む第2の蛍光体を含有することが好ましい(請求項15)。

[0021] 本発明の照明装置は、本発明の発光装置を備えることを特徴とする(請求項16)。

本発明の画像表示装置は、本発明の発光装置を備えることを特徴とする(請求項17)。

本発明の窒素含有化合物は、前記式[I]で表される結晶相を含有することを特徴とする(請求項18)。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、赤色成分を多く含み、半値幅の広い蛍光を発することができる新たな蛍光体、それを用いた蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置及び画像表示装置、並びに、それに用いる窒素含有化合物を実現することができる。

また、本発明の製造方法により得られる蛍光体は、発光強度等の発光特性にも優れたものである。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の発光装置の一例における、励起光源となる第1の発光体と、蛍光体を有する蛍光体含有部として構成された第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、図2(a)は一般的に砲弾型と言われる形態の発光装置の代表例を示し、図2(b)は、表面実装型と言われる形態の発光装置の代表例を示す。

[図3]発光装置を組み込んだ面発光照明装置の一例を模式的に示す図である。

[図4]本発明の実施例I-8の蛍光体、市販の $\text{Y}_{35}\text{Al}_{12}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体、及び、比較例I-1の $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ 蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

[図5]本発明の実施例I-8の蛍光体を王水で洗浄して粉末X線回折パターンを測定

した結果を示す図である。

[図6]本発明の実施例I-17～I-24で製造した蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

[図7]図7(a)及び図7(b)はいずれも本発明の実施例I-18で製造した蛍光体の特性を示す図で、図7(a)は励起スペクトルを示し、図7(b)は発光スペクトルを示す。

[図8]図8(a)、図8(b)及び図8(c)はそれぞれ本発明の実施例I-17、I-22及びI-36で製造した蛍光体の粉末X線回折パターンを示す図である。

[図9]本発明の実施例I-8及び実施例I-26～I-28で製造した蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

[図10]本発明の実施例I-30～I-32で製造した蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

[図11]本発明の実施例I-39で製造した発光装置による発光スペクトルを示す図である。

[図12]本発明の実施例II-1、II-2及びII-3で製造した蛍光体の発光スペクトルを表す図である。

[図13]本発明の実施例II-3及びII-4並びに参考例II-1で製造した蛍光体の粉末X線回折パターンを表す図である。

[図14]本発明の実施例II-4～II-8及び参考例II-1で製造した蛍光体の発光スペクトルを表す図である。

[図15]本発明の実施例II-14で製造した発光装置の発光スペクトルを表す図である。

。

符号の説明

- [0024]
- 1 蛍光体含有部(第2の発光体)
 - 2 面発光型GaN系LD(励起光源, 第1の発光体)
 - 3 基板
 - 4 発光装置
 - 5 マウントリード
 - 6 インナーリード

- 7 励起光源(第1の発光体)
- 8 蛍光体含有樹脂部
- 9 導電性ワイヤー
- 10 モールド部材
- 11 面発光照明装置
- 12 保持ケース
- 13 発光装置
- 14 拡散板
- 22 励起光源(第1の発光体)
- 23 蛍光体含有樹脂部(蛍光体含有部, 第2の発光体)
- 24 フレーム
- 25 導電性ワイヤー
- 26 電極
- 27 電極

発明を実施するための最良の形態

[0025] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。

また、本明細書における色名と色度座標との関係は、すべてJIS規格に基づく(JIS Z8110及びZ8701)。

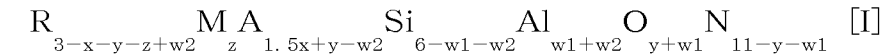
[0026] なお、本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点(,)で区切って表わす。また、カンマ(,)で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち1種又は2種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。例えば、「(Ca, Sr, Ba)Al₂O₄:Eu」という組成式は、「CaAl₂O₄:Eu」と、「SrAl₂O₄:Eu」と、「BaAl₂O₄:Eu」と、「Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu」と、「Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu」と、「Ca_{1-x-y}Ba_xAl_yO₄:Eu」とを全て包括的に示しているものとする(但し、前記式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)。

[0027] [1. 蛍光体(I)]

[1-1. 蛍光体(I)の結晶相]

本発明者等は、新規の蛍光体を得ることを目的として希土類元素とアルカリ土類金属元素とSiの窒化物及び酸窒化物系の探索を行なったところ、下記一般式[I]で表わされる組成範囲を有する結晶相を含有する物質を見出した。

[0028] 即ち、本発明の蛍光体(I)は、下記一般式[I]で表わされる結晶相を含有する。



(一般式[I]において、RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[0029] 以下、一般式[I]で表わされる結晶相についてより詳細に説明する。

・Rについて:

一般式[I]において、Rは、La、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示す。中でも、Rは、La、Lu、及びYからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素であることが好ましく、その中でもLaであることがより好ましい。

[0030] また、Rは、1種の希土類元素のみを用いてもよいが、2種以上の希土類元素を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。Rとして2種以上の希土類元素を使用することにより、本発明の蛍光体(I)の励起波長や発光波長を調節することができる。

[0031] ただし、Rが2種以上の元素からなる場合には、La、Lu及びYからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素(「第1の元素」という)を含むとともに、当該第1の元素を、R全量に対して、通常70モル%以上、中でも80モル%以上、特に95モル%以上使用することが好ましい。この際、前記Rのうち第1の元素以外の元素(「第2の元素」という)は、通常30モル%以下、好ましくは20モル%以下、より好ましくは5モル%以下となる。これにより、発光強度を向上させることができる。

[0032] ・Mについて:

一般式[I]において、Mは、Ce、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示す。このとき、Mは付活元素として機能するものである。また、Mは、前記の金属元素のうち、1種類のみを用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

中でも、Mとしては、発光効率及び発光ピーク波長の点で、少なくともCeを含有するものが好ましく、Ceのみを用いることがより好ましい。

[0033] 付活元素であるCeは、本発明の蛍光体(I)中において、少なくともその一部が3価のカチオンとして存在することになる。この際、付活元素Ceは3価及び4価の価数を取りうるが、3価のカチオンの存在割合が高い方が好ましい。具体的には、全Ce量に対する Ce^{3+} の割合は、通常20モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。

[0034] また、Ce以外の他の付活元素である、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbについてもCeと同様に価数の異なるカチオンが共存する場合がある。この場合、それぞれの元素において、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Pr^{3+} 及び Tb^{2+} の存在割合が高い方が好ましい。 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 及び Pr^{3+} においては、具体的には上記 Ce^{3+} の量として説明したのと同様の量が挙げられる。また、 Yb^{2+} 及び Tb^{2+} においては、具体的には、それぞれの全元素量に対する2価のカチオンの割合が、通常10モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは40モル%以上、さらに好ましくは60モル%以上である。

[0035] なお、本発明の蛍光体(I)に含まれる全Ce中の Ce^{3+} の割合は、例えば、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)の測定によって調べることができる。すなわち、Ce原子のL3吸収端を測定すると、 Ce^{3+} と Ce^{4+} が別々の吸収ピーク

を示すので、その面積から比率を定量できる。また、本発明の蛍光体(I)に含まれる全Ce中の Ce^{3+} の割合は、電子スピン共鳴(ESR)の測定によっても知ることができる。また、上述のMについて、Ceの場合と同様にX線吸収微細構造の測定により、目的とする価数の原子の量を測定することができる。

[0036] ・Aについて:

一般式[I]において、Aは、Ba、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示す。この際、Aは、好ましくはSr、Ca及びMgからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素であり、より好ましくはCa及びMgであり、更に好ましくはCaである。なお、上記Aとしては、これらの元素のうち何れか1種類のみを用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0037] 前記一般式[I]で表わされる結晶相の基本系は、 SiN_4 四面体に囲まれて、RとAが共存する系である。一般式[I]で表わされる結晶相では3価のRを減少させて2価のAを増加させられる(以下、この置換を「R-A置換」という)が、このとき、Rの減少分だけAの増加が起こるのではなく、その1.5倍のAの増加が起こることにより電荷補償されるというユニークな結晶相である。

[0038] また、本発明の蛍光体(I)では、上記R-A置換以外の方式でRの一部をAに置換してもよく、その場合、NアニオンがR置換数だけOアニオンに置換される。

[0039] ・Si及びAlについて:

さらに、上記の結晶相の基本系においては、Siの一部をAlで置換してもかまわない。このため、一般式[I]にAlが現われている。このとき、NアニオンがOアニオンに置換される、及び／又は、2価のAが3価のRに置換される。

[0040] ・xの範囲について:

一般式[I]において、1.5xは、上記R-A置換によりRの一部に置換したAの量を表わす数値であり、このときのxの値は、0より大きく、好ましくは0.002以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.03以上、また、3未満、好ましくは2.7以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.2以下の数値である。付活元素の含有割合が大きすぎると濃度消光が生じる可能性があるためである。

[0041] ・yの範囲について:

一般式[I]において、yは、上記R-A置換以外の方式でRの一部に置換したAの量を表わす数値であり、小さいほど好ましいが、通常0以上、好ましくは0.01以上、また、通常2未満、好ましくは1.9以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは0.6以下の数値を表わす。

[0042] ・zの範囲について:

一般式[I]において、zは、付活元素Mの量を表わす数値であり、0より大きく、好ましくは0.002以上、より好ましくは0.005以上、また、1未満、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.4以下の数値を表わす。zの値が大きすぎると濃度消光により発光強度が低下する可能性がある。

[0043] ・w1及びw2の範囲について:

一般式[I]において、Alの置換モル数はw1及びw2で表わされる。このw1の範囲は、0以上、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、また、5以下、好ましくは2以下、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.5以下である。一方、w2の範囲は、0以上、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、また、5以下、好ましくは2以下、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.5以下である。Alの置換により、本発明の蛍光体(I)の発光色の色調を調節することができる。また、w1及びw2を前記の範囲とすることで結晶構造を保ったまま発光色を調整できる。

[0044] ・x、y及びzが満たすべき関係について:

さらに、一般式[I]において、上述したx、y及びzは、以下の2つの式の関係を満たす。

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

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

[0045] 即ち、一般式[I]において、「 $(3-x-y-z+w2)/6$ 」は、 $1/7$ 以上、また、 $1/2$ 未満の数値を表わす。

[0046] また、一般式[I]において、「 $(1.5x+y-w2)/6$ 」は、0より大きく、また、 $9/2$ 未満の数値を表わす。

[0047] ・y+w1の範囲について:

さらに、発光強度の観点から、一般式[I]において、酸素のモル数($y+w1$)は、好ましくは2未満、より好ましくは1.7未満、更に好ましくは1.5未満である。また、製造しやすさの観点から、前記の酸素のモル数($y+w1$)は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上である。

[0048] ・ $w1+w2$ の範囲について:

また、発光強度の観点から、一般式[I]において、Alのモル数($w1+w2$)は、通常5以下、好ましくは3以下、より好ましくは1以下である。一方、下限としては、製造のしやすさの観点から0に近いことが好ましく、0であることが特に好ましい。

[0049] ・化学組成の例:

前記一般式[I]の化学組成のうち、好ましいものの具体例を以下に挙げるが、本発明の蛍光体(I)が有する結晶相の組成は以下の例示に限定されるものではない。

一般式[I]の化学組成のうち酸素が混入していないものとして好ましい例としては、 $\text{La}_{1.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.40}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.15}\text{Ce}_{0.10}\text{Ca}_{1.23}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{La}_{2.57}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.60}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 等が挙げられる。また、酸素が存在する例としては、 $\text{La}_{1.71}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{1.57}\text{Si}_6\text{O}_{0.44}\text{N}_{10.}$
 $_{56}$ 、 $\text{La}_{1.17}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.20}\text{Si}_6\text{O}_{1.00}\text{N}_{10.00}$ 、 $\text{La}_{2.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_6\text{O}_{0.30}\text{N}_{10.70}$ 等が挙げられる。

[0050] ・結晶相の空間群及び粉末X線回折パターンについて:

上述した一般式[I]で表わされる結晶相は、本質的には、アルカリ土類金属元素－希土類金属元素(「Ln」とする)－Si－N系の中で新しい構造(空間群とサイト構成比)をなすものである。以下、この結晶相と、公知物質の結晶相との違いを述べる。

一般式[I]で表わされる結晶相の空間群は $P4bm$ 又はその類似空間群であるのに対し、公知の $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 、 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ の空間群は $P6_3mc$ であり(非特許文献2参照)、公知の $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ の空間群は $P2_13$ である(非特許文献3参照)。このように、一般式[I]で表わされる結晶相は従来公知の蛍光体とは空間群が大きく異なる。また、一般式[I]で表わされる結晶相は、そのベースとなる粉末X線回折パターンが従来公知の蛍光体とは大きく異なり、結晶構造が異なることが明らかである。

[0051] 一般式[I]で表わされる結晶相は、 SiN_4 四面体に囲まれたSiより低価数のカチオン

の総数が SiN_4 四面体の個数に対して $3/6$ を超えたユニークなサイト構成比をなす。一方、公知のCe賦活 $\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ は、 SiN_4 四面体に囲まれたSiより低価数のカチオンの総数が SiN_4 四面体の個数に対してちょうど $3/6$ となっており(特許文献2参照)、公知の $\text{LnAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$:Ce蛍光体は、Si(又はAl)N(又はO)4四面体に囲まれたSiより低価数のカチオンの総数がSi(又はAl)N(又はO)4四面体の個数に対して $2/6$ となっている(特許文献1参照)。したがって、一般式[I]で表わされる結晶相と従来公知の蛍光体とは、構造を特徴づける各サイトの構成比が明らかに異なる。

[0052] 本発明の蛍光体(I)の粉末X線回折パターンの一例(後述する実施例8に対応)を図5に示す。図5は無配向の粒の集合体を測定して得られたパターンである。本発明の蛍光体は、正方晶又はその類似結晶、 $P4bm$ とその類似空間群となっているが、Ca等のA元素の含有量が増加するに連れて正方晶を仮定した110面のピークの001面のピークに対する相対強度比が大きくなる傾向がある。本発明の蛍光体(I)では、その結晶相の基本組成が $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ であることが、その単一相を洗浄した試料の元素分析から判明している。

また、 $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ なる化学式は、Ca+Laのサイトが $(3+0.5x)$ と3を超える式なので、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相のLaサイトとは異なるサイトが必然的に生じることにより、110面のピーク強度が相対的に激増していることを意味し、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相とは異なる新規な結晶相となっている。

[0053] ・一般式[I]の結晶相のその他の事項について:

なお、本発明の蛍光体(I)は、その性能を損なわない限りにおいて、上記式[I]で表される結晶相の構成元素の一部が欠損又は他の原子で置換されていてもよい。その他の元素の例としては、以下のようなものが挙げられる。

[0054] 例えば、一般式[I]において、Mの位置に、Nd、Sm、Dy、Ho、Er及びTmからなる群より選ばれる少なくとも1種類の遷移金属元素又は希土類元素が置換していてもよい。中でも、希土類元素であるSm及び／又はTmが置換していることが好ましい。

[0055] さらに、例えば、一般式[I]において、Alの全部又は一部をBに置き換えてもかまわない。BN容器に原料を入れて焼成して本発明の蛍光体(I)を製造する場合、Bが得

られる蛍光体に混入しうるため、前記のようにAlがBで置換された蛍光体が製造されうる。

また、例えば、一般式[I]において、O及び／又はNの位置に、S、Cl及び／又はF等の陰イオンが置換していてもよい。

[0056] さらに、一般式[I]において、Siの一部をGe及び／又はCに置換えることができる。その置換率は10モル％以下が好ましく、5モル％以下がより好ましく、0モル％が更に好ましい。

また、発光強度の大幅な減少を招かないという理由により、一般式[I]におけるR、A、Si、Al、O、Nの各サイトには、5モル％以下で元素が置換されていてもよいし、各サイトに10モル％以下で欠損が起こっていてもよい。ただし、両者とも0モル％がより好ましい。

[0057] ただし、本発明の利点を顕著に得るために、当該蛍光体(I)全体が、上述した一般式[I]の化学組成を有する結晶相からなることが好ましい。

[0058] [1-2. 蛍光体(I)の特性]

本発明の蛍光体(I)は、上述した一般式[I]で表わされる結晶相を含有する限り、その有する特性に制限は無いが、通常は、以下に説明する特性を有する。

[0059] [1-2-1. 蛍光体(I)の発光色に関する特性]

本発明の蛍光体(I)は、通常は黄色～橙色に発光する。即ち、本発明の蛍光体(I)は、通常は黄色～橙色蛍光体となる。

本発明の蛍光体(I)の蛍光の色度座標は、通常、 $(x, y) = (0.420, 0.400)$ 、 $(0.420, 0.570)$ 、 $(0.600, 0.570)$ 及び $(0.600, 0.400)$ で囲まれる領域内の座標となり、好ましくは、 $(x, y) = (0.440, 0.430)$ 、 $(0.440, 0.530)$ 、 $(0.580, 0.530)$ 及び $(0.580, 0.430)$ で囲まれる領域内の座標となる。よって、本発明の蛍光体(I)の蛍光の色度座標においては、色度座標xは、通常0.420以上、好ましくは0.440以上であり、通常0.600以下、好ましくは0.580以下である。一方、色度座標yは、通常0.400以上、好ましくは0.430以上、また、通常0.570以下、好ましくは0.530以下である。

なお、蛍光の色度座標は、後述する発光スペクトルから算出することができる。さら

に、前記の色度座標 x , y の値は、波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準座標系における色度座標の値を表わす。

[0060] [1-2-2. 発光スペクトルに関する特性]

本発明の蛍光体(I)が発する蛍光のスペクトル(発光スペクトル)に特に制限は無いが、黄色～橙色蛍光体としての用途に鑑みれば、波長460nmの光で励起した場合のその発光スペクトルの発光ピーク波長が、通常480nm以上、好ましくは560nm以上、さらに好ましくは565nm以上、より好ましくは570nm以上であり、また、通常680nm以下、好ましくは650nm以下、より好ましくは625nm以下の範囲にあるものである。

[0061] また、本発明の蛍光体(I)は、波長460nmの光で励起した場合の発光ピークの発光ピークの半値幅(full width at half maximum。以下適宜「FWHM」という。)が、通常130nm以上、好ましくは140nm以上、より好ましくは145nm以上である。このように半値幅が広いことにより、本発明の蛍光体(I)を青色LED等と組み合わせた場合、発光装置等の演色性を良好にすることができる。また、本発明の蛍光体(I)は、黄色の波長領域よりも長波長側(630nm～690nm付近)にも十分な発光強度を有するため、青色LEDと組み合わせたとき、電球色の白色光が得られる。本特性は、本発明の蛍光体(I)の方が公知のYAG:Ce蛍光体を大きく上回っている(市販のP46-Y3で126nm)。なお、発光ピークの半値幅の上限に制限は無いが、通常280nm以下である。

[0062] 本発明の蛍光体(I)の発光スペクトルの測定、並びにその発光領域、発光ピーク波長及びピーク半値幅の算出は、例えば、室温(通常は25℃)において、日本分光社製蛍光測定装置等の装置を用いて行なうことができる。

[0063] [1-2-3. 励起波長]

本発明の蛍光体(I)を励起する光の波長(励起波長)は本発明の蛍光体(I)の組成などに応じて様々であるが、通常は近紫外領域から青色領域の波長範囲の光によって好適に励起される。励起波長の具体的な範囲を挙げると、通常300nm以上、好ましくは340nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下である。

[0064] [1-2-4. 重量メジアン径]

本発明の蛍光体(I)は、その重量メジアン径が、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、中でも $0.5\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、中でも $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。重量メジアン径が小さすぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大きすぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0065] [1-2-5. 耐薬品性]

本発明の蛍光体(I)は、通常は、耐薬品性に優れている。例えば、本発明の蛍光体(I)は、前記一般式[I]で表わされる結晶相が、酸強度が極めて強い王水に溶解せず、王水に浸漬した後でも蛍光を発することができる。このため、本発明の蛍光体(I)は多様な環境下で使用する事が可能であり、工業的に非常に有用である。

[0066] [1-2-6. 温度特性]

本発明の蛍光体(I)は、通常、温度特性にも優れる。具体的には、 455nm の波長の光を照射した場合の 25°C での発光スペクトル図中の最大発光ピーク強度値に対する 130°C での発光スペクトル図中の最大発光ピーク強度値の割合が、通常60%以上であり、好ましくは65%以上、特に好ましくは70%以上である。

また、通常の蛍光体は温度上昇と共に発光強度が低下するので、該割合が100%を越えることは考えられにくい。が、何らかの理由により100%を超えることがあっても良い。ただし150%を超えるようであれば、温度変化により色ずれを起こす傾向となる。

[0067] なお、上記温度特性を測定する場合は、例えば、発光スペクトル測定装置として大塚電子製MCPD7000マルチチャンネルスペクトル測定装置、ペルチェ素子による冷却機構とヒーターによる加熱機構を備えたステージ及び光源として150Wキセノンランプを備える装置を用いて、以下のように測定することができる。

ステージに蛍光体サンプルを入れたセルを載せ、温度を 20°C から 180°C の範囲で変化させる。蛍光体の表面温度が 25°C 又は 130°C で一定となったことを確認する。次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長 455nm の光で蛍光体を励起して発光スペクトル測定する。測定された発光スペクトルから発光ピーク強度を求める。ここで、蛍光体の励起光照射側の表面温度の測定値は、放射温度計と熱電対によ

る温度測定値を利用して補正した値を用いる。

[0068] [1-2-7. 量子効率]

本発明の蛍光体(I)の外部量子効率は、通常30%以上であり、より好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは40%以上であり、特に好ましくは43%以上である。高発光強度の発光素子を設計するためには、外部量子効率は高いほど好ましい。

[0069] また、本発明の蛍光体(I)の内部量子効率は、通常35%以上、好ましくは40%以上、より好ましくは45%以上、さらに好ましくは50%以上である。ここで、内部量子効率とは、蛍光体が吸収した励起光の光子数に対する発光した光子数の比率を意味する。内部量子効率が低いと発光効率が低下する傾向にある。

[0070] さらに、本発明の蛍光体(I)は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値は、通常70%以上、好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上である。外部量子効率は内部量子効率と吸収効率との積により求められるものであり、高い外部量子効率を有するためには吸収効率も高い方が好ましい。

[0071] (吸収効率、内部量子効率、及び外部量子効率の測定方法)

以下に、蛍光体の吸収効率 α_q 、内部量子効率 η_i 、及び、外部量子効率 η_o 、を求める方法を説明する。

[0072] まず、測定対象となる蛍光体サンプル(例えば、粉末状など)を、測定精度が保たれるように、十分に表面を平滑にしてセルに詰め、積分球などの集光装置に取り付ける。積分球などの集光装置を用いるのは、蛍光体サンプルで反射した光子、及び蛍光体サンプルから蛍光現象により放出された光子を全て計上できるようにする、すなわち、計上されずに測定系外へ飛び去る光子をなくすためである。

[0073] この積分球などの集光装置に蛍光体を励起するための発光源を取り付ける。この発光源は、例えばXeランプ等であり、発光ピーク波長が例えば波長が455nmの単色光となるようにフィルターやモノクロメーター(回折格子分光器)等を用いて調整がなされる。この発光ピーク波長が調整された発光源からの光を、測定対象の蛍光体サンプルに照射し、発光(蛍光)および反射光を含むスペクトルを分光測定装置、例えば大塚電子株式会社製MCPD2000、MCPD7000などを用いて測定する。ここで測定されるスペクトルには、実際には、励起発光光源からの光(励起光)のうち、蛍

光体に吸収されなかった反射光と、蛍光体が励起光を吸収して蛍光現象により発する別の波長の光(蛍光)が含まれる。すなわち、励起光近傍領域は反射スペクトルに相当し、それよりも長波長領域は蛍光スペクトル(ここでは、発光スペクトルと呼ぶ場合もある)に相当する。

[0074] 吸収効率 α_q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} を励起光の全光子数 N で割った値である。

[0075] まず、後者の励起光の全光子数 N を、次のようにして求める。すなわち、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ物質、例えばLabsphere製「Spectralon」(波長400nmの励起光に対して98%の反射率 R を持つ。)等の反射板を、測定対象として、蛍光体サンプルと同様の配置で上述の積分球などの集光装置に取り付け、該分光測定装置を用いて反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定する。この反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ から求めた下記(式a)の数値は、 N に比例する。

[0076] [数1]

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

[0077] ここで、積分区間は実質的に $I_{ref}(\lambda)$ が有意な値を持つ区間のみで行ったものでよい。蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} は下記(式b)で求められる量に比例する。

[0078] [数2]

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

[0079] ここで、 $I(\lambda)$ は、吸収効率 α_q を求める対象としている蛍光体サンプルを取り付けたときの、反射スペクトルである。(式b)の積分区間は(式a)で定めた積分区間と同じにする。このように積分区間を限定することで、(式b)の第二項は、測定対象としている蛍光体サンプルが励起光を反射することによって生じた光子数に対応したもの、すなわち、測定対象としている蛍光体サンプルから生ずる全光子のうち蛍光現象に由来する光子を除いたものに対応したものになる。実際のスペクトル測定値は、一般には λ に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるた

め、(式a)および(式b)の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求まる。

以上より、 $\alpha_q = N_{\text{abs}} / N = (\text{式b}) / (\text{式a})$ と求められる。

[0080] 次に、内部量子効率 η_i を求める方法を説明する。 η_i は、蛍光現象に由来するフォトン数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収したフォトン数 N_{abs} で割った値である。

ここで、 N_{PL} は、下記(式c)で求められる量に比例する。

[0081] [数3]

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

[0082] この時、積分区間は、蛍光体サンプルの蛍光現象に由来するフォトンの有する波長範囲に限定する。蛍光体サンプルから反射されたフォトンの寄与を $I(\lambda)$ から除くためである。具体的に(式c)の積分区間の下限は、(a)の積分区間の上端を取り、上限は、蛍光に由来のフォトンを含むのに必要十分な範囲とする。

以上により、内部量子効率 η_i は、 $\eta_i = (\text{式c}) / (\text{式b})$ と求められる。

[0083] なお、デジタルデータとなったスペクトルから積分を行うことに関しては、吸収効率 α_q を求めた場合と同様である。

そして、上記のようにして求めた吸収効率 α_q と内部量子効率 η_i の積をとることで外部量子効率 η_o を求める。あるいは、 $\eta_o = (\text{式c}) / (\text{式a})$ の関係から求めることもできる。 η_o は、蛍光に由来するフォトン数 N_{PL} を励起光の全フォトン数 N で割った値である。

[0084] [1-3. 本発明の蛍光体(I)の利点]

上述したように、本発明の蛍光体(I)は、赤色成分を多く含み、半値幅の広い蛍光を発することができる。即ち、本発明の蛍光体(I)は、赤色の長波長領域に十分な発光強度を有し、また、発光スペクトルにおいて極めて半値幅の広い発光ピークを有する光を発することができる。したがって、本発明の蛍光体(I)を白色発光装置に適用した場合には、その白色発光装置は、温かみのある、高演色性の白色光を発することが可能となる。

[0085] また、本発明の蛍光体(I)は、通常、近紫外発光又は青色発光の半導体発光素子で特に効率よく励起され、黄色～橙色の蛍光を発する蛍光体である。

さらに、本発明の蛍光体(I)は、通常、従来から白色発光装置に多く使用されているYAG:Ce蛍光体に比べて温度上昇に伴う発光効率の低下が少ない。

[0086] [1-4. 本発明の蛍光体(I)の用途]

本発明の蛍光体(I)の用途に制限は無いが、前記の利点を利用して、例えば、照明、画像表示装置等の分野に好適に使用できる。中でも、一般照明用LEDの中でも特に高出力ランプ、とりわけ高輝度、高演色で比較的色温度の低い電球色用白色LEDを実現する目的に適している。また、上記のように本発明の蛍光体(I)が温度上昇に伴う発光効率の低下が小さいため、本発明の蛍光体(I)を発光装置に用いれば、発光効率が高く、温度上昇に伴う発光効率の低下が少なく、高輝度で色再現範囲の広い優れた発光装置を実現することが可能である。

[0087] 特に、本発明の蛍光体(I)は、青色光又は近紫外光で励起可能であるという特性を生かして、各種の発光装置(例えば、後述する「本発明の発光装置」)に好適に用いることができる。この際、組み合わせる蛍光体の種類や使用割合を調整することで、様々な発光色の発光装置を製造することができる。特に、本発明の蛍光体(I)は、通常は黄色～橙色蛍光体であることから、青色光を発する励起光源と組み合わせれば、白色発光装置を製造することができる。これにより、いわゆる擬似白色(例えば、青色LEDと黄色の蛍光を発する蛍光体(黄色蛍光体)を組み合わせた発光装置の発光色)の発光スペクトルと類似した発光スペクトルを得ることもできる。

[0088] さらに、上記の白色発光装置に赤色蛍光体を組み合わせ、さらに必要に応じて緑色蛍光体を組み合わせれば、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色(暖かみのある白色)に発光する発光装置を実現することができる。近紫外光を発する励起光源を使用した場合は、本発明の蛍光体(I)に加えて青色蛍光体、赤色蛍光体及び／または緑色蛍光体の発光波長を調整することにより、好みの発光色が得られる白色光源にすることができる。

[0089] なお、発光装置の発光色としては白色に制限されない。例えば、本発明の蛍光体(I)を波長変換材料として用いて発光装置を構成する場合、本発明の蛍光体(I)以外に、その他の蛍光体等を組み合わせ、蛍光体の種類や使用割合を調整することにより、任意の色に発光する発光装置を製造することができる。こうして得られた発光装

置を、画像表示装置の発光部(特に液晶用バックライトなど)や照明装置として使用することができる。

[0090] その他の蛍光体としては、例えば、青、青緑、緑、黄緑、赤色、または深赤色の発光を示す蛍光体が好ましい。特に、本発明の蛍光体(I)と、緑色、または、赤色の蛍光体と、励起光源としての青色発光ダイオードとを組み合わせることにより、白色の発光装置を構成することができるので、より好ましい。さらに、本発明の蛍光体(I)と、近紫外発光ダイオードと青色蛍光体と赤色蛍光体と緑色蛍光体とを組み合わせることによっても好ましい白色の発光装置を構成することができる。これらの白色発光装置には、赤色から深赤色に発光する蛍光体を追加することで更に演色性を向上させることができる。

[0091] [2. 蛍光体(I)の製造方法]

本発明の蛍光体(I)の製造方法に制限は無く、任意の方法を採用することができる。例えば、原料として蛍光体前駆体を用意し、その蛍光体前駆体を混合し(混合工程)、混合した蛍光体前駆体を焼成する工程(焼成工程)を経て製造することができる。以下、本発明の蛍光体(I)の製造方法の一例として、この製造方法(以下、適宜「本発明に係る製造方法(I)」という)について説明する。

[0092] [2-1. 蛍光体前駆体の用意]

蛍光体前駆体としては、上述の式[I]における、Mの原料(以下適宜「M源」という)、Rの原料(以下適宜「R源」という)、Aの原料(以下適宜「A源」という)、Siの原料(以下適宜「Si源」という)、Alの原料(以下適宜「Al源」という)、Oの原料(以下適宜「O源」という)及びNの原料(以下適宜「N源」という)を用意する。

[0093] 本発明に係る製造方法(I)で使用されるM源、R源、A源、Si源、及びAl源としては、例えば、これらM、R、A、Si、及びAlのそれぞれの窒化物、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 等の窒素含有化合物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、硫化物、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられる。これらの化合物の中から、窒素、水素含有窒素、アンモニア、アルゴン等の焼成雰囲気の種類に応じて、適宜選択すればよい。

[0094] M源の具体例を、Mの種類毎に分けて列挙すると、以下の通りである。

上記M源のうち、Ce源の具体例としては、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{水和}$

物、 CeCl_3 、 CeF_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ・水和物、 CeN 等が挙げられる。中でも CeO_2 、 CeN が好ましい。

Eu源の具体例としては、 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 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ・ $6\text{H}_2\text{O}$ 、 EuN 、 EuNH 等が挙げられる。中でも Eu_2O_3 、 EuCl_2 等が好ましく、特に好ましくは Eu_2O_3 である。

また、Mn源、Yb源、Pr源、Tb源等の付活元素の原料の具体例としては、Eu源の具体例として挙げた各化合物において、EuをそれぞれMn、Yb、Pr又はTbに置き換えた化合物が挙げられる。

[0095] R源の具体例を、Rの種類毎に分けて列挙すると、以下の通りである。

即ち、R源のうち、La源としては、例えば、窒化ランタン、酸化ランタン、硝酸ランタン、水酸化ランタン、蓚酸ランタン、炭酸ランタン等が挙げられ、中でも窒化ランタンが好ましい。

また、R源のうち、Gd源としては、例えば、窒化ガドリニウム、酸化ガドリニウム、硝酸ガドリニウム、水酸化ガドリニウム、蓚酸ガドリニウム、炭酸ガドリニウム等が挙げられる。

さらに、R源のうち、Lu源としては、例えば、窒化ルテチウム、酸化ルテチウム、硝酸ルテチウム、蓚酸ルテチウム等が挙げられる。

また、R源のうち、Y源としては、例えば、窒化イットリウム、酸化イットリウム、硝酸イットリウム、蓚酸イットリウム、炭酸イットリウム等が挙げられる。

さらに、R源のうち、Sc源としては、例えば、窒化スカンジウム、酸化スカンジウム、硝酸スカンジウム、蓚酸スカンジウム等が挙げられる。

[0096] A源の具体例を、Aの種類毎に分けて列挙すると、以下の通りである。

即ち、A源のうち、Ba源としては、例えば、 BaSiN_2 、 Ba_3N_2 、炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、蓚酸バリウム等が挙げられる。中でも BaSiN_2 、 Ba_3N_2 が好ましい。

さらに、Sr源としては、例えば、 SrSiN_2 、 Sr_3N_2 、炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、酸化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、酢酸ストロンチウム、蓚酸ストロンチウム等が挙げられる。中でも SrSiN_2 、 Sr_3N_2 が好ましい。

また、A源のうち、Ca源としては、例えば、 CaSiN_2 、 Ca_3N_2 、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム等が挙げられる。中でも CaSiN_2 、 Ca_3N_2 が好ましい。

さらに、A源のうち、Mg源としては、例えば、 MgSiN_2 、 Mg_3N_2 、塩基性炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔞酸マグネシウム等が挙げられる。中でも MgSiN_2 、 Mg_3N_2 が好ましい。

また、A源のうち、Zn源としては、例えば、 Zn_3N_2 、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、酸化亜鉛、硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、蔞酸亜鉛等が挙げられる。中でも Zn_3N_2 が好ましい。

[0097] Si源の具体例を列举すると、 CaSiN_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH})_3$ 等が挙げられる。中でも、 CaSiN_2 、 Si_3N_4 が好ましい。

また、 Si_3N_4 としては反応性の点から、粒径が小さいものが好ましく、発光効率の点から純度の高いものが好ましい。さらに、発光効率の点からは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ よりも $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の方が好ましく、特に不純物である炭素元素の含有割合が少ないものの方が好ましい。炭素原子の含有割合は、少なければ少ないほど好ましいが、通常0.01重量%以上であり、通常0.3重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、更に好ましくは0.05重量%以下、特に好ましくは0.03重量%以下である。炭素含有量が多いと母体結晶が着色する傾向にあり、母体結晶が着色していると、内部量子効率が低下する傾向にあるが、上記のような炭素含有量の少ない $\beta\text{-窒化ケイ素}$ を用いると、母体結晶の着色が減少することにより、内部量子効率が向上し、輝度が向上する傾向にある。

[0098] Al源の具体例を列举すると、 AlN 、 CaAlSiN_3 、 AlON 、 Al_2O_3 、 Al 、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム等が挙げられる。

また、R源、A源、Si源、Al源及びM源として、R、A、Si、Al及びMそれぞれの金属や合金も挙げられる。

[0099] N源の例を挙げると、例えば、水素含有窒素雰囲気やアンモニア雰囲気下で本発明の蛍光体(I)を製造する場合は、雰囲気中からの窒素をN源として用いることができる。その場合、R源、A源、Si源、Al源及びM源としてはそれぞれ上記の化合物全てを挙げることができるが、上記のうちの含窒素化合物を用いることが好ましい。

また、例えば、アルゴン雰囲気下又は10気圧以下程度の窒素雰囲気下で本発明の蛍光体(I)を製造する場合は、上記のR源、A源、Si源、Al源及びM源のうちの含窒素化合物をN源として用いることができる。

[0100] さらに、例えば、10気圧程度を充分超え、2000気圧以下の高压の窒素雰囲気下で本発明の蛍光体(I)を製造する場合は、窒素ガスを窒素の供給源として用いることができる。この場合、R源、A源、Si源、Al源及びM源としては、例えば、R、A、Si、Al及びMそれぞれの金属又は合金を用いることができる。この場合の窒素圧は、発光強度の観点から、40気圧以上が好ましく、80気圧以上がより好ましい。また、工業的製造上の好ましきから言えば、500気圧以下が好ましく、200気圧以下がより好ましい。

[0101] O源の例を挙げると、上述したR源、A源、Si源、Al源及びM源のうちの含酸素化合物などを挙げることができる。

[0102] なお、M源、R源、A源、Si源、Al源、O源及びN源は、それぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。また、ある蛍光体前駆体が、M源、R源、A源、Si源、Al源、O源、及びN源のうち2つ以上を兼ねていてもよい。

[0103] 上記各種蛍光体前駆体においては、純度が高く、より白色度の高い蛍光体前駆体を用いることが得られる蛍光体(I)の発光効率を高めるため好ましい。具体的には、380nm～780nmの波長範囲における反射率が60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である蛍光体前駆体を用いることが好ましい。特に、本発明の蛍光体(I)の発光ピーク波長に近い波長である525nmにおいて、その蛍光体前駆体の反射率は60%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

[0104] また、複数ある蛍光体前駆体のうちでも、特に Si_3N_4 は反射率が高い物を用いることが好ましい。また、当該反射率を満たす Si_3N_4 としては、不純物として含有されている炭素原子の含有割合が上述した範囲に収まるものを用いることができる。

なお、このような反射率は、反射スペクトル測定を行えばよく、該測定方法としては、前述の吸収効率、内部量子効率及び外部量子効率の説明の項で記載したのと同様

の方法を取ればよい。

- [0105] また、蛍光体前駆体中に含まれる不純物のうち、Fe、Co、Cr及びNiに関しては、通常1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下、特に好ましくは1ppm以下であるものが用いられる。
- [0106] 加えて、各蛍光体前駆体中の酸素濃度としては、通常1000ppm以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下、特に好ましくは1ppm以下であるものが用いられる。
- [0107] また、各蛍光体前駆体の重量メジアン径(D_{50})としては、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。このために、蛍光体前駆体の種類によっては予めジェットミル等の乾式粉砕機で粉砕を行っても良い。これにより、各蛍光体前駆体の混合物中での均一分散化を図り、かつ、蛍光体前駆体の表面積増大による混合物の固相反応性を高めることができ、不純物相の生成を抑えることが可能となる。特に、蛍光体前駆体のうちでも窒化物の場合には、反応性の観点から他の蛍光体前駆体より小粒径のものをを用いることが好ましい。
- [0108] また、各蛍光体前駆体のうち潮解性のあるものについては、無水物を用いる方が好ましい。
- [0109] [2-2. 混合工程]
- 目的組成が得られるように蛍光体前駆体を秤量し、それを十分混合したのち、ルツボ等の容器に充填し、所定温度、雰囲気下で焼成し、焼成物を粉砕、洗浄することにより、本発明の蛍光体(I)を得ることができる。
- [0110] M源、R源、A源、Si源、Al源、O源、及びN源を混合する手法は特に制限されないが、例としては、下記の(A)及び(B)の手法が挙げられる。
- [0111] (A)ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉砕と、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを組み合わせ、M源、R源、A源、Si源、Al源、O源、及びN源等の蛍光体前駆体を粉砕混合する乾式混合法。
- [0112] (B)M源、R源、A源、Si源、Al源、O源、及びN源等の蛍光体前駆体に水等の溶媒

又は分散媒を加え、粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等を用いて混合し、溶液又はスラリーの状態とした上で、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。ただし、溶液として安定に存在できない蛍光体前駆体に関しては、この方法を適用することは困難である。

[0113] また、これらの各種条件については、例えば、ボールミルにおいて2種の粒径の異なるボールを混合して用いる等、公知の条件が適宜選択可能である。

[0114] 蛍光体前駆体の混合は、窒化物原料が水分により劣化しないように、水分管理された N_2 グローブボックスでミキサー混合することが好ましい。混合を行う作業場の水分は10000ppm以下が良く、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは10ppm以下、更に好ましくは1ppm以下である。また、同作業場の酸素も、通常1%以下、好ましくは10000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは100ppm以下、特に好ましくは10ppm以下である。

[0115] また、上記の混合時に、必要に応じて、蛍光体前駆体を篩いにかけても良い。この場合、各種市販の篩いを用いることが可能であるが、金属メッシュのものよりもナイロンメッシュ等の樹脂製のものを用いる方が、不純物混入防止の点で好ましい。

[0116] また、このとき蛍光体前駆体の混合物の固相反応性を高め、不純物相の生成を抑えるため、窒化物を混合物中に均一に分散させることが好ましい。これを実現するための具体的手法としては、例えば、予め窒化物以外の蛍光体前駆体を混合し、焼成し、粉碎したものに対して、窒化物を混合し、焼成させるようにする方法が挙げられる。また、例えば窒化物を予めジェットミル等の乾式粉碎機で粉碎したものを蛍光体前駆体として用いる場合、特に窒化物粉末の表面積が増大することにもなり、窒化物の固相反応性の向上にも寄与するため、特に好適である。また、これらの例示した方法は、いずれかを単独で行ってもよいが、組み合わせて行うことが好ましい。

[0117] [2-3. 焼成工程]

焼成工程は通常、上述の混合工程により得られたM源、R源、A源、Si源、Al源、O源、及びN源等の蛍光体前駆体の混合物を、各蛍光体前駆体と反応性の低い材料からなるルツボやトレイ等の耐熱容器中に入れ、加熱することにより行なう。

[0118] このような焼成時に用いる耐熱容器の材質としては、例えば、アルミナ、石英、窒化

ホウ素、窒化珪素、炭化珪素、マグネシウム、ムライト等のセラミックス、白金、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、イリジウム、ロジウム等の金属、あるいは、それらを主成分とする合金、カーボン(グラファイト)などが挙げられる。

これらの中でも、耐熱容器としては窒化ホウ素製、アルミナ製、窒化珪素製、炭化珪素製、白金製、モリブデン製、タングステン製、タンタル製の耐熱容器が好ましく、窒化ホウ素製及びモリブデン製のものがより好ましい。その中でも窒素－水素環源雰囲気での焼成温度域で安定なアルミナ製のものが特に好ましい。ただし、蛍光体前駆体等の種類によってはアルミナと反応する場合もあるため、その場合には窒化ホウ素製の耐熱容器を使用することが好ましい。

[0119] また、蛍光体前駆体を前記耐熱容器内へ充填する際の充填率(以下、「耐熱容器内充填率」と称する。)は、焼成条件によっても異なるが、後述する後処理工程において焼成物を粉砕しにくくならない程度に充填すれば良く、通常10体積%以上、通常90体積%以下である。また、ルツボに充填された蛍光体前駆体は蛍光体前駆体の粒子同士の間には空隙を有するため、蛍光体前駆体が充填された体積100ml当たりの蛍光体前駆体自体の体積としては、通常10ml以上、好ましくは15ml以上、より好ましくは20ml以上であり、また、通常50ml以下、より好ましくは40ml以下、さらに好ましくは30ml以下である。

[0120] また、一度に処理する蛍光体前駆体の量を増やしたいときは、昇温速度を減速する等、耐熱容器内に熱が均一に周るようにすることが好ましい。

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

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

[0121] 焼成時の温度(最高到達温度)は、本発明の蛍光体(I)が得られる限り任意であるが、通常1300℃以上、好ましくは1700℃以上、より好ましくは1800℃以上、また、通常2300℃以下、好ましくは2200℃以下の範囲である。焼成温度が低過ぎても、高過ぎても、本発明の結晶相の生成が困難となる傾向にある。ただし、前記に記載の

、雰囲気ガス中の窒素を蛍光体(I)のN源として用いる場合には、焼成時の温度は、通常1300℃以上、好ましくは1400℃以上、より好ましくは1450℃以上、また、通常2300℃以下、好ましくは2200℃以下の範囲である。

- [0122] 焼成時の昇温過程においては、その一部で減圧条件下とすることが好ましい。具体的には、好ましくは室温以上であって、好ましくは1500℃以下、より好ましくは1200℃以下、更に好ましくは1000℃以下の温度となっているいずれかの時点において、減圧状態(具体的には通常 10^{-2} Pa以上0.1MPa未満の範囲)とすることが好ましい。中でも、系内を減圧下後で後述する不活性ガス又は還元性ガスを系内に導入し、その状態で昇温を行うことが好ましい。

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

- [0123] 焼成時の圧力は、焼成温度等によっても異なるが、通常の場合、簡便さの観点から、常圧で行なうことが多い。しかし、焼成雰囲気が窒素の場合、通常3気圧以上、好ましくは4気圧以上、より好ましくは8気圧以上である。

焼成時間(最高到達温度での保持時間)は、焼成時の温度や圧力等によっても異なるが、通常10分以上、好ましくは1時間以上、通常24時間以下、好ましくは10時間以下の範囲である。加熱前に炉内を真空引きする必要性の有無は原料の特性を考慮して選択することが好ましい。

- [0124] 焼成時の雰囲気は、本発明の蛍光体(I)が得られる限り特に制限されないが、酸素濃度の低い雰囲気下で焼成することが好ましい。得られる蛍光体(I)の酸素含有率を制御するためである。焼成時の酸素濃度は、好ましくは100ppm以下、より好ましくは50ppm以下、更に好ましくは20ppm以下であり、理想的には、酸素が全く存在しないことが好ましい。焼成時の雰囲気の具体例としては、原料の種類に応じて、適宜変えることが望ましいが、窒素と水素の混合ガス、アンモニアガス、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素等の不活性ガス、及びそれらを2種以上混合した混合ガス等を使用することができる。中でも、窒素ガス、又は、窒素と水素の混合ガスが好ましい。

- [0125] 上記窒素(N_2)ガスとしては、純度99.9%以上のものを使用することが好ましい。

さらに、水素ガスを用いる場合には、雰囲気中の水素含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がさらに好ましく、また、5体積%以下が好ましい。雰囲気中の水素の含有量は、高すぎると安全性が低下する可能性があり、低すぎると十分な還元雰囲気を達成できない可能性があるからである。

また、上記雰囲気ガスは昇温開始前に導入しても良いが、昇温途中に導入してもよいし、焼成温度到達時に導入を行っても良い。なかでも、昇温開始前又は昇温途中に導入するのが好ましい。また、これらの雰囲気ガスの流通下で焼成を行う場合には、通常、0.1リットル/分～10リットル/分の流量の下、焼成が行われる。

[0126] また、蛍光体(I)の酸素含有率を制御する観点からは、焼成工程以前、例えば、各蛍光体前駆体の秤量から、焼成工程においてルツボ等に蛍光体前駆体を充填するまでの工程において蛍光体前駆体を取り扱う場合、各操作は水分含有量及び酸素含有量が少ない雰囲気下で操作することが好ましい。

[0127] さらに、上記焼成において、焼成炉中の焼成容器の数が多い場合には、例えば、上記の昇温速度を遅めにする等、各焼成容器への熱の伝わり具合を均等にすることが、ムラなく焼成するためには好ましい。

焼成の際、一酸化炭素やシアン化物が副成する場合には、焼成後の降温時に焼成炉内のガスを窒素又は不活性ガスにより、1回以上置換することが好ましい。また、降温の過程において、必要に応じ、特定温度で保持する工程を有していても良い。

[0128] なお、焼成工程は一回の工程で行なってもよいが、二回以上の工程に分けて行なってもよい。例えば、焼成工程を一次焼成と二次焼成とに分割し、混合工程により得られた原料混合物をまず一次焼成した後、ボールミル等で再度粉砕してから二次焼成を行なってもよい。二次焼成を行なうと発光強度が向上する場合があるため、二次焼成は必要に応じて行なうことが好ましい。二次焼成の条件としては、原則として上述の焼成条件が適用されるが、焼成温度(最高到達温度)は一次焼成よりも低い温度とすることが好ましい。

[0129] [2-4. フラックス]

焼成工程においては、良好な結晶を成長させる観点から、反応系にフラックスを共存させてもよい。フラックスの種類は特に制限されないが、例としては、 NH_4Cl 、 NH_4

F・HF等のハロゲン化アンモニウム; NaCO_3 、 LiCO_3 等のアルカリ金属炭酸塩; LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等のアルカリ金属ハロゲン化物; CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgCl_2 、 MgF_2 等のアルカリ土類金属ハロゲン化物; BaO 等のアルカリ土類金属酸化物; B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ素酸化物、ホウ酸及びアルカリ金属又はアルカリ土類金属のホウ酸塩化合物; Li_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等のリン酸塩化合物; AlF_3 等のハロゲン化アルミニウム; ZnCl_2 、 ZnF_2 等のハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛等の亜鉛化合物; Bi_2O_3 等の周期表第15族元素化合物; Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は第13族元素の窒化物などが挙げられる。さらに、フラックスの例としては、 LaF_3 、 LaCl_3 、 GdF_3 、 GdCl_3 、 LuF_3 、 LuCl_3 、 YF_3 、 YCl_3 、 ScF_3 、 ScCl_3 、等の希土類元素のハロゲン化物、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 等の希土類元素の酸化物も挙げられる。このうち好ましくはハロゲン化物であり、この中でも、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、 Zn のハロゲン化物、希土類元素のハロゲン化物が好ましい。また、これらのハロゲン化物の中でも、フッ化物、塩化物が好ましい。ここで、上記フラックスのうち潮解性のあるものについては、無水物を用いる方が好ましい。

なお、フラックスは1種のみを使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0130] また、蛍光体(I)を多段焼成(即ち、複数回の焼成)により製造する場合には、フラックスは一次焼成の際に混合しても二次焼成の際に混合してもよいが、二次焼成の際に混合することが好ましく、特に潮解性のあるフラックスについてはより後段の焼成時に混合することが好ましい。

[0131] フラックスの使用量は、原料の種類やフラックスの材料等によっても異なるが、原料全体に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上、また、通常20重量%以下、更には5重量%以下の範囲が好ましい。フラックスの使用量が少な過ぎると、フラックスの効果が現れない可能性があり、フラックスの使用量が多過ぎると、フラックス効果が飽和したり、母体結晶に取り込まれて発光色を変化させたり、輝度低下を引き起こしたり、焼成炉の劣化を引き起こしたりする

可能性場合がある。

[0132] [2-5. 後処理]

本発明に係る製造方法(I)においては、上述した工程以外にも、必要に応じてその他の工程を行ってもよい。例えば、上述の焼成工程後、必要に応じて粉砕工程、洗浄工程、分級工程、表面処理工程、乾燥工程などを行なってもよい。

[0133] ・粉砕工程

粉砕工程には、例えば、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、リボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の粉砕機、乳鉢と乳棒を用いる粉砕などが使用できる。このとき、生成した蛍光体の結晶の破壊を抑え、二次粒子の解砕等の目的とする処理を進めるためには、例えば、アルミナ、窒化珪素、 ZrO_2 、ガラス等の容器中にこれらと同様の材質又は鉄芯入りウレタン等のボールを入れてボールミル処理を10分～24時間程度の間で行うことが好ましい。この場合、有機酸やヘキサメタリン酸などのアルカリリン酸塩等の分散剤を0.05重量%～2重量%用いても良い。

[0134] ・洗浄工程

洗浄工程は、例えば、脱イオン水等の水、エタノール等の有機溶剤、アンモニア水等のアルカリ性水溶液などで行うことができる。また、使用されたフラックスを除去する等、蛍光体の表面に付着した不純物相を除去し発光特性を改善するなどの目的のために、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、王水、フッ化水素酸と硫酸との混合物、などの無機酸；又は、酢酸などの有機酸の水溶液を使用することもできる。本発明の蛍光体(I)においては、王水等の強酸を用いて洗浄すると、不純物相が効率よく除去され、発光強度が向上する傾向にある。この場合、酸性水溶液中で洗浄処理した後に、水で更に洗浄することが好ましい。

[0135] 洗浄の程度としては、洗浄後の焼成物を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液のpHが中性(pH5～9程度)となる程度まで洗浄を行うことが好ましい。前記の上澄み液が塩基性又は酸性に偏っていると、後述の液体媒体等と混合するときに液体媒体等に悪影響を与える可能性があるためである。

[0136] また、上記洗浄の程度は、洗浄後の蛍光体を重量比で10倍の水に分散後、1時間

静置して得られる上澄み液の電気伝導度でも表すことができる。前記電気伝導度は、発光特性の観点からは低いほど好ましいが、生産性も考慮すると通常10mS/m以下、好ましくは5mS/m以下、より好ましくは4mS/m以下となるまで洗浄処理を繰り返し行うことが好ましい。

- [0137] 電気伝導度の測定方法としては、蛍光体の10重量倍の水中で所定時間(例えば10分間)攪拌して分散させた後、1時間静置することにより、水よりも比重の重い粒子を自然沈降させ、このときの上澄み液の電気伝導度を東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」等を用いて測定すればよい。洗浄処理、及び電気伝導度の測定に用いる水としては、特に制限はないが、脱塩水又は蒸留水が好ましい。中でも特に電気伝導度が低いものが好ましく、通常0.0064mS/m以上、また、通常1mS/m以下、好ましくは0.5mS/m以下のものを用いる。なお、電気伝導度の測定は、通常、室温(25℃程度)にて行う。

- [0138] ・分級工程

分級工程は、例えば、水篩を行う、あるいは、各種の気流分級機や振動篩など各種の分級機を用いることにより行うことができる。中でも、ナイロンメッシュによる乾式分級を用いると、重量メジアン径10 μ m程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

- [0139] また、ナイロンメッシュによる乾式分級と、水簸処理とを組み合わせると、重量メジアン径20 μ m程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

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

- [0140] ・表面処理工程

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

[0141] 蛍光体の表面に存在させることのできる物質(以下、任意に「表面処理物質」と称する。)としては、例えば、有機化合物、無機化合物、およびガラス材料などを挙げることができる。

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

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

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

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

[0142] 前記の表面処理により得られる本発明の蛍光体(I)は、表面処理物質の存在が前提であるが、その態様は、例えば下記のものが挙げられる。

(i) 前記表面処理物質が連続膜を構成して蛍光体の表面を被覆する態様。

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

[0143] 蛍光体の表面への表面処理物質の付着量ないし被覆量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、蛍光体の重量に対して、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上で

あり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。蛍光体に対する表面処理物質が多すぎると蛍光体の発光特性が損なわれることがあり、少なすぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られないことがある。

[0144] また、表面処理により形成される表面処理物質の膜厚(層厚)は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10nm以上、好ましくは50nm以上であり、通常2000nm以下、好ましくは1000nm以下である。この膜厚が厚すぎると蛍光体の発光特性が損なわれることがあり、薄すぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られないことがある。

[0145] 表面処理の方法には特に限定は無いが、例えば下記のような金属酸化物(酸化珪素)による被覆処理法を挙げることができる。

[0146] 本発明の蛍光体(I)をエタノール等のアルコール中に混合して、攪拌し、さらにアンモニア水等のアルカリ水溶液を混合して、攪拌する。次に、加水分解可能なアルキル珪酸エステル、例えばテトラエチルオルト珪酸を混合して、攪拌する。得られた溶液を3分間～60分間静置した後、スポイト等により蛍光体の表面に付着しなかった酸化珪素粒子を含む上澄みを除去する。次いで、アルコール混合、攪拌、静置、上澄み除去を数回繰り返した後、120℃～150℃で10分～5時間、例えば2時間の減圧乾燥工程を経て、表面処理蛍光体を得る。

[0147] 蛍光体の表面処理方法としては、この他、例えば球形の酸化珪素微粉を蛍光体に付着させる方法(特開平2-209989号公報、特開平2-233794号公報)、蛍光体に珪素系化合物の皮膜を付着させる方法(特開平3-231987号公報)、蛍光体微粒子の表面をポリマー微粒子で被覆する方法(特開平6-314593号公報)、蛍光体を有機材料、無機材料及びガラス材料等でコーティングする方法(特開2002-223008号公報)、蛍光体の表面を化学気相反応法によって被覆する方法(特開2005-82788号公報)、金属化合物の粒子を付着させる方法(特開2006-28458号公報)等の公知の方法を用いることができる。

[0148] [2-6. 合金法による製造]

また、本発明の蛍光体(I)を得るために、上記の原料及び製造法以外に、合金を原

料とする製造法が適用できる。

工業的に広く使用されている金属単体の精製方法には、昇華精製、フローティングゾーン法、蒸留法等が知られている。このように金属単体は化合物に比べ精製が容易となる元素が多く存在する。したがって、蛍光体を製造するに当たり必要な金属元素単体を出発原料として用い、これらを合金化し、得られた合金から蛍光体を製造する方法のほうが、化合物を原料とする方法よりも純度の高い原料を得やすい点で優れている。また、付活元素の結晶格子内での均一分散という観点においても、構成元素となる原料が金属単体であれば、これらを融解し合金とすることにより、付活元素を容易に均一分布させることができる。

[0149] 以上の観点から、目的とする蛍光体を構成する金属元素の少なくとも一部を含有する合金、好ましくは目的とする蛍光体を構成する金属元素すべてを含有する合金を原料として蛍光体を製造することにより、高性能な蛍光体を工業的に生産することができる。以下、この合金を原料とした製造方法(合金法)の一例について説明する。

[0150] 合金法では、まず、蛍光体の原料となる合金を用意する。合金を用意する際には、通常、単体等の出発原料を融解させて合金を得る。この際、融解方法に制限は無いが、例えばアーク融解、高周波融解法などの公知の融解方法が使用できる。

[0151] 原料となる合金としては、本発明の蛍光体(I)が得られる限り任意のものをを用いることができる。また、合金は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。中でも、例えば、 LaSi_2 、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$)、 LaSi_3 、 $\text{La}_{1/3}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ca}_{2/3}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ca}_{1/3}\text{Si}_2$ 、 CaSi_2 、 $\text{Ca}_{3/4}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ca}_{1/4}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ca}_{3/5}\text{Si}_2$ 、 $\text{Ca}_{2/5}\text{Si}_2$ などの安定に存在する合金相を適宜組み合わせることが好ましい。

[0152] また、原料として使用できる合金の別の例を挙げると、Siとアルカリ土類金属とを含む合金としては、例えば、 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 などが知られている。さらに、Si、アルミニウム、アルカリ土類金属を含む合金としては、例えば、 $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等が知られている。これらの中でも、 $\text{A}^1(\text{B}^{1/0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 、 $\text{B}^1 = \text{Al}, \text{Ga}$)は、その超伝導特性に関して、特開2005-54182号公報、M. Imai, Applied Physics Letters, 80(2002)1019-10

21、M.Imai、Physical Review B、68、(2003)、064512等において検討が行なわれている。

[0153] また、合金は塊状のままでは蛍光体化する反応がほとんど進行しないため、粉碎工程により所定の粒径とすることが好ましい。好ましい粒径範囲は、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $500\mu\text{m}$ 以下である。仮に合金に不均一部分があってもこの粉碎工程によりマクロには均質化されるわけであるが、ミクロに見ると粉碎された粒子が異なる組成であることは好ましい状態ではない。したがって、合金全体が均質であることが望ましい。

[0154] このようにして得られた合金粉末を、通常はルツボ、トレイ等の容器に充填し、雰囲気制御が可能な加熱炉に納める。この際、容器の材質としては、金属化合物との反応性が低いことから、窒化ホウ素焼結体が好ましい。

その後、窒素を含むガスを流通して、系内を十分にこのガスで置換する。必要に応じて、系内を真空排気した後、ガスを流通しても良い。また、酸窒化物を製造する場合には、窒素及び酸素の混合ガスを用いることもできる。

[0155] そして、合金粉末を加熱することにより、本発明の蛍光体(I)を得ることができる。ただし、上記の合金粉末は、40%以下の体積充填率に保持した状態で焼成することが好ましい。なお、体積充填率は、(混合粉末の嵩密度)/(混合粉末の理論密度) $\times 100$ [%]により求めることができる。

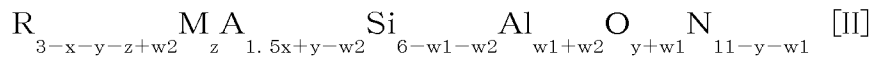
[0156] ところで、金属の窒化反応は、通常は発熱反応である。したがって、合金法による蛍光体の製造時には、急激に放出される反応熱により合金が再度融解し、表面積が減少する可能性がある。このように表面積が減少すると、気体窒素と合金との反応を遅延させることがある。このため、合金法では、合金が融解しない反応速度を維持することが、高性能の蛍光体を安定に製造することができるために好ましい。

[0157] [3. 蛍光体(II)]

[3-1. 蛍光体(II)の結晶相]

本発明者等は、新規の蛍光体を得ることを目的として希土類元素とSiの窒化物及び酸窒化物系の探索を行なったところ、下記一般式[II]で表わされる組成範囲を有する結晶相を含有する物質を見出した。

[0158] 即ち、本発明の蛍光体(II)は、下記式[II]で表わされる結晶相を含有する。



(式[II]中、RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[0159] 以下、一般式[II]で表わされる結晶相についてより詳細に説明する。

一般式[II]においては、一般式[I]の結晶相について説明した事項のうち、「x」の範囲、 $(1.5x+y)/6$ の範囲、化学組成の例、並びに、結晶相の空間群及び粉末X線回折パターン以外の事項は、一般式[I]の項で説明したのと同様である。

[0160] 即ち、一般式[II]において、Rは、一般式[I]の「・Rについて」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、Mは、一般式[I]の「・Mについて」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、Aは、一般式[I]の「・Aについて」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、Si及びAlは、一般式[I]の「・Si及びAlについて」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、yは、一般式[I]の「・yの範囲について」の項で説明したのと

同様である。

一般式[II]において、 z は、一般式[I]の「 $\cdot z$ の範囲について」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、 $w1$ 及び $w2$ は、一般式[I]の「 $\cdot w1$ 及び $w2$ の範囲について」の項で説明したのと同様である。

一般式[II]において、 $(3-x-y-z+w2)/6$ は、一般式[I]の「 $\cdot x$ 、 y 及び z が満たすべき関係について」の項で説明した関係を満たす。

一般式[II]において、 $y+w1$ は、一般式[I]の「 $\cdot y+w1$ の範囲について」の項で説明した関係を満たす。

一般式[II]において、 $w1+w2$ は、一般式[I]の「 $\cdot w1+w2$ の範囲について」の項で説明した関係を満たす。

[0161] 一般式[II]において、 $1.5x$ は、上記R-A置換によりRの一部に置換したAの量を表わす数値であり、このときの x の値は、0以上、好ましくは0.002以上、より好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.03以上、また、3未満、好ましくは2.7以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.2以下の数値である。付活元素の含有割合が大きすぎると濃度消光が生じる可能性があるためである。

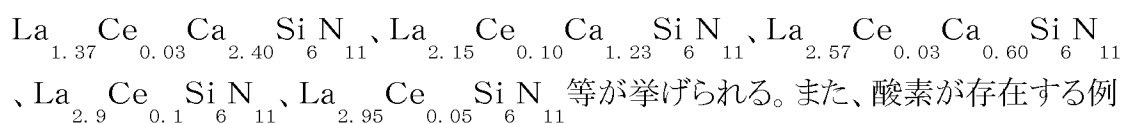
[0162] 一般式[II]において、上述した x 、 y 及び z は、以下の式の関係を満たす。

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

即ち、一般式[II]において、「 $(1.5x + y - w2) / 6$ 」は、0以上、また、 $9/2$ 未満の数値を表わす。中でも、「 $(1.5x + y - w2) / 6$ 」は0より大きいことが好ましく、更にこのとき x が0より大きいことがより好ましい。これにより、発光ピーク波長が長波長側にシフトさせることができる。特に、このとき一般式[II]において x は0より大きく3未満であることが好ましい。

[0163] 前記一般式[II]の化学組成のうち、好ましいものの具体例を以下に挙げるが、本発明の蛍光体(II)が有する結晶相の組成は以下の例示に限定されるものではない。

一般式[II]の化学組成のうち酸素が混入していないものとして好ましい例としては、



としては、 $\text{La}_{1.71}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{1.57}\text{Si}_6\text{O}_{0.44}\text{N}_{10.56}$ 、 $\text{La}_{1.17}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.20}\text{Si}_6\text{O}_{1.00}\text{N}_{10.00}$ 、 $\text{La}_{2.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_6\text{O}_{0.30}\text{N}_{10.70}$ 、 $\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.7}\text{O}_{0.3}$ 、 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_5\text{N}_{10.6}\text{O}_{0.4}$ 等が挙げられる。

[0164] 上述した一般式[II]で表わされる結晶相は、本質的には、アルカリ土類金属元素－希土類金属元素(「Ln」とする)－Si－N系の中で新しい構造(空間群とサイト構成比)をなすものである。以下、この結晶相と、公知物質の結晶相との違いを述べる。

一般式[II]で表わされる結晶相の空間群はP4bm又はその類似空間群であるのに対し、公知の $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 、 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ の空間群は $P6_3mc$ であり(非特許文献2参照)、公知の $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ の空間群は $P2_13$ である(非特許文献3参照)。このように、一般式[II]で表わされる結晶相は従来公知の蛍光体とは空間群が大きく異なる。また、一般式[II]で表わされる結晶相は、そのベースとなる粉末X線回折パターンが従来公知の蛍光体とは大きく異なり、結晶構造が異なることが明らかである。

[0165] また、一般式[I]の「一般式[I]の結晶相のその他の事項について」の項で説明した事項は、いずれも本発明の蛍光体(II)に適用できる。

[0166] [3-2. 蛍光体(II)の特性]

本発明の蛍光体(II)は、上述した一般式[II]で表わされる結晶相を含有する限り、その有する特性に制限は無いが、通常は、以下に説明する特性を有する。

[0167] [3-2-1. 蛍光体(II)の発光色に関する特性]

本発明の蛍光体(II)は、通常は黄緑色～橙色蛍光体に発光するものである。本発明の蛍光体(II)が、その組成に前記一般式[II]におけるA元素(即ち、Ca等)を含まない場合は、通常は黄緑色～黄色に発光する。一方、本発明の蛍光体(II)が、その組成に前記一般式[II]におけるA元素(即ち、Ca等)を含む場合は、通常は黄色～橙色(黄赤色)に発光する。また、付活元素であるCeの量によっても発光色は変化する。

本発明の蛍光体(II)の蛍光の色度座標は、通常、 $(x, y) = (0.320, 0.400)$ 、 $(0.320, 0.570)$ 、 $(0.600, 0.570)$ 及び $(0.600, 0.400)$ で囲まれる領域内の座標となり、好ましくは、 $(x, y) = (0.380, 0.430)$ 、 $(0.380, 0.560)$ 、 $(0.580, 0$

. 560) 及び (0. 580, 0. 430) で囲まれる領域内の座標となる。よって、本発明の蛍光体(II)の蛍光の色度座標においては、色度座標 x は、通常0. 320以上、好ましくは0. 380以上であり、通常0. 600以下、好ましくは0. 580以下である。一方、色度座標 y は、通常0. 400以上、好ましくは0. 430以上、また、通常0. 570以下、好ましくは0. 530以下である。

なお、蛍光の色度座標は、後述する発光スペクトルから算出することができる。さらに、前記の色度座標 x , y の値は、波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準座標系における色度座標の値を表わす。

[0168] [3-2-2. 発光スペクトルに関する特性]

本発明の蛍光体(II)が発する蛍光のスペクトル(発光スペクトル)に特に制限は無いが、波長460nmの光で励起した場合のその発光スペクトルの発光ピーク波長が、通常480nm以上、好ましくは510nm以上、より好ましくは530nm以上であり、また、通常620nm以下、好ましくは600nm以下、より好ましくは580nm以下の範囲にあるものである。

なお、本発明の発光ピーク波長は、含有される結晶相の組成によって異なるものである。例えば、本発明の蛍光体(II)が、その組成に前記一般式[II]におけるA元素(即ち、Ca等)を含まない場合は、波長460nmの光で励起した場合のその発光スペクトルの発光ピーク波長は、通常480nm以上、好ましくは500nm以上、より好ましくは515nm以上であり、また、通常600nm以下、好ましくは580nm以下、より好ましくは575nm以下の範囲となる。

[0169] また、本発明の蛍光体(II)は、波長460nmの光で励起した場合の発光ピークの半値幅(FWHM)が、通常100nm以上、好ましくは110nm以上、より好ましくは130nm以上である。このように半値幅が広いことにより、本発明の蛍光体(II)を青色LED等と組み合わせた場合、発光装置等の演色性を良好にすることができる。また、本発明の蛍光体(II)は、黄色の波長領域よりも長波長側(630nm~690nm付近)にも充分な発光強度を有するため、青色LEDと組み合わせたとき、電球色の白色光が得られる。本特性は、本発明の蛍光体(II)の方が公知のYAG:Ce蛍光体を大きく上回っている(市販のP46-Y3で126nm)。なお、発光ピークの半値幅の上限に制限は無い。

いが、通常280nm以下である。

- [0170] さらに、本発明の蛍光体(II)のうち特に $x=0$ の場合に代表されるような、アルカリ土類金属元素が極微量以下となるものの場合、波長460nmの光で励起したとき、その発光スペクトルは通常は下記式[B]を満たす特徴的な波形を示す。

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

(上記式[B]において、 $I(A)$ は、500nm以上550nm以下の波長範囲に存在する最高ピーク波長における発光強度を示し、 $I(B)$ は該最高ピークの波長より45nm長波長側の波長における発光強度を示す。)

即ち、本発明の蛍光体(II)は、前記の $I(B)/I(A)$ が、通常0.88以下、好ましくは0.87以下、より好ましくは0.85以下である。このように $I(B)/I(A)$ が低いことにより黄緑色ないし緑色蛍光体として機能するという利点がある。なお、 $I(B)/I(A)$ の下限に制限はないが、通常0.5以上、好ましくは0.7以上である。

一般式[II]において二価の金属元素AとしてCaを含まない場合、本発明の蛍光体(II)の発光スペクトルはこのように特徴的な波形になる傾向がある。したがって、二価の金属元素Aの含有量を調整することにより、発光スペクトルを前記の点で制御することが可能と推察される。

- [0171] なお、本発明の蛍光体(II)は王水等の強酸で洗浄しなくともこのように特徴的な発光スペクトルを発する。従来の蛍光体は強酸等により洗浄して所望以外の結晶相を除去しないとその蛍光体特有の発光スペクトルが得られないことが多かったことに比べれば、前記のように洗浄しなくても特徴的な発光スペクトルを示すことは本発明の蛍光体(II)に特有の性質であるが、これは、後述するように合金を用いた製造方法によって製造したことによるものと推察される。

- [0172] 本発明の蛍光体(II)の発光スペクトルの測定、並びにその発光領域、発光ピーク波長及びピーク半値幅の算出は、例えば、室温(通常は25℃)において、日本分光社製蛍光測定装置等の装置を用いて行なうことができる。

- [0173] [3-2-3. 励起波長]

本発明の蛍光体(II)を励起する光の波長(励起波長)は本発明の蛍光体(II)の組成などに応じて様々であるが、通常は本発明の蛍光体(I)と同様である。

[0174] [3-2-4. 重量メジアン径]

本発明の蛍光体(II)の重量メジアン径は、通常は本発明の蛍光体(I)と同様である。

[0175] [3-2-5. 耐薬品性]

本発明の蛍光体(II)は、通常は、本発明の蛍光体(I)と同様に耐薬品性に優れている。

[0176] [3-2-6. 温度特性]

本発明の蛍光体(II)の温度特性は、通常は本発明の蛍光体(I)と同様である。

[0177] [3-2-7. 量子効率]

本発明の蛍光体(II)の外部量子効率、内部量子効率及び吸収効率等の量子効率は、通常は本発明の蛍光体(I)と同様である。

[0178] [3-2-8. 不純物含有量]

本発明の蛍光体(II)は、製造後に洗浄等の操作を行なわなくても不純物相が少ない。このように不純物相が少ないことは粉末X線回折パターンにより確認できる。

本発明の蛍光体(II)は、CuK α 線(1.54184Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲にピークを有するものであり、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークのピーク強度比 I_p が、通常0.05以下、好ましくは0.04以下である。このように不純物相が少ないと、洗浄等の工程を経なくても高い発光強度を実現できる。なお、下限に制限はなく、理想的には0であるが、通常は0.001以上である。

[0179] ここで、前記のピーク強度比 I_p は、 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折パターンにおいて、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$ に対する、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークの高さ I_p の比 $(I_p)/I_{\max}$ である。ここで、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値を用いるものとする。

[0180] [3-3. 本発明の蛍光体(II)の利点]

上述したように、本発明の蛍光体(II)は、赤色成分を多く含み、半値幅の広い蛍光を発することができる。即ち、本発明の蛍光体(II)は、赤色の長波長領域に十分な発

光強度を有し、また、発光スペクトルにおいて極めて半値幅の広い発光ピークを有する光を発することができる。したがって、本発明の蛍光体(II)を白色発光装置に適用した場合には、その白色発光装置は、温かみのある、高演色性の白色光を発することが可能となる。

[0181] また、本発明の蛍光体(II)は、通常、近紫外発光又は青色発光の半導体発光素子で特に効率よく励起され、黄緑色～橙色の蛍光を発する蛍光体である。

さらに、本発明の蛍光体(II)は、通常、従来から白色発光装置に多く使用されているYAG:Ce蛍光体に比べて温度上昇に伴う発光効率の低下が少ない。

[0182] [3-4. 本発明の蛍光体(II)の用途]

本発明の蛍光体(II)の用途に制限は無いが、前記の利点を利用して、例えば、本発明の蛍光体(I)と同様に用いることができる。ただし、本発明の蛍光体(II)は通常は黄緑色～橙色蛍光体であることから、本発明の蛍光体(II)と組み合わせるその他の蛍光体としては、例えば、青、青緑、緑、黄緑、黄色、橙色、赤色、または深赤色の発光を示す蛍光体が好ましい。特に、本発明の蛍光体(II)と、緑色、または、赤色の蛍光体と、励起光源としての青色発光ダイオードとを組み合わせることにより、白色の発光装置を構成することができるので、より好ましい。さらに、本発明の蛍光体(II)と、近紫外発光ダイオードと青色蛍光体と緑色蛍光体と赤色蛍光体とを組み合わせることによっても好ましい白色の発光装置を構成することができる。これらの白色発光装置には、深赤色に発光する蛍光体を追加することで更に演色性を向上させることができる。

[0183] [4. 蛍光体(II)の製造方法]

本発明の蛍光体(II)の製造方法は、原料の少なくとも一部として、一般式[II]で表される結晶相に含有される金属元素を2種以上含有する合金(以下、適宜「蛍光体原料用合金」ということがある)を使用して製造する。通常は、前記の合金に必要な応じて他の原料を混合し、それを窒素含有雰囲気下で焼成する窒化処理工程(以下、適宜「二次窒化工程」ともいう)を経て本発明の蛍光体(II)を得る。

[0184] 工業的に広く使用されている金属単体の精製方法には、昇華精製、フローティングゾーン法、蒸留法等が知られている。このように金属単体は金属化合物に比べ精製

が容易となる元素が多く存在する。したがって、蛍光体を製造するに当たり必要な金属元素単体を出発原料として用い、これらを合金化し、得られた蛍光体原料用合金から蛍光体を製造する方法のほうが、金属化合物を原料とする方法よりも純度の高い原料を得やすい点で優れている。また、付活元素の結晶格子内での均一分散という観点においても、構成元素となる原料が金属単体であれば、これらを融解し合金とすることにより、付活元素を容易に均一分布させることができる。

[0185] 以上の観点から、目的とする蛍光体を構成する金属元素の少なくとも一部を含有する蛍光体原料用合金、好ましくは目的とする蛍光体を構成する金属元素すべてを含有する蛍光体原料用合金を原料とし、これを窒化して蛍光体を製造することにより、高性能な蛍光体を工業的に生産することができる。

以下、本発明の蛍光体(II)の製造方法の一例として、この製造方法(以下、適宜「本発明に係る製造方法(II)」という)について説明する。

[0186] [4-1. 蛍光体原料用合金の用意]

本発明に係る製造方法(II)では、まず、蛍光体(II)の原料となる蛍光体原料用合金を用意する。蛍光体原料用合金を用意する際には、通常、金属単体、金属合金等の出発原料(以下、適宜「原料金属」ということがある)を融解させて蛍光体原料用合金を得る。この際、融解方法に制限は無いが、例えばアーク融解、高周波融解法などの公知の融解方法が使用できる。

[0187] [4-1-1. 原料金属の秤量]

原料金属としては、金属、当該金属の合金などを用いることができる。また、本発明の蛍光体(II)が含む元素に対応した原料金属は、それぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。ただし、原料金属の中でも、付活元素である金属元素Mの原料金属(例えば、Eu、Ceなどに対応した原料金属)としては、Eu金属やCe金属を使用することが好ましい。これらは原料の入手が容易であるからである。

[0188] 蛍光体原料用合金の原料金属として使用される金属の純度は、高いことが好ましい。具体的には、合成される蛍光体の発光特性の点から、付活元素Mに対応した原料金属としては不純物が0.1モル%以下、好ましくは0.01モル%以下まで精製され

た金属を使用することが好ましい。また、付活元素M以外の元素の原料金属として使用される金属も、付活元素Mと同様の理由から、いずれも含有される不純物濃度は0.1モル%以下であることが好ましく、0.01モル%以下であることがより好ましい。例えば、不純物としてFe、Ni、及びCoからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有する場合、各々の不純物元素の含有量は、通常500ppm以下、好ましくは100ppm以下である。

[0189] 原料金属の形状に制限は無いが、通常、直径数mmから数十mmの粒状又は塊状のものが用いられる。なお、ここでは直径10mm以上のものを塊状、それ未満のものを粒状と呼んでいる。

[0190] また、アルカリ土類金属元素に対応する原料金属は、粒状、塊状など形状は問わないが、当該原料金属の化学的性質に応じて適切な形状を選択することが好ましい。例えば、Caは粒状、塊状のいずれでも大気中で安定であり、使用可能であるが、Srは化学的により活性であるため、塊状の原料を用いることが好ましい。

[0191] なお、融解時に揮発やルツボ材質との反応等により損失する金属元素については、必要に応じて、予め過剰に秤量し使用してもよい。

[0192] [4-1-2. 原料金属の融解]

原料金属の秤量後、当該原料金属を融解させて合金化して蛍光体原料用合金を製造する(融解工程)。得られる蛍光体原料用合金は、本発明の蛍光体(II)を構成する金属元素を2種以上含有するものである。なお、本発明の蛍光体(II)を構成する金属元素を1つの蛍光体原料用合金が全て含有していなくても、後述の一次窒化工程又は二次窒化工程において、2種以上の蛍光体原料用合金及び／又は他の原料(金属等)を併用することにより、本発明の蛍光体(II)を製造することができる。

[0193] 原料金属を融解する方法に特に制限はなく、任意の方法を採用することができる。例えば、抵抗加熱法、電子ビーム法、アーク融解法、高周波誘導加熱法(以下、「高周波融解法」と称する場合がある。)等を用いることができる。また、これらの方法を2種以上任意に組み合わせて融解することも可能である。

[0194] また、融解時に用いることのできるルツボの材質としては、アルミナ、カルシア、黒鉛、モリブデン等が挙げられる。

[0195] ただし、Siとアルカリ土類金属元素等、同時に融解することのできない金属元素を含む蛍光体原料用合金を製造する場合は、母合金を製造した後で、他の金属原料を混合することにより蛍光体原料用合金を製造するとよい。この場合の詳細な方法については、国際公開第WO2006/106948号パンフレットを参照することができる。

[0196] ところで、いずれの原料金属を融解する場合でも、原料金属の融解時の具体的な温度条件及び融解させる時間は、用いる原料金属に応じて適切な温度及び時間を設定すればよい。

また、原料金属の融解時の雰囲気は蛍光体原料用合金が得られる限り任意であるが、不活性ガス雰囲気が好ましく、中でもアルゴン雰囲気が好ましい。なお、不活性ガスは1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

さらに、原料金属の融解時の圧力は蛍光体原料用合金が得られる限り任意であるが、 1×10^3 Pa以上が好ましく、 1×10^5 Pa以下が好ましい。更に、安全性の面から、大気圧以下で行なうことが望ましい。

[0197] [4-1-3. 溶湯の鑄造]

上述した原料金属の融解により蛍光体原料用合金が得られる。この蛍光体原料用合金は通常は合金溶湯として得られるが、この合金溶湯から直接蛍光体(II)を製造するには技術的課題が多く存在する。そのため、この合金溶湯を金型に注入して成型する鑄造工程を経て、凝固体(以下適宜、「合金塊」という)を得ることが好ましい。

[0198] ただし、この鑄造工程において溶融金属の冷却速度によって偏析が生じ、溶融状態で均一組成であった蛍光体原料用合金が組成分布に偏りを生じることもある。従って、冷却速度はできるだけ速いことが望ましい。また、金型は銅などの熱伝導性のよい材料を使用することが好ましく、熱が放散しやすい形状であることが好ましい。また、必要に応じて水冷などの手段により金型を冷却する工夫をすることも好ましい。

[0199] このような工夫により、例えば厚さに対して底面積の大きい金型を用い、溶湯を金型へ注湯後、できるだけ早く凝固させることが好ましい。

[0200] また、蛍光体原料用合金の組成によって偏析の程度は異なるので、必要な分析手段、例えばICP発光分光分析法などによって、得られた凝固体の数箇所より試料を

採取して組成分析を行い、偏析の防止に必要な冷却速度を定めることが好ましい。

[0201] なお、鑄造時の雰囲気は、不活性ガス雰囲気が好ましく、中でもアルゴン雰囲気が好ましい。この際、不活性ガスは1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0202] [4-1-4. 合金塊の粉砕]

加熱工程に先立ち、蛍光体原料用合金は、所望の粒径の粉末状にすることが好ましい。そこで、鑄造工程で得られた合金塊は、次いで粉砕することにより(粉砕工程)、所望の粒径、粒度分布を有する蛍光体原料用の合金粉末とすることが好ましい。

[0203] 粉砕方法に特に制限はないが、例えば、乾式法や、エチレングリコール、ヘキサン、アセトン等の有機溶媒を用いる湿式法で行うことが可能である。

[0204] 以下、乾式法を例に詳しく説明する。

この粉砕工程は、必要に応じて、粗粉砕工程、中粉砕工程、微粉砕工程等の複数の工程に分けてもよい。この場合、全粉砕工程を同じ装置を用いて粉砕することもできるが、工程によって使用する装置を変えてもよい。

[0205] ここで、粗粉砕工程とは、合金粉末のおおよそ90重量%が粒径1cm以下になるように粉砕する工程であり、例えば、ジョークラッシャー、ジャイレトリークラッシャー、クラッシングロール、インパクトクラッシャーなどの粉砕装置を使用することができる。中粉砕工程とは、合金粉末のおおよそ90重量%が粒径1mm以下になるように粉砕する工程であり、例えば、コーンクラッシャー、クラッシングロール、ハンマーミル、ディスクミルなどの粉砕装置を使用することができる。微粉砕工程とは、合金粉末が後述する重量メジアン径になるように粉砕する工程であり、例えば、ボールミル、チューブミル、ロッドミル、ローラーミル、スタンプミル、エッジランナー、振動ミル、ジェットミルなどの粉砕装置を使用することができる。

[0206] 中でも、不純物の混入を防止する観点から、最終の粉砕工程においては、ジェットミルを使用することが好ましい。ジェットミルを用いるためには、粒径2mm以下程度になるまで予め合金塊を粉砕しておくことが好ましい。ジェットミルでは、主に、ノズル元圧から大気圧に噴射される流体の膨張エネルギーを利用して粒子の粉砕を行うため、粉砕圧力により粒径を制御すること、不純物の混入を防止することが可能である。

粉碎圧力は、装置によっても異なるが、ゲージ圧で通常0.01MPa以上、好ましくは0.05MPa以上、より好ましくは0.1MPa以上であり、通常2MPa以下、好ましくは0.4MPa未満、より好ましくは0.3MPa以下である。ゲージ圧が低すぎると得られる粒子の粒径が大きすぎる可能性があり、高すぎると得られる粒子の粒径が小さすぎる可能性がある。

[0207] さらに、いずれの場合も粉碎工程中に鉄等の不純物の混入が起こらないよう、粉碎機の材質と被粉碎物の関係を適切に選択することが好ましい。例えば、接粉部は、セラミックライニングが施されていることが好ましく、セラミックの中でも、アルミナ、窒化ケイ素、タングステンカーバイド、ジルコニア等が好ましい。なお、これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0208] また、合金粉末の酸化を防ぐため、粉碎工程は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスの種類に特に制限はないが、通常、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの気体のうち1種単独雰囲気又は2種以上の混合雰囲気を用いることができる。中でも、経済性の観点から窒素が特に好ましい。

[0209] さらに、雰囲気中の酸素濃度は合金粉末の酸化が防止できる限り制限はないが、通常10体積%以下、特に5体積%以下が好ましい。また、酸素濃度の下限としては、通常10ppm程度である。特定の範囲の酸素濃度とすることによって、粉碎中に合金の表面に酸化被膜が形成され、安定化すると考えられる。酸素濃度が5体積%より高い雰囲気中で粉碎工程を行う場合、粉碎中に粉塵が爆発する可能性があるため、粉塵を生じさせないような設備を設けることが好ましい。

[0210] なお、粉碎工程中に合金粉末の温度が上がらないように必要に応じて冷却してもよい。

[0211] [4-1-5. 合金粉末の分級]

上述したようにして得られた合金粉末は、例えば、バイブレーティングスクリーン、シフターなどの網目を使用した篩い分け装置;エアセパレータ等の慣性分級装置;サイクロン等の遠心分離機などを使用して、所望の重量メジアン径 D_{50} 及び粒度分布に調整(分級工程)してから、これ以降の工程に供することが好ましい。

[0212] なお、粒度分布の調整においては、粗粒子を分級し、粉碎機にリサイクルすること

が好ましく、分級及び／又はリサイクルが連続的であることがさらに好ましい。

[0213] この分級工程についても、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスの種類に特に制限はないが、通常、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの1種単独雰囲気又は2種以上の混合雰囲気が用いられ、経済性の観点から窒素が特に好ましい。また、不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は10体積%以下、特に5体積%以下が好ましい。

[0214] 前記の分級によって調整される粒径は、合金粉末を構成する金属元素の活性度に応じて様々であるが、その重量メジアン径 D_{50} は、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、また、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上である。また、蛍光体原料用合金がSrを含有する場合は、雰囲気ガスとの反応性が高いため、合金粉末の重量メジアン径 D_{50} は、通常 $5\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $13\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましい。合金粉末の粒径が前述の重量メジアン径 D_{50} の範囲よりも小さいと、窒化等の反応時の発熱速度が上昇する傾向にあるので、反応の制御が困難となる場合や、また、合金粉末が大気中で酸化されやすくなるので、得られる蛍光体に酸素が取り込まれやすくなる等、取り扱いが難しくなる場合がある。一方で、合金粉末の粒径が前述の重量メジアン径 D_{50} の範囲よりも大きいと、合金粒子内部での窒化等の反応が不十分となる場合がある。

[0215] [4-1-6. アトマイズ法等による合金の製造]

ところで、蛍光体原料用合金は、上述した方法により製造するほか、以下に説明する(a)～(c)の工程を経て製造することもできる。これにより、安息角が45度以下である蛍光体原料用の合金粉末を得ることができる。

(a) 蛍光体(II)を構成する金属に対応した原料金属のうち、2種以上を熔融させて、これらの元素を含む合金溶湯を用意する(融解工程)。

(b) 合金溶湯を不活性ガス中で微細化する(微細化工程)。

(c) 微細化した合金溶湯を凝固させ、合金粉末を得る(凝固工程)。

[0216] 即ち、この方法は、合金溶湯をガス中で微細化し、これを凝固させて粉末を得るものである。前記(b)微細化工程及び(c)凝固工程は、例えば、合金溶湯を噴霧する

方法、ロールやガス流により急冷し、リボン状に微細化する方法やアトマイズ法等により粉末化することが好ましく、中でもアトマイズ法を用いることが好ましい。

具体的には、国際公開第WO2007/135975号パンフレットに記載の公知の方法を、適宜変更して用いることができる。

[0217] [4-2. 焼成工程]

上記のようにして得られた蛍光体原料用合金(ここで、蛍光体原料用合金は、粉末状であっても塊状であってもよいが、前述の合金粉末であることが好ましい。)は、窒素含有雰囲気下で焼成することにより窒化され、本発明の蛍光体(II)となる。この焼成工程では、後述の二次窒化工程(即ち、窒化処理工程)を必須とし、必要に応じて下記の一次窒化工程を行う。

[0218] [4-2-1. 原料の混合]

蛍光体原料用合金に含有される金属元素の組成が、一般式[II]で表される結晶相に含まれる金属元素の組成に一致していれば蛍光体原料用合金のみを焼成すればよい。一方、一致していない場合には、別の組成を有する蛍光体原料用合金、金属単体、金属化合物などを蛍光体原料用合金と混合して、原料中に含まれる金属元素の組成が一般式[II]で表される結晶相に含まれる金属元素の組成に一致するように調整し、焼成を行う。

[0219] なお、蛍光体原料用合金に含有される金属元素の組成が、一般式[II]で表される結晶相に含まれる金属元素の組成に一致している場合であっても、蛍光体原料用合金に窒化物又は酸窒化物(付活元素を含む窒化物又は酸窒化物であっても、本発明の蛍光体(II)そのものであってもよい)を混合すると、国際公開第WO2007/135975号パンフレットに記載されている通り、窒化時の単位体積当たりの発熱速度を抑制し、窒化反応を円滑に進行させることができるようになるため、高特性の蛍光体が高い生産性で得られるようになる。本発明の蛍光体(II)を製造するにあたっては、国際公開第WO2007/135975号パンフレットを参照し、適宜変更を加えることにより適切な窒化物又は酸窒化物の存在下で後述する二次窒化工程を行なってもよい。

[0220] 本発明の蛍光体(II)の製造に用いることのできる蛍光体原料用合金としては、例えば、 LaSi_2 、 $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$)、 LaSi_3 、 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 、 $\text{Ca}_x\text{La}_{3-x}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3$)、 $\text{Ce}_y\text{Ca}_x\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3$, $0 < y < 3$)などの安定に存在する合金相を適宜組み合わせることが好ましい。

[0221] また、蛍光体原料用合金の別の例を挙げると、Siとアルカリ土類金属とを含む合金としては、例えば、 Ca_7Si 、 Ca_2Si 、 Ca_5Si_3 、 CaSi 、 Ca_2Si_2 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 SrSi_2 、 Sr_4Si_7 、 Sr_5Si_3 、 Sr_7Si などが挙げられる。さらに、Si、アルミニウム、アルカリ土類金属を含む合金としては、例えば、 $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等が挙げられる。これらの中でも、 $\text{A}^1(\text{B}^{1.5}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{B}^1 = \text{Al}, \text{Ga}$)は、その超伝導特性に関して、特開2005-54182号公報、M. Imai "Applied Physics Letters" 80(2002)1019-1021、M. Imai "Physical Review B" 68、(2003)、064512等において検討が行なわれている。

[0222] また、この際、蛍光体原料用合金と混合して用いることができる金属化合物に制限はなく、例えば、窒化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられる。具体的な種類は、これらの金属化合物の中から、目的物への反応性や焼成時における NO_x 、 SO_x 等の発生量の低さ等を考慮して適宜選択すればよいが、本発明の蛍光体(II)が窒素含有蛍光体である観点から、窒化物及び／又は酸窒化物を用いることが好ましい。中でも、窒素源としての役割も果たすため、窒化物を用いることが好ましい。

[0223] 窒化物及び酸窒化物の具体例としては、 AlN 、 Si_3N_4 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 EuN 等の蛍光体を構成する元素の窒化物、 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 等の蛍光体を構成する元素の複合窒化物等が挙げられる。

また、前記の窒化物は、微量の酸素を含んでいてもよい。窒化物における酸素／(酸素+窒素)の割合(モル比)は本発明の蛍光体(II)が得られる限り任意であるが、通常5%以下、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.3%以下、特に好ましくは0.2%以下とする。窒化物中の酸素の割合が多すぎると輝度が低下する可能性がある。

[0224] 金属化合物の重量メジアン径 D_{50} は、他の原料との混合に支障がない限り特に制限は無い。ただし、他の原料と混合しやすいことが好ましく、例えば、合金粉末と同程度であることが好ましい。金属化合物の具体的な重量メジアン径 D_{50} の値は、蛍光体を得られる限り任意であるが、 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $80\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $60\mu\text{m}$ 以下、また、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上である。

なお、上記の混合する蛍光体原料用合金、金属単体、金属化合物などは、いずれも、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0225] 混合の時期は二次窒化工程以前であれば制限はない。したがって、後述する一次窒化工程の工程前、工程中、工程後のいずれであってもよく、また、これらのうち1又は2以上の時期に混合するようにしてもよい。ただし、一次窒化工程を行う場合には、通常は一次窒化工程の後、二次窒化工程の前に混合を行う。

[0226] 具体例を挙げると、Caを含む蛍光体を製造する場合には、蛍光体を構成する金属元素の全てを含む合金は不安定であり、単一相の蛍光体を得ることは難しいため、蛍光体を構成する金属元素のうちの一部を含む蛍光体原料用合金と、その他の金属元素を含む金属化合物(例えば、金属窒化物)とを混合して全体として構成元素の全てを含む混合物を用意し、これを焼成して蛍光体を製造することが好ましい。これにより、製造時の操作が簡単になるとともに、蛍光体の発光効率を向上させることができる。

[0227] また、例えばCaを含まない蛍光体を製造する場合は、蛍光体を構成する金属元素の全てを含む蛍光体原料用合金を用意し、これを焼成して蛍光体を製造することが好ましい。これにより、少ない工程で良好な蛍光体を簡単に製造できる。また、従来のように合金を使用しない製造方法では原料に含まれる金属元素の組成比が焼成等により変化して所望の元素組成比を有する蛍光体を得られないことがあったが、蛍光体原料用合金を使用することにより、目的とする蛍光体の化学量論通りに金属元素を仕込むだけで、目的とする組成比を有する蛍光体を簡単に得ることができる。

[0228] [4-2-2. 一次窒化工程]

本発明の蛍光体(II)を工業的に効率よく製造する観点から、必要に応じて、二次窒化工程の前に一次窒化工程を行なう。この一次窒化工程は、蛍光体原料用合金を窒化することで、蛍光体原料用合金を予備的に窒化する工程である。具体的には、窒素含有雰囲気下、所定の温度域で所定の時間、蛍光体原料用合金を加熱することにより予備的な窒化を行なうことになる。このような一次窒化工程の導入により、二次窒化工程における合金と窒素との反応性を制御することができ、合金から蛍光体を工業的に生産することが可能となる。

なお、以下の説明において、一次窒化工程を経た蛍光体原料用合金を窒素含有合金ということがある。

[0229] なお、この一次窒化工程については、国際公開第WO2007/135975号パンフレットを参照し、適宜変更を加えて用いることができる。

[0230] [4-2-3. 冷却及び粉砕工程]

一次窒化工程を行なった場合には、一次窒化工程終了後、二次窒化工程の前に、一次窒化工程で得られた窒素含有合金を一旦冷却してもよい(冷却工程)。この冷却工程については、国際公開第WO2007/135975号パンフレットを参照し、適宜変更を加えて用いることができる。

[0231] 冷却後は、必要に応じて、粉砕及び／又は攪拌を行なう。粉砕後の窒素含有合金の重量メジアン径 D_{50} は、通常 $100\mu\text{m}$ 以下であり、一次窒化工程前の合金粉末と同様であることが好ましい。

[0232] [4-2-4. 二次窒化工程(窒化処理工程)]

二次窒化工程においては、蛍光体原料用合金に対して窒化処理を施すことにより、本発明の蛍光体(II)を得る。この際、蛍光体原料用合金としては、一次窒化工程を経ていない蛍光体原料用合金(好ましくは、その合金粉末)を用いてもよく、一次窒化工程を経た蛍光体原料用合金(即ち、窒素含有合金。好ましくは、その合金粉末)を用いてもよく、両者を併用してもよい。さらに、必要に応じて蛍光体原料用合金以外の原料(例えば、金属単体、金属化合物など)を混合してもよい。以下、本発明の蛍光体(II)の原料となる蛍光体原料用合金(窒素含有合金を含む)及びその他の原料をまとめて、適宜「蛍光体原料」という。

[0233] 二次窒化工程における窒化処理は、蛍光体原料を、例えばルツボ、トレイ等の焼成容器に充填して窒素含有雰囲気下で加熱することにより行なう。具体的には、以下の手順により行なう。

[0234] 即ち、まず、蛍光体原料を焼成容器に充填する。ここで使用する焼成容器の材質は、例えば、窒化ホウ素、窒化珪素、炭素、窒化アルミニウム、タングステン等が挙げられる。中でも、窒化ホウ素が耐食性に優れることから好ましい。なお、前記の材質は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0235] また、ここで使用する焼成容器の形状は任意である。例えば、焼成容器の底面が、円形、楕円形等の角のない形や、三角形、四角形等の多角形であってもよいし、焼成容器の高さも加熱炉に入る限り任意であり、低いものでも高いものでもよい。中でも、放熱性のよい形状を選択することが好ましい。

[0236] この蛍光体原料を充填した焼成容器を、焼成装置（「加熱炉」と称する場合もある。）に納める。ここで使用する焼成装置としては、本発明の効果が得られる限り任意であるが、装置内の雰囲気を制御できる装置が好ましく、さらに圧力も制御できる装置が好ましい。例えば、熱間等方加圧装置（HIP）、抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉等が好ましい。

また、加熱開始前に、焼成装置内に窒素を含むガスを流通して系内を十分にこの窒素含有ガスで置換することが好ましい。必要に応じて、系内を真空排気した後、窒素含有ガスを流通しても良い。

[0237] 窒化処理の際に使用する窒素含有ガスとしては、窒素元素を含むガス、例えば窒素、アンモニア、或いは窒素と水素の混合気体等が挙げられる。なお、窒素含有ガスは、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。系内の酸素濃度は製造される蛍光体の酸素含有量に影響し、余り高い含有量となると高い発光が得られなくなるため、窒化処理雰囲気中の酸素濃度は、低いほど好ましく、通常0.1体積％以下、好ましくは100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下とする。また、必要に応じて、炭素、モリブデン等の酸素ゲッターを系内加熱部分に入れて、酸素濃度を低下させても良い。なお、酸素ゲッターは、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用して

もよい。

[0238] 窒化処理は、窒素含有ガスを充填した状態或いは流通させた状態で蛍光体原料を加熱することにより行なうが、その際の圧力は大気圧よりも幾分減圧、大気圧或いは加圧の何れの状態でも良い。ただし、大気中の酸素の混入を防ぐためには大気圧以上とすることが好ましい。圧力を大気圧未満にすると加熱炉の密閉性が悪い場合には多量の酸素が混入して特性の高い蛍光体を得ることができない可能性がある。窒素含有ガスの圧力は少なくともゲージ圧で0.2MPa以上が好ましく、0.5MPa以上がより好ましく、0.92MPa以上が更に好ましい。あるいは、20MPa以上の高圧下で加熱することもできる。また、200MPa以下が好ましい。

[0239] 蛍光体原料の加熱温度は本発明の蛍光体(II)が得られる限り任意であるが、通常800℃以上、好ましくは1000℃以上、更に好ましくは1200℃以上、また、通常2200℃以下、好ましくは2100℃以下、更に好ましくは2000℃以下である。加熱温度が800℃より低いと、窒化処理に要する時間が非常に長くなる可能性がある。一方、加熱温度が2200℃より高いと、生成する窒化物が揮発或いは分解し、得られる窒化物蛍光体の化学組成がずれて、特性の高い蛍光体を得られず、また、再現性も悪いものとなる可能性がある。

[0240] また、加熱温度は、蛍光体原料用合金の組成等によっても異なるが、蛍光体原料用合金の融点より通常300℃以上、中でも400℃以上、更には500℃以上、特には700℃以上高い温度であることが好ましい。なお、合金の融点は、熱重量・示差熱(thermogravimetry-differential thermal analysis)測定により求めることができるものであり、合金の組成によって異なるが通常1000℃以上1400℃以下である。また、前記の温度は、加熱処理の際の炉内温度、即ち、焼成装置の設定温度をさす。

[0241] 窒化処理を充分に行なうためには、蛍光体原料用合金の融点前後、好ましくは前記融点よりも150℃低い温度以上、前記融点よりも100℃高い温度以下の温度範囲(例えば、800℃以上1600℃以下の温度範囲)においては、昇温速度を減速することが好ましい。

[0242] 昇温速度を減速する温度域において、昇温速度は通常5℃/分以下であり、好ましくは3℃/分以下である。これよりも速い昇温速度では、急激な反応熱の蓄積を避

けることができず、高輝度の蛍光体が得られない傾向にある。また、昇温速度の下限には特に制限はないが、通常、生産性の観点から $0.2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であり、好ましくは $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。

[0243] 窒化処理時の加熱時間(最高温度での保持時間)は、蛍光体原料と窒素との反応に必要な時間で良いが、通常1分以上、好ましくは10分以上、より好ましくは30分以上、更に好ましくは60分以上とする。加熱時間が1分より短いと窒化反応が完了せず特性の高い蛍光体が得られない可能性がある。また、加熱時間の上限は生産効率の面から決定され、通常24時間以下である。

[0244] また、二次窒化工程は、必要に応じて、複数回に渡って繰り返して行なってもよい。この場合、1回目の焼成(即ち、一次焼成)の条件と2回目の焼成(即ち、二次焼成)以降の焼成条件は、いずれも上述の通りである。二次焼成以降の条件は、一次焼成と同じ条件でもよく、異なる条件に設定してもよい。

このように蛍光体原料に対して窒化処理することにより、窒化物又は酸窒化物を母体とする本発明の蛍光体(II)を得ることができる。

[0245] ところで、二次窒化工程においては、一度に大量の蛍光体原料について窒化処理を行なう場合、その他の条件によっては、窒化反応が急激に進行し、本発明の蛍光体(II)の特性を低下させる可能性がある。そこで、一度に大量の蛍光体原料の加熱処理を行いたい場合、昇温条件を調整すると、急激な窒化反応の進行をさらに抑えることができ、好ましい。この場合、国際公開第WO2007/135975号パンフレットを参照し適宜変更を加えて用いることができる。

[0246] 以上のように蛍光体原料用合金(窒素含有合金であってもよい)を窒化することにより、本発明の蛍光体(II)を製造することができる。

[0247] [4-2-5. 二次窒化工程(窒化処理工程)における留意点]

上述したように、窒化反応は発熱反応であるため、二次窒化工程(即ち、窒化処理工程)において一度に大量の蛍光体原料を加熱により窒化しようとする急激な発熱を伴う暴走反応が起こり、その発熱により蛍光体原料の構成元素の一部が揮発したり蛍光体原料用合金の粒子同士が融着したりすることが多く、得られる蛍光体の発光特性が低下する場合や蛍光体が得られない場合がある。そこで、国際公開第WO20

07/135975号パンフレットに記載の公知の方法に適宜変更を加えて採用し、二次窒化工程における温度変化の範囲を調整することが好ましい。これにより、一度に処理する蛍光体原料の量を増やしても、急激な窒化反応の進行を抑制することができ、高特性な蛍光体を工業的に生産することが可能となる。

[0248] [4-2-6. フラックス]

二次窒化工程においては、良好な結晶を成長させる観点から、反応系にフラックスを共存させてもよい。フラックスの種類は特に制限されないが、例としては、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 等のハロゲン化アンモニウム； NaCO_3 、 LiCO_3 等のアルカリ金属炭酸塩； LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等のアルカリ金属ハロゲン化物； CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgCl_2 、 MgF_2 等のアルカリ土類金属ハロゲン化物； BaO 等のアルカリ土類金属酸化物； AlF_3 等のハロゲン化アルミニウム； ZnCl_2 、 ZnF_2 等のハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛等の亜鉛化合物； Bi_2O_3 等の周期表第15族元素化合物； Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は第13族元素の窒化物などが挙げられる。さらに、フラックスの例としては、 LaF_3 、 LaCl_3 、 GdF_3 、 GdCl_3 、 LuF_3 、 LuCl_3 、 YF_3 、 YCl_3 、 ScF_3 、 ScCl_3 等の希土類元素のハロゲン化物、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Y_2O_3 、 Sc_2O_3 等の希土類元素の酸化物も挙げられる。このうち好ましくはハロゲン化物であり、この中でも、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、 Zn のハロゲン化物、希土類元素のハロゲン化物が好ましい。また、これらのハロゲン化物の中でも、フッ化物、塩化物が好ましい。

なお、フラックスは1種のみを使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0249] フラックスの使用量は、原料の種類やフラックスの材料等によっても異なるが、蛍光体原料全体に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.3重量%以上、また、通常20重量%以下、更には5重量%以下の範囲が好ましい。フラックスの使用量が少な過ぎると、フラックスの効果が現れない可能性があり、フラックスの使用量が多過ぎると、フラックス効果が飽和したり、母体結晶に取り込まれて発光色を変化させたり、輝度低下を引き起こしたり、焼成炉の劣化を引き起こ

したりする可能性がある。

[0250] [4-3. その他の工程]

本発明に係る製造方法(II)においては、上述した工程以外にも、必要に応じてその他の工程を行ってもよい。その例を挙げると、得られた蛍光体に対して行なう工程として、再焼成工程、粉碎工程、洗浄工程、分級工程、表面処理工程、乾燥工程などが挙げられる。

ここで、粉碎工程、洗浄工程、分級工程及び表面処理工程は、本発明に係る製造方法(I)で説明したものと同様に行うことができる。

[0251] 二次窒化工程により得られた蛍光体は、必要に応じて再焼成工程を行ない、再度、加熱処理(再焼成処理)をすることにより粒子を成長させても良い。これにより、粒子が成長し、蛍光体が高い発光を得ることが可能となる等、蛍光体の特性が向上する場合がある。

[0252] この再焼成工程では、蛍光体を一度室温まで冷却してから、再度加熱を行なってもよい。再焼成処理を行なう場合の加熱温度は、通常1300℃以上、好ましくは1400℃以上、より好ましくは1450℃以上、特に好ましくは1500℃以上であり、また、通常1900℃以下、好ましくは1850℃以下、より好ましくは1800℃以下、特に好ましくは1750℃以下である。温度が低すぎると蛍光体の粒子を成長させる効果が小さくなる傾向にある。一方、温度が高すぎると無駄な加熱エネルギーを消費してしまうだけでなく、蛍光体が分解する場合がある。また、蛍光体の分解を防止するためには雰囲気ガスの一部となる窒素の圧力を非常に高くすることになるため、製造コストが高くなる傾向にある。

[0253] 蛍光体の再焼成処理時の雰囲気は、基本的には窒素ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気又は還元性雰囲気が好ましい。なお、不活性ガス及び還元性ガスは、それぞれ、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、雰囲気中の酸素濃度は、通常100ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは10ppm以下とする。酸素濃度が250ppmを越えるような酸素含有ガス中や大気中など酸化雰囲気下で再焼成処理をすると、蛍光体が酸化され、目的の蛍光体を得ることができない可能性がある。ただし、0.1ppm～10ppmの微量酸素を含

有する雰囲気とすることで比較的低温での蛍光体の合成が可能となるので好ましい。
。

[0254] 再焼成処理時の圧力条件は、大気中の酸素の混入を防ぐためには大気圧以上の圧力とすることが好ましい。圧力が低すぎると、前述の焼成工程と同様に、焼成装置の密閉性が悪い場合には多量の酸素が混入し、特性の高い蛍光体を得ることができない可能性がある。

[0255] 再焼成処理時の加熱時間(最高温度での保持時間)は、通常1分間以上、好ましくは10分間以上、より好ましくは30分間以上であり、また、通常100時間以下、好ましくは24時間以下、より好ましくは12時間以下である。加熱時間が短すぎると粒子成長が不十分となる傾向にある。一方、加熱時間が長すぎると、無駄な加熱エネルギーが消費される傾向にあり、また、蛍光体の表面から窒素が脱離して発光特性が低下する場合もある。

[0256] [5. 蛍光体含有組成物]

本発明の蛍光体(I)及び蛍光体(II)はいずれも、液体媒体と混合して用いることができる。特に、本発明の蛍光体(I)及び蛍光体(II)を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用い、封止した後、熱や光によって硬化させて用いるのが好ましい。以下、本発明の蛍光体(I)及び蛍光体(II)を区別せずに指す場合、単に「本発明の蛍光体」という場合がある。また、本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、適宜「本発明の蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

[0257] [5-1. 蛍光体]

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

[0258] [5-2. 液体媒体]

本発明の蛍光体含有組成物に使用される液体媒体としては、該蛍光体の性能を目

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

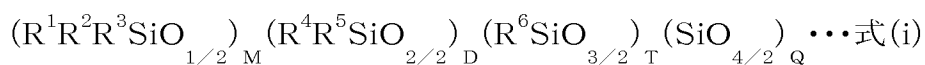
[0259] 無機系材料としては、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾルーゲル法により加水分解重合して成る溶液(例えばシロキサン結合を有する無機系材料)等を挙げることができる。

[0260] 有機系材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体例を挙げると、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂;ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂;ポリカーボネート樹脂;ポリエステル樹脂;フェノキシ樹脂;ブチラル樹脂;ポリビニルアルコール;エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂;エポキシ樹脂;フェノール樹脂;シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0261] これらの中で特に照明など大出力の発光装置に本発明の蛍光体を用いる場合には、耐熱性や耐光性等を高めることを目的として、液体媒体として珪素含有化合物を使用することが好ましい。

[0262] 珪素含有化合物とは、分子中に珪素原子を有する化合物をいい、例えば、ポリオルガノシロキサン等の有機材料(シリコーン系材料)、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機材料、及びホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩等のガラス材料を挙げることができる。中でも、ハンドリングの容易さ等の点から、シリコーン系材料が好ましい。

[0263] 上記シリコーン系材料とは、通常、シロキサン結合を主鎖とする有機重合体をいい、例えば一般組成式(i)で表される化合物及び／またはそれらの混合物が挙げられる。



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

また、上記式(i)において、M、D、T及びQは、各々0以上1未満の数であり、且つ

、 $M+D+T+Q=1$ を満足する数である。

[0264] 該シリコン系材料は、半導体発光素子の封止に用いる場合、液状のシリコン系材料を用いて封止した後、熱や光によって硬化させて用いることができる。

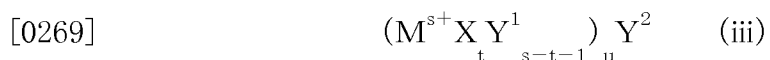
[0265] シリコン系材料を硬化のメカニズムにより分類すると、通常、付加重合硬化タイプ、縮重合硬化タイプ、紫外線硬化タイプ、パーオキサイド架硫タイプなどのシリコン系材料を挙げることができる。これらの中では、付加重合硬化タイプ(付加型シリコン系材料)、縮合硬化タイプ(縮合型シリコン系材料)、紫外線硬化タイプが好適である。以下、付加型シリコン系材料、及び縮合型シリコン系材料について説明する。

[0266] 付加型シリコン系材料とは、ポリオルガノシロキサン鎖が、有機付加結合により架橋されたものをいう。代表的なものとしては、例えばビニルシランとヒドロシランとをPt触媒などの付加型触媒の存在下反応させて得られる $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{Si}$ 結合を架橋点に有する化合物等を挙げることができる。これらは市販のものを使用することができ、例えば付加重合硬化タイプの具体的商品名としては信越化学工業社製「LPS-1400」「LPS-2410」「LPS-3400」等が挙げられる。

[0267] 一方、縮合型シリコン系材料とは、例えば、アルキルアルコキシシランの加水分解・重縮合で得られる $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を架橋点に有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、下記一般式(ii)及び／又は(iii)で表わされる化合物、及び／又はそのオリゴマーを加水分解・重縮合して得られる重縮合物が挙げられる。



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



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

は、1以上、 $s-1$ 以下の整数を表わし、 u は、2以上の整数を表わす。）

[0270] また、縮合型シリコーン系材料には、硬化触媒を含有させてもよい。この硬化触媒としては、例えば、金属キレート化合物などを好適なものとして用いることができる。金属キレート化合物は、Ti、Ta、Zrの何れか1以上を含むものが好ましく、Zrを含むものが更に好ましい。なお、硬化触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0271] このような縮合型シリコーン系材料としては、例えば特開2007-112973号～112975号公報、特開2007-19459号公報、及び、特願2006-176468号明細書に記載の半導体発光デバイス用部材が好適である。

[0272] 縮合型シリコーン系材料の中で、特に好ましい材料について、以下に説明する。

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

[0273] [1]ケイ素含有率が20重量%以上である。

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

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

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

[3]シラノール含有率が0.1重量%以上、10重量%以下である。

[0274] 本発明においては、上記の特徴[1]～[3]のうち、特徴[1]を有するシリコーン系材料が好ましく、上記の特徴[1]及び[2]を有するシリコーン系材料がより好ましく、上記の特徴[1]～[3]を全て有するシリコーン系材料が特に好ましい。

以下、上記の特徴[1]～[3]について説明する。

[0275] [5-2-1. 特徴[1](ケイ素含有率)]

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

[0276] なお、シリコン系材料のケイ素含有率は、例えば以下の方法を用いて誘導結合高周波プラズマ分光(inductively coupled plasma spectrometry:以下適宜「ICP」と略する。)分析を行い、その結果に基づいて算出することができる。

[0277] {ケイ素含有率の測定}

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

[0278] [5-2-2. 特徴[2](固体Si-NMRスペクトル)]

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

[0279] ケミカルシフト毎に整理すると、本発明に好適なシリコン系材料において、(a)に記載のピークの半値幅は、分子運動の拘束が小さいために、全般に後述の(b)に記載のピークの場合より小さく、通常3.0ppm以下、好ましくは2.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上の範囲である。

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

[0280] 上記のケミカルシフト領域において観測されるピークの半値幅が大き過ぎると、分子運動の拘束が大きくひずみの大きな状態となり、クラックが発生し易く、耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。例えば、四官能シランを多用した場合や、乾燥工程において急速な乾燥を行い大きな内部応力を蓄えた状態などにおいて、半値

幅範囲が上記の範囲より大きくなる。

[0281] また、ピークの半値幅が小さ過ぎると、その環境にあるSi原子はシロキサン架橋に関わらないことになり、三官能シランが未架橋状態で残留する例など、シロキサン結合主体で形成される物質より耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。

[0282] 但し、大量の有機成分中に少量のSi成分が含まれるシリコン系材料においては、 -80ppm 以上に上述の半値幅範囲のピークが認められても、良好な耐熱・耐光性及び塗布性能は得られない場合がある。

[0283] 本発明に好適なシリコン系材料のケミカルシフトの値は、例えば以下の方法を用いて固体Si-NMR測定を行い、その結果に基づいて算出することができる。また、測定データの解析(半値幅やシラノール量解析)は、例えばガウス関数やローレンツ関数を使用した波形分離解析等により、各ピークを分割して抽出する方法で行う。

[0284] {固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}

シリコン系材料について固体Si-NMRスペクトルを行う場合、以下の条件で固体Si-NMRスペクトル測定及び波形分離解析を行う。また、得られた波形データより、シリコン系材料について、各々のピークの半値幅を求める。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することによりシラノール含有率を求める。

[0285] {装置条件}

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

^{29}Si 共鳴周波数:79.436MHz

プローブ:7.5mm ϕ CP/MAS用プローブ

測定温度:室温

試料回転数:4kHz

測定法:シングルパルス法

^1H デカップリング周波数:50kHz

^{29}Si フリップ角:90°

^{29}Si 90°パルス幅:5.0 μs

繰り返し時間:600s

積算回数:128回

観測幅:30kHz

ブロードニングファクター:20Hz

基準試料:テトラメトキシシラン

[0286] シリコン系材料については、512ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換する。

[0287] {波形分離解析法}

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

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

[0288] [5-2-3. 特徴[3] (シラノール含有率)]

本発明に好適なシリコン系材料は、シラノール含有率が、通常0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、また、通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲である。シラノール含有率を低くすることにより、シラノール系材料は経時変化が少なく、長期の性能安定性に優れ、吸湿・透湿性何れも低い優れた性能を有する。但し、シラノールが全く含まれない部材は密着性に劣るため、シラノール含有率に上記のごとく最適な範囲が存在する。

[0289] なお、シリコン系材料のシラノール含有率は、例えば上記[5-2-2. 特徴[2] (固体Si-NMRスペクトル)]の{固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}の項において説明した方法を用いて固体Si-NMRスペクトル測定を行い、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することにより算出することができる。

[0290] また、本発明に好適なシリコン系材料は、適当量のシラノールを含有しているため、通常は、デバイス表面に存在する極性部分にシラノールが水素結合し、密着性

が発現する。極性部分としては、例えば、水酸基やメタロキサン結合の酸素等が挙げられる。

[0291] また、本発明に好適なシリコン系材料は、通常、適当な触媒の存在下で加熱することにより、デバイス表面の水酸基との間に脱水縮合による共有結合を形成し、更に強固な密着性を発現することができる。

[0292] 一方、シラノールが多過ぎると、系内が増粘して塗布が困難になったり、活性が高くなり加熱により軽沸分が揮発する前に固化したりすることによって、発泡や内部応力の増大が生じ、クラックなどを誘起する場合がある。

[0293] [5-3. 液体媒体の含有率]

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

[0294] 液体媒体は、本発明の蛍光体含有組成物において、主にバインダーとしての役割を有する。液体媒体は、一種のみを用いてもよいが、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。例えば、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用する場合は、当該珪素含有化合物の耐久性を損なわない程度に、エポキシ樹脂など他の熱硬化性樹脂を含有してもよい。この場合、他の熱硬化性樹脂の含有量は、バインダーである液体媒体全量に対して通常25重量%以下、好ましくは10重量%以下とすることが望ましい。

[0295] [5-4. その他の成分]

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

[0296] [5-5. 蛍光体含有組成物の利点]

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

[0297] [6. 発光装置]

本発明の発光装置(以下、適宜「発光装置」という)は、第1の発光体(励起光源)と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを有する発光装置であって、該第2の発光体として本発明の蛍光体を少なくとも1種以上、第1の蛍光体として含有するものである。

[0298] 本発明の発光装置は、具体的には、第1の発光体として後述するような励起光源を用い、第2の発光体として使用する蛍光体の種類や使用割合を調整し、公知の装置構成を任意にとることにより、任意の色に発光する発光装置を製造することができる。

例えば、青色光を発する励起光源と本発明の黄緑色ないし橙色の蛍光を発する蛍光体(黄緑色ないし橙色蛍光体)とを組み合わせれば、いわゆる擬似白色(例えば、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた発光装置の発光色)の発光スペクトルと類似した発光スペクトルを得ることもできる。更に、この白色発光装置に赤色の蛍光を発する蛍光体(赤色蛍光体)を組み合わせ、さらに必要に応じて緑色蛍光体を組み合わせれば、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色(暖かみのある白色)に発光する発光装置を実現することができる。また、近紫外光を発する励起光源に、青色の蛍光を発する蛍光体(青色蛍光体)、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせても、白色発光装置を製造することができる。

[0299] ここで、該白色発光装置の白色とは、JIS Z 8701により規定された、(黄みの)白、(緑みの)白、(青みの)白、(紫みの)白及び白の全てを含む意であり、このうち好ましくは白である。

[0300] またさらに、必要に応じて、緑色蛍光体(緑色の蛍光を発する蛍光体)、青色蛍光体、橙色ないし赤色蛍光体、他種の黄色蛍光体等を組み合わせ、蛍光体の種類

や使用割合を調整し、任意の色に発光する発光装置を製造することもできる。

本発明の蛍光体は、何れか一種のみを使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0301] 本発明の発光装置の発光スペクトルにおける緑色領域の発光ピークとしては、515 nm～535nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、赤色領域の発光ピークとしては580nm～680nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、青色領域の発光ピークとしては430nm～480nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、黄色領域の発光ピークとしては540nm～580nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

[0302] なお、発光装置の発光スペクトルは、気温 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びUSB2000シリーズ分光器(積分球仕様)を用いて20mA通電して測定を行うことができる。この発光スペクトルの380nm～780nmの波長領域のデータから、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標として色度値(x, y, z)を算出できる。この場合、 $x+y+z=1$ の関係式が成立する。本明細書においては、前記XYZ表色系をXY表色系と称している場合があり、通常(x, y)で表記している。

[0303] また、発光効率、は、前述のような発光装置を用いた発光スペクトル測定の結果から全光束を求め、そのルーメン(lm)値を消費電力(W)で割ることにより求められる。消費電力は、20mAを通電した状態で、Fluke社のTrue RMS Multimeters Model 187&189を用いて電圧を測定し、電流値と電圧値の積で求められる。

また、本発明の発光装置は平均演色評価数(Ra)及び特殊演色評価数R9が、通常80以上のものであり、好ましくは90以上、より好ましくは95以上のものである。

[0304] [6-1. 発光装置の構成(発光体)]

(第1の発光体)

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

[0305] 第1の発光体の発光波長は、後述する第2の発光体の吸収波長と重複するものであれば、特に制限されず、幅広い発光波長領域の発光体を使用することができる。

通常は、紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体が使用され、近紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用することが特に好ましい。

[0306] 第1の発光体の発光ピーク波長の具体的数値としては、通常200nm以上が望ましい。このうち、近紫外光を励起光として用いる場合には、通常300nm以上、好ましくは330nm以上、より好ましくは360nm以上が望ましく、また、通常420nm以下のピーク発光波長を有する発光体を使用することが望ましい。また、青色光を励起光として用いる場合には、通常420nm以上、好ましくは430nm以上が望ましく、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下のピーク発光波長を有する発光体を使用することが望ましい。何れも、発光装置の色純度の観点からである。

[0307] 第1の発光体としては、一般的には半導体発光素子が用いられ、具体的には発光LEDや半導体レーザーダイオード(semiconductor laser diode。以下、適宜「LD」と略称する。)等が使用できる。その他、第1の発光体として使用できる発光体としては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス発光素子、無機エレクトロルミネッセンス発光素子等が挙げられる。但し、第1の発光体として使用できるものは本明細書に例示されるものに限られない。

[0308] 中でも、第1の発光体としては、GaN系化合物半導体を使用したGaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 発光層、GaN発光層又は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中でも $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 発光層を有するものは発光強度が非常に強いので特に好ましく、GaN系LEDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度は非常に強いので特に好ましい。

[0309] なお、上記において $x+y$ の値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーピングしたものやドーパント無しのものが発光特

性を調節する上で好ましいものである。

- [0310] GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが、発光効率が高くて好ましく、更にヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが、発光効率が更に高いため、より好ましい。

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

- [0311] (第2の発光体)

本発明の発光装置における第2の発光体は、上述した第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、第1の蛍光体として前述の本発明の蛍光体を含有するとともに、その用途等に応じて適宜、後述する第2の蛍光体(橙色ないし赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等)を含有する。また、例えば、第2の発光体は、第1及び第2の蛍光体を封止材料中に分散させて構成される。

- [0312] 上記第2の発光体中に用いられる、本発明の蛍光体以外の蛍光体の組成には特に制限はない。その例を挙げると、結晶母体となる、 Y_2O_3 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 等に代表される金属窒化物、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等に代表されるリン酸塩及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ 等に代表される酸硫化物等にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Cu、Au、Al、Mn、Sb等の金属のイオンを付活元素又は共付活元素として組み合わせたものが挙げられる。

- [0313] 結晶母体の好ましい例としては、例えば、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 、 SrGa_2S_4 、 SrS 、 ZnS 等の硫化物； $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 等の酸硫化物； $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 、 YAlO_3 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等のアルミン酸塩； Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等の珪酸塩； SnO_2 、 Y_2O_3 等の酸化物； $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ 等の硼酸塩； $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}$ 等のハロリン酸塩； $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$ 等のリン酸塩等を挙げることができる。

[0314] 但し、上記の結晶母体、付活元素及び共付活元素は、元素組成には特に制限はなく、同族の元素と一部置き換えることもでき、得られた蛍光体は近紫外から可視領域の光を吸収して可視光を発するものであれば用いることが可能である。

[0315] 具体的には、蛍光体として以下に挙げるものを用いることが可能であるが、これらはあくまでも例示であり、本発明で利用できる蛍光体はこれらに限られるものではない。なお、以下の例示では、前述の通り、構造の一部のみが異なる蛍光体を、適宜省略して示している。

[0316] (第1の蛍光体)

本発明の発光装置における第2の発光体は、第1の蛍光体として、少なくとも上述の本発明の蛍光体を含有する。本発明の蛍光体は、何れか1種のみを使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、第1の蛍光体としては、本発明の蛍光体以外にも、本発明の蛍光体と同色の蛍光を発する蛍光体(同色併用蛍光体)を用いてもよい。例えば、本発明の蛍光体が緑色蛍光体の場合には、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の緑色蛍光体を併用することができ、また、本発明の蛍光体が橙色ないし赤色蛍光体の場合には、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の橙色ないし赤色蛍光体を併用することができ、また、本発明の蛍光体が青色蛍光体の場合には、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の青色蛍光体を併用することができ、また、本発明の蛍光体が黄色蛍光体の場合には、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の黄色蛍光体を併用することができる。

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

[0317] (緑色蛍光体)

該緑色蛍光体の発光ピーク波長は、通常500nmより大きく、中でも510nm以上、さらには515nm以上であることが好ましく、また、通常550nm以下、中でも540nm以下、さらには535nm以下の範囲であることが好ましい。この発光ピーク波長 λ_p が短過ぎると青味を帯びる傾向がある一方で、長過ぎると黄味を帯びる傾向があり、何れも緑色光としての特性が低下する可能性がある。

[0318] また、緑色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常40nm～80nmの範囲である。

また、緑色蛍光体は、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μm以上、好ましくは5 μm以上、さらに好ましくは10 μm以上であり、通常30 μm以下、好ましくは20 μm以下、さらに好ましくは15 μm以下である。

[0319] 該緑色蛍光体の具体例を挙げると、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行う $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体等が挙げられる。

[0320] また、その他の緑色蛍光体としては、 $\text{SrAl}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_9(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2(\text{Si}, \text{Ge})\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 等のCe、Tb付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 等のEu付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 等のMn付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 等のTb付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Tb}$ 等のTb付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 等のEu、Tb、Sm付活チオガレート蛍光体、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活酸化物蛍光体、Eu付活βサイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、Mn等のEu、Mn付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 等のTb付活酸硫化物蛍光体、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、 Tb 等のCe、Tb付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Al 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 Au 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6:\text{K}$ 、 Ce 、 Tb 等のCe、Tb付活硼酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、Mn等のEu、Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等のEu付活チオアル

ミネート蛍光体やチオガレート蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})_4(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}, \text{Mn}$ 等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ (但し、Mはアルカリ土類金属元素を表わす。)等のEu付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0321] また、緑色蛍光体としては、ピリジーンフタルイミド縮合誘導体、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素、テルビウム錯体等の有機蛍光体を用いることも可能である。

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

[0322] (橙色ないし赤色蛍光体)

該橙色ないし赤色蛍光体の発光ピーク波長は、通常570nm以上、好ましくは580nm以上、より好ましくは585nm以上、また、通常780nm以下、好ましくは700nm以下、より好ましくは680nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0323] このような橙色ないし赤色蛍光体としては、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行う $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行う $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活希土類オキシカルコゲナイド系蛍光体等が挙げられる。

[0324] また、赤色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常1nm～100nmの範囲である。

また、赤色蛍光体は、外部量子効率が、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、さらに好ましくは10 μm 以上であり、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下、さらに好ましくは15 μm 以下である。

[0325] 更に、特開2004-300247号公報に記載された、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体であって、Al元素の一部又は全てがGa元素で置換された

アルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体も、本発明において用いることができる。なお、これらは酸窒化物及び／又は酸硫化物を含有する蛍光体である。

[0326] また、そのほか、赤色蛍光体としては、 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等のEu付活酸硫化物蛍光体、 $\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等のEu付活酸化物蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Nb}$ 、 $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Sm}$ 等のEu付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 等のEu付活硫化物蛍光体、 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{BaSiO}_5:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 等のEu付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活 α サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活酸化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活酸硫化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}$ 、 Bi 等のEu、 Bi 付活バナジン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Y}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Ce 等のEu、 Ce 付活硫化物蛍光体、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活硫化物蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活リン酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}$ 、 Mo 等のEu、 Mo 付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$ 、 Ce (但し、 x 、 y 、 z は、1以上の整数を表わす。)等のEu、 Ce 付活窒化物蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_4(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH})_{1-x-y}:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、 Mn 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $((\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_{1-x-y}\text{Sc}_x\text{Ce}_y)(\text{Ca}, \text{Mg})_{1-r}(\text{Mg}, \text{Zn})_{2+r}\text{Si}_{z-q}\text{Ge}_q\text{O}_{12+\delta}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

[0327] 赤色蛍光体としては、 β -ジケトネート、 β -ジケトン、芳香族カルボン酸、又は、

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

[0328] 以上の中でも、赤色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 又はEu錯体を含むことが好ましく、より好ましくは $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、もしくはEu(ジベンゾイルメタン) $\cdot 1, 10$ -フェナントロリン錯体等の β -ジケトン系Eu錯体又はカルボン酸系Eu錯体を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ が特に好ましい。

[0329] また、以上例示の中でも、橙色蛍光体としては $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ が好ましい。

なお、橙色ないし赤色蛍光体は、1種のみを用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0330] (青色蛍光体)

該青色蛍光体の発光ピーク波長は、通常420nm以上、好ましくは430nm以上、より好ましくは440nm以上、また、通常490nm以下、好ましくは480nm以下、より好ましくは470nm以下、更に好ましくは460nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0331] また、青色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常20nm～80nmの範囲である。

また、青色蛍光体は、外部量子効率が、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、さらに好ましくは

10 μ m以上であり、通常30 μ m以下、好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは15 μ m以下である。

[0332] このような青色蛍光体としては、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Euで表わされるユーロピウム賦活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う(Mg, Ca, Sr, Ba) $(\text{PO})_5(\text{Cl}, \text{F})_4\text{O}_3$:Euで表わされるユウロピウム賦活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行う(Ca, Sr, Ba) $\text{B}_2\text{O}_5\text{O}_9\text{Cl}$:Euで表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類クロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行う(Sr, Ca, Ba) Al_2O_4 :Eu又は(Sr, Ca, Ba) $\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$:Euで表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体等が挙げられる。

[0333] また、そのほか、青色蛍光体としては、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$:Sn等のSn付活リン酸塩蛍光体、(Sr, Ca, Ba) Al_2O_4 :Eu又は(Sr, Ca, Ba) $\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}$:Eu、Ba $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Eu、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Eu、Ba $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Eu、Tb, Sm、Ba Al_8O_{13} :Eu等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 SrGa_2S_4 :Ce、 CaGa_2S_4 :Ce等のCe付活チオガレート蛍光体、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$:Eu、Mn等のEu、Mn付活アルミン酸塩蛍光体、(Sr, Ca, Ba, Mg) $(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})_2\text{O}_3$:Eu、Mn, Sb等のEu付活ハロリン酸塩蛍光体、Ba $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:Eu、(Sr, Ba) MgSi_3O_8 :Eu等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$:Eu等のEu付活リン酸塩蛍光体、ZnS:Ag、ZnS:Ag, Al等の硫化物蛍光体、 Y_2SiO_5 :Ce等のCe付活珪酸塩蛍光体、 CaWO_4 等のタングステン酸塩蛍光体、(Ba, Sr, Ca) BPO_5 :Eu、Mn、(Sr, Ca) $(\text{PO})_4\text{O}_3\cdot n\text{B}_2\text{O}_3$:Eu、 $2\text{SrO}\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$:Eu等のEu、Mn付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8\cdot 2\text{SrCl}_2$:Eu等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$:Eu、 $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ (ここで、x、及びyは、それぞれ $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 6$ を満たす数である。)、 $\text{La}_z\text{Ce}_x\text{Ca}_y\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ (ここで、x、y、及びzは、それぞれ、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 6$ を満たす数である。)

≤ 1 、 $0 \leq z \leq 6$ を満たす数である。)等のCe付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0334] また、青色蛍光体としては、例えば、ナフタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、スチリル系、クマリン系、ピラリゾン系、トリアゾール系化合物の蛍光色素、ツリウム錯体等の有機蛍光体等を用いることも可能である。

[0335] 以上の例示の中でも、青色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を含むことがより好ましく、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を含むことがより好ましい。また、このうち照明用途及びディスプレイ用途としては $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ が特に好ましい。

なお、青色蛍光体は、1種のみを用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0336] (黄色蛍光体)

該黄色蛍光体の発光ピーク波長は、通常530nm以上、好ましくは540nm以上、より好ましくは550nm以上、また、通常620nm以下、好ましくは600nm以下、より好ましくは580nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0337] また、黄色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常60nm～200nmの範囲である。

また、黄色蛍光体は、外部量子効率が、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上、さらに好ましくは10 μm 以上であり、通常30 μm 以下、好ましくは20 μm 以下、さらに好ましくは15 μm 以下である。

[0338] このような黄色蛍光体としては、各種の酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。

特に、 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ここで、REは、Y、Tb、Gd、Lu、及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、Mは、Al、Ga、及びScからなる群から選ば

れる少なくとも1種類の元素を表わす。)や $M_3^a M_2^b M_3^c O_{12} : Ce$ (ここで、 M^a は2価の金属元素、 M^b は3価の金属元素、 M^c は4価の金属元素を表わす。)等で表わされるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体、 $AE M_2^d O_4 : Eu$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg、及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、 M^d は、Si、及び／又はGeを表わす。)等で表わされるオルソシリケート系蛍光体、これらの系の蛍光体の構成元素の酸素の一部を窒素で置換した酸窒化物系蛍光体、 $AEAlSi(N, O)_3 : Ce$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わす。)等の $CaAlSiN_3$ 構造を有する窒化物系蛍光体等のCeで付活した蛍光体が挙げられる。

[0339] また、その他、黄色蛍光体としては、 $CaGa_2 S_4 : Eu$ 、 $(Ca, Sr)Ga_2 S_4 : Eu$ 、 $(Ca, Sr)(Ga, Al)_2 S_4 : Eu$ 等の硫化物系蛍光体、 $Ca_x (Si, Al)_{12} (O, N)_{16} : Eu$ 等のsialon構造を有する酸窒化物系蛍光体等のEuで付活した蛍光体を用いることも可能である。

[0340] また、黄色蛍光体としては、例えば、brilliant sulfoflavine FF (Colour Index Number 56205)、basic yellow HG (Colour Index Number 46040)、eosine (Colour Index Number 45380)、rhodamine 6G (Colour Index Number 45160)等の蛍光染料等を用いることも可能である。

なお、黄色蛍光体は、1種のみを用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0341] (第2の蛍光体)

本発明の発光装置における第2の発光体は、その用途に応じて、上述の第1の蛍光体以外にも蛍光体(即ち、第2の蛍光体)を含有していてもよい。この第2の蛍光体は、第1の蛍光体とは発光ピーク波長が異なる蛍光体である。通常、これらの第2の蛍光体は、第2の発光体の発光の色調を調節するために使用されるため、第2の蛍光体としては第1の蛍光体とは異なる色の蛍光を発する蛍光体を使用することが多い。

[0342] 上記のように、第1の蛍光体として緑色蛍光体を使用する場合には、第2の蛍光体としては、例えば橙色ないし赤色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等の緑色蛍光体

以外の蛍光体を用いる。第1の蛍光体として橙色ないし赤色蛍光体を使用する場合には、第2の蛍光体としては、例えば緑色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等の橙色ないし赤色蛍光体以外の蛍光体を用いる。第1の蛍光体として青色蛍光体を使用する場合には、第2の蛍光体としては、例えば緑色蛍光体、橙色ないし赤色蛍光体、黄色蛍光体等の青色蛍光体以外の蛍光体を用いる。第1の蛍光体として黄色蛍光体を使用する場合には、第2の蛍光体としては、例えば緑色蛍光体、橙色ないし赤色蛍光体、青色蛍光体等の黄色蛍光体以外の蛍光体を用いる。

該緑色蛍光体、橙色ないし赤色蛍光体、青色蛍光体及び黄色蛍光体の例としては、前記第1の蛍光体の項で記載したのと同様の蛍光体を挙げることができる。

[0343] 本発明の発光装置に使用される第2の蛍光体の重量メジアン径は、通常 $10\mu\text{m}$ 以上、中でも $12\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、中でも $25\mu\text{m}$ 以下が好ましい。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0344] (第2の蛍光体の組み合わせ)

本発明の蛍光体は、通常は黄緑色ないし橙色に発光することから、本発明の蛍光体と、第1の発光体として青色光を発光するもの(通常は、 420nm 以上 500nm 以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)とを組み合わせれば、白色発光装置を得ることができる。演色性を向上させたい場合や色調を調整したい場合は、適宜、第1の発光体の発光ピーク波長を調整したり、第2の蛍光体を混合したりするとよい。上記第2の蛍光体としては、1種類の蛍光体のみを使用してもよく、2種以上の蛍光体を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第1の蛍光体と第2の蛍光体との比率も、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。従って、第2の蛍光体の使用量、並びに、第2の蛍光体として用いる蛍光体の組み合わせ及びその比率等は、発光装置の用途等に応じて任意に設定すればよい。

[0345] また、本発明の蛍光体は、他の蛍光体と混合(ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わせられていることを意味する。)して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると

、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類やその割合に特に制限はない。

[0346] 好適な組み合わせの例を挙げると、第1の蛍光体として青色光を発光するもの(通常は、420nm以上500nm以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)を用い、第1の蛍光体として本発明の蛍光体を用い、第2の蛍光体として橙色ないし赤色蛍光体(通常は570nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)、及び／又は緑色蛍光体(通常は500nm以上550nm以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)を用いたものが挙げられる。

[0347] また、別の好適な組み合わせの例を挙げると、第1の蛍光体として近紫外光を発光するもの(通常は、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)を用い、第1の蛍光体として本発明の蛍光体を用い、第2の蛍光体として、青色蛍光体(通常は、420nm以上490nm以下の波長範囲に発光ピークを有するもの)を用いたものが挙げられる。また、この組み合わせに、さらに、橙色ないし赤色蛍光体、及び／又は緑色蛍光体を加えても良い。

[0348] (封止材料)

本発明の発光装置において、上記第1及び／又は第2の蛍光体は、通常、封止材料である液体媒体に分散させて封止した後、熱や光によって硬化させて用いられる。

該液体媒体としては、前述の[5. 蛍光体含有組成物]の項で記載したのと同様のものが挙げられる。

[0349] また、該液体媒体は、封止部材の屈折率を調整するために、高い屈折率を有する金属酸化物となり得る金属元素を含有させることができる。高い屈折率を有する金属酸化物を与える金属元素の例としては、Si、Al、Zr、Ti、Y、Nb、B等が挙げられる。これらの金属元素は単独で使用されてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で併用されてもよい。

[0350] このような金属元素の存在形態は、封止部材の透明度を損なわなければ特に限定されず、例えば、メタロキサン結合として均一なガラス層を形成していても、封止部材中に粒子状で存在していてもよい。粒子状で存在している場合、その粒子内部の構造はアモルファス状であっても結晶構造であってもよいが、高屈折率を与えるために

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

[0351] また、上記液体媒体としては、更に、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有していてもよい。なお、これらの添加剤は、1種のみを用いても良く、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0352] [6-2. 発光装置の構成(その他)]

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

[0353] また、本発明の発光装置では、上述の励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム以外の部材を用いてもよい。その例としては、前述の封止材料が挙げられる。該封止材料は、発光装置において、蛍光体(第2の発光体)を分散させる目的以外にも、励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム間を接着する目的で用いたりすることができる。

[0354] [6-3. 発光装置の実施形態]

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

[0355] 本発明の発光装置の一例における、励起光源となる第1の発光体と、蛍光体を有する蛍光体含有部として構成された第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の符号1は蛍光体含有部(第2の発光体)、符号2は励起光源(第1の発光体)としての面発光型Ga_N系LD、符号3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LD(2)と蛍光体含有部(第2の発光体)(1)とそれぞれ別個に作製し、それらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させてもよいし、LD(2)の発光面上に蛍光体含有部(第2の発光体)を製膜(成型)させてもよい。これらの結果、LD(2)と蛍光体含有部(第2の発光体)(1)とを接触した状態とすることができる。

[0356] このような装置構成をとった場合には、励起光源(第1の発光体)からの光が蛍光体含有部(第2の発光体)の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

[0357] 図2(a)は、一般的に砲弾型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。該発光装置(4)において、符号5はマウントリード、符号6はインナーリード、符号7は励起光源(第1の発光体)、符号8は蛍光体含有樹脂部、符号9は導電性ワイヤ、符号10はモールド部材をそれぞれ指す。

[0358] また、図2(b)は、表面実装型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。図中、符号22は励起光源(第1の発光体)、符号23は蛍光体含有部(第2の発光体)としての蛍光体含有樹脂部、符号24はフレーム、符号25は導電性ワイヤ、符号26及び符号27は電極をそれぞれ指す。

[0359] [6-4. 発光装置の用途]

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

[0360] [6-4-1. 照明装置]

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知

の照明装置に適宜組み込んで用いればよい。例えば、図3に示されるような、前述の発光装置(4)を組み込んだ面発光照明装置(11)を挙げることができる。

[0361] 図3は、本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。この図3に示すように、該面発光照明装置は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース(12)の底面に、多数の発光装置(13) (前述の発光装置(4)に相当)を、その外側に発光装置(13)の駆動のための電源及び回路等(図示せず。)を設けて配置し、保持ケース(12)の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板(14)を発光の均一化のために固定してなる。

[0362] そして、面発光照明装置(11)を駆動して、発光装置(13)の励起光源(第1の発光体)に電圧を印加することにより光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有部(第2の発光体)としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板(14)を透過して、図面上方に出射され、保持ケース(12)の拡散板(14)面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

[0363] [6-4-2. 画像表示装置]

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

[0364] このときのカラーフィルター透過後の光による色再現範囲としては、NTSC比で、通常60%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは100%以上であり、通常150%以下である。

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

なる。

実施例

[0365] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施することができる。

[0366] I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例

以下、本発明の蛍光体(I)に係る実施例等について説明する。

[0367] [原料について]

蛍光体の市販原料として、窒化ランタン粉末(高純度化学社製)、窒化ケイ素粉末(Si_3N_4 、電気化学社製、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93% 、 α 型含有量 92%)、酸化セリウム粉末(信越化学社製)を用いた。その他の蛍光体の原料として、合成により得た CaSiN_2 粉末を使用した。

[0368] [測定方法]

[発光スペクトル]

発光スペクトルは、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041(浜松フォトニクス社製)を備える蛍光測定装置(日本分光社製)を用いて測定した。励起光源からの光を焦点距離が10cmである回折格子分光器に通し、波長460nm又は波長465nmの励起光のみを光ファイバーを通じて蛍光体に照射した。励起光の照射により蛍光体から発生した光を焦点距離が25cmである回折格子分光器により分光し、300nm以上800nm以下の波長範囲においてスペクトル測定装置により各波長の発光強度を測定し、パーソナルコンピュータによる感度補正等の信号処理を経て発光スペクトルを得た。なお、測定時には、受光側分光器のスリット幅を1nmに設定して測定を行なった。

[0369] [発光ピークの半値幅]

発光ピークの半値幅(以下、「半値幅」と称する場合がある。)は、上述の方法で得られた発光スペクトルから、算出した。

[0370] [色度座標]

x、y表色系(CIE 1931表色系)の色度座標は、上述の方法で得られた発光スペ

クトルの420nm～800nmの波長領域のデータから、JIS Z8724に準じた方法で、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標xとyとして算出した。

[0371] [励起スペクトルの測定]

励起スペクトルの測定は、室温下において、蛍光分光光度計F-4500型(株式会社日立製作所製)を用いて行なった。

[0372] [内部量子効率、外部量子効率、及び吸収効率]

以下のようにして、蛍光体の吸収効率 α_q 、内部量子効率 η_i 、外部量子効率 η_o を求めた。まず、測定対象となる蛍光体サンプルを、測定精度が保たれるように、十分に表面を平滑にしてセルに詰め、積分球に取り付けた。

[0373] この積分球に、蛍光体を励起するための発光光源(150WのXeランプ)から光ファイバーを用いて光を導入した。前記の発光光源からの光の発光ピーク波長を455nmの単色光となるようにモノクロメーター(回折格子分光器)等を用いて調整した。この単色光を励起光として、測定対象の蛍光体サンプルに照射し、分光測定装置(大塚電子株式会社製MCPD7000)を用いて、蛍光体サンプルの発光(蛍光)および反射光についてスペクトルを測定した。積分球内の光は、光ファイバーを用いて分光測定装置に導いた。

[0374] 吸収効率 α_q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} を励起光の全光子数 N で割った値である。

[0375] まず、後者の励起光の全光子数 N は、下記(式a)で求められる数値に比例する。そこで、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ反射板であるLabsphere製「Spectralon」(450nmの励起光に対して98%の反射率 R を持つ。)を、測定対象として、蛍光体サンプルと同様の配置で上述の積分球に取り付け、励起光を照射し、分光測定装置で測定することにより反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定し、下記(式a)の値を求めた。

[0376] [数4]

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

[0377] ここで、積分区間は、励起波長が455nmに対して、410nm～480nmとした。

蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} は下記(式b)で求められる量に比例する。

[0378] [数5]

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

[0379] そこで、吸収効率 α_q を求める対象としている蛍光体サンプルを取り付けたときの、反射スペクトル $I(\lambda)$ を求めた。(式b)の積分範囲は(式a)で定めた積分範囲と同じにした。実際のスペクトル測定値は、一般には λ に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるため、(式a)および(式b)の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求めた。

以上より、 $\alpha_q = N_{\text{abs}} / N = (\text{式b}) / (\text{式a})$ を計算した。

[0380] 次に、内部量子効率 η_i を以下のようにして求めた。内部量子効率 η_i は、蛍光現象に由来する光子の数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収した光子の数 N_{abs} で割った値である。

ここで、 N_{PL} は、下記(式c)で求められる量に比例する。そこで、下記(式c)で求められる量を求めた。

[0381] [数6]

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

[0382] 積分区間は、励起波長455nmに対して、481nm～800nmとした。

以上により、 $\eta_i = (\text{式c}) / (\text{式b})$ を計算し、内部量子効率 η_i を求めた。

[0383] なお、デジタルデータとなったスペクトルから積分を行うことに関しては、吸収効率 α_q を求めた場合と同様に行った。

そして、上記のようにして求めた吸収効率 α_q と内部量子効率 η_i の積をとることで外部量子効率 η_o を求めた。

[0384] [実施例I-1]

(CaSiN₂粉末の調製)

まず、CaSiN₂粉末を以下の要領で合成した。窒化カルシウム粉末(Ca₃N₂)と窒化

ケイ素粉末($\text{Si N}_{\frac{3}{4}}$ 。平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、酸素含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92%)とを、 $1:0.946$ の重量割合で秤量し、乳棒と乳鉢で 10 分間混合を行なった後に、得られた混合物を、窒化ホウ素製のルツボに入れた。なお、粉末の秤量、混合、充填の各工程は全て、水分 1ppm 以下酸素 1ppm 以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行なった。そして、原料の入った窒化ホウ素製ルツボを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800°C まで毎分 20°C の速度で加熱し、 800°C で純度が 99.999 体積%の窒素を導入して圧力を 0.92MPa とし、毎分 20°C で 1600°C まで昇温し、 1600°C で 2 時間保持し、更に毎分 20°C で 1800°C まで昇温し、 1800°C で 2 時間保持して行なった。焼成後に得られた試料を粗粉碎した後、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、 CaSiN_2 の粉を得た。

[0385] (蛍光体の製造)

次に、 CaSiN_2 粉末、窒化ランタン粉末、酸化セリウム粉末及び窒化ケイ素粉末を、それぞれ表I-1に示す重量(g)だけ秤量した。続いて、焼成工程において 800°C を超える温度プログラムを、 800°C から毎分 20°C で 2000°C まで昇温し、 2000°C で 2 時間保持するプログラムに変えたこと以外は、混合、充填、焼成、粗粉碎の工程を CaSiN_2 粉末の合成工程と同様にして行ない(焼成工程)、蛍光体の粉を得た。

[0386] 原料(即ち、蛍光体前駆体)とその仕込み重量を表I-1に示し、それらが供給する元素のSiのモル量を 6 とした場合の仕込みモル比を表I-2に示す。また、表I-2には、得られた試料の中に目的の $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 相と LaSi_3N_5 相とがどの程度生成しているかの目安となるそれぞれの相の粉末X線回折パターンの主ピークの相対強度、及び、各波長の励起により得られた発光スペクトルの発光特性を示す。なお、粉末X線回折パターン測定の際の線源としては $\text{CuK}\alpha$ 線($1.54056\text{\AA}$)を用いた。

表I-2より、青色LED光源の波長 460nm 励起下での橙色発光ピークの半値幅が 149nm と非常に大きいことが分かる。

[0387] [実施例I-2～I-6及び比較例I-1]

原料の仕込み重量を表I-1の如く変えて、Ca、La、Ce及びSiの仕込みモル比を表I-2の如く変えたこと以外は、実施例I-1と同様に実験を行なった。また、表I-2

には、得られた試料の中に目的の $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_{11-y}\text{N}_y$ 相と LaSi_3N_5 相とがどの程度生成しているかの目安となるそれぞれの相の粉末X線回折パターンの主ピークの相対強度、及び、各波長の励起により得られた発光スペクトルの発光特性を示す。なお、粉末X線回折パターン測定の際の線源としては $\text{CuK}\alpha$ 線($1.54056\text{\AA}$)を用いた。

[0388] 表I-2にみられるとおり、概して、Laに対するCaの仕込み割合を変化させることで、目的の $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_{11-y}\text{N}_y$ 相の生成量が変化する。したがって、本発明の橙色蛍光体が、窒化物の中でも3価のLa以外に2価のCaが積極的に関与した新しい物質であることが理解される。そして、この結果より、LaとCaの仕込み割合の比としては、通常2:1以上、中でも1.8:1以上、より好ましくは1.5:1以上が好ましく、通常1:2以下、好ましくは1:1.8以下、より好ましくは1:1.5以下が好ましいものと推察される。なお、ここではCaの割合が大きくなる向きを上として「以上」及び「以下」との用語を用いている。

[0389] また、表I-2に示されるように、この橙色蛍光体の橙色発光ピークの半値幅が146 nm～156 nmと非常に大きいことがわかる。ここで、実施例I-6は発光ピーク波長が566 nmであることと、スペクトルの幅広さのために、励起光のスペクトルと一部重なってしまい、正確な半値幅は測定できなかった。

[0390] [実施例I-7～I-12]

原料の仕込み重量を表I-1の如く変えることで、Siのモル量を6とした場合のCa及び(La+Ce)のモル比を一定とし、その中で、付活元素であるCe量を変化させた。仕込み重量を変えたこと以外は、実施例I-1と同様に実験を行なった。いずれも、蛍光体として、 LaSi_3N_5 :Ceは全く生成せず、目的の $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_{11-y}\text{N}_y$ 相だけが生成し、青色LED用橙色蛍光体が良好に得られた。表I-3に、その橙色発光ピークの発光強度、発光波長、半値幅及び色度座標値を示す。

[0391] 表I-3にみられるとおり、Ce0.1モルのとき、橙色発光強度が最大となった。実施例I-8のCe0.1モルの蛍光体、市販の $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:Ce蛍光体(化成オプトニクス株式会社製、製品番号:P46-Y3)、及び、比較例I-1の LaSi_3N_5 :Ce蛍光体となっている粉の発光スペクトルを図4に示す。図4から、実施例I-8の蛍光体は、青色LE

Dの波長で励起されて、その半値幅が156nmと、 $\text{Y}_{3-x-y}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ の半値幅126nmよりも顕著に広がっていること、赤色の波長領域に十分な強度を有する発光スペクトルとなっていることが分かる。したがって、実施例I-8の蛍光体によれば、青色LEDとの組み合わせで演色性が格段に良好で、かつ、電球色の温かみのある白色光を発生させうることがわかる。

さらに、表I-3より、本発明の他の蛍光体(実施例I-1, I-7, I-9~I-12)も半値幅が149nm~165nmと非常に大きいことがわかる。

[0392] また、実施例I-8の蛍光体を王水で洗浄して粉末X線回折パターンを測定した結果を図5に示す。なお、粉末X線回折パターン測定の線源としてはCuK α 線(1.54056Å)を用いた。図5から、目的の $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相が単一相として得られていることがわかる。

さらに、精密X線回折のRietveld解析と元素分析により、実施例I-8の蛍光体が、 $\text{La}_{3-x-y-z}\text{Ce}_z\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ (x=0.75, y=0.44, z=0.1)の化学組成の蛍光体であることが判明した。

[0393] [実施例I-13, I-14, I-15, I-16]

焼成温度を2000°Cから1900°Cに変えたこと以外は、それぞれ実施例I-1, I-8, I-11及びI-12と同様にして、実施例I-13, I-14, I-15及びI-16を行なった。いずれも、蛍光体として、 $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ は全く生成せず、目的の $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 相だけが生成し、青色LED用橙色蛍光体が良好に得られた。表I-3に、その橙色発光ピークの発光強度と発光波長を示す。表I-3より、Ce0.49モルのとき、橙色発光強度が最大となることがわかる。

[0394] [表1]

[表 I - 1]

実施例又は比較例	各原料の仕込み重量(g)			
	CaSiN ₂	LaN	CeO ₂	Si ₃ N ₄
実施例 I-1	0.5567	0.654	0.013	0.4762
実施例 I-2	0.5277	0.555	0.014	0.6035
実施例 I-3	0.3849	0.803	0.012	0.4997
実施例 I-4	0.6116	0.477	0.014	0.5969
実施例 I-5	0.4195	0.655	0.013	0.6119
実施例 I-6	0.2584	0.805	0.012	0.6245
比較例 I-1	0.2817	0.657	0.013	0.7482
実施例 I-7	0.5536	0.651	0.022	0.4735
実施例 I-8	0.5464	0.642	0.044	0.4674
実施例 I-9	0.5371	0.631	0.072	0.4595
実施例 I-10	0.5259	0.618	0.106	0.4499
実施例 I-11	0.5152	0.605	0.139	0.4407
実施例 I-12	0.495	0.582	0.200	0.4234
実施例 I-13	0.5567	0.654	0.013	0.4762
実施例 I-14	0.5464	0.642	0.044	0.4674
実施例 I-15	0.5152	0.605	0.139	0.4407
実施例 I-16	0.495	0.582	0.200	0.4234

[0395] [表2]

[表 I - 2]

実施例又は比較例	仕込みモル比				生成相 X 線回折ピーク強度比		発光ピークの強度比		460nm 励起下 橙色発光ピーク					340nm 励起下 青色発光ピーク	
	Ca	La	Ce	Si	目的相 2θ =18.0° のピーク	LaSi ₃ N ₅ 相の 2θ =20.0° のピーク	460nm 励起下 橙色ピーク	340nm 励起下 青色ピーク	発光強度 /a.u.	発光波長 /nm	半値幅 /nm	色度座標 の x 値	色度座標 の y 値	発光強度 /a.u.	発光波長 /nm
実施例 I-1	2.2	1.6	0.028	6	100	0	100	0	15.4	579	149	0.488	0.497	0	-
実施例 I-2	1.8	1.2	0.026	6	66	34	71	29	10.5	588	155	0.497	0.490	4.3	428
実施例 I-3	1.6	2.1	0.028	6	64	36	100	0	9.0	569	146	0.461	0.518	0	-
実施例 I-4	2.0	1.0	0.026	6	45	55	52	48	5.3	590	155	0.489	0.493	4.9	436
実施例 I-5	1.5	1.5	0.026	6	39	61	65	35	10.0	580	156	0.485	0.499	5.5	426
実施例 I-6	1.0	2.0	0.026	6	26	74	43	57	4.6	566	-	0.449	0.525	6.2	429
比較例 I-1	0.9	1.4	0.025	6	0	100	0	100	0.0	-	-	-	-	13	442

[0396] [表3]

[表 I-3]

実施例	$\text{Ca}_{1.8}\text{La}_{(1.8-a)}\text{Ce}_a\text{Si}_6(\text{N},\text{O})_{11}$ モル比	焼成温度 /°C	460nm 励起下橙色発光ピーク					340nm 励起下 青色発光 ピーク の相対強度
	Ce モル比 a		発光強度 /a.u.	発光波長 /nm	半値幅 /nm	色度座標の x 値	色度座標の y 値	
実施例 I-1	0.03	2000	15.4	579	149	0.488	0.497	0.0
実施例 I-7	0.05	2000	17.3	585	151	0.504	0.486	0.0
実施例 I-8	0.10	2000	19.6	591	156	0.519	0.473	0.0
実施例 I-9	0.16	2000	15.6	596	156	0.528	0.465	0.0
実施例 I-10	0.25	2000	15.8	597	158	0.538	0.457	0.0
実施例 I-11	0.33	2000	15.7	608	160	0.547	0.449	0.0
実施例 I-12	0.49	2000	11.7	611	165	0.552	0.444	0.0
実施例 I-13	0.03	1900	16.4	578	152	0.488	0.497	0.0
実施例 I-14	0.10	1900	16.1	591	160	0.526	0.467	0.0
実施例 I-15	0.33	1900	17.8	611	164	0.554	0.441	0.0
実施例 I-16	0.49	1900	19.4	613	165	0.559	0.437	0.0

[0397] [実施例I-17～I-24]

原料の仕込み重量を表I-4に記載のように変えるとともに、焼成工程において、80℃を超える温度プログラムを、800℃から昇温速度22℃/分で2000℃まで昇温し、2000℃で5分間保持するプログラムに変えたこと以外は、実施例I-1と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0398] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図6に示し、発光強度、発光ピーク波長、半値幅、CIE色度座標などの発光特性を表I-5に示す。

さらに、実施例I-18の蛍光体については、モニタ波長577nmで励起スペクトルを測定すると共に、励起波長465nmで発光スペクトルを測定した。図7(a)に励起スペクトルを示すと共に、図7(b)に発光スペクトルを示す。

[0399] 実施例I-17及び実施例I-22で得られた、置換率x(即ち、前記式[I]におけるxの値を意味する。)が仕込み組成比でx=0.5及びx=1.8である蛍光体の、CuK α 線(1.54056 Å)を用いて測定した粉末X線パターンを図8(a)及び図8(b)に示す。図8(a)及び図8(b)の各ピークには正方晶としての指数付けがなされている。図8(a)及び図8(b)から、目的相がほとんど単一相として得られており、置換率xが1.8

という高い値でもLaからその1.5倍量(モル比)のCaへの置換がおこっていることがわかる。この図8(a)及び図8(b)に代表されるように、実施例I-17~I-24で得られた蛍光体は、いずれも、蛍光体として、 LaSi_3N_5 相は全く生成せず、 $\text{La}_{3-x-y-z}\text{Ce}_z\text{Ca}_x\text{Si}_{1.5x+y}\text{O}_6\text{N}_y$ 相が生成したことが確認された。

[0400] また、上記の実施例で得られた蛍光体について、 $\text{CuK}\alpha$ 線(1.54056 Å)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。Laからその1.5倍量(モル比)のCaへの置換率 x を変えた場合(具体的には、実施例I-17(仕込み組成比で $x=0.5$)、実施例I-18(仕込み組成比で $x=0.7$)、実施例I-21(仕込み組成比で $x=1.6$)、実施例I-22(仕込み組成比で $x=1.8$)、及び実施例I-23(仕込み組成比で $x=2.0$)の粉末X線回折パターンの各ピークの 2θ の実測値を表I-6に示す。置換率 x が高くなるにつれ、 2θ 値が顕著に変化することがわかる。

[0401] また、表I-6には、各ピークの 2θ の実測値を正方晶の面指数でフィッティングさせた計算値も併せて示す。この計算値は、正方晶系の a 軸、 c 軸の格子定数をそれぞれ a 、 c とし、面指数を (hkl) として、次式から最小二乗法で求めたものである。なお、 λ はX線源として用いたCuの $\text{K}\alpha$ 線の波長1.54056 Åである。

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

表I-6から、実測値と計算値が誤差範囲内で合致していることがわかる。また、置換率 x が変化するに連れて、粉末X線回折パターンも変化していることもわかるが、これは、正方晶の格子定数の変化として説明される。

[0402] 表I-7に、粉末X線回折パターンの測定結果より計算された格子定数の変化を示す。 x の値を0.5、0.7、1.6、1.8、2.0と増大させていくと、 a 軸の格子定数が小さくなり、 c 軸の格子定数が大きくなっていくことがわかる。単位格子の体積は、(a 軸の格子定数) $^2 \times$ (c 軸の格子定数)の値として計算されるが、この体積は、 x 値と共に増大している。イオン半径のやや小さな Ca^{2+} による La^{3+} の置換が、1:1型でなく、ユニークな1.5:1型となっていることによる影響と考えられる。

[0403] 図6の各実施例の発光スペクトル及び表I-5に掲載した各実施例の発光波長に関するデータについても併せて考えると、 x 値を変化させると、格子定数が変化し、それに伴って発光波長が顕著に長波長化していることがわかる。本発明の蛍光体は、 x 値

を調整することにより、白色光の色温度を容易に調節することができる。

[0404] さらに、実施例I-20で得られた蛍光体について量子効率を測定したところ、内部量子効率は47.3%、吸収効率は83.2%、外部量子効率は39.4%であった。

また、実施例I-22の蛍光体について、酸素窒素分析計及びICP(誘導結合プラズマ)分析装置により元素分析を行った結果、 $\text{La}_{3-x-y-z}\text{Ce}_z\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{N}_{11-y}\text{O}_y$ ($x=1.14, y=0.53, z=0.1$) で表される結晶相を含有することが分かった。

[0405] [実施例I-25]

実施例I-17で得られた蛍光体粉末を約0.7g秤量し、再度、焼成を行ない(二次焼成)、粗粉碎することにより蛍光体粉末を得た。

前記二次焼成における具体的な焼成条件としては、800℃を超える温度プログラムを、800℃から毎分3℃で1500℃まで昇温し、1500℃で58.5時間保持するプログラムに変えたこと以外は、実施例I-17と同様とした。

[0406] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。実施例I-17で得られた蛍光体と比較して、この二次焼成を行なうと、発光強度が更に増大していることがわかる。

[0407] [実施例I-26]

原料の仕込み重量を表I-4に記載のように変えることで、実施例I-8の蛍光体組成の0.59モルのLaを0.59モルのCaに、0.59モルのNを0.59モルのOに置換する実験を行なった。即ち、原料の仕込み重量を表I-4に記載の通りとし、焼成工程において、800℃を超える温度プログラムを、800℃から昇温速度22℃/分で2000℃まで昇温し、2000℃で2時間保持するプログラムに変えたこと以外は、実施例I-8と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0408] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図9に示し、発光特性を表I-5に示す。

[0409] [実施例I-27]

原料の仕込み重量を表I-4に記載のように変えることで、実施例I-8の蛍光体組成の0.4モルのSiを0.4モルのAlに、0.4モルのCaを0.4モルのLaに置換したこと以外は、実施例I-26と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0410] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図9に示し、発光特性を表I-5に示す。

[0411] [実施例I-28]

原料の仕込み重量を表I-4に記載のように変えることで、実施例I-8の蛍光体組成の0.4モルのSiを0.4モルのAlに、0.4モルのNを0.4モルのOに置換したこと以外は、実施例I-26と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0412] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図9に示し、発光特性を表I-5に示す。

実施例I-8及び実施例I-26～I-28の結果を比較すると、図9での比較で見られるように、発光ピーク波長、及び半値幅が変化しており、O(酸素)やAlの量を変化させることにより、演色性や発光色を微妙に調整できることがわかる。

[0413] [実施例I-29]

原料の仕込み重量を表I-4に記載したように変えたこと以外は実施例I-14と同様にして、実施例I-29の蛍光体を得た。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。実験誤差範囲内で再現性が得られていることが確認された。

[0414] [実施例I-30]

仕込み原料において、10モル%のCaをMgに置換したこと以外は、実施例I-29と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図10に示し、発光特性を表I-5に示す。Ca原料を、Mg原料に置換して仕込むことにより、発光強度が増大していることがわかる。

[0415] [実施例I-31]

仕込み原料において、20モル%のCaをMgに置換したこと以外は、実施例I-29と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を

測定した。測定された発光スペクトルを図10に示し、発光特性を表I-5に示す。Ca原料を、Mg原料に置換して仕込むことにより、発光強度が増大していることがわかる。

[0416] [実施例I-32]

仕込み原料において、20モル%のCaをBaに置換したこと以外は、実施例I-18と同様に実験を行った。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図10に示し、発光特性を表I-5に示す。

[0417] [実施例I-33~I-35]

La原料の仕込み重量を表I-4に記載のように変えることで、LaをGd(実施例I-33)、Y(実施例I-34)、Lu(実施例I-35)に置換する実験を行なった。即ち、仕込み原料において、0.3モルのLaをそれぞれ0.3モルのGd、Y又はLuに置換し、0.3モルのNを0.3モルのOに置換したこと以外は、実施例I-18と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。

[0418] [実施例I-36]

原料として使用する CaSiN_2 粉末を、合成後大気にさらさないで、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することのできるグローブボックス中に保管して使用したこと以外は、実施例I-17と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0419] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。

また、得られた蛍光体について、 $\text{CuK}\alpha$ 線(1.54056 Å)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。測定された粉末X線回折パターンを図8(c)に示す。

[0420] 表I-5から、本実施例で得られた蛍光体は、実施例I-17の蛍光体に比べ、発光強度が増大していることがわかる。このことから、酸素又は水分をなるべく含まない CaSiN_2 粉末を原料として使用することが蛍光体の発光特性に良いことがわかる。また、得られた粉末X線回折パターンにおいても、わずかに残存していた不純物相が消失

していることがわかる。

[0421] さらに、本実施例で得られた蛍光体について量子効率を測定したところ、内部量子効率は46.5%、吸収効率は80.3%、外部量子効率は37.3%であった。

[0422] [実施例I-37]

実施例I-25の二次焼成において、800℃を超える焼成温度プログラムを、800℃から毎分3℃で1200℃まで昇温し、次に、1200℃から毎分15℃で1500℃まで昇温し、1500℃で6時間保持するプログラムに変えたこと、並びに、 CaSiN_2 粉末として、合成後大気にさらさないで実施例I-36と同様のグローブボックス中に保管したものを使用したこと以外は、実施例I-25と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

[0423] 得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。この結果から、実施例I-17で得られた蛍光体について二次焼成を行なうと、発光強度が更に増大していることがわかる。

[0424] さらに、本実施例で得られた蛍光体について量子効率を測定したところ、内部量子効率は50.8%、吸収効率は86.3%、外部量子効率は43.8%であった。

[0425] [実施例I-38]

実施例37の二次焼成において、実施例I-17で得られた蛍光体粉末に、その0.5重量%だけ CaF_2 をフラックスとして添加し、混合したものを焼成したこと以外は、実施例I-37と同様に実験を行い、蛍光体を得た。

得られた蛍光体について、上述した要領で励起波長460nmにおける発光特性を測定した。測定された発光特性を表I-5に示す。

[0426] [実施例I-39]

実施例I-38で得られた、仕込み組成 $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の蛍光体と、青色発光GaN系LEDチップ(Cree社製460EZ)とを組み合わせ、白色発光装置を作製した。

[0427] 上記の蛍光体を分散し、封止するために、封止材シリコン樹脂(信越化学工業製SCR-1011)と分散材(徳山製QS-30)を使用した。実施例I-38の蛍光体粉:封止材:分散材の重量比は、それぞれ4.0:97.0:3.0とし、これらの混合物を70℃で

1時間加熱後、150℃で5時間加熱して硬化させることにより、蛍光体含有部を形成させ、表面実装型白色発光装置を得た。

[0428] 得られた発光装置による発光スペクトルを図11に、そのスペクトル特性を表I-8に示す。得られた発光装置の平均演色評価数は、83であった。色度座標x値を0.45付近に、色度座標y値を0.41付近に近づければ、平均演色評価数はさらに向上するものと思われる。

[0429] [表4]

[表 I - 4]

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

[0430] [表5]

[表 I - 5]

実施例	仕込み組成	焼成条件				460nm 励起下橙色発光ピーク				
		雰囲気	圧力 (MPa)	焼成温度、 時間 (一次焼成)	二次焼成 温度、時 間	発光強 度/a.u.	発光ピーク 波長/nm	半値 幅/nm	CIE色度座標	
									x	y
実施例 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°C、 0.08h	無し	18.0	571	142	0.461	0.512
実施例 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°C、 0.08h	無し	21.3	577	148	0.476	0.502
実施例 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°C、 0.08h	無し	20.4	586	149	0.499	0.483
実施例 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°C、 0.08h	無し	18.2	593	153	0.511	0.472
実施例 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°C、 0.08h	無し	16.9	596	156	0.517	0.468
実施例 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°C、 0.08h	無し	15.5	598	159	0.516	0.468
実施例 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°C、 0.08h	無し	11.2	608	159	0.525	0.458
実施例 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°C、 0.08h	無し	9.5	566	137	0.448	0.517
実施例 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°C、 0.08h	1500°C、 58.5h	25.1	579	129	0.478	0.507
実施例 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°C、 2h	無し	11.3	599	163	0.524	0.464
実施例 I-27	$\text{Ca}_{1.7}\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_{5.5}\text{Al}_{0.4}\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000°C、 2h	無し	11.5	579	151	0.487	0.497
実施例 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°C、 2h	無し	9.7	583	153	0.489	0.493
実施例 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°C、 2h	無し	17.1	595	158	0.518	0.472
実施例 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°C、 2h	無し	17.5	595	158	0.520	0.471
実施例 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°C、 2h	無し	19.9	595	155	0.519	0.472
実施例 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°C、 0.08h	無し	20.9	577	143	0.477	0.505
実施例 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°C、 0.08h	無し	17.7	579	149	0.484	0.500
実施例 I-34	$\text{Ca}_{1.7}\text{La}_{1.9}\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000°C、 0.08h	無し	16.3	579	149	0.482	0.502
実施例 I-35	$\text{Ca}_{1.1}\text{La}_{1.8}\text{Lu}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	N_2	0.92	2000°C、 0.08h	無し	8.9	578	151	0.471	0.507
実施例 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°C、 0.08h	無し	21.6	571	138	0.464	0.513
実施例 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°C、 0.08h	1500°C × 6h	26.3	572	135	0.465	0.514
実施例 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°C、 0.08h	CaF_2 0.5重量% 、1500°C 、6h	25.5	568	138	0.459	0.517

[0431] [表6]

[表 I - 7]

実施例	$\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{2.5-x}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の x 値と Ca モル比		XRD パターンから求めた正方晶における格子定数	
	x 値	Ca モル比 1.5x	a 軸格子定数	c 軸格子定数
実施例 I-17	0.5	0.75	10.156	4.873
実施例 I-18	0.7	1.05	10.141	4.887
実施例 I-21	1.6	2.4	10.102	4.938
実施例 I-22	1.8	2.7	10.112	4.937
実施例 I-23	2	3	10.097	4.948

[0433] [表8]

[表 I - 8]

	仕込み組成(合成物質組成)	発光特性		
		色度座標値 x	色度座標値 y	平均演色評価数
実施例 I-39	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)	0.328	0.313	83

[0434] II. 本発明の蛍光体(II)に係る実施例

以下、本発明の蛍光体(II)に係る実施例等について説明する。

[0435] [原料試薬について]

蛍光体の製造には、「I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例」で用いたのと同様の市販原料を使用した。

[0436] [測定方法]

[発光スペクトル]

発光スペクトルは、「I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例」と同様にして測定した。

[0437] [発光ピークの半値幅]

発光ピークの半値幅は、上述の方法で得られた発光スペクトルから、算出した。

[0438] [色度座標]

x、y表色系(CIE 1931表色系)の色度座標は、「I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例」と同様にして測定した。

[0439] [励起スペクトルの測定]

励起スペクトルの測定は、「I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例」と同様にして測定

した。

[0440] [温度特性の測定]

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

[0441] ステージに蛍光体のサンプルを入れたセルを載せ、温度を20°C、25°C、60°C、100°C、135°C及び175°Cと段階的に変化させ、蛍光体の表面温度を確認し、次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長455nmの光で蛍光体を励起して、発光スペクトルを測定した。測定された発光スペクトルから、発光ピーク強度を求めた。ここで、蛍光体の励起光照射側の表面温度の測定値としては、放射温度計と熱電対による温度測定値を利用して補正した値を用いた。

そして、得られた発光ピーク強度から約20°C～約175°Cにおける補正温度－発光強度曲線を作成し、この補正温度－発光強度曲線から130°Cと25°Cにおける発光強度の値 $I(130)$ 及び $I(25)$ を読み取り、温度特性 $I(130)/I(25)$ を算出した。なお、 $I(130)$ 及び $I(25)$ は、補正前の温度130°Cと25°Cにおける発光強度と大きく異ならなかった。

[0442] [内部量子効率、外部量子効率、及び吸収効率]

蛍光体の吸収効率 α_q 、内部量子効率 η_i および外部量子効率 η_o は、「I. 本発明の蛍光体(I)に係る実施例」と同様にして測定した。

[0443] [実施例II-1]

(蛍光体原料用合金の製造)

酸素濃度1ppm未満、水蒸気濃度1ppm未満の高純度窒素雰囲気グローブボックス内で、金属元素組成比がCe:La:Si=0.1:2.9:6(モル比)となるように、かつ、合計量が2gとなるようにCe、La及びSiの各原料金属(いずれも金属単体を用いた。)を秤量し、軽く混合した。得られた原料金属の混合物を、アーク溶解炉(大亜真空株式会社製ACM-CO1P)に導入し、炉内を 1×10^{-2} Paに真空排気した後、アルゴンを導入し、アルゴン雰囲気下で原料金属に電流を約100mA流して、熔融した。

溶融した金属が電磁誘導の原理により充分回転するのを確認した後、電流印加を停止し、自然放冷により凝固させ、金属元素組成比がCe:La:Si=0.1:2.9:6(モル比)である蛍光体原料用合金を得た。得られた蛍光体原料用合金が均一な上記組成の合金となっていることをエネルギー分散型X線分析装置付走査型電子顕微鏡(SEM-EDX;堀場製作所製EX-250)にて確認した。

上記と同じグローブボックス内で、アルミナ乳鉢とナイロンメッシュの篩を用いて、蛍光体原料用合金を粉砕し、粒径 $37\mu\text{m}$ 以下の合金粉末とし、これを窒化処理用の原料とした。

[0444] (二次窒化工程)

(一次焼成)

得られた合金粉末2gを窒化ホウ素製ルツボ(内径20mm)に充填し、熱間等方加圧装置(HIP)内にセットした。装置内を $5\times 10^{-1}\text{Pa}$ まで真空排気した後、11MPaまで窒素を充填してから、昇温速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で炉内温度 1050°C まで昇温し、内圧が25MPaにまで増圧しているのを確認後、炉内温度 1050°C から 1205°C まで $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、内圧が27MPaに到達した。その後、炉内温度を 1205°C で30分間保持し、 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇圧して炉内温度が 1750°C 、内圧が33MPaに到達した時点で降温を開始し、窒化処理を終了した。

得られた窒化粉(窒素含有合金)を、同じグローブボックス内で、アルミナ乳鉢とナイロンメッシュの篩を用いて、粉砕し、粒径 $37\mu\text{m}$ 以下の粉末とし、これを下記の二次焼成用の原料(一次焼成物)とした。

[0445] (二次焼成)

得られた窒素含有合金(即ち、一次焼成物)を約1g、窒化ホウ素製ルツボ(内径20mm)に充填し、熱間等方加圧装置(HIP)内にセットした。装置内を $5\times 10^{-1}\text{Pa}$ まで真空排気した後、25MPaまで窒素を充填してから、 $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で炉内温度 1300°C まで昇温し、次いで、炉内温度 1300°C から 2000°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したところ、内圧が90MPaに到達した。炉内温度を 2000°C で3時間保持した後、降温を開始し、焼成を終了した。

得られた焼成物を、上記と同じグローブボックス内で、アルミナ乳鉢を用いて粉砕す

ることにより、蛍光体を得た。

[0446] (発光特性の測定)

得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図12に示し、発光強度、発光ピーク波長、半値幅、CIE色度座標などの発光特性を表II-3に示す。

図12より、原料として合金を用いて製造した本実施例の $\text{La}_{0.3}\text{Si}_{0.6}\text{N}_{0.11}:\text{Ce}$ 蛍光体は、その発光スペクトルが、発光ピークを二つ有し、低波長側のピークが、それよりも約45nm高波長側にあるピークより顕著に高くなっていることがわかる。

また、本実施例で測定された発光スペクトルにおいて、高波長側のピーク高さ／低波長側のピーク高さの比を表す $I(B)/I(A)$ 値は、0.852という低い値となった。

本実施例の $\text{La}_{0.3}\text{Si}_{0.6}\text{N}_{0.11}:\text{Ce}$ 蛍光体は、上記のような発光スペクトルを有するため、黄緑色の発光色を呈するという特徴を有する。

[0447] [実施例II-2]

(蛍光体原料用合金の製造)

実施例II-1の(蛍光体原料用合金の製造)と同様の条件で合金粉末を製造した。なお、実施例II-1と同様に、粉末の秤量、充填の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行なった。

[0448] (二次窒化工程)

(一次焼成)

この合金粉末約0.7gを窒化ホウ素製ルツボにいれ、これを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットし、以下の要領で焼成した。即ち、まずターボ分子ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から800℃まで毎分20℃の速度で加熱し、800℃で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.92MPaとし、毎分3℃で1500℃まで昇温し、1500℃で58.5時間保持することにより、一次焼成を行った。得られた焼成物を上記と同じグローブボックス内で粉碎し、粉末(一次焼成物)を得た。

[0449] (二次焼成)

この一次焼成物について、以下の条件で二次窒化工程を行った。即ち、前記一次

焼成において、800°Cからの温度プログラムを、毎分1.5°Cで1500°Cまで昇温し、1500°Cで3時間保持し、1500°Cから毎分15°C/分で1750°Cまで昇温し、1750°Cで7時間保持するようにプログラムに変えたこと以外は、前記一次焼成と同様の条件で製造することにより、本実施例の蛍光体を得た。

[0450] (発光特性の測定)

得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図12に示し、発光特性を表II-3に示す。

また、本実施例で測定された発光スペクトルにおいて、高波長側のピーク高さ/低波長側のピーク高さの比を表す $I(B)/I(A)$ 値は、0.816と顕著に低いものであった。

また、本実施例で得られた蛍光体は、緑色の発光を示した。

さらに、本実施例で得られた蛍光体の温度特性 $I(130)/I(25)$ は74%であった。

[0451] また、本実施例で得た蛍光体について、CuK α 線(1.54184 Å)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。その結果を、蛍光体原料として合金を使用せずに製造した参考例II-1の蛍光体(後述)と比較すると、蛍光体原料として合金を使用して製造した本実施例の蛍光体は、不純物相が極めて少なく、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶構造の単一相が得られていることがわかった。また、本実施例の蛍光体では、 2θ 値が $21^\circ \sim 24^\circ$ の範囲における最高ピーク(不純物相のピークを示す。)の強度の、目的相の001面のピーク強度に対する比が、0.027と小さかった。

[0452] [実施例II-3]

実施例II-2の二次焼成において、800°Cを超える焼成温度プログラムを、800°Cから毎分0.27°Cで1500°Cまで昇温し、1500°Cで58.5時間保持し、1500°Cから毎分15°Cで1750°Cまで昇温し、1750°Cで39時間保持するようにプログラムに変えたこと以外は、実施例II-2と同様の条件で製造することにより、本実施例の蛍光体を得た。

[0453] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図12に示し、発光特性を表II-3に示す。

また、本実施例で測定された発光スペクトルにおいて、高波長側のピーク高さ/低

波長側のピーク高さの比を表す $I(B)/I(A)$ 値は、0.845と顕著に低いものであった。

また、本実施例で得られた蛍光体は、緑色の発光を示した。

さらに、本実施例で得られた蛍光体の温度特性 $I(130)/I(25)$ は68%であった。

また、本実施例で得られた蛍光体について量子効率を測定したところ、内部量子効率は53.4%、吸収効率は82.0%、外部量子効率は43.8%であった。

[0454] さらに、本実施例で得た蛍光体について、 $\text{CuK}\alpha$ 線($1.54184\text{\AA}$)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。その結果を図13に示す。図13において、粉末X線回折パターンのピークには、正方晶の指数付けがなされている。蛍光体原料として合金を使用せずに製造した参考例II-1の蛍光体(後述)と比較すると、蛍光体原料として合金を使用して製造した本実施例の蛍光体は、不純物相が極めて少なく、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_1$ 結晶構造の単一相が得られていることがわかる。また、本実施例の蛍光体では、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲に存在する目的相の001面のピーク強度に対する、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲における最高ピーク(不純物相のピークを示す。)の強度の比(即ち、ピーク強度比 I)が、0.027と小さかった。

[0455] また、実施例II-1~II-3の発光スペクトルより、Ca等のA元素を含まない蛍光体を、蛍光体原料として合金を用いて製造すると、その発光色が黄緑色となることがわかる。

[0456] [実施例II-4]

(蛍光体原料の一つである CaSiN_2 の製造)

まず、 CaSiN_2 粉末を以下の要領で合成した。窒化カルシウム粉末(Ca_3N_2)と窒化ケイ素粉末とを、1:0.946の重量割合で秤量し、乳棒と乳鉢で10分間混合を行なった後に、得られた混合物を、窒化ホウ素製のルツボに入れた。なお、粉末の秤量、混合、充填の各工程は全て、水分1ppm以下酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で操作を行なった。そして、混合物の入った窒化ホウ素製ルツボを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットし、以下の要領で焼成した。即ち、まず拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から 800°C まで毎分 20°C の速度で加熱し、 800°C で純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.92M

Paとし、毎分15°Cで1750°Cまで昇温し、1750°Cで2時間保持して焼成した。焼成後に得られた試料を同じグローブボックス内で粗粉碎して、原料の一つであるCaSiN₂の粉を得た。

[0457] (蛍光体原料用合金の製造)

実施例II-1の(蛍光体原料用合金の製造)において、金属元素組成比がCe:La:Si=1:4:10(モル比)となるように各原料金属の秤量値を変えたこと以外は、実施例II-1と同様に操作を行って、金属元素組成比がCe:La:Si=1:4:10(モル比)であるLa₄CeSi₁₀合金(蛍光体原料用合金)の粉末を得た。

[0458] (二次窒化工程)

上記で得られたLa₄CeSi₁₀合金粉末、窒化ランタン粉末、窒化ケイ素粉末、及びCaSiN₂粉末を、La₄CeSi₁₀合金粉末のCeモル数、窒化ランタン粉末のLaモル数、CaSiN₂粉末のCaモル数、及び(窒化ケイ素粉末のSiモル数+La₄CeSi₁₀合金粉末のSiモル数)の値が、それぞれ、表II-1の仕込み組成のCe、La、Ca、Siの各モル数と比例するように、実施例II-1と同じグローブボックス内で秤量、及び混合した。

[0459] 得られた混合物のうち、その約0.7gを窒化ホウ素製のルツボに入れ、その窒化ホウ素製ルツボを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。ターボ分子ポンプにより焼成雰囲気真空とし、室温から800°Cまで毎分20°Cの速度で加熱し、800°Cで純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を0.92MPaとし、毎分3°Cで1580°Cまで昇温し、1580°Cで57時間保持後、1580°Cから毎分22°C/分で2000°Cまで昇温し、2000°Cで5分間保持することにより、焼成を行った。得られた蛍光体を、上記と同じグローブボックス内でアルミナ乳鉢を用いて粉碎し、本実施例の蛍光体粉末を得た。

[0460] (発光特性の測定)

得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図14に示し、発光特性を表II-3に示す。

本実施例の蛍光体は、高い発光強度を示し、Ca等のA元素を含まない実施例II-1~II-3の蛍光体よりも発光ピークが長波長側にシフトしており、また、半値幅が140nmと大きく、演色性向上に寄与できる黄色蛍光体であることがわかる。

[0461] さらに、本実施例で得られた蛍光体について、CuK α 線(1.54184Å)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。その結果を図13に示す。図13から、蛍光体原料として合金を使用したことにより、不純物相が極めて少ない正方晶P4bm又はその類似構造の単一相が得られていることがわかる。また、本実施例の蛍光体では、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲に存在する目的相の001面のピーク強度に対する、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲における最高ピーク(不純物相のピークを示す。)の強度の比(即ち、ピーク強度比I)が、0.028と小さかった。

また、本実施例で得られた蛍光体について、酸素窒素分析計により分析したところ、前記式[II]におけるO(酸素)のモル比($y+w1$ に相当する。)が0.24であり、N(窒素)のモル比($11-y-w1$ に相当する。)が11.76であった。

[0462] [実施例II-5]

実施例II-4で得られた蛍光体粉末(一次焼成物)に対し、次のような条件で二次焼成を行なった。

蛍光体用原料を実施例II-4の蛍光体粉末に代え、 800°C からの温度プログラムを、毎分 20°C で 1200°C まで昇温し、次に、毎分 13°C で 1580°C まで昇温し、 1580°C で6時間保持するようにしたこと以外は、実施例II-4(二次窒化工程)と同様の操作を行い、本実施例の蛍光体を得た。

[0463] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図14に示し、発光特性を表II-3に示す。図14から、再焼成処理を行なうと発光強度が向上することがわかる。

[0464] [実施例II-6～II-8]

実施例II-5において、蛍光体原料を、実施例II-4の蛍光体粉末にそれぞれ0.45重量%、0.9重量%、及び1.36重量%の MgF_2 を添加し混合したものに代えたこと以外は、実施例II-4(二次窒化工程)の工程と同様に操作を行い、それぞれ実施例II-8, II-6, II-7の蛍光体粉末を得た。

[0465] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図14に示し、発光特性を表II-3に示す。フラックスである MgF_2 が適量存在する状態で窒化処理工程を行うことにより、発光強度が向上することがわかる。

[0466] [実施例II-9、II-10]

実施例II-4で得られた蛍光体粉末(一次焼成物)(実施例II-9)と、実施例II-6で得られた蛍光体粉末(二次焼成物)(実施例II-10)とを、それぞれ約0.7g秤量した。これらを別々に窒化ホウ素坩堝に入れ、モリブデン製ヒーターの電気炉に導入し、約8MPaまで真空引きした後、水素含有窒素ガス(水素:窒素=4:96(体積比))を常圧まで導入し、水素4%含有窒素ガスを0.5L/分で流しながら、毎分5°C/分の昇温速度で1400°Cまで昇温し、1400°Cで1時間加熱することにより、窒素-水素処理(再焼成工程)を行った。得られた蛍光体粉末を軽く粉砕して、それぞれ実施例II-9と実施例II-10の蛍光体を得た。

[0467] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光特性を表II-3に示す。この結果から、窒素-水素処理を行うことにより、発光強度が向上することがわかる。これは、付活元素であるCeの還元状態が変化することにより、発光に良い影響を与えたものと考えられる。

[0468] [実施例II-11、II-12]

実施例II-3において、二次焼成を行なう際に、一次焼成物の他に実施例II-4で製造したのと同様の CaSiN_2 粉末を加えて混合してから二次窒化工程を行なったこと以外は、実施例II-3と同様の操作を行ない蛍光体を製造した。

なお、一次焼成物と CaSiN_2 粉末とを混合する際に、表II-1に記載の仕込み組成 $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{SiN}_{6.11}$ (実施例II-11)、 $\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{SiN}_{6.11}$ (実施例II-12)となるように、窒素含有合金と CaSiN_2 粉末との重量比の調整を行なった。このようにして、実施例II-11と実施例II-12の蛍光体粉末を得た。

[0469] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光特性を表II-3に示す。この結果から、黄緑色発光の蛍光体を、蛍光体原料として合金を使用して製造する過程においてCaを添加することにより、黄色発光に変化させることができることがわかる。

なお、実施例II-11の蛍光体の温度特性 $I(130)/I(25)$ は65%であった。

[0470] [実施例II-13]

実施例II-1(蛍光体原料用合金の製造)において、原料金属としてCa金属を追加

し、金属元素の仕込み組成比をCe:Ca:La:Si=0.1:0.2:2.8:6(モル比)に変えたこと以外は、実施例II-1と同様の操作を行って、 $\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Si}_6$ 合金を製造した。

続いて、得られた合金を原料として、実施例II-1と同様の条件で一次焼成、二次焼成、及び粉砕を行なうことにより、仕込み組成が $\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.8}\text{O}_{0.2}$ である酸窒化物蛍光体粉末を得た。

[0471] 得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光特性を表II-3に示す。また、本実施例で得られた蛍光体は、黄色発光を示した。

[0472] [実施例II-14]

実施例II-2で得られた仕込み組成 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の蛍光体粉末と、青色発光GAN系LEDチップ(Cree社製460EZ)とを組み合わせ、白色発光装置を作製した。なお、上記の蛍光体粉末を分散し、封止するために、封止材シリコン樹脂(信越化学工業製SCR-1011)と分散材(徳山製QS-30)を使用した。実施例II-2の蛍光体粉末:封止材:分散材の重量比は、それぞれ5.1:97.0:3.0とし、これらの混合物を70℃で1時間加熱後、150℃で5時間加熱して硬化させることにより、蛍光体含有部を形成させ、表面実装型の白色発光装置を得た。

[0473] 得られた発光装置による発光スペクトルを図15に、そのスペクトル特性を表II-4に示す。表II-4の色度座標x値とy値にみられるように、本蛍光体1種類だけで白色発光が容易に実現することがわかる。

また、得られた発光装置の平均演色評価数は65であったが、色度座標のx値を0.45付近に、y値を0.41付近に近付ければ平均演色評価数は向上するものと思われる。

[0474] [参考例II-1]

実施例II-4(二次窒化工程)において、合金を使用せず、酸化セリウム粉末、窒化ランタン粉末、窒化ケイ素粉末、及び CaSiN_2 粉末を表II-1の秤量値で秤量・混合したものを蛍光体原料として用い、800℃からの焼成用温度プログラムを、毎分22℃/分で2000℃まで昇温し、2000℃で5分保持するようにしたプログラムに変えたこと以外は、実施例II-4(二次窒化工程)と同様の操作を行い、参考例II-1の蛍光体

粉末を得た。

[0475] また、本参考例で得た蛍光体について、CuK α 線(1.54184Å)を用いて粉末X線回折パターンを測定した。その結果を図13に示す。図13から分かるように、蛍光体原料として合金を使用せずに製造した場合でも正方晶P4bm又はその類似構造が主相として得られるが、蛍光体原料として合金を使用して製造したものの不純物相がやや多くなる傾向にあることがわかる。LaからCaへの置換率xが低いほどその傾向がみえた。本参考例(x=0.5)の蛍光体の粉末X線回折パターンの2 θ 値21~24°の範囲における最高ピーク(不純物相のピーク)強度の、目的相の001面のピーク強度に対する比が0.118と、蛍光体原料として合金を使用して製造したものに比べて大きかった。

[0476] 本参考例で得られた蛍光体について、上述した要領で発光特性を測定した。測定された発光スペクトルを図14に示し、発光特性を表II-3に示す。実施例II-2~II-8で製造された本発明の蛍光体が、蛍光体原料として合金を使用しない本参考例の蛍光体より顕著に発光強度が高いことがわかる。

[0477] [表9]

[表 II-1]

	仕込み組成(合成物質組成)
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)
実施例 II-1~II-3	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0)
実施例 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)
実施例 II-11	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
実施例 II-12	$\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.9)
実施例 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)

※表 II-1 において、x は式 [II] における x の値を表す。

[0478] [表10]

[表 II-2]

	各原料の仕込み重量(g)			
	CeO ₂	LaN	Si ₃ N ₄	CaSiN ₂
参考例 II-1	0.041	0.933	0.599	0.176

[0479] [表11]

[表 II-3]

実施例	一次焼成 (二次窒化工程)				二次焼成 (二次窒化工程)				N ₂ H ₂ 処理条件 (再焼成工程)				460nm 励起下発光特性			
	仕込み原料	雰囲気	圧力 (MPa)	焼成温度×時間	仕込み原料	雰囲気	圧力 (MPa)	焼成温度 ×時間	フラックス (種類、 添加量)	仕込み原料	圧力	焼成温度 ×時間	発光強度 /a.u.	発光波 長/nm	半値幅 /nm	CIE色度座標 x y
参考例 II-1	※表 II-2参照	N ₂	0.92	2000°C×0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.451	571	142	0.461 0.512
実施例 II-1	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	27	1205°C×0.5h	一次焼成物	N ₂	90	2000°C ×3h	-	-	-	-	0.235	533	125	0.401 0.543
実施例 II-2	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500°C×58.5h	一次焼成物	N ₂	0.92	1750°C ×7h	-	-	-	-	0.593	533	118	0.407 0.553
実施例 II-3	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500°C×58.5h	一次焼成物	N ₂	0.92	1750°C ×39h	-	-	-	-	0.630	536	122	0.415 0.548
実施例 II-4	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.662	574	140	0.465 0.514
実施例 II-5	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	一次焼成物	N ₂	0.92	1580°C ×6h	-	-	-	-	0.731	568	137	0.462 0.516
実施例 II-6	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	一次焼成物	N ₂	0.92	1580°C ×6h	MgF ₂ 0.9重量%	-	-	-	0.764	564	137	0.457 0.520
実施例 II-7	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	一次焼成物	N ₂	0.92	1580°C ×6h	MgF ₂ 1.36重量%	-	-	-	0.760	561	135	0.454 0.523
実施例 II-8	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	一次焼成物	N ₂	0.92	1580°C ×6h	MgF ₂ 0.45重量%	-	-	-	0.728	564	138	0.458 0.519
実施例 II-9	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	-	-	-	-	-	一次焼成物	常圧	1400°C ×1h	0.796	561	135	0.461 0.519
実施例 II-10	La ₄ CeSi ₁₀ 合金 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C×57h +2000°C×0.08h	一次焼成物	N ₂	0.92	1580°C ×6h	MgF ₂ 0.9重量%	-	-	1400°C ×1h	0.802	556	134	0.453 0.524
実施例 II-11	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500°C×58.5h	一次焼成物 +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1750°C ×39h	-	-	-	-	0.541	558	133	0.443 0.529
実施例 II-12	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ 合金	N ₂	0.92	1500°C×58.5h	一次焼成物 +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1750°C ×39h	-	-	-	-	0.468	573	145	0.466 0.505
実施例 II-13	Ce _{0.1} Ca _{0.2} La _{2.8} Si ₆ 合金	N ₂	27	1205°C×0.5h	一次焼成物	N ₂	90	2000°C ×3h	-	-	-	-	0.420	540	127	0.425 0.538

[0480] [表12]

[表 II-4]

実施例	仕込み組成(合成物質組成)	発光特性	
		色度座標値 x	色度座標値 y
実施例 II-14	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	0.300	0.327

産業上の利用可能性

[0481] 本発明は産業上の任意の分野に使用可能であるが、例えば、照明、画像表示装置等の光を使用する分野に好適に使用できる。中でも、一般照明用LEDの中でも特に高出力ランプ、とりわけ高輝度、高演色で比較的色温度の低い電球色用白色LEDを実現する目的に適している。

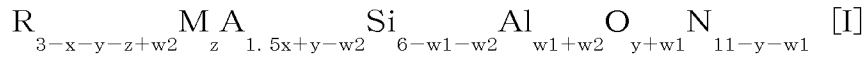
[0482] 以上、本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお本出願は、2007年4月18日付で出願された日本特許出願(特願2007-109270)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

- [1] 式[I]で表される結晶相を含有する

ことを特徴とする蛍光体。



(式[I]中、

RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、

MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、

AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、

x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

- [2] 波長460nmの光で励起したときの発光ピーク波長が480nm以上である

ことを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

- [3] 波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準表色系における色度座標x、

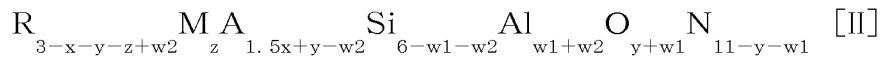
yが $0.420 \leq x \leq 0.600$ 、 $0.400 \leq y \leq 0.570$ である

ことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の蛍光体。

- [4] 下記式[II]で表される結晶相を含有し、

該結晶相に含有される金属元素を2種以上含有する合金を原料の少なくとも一部として用いて製造された

ことを特徴とする蛍光体。



(式[II]中、

RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、

MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、

AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、

x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

- [5] 波長460nmの光で励起したときの発光ピーク波長が480nm以上であることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体。

- [6] 波長460nmの光で励起したときの発光スペクトルが下記式[B]を満たすことを特徴とする請求項5に記載の蛍光体。

$$I(B)/I(A) \leq 0.88 \quad [\text{B}]$$

(上記式[B]において、

I(A)は、500nm以上550nm以下の波長範囲に存在する、最高ピーク波長における発光強度を示し、

I(B)は、該最高ピークの波長より45nm長波長側の波長における発光強度を示す。

)

- [7] CuK α 線(1. 54184 Å)を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて、
 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲にピークを有し、かつ、
 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークの下記ピーク強度比Iが0. 05
 以下である

ことを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の蛍光体。

ここで、前記のピーク強度比Iは、 2θ が 10° 以上 60° 以下の範囲の粉末X線回折
 パターンにおいて、 2θ が 17° 以上 20° 以下の範囲に存在する最強ピークの高さ $I_{\max}$
 に対する、 2θ が 21° 以上 24° 以下の範囲に存在するピークの高さ I_p の比 $(I_p)/I_{\max}$
 x である。なお、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値を用いるものとする
 。

- [8] 前記式[II]において、 x 及び y がそれぞれ

$$0 < (1.5x + y - w2) / 6 < (9/2)、及び$$

$$0 < x < 3$$

を満たす

ことを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の蛍光体。

- [9] 波長460nmの光で励起したときの発光色のCIE標準表色系における色度座標 x 、
 y が

$$0.320 \leq x \leq 0.600、$$

$$0.400 \leq y \leq 0.570$$

である

ことを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載の蛍光体。

- [10] 波長460nmの光で励起したときの発光ピークの半値幅が100nm以上である

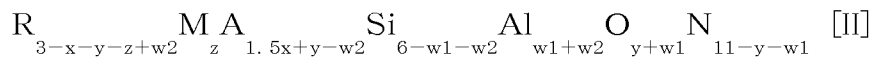
ことを特徴とする請求項4～9のいずれか1項に記載の蛍光体。

- [11] 下記式[II]で表される結晶相を含有する蛍光体の製造方法であって、

原料の少なくとも一部として、該結晶相に含有される金属元素を2種以上含有する
 合金を使用し、

該合金を窒素含有雰囲気下で焼成する窒化処理工程を有する

ことを特徴とする蛍光体の製造方法。



(式[II]中、

RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、

MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、

AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、

x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[12] 原料として、該合金及び窒化物を用いる

ことを特徴とする請求項11に記載の蛍光体の製造方法。

[13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の蛍光体と、

液体媒体とを含有する

ことを特徴とする蛍光体含有組成物。

[14] 第1の蛍光体と、該第1の蛍光体からの光の照射によって可視光を発する第2の蛍光体とを有する発光装置であって、

該第2の蛍光体として、請求項1～10のいずれか1項に記載の蛍光体を1種以上含む第1の蛍光体を含有してなる

ことを特徴とする発光装置。

[15] 該第2の蛍光体として、該第1の蛍光体とは発光ピーク波長の異なる1種以上の蛍

光体を含む第2の蛍光体を含有する

ことを特徴とする請求項14に記載の発光装置。

[16] 請求項14又は請求項15に記載の発光装置を備える

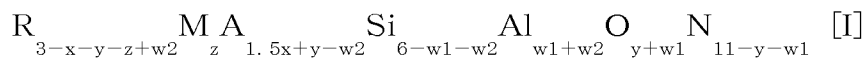
ことを特徴とする照明装置。

[17] 請求項14又は請求項15に記載の発光装置を備える

ことを特徴とする画像表示装置。

[18] 式[I]で表される結晶相を含有する

ことを特徴とする窒素含有化合物。



(式[I]中、

RはLa、Gd、Lu、Y及びScからなる群より選ばれる少なくとも1種類の希土類元素を示し、

MはCe、Eu、Mn、Yb、Pr及びTbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の金属元素を示し、

AはBa、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の二価の金属元素を示し、

x、y、z、w1及びw2は、それぞれ以下の範囲の数値を示す。

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

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

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

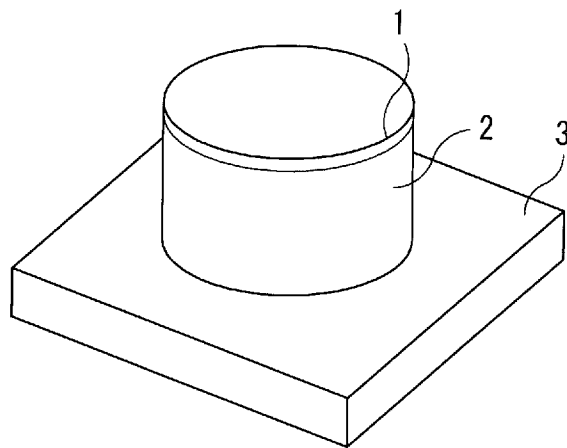
$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1+w2 \leq 5$$

[図1]



[図2]

図 2 (a)

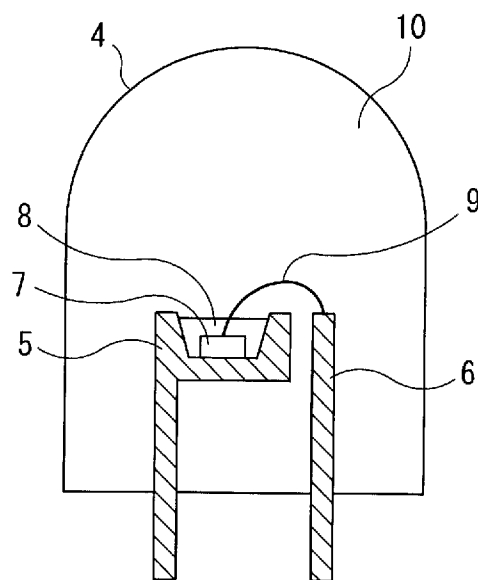
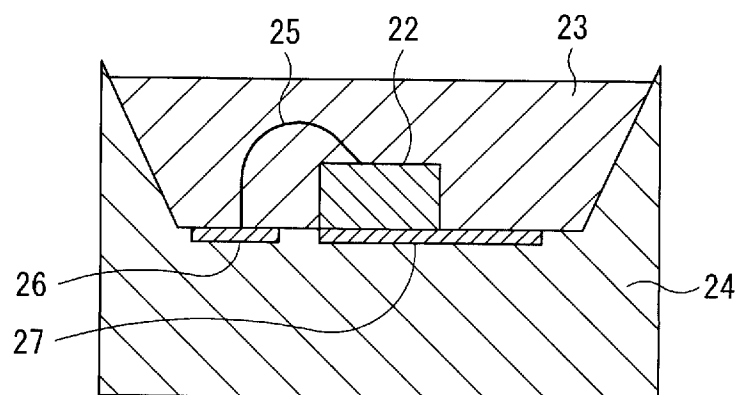
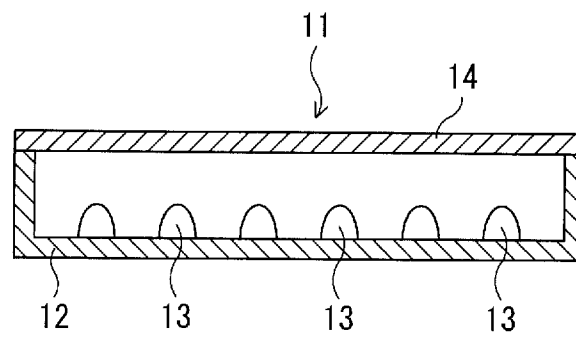


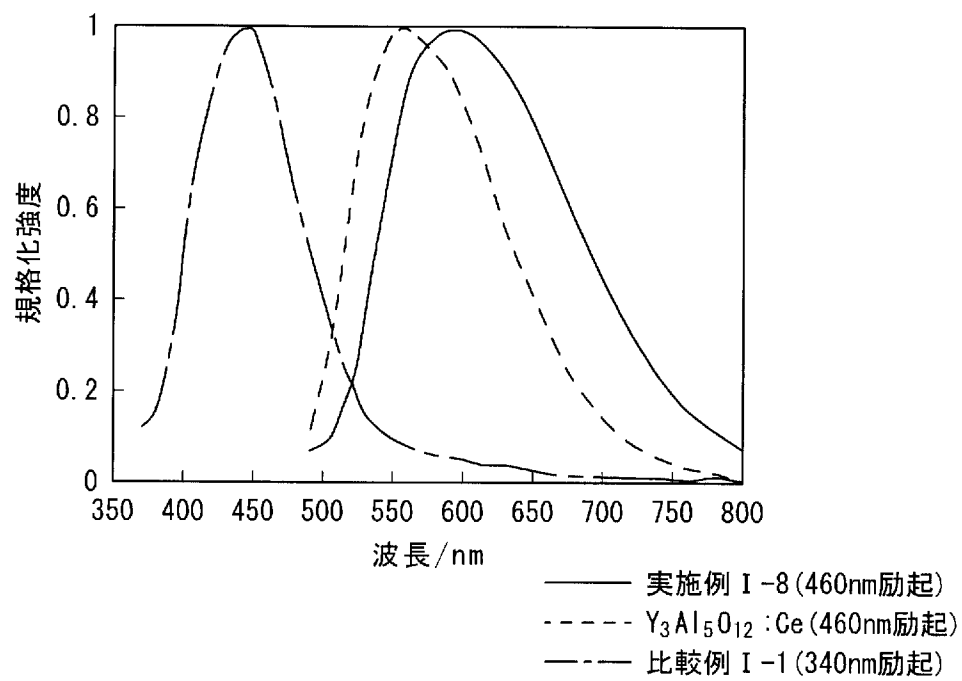
図 2 (b)



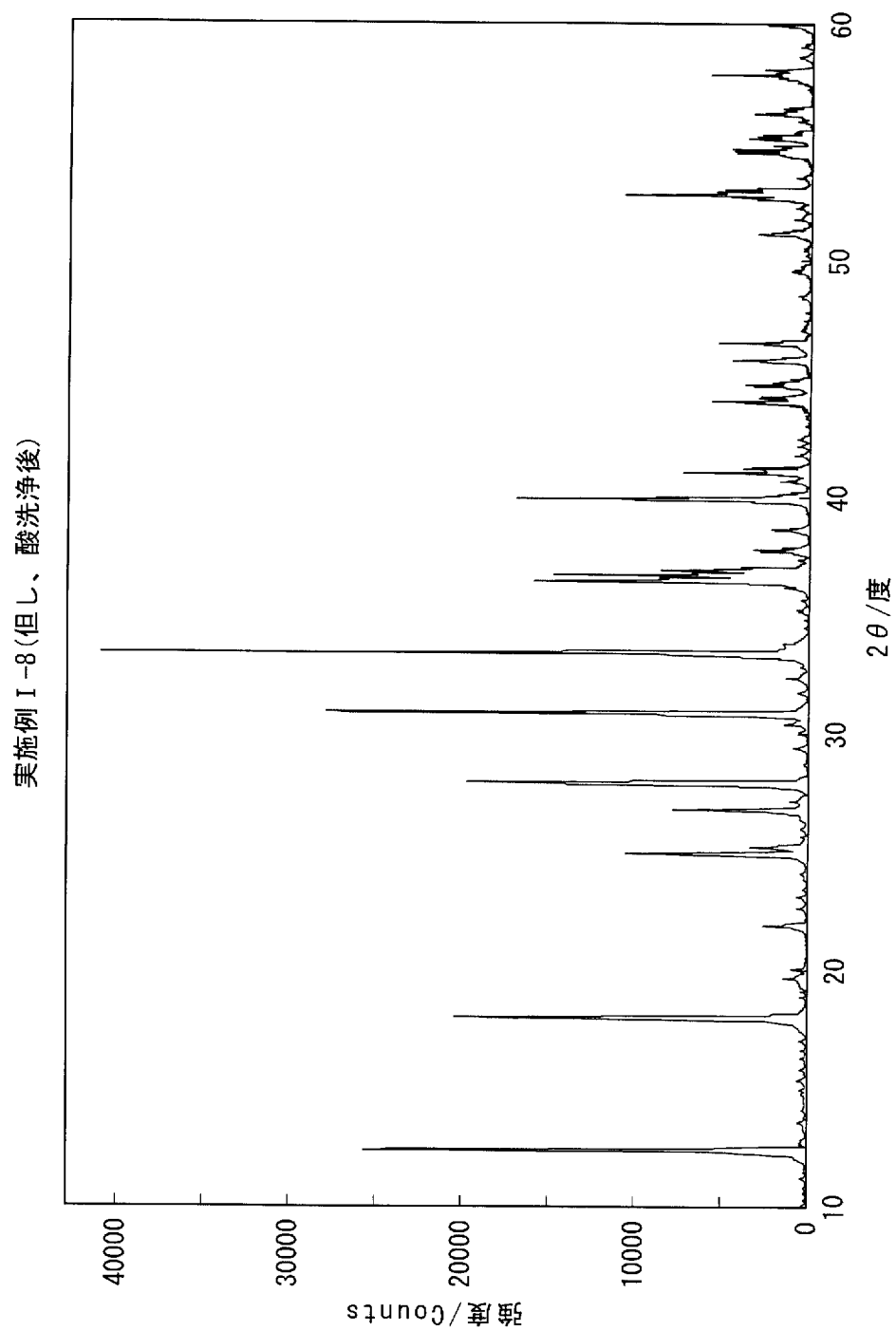
[図3]



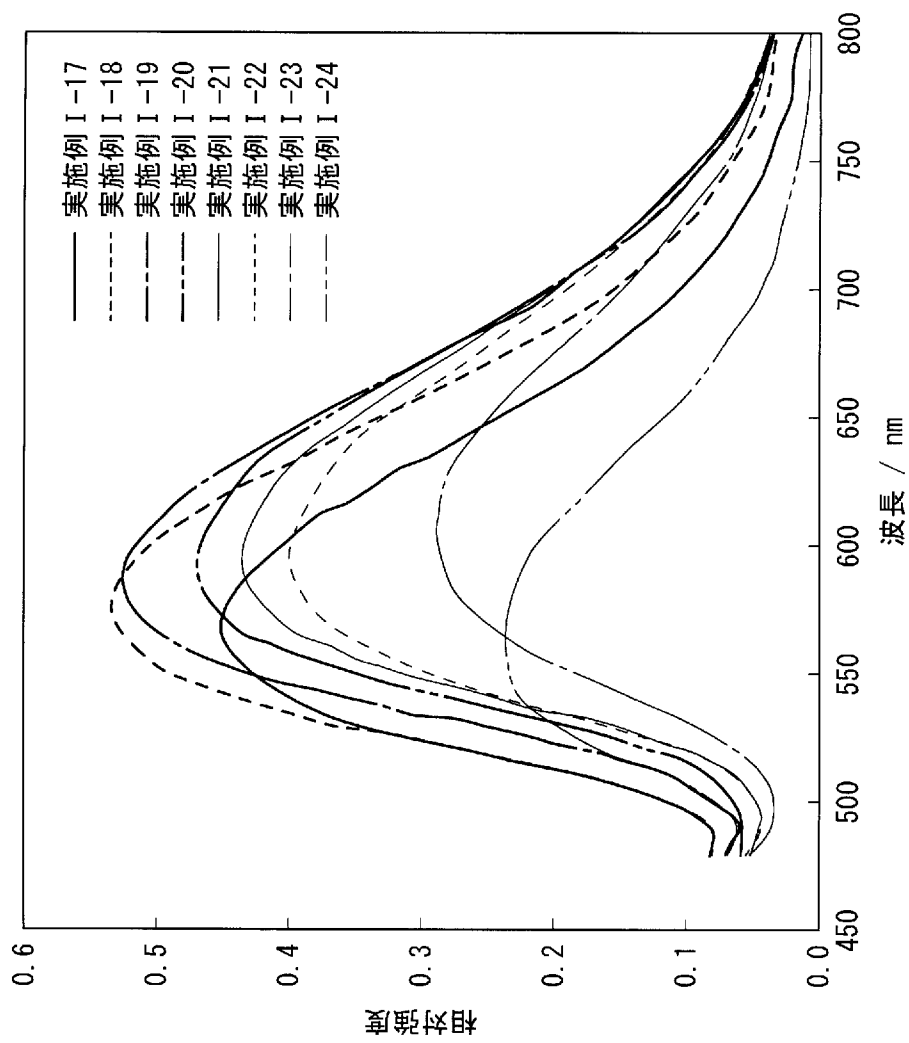
[図4]



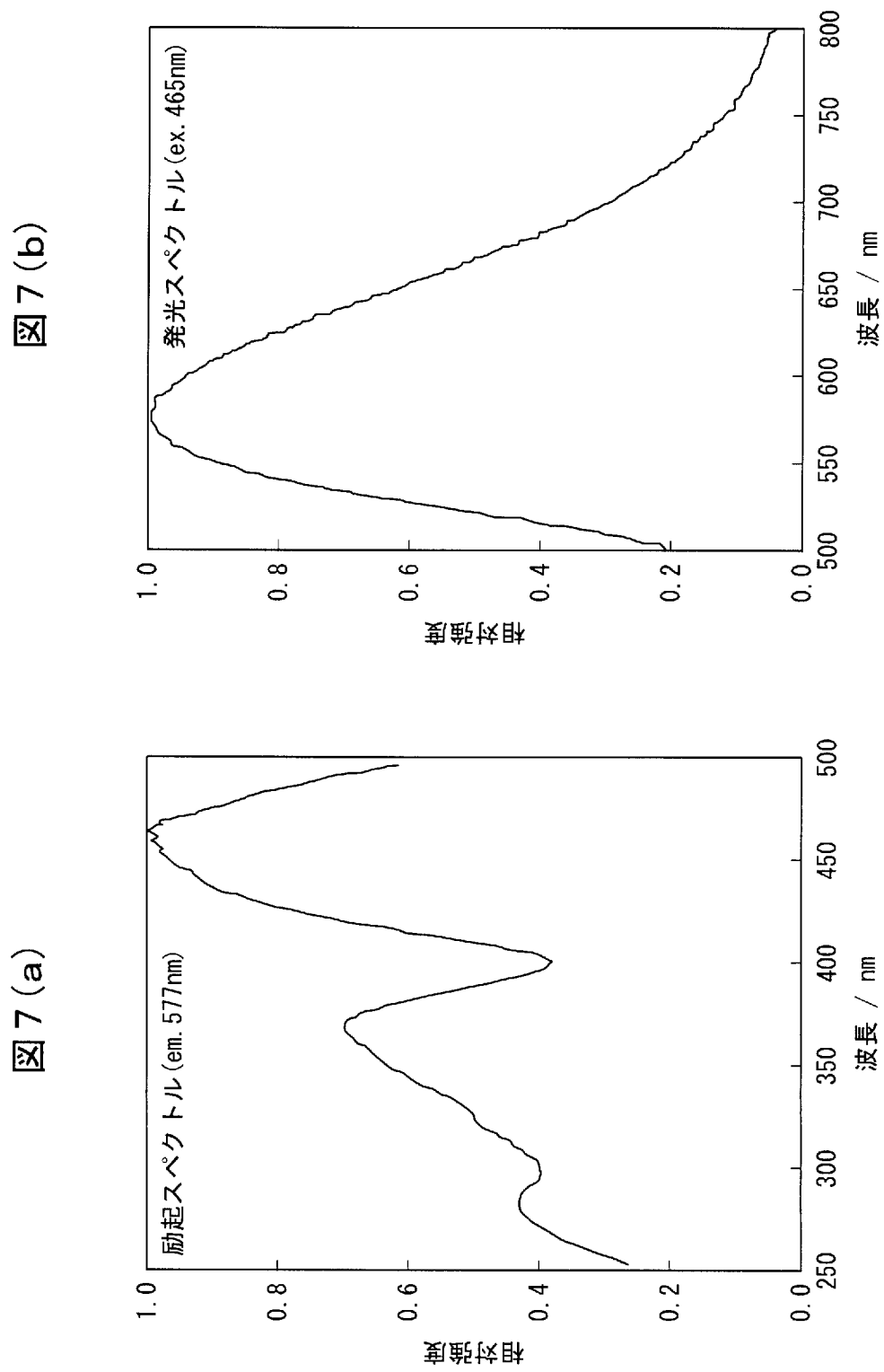
[図5]



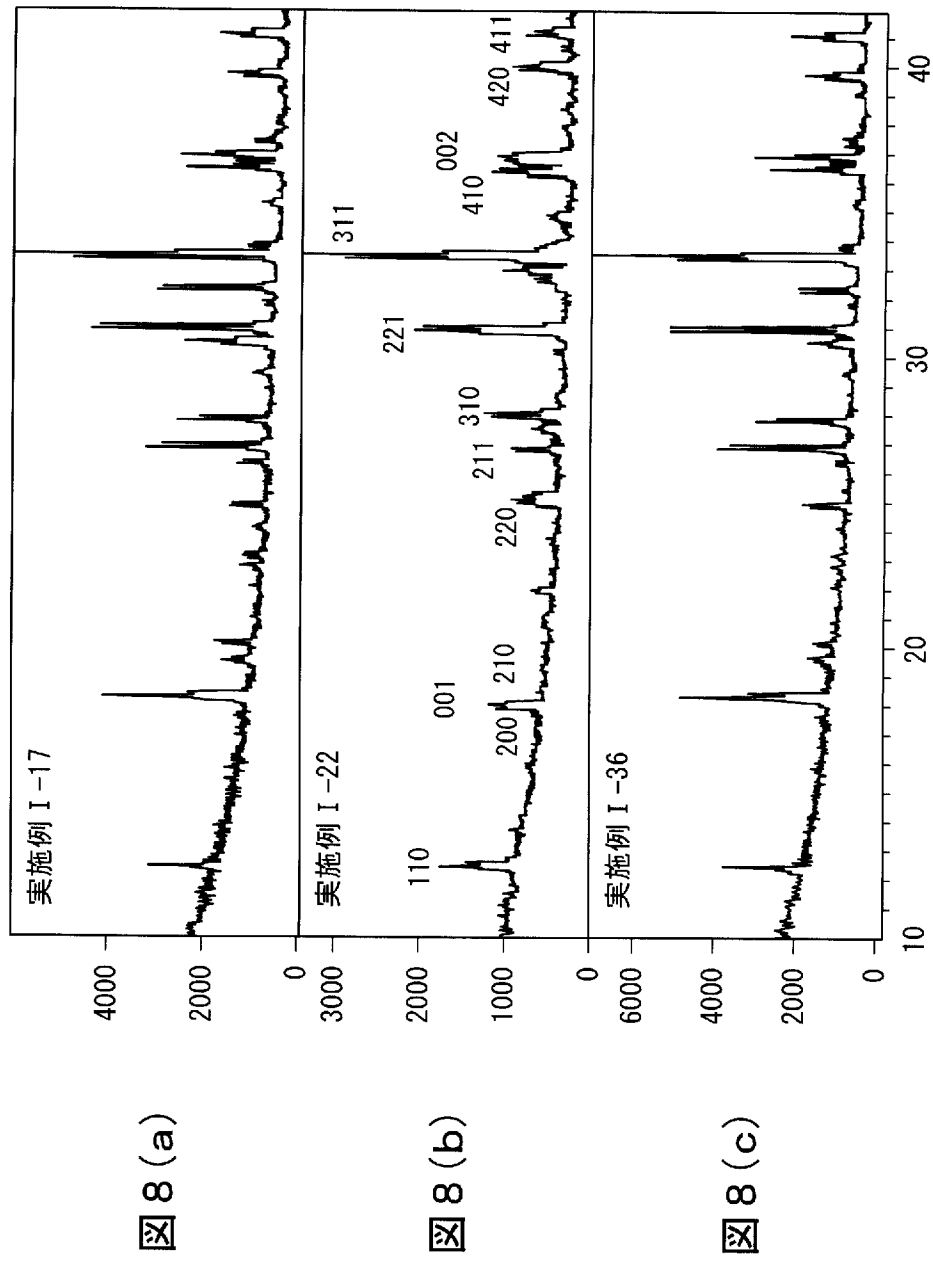
[図6]



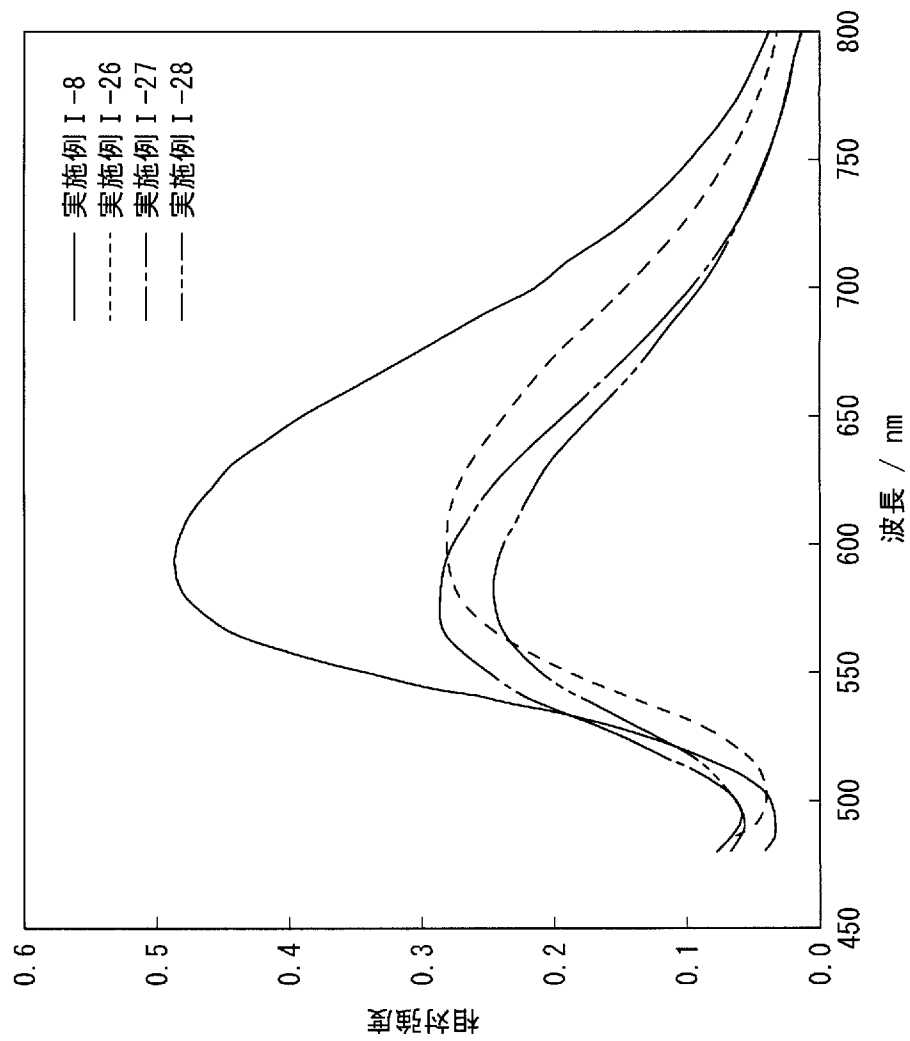
[図7]



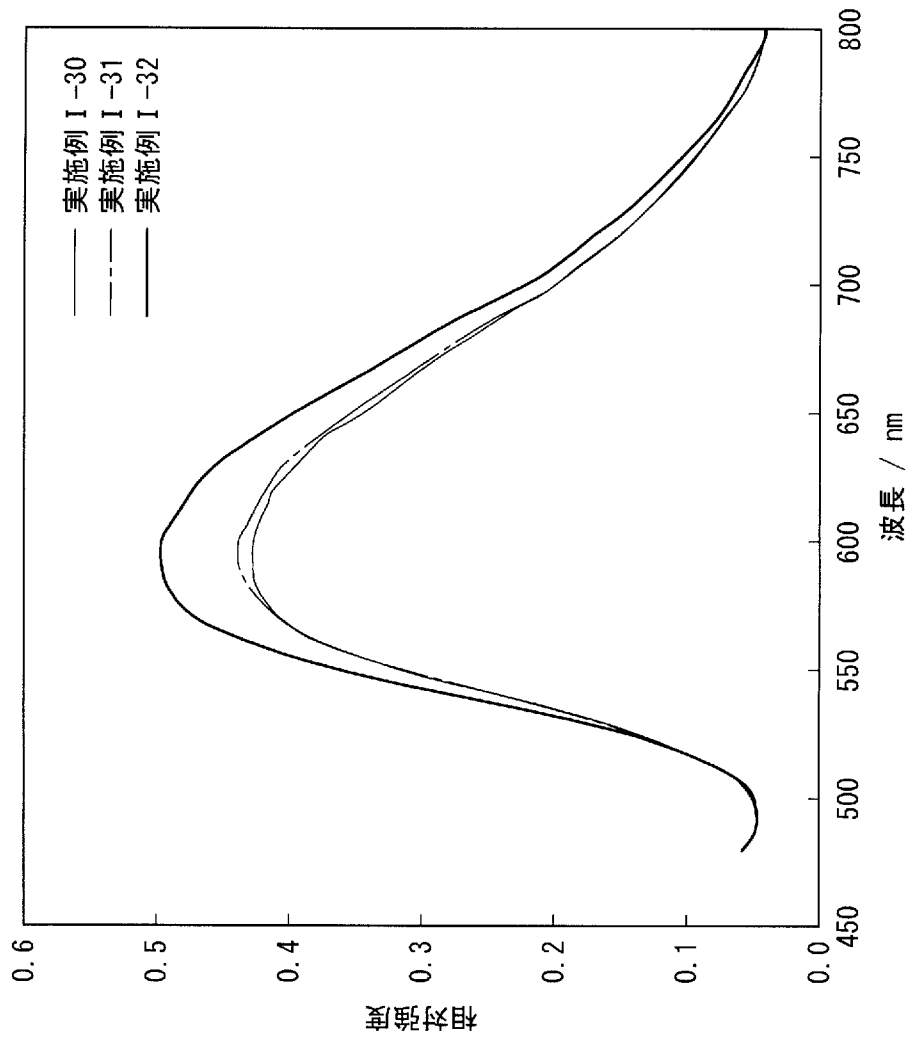
[図8]



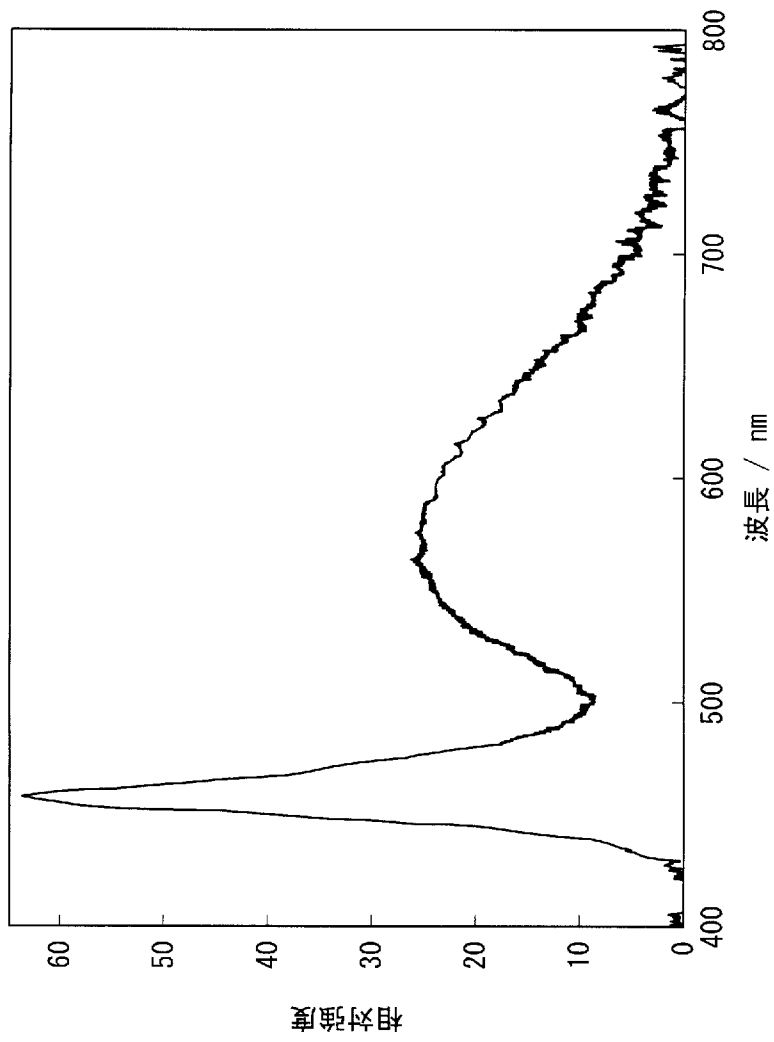
[図9]



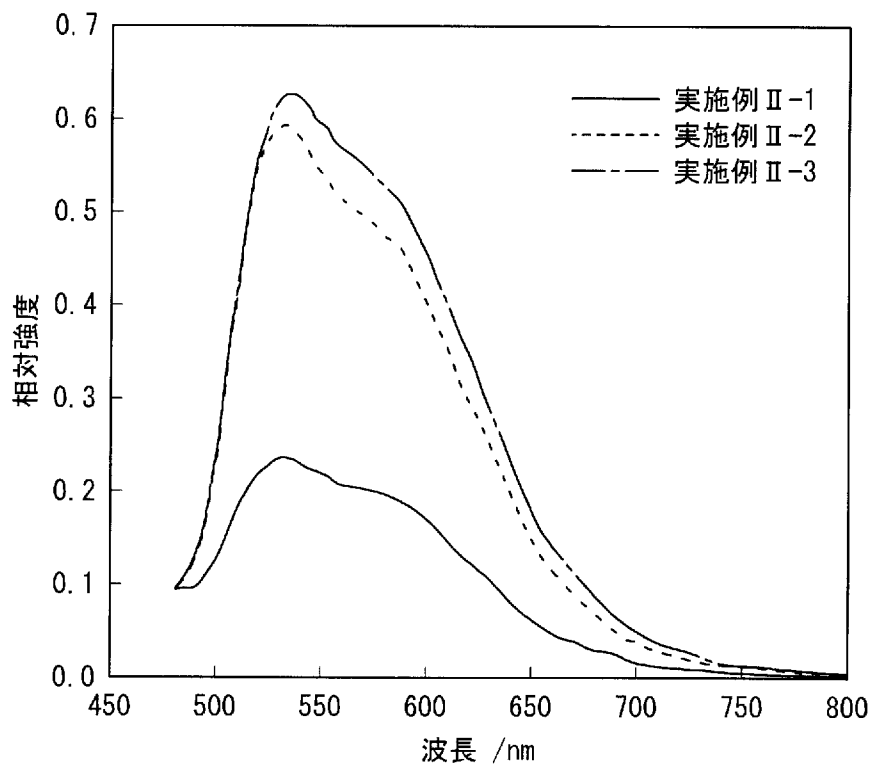
[図10]



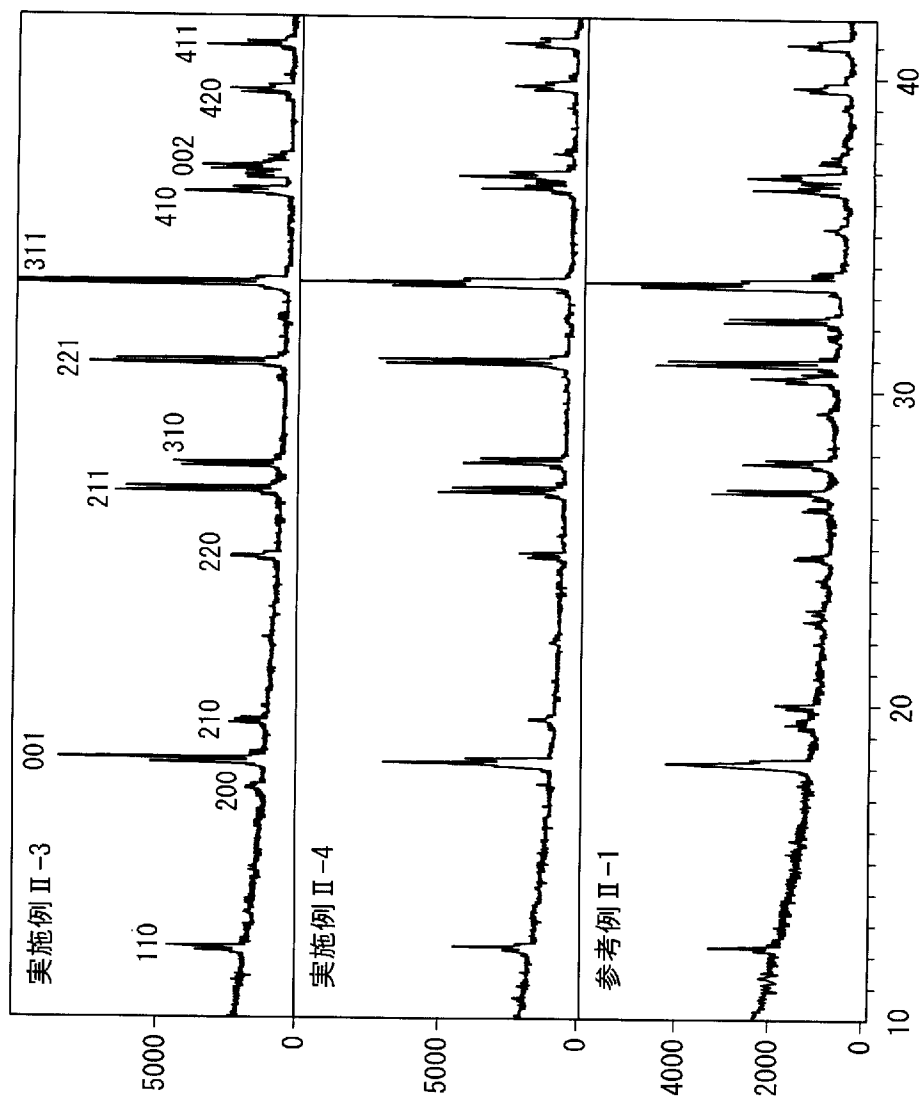
[図11]



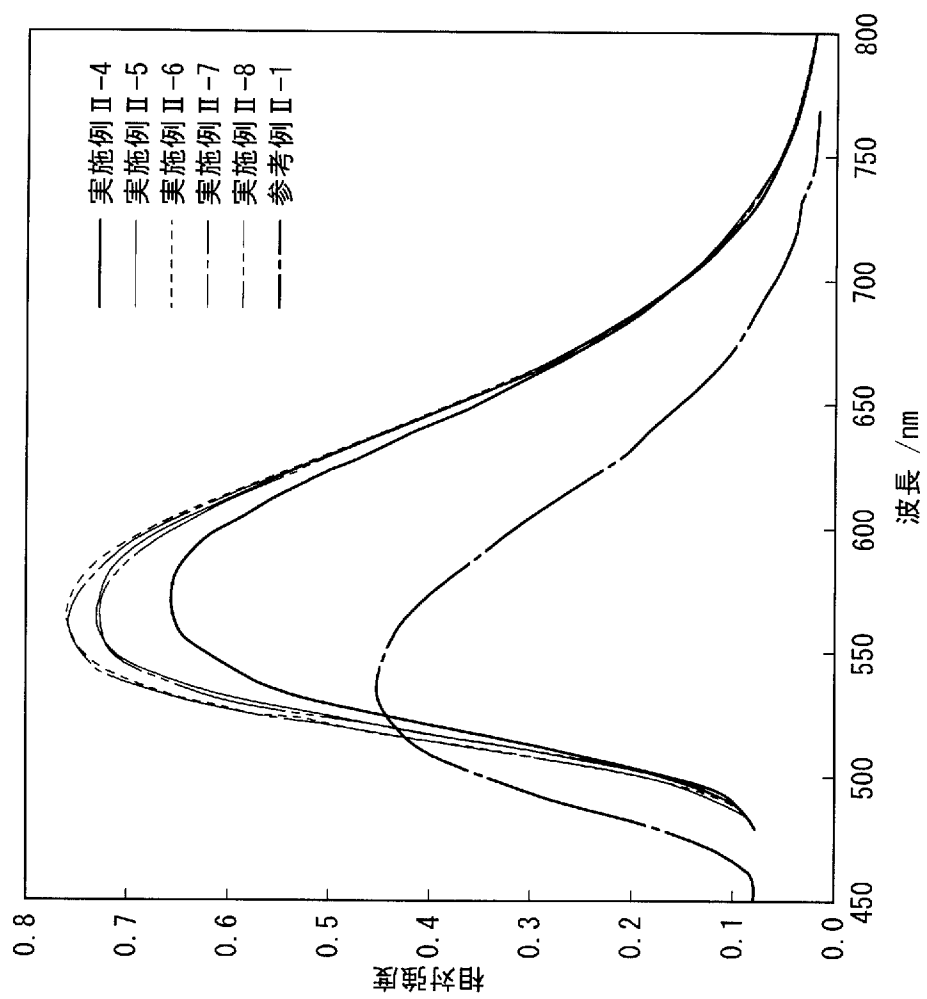
[図12]



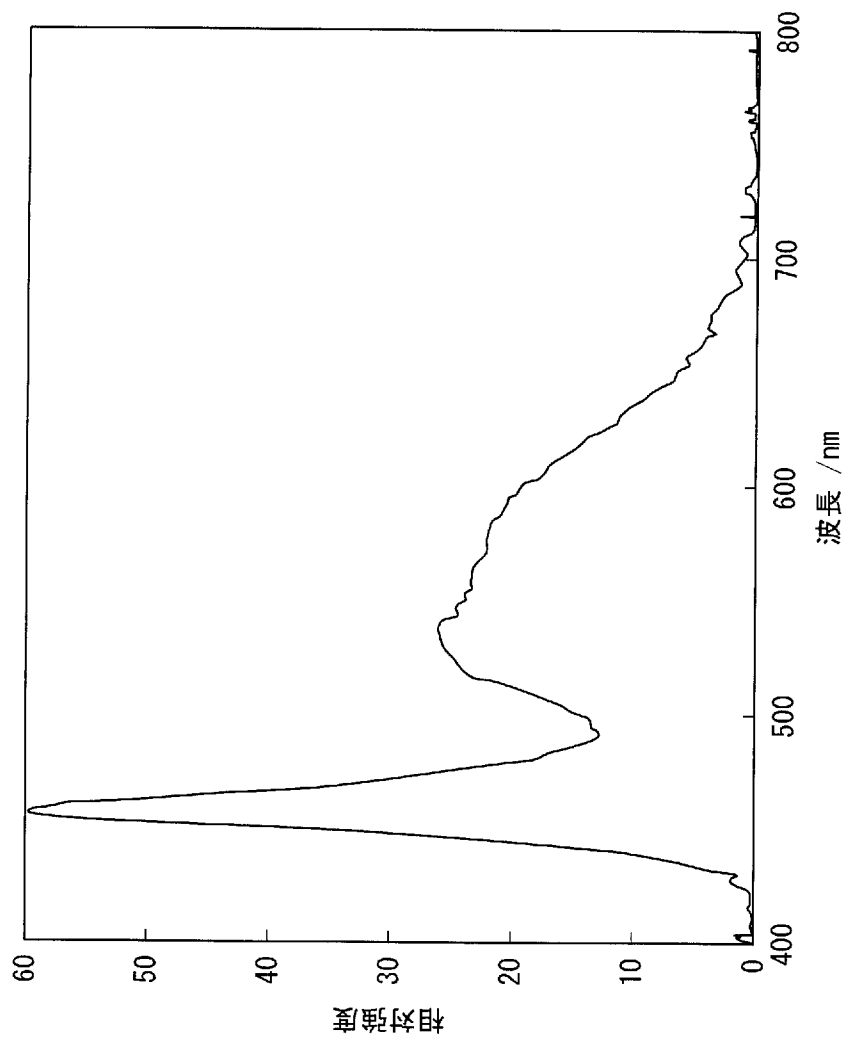
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/79(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/79, C09K11/80, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008

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

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-283681 A (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 13 December, 1986 (13.12.86), Claims & US 4716335 A & EP 206389 A1	1-18
A	JP 2004-238505 A (Ube Industries, Ltd.), 26 August, 2004 (26.08.04), Claims & US 2004/0155225 A1 & EP 1445295 A1	1-18
A	JP 2006-257326 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 28 September, 2006 (28.09.06), Claims (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2008 (03.07.08)Date of mailing of the international search report
15 July, 2008 (15.07.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/056673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/0049414 A1 (Ramachandran Gopi CHANDRAN), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims (Family: none)	1-18
A	WO 2006/025261 A1 (Fujikura Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Claims & US 2007/0246732 A1 & EP 1785465 A1 & KR 10-2006-0086388 A & CN 1898358 A	1-18
A	JP 2006-232868 A (Sharp Corp.), 07 September, 2006 (07.09.06), Claims & US 2006/0186377 A1 & CN 1824728 A	1-18
P,A	JP 2007-326914 A (Sharp Corp.), 20 December, 2007 (20.12.07), Claims; Par. Nos. [0055], [0097] (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/79(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09K11/79, C09K11/80, H01L33/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 0 8 年 1 9 9 6－2 0 0 8 年 1 9 9 4－2 0 0 8 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus(STN) , REGISTRY(STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-283681 A（エヌ・ベー・フィリップス・フルーイランペンフ アブリケン）1986.12.13, 特許請求の範囲 & US 4716335 A & EP 206389 A1		1-18
A	JP 2004-238505 A（宇部興産株式会社）2004.08.26, 特許請求の範囲 & US 2004/0155225 A1 & EP 1445295 A1		1-18
A	JP 2006-257326 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2006.09.28, 特許請求の範囲（ファミリーなし）		1-18
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 3 . 0 7 . 2 0 0 8		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 7 . 2 0 0 8	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 藤原 浩子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 9 1 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 2006/0049414 A1 (Ramachandran Gopi CHANDRAN) 2006.03.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2006/025261 A1 (株式会社フジクラ) 2006.03.09, 特許請求の範囲 & US 2007/0246732 A1 & EP 1785465 A1 & KR 10-2006-0086388 A & CN 1898358 A	1-18
A	JP 2006-232868 A (シャープ株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲 & US 2006/0186377 A1 & CN 1824728 A	1-18
P, A	JP 2007-326914 A (シャープ株式会社) 2007.12.20, 特許請求の範囲, 段落【0055】,【0097】 (ファミリーなし)	1-18