

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5251140号
(P5251140)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.

C09K 11/68 (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)

F 1

C09K 11/68
H01L 33/00

L

請求項の数 6 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2008-11463 (P2008-11463)
 (22) 出願日 平成20年1月22日 (2008.1.22)
 (65) 公開番号 特開2009-173706 (P2009-173706A)
 (43) 公開日 平成21年8月6日 (2009.8.6)
 審査請求日 平成23年1月21日 (2011.1.21)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
 (74) 代理人 100092978
 弁理士 真田 有
 (72) 発明者 三上 昌義
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
 (72) 発明者 上田 恒太
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、蛍光体含有組成物、発光装置、画像表示装置及び照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式[1]で表わされる
 ことを特徴とする蛍光体。

$M_{1-x}E^1_xA_{4-y-z}L_yE^2_zO_{7-u}N_u$ [1]
 (式[1]において、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む2価の元素、E¹はPb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む付活元素、AはB、Al及びGaからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む3価の元素、LはSi及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む4価の元素、E²はCr、Mn及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む共付活元素をそれぞれ表し、x、y、z及びuは、それぞれ、

 $0 < x \leq 1$ 、 $\frac{1}{1} y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $\frac{1}{1} u \leq 2$ 、 $\frac{1}{1} y + z \leq 2$ 、及び $\frac{1}{1} u + z \leq 2$ を満たす数を表す。)

【請求項2】

Mの50モル%以上がSrであり、

10

20

E¹の50モル%以上がEuであり、
Aの50モル%以上がAlであり、
Lの50モル%以上がSiである
ことを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の蛍光体と、液状媒体とを含有する
ことを特徴とする蛍光体含有組成物。

【請求項4】

第1の発光体と、該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体
とを備え、
10

該第2の発光体が、請求項1又は請求項2に記載の蛍光体を少なくとも1種類、第1の
蛍光体として含有する
ことを特徴とする発光装置。

【請求項5】

請求項4に記載の発光装置を備える
ことを特徴とする画表示装置。

【請求項6】

請求項4に記載の発光装置を備える
ことを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光の蛍光を発する蛍光体と、その蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び
発光装置、並びにその発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置に関する。
20

【背景技術】

【0002】

照明用及びディスプレイの用途で必須な白色光は、光の加算混合原理により、青色、緑
色、赤色の発光を組み合わせることによって得るのが一般的である。近年は、近紫外領域
(300nm以上410nm以下の波長範囲)～青色領域(410nm以上500nm以下
の波長範囲)に発光ピークを有する半導体発光装置を用い、これに各種蛍光体を組み合
わせて用いることも知られている。
30

【0003】

ここで、上記各色蛍光体の中で、従来より知られている青色の蛍光を発する蛍光体(以下適宜「青色蛍光体」という。)の中で最もよく用いられている蛍光体としては、(Ba,
Sr,Ca)MgAl₁₀O₁₇を母体結晶とする酸化物蛍光体(以下適宜「BAM系蛍光
体」と略称する。)が挙げられる。しかし、BAM系蛍光体は、その励起スペクトルの形
状から400nm近傍にピーク波長を有する近紫外発光の半導体発光素子による励起に対
して、輝度が不足する場合があるという難点がある。

【0004】

一方、酸化物蛍光体は、作りやすく古くから研究がなされており、例えば、アルミニー
ト系蛍光体としては、SrAl₄O₇:Euが知られている(非特許文献1参照)。
40

また、従来の酸化物蛍光体の特性を改良するために、Alや酸素を含有する母体結晶の
酸素の一部を窒素に置換した酸窒化物結晶とした蛍光体についても研究がなされている。

例えば、特許文献1には、SrAl₂O₄:Euの酸素の一部を窒素に置換することで、
新たな酸窒化物蛍光体を得られることが開示されている。

更に、非特許文献2には、BaMgAl₁₀O₁₇:Euの酸素の一部を窒素に置換するこ
とで、新たな酸窒化物蛍光体を得られることが開示されている。

【0005】

【特許文献1】 欧州特許出願公開第1413619号明細書

【非特許文献1】 K R Sophya Preethi, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 26
50

64-2669

【非特許文献 2】S.R. Jansen et al, Chem. Mater., 9 (1997), 1516-1523

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献 1 に記載の蛍光体は、BAM 系蛍光体と同様、励起帯が目的とするものより短波長側にあり、かつ、発光波長も 480 nm 付近と、青色蛍光体としては用いるには若干長波長である。

また、特許文献 1 及び非特許文献 2 に記載の蛍光体はいずれも、酸素の一部を窒素で置換することで、発光波長がその窒素置換前の蛍光体の発光波長より長波長に発光するものばかりである。したがって、それらの蛍光体は半導体発光素子と共に用いた場合に、半導体発光素子に電流を流すことによって生じる熱による温度上昇の際に蛍光体の輝度が低下すると言う温度特性面での課題があると考えられる。10

【0007】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたもので、近紫外発光の半導体発光素子を励起光源として用いた場合に安定して高い発光強度及び輝度が得られる（即ち、波長 400 nm 附近における励起スペクトルの強度が高く、平坦である）とともに、温度特性にも優れた蛍光体、並びに、この蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置と、この発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置と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】20

【0008】

本発明者らは、上記課題に鑑み銳意検討した結果、発光中心となる付活元素に対して、特定の価数を有する陰イオン及び陽イオンを適切な距離に配置させることにより得られる蛍光体が、近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度を有するとともに、温度特性にも優れていることを見出した。

また、本発明者らは、周期表の 13 族元素及び 14 族元素の酸化物蛍光体の母体結晶中の特定の配位数を有する酸素を窒素に置換することにより、当該蛍光体の発光波長を顕著に短波長側に調整できることも見出した。

以上の知見に基づき、本発明者らは本発明を完成させた。

【0009】30

即ち、本発明の要旨は、付活元素と、該付活元素の第一配位圏に存在する 2 価の陰イオンと、該付活元素の第二配位圏に存在する、50 モル % 以上が 3 価である陽イオンと、該付活元素の第三配位圏に共存する 2 価の陰イオン及び 3 価の陰イオンとを有することを特徴とする蛍光体に存する。

【0010】

このとき、該第一配位圏に存在する 2 価の陰イオンには、2 個の、13 族及び 14 族からなる群より選ばれる元素の陽イオンが結合し、該第三配位圏に存在する 2 価の陰イオン及び 3 価の陰イオンには、それぞれ 3 個の、13 族及び 14 族からなる群より選ばれる元素の陽イオンが結合していることが好ましい。

【0011】40

また、該第一配位圏に存在する 2 価の陰イオンの少なくとも一部が O²⁻ であるか、該第二配位圏に存在する 3 価の陽イオンの少なくとも一部が Al³⁺ であるか、または、該第三配位圏に共存する 2 価の陰イオン及び 3 価の陰イオンの少なくとも一部が O²⁻ 及び N³⁻ であるかの少なくともいずれか一つの条件を満たすことが好ましい。

【0012】

さらに、該付活元素が Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及び Yb からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の元素であることが好ましい。

【0013】

また、共付活元素として Cr、Mn 及び Fe からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類50

の元素を有することが好ましい。

【0014】

さらに、本発明の蛍光体は、アルカリ土類金属元素及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含有することが好ましく、当該アルカリ土類金属元素として少なくともSrを含有することがより好ましい。

【0015】

本発明の別の要旨は、13族及び14族からなる群より選ばれる元素の酸化物を母体とする蛍光体であって、該母体結晶構造中における3配位の酸素の一部を窒素に置換してなることを特徴とする蛍光体に存する。

【0016】

このとき、該13族及び14族からなる群より選ばれる元素がAl及び/又はSiであることが好ましい。

【0017】

本発明の更に別の要旨は、下記式[1]で表わされることを特徴とする蛍光体に存する(請求項1)。

$M_{1-x}E^1_xA_{4-y-z}L_yE^2_zO_{7-u}N_u$ [1]
 (式[1]において、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む2価の元素、E¹はPb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む付活元素、AはB、Al及びGaからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む3価の元素、LはSi及びGeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む4価の元素、E²はCr、Mn及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含む共付活元素をそれぞれ表し、x、y、z及びuは、それぞれ、0 < x < 1、 $\frac{1}{2}y < 2$ 、0 < z < 1、 $\frac{1}{2}u < 2$ 、 $\frac{1}{2}y + z < 2$ 、及び $\frac{1}{2}u + z < 2$ を満たす数を表す。)

【0019】

また、Mの50モル%以上がSrであり、E¹の50モル%以上がEuであり、Aの50モル%以上がAlであり、Lの50モル%以上がSiであることが好ましい(請求項2)。

【0020】

本発明の更に別の要旨は、本発明の蛍光体と、液状媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物に存する(請求項3)。

【0021】

本発明の更に別の要旨は、第1の発光体と、該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを備え、該第2の発光体が、本発明の蛍光体を少なくとも1種類、第1の蛍光体として含有することを特徴とする発光装置に存する(請求項4)。

【0022】

このとき、該第2の発光体が、該第1の蛍光体とは発光波長の異なる少なくとも1種類の蛍光体を、第2の蛍光体として含有することが好ましい。

【0023】

また、該第1の発光体が、300nm以上500nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、該第2の発光体が、該第2の蛍光体として、500nm以上700nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体を含有することが好ましい。

【0024】

さらに、該第1の発光体が、360nm以上410nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、該第2の発光体が、該第2の蛍光体として、500nm以上570nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体と、570nm以上700nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体とを含有することが好ましい。

【0025】

10

20

30

40

50

本発明の更に別の要旨は、本発明の発光装置を備えることを特徴とする画像表示装置に存する（請求項5）。

【0026】

本発明の更に別の要旨は、本発明の発光装置を備えることを特徴とする照明装置に存する（請求項6）。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体、並びに、この蛍光体を用いた蛍光体含有組成物及び発光装置と、この発光装置を用いた画像表示装置及び照明装置とを提供できる。 10

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態及び例示物等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できる。

【0029】

なお、本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点（、）で区切って表わす。また、カンマ（，）で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。但し、括弧内に併記される元素の合計は1モルである。例えば、「(Ba, Sr, Ca)Al₂O₄:Eu」という組成式は、「BaAl₂O₄:Eu」と、「SrAl₂O₄:Eu」と、「CaAl₂O₄:Eu」と、「Ba_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu」と、「Ba_{1-x}Ca_xAl₂O₄:Eu」と、「Sr_{1-x}Ca_xAl₂O₄:Eu」と、「Ba_{1-x-y}Sr_xCa_yAl₂O₄:Eu」とを全て包括的に示しているものとする（但し、前記式中、0 < x < 1、0 < y < 1、0 < x + y < 1である。）。 20

【0030】

【1. 蛍光体】

【1-1. 第一の蛍光体：付活元素に対する配位イオン】

本発明の第一の蛍光体は、発光中心となる付活元素と、付活元素の第一配位圏に存在する2価の陰イオンと、付活元素の第二配位圏に存在する陽イオンと、該付活元素の第三配位圏に共存する2価の陰イオン及び3価の陰イオンとを有する蛍光体である。そして、第二配位圏に存在する陽イオンのうち、通常50モル%以上の割合の陽イオンは3価の陽イオンとなっている。特に第三配位圏に存在する3価の陰イオンに結合する3つの第二配位圏の陽イオンのうち2つが3価の陽イオンであることが好ましい。本発明の第一の蛍光体では、このような条件を満たすように母体の結晶構造が調整されているため、近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度を有するとともに、温度特性にも優れた蛍光体を得ることができるようになっている。 30

【0031】

ここで、付活元素の周りの配位圏とは、次のように定義する。すなわち、付活元素からの距離rに対して、以下で定義するようにr₁までを第一配位圏、r₂までを第二配位圏、r₃までを第三配位圏と定義する。 40

第一配位圏は、0 < r < r₁の球内に陰イオンだけを含む領域を指す。

第二配位圏は、r₁ < r < r₂の球殻に陽イオンだけを含む領域を指す。

第三配位圏は、r₂ < r < r₃の球殻に陰イオンだけを含む領域を指す。

【0032】

具体的に一例を挙げると、本発明の第一の蛍光体が有する母体の結晶構造は、Eu（ユウロピウム）などの発光中心となる付活元素に対して、この付活元素からの原子間距離rが0 < r < r₁の球内に陰イオンだけを含む領域で定義される第一配位圏にO²⁻などの2価の陰イオンが存在し、r₁ < r < r₂の球殻に陽イオンだけを含む領域で定義される第二配位圏にAl³⁺などの3価の陽イオンがこの配位圏に存在する陽イオンに対して上記の割 50

合（通常 50 モル% 以上）で存在し、かつ、 $r_2 < r < r_3$ の球殻に陰イオンだけを含む領域で定義される第三配位圏に O^{2-} などの 2 値の陰イオンと N^{3-} などの 3 値の陰イオンとが共存する形をとっている。

【0033】

この第一配位圏に 2 値以外の陰イオン、例えば N^{3-} などの 3 値の陰イオンが存在すると蛍光体の発光波長が長波長となり、温度特性が低下する傾向がある。

また、第二配位圏に 3 値以外の陽イオン、例えば Si^{4+} などの 4 値の陽イオンがあまりに多量に存在することで 3 値の陽イオンの存在割合が上記の割合（通常 50 モル%）未満になると、目的の結晶が得られないことがある。

また、第三配位圏に O^{2-} などの 2 値と N^{3-} などの 3 值の陰イオンとが共存せずに、例えば O^{2-} などの 2 値の陰イオンだけが存在する場合には、蛍光体の発光波長が長波長となり、温度特性が低下する傾向がある。 10

【0034】

本発明の第一の蛍光体の効果の発現原理は、簡潔に次のように説明できる。即ち、付活元素に配位するこれらの陽イオン及び陰イオンを付活元素に対して順序良く配位させると、第三配位圏の 3 値の陰イオンが第二配位圏の 3 値の陽イオンを介して第一配位圏の 2 値の陰イオンの電荷状態及び配位座標に影響を及ぼし、第一配位圏の 2 値の陰イオンが付活元素に与える結晶場の強さを弱める。その結果、付活元素の励起状態での電子の存在する最高エネルギー準位が高くなり、蛍光体の発光波長が短波長となり、好ましい発光特性が得られることとなるものと推察される。 20

【0035】

具体例を挙げると、 Eu^{2+} などの付活元素に配位する Al^{3+} 及び Si^{4+} などの陽イオンと O^{2-} 及び N^{3-} などの陰イオンとを、 Eu^{2+} に対して、 Eu^{2+} の第一配位圏に O^{2-} を配位させ、その次の第二配位圏に Al^{3+} 及び Si^{4+} を配位させ、その次の第三配位圏に O^{2-} 及び N^{3-} を順序良く配位させると、第三配位圏に存在する N^{3-} などの 3 値の陰イオンが Al^{3+} などの 3 値の陽イオンを介して第一配位圏の O^{2-} などの 2 値の陰イオンの電荷状態及び配位座標に影響を及ぼし、第一配位圏の O^{2-} などの 2 値の陰イオンが付活元素である Eu に与える結晶場の強さを弱める。その結果、付活元素が Eu である場合には、励起状態での電子が存在する最高エネルギー準位である 5d 軌道の結晶場分裂の程度が小さくなり、発光の始状態である 5d 軌道内の最低エネルギー準位が高くなり、その結果として、蛍光体の発光波長が短波長となり、好ましい発光特性が得られることになる。 30

また、本発明の蛍光体において、付活元素の周囲にある、その第一配位圏～第三配位圏を構成する元素を含む Al 、酸素及び窒素を含有するブロック（ $Al - (O, N)$ ブロック）が層状構造を有する結晶型である場合、第三配位圏に存在する N^{3-} などの 3 値の陰イオンが配位座標に与える影響が特に大きく、結晶場の強さを弱めるといった影響が顕著となる。

このような蛍光体の結晶構造は X 線や中性子線による構造解析によりわかる。

【0036】

本発明の第一の蛍光体では、第一配位圏に存在する 2 値の陰イオンには 2 個の陽イオンが結合し、かつ、第三配位圏に存在する 2 値の陰イオン及び 3 値の陰イオンには、それぞれ 3 個の陽イオンが結合していること好ましい。これにより、本発明の第一の蛍光体を近紫外光で励起した場合に、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、良好な温度特性も得られる。 40

第一配位圏に存在する 2 値の陰イオンに 1 個の陽イオンが結合することはきわめて稀である。また、第一配位圏に存在する 2 値の陰イオンに 3 個以上の陽イオンが結合する場合には、2 値の陰イオンから付活元素への電荷配分が少なくなりすぎるために、この陰イオンから付活元素への結晶場の影響が弱くなりすぎて、適切な発光波長に発光ピークを得られなくなる可能性がある。

一方、第三配位圏に存在する 2 値の陰イオン及び 3 値の陰イオンには、3 個の陽イオンが結合していることが、3 値の陰イオンを安定にこの配位圏に配置できるので好ましい。 50

また、2個以下もしくは4個以上の陽イオンが結合している場合には、2価の陰イオン及び3価の陰イオンを第三配位圏に共存させることが困難となる傾向がある。

【0037】

ここで、第一配位圏に存在する2価の陰イオンに結合する陽イオン、並びに、第三配位圏に存在する2価の陰イオン及び3価の陰イオンに結合する陽イオンは、周期表の13族及び14族からなる群より選ばれる元素の陽イオンであることが好ましく、中でも、A1及びS_iの陽イオンが好ましい。

なお、各陽イオンは、同じ元素の陽イオンであってもよく、異なる元素の陽イオンであってもよい。

【0038】

本発明の第一の蛍光体は、第一配位圏に存在する2価の陰イオンの少なくとも一部がO²⁻であるか、第二配位圏に50%以上の割合で存在する3価の陽イオンの少なくとも一部がA₁³⁺であるか、または、第三配位圏に共存する2価の陰イオン及び3価の陰イオンの少なくとも一部がO²⁻とN³⁻であるかの少なくともいずれか一つの条件を満たすことが、近紫外光で励起した場合に、特に、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、良好な温度特性が得られるため、好ましい。中でも上記の条件のうち、より多くの条件を満たすことが更に好ましく、全ての条件を満たすことが特に好ましい。

この場合、第一配位圏に存在する2価の陰イオンの50%以上がO²⁻であることがより好ましく、中でも2価の陰イオンの全てがO²⁻であることが更に好ましい。

また、第二配位圏に上記の割合で存在する3価の陽イオンのうち50モル%以上がA₁³⁺であることがより好ましく、中でも3価の陽イオンの全てがA₁³⁺であることが更に好ましい。

また、第三配位圏に共存する2価の陰イオン及び3価の陰イオンの50モル%以上がO²⁻及びN³⁻であることがより好ましく、中でも2価の陰イオン及び3価の陰イオンの全てがO²⁻及びN³⁻であることが更に好ましい。

【0039】

本発明の第一の蛍光体は、発光中心となる付活元素がPb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素であることが、発光波長が適切に制御され高い発光効率を得られるので好ましい。また、付活元素がEu及びCeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素である蛍光体は、高い発光効率を得られるので更に好ましい。その中でも、付活元素としてEu²⁺を含むと、特に高い発光効率が得られるので特に好ましい。

なお、本発明の第一の蛍光体は付活元素を1種類のみ有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0040】

本発明の第一の蛍光体は、アルカリ土類金属元素及び亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を含有することが好ましい。付活元素は、母体結晶となる無機化合物中のアルカリ土類金属元素及び亜鉛の少なくとも一部を置換するものである。本発明の第一の蛍光体において高い発光効率を示す付活元素であるEu²⁺などを使用する場合に、アルカリ土類金属元素及び亜鉛はEu²⁺と同じ原子価を有するので電荷補償などの必要がないために置換しやすく好ましい。中でもBa、Sr及びCaが、付活元素であるEu²⁺などを置換しやすいのでより好ましい。さらにアルカリ土類金属の中でも、得られる蛍光体の発光波長の点から、Srを含有することが特に好ましい。

なお、本発明の第一の蛍光体は、前記のアルカリ土類金属元素及び亜鉛からなる群に属する元素を、1種類のみ有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0041】

本発明の第一の蛍光体は、蛍光体の発光波長を変化させ発光色をえる点から、共付活元素として、Cr、Mn及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を有することが好ましく、中でもMnが好ましい。

なお、本発明の第一の蛍光体は、共付活元素を、1種類のみ有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0042】

[1-2. 第二の蛍光体：窒素による酸素置換]

本発明の第二の蛍光体は、周期表の13族及び14族からなる群より選ばれる元素の酸化物を母体とする蛍光体であって、母体結晶構造中における3配位の酸素の一部を窒素に置換してなる蛍光体である。

【0043】

蛍光体の結晶中の3配位の酸素は、結晶中の他の部分での電荷補償を伴って、3価の窒素と一部置換することが可能である。従来は、酸化物蛍光体の酸素の一部を窒素で置換すると、付活元素近傍の結晶場が強くなり、発光の始状態と終状態とのエネルギー準位差が小さくなるために、蛍光体の発光波長は長波長側に移動すると考えられてきた。しかし、本発明の第二の蛍光体においては、その酸素の一部を窒素で置換すると、付活元素の遠方に存在する3配位の酸素の窒素置換の付活元素への影響が、驚くべきことに、従来の蛍光体中の酸素の窒素置換とは反対の作用となるのである。即ち、前記のように置換を行うと、前述のように付活元素の結晶場を弱くすることができ、その結果、蛍光体の発光波長を短波長側に調整することが可能となる。そして、3配位の酸素の窒素による置換量を調整することで、蛍光体の発光波長を連続的に短波長側に調整することができる。

10

【0044】

本発明の第二の蛍光体が有する13族元素及び14族元素は、例えばA1、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb等が挙げられ、中でもA1及びSiが好ましい。

20

なお、13族元素及び14族元素は、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。

【0045】

また、本発明の第二の蛍光体の母体となる酸化物では、通常、13族元素及び/又は14族元素の陽イオンは酸素に結合している。この際、一つの酸素原子に対しては通常は3個の13族元素及び/又は14族元素の陽イオンが結合する。このように3個の13族元素及び/又は14族元素の陽イオンが結合した酸素が、前記の3配位の酸素である。

【0046】

本発明の第二の蛍光体においては3配位の酸素の少なくとも一部を窒素が置換しているが、この場合の窒素の置換量は本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。すなわち、蛍光体結晶中の3配位の酸素及び窒素の合計量に対しする窒素の割合は、通常0モル%より大きく、100モル%より小さい。このNの量に応じて、発光ピーク波長を変化させることが出来る。

30

【0047】

また、本発明の第二の蛍光体は、通常は付活元素を有する。付活元素は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、例えば、本発明の第一の蛍光体と同様のものが、同様の理由で挙げられる。なお、本発明の第二の蛍光体は付活元素を1種類のみ有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0048】

40

さらに、本発明の第二の蛍光体は、アルカリ土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種類の元素を有しているものが好ましい。アルカリ土類金属元素は蛍光体の結晶中で付活元素に置換される元素である。アルカリ土類金属元素の例を挙げるとMg、Ca、Sr、Ba等が挙げられ、中でも好ましくはSrが挙げられる。なお、本発明の第二の蛍光体はアルカリ土類金属元素を1種類のみ有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。

【0049】

本発明の第二の蛍光体の母体となる酸化物の具体例を挙げて説明すると、例えば、Sr_{Al₄O₇}:Euが挙げられる。この場合、Srはアルカリ土類元素に当たり、Euは付活元素に当たり、Alが13族元素に当たる。また、この化学組成式で示される7個の酸素

50

の中の 2 個の酸素は、 3 配位の酸素に相当する。そして、この 3 配位の酸素は、 同様に 3 個の陽イオンに配位されやすい窒素によって、 少なくとも一部が置換され得る。また、 3 配位の酸素の全部を窒素で置換しても良い。 3 配位の酸素の窒素による置換量によって、 蛍光体の発光波長を調整することが可能である。

同様に、 本発明の第二の蛍光体の母体となる酸化物の例としては、 (Ca , Sr , Ba) (Al , Ga , B)₄O₇ 、 (Ca , Sr , Ba)₃ (Al , Ga , B)₁₀ (Si , Ge) O₂₀ などが挙げられる。これらの物質に含まれる 3 配位の酸素は、 いずれもその少なくとも一部を窒素で置換することが可能である。

【 0050 】

[1 - 3 . 第三の蛍光体 : 蛍光体の化学組成]

10

本発明の第三の蛍光体は、 下記式 [1] で表わされる蛍光体である。



(式 [1] において、 M は 2 値の元素、 E¹ は付活元素、 A は 3 値の元素、 L は 4 値の元素、 E² は共付活元素をそれぞれ表し、 x 、 y 、 z 及び u は、それぞれ、 0 < x < 1 、 0 < y < 2 、 0 < z < 2 、 0 < u < 2 、 0 < y + z < 2 、及び 0 < u + z < 2 を満たす数を表す。)

【 0051 】

本発明の第三の蛍光体においては、付活元素 E¹ は、 2 値の元素 M の一部を置換している。また、窒素は、 3 配位の酸素の一部を置換している。このため、 3 値の窒素が 2 値の酸素を置換するために負の電荷が過剰となるので、本発明の第三の蛍光体においては、 3 値の元素 A の位置を 4 値の元素 L で置換することで正の電荷を過剰にし、電荷補償を行い、結晶全体として電荷バランスを保つことが、良好な発光特性を得られる蛍光体を得る上で重要である。なお、 M の一部が M 全体の 1 / 3 程度まで欠損していても良く、それに伴って電荷補償のために酸素及び / 又は窒素の一部が欠損していても良い。

20

【 0052 】

式 [1] において、 M は 2 値の元素を表わす。 M として好適な元素の例を挙げると、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 及び Zn などが挙げられる。 M としてこれらを少なくとも 1 種類含むと、 2 値の原子価を有する付活元素が置換しやすくなるので好ましい。この中でも Ca 、 Sr 及び / 又は Ba を含むことがより好ましく、 Sr を含むことが更に好ましい。 M として Sr を含む場合、 M の 50 モル % 以上が Sr であることが好ましく、 80 モル % 以上が Sr であることがより好ましく、 M として Sr のみを含むことが特に好ましい。

30

なお、本発明の第三の蛍光体は、 M を 1 種のみ含んでいてもよく、 2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で含んでいてもよい。

【 0053 】

式 [1] において、 E¹ は付活元素を表わす。 E¹ として好適な元素の例を挙げると、 Pb 、 Bi 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 及び Yb などが挙げられる。 E¹ としてこれらを少なくとも 1 種類含むと、良好な発光色が得られるために好ましい。中でも、 E¹ として Ce 及び Eu からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の元素を含むことが、発光効率のより高い蛍光体が得られるのでより好ましい。その中でも、 E¹ として Eu を含むことが更に好ましい。 E¹ として Eu を含む場合、 E¹ の 50 モル % 以上が Eu であることが好ましく、 E¹ の 80 モル % 以上が Eu であることがより好ましく、 E¹ として Eu のみを含むことが特に好ましい。

40

なお、本発明の第三の蛍光体は、 E¹ を 1 種のみ含んでいてもよく、 2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で含んでいてもよい。

【 0054 】

式 [1] において、 A は 3 値の元素を表わす。 A として好適な元素の例を挙げると、 B 、 Al 及び Ga などが挙げられる。 A としてこれらを少なくとも 1 種類含むと、発光効率の良い蛍光体が得られるため好ましい。中でも、 A として Al を含むことがより好ましい。 A として Al を含む場合、 A の 50 モル % 以上が Al であることが好ましく、 A の 80 モル % 以上が Al であることがより好ましく、 A の全てが Al であることが特に好ましい

50

。

なお、本発明の第三の蛍光体は、Aを1種のみ含んでいてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で含んでいてもよい。

【0055】

式[1]において、Lは4価の元素を表わす。Lとして好適な元素の例を挙げると、Si及びGeなどが挙げられる。Lとしてこれらを少なくとも1種類含むと、電荷補償を取ることができる点で好ましい。中でも、LとしてはSiがより好ましい。SiはAlなどの3価の元素の位置を置換しやすいためである。LとしてSiを含む場合、Lの50モル%以上がSiであることが好ましく、Lの80モル%以上がSiであることがより好ましく、Lの全てがSiであることが特に好ましい。

10

なお、本発明の第三の蛍光体は、Lを1種のみ含んでいてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で含んでいてもよい。

【0056】

式[1]において、E²は共付活元素を表わす。E²として好適な元素の例を挙げると、Cr、Mn及びFeなどが挙げられる。E²としてこれらを少なくとも1種類含むと、発光波長を変え発光色を変化させることが出来るという利点が得られるために好ましい。中でも、E²としてMnを含むことがより好ましい。

なお、本発明の第三の蛍光体は、E²を1種のみ含んでいてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で含んでいてもよい。

【0057】

式[1]において、xは通常0より大きく、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、また、通常1以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.15以下の数を表わす。

20

【0058】

式[1]において、yは通常0より大きく、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.7以上、また、通常2以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.5以下の数を表わす。yが大きすぎると発光強度が低下する場合がある。

【0059】

式[1]において、zは通常0以上、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、また、通常1以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.15以下の数を表わす。zが大きすぎると濃度消光が起こる傾向がある。

30

【0060】

ただし、y+zは、通常0より大きく、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上であり、また、通常2以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.5以下の数であるものとする。y+zが大きすぎると発光強度が低下する場合がある。

【0061】

式[1]において、uは通常0より大きく、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.7以上、また、通常2以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.5以下の数を表わす。uが大きすぎると発光強度が低下する場合がある。

【0062】

40

また、u+zは、通常0より大きく、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上であり、また、通常2以下、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.5以下の数であるものとする。u+zが大きすぎると発光強度が低下する場合がある。

【0063】

〔1-4. 蛍光体の特性〕

上述した本発明の第一、第二及び第三の蛍光体は、いずれも近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れている。以下、これらをはじめ、本発明の第一、第二及び第三の蛍光体の特性等について説明する。ただし、本発明の第一、第二及び第三の蛍光体はいずれも相反するものではなく、ある蛍光体が本発明の第一、第二及び第三の蛍光体のうちいずれか2つ又は全てに該当することがあり

50

える。なお、以下の説明において、本発明の第一、第二及び第三の蛍光体を区別せずに指す場合、特に断らない限り「本発明の蛍光体」という。

【0064】

<1-4-1. 発光スペクトル>

本発明の蛍光体は、付活元素の種類に応じて様々な波長に発光を示すが、付活元素としてEu²⁺を含有させ、且つ、化学組成が式[1]を満たすようにした場合に特に発光効率の高い青色蛍光体となる。以下、この青色蛍光体の発光スペクトルの特徴を説明する。

【0065】

本発明の蛍光体が前記の青色蛍光体である場合、青色蛍光体としての用途に鑑みて、380 nm以上400 nm以下の波長範囲の光、特に波長400 nmの光で励起した場合における発光スペクトルが以下の特徴を有することが好ましい。

10

【0066】

・発光ピーク波長

本発明の蛍光体が前記の青色蛍光体である場合、上記波長範囲の光で励起して得られる発光スペクトルにおける発光ピーク波長 p (nm) が、通常400 nm以上、好ましくは410 nm以上、より好ましくは420 nm以上、また、通常490 nm以下、好ましくは480 nm以下、より好ましくは470 nm以下の範囲に存在することが望ましい。発光ピーク波長 p が短過ぎると、発光色が青色から逸脱し、紫色となる傾向があり、発光ピーク波長 p が長過ぎると、発光色が青色から逸脱し、青緑色となる傾向がある。

【0067】

20

・発光ピーク半値幅

本発明の蛍光体が前記の青色蛍光体であり、それを画像表示装置に使用する場合には、本発明の蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅 (full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。) が、通常100 nm以下、好ましくは80 nm以下、より好ましくは70 nm以下であることが望ましい。FWHMが広過ぎると、色純度が低下する場合がある。FWHMの下限は制限されないが、FWHMが狭過ぎると輝度が低下する場合があるので、通常3 nm以上、好ましくは4 nm以上であることが望ましい。

【0068】

30

・発光スペクトルの測定

本発明の蛍光体の発光スペクトルの測定は、例えば、励起光源として150 W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）を用いて行なうことができる。なお、発光スペクトルの測定は、温度25 °において行なうものとする。

【0069】

<1-4-2. 励起スペクトル>

・励起ピーク波長

本発明の蛍光体は、その組成に応じて様々な励起スペクトルとなる。ただし、本発明の蛍光体は近紫外光により励起された場合に高い発光強度及び輝度を有することを利点の一つとしているため、その励起スペクトルにおいて波長400 nm付近にピークを有するものである。具体的には、後述する測定方法で励起スペクトルを測定した場合に、その発光ピークが、通常200 nm以上、好ましくは250 nm以上、より好ましくは300 nm以上、また、通常450 nm以下、好ましくは430 nm以下、より好ましくは410 nm以下の波長範囲にある。

40

【0070】

・励起帯の1/2強度波長領域

上記励起ピーク波長における励起強度の1/2強度を示す波長の範囲（励起帯の1/2強度波長領域）としては、通常440 nm以下、好ましくは430 nm以下、より好ましくは420 nm以下、また、通常210 nm以上、好ましくは260 nm以上、より好ましくは310 nm以上の範囲内となる。

50

【0071】

・励起スペクトルの測定

本発明の蛍光体の励起スペクトルの測定は、例えば、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041（浜松フォトニクス社製）を備える蛍光測定装置（日本分光社製）を用いて行なうことができる。このときのモニター波長としては、励起スペクトルの波長域外であって、Euの発光領域となる波長から任意に選べばよいが、具体的には500nm以上550nm以下の範囲の波長が挙げられる。なお、励起スペクトルの測定は、温度25°において行なうものとする。

【0072】

<1-4-3.量子効率>

10

本発明の蛍光体は、近紫外光で励起した場合に安定して高い発光強度及び輝度が得られる。即ち、以下に説明するように、近紫外光で励起した場合の量子効率に優れる。

【0073】

・量子効率

本発明の蛍光体の外部量子効率は、通常5%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは15%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。なお、上限に制限は無いが、通常100%以下である。

【0074】

・内部量子効率

20

本発明の蛍光体の内部量子効率は、通常15%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上である。ここで、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。なお、上限に制限は無いが、通常100%以下である。

【0075】

・吸収効率

本発明の蛍光体の吸収効率は、通常40%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは60%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。なお、上限に制限は無いが、通常100%以下である。

30

【0076】

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

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フォトン、及び蛍光体サンプルから蛍光現象により放出されたフォトンを全て計上できるようにするため、すなわち、計上されずに測定系外へ飛び去るフォトンをなくすためである。

【0077】

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395nm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（以下では単に励起光と記す。）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。

40

50

【0078】

吸収効率 q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光のフォトン数 N_{abs} を励起光の全フォトン数 N で割った値である。

【0079】

まず、後者の励起光の全フォトン数 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 Lab sphere 製「Spectra 100」(波長 450 nm 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。

【0080】

【数 1】

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

【0081】

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フォトン数 N_{abs} は下記(式 B)で求められる量に比例する。

【0082】

【数 2】

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

【0083】

ここで、 $I(\lambda)$ は、吸収効率 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)で定めた積分区間に同じにする。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フォトン数に対応したもの、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フォトンのうち蛍光現象に由来するフォトン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 30 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、 $q = N_{abs} / N = (\text{式 B}) / (\text{式 A})$ と求められる。

【0084】

次に、内部量子効率 i を求める方法を説明する。 i は、蛍光現象に由来するフォトンの数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収したフォトンの数 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。

【0085】

【数 3】

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

【0086】

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、(式 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 i は、 $i = (\text{式 C}) / (\text{式 B})$ と求められる。

10

20

30

40

50

【0087】

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 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 q と内部量子効率 i の積をとることで外部量子効率 ϕ を求める。あるいは、 $\phi = (\text{式C}) / (\text{式A})$ の関係から求めることもできる。 ϕ は、蛍光に由来するフォトンの数 N_{PL} を励起光の全フォトン数 N で割った値である。

【0088】

<1-4-4. 温度特性>

本発明の蛍光体は、波長 395 nm の光で励起して発光スペクトルを測定した場合に、以下 の温度特性を有することが好ましい。

10

【0089】

・温度変化に対する発光強度の安定性

本発明の蛍光体は、200 における発光強度に対して、100 における発光強度が、通常 50% 以上、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 65% 以上と、温度変化に対する発光強度の安定性が優れたものである。

【0090】

・温度特性の測定

上記温度特性を測定する場合は、例えば、発光スペクトル装置として大塚電子製 MCPD7000 マルチチャンネルスペクトル測定装置、輝度測定装置として色彩輝度計 BM5 A、ペルチェ素子による冷却機構とヒーターによる加熱機構を備えたステージ及び光源として 150W キセノンランプを備える装置を用いて、下記手順で測定することができる。

20

【0091】

具体的手順としては、まずステージに蛍光体のサンプルを入れたセルを載せ、温度を 20 から 175 までの範囲で段階的に変化させる。蛍光体の表面温度を確認し、次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長 395 nm の光で蛍光体を励起して、輝度値及び発光スペクトルを測定する。測定された発光スペクトルから、発光ピーク強度を求める。ここで、蛍光体の励起光照射側の表面温度の測定値は、放射温度計と熱電対による温度測定値を利用して補正した値を用いる。

【0092】

30

<1-4-5. 重量メジアン径>

本発明の蛍光体の重量平均メジアン径は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 0.1 μm 以上、好ましくは 0.5 μm 以上、また、通常 30 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下の範囲であることが望ましい。重量平均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、重量平均メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。本発明の蛍光体の重量メジアン径は、例えばレーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置等の装置を用いて測定することができる。

【0093】

[2. 蛍光体の製造方法]

40

本発明の蛍光体の製造方法に制限は無く、上述した本発明の蛍光体が得られる限り任意の方法を採用することができる。例えば、原料化合物を乾式粉碎機（例えば、ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等）を用いて粉碎した後、混合機（例えば、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）により混合するか、或いは、これらの原料化合物を混合した後、乾式粉碎機を用いて粉碎する乾式法；又は、これらの原料化合物を水等の媒体中に加え、媒体攪拌式粉碎機等の湿式粉碎機を用いて粉碎及び混合するか、或いは、これらの原料化合物を乾式粉碎機により粉碎した後、水等の媒体中に加えて混合することにより調製したスラリーを、噴霧乾燥等により乾燥させる湿式法により、粉碎混合物を調製し、得られた粉碎混合物を加熱処理して焼成することにより製造することが好ましい。

50

具合的には、以下に説明する製造方法（以下、適宜「本発明の製造方法」という）により製造することが好ましい。

【0094】

[2-1. 原料化合物]

原料化合物としては、本発明の蛍光体を構成する元素（以下適宜、「蛍光体構成元素」という）を含有する化合物を用いることができる。その例を挙げると、蛍光体構成元素を含有する、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられる。よって、原料化合物としては、蛍光対抗性元素である特定金属元素、2族元素及び4族元素それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等を用いることができる。中でも、本発明の蛍光体は酸化物母体結晶の一部が窒素に置換された酸窒化物であるため、例えば酸化物、水酸化物等の、焼成によって酸化物となる原料化合物を用いることが取扱い及びコストの点からも特に好ましい。また、原料化合物の選択に際しては、得られる複合酸窒化物（即ち、蛍光体）への反応性、及び、焼成時におけるNO_x、SO_x等の非発生性等を考慮して選択することが好ましい。さらに、本発明の蛍光体を構成する各元素に対応し、原料化合物は、それぞれ、1種を用いてもよく、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。10

【0095】

原料化合物のうち、通常は付活元素となる元素を含有する化合物（以下、適宜「付活元素源」という）の例を挙げると、Euを含有する化合物（Eu源）の具体例としては、Eu₂O₃、Eu₂(SO₄)₃、Eu₂(C₂O₄)₃・10H₂O、EuCl₂、EuCl₃、EuF₂、EuF₃、Eu(NO₃)₃・6H₂O等が挙げられる。中でもEu₂O₃等が好ましい。20

また、付活元素源のうち、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbを含有する各化合物（それぞれ、適宜「Pb源」、「Bi源」、「Ce源」、「Pr源」、「Nd源」、「Sm源」、「Tb源」、「Dy源」、「Ho源」、「Er源」、「Tm源」、及び「Yb源」という）の例としては、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Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbに置き換えた化合物等が挙げられる。

【0096】

原料化合物のうち、通常は共付活元素となる元素を含有する化合物（以下、適宜「共付活元素源」という）の例を挙げると、Crを含有する化合物（Cr源）の具体例としては、Cr₂O₃、CrF₃（水和物であってもよい）、CrCl₃、CrBr₃・6H₂O、Cr(NO₃)₂・9H₂O、(NH₄)₂CrO₄等が挙げられる。30

また、共付活元素源のうち、Mn及びFeを含有する各化合物（それぞれ「Mn源」及び「Fe源」という）の例としては、Cr源の具体例として挙げた各化合物において、CrをそれぞれMn及びFeに置き換えた化合物等が挙げられる。

【0097】

原料化合物のうち、アルカリ土類金属元素を含有する化合物（以下、適宜「アルカリ土類元素源」という）の例を挙げると、Srを含有する化合物（以下、適宜「Sr源」という）の具体例としては、SrO、Sr(OH)₂、SrCO₃、Sr(OH)₂・3SrCO₃・3H₂O、Sr(NO₃)₂、SrSO₄、Sr(OCO)₂、Sr(OCOCH₃)₂、SrCl₂等が挙げられる。40

また、アルカリ土類金属源のうち、Mg、Ca及びBaを含有する各化合物（それぞれ、「Mg源」、「Ca源」及び「Ba源」という）の例としては、Sr源の具体例として挙げた各化合物において、SrをそれぞれMg、Ca及びBaに置き換えた化合物等が挙げられる。

【0098】

原料化合物のうち、亜鉛を含有する化合物（以下、適宜「Zn源」という）の具体例としては、ZnO、Zn(C₂O₄)₂・2H₂O、ZnSO₄・7H₂O等が挙げられる。

【0099】

原料化合物のうち、13族元素を含有する化合物（以下、適宜「13族元素源」という）の例を挙げると、Alを含有する化合物（以下、適宜「Al源」という）の具体例としては、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、等の Al_2O_3 、 $Al(OH)_3$ 、 $AlOOH$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AlCl_3$ 等が挙げられる。

また、13族元素源のうち、B及びGaを含有する各化合物（それぞれ「B源」及び「Ga源」という）の例としては、Al源の具体例として挙げた各化合物において、AlをそれぞれB及びGaに置き換えた化合物等が挙げられる。

【0100】

原料化合物のうち、14族元素を含有する化合物（以下、適宜「14族元素源」という）の例を挙げると、Siを含有する化合物（以下、適宜「Si源」という）の具体例としては、 SiO_2 又は Si_3N_4 等が挙げられる。中でも Si_3N_4 が好ましい。また、 SiO_2 となる化合物を用いることもできる。このような化合物としては、具体的には、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 $Si(OOCCH_3)_4$ 等が挙げられる。また、 Si_3N_4 として反応性の点から、粒径が小さく、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 $-Si_3N_4$ よりも $-Si_3N_4$ 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。炭素含有の割合は、少なければ少ないと好ましいが、通常0.01重量%以上含有され、通常0.3重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下である。

また、14族元素源のうち、Geの原料（以下、適宜「Ge源」という）の具体例としては、例えば、 GeO_2 又は Ge_3N_4 を用いるのが好ましい。また、 GeO_2 となる化合物を用いることもできる。このような化合物としては、具体的には、 GeO_2 、 $Ge(OH)_4$ 、 $Ge(OOCCH_3)_4$ 、 $GeCl_4$ 等が挙げられる。

【0101】

また、原料化合物は、共沈を行なうことにより共沈原料としてから用いることが好ましい。この共沈原料は、蛍光体構成元素の一部又は全部が原子レベルで混合されているものである。通常、共沈は、それぞれ異なる蛍光体構成元素を含む原料化合物を組み合わせて行なうため、得られる共沈原料は、蛍光体構成元素を2種以上含有することになる。原料化合物を共沈させてから使用することにより、蛍光体構成元素が均一に混合された蛍光体を得ることができるので、発光強度が優れる蛍光体を得ることができる。特に、発光中心元素（通常は、付活元素）を含有する共沈原料を使用することにより、発光中心元素を蛍光体中に均一に分散させることができるので、より発光強度に優れる蛍光体を得ができる。

【0102】

さらに、本発明の蛍光体の組成中のN元素及びO元素に関しては、通常、上記各構成元素の原料化合物のアニオン成分として、又は焼成雰囲気中に含有される成分として、蛍光体製造時に供給される。

【0103】

[2-2. 混合工程]

目的組成が得られるように原料化合物を秤量し、混合して原料混合物を調製してから、当該原料混合物を所定温度、雰囲気下で焼成することにより、本発明の蛍光体を得ることができる。なお、この際、混合はボールミル等を用いて十分に行なうことが好ましい。

【0104】

上記混合手法としては、特に限定はされないが、具体的には、下記(A)及び(B)として挙げられたような公知の手法を任意に用いることができる。また、これらの各種条件については、例えば、ボールミルにおいて2種の粒径の異なるボールを混合して用いる等、公知の条件が適宜選択可能である。

(A) 例えばハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、例えばリボンブレンダー、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、前述の原料化合物を粉碎混合する乾式混合法。

10

20

30

40

50

(B) 前述の原料化合物に水又はエタノール等のアルコール系溶媒から選択される、溶媒又は分散媒を加え、例えば粉碎機、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。

【0105】

また、上記混合・粉碎時に必要に応じて、原料化合物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。

【0106】

[2-3. 焼成工程]

10

得られた原料混合物を焼成することにより、本発明の蛍光体を得る。この焼成は、原料化合物をルツボ等の容器に充填し、所定温度、雰囲気下で焼成することが好ましい。

容器としては、各原料化合物と反応性の低い材料からなるルツボ又はトレイ等の耐熱容器を用いることが好ましい。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、タンゲステン、タンタル、ニオブ、イリジウム、ロジウム等の金属、あるいは、それらを主成分とする合金、カーボン（グラファイト）などが挙げられる。ここで、石英製の耐熱容器は、比較的低温、すなわち、1200以下での加熱処理に使用することができる。

このような耐熱容器の例として、好ましくは窒化ホウ素製、アルミナ製、窒化珪素製、炭化珪素製、白金製、モリブデン製、タンゲステン製、タンタル製の耐熱容器が挙げられる。

【0107】

なお、原料化合物を前記耐熱容器内へ充填する際の充填率（耐熱容器内充填率）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碎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原料化合物は原料化合物の粒子同士の間に空隙率を有するため、原料化合物が充填された体積100m¹当たりの原料化合物自体の体積としては、通常10m¹以上、好ましくは15m¹以上、より好ましくは20m¹以上であり、また、通常50m¹以下、より好ましくは40m¹以下、さらに好ましくは30m¹以下である。

30

【0108】

また、一度に処理する原料化合物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（炉内充填率）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。

【0109】

本発明の蛍光体を製造するための焼成温度としては、焼成温度が低過ぎると充分に結晶が成長せず、粒径が小さくなる可能性がある一方で、焼成温度が高過ぎ焼成粉が焼結してしまうような場合には、発光強度が低くなる可能性があるので、これらの観点を踏まえた上で、目的とする蛍光体に応じて任意に設定すればよい。具体的な焼成温度は、通常1000以上、好ましくは1200以上、より好ましくは1400以上の温度であり、また、通常2000以下、好ましくは1800以下、より好ましくは1700以下の温度である。

40

【0110】

焼成雰囲気としては特に制限されないが、通常、不活性ガス雰囲気又は還元雰囲気下で行われる。不活性ガス及び還元性ガスとしては、例えば、一酸化炭素、水素、窒素、アルゴン等が挙げられる。このうち、窒素ガス雰囲気下であることが好ましく、より好ましく

50

は水素ガス含有窒素ガス雰囲気下である。上記窒素(N_2)ガスとしては、純度99.9%以上を使用することが好ましい。水素含有窒素を用いる場合、電気炉内の酸素濃度を20ppm以下に下げることが好ましい。さらに、雰囲気中の水素含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がさらに好ましく、また、5体積%以下が好ましい。雰囲気中の水素の含有量は、高すぎると安全性が低下する可能性があり、低すぎると十分な還元雰囲気を達成できない可能性があるからである。

【0111】

また、上記不活性ガス及び還元性ガスは昇温開始前に導入しても良いが、昇温途中に導入してもよいし、焼成温度到達時に導入を行っても良いが、昇温開始前又は昇温途中に導入するのが好ましい。10

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

なお、不活性ガス及び還元性ガスは、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。

【0112】

また、焼成時間は、焼成時の温度や圧力等によっても異なるが、通常0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。また、焼成時間は長い方が良いが、生産性の観点から、通常100時間以下、好ましくは50時間以下、より好ましくは24時間以下、さらに好ましくは12時間以下である。

【0113】

[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_4F 、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； $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 等のアルカリ土類金属ハロゲン化物； CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属酸化物； B_2O_3 、 H_3BO_3 、 NaB_4O_7 等のホウ素酸化物、ホウ酸及びホウ酸塩化合物； Li_3PO_4 、 $NH_4H_2PO_4$ 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 といったハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の亜鉛化合物； Bi_2O_3 等の周期表第15族元素化合物などが挙げられる。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。30

【0114】

フラックスの使用量は、原料化合物の種類やフラックスの材料等によっても異なるが、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1重量%以上、また、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲である。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場合があり、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す場合がある。これらのフラックスは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。40

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く、また蛍光体を多段焼成により製造する場合には、より後段の焼成時にフラックスを用いることが好ましい。

【0115】

[2-5. その他の工程]

本発明の製造方法では、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した以外の工程を行なってよい。例えば、上述の焼成工程の加熱処理後に、必要に応じて、粉碎、洗浄、乾燥、分級処理等の後処理工程を行なってよい。

10

20

30

40

50

【0116】

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

【0117】

10

洗浄処理は、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等の蛍光体表面に付着した不純物相を除去し発光特性を改善するなどの目的のために、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸；又は、酢酸などの有機酸の水溶液を使用することもできる。この場合、酸性水溶液中で洗浄処理した後に、水で更に洗浄することが好ましい。

【0118】

洗浄の程度としては、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pHが中性（pH7～9程度）であることが好ましい。塩基性、又は酸性に偏っていると、後述の液体媒体等と混合するときに液体媒体等に悪影響を与える可能性があるためである。

20

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なうことが好ましい。

【0119】

30

電気伝導度の測定方法としては、当該蛍光体の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蛍光体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）にて行なう。

【0120】

分級処理は、例えば、水篩や水簸き処理を行う、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と、水簸き処理とを組み合わせて用いると、重量メジアン径20μm程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

また、ここで、水篩や水簸き処理では、通常、水媒体中に0.1～10重量%程度の濃度で蛍光体粒子を分散させる、また、蛍光体の変質を抑えるために、水媒体のpHを、通常6以上、好ましくは8以上、また、通常14以下、好ましくは11以下とする。また、上記のような重量メジアン型の蛍光体粒子を得るに際して、水篩及び水簸き処理では、例えば50μm以下の粒子を得てから、30μm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1μm以上、好ましくは5μm以上のものを篩い分けるといった処理を行うのが好ましい。

40

【0121】

また、得られた本発明の蛍光体を用いて、後述するようにし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

50

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。

【0122】

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、等が挙げられる。10

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。

【0123】

前記の表面処理により得られる本発明の蛍光体は、表面処理物質の存在が前提であるが20
、その態様は、例えば下記のものが挙げられる。

(i) 前記表面処理物質が連続膜を構成して蛍光体表面を被覆する態様。

(ii) 前記表面処理物質が多数の微粒子となって、蛍光体の表面に付着することにより20
蛍光体表面を被覆する態様。

【0124】

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量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。30

【0125】

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。

【0126】

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。40

蛍光体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、スポット等により蛍光体表面に付着しなかった酸化珪素粒子を含む上澄みを除去する。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。

【0127】

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50

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。

また、上記処理の他、公知の蛍光体、例えば、プラウン管、プラズマディスプレイパネル、蛍光ランプ、蛍光表示管、X線増感紙等に用いられる蛍光体について一般的に知られている技術を利用することができ、目的、用途等に応じて適宜選択することができる。

【0128】

10

[3. 蛍光体含有組成物]

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

【0129】

[3-1. 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よい。

20

【0130】

[3-2. 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。

【0131】

30

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・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。

【0132】

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；ブチラール樹脂；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。

【0133】

40

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。

【0134】

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。

【0135】

50

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。

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

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。

【0136】

10

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

【0137】

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

【0138】

20

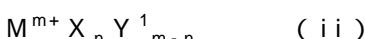
付加型シリコーン系材料とは、ポリオルガノシロキサン鎖が、有機付加結合により架橋されたものをいう。代表的なものとしては、例えばビニルシランとヒドロシランとをPt触媒などの付加型触媒の存在下反応させて得られる $Si-C-C-Si$ 結合を架橋点に有する化合物等を挙げができる。これらは市販のものを使用することができ、例えば付加重合硬化タイプの具体的商品名としては信越化学工業社製「LPS-1400」「LPS-2410」「LPS-3400」等が挙げられる。

【0139】

一方、縮合型シリコーン系材料とは、例えば、アルキルアルコキシシランの加水分解・重縮合で得られる $Si-O-Si$ 結合を架橋点に有する化合物を挙げができる。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。

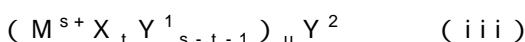
30

【0140】



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

【0141】



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

40

【0142】

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。

【0143】

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~

50

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。

【0144】

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。

【0145】

〔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-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。
10

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

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

【0146】

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。
20

以下、上記の特徴〔1〕～〔3〕について説明する。

【0147】

[3-2-1. 特徴〔1〕(ケイ素含有率)]

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

【0148】

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

【0149】

{ケイ素含有率の測定}

シリコーン系材料を白金るつぼ中にて大気中、450で1時間、次いで750で1時間、950で1.5時間保持して焼成し、炭素成分を除去した後、得られた残渣少量に10倍量以上の炭酸ナトリウムを加えてバーナー加熱し溶融させ、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分析を行なう。
40

【0150】

[3-2-2. 特徴〔2〕(固体Si-NMRスペクトル)]

本発明に好適なシリコーン系材料の固体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。

【0151】

ケミカルシフト毎に整理すると、本発明に好適なシリコーン系材料において、(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3.0 ppm以下、好ましくは2.0 ppm以下、また、
50

通常 0 . 3 p p m 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 . 0 p p m 以下、好ましくは 4 . 0 p p m 以下、また、通常 0 . 3 p p m 以上、好ましくは 0 . 4 p p m 以上の範囲である。

【 0 1 5 2 】

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な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。

【 0 1 5 3 】

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。

【 0 1 5 4 】

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ーン系材料においては、-80 p p m 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。

【 0 1 5 5 】

本発明に好適なシリコー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 測定を行ない、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なう。

【 0 1 5 6 】

{ 固体 Si - NMR スペクトル測定及びシラノール含有率の算出 }

シリコーン系材料について固体 Si - NMR スペクトルを行なう場合、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なう。また、得られた波形データより、シリコーン系材料について、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。

【 0 1 5 7 】

{ 装置条件 }

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

²⁹Si 共鳴周波数 : 79 . 436 MHz

プローブ : 7 . 5 mm CPMAS 用プローブ

測定温度 : 室温

試料回転数 : 4 kHz

測定法 : シングルパルス法

¹H デカップリング周波数 : 50 kHz

²⁹Si フリップ角 : 90°

²⁹Si 90° パルス幅 : 5 . 0 μs

繰り返し時間 : 600 s

積算回数 : 128 回

観測幅 : 30 kHz

プロードニングファクター : 20 Hz

基準試料 : テトラメトキシシラン

【 0 1 5 8 】

シリコー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。

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

50

{ 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なう。

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

【 0 1 6 0 】

[3 - 2 - 3 . 特徴 [3] (シラノール含有率)]

本発明に好適なシリコーン系材料は、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 1.0 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。

【 0 1 6 1 】

なお、シリコーン系材料のシラノール含有率は、例えば上記 [3 - 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ない、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。

【 0 1 6 2 】

また、本発明に好適なシリコーン系材料は、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。

【 0 1 6 3 】

また、本発明に好適なシリコーン系材料は、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。

【 0 1 6 4 】

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。

【 0 1 6 5 】

[3 - 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 5.0 重量 % 以上、好ましくは 7.5 重量 % 以上であり、通常 9.9 重量 % 以下、好ましくは 9.5 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。

【 0 1 6 6 】

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 2.5 重量 % 以下、好ましくは 1.0 重量 % 以下とすることが望ましい。

【 0 1 6 7 】

[3 - 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

10

20

30

40

50

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。

【0168】

[3-5. 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。

【0169】

10

[4. 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。

【0170】

20

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。本発明の蛍光体は、上述したように、近紫外光で励起した場合でも、安定して高い発光強度及び輝度が得られるとともに、温度特性にも優れた蛍光体であるため、これを用いることにより、色ずれや発光強度の低下が少ない、優れた発光装置を得ることができる。この発光装置は、画像表示装置や照明装置の用途に好適に用いられる。

【0171】

30

例えば、青色光を発する励起光源と緑色の蛍光を発する蛍光体（緑色蛍光体）と橙色ないし赤色の蛍光を発する蛍光体（橙色ないし赤色蛍光体）とを組み合わせれば、白色発光装置を製造することができる。この場合の発光色は、本発明の蛍光体や組み合わせる橙色ないし赤色蛍光体の発光波長を調整することにより、好みの発光色にすることができるが、例えば、いわゆる擬似白色（例えば、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた発光装置の発光色）の発光スペクトルと類似した発光スペクトルを得ることもできる。更に、この白色発光装置に赤色の蛍光を発する蛍光体（赤色蛍光体）を組み合わせれば、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色（暖かみのある白色）に発光する発光装置を実現することができる。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。

【0172】

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。

【0173】

40

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

【0174】

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～535 nm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580 nm～680 nm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430 nm～480 nmの波長範囲に発光ピークを有するもの

50

が好ましく、黄色領域の発光ピークとしては 540 nm ~ 580 nm の波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

【0175】

なお、発光装置の発光スペクトルは、気温 25 ± 1 に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及び U S B 2 0 0 0 シリーズ分光器（積分球仕様）を用いて 20 mA 通電して測定を行なうことができる。この発光スペクトルの 380 nm ~ 780 nm の波長領域のデータから、J I S Z 8701 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。10

【0176】

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 (1 m) 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、20 mA 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。

【0177】

[4-1. 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。20

【0178】

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。

【0179】

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 200 nm 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 300 nm 以上、好ましくは 330 nm 以上、より好ましくは 360 nm 以上が望ましく、また、通常 420 nm 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 420 nm 以上、好ましくは 430 nm 以上が望ましく、また、通常 500 nm 以下、好ましくは 480 nm 以下の発光ピーク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。30

【0180】

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。40

【0181】

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、20 mA 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、Al_xG_yN 発光層、GaN 発光層又は In_xG_yN 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 In_xG_yN 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 LED50

においては、 In_xGa_yN 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。

【0182】

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をドープ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。

【0183】

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 Al_xGa_yN 層、GaN層、又は In_xGa_yN 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。
10

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。

【0184】

(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。
20

【0185】

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 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $Sr_2Si_5N_8$ 等に代表される金属窒化物、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 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、 Y_2O_2S 、 La_2O_2S 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せたものが挙げられる。

【0186】

結晶母体の好ましい例としては、例えば、(Zn, Cd)S、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 ZnS 等の硫化物； Y_2O_2S 等の酸硫化物；(Y, Gd)₃ Al_5O_{12} 、 $YAlO_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、(Ba, Sr) $(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、(Ba, Sr, Ca) $(Mg, Zn, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、(Ba, Sr, Mg) $O \cdot Al_2O_3$ 、 $BaAl_2Si_2O_8$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 等のアルミニン酸塩； Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等の珪酸塩； SnO_2 、 Y_2O_3 等の酸化物； $GdMgB_5O_{10}$ 、(Y, Gd) BO_3 等の硼酸塩； $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、(Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO_4)₆ Cl_2 等のハロリン酸塩； $Sr_2P_2O_7$ 、(La, Ce) PO_4 等のリン酸塩等を挙げることができる。
30

【0187】

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。
40

【0188】

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、本発明で使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。

【0189】

(第1の蛍光体)

10

20

30

40

50

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、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。10

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。以下、好ましい例について説明する。

【0190】

（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。20

【0191】

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

また、緑色蛍光体は、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1μm以上、好ましくは5μm以上、さらに好ましくは10μm以上であり、通常30μm以下、好ましくは20μm以下、さらに好ましくは15μm以下である。

【0192】

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なう $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2 : Eu$ 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。30

【0193】

また、その他の緑色蛍光体としては、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4 : Eu$ 等のEu付活アルミニン酸塩蛍光体、 $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8 : Eu$ 、 $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7 : Eu$ 、 $(Ba, Ca, Sr, Mg)_9(Sc, Y, Lu, Gd)_2(Si, Ge)_6O_{24} : Eu$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $Y_2SiO_5 : Ce, Tb$ 等のCe, Tb付活珪酸塩蛍光体、 $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5 : Eu$ 等のEu付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2 : Eu$ 等のEu付活ハロガ酸塩蛍光体、 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 等のMn付活珪酸塩蛍光体、 $CeMgAl_{11}O_{19} : Tb, Y_3Al_5O_{12} : Tb$ 等のTb付活アルミニン酸塩蛍光体、 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2 : Tb, La_3Ga_5SiO_{14} : Tb$ 等のTb付活珪酸塩蛍光体、 $(Sr, Ba, Ca)Ga_2S_4 : Eu, Tb, Sm$ 等のEu, Tb, Sm付活チオガレート蛍光体、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 等のCe付活アルミニン酸塩蛍光体、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce$ 、 $Ca_3(Sc, Mg, Na, Li)_2Si_3O_{12} : Ce$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 $CaSc_2O_4 : Ce$ 等のCe付活酸化物蛍光体、Eu付活 サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu, Mn$ 等のEu, Mn付活アルミニン酸塩蛍光体、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 等のEu付活アルミニン酸塩蛍光体、 $(La, Gd, Y)_2O_2S : Tb$ 等のTb付活酸硫化物蛍光体、 $LaPO_4 : Ce, Tb$ 等のCe, Tb付活リン酸塩蛍光体、 $ZnS : Cu, Al, ZnS : Cu, Au, Al$ 等の硫化物蛍光体、 $(Y, Ga, Lu, Sc, La)BO_3 : Ce, T$ 50

b、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Ce, Tb、(Ba, Sr)₂(Ca, Mg, Zn)B₂O₆ : K, Ce, Tb等のCe, Tb付活硼酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)₂S₄ : 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、(Ca, Sr)₈(Mg, Zn)(SiO₄)₄Cl₂ : Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4$: Eu、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$: Eu(但し、Mはアルカリ土類金属元素を表わす。)等のEu付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

【 0 1 9 4 】

また、緑色蛍光体としては、ピリジン・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。

(0 1 9 5)

(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 570 nm 以上、好ましくは 580 nm 以上、より好ましくは 585 nm 以上、また、通常 780 nm 以下、好ましくは 700 nm 以下、より好ましくは 680 nm 以下の波長範囲にあることが好適である。

〔 0 1 9 6 〕

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なう $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8 : Eu$ で表わされるユーロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう $(Y, La, Gd, Lu)_2O_2S : Eu$ 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ト系蛍光体等が挙げられる。

[0 1 9 7]

また、赤色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常 1~100 nm 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。

[0 1 9 8]

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。

(0 1 9 9)

また、そのほか、赤色蛍光体としては、 $(La, Y)_2O_2S : Eu$ 等の Eu 付活酸硫化物蛍光体、 $Y(V, P)O_4 : Eu$ 、 $Y_2O_3 : Eu$ 等の Eu 付活酸化物蛍光体、 $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu, Mn$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : Eu, Mn$ 等の Eu, Mn 付活珪酸塩蛍光体、 $LiW_2O_8 : Eu$ 、 $LiW_2O_8 : Eu, Sm$ 、 $Eu_2W_2O_9$ 、 $Eu_2W_2O_9 : Nb$ 、 $Eu_2W_2O_9 : Sm$ 等の Eu 付活タンゲステン酸塩蛍光体、 $(Ca, Sr)S : Eu$ 等の Eu 付活硫化物蛍光体、 $YAlO_3 : Eu$ 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体、 $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2 : Eu$ 、 $LiY_9(SiO_4)_6O_2 : Eu$ 、 $(Sr, Ba, Ca)_3SiO_5 : Eu$ 、 $Sr_2BaSiO_5 : Eu$ 等の Eu 付活珪酸塩蛍光体、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $(Tb, Gd)_3Al_5O_{12} : Ce$ 等の Ce 付活アルミニン酸塩蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8 : Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)Al_2Si(N, O)_3 : Eu$ 等の Eu 付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$

Eu_6Cl_2 : Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu, Mn、(Ba, Sr, Ca, Mg)₃(Zn, Mg)Si₂O₈ : Eu, Mn等のEu, Mn付活珪酸塩蛍光体、3.5MgO · 0.5MgF₂ · GeO₂ : Mn等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活 サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、(Gd, Y, Lu, La)₂O₃ : Eu, Bi等のEu, Bi付活酸化物蛍光体、(Gd, Y, Lu, La)V₂O₅ : Eu, Bi等のEu, Bi付活バナジン酸塩蛍光体、SrY₂S₄ : Eu, Ce等のEu, Ce付活硫化物蛍光体、CaLa₂S₄ : Ce等のCe付活硫化物蛍光体、(Ba, Sr, Ca)MgP₂O₇ : Eu, Mn、(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)₂P₂O₇ : Eu, Mn等のEu, Mn付活リン酸塩蛍光体、(Y, Lu)₂WO₆ : Eu, Mo等のEu, Mo付活タンクス滕酸塩蛍光体、(Ba, Sr, Ca)_xSi_yN_z : 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、(Ca, Sr, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(F, Cl, Br, OH) : Eu, Mn等のEu, Mn付活ハロリン酸塩蛍光体、((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x-y}Sc_xCe_y)₂(Ca, Mg)_{1-r}(Mg, Zn)_{2+r}Si_{z-q}Ge_qO₁₂₊ 等のCe付活珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

【0200】

赤色蛍光体としては、-ジケトネート、-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' - 1m]ペリレン)、アントラキノン系顔料、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。

【0201】

以上の中でも、赤色蛍光体としては、(Ca, Sr, Ba)₂Si₅(N, O)₈ : Eu、(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)₂ : Eu、(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)₃ : Eu、(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)₃ : Ce、(Sr, Ba)₃SiO₅ : Eu、(Ca, Sr)S : Eu、(La, Y)₂O₂S : Eu又はEu錯体を含むことが好ましく、より好ましくは(Ca, Sr, Ba)₂Si₅(N, O)₈ : Eu、(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)₂ : Eu、(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)₃ : Eu、(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)₃ : Ce、(Sr, Ba)₃SiO₅ : Eu、(Ca, Sr)S : Eu又は(La, Y)₂O₂S : Eu、もしくはEu(ジベンゾイルメタン)₃ · 1, 10 - フェナントロリン錯体等の -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、(Ca, Sr, Ba)₂Si₅(N, O)₈ : Eu、(Sr, Ca)AlSi(N, O) : Eu又は(La, Y)₂O₂S : Euが特に好ましい。

【0202】

また、以上例示の中でも、橙色蛍光体としては(Sr, Ba)₃SiO₅ : 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。

【0203】

(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。

【0204】

10

20

30

40

50

また、青色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常 20 ~ 80 nm 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 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。

【0205】

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なう $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: 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なう $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$: Eu で表わされるユウロピウム賦活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$: Eu で表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行なう $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: 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。

【0206】

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、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: Eu 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu , Tb , Sm 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}$: Eu 等の Eu 付活アルミニン酸塩蛍光体、 SrGa_2S_4 : Ce 、 CaGa_2S_4 : Ce 等の Ce 付活チオガレート蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu , Mn 等の Eu , Mn 付活アルミニン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})$: Eu , Mn , Sb 等の Eu 付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$: Eu 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: 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 等のタンゲステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5$: Eu , Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$: 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 ~ 1 、 0 ~ z ~ 6 を満たす数である。) 、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Ca}_y\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ (ここで、x 、y 、及び z は、それぞれ、 0 ~ x ~ 1 、 0 ~ y ~ 1 、 0 ~ z ~ 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。

【0207】

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。

【0208】

以上の例示の中でも、青色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2$: Eu 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4$: Eu を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2$: Eu 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu を含むことがより好ましく、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2$: Eu 又は $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: 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 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})$

10

20

30

40

50

, Mg₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu 又は (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇: 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。

【0209】

(黄色蛍光体)

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

【0210】

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

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。

【0211】

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、RE₃M₅O₁₂: 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^a₃M^b₂M^c₃O₁₂: Ce (ここで、M^a は 2 値の金属元素、M^b は 3 値の金属元素、M^c は 4 値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、AE₂M^dO₄: 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 CaAlSiN₃ 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。

【0212】

また、その他、黄色蛍光体としては、CaGa₂S₄: Eu、(Ca, Sr)Ga₂S₄: Eu、(Ca, Sr)(Ga, Al)₂S₄: Eu 等の硫化物系蛍光体、Ca_x(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆: Eu 等の silicon 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。

【0213】

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。

【0214】

(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

10

20

30

40

50

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。

【0215】

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。10

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。

【0216】

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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、中でも $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、また、通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、中でも $25\text{ }\mu\text{m}$ 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。20

【0217】

(第2の蛍光体の組み合わせ)

上記第2の蛍光体としては、1種類の蛍光体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。

【0218】

また、本発明の蛍光体は、他の蛍光体と混合(ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わされていることを意味する。)して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類やその割合に特に制限はない。30

【0219】

本発明の発光装置において、以上説明した第2の蛍光体の使用の有無及びその種類は、発光装置の用途に応じて適宜選択すればよい。

中でも、本発明の発光装置は、第1の発光体として 300 nm 以上 500 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有するものを備えると共に、第2の蛍光体として 500 nm 以上 700 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体を含有する第2の発光体を備えるようにするのが好ましい。

更にその中でも、本発明の発光装置は、第1の発光体として 360 nm 以上 410 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有するものを備えると共に、第2の蛍光体として、 500 nm 以上 570 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体と、 570 nm 以上 700 nm 以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種類の蛍光体とを含有する第2の発光体とを備えるようにするのがより好ましい。40

【0220】

(封止材料)

本発明の発光装置において、本発明の蛍光体は、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[3. 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。

【0221】

10

20

30

40

50

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。

【0222】

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。例えばシリコーン系材料に、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で存在させることができる。

10

【0223】

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。

【0224】

20

[4-2. 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。

【0225】

30

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。

【0226】

[4-3. 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。

40

【0227】

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

【0228】

50

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。

【0229】

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。

【0230】

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。

【0231】

[4-4. 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。

【0232】

[4-4-1. 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。

【0233】

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。

【0234】

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、図面上方に射出され、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。

【0235】

[4-4-2. 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。

【0236】

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。

10

20

30

40

50

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】

【0237】

以下、本発明について実施例を示し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、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できる。

【0238】

10

【測定方法】

・量子効率の測定方法

後述する実施例等において得られた蛍光体サンプルの吸収効率 q 、内部量子効率 i 及び、外部量子効率効率 ϕ は、以下の要領で測定した。

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。

【0239】

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395nm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。

20

【0240】

吸収効率 q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光のフォトン数 N_{abs} を励起光の全フォトン数 N で割った値である。

【0241】

まず、後者の励起光の全フォトン数 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 Lab sphere 製「Spectralon」（波長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。

30

【0242】

【数4】

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

【0243】

ここで、積分区間は、410nm～480nmとした。

40

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

【0244】

【数5】

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

【0245】

ここで、吸収効率 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

50

にした。実際のスペクトル測定値は、一般には 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、 $q = N_{abs} / N = (式B) / (式A)$ を計算した。

【0246】

次に、内部量子効率 i を以下のようにして求めた。内部量子効率 i は、蛍光現象に由来するフォトンの数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収したフォトンの数 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。
10

【0247】

【数6】

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (式C)$$

【0248】

積分区間は、481 nm ~ 800 nmとした。

以上により、 $i = (式C) / (式B)$ を計算し、内部量子効率 i を求めた。

【0249】

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 q を求めた場合と同様に行った。
20

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

【0250】

・温度特性の測定方法

後述する実施例等において得られた蛍光体サンプルの温度特性は、発光スペクトル測定装置として大塚電子製 MCD7000 マルチチャンネルスペクトル測定装置、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 150 W キセノンランプを備える装置を使用して、以下の要領で測定した。

【0251】

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 から 175 の範囲で変化させた。すなわち、蛍光体の表面温度が 20 、 25 、 50 、 75 、 100 、 125 、 150 又は 175 で一定となったことを確認してから、各温度において、光源から回折格子で分光して取り出した波長 395 nm 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、各温度における該ピーク強度値を 20 におけるピーク強度値を 100 とした場合の割合で計算した。

なお、蛍光体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た。

【0252】

【実施例1】

蛍光体の各原料の仕込み組成が、 $Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al_9Si_3O_{18}N_3$ (= $Sr_{0.99}Eu_{0.01}Al_3SiO_9N$) となるように、 $SrCO_3$ (白辰化学社製、純度 98 %)、 Al_2O_3 (住友化学社製、純度 99.99 %)、 Si_3N_4 (宇部興産製、SNE10)、 SiO_2 (龍森社製、純度 99.99 %)、 Eu_2O_3 (信越化学社製、純度 99.99 %) をそれぞれ秤量した。
40

【0253】

1,500 における本焼成前に炭酸塩を分解させて固相反応を容易にさせるため、秤量した原料に以下の前処理を行なった。

原料粉末 $SrCO_3$ (2.0822 g)、 Eu_2O_3 (0.0249 g)、 Al_2O_3 (2.1803 g)、 Si_3N_4 (0.4998 g) と SiO_2 (0.21301 g) をアルミ
50

ナ乳鉢にてエタノールを用いて湿式で十分混合し、アルミナ坩堝にそれぞれ密充填した。これを温度調節器つき抵抗加熱式管状電気炉（シリコニット高熱工業（株）製、BTE XSH-1165S）を用いて、窒素96体積%、水素4%体積%の気流中で1,350まで4.8／分で昇温し、その後、16時間保持した。焼成後、放冷した。得られた試料粉末はアルミナ乳鉢にて粉碎し、再混合した。

【0254】

前記の前処理をされた試料粉末のうち、1gを窒化ホウ素製の坩堝（以下、BN坩堝）に充填し、これを抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉（富士電波工業（株）、FVPS-R-160/150）に設置し、0.92MPaの窒素ガス雰囲気下、1,500まで20／分で昇温し、その温度で4時間保持した後、放冷した。得られた蛍光体サンプルはアルミナ乳鉢で細かく粉碎した。
10

【0255】

こうして得られた蛍光体サンプルは、PANalytical社製のX'pert-PROMPDを用い、Cu Kの特性X線（1.54）を用いて粉末X線回折（XRD）パターンを測定し、X'pert High Score等を用いて相同定を行なった。図4にそのX線回折パターンを示した。ここには、Acta cryst.(20019.E57,i60-i61に基づきSr₃Al₁₀SiO₂₀と推測される結晶相に加え、JCPDSファイルNo.25-1208に登録されたSrAl₄O₇に類似したXRDパターンの出現が確認された。

【0256】

また、得られた蛍光体サンプルについて、励起・発光スペクトルの測定を行った。当該測定は、蛍光分光光度計F-4500型（（株）日立製作所製）を用いて室温で行なった。モニター発光波長と励起波長はそれぞれ545nmと350nmとした。
20

図5（a）に、測定された励起スペクトルと発光スペクトルを示す。また、図5（b）には、K R Sophya Preethi, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2664-2669記載のSr_{1-x}Al₄O₇:Eu_x²⁺; x = 0.02の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す。

【0257】

この図5（a），（b）より、公知のSr₁Al₄O₇:Eu系蛍光体が示す発光スペクトルのピーク波長は485nmであるのに対し、実施例1のピーク波長は460nmと短波長側に移動することが確認された。一方、励起ピーク波長は358nmから396nmに長波長側シフトしていることが確認された。
30

これはSrAl₄O₇の結晶中でOがNに置き換わることにより発光中心であるEu²⁺イオンの周りの結晶場強度が小さくなつたことを示唆する。

【0258】

[実施例2～4及び参考例1、2]

蛍光体の各原料の仕込み組成が、それぞれ、Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al₁₁SiO₂₀N₁（参考例1）、Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al₁₀Si₂O₁₉N₂（参考例2）、Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al₈Si₄O₁₇N₄（実施例2）、Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al₇Si₅O₁₆N₅（実施例3）、Sr_{2.97}Eu_{0.03}Al₆Si₆O₁₅N₆（=Sr_{0.99}Eu_{0.01}Al₂Si₂O₅N₂、実施例4）となるよう、SrCO₃（白辰化学社製、純度98%）、Al₂O₃（住友化学社製、純度99.99%）、Si₃N₄（宇部興産製、SNE10）、SiO₂（龍森社製、純度99.99%）、Eu₂O₃（信越化学社製、純度99.99%）をそれぞれ秤量し、実施例1と同様の焼成条件下で蛍光体サンプルの合成を行なつた。
40

【0259】

各参考例及び実施例により得られた蛍光体サンプルについて実施例1と同様に測定したXRDパターンを図4に示す。実施例3及び4において（Sr, Eu）（Al, Si）₄（O, N）₇の単一相がほぼ得られたことがわかる。おそらく、結晶構造中の三配位酸素（（Si, Al）₃-O）が窒素に置換されることにより結晶構造の安定化が進み、単一相が得られ易くなったと考えられる。また、参考例1及び2ではほとんど（Sr, Eu）（Al, Si）₄（O, N）₇相を確認することはできなかつた。
50

【0260】

また、実施例4のXRDピークに指数付けを行なった。その結果を図6に示す。指数付けした主相のピークに¹⁰をつけて示す。

【0261】

さらに、実施例3の蛍光体について、中性子線による構造解析を行なった。この構造解析では、まず独立行政法人 日本原子力研究開発機構が所管する研究炉JRR-3の1Gポートに設置されている高分解能粉末中性子回折装置(HRPD)を使用して回折実験を行なった。

この回折実験によれば、X線の散乱能は電子数、つまり、原子番号に比例することから¹⁰、7番のNと8番のOを区別することが難しいが、中性子線は原子番号に比例せず、干渉性散乱径(b_c)と呼ばれる散乱能の基準値に依存し、N($b_c = 9.36 \text{ fm}$)とO($b_c = 5.803 \text{ fm}$)の両者を区別することができ、Nの位置を調べることができる。

【0262】

専用のバナジウムホルダーを取り付け、SrAl_{4-x}Si_xO_{7-x}N_x(x=1.67, 実施例3)の粉末試料を入れた。このバナジウムホルダーの上下にはアルミ製の部品が取り付けられ、中性子の吸収が強いGd₂O₃のペーストの表面に塗布している。準備された試料をHRPDに設置して測定を行なった。この際に試料の選択配向を抑制するために回転台を導入し、回転させた状態で測定を行なった。

【0263】

測定前に、まず、水素の非干渉性散乱を利用し(H₂Oを使用)、64本の検出器についてそれぞれの検出効率を調べ、検出器間の感度補正を行なった。次いで、本測定においてモノクロメータ散乱角を89°、モノクロメータをGeの(331)面を選択した。第1コリメータ水平発散角を12' とし、標準試料(NIST Si640c)により中性子線の波長較正を行なった1.8232 波長を用いて、室温、大気圧下において約25時間の測定を行なった。測定範囲角は散乱角2°で2.5°から162.45°までを0.05°間隔で測定したデータを得た。²⁰

【0264】

こうして、得られた回折データは構造精密化ソフトRIETAN-2000(F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203)を用いて構造精密化を行ない、SrAl_{4-x}Si_xO_{7-x}N_x(x=1.67, 実施例3)の結晶学的パラメータを得た。結果を表1に示す。³⁰

【0265】

【表1】

[表1 : SrAl_{4-x}Si_xO_{7-x}N_xの結晶学的パラメーター]

| | |
|--|---|
| 空間群 C2/c (No. 15) | $a=12.9693(6)$, $b=8.8084(4)$, $c=5.4954(3) \text{ \AA}$, $\beta=104.479(2)$ |
| $R_{wp}=8.14$, $R_p=5.55$, $RR=9.54$, $R_e=2.35$, $S=3.4687$, $d1=0.1807$, $d2=0.1977$, $R_I=2.79$, $R_F=1.23$ | |
| | |
| Sr | 4e |
| Al1 | 8f |
| Si1 | 8f |
| Al2 | 8f |
| Si2 | 8f |
| O1 | 4e |
| O2 | 8f |
| O3 | 8f |
| O4 | 8f |
| N4 | |

10

20

30

40

50

【0266】

A. J. Lindop and D. W. Goodwin, Acta Cryst. (1972). B28, 2625-2626で報告されているSrAl₄O₇の格子定数、

【化1】

$$a = 13.039(9), b = 9.011(5), c = 5.536(3) \text{ \AA}, \beta = 106.7^\circ$$

と比較すると、すべての定数においてOからNへの置換が進むことによって僅かな縮みが観察された。

SrAl_{4-x}Si_xO_{7-x}N_xにおいて、原料仕込み組成はx = 1.67としたが中性子線回折データの精密化により得られた組成はx = 1.4となった。XRDの結果からも判るように未同定の酸窒化物相が副生しているため、このような組成の違いが生じたものと思われる。

【0267】

上記表1の結晶学的パラメーターを用い、CrystalMaker Software Ltd製のWindows (登録商標) 版CrystalMakerによって、付活元素に置換される元素であるSrを中心元素とした局所構造図を作成した。Srを中心として半径2.800の範囲の局所構造図（「Include Atoms in the range」の画面において、Inner Radiusを0.000とし、outer Radiusを2.800とする）を図7に示す。

また、Srを中心として半径3.380、3.500及び4.700の範囲の局所構造図をそれぞれ図8から図10に示す。

【0268】

図7より、付活元素により置換されるSr²⁺イオン（黒丸）を中心にO1サイトの1個、O2サイトの4個とO3サイトの2個、計7個の2価の陰イオンO²⁻のみが第一配位圏に存在することが見てとれる。

図8よりO2サイトやO3サイトにあるO²⁻イオンと結合した(A12, Si2)サイトのAl³⁺とSi⁴⁺の4個の陽イオンのみが、第二配位圏に存在することが認められた。

図9より、第三配位圏に存在する陰イオンのサイト(O4, N4)が見て取れ、O²⁻とN³⁻の陰イオンのみが、第三配位圏に存在することが確認できる。

図10より、第三配位圏に存在する陰イオンのサイト(O4, N4)に存在する元素は、3配位となっていることが判り、また、(A11, Si1)サイトに存在する元素を介してO1サイトにあるO²⁻イオンに結合していることもわかる。

【0269】

また、蛍光分光光度計F-4500型((株)日立製作所製)を用い、波長300nmの励起光を照射したときの実施例1~4の発光スペクトルを測定した。測定されたスペクトルを図11に示す。図11より、OからNへの置換が進むことによってピーク波長は短波長側にシフトすることが判明し、SrAl₄O₇のA1-OがSi-Nに置き換わる割合により、Euが示す発光ピークの短波長側シフトの度合いが決定されることが示唆された。

【0270】

さらに、参考例3として、市販の青色蛍光体であるEu付活バリウムマグネシウムアルミニート系蛍光体(化成オブトニクス社製LP-B4)の励起スペクトルを実施例1と同様にして測定した。その結果を図12に示す。また、図12には実施例1において測定した励起スペクトルも示す。

図12において波長380nmの励起強度を一致させて比較したところ、LP-B4の励起スペクトル強度は波長380nm付近から連続して減少するのに対し、実施例1においては、強度は波長410nmまで強度変化がなく、その後、減少することが観察された。近紫外LED励起光波長はだいたい400nm前後であるため、波長410nmまで強度変化のない実施例1の励起スペクトルはLP-B4のそれと比較して優れることがわか

10

20

30

40

50

った。

【0271】

また、上述した要領で、実施例1～4で得られた蛍光体サンプルの吸収効率 q 、内部量子効率 i 、及び、外部量子効率 o 、を求めた。

測定結果を表2に示す。

【表2】

[表2：量子効率]

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|------------------------|------|------|------|------|
| 内部量子効率 $\alpha q / \%$ | 40 | 36 | 22 | 20 |
| 吸収効率 $\eta i / \%$ | 66 | 65 | 56 | 49 |
| 外部量子効率 $\eta o / \%$ | 26 | 23 | 12 | 10 |

10

【0272】

さらに、上述した要領で、実施例1～4で得られた蛍光体サンプルにつき、励起光395nm照射下における温度特性を評価した。その結果を図13に示す。図13より、100における強度維持率はそれぞれ70%（実施例1）、68%（実施例2）、58%（実施例3）、63%（実施例4）であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0273】

本発明は産業上の任意の分野で使用可能であり、特に、照明、画像表示装置等の光を使用する用途に用いて特に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0274】

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

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

30

【図3】本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の実施例及び参考例の蛍光体サンプルのX線回折パターンを示す図である。

【図5】(a)及び(b)はいずれも蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図で、(a)は本発明の実施例1の蛍光体サンプルのものを示し、(b)はK R Sophya Preethi, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2664-2669に記載の蛍光体のものを示す。

【図6】本発明の実施例4の蛍光体サンプルのX線回折パターンであって、格子定数の精密化を行ったものを示す。

【図7】本発明の実施例3の蛍光体サンプルの中性子線構造解析結果を元に作成したSrを中心とした半径2.800の範囲の局所構造図である。

40

【図8】本発明の実施例3の蛍光体サンプルの中性子線構造解析結果を元に作成したSrを中心とした半径3.380の範囲の局所構造図である。

【図9】本発明の実施例3の蛍光体サンプルの中性子線構造解析結果を元に作成したSrを中心とした半径3.500の範囲の局所構造図である。

【図10】本発明の実施例3の蛍光体サンプルの中性子線構造解析結果を元に作成したSrを中心とした半径4.700の範囲の局所構造図である。

【図11】本発明の実施例1～4の蛍光体サンプルを波長300nmの光で励起した場合の発光スペクトルを示す図である。

【図12】本発明の実施例1及び参考例3の蛍光体サンプルの励起スペクトルを示す図で

50

ある。

【図13】本発明の実施例1～4の蛍光体サンプルの温度特性を評価した結果を示す図である。

【符号の説明】

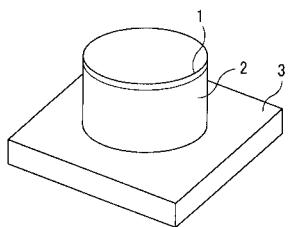
【0275】

- 1：第2の発光体
- 2：面発光型GaN系LD
- 3：基板
- 4：発光装置
- 5：マウントリード
- 6：インナーリード
- 7：第1の発光体
- 8：蛍光体含有樹脂部
- 9：導電性ワイヤー
- 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：第1の発光体
- 23：第2の発光体
- 24：フレーム
- 25：導電性ワイヤ
- 26，27：電極

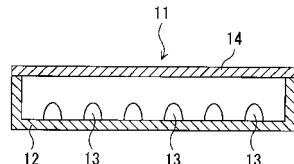
10

20

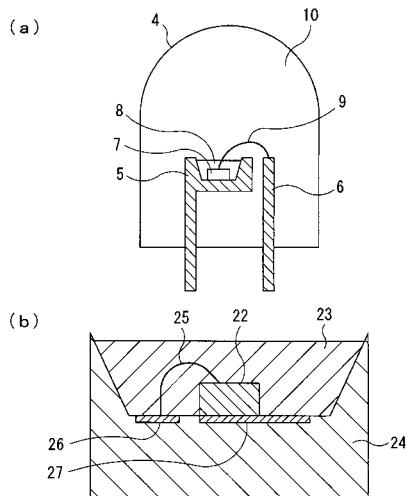
【図1】



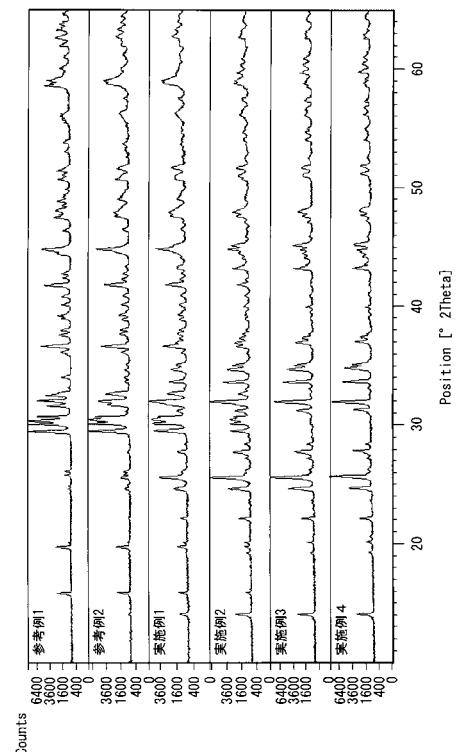
【図3】



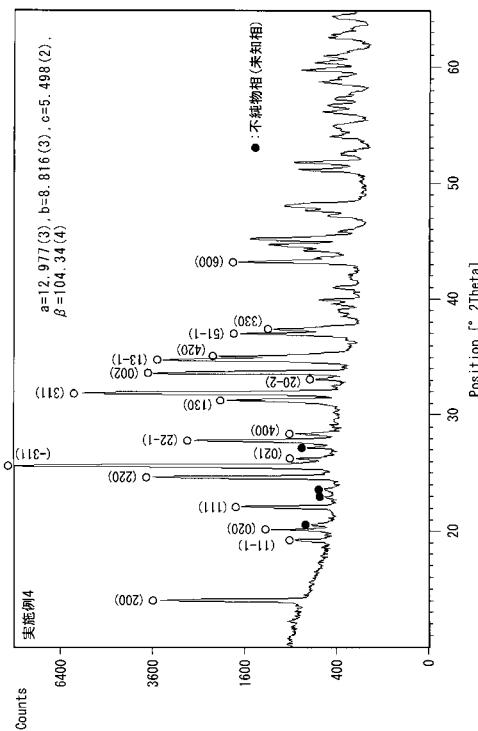
【図2】



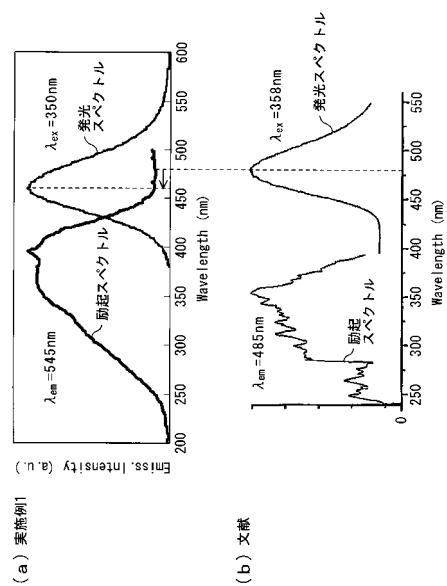
【 図 4 】



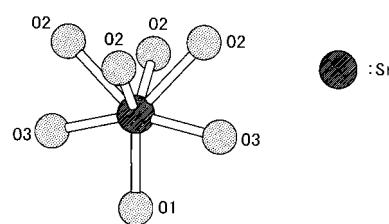
【図6】



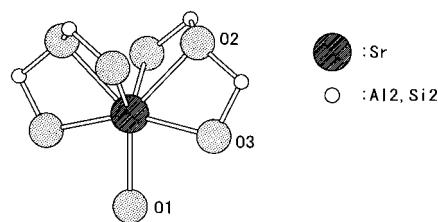
【 四 5 】



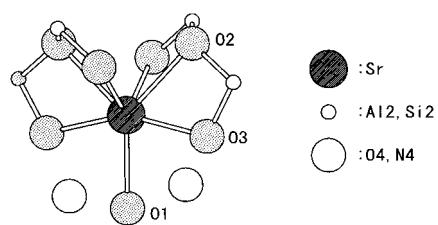
【 図 7 】



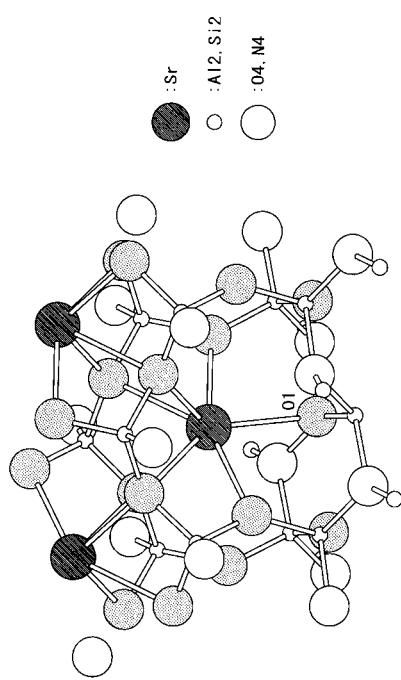
(8)



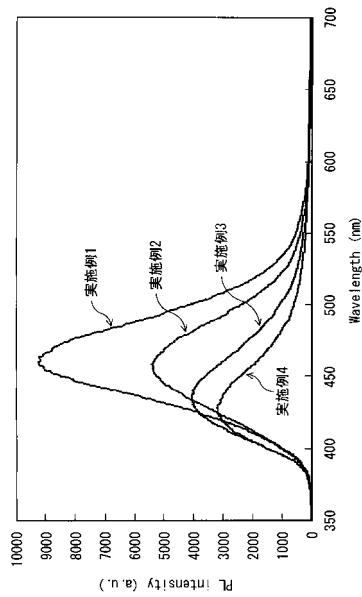
【 図 9 】



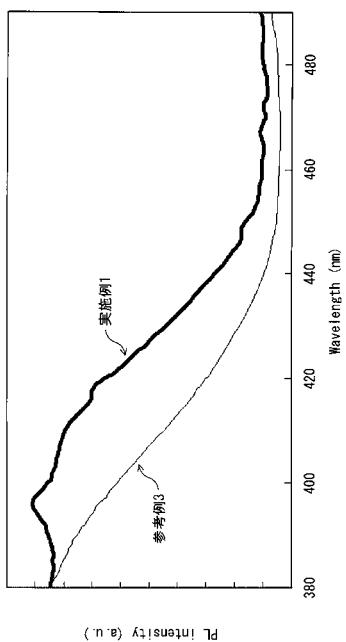
【図10】



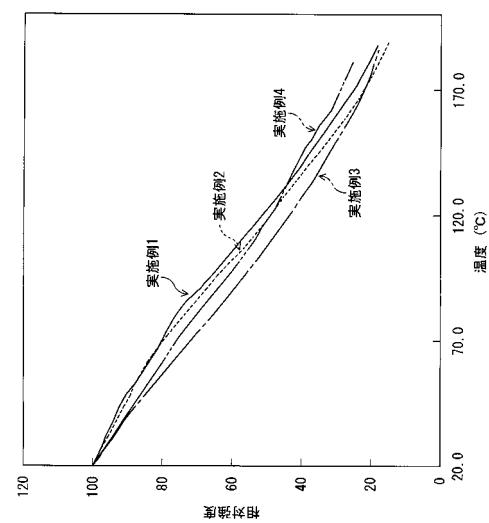
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 木島 直人

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 伊村 宏之

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 特開2003-206481(JP,A)

特開2006-307090(JP,A)

特開2007-308605(JP,A)

特表2003-515655(JP,A)

特開2007-048864(JP,A)

特表2005-529229(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

• IPC

C09K 11/68

H01L 33/00

• DB

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)