(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年6 月4 日 (04.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/069345 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 11/59 (2006.01) *H01J 31/15* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) *H01J 61/44* (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01) *H01L 33/00* (2006.01)
H01J 29/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064761

(22) 国際出願日: 2008 年8 月19 日 (19.08.2008)

(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 2007-311599
2007 年11 月30 日 (30.11.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００ Tokushima (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 細川 昌治 (HOSOKAWA, Shoji) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００ 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 亀島 正敏 (KAMESHIMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００ 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 豊栖 康司, 外(TOYOSU, Yasushi et al.); 〒7700871 徳島県徳島市金沢１丁目５番９号 Tokushima (JP).

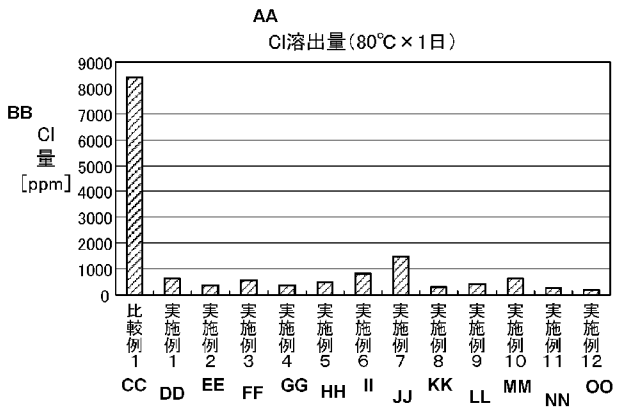
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

[続葉有]

(54) **Title:** PHOSPHOR, LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME, AND METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法

[図1]



AA CI DISSOLUTION AMOUNT (80°C × 1 DAY)
BB CI AMOUNT [ppm]
CC COMPARATIVE EXAMPLE 1
DD EXAMPLE 1
EE EXAMPLE 2
FF EXAMPLE 3
GG EXAMPLE 4
HH EXAMPLE 5
II EXAMPLE 6
JJ EXAMPLE 7
KK EXAMPLE 8
LL EXAMPLE 9
MM EXAMPLE 10
NN EXAMPLE 11
OO EXAMPLE 12

(57) **Abstract:** Disclosed is a phosphor capable of emitting a high-luminance green light which is applicable to a white light having excellent emission characteristics. This phosphor is reduced in inappropriate influence on other members. Also disclosed are a light-emitting device using such a phosphor, and a method for producing such a phosphor. Specifically disclosed is a phosphor capable of emitting a green light, which contains silicon, magnesium and chlorine and is activated with europium. This phosphor is characterized in that the molar ratio of chlorine contained in the phosphor relative to magnesium is within the following range: 1.0 ≦ Cl/Mg ≦1.9. By introducing chlorine in such a composition ratio, the emission characteristics and dissolution amount of halogen can be improved.

[続葉有]

WO 2009/069345 A1

GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, ST, 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

(57) 要約: 【課題】優れた発光特性を有する白色光に適用可能な、高輝度な緑色光を発光でき、かつ他の部材への不適な影響を低減した蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法を提供する。【解決手段】ケイ素、マグネシウム及び塩素を含有し、ユーロピウムで付活され緑色光に発光可能な蛍光体は、蛍光体中に含まれる塩素のモル比が、マグネシウムに対して１．０≦Ｃｌ／Ｍｇ≦１．９の範囲であることを特徴とする。このような組成比で塩素を導入することにより、発光特性及びハロゲンの溶出量が改善される。

明 細 書

蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法に関し、より詳しくは輝度の改善された緑色発光蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 発光素子より放出される光源光と、これに励起されて光源光と異なる色相の光を放出できる波長変換部材とを組み合わせることで、光の混色の原理により、多様な波長の光を放出可能な発光装置が開発されている。例えば、発光素子より、紫外から可視光に相当する短波長側領域の一次光を出射して、この出射光によって波長変換部材であるR・G・B(Red Green Blue)蛍光体を励起させると、光の3原色である赤色、青色、緑色の三原色が加色混合されて白色光が得られる。なかでも、緑色発光蛍光体に関しては白色への寄与が大きいことから発光特性に関する要求度も高く、これまで様々な蛍光体が検討されてきた。

[0003] 例えば、特許文献1や特許文献2には、LEDベースの白色発光する照明ユニットであって、LEDが一次UV放射光または青色光を発する発光装置が開示される。この照明ユニットには、緑色に発光する蛍光体が含まれており、この蛍光体によって一次放射線の部分的な変換が行われ、照明ユニットから混色光が得られる。この照明ユニットでは、緑色の蛍光体として、Euで活性化されたカルシウムーマグネシウムークロロシリケート($Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$)が使用されている。

[0004] また一方、カラーブラウン管(CRT)、投写管(PRT)、電界放出型ディスプレイ(FED)、蛍光表示管(VFD)などの陰極線管においては、近年高輝度化、高詳細化のニーズが高まっており、これらの陰極線管に用いられる蛍光体に対してもさらなる特性改善が要求されている。また、所望とする放射光の各成分の割合は、機器の最終形態により種々であるが、いずれにしろ有効波長域に相当しない波長域を含む発光は、一部を最終利用系に不適な成分光として、吸収可能なフィルター等でカットされる。

この結果、相対的に光束量が低減するという問題があった。

[0005] 例えば液晶表示装置は、白色光からRGB成分に分離するために、各色毎のカラーフィルターを備える。カラーフィルターは、所定の波長範囲の光を透過することにより所望の色を表示する。したがって、上記の発光装置と同様の原理で発光素子と蛍光体とを併用して白色光を実現し、さらにこの白色光をカラーフィルターでもって三原色の各成分に分離しようとすれば、カラーフィルターの透過率のピークと、分離された各原色における発光の輝線のピークとが合致していること、また各色のカラーフィルター透過特性のオーバーラップがないことが、光有効性の観点から望ましい。

特許文献1:特表2003－535477号公報

特許文献2:特表2003－535478号公報

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、ディスプレイや照明までも含めた発光装置に使用される蛍光体として、上記の緑色発光蛍光体の組成では、輝度が十分でなく光損失が大きいため、さらなる発光特性の改良が求められている。例えば特許文献1または特許文献2のクロロシリケート蛍光体でG成分を再現しようとすれば、発光のピーク波長が理想波長よりも短波長側に位置する。したがって、余分な輝線を非透過にするため、カラーフィルター内の顔料濃度を高くしてフィルター性を高める必要が生じ、これにより光損失のみならずカラーフィルターの透過率が低下して明るさに欠ける問題があった。

[0007] さらに、上記の蛍光体は基準組成に塩素を比較的多く含有しており、これを半導体素子を光源とする発光装置に載置した場合には好ましくない影響を生じる。この問題点を以下図36に基づき説明する。図36は、一般的な発光装置100の断面図を示している。この発光装置100は、上部に開口した凹状のカップ110と、このカップ110内に搭載された発光素子101とを備えており、カップ110内は蛍光体102を含有する封止樹脂103でもって充填される。また発光素子101は、支持体104の表面に形成された正負のリード電極105と、導電ワイヤ107でもって電気的に接続されており、このリード電極105を介して外部より電力の供給を受けて発光する。発光素子101より出射された光は、封止樹脂103内を透過し、また、その一部を蛍光体102でもって

波長変換されて、図36における上面側より外部へと混色光が放出される。

[0008] このような発光装置100では、発光素子101から所望しない方向へ進行した光を、反射部材によって光取り出し側へと反射させる手段が一般的に施されている。例えば図36では、リード電極105上に金属材質の反射部材106が被覆されており、この反射部材106でもって光を反射させて集光率を向上させている。

[0009] 一方、封止部材の樹脂材料として、耐熱性・耐候性の優れた樹脂材料を用いること多いが、概してこのような樹脂材料はガスバリア性が低い傾向にある。従って、樹脂内に含有された蛍光体は、樹脂を透過したガスや水分に起因して構成元素が溶出する虞があり、この結果、金属製の反射部材を劣化させることとなる。これにより反射特性が低減されて発光装置の出力が低下してしまう虞があった。

[0010] 特に、特許文献1や特許文献2のクロロシリケート蛍光体では、含有される塩素成分が、経時変化にともなって無視できないほどの量でもって発光装置内に溶出する。この結果、反射部材を金属材質で構成する場合、溶出塩素成分が金属材質をハロゲン化してしまい、反射部材を変色させて反射率の低下を招く。これにより発光装置における光取り出し効率や発光特性が悪化する他、半導体素子自体のライフ特性が低減される虞があった。

[0011] 本発明は上述の問題を解決するためになされたものである。本発明の主な目的は、優れた発光特性を有する白色光に適用可能な、高輝度な緑色光を発光でき、他の部材への不適な影響を低減した蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは鋭意研究の結果、特定の元素組成比を有する蛍光体により、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、第1発明に係る蛍光体は、ケイ素、マグネシウム及び塩素を含有し、ユーロピウムで付活され緑色光に発光可能な蛍光体であって、蛍光体中に含まれる塩素のモル比が、マグネシウムに対して1．0≦Cl／Mg≦1．9の範囲であることを特徴とする。

[0014] また、第2発明に係る蛍光体は、ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光

を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、a＝x＋y＋1＋2z－b／2、1．0≦b≦1．9である。）

[0015] また、第3発明に係る蛍光体は、ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、6．0≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、a＝x＋y＋1＋2z－b／2、0．80≦b≦1．9である。）

[0016] また、第4発明に係る蛍光体は、ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、w、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}Al_{w}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、a＝x＋y＋1＋2z＋(3／2)w－b／2、1．0≦b≦1．9である。）

[0017] また、第5発明に係る蛍光体は、ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、w、a、b、cを以下の範囲とすることを特徴とする。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}Al_{w}O_{a}X_{b}N_{c}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、a＝x＋y＋1＋2

z＋(3／2)w－b／2－(3／2)c、1．0≦b≦1．9、0≦c≦3．0である。)

[0018] また、第6発明に係る蛍光体は、ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする。

$Ca_{x}Eu_{y}(Mg, Mn)Si_{z}O_{a}X_{b}$

(上式において、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、6．0≦x＜10．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦5．5、a＝x＋y＋1＋2z－b／2、0．80≦b≦1．9である。)

[0019] また、第7発明に係る蛍光体は、塩素元素の含有量が8．0wt％以下であることを特徴とする。

[0020] また、第8発明に係る蛍光体は、Cl、F、Br、Iの群から選ばれる少なくとも一の元素の溶出量が1500ppm以下であることを特徴とする。

[0021] また、第9発明に係る蛍光体は、近紫外線から青色光を吸収して495nm以上548nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有することを特徴とする。

[0022] また、第10発明に係る蛍光体は、蛍光体の平均粒径が2μm以上であって100μm以下であることを特徴とする。

[0023] また、第11発明に係る発光装置は、近紫外から青色領域の間の光を発する励起光源と、励起光源からの光の一部を吸収して、緑色の光を発する蛍光体と、を有する発光装置であって、蛍光体は、第1発明ないし第8発明のいずれか一に記載の蛍光体を用いていることを特徴とする。

[0024] 第12発明に係る発光装置は、第9発明の発光装置において、さらに、$(Ca_{1-x}Sr_{x})AlB_{y}SiN_{3+y}$:Euまたは$(Ca_{1-z}Sr_{z})_{2}Si_{5}N_{8}$:Euの蛍光体を有することを特徴とする。
(上式において0≦x≦1．0、0≦y≦0．5、0≦z≦1．0である。)

[0025] 第13発明に係る発光装置は、さらに、封止樹脂がシロキサン結合を分子内に有するシリコーン系の樹脂であることを特徴とする。

[0026] 第14発明に係る蛍光体の製造方法は、以下の一般式で示され緑色光に発光可能な蛍光体の製造方法であって、蛍光体の組成元素であるM、Eu、Mg、Si、Xが、M:Eu:Mg:Si:X＝(6．5～7．5):(0．5～1．5):1:4:(1．5～2．5)の関係を満た

すように、蛍光体の組成を含有する各々の原料を計量して混合する工程と、混合された原料を焼成し、さらに還元する工程と、を備えることを特徴とする。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、$6.5 \leqq x < 8.0$、$0.01 \leqq y \leqq 2.0$、$3.7 \leqq z \leqq 4.3$、$a = x + y + 1 + 2z - b/2$、$1.0 \leqq b \leqq 1.9$である。）

発明の効果

[0027] ケイ素、マグネシウム及びハロゲンを含有する蛍光体であって、蛍光体の元素組成比において、ハロゲン元素がマグネシウム元素の1．0倍以上1．9倍以下の範囲である緑色発光蛍光体は、高輝度な発光特性を有し、またハロゲン元素の溶出量を著しく減少できる。特に、白色を構成するG成分を有効に再現できるため、この結果、発光特性に優れた白色光を放出する発光装置への利用性が高まる。加えてハロゲンの溶出による他の部材への影響を極減し、ライフ特性に優れた発光装置とできる。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための、蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法を例示するものであって、本発明は、蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法を以下のものに特定しない。なお、特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。特に実施の形態に記載されている構成部材の寸法、材質、形状、その相対的配置等は特に特定的な記載がない限りは、本発明の範囲をそれのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。なお、各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに以下の説明において、同一の名称、符号については同一もしくは同質の部材を示しており、詳細説明を適宜省略する。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよいし、逆に一の部材の機能を複数の部材で分担して実現することもできる。また、一部の実施例、実施形態において説明された内容は、他の実施例、実施形態等に利用可能なものもある。

[0029] なお色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係等は、JIS Z8110に従う。具体的には、380nm～455nmが青紫色、455nm～485nmが青色、485nm～495nmが青緑色、495nm～548nmが緑色、548nm～573nmが黄緑色、573nm～584nmが黄色、584nm～610nmが黄赤色、610nm～780nmが赤色である。

[0030] （実施の形態1）

実施の形態1に係る蛍光体は、少なくともマグネシウム、ケイ素およびハロゲンを含有する蛍光体であり、ユーロピウムを発光中心とする。また、蛍光体中に含まれるマグネシウム元素に対する塩素元素のモル比は、1．0≦Cl／Mg≦1．9の範囲にある。この蛍光体は、近紫外線ないし青色光を吸収して緑色に発光し、具体的には、495nm以上548nm以下の波長範囲に発光ピークを有する。ただし、含有する元素量や組成の調整によってこの発光ピークは変動する。したがって、組成の質量比を制御することで意図的に発光ピークを変位させることもできる。

[0031] 実施の形態1の蛍光体は、一般式が$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b:Eu^{2+}$（6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、a＝x＋y＋1＋2z－b／2、1．0≦b≦1．9）、または$M_xEu_yMgSi_zAl_wO_aX_b$（6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、a＝x＋y＋1＋2z＋（3／2）w－b／2、1．0≦b≦1．9である。）、または$M_xEu_yMgSi_zAl_wO_aX_bN_c$（6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、a＝x＋y＋1＋2z＋（3／2）w－b／2－（3／2）c、1．0≦b≦1．9、0≦c≦3．0である。）で示される。MはCa、Sr、Ba、Zn、Mnから選択される少なくとも1種の元素であり、好ましくはCaとする。または、Caの一部をMn、Sr、Baで置換したものも使用することができる。XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、好ましくはClである。ただし、Clの一部をF、Br、Iで置換されたものも使用することができる。また、Euはユーロピウム、Mgはマグネシウム、Siはケイ素、Alはアルミニウム、Oは酸素、Nは窒素であり、Siの一部をGe、Snで置換したものも採用できる。さらに、実施の形態1における蛍光体は、希土類であるEuが発光中心となる。ただ、Euのみに限定されず、その一部を他の希土類金属やアルカリ土類金属に置き換えて、Euと共賦活させたものも使用できる。また酸素の一部を窒素で置換したものも使用できる。

[0032] また、この蛍光体には、フラックスとして種々の添加元素や、必要に応じてホウ素が含有されることもある。これにより、固相反応を促進させて均一な大きさの粒子を形成することが可能となる。なお、蛍光体の組成比は、最終生成物における元素分析値より決定したものであって、仕込み量から類推した組成比とは異なる。

[0033] また、本発明の実施の形態に係る蛍光体は、近紫外線乃至可視光の短波長側領域の光を吸収して、励起光の発光ピーク波長よりも長波長側に蛍光体の発光ピーク波長を有する。本明細書において、紫外線領域から可視光の短波長領域は、特に限定されないが250～485nmの領域をいう。特に、290nm～470nmの範囲が好ましい。より好ましくは、視感度特性の低い340nm～420nmの範囲である。

[0034] また蛍光体は、少なくとも一部が結晶を有することが好ましい。例えばガラス体(非晶質)は構造がルーズなため、蛍光体中の成分比率が一定せず色度ムラを生じる虞がある。したがって、これを回避するため生産工程における反応条件を厳密に一様になるよう制御する必要が生じる。一方、実施の形態1に係る蛍光体は、ガラス体でなく結晶性を有する粉体あるいは粒体とできるため、製造及び加工が容易である。また、この蛍光体は有機媒体に均一に溶解でき、発光性プラスチックやポリマー薄膜材料の調整が容易に達成できる。具体的に、実施の形態1に係る蛍光体は、少なくとも50重量%以上、より好ましくは80重量%以上が結晶を有している。これは、発光性を有する結晶相の割合を示し、50重量%以上、結晶相を有しておれば、実用に耐え得る発光が得られるため好ましい。ゆえに結晶相が多いほど良い。これにより、発光輝度を高くすることができ、かつ加工性が高まる。

[0035] (粒径)

発光装置に搭載することを考慮すれば、蛍光体の粒径は2μm～100μmの範囲が好ましく、より好ましくは5μm～50μmとする。また、この平均粒径値を有する蛍光体が、頻度高く含有されていることが好ましい。さらに、粒度分布においても狭い範囲に分布しているものが好ましい。粒径、及び粒度分布のバラツキが小さく、光学的に優れた特徴を有する粒径の大きな蛍光体を用いることにより、より色ムラが抑制され、良好な色調を有する発光装置が得られる。したがって、上記の範囲の粒径を有する蛍光体であれば、光の吸収率及び変換効率が高い。一方、2μmより小さい粒

径を有する蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。

[0036] （製造方法）

以下に、実施の形態1に係る蛍光体の製造方法について説明する。蛍光体は、その組成に含有される元素の単体や酸化物、炭酸塩あるいは窒化物などを原料とし、各原料を所定の組成比となるように秤量する。ただし、実施の形態1に係る蛍光体は、その製造工程中に一部の元素が飛散あるいは溶出してしまうため、これを考慮して、最終生成物における組成比とは異なる仕込比でもって出発原料を秤取する。したがって、本明細書では双方の比率を区別するため、「蛍光体組成比」とは、最終化合物状の蛍光体における各元素のモル比であって、実際の蛍光体の元素分析結果より算出したものを示す。一方、「仕込み組成比」とは、蛍光体の構成元素を含む原料における、各元素のモル比を指す。

[0037] 具体的に、原料混合物中のM量、Eu量、Mg量、Si量、X量の仕込み組成比が、M:Eu:Mg:Si:X＝(6．5～7．5):(0．5～1．5):1:4:(1．5～2．5)の関係を満たすように各原料を秤量する。または、これらの原料にさらにフラックスなどの添加材料を適宜加え、混合機を用いて湿式又は乾式で混合する。混合機は工業的に通常用いられているボールミルの他、振動ミル、ロールミル、ジェットミルなどの粉砕機を用いて粉砕して比表面積を大きくすることもできる。また、粉末の比表面積を一定範囲とするために、工業的に通常用いられている沈降槽、ハイドロサイクロン、遠心分離器などの湿式分離機、サイクロン、エアセパレータなどの乾式分級機を用いて分級することもできる。

[0038] 上記の混合した原料をSiC、石英、アルミナ、BN等の坩堝に詰め、N_2、H_2の還元雰囲気中にて焼成を行う。焼成雰囲気はアルゴン雰囲気、アンモニア雰囲気なども使用することができる。焼成は1000から1250℃の温度で1から30時間行う。

[0039] 焼成されたものを粉砕、分散、濾過等して目的の蛍光体粉末を得る。固液分離は濾過、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離、デカンテーションなどの工業的に通常用いられる方法により行うことができる。乾燥は、真空乾燥機、熱風加熱乾燥機、コニカルドライヤー、ロータリーエバポレーターなどの工業的に通常用いられる装置により行うことができる。

[0040] 蛍光体原料に関して、蛍光体組成のSiは、酸化物、窒化物化合物を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、SiO_2、Si_3N_4、$Si(NH_2)_2$、Mg_2Siなどである。一方、Si単体のみを使用して、安価で結晶性の良好な蛍光体ともできる。原料のSiの純度は、2N以上のものが好ましいが、Li、Na、K、B、Cuなどの異なる元素が含有されていてもよい。さらに、Siの一部をAl、Ga、In、Tlで置換することもできる。また、蛍光体組成のSiをGe、Sn、Ti、Zr、Hfに置換してもよい。

[0041] アルカリ土類のMg、Ca、Sr、Baはハロゲン塩と酸化物、炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩などを組み合わせて、所定のハロゲン比率となるように使用することができる。また、ハロゲンを導入する場合、アルカリ土類のハロゲン塩の変わりにハロゲンを含むアンモニウム塩を用いることができる。

[0042] 一方、蛍光体組成のAlは、好ましくは単独で使用されるが、その一部を第III族元素のGaやIn、V、Cr、Coで置換することもできる。ただ、Alのみを使用して、安価で結晶性の良好な蛍光体となる。ただ、Alの窒化物、Alの酸化物を利用しても良い。具体的には窒化アルミニウムAlN、酸化アルミニウムAl_2O_3を使用できる。これらの原料は精製したものを用いる方が良いが、市販の物を用いても良く、これにより工程を簡易化できる。

[0043] さらに、賦活剤のEuは、好ましくは単独で使用されるが、ハロゲン塩、酸化物、炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩などを使用することができる。また、Euの一部を、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等で置換してもよい。また、Euを必須とする混合物を使用する場合、所望により配合比を変えることができる。このようにEuの一部を他の元素で置換することで、他の元素は、共賦活として作用する。これより色調を変化させることができ、発光特性の調整を行うことができる。ユーロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つが、実施の形態1の蛍光体では、Eu^{2+}を賦活剤として用いる。

[0044] また、原料としてEuの化合物を使用しても良い。この場合、原料は精製したものを用いる方が良いが、市販の物を用いても良い。具体的にはEuの化合物として酸化ユーロピウムEu_2O_3、金属ユーロピウム、窒化ユーロピウムなども使用可能である。また

、原料のEuは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユーロピウムは、高純度のものが好ましく、また市販のものも使用することができる。

[0045] さらに必要に応じて加える元素は、通常、酸化物、若しくは水酸化物で加えられるが、これに限定されるものではなく、メタル、窒化物、イミド、アミド、若しくはその他の無機塩類でも良く、また、予め他の原料に含まれている状態でも良い。また、各々の原料は、平均粒径が約0．1μm以上15μm以下、より好ましくは約0．1μmから10μmの範囲であることが、他の原料との反応性、焼成時及び焼成後の粒径制御などの観点から好ましく、上記範囲以上の粒径を有する場合は、アルゴン雰囲気中若しくは窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行うことで達成できる。

[0046] また、原料は精製したものが好ましい。これにより、精製工程を必要としないため、蛍光体の製造工程を簡略化でき、安価な蛍光体を提供することができるからである。

実施例

[0047] 実施例1～12では実施の形態1の蛍光体の例として、$Ca_x Eu_y MgSi_z O_a Cl_b$（ただし、6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、a＝x＋y＋1＋2z－b／2）で示されるクロロシリケート蛍光体について、マグネシウム元素に対する塩素元素のモル比を、1．0≦Cl／Mg≦1．9の範囲で変化させ、各々の蛍光体組成比における発光特性及び塩素溶出量を測定した。また、全ての実施例において、原料は$CaCO_3$、Eu_2O_3、MgO、SiO_2、$CaCl_2$を共通して使用し、この原料の仕込み組成比を以下の各条件になるよう秤量して、実施例1～12の蛍光体をそれぞれ得た。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための蛍光体およびその製造方法を例示するものであって、本発明は蛍光体及びその製造方法を下記のものに特定しない。

[0048] （実施例1）

実施例1では、仕込み組成比において、$CaCO_3$:Eu_2O_3:MgO:SiO_2:$CaCl_2$＝6．25:0．25:1:4:1．25（Ca:Cl:Mg:Si:Eu＝7．5:2．5:1:4:0．5）となるように各原料を秤量する。

具体的には、実施例1の蛍光体原料として以下の粉末を計量した。ただし、各蛍光体原料の純度を100％と仮定している。

炭酸カルシウム($CaCO_3$)・・・・110．42g

酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)・・・・15．54g

酸化マグネシウム(MgO)・・・7．12g

酸化ケイ素(SiO_2)・・・・42．40g

塩化カルシウム($CaCl_2$)・・・・24．52g

秤取した原料をボールミルによって乾式で十分に混合し、さらに坩堝に詰め、還元雰囲気中にて1150℃で5時間焼成する。焼成されたものを粉砕及び湿式分散を行い蛍光体粉末を得た。生成後の蛍光体組成比はCa:Cl:Mg:Si:Eu＝7．65:1．84:1．00:4．30:0．50となり、Clの含有量が7．5wt％であった。また、蛍光体の生成における反応式の例を下記の化1に示す。

[0049] [化1]

$$6.25CaCO_3+1.25CaCl_2+0.25Eu_2O_3+MgO+4SiO_2 \rightarrow Ca_{7.5}Eu_{0.5}MgSi_4O_{16-x}Cl_{2-y}+6.25CO_2+0.125O_2+zCl$$

[0050] ただし、上記の化学式は、分析値から求められる組成式を基準にした理論式であり、実際の生成物では酸素または塩素の一部が除去されて組成比が多少変化することもある。したがってx、yは分析値と実組成とのズレを、またzは塩素の飛散分をそれぞれ示す。

[0051] （実施例2～12、比較例1）

表1に示したそれぞれの仕込み組成比でもって原料を秤量する以外は、実施例1と同様に行い、実施例2～12及び比較例1の蛍光体を得た。また、生成後の各蛍光体において元素分析より決定された蛍光体組成比を、表1に併せて表記する。

[0052] [表1]

実施例番号	仕込み組成比					分析値より求めた組成比(Mg基準)				
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Ca	Cl	Mg	Si	Eu
比較例1	8.5	3	1	4	0.5	7.58	1.98	1.00	4.02	0.42
実施例1	7.5	2.5	1	4	0.5	7.65	1.84	1.00	4.30	0.50
実施例2	7.3	2.5	1	4	0.5	7.20	1.67	1.00	4.01	0.50
実施例3	7.13	2.5	1	4	0.5	6.85	1.50	1.00	3.94	0.49
実施例4	7.5	2.25	1	4	0.5	7.51	1.82	1.00	4.06	0.49
実施例5	7.3	2.25	1	4	0.5	7.36	1.70	1.00	4.09	0.50
実施例6	7.13	2.25	1	4	0.5	6.97	1.51	1.00	4.07	0.50
実施例7	7	2.25	1	4	0.5	6.91	1.44	1.00	4.13	0.50
実施例8	7.3	2	1	4	0.5	7.44	1.75	1.00	4.15	0.50
実施例9	7.1	2	1	4	0.5	7.34	1.65	1.00	4.15	0.51
実施例10	7	2	1	4	0.5	7.08	1.53	1.00	4.04	0.51
実施例11	7	1.75	1	4	0.5	7.03	1.37	1.00	4.15	0.50
実施例12	7	1.5	1	4	0.5	7.01	1.28	1.00	4.10	0.51

[0053] 実施例のクロロシリケート蛍光体は、マグネシウム元素に対する塩素元素のモル比を1．0≦Cl／Mg≦1．9の範囲に限定するものであるが、この蛍光体組成は、表1の仕込み組成比でもって達成される。仕込み組成比と生成後の蛍光体組成比に変化が生じるのは、製造工程中に構成元素が飛散または溶出するためと考えられる。例えば、比較例1の蛍光体は、文献等に公知の一般的なクロロシリケートであり、塩素の仕込み組成比は、目標とする蛍光体組成比の「2」よりも1．5倍多く規定され「3」とすることが通常の知見である。このように蛍光体内にハロゲン元素を含有することで電荷のバランスが良好になる。これに対して実施例に係る蛍光体では、塩素の仕込み組成比を1．5ないし2．5に抑え、さらにカルシウムも6．5ないし7．5として、比較例1の仕込み組成比よりも低減させている。

[0054] また、実施例1～12における生成後の蛍光体の元素分析値(wt%)を以下の表2に示す。各実施例における塩素元素の分析値は、5．0wt%以上8．0wt%以下であった。ただし、後述の実施例に掲載されるようにユーロピウムの組成量を増加させる場合、あるいは塩素の一部を他のハロゲン元素に置換する場合、さらには各種の添加物を混合させる場合などを考慮すると、塩素の含有量は相対的に減少し、すなわち表2における下限値を遙かに下回って僅かとできる。したがって生成後の蛍光体における塩素元素の含有量は上限を8．0wt%とし下限については種々の変更が可能

である。

[0055] [表2]

実施例番号	分析値(wt%)				
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu
比較例1	35	8.1	2.8	13	7.3
実施例1	35.3	7.5	2.8	13.9	8.8
実施例2	35.6	7.3	3	13.9	9.3
実施例3	35	6.8	3.1	14.1	9.5
実施例4	35.9	7.7	2.9	13.6	8.9
実施例5	35.2	7.2	2.9	13.7	9
実施例6	34.5	6.6	3	14.1	9.3
実施例7	34.2	6.3	3	14.3	9.4
実施例8	35.6	7.4	2.9	13.9	9
実施例9	35.1	7	2.9	13.9	9.3
実施例10	35	6.7	3	14	9.5
実施例11	34.8	6	3	14.4	9.3
実施例12	34.7	5.6	3	14.2	9.5

[0056] また、以下の表3は、実施例1～12及び比較例1の各蛍光体における特性を示しており、具体的には粒径、460nm励起における色座標(色調に対応)及び輝度並びにピーク波長、Cl溶出量を示す。ここで「Cl溶出量」とは、蛍光体の構成元素である塩素の溶出量を指し、具体的には比較例1及び実施例1～12で得られるそれぞれの蛍光体を4wt%になるよう脱イオンに撹拌化し、これを80℃に保持したホットプレート上に載せ、24時間撹拌した溶液における塩素の濃度[ppm]を指す。また、各実施例におけるCl溶出量を比較したグラフを図1に示す。

[0057] [表3]

実施例番号	粒径	460nm励起				Cl溶出量
	Dm (μm)	色座標 x	色座標 y	輝度 %	ピーク波長 (nm)	(ppm)
比較例1	15.02	0.217	0.659	100	515	8400
実施例1	13.16	0.252	0.661	138.6	522	620
実施例2	13.42	0.263	0.660	140.4	524	370
実施例3	13.89	0.261	0.659	133.7	523	570
実施例4	12.4	0.259	0.660	143.2	523	390
実施例5	15.56	0.257	0.659	140.0	523	490
実施例6	17.06	0.251	0.659	128.3	521	810
実施例7	19.15	0.249	0.659	129.2	521	1500
実施例8	14.53	0.263	0.658	138.9	524	300
実施例9	15.22	0.261	0.659	134.9	524	420
実施例10	15.68	0.261	0.658	133.3	523	620
実施例11	15.9	0.264	0.658	132.7	524	250
実施例12	16.24	0.263	0.658	134.3	523	190

[0058] 表3及び図1より、実施例1～12の蛍光体は、比較例1に比して塩素の溶出量が著しく減少していることが判る。具体的には、1500ppm以下であって、これは比較例の8400ppmと比して1／5以下、18％以下に相当する。したがって、蛍光体に含有される塩素の溶出に起因する、隣接する部材のハロゲン化の抑制効果は顕著となる。これは、仕込み組成比における塩素元素のモル比を上記の範囲に限定し、焼成時に過剰の塩素を低減させることで、蛍光体組成比における塩素元素のモル比を1．0≦Cl／Mg≦1．9、又は／かつ蛍光体における塩素の含有量を8．0wt％以下としたものである。すなわち、化合物に含まれる塩素のモル比を理論値より少なくできる。塩素が理論値より少ない結晶構造中では、Clサイトにおいて部分的に欠損が生じていると推考される。ひいては塩素の減少により塩素が結晶中に安定化されてCl溶出量が低減したと考えられる。

[0059] また表3に示すように、実施例の蛍光体では比較例と比べて輝度においても大きく改善し、具体的には約3割以上の改善が見られた。したがって、塩素の蛍光体組成比を上記に限定した実施例の蛍光体は、比較例1に比して発光特性及びCl溶出量の観点から優位であることが認識される。

[0060] （粒径）

また表3に示すように、実施例の蛍光体における平均粒径は5μm以上50μm以

下であった。粒径は、コールターカウンターにおける電気抵抗法で得られる平均粒径を指す。具体的には、リン酸ナトリウム溶液に蛍光体を分散させ、アパーチャーチューブの細孔を通過する時に生じる電気抵抗をもとに粒径を求める。

[0061] また表3に示すように、実施例の蛍光体の発光ピークは、比較例1の蛍光体の発光ピークよりも長波長化されている。具体的には、比較例1の蛍光体の発光ピークが515nmの波長を有しているのに対し、実施例の蛍光体の発光ピークは6nm以上長波長化されている。さらに図2は、比較例1及び実施例1～5の蛍光体において460nmで励起した際の発光スペクトルを同一のグラフ上に併記したものであり、図3～図8は、図2に記載された比較例1、実施例1～5の蛍光体における、個々の発光スペクトルをそれぞれ示す。図2に示すように、実施例1～5の発光スペクトルは、そのスペクトル形状を略同一としており、発光ピークは495nm以上548nm以下に位置する。また、実施例の発光スペクトルは出力エネルギーに関して改善されており、また比較例1と比して長波長側に変位している。特に実施例の発光スペクトルでは図2～図8に示すように、そのピーク値が525nm付近であって、これは、比較例1と比較して、白色を構成する三波長用スペクトルのG成分における、理想的なピーク値525nm～540nmに近接している。すなわち、三波長用の発光装置(R・G・Bの混色により白色を再現可能な発光装置)に、実施例の蛍光体を採用することで、有効なG成分を担うことができ、発光特性に優れた白色光を得られる。

[0062] さらに図9は、比較例1及び実施例1～5の蛍光体における反射スペクトルを、同一のグラフ上に併記したものである。また図10～図15は、図9に記載された比較例1、実施例1～5の蛍光体における、個々の反射スペクトルをそれぞれ示す。さらに図16は、比較例1及び実施例1～5の蛍光体における励起スペクトルを、同一のグラフ上に併記したものであり、図17～図22は比較例1、実施例1～5の蛍光体における個々の励起スペクトルをそれぞれ示す。加えて、図23～図27は、比較例1、実施例1、2、4、5に係る蛍光体の1000倍拡大写真をそれぞれ示す。

[0063] (比較例2～5)

次に比較例2～5として、蛍光体原料の炭酸カルシウムの一部を炭酸ストロンチウムあるいは炭酸バリウムに置き換え、下記の表4に記載される仕込み組成比になるよう

各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。得られた比較例2～5の各蛍光体は、組成元素であるCaの一部がSrあるいはBaで置換されており、実施例1～12の蛍光体と比較して色目の変化が見られた。表4には、分析値より求めたMgを基準とする組成比も示す。表4より、比較例2～5の各蛍光体の組成は、実施例1～12の蛍光体の組成と比較して、ハロゲンの量が少ないことがわかる。また表5に、各比較例の分析値(wt%)と、460nmで励起した際の発光特性を示す。このように、蛍光体組成中のハロゲンが、少なすぎると特性が悪くなることが判明した。

[0064] [表4]

実施例番号	仕込み組成比							分析値より求めた組成比(Mg基準)						
	Ca	Cl	Sr	Ba	Mg	Si	Eu	Ca	Cl	Sr	Ba	Mg	Si	Eu
比較例2	6.5	2.5	1	0	1	4	0.5	5.88	0.08	0.50	-	1.00	4.01	0.51
比較例3	5.5	2.5	2	0	1	4	0.5	5.47	0.13	1.19	-	1.00	4.07	0.51
比較例4	6.5	2.5	0	1	1	4	0.5	6.14	0.01	-	0.09	1.00	3.92	0.48
比較例5	5.5	2.5	0	2	1	4	0.5	5.55	(0.00)	-	0.48	1.00	3.80	0.48

[0065] [表5]

実施例番号	分析値(wt%)							460nm励起			
	Ca	Cl	Sr	Ba	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
比較例2	31.1	0.4	5.7	-	3.2	14.9	10.2	0.323	0.616	36.6	539
比較例3	27.5	0.6	13.0	-	3.0	14.3	9.7	0.325	0.616	28.7	533
比較例4	34.6	0.0	-	1.7	3.4	15.5	10.2	0.324	0.607	18.7	533
比較例5	30.8	(0.0)	-	9.1	3.4	14.8	10.1	0.386	0.576	14.1	545

[0066] (実施例13～16、比較例6～7)

次に実施例13～16、比較例6～7では、実施例1の蛍光体を製造する過程において、塩化カルシウムを臭化カルシウムまたはフッ化カルシウムに置き換え、下記の表6に記載される仕込み組成比になるよう各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。実施例13～16の各蛍光体では、表7に記載の通り、塩素の一部ないし全部をフッ素あるいは臭素で置換することにより、460nmで励起された際の発光スペクトルを長波長側へとシフトできることが確認された。なお仕込み段階で塩素を含まない比較例6、7では輝度の低下が見られた。

[0067] [表6]

実施例番号	仕込み組成比							分析値より求めた組成比(Mg基準)						
	Ca	Cl	Br	F	Mg	Si	Eu	Ca	Cl	Br	F	Mg	Si	Eu
実施例13	7.5	2.25	0	0.25	1	4	0.5	7.03	1.42	−	0.24	1.00	4.00	0.61
実施例14	7.5	1.75	0	0.75	1	4	0.5	7.21	0.88	−	0.73	1.00	4.14	0.63
実施例15	7.5	2.25	0.25	0	1	4	0.5	6.95	1.39	0.04	−	1.00	4.10	0.48
実施例16	7.5	1.75	0.75	0	1	4	0.5	6.06	0.77	0.08	−	1.00	3.85	0.46
比較例6	7.5	0	0	2.5	1	4	0.5	7.82	0.07	−	2.10	1.00	4.14	0.52
比較例7	7.5	0	2.5	0	1	4	0.5	6.36	0.02	0.04	−	1.00	4.24	0.49

[0068] [表7]

実施例番号	分析値(wt%)							460nm励起			
	Ca	Cl	Br	F	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例13	33.6	6.0	−	0.54	2.9	13.4	11.1	0.297	0.631	85.2	522
実施例14	33.3	3.6	−	1.6	2.8	13.4	11.0	0.318	0.614	59.6	524
実施例15	34.4	6.10	0.40	−	3.0	14.2	9.0	0.247	0.663	125.8	521
実施例16	31	3.50	0.86	−	3.1	13.8	9.0	0.243	0.664	114.5	520
比較例6	36.1	0.27	−	4.6	2.8	13.4	9.1	0.411	0.554	13.5	545
比較例7	32.5	0.10	0.41	−	3.1	15.2	9.5	0.341	0.585	35.9	528

[0069] (実施例17～20)

さらに、実施例17～20では、実施例1に係る蛍光体の合成条件において、焼成温度を1170℃に変更した以外は同様の製造方法にて合成を行った。また、各原料の仕込み組成比は以下の表8に記載の通りであり、また得られた各蛍光体における発光特性を表9に併記する。実施例17～20では、カルシウムに対するユーロピウムの仕込み組成比を種々に変化させることで、460nmで励起された際の発光スペクトルにおいて、輝度の向上とともに長波長側へのシフト制御が可能であることを確認した。

[0070] [表8]

実施例番号	仕込み組成比					分析値より求めた組成比(Mg基準)				
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Ca	Cl	Mg	Si	Eu
実施例17	7.5	2.5	1	4	0.5	7.44	1.75	1.00	4.06	0.53
実施例18	7.4	2.5	1	4	0.6	7.07	1.68	1.00	3.97	0.63
実施例19	7.3	2.5	1	4	0.7	6.97	1.59	1.00	4.05	0.78
実施例20	7.2	2.5	1	4	0.8	7.00	1.56	1.00	4.26	1.03

[0071] [表9]

実施例番号	分析値(wt%)					460nm励起			
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例17	35.6	7.4	2.9	13.6	9.6	0.257	0.664	143.1	523
実施例18	33.8	7.1	2.9	13.3	11.5	0.270	0.662	140.0	525
実施例19	32.2	6.5	2.8	13.1	13.7	0.282	0.659	132.8	527
実施例20	30.0	5.9	2.6	12.8	16.8	0.293	0.653	118.8	529

[0072] (実施例21～25)

実施例21～25では、実施例1の蛍光体を製造する過程において、酸化ケイ素(SiO_2)を窒化ケイ素(Si_3N_4)に置き換え、下記の表10に記載される仕込み組成比になるよう各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。実施例21～25の各蛍光体では、表11に記載の通り、酸素の一部を窒素で置換しており、実施例1と同等の輝度を有していることが確認された。

[0073] [表10]

実施例番号	仕込み組成比						分析値より求めた組成比(Mg基準)				
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	N	Ca	Cl	Mg	Si	Eu
実施例21	7.5	2.5	1	4	0.5	0.53	7.30	1.73	1.00	4.00	0.50
実施例22	7.5	2.5	1	4	0.5	1.07	7.30	1.71	1.00	4.06	0.50
実施例23	7.5	2.5	1	4	0.5	1.60	7.26	1.73	1.00	3.97	0.50
実施例24	7.5	2.5	1	4	0.5	2.13	7.17	1.68	1.00	4.03	0.50
実施例25	7.5	2.5	1	4	0.5	2.67	7.08	1.69	1.00	3.95	0.47

[0074] [表11]

実施例番号	分析値(wt%)					460nm励起			
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例21	34.9	7.3	2.9	13.4	9.1	0.249	0.661	141.3	522
実施例22	34.9	7.25	2.9	13.6	9	0.250	0.661	140.4	522
実施例23	34.7	7.3	2.9	13.3	9	0.250	0.661	139.8	522
実施例24	34.3	7.1	2.9	13.5	9	0.245	0.660	132.7	521
実施例25	35	7.4	3	13.7	8.8	0.256	0.658	128.9	522

[0075] (実施例26～28)

実施例26～28では、実施例1の蛍光体を製造する過程において、酸化ケイ素(Si

O_2)を窒化アルミニウム(AlN)に置き換え、下記の表12に記載される仕込み組成比になるよう各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。実施例26～28の各蛍光体では、表13に記載の通り、Siの一部がAlに置換されており、更に酸素の一部が窒素で置換されている。実施例1と同等の輝度を有していることが確認された。

[0076] [表12]

実施例番号	仕込み組成比							分析値より求めた組成比(Mg基準)					
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Al	N	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Al
実施例26	7.5	2.5	1	3.96	0.5	0.04	0.04	7.30	1.75	1.00	3.97	0.50	0.04
実施例27	7.5	2.5	1	3.92	0.5	0.08	0.08	7.32	1.75	1.00	4.00	0.50	0.08
実施例28	7.5	2.5	1	3.8	0.5	0.2	0.2	7.21	1.75	1.00	3.91	0.49	0.21

[0077] [表13]

実施例番号	分析値(wt%)						460nm励起			
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Al	色座標 x	色座標 y	輝度 (%)	ピーク波長 (nm)
実施例26	34.9	7.4	2.9	13.3	9	0.14	0.248	0.663	136.0	521
実施例27	35	7.4	2.9	13.4	9	0.25	0.249	0.661	131.0	521
実施例28	34.5	7.4	2.9	13.1	8.8	0.66	0.253	0.654	107.1	521

[0078] (実施例29～32)

さらに実施例29～32として、賦活剤であるEuの量を実施例17～20よりも少なくした蛍光体を作成した。ここでも表14に記載される仕込み組成比となるように各原料を秤量し、実施例17～20と同様の製造方法を施した。得られた実施例29～32の各蛍光体を460nmで励起した際の発光特性を表15に示す。この表に示すように、実施例17～20と比較して発光ピークが短波長側にシフトした。

[0079] [表14]

実施例番号	仕込み組成比					分析値より求めた組成比(Mg基準)				
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Ca	Cl	Mg	Si	Eu
実施例29	7.9	2.5	1	4	0.1	7.73	1.77	1.00	4.02	0.11
実施例30	7.8	2.5	1	4	0.2	7.78	1.78	1.00	4.10	0.22
実施例31	7.7	2.5	1	4	0.3	7.53	1.82	1.00	4.18	0.32
実施例32	7.6	2.5	1	4	0.4	7.49	1.77	1.00	4.12	0.41

[0080] [表15]

実施例番号	分析値(wt%)					460nm励起			
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例29	39.5	8	3.1	14.4	2.1	0.170	0.652	85.7	510
実施例30	38.5	7.8	3	14.2	4.1	0.189	0.658	107.5	511
実施例31	36.0	7.7	2.9	14.0	5.8	0.211	0.662	121.9	514
実施例32	35.8	7.5	2.9	13.8	7.4	0.229	0.662	128.0	517

[0081] （実施例33～36）

さらに実施例33～36として、実施例17の蛍光体を製造する過程において、蛍光体原料の炭酸カルシウムの一部を炭酸マンガンに置き換え、表16に記載される仕込み組成比となるように各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。仕込み量のMg量を基準として組成比を計算した。また、実施例33～36の蛍光体において、460nmで励起した際の発光特性を表17に併記すると共に、その発光スペクトルを図37に示す。得られた実施例33～36の各蛍光体は、組成元素であるCaの一部がMnで置換されており、表17に示すようにEuのみで付活した場合よりも発光ピークを長波長化できた。Caの一部をMnで置換する量は、Caに対してMnが0．0001％以上10％以下であることが好ましく、より好ましくは0．01％以上1％以内である。

[0082] （実施例37～40）

さらにまた実施例37～40として、実施例17の蛍光体を製造する過程において、蛍光体原料の酸化マグネシウムの一部を炭酸マンガンに置き換え、表16に記載される仕込み組成比となるように各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。また、実施例37～40の蛍光体において、460nmで励起した際の発光特性を表17に併記すると共に、その発光スペクトルを図38に示す。得られた実施例37～40の各蛍光体は、組成元素であるMgの一部がMnで置換されており、表17に示すように実施例33～36の蛍光体よりも概ね発光ピークを長波長化できた。特に実施例38～40に長波長化の効果が顕著であった。また、Mgの一部をMnで置換することにより、発光スペクトルの半値幅を狭くすることができた。Mgの一部をMnで置換する量は、Mgに対してMnが0．01％以上50％以下であることが好ましく、より好ましくは0．1％以上30％以内であり、さらに好ましくは1％以上20％以内である。

[0083] [表16]

実施例番号	仕込み組成比						分析値より求めた組成比(Mg基準)					
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Mn	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Mn
実施例33	7.45	2.5	1	4	0.5	0.05	7.05	1.62	1.00	3.98	0.47	0.004
実施例34	7.4	2.5	1	4	0.5	0.10	7.16	1.60	1.00	4.01	0.48	0.007
実施例35	7.3	2.5	1	4	0.5	0.20	7.20	1.55	1.00	4.07	0.48	0.019
実施例36	7.2	2.5	1	4	0.5	0.30	7.12	1.51	1.00	4.07	0.49	0.047
実施例37	7.5	2.5	0.95	4	0.5	0.05	7.45	1.79	0.98	4.17	0.50	0.02
実施例38	7.5	2.5	0.9	4	0.5	0.10	7.88	1.90	0.96	4.42	0.53	0.04
実施例39	7.5	2.5	0.8	4	0.5	0.20	8.32	1.89	0.93	4.66	0.56	0.07
実施例40	7.5	2.5	0.7	4	0.5	0.30	9.30	1.88	0.90	5.15	0.62	0.10

[0084] [表17]

実施例番号	分析値(wt%)						460nm励起			
	Ca	Cl	Mg	Si	Eu	Mn	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例33	34.9	7.1	3.0	13.8	8.9	0.03	0.262	0.661	134.6	523
実施例34	35.4	7	3.0	13.9	9	0.05	0.270	0.657	130.4	523
実施例35	35.6	6.8	3.0	14.1	9	0.13	0.284	0.649	122.5	525
実施例36	35.2	6.6	3.0	14.1	9.2	0.32	0.306	0.637	112.2	535
実施例37	35.2	7.5	2.8	13.8	9	0.15	0.285	0.646	126.1	524
実施例38	35.1	7.5	2.6	13.8	9	0.23	0.300	0.648	138.4	543
実施例39	35.4	7.1	2.4	13.9	9	0.41	0.326	0.635	121.6	547
実施例40	35.8	6.4	2.1	13.9	9	0.53	0.337	0.629	112.3	547

[0085] (実施例41～48)

さらに実施例41～48として、蛍光体原料の炭酸カルシウムの一部を炭酸ストロンチウムあるいは炭酸バリウムに置き換え、下記の表18に記載される仕込み組成比になるよう各原料を秤量し、実施例1と同様の製造方法を施した。得られた実施例41～48の各蛍光体は、組成元素であるCaの一部がSrあるいはBaで置換されている。Sr、Baの置換量は、Caに対して13%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下であり、さらに好ましくは6%以下である。また、表18には実施例41～48の発光特性を併記しており、460nmで励起された際の発光スペクトルにおいて、実施例1と同等の輝度が得られた。

[0086] [表18]

実施例番号	仕込み組成比							460nm励起			
	Ca	Cl	Sr	Ba	Mg	Si	Eu	色座標x	色座標y	輝度(%)	ピーク波長(nm)
実施例41	7.45	2.5	0.05	0	1	4	0.5	0.256	0.665	137.4	523
実施例42	7.4	2.5	0.1	0	1	4	0.5	0.257	0.665	135.8	523
実施例43	7.3	2.5	0.2	0	1	4	0.5	0.258	0.665	136.7	523
実施例44	7.1	2.5	0.4	0	1	4	0.5	0.258	0.667	126.7	523
実施例45	7.45	2.5	0	0.05	1	4	0.5	0.253	0.665	125.5	522
実施例46	7.4	2.5	0	0.1	1	4	0.5	0.254	0.665	119	523
実施例47	7.3	2.5	0	0.2	1	4	0.5	0.255	0.664	115.5	523
実施例48	7.1	2.5	0	0.4	1	4	0.5	0.254	0.661	101.2	522

[0087] （発光装置）

次に、実施の形態1の蛍光体を波長変換部材として利用した発光装置について説明する。発光装置には、例えば蛍光ランプ等の照明器具、ディスプレイやレーダ等の表示装置、液晶用バックライト等が挙げられる。以下の実施の形態では、励起光源として近紫外から可視光の短波長領域の光を放つ発光素子を備えた発光装置を例に挙げる。発光素子は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、発光素子は半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特長を有する。また、発光素子と、発光特性に優れたクロロシリケート蛍光体とを組み合わせた発光装置であることが好ましい。

[0088] 励起光源は視感度特性の低い紫外線領域に主発光ピークを持つものが好ましい。人間の目の感じ方と光の波長には視感度特性による関係が成り立ち、555nmの光の視感度が最も高く、短波長及び長波長に向かうほど視感度が低下する。例えば、励起光源として使用する紫外線領域の光は、視感度の低い部分に属し、実質上使用する蛍光物質の発光色によって発光装置の発光色が決定される。また、投入電流の変化等に伴う発光素子の色ズレが生じた場合でも、可視光領域に発光する蛍光物質の色ズレが極めて小さく抑えられるため、結果として色調変化の少ない発光装置を提供することができる。紫外線領域は一般に380nm若しくは400nmよりも短波長のものをいうが、視感度的に420nm以下の光は殆ど見えないため、色調に大きく影響

を及ぼさないためである。また、長波長の光よりも短波長の光の方が、エネルギーが高いためである。

[0089] また、以下の実施の形態では、可視光の短波長側の領域に主発光ピークを持つ励起光源を用いることもできる。励起光源を蛍光物質入りのコーティング部材で覆う発光装置では、励起光源から出射された光が蛍光物質に吸収されずに透過し、この透過した光がコーティング部材から外部に放出される。励起光源に可視光の短波長側の光を用いると、この外部に放射される光を有効に利用することができる。よって発光装置から出射される光の損失を少なくすることができ、高効率の発光装置を提供することができる。このことから、本実施の形態は420nmから500nmまでに主発光ピークを持つ励起光源を使用することもできる。この場合は青色に発光することができる。また、比較的波長の短い光を使用しないため、人体に有害性が小さい発光装置を提供することができる。

[0090] ただ、励起光源として、半導体発光素子以外に、既存の蛍光灯に使用される水銀灯等、紫外から可視光の短波長領域に発光ピーク波長を有する励起光源等を適宜利用できる。また、本明細書における発光素子とは、可視光を発する素子のみならず、近紫外光や遠紫外光などを発する素子をも包含する。さらに「主面」とは、パッケージ、リード電極等、発光装置の各構成部材の表面について、半導体発光素子の光が取り出される発光面側の面のことをいう。

[0091] 発光素子を搭載した発光装置には、砲弾型や表面実装型など種々の形式がある。一般に砲弾型とは、外面を構成する樹脂の形状を砲弾型に形成したものを指す。また表面実装型とは、凹状の収納部内に発光素子及び樹脂を充填して形成されたものを示す。以下に各種の発光装置を例示する。

[0092] (実施の形態2)

図28は、実施の形態2に係る発光装置60であって、図28(a)は発光装置60の斜視図を、図28(b)は(a)のXXVIIIB－XXVIIIB'線における発光装置60の断面図をそれぞれ示す。発光装置60は、表面実装型の1種であるサイドビュー型の発光装置である。サイドビュー型とは、発光装置の載置面に隣接した側面側から発光するタイプの発光装置であって、より薄型とできる。

[0093] 具体的に図28の発光装置60は、凹部14と、この凹み内部に収納される発光素子2とを有し、さらに凹部14内は、蛍光体3を含有する樹脂によって充填されている。この凹部14はパッケージ17の一部であって、すなわちパッケージ17は、凹部14と、この凹部14に連結された支持体16とから構成される。図28(b)に示すように、凹部14と支持体16との双方の間には、正負のリード電極15が介在されて、凹部14における発光素子2の載置面を構成している。さらに、リード電極15は、パッケージ17の外面側に露出して、この外形に沿うように設けられている。発光素子2は、凹部14内のリード電極15上に搭載されて電気的に接続されており、このリード電極15を介して外部から電力の供給を受けて発光可能となる。図28(a)は発光装置60を実装した一般的な状態であって、すなわち発光素子2が載置される面と直交する幅広な面を底面として載置されている。上記構造により発光素子の実装面と略平行な方向、すなわち発光装置の載置面と隣接した側面より発光可能な発光装置60とできる。

[0094] 以下、発光装置60を詳細に説明する。パッケージ17は、正負両リード電極15の一端部がパッケージ17に挿入されるように一体成型されている。すなわち、パッケージ17は、主面側に発光素子2を収納することが可能な凹部14を有し、その凹部14の底面には、正のリード電極15の一端部と負のリード電極15の一端部とが互いに分離されて、それぞれの主面が露出するように設けられている。正負のリード電極15の間には、絶縁性の成型材料が充填されている。また、本発明において、発光装置の主面側に形成される発光面の形状は、図28に示されるような矩形状に限定されるものではなく楕円状等としてもよい。種々の形状とすることにより、凹部14を形成するパッケージ側壁部の機械的強度を保持しながら、発光面をできるだけ大きくすることができ、薄型化しても広い範囲に照射可能な発光装置とすることができる。

[0095] また、実施の形態2の発光装置60において正および負のリード電極15は、他端部がパッケージ側面より突出するように挿入されている。該リード電極15の突出した部分は、パッケージ17の主面に対向する裏面側に向かって、または上記主面と垂直をなす実装面側に向かって折り曲げられている。また、凹部14を形成する内壁面の形状は、特に限定されないが、発光素子4を載置する場合、開口側へ内径が徐々に大きくなるようなテーパー形状とすることが好ましい。これにより、発光素子2の端面から

発光される光を効率よく発光観測面方向へ取り出すことができる。また、光の反射を高めるため、凹部の内壁面に銀等の金属メッキを施すなど、光反射機能を有することが好ましい。

[0096] 実施の形態2の発光装置60は、以上のように構成されたパッケージ1の凹部14内に、発光素子4が載置され、凹部内の発光素子4を被覆するように透光性樹脂が充填され、封止部材18が形成される。この透光性樹脂には波長変換部材である蛍光体3が含有されている。透光性樹脂は、シリコーン樹脂組成物を使用することが好ましいが、エポキシ樹脂組成物、アクリル樹脂組成物等の透光性を有する絶縁樹脂組成物を用いることもできる。

[0097] （発光素子）

発光素子は、紫外線領域から可視光領域までの光を発することができる。特に240nm～480nm、一層好ましくは445nm～455nmに発光ピーク波長を有する発光素子を使用し、蛍光物質を効率よく励起可能な発光波長を有する光を発光できる発光層を有することが好ましい。当該範囲の励起光源を用いることにより、発光効率の高い蛍光体を提供することができるからである。また、励起光源に半導体発光素子を利用することによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的衝撃にも強い安定した発光装置を得ることができる。可視光の短波長側領域の光は、主に青色光領域となる。ここで、本明細書における近紫外線から可視光の短波長領域は、240nm～500nm付近の領域をいう。また、以下では発光素子として窒化物半導体発光素子を例にとって説明するが、これに限定されるものではない。

[0098] 具体的に、発光素子はIn又はGaを含む窒化物半導体素子であることが好ましい。なぜなら、実施例1に係るクロロシリケート蛍光体は、495nm～548nm近傍で強く発光するため、該波長域の発光素子が求められているからである。該発光素子は、近紫外から可視光の短波長領域に発光ピーク波長を有する光を放出し、該発光素子からの光により、少なくとも一以上の蛍光体が励起され、所定の発光色を示す。また、該発光素子は発光スペクトル幅を狭くさせることが可能であることから、クロロシリケート蛍光体を効率よく励起することができるとともに、発光装置からは実質的に色調変化に影響を与えることのない発光スペクトルを放出することもできる。

[0099] また、実施の形態2に係る発光素子2では、窒化物半導体素子の一例であるLEDチップを採用している。その他、発光素子2は公知のものを適宜利用できるが、蛍光物質を備えた発光装置とするとき、その蛍光物質を励起する光を発光可能な半導体発光素子が好ましい。このような半導体発光素子として、ZnSeやGaNなど種々の半導体を挙げることができるが、蛍光物質を効率良く励起できる短波長が発光可能な窒化物半導体($In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、$0 \leqq X$、$0 \leqq Y$、$X+Y \leqq 1$)が好適にあげられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。本実施の形態で用いられている発光素子2は、同一面側に正および負の電極が形成されているが、対応する面に正および負の電極がそれぞれ形成されているものであってもよい。また、正および負の電極は、必ずしも1つずつ形成されていなくてもよく、それぞれ2つ以上形成されていてもよい。

[0100] このように発光素子から放出される光を励起光源とすることで、従来の水銀ランプに比して消費電力の低い、効率の良い発光装置を実現できる。また、実施の形態2に係る発光装置は、上述したクロロシリケート蛍光体を使用することができる。

[0101] (蛍光体)

実施の形態2における蛍光体3は、実施の形態1に記載の蛍光体を使用した。蛍光体3は樹脂中にほぼ均一の割合で混合されていることが好ましい。これにより色ムラのない光が得られる。発光装置60から放出される光の輝度及び波長等は、発光装置60内に封止される蛍光体3の粒子サイズ、その塗布後の均一度、蛍光体が含有される樹脂の厚さ等に影響を受ける。具体的には、発光装置60内の部位において、発光素子2から放出される光が、発光装置60の外へ放出されるまでに励起される蛍光体の量やサイズが偏在していれば、色ムラが発生してしまう。また蛍光体粉体において、発光は主に粒子表面で起こると考えられるため、一般的に平均粒径が小さければ、粉体単位重量あたりの表面積を確保でき輝度の低下を回避できる。さらに、小粒蛍光体は光を拡散反射させて発光色の色ムラを防止することも可能である。他方、大粒径蛍光体は光変換効率を向上させる。従って、蛍光体の量及び粒径サイズを制御することで、効率よく光を取り出すことが可能となる

[0102] さらに発光装置60内に配置される蛍光体は、光源から発する熱に耐性のあるもの、

使用環境に左右されない耐候性のあるものがより望ましい。なぜなら一般的に蛍光強度は媒体の温度が高いほど弱くなる。これは温度の上昇につれて分子間衝突の増大、無輻射遷移失活によるポテンシャルエネルギー損失をもたらすためである。

[0103] ただ、蛍光体3を樹脂中で部分的に偏在するよう配合することもできる。一例として、発光素子2に接近して載置することにより、発光素子2からの光を効率よく波長変換することができ、発光効率の優れた発光装置とできる。

[0104] また、封止部材18内に2種以上の蛍光体を含有させることでもできる。これにより、発光層から出力される主光源を第1の蛍光体により波長変換し、さらに第2の蛍光体により波長変換された光を得ることができる。複数の蛍光体の配合を調整することにより、主光源、第1の蛍光体により波長変換された光、さらに第2の蛍光体により波長変換された光、また、主光源が直接第2の蛍光体により波長変換された光、とを組み合わせることにより、様々な色を表現することが可能である。

[0105] 実施の形態2の発光装置60であれば、LEDチップからの青色光と、これに励起される緑色を発光可能な実施の形態1に係る蛍光体と、さらに赤色発光可能な蛍光体を併用することで、優れた発光特性を有する白色光を放出できる。上記の赤色発光可能な蛍光体としては、例えば、$(Ca_{1-x}Sr_x)AlB_ySiN_{3+y}:Eu$($0 \leqq x \leqq 1.0$、$0 \leqq y \leqq 0.5$)または$(Ca_{1-z}Sr_z)_2Si_5N_8:Eu$($0 \leqq z \leqq 1.0$)等が挙げられる。これらの蛍光体を併用することで、三原色に相当する各成分光の半値幅を狭くでき、すなわちシャープな三波長から構成される白色光を得られる。この結果、各波長同士のオーバーラップが低減され、また各成分光の発光ピークとカラーフィルターの透過率ピークとを略合致させることができる。したがって、有効波長域に相当する成分光が高効率に含有された白色光が実現し、この結果、フィルター通過後の光束量の損失を低減できるため、総合的に出力が向上された放出光となる。また、上記の蛍光体は高温高湿での安定性が優れており、したがって耐候性に富む発光装置とできる。

[0106] その他、蛍光体の一例として、発光素子からの光がエネルギーの高い短波長の可視光の場合、有機蛍光物質であるペリレン系誘導体、ZnCdS:Cu、YAG:Ce、Euおよび／またはCrで賦活された窒素含有$CaO-Al_2O_3-SiO_2$等の無機蛍光物質等、適宜採用できる。同様に、YAG:Ce、Euおよび／またはCrで賦活された窒素含有

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$の他、たとえば、特開2005－19646号公報、特開2005－8844号公報等に記載の公知の蛍光物質のいずれをも用いることができる。また、アルカリ土類系、チオガレート系、チオシリケート系、硫化亜鉛系、酸硫化物系の硫化物蛍光体も適宜選択できる。例えばアルカリ土類系蛍光体としてはMS:Re（Mは、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上であり、ReはEu、Ceから選ばれる1種以上）等があり、チオガレート系蛍光体としてはMN_2S_4:Re（MはMg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上、Nは、Al、Ga、In、Yから選ばれる1種以上、ReはEu、Ceから選ばれる1種以上）等があり、チオシリケート系蛍光体としてはM_2LS_4:Re（Mは、Mg、Ca、Ba、Sr、Baから選ばれる1種以上、LはSi、Ge、Snから選ばれる1種以上、ReはEu、Ceから選ばれる1種以上）等があり、硫化亜鉛系蛍光体としてはZnS:K（KはAg、Cu、Alから選ばれる1種以上）等があり、酸硫化物系蛍光体としてはLn_2O_2S:Re（LnはY、La、Gdから選ばれる1種以上、ReはEu、Ceから選ばれる1種以上）等が挙げられる。

[0107] また、封止部材18には、適宜、添加部材を含有させることもできる。例えば光拡散材を含むことで、発光素子からの指向性を緩和させ、視野角を増大させることができる。

[0108] （実施の形態3）

さらに、本発明の実施の形態3に係る発光装置として、表面実装タイプの発光装置70を図29に示す。図29（a）は発光装置70の平面図、図29（b）は断面図をそれぞれ示している。発光素子71には、紫外光励起の窒化物半導体発光素子を用いることができる。また、発光素子71は、青色励起の窒化物半導体発光素子を用いても良い。ここでは、紫外光励起の発光素子71を例にとって説明する。発光素子71は、発光層として発光ピーク波長が約370nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体発光素子を用いる。発光素子71には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており（図示せず）、p型半導体層とn型半導体層には、リード電極72へ連結される導電性ワイヤ74が形成されている。リード電極72の外周を覆うように絶縁封止材73が形成され、短絡を防止している。発光素子71の上方にはパッケージ75の上部にあるコバール製リッド76から延びる透光性の窓部77が設けられている。透光性の窓部77の内

面には、蛍光体3及びコーティング部材79の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。

[0109] 次に、ダイボンドされた発光素子71の各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極72とをそれぞれAgワイヤ等の導電性ワイヤ74にて電気的導通を取る。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部77を有するコバール製リッド76にて封止しシーム溶接を行う。ガラス窓部には、予めニトロセルロース90wt%とγ－アルミナ10wt%からなるスラリーに対して波長変換部材であるクロロシリケート蛍光体3を含有させ、リッド76の透光性窓部77の背面に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成する。こうして形成された発光装置70の発光素子71から出力された光が、蛍光体3を励起し、所望の色を高輝度に発光可能な発光装置とできる。これによって色度調整が極めて簡単で量産性、信頼性に優れた発光装置が得られる。

[0110] 実施の形態3において、励起光源として使用する紫外線領域の光は、視感度の低い部分に属し、実質上使用する蛍光物質の発光色によって発光装置の発光色が決定される。例えば、実施の形態3における発光素子に、実施の形態1に記載の蛍光体を搭載し、さらに青色及び赤色を発光可能な蛍光体を搭載することで、高輝度な白色光を放出可能な発光装置とできる。また、実施の形態3の発光装置であれば、投入電流の変化等に伴う発光素子の色ズレが生じた場合でも、可視光領域に発光する蛍光物質の色ズレが極めて小さく抑えられるため、結果として色調変化の少ない発光装置を提供することができる。紫外線領域は一般に380nm若しくは400nmよりも短波長のものをいうが、視感度的に420nm以下の光はほとんど見えないため、色調に大きく影響を及ぼさない。

[0111] （実施の形態4）

図30(a)に、本発明の実施の形態4に係る発光装置40の斜視図を示す。図30(b)は、図30(a)で示す半導体発光装置40のXXXB－XXXB'線における断面図である。以下、図30(a)及び(b)に基づいて、実施の形態4の発光装置40の概略を説明する。発光装置40は、リードフレーム4上に、上部に向かって略凹形状に開口している空間を備えるパッケージ12が装着されてなる。さらに、このパッケージ12の空間内

であって、露出しているリードフレーム4上に複数の発光素子2が実装されている。つまり、パッケージ12は、発光素子2を包囲する枠体となっている。また、パッケージ12の開口している空間内にはツェナーダイオード等、規定電圧以上の電圧が印加されると通電状態になる保護素子13も載置されている。さらに、発光素子2はボンディングワイヤ5やバンプ等を介して、リードフレーム4と電気的に接続されている。加えて、パッケージ12の開口している空間部は封止樹脂6により充填されている。

[0112] パッケージ12内に含有されている蛍光体3を図30(b)に示す(図30(a)中の蛍光体3は省略されている)。この蛍光体3には、上述のクロロシリケート蛍光体が使用でき、樹脂6内における蛍光体の含有状態は実施の形態2と同様である。

[0113] (実施の形態5)

図31は、実施の形態5に係る砲弾型の発光装置1を示す。この発光装置1は導電性の部材からなるリードフレーム4で成型された凹形状のカップ10内であって、リードフレーム4上に載置されている発光素子2と、この発光素子2から放たれた光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体3を有する。この蛍光体3に実施の形態1の蛍光体を搭載可能であるのは、実施の形態2と同様である。また、発光素子2は、約360nm～480nmに発光ピーク波長を有する発光素子を使用する。発光素子2に形成された正負の電極9は、導電性のボンディングワイヤ5を介してリードフレーム4と電気的に接続される。さらにリードフレーム4の一部であるリードフレーム電極4aが突出するように、発光素子2と、リードフレーム4と、ボンディングワイヤ5は、砲弾形状のモールド11で覆われる。モールド11内には光透過性の樹脂6が充填されており、さらに樹脂6には波長変換部材である蛍光体3が含有されている。樹脂6は、シロキサン結合を分子内に有するシリコーン系樹脂、シロキサン骨格のフッ素樹脂など、シリコーン樹脂組成物を使用することが好ましい。これにより耐光性や耐熱性に優れた封止樹脂とできる。一方、シリコーン樹脂は一般に元素間の結合距離が長いためガス透過性が高い性質を持ち、環境雰囲気中の水分が透過し易い。したがって、高温高湿下で蛍光体の成分溶出を促進し易い傾向にある。しかしながら本発明の蛍光体であれば、蛍光体自身からの塩素の溶出を抑制しているため、シリコーン樹脂組成物との組み合わせに際しても、シリコーン系樹脂を透過する塩素成分を著しく低減できる。すなわ

ち、本発明の蛍光体をシリコーン系樹脂とを組み合わせることで、塩素による部材への影響を回避しつつシリコーン系樹脂の利点を享受でき好ましい。また、樹脂6は、エポキシ樹脂組成物、アクリル樹脂組成物等の透光性を有する絶縁樹脂組成物も用いることもできる。この樹脂6から突出しているリードフレーム電極4aに外部電源から電力を供給することで、発光素子2の層内に含有される発光層8から光が放出される。この発光層8から出力される発光ピーク波長は、紫外から青色領域の500nm以下近傍の発光スペクトルを有する。この放出された光の一部が蛍光体3を励起し、発光層8からの主光源の波長とは異なった波長を持つ光が得られる。

[0114] （実施の形態6）

次に本発明の実施の形態6に係る発光装置20を図32（a）に示す。この発光装置20は、実施の形態5に係る発光措置1における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。この発光装置20は、リードフレーム4で成型された凹形状のカップ10内のみに、上述の蛍光体3を含む樹脂6が充填されている。モールド11内であって、カップ10の外部に充填されている樹脂6内には蛍光体3は含有されていない。蛍光体3を含有している樹脂と、含有していない樹脂の種類は同一が好ましいが、異なっていても構わない。異種の樹脂であれば、各々の樹脂が硬化するのに要する温度の差を利用して、軟度を変化させることもできる。

[0115] 発光装置20は、カップ10内の開口部を形成する底面のほぼ中央部に、発光素子2が載置されているため、発光素子2は蛍光体3を含む樹脂6内に埋設される。発光層8からの光がムラなく蛍光体3により波長変換されるためには、発光素子からの光が均一に蛍光体含有樹脂を通過すればよい。つまり、発光層8からの光が通過する蛍光体含有樹脂膜の厚さを均一にすればよい。従って発光素子2の周囲から、カップ10の壁面及び上部までの距離が均一になるよう、カップ10の大きさ及び発光素子2の載置位置を決定すればよい。この発光装置20であれば、蛍光体3を含有する樹脂6の膜厚を均一に調整することが容易になる。

[0116] また、実施の形態2と同様に、蛍光体3を樹脂中で部分的に偏在するよう配合できる。一例として、図32（b）に示す発光装置50は、発光素子2の周囲近傍にほぼ均一な厚みを有する蛍光体層が形成されてなる。これにより、発光素子2から周辺へ放出

される光が通過する蛍光体の量がほぼ一定となり、つまりほぼ同一の量の蛍光体が波長変換されるため色ムラの低減された発光装置とできる。また、載置される蛍光体3の種類に関しては実施の形態2と同様とできる。

[0117] （実施の形態7）

さらに、本発明の実施の形態7に係る発光装置として、キャップタイプの発光装置30を図33に示す。発光素子2は、約400nmに発光ピーク波長を有する発光素子を使用する。この発光装置30は、実施の形態2の発光装置20のモールド11の表面に蛍光体3を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ31を被せることにより構成される。

[0118] キャップ31は、蛍光体3aを光透過性の樹脂6aに均一に分散させている。この蛍光体3aを含有する樹脂6aを、発光装置30のモールド11の外面の形状に嵌合する形状に成形している。または、所定の型枠内蛍光体を含有する光透過性の樹脂6aを入れた後、発光装置30を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ31の樹脂6aの具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゲル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、スチレンーブタジエンブロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定剤や着色剤を含有させても良い。キャップ31に使用される蛍光体3aは、一種類のみならず複数の蛍光体を混合したものや、層状に積層したものが利用できる。

[0119] 発光装置30では、キャップ31内の樹脂6aにのみ蛍光体3aを含有させることもできるが、これに加えてカップ10内にも蛍光体3を含む樹脂6を充填させてもよい。蛍光体3、3aの種類は同一でも別種でも良く、また、各樹脂6、6a内に複数の蛍光体を有することもできる。これにより種々の発光色を実現できる。一例として、白色光を放出する発光装置を挙げる。発光素子2から放出される光は、蛍光体3を励起し、青緑色から緑色及び黄色から赤色に発光する。この蛍光体3から放出される光の一部がキャ

ップ31の蛍光体3aを励起し、緑色から黄色系領域に発光する。これら蛍光体の混色光により、キャップ31の表面からは白色系の光が外部へ放出される。また、搭載される種々の蛍光体に関しては、実施の形態2と同様である。

[0120] （実施例49～51）

上記、実施の形態2～7の発光装置の一例として実施例49～51を以下に示す。実施例49の発光装置は、実施の形態2に係るサイドビュー型の発光装置であって、実施の形態1の蛍光体を搭載したものである。具体的に、発光装置の光源は457nm～460nmに発光スペクトルを有するLEDチップであって、蛍光体は$Ca_{7.65}Eu_{0.5}MgSi_{4.3}O_{15.91}Cl_{1.84}$（酸素量は各元素の価数より求めた）で示されるクロロシリケート、及び$CaAlSiN_3$:Euを使用した。ただ、蛍光体にホウ素を含有することが特性の観点からは好ましく、その場合$CaAlB_{0.005}SiN_{3.005}$:Eu等が利用できる。実施例49の発光装置における発光特性を表19に、また発光スペクトルを図34にそれぞれ示す。

[0121] [表19]

	投入電流 cur[mA]	電圧 vol[V]	光度 Iv[mcd]	光束 φv[mlm]	色座標		色温度 Tcp[K]	Ra
					x	y		
実施例49	20	3.20	1273	3307	0.280	0.305	9079	88.1

[0122] 図34に示すように、実施例49の発光装置では457～460nm、525nm、650nm近傍に波長ピークを有する各三原色光が確認できた。

また、実施例50の発光装置は、実施の形態4に係る表面実装型の発光装置であって、これに実施の形態1の蛍光体を搭載したものである。具体的に、発光装置の光源は457nm～460nmに発光スペクトルを有するLEDチップであって、蛍光体は$Ca_{7.65}Eu_{0.5}MgSi_{4.3}O_{15.91}Cl_{1.84}$（酸素量は各元素の価数より求めた）で示されるクロロシリケート、及び$CaAlSiN_3$:Euを使用した。ただ、蛍光体にホウ素を含有することが特性の観点からは好ましく、その場合$CaAlB_{0.005}SiN_{3.005}$:Eu等が利用できる。実施例50の発光装置における発光特性を表20に、また発光スペクトルを図35にそれぞれ示す。

[0123] [表20]

	投入電流 cur[mA]	電圧 vol[V]	光束 φv[mlm]	色座標		色温度 Tcp[K]	Ra
				x	y		
実施例50	150	3.29	10292	0.275	0.287	10839	80.4

[0124] 図35に示すように、実施例50の発光装置では457～460nm、525nm、665nm近傍に波長ピークを有する各三原色光が確認できた。

[0125] さらに実施例51として、実施の形態2に係るサイドビュー型の発光装置であって、457～460nmに発光スペクトルを有するLEDチップを光源とし、蛍光体として$Ca_{7.65}Eu_{0.5}MgSi_{4.3}O_{15.91}Cl_{1.84}$（酸素量は各元素の価数より求めた）で示されるクロロシリケートと、$(Ca_{0.5}Sr_{0.5})_2Si_5N_8$:Euで示される窒化物蛍光体を用いた発光装置を作成した。実施例43の発光装置における発光特性を表21に、また発光スペクトルを図39に、それぞれ示す。

[0126] [表21]

	投入電流 cur[mA]	電圧 vol[V]	光度 Iv[mcd]	光束 φv[mlm]	色座標		色温度 Tcp[K]	Ra
					x	y		
実施例51	20	3.18	1271	3171	0.284	0.255	14666	73.6

[0127] 図39に示すように、実施例51の発光装置では457～460nm、525nm、650nm近傍に波長ピークを有する各三原色光が確認できた。

[0128] 実施例49～51の発光装置とも、表19～表21、図34～図35、図39に示すように、青色LEDと、緑色及び赤色の2本の蛍光体発光を混色させた白色光が得られた。ここで、一般的な三波長用の発光装置における理想的なRGB成分は、B成分の発光ピークが445～455nm、G成分の発光ピークが525～540nm、R成分の発光ピークが620～630nmに位置することが好ましく、さらに各発光ピークが高いほど一層好ましい。実施例49～51のいずれの発光装置も、三原色の各波長ピークが理想的な波長条件に近接しており、すなわち演色性の良好な白色光であって、各種の機器用光源として有効に利用できることが認識される。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の蛍光体及びこれを用いた発光装置並びに蛍光体の製造方法は、蛍光表示管、ディスプレイ、PDP、CRT、FL、FEDおよび投射管等、特に青色発光ダイオード又は紫外線発光ダイオードを光源とする発光特性に極めて優れた白色の照明用光源、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、照明式スイッチ、各種センサ及び各種インジケータ等に好適に利用できる。

図面の簡単な説明

[0130] [図1]比較例1、実施例1～12におけるCl溶出量のグラフである。

[図2]比較例1、実施例1～5に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図3]比較例1に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図4]実施例1に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図5]実施例2に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図6]実施例3に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図7]実施例4に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図8]実施例5に係る蛍光体を460nmで励起した際の発光スペクトルを示す。

[図9]比較例1、実施例1～5に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図10]比較例1に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図11]実施例1に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図12]実施例2に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図13]実施例3に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図14]実施例4に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図15]実施例5に係る蛍光体の反射スペクトルを示す。

[図16]比較例、実施例1～5に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図17]比較例1に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図18]実施例1に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図19]実施例2に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図20]実施例3に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図21]実施例4に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図22]実施例5に係る蛍光体の励起スペクトルを示す。

[図23]比較例1に係る蛍光体の1000倍拡大写真を示す。

[図24]実施例1に係る蛍光体の1000倍拡大写真を示す。

[図25]実施例2に係る蛍光体の1000倍拡大写真を示す。

[図26]実施例4に係る蛍光体の1000倍拡大写真を示す。

[図27]実施例5に係る蛍光体の1000倍拡大写真を示す。

[図28]実施の形態2に係る発光装置であって、図28(a)は斜視図を、(b)は(a)のXXVIIIB－XXVIIIB'線における断面図を示す。

[図29]実施の形態3に係る発光装置であって、図29(a)は平面図を、(b)は断面図を示す。

[図30]実施の形態4に係る発光装置であって、図30(a)は斜視図を、(b)は断面図を示す。

[図31]実施の形態5に係る発光装置の断面図である。

[図32]図32(a)は実施の形態6に係る発光装置の断面図であり、図32(b)は実施の形態6に係る別の断面図を示す。

[図33]実施の形態7に係る発光装置の断面図である。

[図34]実施例49に係る発光装置の発光スペクトルを示す。

[図35]実施例50に係る発光装置の発光スペクトルを示す。

[図36]従来の発光装置に係る断面図である。

[図37]実施例33～36に係る発光装置の発光スペクトルを示す。

[図38]実施例37～40に係る発光装置の発光スペクトルを示す。

[図39]実施例51に係る発光装置の発光スペクトルを示す。

符号の説明

[0131] 1、20、30、40、50、60、70…発光装置

2…発光素子

3…蛍光体

3a…小粒子蛍光体

4…リードフレーム

4a…リードフレーム電極

5…ボンディングワイヤ

6…樹脂

6a…樹脂

8…発光層

9…電極

10…カップ

11…モールド

12…パッケージ

13…保護素子

14…凹部

15…リード電極

16…支持体

17…パッケージ

18…封止部材

31…キャップ

71…発光素子

72…リード電極

73…絶縁封止材

74…導電性ワイヤ

75…パッケージ

76…コバール製リッド

77…透光性窓部(ガラス窓部)

79…コーティング部材

100…発光装置

101…発光素子

102…蛍光体

103…封止樹脂

104…支持体

105…リード電極

106…反射部材

107…導電部材

110…カップ

請求の範囲

[1] ケイ素、マグネシウム及び塩素を少なくとも含有し、ユーロピウムで付活され、緑色光に発光可能な蛍光体であって、

前記蛍光体中に含まれる塩素のモル比は、マグネシウムに対して1．0≦Cl／Mg≦1．9の範囲であることを特徴とする蛍光体。

[2] ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする蛍光体。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、

XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、

a＝x＋y＋1＋2z－b／2、1．0≦b≦1．9である。）

[3] ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする蛍光体。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、

XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．0≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、

a＝x＋y＋1＋2z－b／2、0．80≦b≦1．9である。）

[4] ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、w、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする蛍光体。

$M_{x}Eu_{y}MgSi_{z}Al_{w}O_{a}X_{b}$

（上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、

XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、

a＝x＋y＋1＋2z＋(3／2)w－b／2、1．0≦b≦1．9である。)

[5] ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、w、a、b、cを以下の範囲とすることを特徴とする蛍光体。

$M_x Eu_y MgSi_z Al_w O_a X_b N_c$

(上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、

XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．5≦x＜8．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦4．3、0＜w≦0．5、

a＝x＋y＋1＋2z＋(3／2)w－b／2－(3／2)c、1．0≦b≦1．9、0≦c≦3．0である。)

[6] ユーロピウムで付活された、近紫外光から青色光を吸収して緑色光に発光可能な蛍光体であって、実質的な組成が以下の一般式で示され、x、y、z、a、bを以下の範囲とすることを特徴とする蛍光体。

$Ca_x Eu_y (Mg, Mn) Si_z O_a X_b$

(上式において、XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

6．0≦x＜10．0、0．01≦y≦2．0、3．7≦z≦5．5、a＝x＋y＋1＋2z－b／2、0．80≦b≦1．9である。)

[7] 請求項1ないし6のいずれか一に記載の蛍光体において、

塩素元素の含有量が8．0wt％以下であることを特徴とする蛍光体。

[8] 請求項1ないし7のいずれか一に記載の蛍光体において、

Cl、F、Br、Iの群から選ばれる少なくとも一の元素の溶出量が1500ppm以下であることを特徴とする蛍光体。

[9] 請求項1ないし8のいずれか一に記載の蛍光体であって、

近紫外光から青色光を吸収して495nm以上548nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有することを特徴とする蛍光体。

[10] 請求項1から9のいずれか一に記載の蛍光体であって、蛍光体の平均粒径が2μm以上であって100μm以下であることを特徴とする蛍光体。

[11] 近紫外から青色領域の間の光を発する励起光源と、

前記励起光源からの光の一部を吸収して、緑色の光を発する蛍光体と、を有する発光装置であって、

前記蛍光体は、請求項1ないし10のいずれか一に記載の蛍光体を用いることを特徴とする発光装置。

[12] 請求項11の発光装置において、

さらに、$(Ca_{1-x}Sr_x)AlB_ySiN_{3+y}$:Euまたは$(Ca_{1-z}Sr_z)_2Si_5N_8$:Euの蛍光体を有することを特徴とする発光装置。

(上式において$0 \leqq x \leqq 1.0$、$0 \leqq y \leqq 0.5$、$0 \leqq z \leqq 1.0$である。)

[13] 請求項11又は12の発光装置において、

さらに、封止樹脂がシロキサン結合を分子内に有するシリコーン系の樹脂であることを特徴とする発光装置。

[14] 以下の一般式で示され緑色光に発光可能な蛍光体の製造方法であって、

蛍光体の組成元素であるM、Eu、Mg、Si、Xが、M:Eu:Mg:Si:X=(6.5～7.5):(0.5～1.5):1:4:(1.5～2.5)の関係を満たすように、前記蛍光体の組成を含有する各々の原料を計量して混合する工程と、

前記混合された原料を焼成し、さらに還元する工程と、

を備えることを特徴とする蛍光体の製造方法。

$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$

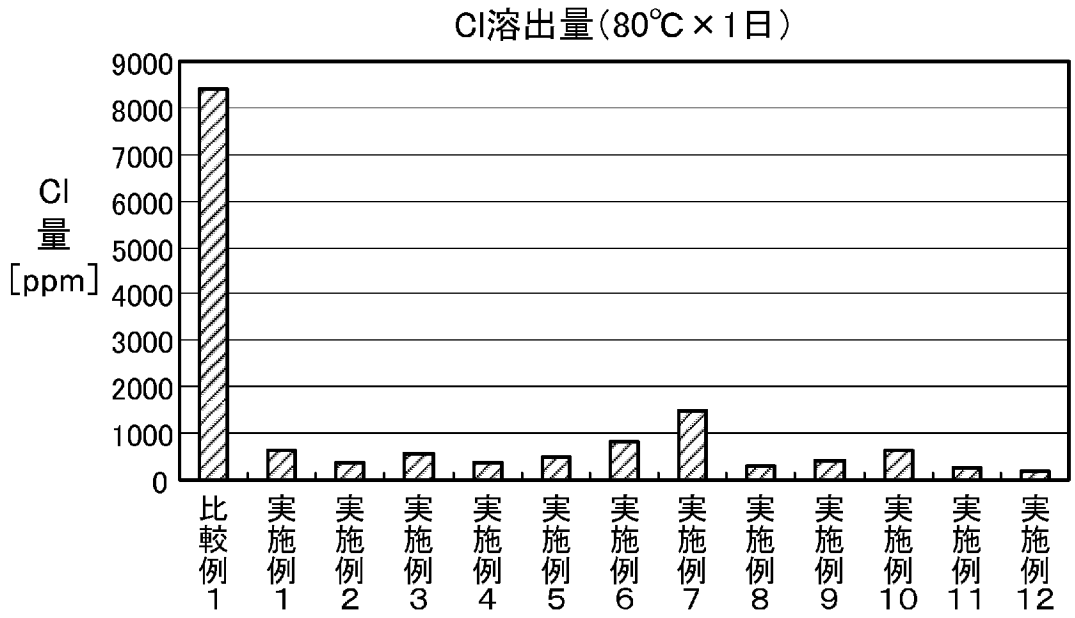
(上式においてMはCa、Sr、Ba、Zn、Mnの群から選ばれる少なくとも1つであり、

XはF、Cl、Br、Iの群から選ばれる少なくとも1つであり、

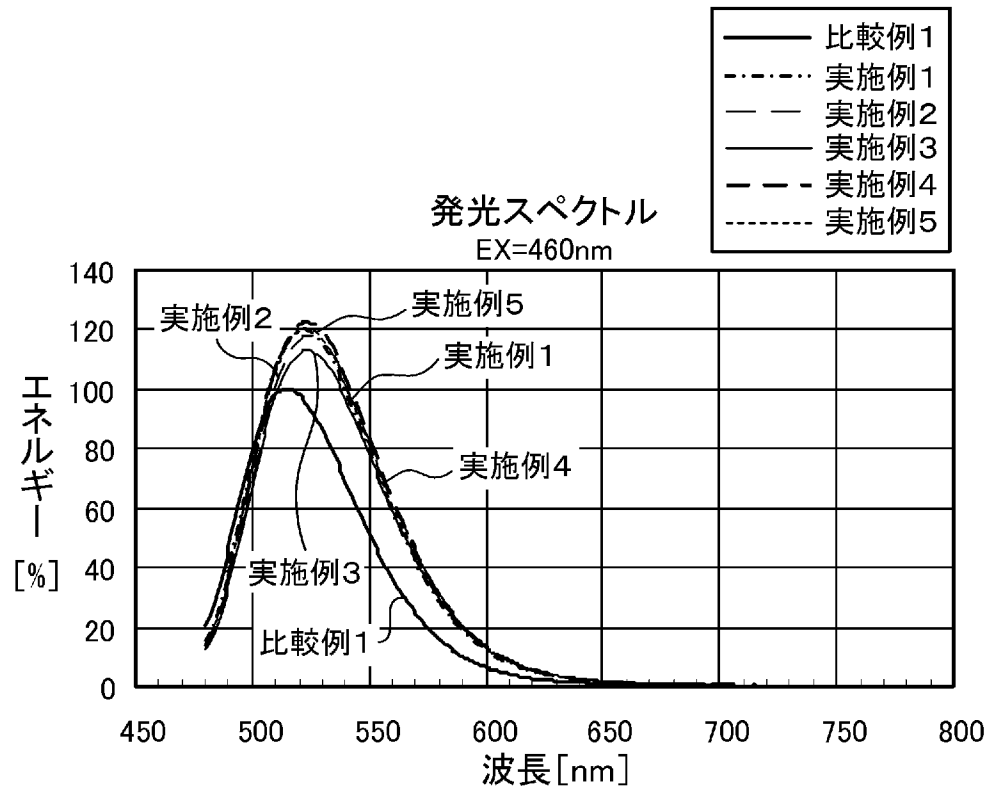
$6.5 \leqq x < 8.0$、$0.01 \leqq y \leqq 2.0$、$3.7 \leqq z \leqq 4.3$、

$a = x + y + 1 + 2z - b/2$、$1.0 \leqq b \leqq 1.9$である。)

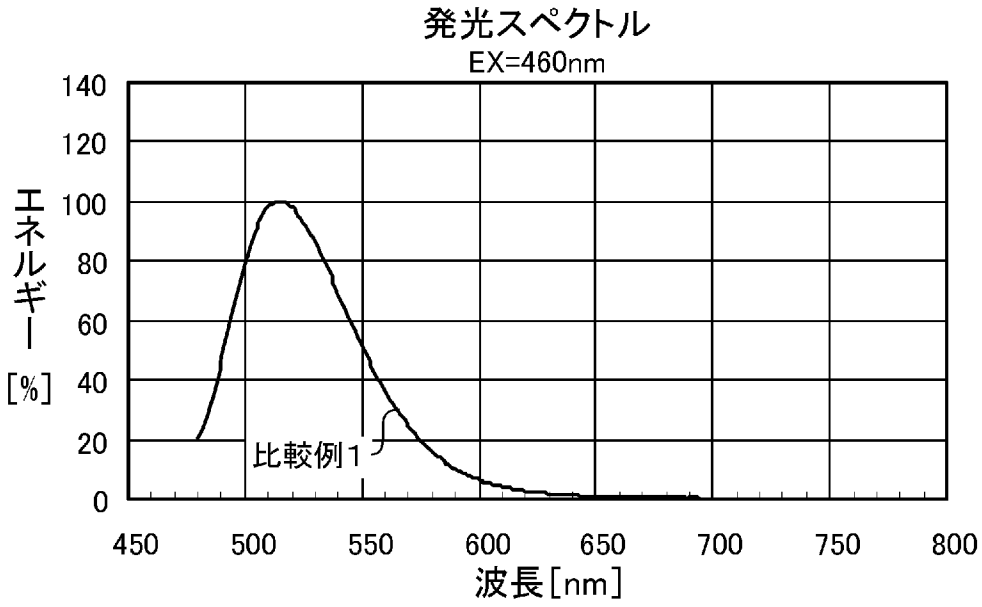
[図1]


Cl溶出量(80℃×1日)
Cl量[ppm]
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
比較例1
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
実施例6
実施例7
実施例8
実施例9
実施例10
実施例11
実施例12

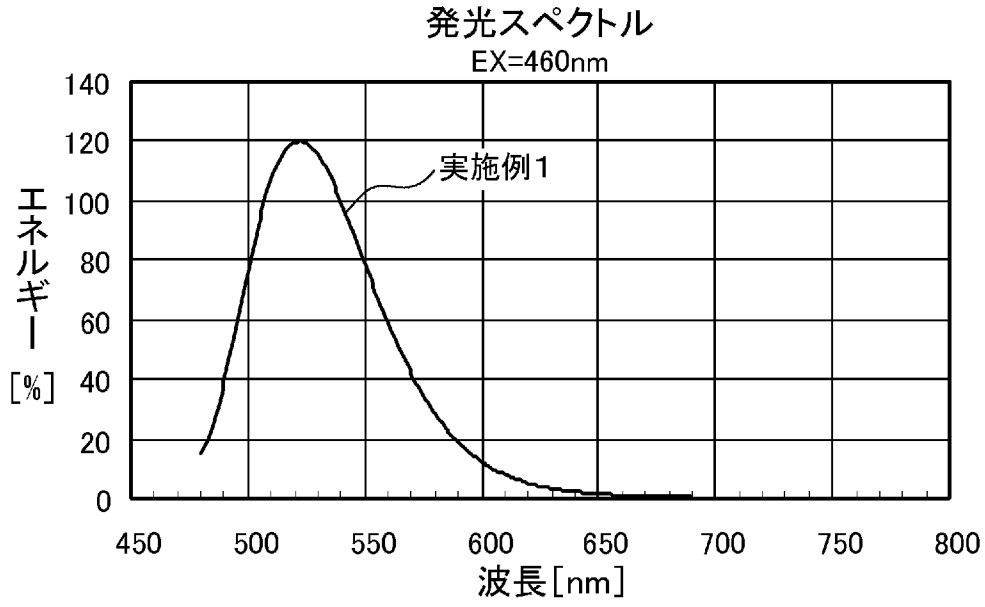
[図2]


比較例1
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
発光スペクトル
EX=460nm
エネルギー[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

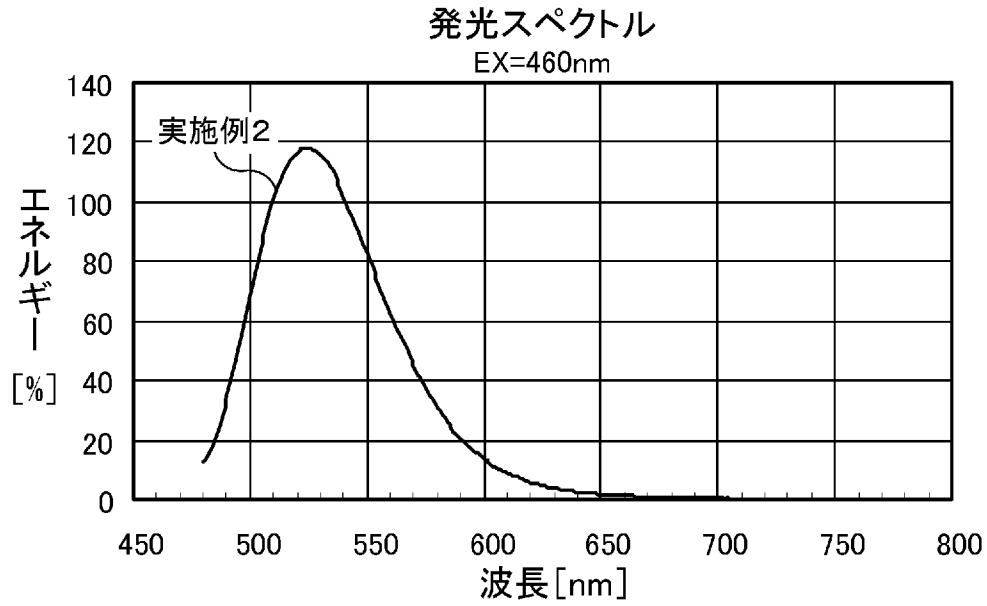
[図3]


発光スペクトル
EX=460nm
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
比較例1
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

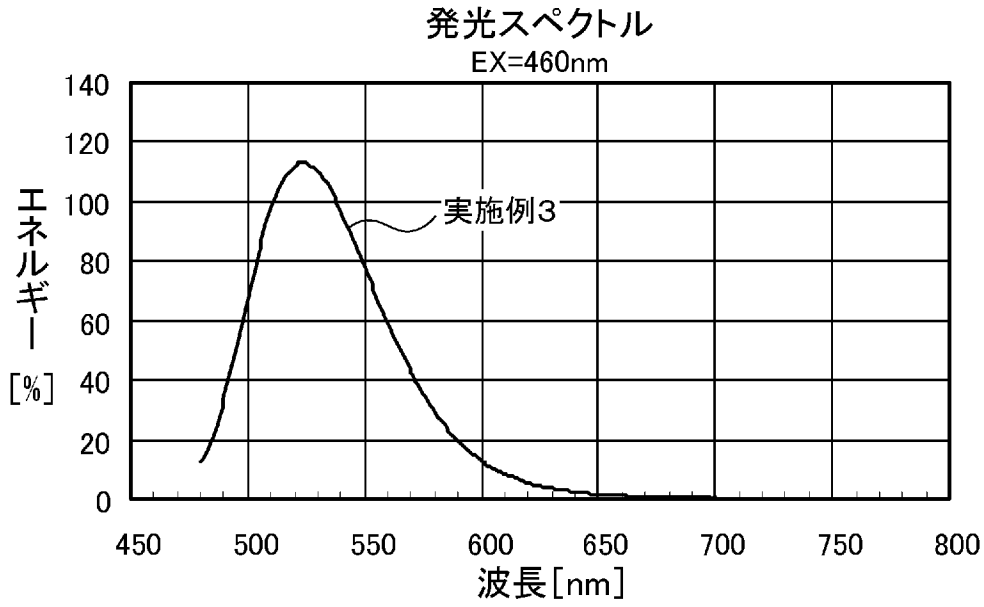
[図4]


発光スペクトル
EX=460nm
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
実施例1
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

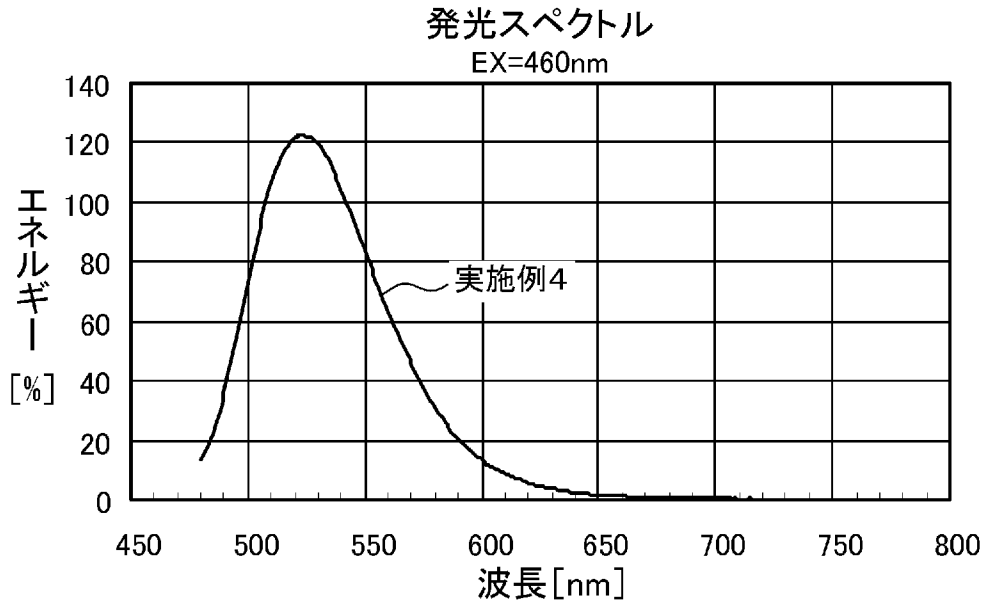
[図5]


発光スペクトル
EX=460nm
実施例2
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

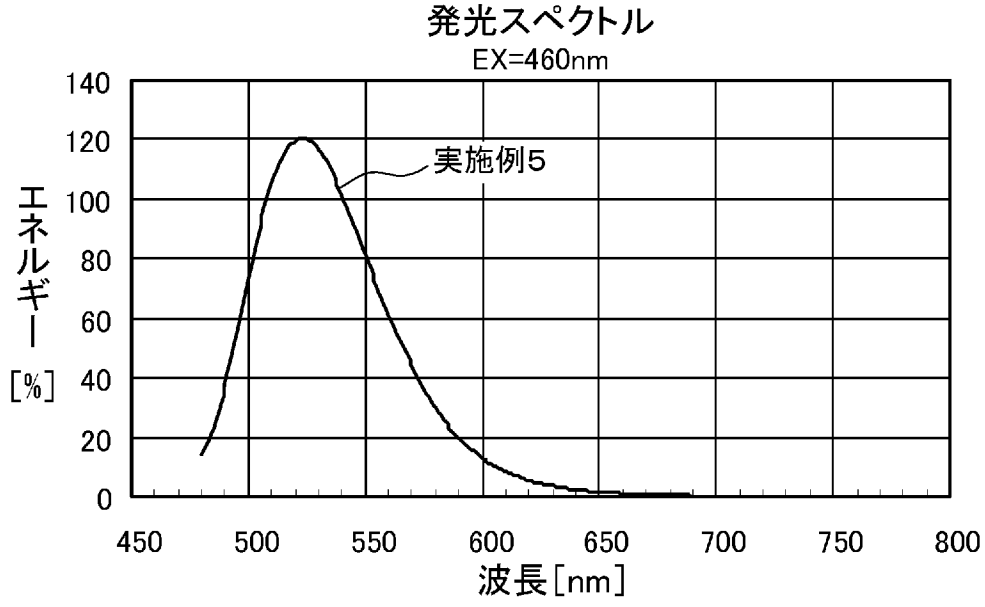
[図6]


発光スペクトル
EX=460nm
実施例3
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

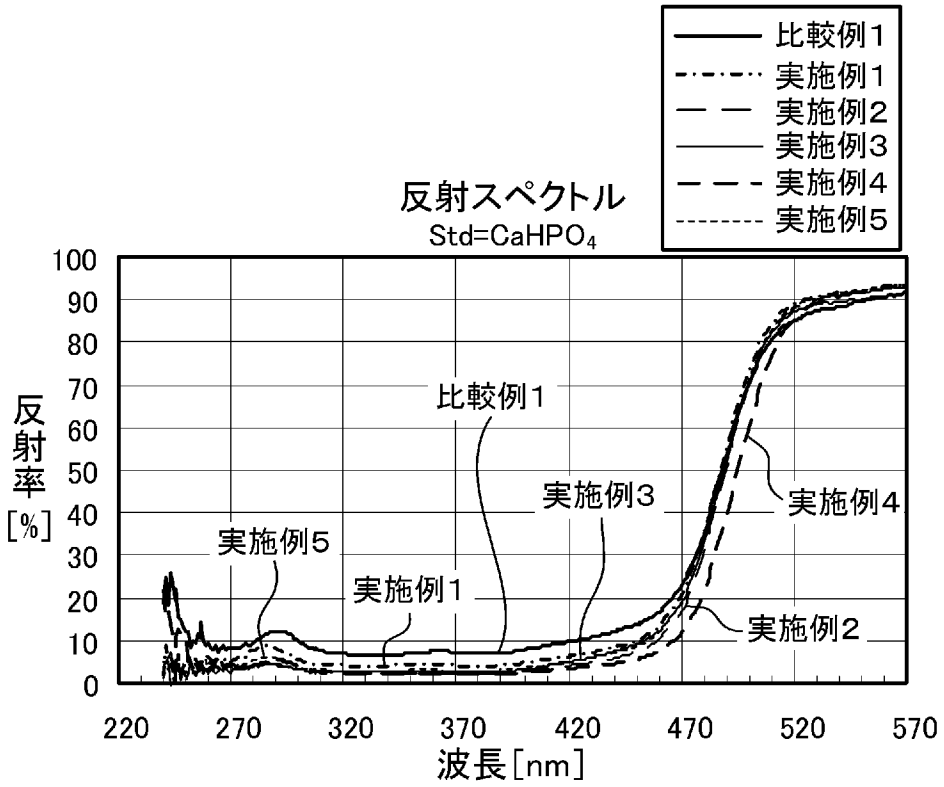
[図7]


発光スペクトル
EX=460nm
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
実施例4
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

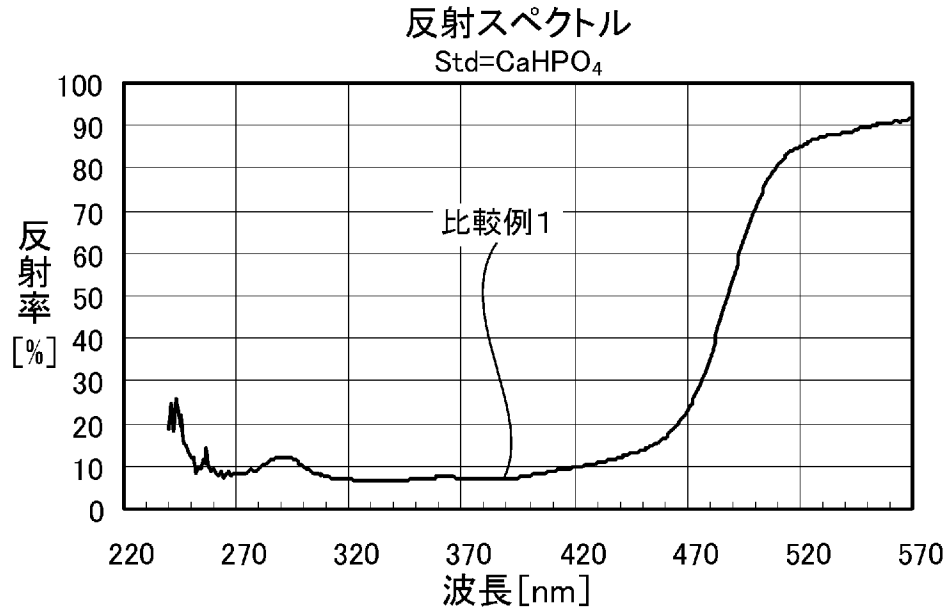
[図8]


発光スペクトル
EX=460nm
エネルギー
[%]
140
120
100
80
60
40
20
0
実施例5
450
500
550
600
650
700
750
800
波長[nm]

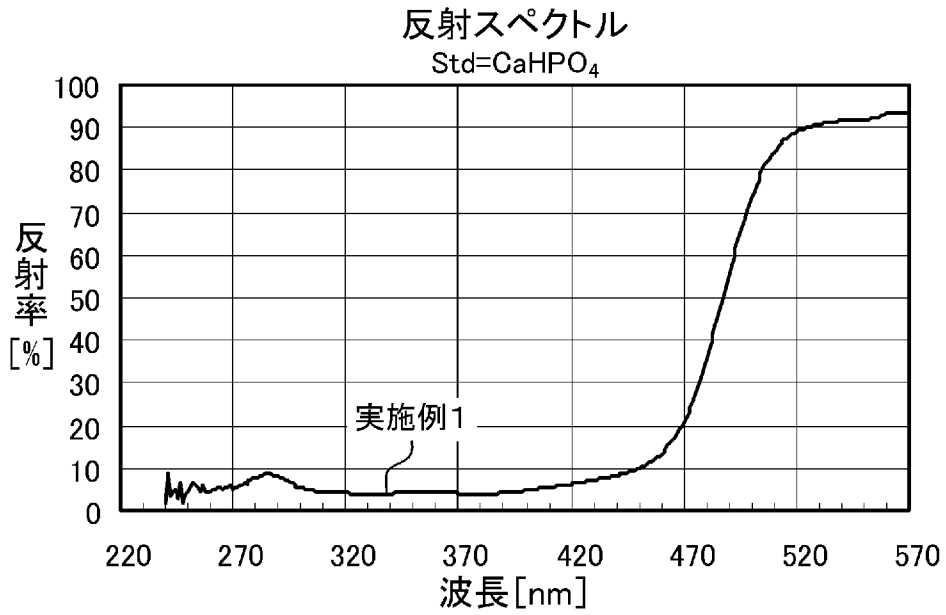
[図9]


比較例1
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
波長[nm]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
比較例1
実施例3
実施例4
実施例5
実施例1
実施例2

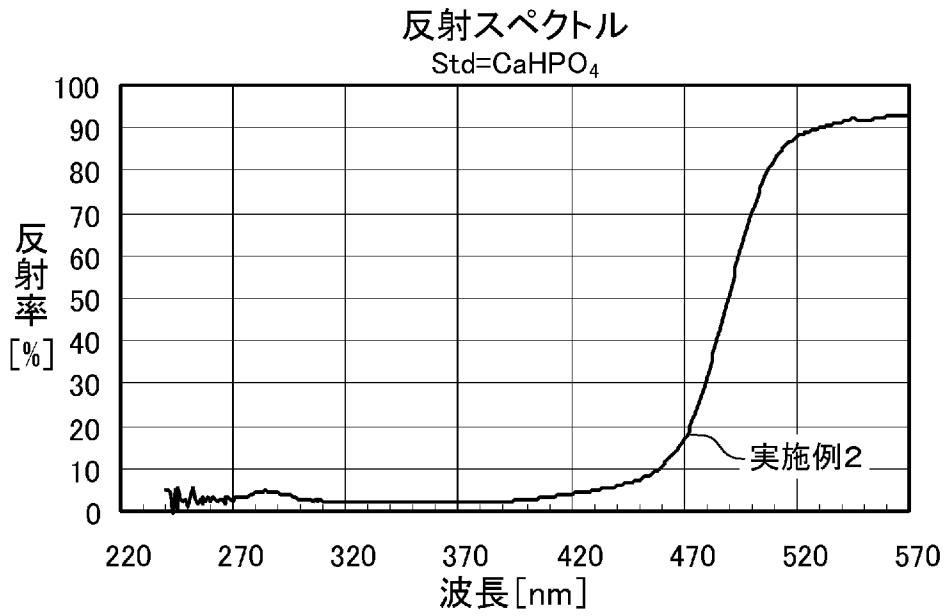
[図10]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
波長[nm]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
220
270
320
370
420
470
520
570
比較例1

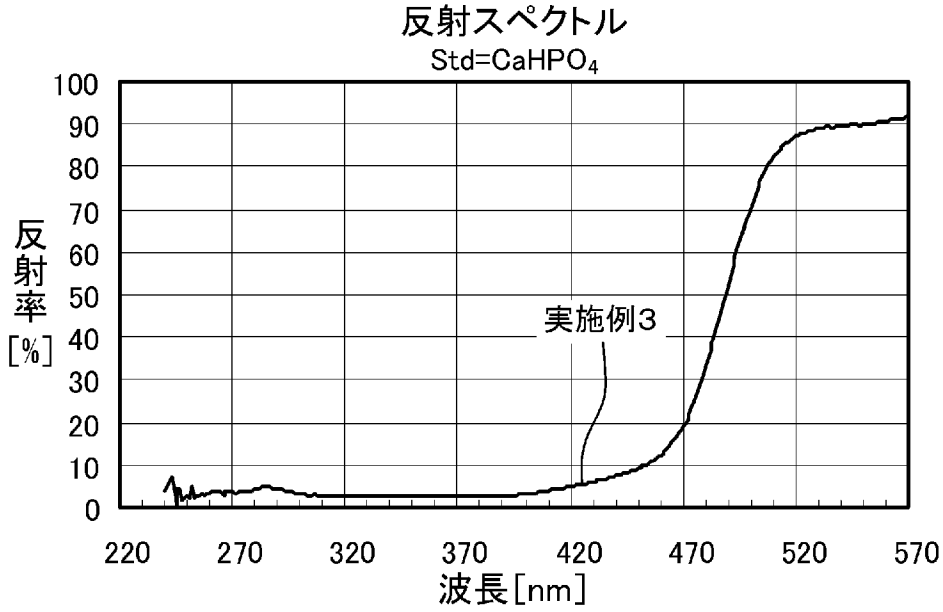
[図11]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例1
220
270
320
370
420
470
520
570
波長[nm]

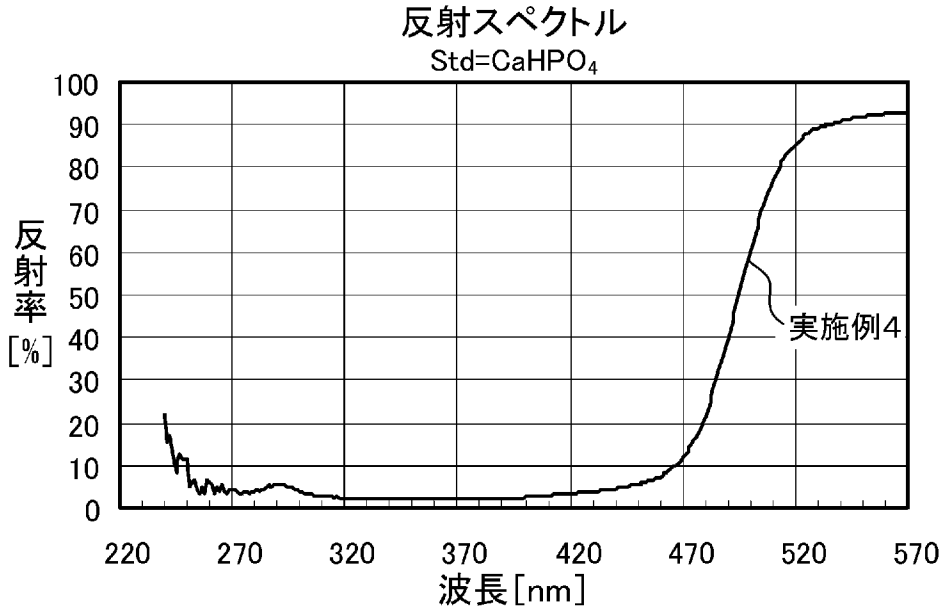
[図12]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例2
220
270
320
370
420
470
520
570
波長[nm]

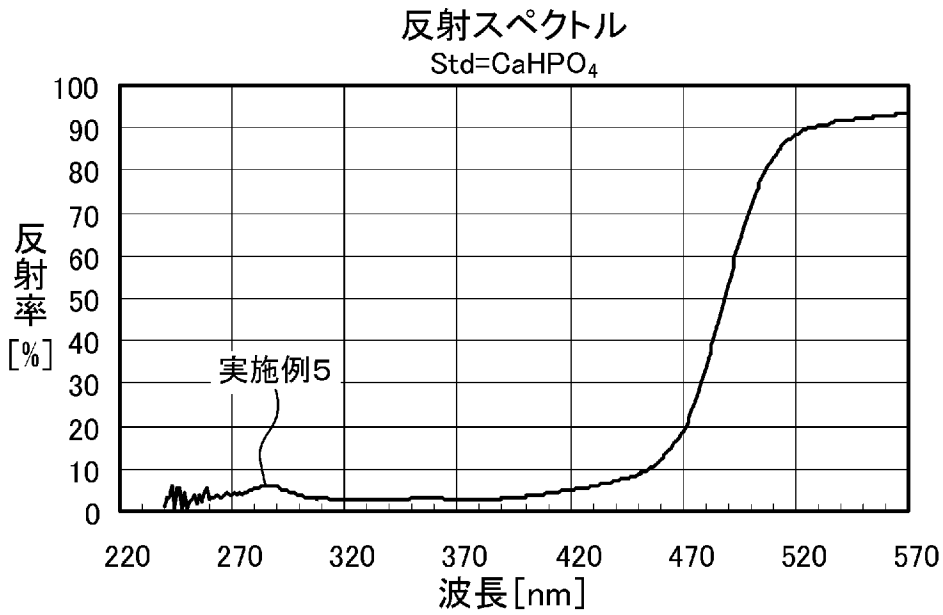
[図13]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例3
220
270
320
370
420
470
520
570
波長[nm]

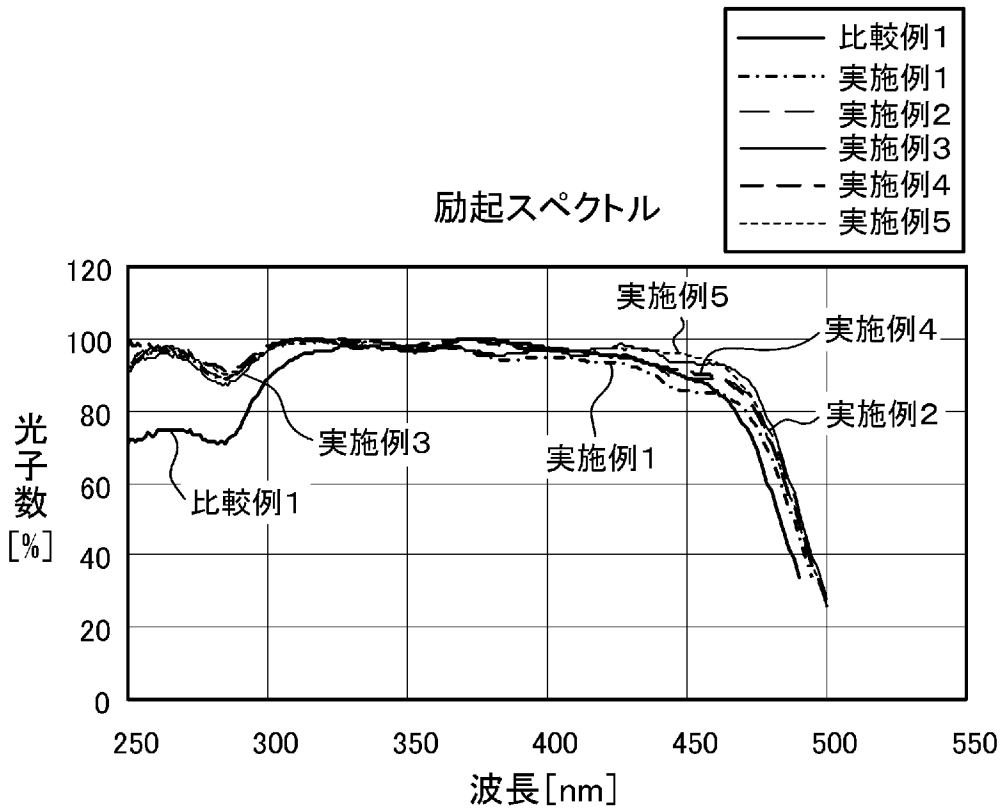
[図14]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例4
220
270
320
370
420
470
520
570
波長[nm]

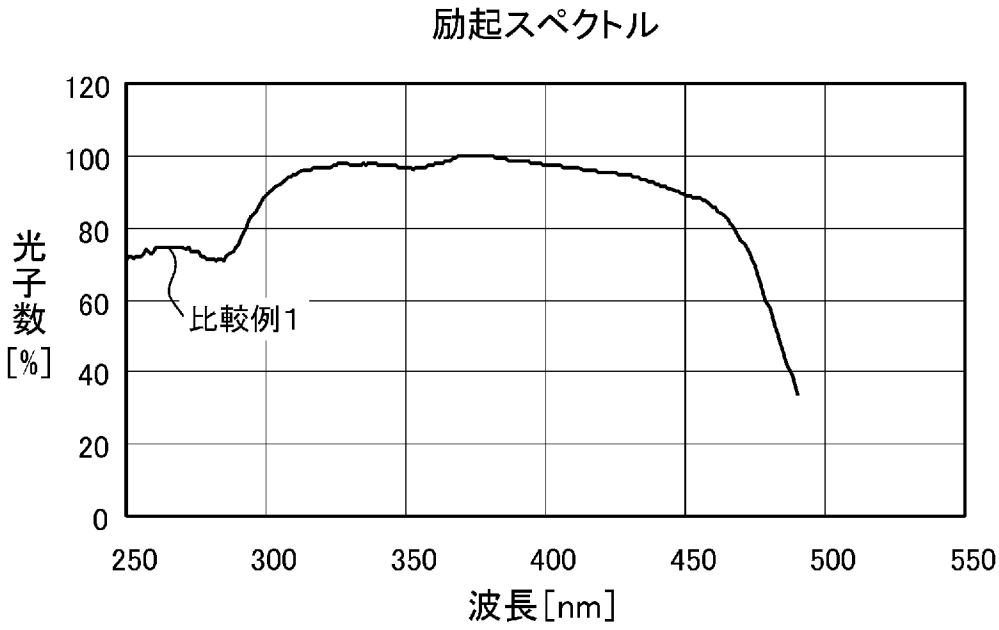
[図15]


反射スペクトル
Std=CaHPO4
反射率[%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
実施例5
220
270
320
370
420
470
520
570
波長[nm]

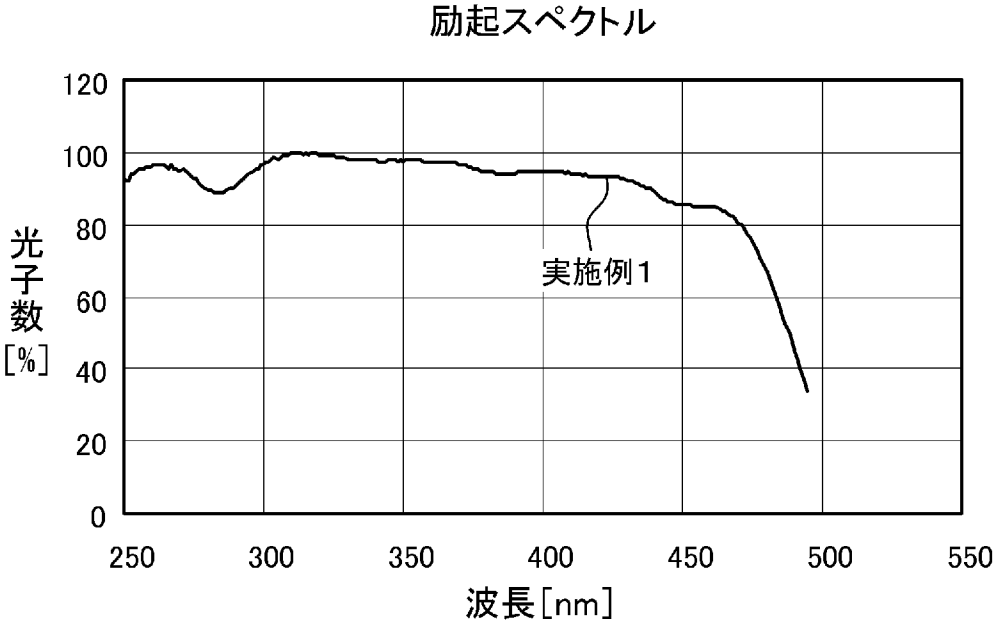
[図16]


比較例1
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4
実施例5
励起スペクトル
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
実施例5
実施例4
実施例2
実施例3
実施例1
比較例1
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]

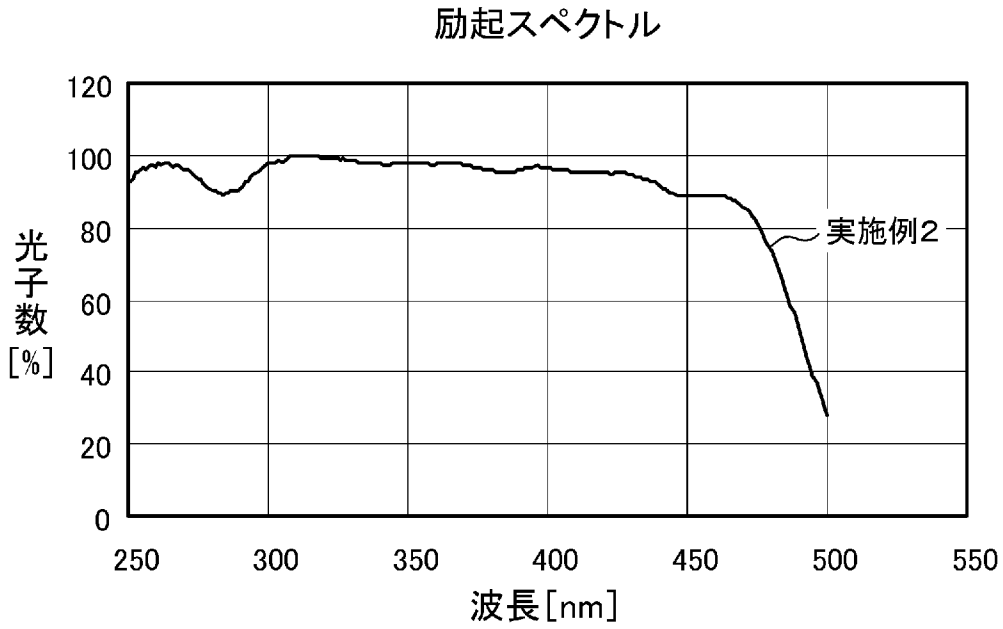
[図17]


励起スペクトル
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
比較例1
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]

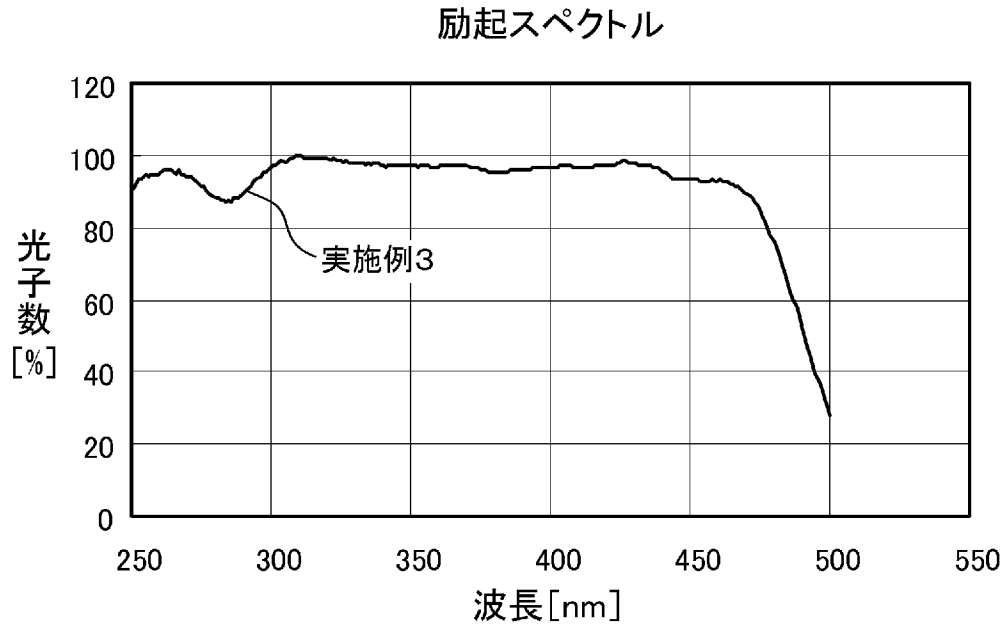
[図18]


励起スペクトル
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
実施例1
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]

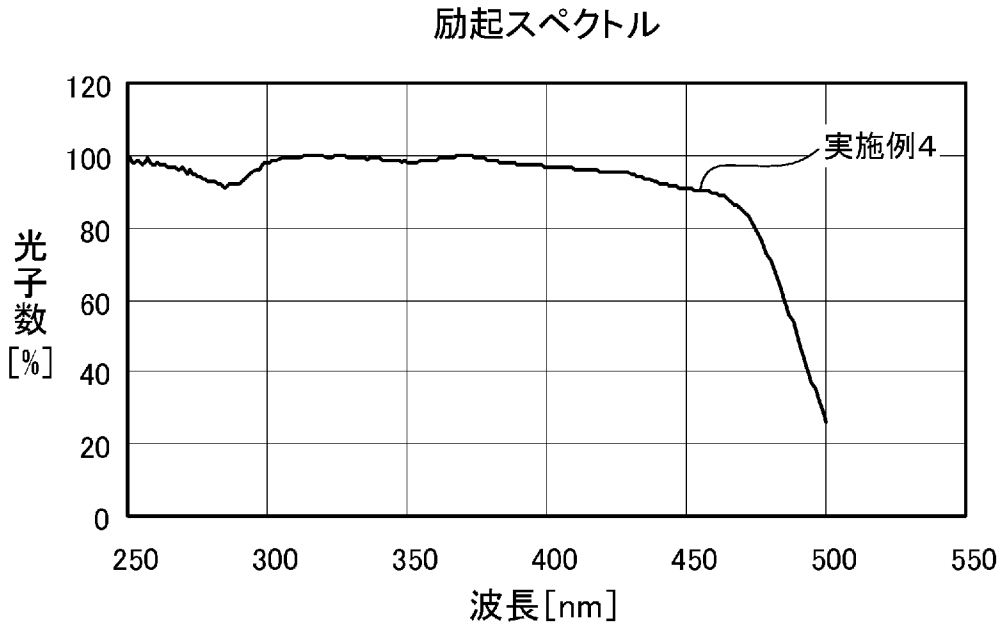
[図19]


励起スペクトル
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]
実施例2

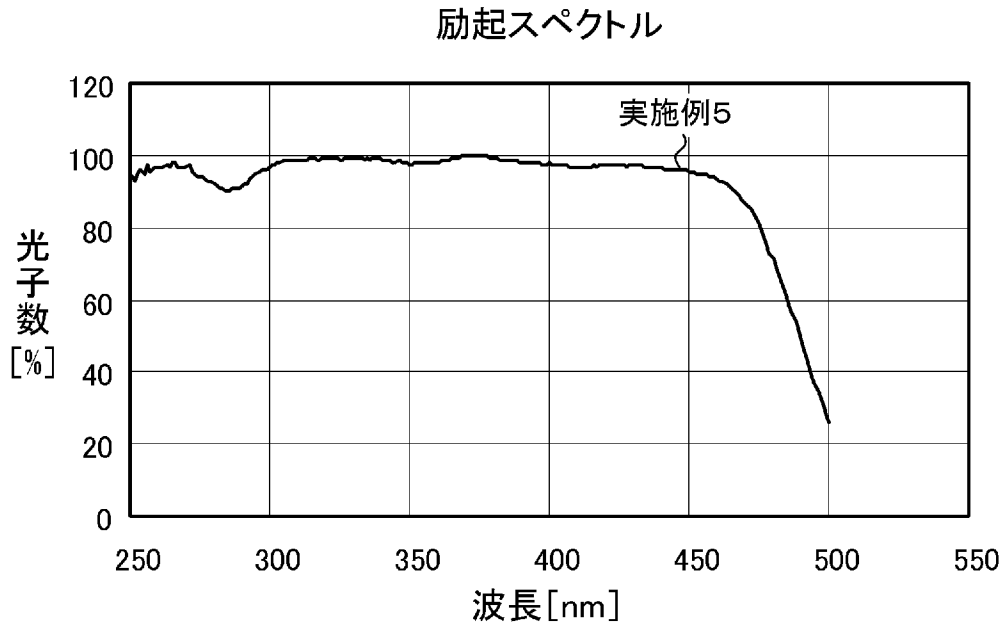
[図20]


励起スペクトル
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]
実施例3

[図21]

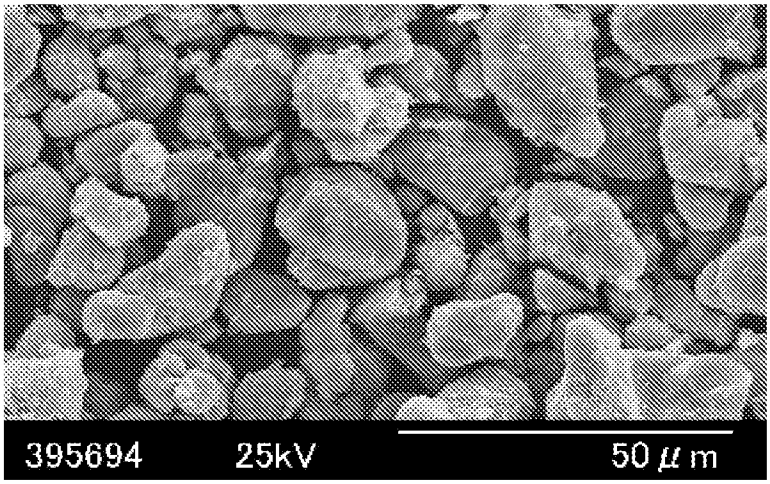

励起スペクトル
実施例4
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]

[図22]


励起スペクトル
実施例5
光子数[%]
120
100
80
60
40
20
0
250
300
350
400
450
500
550
波長[nm]

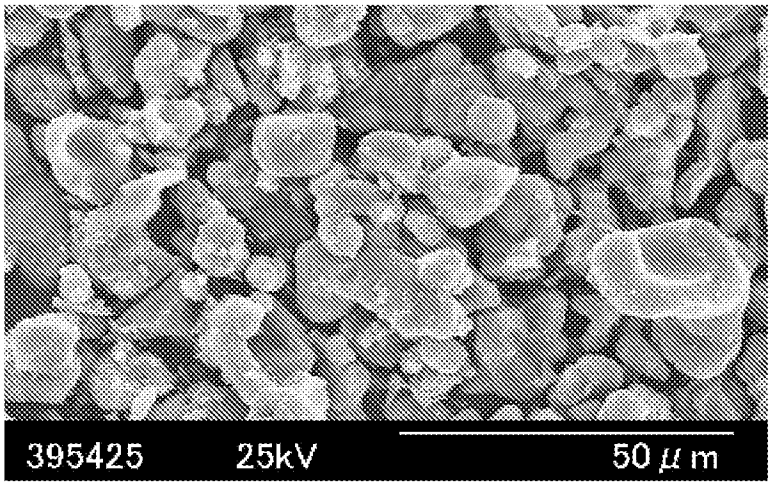
[図23]

比較例1



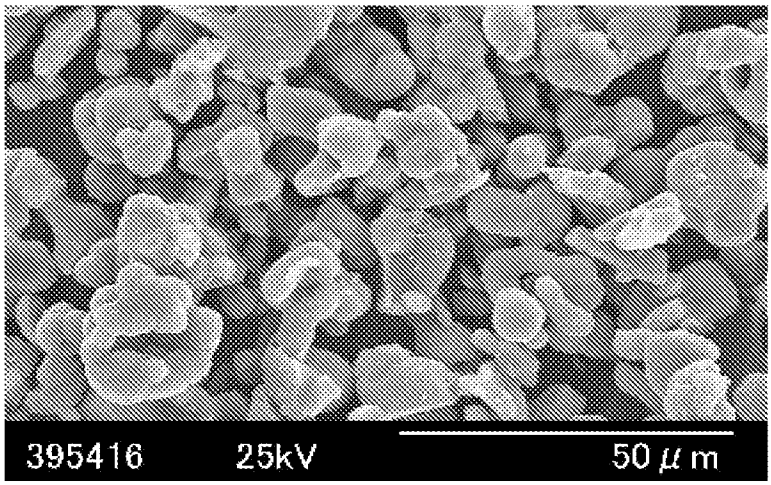
[図24]

実施例1



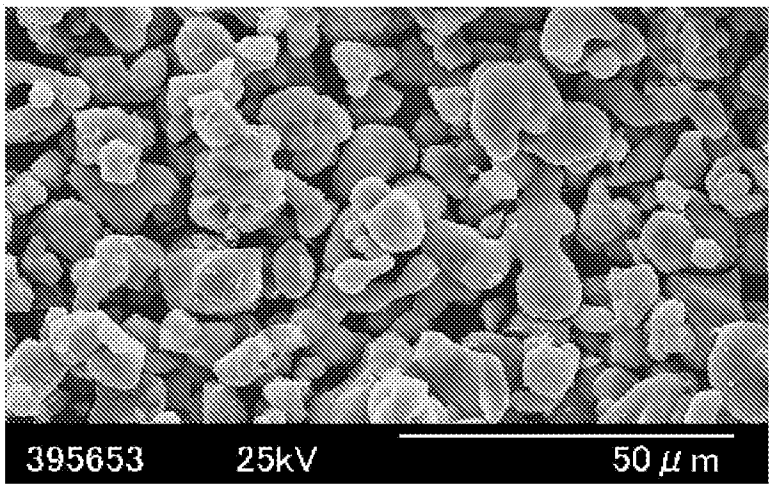
[図25]

実施例2



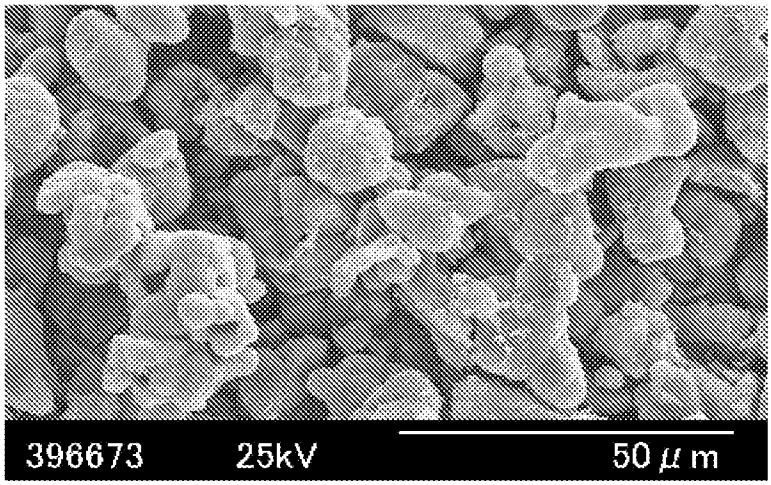
[図26]

実施例4

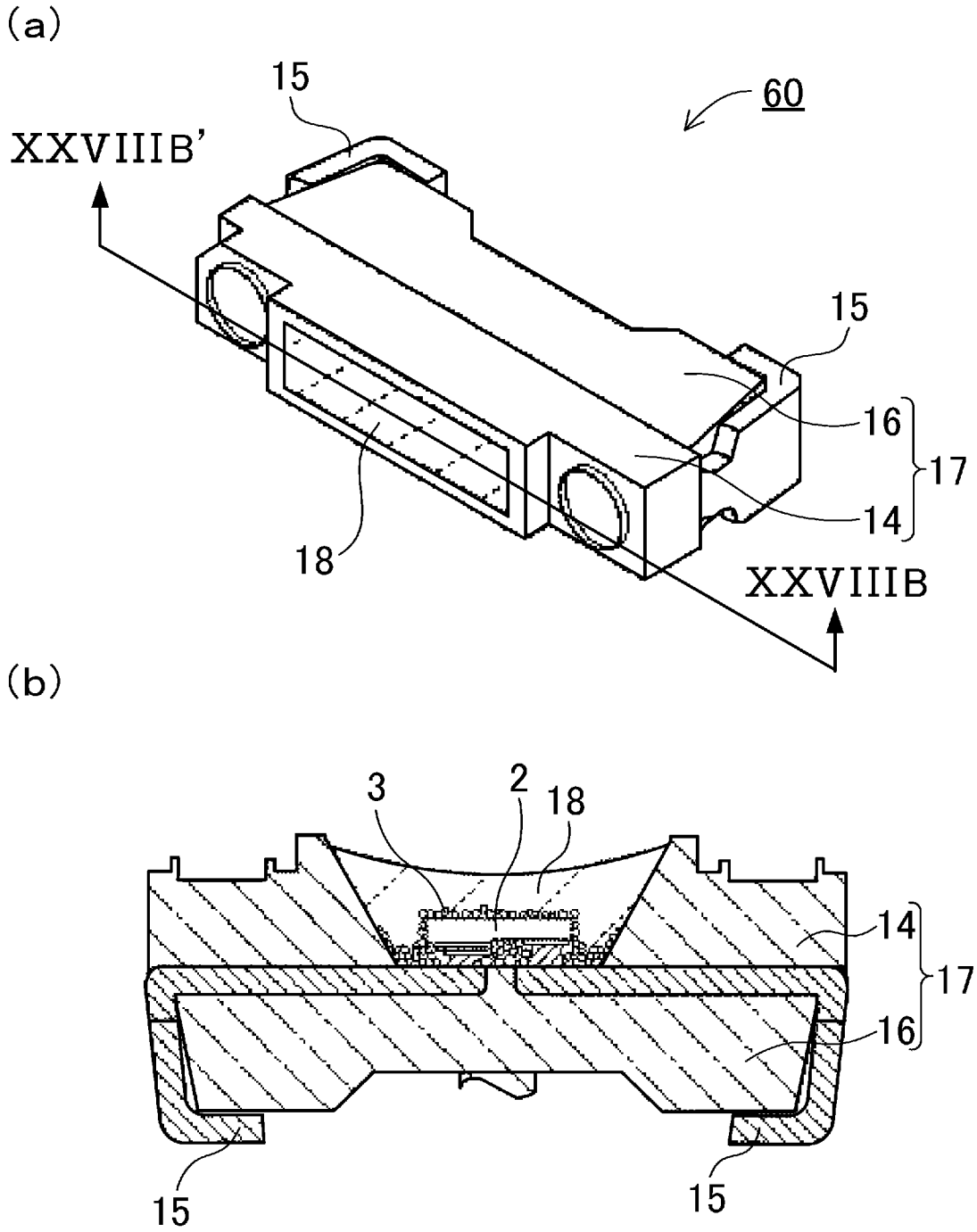


[図27]

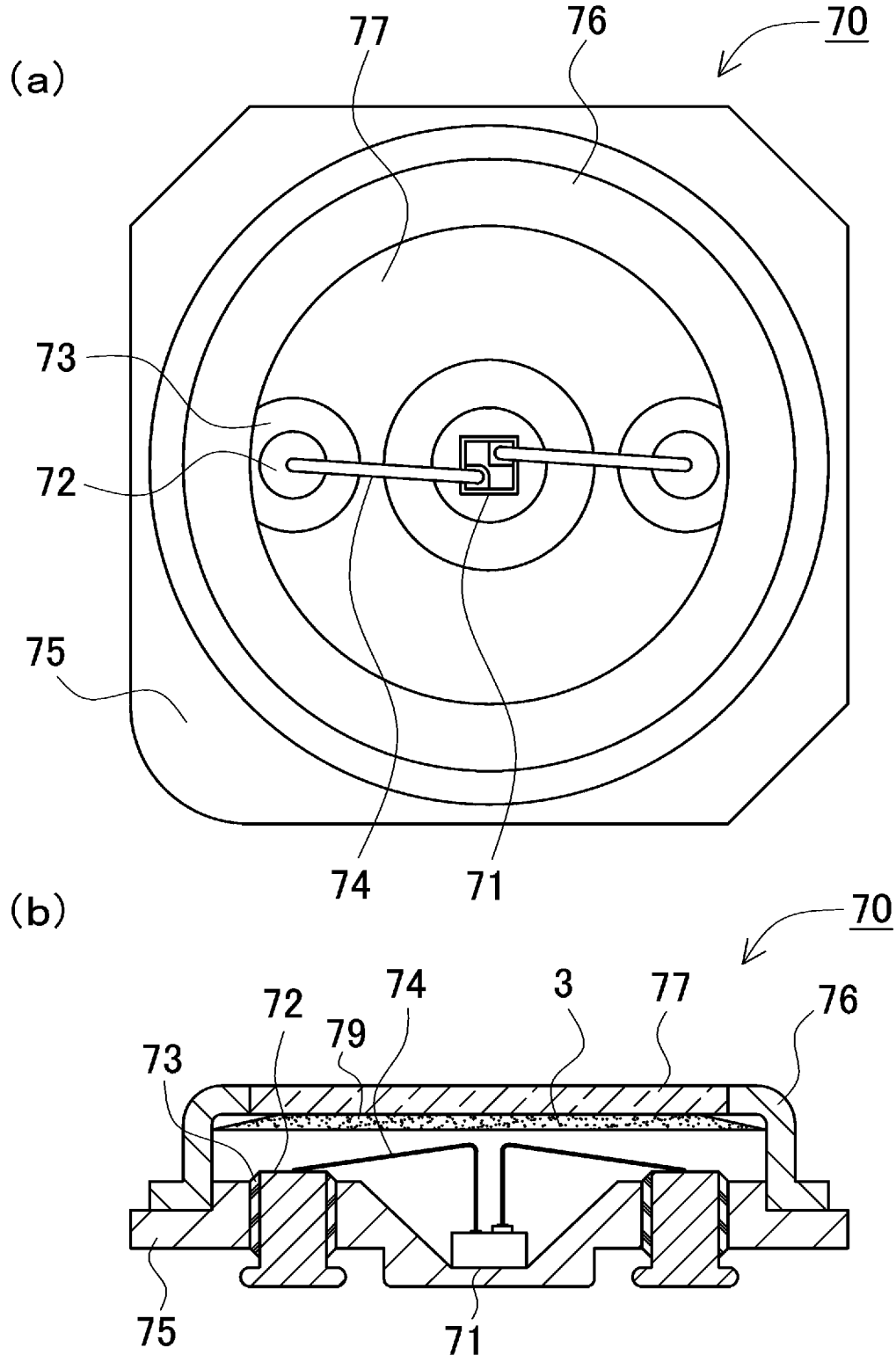
実施例5



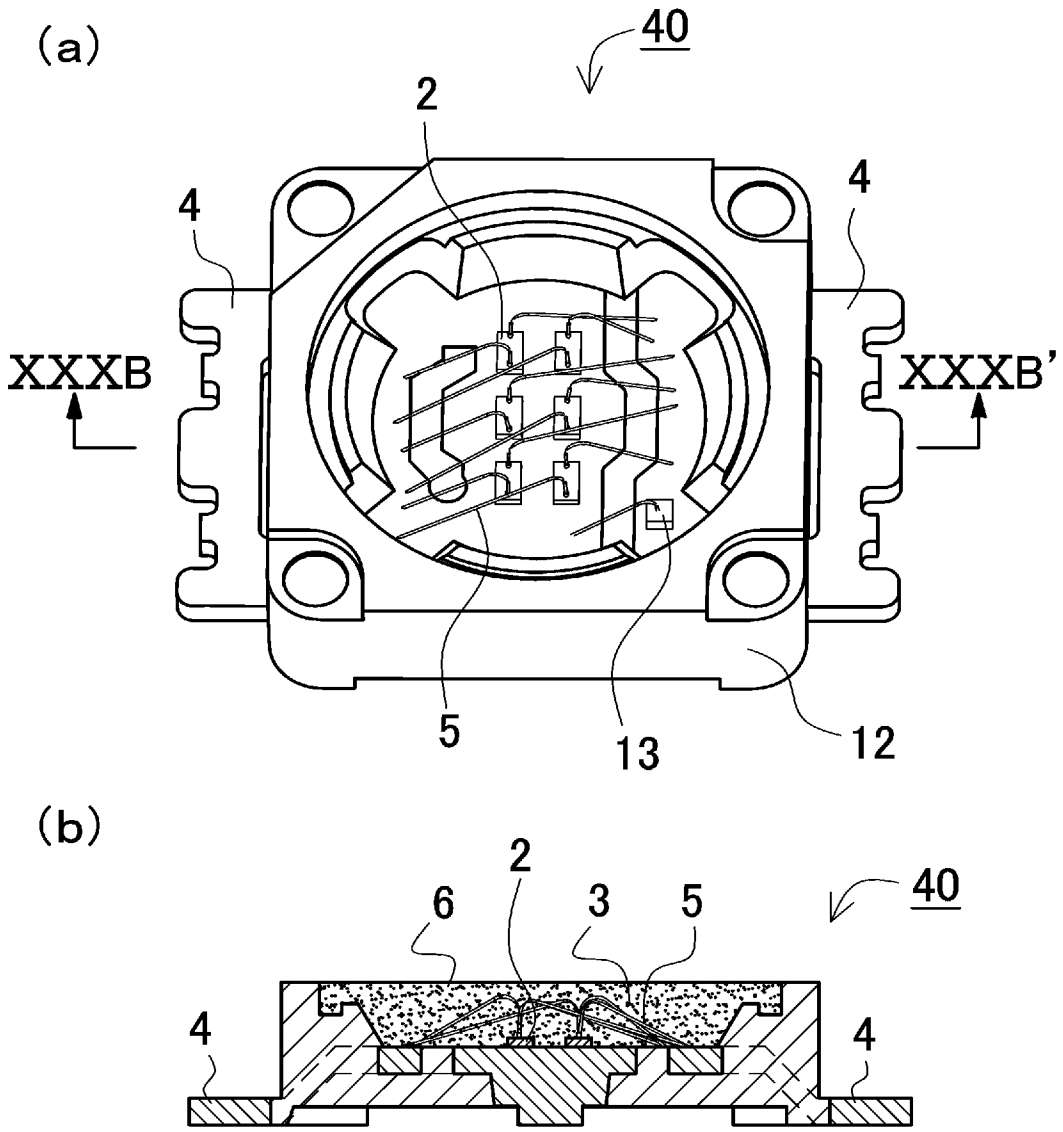
[図28]



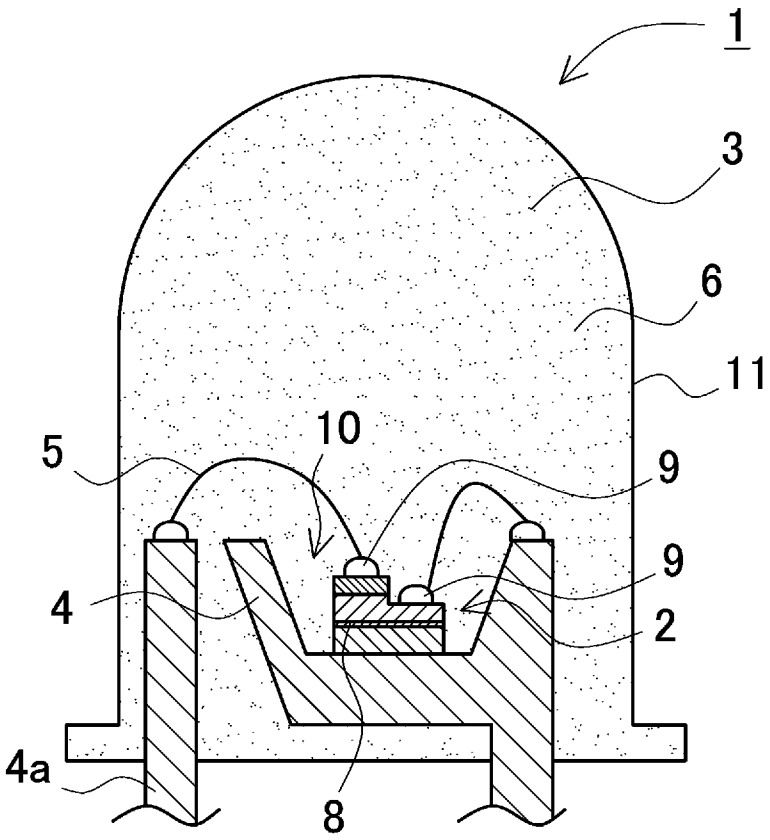
[図29]



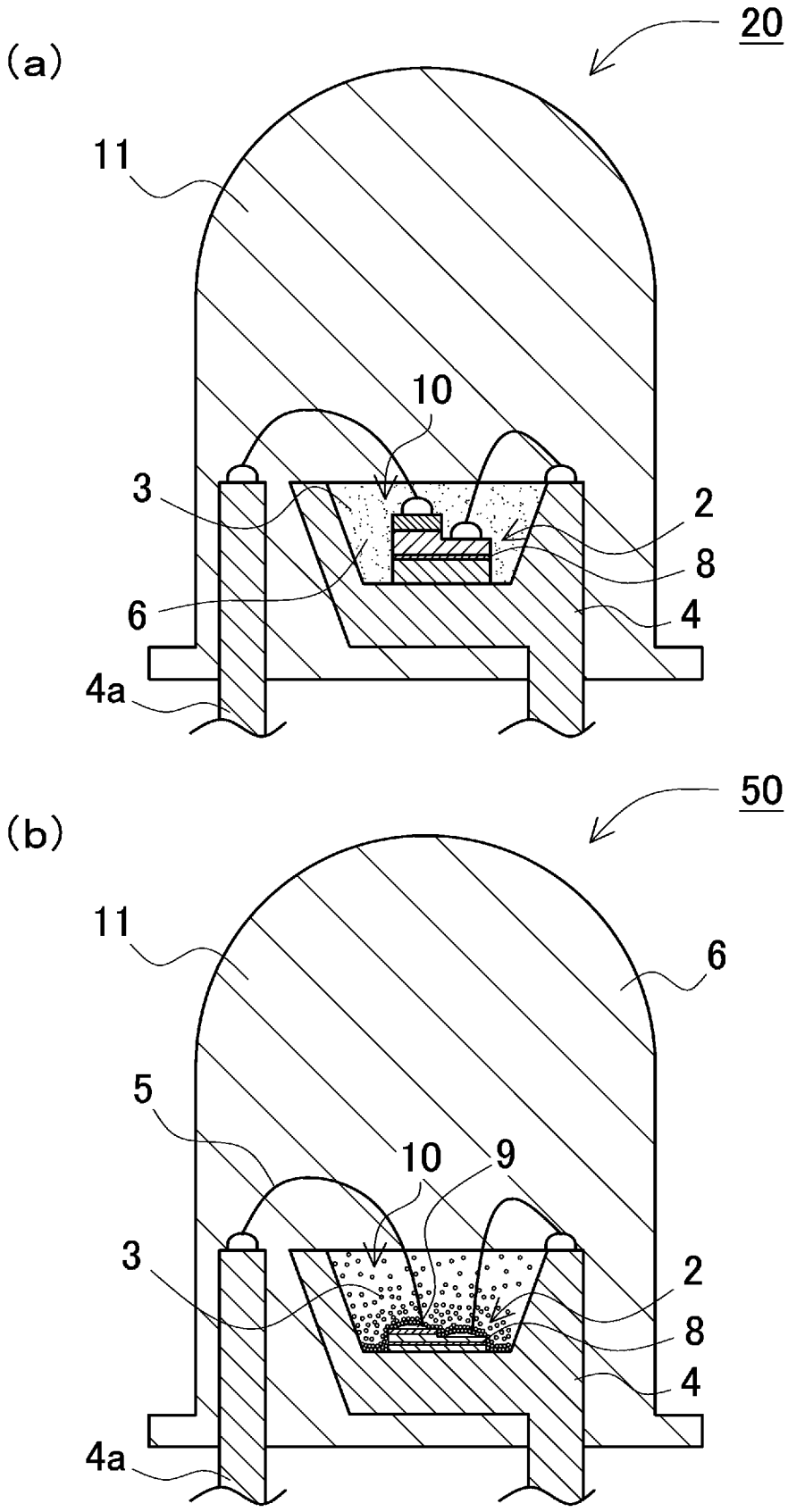
[図30]



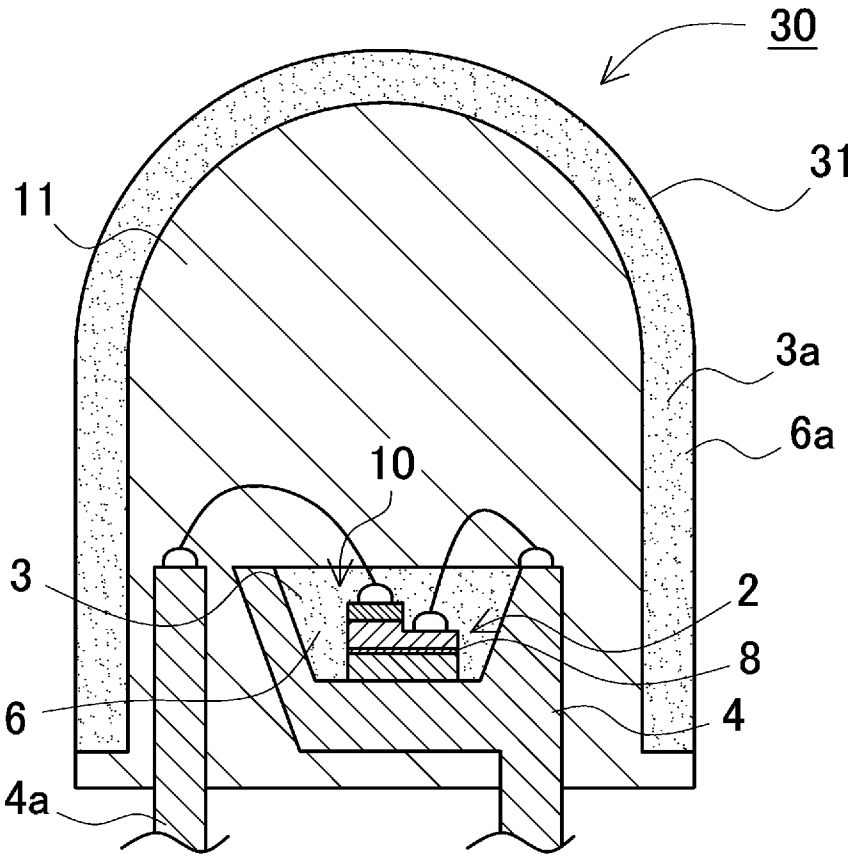
[図31]



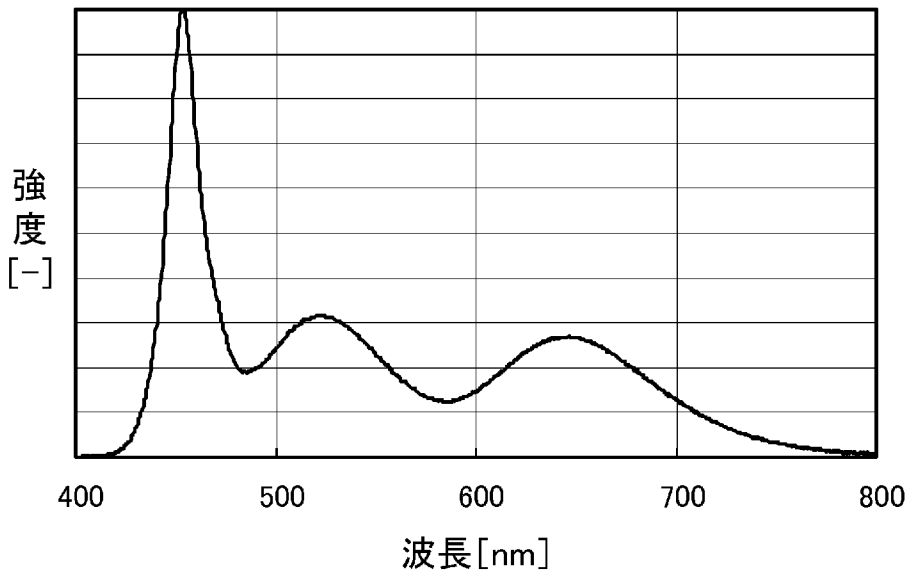
[図32]



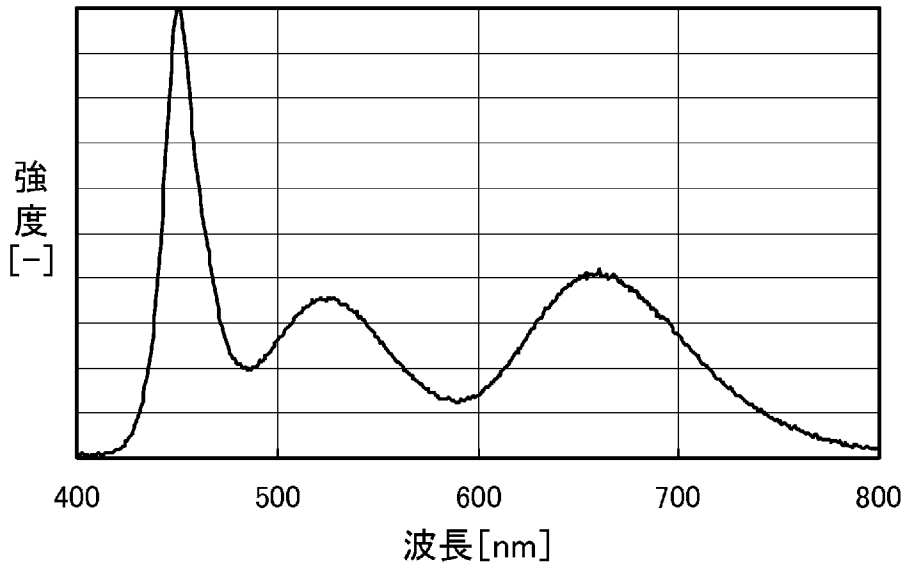
[図33]



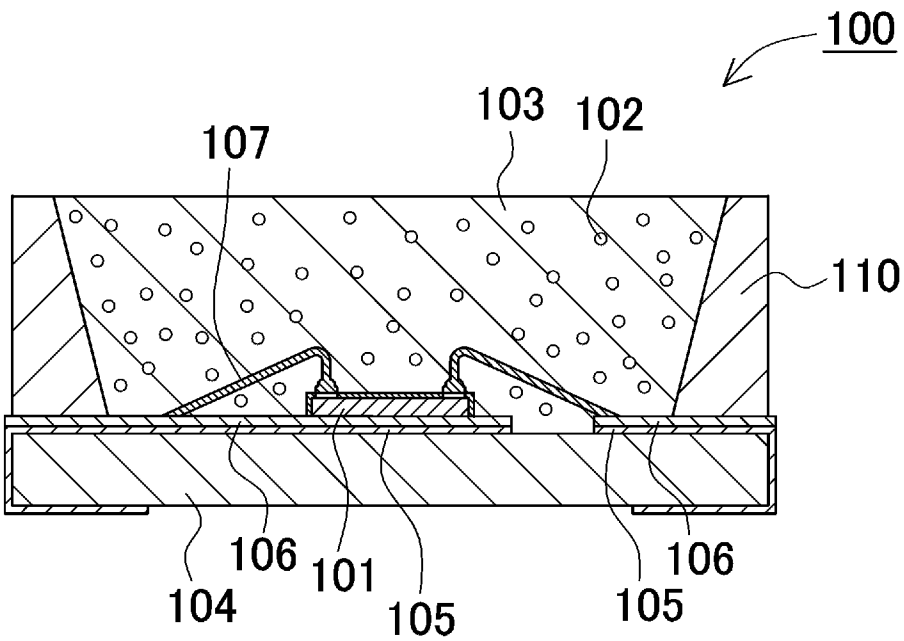
[図34]



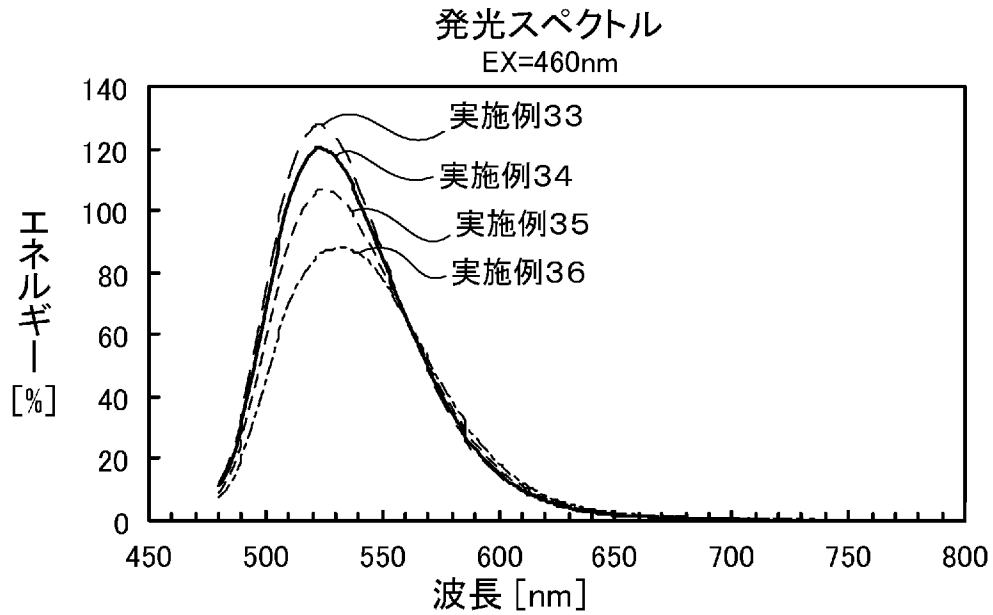
[図35]


強度[-]
400
500
600
700
800
波長[nm]

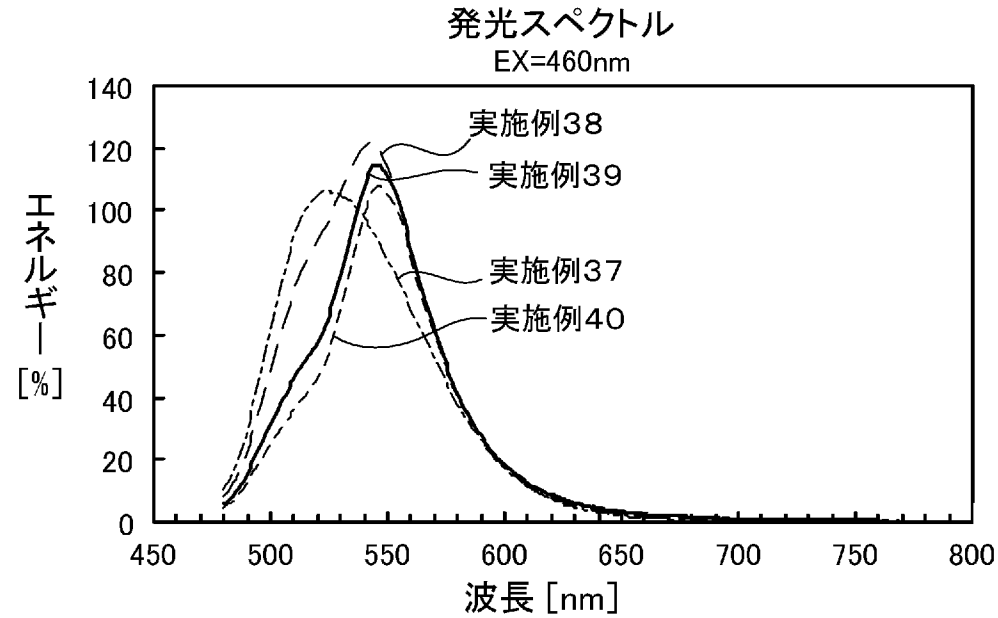
[図36]


100
103
102
107
110
106
101
105
104
106
105

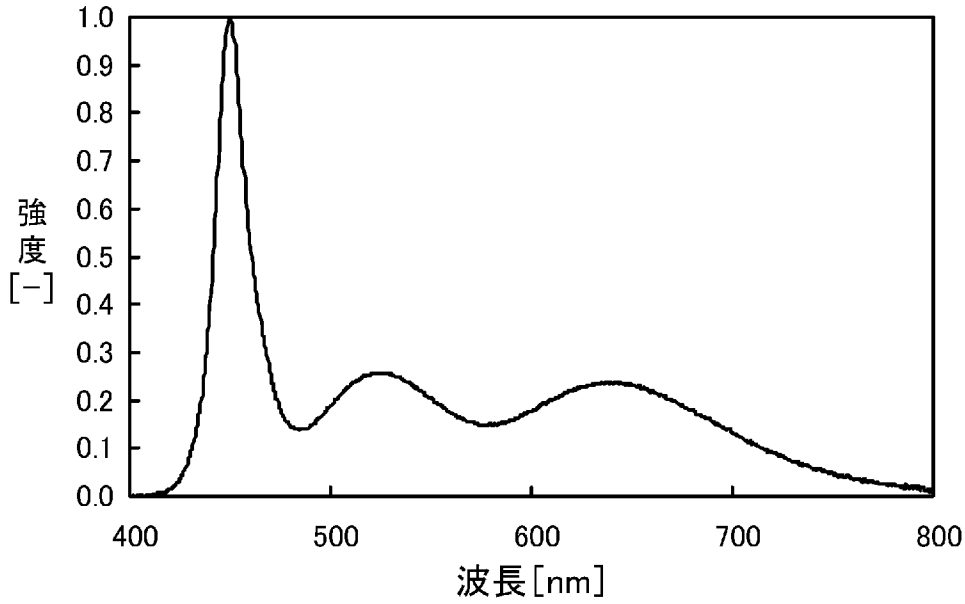
[図37]


発光スペクトル
EX=460nm
実施例33
実施例34
実施例35
実施例36
エネルギー [%]
140
120
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 [nm]

[図38]


発光スペクトル
EX=460nm
実施例38
実施例39
実施例37
実施例40
エネルギー [%]
140
120
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 [nm]

[図39]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/59(2006.01)i, *C09K11/08*(2006.01)i, *C09K11/64*(2006.01)i, *H01J29/20*(2006.01)i, *H01J31/15*(2006.01)i, *H01J61/44*(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)
C09K11/59, C09K11/08, C09K11/64, H01J29/20, H01J31/15, H01J61/44, 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)
CA(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.
X Y	US 2006/0027785 A1 (Ning Wang), 09 February, 2006 (09.02.06), Full text & EP 1778816 A & WO 2006/108013 A2	1-3,7-12,14 4-6,13
X Y	US 2006/0028122 A1 (Ning Wang), 09 February, 2006 (09.02.06), Full text & EP 1778816 A & WO 2006/022792 A2	1-3,7-12,14 4-6,13
Y	JP 2004-179644 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Full text (Family: none)	4,5,13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
03 December, 2008 (03.12.08)	16 December, 2008 (16.12.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/0279196 A1 (Wei-Jen Hsu), 14 December, 2006 (14.12.06), Full text (Family: none)	6
Y	JP 2004-161982 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Full text (Family: none)	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/064761

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. The inventions of claim 1 and claims dependent thereon are related to a phosphor capable of emitting a green light, while containing at least silicon, magnesium and chlorine and being activated with europium, in which phosphor the molar ratio of chlorine contained therein relative to magnesium is within the following range: $1.0 \leq Cl/Mg \leq 1.9$.

2. The inventions of claim 2 and claims dependent thereon are related to a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$ ($1.0 \leq b \leq 1.9$).

3. The inventions of claim 3 and claims dependent thereon are related to a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$ ($0.8 \leq b \leq 1.9$).

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

4. The inventions of claim 4 and claims dependent thereon are related to a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zAl_wO_aX_b$ ($1.0 \leq b \leq 1.9$).
5. The inventions of claim 5 and claims dependent thereon are related to a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zO_aX_bN_c$ ($0.8 \leq b \leq 1.9$).
6. The inventions of claim 6 and claims dependent thereon are related to a phosphor represented by the following formula: $Ca_xEu_y(Mg,Mn)Si_zO_aX_b$ ($0.8 \leq b \leq 1.9$).
7. The invention of claim 14 is related to a method for producing a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$ ($1.0 \leq b \leq 1.9$).

The technical feature common to the invention 1 and the inventions 2-7, the invention 2 and the inventions 4 and 5, the invention 3 and the inventions 4 and 5, the invention 4 and the inventions 5-7, and the invention 5 and the inventions 6 and 7 is "a phosphor capable of emitting a green light, while containing at least silicon, magnesium and a halogen and being activated with europium, in which phosphor the molar ratio of the halogen contained therein relative to magnesium is within the following range: $1.0 \leq X/Mg \leq 1.9$". Meanwhile, the technical feature common to the invention 2 and the inventions 3, 6 and 7, and the invention 3 and the inventions 6 and 7 is a phosphor represented by the following formula: $M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$ ($1.0 \leq b \leq 1.9$)

These common technical features, however, are not novel since they are disclosed in document US 2006/27785 A1 (Ning Wang) 9 February, 2006 (09.02.06), the full text (particularly in Fig. 8) and document US 2006/28122 A1 (Ning Wang) 9 February, 2006 (09.02.06), the full text (particularly in Fig. 8).

Consequently, any one of the common technical features is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since they make no contribution over the prior art.

Since there is no other common feature which can be considered as a special technical feature, the inventions of claims 1-14 are not considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６４７６１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/59(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, H01J29/20(2006.01)i, H01J31/15(2006.01)i, H01J61/44(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09K11/59, C09K11/08, C09K11/64, H01J29/20, H01J31/15, H01J61/44, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８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）

CA(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
X Y	US 2006/0027785 A1 (Ning Wang) 2006.02.09, 全文 & EP 1778816 A & WO 2006/108013 A2	1-3, 7-12, 14 4-6, 13
X Y	US 2006/0028122 A1 (Ning Wang) 2006.02.09, 全文 & EP 1778816 A & WO 2006/022792 A2	1-3, 7-12, 14 4-6, 13
Y	JP 2004-179644 A (日亜化学工業株式会社) 2004.06.24, 全文（ファミリーなし）	4, 5, 13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．１２．２００８	国際調査報告の発送日 １６．１２．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｖ　３６４９ 中島　庸子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
Y	US 2006/0279196 A1 (Wei-Jen Hsu) 2006.12.14, 全文（ファミリーなし）	6
Y	JP 2004-161982 A（日亜化学工業株式会社）2004.06.10, 全文（ファミリーなし）	13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０６４７６１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

１．　請求の範囲１及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、ケイ素、マグネシウム及び塩素を少なくとも含有し、ユーロピウムで付活され、緑色光に発光可能な蛍光体で、蛍光体中の塩素のモル比がマグネシウムに対して１．０≦Ｃｌ／Ｍｇ≦１．９の範囲であるものであり、

２．　請求の範囲２及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$（１．０≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体であり、

３．　請求の範囲３及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$（０．８≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体であり、

４．　請求の範囲４及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、$M_xEu_yMgSi_zAl_wO_aX_b$（１．０≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体であり、（特別ページに続く）

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

５．　請求の範囲５及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、$M_xEu_yMgSi_zO_aX_bN_c$（０．８≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体であり、
６．　請求の範囲６及びそれを引用する請求の範囲に係る発明は、Ca_xEu_y（Ｍｇ，Ｍｎ）$Si_zO_aX_b$（０．８≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体であり、
７．　請求の範囲１４に係る発明は、$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$（１．０≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体の製造方法である。

ここで、上記発明１と発明２～７、発明２と発明４、５、発明３と発明４、５、発明４と発明５～７、発明５と発明６、７の間の共通の事項は「ケイ素、マグネシウム及びハロゲンを少なくとも含有し、ユーロピウムで付活され、緑色光に発光可能な蛍光体で、蛍光体中のハロゲンのモル比がマグネシウムに対して１．０≦Ｘ／Ｍｇ≦１．９の範囲であるもの」であり、発明２と発明３、６、７、発明３と発明６、７の間に共通の事項は$M_xEu_yMgSi_zO_aX_b$（１．０≦ｂ≦１．９）で表される蛍光体である。

しかしながらこれらの共通事項は、いずれも文献 US 2006/27785 A1(Ning Wang) 2006.02.09, 全文（特にFig8)、文献　US 2006/28122 A1(Ning Wang) 2006.02.09, 全文（特にFig8）に開示されているから、新規なものではない。

よって、上記共通事項はいずれも先行技術の域を出ないから、ＰＣＴ規則１３．２の第２文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。

また、特別な技術的特徴と考えられる他の共通事項も存在しないので、請求の範囲１－１４が単一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。