

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-300247

(P2004-300247A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/78
C09K 11/08
C09K 11/62
C09K 11/84

F I

C09K 11/78 C Q F
C09K 11/08 J
C09K 11/62 C Q D
C09K 11/84 C P D

テーマコード (参考)

4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2003-93814 (P2003-93814)
(22) 出願日 平成15年3月31日 (2003.3.31)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目33番8号
(71) 出願人 899000013
財団法人理工学振興会
東京都目黒区大岡山2-12-1
(74) 代理人 100086911
弁理士 重野 剛
(72) 発明者 和田 博
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 三菱化学株式会社内
(72) 発明者 瀬戸山 亨
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

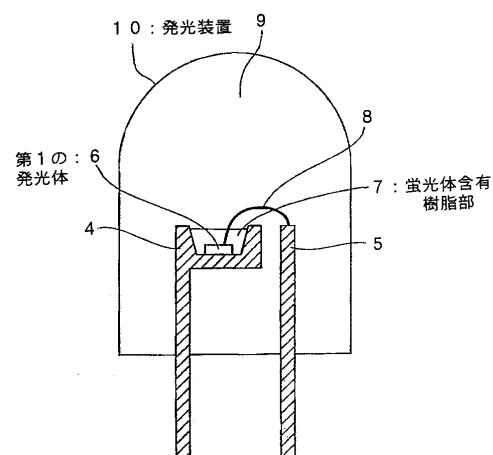
(54) 【発明の名称】 蛍光体及びそれを用いた発光装置、並びに照明装置

(57) 【要約】

【課題】 350～415 nmの波長領域において、十分な波長調整、十分な発光強度を達成することができ、近紫外LEDを光源とする白色LEDの白色の達成に有効な赤色蛍光体を提供する。

【解決手段】 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸窒化物及び/又は酸硫化合物を含有する蛍光体。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。酸窒化物及び/又は酸硫化合物を含有する蛍光体であって、波長400 nmにおける量子吸収効率が20%以上であり、内部量子効率が40%以上であり、主発光ピーク波長が580 nm以上780 nm以下にある蛍光体。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種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ことを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

請求項 1 において、該酸窒化物及び/又は酸硫化物が、ランタノイド元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有することを特徴とする蛍光体。

【請求項 3】

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ことを特徴とする蛍光体。

10

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、該酸窒化物が、下記一般式 1)、2)、3) 又は 4) で表される化学組成を有することを特徴とする蛍光体。

1) 式



(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

20

Mは、Ti、Zr、及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Zは、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 < d \leq 7, \quad 5, \quad 0 < e \leq 3$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$L_n A_b B_{c-x} M_n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 < d \leq 7.5, \quad 0 < e \leq 3, \quad 0 < x < c$$

30

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$L_n A_b B_{c-x} M_n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 < d \leq 7.5, \quad 0 < e \leq 3, \quad 0 < x < c$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 < d \leq 7.5, \quad 0 < e \leq 3$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

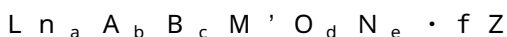
40

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 < d \leq 7.5, \quad 0 < e \leq 3$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$L_n A_b B_{c-x} M_n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{ で表すと、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 < d \leq 7.5, \quad 0 < e \leq 3, \quad 0 < x < c$$

2) 式



(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

50

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

M' は、Ta元素及び/又はNb元素である。

Z は、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 5 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e \leq 4, \quad 10$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 5 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2,$$

$$0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e \leq 4, \quad 0 \leq x < c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 5 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2,$$

$$0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e \leq 4, \quad 0 \leq x < c$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 \leq d \leq 3, \quad 0 \leq e \leq 2, \quad 20$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 \leq d \leq 3, \quad 0 \leq e \leq 2$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表したとき、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 5 = 2d + 3e,$$

$$0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 \leq d \leq 3, \quad 0 \leq e \leq 2, \quad 0 \leq x < c$$

3) 式

$$Ln_a A_b B_c M'' O_d N_e \cdot f Z$$

(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

M'' は、Mo元素及び/又はW元素である。

Z は、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 6 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 8, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4, \quad 0 \leq d \leq 8, \quad 0 \leq e \leq 3$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 6 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 8,$$

$$0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4, \quad 0 \leq d \leq 8, \quad 0 \leq e \leq 3, \quad 0 \leq x < c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x \quad 50$$

$+6 = 2d + 3e$ 、 $0 < a < 8$ 、

$0 < b < 2$ 、 $0 < c < 4$ 、 $0 < d < 8$ 、 $0 < e < 3$ 、 $0 < x < c$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 3e$ 、 $0 < a < 8$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $0 < d < 8$ 、 $0 < e < 3$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 3e$ 、 $0 < a < 8$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $0 < d < 8$ 、 $0 < e < 3$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d N_e \cdot f Z$ で表したとき、 $3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 6 = 2d + 3e$ 、

$0 < a < 8$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $0 < d < 8$ 、 $0 < e < 3$ 、 $0 < x < c$

4) 式

$J_p Si_{12-(m+n)} (Al_{1-s} Ga_s)_{(m+n)} O_n N_{16-n} : R1_q R2_r$

(Jは、アルファサイアロンに固溶する2価及び/又は3価の金属元素である。

R1、R2は、Jの一部又は全てを置換する元素であって、R1は、発光の中心となるMn及びランタノイド元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、R2はDyである。

p、q、r、sは次のような数を表す。

$0.3 < p + q + r < 1.5$ 、 $0.01 < q + r < 0.7$ 、 $q > 0.01$ 、 $0 < r < 0.1$ 、

$0 < s < 1$

m、nはJの価数に応じて次のような数を示す。

Jが2価の金属元素の場合：

$0.6 < m < 3$ 、 $0 < n < 1.5$

Jが3価の金属元素の場合：

$0.9 < m < 4.5$ 、 $0 < n < 1.5$

Jが2価及び3価の金属元素の場合：

2価金属元素をJ1、3価金属元素をJ2として、

$(J1_{1-y} J2_y)_p Si_{12-(m+n)} (Al_{1-s} Ga_s)_{(m+n)} O_n N_{16-n} : R1_q R2_r$ で表すと、

$0.6 + 0.3y < m < 3 + 1.5y$ 、 $0 < n < 1.5$

【請求項5】

請求項1又は2において、該酸硫化物が、下記一般式5)、6)又は7)で表される化学組成を有することを特徴とする蛍光体。

5) 式

$L_n A_b B_c M O_d S_e \cdot f' Z'$

(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

Mは、Ti、Zr、及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Z'は、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、e'はBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$3a + 3b + c + 4 = 2d + 2e'$ 、 $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 9$ 、 $0 < d < 7$

20

30

40

50

. 5、 $0 < e' \leq 4.5$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n M O_d S_e \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 2x + 4 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、

$0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 9$ 、 $0 \leq d \leq 7.5$ 、 $0 < e' \leq 4.5$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n M O_d S_e \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 4x + 4 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、

$0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 9$ 、 $0 \leq d \leq 7.5$ 、 $0 < e' \leq 4.5$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4.5$ 、 $0 \leq d \leq 7$ 、 $0 < e' \leq 4.5$ B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4.5$ 、 $0 \leq d \leq 7.5$ 、

$0 < e' \leq 4.5$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n M O_d S_e \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 4 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4.5$ 、 $0 \leq d \leq 7.5$ 、 $0 < e' \leq 4.5$ 、 $0 < x < c$

6) 式

$L_n A_b B_c M' O_d S N_e \cdot f' Z'$

(L_n は、Sc、Y、La、Gd、及び Lu よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が 2 価の Mn 又は 4 価の Mn で置換されていても良い。

M' は、Ta 元素及び / 又は Nb 元素である。

Z は、 L_n 、A、及び B 以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも 1 種である。

a、b、c、d、e' は B の種類に応じて次のような数を示す。

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + c + 5 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0 < e' \leq 6$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n M' O_d S_e \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 2x + 5 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0 < e' \leq 6$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n M' O_d S_e \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 4x + 5 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $0 < e' \leq 6$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 \leq d \leq 3$ 、 $0 < e' \leq 3$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 \leq d \leq 3$ 、 $0 < e' \leq 3$

10

20

30

40

50

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d S_e \cdot \cdot f' Z'$ で表したとき、 $3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 5 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 3$ 、 $0 < e' \leq 3$ 、 $0 < x < c$)

7) 式

$L_n a A_b B_c M'' O_d S_e \cdot \cdot f' Z'$

(L_n は、Sc、Y、La、Gd、及び Lu よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 10

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が 2 価の Mn 又は 4 価の Mn で置換されていても良い。

M'' は、Mo 元素及び / 又は W 元素である。

Z は、 L_n 、A、及び B 以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも 1 種である。

a、b、c、d、e' は B の種類に応じて次のような数を示す。

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + c + 6 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$L_n a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 2x + 6 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5、 $0 < x < c$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot \cdot f' Z'$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 4x + 6 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 < b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5、 $0 < x < c$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 2e'$ 、 $0 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot \cdot f' Z'$ で表したとき、 $3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 6 = 2d + 2e'$ 、

$0 \leq a \leq 2$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e' \leq 4$. 5、 $0 < x < c$)

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、波長 400 nm における量子吸収効率が 20 % 以上であり、内部量子効率が 40 % 以上であり、主発光ピーク波長が 580 nm 以上 780 nm 以下にあることを特徴とする蛍光体。 40

【請求項 7】

酸窒化物及び / 又は酸硫化物を含有する蛍光体であって、波長 400 nm における量子吸収効率が 20 % 以上であり、内部量子効率が 40 % 以上であり、主発光ピーク波長が 580 nm 以上 780 nm 以下にあることを特徴とする蛍光体。

【請求項 8】

波長 350 ~ 415 nm の範囲の光を発生する第 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生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、該第 2 の発光体が、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体を含有することを特徴とする発光装置。 50

【請求項 9】

波長 350 ~ 415 nm の光を発生する第 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生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、該第 2 の発光体が、請求項 7 に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 において、該第 1 の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする発光装置。

【請求項 11】

請求項 10 において、該第 1 の発光体がレーザーダイオードであることを特徴とする発光装置。

10

【請求項 12】

請求項 8 ないし 11 のいずれか 1 項において、該第 1 の発光体が GaN 系化合物半導体を使用してなることを特徴とする発光装置。

【請求項 13】

請求項 12 において、該第 1 の発光体が面発光型 GaN 系レーザーダイオードであることを特徴とする発光装置。

【請求項 14】

請求項 8 ないし 13 のいずれか 1 項において、該第 2 の発光体が膜状であることを特徴とする発光装置。

【請求項 15】

請求項 14 において、前記第 1 の発光体の発光面に直接該第 2 の発光体の膜面を接触させてなることを特徴とする発光装置。

20

【請求項 16】

請求項 8 ないし 15 のいずれか 1 項において、該第 2 の発光体が、前記蛍光体の粉を樹脂に分散させてなることを特徴とする発光装置。

【請求項 17】

請求項 8 ないし 16 のいずれか 1 項に記載の発光装置を有する照明装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

30

本発明は、近紫外発光ダイオード（近紫外 LED）を光源とする白色発光ダイオード（白色 LED）を構成する赤色発光無機蛍光体として好適な、350 ~ 415 nm の波長領域における波長調整及び波長強度に優れた蛍光体と、この蛍光体を用いた発光装置及び照明装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

照明機器、ディスプレイのうち、車載照明、液晶バックライト等に使用される小型或いは軽量であることが要求される照明、高い信頼性、視認性を要求される防災照明、行き先表示用照明等には、近年、白色 LED が使用されるようになってきている。白色 LED の白色は、基本的に光の 3 原色（赤、緑、青のいわゆる RGB 3 原色）の混色により達成されるのが理想である。即ち、近紫外 LED による波長 400 nm 近傍の近紫外領域の光によって励起されたエネルギーの電化移動により基底状態に戻る際に起こる無機蛍光体の発光は、その蛍光体の結晶の構造、ドーパされた遷移金属、希土類金属の種類によって、赤、緑、青の発光を呈するいわゆる RGB 蛍光体となるが、この RGB 蛍光体を用いて白色を得ることが、得られる白色の度合い、更には混合のバランスによる複雑な色調の調整といった視点からは理想的である。

40

【0003】

ところで、従来提供されている酸化物系の蛍光体は、一般に励起波長が 370 nm を超えるあたりからスペクトル強度が著しく減衰してしまい、例えば次世代近紫外 LED の本命とも目される GaN チップの励起エネルギーと蛍光体自身の励起エネルギーとを一致させ

50

、効率良くエネルギー転換することは極めて困難である。このため、赤、緑、青の３色についてそれぞれ高効率でエネルギー転換できる蛍光体の開発がなされている。

【０００４】

この内、赤色蛍光体については、酸化物に希土類金属をドーピングした蛍光体が望ましいが、発光強度の向上は極めて難しく、非特許文献１に記載されているアルカリ金属Ａをドーピングした $\text{A EuW}_2\text{O}_8$ 酸化物が知られているものの、十分な発光強度は得られていない。また、最近では、部分窒素化したオキシナイトライド、或いはナイトライド類として、特許文献１記載の Mn 活性窒化アルミニウム、非特許文献２記載の $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$ 蛍光体、非特許文献３記載の $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}(\text{II})$ 、非特許文献４記載の $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}(\text{II})$ 、非特許文献５記載の $\text{CeON}:\text{Zr}$ 、 Eu 系、更には、特許文献２に記載される窒素含有 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2:\text{Eu}/\text{Cr}$ 蛍光体、特許文献３に記載される $\text{SiAlON}:\text{Ca}$ 、 $\text{Eu}(\text{II})$ 蛍光体等が知られているが、特に GaN 、 ZnO 等の LED に対応した $350\sim415\text{nm}$ の波長領域での発光については十分な波長調整、十分な発光強度が達成されていない。

10

【０００５】

このようなことから、従来においては白色 LED の白色は RGB 蛍光体の $450\sim500\text{nm}$ の波長を有する InGaN 系の発光源から発せられる青色光と、蛍光体が発する黄色光の混色によって実現されているのが現状である。

【０００６】

【特許文献１】

20

ドイツ特許７８９，８９０号公報

【特許文献２】

特開２００１－１４８５１６号公報

【特許文献２】

特開２００２－３６３５５４号公報

【非特許文献１】

F. Shi, Y. Ren, and Q. Su: J. Phys. Chem. Solid., 59, 105 (1998)

【非特許文献２】

S. S. Lee et al.: Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., 75, 3241 (1997)

30

【非特許文献３】

K. Ueda, H. Takizawa et al.: J. Lumin., 87-89, 967 (2000)

【非特許文献４】

H. A. Hoppe, H. Lutz et al.: J. Phys. Chem. Solid., 61, 2001 (2000)

【非特許文献５】

S. Gutzov, M. Lerch: J. Eur. Ceram. Soc., 21, 595 (2001)

40

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来の問題点を解決し、特に $350\sim415\text{nm}$ の波長領域において、十分な波長調整、十分な発光強度を達成することができ、近紫外 LED を光源とする白色 LED の白色の達成に有効な赤色蛍光体と、この蛍光体を用いた発光装置及び照明装置を提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

請求項１の蛍光体は、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Nb 、 Ta 、 W 、及び Mo よりなる群から選ばれる少なくとも１種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ことを特徴と

50

する。

【0009】

請求項3の蛍光体は、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ことを特徴とする。

【0010】

請求項7の蛍光体は、酸窒化物及び/又は酸硫化物を含有する蛍光体であって、波長400nmにおける量子吸収効率が20%以上であり、内部量子効率が40%以上であり、主発光ピーク波長が580nm以上780nm以下にあることを特徴とする。

【0011】

本発明者らは、前記課題を解決すべく、検討する過程において、酸窒化物は、酸化物に比較して、バンドギャップが狭く、長波長の励起光での発光強度がより増加するとの技術的知見を得た。即ち、酸窒化物としては、例えば、 $\text{Li}_9\text{TiN}_3\text{O}_2$ 、 LaTiO_2N 、 Zr_2ON_2 、 LaZrO_2N 、 BaNbO_2N 、 LaNbON_2 、 CaTaO_2N 、 $\text{Y}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{N}_2$ 、 GdWO_3N 等が知られているが、これら酸窒化物は、 $\text{Li}_{18}\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 ZrO_2 、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ba}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、 LaNbO_4 、 $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ 、 YTao_4 、 $\text{Gd}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 等の酸化物よりもバンドギャップが狭い。その結果、Ga₂N等からの400nm付近の励起波長での発光強度が増加し、実用水準にまで到達する。

【0012】

酸硫化物も同様に、酸化物に比較して、バンドギャップが狭く、酸窒化物で得られたのと同様の効果を発現する。即ちGa₂N等からの400nm付近の励起波長での発光強度は、対応する酸化物のそれよりも大きく、より実用的である。

【0013】

本発明は、このような知見に基き、更に鋭意検討した結果完成されたものであり、本発明の蛍光体は、特にGa₂N、ZnO等の近紫外LEDからの350～415nmの波長領域において励起されるように、蛍光体母体酸化物の酸素原子の一部を、窒素及び/又は硫黄によって置き換え、希土類元素の電子が酸素と窒素及び/又は硫黄のp軌道占有電子から受ける影響を調整したものである。具体的にはTi、Zr、Hf、Nb、Ta、W及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する酸化物の一部を窒素及び/又は硫黄によって置き換え、波長350～415nmの光によって励起されるように調整し、好ましくは発光中心であるランタノイド元素(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb)の少なくとも1種以上で構成される酸窒化物及び/又は酸硫化物により580～630nmの発光領域において赤色に発光させる。

【0014】

また、 $\text{SiAlON}:\text{Ca}, \text{Eu}(\text{II})$ 蛍光体のAl元素の一部又は全てをGa元素で置換することによって、発光特性を改善する。

【0015】

このような本発明の蛍光体を使用することにより、演色性に優れた白色LEDの作製が可能となり、照明装置への応用が可能となるが、本発明の赤色発光蛍光体は、同様の350～415nmの波長領域にある青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、或いは青色LED自身との組み合わせによって白色光を形成することもできるし、RGB蛍光体の量をコントロールすることにより微妙な色合いの調整も可能であり、その材料としての可能性は、白色照明にとどまらない。

【0016】

本発明の発光装置は、波長350～415nmの光を発生する第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生する第2の発光体とを有する発光装置において、該第2の発光体として、このような本発明の蛍光体を含有することを特徴とする。

【0017】

また、本発明の照明装置は、このような本発明の発光装置を有するものである。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0019】

本発明の蛍光体は、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種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り、好ましくは、ランタノイド元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種とTi、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と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る。、或いは、本発明の蛍光体は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である。

10

【0020】

本発明の蛍光体に含まれる酸窒化物としては、下記一般式1)、2)、3)又は4)で表される化学組成を有するものが好ましい。

【0021】

1) 式



(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

20

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

Mは、Ti、Zr、及びHfよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Zは、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

30

$$L n_a A_b B_c \cdot x M n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2,$$

$$0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3, \quad 0 \leq x \leq c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$L n_a A_b B_c \cdot x M n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2,$$

$$0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3, \quad 0 \leq x \leq c$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3$$

40

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 3e, \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$L n_a A_b B_c \cdot x M n_x M O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 4 = 2d + 3e,$$

$$0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e \leq 3, \quad 0 \leq x \leq c$$

【0022】

2) 式



50

(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

M'は、Ta元素及び/又はNb元素である。

Zは、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

10

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 5 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 2, 0 < b \leq 2, 0 \leq c \leq 3, 0 < d \leq 4, 0 < e \leq 4,$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 5 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 2,$$

$$0 < b \leq 2, 0 \leq c \leq 3, 0 < d \leq 4, 0 < e \leq 4, 0 < x < c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 5 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 2,$$

20

$$0 < b \leq 2, 0 \leq c \leq 3, 0 < d \leq 4, 0 < e \leq 4, 0 < x < c$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 2, 0 < b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 < d \leq 3, 0 < e \leq 2$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 < d \leq 3, 0 < e \leq 2$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d N_e \cdot f Z \text{で表したとき、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 5 = 2d + 3e,$$

30

$$0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 < d \leq 3, 0 < e \leq 2, 0 < x < c)$$

【0023】

3) 式

$$Ln_a A_b B_c M'' O_d N_e \cdot f Z$$

(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

40

M''は、Mo元素及び/又はW元素である。

Zは、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、窒化物、及び酸窒化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、eはBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 6 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 8, 0 < b \leq 2, 0 \leq c \leq 4, 0 < d \leq 8, 0 < e \leq 3$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d N_e \cdot f Z \text{で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 6 = 2d + 3e, 0 \leq a \leq 8,$$

50

$0 < b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 3$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n x M'' O_d N_e \cdot f Z$ で表すと、 $3a + 3b + (c - x) + 4x + 6 = 2d + 3e$ 、 $0 \leq a \leq 8$ 、

$0 < b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 3$ 、 $0 < x < c$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 3e$ 、 $0 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 3$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 3e$ 、 $0 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 3$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$L_n A_b B_c \cdot x M_n x M'' O_d N_e \cdot f Z$ で表したとき、 $3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 6 = 2d + 3e$ 、

$0 \leq a \leq 8$ 、 $0 \leq b \leq 2$ 、 $0 \leq c \leq 2$ 、 $0 < d \leq 8$ 、 $0 < e \leq 3$ 、 $0 < x < c$

【0024】

4) 式

$J_p Si_{12-(m+n)} (Al_{1-s} Ga_s)_{(m+n)} O_n N_{16-n} : R_1^q R_2^r$

(J は、アルファサイアロンに固溶する 2 価及び / 又は 3 価の金属元素である。

R₁、R₂ は、J の一部又は全てを置換する元素であって、R₁ は、発光の中心となる Mn 及びランタノイド元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、R₂ は Dy である。

p、q、r、s は次のような数を表す。

$0.3 < p + q + r < 1.5$ 、 $0.01 < q + r < 0.7$ 、 $q > 0.01$ 、 $0 \leq r < 0.1$ 、

$0 < s \leq 1$

m、n は J の価数に応じて次のような数を示す。

J が 2 価の金属元素の場合：

$0.6 < m < 3$ 、 $0 \leq n < 1.5$

J が 3 価の金属元素の場合：

$0.9 < m < 4.5$ 、 $0 \leq n < 1.5$

J が 2 価及び 3 価の金属元素の場合：

2 価金属元素を J₁、3 価金属元素を J₂ として、

$(J_1^{1-y} J_2^y)_p Si_{12-(m+n)} (Al_{1-s} Ga_s)_{(m+n)} O_n N_{16-n} : R_1^q R_2^r$ で表すと、

$0.6 + 0.3y < m < 3 + 1.5y$ 、 $0 \leq n < 1.5$

【0025】

また、本発明の蛍光体に含まれる酸硫化物としては、下記一般式 5)、6) 又は 7) で表される化学組成を有するものが好ましい。

【0026】

5) 式

$L_n A_b B_c M O_d S_e \cdot f' Z'$

(L_n は、Sc、Y、La、Gd、及び Lu よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が 2 価の Mn 又は 4 価の Mn で置換されていても良い。

M は、Ti、Zr、及び Hf よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

Z' は、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、e' はBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e' \leq 4.5$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x MO_d Se' \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e' \leq 4.5, \quad 0 \leq x \leq c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x MO_d Se' \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 9, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e' \leq 4.5, \quad 0 \leq x \leq c$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7, \quad 0 \leq e' \leq 4.5$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e' \leq 4.5$$

Bがアルカリ土類金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x MO_d Se' \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 4 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4.5, \quad 0 \leq d \leq 7.5, \quad 0 \leq e' \leq 4.5, \quad 0 \leq x \leq c$$

【0027】

6) 式

$$Ln_a A_b B_c M' O_d S N_e' \cdot f' Z'$$

(Lnは、Sc、Y、La、Gd、及びLuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 30

Aは、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及びYbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。

Bは、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が2価のMn又は4価のMnで置換されていても良い。

M' は、Ta元素及び/又はNb元素である。

Zは、Ln、A、及びB以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも1種である。

a、b、c、d、e' はBの種類に応じて次のような数を示す。

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを含まない場合：

$$3a + 3b + c + 5 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e' \leq 6$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを2価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d Se' \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 5 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e' \leq 6, \quad 0 \leq x \leq c$$

Bがアルカリ金属元素であり、かつMnを4価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d Se' \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 5 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 3, \quad 0 \leq d \leq 4, \quad 0 \leq e' \leq 6, \quad 0 \leq x \leq c$$

10

20

30

40

50

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 3, \quad 0 < e' \leq 3$$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 5 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 3, \quad 0 < e' \leq 3$$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M' O_d S_e \cdot f' Z' \text{ で表したとき、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 5 = 2d + 2e', \\ 0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 3, \quad 0 < e' \leq 3, \quad 0 < x < c)$$

10

【0028】

7) 式

$$Ln_a A_b B_c M'' O_d S_e \cdot f' Z'$$

(Ln は、Sc、Y、La、Gd、及び Lu よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

A は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、及び Yb よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

B は、アルカリ金属元素又はアルカリ土類金属元素を示し、一部が 2 価の Mn 又は 4 価の Mn で置換されていても良い。

M'' は、Mo 元素及び / 又は W 元素である。

20

Z は、Ln、A、及び B 以外の陽イオンとなり得る元素の、酸化物、硫化物、及び酸硫化物の群より選ばれる少なくとも 1 種である。

a、b、c、d、e' は B の種類に応じて次のような数を示す。

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$$3a + 3b + c + 6 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5$$

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 2x + 6 = 2d + 2e',$$

$$0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5, \quad 0 < x < c$$

30

B がアルカリ金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot f' Z' \text{ で表すと、} 3a + 3b + (c - x) + 4x + 6 = 2d + 2e',$$

$$0 \leq a \leq 2, \quad 0 < b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 4, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5, \quad 0 < x < c$$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を含まない場合：

$$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 8, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5$$

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 2 価として含む場合：

$$3a + 3b + 2c + 6 = 2d + 2e', \quad 0 \leq a \leq 8, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5$$

40

B がアルカリ土類金属元素であり、かつ Mn を 4 価として含む場合：

$$Ln_a A_b B_c \cdot x Mn_x M'' O_d S_e \cdot f' Z' \text{ で表したとき、} 3a + 3b + 2(c - x) + 4x + 6 = 2d + 2e',$$

$$0 \leq a \leq 2, \quad 0 \leq b \leq 2, \quad 0 \leq c \leq 2, \quad 0 < d \leq 8, \quad 0 < e' \leq 4.5, \quad 0 < x < c)$$

なお、前記 4) 式において、J は好ましくは、Ca、Mg、Y、及び La と Ce を除くランタノイドの群より選ばれる少なくとも 1 種の元素であり、R1 は、好ましくは Mn、Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、及び Er の群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。

【0029】

また、前記 1) 式～4) 式において、Z は Ln、A、及び B 以外の陽イオンとなり得る元素の酸化物、窒化物、及び酸窒化物から選ばれる 1 種以上であれば良く、特に制限はない

50

が、増感剤やフラックスなどとして微量に含有する物質、例えば、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 等の1種又は2種以上が挙げられる。 f の範囲は、一般に0 f 0.2であり、蛍光体中にフラックス等の Z を含有する場合の下限は0.0000001が好ましく、0.000001がより好ましく、上限は0.01が好ましく、0.001がより好ましい。

【0030】

また、前記5)式~7)式において、 Z' は Ln 、 A 、及び B 以外の陽イオンとなり得る元素の酸化物、硫化物、及び酸硫化物から選ばれる1種以上であれば良く、特に制限はないが、増感剤やフラックスなどとして微量に含有する物質、例えば、 Na_2O 、 K_2O 、 B_2O_3 等の1種又は2種以上が挙げられる。 f' の範囲は、一般に0 f' 0.2であり、蛍光体中にフラックス等の Z' を含有する場合の下限は0.0000001が好ましく、0.000001がより好ましく、上限は0.01が好ましく、0.001がより好ましい。

【0031】

酸化物の窒化は本発明の関わる重要な要素技術であるが、公知の方法では、例えば高価な各種の窒化物、シリコンナイトライド、アルミニウムナイトライド、 Eu ナイトライド等をそれ以外の金属酸化物と混合・焼成する方法、或いはホットプレス装置を用い、数十Paの加圧下、1700以上の高温において窒素雰囲気中で焼成する方法等が知られているが、窒素置換量を制御する為にはこれらの方法では不十分な場合が多い。

【0032】

酸窒化物の製造法としては、例えば、次のような方法が挙げられる。即ち、まず、各元素を含有する化合物を出発物質として、それらを前駆体である酸化物の化学量論比になるように各出発物質を秤量し、ボールミル等の粉碎機を用いて、乾式粉碎・混合或いは湿式粉碎・混合を行う。湿式粉碎・混合を行った場合には、スラリーを乾燥する工程を経た後、アルミナ、石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常900~1700、好ましくは1000~1600、より好ましくは1200~1500の温度で、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、30分~24時間、加熱して酸化物を得る。これら酸化物を、アンモニア、窒素等の単独或いは混合雰囲気下、30分~24時間加熱して、酸窒化物を得る。なお、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

【0033】

酸化物の窒素化については、上記方法以外にも以下のような各種の手法が適用可能であるが、これらに限定されるわけではなく、所望の窒素置換量が達成されるために有効な方法であればいずれの方法も採用可能である。

【0034】

1 母体である酸化物(水酸化物)を高表面積化/微粒子化し、表面を活性化して窒素化を受けやすくし、気相アンモニア処理等によって効率的に窒素化する方法。

2 超臨界アンモニアにより処理する方法、酸化物を還元する為に必要な金属触媒、水素等の還元性ガスの共存下で、窒素、アンモニア等で処理する方法。

3 炭素質と酸化物を混合し、炭酸ガスを形成せしめつつ、窒素、アンモニアで処理する方法。

4 金属のアミド化物、アジ化物を前駆体として熱処理によって酸窒素化物を得る方法。

5 該当する金属(酸化物)を硬化剤の存在下、アンモニア、窒素等で処理する方法。

6 数千Paの窒素圧力下、酸化物を窒素化する方法。

7 酸化物表面に電気化学的に電荷を与え、窒素、アンモニアが解離しやすい状況を形成し窒素化を促進させる方法。

【0035】

なお、ここで用いられる出発物質としては、例えば、各種元素の酸化物、水酸化物、炭酸

塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、稼酸塩等が挙げられる。

【0036】

また、酸化物の硫化も本発明の係る重要な要素技術である。公知の方法としては、各種の手法により合成された酸化物を H_2S 、 CS_2 等の硫黄を含むガス体によって処理する方法、各種金属塩、金属酸化物、硫黄、炭酸アルカリを十分に粉碎・混合し、しかる後に高温熱処理する方法等が知られているが、これらに限定されるわけではなく、所望の硫黄置換量が達成されるために有効な手法であれば、いずれの方法も採用可能である。

【0037】

このような本発明の蛍光体によれば、波長400nmにおける量子吸収効率が20%以上であり、内部量子効率が40%以上であり、主発光ピーク波長が580nm以上780nm以下にある蛍光体が提供される。 10

【0038】

本発明の発光装置は、波長350~415nmの光を発生する第1の発光体と、この第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体として、このような本発明の蛍光体を用いたものである。

【0039】

本発明の発光装置において、第2の発光体に含まれる蛍光体の波長400nmにおける量子吸収効率 q が20%未満の場合は、第1の発光体からの光のエネルギーを第2の発光体に有効に伝達し得ないため、発光装置の発光効率が低下する。一方、量子吸収効率 q が20%以上の場合には、第1の発光体からの光のエネルギーが第2の発光体に有効に伝達されるために、効率の高い発光装置を得ることができる。同様の理由で、量子吸収効率 q は40%以上であることが好ましく、60%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましく、90%以上が最も好ましい。 20

【0040】

また、第2の発光体に含まれる蛍光体の内部量子効率 i が40%未満の場合は、第2の発光体に吸収された光のエネルギーが蛍光体内で熱エネルギー等に変換してしまうために、発光装置の発光効率が低下するだけでなく、発光装置の過熱防止のために冷却装置などにより発光装置を冷却する必要が生じ、そのために不必要なエネルギーを消費することになり、好ましくない。一方、第2の発光体に含まれる蛍光体の内部量子効率 i が40%以上の場合には、第2の発光体に吸収された光のエネルギーが蛍光体物質内で目的の発光エネルギーに変換されるため、発光装置の発光効率が良好となるだけでなく、発光装置の冷却のためのエネルギー消費が低減できる。同様の理由で、内部量子効率 i は50%以上であることが好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上が最も好ましい。 30

【0041】

以下に、量子吸収効率 q 、内部量子効率 i を求める方法を説明する。まず、測定対象となる粉末状などにした蛍光体サンプルを、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、積分球などがついた分光光度計に取り付ける。この分光光度計としては、例えば大塚電子株式会社製「MCPD2000」などがある。積分球などを用いるのは、サンプルで反射したフォトン及びサンプルからフォトルミネッセンスで放出されたフォトン全てを計上できるようにする、即ち、計上されずに測定系外へ飛び去るフォトン 40
をなくするためである。この分光光度計に蛍光体を励起する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400nmとなるようにフィルター等を用いて調整がなされる。この400nmの波長ピークを持つように調整された発光源からの光を測定しようとしているサンプルに照射し、その発光スペクトルを測定する。この測定スペクトルには、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。)でフォトルミネッセンスによりサンプルから放出されたフォトンの他に、サンプルで反射された励起光の分のフォトンの寄与が重なっている。量子吸収効率 q は、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。まず、後者の励起光の全フォトン数 N は、次のように求める。即ち、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ物質、例えばLabsphere製「Spectra 50

lon」(400nmの励起光に対して98%の反射率を持つ。)等の反射板を、測定対象として該分光光度計に取り付け、反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定する。ここでこの反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ から(式1)で求められた数値は、Nに比例する。

【0042】

【数1】

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

10

【0043】

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良い。図16に $I_{ref}(\lambda)$ の一例を示すが、この場合は、380nmから420nmの範囲で取れば十分である。前者の N_{abs} は(式2)で求められる量に比例する。

【0044】

【数2】

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad \dots (式2)$$

20

【0045】

ここで、 $I(\lambda)$ は、 q を求めようとしている対象サンプルを取り付けたときの、反射スペクトルである。(式2)の積分範囲は(式1)で定めた積分範囲と同じにする。このように積分範囲を限定することで、(式2)の第二項は、対象サンプルが励起光を反射することによって生じた光子数に対応したもの、即ち、対象サンプルから生ずる全光子のうち励起光によるフォトルミネッセンスで生じた光子を除いたものに対応したものになる。実際のスペクトル測定値は、一般には、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1)及び(式2)の積分は、そのバンド幅に基いた和分によって求まる。以上より、 $q = N_{abs} / N = (式2) / (式1)$ と求まる。

30

【0046】

次に、内部量子効率 η_i を求める方法を説明する。 η_i は、フォトルミネッセンスによって生じた光子の数 N_{PL} をサンプルが吸収した光子の数 N_{abs} で割った値である。

【0047】

ここで、 N_{PL} は、(式3)で求められる量に比例する。

【数3】

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad \dots (式3)$$

40

【0048】

この時、積分区間は、サンプルからフォトルミネッセンスによって生じた光子が持つ波長域に限定する。サンプルから反射された光子の寄与を $I(\lambda)$ から除くためである。具体的に(式3)の積分の下限は、(式1)の積分の上端を取り、フォトルミネッセンス由来のスペクトルを含むのに好適な範囲を上端とする。図4は、分光光度計に、量子吸収効率 q 、内部量子効率 η_i を測定しようとするサンプルを取り付けて測定した際の

50

スペクトル I () の例であるが、この場合、420 nm から 520 nm を (式 3) における積分範囲に取れば良い。以上により、 $\eta_i = (\text{式 3}) / (\text{式 2})$ と求まる。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、 η_q を求めた場合と同様である。

【 0 0 4 9 】

一般に量子吸収効率 η_q を高めること自体は、サンプル内に取り込まれる励起光源のフォトン数を上昇させることにつながるので発光輝度が高まる期待はある。しかし実際には、例えば発光中心である Eu 等の濃度を上昇させることなどで η_q の上昇を試みると、フォトンが最終的なフォトルミネッセンスの過程に到達する前に、そのエネルギーをサンプル結晶内のフォノンの励起に変えてしまう確率が高まり、十分な発光強度を得ることができなかった。しかしながら、励起光源の波長を特に 350 ~ 415 nm に選び、かつ発光装置の第 2 の発光体として量子吸収効率 η_q の高い蛍光体を用いると、前記非フォトルミネッセンス過程が抑制され、高発光強度の発光装置が実現されることが見出された。またここで、量子吸収効率 η_q が高いことに加え、内部量子効率 η_i の値が高い蛍光体を用いた第 2 の発光体と、350 ~ 415 nm の波長を持つ第 1 の発光体を組み合わせることで、更に好ましい特性をもった発光装置が得られることも見出された。

10

【 0 0 5 0 】

第 2 の発光体に含有される蛍光体は、無機物質であることが発光装置内での強い励起光による高温下でも安定に使用できるため好ましく、更には無機結晶相であることが高いエネルギー効率を持つ発光装置を製造できることから好ましい。

20

【 0 0 5 1 】

第 2 の発光体に含有される蛍光体が、蛍光体中に含有される酸素、硫黄及び窒素の全ての合計モル数に対する窒素及び / 又は硫黄のモル数の百分率で定義される「窒素及び / 又は硫黄の含有百分率」が、1 % 以上である蛍光体である場合には、第 1 の発光体からの光の照射によって、第 2 の発光体が容易に励起される。これは、蛍光体中にこのような割合で窒素及び / 又は硫黄を含有することにより、第 2 の発光体の結晶構造と電子構造が変化することによると考えられる。同様の理由で、第 2 の発光体の窒素及び / 又は硫黄の含有百分率が 10 % 以上の蛍光体であることが好ましく、20 % 以上の蛍光体であることがより好ましく、50 % 以上の蛍光体であることが更に好ましい。また、高い発光効率が得られる点から窒素及び / 又は硫黄の含有百分率を 100 % とした蛍光体が考えられるが、化学的に安定な点から酸素の含有百分率 (蛍光体中に含有される酸素、硫黄及び窒素の全ての合計モル数に対する酸素のモル数の百分率) は 1 % 以上、特に 20 % 以上とするのが好ましい。

30

【 0 0 5 2 】

また、第 2 の発光体に含有される蛍光体が Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Mn^{2+} 、及び Mn^{4+} の群からなる少なくとも 1 種類の付活剤イオンを含有すると、色純度の高い赤色発光が得られるために、演色性が良好で発光効率の高い発光装置が得られる。

【 0 0 5 3 】

第 2 の発光体に含有される蛍光体の平均結晶子径が 50 nm 以上であると、第 2 の発光体に吸収された光のエネルギーが結晶粒子の表面に存在する無輻射失活点に捕獲される確率が低減されるために内部量子効率が高くなり、その結果として発光効率の高い発光装置を得ることができる。同様の理由で、結晶子径が 100 nm 以上であることが好ましく、200 nm 以上であることがより好ましい。なお、結晶子径の測定は、粉末 X 線回折法で測定される回折ピークの半値幅から測定できる。また、透過型電子顕微鏡で観察される同一方位の電子回折領域として測定できる。

40

【 0 0 5 4 】

第 2 の発光体に含有される蛍光体のメジアン粒径が 0.2 μm 以上 20 μm 以下である場合には、第 1 の発光体からの光を蛍光体からなる粉末で有効に吸収できるので発光効率の高い発光装置が得られる。同様の理由で、蛍光体のメジアン粒径の下限は 0.4 μm 以上が好ましく、0.6 μm 以上がより好ましく、0.8 μm 以上が更に好ましい。また、蛍

50

光体のメジアン粒径の上限は $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0055】

本発明の発光装置において、前記蛍光体に光を照射する第1の発光体は、波長 $350\sim 415\text{nm}$ の光を発生する。好ましくは波長 $350\sim 415\text{nm}$ の範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。第1の発光体の具体例としては、発光ダイオード (LED) 又はレーザーダイオード (LD) 等を挙げることができる。消費電力が少ない点でより好ましくはレーザーダイオードである。その中で、GaN系化合物半導体を使用した、GaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、 20mA の電流負荷に対し、通常GaN系はSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN発光層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中で $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記において $X+Y$ の値は通常 $0.8\sim 1.2$ 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をドーブしたもののやドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、更にヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率が高く、より好ましい。

10

20

【0056】

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型GaN系レーザーダイオードを第1の発光体として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型GaN系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量当たりの発光断面積が大きくとれる結果、第2の発光体の蛍光体にその光を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、第2の発光体である蛍光体からより強い発光を得ることができる。

30

【0057】

第1の発光体として面発光型のものを使用する場合、第2の発光体を膜状とするのが好ましい。その結果、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量当たり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

【0058】

また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものをを用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の発光体とが空気や気体を介さなびたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るといった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。

40

【0059】

本発明の発光装置の一例における第1の発光体と第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、1は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、2は第1の発光体としての面発光型GaN系LD、3は基板を表す。このように、第1の発光体 (LD) 2と第2の発光体1とが相互に接触した状態をつくるために、LD2と第2の発光

50

体 1 とをそれぞれ別個に作製しておき、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良いし、LD 2 の発光面上に第 2 の発光体を直接成膜（成型）させても良い。このようにして、LD 2 と第 2 の発光体 1 とを接触した状態とすることができる。

【0060】

第 1 の発光体からの光や第 2 の発光体からの光は通常四方八方に向いているが、第 2 の発光体の蛍光体の粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを揃えられる。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、第 2 の発光体として、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散したものを使用するのが好ましい。また、蛍光体を樹脂中に分散させると、第 1 の発光体からの光の第 2 の発光体への全照射面積が大きくなるので、第 2 の発光体からの発光強度を大きくすることができるという利点も有する。この場合に使用できる樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものが挙げられるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはエポキシ樹脂である。蛍光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該蛍光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常 10 % 以上、好ましくは 20 % 以上、更に好ましくは 30 % 以上であり、通常 95 % 以下、好ましくは 90 % 以下、更に好ましくは 80 % 以下である。蛍光体が多すぎると粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率が低下することがある。

10

【0061】

なお、樹脂中に分散させる蛍光体の粉の粒径は大きすぎると成膜性等が悪くなり、小さすぎると、取り扱い性、樹脂中への分散性等の面で好ましくないため、前述のメジアン径の範囲とすることが好ましい。

20

【0062】

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記本発明の蛍光体を含む第 2 の発光体と、350 ~ 415 nm の光を発生する発光素子（第 1 の発光体）とから主に構成されてなり、前記本発明の蛍光体が発光素子の発する 350 ~ 415 nm の光を吸収して、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の可視光を発生させることのできる発光装置であり、バックライト光源、信号機などの発光源、又、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源に適している。

【0063】

本発明の発光装置の構成を図面に基づいて説明する。図 2 は、第 1 の発光体（波長 350 ~ 415 nm の光の発光体）と第 2 の発光体とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、10 は発光装置、4 はマウントリード、5 はインナーリード、6 は第 1 の発光体（波長 350 ~ 415 nm の光の発光体）、7 は第 2 の発光体としての蛍光体含有樹脂部、8 は導電性ワイヤー、9 はモールド部材である。

30

【0064】

本発明の一例である発光装置 10 は、図 2 に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード 4 の上部カップ内には、Ga N 系発光ダイオード等からなる第 1 の発光体（350 ~ 415 nm 発光体）6 が、その上に、蛍光体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより第 2 の発光体として形成された蛍光体含有樹脂部 7 で被覆されることにより固定されている。一方、第 1 の発光体 6 とマウントリード 4、及び第 1 の発光体 6 とインナーリード 5 は、それぞれ導電性ワイヤー 8 で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材 9 で被覆、保護されてなる。

40

【0065】

また、この発光装置 10 を組み込んだ本発明の面発光照明装置 20 は、図 3 に示されるように、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 21 の底面に、多数の発光装置 10 を、その外側に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 21 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 22 を発光の均一化のために固定してなる。

50

【0066】

そして、面発光照明装置20を駆動して、発光装置10の第1の発光体に電圧を印加することにより波長350～415nmの光を発光させ、その発光体の一部を、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て、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22を透過して、図面上方に出射され、保持ケース21の拡散板22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。

【0067】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を 10
超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0068】

実施例1： $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2Nb_2O_5N_2$

$(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2Nb_2O_5N_2$ の製造

・ $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ の合成

YとEuが0.9/0.1となるように調整された、0.1mol/l硝酸水溶液に稀酸を1.3倍当量添加し、生じた稀酸スラリーを濾過・洗浄した後、石英製トレイ中に入れ、大気中、800℃で8時間焼成して、 $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ 共沈酸化物を得た。

【0069】

・ $Y_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$ の合成

化学量論比で $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ と Nb_2O_5 を秤量し、エタノールを溶媒として、ボールミルを用いて、24時間粉碎・混合した。得られた混合スラリーを乾燥した後、アルミナ坩堝中に入れ、大気中、1500℃で4時間加熱した。粉末X線回折測定による回折ピークから、得られた物質が $Y_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$ あることを確認した。

【0070】

・ $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2Nb_2O_5N_2$ の製造

上記で得られた $Y_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$ をアンモニア気流中にて熱処理して、窒化物を得る。 30

【0071】

発光スペクトルの測定

GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmの光で、この蛍光体を励起させると、発光が確認される。

【0072】

実施例2： $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2Ta_2O_5N_2$

上記実施例1において、 Nb_2O_5 に代えて Ta_2O_5 を用い、 $Y_{0.9}Eu_{0.1}TaO_4$ を合成し、その他は同様の方法で窒化物を得る。この蛍光体について、実施例1と同様の方法で、励起させると、発光が確認される。

【0073】

比較例1： $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$

実施例1と同様にして製造した $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ 共沈酸化物と硫化剤として硫黄及び炭酸ナトリウムを3倍当量、融剤として3%のリン酸カリウムを秤量・混合した後、アルミナ坩堝に入れ、これを内坩堝として、外坩堝との間に硫黄を入れて、大気中、1200℃で4時間加熱した。ここで得られた物質を、水洗・乾燥して、カラーブラウン管用赤色蛍光体として使用されている $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_2S$ を得た。この蛍光体について、実施例1と同様の方法で、発光スペクトルを測定したところ、ピーク波長626nmの発光が確認された。

【0074】

比較例2： $Y_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$

20

30

40

50

実施例 1 で製造した $Y_{0.9}Eu_{0.1}NbO_4$ を蛍光体として、実施例 1 と同様の方法で、発光スペクトルを測定したところ、発光のピーク波長は 612 nm で、比較例 1 における 400 nm 励起下における発光強度を 1.00 としたときの発光強度の相対値は 0.64 であった。

【0075】

比較例 3 : $Y_{0.9}Eu_{0.1}TaO_4$

実施例 2 で製造した $Y_{0.9}Eu_{0.1}TaO_4$ を蛍光体として、実施例 1 と同様の方法で、発光スペクトルを測定したところ、発光のピーク波長は 612 nm で、比較例 1 における 400 nm 励起下における発光強度を 1.00 としたときの発光強度の相対値は 0.70 であった。

10

【0076】

【発明の効果】

以上詳述したとおり、本発明によれば、GaN、ZnO 等からの長波長 (350 ~ 415 nm) の光により励起され、高い発光強度を示す赤色蛍光体が提供され、この蛍光体により、演色性に優れた白色 LED の作製が可能となり、照明装置への実用化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態に係る発光装置の第 1 の発光体と第 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】本発明の実施の形態に係る発光装置の模式的断面図である。

【図 3】本発明の実施の形態に係る照明装置の模式的断面図である。

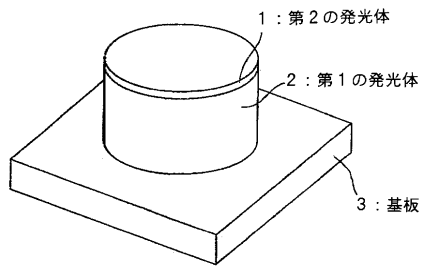
20

【図 4】サンプルのスペクトル I () のチャートである。

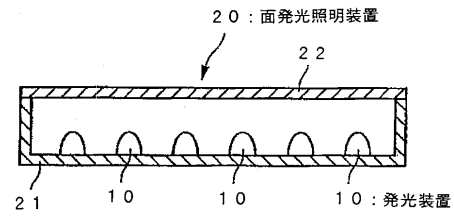
【符号の説明】

- 1 第 2 の発光体
- 2 第 1 の発光体 (LD)
- 3 基板
- 6 第 1 の発光体
- 7 蛍光体含有樹脂部
- 10 発光装置
- 20 面発光照明装置

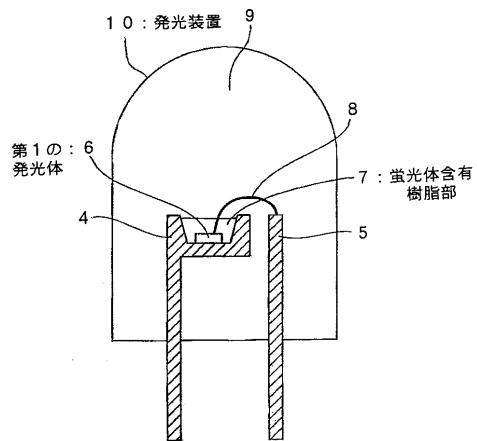
【図 1】



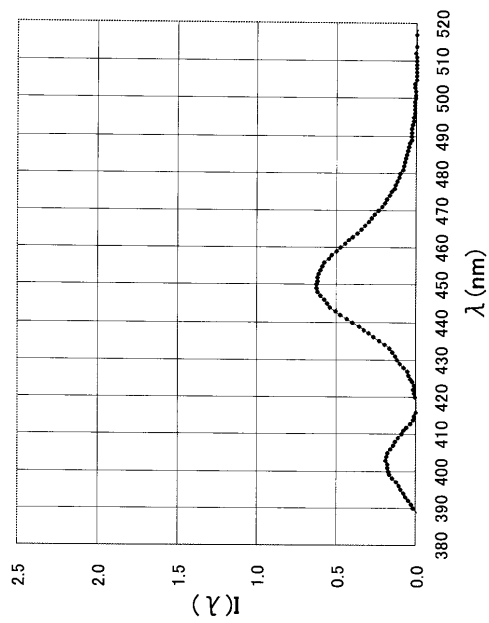
【図 3】



【図 2】



【図 4】



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鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA00 XA07 XA08 XA11 XA13 XA14 XA16
XA19 XA20 XA21 XA22 XA31 XA38 XA39 XA40 XA41 XA42
XA56 XA57 XA58 XA59 XA60 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66
XA67 XA68 XA69 XA70 XA71 XA72 XA73 XA74 YA00 YA25