

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4617889号

(P4617889)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl.

F I

<b>C09K 11/59</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/59	CPR
<b>C09K 11/66</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/66	CPT
<b>C09K 11/78</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/78	CQG
<b>C09K 11/79</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/79	CPQ

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-7207 (P2005-7207)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成17年1月14日 (2005. 1. 14)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-226068 (P2005-226068A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成17年8月25日 (2005. 8. 25)	(72) 発明者	瀬戸 孝俊
審査請求日	平成19年5月8日 (2007. 5. 8)		神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
(31) 優先権主張番号	特願2004-9769 (P2004-9769)	地	株式会社三菱化学科学技術研究センタ
(32) 優先日	平成16年1月16日 (2004. 1. 16)	一内	
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	木島 直人
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
		地	株式会社三菱化学科学技術研究センタ
		一内	
		(72) 発明者	吉野 正彦
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
		地	株式会社三菱化学科学技術研究センタ
		一内	

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、照明装置、ならびに画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [ 1 ] の化学組成を有する結晶相を有し、波長 400 nm 励起における発光ピークが 590 - 620 nm の範囲内に存在することを特徴とする蛍光体。

$$E u_a M n_b M g_c M^{1d} M^2 O_e \cdots [ 1 ]$$

(但し、 $M^1$  は、L i , N a , K , R b 及び C s よりなる群から選ばれる 1 価の元素、B a , C a , S r , V , C r , F e , C o , N i , C u , Z n , M o , R u , P d , A g , C d , S n , S m , T m , Y b , W , R e , O s , I r , P t , H g 及び P b よりなる群から選ばれる 2 価の元素、B , A l , G a , I n , Y 及び S c よりなる群から選ばれる 3 価の元素、並びに、P , S b 及び B i よりなる群から選ばれる 5 価の元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であって、B a と C a と S r の合計が占める割合が 80 mol % 以上であり、B a と C a の合計が占める割合が 80 mol % 以上であり、B a と C a の合計に対する C a の割合 (モル比) が 0.2 以上 0.9 以下である。 $M^2$  は、S i , G e , Z n , T i 及び H f よりなる群から選ばれる少なくとも一種の 4 価の元素であって、S i が占める割合が 80 mol % 以上である。 $a$  は 0.001  $a$  0.8、 $b$  は 0 < b 0.8、 $c$ 、 $d$  は 0 < c / ( c + d ) 0.2、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は 1.8 (  $a + b + c + d$  ) 2.2、 $e$  は 3.6  $e$  4.4 を満足する数である。)

【請求項 2】

前記一般式 [ 1 ] の化学組成において、 $M^1$  の中で B a と C a の合計に対する C a の割合 (モル比) が 0.2 以上 0.8 以下であり、 $M^2$  が S i であり、 $a$  は 0.01  $a$  0

10

20

5、 $b$ は $0 < b \leq 0.7$ 、 $a, b, c, d$ は $1 \leq a + b + c + d \leq 2$ 、 $e$ は $3 \leq e \leq 4$ を満足する数であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

蛍光体が、前記一般式[1]の化学組成を満たすように、 $M^1$ 源、 $M^2$ 源、 $Mg$ 源、付活元素であるEuとMnの元素源を混合し、混合物を還元雰囲気下で焼成することにより製造されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載の蛍光体。

【請求項4】

白色に発光することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の蛍光体。

【請求項5】

赤色に発光することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の蛍光体。

10

【請求項6】

請求項1～5の何れか1項に記載の蛍光体を樹脂中に分散させたことを特徴とする蛍光体含有樹脂。

【請求項7】

350～430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、第2の発光体が、請求項1～5のいずれか1項に記載の蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置。

【請求項8】

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請求項7に記載の発光装置。

20

【請求項9】

第1の発光体としてGaN系化合物半導体を使用することを特徴とする請求項7または8に記載の発光装置。

【請求項10】

白色に発光することを特徴とする請求項7～9の何れか1項に記載の発光装置。

【請求項11】

赤色に発光することを特徴とする請求項7～9の何れか1項に記載の発光装置。

【請求項12】

請求項7～11の何れか1項に記載の発光装置を有することを特徴とする照明装置。

【請求項13】

請求項7～11の何れか1項に記載の発光装置を有することを特徴とする画像表示装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近紫外～可視領域の光を発する発光体とこの光を吸収しより長波長の可視光を発する蛍光体を組み合わせて得られる高効率の発光装置及び蛍光体自身に関する。

ディスプレイ及び照明に必須な白色光は光の加算混合原理により青、緑、赤色の発光を組み合わせてによって得るのが一般的である。ディスプレイでは色度座標上の広い範囲の色を効率よく再現するために、青、緑、赤の発光体はできるだけ発光強度が高いこと、色純度がよいことが必要である。一般照明においては高い発光効率と用途によっては照らされた物体の色が自然光により照らされたときと同様に見えること、いわゆる演色性が高いことが必要となる。代表的な照明である蛍光ランプでは励起源として水銀の放電による波長254nmの紫外線を用い人間の目にとって感度の高い450, 540, 610nmの発光をもたらす三種類の蛍光体を混合して使用し、演色性の高い照明を実現している。しかしながら励起光の波長が近紫外～可視領域の場合には発光効率の高い蛍光体が開発されていないのが現状である。特にこの波長範囲の励起光に対して赤色蛍光体の発光効率が青、緑に比べて低く、性能の優れた赤色蛍光体の開発が望まれている。なお前記の450, 540, 610nmいずれか二つまたは三つの発光が一つの蛍光体から得られれば三種類の蛍光体を混合するのに比べ調合工程が簡素化し性能の安定が期待されるが実現していない。

40

50

## 【0002】

近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて青、緑、赤色の発光をする各種の蛍光体が[特許文献1]に例示されている。この中でアルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体は青、および赤色に発光すると記述されており、また特許文献2には、 $\text{Eu}^{2+}$ で付活した( $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Mg}$ ) -  $\text{Si}$  -  $\text{O}$ 系において $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ のみの場合505nmに発光、 $\text{Sr}$ が加わると580 nmに発光波長が移動するなどと記載されている。非特許文献1には( $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ )<sub>3</sub> $\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}$ ,  $\text{Mn}$ に関する報告がある。また非特許文献2では $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ :  $\text{Eu}$ ,  $\text{Mn}$ が442, 505, 620nmに発光ピークを有し、結晶構造はmerwiniteであると記載されている。

【特許文献1】特表2004-505470号公報

10

【特許文献2】特表2004-501512号公報

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., Vol. 115, No 7, 733 ~ 738 (1968)

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., Vol. 84, No. 15, 2931 ~ 2933 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

近紫外～可視領域発光の光源と組み合わせて高効率に発光するディスプレイや照明に供するための高効率赤色発光蛍光体及び白色蛍光体の開発を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

## 【0004】

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、新規な組成でかつ特定な結晶構造を持つアルカリ土類シリケート蛍光体が近紫外～可視領域の励起光に対し赤色または白色光を高効率に発光することを見出し、本発明を完成した。

具体的には、 $\text{Eu}$ および $\text{Mn}$ で付活された $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ を含有する $\text{M}_2\text{SiO}_4$ 型の珪酸塩を見出し、本発明に到達した。特に、本発明の赤色蛍光体は発光ピーク波長が590 - 620nm内にあるため、明るく感じられる赤みを発するという特徴を備えている。

## 【0005】

即ち、本発明は、下記一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有し、波長400nm励起における発光ピークが590 - 620nmの範囲内に存在することを特徴とする蛍光体をその第一の要旨とし、350 - 430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、前記蛍光体であることを特徴とする発光装置をその第二の要旨とする。

30

## 【0006】

$\text{Eu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_e \cdots [1]$

## 【0007】

(但し、 $\text{M}^1$ は、 $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ 及び $\text{Cs}$ よりなる群から選ばれる1価の元素、 $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Hg}$ 及び $\text{Pb}$ よりなる群から選ばれる2価の元素、 $\text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Y}$ 及び $\text{Sc}$ よりなる群から選ばれる3価の元素、並びに、 $\text{P}$ ,  $\text{Sb}$ 及び $\text{Bi}$ よりなる群から選ばれる5価の元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ と $\text{Sr}$ の合計が占める割合が80mol%以上であり、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ の合計が占める割合が80mol%以上であり、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ の合計に対する $\text{Ca}$ の割合(モル比)が0.2以上0.9以下である。 $\text{M}^2$ は、 $\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ti}$ 及び $\text{Hf}$ よりなる群から選ばれる少なくとも一種の4価の元素であって、 $\text{Si}$ が占める割合が80mol%以上である。 $a$ は0.001  $a$  0.8、 $b$ は0 <  $b$  0.8、 $c$ ,  $d$ は0 <  $c / (c + d)$  0.2、 $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ は1.8 ( $a + b + c + d$ ) 2.2、 $e$ は3.6  $e$  4.4を満足する数である。)

40

50

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明によれば、輝度が高い赤色又は白色蛍光体が得られ、かつ、演色性の高い発光装置を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

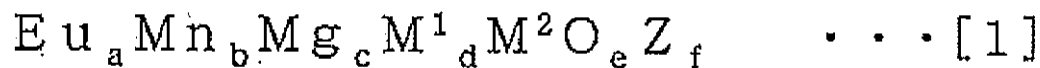
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明は、下記一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体であり、そして、下記一般式[1]の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体と、それに350-430nmの光を照射させるための発光源とを有する発光装置である。

10

## 【0010】

## 【化3】



## 【0011】

式[1]中の $\text{M}^1$ は、1価の元素、Eu、Mn、及びMgを除く2価の元素、3価の元素、並びに5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、Ba、Ca、及びSrの合計が占める割合が40mol%以上であり、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2以上0.9以下という条件を満たすものである。Ba、Ca、Sr以外の元素を具体的に述べると、1価の元素としては、Li、Na、K、Rb、Cs等が挙げられ、2価の元素としては、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ru、Pd、Ag、Cd、Sn、Sm、Tm、Yb、W、Re、Os、Ir、Pt、Hg、Pb等が挙げられ、3価の元素としては、B、Al、Ga、In等や、Y、Sc等の希土類元素が挙げられ、5価の元素としては、P、Sb、Biが挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、2価の元素においてはV、Zn、Mo、Sn、Sm、Tm、Yb、W、Pbは性能に影響しにくい。

20

30

## 【0012】

$\text{M}^1$ 中2価の元素及び付活元素 $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Mn}^{2+}$ の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、1価の元素、3価の元素、5価の元素を合計20mol%以内で導入しても良い。赤色又は白色の発光強度等の面から、BaとCaの合計に対するCaの割合(モル比)が0.2以上0.8以下であることが好ましい。赤色又は白色の発光強度等の面から、Ba、Ca、及びSrの合計が占める割合が80mol%以上であることが好ましく、Ba、及びCaの合計が占める割合が80mol%以上であることがより好ましく、Ba、Ca、及びSrの合計が占める割合が100mol%であることが更に好ましい。

## 【0013】

40

式[1]中の $\text{M}^2$ は、Si及びGeを合計で90mol%以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $\text{M}^2$ がSiを80mol%以上含むことが好ましく、 $\text{M}^2$ がSiからなることがより好ましい。Si、Ge以外の4価の元素としては、Zn、Ti、Hf等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわない範囲でこれらを含んでいてもよい。

## 【0014】

式[1]中のZは、-1価の元素、-2価の元素、H、及びNからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、例えば、酸素と同じ-2価の元素であるS、Se、Te以外に-1価の元素であるF、Cl、Br、I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、Zは、蛍光性能に

50

は影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約 2 mol % 以下で含まれていてもよい。これは、(Z + 酸素原子) に対する Z のモル比としては 0.035 以下に相当する。よって、(Z + 酸素原子) に対する Z のモル比である  $f / (e + f)$  の範囲は  $0 < f / (e + f) < 0.035$  であり、蛍光体の性能の点から、 $f / (e + f) < 0.01$  が好ましく、 $f / (e + f) = 0$  がより好ましい。

#### 【0015】

式 [1] 中の Eu モル比 a については、a は、 $0 < a < 0.8$  を満足する数であるが、発光中心イオン  $\text{Eu}^{2+}$  のモル比 a が小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても、濃度消光や温度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が小さくなる傾向があるため、下限としては、 $0 < a < 0.05$  が好ましく、 $0 < a < 0.02$  がより好ましく、上限としては、 $a < 0.5$  がより好ましい。

10

#### 【0016】

式 [1] 中の Mn モル比 b は、赤色発光とするか白色発光とするかを左右する因子であり、b が 0 の場合、赤色ピークが得られず、青もしくは青緑ピークのみであるが、b が小さな正の値をとると、青、緑ピークに赤色ピークが現れ、全体として白色発光となり、b がより大きな正の値をとると、青、緑ピークがほとんど消失し、赤色ピークが主となる。b の範囲は、赤色蛍光体又は白色蛍光体として、 $b$  は  $0 < b < 0.8$  である。蛍光体が励起光源の照射を受けて励起した  $\text{Eu}^{2+}$  のエネルギーが  $\text{Mn}^{2+}$  に移動し、 $\text{Mn}^{2+}$  が赤色発光しているものと考えられ、主に  $\text{M}^1$  と  $\text{M}^2$  の組成によってエネルギー移動の程度が多少異なるので、 $\text{M}^1$  と  $\text{M}^2$  の組成によって赤色蛍光体から白色蛍光体に切り替わる b の境界値が多少異なる。それゆえ、赤色発光と白色発光の b の良好な範囲を厳密に区別できないが、白色蛍光体としては、 $0 < b < 0.15$  が好ましく、 $0 < b < 0.01$  がより好ましく、赤色蛍光体としては、 $0 < b < 0.03$  が好ましく、 $0 < b < 0.06$  がより好ましい。

20

#### 【0017】

式 [1] 中の Mg は、2 価の元素が主である  $\text{M}^1$  に置換され、Mg と  $\text{M}^1$  の合計モル数に対する Mg のモル数の割合である  $c / (c + d)$  が、 $0 < c / (c + d) < 0.2$  である。

前記一般式 [1] の結晶相  $\text{Eu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_f\text{Z}_f$  においては、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  は主に 2 価の元素からなる  $\text{M}^1$  に置換され、 $\text{M}^2$  は主に Si と Ge で占められ、アニオンは主に酸素であり、その基本組成は、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^2$ 、酸素原子の総モル比がそれぞれ 2, 1, 4 のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、Si と Ge が主に占める  $\text{M}^2$  の全モル比を化学式上で 1 と固定したときに、 $(\text{M}^1 + \text{Eu} + \text{Mn} + \text{Mg})$  のモル比  $(a + b + c + d)$  は、 $1 < (a + b + c + d) < 2.2$  の範囲であり、下限としては  $1 < (a + b + c + d) < 1.9$  が好ましく、上限としては  $(a + b + c + d) < 2.1$  が好ましく、より好ましくは  $(a + b + c + d) = 2$  である。又、アニオン側のサイトの全モル比である  $(e + f)$  は、 $3 < (e + f) < 4.4$  の範囲であり、下限としては  $3 < (e + f) < 3.8$  が好ましく、上限としては  $(e + f) < 4.2$  が好ましく、より好ましくは  $e = 4$ 、かつ  $f = 0$  である。

30

#### 【0018】

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式 [1] に示されるような  $\text{M}^1$  源、 $\text{M}^2$  源、Mg 源、及び、付活元素である Eu と Mn の元素源化合物を下記の (A) 又は (B) の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

40

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、リボンブレンダー、V 型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

(B) 粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

#### 【0019】

50

これらの混合法の中で、特に、付活元素の元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、蛍光体と反応性の低い材料を使用した耐熱容器中で、通常750～1400、好ましくは900～1300の温度で、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、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、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。

#### 【0020】

尚、前記加熱雰囲気としては、付活元素が発光に寄与するイオン状態(価数)を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEuとMn等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、一酸化炭素や水素を含む還元雰囲気下がより好ましく、カーボンが雰囲気中に存在すると更に好ましい。具体的にはカーボンヒーター炉による加熱、還元雰囲気下でカーボン製の坩堝等容器を使用した加熱、還元雰囲気中にカーボンビーズ等を共存させた加熱等によって達成される。

#### 【0021】

又、ここで、 $M^1$ 源、 $M^2$ 源、Mg源、及び、付活元素の元素源化合物としては、 $M^1$ 、 $M^2$ 、Mg、及び、付活元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、稼酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時における $NO_x$ 、 $SO_x$ 等の非発生性等を考慮して選択される。

$M^1$ として挙げられている前記Ba、Ca、Srについて、それらの $M^1$ 源化合物を具体的に例示すれば、Ba源化合物としては、BaO、 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $BaCO_3$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ba(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ba(OCOCH_3)_2$ 、 $BaCl_2$ 等が、又、Ca源化合物としては、CaO、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $Ca(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Ca(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ 、 $CaCl_2$ 等が、又、Sr源化合物としては、SrO、 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $SrCO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 $SrSO_4$ 、 $Sr(OCO)_2 \cdot H_2O$ 、 $Sr(OCOCH_3)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $SrCl_2$ 等がそれぞれ挙げられる。

#### 【0022】

$M^2$ として挙げられている前記Si、Geについて、それらの $M^2$ 源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としては、 $SiO_2$ 、 $H_4SiO_4$ 、 $Si(OCOCH_3)_4$ 等が、又、Ge源化合物としては、 $GeO_2$ 、 $Ge(OH)_4$ 、 $Ge(OCOCH_3)_4$ 、 $GeCl_4$ 等がそれぞれ挙げられる。

Mgについて、Mg源化合物を具体的に例示すれば、MgO、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(OH)_2 \cdot 3MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MgSO_4$ 、 $Mg(OCO)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mg(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $MgCl_2$ 等がそれぞれ挙げられる。

#### 【0023】

更に、付活元素として挙げられる前記EuとMnについて、その元素源化合物を具体的に例示すれば、 $Eu_2O_3$ 、 $Eu_2(SO_4)_3$ 、 $Eu_2(OCO)_6$ 、 $EuCl_2$ 、 $EuCl_3$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $MnO$ 、 $Mn(OH)_2$ 、 $MnCO_3$ 、 $Mn(OCOCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Mn(OCOCH_3)_3 \cdot nH_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 等が挙げられる。

#### 【0024】

本出願の発明者らは上記組成範囲にくわえて特定の結晶構造を有する蛍光体がとりわけ発光強度が高いことを見出し、本発明を完成した。結晶構造の定義には結晶系や空間群などを用いて行うことが一般的であるが、本発明における結晶相は組成の変化に伴う結晶構造の歪み(微妙な構造変化)により結晶系、空間群の変化が生じるため一義的な構造定義を行うことが出来ない。そこで発光に寄与する結晶相を特定するのに必要なX線回折パタ

10

20

30

40

50

ーンを開示する。通常X線回折パターンにより二つの化合物の結晶構造が同じであることを特定するにはその結晶構造に基づく最強回折ピークを含め6本程度の回折ピークの角度(2)が一致すればよい。しかしながら本願発明の化合物のように構成元素比が異なる場合には結晶構造が同一でも回折ピークの角度がシフトするため具体的な回折ピークの角度を数値として定義することができない。そこで本発明者らはブラッグの式を用いて算出される回折ピークの面間隔に着目し、以下の表示方法で回折ピークの角度範囲を特定した。

ブラッグの式

$$d = \lambda / \{ 2 \times \sin(\theta) \} \cdots (式1)$$

$$= \arcsin \{ \lambda / (2 \times d) \} \cdots (式2)$$

10

d: 面間隔(Å)

θ: ブラッグ角(°)

λ: Cu K $\alpha$  のX線波長 = 1.54184

なお、(式2)は(式1)を変形したものである。基準回折ピークの面間隔範囲を4.17 ~ 3.95 Åと規定すると、(式2)より回折角(2)の範囲は21.3° ~ 22.5°となる。

【0025】

観測された基準回折ピークの角度(θ<sub>0</sub>)より基準回折ピークの面間隔(d<sub>0</sub>)は(式1)より下記の(式3)となる。

$$d_0 = \lambda / \{ 2 \times \sin(\theta_0) \} \cdots (式3)$$

20

基準回折ピーク以外の5本のピークを低角度側からP1、P2、P3、P4、P5としそれぞれのピークが出現する角度範囲を順にR1、R2、R3、R4、R5とする。P1が出現する角度範囲R1は、次のように定まる。基準回折ピーク由来の面間隔(d<sub>0</sub>)の0.720倍の面間隔を有する回折面とし、構造のひずみに伴う面間隔の偏位を1.5%とすると角度範囲R1の開始角度(R1s)および終了角度(R1e)は(式1)より次のように導かれる。

【0026】

$$R1s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.015) \}$$

$$R1e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.985) \}$$

それぞれに(式3)を代入すると、

$$R1s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 1.015) \}$$

$$R1e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.720 \times 0.985) \}$$

となる。

【0027】

以下同様にP2、3、4、5が出現する角度範囲を基準回折ピーク由来の面間隔に対して0.698倍、0.592倍、0.572倍、0.500倍と定義し、構造のひずみに伴う面間隔の偏位は一律1.5%とすると各角度範囲は下記の通りとなる。

$$R2s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 1.015) \}$$

$$R2e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.698 \times 0.985) \}$$

$$R3s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 1.015) \}$$

$$R3e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.592 \times 0.985) \}$$

$$R4s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 1.015) \}$$

$$R4e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.572 \times 0.985) \}$$

$$R5s: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 1.015) \}$$

$$R5e: 2 \times \arcsin \{ \sin(\theta_0) / (0.500 \times 0.985) \}$$

40

すなわち、得られたX線回折測定結果について基準ピークP0からP5までの各ピークが上記の角度範囲に出現することを確認することによって本発明に言う特定の結晶構造が存在することが確認できる。この結晶相は非特許文献1及び非特許文献2に述べられているmerwiniteとは異なる結晶相である。上記角度範囲R1 ~ R5はより好ましくは構造のひずみに伴う面間隔の偏位は一律1.0%とする下記の通りである。

50

## 【0028】

$$R1: 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.720 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.720 \times 0.990) \}$$

$$R2: 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.698 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.698 \times 0.990) \}$$

$$R3: 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.592 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.592 \times 0.990) \}$$

$$R4: 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.572 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.572 \times 0.990) \}$$

$$R5: 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.500 \times 1.010) \} \sim 2 \times \arcsin \{ \sin(0) / (0.500 \times 0.990) \}$$

10

本発明を特徴づける前記結晶相を作成する方法は限定されるものではないが、例えば10 μm以下の小粒径の原料を用い、特にシリカは水分を含まない原料を使用し、焼成前に組成が不均一と見られる局所的な凝集物が存在しないこと、またカーボン製の坩堝を使用し、還元雰囲気中で焼成することによって所望の結晶相を得ることができる。

## 【0029】

以上述べたように本発明で得られた発光強度の高い蛍光体はいずれも前述した特定の結晶相を含むことが明らかとなったことからBa、Sr、Ca、及びMgからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含むアルカリ土類珪酸塩の結晶相を有する蛍光体であって、前述の特定の結晶相を含むことを特徴とする蛍光体であるといえる。

20

本発明において、前記蛍光体に光を照射する第1の発光体は、波長350 - 430 nmの光を発生する。好ましくは波長350 - 430 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)またはレーザーダイオード(LD)等を挙げることができる。消費電力が良く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、20 mA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、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>N発光層、GaN発光層、またはIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>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In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>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、In<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>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 ~ 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、および基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型のAl<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>N層、GaN層、またはIn<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>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、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

30

40

## 【0030】

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、単位発光量あ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。

50



## 【0031】

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あ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。

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いでぴ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う光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

10

## 【0032】

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中の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LED、3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LED2と第2の発光体1とそれぞれ別個につくっておいて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、LED2の発光面上に第2の発光体を製膜(成型)させても良い。これらの結果、LED2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。

## 【0033】

20

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、シリコン樹脂、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シリコン樹脂、もしくはエポキシ樹脂である。第2の発光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該第2の発光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常10~95%、好ましくは20~90%、さらに好ましくは30~80%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、少なすぎると今度は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。

30

## 【0034】

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記蛍光体と、350-430nmの光を発生する発光素子とから構成されてなり、前記蛍光体が発光素子の発する350-430nm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、発光装置を構成する、本発明の結晶相を有する蛍光体は、350-430nmの光を発生する第1の発光体からの光の照射により、赤色又は白色を表す波長領域に発光している。そして、本発明の発光装置は、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。

40

## 【0035】

本発明の発光装置を図面に基づいて説明すると、図2は、第1の発光体(350-430nm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、4は発光装置、5はマウントリード、6はインナーリード、7は第1の発光体(350-430nmの発光体)、8は第2の発光体としての蛍光体含有樹脂部、9は導電性ワイヤー、10はモールド部材である。

## 【0036】

50

本発明の一例である発光装置は、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5の上部カップ内には、GaN系発光ダイオード等からなる第1の発光体(350-430nm発光体)7が、その上に、蛍光体をシリコン樹脂、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8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7とマウントリード5、及び第1の発光体7とインナーリード6は、それぞれ導電性ワイヤー9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10で被覆、保護されてなる。

#### 【0037】

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置11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12の底面に、多数の発光装置13を、その外側に発光装置13の駆動のための電源及び回路等(図示せず。)を設けて配置し、保持ケース12の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板14を発光の均一化のために固定してなる。

#### 【0038】

そして、面発光照明装置11を駆動して、発光素子13の第1の発光体に電圧を印加することにより350-430nmの光を発光させ、その発光の一部を、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、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板14を透過して、図面上方に出射され、保持ケース12の拡散板14面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

#### 【0039】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0040】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.133:0.378:0.189:0.2:0.1:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体Ba<sub>1.133</sub>Ca<sub>0.378</sub>Mg<sub>0.189</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>(第2の発光体に用いる蛍光体)を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、後述の比較例3の発光ピークの強度を100としたときの発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、半値幅が十分広く、良好な演色性を与え、かつ、ピーク波長が590-620nm内にある浅い赤色を発光するので、明るく感じられる赤みを発することがわかる。

#### 【0041】

#### (比較例1)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.2:0.4:0.2:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>1.2</sub>Ca<sub>0.4</sub>Mg<sub>0.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例1の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

## 【 0 0 4 2 】

## ( 比較例 2 )

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.72:1.08:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.72</sub>Ca<sub>1.08</sub>Eu<sub>0.2</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。Ga<sub>0.2</sub>N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。Mn成分又はMg成分がない結晶では赤色ピークが現れないことがわかる。

10

## 【 0 0 4 3 】

## ( 比較例 3 )

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.6:0.2:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>1.6</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。Ga<sub>0.2</sub>N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中にMnが含まれていても、Ca又はMgがないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

20

## 【 0 0 4 4 】

## ( 比較例 4 )

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.6:0.2:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ca<sub>1.6</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。Ga<sub>0.2</sub>N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中にMnが含まれていても、Ba又はMgがないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

30

## 【 0 0 4 5 】

## ( 比較例 5 )

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.587:1.173:0.2:0.04:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.587</sub>Mg<sub>1.173</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。Ga<sub>0.2</sub>N系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中において、CaがBaに対して適当量存在しないと、ピーク波長が620nmを超えてしまい、明るく感じられる赤みを出すことができないことがわかる。

40

## 【 0 0 4 6 】

【表 1】

表-1

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	発光ピーク の波長 (nm)	発光ピーク の相対強度	発光ピーク の半値幅 (nm)	Mnの モル比	Eu,Mnを除く 2価,1価,3価, 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
実施例 1	$\text{Ba}_{1.133}\text{Ca}_{0.378}\text{Mg}_{0.189}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	602	147	73	0.1	0.11	0.25
比較例 1	$\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	496	183	122	0	0.11	0.25
比較例 2	$\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	448	99	104	0	0	0.60
比較例 3	$\text{Ba}_{1.6}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$	509	100	62	0.2	0	0.00
比較例 4	$\text{Ca}_{1.6}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{SiO}_4$	512	25	85	0.2	0	1.00
比較例 5	$\text{Ba}_{0.597}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	630	94	74	0.04	0.67	0.00

## 【実施例 2】

## 【0047】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、お

10

20

30

40

50

よびコロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の懸濁液 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  のモル比が  $1.173 : 0.391 : 0.196 : 0.2 : 0.04 : 1$ ) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{1.173}\text{Ca}_{0.391}\text{Mg}_{0.196}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$  を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$  でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図 4 にその発光スペクトルを示す。表 - 2 に、色を表す色度座標の  $x$  値、 $y$  値、最大ピークの波長、後述の比較例 7 の蛍光体の最大ピークの強度を  $100$  とした場合の、本蛍光体の最大ピークの強度 (以下、最大ピークの相対強度、という)、及び、発光スペクトル中、赤成分がどの程度存在するかを知る目安となる最大ピークの強度に対する  $600\text{nm}$  での強度の割合、ならびにピーク群の半値幅を示す。青・緑・赤成分がともに十分存在し、スペクトル幅が非常に広く、演色性が高い白色発光となっていることがわかる。

10

#### 【0048】

なお、最大ピークとは、発光スペクトル中に複数のピークが存在する場合、最も強度の高いピークのことを指し、単ピークの場合は、それを指す。また、ピーク群の半値幅とは、発光スペクトルがどれだけ幅広く分布していて、どれだけ演色性が高いかを知る目安となるものであり、図 5 の如く、スペクトル中最大ピークの強度の、半分以上の強度を有する波長領域の幅の総和と定義する。

#### 【0049】

(比較例 6)

20

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、およびコロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の懸濁液 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  のモル比が  $1.2 : 0.4 : 0.2 : 0.2 : 1$ ) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$  を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$  でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表 - 2 に、色度座標の  $x$  値、 $y$  値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する  $600\text{nm}$  での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。実施例 5 の組成において Mn が添加されないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

30

#### 【0050】

(比較例 7)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、およびコロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の懸濁液 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  のモル比が  $0.72 : 1.08 : 0.2 : 1$ ) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$  を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$  でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表 - 2 に、色度座標の  $x$  値、 $y$  値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する  $600\text{nm}$  での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。結晶中 Mn 又は Mg が存在しないと、白色スペクトルとならないことがわかる。

40

#### 【0051】

(比較例 8)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の水溶液、およびコロイダルシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) の懸濁液 ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  のモル比が  $0.587 : 1.173 : 0.2 : 0.04 : 1$ ) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして蛍光体  $\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$  を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である  $400\text{nm}$  でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表 - 2 に、

50

色度座標の  $x$  値、 $y$  値、最大ピークの波長、最大ピークの相対強度、最大ピークの強度に対する  $600\text{ nm}$ での強度の割合、ピーク群の半値幅を示す。結晶中において、 $\text{Ca}$ が $\text{Ba}$ に対して適当量存在しないと、赤色ピークの方の波長が $620\text{ nm}$ を超えてしまい、明るく感じられる赤みを含まない可視光スペクトルが得られる。

【0052】

【表 2】

表-2

実施例又は 比較例	蛍光体の化学組成	色度座標		最大ピーク の波長 (nm)	最大ピーク の相対強度	600nmでの強度 /最大ピークで の強度	ピーク群の 半値幅 (nm)	Mnの モル比	Eu,Mnを除く 2価,1価,3価, 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
		x	y							
実施例2	$\text{Ba}_{1.173}\text{Ca}_{0.381}\text{Mg}_{0.198}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	0.376	0.345	598	202	1	158	0.04	0.11	0.25
比較例6	$\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	0.184	0.29	496	186	0.08	122	0	0.11	0.25
比較例7	$\text{Ba}_{0.72}\text{Ca}_{1.08}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	0.19	0.229	448	100	0.12	104	0	0	0.60
比較例8	$\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	0.455	0.291	630	96	0.56	74	0.04	0.67	0.00

【実施例 3】

【0053】

10

20

30

40

50

$\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ のモル比が1.283 : 0.428 : 0.09 : 0.075 : 0.05 : 1となるように計量し、フラックスとして $\text{NH}_4\text{Cl}$ を加えてボールミルで1時間混合した。この調合粉体をアルミナ坩堝にいれさらにこの坩堝ごとカーボン坩堝に入れて4%の水素を含む窒素ガス流下1200で6時間加熱することにより蛍光体 $\text{Ba}_{1.283}\text{Ca}_{0.428}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を製造した。この蛍光体のX線回折測定は以下の条件で行った。走査範囲内の回折角誤差が $2\theta = 0.05^\circ$ 以下に光学調整された $\text{CuK}\alpha$ のX線源からなるブラッグブレンターノ型の粉末X線回折装置を用い、かつ試料偏心に伴う回折角の誤差が標準シリコンの111ピークを用いて $2\theta = 0.05^\circ$ 以下の角度再現性が保証される条件で粉末X線回折測定を実施した。また測定時にX線の照射幅が試料の幅を超えないように発散スリットの発散角を調整し、回折ピーク位置（ピークトップ）及び回折強度（高さ）は固定スリットモードでの測定結果の値を読み取った。図6にX線回折測定結果を示す。得られた蛍光体は請求項6に記述した条件を満足していることが表3によって示され、前述した特定の相を含むことが確認された。 $\text{GaN}$ 系発光ダイオードの近紫外領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを図7に示した。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、420nm以下の光をカットしている。本蛍光体の色度座標 $x$ 及び $y$ 値、発光ピーク波長、発光ピーク強度を表4に示した。

#### 【実施例4】

##### 【0054】

$\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ のモル比が1.215 : 0.405 : 0.180 : 0.075 : 0.05 : 1となるように計量した以外は実施例3と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.215}\text{Ca}_{0.405}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表3にX線回折測定結果を示すが本例請求項6の条件を満たしている。図7に発光スペクトル、表4に特性をまとめた。

#### 【実施例5】

##### 【0055】

$\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ のモル比が0.855 : 0.285 : 0.57 : 0.09 : 0.075 : 0.05 : 1となるように計量した以外は実施例3と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.855}\text{Ca}_{0.285}\text{Sr}_{0.57}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表3にX線回折測定結果を示すが本例請求項6の条件を満たしている。図7に発光スペクトル、表4に特性をまとめた。

#### 【実施例6】

##### 【0056】

$\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ のモル比が0.810 : 0.27 : 0.54 : 0.18 : 0.075 : 0.05 : 1となるように計量した以外は実施例3と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.81}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.54}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$ を得た。表3にX線回折測定結果を示すが本例は請求項6の条件を満たしていない。図7に発光スペクトル、表4に特性をまとめた。

##### 【0057】



【表 3】

表-3

## 実施例3

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.512	R1	29.741	30.356	30.222	88.0
強度	R2	30.701	31.337	31.108	100.0
67.5	R3	36.375	37.136	36.723	17.0
	R4	37.694	38.485	38.207	35.9
	R5	43.377	44.299	44.006	43.6

10

## 実施例4

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.761	R1	30.089	30.712	30.523	94.0
強度	R2	31.061	31.705	31.396	100.0
70.1	R3	36.806	37.577	37.049	18.7
	R4	38.141	38.943	38.528	32.4
	R5	43.898	44.833	44.346	41.1

## 実施例5

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.834	R1	30.191	30.816	30.641	72.8
強度	R2	31.167	31.813	31.572	100.0
27.5	R3	36.932	37.706	37.508	23.0
	R4	38.273	39.077	38.618	24.9
	R5	44.052	44.990	44.479	22.2

20

## 実施例6

基準回折ピーク角度	角度範囲	開始角度	終了角度	実測角度	実測 相対強度
21.764	R1	30.094	30.716	30.568	56.3
強度	R2	31.066	31.710	31.500	100.0
19.2	R3	36.811	37.582	37.433	16.2
	R4	38.147	38.948	38.544	19.1
	R5	43.905	44.839	44.405	15.8

30

【表 4】

実施例	蛍光体の化学組成	色度座標		発光ピーク 波長 (nm)	発光ピーク 強度 (任意目盛)
		x	y		
実施例3	$\text{Ba}_{1.283}\text{Ca}_{0.428}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.510	0.373	612	439
実施例4	$\text{Ba}_{1.215}\text{Ca}_{0.405}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.491	0.364	622	404
実施例5	$\text{Ba}_{0.855}\text{Ca}_{0.285}\text{Sr}_{0.57}\text{Mg}_{0.09}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.528	0.429	623	143
実施例6	$\text{Ba}_{0.81}\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.54}\text{Mg}_{0.18}\text{Eu}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{SiO}_4$	0.499	0.421	629	100

表 4

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】面発光型GaN系ダイオードに膜状蛍光体を接触又は成型させた発光装置の一例を示す図。

【図2】本発明中の蛍光体と、第1の発光体(350 - 430nm発光体)とから構成さ

10

20

30

40

50

れる発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明の面発光照明装置の一例を示す模式的断面図。

【図4】GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmの光の照射を受けたときの実施例2の蛍光体の発光スペクトル。

【図5】ピーク群の半値幅を測定する方法を表した図。

【図6】X線回折測定結果

【図7】GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmの光の照射を受けたときの実施例8の蛍光体の発光スペクトル。

【符号の説明】

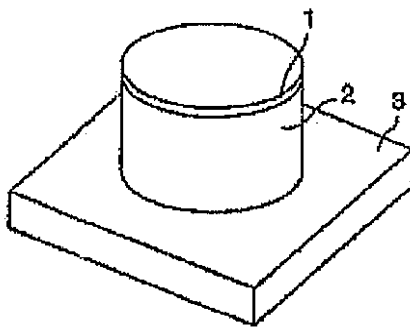
【0060】

- 1 第2の発光体
- 2 面発光型GaN系LED
- 3 基板
- 4 発光装置
- 5 マウントリード
- 6 インナーリード
- 7 第1の発光体(350~430nmの発光体)
- 8 本発明中の蛍光体を含有させた樹脂部
- 9 導電性ワイヤー
- 10 モールド部材
- 11 発光素子を組み込んだ面発光照明装置
- 12 保持ケース
- 13 発光装置
- 14 拡散板

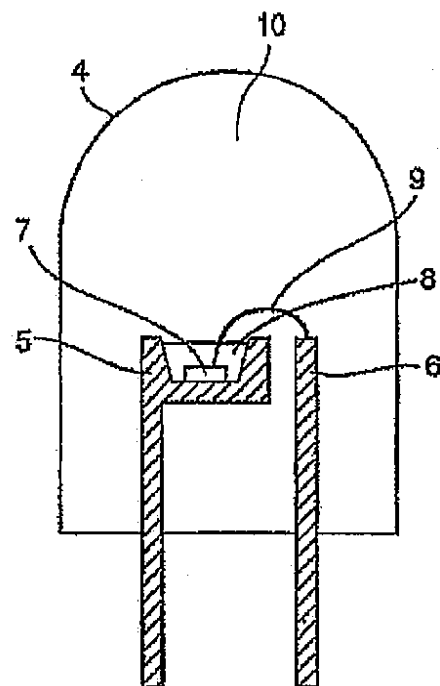
10

20

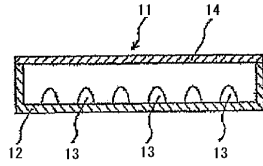
【図1】



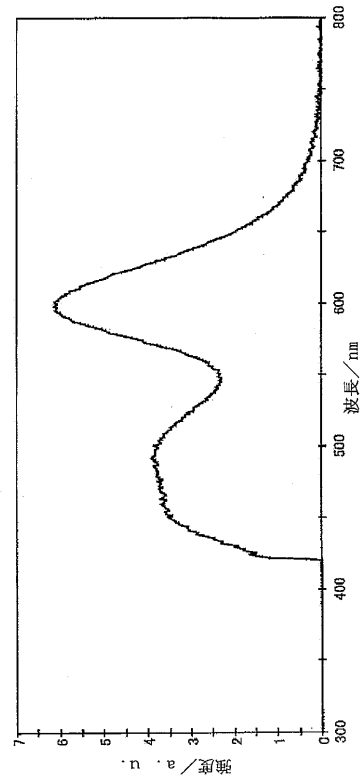
【図2】



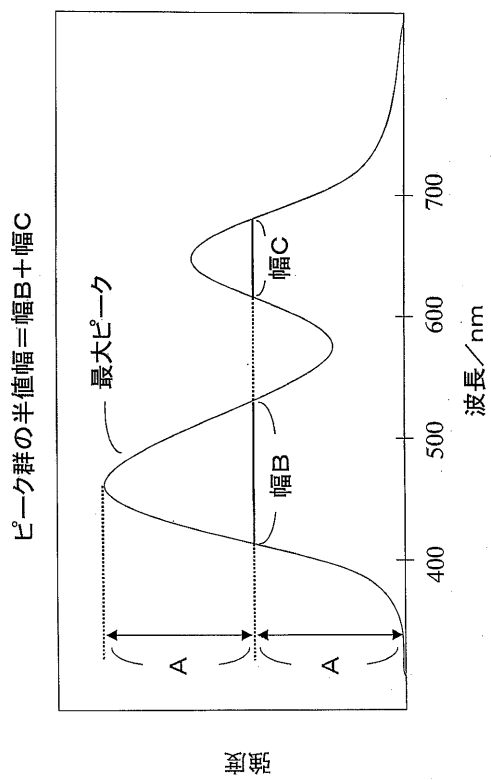
【図 3】



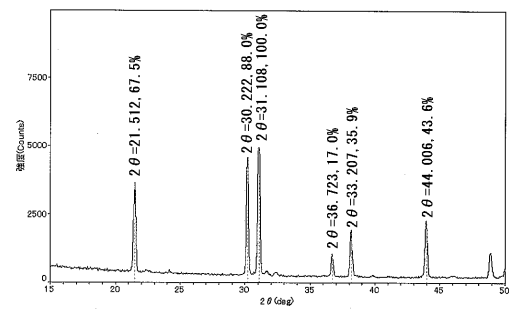
【図 4】



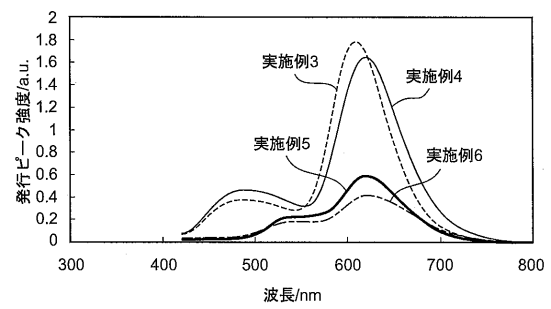
【図 5】



【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 三上 昌義  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 茂岩 統之  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
- (72)発明者 伊村 宏之  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 1 9 4 8 3 3 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 2 8 2 0 3 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 3 0 6 6 7 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 4 / 0 5 6 9 4 0 ( W O , A 1 )  
国際公開第 2 0 0 2 / 0 1 1 2 1 4 ( W O , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- |                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| C 0 9 K                         | 1 1 / 5 9 |
| C 0 9 K                         | 1 1 / 6 6 |
| C 0 9 K                         | 1 1 / 7 8 |
| C 0 9 K                         | 1 1 / 7 9 |
| C A / R E G I S T R Y ( S T N ) |           |