(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2018-95784
(P2018-95784A)
(43)公開日　平成30年6月21日(2018.6.21)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/64	(2006.01)	C09K	11/64	CQD	4H001
H01L 33/50	(2010.01)	H01L	33/50		5F142

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 23 頁）

(21)出願番号　特願2016-243653 (P2016-243653)
(22)出願日　平成28年12月15日 (2016.12.15)

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(71)出願人　000226057
日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡４９１番地１００
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100125793
弁理士　川田　秀美
(72)発明者　広崎　尚登
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

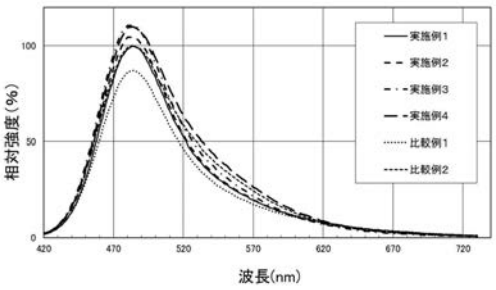
最終頁に続く

(54)【発明の名称】蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置

(57)【要約】
【課題】発光強度が高い蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置を提供する。
【解決手段】式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ、及びｙは、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値である、蛍光体である。

$2.77 \leqq u \leqq 2.88$　（１）
$0.04 \leqq v \leqq 0.08$　（２）
$10.12 \leqq w \leqq 10.23$　（３）
$0.42 \leqq x \leqq 0.95$　（４）
$12.89 \leqq y \leqq 13.65$　（５）

【選択図】図５



【特許請求の範囲】
【請求項１】
式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ、及びｙは、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値である、蛍光体。
２．７７≦ｕ≦２．８８　（１）
０．０４≦ｖ≦０．０８　（２）
１０．１２≦ｗ≦１０．２３　（３）
０．４２≦ｘ≦０．９５　（４）
１２．８９≦ｙ≦１３．６５　（５）
【請求項２】
式$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有する、請求項１に記載の蛍光体。
【請求項３】
前記式（Ｉ）で表される組成中、アルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）が０．２０以上０．３０以下であり、窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）が０．０１０以上０．０８０以下である、請求項１又は２に記載の蛍光体。
【請求項４】
ＣｕＫα線によるＸ線回折パターンにおいて、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°以下の範囲にある回折ピークの強度を１００％とした場合に、
ブラッグ角度（２θ）が３３．０°以上３３．６°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が１０％以上４５％以下であり、
ブラッグ角度（２θ）が３７．６°以上３８．２°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が８％以上２４％以下であり、
ブラッグ角度（２θ）が５９．８°以上６０．４°以下範囲内にある回折ピークの相対強度が３％以上３０％以下であり、
ブラッグ角度（２θ）が６０．５°以上６１．１°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が６％以上３２％以下である結晶相を含む、請求項１から３のいずれか一項に記載の蛍光体。
【請求項５】
請求項１から４のいずれか一項に記載の蛍光体と、励起光源とを含む発光装置。
【請求項６】
前記励起光源が近紫外光から可視光の波長領域に発光ピーク波長を有する、請求項５に記載の発光装置。
【請求項７】
EuF_3を含む原料混合物の熱処理により、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ及びｙが、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値となる蛍光体を得ることを含む、蛍光体の製造方法。
２．７７≦ｕ≦２．８８　（１）
０．０４≦ｖ≦０．０８　（２）
１０．１２≦ｗ≦１０．２３　（３）
０．４２≦ｘ≦０．９５　（４）
１２．８９≦ｙ≦１３．６５　（５）
【請求項８】
前記組成において、アルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）を０．２０以上０．３０以下とし、窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）を０．０１以上０．０８以下とする、請求項７に記載の蛍光体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
蛍光体は、発光ダイオード（Light-Emitting Diode：ＬＥＤ）と組み合わせて、白色、電球色、橙色等に発光する発光装置に用いられている。これらの発光装置は、一般照明、車載照明、ディスプレイやレーダー等の表示装置の光源、液晶用表示装置にも適用し得るバックライト光源等の幅広い分野で使用されている。
【０００３】
発光素子から発する例えば青色光で励起されて、赤色、橙色、黄色、緑色、青色等の発光色を発する種々の蛍光体が開発されている。このような蛍光体として、例えば、Eu^{2+}で賦活されたβ－サイアロン蛍光体（特許文献１）、ＡｌＮを母体結晶として、Eu^{2+}で賦活された蛍光体（特許文献２）が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００５－２５５８９５号公報
【特許文献２】国際公開２００７／０６６７３２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
発光装置の高出力化の要求にともない、従来の蛍光体よりもさらに発光強度が高い蛍光体が求められている。
そこで、本発明の一実施形態は、発光強度が高い蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
前記課題を解決するための手段は、以下の通りであり、以下の態様を包含する。
本発明の第１の実施形態によれば、蛍光体は、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ、及びｙは、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値である。

２．７７≦ｕ≦２．８８　（１）
０．０４≦ｖ≦０．０８　（２）
１０．１２≦ｗ≦１０．２３　（３）
０．４２≦ｘ≦０．９５　（４）
１２．８９≦ｙ≦１３．６５　（５）

【０００７】
本発明の第２の実施形態によれば、蛍光体の製造方法は、EuF_3を含む原料混合物の熱処理により、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ及びｙが、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値となる蛍光体を得ることを含む。

２．７７≦ｕ≦２．８８　（１）
０．０４≦ｖ≦０．０８　（２）
１０．１２≦ｗ≦１０．２３　（３）
０．４２≦ｘ≦０．９５　（４）
１２．８９≦ｙ≦１３．６５　（５）

【０００８】
本発明の第３の実施形態によれば、発光装置は、前記蛍光体と、励起光源とを含む。
【発明の効果】
【０００９】

本発明の一実施形態によれば、発光強度が高い蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１】図１は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造を示す模式図である。

【図２】図２は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＣｕＫα線を用いたＸ線回折シミュレーションパターンを示すグラフである。

【図３】図３は、発光装置の一例を示す概略断面図である。

【図４】図４は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＣｕＫα線を用いたＸ線回折シミュレーションパターンと、実施例１乃至９及び比較例１乃至７の蛍光体についてＣｕＫα線を用いて測定したＸ線回折パターンを示すグラフである。

【図５】図５は、実施例１乃至４及び比較例１乃至２の蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

【図６】図６は、実施例１乃至４の蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【図７】図７は、実施例１乃至４の蛍光体の反射スペクトルを示すグラフである。

【図８】図８は、実施例１の蛍光体のＳＥＭ写真である。

【図９】図９は、比較例１の蛍光体のＳＥＭ写真である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本開示に係る蛍光体、その製造方法及びそれを用いた発光装置の実施形態について説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は、以下のものに限定されない。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。また、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【００１２】

第１の実施形態

第１の実施形態では蛍光体について説明する。本実施形態に係る蛍光体（以下「本蛍光体」ともいう。）は、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ、及びｙは、ｕとｗの和を１３とした場合に、下記式（１）から（５）の範囲を満たす値である。

$2.77 \leqq u \leqq 2.88$　（１）

$0.04 \leqq v \leqq 0.08$　（２）

$10.12 \leqq w \leqq 10.23$　（３）

$0.42 \leqq x \leqq 0.95$　（４）

$12.89 \leqq y \leqq 13.65$　（５）

【００１３】

本蛍光体は、式$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有し、この結晶構造に賦活剤である元素を固溶したものであることが好ましい。

【００１４】

図１は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造を示す模式図である。図１に示すように、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造は、Ｓｉ又はＡｌとＯ又はＮとで構成された四面体が連なった骨格を有する構造である。

本蛍光体は、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、式（Ｉ）中、Ｅｕは賦活元素であり、発光中心として作用する。$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.}$

$_{76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造において、Ｓｉ又はＡｌとＯ又はＮとで構成された四面体が一部抜けて、この抜けた箇所に賦活元素が配置されて、賦活元素が結晶中に取り込まれると考えられる。

【００１５】

本蛍光体が、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造と同一の結晶構造を母体結晶として有するかどうかは、粉末Ｘ線回折法により同定することができる。

本明細書において、蛍光体が、目的とする組成を有し、かつ、本質的に$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造と同一の結晶構造を母体結晶として有する場合には、その蛍光体は、目的の結晶相からなると表現する場合がある。蛍光体が粒子であり、粒子の集合体である場合も、目的の結晶相からなると表現する場合がある。具体的には、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折法により得られたＸ線回折シミュレーションパターンと、蛍光体のＸ線回折パターンとを比較する。$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＸ線回折パターンの主要なピークの位置のブラッグ角度（２θ）と、蛍光体のＸ線回折パターンにおける主要なピークの位置のブラッグ角度（２θ）が類似している場合には、蛍光体は、目的の結晶相からなると判断できる。蛍光体のＸ線回折パターンにおける主要なピークの強度比（intensity）は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＸ線回折シミュレーションパターンの主要なピークの強度比（intensity）と類似することが好ましい。

【００１６】

図２は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折法により得られるＸ線回折シミュレーションパターンを示すグラフである。

例えば、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折法により得られた蛍光体のＸ線回折パターンが、図２に示す$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶相のＸ線回折シミュレーションパターンの主要ピークと同じ位置のブラッグ角度（２θ）に、各ピークが存在している場合には、その蛍光体が、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造（結晶相）と同一の結晶構造を母体結晶として有し、目的の結晶相からなると簡易に判断することができる。

【００１７】

$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造は、直方晶系（斜方晶系）に属し、また、Ｃｍｃｍ空間群（International Tables for Crystallographyの６３番目の空間群）に属し、結晶構造解析から得られた単位格子の軸の長さを示す格子定数ａ、ｂ、ｃは下記式（ｉ）から式（iii）を満たす値であり、単位格子の軸間の角度を示すα、β、γは、それぞれ９０度である。

ａ＝０．３０７４９±０．０２０ｎｍ　（ｉ）

ｂ＝１．８７０６５±０．０２０ｎｍ　（ii）

ｃ＝３．８５４３２±０．０２０ｎｍ　（iii）

【００１８】

$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造のデータを表１に示す。表１は、本発明者が合成した無機化合物を、単結晶Ｘ線回折装置（ブルカー・エイエックスエス社製、SMART APEXII Ultra）を用いて測定し、結晶構造解析によって得た結果である。

【００１９】

$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物において、各原子は表１に示す原子座標の位置を占める。原子座標は、単位格子中の各原子の位置を、単位格子を単位とした０から１の間の値で示す。$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造中には、表１に示すように、Ｓｉ、Ａｌ

、Ｏ、Ｎの各原子が存在し、ＳｉとＡｌは１８種類の席（Ｓｉ、Ａｌ（１）～Ｓｉ、Ａｌ（１４Ｂ））に存在する解析結果を得た。また、ＯとＮは１５種類の席（Ｏ、Ｎ（１）～Ｏ、Ｎ（１５））に存在する解析結果を得た。また、表１中、式量（Ｚ）は、単位格子中に含まれる化学式の数を示す。表１に示すように、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物は、式量（Ｚ）が８であり、格子定数ａ、ｂ及びｃで表される単位格子中に、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される分子が８個存在する。

【００２０】

【表１】

表1

結晶組成	$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$		
式量(Z)	8		
結晶系	直方晶(斜方晶系)		
空間群	*Cmcm*		
空間群番号	63		
格子定数	a	0.30749	nm
	b	1.87065	nm
	c	3.85432	nm
	α	90	度
	β	90	度
	γ	90	度

原子	原子座標			席含有率
	x	y	z	
Si,Al(1)	0.0000	0.3351	0.2500	1.0
Si,Al(2)	0.0000	0.0901	0.2500	1.0
Si,Al(3)	0.0000	0.2777	0.6320	1.0
Si,Al(4)	0.0000	0.1004	0.1699	1.0
Si,Al(5)	0.0000	0.7112	0.2114	1.0
Si,Al(6)	0.0000	0.5728	0.1014	1.0
Si,Al(7)	0.0000	0.3334	0.1742	1.0
Si,Al(8)	0.0000	0.0466	0.6382	1.0
Si,Al(9)	0.0000	0.3423	0.0947	1.0
Si,Al(10)	0.0000	0.4812	0.2079	1.0
Si,Al(11A)	0.0000	0.1934	0.0661	0.7500
Si,Al(11B)	0.0000	0.1760	0.0502	0.2500
Si,Al(12A)	0.0000	0.2054	0.5143	0.4300
Si,Al(12B)	0.0000	0.1839	0.5294	0.5700
Si,Al(13A)	0.0000	0.5855	0.0236	0.5700
Si,Al(13B)	0.0000	0.5649	0.0082	0.4300
Si,Al(14A)	0.0000	0.0348	0.5601	0.6700
Si,Al(14B)	0.0000	0.0540	0.5464	0.3300
O,N(1)	0.0000	0.4913	0.0384	1.0
O,N(2)	0.0000	0.3854	0.2140	1.0
O,N(3)	0.0000	0.5323	0.2500	1.0
O,N(4)	0.0000	0.1275	0.5726	1.0
O,N(5)	0.0000	0.7620	0.2500	1.0
O,N(6)	0.0000	0.2615	0.0315	1.0
O,N(7)	0.0000	0.1545	0.2112	1.0
O,N(8)	0.0000	0.1155	0.0036	1.0
O,N(9)	0.0000	0.2287	0.6733	1.0
O,N(10)	0.0000	0.6398	0.0682	1.0
O,N(11)	0.0000	0.3967	0.1377	1.0
O,N(12)	0.0000	0.0175	0.1043	1.0
O,N(13)	0.0000	0.2490	0.1087	1.0
O,N(14)	0.0000	0.0051	0.1835	1.0
O,N(15)	0.0000	0.6248	0.1455	1.0

【００２１】

式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有する本蛍光体は、Ｓｉの一部又は全部がＧｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＨｆからなる群から選択される少なくとも一種の元素に置き換わる場合があり、さらにはＳｉの一部がＡｌ、Ｂ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｙ、及びＬａからなる群から選択される少なくとも一種の元素で置き換わってもよい。また、式（Ｉ）で表される本蛍光体は、Ａｌの一部又は全部がＢ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｃ、Ｙ、及びＬａからなる群から選択される少なくとも一種の元素に置き換わる場合があり、さらにはＡｌの一部がＧｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＨｆからなる群から選択される少なくとも一種の元素で置き換わってもよい。さらに、式（Ｉ）で表される組成を有する本蛍光体は、ＯとＮの一部がフッ素（Ｆ）で置き換わる場合がある。

【００２２】

本蛍光体は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造と同一の結晶構造を母体結晶として有し、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成中、構成元素が他の元素で置換されたり、構成元素の一部に賦活元素が固溶したりすることによって、格子定数や原子位置は変化する場合がある。格子定数や原子位置が変化した場合であっても、結晶構造と、原子が占めるサイトと、その座標によって与えられる原子位置とは、骨格原子間の化学結合が切れるほど大きく変わることはないと考えられる。格子定数、空間群及び原子座標は、Ｘ線回折法を用いた解析法により求めることができる。

【００２３】

本蛍光体について、Ｘ線回折法により解析した結果、格子定数が上記式（ｉ）から式（ｉｉｉ）を満たす値であり、空間群がＣｍｃｍ空間群に属し、原子座標から計算されたＡｌ－Ｎ及びＳｉ－Ｎの化学結合の長さ（近接原子間距離）が、表１に示す$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶の原子座標から計算された化学結合の長さに近い場合には、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$と同一の結晶構造と同定することができる。

【００２４】

一方、本蛍光体において、Ｅｕの固溶量が小さい場合には、格子定数やＡｌ－Ｎ及びＳｉ－Ｎの近接原子間距離を算出せずに、本蛍光体の結晶構造を特定することもできる。本蛍光体は、Ｘ線回折パターンにおいて、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＸ線回折シミュレーションパターンの主要なピークとほぼ同一の位置のブラッグ角度（２θ）にピークが存在している場合には、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有すると同定する。

【００２５】

本蛍光体において、Ｓｉは結晶構造を構成する骨格となる元素である。新規な結晶構造を有する$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有するために、式（Ｉ）で表される組成を有する蛍光体において、Ｓｉのモル比を表すｕの数は、式（Ｉ）におけるｕとｗの和を１３とした場合に、$2.77 \leqq u \leqq 2.88$を満たす数である。式（Ｉ）で表される組成を有する蛍光体において、Ｓｉのモル比を表すｕの数が、２．７７未満又は２．８８を超えると、結晶構造が変化し、所望の発光強度を有する蛍光体ではない場合がある。

【００２６】

本蛍光体において、Ｅｕは、発光中心となる賦活元素である。高い発光強度を得るために、式（Ｉ）で表される組成において、Ｅｕのモル比を表すｖは、式（Ｉ）におけるｕとｗの和を１３とした場合に、$0.04 \leqq v \leqq 0.08$を満たす数である。式（Ｉ）で表される組成において、Ｅｕのモル比を表すｖの数が、０．０４未満であると、賦活元素の量が少なすぎて、高い発光強度を得ることができず、ｖの数が０．０８を超えると、賦活元素の量が多すぎて濃度消光が生じ、高い発光強度を得ることができない。

【００２７】

本蛍光体において、Ａｌは、結晶構造を構成する骨格となる元素である。新規な結晶構

造を有する$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有するために、式（Ｉ）におけるｕとｗの和を１３とした場合に、Ａｌのモル比を表すｗの数は、１０．１２≦ｗ≦１０．２３を満たす数である。式（Ｉ）において、Ａｌのモル比を表すｗの数が、１０．１２未満又は１０．２３を超えると、結晶構造が変化し、所望の発光強度を有する蛍光体ではない場合がある。

【００２８】

式（Ｉ）で表される組成中の窒素（Ｎ）原子又は酸素（Ｏ）原子の一部は、フッ素（Ｆ）原子で置き換わっていてもよい。この場合であっても、主成分が、式（Ｉ）で表される場合、すなわち式（Ｉ）におけるｕとｗの和を１３としたときに、フッ素のモル比が０．０１以上０．４１以下を満たす場合には、その蛍光体は、式（Ｉ）に含まれるものとする。

【００２９】

本蛍光体は、式（Ｉ）で表される組成中のアルミニウムに対するケイ素のモル比が（Ｓｉ／Ａｌ比）０．２０以上０．３０以下であり、窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）が０．０１以上０．０８以下であることが好ましい。本明細書において、蛍光体のアルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）及び窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）は、本蛍光体の組成分析の結果に基づいて算出される。本蛍光体のＳｉ／Ａｌ比は、より好ましくは０．２５以上０．２９以下である。また、本蛍光体のＯ／Ｎ比は、より好ましくは０．０３以上０．０７以下である。

本蛍光体のアルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）が前記範囲内であり、窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）が前記範囲内であると、新規な結晶構造を有する$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有し、高い発光強度が得られる。

【００３０】

本蛍光体は、ＣｕＫα線によるＸ線回折パターンにおいて、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°以下の範囲にある回折ピークの強度を１００％とした場合に、ブラッグ角度（２θ）が３３．０°以上３３．６°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が１０％以上４５％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が３７．６°以上３８．２°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が８％以上２４％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が５９．８°以上６０．４°以下範囲内にある回折ピークの相対強度が３％以上３０％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が６０．５°以上６１．１°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が６％以上３２％以下である結晶相を含むことが好ましい。

本蛍光体は、ＣｕＫα線によるＸ線回折パターンにおいて、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°以下の範囲にある回折ピークの強度を１００％とした場合に、ブラッグ角度（２θ）が上記各範囲内にある回折ピークが前記範囲の相対強度である結晶相を含む場合は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有し、高い発光強度が得られる。

【００３１】

本蛍光体は、ＣｕＫα線によるＸ線回折パターンにおいて、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°以下の範囲にある回折ピークの強度を１００％とした場合に、ブラッグ角度（２θ）が３３．０°以上３３．６°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が１１％以上４３％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が３７．６°以上３８．２°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が８％以上２２％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が５９．８°以上６０．４°以下範囲内にある回折ピークの相対強度が５％以上２８％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が６０．５°以上６１．１°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が７％以上３２％以下である結晶相を含むことがより好ましい。

【００３２】

本蛍光体は、紫外線から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発光ピーク波長を有する。具体的には２６０ｎｍ以上４６０ｎｍ以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、図５の発光スペ

クトルに示されるように、４８０ｎｍ以上４９０ｎｍ以下の波長範囲に発光ピーク波長をもつ、青色から青緑色の蛍光を発光する。

２７０ｎｍ以上４３０ｎｍ以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する励起光源を用いることにより、図６の励起スペクトルに示されるように、当該波長範囲では本蛍光体の励起スペクトルが比較的高い強度を示すので、本蛍光体の発光効率を高くすることができる。特に、２８０ｎｍ以上４１０ｎｍ以下に発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましく、２９０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下に発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが更に好ましい。

【００３３】

本蛍光体は、平均粒径０．１μｍ以上５０．０μｍ以下の粒子であることが好ましい。本蛍光体は、粉砕し、必要に応じて分散、濾過することによって、平均粒径が０．１μｍ以上５０．０μｍの粒子とすることができる。本蛍光体は、粒子の平均粒径がより好ましくは０．５μｍ以上４０．０μｍ以下であり、さらに好ましくは１．０μｍ以上３０．０μｍ以下、よりさらに好ましくは２．０μｍ以上２５．０μｍ以下である。本蛍光体は、前記範囲の平均粒径を有する粒子を頻度高く含有していることが好ましい。また、本蛍光体は、粒子の粒度分布が狭い範囲であることが好ましい。粒径のばらつきが小さく、高い発光強度を有する粒径の大きな粒子を含むことによって、より色むらが抑制され、良好な色調を有する発光装置が得られる。前記範囲の粒径を有する蛍光体は、光の吸収率及び変換効率を高く維持することができる。なお、平均粒径が１．０μｍよりも小さい蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向がある。

【００３４】

本明細書において、「平均粒径」は、コールター原理に基づいて、電気抵抗を利用した粒子測定法により測定される平均粒径を意味する。具体的には、溶液中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ことによって生じる電気抵抗に基づいて、蛍光体の粒子の粒径を求めることができる。

【００３５】

第２の実施形態

第２の実施形態では蛍光体の製造方法について説明する（以下「本製造方法」ともいう。）。本製造方法は、EuF_3を含む原料混合物の熱処理により、式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成を有し、前記式（Ｉ）中のｕ、ｖ、ｗ、ｘ、及びｙは、ｕとｗの和を１３とした場合に、前記式（１）から（５）の範囲を満たす値となる蛍光体を得ることを含む。

蛍光体を製造する原料は、EuF_3と、式（Ｉ）で表される組成を構成する元素のいずれかの元素を含む化合物であり、目的の組成比（モル比）となるように各原料を秤量する。式（Ｉ）であらわされる組成を構成する元素を含む化合物としては、例えばＳｉを含む化合物、Ａｌを含む化合物が挙げられる。

【００３６】

原料

蛍光体を製造するための具体的な原料について説明する。Ｓｉを含む化合物は、Ｓｉ単独の金属、Ｓｉを含む化合物として、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類等の化合物を原料として用いることができる。具体的には、Si_3N_4、SiO_2等を用いることができる。また、予め式（Ｉ）で表される組成に含まれる他の元素とＳｉを含む化合物を用いてもよい。また、原料として、Ｓｉを含む化合物は、Ｓｉの純度が３Ｎ以上のものを用いることが好ましい。Ｓｉを含む化合物は、Ｓｉの他に、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂ、Ｃｕ等の異なる元素を含む化合物を原料として用いてもよい。さらに、Ｓｉの他に、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＨｆからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含む化合物を用いてもよく、この化合物を用いた場合には、Ｓｉの一部が、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＨｆからなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換される場合がある。

【００３７】

Ａｌを含む化合物は、Ａｌ単独の金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類等の化合物を原料として用いることができる。具体的には、ＡｌＮ、Al_2O_3等を用いることができる。また、予め式（Ｉ）で表される組成に含まれる他の元素とＡｌを含む化合物を用いてもよい。また、原料として、Ａｌを含む化合物は、Ａｌの純度が３Ｎ以上のものを用いることが好ましい。Ａｌを含む化合物は、Ａｌの他に、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｂ、Ｃｕ等の異なる元素を含む化合物を原料として用いてもよい。さらに、Ａｌの他に、Ｇａ及び／又はＩｎを含む化合物を用いてもよく、この化合物を用いた場合には、Ａｌの一部が、Ｇａ及びＩｎから選ばれる少なくとも一種の元素で置換される場合がある。

【００３８】

Ｅｕを含む化合物は、EuF_3を用いる。Ｅｕを含む化合物の一部として、EuF_3の代わりにEu_2O_3等を用いてもよい。原料として、EuF_3を用いることにより、結晶構造中に所望のモル比のＥｕを固溶させることができるだけでなく、後述のフラックスとしても機能させることができる。

【００３９】

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以上１０μｍ以下の範囲であることが、他の原料との反応性、熱処理時及び熱処理後の粒径制御等の観点から好ましい。この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。

【００４０】

フラックス

原料として反応性を高めるため、必要に応じてハロゲン化物、リン酸塩等のフラックスを含んでいてもよい。原料混合物にフラックスが含有されることにより、原料同士の反応が促進され、固相反応がより均一に進行しやすい。これは、原料を熱処理する温度が、フラックスとして用いるハロゲン化物等の液相の生成温度とほぼ同じであるか、前記液相の生成温度よりも高い温度であるため、反応が促進されると考えられる。

フラックスとして使用される化合物としては、アルカリ土類金属、アルカリ金属又はNH_3のフッ化物、塩化物、リン酸塩等が挙げられる。フラックスとして使用される化合物としては、具体的には、例えば、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃｓ、Ｒｂ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、又はNH_3からなる群より選択される少なくとも一種の元素を含むフッ化物、塩化物、又はリン酸塩が挙げられる。

原料を混合した原料混合物のフラックスの含有量は、原料混合物（１００質量％）を基準として、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下であり、さらに好ましくは２質量％以下であり、好ましくは０．１質量％以上である。フラックス含有量が前記範囲であると、粒子成長が促進され、目的の結晶相からなる蛍光体を形成することができる。

【００４１】

原料の混合

EuF_3と、例えばＳｉを含む化合物、Ａｌを含む化合物を混合して原料混合物を得る。式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成において、アルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）が０．２０以上０．３０以下となるように、Ｓｉを含む化合物と、Ａｌを含む化合物とを混合することが好ましい。式（Ｉ）で表される組成において、アルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）が０．２０以上０．３０以下となるように、Ｓｉを含む化合物とＡｌを含む化合物とを混合することによって、新規な結晶構造を有する$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造と同一の結晶構造を有し、高い発光強度を有する蛍光体が得られる。式（Ｉ）で表される組成におけるアルミニウムに対するケイ素のモル比（Ｓｉ／Ａｌ比）は、より好ましくは０．２５以上０．２９以下である。

【００４２】

式$Si_uEu_vAl_wO_xN_y$（Ｉ）で表される組成において、窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）が０．０１以上０．０８以下となるように、Ｏを含む化合物と、Ｎを含

む化合物を混合することが好ましい。具体的には、原料として、Si_3N_4、SiO_2、AlN及びAl_2O_3を用いて、Si_3N_4に対するSiO_2のモル比（SiO_2／Si_3N_4比）、及び／又は、AlNに対するAl_2O_3のモル比（Al_2O_3／AlN比）が、０．０１以上０．０８以下となるように、各化合物を混合することが好ましい。式（Ｉ）で表される組成における窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）が０．０１以上０．０８以下となるように各化合物を混合することによって、新規な結晶構造を有する$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有し、高い発光強度を有する蛍光体が得られる。式（Ｉ）で表される組成における窒素に対する酸素のモル比（Ｏ／Ｎ比）は、より好ましくは０．０１以上０．０６以下である。

【００４３】

原料となる各化合物は、混合機を用いて湿式又は乾式で均一になるように混合して原料混合物を得る。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、ジェットミル等の粉砕機を用いることができる。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、遠心分離器等の湿式分離機、サイクロン、エアセパレータ等の乾式分級機を用いて分級することもできる。

【００４４】

熱処理

原料混合物は、ＳｉＣ、石英、アルミナ、窒化ホウ素等の材質からなる坩堝内、円筒型の容器内、又は、板状のボートに載置され、熱処理される。熱処理には、抵抗加熱を利用した電気炉、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉等を使用できる。

【００４５】

熱処理する雰囲気は、流通する還元雰囲気であることが好ましい。具体的には、窒素雰囲気、窒素及び水素の混合雰囲気、アンモニア雰囲気、又はそれらの混合雰囲気（例えば、窒素とアンモニアとの混合雰囲気）中で熱処理することが好ましい。

【００４６】

熱処理温度は、好ましくは１２００℃以上２０００℃以下であり、さらに好ましくは１７００℃以上１９００℃以下である。また熱処理時間は、好ましくは２時間以上２００時間以下であり、より好ましくは５時間以上１５０時間以下であり、最も好ましくは８時間以上１５０時間以下である。

【００４７】

後処理

原料混合物を熱処理することによって得られた製造物は、目的の組成を有する蛍光体である。この蛍光体を、粉砕、分散、固液分離、分級、乾燥して、目的の組成を有する蛍光体粉末を得ることができる。固液分離は、濾過、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離、デカンテーションのような、工業的に通常用いられる分離方法により行うことができる。また分級は、サイクロン、エアセパレータのような乾式分級機、篩い分けのような工業的に通常用いられる方法により行うことができる。また乾燥は、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のような工業的に通常用いられる装置や方法により行うことができる。

【００４８】

第３の実施形態

第３の実施形態では発光装置（以下「本発光装置」ともいう。）について説明する。本発光装置は、第１の実施形態に係る蛍光体と、励起光源とを含む。

本発光装置に含まれる励起光源は、近紫外から可視光の短波長領域内にピーク波長を有する光を放つものであることが好ましい。蛍光体は、励起光源からの光の一部を吸収して蛍光を発する。本発光装置に含まれる蛍光体は、第１の実施形態に係る蛍光体（以下「第一の蛍光体」ともいう。）以外に、１種類又は２種類以上の蛍光体（以下「第二の蛍光体」ともいう。）を有していてもよい。

【００４９】
図３を参照しながら、本発光装置について説明する。図３は、本発光装置１００の模式断面図である。発光装置１００は、成形体４０と、発光素子１０と、蛍光部材５０とを備える。成形体４０は、第１のリード２０及び第２のリード３０と、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂部４２を含み、これらが一体的に成形されてなるものである。成形体４０は凹部を有しており、その凹部の底面に発光素子１０が載置されている。発光素子１０は一対の正負の電極を有しており、その一対の正負の電極はそれぞれ第１のリード２０及び第２のリード３０とそれぞれワイヤ６０を介して電気的に接続されている。発光素子１０は蛍光部材５０により被覆されている。蛍光部材５０は、例えば、発光素子１０からの光を波長変換する蛍光体７０と樹脂を含む。更に蛍光体７０は、第一の蛍光体７１と第二の蛍光体７２とを含む。発光素子１０の正負一対の電極に接続された第１のリード２０及び第２のリード３０は、発光装置１００を構成するパッケージの外方に向けて、第１のリード２０及び第２のリード３０の一部が樹脂部４２から露出されている。これらの第１のリード２０及び第２のリード３０を介して、外部から電力の供給を受けて発光装置１００を発光させることができる。
以下、本発光装置を構成する部材について説明する。
【００５０】
発光素子
発光素子１０は、紫外線領域から可視光領域までの光を発する励起光源として利用することができる。発光素子１０の発光ピーク波長は、好ましくは２７０ｎｍ以上４３０ｎｍ以下であり、より好ましくは２８０ｎｍ以上４１０ｎｍ以下、さらに好ましくは２９０ｎｍ以上３８０ｎｍ以下である。
蛍光体７０は、上記範囲に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により効率よく励起される。発光装置１００は、発光素子１０からの光と、蛍光体７０からの光との混色光を発する。
【００５１】
発光素子１０は、例えば、窒化物半導体（$In_XAl_YGa_{1-X-Y}N$、０≦Ｘ、０≦Ｙ、Ｘ＋Ｙ≦１）を用いた半導体発光素子を用いることができる。半導体発光素子を用いることで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。
発光素子１０の発光スペクトルの半値幅は、例えば、３０ｎｍ以下とすることができる。励起光源として半導体発光素子を用いることによって、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。
【００５２】
蛍光部材
蛍光部材は、樹脂と蛍光体７０を含む。蛍光体７０は、第一の蛍光体７１と第二の蛍光体７２を含むことが好ましい。第一の蛍光体７１としては、本発明の一実施形態に係る蛍光体を用いることができる。蛍光体７０は、蛍光部材５０中で部分的に偏在するよう配合されていてもよい。蛍光部材５０は、発光素子１０や蛍光体７０を外部環境から保護するための部材としても機能し、波長変換部材としても機能する。蛍光体７０は、発光素子１０に接近して配置することにより、発光素子１０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１００とすることができる。なお、蛍光体７０を含む蛍光部材５０と、発光素子１０との配置は、それらを接近して配置させる形態に限定されることなく、蛍光体７０への熱の影響を考慮して、発光素子１０と蛍光体７０を含む蛍光部材５０との間隔を空けて配置することもできる。また、蛍光体５０を蛍光部材５０中にほぼ均一の割合で混合することによって、色むらのない光を得ることもできる。
【００５３】
蛍光部材５０中の蛍光体７０の総含有量は、例えば、樹脂（１００質量部）に対して５質量部以上３００質量部以下とすることができ、１０質量部以上２５０質量部以下が好ましく、１５質量部以上２３０質量部以下がより好ましく、１５質量部以上２００質量部以下が更に好ましい。蛍光部材５０中の蛍光体７０の総含有量が、上記範囲内であると、発

光素子１０から発した光を蛍光体７０で効率よく波長変換することができる。

【００５４】

蛍光体７０は、２種以上の蛍光体を用いてもよい。例えば、発光素子１０と、第一の蛍光体７１として第１の実施形態による蛍光体と、第一の蛍光体７１以外の赤色光を発する第二の蛍光体７２を併用してもよい。２種以上の蛍光体を用いることで、色再現性や演色性に優れた白色光を得ることができる。赤色光を発する第二の蛍光体７２としては、$(Ca_{1-m}Sr_m)AlSiN_3:Eu$（$0 \leqq m \leqq 1.0$）又は$(Ca_{1-m-n}Sr_mBa_n)_2Si_5N_8:Eu$（$0 \leqq m \leqq 1.0$、$0 \leqq n \leqq 1.0$）等の窒化物蛍光体、$K_2(Si_{1-m-n}Ge_mTi_n)F_6:Mn$（$0 \leqq m \leqq 1.0$、$0 \leqq n \leqq 1.0$）等のフッ化物蛍光体を、第一の蛍光体７１と併用して用いることができる。

【００５５】

その他、赤色光を発する第二の蛍光体としては、(Sr, Ca)$LiAl_3N_4$:Euの窒化物蛍光体、$(La, Y)_2O_2S$:Eu等のEu賦活酸硫化物蛍光体、(Ca, Sr)S:Eu等のEu賦活硫化物蛍光体、$(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$:Eu, Mn等のEu, Mn賦活ハロリン酸塩蛍光体、$Lu_2CaMg_2(Si, Ge)_3O_{12}$:Ce等のCe賦活酸化物蛍光体、α型サイアロン等のEu賦活酸窒化物蛍光体を用いることができる。

【００５６】

また、蛍光体７０は、緑色蛍光体や青色蛍光体も含むことができる。第１の実施形態に係る蛍光体とは発光ピーク波長が異なる緑色に発光する蛍光体や、青色に発光する蛍光体をさらに追加することで、色再現性や演色性を更に向上させることができる。また、紫外線を吸収して青色に発光する蛍光体を追加することにより、青色に発光する発光素子に代えて紫外線を発光する発光素子を組み合わせることで、色再現性や演色性を向上させることもできる。

【００５７】

緑色光を発する蛍光体としては、例えば、$(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4$:Eu、$Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$:Ce等のケイ酸塩蛍光体、$Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2$:Eu, Mn等のクロロシリケート蛍光体、$(Ca, Sr, Ba)_3Si_6O_9N_4$:Eu、$(Ca, Sr, Ba)_3Si_6O_{12}N_2$:Eu、(Ca, Sr, Ba)$Si_2O_2N_2$:Eu等の酸窒化物蛍光体、$Si_{6-k}Al_kO_kN_{8-k}$:Eu（$0 < k < 4.2$）のβ型サイアロン等の酸窒化物蛍光体、$(Y, Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$:Ce等のCe賦活アルミン酸塩蛍光体、$(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}$:MnのMn賦活アルミン酸塩蛍光体、$SrGa_2S_4$:Eu等のEu賦活硫化物蛍光体、$CaSc_2O_4$:Ce等の酸化物蛍光体を用いることができる。

【００５８】

また、青色光を発する蛍光体としては、例えば、$(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4$:Eu、$(Sr, Ca, Ba)_4Al_{14}O_{25}$:Eu、$(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}$:Eu、$BaMgAl_{14}O_{25}$:Eu, Tb, Sm等のEu賦活アルミン酸塩蛍光体、$(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}$:Eu, Mn等のEu, Mn賦活アルミン酸塩蛍光体、$SrGa_2S_4$:Ce、$CaGa_2S_4$:Ce等のCe賦活チオガレート蛍光体、$(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4$:Eu等のEu賦活シリケート蛍光体$(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$:Eu等のEu賦活ハロリン酸塩蛍光体、$(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8$:Eu等のEu賦活ケイ酸塩蛍光体を用いることができる。

【００５９】

蛍光体７０が含有された蛍光部材５０は、成形体４０の凹部内に載置された発光素子１０を覆うように形成される。製造のし易さを考慮すると、蛍光部材５０に含まれる樹脂は、シリコーン樹脂や、エポキシ樹脂、アクリル樹脂を用いることができる。また、蛍光部材５０には蛍光体７０が含有される他、さらに適宜、例えば、フィラー、光拡散材等を含有させることもできる。例えば、蛍光部材５０が光拡散材を含むことで、発光素子１０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。フィラー又は光拡散材としては、例えばシリカ、酸化チタン、アルミナ等を挙げることができる。蛍光部材５０がフィラーを含む場合、フィラーの含有量は、例えば、樹脂１００質量部に対して１質量部以上２０質量部以下とすることができる。

【実施例】

【００６０】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されない。

【００６１】

実施例１から９及び比較例１から７

原料として、フッ化ユウロピウム（EuF_3）と、α型窒化ケイ素粉末（ＳｉＮ）と、窒化アルミニウム粉末（ＡｌＮ）と、酸化アルミニウム粉末（Al_2O_3）とを用いて、各実施例及び比較例の原料組成比（モル比）が表２に示す組成比となるように、各原料となる化合物を混合して原料混合物を得た。なお、表２に示す原料組成比（モル比）は、アルミニウム（Ａｌ）を７として算出した。比較例７の原料のみ、フッ化ユウロピウム（EuF_3）を用いることなく、酸化ユウロピウム（Eu_2O_3）を用いた。

この原料混合物を円筒型窒化ホウ素容器に充填した。黒鉛抵抗加熱方式の電気炉を用いて、この電気炉に窒素を導入し、０．９ＭＰａの加圧状態で２０００℃まで昇温し、その温度で２時間保持して、前記原料混合物を熱処理し、蛍光体を得た。得られた蛍光体を、アルミナ乳鉢で粉砕して平均粒径が５．０μｍ以上２０．０μｍ以下となるように篩を通して蛍光体粉末を得た。実施例１から９及び比較例１は、目的の組成を有し、かつ、本質的に同一の結晶構造を母体結晶として有し、目的の結晶相からなるものであった。比較例２及び比較例６は、目的の組成を有する無機化合物とは異なる結晶構造である副結晶相も含まれていた。比較例３は、目的の組成とは異なる他の組成の化合物の結晶構造（他の化合物の結晶相）が形成されていた。蛍光体粉末は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって観察し、平均粒径が５．０μｍ以上２０．０μｍ以下であることの確認を行った。

【００６２】

以下表２は、実施例１から９及び比較例１から７の蛍光体粉末の原料の原料組成比（モル比）と、アルミニウムに対するケイ素の原料モル比（Ｓｉ／Ａｌ比）と、窒素に対する酸素の原料モル比（Ｏ／Ｎ比）を示す。

【００６３】

【表２】

表2

	Eu原料	原料組成比（モル比）						原料モル比	
		Si	Eu	Al	O	N	F	Si／Al比	O／N比
比較例1	EuF_3	2.00	0.05	7.00	0.00	9.67	0.15	0.29	0.00
実施例1		2.00	0.05	7.00	0.10	9.60	0.15	0.29	0.01
実施例2		2.00	0.05	7.00	0.20	9.54	0.15	0.29	0.02
実施例3		2.00	0.05	7.00	0.30	9.47	0.15	0.29	0.03
実施例4		2.00	0.05	7.00	0.59	9.28	0.15	0.29	0.06
比較例2		2.00	0.05	7.00	0.90	9.07	0.15	0.29	0.10
比較例3		0.80	0.05	7.00	0.40	7.80	0.15	0.11	0.05
比較例4		1.20	0.05	7.00	0.60	8.20	0.15	0.17	0.07
比較例5		1.60	0.05	7.00	0.80	8.60	0.15	0.23	0.09
比較例6		2.00	0.05	7.00	1.00	9.00	0.15	0.29	0.11
実施例5		2.00	0.03	7.00	0.59	9.28	0.09	0.29	0.06
実施例6		2.00	0.05	7.00	0.59	9.28	0.15	0.29	0.06
実施例7		2.00	0.07	7.00	0.59	9.28	0.21	0.29	0.06
実施例8		2.00	0.09	7.00	0.59	9.28	0.27	0.29	0.06
実施例9		2.00	0.05	7.00	0.59	9.28	0.15	0.29	0.06
比較例7	Eu_2O_3	2.00	0.05	7.00	0.59	9.23	0.00	0.29	0.06

【００６４】

実施例１から９及び比較例１から７の蛍光体について、以下の評価を行った。

組成分析

実施例及び比較例の蛍光体について、Ｅｕ及びＡｌについては、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ＩＣＰ－ＡＥＳ：Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy、Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ社製）を用いて組成を構成する元素の定量分析を行った。Ｓｉについては、重量分析及びＩＣＰ－ＡＥＳを用いて定量分析を行った。Ｏ、Ｎについては、酸素・窒素分析装置（ＨＯＲＩＢＡ社製）を用いて定量分析を行った。Ｆについてはイオンクロマトグラフィー法（ＤＩＯＮＥＸ社製）を用いて定量分析を行った。

イオンクロマトグフラフィー法の分析条件は、以下の通りである。

カラム：ＩｏｎＰａｃｋ　ＡＳ１２（４ｍｍ）

溶離液：２．７ｍＭ Na_2CO_3、０．３ｍＭ $NaHCO_3$

サプレッサー：有

カラム温度：３５℃

検出：電気伝導検出器

実施例及び比較例の蛍光体を構成する元素の定量分析の結果を表３に示す。表３に示す実施例及び比較例の各蛍光体の組成比（モル比）の値は、Ｓｉのモル比とＡｌのモル比の和を１３．００として組成分析の結果から算出した値である。

【００６５】

Ｘ線回折分析

得られた蛍光体について、Ｘ線回折スペクトル（ＸＲＤ）を測定した。測定は、全自動水平型多目的Ｘ線回折装置（製品名：ＳｍａｒｔＬａｂ、リガク社製）を用い、ＣｕＫα線を用いて行った。各実施例及び比較例の蛍光体について、得られたＸ線回折パターンを図２に示す$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＸ線回折シミュレーションパターンと比較し、実施例１から９及び比較例１から７の蛍光体が$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶と同一の結晶構造を母体結晶として有し、目的の結晶相からなるか否かを確認した。各蛍光体のＸ線回折パターンを図４に示す。また、粉末Ｘ線回折の結晶相解析結果（目的の結晶相、又は、副結晶相等）を表４に示す。また、Ｘ線回折パターンに

おいて最大強度のピークを１００％とした場合の、ブラッグ角度（２θ）が３３．０°以上３３．６°以下、３５．４°以上３６．０°以下、３７．６°以上３８．２°以下、５９．８°以上６０．４°以下、６０．５°以上６１．１°以下の範囲にある回折ピークの相対強度（％）を表５に示す。実施例１から９の蛍光体、比較例２、５及び７の蛍光体、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物は、Ｘ線回折パターンの最大強度が、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０以下の範囲に存在したが、比較例１、３、４及び６の蛍光体は、Ｘ線回折パターンの最大強度が、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°の範囲には存在しなかった。

【００６６】

発光特性の評価

発光スペクトル測定

実施例及び比較例の蛍光体について、蛍光分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Ｆ－４５００）を用いて、励起波長４００ｎｍの光を各蛍光体に照射し、室温（２５℃±５℃）における４２０ｎｍ以上７４０ｎｍ以下の範囲で発光スペクトルを測定した。得られた各実施例及び比較例の発光スペクトルを、比較例２の蛍光体の発光ピーク強度を１００％とした相対発光ピーク強度を表４に示す。また、比較例２の蛍光体の発光ピーク強度を１００％とした実施例１から４の蛍光体及び比較例１から２の蛍光体の各波長における相対強度（％）を示す発光スペクトルを、図５に示す。

【００６７】

励起スペクトルの測定

実施例及び比較例の蛍光体について、蛍光分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Ｆ－４５００）を用いて、各蛍光体のそれぞれの発光ピーク波長にて、室温（２５℃±５℃）で２２０ｎｍ以上５７０ｎｍ以下の範囲で励起スペクトルを測定した。実施例１から４の各蛍光体それぞれの励起スペクトルの最大強度を１００％とした各波長における相対強度（％）を示す励起スペクトルを、図６に示す。また、各蛍光体において、４００ｎｍの相対強度を励起率として表４に示す。

【００６８】

反射スペクトルの測定

実施例及び比較例の蛍光体について、蛍光分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Ｆ－４５００）を用いて、室温（２５℃±５℃）における３８０ｎｍ以上７３０ｎｍ以下の範囲の反射スペクトルを測定した。基準試料にはリン酸水素カルシウム（$CaHPO_4$）を使用した。実施例１から４の各蛍光体のそれぞれの反射スペクトルについて、各波長における基準試料の反射率を１００％とした場合の各波長における相対強度（反射率）（％）を示す反射スペクトルを、図７に示す。また、各蛍光体において、４００ｎｍの相対強度を吸収率として表４に示す。

【００６９】

ＳＥＭ画像

走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて、実施例１及び２の蛍光体と比較例１の蛍光体のＳＥＭ写真を得た。図８は実施例１の蛍光体のＳＥＭ写真であり、図９は比較例１の蛍光体のＳＥＭ写真である。

【００７０】

【表３】

表3

	組成比(モル比)						モル比	
	Si	Eu	Al	O	N	F	Si／Al比	O／N比
比較例1	2.83	0.06	10.17	0.31	13.69	0.00	0.28	0.02
実施例1	2.81	0.06	10.19	0.42	13.65	0.00	0.28	0.03
実施例2	2.81	0.06	10.19	0.52	13.63	0.00	0.28	0.04
実施例3	2.85	0.06	10.15	0.64	13.31	0.00	0.28	0.05
実施例4	2.77	0.06	10.23	0.87	13.04	0.00	0.27	0.07
比較例2	2.81	0.06	10.19	1.21	12.80	0.00	0.28	0.09
比較例3	1.18	0.05	11.82	0.78	12.84	0.00	0.10	0.06
比較例4	1.82	0.06	11.18	0.99	12.54	0.00	0.16	0.08
比較例5	2.46	0.04	10.54	1.18	12.45	0.00	0.23	0.09
比較例6	2.72	0.05	10.28	1.32	12.55	0.00	0.26	0.11
実施例5	2.88	0.04	10.12	0.88	13.06	0.41	0.28	0.07
実施例6	2.85	0.04	10.15	0.85	13.02	0.06	0.28	0.07
実施例7	2.78	0.05	10.22	0.89	12.96	0.06	0.27	0.07
実施例8	2.82	0.05	10.18	0.88	12.89	0.06	0.28	0.07
実施例9	2.81	0.08	10.19	0.95	13.29	0.01	0.28	0.07
比較例7	2.84	0.09	10.16	0.99	13.34	0.01	0.28	0.07

【００７１】

【表４】

表4

	粉末X線回折 結晶相解析結果	励起率 (400nm) (%)	吸収率 (400nm) (%)	発光 ピーク波長 (nm)	相対発光 ピーク強度 (%)
比較例1	目的の結晶相	76.8	59.5	483	87
実施例1	目的の結晶相	80.3	60.3	484	100
実施例2	目的の結晶相	82.5	62.0	483	104
実施例3	目的の結晶相	82.4	64.6	483	111
実施例4	目的の結晶相	85.6	67.7	483	110
比較例2	目的の結晶相＋副結晶相	82.1	62.6	483	100
比較例3	他の化合物の結晶相	59.8	51.8	488	23
比較例4	目的の結晶相	68.2	68.8	488	43
比較例5	目的の結晶相	79.6	61.0	486	82
比較例6	目的の結晶相＋副結晶相	80.6	71.6	483	95
実施例5	目的の結晶相	82.2	62.6	483	105
実施例6	目的の結晶相	81.8	60.1	480	105
実施例7	目的の結晶相	85.7	68.6	484	106
実施例8	目的の結晶相	84.9	67.0	485	101
実施例9	目的の結晶相	85.8	66.3	484	106
比較例7	目的の結晶相	81.6	61.7	480	99

【００７２】
【表５】
表5

	回折ピークの相対強度（%）				
ブラッグ角度（2θ）	33.0～33.6	35.4～36.0	37.6～38.2	59.8～60.4	60.5～61.1
比較例1	17.95	87.24	12.01	16.55	5.75
実施例1	16.82	100.00	10.02	14.48	7.93
実施例2	17.81	100.00	11.67	15.01	9.53
実施例3	11.40	100.00	8.71	7.80	7.61
実施例4	17.13	100.00	12.35	5.95	8.72
比較例2	62.43	100.00	21.97	6.55	11.60
比較例3	26.17	10.85	14.38	17.90	5.21
比較例4	9.26	95.49	7.06	5.99	2.40
比較例5	38.54	100.00	13.71	9.20	7.62
比較例6	93.76	68.49	25.90	4.40	9.76
実施例5	20.64	100.00	17.11	10.46	12.84
実施例6	20.66	100.00	15.23	10.93	13.59
実施例7	15.15	100.00	11.68	6.38	9.12
実施例8	14.16	100.00	10.12	5.27	8.03
実施例9	22.11	100.00	13.77	6.94	9.07
比較例7	29.88	100.00	23.02	21.29	14.49
シミュレーション	42.70	100.00	22.00	27.90	31.40

【００７３】
表３に示すように、原料にフッ化ユウロピウム（EuF_3）を用いても、得られた蛍光体中には、フッ素（Ｆ）がほとんど残存していないことが確認できた。
また、表３及び表４に示すように、実施例１から９の蛍光体は、相対発光ピーク強度が１００％以上であり、発光強度が高くなった。実施例１から９の蛍光体は、新規な結晶構造を有し、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有していた。実施例１から９の蛍光体は、目的の結晶相からなるものであった。また、実施例１から９の蛍光体は、Ｓｉ／Ａｌ比が０．２０以上０．３０以下であり、Ｏ／Ｎ比が０．０１以上０．０８以下であった。
【００７４】
これに対し、比較例１から７の蛍光体は、比較例２の蛍光体を除き、相対発光ピーク強度が１００％未満となり、発光強度が低かった。比較例１から７の蛍光体は、組成分析の結果、組成比（モル比）が式（Ｉ）において、ｕ、ｖ、ｗ、ｘ又はｙのいずれかの数値が式（１）から（５）の範囲を満たす値ではなかった。また、比較例２及び比較例６の蛍光体は、目的の結晶相も有するが、一部に副結晶相が生成されていた。また、比較例３の蛍光体は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される組成とは異なるほかの組成を有する化合物の結晶相が生成されていた。
【００７５】
表４に示すように、実施例１から９の蛍光体は、４００ｎｍにおける励起率が８０％を超え、吸収率が６０％を超えており、発光素子からの光を効率よく吸収し、励起して発光

強度が高くなることが確認できた。

【００７６】

図４に示すように、実施例１から９の蛍光体は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物の結晶構造から計算したＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折法により得られるＸ線回折シミュレーションパターンと比べて、このＸ線回折シミュレーションパターンの主要なピークとほぼ同じブラッグ角度（２θ）の位置にピークが存在していた。この結果から実施例１から９の蛍光体は、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される無機化合物と同一の結晶構造を母体結晶として有し、目的の結晶相からなることが確認できた。

図４に示すように、比較例２と比較例６は、目的の結晶相の他に副結晶相が形成されており、Ｘ線回折シミュレーションパターンと異なるピークが存在した。比較例３の蛍光体のＸ線回折パターンには、Ｘ線回折シミュレーションパターンと異なる位置にピークが存在し、$Si_{2.24}Al_{10.76}O_{0.76}N_{13.24}$で表される組成とは異なる組成を有する化合物が生成していると推測された。

【００７７】

表５及び図４に示すように、実施例１から９の蛍光体は、ＣｕＫα線によるＸ線回折パターンにおいて、ブラッグ角度（２θ）が３５．４°以上３６．０°以下の範囲にある回折ピークの強度を１００％とした場合に、ブラッグ角度（２θ）が３３．０°以上３３．６°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が１０％以上４５％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が３７．６°以上３８．２°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が８％以上２４％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が５９．８°以上６０．４°以下範囲内にある回折ピークの相対強度が３％以上３０％以下であり、ブラッグ角度（２θ）が６０．５°以上６１．１°以下の範囲内にある回折ピークの相対強度が６％以上３２％以下である結晶相を含んでいた。

【００７８】

図５及び表４に示すように、実施例１から４の蛍光体は、比較例２の蛍光体と比較して、発光ピーク強度が同程度であるか、発光ピーク強度が高くなった。

図６及び表４に示すように、実施例１から４の蛍光体は、４００ｎｍの励起率が８０％以上であった。

また、図７及び表４に示すように、実施例１から４の蛍光体は、４００ｎｍの反射率が４０％未満であり、言い換えれば、４００ｎｍの吸収率が６０％以上であり、発光素子からの光を効率よく吸収し、励起して発光強度が高くなることが確認できた。

【００７９】

図８の実施例１の蛍光体のＳＥＭ写真と、図９の比較例１の蛍光体のＳＥＭ写真を比較すると、ＳＥＭ写真の外観上、図８に示される実施例１の蛍光体の方が、粒径が大きく、粒径のばらつきが少ないことが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【００８０】

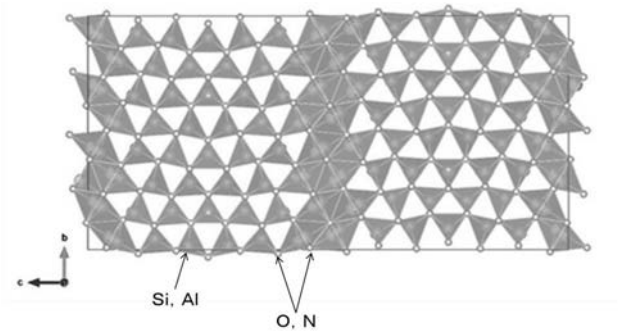
本発明の一実施形態の蛍光体を用いた発光装置は、一般照明、車載照明、ディスプレイやレーダー等の表示装置の光源、液晶用表示装置にも適用し得るバックライト光源に利用できる。

【符号の説明】

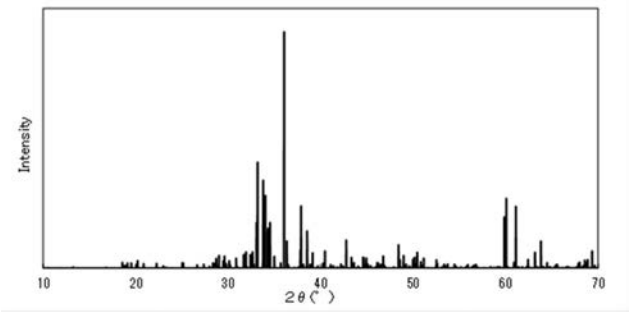
【００８１】

１０：発光素子、４０：成形体、４２：樹脂部、５０：蛍光部材、７０：蛍光体、７１第一の蛍光体、７２：第二の蛍光体、１００：発光装置。

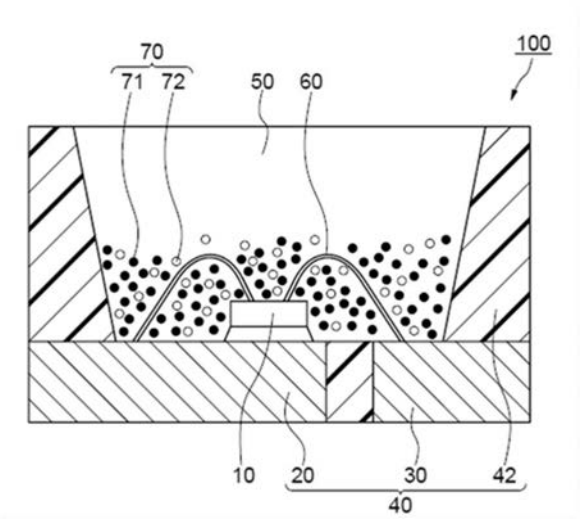
【図１】



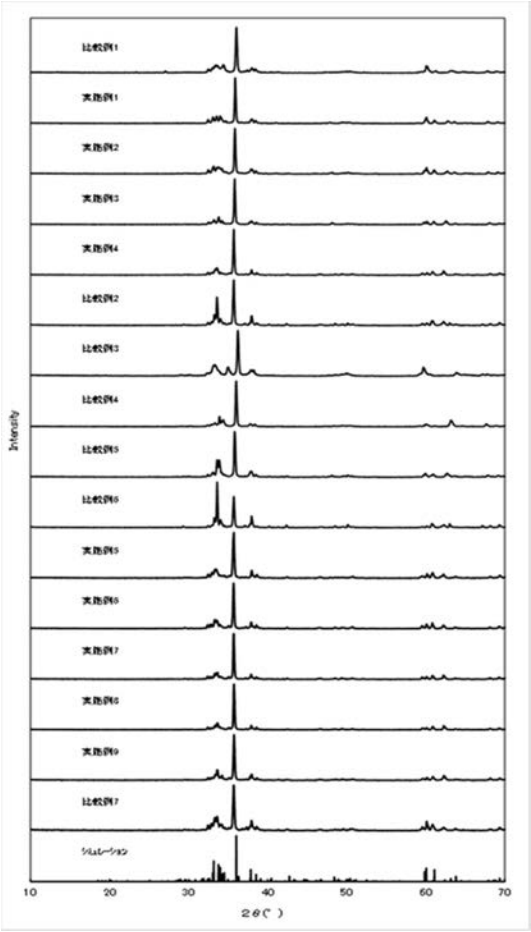
【図２】



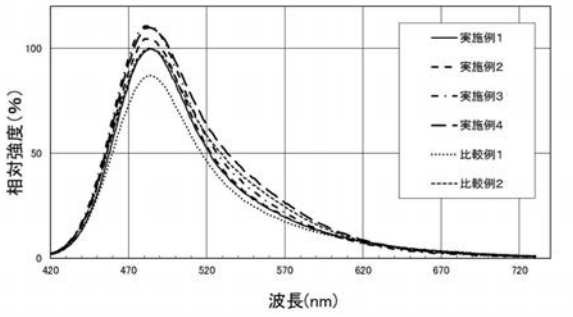
【図３】



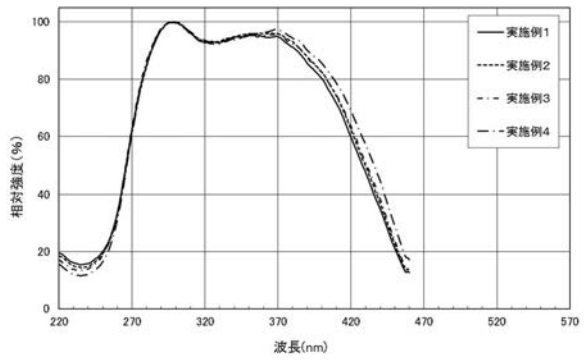
【図４】



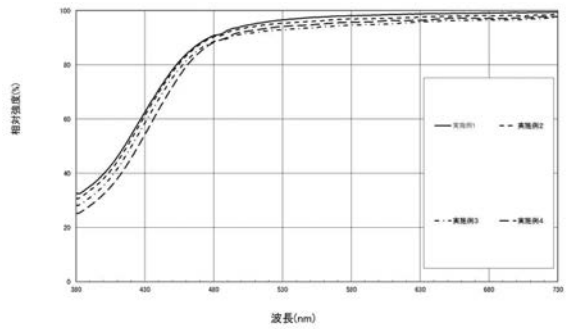
【図５】



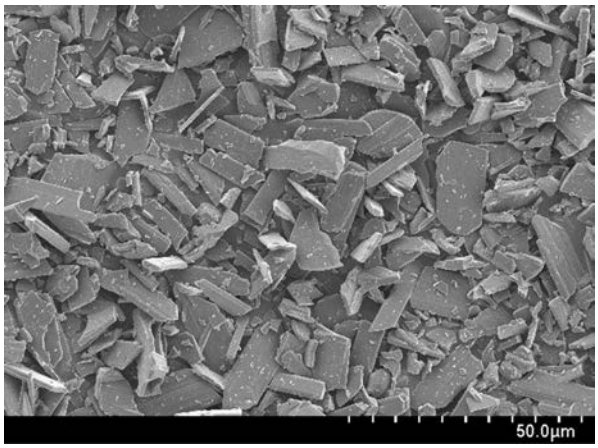
【図６】



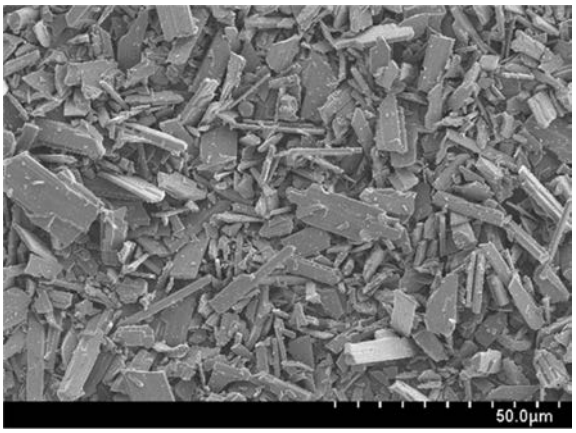
【図７】


100
80
60
40
20
0
380
430
480
530
580
630
680
730
相対強度(%)
波長(nm)
実施例1
実施例2
実施例3
実施例4

【図８】


50.0μm

【図９】


50.0μm

フロントページの続き

(72)発明者　篠原　雄之
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
(72)発明者　細川　昌治
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

Ｆターム(参考) 4H001 CA02 XA07 XA08 XA13 XA14 YA63
5F142 AA02 BA24 CA02 CC04 CC26 CG03 DA02 DA12 DA22 DA44
DA53 DA56 DA72 DA73 GA01 GA11 GA21 GA28