

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101379164 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200780004816. X

代理人 丁香兰

(22) 申请日 2007. 02. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 11/59 (2006. 01)

034393/2006 2006. 02. 10 JP

C09K 11/08 (2006. 01)

243165/2006 2006. 09. 07 JP

H01L 33/00 (2006. 01)

H01J 61/44 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 08. 07

WO 03021691 A1, 2003. 03. 13, 说明书摘要, 权利要求 10-11, 实施例.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/052405 2007. 02. 09

CN 1636259 A, 2005. 07. 06, 权利要求 1-43, 说明书第 6 页第 25 行至第 10 页第 28 行, 说明书第 16 页第 16 行, 实施例 1.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/091687 JA 2007. 08. 16

CN 1175616 A, 1998. 03. 11, 权利要求 1-2.

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

WO 2004111156 A1, 2004. 12. 23, 说明书摘要, 权利要求 1-28.

(72) 发明人 吉野正彦 三浦千里 木岛直人  
小室直之

审查员 刘宏伟

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

权利要求书 3 页 说明书 77 页 附图 9 页

(54) 发明名称

荧光体及其制造方法、含荧光体的组合物、发光装置、图像显示装置和照明装置

(57) 摘要

本发明提供一种高性能的荧光体,其是发出绿色荧光的荧光体,其对蓝色光或近紫外光的转换效率优异且色纯度优异。所述荧光体是满足下述 (i) ~ (v) 的荧光体。(i) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰波长为 510nm ~ 542nm。(ii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰半峰宽为 75nm 以下。(iii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时,以下式规定的外部量子效率为 0.42 以上。(外部量子效率) = (内部量子效率) × (吸收效率)。(iv) 该荧光体的表面的至少一部分由含有氧的物质构成。(v) 该荧光体含有能够取 2 价和 3 价的原子价的金属元素(以下称作“M<sup>II</sup>元素”),并且该 M<sup>II</sup>元素的摩尔数与该荧光体中含有的 2 价元素的总摩尔数的比大于 1% 且小于 15%。

CN 101379164 B

1. 一种荧光体,其特征在于,其满足下述 (i) ~ (viii),
  - (i) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰波长为 510nm ~ 542nm ;
  - (ii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰半峰宽为 75nm 以下 ;
  - (iii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时,以下式规定的外部量子效率为 0.42 以上 ;
 
$$(\text{外部量子效率}) = (\text{内部量子效率}) \times (\text{吸收效率})$$
  - (iv) 该荧光体的表面的至少一部分由含有氧的物质构成 ;
  - (v) 该荧光体含有能够取 2 价和 3 价的原子价的金属元素,该金属元素记作“M<sup>I</sup> 元素”,并且该 M<sup>I</sup> 元素的摩尔数相对于该荧光体中含有的 2 价元素的总摩尔数的比例大于 1% 且小于 15% ;
  - (vi) 该荧光体至少含有 Ba 作为 2 价元素,该 2 价元素记作“M<sup>I</sup> 元素”,Ba 和 Sr 相对于全部 M<sup>I</sup> 元素的摩尔比分别设为 [Ba] 和 [Sr] 时, [Ba] 和 [Sr] 满足  $0.5 < \{[Ba]/([Ba]+[Sr])\} \leq 1$  ;
  - (vii) 该荧光体具有下式 [1] 表示的化学组成 ;
 
$$(M^{I}_{(1-x)}M^{II}_x)_\alpha SiO_\beta \quad [1]$$
 上述式 [1] 中,  
 M<sup>I</sup> 表示选自由 Ba、Ca、Sr、Zn 和 Mg 组成的组中的一种以上的元素,  
 M<sup>II</sup> 表示能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的金属元素,  
 x、 $\alpha$  和  $\beta$  分别表示满足  
 $0.04 \leq x < 0.3$ 、  
 $1.5 \leq \alpha \leq 2.5$  以及  
 $3.5 \leq \beta \leq 4.5$  的数 ;
  - (viii) 该荧光体是通过在使用了 CsCl 和 / 或 SrCl<sub>2</sub> 的熔剂的存在下对荧光体前体进行烧制而得到的。
2. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光色的 CIE 色度坐标 x 值和 y 值分别满足  $0.210 \leq x \leq 0.330$  以及  $0.480 \leq y \leq 0.670$ 。
3. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,以 L\* a\* b\* 色度空间表示物体色时,L\*、a\* 以及 b\* 分别满足  
 $L^* \geq 90$ 、  
 $a^* \leq -20$ 、  
 $b^* \geq 30$  以及  
 $\{a^*/b^*\} \leq -0.45$ 。
4. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,其是通过在强还原性气氛下对荧光体前体进行烧制而得到的。
5. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,该荧光体的重量中直径为 10  $\mu$ m ~ 30  $\mu$ m。
6. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,除了所述式 [1] 所记载的元素以外,该荧光体还含有选自由 1 价的元素、2 价的元素、3 价的元素、-1 价的元素以及 -3 价的元素组成的组中的至少一种元素,且这些元素的含量的总和为 1ppm 以上。

7. 如权利要求 6 所述的荧光体,其特征在於,除了所述式 [1] 所记载的元素以外,该荧光体还含有选自自由碱金属元素、碱土金属元素、钇 (Y)、铝 (Al)、钪 (Sc)、磷 (P)、氮 (N)、稀土元素和卤素元素组成的组中的至少一种元素,且这些元素的含量的总和为 1ppm 以上。

8. 一种荧光体的制造方法,其特征在於,其是制造权利要求 1 所述的荧光体的方法,其具有在氧浓度为 100ppm 以下的气氛下对荧光体前体进行烧制的工序。

9. 如权利要求 8 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外,还使用选自自由含有 1 价的元素或原子团和 -1 价的元素的化合物、含有 1 价的元素或原子团和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 2 价的元素和 -1 价的元素的化合物、含有 2 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 3 价的元素和 -1 价的元素的化合物以及含有 3 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物组成的组中的两种以上的化合物。

10. 如权利要求 8 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外,还使用选自自由碱金属卤化物、碱土金属卤化物、锌卤化物、从由 Y、Al、Sc 和稀土元素组成的组中选出的 3 价元素的卤化物、碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、磷酸锌、从由 Y、Al、La 和 Sc 组成的组中选出的 3 价元素的磷酸盐组成的组中的两种以上的化合物。

11. 如权利要求 8 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,将具有结晶成长促进作用的熔剂和具有结晶成长抑制作用的熔剂组合使用。

12. 一种荧光体的制造方法,其特征在於,其是制造权利要求 1 所述的荧光体的方法,其具有在固体碳的共存下对荧光体前体进行烧制的工序。

13. 如权利要求 12 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外,还使用选自自由含有 1 价的元素或原子团和 -1 价的元素的化合物、含有 1 价的元素或原子团和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 2 价的元素和 -1 价的元素的化合物、含有 2 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 3 价的元素和 -1 价的元素的化合物以及含有 3 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物组成的组中的两种以上的化合物。

14. 如权利要求 12 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外,还使用选自自由碱金属卤化物、碱土金属卤化物、锌卤化物、从由 Y、Al、Sc 和稀土元素组成的组中选出的 3 价元素的卤化物、碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、磷酸锌、从由 Y、Al、La 和 Sc 组成的组中选出的 3 价元素的磷酸盐组成的组中的两种以上的化合物。

15. 如权利要求 16 所述的荧光体的制造方法,其特征在於,将具有结晶成长促进作用的熔剂和具有结晶成长抑制作用的熔剂组合使用。

16. 一种含荧光体的组合物,其特征在於,其含有权利要求 1 所述的荧光体和液状介质。

17. 一种发光装置,其特征在於,其具有第 1 发光体和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体,该第 2 发光体含有至少一种以上的权利要求 1 所述的荧光体作为第 1 荧光体。

18. 如权利要求 17 所述的发光装置,其特征在於,所述第 2 发光体含有发光峰波长与所述第 1 荧光体不同的至少一种以上的荧光体作为第 2 荧光体。

19. 如权利要求 18 所述的发光装置,其特征在於,所述第 1 发光体在 420nm ~ 500nm 的范围具有发光峰,所述第 2 发光体含有在 570nm ~ 780nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为所述第 2 荧光体。

20. 如权利要求 18 所述的发光装置,其特征在于,所述第 1 发光体在 300nm ~ 420nm 的范围具有发光峰,所述第 2 发光体含有在 420nm ~ 470nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体和 在 570nm ~ 780nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为所述第 2 荧光体。

21. 如权利要求 18 所述的发光装置,其特征在于,所述第 1 发光体在 420nm ~ 500nm 的范围具有发光峰,所述第 2 发光体含有在 580nm ~ 620nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为所述第 2 荧光体。

22. 一种图像显示装置,其特征在于,其具有权利要求 17 所述的发光装置作为光源。

23. 一种照明装置,其特征在于,其具有权利要求 17 所述的发光装置作为光源。

## 荧光体及其制造方法、含荧光体的组合物、发光装置、图像显示装置和照明装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发出绿色荧光的荧光体及其制造方法、使用该荧光体的含荧光体的组合物和发光装置、以及使用该发光装置的图像显示装置和照明装置。更详细地说,本发明涉及适合于液晶用背光光源的绿色荧光体和使用该绿色荧光体的含荧光体的组合物和发光装置、以及使用该发光装置的图像显示装置和照明装置。

### 背景技术

[0002] 照明用和显示器的用途所必需的白色光通常是根据光的加算混合原理组合蓝色、绿色、红色的发光得到的。在显示器用途中的一个领域-彩色液晶显示装置用背光光源中,为了有效再现色度坐标上的宽范围的色彩,优选蓝色、绿色、红色的各发光体发光强度尽可能高、色纯度尽可能好。例如,作为TV的色再现范围的标准之一,已知有NTSC(美国国家电视标准委员会, National Television Standard Committee)。

[0003] 最近,进行了使用半导体发光装置作为这3色的发光光源的尝试。但是,3色全部使用半导体发光装置时需要使用对使用中的色移进行补偿的电路,所以通常不全部使用半导体发光装置。因此,实际中是使用荧光体对从半导体发光元件发出的光进行波长转换,得到所期望的3色。具体地说,已知有:以近紫外发光的半导体发光元件为光源,使之发出蓝色、绿色、红色的光的方式;和将从蓝色发光的半导体发光元件发出的光直接作为蓝色光使用,利用荧光体对上述发光进行波长转换得到绿色和红色光的方法。

[0004] 这3色中,绿色对人眼的视见度最高,对显示器的整体的明亮度的影响大,所以与其他的2色相比,其尤为重要。

[0005] 作为发出绿色荧光的荧光体(为了方便起见,下文中称作“绿色荧光体”),优选其荧光的中心波长在下述范围内的荧光体:通常为498nm以上,优选为510nm以上,且通常为550nm以下,优选为540nm以下。作为这样的绿色荧光体,例如可以举出(Mg, Ca, Sr, Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu表示的铈活化碱土硅氧氮化物系荧光体、(Ba, Ca, Sr, Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu表示的铈活化碱土镁硅酸盐系荧光体等。

[0006] 但是,这些目前已知的绿色荧光体难以应对明亮度、色度的要求,尚未被实用化。

[0007] 作为将半导体发光元件发出的近紫外光或蓝色光进行波长转换而得到绿色发光的荧光体的公知例,在专利文献1中记载了SrBaSiO<sub>4</sub>:Eu。

[0008] 但是,该专利文献1记载的荧光体含有0.0001重量%~5重量% Eu,实施例1的Eu浓度为0.9重量%、实施例2的Eu浓度为0.8重量%,Eu的量相对于2价元素的总量均为约1摩尔%。这些荧光体的色再现范围窄,并且辉度低,对于上述目的,其不够令人满意。

[0009] 另外,专利文献1中记载了通过改变Ba、Sr以及Ca的组成可以使波长发生变化,但是,以其实施例所记载的组成和制法制作的荧光体均对蓝色光或近紫外光的转换效率低,在满足色再现范围和辉度这两方面不够令人满意。

[0010] 专利文献1:美国专利第6982045号说明书

## 发明内容

[0011] 作为照明用和显示器用的绿色发光体,要求:其发光峰波长位于 525nm 附近、发光效率高、半峰宽尽可能窄。但是,从对蓝色光或近紫外光的转换效率和色纯度方面考虑,上述专利文献 1 所述的物质所代表的现有的绿色荧光体均不够令人满意。因此,期待有一种适合上述目的的高特性的绿色荧光体。

[0012] 本发明是鉴于上述的课题完成的,其目的是提供一种高特性的发出绿色荧光的荧光体,其对蓝色光或近紫外光的转换效率优异且色纯度优异,同时,提供使用该荧光体的含荧光体的组合物和发光装置、以及使用该发光装置的图像显示装置和照明装置。

[0013] 鉴于上述课题,本发明人对碱土金属元素和活化元素的构成比进行了详细研究,结果发现,具有特定的组成范围且其物体色满足特定的条件的荧光体作为绿色荧光体在满足合适的规定色度的同时,其色纯度高,辉度高。

[0014] 符合上述的目的的荧光体具有其发光光谱的峰形状窄的特征,而本发明人发现的荧光体的发光光谱的半峰宽窄,满足该条件。

[0015] 另外,本发明人发现,以该荧光体为绿色光源时,显示出了非常优异的特性,能够适合用于发光装置等用途,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的要点在于一种荧光体,其特征在于,其满足下述 (i) ~ (v) (权利要求 1)。

[0017] (i) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰波长为 510nm ~ 542nm。

[0018] (ii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光峰半峰宽为 75nm 以下。

[0019] (iii) 以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时,下式规定的外部量子效率为 0.42 以上。

[0020] (外部量子效率) = (内部量子效率) × (吸收效率)

[0021] (iv) 该荧光体的表面的至少一部分由含有氧的物质构成。

[0022] (v) 该荧光体含有能够取 2 价和 3 价的原子价的金属元素 (以下称作“M<sup>II</sup> 元素”),且该 M<sup>II</sup> 元素的摩尔数相对于该荧光体中含有的 2 价元素的总摩尔数的比例大于 1% 但小于 15%。

[0023] 此处,优选以峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的发光色的 CIE 色度坐标的 x 值和 y 值分别满足  $0.210 \leq x \leq 0.330$  以及  $0.480 \leq y \leq 0.670$  (权利要求 2)。

[0024] 并且,优选上述荧光体至少含有 Ba 作为 2 价元素 (以下称作“M<sup>I</sup> 元素”),且 Ba 和 Sr 相对于全部 M<sup>I</sup> 元素的摩尔比分别记作 [Ba] 和 [Sr] 时, [Ba] 和 [Sr] 满足  $0.5 < \{[Ba]/([Ba]+[Sr])\} \leq 1$  (权利要求 3)。

[0025] 另外,本发明的另一个要点在于一种荧光体,其特征在于,其具有下式 [1] 表示的化学组成,且以 L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup> 色度空间表示物体色时, L<sup>\*</sup>、a<sup>\*</sup> 以及 b<sup>\*</sup> 分别满足  $L^* \geq 90$ 、 $a^* \leq -20$ 、 $b^* \geq 30$  以及  $\{a^*/b^*\} \leq -0.45$  (权利要求 4)。

[0026]  $(M_{(1-x)}^I M_x^{II})_a SiO_b$  [1]

[0027] (上述式 [1] 中, M<sup>I</sup> 表示选自由 Ba、Ca、Sr、Zn 和 Mg 组成的组中的一种以上的元素。

[0028] M<sup>II</sup> 表示能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的金属元素。

[0029]  $x$ 、 $\alpha$  和  $\beta$  分别表示满足  $0.01 < x < 0.3$ 、 $1.5 \leq \alpha \leq 2.5$  以及  $3.5 \leq \beta \leq 4.5$  的数)

[0030] 此处, 优选所述荧光体是通过在溶剂的存在下对荧光体前体进行烧制得到的 (权利要求 5)。

[0031] 另外, 优选所述荧光体是通过在强还原性气氛下对荧光体前体进行烧制得到的 (权利要求 6)。

[0032] 另外, 优选上述式 [1] 中,  $M^I$  至少含有 Ba, 并且 Ba 相对于全部  $M^I$  的摩尔比为 0.5 以上但小于 1 (权利要求 7)。

[0033] 另外, 优选上述式 [1] 中,  $M^I$  至少含有 Ba 和 Sr, 且 Ba 和 Sr 相对于全部  $M^I$  的摩尔比分别记作 [Ba] 和 [Sr] 时, [Ba] 和 [Sr] 满足  $0.5 < \{[Ba]/([Ba]+[Sr])\} \leq 1$  (权利要求 8)。

[0034] 另外, 优选该荧光体的重量中直径为  $10 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  (权利要求 9)。

[0035] 另外, 优选除了上述式 [1] 所记载的元素以外, 还含有选自自由 1 价的元素、2 价的元素、3 价的元素、-1 价的元素以及 -3 价的元素组成的组中的至少一种元素, 并且这些元素的含量的总和为 1ppm 以上 (权利要求 10)。

[0036] 其中, 优选除了上述式 [1] 所记载的元素以外还含有选自自由碱金属元素、碱土金属元素、锌 (Zn)、钇 (Y)、铝 (Al)、钪 (Sc)、磷 (P)、氮 (N)、稀土元素和卤素元素组成的组中的至少一种元素, 且这些元素的含量的总和为 1ppm 以上 (权利要求 11)。

[0037] 另外, 本发明的另一个要点在于一种荧光体的制造方法, 其特征在于, 其是制造上述的荧光体的方法, 该方法具有在氧浓度为 100ppm 以下的气氛下对荧光体前体进行烧制的工序 (权利要求 12)。

[0038] 另外, 本发明的另一个要点在于一种荧光体的制造方法, 其特征在于, 其是制造上述的荧光体的方法, 该方法具有在固体碳的共存下对荧光体前体进行烧制的工序 (权利要求 13)。

[0039] 此处, 优选除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外, 还使用选自自由含有 1 价的元素或原子团和 -1 价的元素的化合物、含有 1 价的元素或原子团和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 2 价的元素和 -1 价的元素的化合物、含有 2 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 3 价的元素和 -1 价的元素的化合物、以及含有 3 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物组成的组中的两种以上的化合物 (权利要求 14)。

[0040] 另外, 优选除了  $M^I$  源、 $M^{II}$  源以及 Si 源以外, 还使用选自自由碱金属卤化物、碱土金属卤化物、锌卤化物、从由 Y、Al、Sc 以及稀土元素组成的组中选出的 3 价元素的卤化物、碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、磷酸锌、从由 Y、Al、La 以及 Sc 组成的组中选出的 3 价元素的磷酸盐组成的组中的两种以上的化合物 (权利要求 15)。

[0041] 另外, 优选将具有结晶成长促进作用的熔剂和具有结晶成长抑制作用的熔剂组合使用 (权利要求 16)。

[0042] 另外, 本发明的另一个要点在于一种含荧光体的组合物, 其特征在于, 其含有上述的荧光体和液状介质 (权利要求 17)。

[0043] 本发明的要点还在于一种发光装置, 其特征在于, 其具有第 1 发光体和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体, 该第 2 发光体含有至少一种以上的上述

的荧光体作为第 1 荧光体（权利要求 18）。

[0044] 此处，优选上述第 2 发光体含有发光峰波长与上述第 1 荧光体不同的至少一种以上的荧光体作为第 2 荧光体（权利要求 19）。

[0045] 此时，优选上述第 1 发光体在 420nm ~ 500nm 的范围具有发光峰，上述第 2 发光体含有在 570nm ~ 780nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为上述第 2 荧光体（权利要求 20）。

[0046] 另外，也优选上述第 1 发光体在 300nm ~ 420nm 的范围具有发光峰，上述第 2 发光体含有在 420nm ~ 470nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体和 570nm ~ 780nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为上述第 2 荧光体（权利要求 21）。

[0047] 另外，也优选上述第 1 发光体在 420nm ~ 500nm 的范围具有发光峰，上述第 2 发光体含有在 580nm ~ 620nm 的范围具有发光峰的至少一种荧光体作为上述第 2 荧光体（权利要求 22）。

[0048] 另外，本发明的另一个要点在于一种图像显示装置，其特征在于，其具有上述的发光装置作为光源（权利要求 23）。

[0049] 另外，本发明的另一个要点在于一种照明装置，其特征在于，其具有上述的发光装置作为光源（权利要求 24）。

[0050] 根据本发明，提供了一种发出绿色荧光的荧光体，其对蓝色光或近紫外光的转换效率优异且色纯度优异，是高特性的荧光体。并且，通过使用含有该荧光体的组合物，还可以得到高效率和高特性的发光装置。该发光装置适合用于图像显示装置、照明装置的用途。

## 附图说明

[0051] 图 1 是表示本发明的发光装置的一例中的激发光源（第 1 发光体）和含荧光体部（第 2 发光体）的位置关系的示意性立体图。

[0052] 图 2 的图 2(a) 和图 2(b) 均是表示具有激发光源（第 1 发光体）和含荧光体部（第 2 发光体）的发光装置的一个实施例的示意性截面图。

[0053] 图 3 是示意性地表示本发明的照明装置的一个实施方式的截面图。

[0054] 图 4 是示意性表示图像显示装置的要部的分解截面图，用于对本发明的图像显示装置的一个实施方式进行说明。

[0055] 图 5 是示意性表示图像显示装置的要部的分解截面图，用于对本发明的图像显示装置的另一个实施方式进行说明。

[0056] 图 6 是表示实施例 4、实施例 6、比较例 1 和比较例 2 的荧光体的发光光谱的图。

[0057] 图 7 是实施例 12 和实施例 22 的荧光体的激发光谱。

[0058] 图 8 是实施例 40 的发光装置的白色发光光谱。

[0059] 图 9 是实施例 41 的发光装置的发光光谱。

[0060] 图 10 是实施例 42 的发光装置的白色发光光谱。

[0061] 图 11 是实施例 43 的发光装置的白色发光光谱。

[0062] 图 12 是参考例 2A 的荧光体的粉末 X 射线衍射光谱。

[0063] 图 13 参考例 2B 的荧光体的粉末 X 射线衍射光谱。

[0064] 图 14 是参考例 2A 和参考例 2B 的荧光体在激发波长 455nm 下的发光光谱。



- [0065] 符号说明
- [0066] 1:第 2 发光体
- [0067] 2:面发光型 GaN 系 LD
- [0068] 3:基板
- [0069] 4:发光装置
- [0070] 5:安装引线
- [0071] 6:内引线
- [0072] 7:第 1 发光体
- [0073] 8:含荧光体的树脂部
- [0074] 9:导电性引线
- [0075] 10:模塑部件
- [0076] 11:面发光照明装置
- [0077] 12:支持壳体
- [0078] 13:发光装置
- [0079] 14:扩散板
- [0080] 15:显示装置
- [0081] 16:光源
- [0082] 17R, 17G, 17B:荧光体部
- [0083] 17-1:透明基板
- [0084] 17-2:黑底层
- [0085] 18:框架
- [0086] 19:起偏振器
- [0087] 20:光阀
- [0088] 20-1:背面电极
- [0089] 20-2:液晶层
- [0090] 20-3:前面电极
- [0091] 21:检偏振器
- [0092] 22:第 1 发光体
- [0093] 23:含荧光体的树脂部
- [0094] 24:框架
- [0095] 25:导电性引线
- [0096] 26, 27:电极

### 具体实施方式

[0097] 下面对本发明进行详细说明,但本发明不限于以下的说明,实施时,可以在其要点的范围内进行各种变化。

[0098] 此外,本说明书中的荧光体的组成式中,表示时各组成式以顿号(、)隔开。并且用半角逗号(,)隔开列举多个元素时,表示可以以任意的组合和组成含有所列举的元素之中的一种或两种以上。但是,括弧内一起记录的元素的总量为 1 摩尔。例如,“(Ba,

Sr, Ca)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”这一组成式概括性地包括了“BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”、“Ba<sub>1-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ca<sub>y</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu”(其中,上述式中,0 < x < 1,0 < y < 1,0 < x+y < 1.)。

[0099] 另外,本说明书中的色名和色度坐标的关系全部基于 JIS 标准 (JISZ8110 和 Z8701)。

[0100] [1. 荧光体]

[0101] 本发明的一个方式的荧光体(以下有时称作“本发明的特定特性荧光体”或简称为“特定特性荧光体”)是以特定波长的光激发时的发光峰波长、发光峰半峰宽和外部量子效率、以及组成满足后述的规定的荧光体。

[0102] 另外,本发明的一个方式的荧光体(以下有时称作“本发明的特定组成荧光体”或简称为“特定组成荧光体”)是其组成和物体色满足后述的规定的荧光体。

[0103] 本发明的荧光体属于“特定特性荧光体”和“特定组成荧光体”中的至少之一,优选既属于“特定特性荧光体”又属于“特定组成荧光体”。

[0104] 以下的描述中,根据需要将“特定特性荧光体”和“特定组成荧光体”分开进行说明。并且,在不特别区分“特定特性荧光体”和“特定组成荧光体”的情况下,统称为“本发明的荧光体”。

[0105] 此外,“特定特性荧光体”和“特定组成荧光体”这样的用语只不过是方便了说明而使用的,其对本发明的荧光体没有任何影响。

[0106] [1-1. 特定特性荧光体]

[0107] 本发明的特定特性荧光体具有下述说明的特征。

[0108] < 发光光谱方面的特征 >

[0109] 鉴于其作为绿色荧光体的用途,对于特定特性荧光体测定峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发下的发光光谱时,其具有下述的特征。

[0110] 首先,特定特性荧光体的上述的发光光谱中的发光峰波长  $\lambda_p$ (nm) 通常为 510nm 以上,优选为 518nm 以上,更优选为 520nm 以上,且通常为 542nm 以下,优选为 528nm 以下,更优选为 525nm 以下(下文中有时将该条件称为“条件(i)”)。发光峰波长  $\lambda_p$  过短时,存在泛蓝的趋势,而发光峰波长  $\lambda_p$  过长时,存在泛黄的趋势,均存在作为绿色光的特性发生降低的情况。

[0111] 另外,特定特性荧光体的发光峰的相对强度(以下有时称作“相对发光峰强度”)通常为 75 以上,优选为 85 以上,更优选为 95 以上。此外,该相对发光峰强度以化成 Optonix 社制造的 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu(产品编号 LP-B4) 在 365nm 激发下的发光强度为 100 进行表示。该相对发光峰强度越高越是优选的。

[0112] 另外,特定特性荧光体具有上述的发光光谱中的发光峰半峰宽(fullwidth at half maximum。以下为了方便起见,简称为“FWHM”)窄的特征。FWHM 窄也就是指色纯度优异,为例如对于背光光源等用途优异的荧光体。

[0113] 具体地说,特定特性荧光体的 FWHM 通常为 10nm 以上,优选为 20nm 以上,更优选为 25nm 以上,且通常为 75nm 以下,优选为 70nm 以下,更优选为 65nm 以下,进一步优选为 60nm 以下(以下有时将该条件称为“条件(ii)”)。如果 FWHM 过窄,则有时辉度降低,另一方面,如果 FWHM 过宽,则有时色纯度降低。

[0114] 此外,将荧光体用峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时,可以使用例如 GaN 系发光二极管。

[0115] 另外,荧光体的发光光谱的测定、以及其发光峰波长、峰相对强度和半峰宽的计算例如可以使用具有 150W 汞灯作为激发光源、具有多通道 CCD 检测器 C7041 (滨松光子学株式会社制造) 作为光谱测定装置的荧光测定装置 (日本分光社制造) 来进行。

[0116] <吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ >

[0117] (吸收效率  $\alpha_q$ )

[0118] 吸收效率 (以下有时用“ $\alpha_q$ ”表示) 是指荧光体吸收的光子数与激发光源 (相当于后述的“第一发光体”) 发出的光 (激发光) 的光子数的比例。此外,以下的描述中,有时将“光子”称作“光子 (photon)”。

[0119] 特定特性荧光体的吸收效率  $\alpha_q$  越高越是优选的。

[0120] 具体地说,特定特性荧光体用峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的吸收效率  $\alpha_q$  优选的是:通常为 0.55 以上、优选为 0.6 以上、更优选为 0.75 以上。荧光体的吸收效率  $\alpha_q$  过低时,得到规定的发光所必要的激发光量增大,消耗能量趋于增大。

[0121] 此外,荧光体的吸收效率  $\alpha_q$  的测定方法如后所述。

[0122] (内部量子效率  $\eta_i$ )

[0123] 内部量子效率 (以下有时用“ $\eta_i$ ”表示) 是指荧光体发出的光子数与荧光体吸收的激发光的光子数的比例。

[0124] 特定特性荧光体的内部量子效率  $\eta_i$  越高越是优选的。

[0125] 具体地说,特定特性荧光体用峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的内部量子效率  $\eta_i$  优选的是:通常为 0.57 以上、优选为 0.69 以上、更优选为 0.79 以上。荧光体的内部量子效率  $\eta_i$  过低时,得到规定的发光所必须的激发光量增大,消耗能量趋于增大。

[0126] 此外,荧光体的内部量子效率  $\eta_i$  的测定方法如后所述。

[0127] (外部量子效率  $\eta_o$ )

[0128] 外部量子效率 (以下有时用“ $\eta_o$ ”表示) 是表示荧光体的发光光子数与激发光光子数的比的值,相当于上述的吸收效率  $\alpha_q$  与上述的内部量子效率  $\eta_i$  的积。即,外部量子效率  $\eta_o$  是用下式规定的。

[0129] (外部量子效率  $\eta_o$ ) = (内部量子效率  $\eta_i$ )  $\times$  (吸收效率  $\alpha_q$ )

[0130] 特定特性荧光体具有其外部量子效率  $\eta_o$  高的特征。

[0131] 具体地说,特定特性荧光体用峰值波长 400nm 或 455nm 的光激发时的外部量子效率  $\eta_o$  通常为 0.42 以上,优选为 0.50 以上,更优选为 0.55 以上,进一步优选为 0.65 以上 (以下有时将该条件称为“条件 (iii)”)。如果荧光体的外部量子效率  $\eta_o$  低,则得到规定的发光所必须的激发光量增大,消耗能量趋于增大。

[0132] 此外,荧光体的外部量子效率  $\eta_o$  的测定方法如后所述。

[0133] (吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$  的测定方法)

[0134] 下面对求出荧光体的吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  和外部量子效率  $\eta_o$  的方法进行说明。

[0135] 首先,将作为测定对象的荧光体试样 (例如荧光体的粉末等) 填充到测定皿中,使其表面足够平滑,以保证测定精度,然后将该测定皿安装于积分球等聚光装置上。使用积分

球等聚光装置是因为,其能够将从荧光体试样反射的光量子以及由于荧光现象而从荧光体试样释放出的光量子全都计算上,即消除了没有计算在内的飞出测定系外的光量子。

[0136] 将用于激发荧光体试样的发光光源安装在该聚光装置上。作为发光光源,例如使用 Xe 灯等。另外,使用过滤器、单色仪(衍射光栅分光器)等进行调整,使发光光源的发光形成发光峰波长例如是 405nm、455nm 的单色光。

[0137] 将其发光峰波长经调整的发光光源发出的光照射到测定对象的荧光体试样上,用分光测定装置(例如大塚电子株式会社制造的 MCPD7000 等)测定包括发光(荧光)和反射光的光谱。此处测定的光谱中,实际包含了由激发发光光源发出的光(以下简称作“激发光”)中未被荧光体吸收的反射光、荧光体吸收激发光而通过荧光现象发出的其他波长的光(荧光)。即,激发光区域相当于反射光谱,与其相比的长波长范围相当于荧光光谱(在此有时也称作发光光谱)。

[0138] 吸收效率  $\alpha_q$  作为荧光体试样吸收的激发光的光量子数  $N_{abs}$  除以激发光的总光量子数  $N$  得到的值而被求出。具体的计算过程如下。

[0139] 首先,如下计算后者激发光的总光量子数  $N$ 。

[0140] 即,以对激发光具有大致 100% 反射率  $R$  的物质例如 Labsphere 生产的“Spectralon”(对 450nm 的激发光具有 98% 的反射率  $R$ ) 等白色反射板为测定对象,以与荧光体试样相同的配置将其安装在上述的聚光装置上,使用该分光测定装置,测定反射光谱(下文中将该反射光谱记作“ $I_{ref}(\lambda)$ ”)。

[0141] 从该反射光谱  $I_{ref}(\lambda)$  求出下述(式 I)表示的数值。下述(式 I)表示的数值与激发光的总光量子数  $N$  成比例。

$$[0142] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 I})$$

[0143] 此外,上述(式 I)的积分区间实质上可以仅限定在  $I_{ref}(\lambda)$  具有有意义的值的区间。

[0144] 另一方面,由荧光体试样吸收的激发光的光量子数  $N_{abs}$  与以下述(式 II)求出的量成比例。

$$[0145] \quad \frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 II})$$

[0146] 上述(式 II)中,“ $I(\lambda)$ ”表示将作为吸收效率  $\alpha_q$  的测定对象的荧光体试样安装于聚光装置时的反射光谱。

[0147] 并且,上述(式 II)的积分区间与以上述(式 I)确定的积分区间同样地进行设定。通过如此对积分区间进行限定,上述(式 II)的第二项变成了与作为测定对象的荧光体试样因反射激发光而产生的光量子数对应的数值,即与作为测定对象的荧光体试样产生的全部光量子中由荧光现象产生的光量子之外的光量子数对应的数值。实际的光谱测定值通常以与  $\lambda$  相关的有限谱带宽隔开的数字数据形式得到,所以上述的(式 I)和(式 II)的积分通过基于其谱带宽的和来计算。

[0148] 基于以上内容,以下式计算吸收效率  $\alpha_q$ 。

[0149] 吸收效率  $\alpha_q = N_{abs}/N = (\text{式 II})/(\text{式 I})$

[0150] 接着,说明计算内部量子效率  $\eta_i$  的方法。

[0151] 内部量子效率  $\eta_i$  是由荧光现象产生的光量子的数  $N_{PL}$  除以荧光体试样吸收的光量子的数  $N_{abs}$  得到的值。

[0152] 此处,  $N_{PL}$  与下述 (式 III) 求得的量成比例。

[0153] 
$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 III})$$

[0154] 此外, 上述 (式 III) 的积分区间限定在荧光体试样由荧光现象产生的光量子所具有的波长范围。这是为了从  $I(\lambda)$  除去从荧光体试样反射的光量子的贡献。

[0155] 具体地说, 上述 (式 III) 的积分区间的下限取上述 (式 I) 的积分区间的上端, 上述 (式 III) 的积分区间的上限设定为足以包含荧光产生的光量子的必要的范围。

[0156] 根据以上内容, 以下式计算内部量子效率  $\alpha_q$ 。

[0157] 
$$\eta_i = (\text{式 III}) / (\text{式 II})$$

[0158] 此外, 根据作为数字数据的光谱进行积分, 关于这方面与计算吸收效率  $\alpha_q$  的情况相同。

[0159] 然后, 通过取由上述过程求得的吸收效率  $\alpha_q$  和内部量子效率  $\eta_i$  的积, 能够求出外部量子效率  $\eta_o$ 。

[0160] 并且, 外部量子效率  $\eta_o$  还可以由以下的关系式求出。

[0161] 
$$\eta_o = (\text{式 III}) / (\text{式 I})$$

[0162] 即, 外部量子效率  $\eta_o$  是由荧光产生的光量子的数  $N_{PL}$  除以激发光的总光子数  $N$  得到的值。

[0163] < 荧光体的表面的性质 >

[0164] 特定特性荧光体至少其表面的一部分 (优选其表面实质上全部) 由含氧的物质构成 (以下有时将该条件称作“条件 (iv)”)。

[0165] 例如, 特定特性荧光体如果是氧化物荧光体、氮化物荧光体, 其荧光体的表面当然也是含氧的物质。并且, 对于氧化物荧光体、氮化物荧光体, 还可以进一步用磷酸钙、二氧化硅等涂布荧光体的表面。

[0166] 另一方面, 特定特性荧光体是氮化物荧光体、硫化物荧光体的情况下, 优选用磷酸钙、二氧化硅等涂布表面, 形成至少荧光体的表面的一部分是含有氧的物质。但是, 有时在粉碎处理等期间, 荧光体的表面被氧化, 形成了氧化膜, 所以这种情况下可以不主动进行涂布。

[0167] 特定特性荧光体的表面具有的含氧的物质是层状的情况下, 该层的厚度通常为 10nm 以上, 优选为 30nm 以上, 且通常为  $1 \mu m$  以下, 优选为 500nm 以下。

[0168] < 能够取 2 价和 3 价的原子价的金属元素 >

[0169] 特定特性荧光体在其组成中具有能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的元素 (以下有时称作“ $M^{II}$ ”)。 $M^{II}$  起到活化元素的功能。作为  $M^{II}$  的具体例, 可以举出 Cr、Mn 等过渡金属元素; Eu、Sm、Tm、Yb 等稀土元素; 等等。作为  $M^{II}$ , 可以单独含有这些元素中的任意一种, 也可以以任意组合和比例同时含有这些元素中的两种以上。其中, 作为  $M^{II}$ , 优选 Sm、Eu、Yb, 特别优选 Eu。

[0170] 另外, 2 价元素相对于全部  $M^{II}$  (2 价的元素和 3 价的元素的总量) 的摩尔比通常为 0.5 以上, 优选为 0.7 以上, 更优选为 0.8 以上。并且通常小于 1, 越接近 1 越是优选的。2 价的元素相对于全部  $M^{II}$  的摩尔比过低时, 存在发光效率降低的趋势。这是因为, 据认为虽

然 2 价的元素和 3 价的元素均被纳入晶格内,但 3 价的元素在结晶中吸收发光能量。

[0171] 特定特性荧光体中的  $M^{II}$  的含量是  $M^{II}$  相对于特定特性荧光体中所含有的 2 价元素的总摩尔数的摩尔比的值,通常大于 1%,优选为 4%以上,更优选为 6%以上,且通常小于 15%,优选为 10%以下,更优选为 8%以下(以下有时将该条件称作“条件(v)”)。 $M^{II}$  的含量过少时,存在发光强度变小的趋势。另一方面, $M^{II}$  的含量过多时,存在发光强度降低的趋势。

[0172] <色度坐标>

[0173] 特定特性荧光体的发光色可以用 CIE 色度坐标之一的 x、y 色度系统(CIE 1931 色度系统)表示。

[0174] 具体地说,特定特性荧光体的 CIE 色度坐标 x 的值通常为 0.210 以上,优选为 0.240 以上,更优选为 0.263 以上,且通常为 0.330 以下,优选为 0.310 以下,更优选为 0.300 以下。

[0175] 并且,特定特性荧光体的 CIE 色度坐标 y 的值通常为 0.480 以上,优选为 0.490 以上,更优选为 0.495 以上,且通常为 0.670 以下,优选为 0.660 以下,更优选为 0.655 以下。

[0176] 由于 CIE 色度坐标 x 和 y 的值满足上述的范围,所以白色光合成时得到了色再现范围宽的优点。

[0177] 此外,对于荧光体的 CIE 色度坐标 x 和 y 的值,可以根据波长 480nm ~ 800nm 范围的发光光谱基于 JIS Z8724 进行计算,从而算出荧光体的 CIE 色度坐标 x 和 y 的值。

[0178] <组成>

[0179] 如上所述,特定特性荧光体在其组成中具有能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的元素( $M^{II}$ )。进而,可以含有其他元素。

[0180] 作为特定特性荧光体可以具有的  $M^{II}$  以外的元素,可以举出 Si、Ge、Ga、Al、B、P、Tb、Pr、Ag、La、Sm、O、N、S 等; $M^{II}$  以外的 2 价元素(以下有时称作“ $M^I$ ”)等。特定特性荧光体可以单独含有  $M^{II}$  以外的这些元素中的任意一种,也可以以任意的组合和比例同时含有这些元素中的两种以上。其中,优选特定特性荧光体含有 Si 和  $M^I$ 。

[0181] 作为  $M^I$  的优选的实例,可以举出 Ba、Ca、Sr、Zn、Mg。特定特性荧光体可以单独含有这些  $M^I$  中的任意一种,也可以以任意的组合和比例同时含有这些  $M^I$  中的两种以上。其中,特定特性荧光体优选至少含有 Ba 作为  $M^I$ ,更优选至少含有 Ba 和 Sr。

[0182] 特定特性荧光体的 Ba 和 Sr 相对于全部  $M^I$  的摩尔比分别记作 [Ba] 和 [Sr] 时,[Ba] 相对于 [Ba] 和 [Sr] 的总量的比例即  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  表示的值优选为下述范围:通常大于 0.5,优选为 0.6 以上,更优选为 0.65 以上,且通常为 1 以下,优选为 0.9 以下,更优选为 0.8 以下。该  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  的值过小(即 Ba 的比例过少)时,荧光体的发光峰波长向长波长侧位移,存在半峰宽增大的趋势。另一方面,该  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  的值过大(即 Ba 的比例过多)时,存在荧光体的发光峰波长向短波长侧位移的趋势。

[0183] 并且,特定特性荧光体含有 Sr 作为  $M^I$  的情况下,Sr 的一部分可以被 Ca 取代。由于存在发光色随 Sr 和 Ca 的比例发生变化的趋势,所以通过适当调整 Sr 与 Ca 的比例,能够改变发光色。例如,特定特性荧光体含有的 Ca 与 Sr 的摩尔比例通常设定为 20%以下,优选为 10%以下。

[0184] 除了上述说明的特征之外,特定特性荧光体还可以具有后述的特定组成荧光体的

特征之中的任意一个或两个以上的特征。并且,特定特性荧光体可以为与后述的特定组成荧光体相当的物质。

[0185] [1-2. 特定组成荧光体]

[0186] 另一方面,本发明的特定组成荧光体具有下述说明的特征。

[0187] <组成>

[0188] 特定组成荧光体以具有下式 [1] 表示的化学组成作为其特征。

[0189]  $(M^I_{(1-x)}M^{II}_x)_\alpha SiO_\beta$  [1]

[0190] (上述式 [1] 中,  $M^I$  表示选自 Ba、Ca、Sr、Zn 和 Mg 组成的组中的一种以上的元素。 $M^{II}$  表示能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的金属元素。 $x$ 、 $\alpha$  和  $\beta$  分别表示满足  $0.01 < x < 0.3$ 、 $1.5 \leq \alpha \leq 2.5$  以及  $3.5 \leq \beta \leq 4.5$  的数)。

[0191] 上述式 [1] 中,  $M^I$  表示选自 Ba、Ca、Sr、Zn 和 Mg 组成的组中的一种以上的元素。作为  $M^I$  可以单独含有这些元素中的任意一种,也可以以任意组合和比例同时含有这些元素中的两种以上。

[0192] 其中,优选  $M^I$  至少含有 Ba。这种情况下, Ba 相对于全部  $M^I$  的摩尔比优选的范围为:通常为 0.5 以上,特别是 0.55 以上,更优选为 0.6 以上,且通常小于 1,特别是 0.97 以下,更优选为 0.9 以下,尤其是 0.8 以下。Ba 的摩尔比过高时,存在发光峰波长向短波长侧位移的趋势。另一方面, Ba 的摩尔比过低时,存在发光效率降低的趋势。

[0193] 特别是优选  $M^I$  至少含有 Ba 和 Sr。此处, Ba 和 Sr 相对于全部  $M^I$  的摩尔比分别记作 [Ba] 和 [Sr] 时, [Ba] 相对于 [Ba] 和 [Sr] 的总量的比例即  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  表示的值优选下述范围:通常大于 0.5,优选为 0.6 以上,更优选为 0.65 以上,且通常为 1 以下,优选为 0.9 以下,更优选为 0.8 以下。该  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  的值过小(即 Ba 的比例过少)时,荧光体的发光峰波长向长波长侧位移,存在半峰宽增大的趋势。另一方面,该  $[Ba]/([Ba]+[Sr])$  的值过大(即 Ba 的比例过多)时,存在荧光体的发光峰波长向短波长侧位移的趋势。

[0194] 并且, [Ba] 与 [Sr] 间的相对比即  $[Ba]/[Sr]$  表示的值优选为下述范围:通常大于 1,优选为 1.2 以上,更优选为 1.5 以上,特别优选为 1.8 以上,且通常为 15 以下,优选为 10 以下,更优选为 5 以下,特别优选为 3.5 以下。该  $[Ba]/[Sr]$  的值过小(即 Ba 的比例过少)时,荧光体的发光峰波长向长波长侧位移,存在半峰宽增大的趋势。另一方面,该  $[Ba]/[Sr]$  的值过大(即 Ba 的比例过多)时,存在荧光体的发光峰波长向短波长侧位移的趋势。

[0195] 并且,上述式 [1] 中,  $M^I$  至少含有 Sr 的情况下, Sr 的一部分可以被 Ca 取代。这种情况下,以 Ca 取代的 Sr 的量相对于 Sr 的总量的摩尔比例的值计, Ca 取代的 Sr 的量优选为下述范围:通常为 10% 以下,优选为 5% 以下,更优选为 2% 以下。Ca 的取代量的比例过高时,发光泛黄,存在发光效率降低的趋势。

[0196] 另外, Si 可以被 Ge 等其他元素部分取代。但是,从绿色发光强度等方面出发, Si 被其他元素取代的比例优选尽可能小。具体地说,可以含有 Si 的 20 摩尔% 以下的 Ge 等其他元素,更优选全部由 Si 构成。

[0197] 上述式 [1] 中,  $M^{II}$  是作为活化元素举出的,其表示能够取 2 价和 3 价的原子价的一种以上的金属元素。作为具体例,可以举出 Cr、Mn 等过渡金属元素; Eu、Sm、Tm、Yb 等稀土元素; 等等。作为  $M^{II}$ , 可以单独含有这些元素中的任意一种,也可以以任意组合和比例同时含有这些元素中的两种以上。其中,作为  $M^{II}$ , 优选 Sm、Eu、Yb, 特别优选 Eu。并且, 2 价的元

素相对于全部  $M^{II}$  (2 价的元素和 3 价的元素的总量) 的摩尔比通常为 0.5 以上, 优选为 0.7 以上, 更优选为 0.8 以上, 且通常小于 1, 越接近 1 越是优选的。2 价的元素相对于全部  $M^{II}$  的摩尔比过低时, 存在发光效率降低的趋势。这是因为, 据认为虽然 2 价的元素和 3 价的元素均纳入了晶格内, 但 3 价的元素在结晶中吸收发光能量。

[0198] 上述式 [1] 中,  $x$  是表示  $M^{II}$  的摩尔数的数, 具体地说, 其通常表示大于 0.01、优选 0.04 以上、进一步优选 0.05 以上、特别优选 0.06 以上且通常小于 0.3、优选 0.2 以下、进一步优选 0.16 以下的数。 $x$  的值过小时, 存在发光强度变小的趋势。另一方面,  $x$  的值过大时, 存在发光强度降低的趋势。

[0199] 上述式 [1] 中, 优选  $\alpha$  接近 2, 但  $\alpha$  表示通常 1.5 以上、优选 1.7 以上、进一步优选 1.8 以上且通常 2.5 以下、优选 2.2 以下、进一步优选 2.1 以下的范围的数。 $\alpha$  的值过小或过大均出现异相结晶, 存在发光特性降低的趋势。

[0200] 上述式 [1] 中,  $\beta$  表示通常 3.5 以上、优选 3.8 以上、进一步优选 3.9 以上且通常为 4.5 以下、优选 4.4 以下、进一步优选 4.1 以下的范围的数。 $\beta$  的值过小或过大均出现异相结晶, 存在发光特性降低的趋势。

[0201] 并且, 除了上述式 [1] 所记载的元素即  $M^I$ 、 $M^{II}$ 、Si (硅) 和 O (氧) 以外, 特定组成荧光体还可以含有选自 1 价的元素、2 价的元素、3 价的元素、-1 价的元素和 -3 价的元素组成的组中的元素 (以下为了方便起见, 将其简称为“微量元素”)。

[0202] 其中, 优选含有选自碱金属元素、碱土金属元素、锌 (Zn)、钇 (Y)、铝 (Al)、钪 (Sc)、磷 (P)、氮 (N)、稀土元素以及卤素元素组成的组中的至少一种元素作为微量元素。

[0203] 上述微量元素的含量的总和通常为 1ppm 以上, 优选为 3ppm 以上、进一步优选为 5ppm 以上, 且通常为 100ppm 以下, 优选为 50ppm 以下、进一步优选为 30ppm 以下。特定组成荧光体含有多种微量元素的情况下, 这些微量元素的总量满足上述范围。

[0204] 下述的表 1 中举出了特定组成荧光体的优选组成的具体例, 但特定组成荧光体的组成不受下述例示的限制。

[0205] 表 1

	$M^I$		$M^{II}$	$\alpha$	$M^{II}/\alpha$	$Ba/Sr$
	Ba	Sr	Eu			
例 1	1.39	0.46	0.15	2	0.075	3
例 2	1.28	0.64	0.075	2	0.038	2
例 3	1.29	0.65	0.060	2	0.030	2
例 4	1.80	0.14	0.060	2	0.030	2
例 5	1.31	0.66	0.025	2	0.013	2
例 6	1.85	0	0.15	2	0.075	$\infty$

[0207] 并且, 除了上述元素以外, 特定组成荧光体还可以含有选自自由 Tb、Ag、La、Sm 以及 Pr 组成的组中的一种以上的元素。这些之中, 优选含有 Tb 和 / 或 Pr。

[0208] 特定组成荧光体含有 Tb 时, 高温下的辉度维持率提高, 温度特性良好。并且, 构成后述的发光装置的情况下的耐久性也提高, 能够长时间点亮。

[0209] 至于 Tb 的含量, 相对于 1 摩尔荧光体, 优选 Tb 的含量通常为 0.0001 摩尔%以上、特别是 0.001 摩尔%以上、进一步是 0.01 摩尔%以上且通常为 5 摩尔%以下、特别是 1 摩尔%以下、进一步是 0.5 摩尔%以下。

[0210] Tb 的含量过多时, 存在提高温度特性的效果降低的趋势, Tb 的含量过少时, 存在



提高耐久性的效果降低的情况。

[0211] 并且,特定组成荧光体含有 Pr 时,外部量子效率提高。

[0212] 至于 Pr 的含量,相对于 1 摩尔荧光体,优选 Pr 的含量通常为 0.0001 摩尔%以上、特别是 0.001 摩尔%以上、进一步是 0.01 摩尔%以上且通常为 5 摩尔%以下、特别是 1 摩尔%以下、进一步是 0.5 摩尔%以下。

[0213] Pr 的含量过多时,发生浓度消光,存在辉度降低的趋势,Pr 的含量过少时,存在提高外部量子效率的效果降低的情况。

[0214] 并且,有时特定组成荧光体除了上述元素以外还含有 Al。至于 Al 的含量,通常为 1ppm 以上、优选为 5ppm 以上、进一步优选为 10ppm 以上,且通常为 500ppm 以下、优选为 200ppm 以下、进一步优选为 100ppm 以下。

[0215] 并且,有时特定组成荧光体除了上述的元素以外还含有 B(硼)。至于 B 的含量,通常为 1ppm 以上、优选为 3ppm 以上、进一步优选为 5ppm 以上,且通常为 100ppm 以下、优选为 50ppm 以下、进一步优选为 30ppm 以下。

[0216] 并且,有时特定组成荧光体除了上述的元素以外还含有 Fe。至于 Fe 的含量,通常为 1ppm 以上、优选为 3ppm 以上、进一步优选为 5ppm 以上,且通常为 100ppm 以下、优选为 50ppm 以下、进一步优选为 30ppm 以下。

[0217] 并且,有时特定组成荧光体除了上述元素以外还含有 N。至于 N 的含量,相对于该荧光体中含有的氧的量,N 的含量通常为 10 摩尔%以下,优选为 5 摩尔%以下,进一步优选为 3 摩尔%以下。

[0218] <物体色>

[0219] 以  $L^*a^*b^*$  色度空间(CIE 1976 色度空间)表示特定组成荧光体的物体色时, $L^*$  值、 $a^*$  值和  $b^*$  值满足下式,这也是特定组成荧光体的特征之一。

[0220]  $L^* \geq 90$

[0221]  $a^* \leq -20$

[0222]  $b^* \geq 30$

[0223]  $\{a^*/b^*\} \leq -0.45$

[0224] 由于具有满足上述条件的物体色,所以特定组成荧光体用于后述的发光装置的情况下,能够实现高发光效率的发光装置。

[0225] 具体地说,特定组成荧光体的  $a^*$  的上限值通常为 -20 以下,优选为 -22 以下,进一步优选为 -24 以下,特别优选为 -30 以下。 $a^*$  过大的荧光体存在总光通量变小的趋势。并且,从提高辉度方面考虑,也优选  $a^*$  的值小。

[0226] 并且,特定组成荧光体的  $b^*$  通常为 30 以上,优选为 40 以上,进一步优选为 45 以上,特别优选为 50 以上。 $b^*$  过小时,存在辉度降低的趋势。另一方面, $b^*$  的上限理论上为 200 以下,但通常优选为 120 以下。 $b^*$  过大时,发光波长向长波长侧位移,存在辉度降低的趋势。

[0227] 并且,特定组成荧光体的  $a^*$  与  $b^*$  的比即  $a^*/b^*$  表示的值通常为 -0.45 以下,优选为 -0.5 以下,进一步优选为 -0.55 以下。 $a^*/b^*$  的值过大时,物体色泛黄,辉度也有降低的趋势。

[0228] 并且,特定组成荧光体的  $L^*$  通常为 90 以上,优选为 95 以上。 $L^*$  的值过小时,存在

发光变弱的趋势。另一方面,由于通常处理的是照射光下不发光的物体,所以  $L^*$  的上限值不会超过 100,但是对于特定组成荧光体来说,受照射光激发而产生的发光与反射光重叠,所以有时  $L^*$  的值大于 100。具体地说,特定组成荧光体的  $L^*$  的上限值通常为 115 以下。

[0229] 此外,特定组成荧光体的物体色的测定可以通过使用例如市售的物体色测定装置(例如美能达社制造的 CR-300)来进行。

[0230] 并且,物体色是指光在物体发生反射时的颜色。本发明中,用确定的光源(白色光源。例如可以使用标准光  $D_{65}$ )照射测定物(即荧光体),将所得到的反射光用过滤器进行分光,求出  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  的值。

[0231] 物体色与荧光体原料的还原度(例如以 2 价的元素相对于全部  $M^{II}$  的摩尔比的比例表示。)有关,据认为还原度高时(例如 2 价的元素相对于全部  $M^{II}$  的摩尔比的比例高时),具有上述范围的物体色。如后所述,根据在固体碳存在下等的强还原性气氛下对荧光体原料进行烧制等本发明的制造方法进行制造时,可以得到具有上述范围的物体色的荧光体。

[0232] <与激发波长相关的特性>

[0233] 对特定组成荧光体的激发波长没有特别的限制,但优选特定组成荧光体在激发波长通常为 300nm 以上、特别是 350nm 以上、进一步是 380nm 以上且通常为 500nm 以下、特别是 480nm 以下、进一步是 470nm 以下的波长范围的光下能够被激发。例如,只要能利用蓝色区域的光和/或近紫外区域的光进行激发,就适合用于以半导体发光元件等作为第 1 发光体的发光装置。

[0234] 此外,对于激发光谱的测定,可以在室温例如 25°C,使用荧光分光光度计 F-4500 型(株式会社日立制作所制造)进行测定。可以根据所得到的激发光谱,计算出激发峰波长。

[0235] <重量中值径>

[0236] 特定组成荧光体优选其重量中值径通常为 10  $\mu\text{m}$  以上、特别是 12  $\mu\text{m}$  以上且通常为 30  $\mu\text{m}$  以下、特别是 25  $\mu\text{m}$  以下。重量中值径过小时,辉度降低,存在荧光体颗粒发生凝集的趋势。另一方面,重量中值径过大时,存在产生涂布斑、分配器(dispenser)等发生阻塞的趋势。此外,特定组成荧光体的重量中值径可以使用例如激光衍射/散射式粒度分布测定装置等装置进行测定。

[0237] <微晶尺寸>

[0238] 并且,特定组成荧光体的微晶尺寸越大越是优选的,其微晶尺寸通常为 20nm 以上,优选为 100nm 以上。此处,微晶尺寸可以通过在粉末 X 射线衍射中测定半峰宽来求得。据认为,在微晶间的界面发生无辐射失活,发光能量向热能量转换。微晶大时,结晶界面变少,所以向热能量的转换变少,辉度增高。

[0239] <温度特性>

[0240] 并且,如上所述,含有 Tb 时等的情况下,一部分特定组成荧光体的温度特性也优异。具体地说,照射 455nm 的波长的光的情况下,100°C 的发光光谱图中的发光峰强度值相对于 25°C 的辉度的比例通常为 50% 以上,优选为 60% 以上,特别优选为 70% 以上。

[0241] 并且,由于通常的荧光体在温度上升的同时发光强度发生降低,所以认为该比例难以大于 100%,但是由于某些原因而大于 100% 也是可以的。但是,如果大于 150%,则趋

于因温度变化而产生色差。

[0242] 此外,在测定上述温度特性的情况下,可以使用例如具有作为发光光谱装置的大塚电子生产的 MCPD7000 多通道光谱测定装置、处理台 (stage) (其具有利用珀耳帖元件的冷却机构和利用加热器的加热机构) 以及作为光源的 150W 氙灯的装置,如下进行测定。在处理台上放置装有荧光体试样的测定皿,将温度在 20°C 到 180°C 的范围进行变化。确认到荧光体的表面温度恒定为规定温度。接下来,用从光源经衍射光栅分光得到的 455nm 光激发荧光体,测定发光光谱。根据测定的发光光谱求出发光峰强度。此处,对于荧光体的表面温度的测定值,利用通过放射温度计和热电偶得到的温度测定值进行校正,使用校正后的值。

[0243] < 耐久性 >

[0244] 并且,特定组成荧光体的耐久性也优异。特别是如上所述含有 Tb 等的情况下,耐久性更优异。具体地说,使用特定组成荧光体构成发光装置时,设刚点亮后 (0 小时) 的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值为 100% 时,优选 1000 小时的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值通常为 85% 以上,其中优选为 90% 以上、进一步优选为 95% 以上。

[0245] 此外,上述耐久性的测定例如可以按照下述步骤进行。发光装置刚点亮后 (以下称作“0 小时”),使用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光光谱和色度坐标。接下来,使用老化装置、LED AGINGSYSTEM (LED 老化系统) 100ch LED 环境试验装置 (山胜电子工业株式会社制造、YEL-51005),在 85°C、相对湿度 85% 的条件下,以驱动电流 20mA 将发光装置连续点亮 1000 小时,再次使用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光光谱和色度坐标。测定的各发光光谱中,计算出绿色峰 (来自荧光体) 的发光强度与蓝色峰 (来自 LED) 的发光强度的比即“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”,0 小时的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值设为 100%,求出 1000 小时的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值。

[0246] 除了以上说明的特征之外,特定组成荧光体还可以具有上述的特定特性荧光体的特征之中的任意一个或两个以上的特征。并且,特定组成荧光体可以是相当于上述的特定特性荧光体的物质。

[0247] [1-3. 荧光体的制造方法]

[0248] 用于得到本发明的荧光体的原料、荧光体制造法等如下所述。

[0249] 对本发明的荧光体的制造方法没有特别限制,例如在制造本发明的上述式 [1] 表示的荧光体的情况下,称量金属元素  $M^I$  的原料 (以下为了方便起见,称为“ $M^I$  源”)、Si 的原料 (以下为了方便起见,称为“Si 源”) 以及作为活化元素的元素  $M^{II}$  的原料 (以下为了方便起见,称为“ $M^{II}$  源”) 后,进行混合 (混合工序),将所得到的混合物 (有时将其称为“荧光体前体”) 在规定的烧制条件下进行烧制 (烧制工序),根据需要进行粉碎、清洗、表面处理等,由此可以制造本发明的荧光体。

[0250] 此外,本发明的荧光体与上述式 [1] 表示的荧光体的构成元素不同的情况下,进行原料变更等即可利用以下的制造方法进行制造。

[0251] < 荧光体原料 >

[0252] 作为本发明的荧光体的制造中使用的  $M^I$  源、Si 源和  $M^{II}$  源,可以举出  $M^I$ 、Si 和  $M^{II}$

各元素的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、草酸盐、羧酸盐、卤化物等。这些化合物中,考虑向复合氧化物的反应性、烧制时的  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  等产生量低等,进行适当选择即可。

[0253] 将  $\text{M}^{\text{I}}$  源的具体例按  $\text{M}^{\text{I}}$  金属的种类列举如下。

[0254] 作为 Ba 源的具体例,可以举出  $\text{BaO}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{BaCl}_2$  等。其中,优选  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$  等,从处理方面考虑,特别优选  $\text{BaCO}_3$ 。这是因为,由于在空气中的稳定性好,且加热容易分解,所以不易残留目的以外的元素,并且容易获得高纯度的原料。以碳酸盐作为原料的情况下,优选预先对碳酸盐进行预烧制后作为原料使用。

[0255] 作为 Ca 源的具体例,可以举出  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2$  等。其中,优选  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  等。以碳酸盐作为原料的情况下,优选预先对碳酸盐进行预烧制后作为原料使用。

[0256] 作为 Sr 源的具体例,可以举出  $\text{SrO}$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2$  等。其中优选  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{SrCl}_2$  等,特别优选  $\text{SrCO}_3$ 。这是因为,由于在空气中的稳定性好,且加热容易分解,所以不易残留目的以外的元素,并且容易获得高纯度的原料。以碳酸盐作为原料的情况下,优选预先对碳酸盐进行预烧制后作为原料使用。。

[0257] 作为 Zn 源的具体例,可以举出  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  等。

[0258] 作为 Mg 源的具体例,可以举出  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  等。以碳酸盐作为原料的情况下,优选预先对碳酸盐进行预烧制后作为原料使用。

[0259] 这些  $\text{M}^{\text{I}}$  源可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0260] 作为 Si 源的具体例,可以举出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$  等。其中优选  $\text{SiO}_2$  等。

[0261] 这些 Si 源可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0262]  $\text{M}^{\text{II}}$  源之中,作为 Eu 源的具体例,可以举出  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{EuCl}_2$ 、 $\text{EuCl}_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等。其中优选  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{EuCl}_2$  等。

[0263] 并且,作为 Sm 源、Tm 源、Yb 源等的具体例,可以举出作为 Eu 源的具体例举出的各化合物中 Eu 被分别置换成 Sm、Tm、Yb 等的化合物。

[0264] 这些  $\text{M}^{\text{II}}$  源可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0265] 并且,根据作为目的的本发明的荧光体的组成,还可以使用含有其他元素的化合物作为原料。

[0266] 例如,制造组成中含有 Ge 的荧光体的情况下,作为 Ge 源的具体例,可以举出  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Ge}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  等。其中优选  $\text{GeO}_2$  等。

[0267] 例如,制造组成中含有 Tb 的荧光体的情况下,作为 Tb 源的具体例,可以举出  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{TbCl}_3$  (包括水合物)、 $\text{TbF}_3$ 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tb}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{Tb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等。其中优选  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 、 $\text{TbCl}_3$ 、 $\text{TbF}_3$ ,更优选  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ 。例如,制造组成中含有 Pr 的荧光体的情况下,作为 Pr 源的具体例,可以举出  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PrCl}_3$ 、 $\text{PrF}_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  等。其中可以举出  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PrCl}_3$ 、 $\text{PrF}_3$ ,更优选  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 。例如,制造组成中含有 Ga 的荧光体的情况下,作为 Ga 源的具体例,可以举出  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{GaCl}_3$  等。例如,制造组成中含有 Al 的荧光体的情况下,作为 Al 源的具体例,可以举出  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  等  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ;  $\text{AlOOH}$ ;  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{AlCl}_3$  等。例如,制造组成中含有 P 的荧

光体的情况下,作为 P 源的具体例,可以举出  $P_2O_5$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 、 $Sr_3(PO_4)_2$ 、 $(NH_4)_3PO_4$  等。例如,制造组成中含有 B 的荧光体的情况下,作为 B 源的具体例,可以举出  $B_2O_3$ 、 $H_3BO_3$  等。

[0268] 含有这些其他元素的化合物可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0269] <混合工序>

[0270] 对混合  $M^I$  源、Si 源和  $M^{II}$  源的方法没有特别限制,作为例子,可以举出下述的 (A) 干式法和 (B) 湿式法的方法。

[0271] (A) 使用锤击式粉碎机、轧制机、球磨机、喷射式粉碎机等干式粉碎机或者研钵和研杵等的粉碎与使用螺条混合机、V 型混合机、亨舍尔混合机等混合机或研钵和研杵的混合进行组合,对上述的原料进行粉碎混合的干式混合法。

[0272] (B) 在上述的原料中加入水、甲醇、乙醇等溶剂或分散介质,使用粉碎机、研钵和研杵、或者蒸发皿和搅拌棒等进行混合,形成溶液或浆料的状态后,利用喷雾干燥、加热干燥或者自然干燥等进行干燥的湿式混合法。

[0273] <烧制工序>

[0274] 烧制工序通常通过将上述的混合工序得到的混合物填充到由与各荧光体原料的反应性低材料构成的坩埚或盘等耐热容器中进行烧制来进行。作为烧制时使用的耐热容器的材质,可以举出氧化铝、石英、氮化硼、碳化硅、氮化硅、氧化镁等陶瓷、铂、钼、钨、钽、铌、铯、铪等金属、或以这些物质为主成分的合金、碳(石墨)等。此处,石英制造的耐热容器可以用于在比较低的温度即  $1200^\circ\text{C}$  以下的热处理,优选的使用温度范围为  $1000^\circ\text{C}$  以下。上述的耐热容器的材质之中,特别优选氧化铝、金属。

[0275] 烧制时的温度通常为  $850^\circ\text{C}$  以上,优选为  $950^\circ\text{C}$  以上,且通常为  $1400^\circ\text{C}$  以下,优选为  $1350^\circ\text{C}$  以下。烧制温度过低时,结晶不能充分成长,有时粒径变小,另一方面,烧制温度过高时,结晶成长过度,有时粒径变得过大。

[0276] 烧制时的压力因烧制温度等而不同,所以对其没有特别的限制,通常所述压力为  $0.01\text{MPa}$  以上,优选为  $0.1\text{MPa}$  以上,并且,通常为  $200\text{MPa}$  以下,优选为  $100\text{MPa}$  以下。其中,工业上大气压  $\sim 1\text{MPa}$  左右在成本和操作方面是简便的,所以是优选的。

[0277] 烧制时间因烧制时的温度、压力等而不同,所以没有特别限制,所述烧制时间通常为 10 分钟以上,优选为 1 小时以上,更优选为 3 小时以上,进一步优选为 4 小时以上,且通常为 24 小时以下,优选为 15 小时以下。

[0278] 对烧制时的气氛没有特别限制,如后所述,本发明中,优选在氧浓度低的气氛下进行烧制。烧制时的氧浓度优选为  $100\text{ppm}$  以下、进一步优选为  $50\text{ppm}$  以下、特别优选为  $20\text{ppm}$  以下,理想上优选完全不存在氧。作为具体例,可以举出在一氧化碳、二氧化碳、氮、氢、氩等气体之中的任意单独一种的气氛气下或其中的两种以上的混合气氛气下进行。其中,优选含有一氧化碳、氢等还原性气体,特别优选含氢的氮气气氛下。

[0279] 此处,含氢的氮气气氛所含有的氢含量通常为 1 体积%以上,优选为 2 体积%以上,且通常为 5 体积%以下,最优选的氢含量是 4 体积%。这是因为,气氛中的氢的含量过高时,产生爆炸的危险,所述含量过低时,不能形成充分的还原气氛。

[0280] 另外,本发明中,优选烧制时以含氢的氮气气氛等还原性气氛为烧制气氛,并在反应体系共存固体碳,通过这些方式等,降低氧浓度,形成强还原性气氛,对此,将在后文中进

行详细描述。

[0281] (固体碳)

[0282] 为了制造本发明的荧光体,选择必要的气氛,以使本发明的活化元素  $M^{II}$  处于有助于发光的离子状态(价数)。例如,作为本发明的荧光体中带来绿色发光的优选的  $M^{II}$  元素之一的活化元素 Eu 优选至少其一部分为 2 价离子。具体地说,  $Eu^{2+}$  在全部 Eu 中占的比例越高越是优选的,该比例通常为 50% 以上,优选为 80% 以上,更优选为 90% 以上,最优选为 95% 以上。但是,作为 Eu 的原料,通常使用  $Eu_2O_3$  等含有 3 价 Eu 离子的化合物。因此,为了得到含有 2 价离子  $Eu^{2+}$  并带来绿色发光的荧光体,以往通常在一氧化碳、含氢的氮、氢等任意的还原气氛下进行烧制,以使 3 价离子  $Eu^{3+}$  还原成 2 价离子  $Eu^{2+}$ 。但是,即使在这些烧制气氛下,由于含有来自原料等的氧,所以难以充分降低氧浓度。并且,使用 Sm、Tm、Yb 等作为  $M^{II}$  元素的情况下,也存在与上述使用 Eu 的情况相同的问题。

[0283] 本发明人研究后发现,在将  $M^{II}$  元素的 3 价离子还原成 2 价离子的同时将其导入到母体结晶中时,在下述条件下进行烧制是有效的,该条件为在通常的还原气氛下并且还共存有固体碳的条件(即还原力更强的条件)。由此,所得到的荧光体在上述那样的 510nm ~ 542nm 的波长范围带来了辉度高的发光,同时还具有发光光谱的峰宽窄的特征。

[0284] 并且,上述的物体色被认为是表示  $M^{II}$  元素的还原程度的指标。据认为,通过在强还原气氛下进行烧制,  $M^{II}$  元素被充分还原,上述式 [1] 表示的荧光体具有上述范围的物体色。

[0285] 对于固体碳的种类没有特别限制,可以使用任意种类的固体碳。作为其例子,可以举出炭黑、活性炭、沥青、焦炭、黑铅(石墨)等。优选使用固体碳的理由是,烧制气氛中的氧与固体碳反应,生成一氧化碳气体,进而该一氧化碳与烧制气氛中的氧反应,形成二氧化碳,能够降低烧制气氛中的氧浓度。上述的例示中,优选与氧的反应性高的活性炭。并且,固体碳的形状可以举出粉末状、珠状、颗粒状、块状等,对其没有特别限制。

[0286] 用于共存的固体碳的量与其他的烧制条件有关,但其通常为荧光体的 0.1 重量% 以上,优选为 1 重量% 以上,进一步优选为 10 重量% 以上,特别优选为 30 重量% 以上,最优选为 50 重量% 以上。

[0287] 并且,通过使用石墨坩埚作为烧制容器,也能得到与共存有固体碳的效果相同的效果。另一方面,使用氧化铝坩埚等由碳以外的材料形成的坩埚的情况下,优选以其他途径共存石墨的珠状物、粒状物、块状物等固体碳。

[0288] 此外,优选在对坩埚加盖等密闭的条件下进行烧制。

[0289] 此外,在固体碳的共存下进行烧制意味着在同一烧制容器内存在荧光体原料和固体碳即可,不必将荧光体原料和固体碳混合进行烧制。通常,荧光体制品中混入碳时,由于黑色的碳吸收荧光体的发光,所以荧光体的发光效率下降。作为共存固体碳的方法的例子,可以举出下述等方法:在与装有荧光体原料的容器不同的容器中装入固体碳,将这些容器设置在同一坩埚内(例如固体碳的容器位于原料容器的上部);将装有固体碳的容器埋入荧光体原料中;或者反过来,在填充有荧光体原料粉末的容器的周围布置固体碳。此外,使用大型坩埚的情况下,优选将固体碳与荧光体原料装入同一容器内进行烧制。任何情况下均无需特别地将固体碳混入荧光体原料中。

[0290] 作为得到  $M^{II}$  元素的 2 价离子的方法,在上述的共存固体碳的方法基础上,还可以

实施下述方法,或者实施下述方法代替共存固体碳的方法。即,优选尽量除去与原料粉末同时存在于坩埚内的空气,以降低氧浓度。作为具体的方法,优选将加有规定的原料的坩埚在真空炉中减压除去空气,并导入烧制时使用的气氛气体恢复压力。更优选反复进行该操作。另外,还可根据需要使用 Mo 等吸氧剂。并且,采取安全上的对策的话,通过在含有 5 体积%以上氢的氮气气氛中进行烧制也能得到  $M^{II}$  元素的 2 价离子。

[0291] 通过如此使固体碳共存等,降低了烧制气氛的氧浓度,使烧制气氛为还原性强的气氛,由此能得到特性高的荧光体,因此这是优选的。

[0292] (熔剂)

[0293] 在烧制工序中,从使结晶良好地成长的方面考虑,优选在反应体系中共存熔剂。对熔剂的种类没有特别限制,优选使用选自由含有 1 价的元素或原子团和 -1 价的元素的化合物、含有 1 价的元素或原子团和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 2 价的元素和 -1 价的元素的化合物、含有 2 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物、含有 3 价的元素和 -1 价的元素的化合物以及含有 3 价的元素和 -3 价的元素或原子团的化合物组成的组中的化合物作为熔剂。

[0294] 1 价的元素或原子团例如优选为选自由碱金属元素和铵基 ( $NH_4$ ) 组成的组中的至少一种元素,更优选为铯 (Cs) 或铷 (Rb)。

[0295] 2 价的元素例如优选为选自由碱土金属元素和锌 (Zn) 组成的组中的至少一种元素,更优选为锶 (Sr) 或钡 (Ba)。

[0296] 3 价的元素例如优选为选自由镧 (La) 等稀土元素、钇 (Y)、铝 (Al) 和钪 (Sc) 组成的组中的至少一种元素,更优选为钇 (Y) 或铝 (Al)。

[0297] -1 价的元素例如优选为选自由卤素元素组成的组中的至少一种元素,更优选为氯 (Cl) 或氟 (F)。

[0298] -3 价的元素或原子团例如优选为磷酸根 ( $PO_4$ )。

[0299] 上述之中,作为熔剂,优选使用选自由碱金属卤化物、碱土金属卤化物、锌卤化物、从钇 (Y)、铝 (Al)、钪 (Sc) 和稀土元素组成的组中选出的 3 价元素的卤化物、碱金属磷酸盐、碱土金属磷酸盐、磷酸锌、从钇 (Y)、铝 (Al)、镧 (La) 和钪 (Sc) 组成的组中选出的 3 价元素的磷酸盐组成的组中的化合物。

[0300] 更具体地说,可以举出  $NH_4Cl$ 、 $LiCl$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $CsCl$ 、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (可以是无水合物)、 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (可以是无水合物)、 $RbCl$  等氯化物;  $LiF$ 、 $NaF$ 、 $KF$ 、 $CsF$ 、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $AlF_3$ 、 $MgF_2$ 、 $YF_3$  等氟化物;  $K_3PO_4$ 、 $K_2HPO_4$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $Na_3PO_4$ 、 $Na_2HPO_4$ 、 $NaH_2PO_4$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $Li_2HPO_4$ 、 $LiH_2PO_4$ 、 $(NH_4)_3PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $(NH_4)H_2PO_4$  等磷酸盐等。

[0301] 其中,优选使用  $LiCl$ 、 $CsCl$ 、 $BaCl_2$ 、 $SrCl_2$ 、 $YF_3$ , 特别优选使用  $CsCl$ 、 $SrCl_2$ 。

[0302] 这些熔剂可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上,组合两种以上使用时,可以得到下述的效果。

[0303] 虽然因熔剂的种类、烧制条件等而有所不同,但通常在荧光体原料中共存熔剂时,促进了荧光体的结晶成长,趋于得到粒径大的荧光体。并且,本发明的荧光体的粒径越大,辉度越高。如上所述,在荧光体原料中共存熔剂时,乍看起来辉度提高了,而认为是优选的,但是粒径过大时,产生涂布斑、分配器 (dispenser) 等的阻塞等,处理性趋于变差。

[0304] 根据本发明可知,组合两种以上的熔剂使用的情况下,上述的熔剂中,使用  $SrCl_2$ 、

BaCl<sub>2</sub> 等含有 2 价元素的化合物作为熔剂时,具有促进结晶成长的作用,另一方面,上述的熔剂中,使用 CsCl、LiCl、YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 等含有 1 价或 3 价的元素的化合物作为熔剂时,具有抑制结晶成长的作用。因此,组合具有促进结晶成长的作用的熔剂和具有抑制结晶成长的作用的熔剂使用时,通过这两类熔剂的协同效应,能够得到辉度高且结晶成长被抑制了的、重量中值径(具体地说,10 μm 以上 25 μm 以下)易处理的荧光体,所以是特别优选的。

[0305] 作为将两种以上熔剂组合使用时的优选组合,可以举出 SrCl<sub>2</sub> 和 CsCl、SrCl<sub>2</sub> 和 LiCl、SrCl<sub>2</sub> 和 YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、SrCl<sub>2</sub> 和 BaCl<sub>2</sub> 和 CsCl 等,其中特别优选组合 SrCl<sub>2</sub> 和 CsCl 使用。

[0306] 熔剂的用量(组合两种以上熔剂使用时为其总用量)因原料的种类、熔剂的材料、烧制温度、气氛等而有所不同,但熔剂的用量优选为下述范围:通常为 0.01 重量%以上,特别是 0.1 重量%以上,且通常为 20 重量%以下,特别是 10 重量%以下。熔剂的用量过少时,有时不能体现出熔剂的效果。熔剂的用量过多时,存在下述情况:熔剂效果饱和;粒径变得过大而使处理性变差;进入母体结晶而使发光色发生变化;引起辉度降低。

[0307] 并且,组合两种以上熔剂使用的情况下,当以含有 2 价元素的化合物的摩尔数为 1 时,含有 1 价或 3 价的元素的化合物的使用比例(摩尔比)优选设定在通常 0.1 以上、特别是 0.2 以上且通常 10 以下、特别是 5 以下。

[0308] 此外,适量使用 SrCl<sub>2</sub> 等优选的熔剂时,即使在没有共存固体碳的弱还原性气氛下(例如含氢的氮气气氛下(氮:氢=96:4(体积比))),也能得到本发明的荧光体。

[0309] (一次烧制和二次烧制)

[0310] 此外,烧制工序分为一次烧制或二次烧制,可以先对混合工序得到的原料混合物进行一次烧制后,用球磨机等进行再次粉碎,然后进行二次烧制。

[0311] 一次烧制的温度通常为 850℃ 以上,优选为 1000℃ 以上,更优选为 1050℃ 以上,且通常为 1350℃ 以下,优选为 1200℃ 以下,更优选为 1150℃ 以下。

[0312] 一次烧制的时间通常为 1 小时以上,优选为 2 小时以上,更优选为 4 小时以上,且通常为 24 小时以下,优选为 15 小时以下,更优选为 13 小时以下。

[0313] 二次烧制的温度、时间等条件基本上与上述的(烧制条件)、(固体碳)和(熔剂)项记载的条件相同。

[0314] 此外,熔剂既可以在一次烧制前混合,也可以在二次烧制前混合。并且,在一次烧制或二次烧制中气氛等烧制条件也可进行变更。

[0315] <后处理>

[0316] 上述的烧制工序的加热处理后,根据需要进行清洗、干燥、粉碎、分级处理等。

[0317] 粉碎处理中,可以使用作为能用于原料混合工序而列举的粉碎机。清洗可以使用去离子水等水;甲醇、乙醇等有机溶剂;氨水等碱性水溶液等进行。分级处理可以通过进行筛分、水筛或使用各种气流分级机、振动筛等各种分级机来进行。其中,使用利用尼龙筛的干式分级时,能够得到重量中值径为 20 μm 左右的分散性好的荧光体。

[0318] 并且,清洗处理后优选进行干燥处理。对于干燥处理的方法没有特别限制,优选根据需要结合荧光体的性质选择适宜的干燥处理方法。例如,对于特定组成荧光体,如果将其长时间曝露在高温高湿的气氛下(例如热水中),有时荧光体的母体表面的一部分发生溶解,溶解的部分与空气中的二氧化碳反应,变成碳酸盐。所以,对特定组成荧光体实施干燥



处理时,优选真空干燥、减压干燥、冷冻干燥等低温干燥或喷雾干燥等短时间干燥,并且,优选在氮、氩气等不含二氧化碳的气氛中进行干燥或者将水分置换成低沸点溶剂进行风干的方法。

[0319] <表面处理>

[0320] 此外,使用经上述的过程得到的本发明的荧光体,以后述的方法制造发光装置时,为了进一步提高耐湿性等耐候性,或者为了提高相对于后述的发光装置的含荧光体部中的树脂的分散性,可以根据需要进行用不同的物质覆盖荧光体表面的处理等表面处理。

[0321] 作为可以存在于荧光体表面的物质(以下为了方便起见,称为“表面处理物质”)的例子,可以举出有机化合物、无机化合物、玻璃材料等。

[0322] 作为有机化合物的例子,可以举出丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚乙烯等热熔融性聚合物、胶乳、聚硅氧烷等。

[0323] 作为无机化合物的例子,可以举出氧化镁、氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化锗、氧化钽、氧化铌、氧化钒、氧化硼、氧化铈、氧化锌、氧化钇、氧化镧、氧化铍等金属氧化物;氮化硅、氮化铝等金属氮化物;磷酸钙、磷酸钡、磷酸铈等正磷酸盐;多磷酸盐等。

[0324] 作为玻璃材料的例子,可以举出硼硅酸盐、磷硅酸盐、碱性硅酸盐等。

[0325] 这些表面处理物质可以仅单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0326] 实施了表面处理的本发明的荧光体具有这些表面处理物质,作为该表面处理物质的存在方式,可以举出例如下述的方式。

[0327] (i) 上述表面处理物质构成连续膜,覆盖本发明的荧光体的表面的方式。

[0328] (ii) 上述表面处理物质形成大量的微粒,附着在本发明的荧光体的表面,由此覆盖本发明的荧光体的表面的方式。

[0329] 表面处理物质对本发明的荧光体的表面的附着量或被覆量优选的是:相对于本发明的荧光体的重量,通常为 0.1 重量%以上,优选为 1 重量%以上,进一步优选为 5 重量%以上,且通常为 50 重量%以下,优选为 30 重量%以下,进一步优选为 15 重量%以下。表面处理物质的量相对于荧光体过多时,有时有损于荧光体的发光特性,过少时,有时表面被覆不完全,不能得到耐湿性、分散性的改善。

[0330] 并且,通过表面处理形成的表面处理物质的膜厚(层厚)优选为:通常 10nm 以上,优选 50nm 以上,且通常 2000nm 以下,优选 1000nm 以下。该膜厚过厚时,有时有损于荧光体的发光特性,该膜厚过薄时,有时表面被覆不完全,不能得到耐湿性、分散性的改善。

[0331] 对于表面处理的方法没有特别限定,例如可以举出以下说明的利用金属氧化物(氧化硅)的被覆处理法。

[0332] 将本发明的荧光体添加到乙醇等醇中,搅拌,并进一步添加氨水等碱性水溶液,进行搅拌。接着,添加可水解的烷基硅酸酯例如四乙基原硅酸,进行搅拌。将所得到的溶液静置 3 分钟~60 分钟后,用玻璃吸管等除去含有未附着在荧光体表面的氧化硅颗粒的上清。接下来,重复数次添加醇、搅拌、静置、除去上清后,在 120℃~150℃经 10 分钟~5 小时例如 2 小时的减压干燥工序,得到表面处理荧光体。

[0333] 作为荧光体的表面处理方法,此外还可采用例如使球形的氧化硅微粉附着于荧光

体的方法（日本特开平 2-209989 号公报、日本特开平 2-233794 号公报）、使硅系化合物的皮膜附着于荧光体的方法（日本特开平 3-231987 号公报）、用聚合物微粒覆盖荧光体微粒的表面的方法（日本特开平 6-314593 号公报）、用有机材料、无机材料和玻璃材料等涂布荧光体的方法（日本特开 2002-223008 号公报）、用化学气相反应法覆盖荧光体的表面的方法（日本特开 2005-82788 号公报）、附着金属化合物的颗粒的方法（日本特开 2006-28458 号公报）等公知的方法。

#### [0334] [1-4. 荧光体的用途]

[0335] 本发明的荧光体能够用于使用荧光体的任意的用途，特别是利用可用蓝色光或近紫外光激发的特性，能够适用于各种发光装置（后述的“本发明的发光装置”）。通过调整组合的荧光体的种类、使用比例，可以制造各种发光色的发光装置。特别是由于本发明的荧光体是绿色荧光体，所以组合发蓝色光的激发光源和发出橙色～红色荧光的荧光体（橙色～红色荧光体）时可以制造白色发光装置。这种情况下的发光色可通过调整本发明的荧光体、所组合的橙色～红色荧光体的发光波长来形成理想的发光色，例如可得到与所谓的类白色（例如蓝色 LED 和黄色荧光体组合形成的发光装置的发光色）的发光光谱类似的发光光谱。进而，该白色发光装置中组合发出红色荧光的荧光体（红色荧光体）时，能够实现红色的显色性极为优异的发光装置、发出电灯泡色（暖白色）的发光装置。并且，在发出近紫外光的激发光源基础上组合本发明的荧光体、发出蓝色荧光的荧光体（蓝色荧光体）和红色荧光体也可制造白色发光装置。

[0336] 作为发光装置的发光色，并不限于白色，根据需要，通过组合黄色荧光体（发出黄色荧光的荧光体）、蓝色荧光体、橙色～红色荧光体、其他种类的绿色荧光体等，并调整荧光体的种类、使用比例，可以制造发出任意颜色的光的发光装置。可以将如此得到的发光装置用作图像显示装置的发光部（特别是液晶用背光光源等）、照明装置。

#### [0337] [2. 含荧光体的组合物]

[0338] 本发明的荧光体也可以与液体介质混合使用。特别是将本发明的荧光体用于发光装置等的用途的情况下，优选以将其分散在液体介质中的形态使用。为了方便起见，将本发明的荧光体分散在液体介质中得到的物质称作“本发明的含荧光体的组合物”。

#### [0339] [2-1. 荧光体]

[0340] 对本发明的含荧光体的组合物含有的本发明的荧光体的种类没有限制，可以从上述物质中任意选择。并且，本发明的含荧光体的组合物含有的本发明的荧光体可以仅是一种，也可以以任意组合和比例并用两种以上。进而，在不明显损害本发明的效果的前提下，可以使本发明的含荧光体的组合物含有本发明的荧光体以外的荧光体。

#### [0341] [2-2. 液体介质]

[0342] 作为本发明的含荧光体的组合物所使用的液体介质，只要在目的范围内不损害该荧光体的性能，就对其没有特别限定。例如，只要在所期望的使用条件下表现出液态的性质、适合使本发明的荧光体分散、并且不产生不理想的反应，可以使用任意的无机系材料和/或有机系材料。

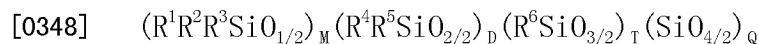
[0343] 作为无机系材料，可以举出例如金属醇盐、陶瓷前体聚合物或者含有金属醇盐的溶液用溶胶凝胶法水解聚合而成的溶液、或者将这些物质的组合进行固化而得到的无机系材料（例如具有硅氧烷键的无机系材料）等。

[0344] 作为有机系材料,可以举出例如热塑性树脂、热固性树脂、光固性树脂等。具体地说,可以举出例如聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸树酯;聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物等苯乙烯树脂;聚碳酸酯树脂;聚酯树脂;苯氧基树脂;丁醛树脂;聚乙烯醇;乙基纤维素、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素等纤维素类树脂;环氧树脂;酚醛树脂;硅酮树脂等。

[0345] 这些之中,特别是将荧光体用于照明等大功率发光装置的情况下,为了耐热性、耐光性等目的,优选使用含硅化合物。

[0346] 含硅化合物是指分子中具有硅原子的化合物,可以举出例如聚硅氧烷等有机材料(硅酮系材料);氧化硅、氮化硅、氧氮化硅等无机材料;以及硼硅酸盐、磷硅酸盐、碱性硅酸盐等玻璃材料。其中,从操作的容易性等方面考虑,优选硅酮系材料。

[0347] 上述硅酮系材料通常是指以硅氧烷键为主链的有机聚合物,可以举出例如下式(i)表示的化合物和/或它们的混合物。



[0349] 式(i)

[0350] 上述式(i)中, $R^1$ 到 $R^6$ 可以相同,也可以不同,选自由有机官能团、羟基、氢原子组成的组。

[0351] 并且,上述式(i)中, $M$ 、 $D$ 、 $T$ 和 $Q$ 各自是0以上但小于1的数,并且满足 $M+D+T+Q=1$ 。

[0352] 该硅酮系材料用于半导体发光元件的密封时,可以使用液态的硅酮系材料进行密封后利用热、光使其固化来进行使用。

[0353] 硅酮系材料按固化机理分类时,通常可以举出加成聚合固化型、缩聚固化型、紫外线固化型、过氧化物硫化型等硅酮系材料。这些之中,优选加成聚合固化型(加成型硅酮树脂)、缩合固化型(缩合型硅酮树脂)、紫外线固化型。下面对加成型硅酮系材料以及缩合型硅酮系材料进行说明。

[0354] 加成型硅酮系材料是指聚硅氧烷链通过有机加成键交联得到的物质。作为代表性物质,可以举出例如乙烯基硅烷和羟基硅烷在Pt催化剂等加成型催化剂的存在下反应得到的在交联点具有Si-C-C-Si键的化合物等。这些可以使用市售品,例如作为加成聚合固化型的具体商品名,可以举出信越化学工业社制造的“LPS-1400”“LPS-2410”“LPS-3400”等。

[0355] 另一方面,缩合型硅酮系材料例如可以举出烷基烷氧基硅烷经水解·缩聚得到的在交联点具有Si-O-Si键的化合物。

[0356] 具体地说,可以举出下述通式(ii)和/或(iii)表示的化合物和/或其低聚物经水解·缩聚得到的缩聚物。



[0358] (式(ii)中, $M$ 表示选自硅、铝、镓以及钛的至少一种元素, $X$ 表示水解性基团, $Y^1$ 表示1价的有机基团, $m$ 表示用于表示 $M$ 的价数的1以上的整数, $n$ 表示用于表示 $X$ 基团的数量1以上的整数。并且 $m \geq n$ 。)



[0360] (式(iii)中, $M$ 表示选自硅、铝、镓以及钛的至少一种元素, $X$ 表示水解性基团, $Y^1$ 表示1价的有机基团, $Y^2$ 表示 $u$ 价的有机基团, $s$ 表示用于表示 $M$ 的价数的1以上的整数,

t 表示 1 以上 s-1 以下的整数, u 表示 2 以上的整数。)

[0361] 并且,还可使缩合型硅酮系材料含有固化催化剂。作为该固化催化剂,可以优选使用例如金属螯合物等。金属螯合物优选含有 Ti、Ta、Zr 中的任意的 1 个以上,更优选含有 Zr。此外,固化催化剂可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0362] 作为这样的缩合型硅酮系材料,优选例如日本特愿 2006-47274 号~47277 号说明书和日本特愿 2006-176468 号说明书中记载的半导体发光器件用部件。

[0363] 下面对缩合型硅酮系材料中特别优选的材料进行说明。

[0364] 硅酮系材料通常存在与半导体发光元件、用于配置元件的基板、外壳等的粘结性弱的问题,作为密合性高的硅酮系材料,特别优选具有下述特征(1)~(3)中 1 个以上的特征的缩合型硅酮系材料。

[0365] (1) 硅含量为 20 重量%以上。

[0366] (2) 通过后面详细说明的方法测定的固体 Si-核磁共振(NMR)光谱中,具有至少一个下述(a)和/或(b)的由 Si 形成的峰。

[0367] (a) 以四甲氧基硅烷为基准,峰顶的位置位于化学位移 -40ppm 以上、0ppm 以下的区域,峰的半峰宽为 0.3ppm~3.0ppm 的峰。

[0368] (b) 以四甲氧基硅烷为基准,峰顶的位置位于化学位移 -80ppm 以上、小于 -40ppm 的区域,峰的半峰宽为 0.3ppm~5.0ppm 的峰。

[0369] (3) 硅烷醇含量为 0.1 重量%~10 重量%。

[0370] 本发明中,优选具有上述特征(1)~(3)中的特征(1)的硅酮系材料,更优选具有上述特征(1)和(2)的硅酮系材料,特别优选具有上述特征(1)~(3)的全部特征的硅酮系材料。

[0371] 下面对上述特征(1)~(3)进行说明。

[0372] <2-2-1. 特征(1)(硅含量)>

[0373] 现有的硅酮系材料的基本骨架是以碳-碳和碳-氧键作为基本骨架的环氧树脂等有机树脂,与此相对,本发明的硅酮系材料的基本骨架是与玻璃(硅酸盐玻璃)等相同的无机质硅氧烷键。由下述表 2 的化学键的比较表可知,该硅氧烷键作为硅酮系材料具有优异的下述特征。

[0374] (I) 键能大,不易发生热分解·光分解,所以耐光性良好。

[0375] (II) 有一些电极化。

[0376] (III) 链状结构的自由度大,能形成富于柔性的结构,并且硅氧烷键中心可自由旋转。

[0377] (IV) 氧化度大,不被进一步氧化。

[0378] (V) 富于电绝缘性。

[0379] 表 2 化学键比较表

键	键距 (Å)	键能 (kcal/mol)	键角 (°)
[0380] Si-C-Si	1.64	108	130~160
C-O-C	1.43	86	110
C-C-C	1.54	85	109

[0381] 由于这些特征可知,以硅氧烷键 3 维且高交联度结合的骨架形成的硅酮系的硅酮

系材料接近玻璃或岩石等无机质,能形成富于耐热性·耐光性的保护膜。特别是以甲基作为取代基的硅酮系材料,由于其在紫外区域不具有吸收,所以不易发生光分解,耐光性优异。

[0382] 本发明优选的硅酮系材料的硅含量通常为 20 重量%以上,其中优选为 25 重量%以上,更优选为 30 重量%以上。另一方面,由于仅由  $\text{SiO}_2$  构成的玻璃的硅含量为 47 重量%,所以其上限通常为 47 重量%以下。

[0383] 此外,对于硅酮系材料的硅含量,可以使用例如以下的方法进行诱导结合高频等离子分光(inductively coupled plasma spectrometry:以下为了方便起见,简称为“ICP”),基于其结果计算出硅酮系材料的硅含量。

[0384] { 硅含量的测定 }

[0385] 将硅酮系材料置于铂坩锅中,在大气中于 450℃保持 1 小时,接下来在 750℃保持 1 小时,在 950℃保持 1.5 小时,进行烧制,除去碳成分后,在少量所得到的残渣中加入 10 倍以上量的碳酸钠,用喷灯加热,使其熔融,将其冷却后加入去离子水,进一步用盐酸将 pH 调整到中性程度,同时进行定容使硅为数 ppm 左右的程度,进行 ICP 分析。

[0386] <2-2-2. 特征 (2) (固体 Si-NMR 光谱)>

[0387] 测定本发明优选的硅酮系材料的固体 Si-NMR 光谱时,在有机基团的碳原子直接结合的硅原子形成的上述 (a) 和 / 或 (b) 的峰区域观测到至少 1 个、优选多个峰。

[0388] 按化学位移进行整理时,本发明优选的硅酮系材料中,(a) 所述的峰的半峰宽由于分子运动约束小,所以其全部比后述的 (b) 所述的峰的半峰宽小,(a) 所述的峰的半峰宽通常为 3.0ppm 以下,优选为 2.0ppm 以下,且通常为 0.3ppm 以上。

[0389] 另一方面,(b) 所述的峰的半峰宽通常为 5.0ppm 以下,优选为 4.0ppm 以下,且通常 0.3ppm 以上,优选为 0.4ppm 以上。

[0390] 上述的化学位移区域观测到的峰的半峰宽过大时,分子运动的约束大而成为变形大的状态,容易产生裂纹,有时形成耐热·耐候耐久性差的部件。例如,在较多地使用四官能硅烷的情况和在干燥工序中进行快速干燥而蓄积了大的内部应力的状态等,半峰宽范围大于上述的范围。

[0391] 另外,峰的半峰宽过小时,在该环境存在的 Si 原子变得与硅氧烷交联无关,存在三官能硅烷以未交联状态残留的例子等形成了耐热·耐候耐久性比以硅氧烷键主体形成的物质差的部件的情况。

[0392] 但是,对于在大量的有机成分中含有少量的 Si 成分的硅酮系材料,即使在 -80ppm 以上观察到上述半峰宽范围的峰,有时也不能得到良好的耐热·耐光性和涂布性能。

[0393] 对于本发明优选的硅酮系材料的化学位移的值,可以使用例如以下的方法进行固体 Si-NMR 测定,基于其结果计算出该化学位移值。另外,对于测定数据的解析(半峰宽、硅烷醇量解析),可通过利用例如高斯函数、洛仑兹函数的波形分离解析等将各峰分割分离的方法进行解析。

[0394] { 固体 Si-NMR 光谱测定和硅烷醇含量的计算 }

[0395] 在对硅酮系材料进行固体 Si-NMR 光谱测定的情况下,在以下的条件进行固体 Si-NMR 光谱测定和波形分离解析。并且,根据所得到的波形数据,对硅酮系材料求出各个峰的半峰宽。并且,根据硅烷醇形成的峰的面积与总的峰面积的比例,求出全部硅原子中形成

硅烷醇的硅原子的比例(%)，通过与另外分析得到的硅含量相比较，求出硅烷醇含量。

[0396] {装置条件}

[0397] 装置:Chemagnetics 社 Infinity CMX-400 核磁共振分光装置

[0398]  $^{29}\text{Si}$  共振频率:79.436MHz

[0399] 探针:7.5mm $\phi$  CP/MAS 用探针

[0400] 测定温度:室温

[0401] 试样转速:4kHz

[0402] 测定法:单脉冲法

[0403]  $^1\text{H}$  去偶合频率:50kHz

[0404]  $^{29}\text{Si}$  触发角:90°

[0405]  $^{29}\text{Si}90^\circ$  脉冲宽:5.0  $\mu\text{s}$

[0406] 反复时间:600s

[0407] 积分次数:128 次

[0408] 观测宽:30kHz

[0409] 扩张因子:20Hz

[0410] 标准样品:四甲氧基硅烷

[0411] 对于硅酮系材料,取 512 点作为测定数据,零填充到 8192 点进行傅利叶变换。

[0412] {波形分离解析法}

[0413] 对于傅利叶变换后的光谱的各峰,将利用洛仑兹波形和高斯波形或两者的混合作成的峰形状的中心位置、高度、半峰宽作为可变参数,利用非线性最小二乘法进行最佳化计算。

[0414] 此外,峰的鉴定参考 AICHE Journal, 44(5), p. 1141, 1998 年等。

[0415] <2-2-3. 特征(3)(硅烷醇含量)>

[0416] 本发明优选的硅酮系材料的硅烷醇含量通常为 0.1 重量%以上,优选为 0.3 重量%以上,且通常为 10 重量%以下,优选为 8 重量%以下,进一步优选为 5 重量%以下。通过降低硅烷醇含量,硅烷醇系材料具有经时变化少、长期的性能稳定性优异、吸湿·透湿性均低的优异的性能。但是,由于完全不含硅烷醇的部件的密合性差,所以在硅烷醇含量方面存在上述的最佳范围。

[0417] 此外,硅酮系材料的硅烷醇含量可以如下计算:使用例如上述<2-2-2. 特征(2)(固体 Si-NMR 光谱)>中{固体 Si-NMR 光谱测定和硅烷醇含量的计算}项说明的方法进行固体 Si-NMR 光谱测定,根据硅烷醇形成的峰面积与全部峰面积的比例求出全部硅原子中形成硅烷醇的硅原子的比例(%),通过与另外分析得到的硅含量进行比较,计算出硅酮系材料的硅烷醇含量。

[0418] 并且,本发明优选的硅酮系材料由于含有适当量的硅烷醇,所以通常硅烷醇与存在于器件表面的极性部分形成氢键,表现出密合性。作为极性部分,可以举出例如羟基、金属-氧-金属(metalloxane)键的氧等。

[0419] 并且,本发明优选的硅酮系材料通常在适当的催化剂的存在下进行加热时发生脱水缩合而与器件表面的羟基之间形成共价键,从而能够表现出更强的密合性。

[0420] 另一方面,硅烷醇过多时,体系内粘度增加而难以进行涂布,或者活性增高,因加

热而在低沸成分挥发前就发生了固化,因此产生发泡或者产生内部应力的增大,有时引起裂纹等的产生。

[0421] [2-3. 液体介质的含量]

[0422] 只要不明显损害本发明的效果,液体介质的含量是任意的,但相对于本发明的含荧光体的组合物的总量,其通常为 50 重量%以上,优选为 75 重量%以上,并且通常为 99 重量%以下,优选为 95 重量%以下。液体介质的量多的情况下,虽然不会引起特别的问题,但是在制成半导体发光装置的情况下,为了得到所期望的色度坐标、演色指数、发光效率等,通常优选以上述那样的配合比例使用液体介质。另一方面,液体介质过少时,没有流动性,所以存在处理变得困难的可能性。

[0423] 液体介质在本发明的含荧光体的组合物中主要起到粘合剂的作用。液体介质可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。例如,基于耐热性、耐光性等目的使用含硅化合物的情况下,可以在不损害该含硅化合物的耐久性的程度含有环氧树脂等其他热固性树脂。这种情况下,其他热固性树脂的含量优选设定为:相对于作为粘合剂的液体介质的总量,通常为 25 重量%以下,优选为 10 重量%以下。

[0424] [2-4. 其他的成分]

[0425] 此外,在不明显损害本发明的效果的前提下,除了荧光体和液体介质以外,还可以使本发明的含荧光体的组合物中含有其他成分。并且,其他成分可以仅使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0426] [3. 发光装置]

[0427] 本发明的发光装置(下文中,为了方便起见称为“发光装置”)是具有第 1 发光体(激发光源)和在该第 1 发光体发出的光的照射下发出可见光的第 2 发光体的发光装置,并且对于该第 2 发光体,其含有至少一种以上的上述的[1. 荧光体]项记载的本发明的荧光体作为第 1 荧光体。

[0428] 作为本发明的荧光体,其为上述的特定特性荧光体和/或特定组成荧光体,通常使用在来自激发光源的光的照射下发出绿色区域的荧光的荧光体(以下有时称作“本发明的绿色荧光体”)。具体地说,本发明的绿色荧光体优选在 510nm ~ 542nm 的范围具有发光峰的荧光体。本发明的绿色荧光体可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0429] 通过使用本发明的绿色荧光体,本发明的发光装置对在近紫外到蓝色区域具有发光的激发光源(第 1 发光体)表现出高的发光效率,进而,在用于液晶显示器用光源等白色发光装置的情况下,在显示器的色再现范围宽这一点上,本发明的发光装置是优异的发光装置。

[0430] 此外,即使本发明的绿色荧光体仅属于特定组成荧光体的情况下,也优选其发光色基于 JIS Z8701 的 CIE 色度坐标  $x$  和  $y$  的值满足以下规定。

[0431] 即,本发明的绿色荧光体的 CIE 色度坐标  $x$  的值优选为下述范围:通常为 0.210 以上,优选为 0.240 以上,更优选为 0.263 以上,且通常为 0.330 以下,优选为 0.310 以下,更优选为 0.300 以下。

[0432] 并且,本发明的绿色荧光体的 CIE 色度坐标  $y$  的值优选为下述范围:通常为 0.480 以上,优选为 0.490 以上,更优选为 0.495 以上,且通常为 0.670 以下,优选为 0.660 以下,

更优选为 0.655 以下。

[0433] 由于 CIE 色度坐标  $x$  和  $y$  的值满足上述的范围,所以得到了合成白色光时色再现范围变宽的优点。

[0434] 另外,即使本发明的绿色荧光体仅属于特定特性荧光体的情况下,也优选其重量中直径为下述范围:通常为  $10\mu\text{m}$  以上、特别是  $15\mu\text{m}$  以上,且通常为  $30\mu\text{m}$  以下、特别是  $20\mu\text{m}$  以下。重量中直径过小时,辉度发生降低,荧光体颗粒存在发生凝集的趋势。另一方面,重量中直径过大时,存在产生涂布斑或分配器 (dispenser) 等阻塞的趋势。

[0435] 此外,作为荧光体的发光光谱、色度坐标值、其他各物性值的测定方法,可以采用与上述 [1. 荧光体] 项的记载相同的方法。

[0436] 并且,作为本发明的发光装置中使用的本发明的绿色荧光体的优选的具体例,可以举出上述的 [1. 荧光体] 项记载的本发明的荧光体、后述的 [实施例] 项的各实施例中使用的荧光体。

[0437] 本发明的发光装置具有第 1 发光体 (激发光源),并且至少使用本发明的荧光体作为第 2 发光体,此外对其构成没有限制,可以任意采用公知的装置构成。对于装置构成的具体例将在后面详细说明。

[0438] 作为本发明的发光装置的发光光谱中的绿色区域的发光峰,优选在  $515\text{nm} \sim 535\text{nm}$  的波长范围具有发光峰。

[0439] 此外,发光装置的发光光谱可以在保持在气温  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  的室内使用海洋光学社制造的色·照度测定软件和 USB2000 系列分光器 (积分球规格) 并通  $20\text{mA}$  的电来进行测定。根据该发光光谱的  $380\text{nm} \sim 780\text{nm}$  的波长范围的数据,可以计算出 JIS Z8701 规定的 XYZ 色度系统中作为色度坐标的色度值 ( $x, y, z$ )。这种情况下,  $x+y+z = 1$  的关系式成立。本说明书中,有时将上述 XYZ 色度系统称作 XY 色度系统,并且通常用 ( $x, y$ ) 进行表示。

[0440] 特别是作为白色发光装置的情况下,本发明的发光装置还具有其 NTSC 比高的特征。具体地说,本发明的发光装置的 NTSC 比 (%) 通常为 70 以上,优选为 72 以上,更优选为 74 以上。另外,NTSC 比的数值越高,越是优选的,理论上其为 150 以下。

[0441] 此外,NTSC 比的测定方法如下。

[0442] 在作为日本的彩色 TV 的标准的 NTSC 方式中,将作为基准的 R、G、B 色度点以 CIE 色度坐标上的点 ( $x, y$ ) 如下地进行规定。

[0443] R(0.67, 0.33)、G(0.21, 0.71)、B(0.14, 0.08)

[0444] 将由该 RGB3 点形成的三角形的面积设为 100 时,测定以用于计算的显示器的 R、G、B 形成的三角形的面积,具体地说,以用于计算的显示器发出单色 RGB 光,测定色度 ( $x, y$ ),用在 CIE 色度图上描点得到的三角形的面积除以 NTSC 的标准三角形的面积,将得到的值乘以 100 后的值定义为 NTSC 比 (%)。

[0445] 并且,发光效率是根据使用上述的发光装置测定的发光光谱的结果求出总光通量后将该流明 (lm) 值除以消耗电功率 (W) 来求出的。消耗电功率是在通  $20\text{mA}$  的通电的状态使用 Fluke 社的 True RMS Multimeters Model 187&189 测定电压后以电流值和电压值的积求得的。

[0446] 本发明的发光装置中,特别是作为白色发光装置,具体可如下得到,使用后述的激发光源作为第 1 发光体,除了上述那样的绿色荧光体之外,还任意地组合后述那样的发出



红色荧光的荧光体（以下为了方便起见，将其称作“红色荧光体”）、发出蓝色荧光的荧光体（以下为了方便起见，将其称作“蓝色荧光体”）、发出黄色荧光的荧光体（以下为了方便起见，将其称作“黄色荧光体”）等公知的荧光体，制成公知的装置构成，由此得到本发明的白色发光装置。

[0447] 此处，该白色发光装置的白色包括 JIS Z 8701 规定的（黄）白、（绿）白、（蓝）白、（紫）白和白中的全部，其中优选白。

[0448] [3-1. 发光装置的构成（发光体）]

[0449] （第 1 发光体）

[0450] 本发明的发光装置中的第 1 发光体是发出激发后述的第 2 发光体的光的发光体。

[0451] 第 1 发光体的发光波长只要与后述的第 2 发光体的吸收波长重复，则没有特别限制，可以使用范围宽的发光波长区域的发光体。通常使用在紫外区域到蓝色区域具有发光波长的发光体，特别优选使用近紫外区域到蓝色区域具有发光波长的发光体。

[0452] 作为第 1 发光体的发光波长的具体数值，通常优选为 200nm 以上。其中，使用近紫外光作为激发光的情况下，优选使用具有通常 300nm 以上、优选 330nm 以上、更优选 360nm 以上且通常为 420nm 以下的峰发光波长的发光体。并且，使用蓝色光作为激发光的情况下，优选使用具有通常 420nm 以上、优选 430nm 以上且通常为 500nm 以下、优选 480nm 以下的峰发光波长的发光体。这些均是从发光装置的色纯度的角度出发的。

[0453] 作为第 1 发光体，通常使用半导体发光元件，具体地说，可以使用发光 LED、半导体激光二极管（semiconductor laser diode。以下为了方便起见将其简称为“LD”）等。此外，作为可以作为第 1 发光体使用的发光体，可以举出例如有机电致发光元件、无机电致发光元件等。但是，可以作为第 1 发光体使用的发光体并不限于本说明书例示的发光体。

[0454] 其中，作为第 1 发光体，优选使用了 GaN 系化合物半导体的 GaN 系 LED、LD。其原因是，与发出该区域的光的 SiC 系 LED 等相比，GaN 系 LED、LD 的发光功率、外部量子效率格外地大，通过与上述荧光体组合，能以非常低的电功率得到非常明亮的发光。例如，对于 20mA 的电流负荷，通常 GaN 系 LED、LD 具有 SiC 系的 100 倍以上的发光强度。GaN 系 LED、LD 中，优选具有  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$  发光层、GaN 发光层或  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  发光层的 GaN 系 LED、LD。GaN 系 LED 中，具有这些之中的  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  发光层的 LED 的发光强度非常强，所以是特别优选的，GaN 系 LED 中， $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  层与 GaN 层的多重量子阱结构的 LED 的发光强度非常强，所以是特别优选的。

[0455] 此外，上述中，X+Y 的值通常为 0.8 ~ 1.2 的范围的值。GaN 系 LED 中，在这些发光层中掺杂了 Zn、Si 或者没有掺杂剂的 LED 在调整发光特性方面是优选的。

[0456] GaN 系 LED 以这些发光层、p 层、n 层、电极以及基板为基本构成条件，且具有发光层被 n 型和 p 型的  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$  层、GaN 层或者  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$  层等夹在中间的异质结构时，其发光效率高，所以是优选的，并且，异质结构是量子阱结构时，其发光效率更高，所以是更优选的。

[0457] 此外，第 1 发光体可以仅使用 1 个，也可以将 2 个以上以任意组合和比例合用。

[0458] （第 2 发光体）

[0459] 本发明的发光装置中的第 2 发光体是在来自上述第 1 发光体的光的照射下发出可见光的发光体，该第 2 发光体在含有上述的本发明的荧光体（绿色荧光体）作为第 1 荧光体的同时，对应其用途等，适当含有后述的第 2 荧光体（红色荧光体、蓝色荧光体、橙色荧光体等）。另外，例如第 2 发光体通过将第 1 和第 2 荧光体分散到密封材料中来构成。

[0460] 对于上述第 2 发光体中使用的本发明的荧光体以外的荧光体的组成没有特别限制,可以举出在作为结晶母体的以  $Y_2O_3$ 、 $YVO_4$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Sr_2SiO_4$  等为代表的金属氧化物、以  $Sr_2Si_3N_8$  等为代表的金属氮化物、以  $Ca_5(PO_4)_3Cl$  等为代表的磷酸盐和以  $ZnS$ 、 $SrS$ 、 $CaS$  等为代表的硫化物、以  $Y_2O_2S$ 、 $La_2O_2S$  等为代表的氧硫化物等中组合  $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Pm$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$  等稀土金属的离子、 $Ag$ 、 $Cu$ 、 $Au$ 、 $Al$ 、 $Mn$ 、 $Sb$  等金属的离子作为活化元素或共活化元素而形成的荧光体。

[0461] 作为结晶母体的优选的实例,可以举出例如,  $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 $SrS$ 、 $ZnS$  等硫化物;  $Y_2O_2S$  等氧硫化物;  $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 、 $YAlO_3$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)(Mg, Zn, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot Al_2O_3$ 、 $BaAl_2Si_2O_8$ 、 $SrAl_2O_4$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$  等铝酸盐;  $Y_2SiO_5$ 、 $Zn_2SiO_4$  等硅酸盐;  $SnO_2$ 、 $Y_2O_3$  等氧化物;  $GdMgB_5O_{10}$ 、 $(Y, Gd)BO_3$  等硼酸盐;  $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$  等卤磷酸盐;  $Sr_2P_2O_7$ 、 $(La, Ce)PO_4$  等磷酸盐等。

[0462] 但是,对元素组成没有特别限制,上述结晶母体和活化元素或共活化元素的一部分可以换成同族的元素,所得到的荧光体只要是吸收近紫外到可见区域的光转而发出可见光的荧光体,就可以使用。

[0463] 具体地说,作为荧光体,可以使用下述举出的荧光体,这些荧光体只不过是用于举例,本发明可以使用的荧光体并不限于这些。此外,以下的例示中,如上所述,对仅结构的一部分不同的荧光体进行了适当省略来表示。

[0464] (第 1 荧光体)

[0465] 本发明的发光装置中的第 2 发光体至少含有上述的本发明的荧光体作为第 1 荧光体。本发明的荧光体可以单独使用任意一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。另外,作为第 1 荧光体,除了本发明的荧光体以外,还可以使用发出与本发明的荧光体同色的荧光的荧光体(同色合用荧光体)。通常,本发明的荧光体是绿色荧光体,所以作为第 1 荧光体,可以与本发明的荧光体一起使用其他种类的绿色荧光体。

[0466] 作为该绿色荧光体,可以使用不明显损害本发明的效果的任意的荧光体。

[0467] 作为该绿色荧光体,具体地说可以举出例如由具有破裂面的破裂颗粒构成且进行绿色区域发光的以  $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2:Eu$  表示的铈活化碱土硅氧氮化物系荧光体等。

[0468] 并且,作为其他绿色荧光体,还可以使用  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu$  等  $Eu$  活化铝酸盐荧光体;  $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8:Eu$ 、 $(Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu$ 、 $(Ba, Ca, Sr, Mg)_9(Sc, Y, Lu, Gd)_2(Si, Ge)_6O_{24}:Eu$  等  $Eu$  活化硅酸盐荧光体;  $Y_2SiO_5:Ce, Tb$  等  $Ce, Tb$  活化硅酸盐荧光体;  $Sr_2P_2O_7-Sr_2B_2O_5:Eu$  等  $Eu$  活化硼磷酸盐荧光体;  $Sr_2Si_3O_8-2SrCl_2:Eu$  等  $Eu$  活化卤硅酸盐荧光体;  $Zn_2SiO_4:Mn$  等  $Mn$  活化硅酸盐荧光体;  $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$  等  $Tb$  活化铝酸盐荧光体;  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2:Tb$ 、 $La_3Ga_5SiO_{14}:Tb$  等  $Tb$  活化硅酸盐荧光体;  $(Sr, Ba, Ca)Ga_2S_4:Eu, Tb, Sm$  等  $Eu, Tb, Sm$  活化硫代镓酸盐荧光体;  $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Ga, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$  等  $Ce$  活化铝酸盐荧光体;  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 、 $Ca_3(Sc, Mg, Na, Li)_2Si_3O_{12}:Ce$  等  $Ce$  活化硅酸盐荧光体;  $CaSc_2O_4:Ce$  等  $Ce$  活化氧化物荧光体;  $Eu$  活化  $\beta$  赛隆等  $Eu$  活化氧氮化物荧光体;  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$  等  $Eu, Mn$  活化铝酸盐荧光体;  $SrAl_2O_4:Eu$  等  $Eu$  活化铝酸盐荧光体;  $(La, Gd, Y)_2O_2S:Tb$  等  $Tb$  活化氧硫化物荧光体;  $LaPO_4:Ce, Tb$  等  $Ce, Tb$  活化磷酸盐荧光体;  $ZnS:Cu, Al$ 、 $ZnS:Cu, Au, Al$  等硫化物

荧光体；(Y, Ga, Lu, Sc, La)BO<sub>3</sub>:Ce, Tb、Na<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce, Tb、(Ba, Sr)<sub>2</sub>(Ca, Mg, Zn)B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:K, Ce, Tb 等 Ce, Tb 活化硼酸盐荧光体；Ca<sub>8</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu, Mn 等 Eu, Mn 活化卤硅酸盐荧光体；(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 等 Eu 活化硫代铝酸盐荧光体、硫代镓酸盐荧光体；(Ca, Sr)<sub>8</sub>(Mg, Zn)(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu, Mn 等 Eu, Mn 活化卤硅酸盐荧光体；M<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>:Eu、M<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu（其中，M 表示碱土金属元素）等 Eu 活化氧氮化物荧光体等。

[0469] 并且，作为绿色荧光体，还可以使用吡啶-邻苯二甲酰亚胺缩合衍生物、苯并噁嗪酮系、喹唑啉酮系、香豆素系、喹啉酮系、萘二甲酰亚胺系等荧光色素、铽络合物等有机荧光体。

[0470] 以上例示的绿色荧光体可以单独使用任意一种，也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0471] 本发明的发光装置使用的第 1 荧光体的发光峰波长  $\lambda_p$ (nm) 优选为下述范围：通常大于 500nm、特别是 510nm 以上、尤其是 515nm 以上且通常为 550nm 以下、特别是 542nm 以下、尤其是 535nm 以下。该发光峰波长  $\lambda_p$  过短时，趋于泛蓝，另一方面，该发光峰波长  $\lambda_p$  过长时，趋于泛黄，均存在作为绿色光的特性降低的情况。

[0472] 并且，本发明的发光装置使用的第 1 荧光体优选上述的发光光谱中的发光峰半峰宽 (full width at half maximum。以下为了方便起见简称为“FWHM”) 为下述范围：通常为 10nm 以上、优选为 20nm 以上、更优选为 25nm 以上，且通常为 85nm 以下、特别是 75nm 以下、尤其是 70nm 以下。该半峰宽 FWHM 过狭时，有时发光强度降低，该半峰宽过宽时，有时色纯度降低。

[0473] (第 2 荧光体)

[0474] 本发明的发光装置中的第 2 发光体根据其用途还可以含有上述的第 1 荧光体以外的荧光体（即第 2 荧光体）。该第 2 荧光体是发光波长与第 1 荧光体不同的荧光体。通常，这些第 2 荧光体被用于调整第 2 发光体的发光的色调，所以作为第 2 荧光体，大多使用发出与第 1 荧光体不同色的荧光的荧光体。如上所述，通常使用绿色荧光体作为第 1 荧光体，所以使用例如橙色~红色荧光体、蓝色荧光体、黄色荧光体等绿色荧光体以外的荧光体作为第 2 荧光体。

[0475] 本发明的发光装置使用的第 2 荧光体的重量中值径优选为下述范围：通常为 10  $\mu$ m 以上、特别是 12  $\mu$ m 以上，且通常为 30  $\mu$ m 以下、特别是 25  $\mu$ m 以下。重量中值径过小时，辉度降低，存在荧光体颗粒发生凝集的趋势。另一方面，重量中值径过大时，存在产生涂布斑、分配器 (dispenser) 等阻塞的趋势。

[0476] (橙色~红色荧光体)

[0477] 使用橙色~红色荧光体作为第 2 荧光体的情况下，只要不明显损害本发明的效果，可以使用任意的橙色~红色荧光体。此时，橙色~红色荧光体的发光峰波长适宜在下述波长范围：通常为 570nm 以上，优选为 580nm 以上，更优选为 585nm 以上，且通常为 780nm 以下，优选为 700nm 以下，更优选为 680nm 以下。

[0478] 作为这样的橙色~红色荧光体，例如可以举出由具有红色破裂面的破裂颗粒构成且进行红色区域发光的以 (Mg, Ca, Sr, Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu 表示的钇活化碱土硅氮化物系荧光体、由具有大致球形作为规则的结晶成长形状的成长颗粒构成且进行红色区域发光的以 (Y, La, Gd, Lu)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu 表示的钇活化稀土氧硫化物系荧光体等。

[0479] 另外,日本特开 2004-300247 号公报所记载的荧光体也可用于本发明,所述荧光体属于含有氧氮化物和 / 或氧硫化物(所述氧氮化物和 / 或氧硫化物含有选自 Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W 以及 Mo 组成的组中的至少一种元素)的荧光体,并且其含有具有 Al 元素的一部分或全部被 Ga 元素取代的  $\alpha$ -赛隆( $\alpha$ -sialon)结构的氧氮化物。值得注意的是,这些荧光体是含有氧氮化物和 / 或氧硫化物的荧光体。

[0480] 并且,此外作为红色荧光体,还可以使用  $(La, Y)_2O_2S:Eu$  等 Eu 活化氧硫化物荧光体; $Y(V, P)O_4:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$  等 Eu 活化氧化物荧光体; $(Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $Mn$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4:Eu$ 、 $Mn$  等 Eu、 $Mn$  活化硅酸盐荧光体; $LiW_2O_8:Eu$ 、 $LiW_2O_8:Eu$ 、 $Sm$ 、 $Eu_2W_2O_9$ 、 $Eu_2W_2O_9:Nb$ 、 $Eu_2W_2O_9:Sm$  等 Eu 活化钨酸盐荧光体; $(Ca, Sr)S:Eu$  等 Eu 活化硫化物荧光体; $YAlO_3:Eu$  等 Eu 活化铝酸盐荧光体; $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2:Eu$ 、 $LiY_9(SiO_4)_6O_2:Eu$ 、 $(Sr, Ba, Ca)_3SiO_5:Eu$ 、 $Sr_2BaSiO_5:Eu$  等 Eu 活化硅酸盐荧光体; $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Tb, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$  等 Ce 活化铝酸盐荧光体; $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$  等 Eu 活化氧化物、氮化物或氧氮化物荧光体; $(Mg, Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$  等 Ce 活化氧化物、氮化物或氧氮化物荧光体; $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$ 、 $Mn$  等 Eu、 $Mn$  活化卤磷酸盐荧光体; $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$ 、 $Mn$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_3(Zn, Mg)Si_2O_8:Eu$ 、 $Mn$  等 Eu、 $Mn$  活化硅酸盐荧光体; $3 \cdot 5MgO \cdot 0 \cdot 5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$  等 Mn 活化锗酸盐荧光体;Eu 活化  $\alpha$ -赛隆等 Eu 活化氧氮化物荧光体; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu$ 、 $Bi$  等 Eu、 $Bi$  活化氧化物荧光体; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu$ 、 $Bi$  等 Eu、 $Bi$  活化氧硫化物荧光体; $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu$ 、 $Bi$  等 Eu、 $Bi$  活化钒酸盐荧光体; $SrY_2S_4:Eu$ 、 $Ce$  等 Eu、 $Ce$  活化硫化物荧光体; $CaLa_2S_4:Ce$  等 Ce 活化硫化物荧光体; $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7:Eu$ 、 $Mn$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu$ 、 $Mn$  等 Eu、 $Mn$  活化磷酸盐荧光体; $(Y, Lu)_2WO_6:Eu$ 、 $Mo$  等 Eu、 $Mo$  活化钨酸盐荧光体; $(Ba, Sr, Ca)_xSi_yN_z:Eu$ 、 $Ce$  (其中,  $x$ 、 $y$ 、 $z$  表示 1 以上的整数。)等 Eu、 $Ce$  活化氮化物荧光体; $(Ca, Sr, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6(F, Cl, Br, OH):Eu$ 、 $Mn$  等 Eu、 $Mn$  活化卤磷酸盐荧光体; $((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x-y}Sc_xCe_y)_2(Ca, Mg)_{1-r}(Mg, Zn)_{2+r}Si_{z-q}Ge_qO_{12+\delta}$  等 Ce 活化硅酸盐荧光体等。

[0481] 作为红色荧光体,还可以使用由以  $\beta$ -二酮酸酯、 $\beta$ -二酮、芳香族羧酸或布朗斯台德酸等阴离子作为配位体的稀土元素离子络合物构成的红色有机荧光体、二萘嵌苯系颜料(例如二苯并  $\{[f, f']-4, 4', 7, 7'-四苯基\}$  二萘并  $[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]$  二萘嵌苯)、蒽醌系颜料、色淀系颜料、偶氮系颜料、喹吡啶酮系颜料、蒽系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、酞菁系颜料、三苯甲烷系碱性染料、阴丹酮系颜料、靛酚系颜料、花青系颜料、二噁嗪系颜料。

[0482] 上述物质中,作为红色荧光体,优选含有  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$ 、 $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 、 $(Ca, Sr)S:Eu$ 、 $(La, Y)_2O_2S:Eu$  或 Eu 络合物,更优选的是含有  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si(N, O)_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)AlSi(N, O)_3:Ce$ 、 $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 、 $(Ca, Sr)S:Eu$  或  $(La, Y)_2O_2S:Eu$  或者 Eu(二苯甲酰基甲烷) $_3 \cdot 1, 10$ -菲咯啉络合物等  $\beta$ -二酮系 Eu 络合物或羧酸系 Eu 络合物,特别优选  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ 、 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$  或  $(La, Y)_2O_2S:Eu$ 。

[0483] 并且,上述示例中,作为橙色荧光体,优选  $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 。

[0484] (蓝色荧光体)

[0485] 使用蓝色荧光体作为第 2 荧光体的情况下,只要不明显损害本发明的效果,可以使用任意的蓝色荧光体。此时,蓝色荧光体的发光峰波长适宜在下述波长范围:通常为 420nm 以上,优选为 430nm 以上,更优选为 440nm 以上,且通常为 490nm 以下,优选为 480nm 以下,更优选为 470nm 以下,进一步优选为 460nm 以下。

[0486] 作为这样的蓝色荧光体,可以举出由具有大致六边形作为规则的结晶成长形状的成长颗粒构成且进行蓝色区域发光的以  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  表示的铕活化钡镁铝酸盐系荧光体、由具有大致球形作为规则的结晶成长形状的成长颗粒构成且进行蓝色区域发光的以  $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}):\text{Eu}$  表示的铕活化卤磷酸钙系荧光体、由具有大致立方体形状作为规则的结晶成长形状的成长颗粒构成且进行蓝色区域发光的以  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$  表示的铕活化碱土氯硼酸盐系荧光体、由具有破裂面的破裂颗粒构成且进行蓝绿色区域发光的以  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  或  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$  表示的铕活化碱土铝酸盐系荧光体等。

[0487] 并且,此外作为蓝色荧光体,还可以使用  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}$  等 Sn 活化磷酸盐荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  或  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}, \text{Sm}, \text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}$  等 Eu 活化铝酸盐荧光体; $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$  等 Ce 活化硫代镓酸盐荧光体; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$  等 Eu, Mn 活化铝酸盐荧光体; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}, \text{Sb}$  等 Eu 活化卤磷酸盐荧光体; $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$  等 Eu 活化硅酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  等 Eu 活化磷酸盐荧光体; $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Al}$  等硫化物荧光体; $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  等 Ce 活化硅酸盐荧光体; $\text{CaWO}_4$  等钨酸盐荧光体; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.8_4\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  等 Eu, Mn 活化硼酸磷酸盐荧光体; $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$  等 Eu 活化卤硅酸盐荧光体; $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$  等 Eu 活化氧氮化物荧光体等。

[0488] 并且,作为蓝色荧光体,例如还可以使用萘二甲酰亚胺系、苯并噁唑系、苯乙烯基系、香豆素系、吡啶啉系、三唑系化合物的荧光色素、铕络合物等有机荧光体等。

[0489] 以上的例示中,作为蓝色荧光体,优选含有  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$  或  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ , 更优选含有  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$  或  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ , 进一步优选含有  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$  或  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 。另外,作为其中的照明用途和显示器用途,特别优选  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$  或  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 。

[0490] (黄色荧光体)

[0491] 使用黄色荧光体作为第 2 荧光体的情况下,只要不明显损害本发明的效果,可以使用任意的黄色荧光体。此时,黄色荧光体的发光峰波长适宜在下述波长范围:通常为 530nm 以上,优选为 540nm 以上,更优选为 550nm 以上,且通常为 620nm 以下,优选为 600nm 以下,更优选为 580nm 以下。

[0492] 作为这样的黄色荧光体,可以举出各种氧化物系、氮化物系、氧氮化物系、硫化物系、氧硫化物系等荧光体。

[0493] 特别可以举出以  $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (此处,RE 表示选自由 Y、Tb、Gd、Lu 以及 Sm 组成的组中的至少一种元素, M 表示选自由 Al、Ga 以及 Sc 组成的组中的至少一种元素)、 $\text{M}^a\text{M}_2^b\text{M}_3^c\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (此处, $\text{M}^a$  表示 2 价的金属元素、 $\text{M}^b$  表示 3 价的金属元素、 $\text{M}^c$  表示 4 价的金属元

素)等表示的具有石榴石结构的石榴石系荧光体;以 $AE_2M^dO_4:Eu$ (此处,AE表示选自由Ba、Sr、Ca、Mg以及Zn组成的组中的至少一种元素, $M^d$ 表示Si和/或Ge)等表示的原硅酸盐系荧光体;这些体系的荧光体的构成元素中的氧的一部分被氮取代了的氧氮化物系荧光体; $AEAlSiN_3:Ce$ (此处,AE表示选自由Ba、Sr、Ca、Mg和Zn组成的组中的至少一种元素)等具有 $CaAlSiN_3$ 结构的氮化物系荧光体等经Ce活化了的荧光体。

[0494] 并且,此外作为黄色荧光体,还可以使用 $CaGa_2S_4:Eu$ 、 $(Ca, Sr)Ga_2S_4:Eu$ 、 $(Ca, Sr)(Ga, Al)_2S_4:Eu$ 等硫化物系荧光体; $Cax(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu$ 等具有 $SiAlON$ 结构的氧氮化物系荧光体等经Eu活化了的荧光体。

[0495] 并且,作为黄色荧光体,还可以使用例如brilliant sulfoflavine FF(染料索引号56205)、碱性黄HG(染料索引号46040)、曙红(染料索引号45380)、罗丹明6G(染料索引号45160)等荧光染料等。

[0496] (第2荧光体的组合)

[0497] 作为上述第2荧光体,可以单独使用一种荧光体,也可以将两种以上的荧光体以任意的组合和比例合用。并且,第1荧光体和第2荧光体的比例在不明显损害本发明的效果的前提下也是任意的。因此,第2荧光体的用量以及用作第2荧光体的荧光体的组合及其比例等根据发光装置的用途等任意设定即可。

[0498] 本发明的发光装置中,是否使用以上说明的第2荧光体(橙色~红色荧光体、蓝色荧光体等)及其种类根据发光装置的用途适宜选择即可。例如,以绿色发光的发光装置的形式构成本发明的发光装置的情况下,仅使用第1荧光体(绿色荧光体)即可,通常无需使用第2荧光体。

[0499] 另一方面,以白色发光的发光装置的形式构成本发明的发光装置的情况下,只需适当组合第1发光体、第1荧光体(绿色荧光体)和第2荧光体以得到所期望的白色光即可。具体地说,以白色发光的发光装置的形式构成本发明的发光装置的情况下的第1发光体、第1荧光体和第2荧光体的优选组合的例子可以举出以下的(i)~(iii)的组合。

[0500] (i) 使用蓝色发光体(蓝色LED等)作为第1发光体,使用绿色荧光体(本发明的荧光体等)作为第1荧光体,使用红色荧光体作为第2荧光体。这种情况下,作为红色荧光体,优选选自由 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$ 组成的组中的一种或两种以上的红色荧光体。

[0501] (ii) 使用近紫外发光体(近紫外LED等)作为第1发光体,使用绿色荧光体(本发明的荧光体等)作为第1荧光体,合用蓝色荧光体和红色荧光体作为第2荧光体。这种情况下,作为蓝色荧光体,优选选自由 $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu$ 和 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_5(PO_4)_3(Cl, F):Eu$ 组成的组中的一种或两种以上的蓝色荧光体。另外,作为红色荧光体,优选选自由 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$ 和 $La_2O_2S:Eu$ 组成的组中的一种或两种以上的红色荧光体。其中,优选组合使用近紫外LED、本发明的荧光体、作为蓝色荧光体的 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 和作为红色荧光体的 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$ 。

[0502] (iii) 使用蓝色发光体(蓝色LED等)作为第1发光体,使用绿色荧光体(本发明的荧光体等)作为第1荧光体,使用橙色荧光体作为第2荧光体。这种情况下,作为橙色荧光体,优选 $(Sr, Ba)_3SiO_5:Eu$ 。

[0503] 并且,本发明的荧光体可以与其他的荧光体混合(此处,混合是指荧光体之间未必混合,但组合了种类不同的荧光体)使用。特别是以上述记载的组合混合荧光体时,得到

了优选的荧光体混合物。此外,对混合的荧光体的种类、其比例没有特别限制。

[0504] (酰亚胺·酰胺法)

[0505] 制造上述的的各种的荧光体时,有时优选通过使用酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物作为原料的特定的制造方法(下文中有时将其称作“酰亚胺·酰胺法”)进行制造。下面对该酰亚胺·酰胺法进行说明。

[0506] 作为酰亚胺·酰胺法的制造对象的荧光体通常是含有 Si、Al、镧系元素以及碱土金属元素组成的组中的至少一种元素的荧光体。其中,优选含有碱土金属元素的氮化物荧光体或氧氮化物荧光体。作为成为酰亚胺·酰胺法的制造对象的荧光体的具体例,可以举出 Eu 活化  $\alpha$  赛隆、Eu 活化  $\beta$  赛隆、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})_2\text{Si}_5(\text{N, O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})\text{Si}(\text{N, O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})\text{AlSi}(\text{N, O})_3:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{EuSi}_9\text{Al}_{19}\text{ON}_{31}$ 、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$  等 Eu 活化氮化物或氧氮化物荧光体、 $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})\text{AlSi}(\text{N, O})_3:\text{Ce}$  等 Ce 活化氮化物或氧氮化物荧光体、 $(\text{Ba, Sr, Ca})_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu, Ce}$  (其中 x、y、z 表示 1 以上的整数) 等 Eu, Ce 活化氮化物荧光体等。

[0507] 酰亚胺·酰胺法的特征在于使用含有构成荧光体的一种或两种以上的元素(例如,碱土金属元素)的酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物作为原料。酰亚胺化合物、酰胺化合物可以购买,也可以以例如后述的方法合成。

[0508] 作为酰亚胺化合物或酰胺化合物所含有的碱土金属元素,优选钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)。其中优选锶(Sr)、钡(Ba)。酰亚胺化合物可以单独含有上述的碱土金属元素之中的一种,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0509] 作为酰亚胺化合物的例子,可以使用各种碱土金属元素的酰亚胺化合物,其中优选 Sr 的酰亚胺化合物(例如  $\text{SrNH}$  等)、Ba 的酰亚胺化合物(例如  $\text{BaNH}$  等)。

[0510] 作为酰胺化合物的例子,可以举出  $\text{Y}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{Ln}^2(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ln}^3(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{M}^1\text{Ln}^2_2(\text{NH}_2)_5$ 、 $\text{M}^1\text{Ln}^3_2(\text{NH}_2)_7$ 、 $\text{M}^1_3\text{Ln}^2_5(\text{NH}_2)_5$ 、 $\text{M}^1_3\text{Ln}^3_6(\text{NH}_2)_6$ 、 $\text{M}^1\text{Al}(\text{NH}_2)_4$ 、 $\text{M}^2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ 、 $\text{M}^2(\text{NH}_2)_2$ 。此外,式中,“ $\text{Ln}^2$ ”表示 2 价的镧系元素,具体表示选自由 Sm、Eu 和 Yb 组成的组中的一种或两种以上的元素;“ $\text{Ln}^3$ ”表示 3 价的镧系元素,具体表示选自由 La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 和 Tm 组成的组中的一种或两种以上的元素;“ $\text{M}^1$ ”表示碱金属元素,具体表示选自由 Li、Na、K、Rb 和 Cs 组成的组中的一种或两种以上的元素;“ $\text{M}^2$ ”表示碱土金属元素,具体表示选自由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 组成的组中的一种或两种以上的元素。这些的定义与该“酰亚胺·酰胺法”项相同。

[0511] 酰亚胺·酰胺法中,可以单独使用一种酰亚胺化合物或酰胺化合物,也可以以任意组合和比例使用两种以上的酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物。

[0512] 对于酰亚胺化合物以及酰胺化合物的制造方法没有限制,下面举出具体例子进行说明。

[0513] 作为含有碱土金属元素的酰亚胺化合物的制造方法,可以举出在氨气氛烧制碱土金属的方法。下面对其条件进行说明。

[0514] 烧制工序通常如下进行,称量作为原料的碱土金属,将其填充到由反应性低材料构成的坩埚或盘等耐热容器中进行烧制,由此进行烧制工序。作为烧制时使用的耐热容器的材质,可以举出氧化铝、石英、氮化硼、碳化硅、氮化硅、氧化镁等陶瓷、铂、钼、钨、钽、铌、铪、铯等金属、或以这些为主成分的合金、碳(石墨)等。此处,石英制造的耐热容器可以用于比较低的温度即 1200℃ 以下的热处理,优选的使用温度范围是 1000℃ 以下。上述的

耐热容器的材质之中,特别优选氧化铝、金属。

[0515] 烧制时的温度通常为 300℃以上,优选为 400℃以上,且通常为 800℃以下,优选为 700℃以下。烧制温度过低时,生成反应进行得不充分,有时不能充分得到酰亚胺化合物,烧制温度过高时,有时生成的酰亚胺化合物发生分解,生成反应活性低的氮化物。

[0516] 烧制时的压力因烧制温度等而不同,所以对其没有特别的限制,通常为 0.01MPa 以上,优选为 0.1MPa 以上,且通常为 200MPa 以下,优选为 100MPa 以下。其中,从成本和操作方面考虑,工业上在大气压~1MPa 左右是简便的,所以是优选的。

[0517] 烧制时的气氛设定为氨气氛。但是,只要在上述烧制温度范围内保持时的气氛为氨气氛即可,对其他的气氛没有特别限制。

[0518] 烧制时间因烧制时的温度、压力等而有所不同,所以对其没有特别限制,通常为 10 分钟以上,优选为 30 分钟以上,且通常为 10 小时以下,优选为 6 小时以下。如果烧制时间过短,则存在生成反应不充分的情况,如果烧制时间过长,则存在浪费烧制能量、制造成本增高的情况。

[0519] 并且,作为含有 Si 的酰亚胺化合物的制造方法,可以采用例如以下的方法。将作为原料的  $\text{SiCl}_4$  在己烷中展开,在该溶液中鼓入氨气,通过使氨气与  $\text{SiCl}_4$  反应,生成  $\text{Si}(\text{NH})_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 。将该溶液在惰性气体气氛中加热,除去  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,由此可以得到  $\text{Si}(\text{NH})_2$ 。

[0520] 作为 Al 的酰胺化合物的制造方法,可以举出例如下述的方法。将作为原料的 Al 金属和碱金属或者将 Al 金属和碱土金属装入不锈钢反应管,冷却到  $-30^\circ\text{C}$ 。接下来,将氨气送入该反应管,使其冷凝为液态氨。其后,关闭该反应管的上端,在  $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$  的温度加热下端,反应约 24 小时,使作为原料的金属溶解于液态氨。反应终止后,去除氨气,取出  $\text{M}^1\text{Al}(\text{NH}_2)_4$  或者  $\text{M}^2\text{Al}(\text{NH}_2)_5$ ,从而得到酰胺化合物。

[0521] 作为 Y 以及镧系元素的酰胺化合物的制造方法,可以举出例如下述的方法。将作为原料的镧系元素的金属或者 Y 金属装入不锈钢反应管,冷却到  $-30^\circ\text{C}$ 。接下来,将氨气送入该反应管,使其冷凝为液态氨。其后,关闭该反应管的上端,在  $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$  的温度加热下端,反应约 24 小时,使作为原料的金属溶解在液态氨中。反应终止后,去除氨气,取出  $\text{Y}(\text{NH}_2)_3$ 、 $\text{Ln}^2(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ln}^3(\text{NH}_2)_3$ ,从而得到酰胺化合物。

[0522] 作为碱金属元素以及碱土金属元素的酰胺化合物的制造方法,可以举出例如下述的方法。将作为原料的碱金属或者碱土金属装入不锈钢反应管,冷却到  $-30^\circ\text{C}$ 。接下来,将氨气送入该反应管,使其冷凝为液态氨。其后,关闭该反应管的上端,在  $80^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$  的温度加热下端,反应约 24 小时,使作为原料的金属溶解于液态氨。反应终止后,去除氨气,取出  $\text{M}^1\text{NH}_2$  或者  $\text{M}^2(\text{NH}_2)_2$ ,从而得到酰胺化合物。

[0523] 接下来,在下文中对使用上述的酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物的荧光体的制造方法进行说明。

[0524] 作为荧光体原料,使用上述的一种或两种以上的酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物并根据需要使用其他的化合物。对于作为荧光体原料的酰亚胺化合物和 / 或酰胺化合物以及其他的化合物的种类、比例,根据作为制造对象的荧光体的组成进行选择即可。

[0525] 除了使用上述的荧光体原料这一点外,酰亚胺·酰胺法的过程与通常的荧光体的制造方法相同。即,称量荧光体原料后进行混合(混合工序),将所得到的混合物在规定的烧制条件烧制(烧制工序),根据需要进行粉碎、清洗、表面处理等,由此制造荧光体。此外,



由于酰亚胺化合物和酰胺化合物对大气中的水分不稳定,所以优选在例如填充了氩气、氮气等惰性气体的手套箱内进行称量、混合等操作。

[0526] 对于混合荧光体原料的方法没有特别限制,作为例子,可以举出下述的(A)干式法和(B)湿式法的方法。由于酰亚胺化合物和/或酰胺化合物对水等极性溶剂不稳定,所以通常使用(A)干式法。

[0527] (A) 将使用锤击式粉碎机、轧制机、球磨机、喷射式粉碎机等干式粉碎机或研钵和研杵等的粉碎与使用螺条混合机、V型混合机、亨舍尔混合机等混合机或研钵和研杵的混合进行组合,对上述的原料进行粉碎混合的干式混合法。

[0528] (B) 在上述的原料中加入水、甲醇、乙醇等溶剂或分散介质,使用粉碎机、研钵和研杵、或者蒸发皿和搅拌棒等进行混合,形成溶液或浆料的状态后,利用喷雾干燥、加热干燥或者自然干燥等进行干燥的湿式混合法。

[0529] 烧制工序通常通过将上述的混合工序得到的混合物填充到由与各荧光体原料的反应性低的材料构成的坩埚或盘等耐热容器中进行烧制来进行。作为烧制时使用的耐热容器的材质,可以举出氧化铝、石英、氮化硼、碳化硅、氮化硅、氧化镁等陶瓷、铂、钼、钨、钽、铌、铯、铯等金属、或以这些物质为主成分的合金、碳(石墨)等。此处,石英制造的耐热容器可以用于在比较低的温度即1200℃以下的热处理,优选的使用温度范围为1000℃以下。上述的耐热容器的材质之中,特别优选氧化铝、金属。

[0530] 烧制时的温度通常为1000℃以上,优选为1200℃以上,且通常为1900℃以下,优选为1800℃以下。如果烧制温度过低,则有时发光特性降低,如果烧制温度过高,则有时不能生成目的荧光体。

[0531] 烧制时的压力因烧制温度等而不同,所以对其没有特别的限制,所述压力通常为0.01MPa以上,优选为0.1MPa以上,并且,通常为200MPa以下,优选为100MPa以下。

[0532] 烧制时间因烧制时的温度、压力等而不同,所以没有特别限制,所述烧制时间通常为10分钟以上,优选为1小时以上,更优选为4小时以上,且通常为24小时以下,优选为8小时以下,更优选为6小时以下。如果烧制时间过短,则存在生成反应不充分的情况,如果烧制时间过长,则存在浪费烧制能量、制造成本增高的情况。

[0533] 对烧制时的气氛没有限制,通常优选氮气(N<sub>2</sub>)气氛、氩气气氛等惰性气氛。

[0534] 通过使用酰亚胺·酰胺法,可以获得提高所得到的荧光体的辉度的效果,所以是优选的。其理由尚不明确,推测其理由如下。

[0535] 即,与现有的荧光体的制法使用的氧化合物(例如SrCO<sub>3</sub>)相比,酰亚胺·酰胺法中用作原料的酰亚胺化合物(例如SrNH)、酰胺化合物的含氧量少,所以认为其作为荧光体原料使用时,降低了所得到的荧光体中的含氧量,同时这样还能够提高荧光体的辉度。

[0536] 并且,作为荧光体原料,还可以使用氮化物(例如Sr<sub>2</sub>N),但由于Sr<sub>2</sub>N等氮化物在空气中不稳定,且N相对于Sr等碱土金属元素的比例低,所以所得到的荧光体处于易于产生结晶缺陷的趋势。与此相对,SrNH等酰亚胺化合物、酰胺化合物中N相对于碱土金属元素的比例高于氮化物的情况,所以认为所得到的荧光体中不易产生结晶缺陷,其结果,荧光体的结晶性提高,得到了提高辉度的效果。

[0537] 另外,酰亚胺化合物、酰胺化合物所含有的氢(H)在烧制中与氧(O)反应,生成了水(H<sub>2</sub>O),所以推测,这样能够进一步降低所得到的荧光体中的氧浓度。

[0538] 通过使用酰亚胺·酰胺法,如上所述,荧光体的氧浓度减少,能够提高所得到的荧光体的结晶性和纯度,因此,推测不仅得到了提高所得到的荧光体的辉度的效果,由于 Eu 等活化元素的周围环境更加均一,所以还能得到荧光体的发光光谱的峰变窄(即发光峰半峰宽变窄)的效果。

[0539] (密封材料)

[0540] 本发明的发光装置中,上述第 1 和 / 或第 2 荧光体通常分散在作为密封材料的液体介质后进行使用。

[0541] 作为该液体介质,可以举出与上述的 [2. 含荧光体的组合物] 项记载的物质相同的物质。

[0542] 并且,为了调整密封部件的折射率,可以使该液体介质含有能够形成具有高折射率的金属氧化物的金属元素。作为提供具有高折射率的金属氧化物的金属元素的例子,可以举出 Si、Al、Zr、Ti、Y、Nb、B 等。这些金属元素可以单独使用,也可以以任意组合和比例合用两种以上。

[0543] 只要不损害密封部件的透明度,对这样的金属元素的存在形态没有特别限定,例如可以形成金属-氧-金属键而形成均匀的玻璃层,或在密封部件中以颗粒状存在。以颗粒状存在的情况下,该颗粒内部的结构可以是无定形的形状,也可以是结晶结构,为了提供高折射率,优选是结晶结构。另外,为了不损害密封部件的透明度,其粒径通常为半导体发光元件的发光波长以下,优选为 100nm 以下,进一步优选为 50nm 以下,特别优选为 30nm 以下。例如通过在硅酮系材料中混合氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钇、氧化铌等的颗粒,可以使上述金属元素以颗粒状存在于密封部件中。

[0544] 并且,作为上述液体介质,还可以含有扩散剂、填料、粘度调整剂、紫外线吸收剂等公知的添加剂。

[0545] [3-2. 发光装置的构成(其他)]

[0546] 本发明的发光装置只要具有上述的第 1 发光体和第 2 发光体,对其他构成没有特别限制,通常在适当的框架上配置上述的第 1 发光体和第 2 发光体。此时,第 2 发光体被第 1 发光体发的光激发(即第 1 和第 2 荧光体被激发)而产生发光,并且,该第 1 发光体的发光和 / 或第 2 发光体的发光被配置成射向外部的形式。这种情况下,第 1 荧光体和第 2 荧光体未必被混合在同一层中,例如可以在不同的层按荧光体的显色含有荧光体,制成在含有第 1 荧光体的层上层积含有第 2 荧光体的层等。

[0547] 并且,本发明的发光装置中,可以使用上述的激发光源(第 1 发光体)、荧光体(第 2 发光体)和框架以外的部件。作为其例子,可以举出上述的密封材料。发光装置中,使用该密封材料的目的是为了使荧光体(第 2 发光体)分散之外,还可将激发光源(第 1 发光体)、荧光体(第 2 发光体)和框架间粘结。

[0548] [3-3. 发光装置的实施方式]

[0549] 下面举出具体的实施方式,对本发明的发光装置进行更详细的说明,但本发明并不限于下述的实施方式,实施时,可以在不脱离本发明的要点的范围进行任意变化。

[0550] 用于表示本发明的发光装置的一例中,作为激发光源的第 1 发光体与第 2 发光体(其构成为含有荧光体的含荧光体部)的位置关系的示意性立体图见图 1。图 1 中的符号 1 表示含荧光体部(第 2 发光体)、符号 2 表示作为激发光源(第 1 发光体)的面发光型 GaN

系 LD、符号 3 表示基板。为了形成相互接触的状态,既可以分别制作 LD(2) 或含荧光体部(第 2 发光体)(1),通过粘结剂或其他方法使它们的面之间接触,也可以在 LD(2) 的发光面上将含荧光体部(第 2 发光体)制膜(成型)。其结果,能够形成 LD(2) 与含荧光体部(第 2 发光体)(1) 接触的状态。

[0551] 采用这样的装置构成的情况下,能够避免来自激发光源(第 1 发光体)的光在含荧光体部(第 2 发光体)的膜面被反射而泄漏到外部造成的光量损失,所以能改善装置整体的发光效率。

[0552] 图 2(a) 是通常称作炮弹型的形态的发光装置的代表例,其是表示具有激发光源(第 1 发光体)和含荧光体部(第 2 发光体)的发光装置的一个实施例的示意性截面图。该发光装置(4) 中,符号 5 表示安装引线、符号 6 表示内引线、符号 7 表示激发光源(第 1 发光体)、符号 8 表示含荧光体的树脂部、符号 9 表示导电性引线、符号 10 表示模塑部件。

[0553] 并且,图 2(b) 是被称作表面实装型的形态的发光装置的代表例,其是表示具有激发光源(第 1 发光体)和含荧光体部(第 2 发光体)的发光装置的一个实施例的示意性截面图。图中,符号 22 表示激发光源(第 1 发光体)、符号 23 表示作为含荧光体部(第 2 发光体)的含荧光体的树脂部、符号 24 表示框架、符号 25 表示导电性引线、符号 26 和符号 27 表示电极。

[0554] [3-4. 发光装置的用途]

[0555] 对本发明的发光装置的用途没有特别限制,可以用于通常的使用发光装置的各种领域,由于色再现范围宽且显色性高,所以特别适合用作照明装置、图像显示装置的光源。

[0556] [3-4-1. 照明装置]

[0557] 将本发明的发光装置用于照明装置的情况下,将上述那样的发光装置适当组装在公知的照明装置中使用即可。例如,可以举出图 3 所示那样的组装了上述的发光装置(4) 的面发光照明装置(11)。

[0558] 图 3 是示意性表示本发明的照明装置的一个实施方式的截面图。如该图 3 所示,该面发光照明装置中,在内面设定为白色的平滑面等不透光性的方形支持壳体(12) 的底面设置大量的发光装置(13)(相当于上述的发光装置(4)),并在其外侧设置用于驱动发光装置(13) 的电源和电路等(未图示),在相当于支持壳体(12) 的盖部的部位,固定乳白色的亚克力板等扩散板(14) 以使发光均一化。

[0559] 这样,驱动面发光照明装置(11),对发光装置(13) 的激发光源(第 1 发光体)施加电压,由此使其发光,作为含荧光体部(第 2 发光体)的含荧光体树脂部中的上述荧光体吸收该发光的一部分,发出可见光,另一方面,通过与未被荧光体吸收的蓝色光等的混色,得到了显色性高的发光,该光透过扩散板(14),在附图上方射出,在支持壳体(12) 的扩散板(14) 面内得到了明亮度均匀的照明光。

[0560] [3-4-2. 图像显示装置]

[0561] 将本发明的发光装置用于图像显示装置的情况下,对该图像显示装置的具体构成没有限制,例如作为代表例,可以举出图 4 和图 5 所示的构成。

[0562] 图 4 用于说明本发明的图像显示装置的一个实施方式,其为示意性表示图像显示装置的要部的分解截面图。此外,对于图 4 所示的显示装置,观察者从图中右侧能看到显示装置显示的图像。

[0563] 本实施方式的显示装置 (15) 具有发出激发光的光源 (16) 和含有荧光体 (该荧光体吸收由该光源 (16) 发出的光转而发出可见光) 的荧光体部 (17R)、(17G)、(17B)。并且, 显示装置 (15) 具有框架 (18)、起偏振器 (19)、光阀 (20)、检偏振器 (21)。

[0564] 下面对各部件进行说明。

[0565] [ 框架 ]

[0566] 框架 (18) 是保持构成显示装置 (15) 的光源 (16) 等部件的基部, 其形状是任意的。

[0567] 并且, 框架 (18) 的材质也是任意的, 例如可以根据用途适当使用金属、合金、玻璃、碳等无机材料、合成树脂等有机材料等。

[0568] 但是, 从有效利用由光源 (16) 发出的光、改善显示装置 (15) 的发光效率的方面考虑, 优选提高由光源 (16) 发出的光照射到的框架 (18) 的面对照射到的光的反射率。因此, 优选至少光所照射的面由反射率高的材料形成。作为具体例, 可以举出用含有玻璃纤维、氧化铝粉、氧化钛粉等具有高反射率的物质的材料 (注射成型用树脂等) 形成框架 (18) 的整体或框架 (18) 的表面。

[0569] 并且, 提高框架 (18) 的表面的反射率的具体方法是任意的, 除了如上所述那样选择框架 (18) 本身的材料之外, 还可以通过用例如银、铂、铝等具有高反射率的金属、合金进行镀覆或蒸镀处理来提高光的反射率。

[0570] 此外, 提高反射率的部分可以是框架 (18) 的整体, 也可以是其一部分, 但通常优选提高由光源 (16) 发出的光所照射到的部分的整个表面的反射率。

[0571] 进而, 通常在框架 (18) 上设置用于对光源 (16) 供电的电极、端子等。此时, 将电极、端子与光源 (16) 进行连接的方法是任意的, 例如可以将光源 (16) 与电极、端子通过引线接合来接线, 从而进行供电。对于所用的引线没有限制, 其材料、尺寸等是任意的。例如, 作为引线的材料, 可以使用金、铝等金属, 另外, 其粗度通常可以定为  $20\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ , 但引线并不限于此。

[0572] 并且, 作为向光源 (16) 供电的其他方法的例子, 可以举出通过使用焊剂 (vamp) 的倒装片式实装向光源 (16) 供电的方法。

[0573] 另外, 向光源 (16) 供电的情况下, 可以使用焊料。这是因为, 焊料发挥优异的散热性, 从而在将散热性重要的大电流型 LED、LD 等用作光源 (16) 中的激发光源 (第 1 发光体) 的情况下, 可以提高显示装置 (15) 的散热性。焊料的种类是任意的, 例如可以使用 AuSn、AgSn 等。

[0574] 并且, 焊料除了与电极、端子连接用于供电通路之外, 还可以用于将光源 (16) 简单地设置于框架 (18) 上。

[0575] 另外, 通过焊料以外的手段将光源 (16) 安装于框架 (18) 上的情况下, 例如可以使用环氧树脂、酰亚胺树脂、丙烯酸树脂等粘结剂。这种情况下, 通过使用在粘结剂中混合银颗粒、碳颗粒等导电性填料而形成的膏状物, 能够像使用焊料时那样, 对粘结剂通电来向光源 (16) 供电。另外, 由于混合这些导电性填料时, 散热性也得到了提高, 所以是优选的。

[0576] 本实施方式中, 使用提高了表面反射率的平板状框架 (18), 在该表面设置有用于向光源 (16) 供电的端子 (省略图示)。并且, 设计成可以从电源 (省略图示) 向该端子供电的形式。

[0577] [光源]

[0578] 光源 (16) 在上述那样的本发明的发光装置中属于发出激发光的第 1 发光体。该光源 (16) 发出的光是激发荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 含有的荧光体的激发光。另外,也可以设置成显示装置 (15) 的观察者能够看见光源 (16) 发出的光本身的形式,这种情况下,由光源 (16) 发出的光也就是像素发出的光本身。

[0579] 只要光源 (16) 发出的光的波长能够激发荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的荧光体,就可以任意使用处于紫外区域或可见区域的光。由该光源发出的光优选的波长范围如下:主发光峰波长通常为 350nm 以上,优选为 380nm 以上,更优选为 390nm 以上,且通常为 500nm 以下,优选为 480nm 以下,更优选为 470nm 以下。这是因为,如果低于该范围的下限,则使用液晶光阀作为光阀 (20) 的情况下,存在光源 (16) 发出的光破坏液晶物质本身的可能性。另一方面,如果超出上述的范围的上限,则有可能荧光体的发光效率变低而引起像素的辉度的降低,色再现范围变窄,因此不是优选的。

[0580] 此外,在光源 (16) 发出的激发光的波长位于可见光区域的情况下,可以将光源 (16) 发出的光直接用于图像的显示。这种情况下,用光阀 (20) 调整光源 (16) 发出的光的光量,由此使用了该光源 (16) 发出的光的像素的辉度得到调整。例如,在光源 (16) 发出波长 450nm ~ 470nm 的蓝色光的情况下,可以将该蓝色光直接用作显示装置 (15) 的像素发出的光。其中,在这种情况下,由于无需使用荧光体进行波长转换,所以可以不存在对应该蓝色像素的荧光体部。

[0581] 作为光源的例子,可以举出 LED、荧光灯、端面发光型或面发光型 LD、电致发光元件等。其中,通常优选 LED、荧光灯。进而,对于荧光灯,虽然可以使用以往使用的冷阴极管、热阴极管,但是使用白色光时在蓝、绿、红色的发光区域会混入其他的颜色,所以优选使用过滤器等仅取出白色光中的近紫外区域的光。其中特别优选的是使用仅涂布有近紫外荧光体的荧光灯,使用该荧光灯时,在降低耗电量方面是有效果的。

[0582] 作为荧光灯中使用的荧光体,例如可以举出  $\text{SrMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  (发光波长 394nm)、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}$  (发光波长 408nm)、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$  (发光波长 400nm)、 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}$  (发光波长 385nm)、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Li}, \text{Ti}$  (发光波长 380nm)、 $\text{YTaO}_4:\text{Nb}$  (发光波长 400nm)、 $\text{CaWO}_4$  (发光波长 410nm)、 $\text{BaFX}:\text{Eu}$  (X 为卤素,发光波长 380nm)、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (发光波长 380nm ~ 450nm)、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{14}:\text{Eu}$  (发光波长 400nm) 和  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$  (发光波长 400nm) 等。此外,这些荧光体可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0583] 另一方面,作为 LED,最近由于可以得到高辉度的近紫外发光无机半导体 LED,所以也可以使用利用了这些光源的背光光源。特别是近紫外发光无机半导体 LED 能够选择性发射出本发明优选的波长区域的光,因此优选使用近紫外发光无机半导体 LED。例如,优选以  $\text{InGaN}$  为发光层的公知的单一或多重量子阱结构的蓝色 LED、以  $\text{AlInGaN}$ 、 $\text{GaN}$  或  $\text{AlGaIn}$  为发光层的公知的单一或多重量子阱结构的近紫外 LED。

[0584] 另外,由光源 (16) 发出的光除了直接射入荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 之外,还可以使用导光板、光扩散板将其转换为面状发光后射入荧光体部 (17R)、(17G)、(17B),另外,也可以设置反射板,使其反射一次后射入荧光体部 (17R)、(17G)、(17B)。此外,作为框架 (18),使用具有高反射率的物质,光源 (16) 的背面 (与光阀 (20) 相反一侧) 设置反射板时,能够提高由光源 (16) 发出的光的利用效率。

[0585] 将光源 (16) 发出的光转换成面状发光的转换机构是任意的,例如可以使用石英板、玻璃板、亚克力板等导光板;Al 片、各种金属蒸镀膜等反射机构;和使用了 TiO<sub>2</sub> 系化合物的图样 (pattern)、光扩散片、光扩散棱镜等光扩散机构,这些转换机构可以单独使用,优选多个组合后使用。特别是使用导光板、反射板、扩散板等对光源 (16) 进行面发光体化而将光转换成面状光的转换机构可以很好地用于本实施方式。另外,例如液晶显示装置用途等使用的转换机构也可以很好地用于本实施方式。

[0586] 另外,将光源 (16) 设置于框架 (18) 时,对其设置手段没有限制,可以采用公知的任意手段。因此,如上所述,例如可以使用焊料等将光源 (16) 设置在框架 (18) 上。

[0587] 本实施方式中,使用进行面状发光的面发光体作为光源 (16)。并且,使用相互连接电路或引线等,将框架 (18) 上的端子与光源 (16) 的电极电连接,由此进行向光源 (16) 的供电。

[0588] [起偏振器]

[0589] 优选在光源 (16) 的前方 (图中右侧)、详细地说是光源 (16) 和光阀 (20) 之间设置起偏振器 (19)。设置起偏振器 (19) 是为了仅选择由光源 (16) 发出的光之中的规定方向的光。本实施方式中,将起偏振器 (19) 设置在光源 (16) 与光阀 (20) 之间。

[0590] [光阀]

[0591] 本实施方式中,光阀 (20) 使照射来的光透过,并同时调整光量。详细地说,其是使照射到背面的光透过的部件,在使光向前方透过时,其对应显示的图像,按每个像素调整光量。本实施方式的情况下,光阀 (20) 对应各像素中的每一个像素调整由光源 (16) 向荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发射的光的光量,使其向前方透射。此外,光源 (16) 发出的光直接用作像素的光的情况下,也构成为对光源 (16) 发出的光的光量进行调节并使其向前方透射的形式。

[0592] 详细地说,在作为多色或全色显示器构成显示装置 (15) 的情况下,将上述荧光体部配置在两种以上作为光波长转换机构独立确定的区域 (即荧光体部 (17R)、(17G)、(17B))。本实施方式中,分别用光阀 (20) 调整向这些荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 照射的激发光的光量,以调整荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光的光量,由此能够在显示装置 (15) 以多色发光显示出所期望的图像。

[0593] 并且,利用某些种类的光阀 (20),可以仅对特定的波长范围的光进行光量的调节。因此,作为光阀 (20),使用能够在光源 (16) 发出的光的波长范围调整光的光量并进行光切换的光阀。此外,在显示装置 (15) 的某些构成下,光阀 (2) 不是对来自光源 (16) 的光进行调节,而是对荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光进行光量调节,这种情况下,使用能够在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光波长范围调节光的光量并进行光切换的光阀。通常,光源 (16) 发出的光、荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光的中心波长通常为 350nm 以上,且通常为 780nm 以下,优选为 420nm 以下,所以优选能够调整该波段的光的光量的光阀 (20)。

[0594] 并且,光阀 (20) 的机构通常由多个像素 (pixel) 的集合体构成。但是,根据画面尺寸、显示方式、用途等,像素的数量和尺寸以及排列方式有变化,并不特别限制在一定的值。所以,对光阀 (20) 的像素的尺寸没有限制,只要不明显损害本发明的效果,其是任意的。

[0595] 例如,通常的显示器用途中,一个像素的尺寸优选为 500 μm 见方以下。作为更优

选的像素尺寸,以现在实用化的液晶显示器的值来说,像素数为  $640 \times 3 \times 480$ 、单色一个像素尺寸为  $100 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  左右。

[0596] 另外,对于光阀 (20) 本身的数量、尺寸也没有限制,只要不明显损害本发明的效果,其是任意的。例如,厚度通常为 5cm 以下的光阀 (20) 是有用的,从薄型化和轻量化考虑,优选为 1cm 以下。

[0597] 并且,将显示装置 (15) 制成平面型显示装置的情况下,为了能够进行灰度显示,优选使用通过电控制使像素的光透过率变化为任意的值的光阀 (20)。光透过率的绝对值、其变化的对比度和速度响应性越高越是优选的。

[0598] 作为满足这些条件的光阀 (20) 的例子,可以举出 TFT(薄膜晶体管, Thin Film Transistor)、STN(超扭曲向列型液晶, Super Twisted Nematic liquid crystal)、强介电、反强介电、使用了二色性色素的宾主型、聚合物分散型的 PDN(聚合物分散网络, Polymer Dispersed Network) 方式等透射型液晶光阀;以氧化钨、氧化铌、普鲁士蓝、紫精衍生物、TTF-聚苯乙烯、稀土金属-二酞菁络合物、聚噻吩、聚苯胺等为代表的电致变色光阀、化学变色光阀等。其中,液晶光阀具有薄型、轻量、耗电功率低的特征,具有实用的耐久性,并且能够实现区域(segment)高密度化,因此优选使用液晶光阀。其中特别优选的是使用 TFT 有源矩阵驱动、PDN 方式的液晶光阀。其原因如下:对于使用扭曲向列液晶的有源矩阵,其原因在于对应动画的高速响应性和不会发生串扰,对于 PDN 方式,由于不需要起偏振器 (21),所以来自光源 (16)、荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 的光的衰减少,能够发出高辉度的光。

[0599] 并且,显示装置 (15) 中,通常设置控制光阀 (20) 的控制部(省略图示),其对应显示装置 (15) 显示的图像,依每个像素进行光量调节。光阀 (20) 对应该控制部的控制来调节从各像素发出的可见光的光量,由此,通过显示装置 (15) 显示所期望的图像。

[0600] 利用光阀 (20) 调整像素的辉度,由此,显示装置 (15) 中,能够使控制部的控制电路更简单。例如,使用 LED 作为光源 (16),通过控制该 LED 的发光强度等进行像素的辉度调整,该情况下,由于 LED 的电流-辉度特性随时间变化,所以有时控制所显示的像的控制电路变得复杂。与此相对,像本实施方式那样设置对光源 (16) 发出的光的光量进行调节的光阀 (20) 部分,通过光阀 (20) 调整像素的辉度的话,因为液晶光阀等光阀大多是电压控制的,所以能够用简单的控制电路调整辉度。

[0601] 本实施方式中,使用背面电极 (20-1)、液晶层 (20-2) 以及前面电极 (20-3) 以上述顺序叠置形成的液晶光阀作为光阀 (20),光阀 (20) 设置在起偏振器 (19) 的前方(图中右方)。此外,背面电极 (20-1) 和前面电极 (20-3) 由不吸收显示装置 (15) 使用的光的透明电极构成。这样,该液晶光阀中,通过对背面电极 (20-1) 和前面电极 (20-3) 施加的电压来控制液晶层 (20-2) 内的液晶分子的排列,通过该分子排列,对应各像素中的每一个(即,分别为荧光体部 (17R)、(17G)、(17B)) 调节照射到背面侧的各光的光量。

[0602] [检偏振器]

[0603] 在光阀 (20) 的前方通常设置检偏振器 (21),用于接受从光阀 (20) 透过并被调节了光量的光。检偏振器 (21) 是用于选择从光阀 (20) 通过后的光中仅具有特定的偏振光面的光。

[0604] 本实施方式中,在光阀 (20) 的前方、详细地说是光阀 (20) 与荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 之间设置有检偏振器 (21)。

[0605] [ 荧光体部 ]

[0606] 荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 是含有吸收光源 (16) 发出的激发光并发出用于形成显示装置 (15) 显示的图像的可见光的荧光体的部分。并且,通常对应像素中的每一个像素设置荧光体部 (17R)、(17G)、(17B),以产生形成显示装置 (15) 的像素的光。所以,本实施方式中,观察者是看到该荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的荧光后认清图像的。

[0607] 作为上述荧光体部中使用的荧光体,至少绿色荧光体使用本发明的荧光体,并且,只要不明显损害本发明的效果,还可以使用任意的荧光体。作为这些荧光体的具体例,可以举出作为上述的第 1 荧光体和第 2 荧光体举出的例子等。

[0608] 另外,该荧光体可以使用一种,或将两种以上的荧光体混合使用。荧光体的发光色对应其用途有适当的颜色,所以对其没有特别限制,例如制作全色显示器的情况下,优选使用色纯度高的蓝、绿、红色发光体。其适当的色彩的表现方法存在几个方法,简单的就是使用发光的中心波长、CIE 色度坐标等。另外,光波长转换机构是单色显示或多色显示时,优选含有显色为紫、蓝紫、黄绿、黄色、橙色的荧光体。另外,还可以将这些荧光体中的 2 种以上混合,进行色纯度高的发光,或进行中间色、白色的发光。

[0609] 并且,该荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 中通常使用粘合剂,以保护荧光体不受来自外部环境的外力、水分等的影响。

[0610] 作为该粘合剂,只要是这一用途中通常使用的粘合剂,则没有特别限定,本发明中使用的是作为上述的液体介质记载的那样的无色透明的材料。

[0611] 并且,只要不明显损害本发明的效果,荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 中,粘合剂在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内所占的比例是任意的,相对于荧光体为 100 重量份,粘合剂通常为 5 重量份以上,优选为 10 重量份以上,且通常为 95 重量份以下,优选为 90 重量份以下。低于该范围的下限时,存在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 变脆的可能性,超过上限时,存在发光强度降低的可能性。

[0612] 并且,还可在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 中含有粘合剂和荧光体以外的添加剂。作为添加剂,例如可以含有用于进一步增加可视角的扩散剂。作为具体的扩散剂,可以举出钛酸钡、氧化钛、氧化铝、氧化硅等。另外,作为添加剂,例如为了截止所需以外的波长,可以含有有机和无机的着色染料、着色颜料。此外,这些添加剂均可以单独使用一种,也可以以任意组合和比例并用两种以上。

[0613] 另外,荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 可以采用公知的任意方法进行制作。例如,对于荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 来说,可以通过丝网印刷法将由粘合剂、荧光体和溶剂组成的混合物(涂布液)在透明基板 (17-1) 上以与光阀 (20) 的像素对应的间隔形成为镶嵌状、阵列状或者条纹状。

[0614] 并且,为了吸收外部光,在各荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 之间可以形成黑底层 (17-2)。黑底层 (17-2) 既可以在玻璃等透明基板 (17-1) 上通过利用感光性树脂的感光原理制造由炭黑构成的光吸收膜的工序形成,也可以在玻璃等透明基板 (17-1) 上通过丝网印刷法层积由树脂、炭黑和溶剂组成的混合物来形成。

[0615] 并且,荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 的形状是任意的。例如,将显示装置 (15) 制成多色显示的情况下,在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 等发光区域,结合光阀机构的像素形状来配置发出规定颜色的光的荧光体,作为该荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 的形状,可



以举出信息显示所必须的片段形状、矩阵形状,矩阵形状中,作为优选的形态,可以举出条纹结构、 $\delta$  结构等。另外,单色显示的情况下,除了上述形状之外,还可以均匀地涂布荧光体。

[0616] 另外,荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 的尺寸也是任意的。例如,只要不明显损害本发明的效果,其厚度是任意的,但通常优选设定在 1cm 以下使用。另外,对于要求薄型、轻量化的平板显示器,更优选设定为 2mm 以下的厚度。特别是考虑到与发光光线的出射率的平衡,荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 的厚度通常为  $1\mu\text{m}$  以上,优选为  $5\mu\text{m}$  以上,更优选为  $10\mu\text{m}$  以上,且通常为  $1000\mu\text{m}$  以下,优选为  $500\mu\text{m}$  以下,更优选为  $200\mu\text{m}$  以下。

[0617] 另外,如上所述,设定为由光源 (16) 发出蓝色光等可见光的情况下,由该光源 (16) 发出的可见光可以用作像素发出的光。这种情况下,无需发出与对应于该可见光的光同色的荧光的荧光体部。例如,使用蓝色发光 LED 作为光源 (16) 的情况下,不需要含有蓝色荧光体的荧光体部。因此,如果设定成该光源 (16) 发出的可见光经光阀调节光量后发射到显示装置 (15) 的外部,则不必所有的像素均使用荧光体。但是,即使在这种情况下,为了更有效地将光源 (16) 发出的可见光辐射或散射到外部,或者为了截止所需波长以外的波长的光,优选使光源 (16) 发出的可见光透过在粘合剂中含有添加剂的光透过部。

[0618] 上述那样的图像显示装置在使用时从光源 (16) 以规定的强度发光。光源 (16) 发出的光在起偏振器 (19) 的作用下使偏振光面一致后,射入光阀 (20)。

[0619] 光阀 (20) 根据控制部 (省略图示) 的控制,对应要显示的图像,按每个像素调节从背面侧射入的光的光量并使其透射到前方。具体地说,通过控制施加在透明电极 (20-1) 和 (20-3) 上的电压,调整与各像素对应的部位的液晶的取向性,由此,一边调整对应每个像素透过多强的光,一边使背面接受到的光透射到前方。

[0620] 通过光阀 (20) 的光经检偏振器 (21),分别入射到对应的荧光体部 (17R)、(17G)、(17B)。

[0621] 在荧光体部 (17R),分散在荧光体部 (17R) 内的红色荧光体吸收入射光,发出红色的荧光。另外,在荧光体部 (17G),分散在荧光体部 (17G) 内的绿色荧光体吸收入射光,发出绿色的荧光。另外,在荧光体部 (17B),分散在荧光体部 (17G) 内的蓝色荧光体吸收入射光,发出蓝色的荧光。

[0622] 此时,对应要形成的图像,由光阀 (20) 一个像素一个像素地调节入射光的光量,所以各荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的荧光 (可见光) 的光量也被针对每个像素进行了调整,形成所期望的图像。

[0623] 如此生成的红色、绿色和蓝色的荧光经透明基板 (17-1) 发射到显示装置 (15) 的外部 (图中右侧)。观察者看到从该透明基板 (17-1) 的表面发出的光而认清图像。

[0624] 通过如上构成,图像显示装置 (15) 能够抑制荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 所含有的粘合剂的光劣化着色。因此,能够防止图像显示装置 (15) 显示的图像的色彩和辉度随时间发生劣化。

[0625] 另外,根据上述显示装置,由于能够减少荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的水分量,所以能够抑制荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内荧光体的劣化。

[0626] 并且,根据上述图像显示装置 (15),与使用液晶光阀的显示装置不同,能够防止像素灰度因可视角而降低或者色彩因可视角而发生变化。

[0627] 图 5 用于对本发明的图像显示装置的另一个实施方式进行说明,其是示意性表示图像显示装置的要部的分解截面图。此外,对于图 5 所示的显示装置,观察者从图中右侧可以看到显示装置显示的图像。另外,图 5 中,使用与图 4 中相同的符号表示的部位表示与图 4 中相同的部位。

[0628] 该图像显示装置 (15') 与图像显示装置 (15) 类似,但荧光体部存在于光源 (16) 和起偏振器 (19) 之间。本图像显示装置中的各构成部件可以举出与上述的显示装置 (15) 相同的各构成部件。

[0629] 并且,优选光阀 (20) 的像素间设置有黑底层 (省略图示)。黑底层具有将像素间的间隙黑化,从而使得容易看见图像的作用。作为黑底层的材质,可以举出例如铬、碳、或者分散有碳或其他黑色物质的树脂,但并不限于此。本实施方式中,为了使观察者看到透过光阀 (20) 的光,在光阀设置这样的黑底层。

[0630] 并且,本实施方式的显示装置 (15') 中,如上所述那样改变了构成部件的配置顺序,所以光阀 (20) 针对各像素中的每一个像素调整荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光的光量,并使经调节后的光透射到前方。即,使光源 (16) 发出的光射入荧光体部 (17R)、(17G)、(17B),从而使荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的荧光体发光,光阀 (20) 针对每个像素调整该荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的荧光体发出的光的光量并使其透射到前方,利用经光阀 (20) 调整了光量的光,能够在显示装置 (15') 以多色发光的形式显示所期望的图像。

[0631] 因此,作为光阀 (20),图像显示装置 15 中,使用能够在光源 (16) 发出的光的波长范围调整光的光量的光阀,而本实施方式的显示装置 (15') 中,使用能够在荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的光的波长范围调整光的光量的光阀。详细地说,本实施方式的光阀 (20) 中,通过施加在背面电极 (20-1) 和前面电极 (20-3) 上的电压来控制液晶层 (20-2) 内的液晶的分子排列,通过该分子排列,对应各像素中的每一个像素调整照射到背面侧的各光的光量。

[0632] 通过光阀 (20) 后的光被照射到检偏振器 (21)。此时,通过光阀 (20) 针对每个像素调整了荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 发出的荧光的光量,所以照射到检偏振器 (21) 的荧光形成了所期望的图像。于是,观察者看到从该检偏振器 (21) 的表面发出的光,从而认清图像。

[0633] 另外,由于如上所述那样进行构成,所以图像显示装置 (15') 能够抑制荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 所含有的粘合剂的光劣化着色。因此,能够防止图像显示装置 (15') 显示的图像的色彩和辉度随时间发生劣化。

[0634] 并且,根据图像显示装置 (15'),由于能够使荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的水分量比以往少,所以能够抑制荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内荧光体的劣化。

[0635] 另外,根据图像显示装置 (15'),与现有的使用液晶光阀的显示装置不同,图像显示装置 (15') 能够排除荧光体部 (17R)、(17G)、(17B) 内的荧光体的残光特性的影响。荧光体有时在停止光的照射后仍在规定的时间发出荧光,这种在光照射停止后发出荧光的时间称作残光特性。残光特性因荧光体而有所不同,所以,以往存在显示装置显示的图像中某特定的色彩被强调的趋势,这种趋势成为了成本高、控制复杂化的一个原因。但是,通过采取图像显示装置 (15') 那样的构成,能够排除上述的残光特性的影响,能够防止图像的特

定的色彩被强调。

[0636] 另外,与图像显示装置(15)相同,其还能使控制部的控制电路变得更简单。

[0637] [其他]

[0638] 本发明的图像显示装置并不限于上述图像显示装置的实施方式,对于各构成可任意地变化。

[0639] 例如,上述的实施方式中说明的是使用红色、绿色和蓝色这3种光来显示图像的情况,但是也可以使用上述的红色、绿色和蓝色以外的光进行图像显示,还可以使用2种或4种以上的光进行图像显示。

[0640] 并且,还可以在例如一部分像素直接使用光源(16)发出的光作为像素的光。

[0641] 另外,除了透过荧光体部(17R)、(17G)、(17B)的构成之外,还可以采用光源(16)发出的光在荧光体部(17R)、(17G)、(17B)反射的反射型的构成。具体地说,例如在图像显示装置(15)中可以将光源(16)设置在荧光体部(17R)、(17G)、(17B)的前方。

[0642] 并且,除了设置光阀(20)之外,还可以一个像素设置一个光源(16),通过调整供给到各光源(16)的电流来针对每个像素控制光源(16)发出的光的强度,从而调整像素的辉度。

[0643] 另外,在不脱离本发明的要点的范围,上述的光源(16)、荧光体部(17R)、(17G)、(17B)、框架(18)、起偏振器(19)、光阀(20)、检偏振器(21)等部件可以任意组合使用。

[0644] 并且,本发明的图像显示装置中还可以组合使用其他构成部件。例如,可以如日本特开2005-884506号公报的第0039段落以下的记载那样采用保护膜。

[0645] 另外,除了上述部件之外,还可以追加或层积形成防反射层、取向膜、位相差膜、辉度提高膜、反射膜、半透过反射膜、光扩散膜等具有各种功能的膜。

[0646] 具有这些光学功能的膜可以通过例如下述的方法形成。

[0647] 具有作为位相差膜的功能的层可通过实施例如日本特许第2841377号公报、日本特许第3094113号公报等记载的拉伸处理或者通过实施日本特许第3168850号公报等所记载的处理来形成。

[0648] 并且,具有作为辉度提高膜的功能的层可通过例如以日本特开2002-169025号公报、日本特开2003-29030号公报所记载的那样的方法形成微细孔或者通过将选择性反射的中心波长不同的2层以上的胆甾型液晶层进行重叠来形成。

[0649] 另外,具有作为反射膜或半透过反射膜的功能的层例如可以使用以蒸镀、溅射等得到的金属薄膜来形成。

[0650] 并且,具有作为扩散膜的功能的层可通过在上述的保护膜上涂布含有微粒的树脂溶液来形成。

[0651] 进而,具有作为位相差膜、光学补偿膜的功能的层可以通过涂布盘状(ディスク)液晶性化合物、向列液晶性化合物等液晶性化合物并使其取向来形成。

[0652] [实施例]

[0653] 下面使用实施例对本发明进行更详细地说明,但只要不超出本发明的要点,本发明并不限定于以下的实施例。

[0654] 此外,下述的各表中,与上述式[1]中的各符号相同的符号表示相同的定义。

[0655] 并且,下述的各表中的“组成”栏中,如没有特别说明,以荧光体中各元素相对于1

摩尔硅 (Si) 的摩尔数 (即各元素与硅的摩尔比) 表示荧光体中各元素的比例。

[0656] 根据以上的定义,例如,以下的各表中所示的“Eu”的比例与上述式 [1] 中的  $\alpha$  与 x 的乘积值 ( $\alpha x$ ) 相等。

[0657] 并且,如果没有特别说明,熔剂的用量也以荧光体中熔剂相对于 1 摩尔硅 (Si) 的摩尔数 (即熔剂与硅的摩尔比) 表示。

[0658] [ 实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 ]

[0659] 作为荧光体原料,使用碳酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ )、碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的各自粉末。这些荧光体原料均使用纯度为 99.9% 以上、重量中值径  $D_{50}$  为 10nm ~ 5  $\mu\text{m}$  的粉末。称取这些荧光体原料,并使各元素的比例为下述表 3 中的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 所示的摩尔比。将这些荧光体原料的粉末用自动研钵混合至足够均匀,然后将其填充到氧化铝制坩埚中,在大气压下、空气中,于 1000°C 烧制 12 小时。接下来,取出坩埚的内容物,以下述表 3 的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 所示的摩尔比添加  $\text{SrCl}_2$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为熔剂,然后用干式球磨机进行混合粉碎。将所得到的混合粉碎物再次填充到氧化铝制坩埚中。在实施例 1、3 和 5 中,在烧制时将原料填充到坩埚中,在其上放上固体碳 (块状),并盖上盖子。另外,在实施例 2、4 和 6 以及比较例 1 ~ 5 和 8 中,在坩埚周围的空间设置珠状碳。比较例 6 和 7 中不使用碳。利用真空泵将真空炉中减压至 2Pa 后,导入含氢的氮气 (氮 : 氢 = 96 : 4 (体积比)) 直至压力达到大气压。再次重复该操作后,在含氢的氮气 (氮 : 氢 = 96 : 4 (体积比)) 流通下,于大气压下在 1200°C 加热 4 小时,由此进行烧制。将所得到的烧制物用球磨机粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒,干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制造出荧光体。以下将这些物质称作实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的荧光体。

[0660] 表 3

	组成							熔剂		烧制气氛
	$M^I$		$M^{II}$	$\alpha$	$M^I/\alpha$	Ba/Sr	Eu与2价元素的摩尔比 (%) <sup>*1</sup>	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{SrCl}_2$	
	Ba	Sr	Eu							
实施例 1	1.39	0.46	0.15	2	0.075	3	7.5	-	0.1	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
实施例 2	1.28	0.64	0.075	2	0.038	2	3.75	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
实施例 3	1.29	0.65	0.060	2	0.030	2	3.0	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
实施例 4	1.80	0.14	0.060	2	0.030	13	3.01	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
实施例 5	1.31	0.66	0.025	2	0.013	2	1.25	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
实施例 6	1.85	0	0.15	2	0.075	$\infty$	7.5	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 1	0.99	0.99	0.020	2	0.010	1	1.0	-	0.1	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 2	0.62	1.23	0.15	2	0.075	0.5	7.5	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 3	0.66	1.31	0.025	2	0.013	0.5	1.25	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 4	0.00	1.85	0.15	2	0.075	0	7.5	-	0.05	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 5	0.93	0.47	0.60	2	0.30	2	30.0	0.03	-	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$
比较例 6	1.23	0.62	0.15	2	0.075	2	7.5	0.03	-	$\text{H}_2+\text{N}_2$
比较例 7	0.93	0.47	0.60	2	0.30	2	30.0	0.03	-	$\text{H}_2+\text{N}_2$
比较例 8	0.93	0.93	0.15	2	0.075	1	7.5	0.03	-	$\text{H}_2+\text{N}_2+\text{C}$

[0662] \*1 : 以 Eu 的摩尔数相对于荧光体中 2 价元素 (碱土金属元素和 Eu) 的总摩尔数的比例 (%) 表示。

[0663] 对于实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的荧光体,按下述步骤测定  $\text{Eu}^{2+}$  相对于全部 Eu

的比例。

[0664] 在设置于财团法人高辉度光科学研究中心大型放射光设施 (SPring-8) 的束线 (beam line) BL19B2 第一通道的 XAFS 测定装置中使用 Si(111) 二结晶分光器和高次光去除镜测定 Eu-L3 吸收端的 X-射线吸收端精细结构 (X-ray absorption near-edge fine structure。以下简称作“XANES”) 谱。X射线的能量校正以金属铜箔的 Cu-K 吸收端 XANES 光谱中在 8980.3eV 出现的前边吸收峰 (pre-edge peak) 中的分光器的角度为 12.7185 度进行, 并且, 在试样测定前后实施氧化铈的 Eu-L3 吸收端 XANES 测定, 校正分光器随时间发生的微小偏差。XANES 光谱的测定通过透射法, 在 Eu-L3 吸收端 (6970eV 附近) 附近以约 0.4eV (分光器的角度为 0.00094 度) 间隔、各点 2 秒的积分时间进行。即, 将填充了氮气的电极长 17cm 和 31cm 的电离箱分别用作入射 X 射线和透过了试样的 X 射线的检测器, 根据朗伯-比尔公式, 以  $\mu t = \ln(I_0/I)$  (此处,  $I_0$  为入射 X 射线强度、 $I$  为透过 X 射线强度) 来定义 X 射线吸收系数。作为测定用试样, 使用下述试样: 用玛瑙研钵将烧制后过了筛的各实施例和各比较例的荧光体粉末与 70mg 左右的氮化硼混合均匀后, 在 150kg 重/cm<sup>2</sup> 的压力下成型为直径 10mm 的片剂而得到的试样。

[0665] 为了消除背景的影响, 对如此得到的 Eu-L3 吸收端 XANES 光谱进行一级微分, 来自 Eu<sup>2+</sup> 和 Eu<sup>3+</sup> 的光谱图案分别出现在 6965eV ~ 6976eV 附近和 6976eV ~ 6990eV 附近。因此, 将各自的能量范围内的微分光谱的最大值和最小值的差作为 Eu<sup>2+</sup>、Eu<sup>3+</sup> 峰的强度 p、q 进行定义, 以  $r = p/(p+q)$  来定义 Eu<sup>2+</sup> 在全部 Eu 中的比例 r。

[0666] 经以上的过程得到的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的各荧光体中的 Eu<sup>2+</sup> 相对于全部 Eu 的比例 (Eu<sup>2+</sup>/Eu) 见后述的表 4。

[0667] 并且, 测定实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的各荧光体的发光光谱。

[0668] 发光光谱使用荧光测定装置 (日本分光社制造) 进行测定, 其具有 150W 氙灯作为激发光源, 具有多通道 CCD 检测器 C7041 (滨松光子学株式会社制造) 作为光谱测定装置。将来自激发光源的光通过焦距为 10cm 的衍射光栅分光器, 仅使波长 400nm 的激发光通过光纤照射到荧光体上。用焦距为 25cm 的衍射光栅分光器对受到激发光的照射而从荧光体产生的光进行分光, 利用光谱测定装置, 在 300nm ~ 800nm 的波长范围测定各波长的发光强度, 利用个人计算机经灵敏度校正等信号处理, 得到发光光谱。此外, 测定时将受光侧分光器的狭缝宽度设定在 1nm 进行测定。

[0669] 根据得到的发光光谱, 求出发光峰波长、相对发光峰强度以及发光峰半峰宽。相对发光峰强度以用 365nm 激发 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu (化成 Optonix 社制造、产品编号 LP-B4) 时的发光峰的强度为 100 进行表示。所得到的发光峰波长、相对发光峰强度以及发光峰半峰宽见下表 4。另外, 作为代表的发光光谱, 实施例 4、实施例 6、比较例 1 和比较例 2 的荧光体的发光光谱见图 6。

[0670] 表 4

[0671]

	Eu <sup>2+</sup> /Eu	发光峰波长 (nm)	相对发光峰强度	发光峰半峰宽 (nm)
实施例 1	84%	525	98.5	65

实施例 2	83%	518	75.1	64
实施例 3	88%	517	87.2	64
实施例 4	88%	512	90.2	64
实施例 5	88%	514	109.2	65
实施例 6	88%	510	93.3	62
比较例 1	-	519	75.5	70
比较例 2	85%	541	32.0	89
比较例 3	-	535	37.0	89
比较例 4	77%	559	7.2	114
比较例 5	17%	526	34.4	67
比较例 6	35%	519	33.1	64
比较例 7	6%	518	19.9	67
比较例 8	-	532	26.4	70

[0672] 并且,基于上述的表 3 和表 4 所示的各实施例和各比较例的结果,将荧光体的 Ba/Sr 的值与荧光体的发光光谱的发光峰波长、相对发光峰强度以及发光峰半峰宽的关系列于下表 5。具体地说,对于具有相同 Eu 浓度的实施例和比较例,给出了改变 Ba/Sr 值时发光峰波长、相对发光峰强度以及发光峰半峰宽的变化。由下述表 5 的结果可知,随着 Ba 的比例变低,发光峰波长向长波长侧位移,发光峰半峰宽也增大。

[0673] 表 5

[0674]

	实施例 6	实施例 1	比较例 6	比较例 8	比较例 2	比较例 4
Ba/Sr	2/0	3/1	2/1	1/1	1/2	0/2
发光峰波长 (nm)	510	525	527	532	541	559
相对发光峰强度	84.9	98.8	32.4	20.4	9.1	2.6
发光峰半峰宽 (nm)	62	65	64	70	89	114

[0675] 并且,对于实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的荧光体,使用色彩色度计 (美能达社制

造、CR-300),以  $D_{65}$  作为标准光,测定基于  $L^*a^*b^*$  色度空间的物体色。所得到的结果见下表 6。

[0676] 表 6

[0677]

	物体色			
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$a^*/b^*$
实施例1	106.7	-38.7	66.1	-0.59
实施例2	100.1	-26.0	44.8	-0.58
实施例3	100.2	-24.5	43.5	-0.56
实施例4	102.3	-26.3	39.4	-0.67
实施例5	100.9	-24.1	33.2	-0.73
实施例6	97.7	-33.4	57.4	-0.58
比较例1	101.9	-25.0	57.7	-0.43
比较例2	97.2	-18.2	59.0	-0.31
比较例3	96.9	-16.5	52.1	-0.32
比较例4	96.4	-12.1	47.0	-0.26
比较例5	92.8	-12.1	43.7	-0.28
比较例6	98.5	-9.3	37.3	-0.25
比较例7	97.2	-9.3	33.3	-0.28
比较例8	98.3	-20.2	59.2	-0.34

[0678] 认为,由于与实施例的荧光体相比,比较例 2 和比较例 4 中 Sr 占全部  $M^I$  的量多,所以比较例 2 和比较例 4 的发光峰波长向长波长侧位移,半峰宽大,发光峰强度降低。

[0679] 并且,认为,比较例 5 和比较例 7 由于 Eu 量过多而发生浓度消光,发光峰强度降低。

[0680] 并且,对于实施例 1~6 和比较例 1~8 的荧光体,通过下述步骤求出荧光体的吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ 。

[0681] 首先,将作为测定对象的荧光体试样填充到测定皿中,并使表面足够平滑以确保测定精度,然后安装于积分球的底部孔。

[0682] 使用光纤将光从用于激发荧光体的发光光源(150W 的 Xe 灯)导入该积分球。使用单色仪(衍射光栅分光器)等将来自上述的发光光源的光调整为发光峰波长为 455nm 的单色光。以该单色光作为激发光,从积分球上部孔向作为测定对象的荧光体试样照射,用光纤将荧光从侧面孔取出,导入分光测定装置(大塚电子株式会社制造的 MCPD7000),测定荧光体试样的发光(荧光)和反射光的光谱。

[0683] 吸收效率  $\alpha_q$  是荧光体试样吸收的激发光的光量子数  $N_{abs}$  除以激发光的总光量子数  $N$  得到的值。

[0684] 首先,后者的激发光的总光量子数  $N$  与下述(式 I)求得的数值成比例。因此,以对激发光具有大致 100% 的反射率  $R$  的反射板 Labsphere 生产的“Spectralon”(对 450nm 的激发光具有 98% 的反射率  $R$ ) 作为测定对象,以与荧光体试样相同的配置安装于上述的积分球,照射激发光,用分光测定装置进行测定,由此测定反射光谱  $I_{ref}(\lambda)$ , 求出下述(式 I) 的值。

[0685] 
$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 I})$$

[0686] 上述(式 I)的积分区间定为 410nm ~ 480nm。

[0687] 另一方面,荧光体试样吸收的激发光的光量子数  $N_{abs}$  与下述(式 II)求得的量成比例。

[0688] 
$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 II})$$

[0689] 因此,求出安装有荧光体试样(其作为计算吸收效率  $\alpha_q$  的对象)时的反射光谱  $I(\lambda)$ 。(式 II)的积分范围定为与(式 I)确定的积分范围相同。实际的光谱测定值通常是以与  $\lambda$  相关的某个有限的谱带宽度分开的数字数据形式得到,所以(式 I)和(式 II)的积分通过基于该谱带宽度的和来计算。

[0690] 根据以上的结果,计算出吸收效率  $\alpha_q = N_{abs}/N = (\text{式 II})/(\text{式 I})$ 。

[0691] 接着,通过下述步骤求出内部量子效率  $\eta_i$ 。

[0692] 内部量子效率  $\eta_i$  是源自荧光现象的光量子数  $N_{PL}$  除以荧光体试样吸收的光量子数  $N_{abs}$  得到的值。此处,  $N_{PL}$  与下述(式 III)求得的量成比例。

[0693] 因此,计算下述(式 III)求出的量。

[0694] 
$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 III})$$

[0695] 上述(式 III)的积分区间定为 481nm ~ 800nm。

[0696] 根据以上的结果,计算出内部量子效率  $\eta_i = (\text{式 III})/(\text{式 II})$ 。

[0697] 此外,有关根据数字数据形式的光谱进行积分的内容,与计算吸收效率  $\alpha_q$  的情况同样地进行。

[0698] 然后,求出如上所述求出的吸收效率  $\alpha_q$  和内部量子效率  $\eta_i$  的积,以此求出外部量子效率  $\eta_o$ 。

[0699] 经以上的步骤计算出的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 的荧光体的吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ 。见下述表 7。

[0700] 表 7

	组成				发光效率		
	Eu	Ba	Ca	Sr	吸收效率 $\alpha_q$	内部量子效率 $\eta_i$	外部量子效率 $\eta_o$
实施例1	0.15	1.39	0	0.46	0.82	0.78	0.64
实施例2	0.075	1.28	0	0.64	0.64	0.82	0.53
实施例3	0.06	1.29	0	0.65	0.63	0.81	0.51
实施例4	0.06	1.80	0	0.14	0.60	0.80	0.48
实施例5	0.025	1.31	0	0.66	0.55	0.83	0.46
实施例6	0.15	1.85	0	0.00	0.82	0.77	0.63
比较例1	0.02	0.99	0	0.99	0.55	0.68	0.37
比较例2	0.15	0.62	0	1.23	0.58	0.50	0.29
比较例3	0.025	0.66	0	1.31	—	—	—
比较例4	0.15	0.00	0	1.85	0.61	0.48	0.29
比较例5	0.6	0.93	0	0.47	—	—	—
比较例6	0.15	1.23	0	0.62	0.40	0.58	0.23
比较例7	0.6	0.93	0	0.47	0.38	0.40	0.15
比较例8	0.15	0.93	0	0.93	—	—	—

[0702] 根据上述表 7 可知,与比较例 1 ~ 8 的荧光体比较,实施例 1 ~ 6 的荧光体是外部量子效率  $\eta_o$  高、发光效率优异的荧光体。



[0703] 并且,由上述的表 3、表 4、表 6 和表 7 的结果可知,实施例 1 ~ 6 的荧光体均既属于本发明的特定特性荧光体也属于特定组成荧光体。

[0704] [ 实施例 7 ]

[0705] 制作结构与上述的图 2(b) 所示的发光装置相同的发光装置,根据 NTSC 比评价其色再现范围。发光装置的制作按以下步骤进行。

[0706] 此外,以下的实施例和比较例中制作的发光装置各构成要素之中,描述与图 2(b) 对应的构成要素时,适当对其符号加括号进行表示。

[0707] 作为第 1 发光体 (22),使用发出 450nm ~ 470nm 波长的光的蓝色发光二极管 ( 以下为了方便起见,简称为“蓝色 LED”),即 EPISTAR 社的 ES-CEBL912。使用银膏作为粘结剂将该蓝色 LED (22) 芯片键合在框架 (24) 的凹部的底的端子上。此时,考虑蓝色 LED (22) 产生的热的散热性,薄薄地且均匀地涂布作为粘结剂的银膏。在 150℃ 加热 2 小时,使银膏固化后,将蓝色 LED (22) 与框架 (24) 的电极 (26) 引线键合。作为引线 (25),使用直径 25 μm 的金属线。

[0708] 作为含荧光体的树脂部 (23) 的发光物质,使用作为绿色荧光体的上述实施例 1 的荧光体 ( 下文中,有时将该荧光体称作“荧光体 (A)” ) 和作为发射波长大约 520nm ~ 760nm 的光的荧光体的  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.192}\text{Eu}_{0.008}\text{AlSiN}_3$  ( 下文中,有时将该荧光体称作“荧光体 (B)” )。将荧光体 (A) 和荧光体 (B) 的重量比设定在 90 : 10。以相对于这些荧光体 (A) 和荧光体 (B) 的合计重量为 15 : 100 的重量比加入 2 液型的环氧树脂和气相二氧化硅 (AEROSIL) 的混合物,进而以相对于含该荧光体的树脂混合物的合计重量为 100 : 70 的比例加入固化剂,用混炼机混合,制作荧光体浆料 ( 含荧光体的组合物)。将所得到的荧光体浆料注入上述的框架 (24) 的凹部,在 100℃ 加热 3 小时,接着,在 140℃ 加热 3 小时,由此使其固化,形成含荧光体的树脂部 (23)。

[0709] 对该蓝色 LED (22) 通 20mA 的电流,驱动得到的发光装置,使其发光。测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.31/0.33$ 。另外,作为色再现范围的指标,根据上述 [3. 发光装置] 项记载的方法,测定 NTSC 比。将所得到的 NTSC 比示于后述的表 8。

[0710] [ 实施例 8 ]

[0711] 如实施例 7,其中使用作为发出波长大约 560nm ~ 750nm 的光的荧光体的  $\text{Ca}_{0.998}\text{Eu}_{0.002}\text{AlSiN}_3$  ( 有时将该荧光体称作“荧光体 (C)” ) 代替荧光体 (B),荧光体 (A) 与荧光体 (C) 的重量比设定为 88 : 12,除此以外,通过与实施例 7 相同的步骤制作发光装置。

[0712] 在与实施例 7 相同的条件下使得到的发光装置发光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.31/0.33$ 。另外,作为色再现范围的指标,根据上述 [3. 发光装置] 项记载的方法,测定 NTSC 比。将所得到的 NTSC 比示于后述的表 8。

[0713] [ 比较例 9 ]

[0714] 如实施例 7,其中使用 Cree 社制造的 460MB290 作为蓝色 LED (22),使用发出波长大约 480nm ~ 720nm 的光的荧光体即  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  ( 化成 Optonix 社制造、P46-Y3) 作为含荧光体的树脂部 (23) 的发光物质,除此以外,通过与实施例 7 相同的步骤制作发光装置。

[0715] 以与实施例 7 相同的条件使得到的发光装置发光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.31/0.33$ 。另外,作为色再现范围的指标,根据上述 (2-4. 发光装置的实施方式) 项记载的方法,测定 NTSC 比。将所得到的 NTSC 比示于表 8。

[0716] 表 8

[0717]

	荧光体	NTSC 比 (%)
实施例 7	荧光体 (A)+ 荧光体 (B)	85
实施例 8	荧光体 (A)+ 荧光体 (C)	78
比较例 9	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	66

[0718] [ 实施例 9 ~ 33 和比较例 10 ]

[0719] 作为荧光体原料,使用碳酸钡 ( $BaCO_3$ )、碳酸锶 ( $SrCO_3$ )、氧化铕 ( $Eu_2O_3$ )、二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 的各自粉末。这些荧光体原料均使用纯度为 99.9% 以上、重量中值径  $D_{50}$  为  $10nm \sim 5 \mu m$  的粉末。按所得到的荧光体的组成为下述表 9 的实施例 9 ~ 33 和比较例 10 所示的组成称取这些荧光体原料。此外,实施例 9 ~ 33 和比较例 10 中, Eu 量与荧光体中含有的 2 价元素的总量的比例均为 7.5 摩尔%。将这些荧光体原料的粉末用自动研钵混合至足够均匀,然后将其填充到氧化铝制坩埚中,大气压下、氮气氛中,于  $1000^\circ C$  烧制 12 小时。接下来,取出坩埚的内容物,加入下述表 8 所述的化合物作为熔剂,用干式球磨机混合粉碎。将所得到的混合粉碎物再次填充到氧化铝制坩埚中,在其上放上固体碳(块状),并盖上盖子。利用真空泵将真空炉中减压至 2Pa 后,导入含氢的氮气(氮:氢 = 96 : 4(体积比))直至压力达到大气压。再次重复该操作后,在含氢的氮气(氮:氢 = 96 : 4(体积比))流通下,于大气压下在  $1200^\circ C$  加热 4 小时,由此进行烧制。将所得到的烧制物用球磨机粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒,干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制成荧光体。以下,将这些荧光体称作实施例 9 ~ 33 和比较例 10 的荧光体。

[0720] 表 9

[0721]

	组成	熔剂			
		含2价元素的化合物		含1价或3价元素的化合物	
		化合物	使用量(mol)	化合物	使用量(mol)
实施例9	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.015	—	—
实施例10	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.03	—	—
实施例11	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	—	—
实施例12	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	—	—
实施例13	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	—	—
实施例14	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{BaCl}_2$	0.1	—	—
实施例15	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrF}_2$	0.1	—	—
实施例16	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	—	—	$\text{NaCl}$	0.1
实施例17	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{MgF}_2$	0.1	—	—
实施例18	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	—	—	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.1
实施例19	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	—	—	$\text{CsCl}$	0.1
实施例20	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	$\text{CsCl}$	0.025
实施例21	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	$\text{CsCl}$	0.03
实施例22	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	$\text{CsCl}$	0.1
实施例23	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	$\text{CsCl}$	0.2
实施例24	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	$\text{LiCl}$	0.1
实施例25	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.05
实施例26	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.05	$\text{YF}_3$	0.025
实施例27	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	$\text{CsCl}$	0.05
				$\text{KCl}$	0.05
实施例28	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	$\text{RbCl}$	0.05
实施例29	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.1	$\text{KPO}_4$	0.05
实施例30	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{BaCl}_2$	0.1	$\text{CsCl}$	0.1
实施例31	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{BaCl}_2$	0.05	$\text{CsCl}$	0.025
				$\text{KCl}$	0.025
实施例32	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{ZnCl}_2$	0.1	$\text{CsCl}$	0.05
实施例33	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	$\text{SrCl}_2$	0.025	—	—
		$\text{BaCl}_2$	0.025	—	—
比较例10	$(\text{Ba}_{1.36}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.15})\text{SiO}_4$	—	—	—	—

[0722] 对于实施例9～33和比较例10的荧光体,以与实施例1～8以及比较例1～9相同的方法,测定发光光谱。其中,使用波长455nm的光作为激发光。根据所得到的发光光谱,计算出发光峰波长、发光峰半峰宽和相对发光峰强度。其结果见下述的表10。

[0723] 此外,与实施例1～8和比较例1～9相同,相对发光峰强度的值以用365nm激发 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (化成Optonix社制造的LP-B4)时的发光峰强度为100进行表示。

[0724] 并且,对于实施例9～33和比较例10的荧光体,通过下述方法,计算出相对辉度和色度坐标。其结果见下述的表10。

[0725] (相对辉度)

[0726] 由于JIS Z8701规定的刺激值Y与辉度成比例,所以以刺激值Y的相对值为相对辉度。此外,以用455nm激发 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (化成Optonix社制造的P46-Y3)时的辉度为100来表示相对辉度。

[0727] (色度坐标)

[0728] 根据发光光谱的480nm～800nm的波长范围的数据,计算出JISZ8701规定的XYZ

色度系统中的色度坐标  $x$  和  $y$ 。

[0729] 并且,对于实施例 9 ~ 33 和比较例 10 的荧光体,通过与实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,计算出吸收效率  $\alpha_a$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ 。其结果见下述的表 10。

[0730] 表 10

[0731]

	发光特性					发光效率			
	发光峰 波长 (nm)	相对 发光峰 强度	发光峰 半峰宽 (nm)	相对 辉度	色度坐标		吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$
					x值	y值			
实施例9	525	48.1	67	85	0.273	0.639	0.66	0.69	0.46
实施例10	528	58.1	68	104	0.292	0.615	0.71	0.70	0.50
实施例11	529	79.4	68	127	0.299	0.619	0.79	0.82	0.65
实施例12	527	89.5	68	138	0.280	0.636	-	-	-
实施例13	530	98.4	69	159	0.293	0.627	0.77	0.76	0.59
实施例14	524	93.4	68	149	0.269	0.640	0.76	0.69	0.53
实施例15	528	-	67	109	0.291	0.641	0.76	0.66	0.50
实施例16	526	-	68	-	0.276	0.566	0.71	0.70	0.50
实施例17	525	-	67	-	0.278	0.605	0.69	0.66	0.45
实施例18	525	-	68	-	0.277	0.582	0.72	0.62	0.45
实施例19	525	-	67	-	0.270	0.500	0.72	0.70	0.51
实施例20	527	91.6	67	161	0.279	0.636	0.78	0.68	0.53
实施例21	527	93.2	67	163	0.279	0.637	0.79	0.70	0.55
实施例22	528	89.8	67	161	0.287	0.634	0.81	0.79	0.64
实施例23	527	90.5	67	162	0.287	0.635	0.78	0.75	0.59
实施例24	525	92.7	67	150	0.273	0.638	0.75	0.65	0.49
实施例25	528	86.2	68	145	0.287	0.635	0.78	0.57	0.45
实施例26	529	80.5	60	139	0.297	0.629	0.72	0.64	0.46
实施例27	528	87.0	69	144	0.280	0.635	0.72	0.73	0.52
实施例28	525	72.8	68	136	0.269	0.642	0.72	0.66	0.47
实施例29	528	78.6	68	130	0.276	0.632	0.71	0.72	0.51
实施例30	524	88.0	67	142	0.271	0.640	0.73	0.71	0.52
实施例31	528	87.0	68	144	0.280	0.635	0.78	0.66	0.51
实施例32	525	70.8	67	128	0.285	0.631	0.65	0.76	0.49
实施例33	525	88.5	68	129	0.266	0.639	0.66	0.77	0.51
比较例10	524	34.3	69	56.5	0.256	0.618	0.51	0.76	0.38

[0732] 根据表 9 和表 10 的结果可知,实施例 9 ~ 33 的荧光体均是属于本发明的特定特性荧光体的荧光体。

[0733] 并且,对于实施例 9 ~ 33 和比较例 10 的荧光体,与上述的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,对重量中值径以及基于  $L^*a^*b^*$  色度空间的物体色进行测定。其结果见下述的表 11。

[0734] 表 11

[0735]

	重量中值径 ( $\mu\text{m}$ )	物体色			
		L*	a*	b*	a*/b*
实施例9	13.6	99.5	-33.4	56.1	-0.60
实施例10	16.0	102.7	-36.2	62.1	-0.58
实施例11	22.6	103.9	-34.7	62.8	-0.55
实施例12	24.6	102.0	-33.8	61.9	-0.55
实施例13	28.1	104.6	-38.6	69.9	-0.55
实施例14	27.4	101.8	-32.5	57.9	-0.56
实施例15	21.0	100.0	-26.5	44.7	-0.59
实施例16	19.0	100.8	-24.5	33.0	-0.74
实施例17	22.7	98.2	-21.5	34.5	-0.62
实施例18	13.0	98.0	-20.4	37.4	-0.54
实施例19	15.0	99.4	-27.7	30.5	-0.91
实施例20	19.2	104.6	-38.6	69.9	-0.55
实施例21	17.4	102.6	-36.4	63.3	-0.57
实施例22	18.8	103.8	-31.3	50.0	-0.63
实施例23	20.6	105.1	-36.7	62.8	-0.59
实施例24	20.6	102.6	-36.4	63.3	-0.57
实施例25	21.3	97.9	-31.9	69.9	-0.46
实施例26	19.0	103.0	-33.9	66.5	-0.51
实施例27	15.6	105.1	-36.6	62.6	-0.58
实施例28	20.1	101.7	-29.3	52.7	-0.56
实施例29	11.2	103.8	-31.3	50.8	-0.62
实施例30	20.8	104.6	-38.6	69.9	-0.55
实施例31	15.7	99.6	-26.2	43.9	-0.60
实施例32	18.3	103.1	-32.7	60.7	-0.54
实施例33	18.0	103.1	-32.7	60.7	-0.54
比较例10	12.4	95.6	-24.6	49.8	-0.49

[0736] 由表 9 和表 11 的结果可知,实施例 9 ~ 33 的荧光体均是属于本发明的特定组成荧光体的荧光体。

[0737] 并且,对于实施例 12 和实施例 22 的荧光体,使用荧光分光光度计 F-4500 型(株式会社日立制作所制造),在室温测定激发光谱。其结果见图 7。

[0738] 实施例 9 ~ 13 是使用  $\text{SrCl}_2$  单独作为熔剂的实施例。由这些的结果可知,增加  $\text{SrCl}_2$  的用量时,促进了结晶成长,重量中值径增大,与此相伴,相对发光峰强度和相对辉度提高。由此可知,  $\text{SrCl}_2$  具有结晶成长促进作用。

[0739] 实施例 14 ~ 19 是单独使用各种化合物作为熔剂制造荧光体的例子。

[0740] 实施例 20 ~ 23 是组合  $\text{SrCl}_2$  和  $\text{CsCl}$  作为熔剂使用来制造荧光体的例子。通过在具有结晶成长促进作用的  $\text{SrCl}_2$  中组合  $\text{CsCl}$ ,抑制了结晶成长。如此将  $\text{SrCl}_2$  等含有 2 价的元素的化合物和  $\text{CsCl}$  等含有 1 价或 3 价的元素的化合物混合使用时,  $\text{CsCl}$  等含有 1 价或 3 价的元素的化合物发挥结晶成长抑制作用,能够在维持高辉度下,得到重量中值径小、容易使用的荧光体。

[0741] 此外,对于实施例 20 的荧光体,利用辉光放电质谱(Glow Discharge Mass Spectrometry :GDMS)法进行化学组成分析时,以氯(Cl)为 10ppm、铯(Cs)为 10ppm 的比例检测出了氯、铯。

[0742] 实施例 24 ~ 33 是将各种化合物以 2 种或 3 种组合来作为熔剂使用,制造荧光体的例子。通过将两种以上熔剂组合使用,能够得到重量中值径小且高辉度的荧光体。

[0743] 此外,如实施例 33 所示,还可将含有 2 价的元素的化合物彼此组合使用。

[0744] 并且,不使用熔剂制造的比较例 10 的荧光体的重量中值径小,相对发光峰强度、相对辉度均低。

[0745] [ 实施例 34 ~ 36]

[0746] 作为荧光体原料,使用碳酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ )、碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的各自粉末。这些荧光体原料均使用纯度为 99.9% 以上、重量中值径  $D_{50}$  为  $10\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$  的粉末。按下述表 12 的实施例 34 ~ 36 所示的比例称取这些荧光体原料。将这些荧光体原料的粉末用自动研钵混合至足够均匀,然后将其填充到氧化铝制坩埚中,在大气压下、氮气气氛中,于  $1100^\circ\text{C}$  烧制 12 小时。接下来,取出坩埚的内容物,以相对于荧光体中的硅 (Si) 的摩尔比为 0.1 加入  $\text{SrCl}_2$  作为熔剂,用干式球磨机混合粉碎。将所得到的混合粉碎物再次填充到氧化铝制坩埚中,在其上放上固体碳 (块状),并盖上盖子。利用真空泵将真空炉中减压至 2Pa 后,导入含氢的氮气 (氮:氢 = 96 : 4 (体积比)) 直至压力达到大气压。再次重复该操作后,在含氢的氮气 (氮:氢 = 96 : 4 (体积比)) 流通下,于大气压下在  $1200^\circ\text{C}$  加热 6 小时,由此进行烧制。将所得到的烧制物用球磨机粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒,干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制成荧光体。以下,将这些荧光体称作实施例 34 ~ 36 的荧光体。

[0747] 表 12

[0748]

	组成				Eu与2价元素的 摩尔比(%) <sup>*2</sup>
	M <sup>I</sup>		M <sup>II</sup>	$\alpha$	
	Ba	Sr	Eu		
实施例34	1.35	0.50	0.15	2	7.5
实施例35	1.50	0.35	0.15	2	7.5
实施例36	1.65	0.20	0.15	2	7.5

[0749] <sup>\*2</sup>:以 Eu 的摩尔数与荧光体中 2 价元素 (碱土金属元素和 Eu) 的总摩尔数的比例 (%) 表示。

[0750] 对于实施例 34 ~ 36 的荧光体,与上述的实施例 9 ~ 33 和比较例 10 相同的方法,测定发光光谱。根据所得到的发光光谱,计算出发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度以及色度坐标 x 和 y 的值。其结果见下述的表 13。

[0751] 并且,对于实施例 34 ~ 36 的荧光体,通过与上述的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,计算出吸收效率  $\alpha_q$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ 。其结果见下述的表 13。

[0752] 表 13

[0753]	发光特性					发光效率			
	发光峰 波长 (nm)	相对 发光峰 强度	发光峰 半峰宽 (nm)	相对 辉度	色度坐标		吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$
					x值	y值			
实施例34	528	259	67	172	0.283	0.636	0.82	0.79	0.64
实施例35	525	279	62	178	0.264	0.641	0.77	0.69	0.53
实施例36	520	266	58	160	0.242	0.639	0.79	0.79	0.62

[0754] 并且,对于实施例 34 ~ 36 的荧光体,以与上述的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,对基于  $L^*a^*b^*$  色度空间的物体色进行测定。其结果见下述的表 14。

[0755] 表 14

[0756]

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$a^*/b^*$
实施例 34	105.4	-38.84	+69.84	-0.56
实施例 35	104.4	-38.46	+64.23	-0.60
实施例 36	100.9	-36.41	+53.48	-0.68

[0757] [比较例 11 ~ 14]

[0758] 根据上述的实施例 1 的方法,制造上述专利文献 1(美国专利第 6982045 号说明书)的“FIG. 5”记载的  $Sr_{0.5}Ba_{1.5}SiO_4:Eu$ 。

[0759] 即,作为荧光体原料,以摩尔比 1.5 : 0.48 : 0.01 : 1.05,称取碳酸钡 ( $BaCO_3$ )、碳酸锶 ( $SrCO_3$ )、氧化铕 ( $Eu_2O_3$ )、二氧化硅 ( $SiO_2$ ) 的各自粉末,加入去离子水,制成浆料,用球磨机进行粉碎混合。将所得到的混合物干燥后,以相对于荧光体的硅 (Si) 的摩尔比为 0.01 混合  $NH_4Cl$  作为熔剂,进一步用球磨机粉碎直至粒径平均达到  $1\mu m \sim 5\mu m$  左右,得到原料混合物。将所得到的混合物填充到石英制坩埚中,在大气压下、空气中,于  $1000^\circ C$  烧制 1 小时(一次烧制)。接下来,取出坩埚内的烧制物,添加与原料混合时相同量的  $NH_4Cl$  作为熔剂,用干式球磨机混合粉碎至粒径平均达到  $1\mu m \sim 5\mu m$  左右。将所得到的烧制物再次填充到石英制坩埚中,加盖,利用下述表 15 的比较例 11 ~ 14 所示的二次烧制条件,于大气压下、还原气氛中烧制 3 小时(二次烧制)。用球磨机将所得到的烧制物粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒。干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制成荧光体。以下,将这些荧光体称作比较例 11 ~ 14 的荧光体。

[0760] 此外,各比较例中的二次烧制时的烧制条件示于表 15,具体如下。

[0761] 比较例 11 中,在含氢的氮气气氛(氮:氢=96:4(体积比))下,于  $1000^\circ C$  烧制 3 小时。

[0762] 比较例 12 中,将填充原料后加盖的上述石英制坩埚装入更大的坩埚,在上述石英制坩埚周围的空间设置珠状碳,加盖。将其在空气中、 $1000^\circ C$  烧制 3 小时。即,在接近一氧化碳的气氛(模拟  $CO$  气氛)烧制。

[0763] 比较例 13 中,将烧制温度设定为  $1200^\circ C$ ,除此以外,以与比较例 11 相同的条件进行烧制。

[0764] 比较例 14 中,将烧制温度设定为 1200℃,除此以外,以与比较例 12 相同的条件进行烧制。

[0765] 表 15

[0766]

	组成					二次烧制条件		
	M <sup>I</sup>		M <sup>II</sup>	$\alpha$	Eu 与 2 价元素的摩尔比 (%) <sup>*3</sup>	气氛	烧制温度	烧制时间
	Ba	Sr	Eu					
比较例 11	1.50	0.48	0.02	1.9	1.0	含氢的氮气氛	1000℃	3 小时
比较例 12	1.50	0.48	0.02	1.9	1.0	模拟 CO 气氛 <sup>*4</sup>	1000℃	3 小时
比较例 13	1.50	0.48	0.02	1.9	1.0	含氢的氮气氛	1200℃	3 小时
比较例 14	1.50	0.48	0.02	1.9	1.0	模拟 CO 气氛 <sup>*4</sup>	1200℃	3 小时

[0767] <sup>\*3</sup>:以 Eu 的摩尔数与荧光体中 2 价元素 (碱土金属元素和 Eu) 的总摩尔数的比例 (%) 表示。

[0768] <sup>\*4</sup>:表示如下得到的气氛,将填充原料后加盖的石英制坩埚装入更大的坩埚,在石英制坩埚周围的空间设置珠状碳,加盖进行烧制,得到所述气氛。

[0769] 对于比较例 11 ~ 14 的荧光体,以与上述的实施例 9 ~ 33 和比较例 10 相同的方法测定发光光谱。根据所得到的发光光谱,计算出发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度以及色度坐标 x 和 y 的值。其结果见下述的表 16。

[0770] 并且,对于比较例 11 ~ 14 的荧光体,通过与上述的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,计算出吸收效率  $\alpha_0$ 、内部量子效率  $\eta_i$  以及外部量子效率  $\eta_o$ 。其结果见下述的表 16。

[0771] 表 16

[0772]

	发光特性					发光效率			
	发光峰波长 (nm)	相对发光峰强度	发光峰半峰宽 (nm)	相对辉度	色度坐标		吸收效率 $\alpha_0$	内部量子效率 $\eta_i$	外部量子效率 $\eta_o$
					x 值	y 值			
比较例 11	516	63	74	36	0.223	0.634	0.27	0.78	0.21
比较例 12	509	23	70	13	0.214	0.605	0.20	0.43	0.09
比较例 13	516	87	70	50	0.227	0.639	0.37	0.71	0.26
比较例 14	512	27	72	15	0.218	0.614	0.29	0.36	0.10

[0773] 并且,对于比较例 11 ~ 14 的荧光体,以与上述的实施例 1 ~ 6 和比较例 1 ~ 8 相同的方法,对基于 L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup> 色度空间的物体色进行测定。其结果见下述的表 17。

[0774] 表 17

[0775]

	物体色			
	L <sup>*</sup>	a <sup>*</sup>	b <sup>*</sup>	a <sup>*</sup> /b <sup>*</sup>
比较例 11	101.62	-12.32	16.35	-0.75
比较例 12	100.67	-6.32	10.78	-0.59
比较例 13	101.71	-16.51	24.02	-0.69
比较例 14	99.59	-8.57	15.56	-0.55



[0776] 如表 16 所示,比较例 11 ~ 14 的荧光体的相对发光峰强度、相对辉度、外部量子效率均低,并且如表 17 所示,物体色也在本发明的规定的范围外。认为这是由于,与本发明的荧光体相比,比较例 11 ~ 14 的荧光体的 Eu 浓度低,并且一次烧制、二次烧制中的烧制时间均短,烧制温度、烧制气氛的组合也不合适。

[0777] [组成 (1) ~ (6)]

[0778] 下面所说明的实施例 37 ~ 39 和比较例 15 ~ 47 中,在制造荧光体时,称取碳酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ )、碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的各自粉末用作荧光体原料,并使组成为下述的表 18 所述的组成 (1) ~ 组成 (6)。下述的说明中,将这些组成简单地表示为组成 (1) ~ 组成 (6)。

[0779] 表 18

[0780]

	组成					Eu与2价元素的摩尔比(%)*5
	M <sup>I</sup>			M <sup>II</sup>	$\alpha$	
	Ba	Ca	Sr	Eu		
组成(1)	1	0	0.98	0.02	1.9	1.0
组成(2)	1.98	0	0	0.02	1.9	1.0
组成(3)	1.5	0	0.48	0.02	1.9	1.0
组成(4)	0.5	0	1.48	0.02	1.9	1.0
组成(5)	0	1	0.98	0.02	1.9	1.0
组成(6)	1.36	0	0.46	0.15	1.9	1.0

[0781] \*5:以 Eu 的摩尔数与荧光体中 2 价元素 (碱土金属元素和 Eu) 的总摩尔数的比例 (%) 表示。

[0782] 如上述表 18 所示,组成 (1) ~ (5) 中 Eu 量少。仅组成 (6) 中的 Eu 量多,且满足上述的本发明的特定特性荧光体的条件 (v)。

[0783] [实施例 37 和比较例 15 ~ 19]

[0784] 称取荧光体原料的粉末以成为下述的表 19 所述的组成,用自动研钵混合至足够均匀,然后将其填充到氧化铝制坩埚中,在大气压下、氮气气氛中,于 1100°C 烧制 12 小时 (一次烧制)。接下来,取出坩埚的内容物,以相对于荧光体的硅 (Si) 的摩尔比为 0.1 加入  $\text{SrCl}_2$  作为熔剂,用干式球磨机混合粉碎。将所得到的混合粉碎物再次填充到氧化铝制坩埚中,在其上放上固体碳,加盖。利用真空泵将真空炉中减压至 2Pa 后,导入含氢的氮气 (氮:氢 = 96 : 4 (体积比)) 直至压力达到大气压。再次重复该操作后,在含氢的氮气 (氮:氢 = 96 : 4 (体积比)) 流通下,于大气压下在 1200°C 加热 6 小时,由此进行烧制 (二次烧制)。将所得到的烧制物用球磨机粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒,干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制成荧光体。以下,将这些荧光体称作实施例 37 和比较例 15 ~ 19 的荧光体。实施例 37 和比较例 15 ~ 19 的荧光体的制造条件见下述的表 19。

[0785] 表 19

[0786]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例 15	组成(1)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>
比较例 16	组成(2)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>
比较例 17	组成(3)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>
比较例 18	组成(4)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>
比较例 19	组成(5)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>
实施例 37	组成(6)	氮	1100°C	12 小时	无	含氢的氮气	有	1200°C	6 小时	SrCl <sub>2</sub>

[0787] 对于实施例 37 和比较例 15 ~ 19 的荧光体, 以与实施例 34 ~ 36 相同的方法测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于 L\*a\*b\* 色度空间的物体色。其结果见表 20 和表 21。

[0788] 表 20

[0789]

	发光峰 波长(nm)	相对发光 峰强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例 15	518	110	65	64	0.233	0.615
比较例 16	505	103	62	46	0.171	0.568
比较例 17	517	111	69	66	0.227	0.612
比较例 18	544	109	87	93	0.377	0.571
比较例 19	602	51	128	44	0.491	0.458
实施例 37	527	187	69	125	0.276	0.630

[0790] 表 21

[0791]

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例 15	0.38	0.84	0.32	103.3	-19.1	+26.12	-0.73
比较例 16	0.39	0.64	0.25	98.1	-17.8	+17.76	-1.00
比较例 17	0.41	0.80	0.32	101.5	-20.9	+25.81	-0.81
比较例 18	0.55	0.79	0.43	104.3	-19.5	+42.64	-0.46
比较例 19	0.52	0.60	0.31	99.4	-5.7	+35.73	-0.16
实施例 37	0.72	0.73	0.53	103.1	-33.8	+53.28	-0.63

[0792] 由表 20 和表 21 的结果可知, 如比较例 15 ~ 19 的荧光体那样, 如果 Eu 量小, 则即使在固体碳存在下进行烧制, 也不能得到发光特性高的荧光体。另外, 如比较例 18 的荧光体那样, Sr 量多时, 发光峰半峰宽容易变宽。

[0793] [实施例 38 和比较例 20 ~ 24]

[0794] 将一次烧制的气氛定为“大气中”, 并且二次烧制中不使用熔剂, 但一次烧制中以相对于荧光体的硅 (Si) 的摩尔比为 0.1 使用 SrCl<sub>2</sub> 作为熔剂, 除此以外, 以与上述的实施例

37 和比较例 15 ~ 19 相同的条件制造荧光体。下面,将这些荧光体称作实施例 38 和比较例 20 ~ 24 的荧光体。实施例 38 和比较例 20 ~ 24 的荧光体的制造条件见下述的表 22。

[0795] 表 22

[0796]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例 20	组成(1)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 21	组成(2)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 22	组成(3)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 23	组成(4)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 24	组成(5)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无
实施例 38	组成(6)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	含氢的氮气	有	1200℃	6 小时	无

[0797] 对于实施例 38 和比较例 20 ~ 24 的荧光体,以与实施例 34 ~ 36 相同的方法测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于 L\*a\*b\* 色度空间的物体色。其结果见表 23 和表 24。

[0798] 表 23

[0799]

	发光峰 波长(nm)	相对发光 峰强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例 20	521	183	66	115	0.262	0.629
比较例 21	508	113	67	57	0.191	0.588
比较例 22	520	146	68	87	0.234	0.621
比较例 23	549	128	89	111	0.393	0.566
比较例 24	598	63	124	52	0.503	0.457
实施例 38	528	191	69	128	0.280	0.632

[0800] 表 24

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例 20	0.66	0.63	0.42	103.9	-28.9	+38.61	-0.75
比较例 21	0.44	0.66	0.29	99.4	-20.1	+22.55	-0.89
比较例 22	0.54	0.73	0.39	102.3	-25.6	+33.69	-0.76
比较例 23	0.65	0.75	0.49	104.6	-21.8	+53.65	-0.41
比较例 24	0.57	0.63	0.36	99.6	-5.3	+43.15	-0.12
实施例 38	0.75	0.70	0.53	103.7	-34.5	+57.80	-0.60

[0802] 根据表 23 和表 24 的结果可知,比较例 23 得到了一定程度的相对辉度和外部量子效率  $\eta_o$ ,但是发光峰半峰宽大,不满足上述的本发明的特定特性荧光体的条件 (ii)。

[0803] [比较例 25 ~ 30]

[0804] 将一次烧制的气氛定为“大气中”，并且一次烧制中，作为熔剂，使用与荧光体的硅(Si)的摩尔比为0.1的 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 代替 $\text{SrCl}_2$ ，二次烧制中不使用熔剂，不使用固体碳，除此以外，与上述的实施例37和比较例15~19相同的条件制造荧光体。下面，将这些荧光体称作比较例25~30的荧光体。比较例25~30的荧光体的制造条件见下述的表25。

[0805] 表25

[0806]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例25	组成(1)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无
比较例26	组成(2)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无
比较例27	组成(3)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无
比较例28	组成(4)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无
比较例29	组成(5)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无
比较例30	组成(6)	大气	1100℃	12小时	$\text{NH}_4\text{Cl}$	含氢的氮气	无	1200℃	6小时	无

[0807] 对于实施例38和比较例20~24的荧光体，与实施例34~36相同的方法测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率 $\alpha_q$ 、内部量子效率 $\eta_i$ 、外部量子效率 $\eta_o$ 以及基于 $L^*a^*b^*$ 色度空间的物体色。其结果见表26和表27。

[0808] 表26

[0809]

	发光峰 波长(nm)	相对发光 峰强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例25	517	143	62	79	0.224	0.629
比较例26	504	103	58	44	0.160	0.556
比较例27	518	110	67	64	0.224	0.613
比较例28	544	74	86	62	0.362	0.573
比较例29	587	8	73	10	0.359	0.433
比较例30	524	89	68	57	0.260	0.630

[0810] 表27

[0811]

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例25	0.62	0.57	0.35	102.2	-26.0	+41.04	-0.63
比较例26	0.37	0.63	0.23	100.3	-16.9	+19.29	-0.87
比较例27	0.47	0.67	0.32	102.5	-21.6	+30.01	-0.72
比较例28	0.55	0.50	0.28	102.1	-17.4	+39.53	-0.44
比较例29	0.38	0.17	0.06	97.8	-5.9	+19.68	-0.30
比较例30	0.38	0.17	0.06	99.1	-25.0	+51.30	-0.49

[0812] 由表 26 和表 27 的结果可知,如比较例 25 ~ 30 的荧光体那样,在含氢的氮气(氮:氢=96:4(体积比))等弱还原气氛下进行烧制时,存在发光特性发生降低的趋势。

[0813] [实施例 39 和比较例 31 ~ 35]

[0814] 一次烧制中,作为熔剂,使用与荧光体的硅(Si)的摩尔比为 0.1 的  $\text{SrCl}_2$  代替  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,除此以外,与比较例 25 ~ 30 相同的条件制作荧光体。下面,将这些荧光体称作实施例 39 和比较例 31 ~ 35 的荧光体。实施例 39 和比较例 31 ~ 35 的荧光体的制造条件见下述的表 28。

[0815] 表 28

[0816]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例 31	组成(1)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无
比较例 32	组成(2)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无
比较例 33	组成(3)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无
比较例 34	组成(4)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无
比较例 35	组成(5)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无
实施例 39	组成(6)	大气	1100°C	12 小时	$\text{SrCl}_2$	含氢的 氮气	无	1200°C	6 小时	无

[0817] 对于实施例 39 和比较例 31 ~ 35 的荧光体,以与实施例 34 ~ 36 相同的方法,测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于  $L^*a^*b^*$  色度空间的物体色。其结果见表 29 和表 30。

[0818] 表 29

[0819]

	发光峰 波长(nm)	相对发光 峰强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例 31	521	155	65	93	0.247	0.631
比较例 32	508	98	64	47	0.180	0.578
比较例 33	518	127	68	75	0.231	0.620
比较例 34	545	85	86	73	0.380	0.568
比较例 35	590	21	159	21	0.443	0.463
实施例 39	525	197	68	130	0.275	0.634

[0820] 表 30

[0821]

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_q$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例 31	0.65	0.63	0.41	103.4	-28.3	+46.35	-0.61
比较例 32	0.41	0.62	0.25	99.2	-18.0	+20.08	-0.89
比较例 33	0.53	0.65	0.35	101.8	-23.9	+33.25	-0.72
比较例 34	0.62	0.52	0.32	102.7	-19.2	+48.76	-0.39
比较例 35	0.53	0.26	0.14	97.4	-7.9	+33.25	-0.24
实施例 39	0.73	0.73	0.53	103.5	-34.6	+57.18	-0.61

[0822] 将表 29 和表 30 的结果与表 26 和表 27 的结果相比较可知,与比较例 25 ~ 30 的荧光体相比,比较例 31 ~ 35 和实施例 39 的荧光体整体上发光特性高。由此可知,使用  $\text{SrCl}_2$  作为熔剂时,比使用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为熔剂好。特别是将比较例 30 的荧光体与实施例 39 的荧光体比较时,  $\text{SrCl}_2$  的效果明显。

[0823] 如上所述,在强还原气氛下进行烧制时,容易得到发光特性高的荧光体,所以是优选的,由实施例 39 的荧光体的结果可知,即使在弱还原气氛下,通过将 Eu 量调整到适量并使用  $\text{SrCl}_2$  等适当的熔剂,也能得到发光特性高的荧光体。

[0824] [比较例 36 ~ 41]

[0825] 一次烧制中,将气氛定为大气中,并使用与荧光体的硅 (Si) 的摩尔比为 0.1 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为熔剂,二次烧制中,将气氛定为大气中,在固体碳存在下进行烧制(即,形成接近一氧化碳的气氛)并且不使用熔剂,除此以外,通过与实施例 37 和比较例 15 ~ 19 相同的条件,制造荧光体。下面,将这些荧光体称作比较例 36 ~ 41 的荧光体。比较例 36 ~ 41 的荧光体的制造条件见下述的表 31。

[0826] 表 31

[0827]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例 36	组成(1)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 37	组成(2)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 38	组成(3)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 39	组成(4)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 40	组成(5)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 41	组成(6)	大气	1100℃	12 小时	NH <sub>4</sub> Cl	大气	有	1200℃	6 小时	无

[0828] 对于比较例 36 ~ 41 的荧光体, 以与实施例 34 ~ 36 相同的方法, 测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于 L\*a\*b\* 色度空间的物体色。其结果见表 32 和表 33。

[0829] 表 32

[0830]

	发光峰 波长(nm)	相对发光 峰强度(%)	发光峰半 峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例36	515	52	66	28	0.209	0.596
比较例37	500	45	57	19	0.159	0.517
比较例38	517	41	74	24	0.212	0.575
比较例39	534	15	105	13	0.301	0.519
比较例40	584	3	18	5	0.259	0.385
比较例41	517	12	78	8	0.221	0.541

[0831] 表 33

[0832]

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例36	0.51	0.25	0.13	99.4	-15.6	+29.07	-0.54
比较例37	0.51	0.25	0.13	97.5	-10.8	+13.32	-0.81
比较例38	0.34	0.33	0.11	99.3	-13.7	+22.60	-0.60
比较例39	0.43	0.28	0.12	96.5	-9.3	+22.99	-0.40
比较例40	0.47	0.13	0.06	96.6	-4.4	+13.39	-0.33
比较例41	0.33	0.11	0.04	94.9	-14.6	+40.59	-0.36

[0833] 认为, 比较例 36 ~ 41 的荧光体的发光特性低的原因是烧制气氛的还原状态弱。

[0834] [比较例 42 ~ 47]

[0835] 一次烧制中, 作为熔剂, 使用与荧光体的硅 (Si) 的摩尔比为 0.1 的 SrCl<sub>2</sub> 代替 NH<sub>4</sub>Cl, 除此以外, 以与比较例 36 ~ 41 相同的条件, 制造荧光体。下面, 将这些荧光体称作比较例 42 ~ 47 的荧光体。比较例 42 ~ 47 的荧光体的制造条件见下述的表 34。

[0836] 表 34

[0837]

	组成	一次烧制条件				二次烧制条件				
		气氛	烧制温度	烧制时间	熔剂	气氛	固体碳	烧制温度	烧制时间	熔剂
比较例 42	组成(1)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 43	组成(2)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 44	组成(3)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 45	组成(4)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 46	组成(5)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无
比较例 47	组成(6)	大气	1100℃	12 小时	SrCl <sub>2</sub>	大气	有	1200℃	6 小时	无

[0838] 对于比较例 42 ~ 47 的荧光体, 以与实施例 34 ~ 36 相同的方法, 测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于 L\*a\*b\* 色度空间的物体色。其结果见表 35 和表 36。

[0839] 表 35

[0840]

	发光峰波长 (nm)	相对发光峰 强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
比较例42	519	73	64	48	0.233	0.617
比较例43	506	63	63	30	0.175	0.558
比较例44	519	67	71	40	0.223	0.601
比较例45	544	25	93	22	0.345	0.543
比较例46	563	4	22	6	0.333	0.417
比较例47	514	11	79	7	0.224	0.539

[0841] 表 36

[0842]

	发光效率			物体色			
	吸收效率 $\alpha_0$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*
比较例42	0.59	0.36	0.21	100.0	-20.1	+36.29	-0.55
比较例43	0.39	0.42	0.16	97.3	-13.8	+15.97	-0.87
比较例44	0.47	0.40	0.19	99.4	-16.9	+25.65	-0.66
比较例45	0.52	0.19	0.10	96.6	-11.6	+27.87	-0.42
比较例46	0.53	0.08	0.04	85.0	-4.7	+13.69	-0.34
比较例47	0.72	0.05	0.04	92.8	-14.1	+39.29	-0.36

[0843] 认为, 比较例 42 ~ 47 的荧光体的发光特性低的原因是烧制气氛的还原状态弱。

[0844] [实施例 40]

[0845] 按照下述步骤制作结构与图 2(b) 所示的发光装置相同的发光装置。

[0846] 作为第 1 发光体 (22), 使用发 450nm ~ 470nm 波长的光的蓝色发光二极管 (以下为了方便起见, 简称为“蓝色 LED”), 即 Cree 社制造的 C460EZ290。使用银膏作为粘结剂将该蓝色 LED (22) 芯片键合在框架 (24) 的凹部的底的端子上。此时, 考虑蓝色 LED (22) 产生的热的散热性, 薄薄地且均匀地涂布作为粘结剂的银膏。在 150℃ 加热 2 小时, 使银膏固化后, 将蓝色 LED (22) 与框架 (24) 的电极 (26) 引线键合。作为引线 (25), 使用直径 25  $\mu$ m 的



金属线。

[0847] 作为含荧光体的树脂部 (23) 的发光物质,使用实施例 8 使用的荧光体 (C) 和作为绿色荧光体的上述实施例 34 的荧光体 (以下有时称作荧光体 (D))。荧光体 (C) 与荧光体 (D) 的重量比定为 16 : 84。以相对于这些荧光体 (C) 和荧光体 (D) 的合计重量为 13 : 100 的重量比加入环氧树脂 (日本环氧树脂社制造的 YL7301),进一步加入固化剂 (日本环氧树脂社制造的 YLH1230) 以及气相法二氧化硅 (AEROSIL, 日本阿埃罗西尔公司生产的 RY-200S),从而制成荧光体浆料 (含荧光体的组合物)。将所得到的荧光体浆料注入上述的框架 (24) 的凹部,在 100℃ 加热 3 小时,接着,在 140℃ 加热 3 小时,由此使其固化,形成含荧光体的树脂部 (23)。

[0848] 对该蓝色 LED (22) 通 20mA 的电流,驱动得到的发光装置,使其发光,得到了白色光。并且,利用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光装置发出的光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.34/0.33$ ,发出的光的总光通量为 2.6lm、发光效率为 43lm/W。此时得到的实施例 40 的发光装置的白色发光光谱见图 8。

[0849] [ 实施例 41]

[0850] 实施例 40 的发光装置的制造过程中,单独使用荧光体 (D) 作为含荧光体的树脂部 (23) 的发光物质,使用 C460MB290 (Cree 制、发光波长 450nm ~ 470nm) 作为蓝色 LED (22),除此以外,以与实施例 40 相同的步骤,制作发光装置。

[0851] 利用与实施例 40 相同的条件使得到的发光装置发光,得到了蓝绿色光。并且,利用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光装置发出的光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.18/0.22$ ,发出的光的总光通量为 1.4lm、发光效率为 23lm/W。此时得到的实施例 41 的发光装置的发光光谱见图 9。

[0852] [ 实施例 42]

[0853] 实施例 40 的发光装置的制造过程中,作为第 1 发光体 (22),使用近紫外发光二极管 (以下有时称作“近紫外 LED”) C395MB290BR0428-03A (Cree 社制造、发光波长 390nm ~ 400nm) 代替蓝色 LED,作为含荧光体的树脂部 (22) 的发光物质,使用荧光体 (C) (红色荧光体)、荧光体 (D) (绿色荧光体) 以及发出波长大约 420nm ~ 460nm 的光的蓝色荧光体  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  (以下有时称作荧光体 (E)),并使荧光体 (C)、荧光体 (D) 和荧光体 (E) 的重量比为 2 : 2 : 17,相对于这些荧光体 (C)、荧光体 (D) 和荧光体 (E) 的合计重量,以 21 : 100 的重量比添加硅酮树脂 (东丽道康宁社 JCR6101UP) 代替环氧树脂,进而添加气相法二氧化硅 (日本阿埃罗西尔公司生产的 RY-200S) 来制作荧光体浆料 (含荧光体的组合物),并且荧光体浆料的加热固化的条件定为 :70℃、1 小时、接着 150℃、2 小时,除此以外,以与实施例 40 相同的步骤,制作发光装置。

[0854] 对该近紫外 LED 通 20mA 的电流,驱动得到的发光装置,以与实施例 7 相同的条件使其发光,得到了白色光。并且,用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光装置发出的光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.34/0.34$ ,发出的光的总光通量为 0.6lm、发光效率为 8.2lm/W。此时得到的实施例 42 的发光装置的白色发光光谱见图 10。

[0855] [ 实施例 43]

[0856] 按照下述步骤制作结构与图 2(b) 所示的发光装置相同的发光装置。

[0857] 作为第 1 发光体 (22),使用发出 450nm ~ 470nm 波长的光的蓝色发光二极管 (以

下为了方便起见,简称为“蓝色 LED”),即 Cree 社制造的 C460EZ290。使用银膏作为粘结剂将该蓝色 LED (22) 芯片键合在框架 (24) 的凹部的底的端子上。此时,考虑蓝色 LED (22) 产生的热的散热性,薄薄地且均匀地涂布作为粘结剂的银膏。在 150℃加热 2 小时,使银膏固化后,将蓝色 LED (22) 与框架 (24) 的电极 (26) 引线键合。作为引线 (25),使用直径 25 μm 的金属线。

[0858] 作为含荧光体的树脂部 (23) 的发光物质,使用红色荧光体 ( $(\text{Sr}_{0.992}\text{Eu}_{0.008})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  (以下有时称作荧光体 (X)) 和作为绿色荧光体的上述实施例 34 的荧光体 (以下有时称作荧光体 (D))。荧光体 (X) 与荧光体 (D) 的重量比定为 4 : 11。相对于这些荧光体 (X) 和荧光体 (D),以 (荧光体 (X) 和荧光体 (D) 的合计重量) : (无机系材料的合计重量) 的比为 15 : 100 添加无机系材料 (制法见后述),并加入气相法二氧化硅 (德固赛社制造的亲水性 COK84),从而制作荧光体浆料 (含荧光体的组合物)。将所得到的荧光体浆料注入上述的框架 (24) 的凹部,在 90℃加热 2 小时,在 110℃加热 1 小时,接着在 150℃加热 3 小时,由此使其固化,形成含荧光体的树脂部 (23)。

[0859] 对该蓝色 LED (22) 通 20mA 的电流,驱动得到的发光装置,使其发光,得到了白色光。并且,利用多通道光纤光谱仪 (海洋光学社制造的 USB2000) 测定发光装置发出的光,测定其白色色度坐标,结果为  $x/y = 0.34/0.33$ ,发出的光的总光通量为 1.31lm、发光效率为 20.61lm/W。此时得到的实施例 43 的发光装置的白色发光光谱见图 11。

[0860] 此外,上述的无机系材料是如下合成的。

[0861] 准备 140g 两末端硅烷醇二甲基硅油 (GE 东芝硅酮社制造的 XC96-723)、14g 苯基三甲氧基硅烷以及作为催化剂的 0.308g 四乙酰丙酮酸锆粉末,将其在安装有搅拌桨叶和冷凝器的三口烧瓶中计量,在室温搅拌 15 分钟,直至催化剂充分溶解。其后,将反应液升温至 120℃,在 120℃完全回流下搅拌 30 分钟,进行初期水解。

[0862] 接着,以 SV20 吹入氮 ( $\text{N}_2$ ),蒸馏除去生成的甲醇和水分、作为副产物的低沸硅成分,并在 120℃进行搅拌,进一步进行 6 小时的聚合反应。此外,此处的“SV”是“空速 (Space Velocity)”的简称,是指每单位时间吹入的体积量。因此,SV20 是指 1 小时吹入反应液的 20 倍体积的氮。

[0863] 停止氮的吹入,暂时将反应液冷却到室温后,将反应液移入茄形烧瓶,用旋转蒸发器在油浴上以 120℃、1kPa 的条件蒸馏 20 分钟除去微量残留的甲醇和水分、低沸硅成分,得到无溶剂的无机系材料。

[0864] [实施例 44 ~ 50]

[0865] 作为荧光体原料,使用碳酸钡 ( $\text{BaCO}_3$ )、碳酸锶 ( $\text{SrCO}_3$ )、氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、氧化铽 ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) 的各粉末。这些荧光体原料均使用纯度为 99.9% 以上、重量中直径  $D_{50}$  为 10nm ~ 5 μm 的粉末。称取这些荧光体原料,并使各元素的比例为下述表 37 的实施例 44 ~ 50 所示的摩尔比。另外,实施例 45 和实施例 47 ~ 50 中,称取 Tb 相对于 1 摩尔荧光体 (即荧光体中的 1 摩尔硅 (Si)) 的摩尔比为下述表 37 的“Tb”所示的摩尔比的氧化铽用作荧光体原料 (例如,实施例 45 中,称取氧化铽,相对于 1 摩尔荧光体,使 Tb 为 0.001 摩尔,即 Tb 与荧光体的摩尔比为 0.1 摩尔%)。此外,将上述式 [1] 表示的组成视作 1 分子计算出分子量,基于此求出荧光体的摩尔数。并且,在这些荧光体原料的粉末中加入  $\text{SrCl}_2$  作为熔剂,与乙醇一同用自动研钵混合至足够均匀,干燥后填充到氧化铝制坩埚中,在大气压

下、氮气气氛中,于 1100℃烧制 12 小时。接下来,取出坩埚的内容物,用干式球磨机混合粉碎。将所得到的混合粉碎物再次填充到氧化铝制坩埚内,在其上放上固体碳,加盖。利用真空泵将真空炉中减压至 2Pa 后,导入含氢的氮气(氮:氢=96:4(体积比))直至压力达到大气压。再次重复该操作后,在含氢的氮气(氮:氢=96:4(体积比))流通下,于大气压下在 1200℃加热 6 小时,由此进行烧制。将所得到的烧制物用球磨机粉碎后,直接以浆料状态过筛,除去粗的颗粒后,水洗、水簸,洗去微粒,干燥后,过筛整理以分离开凝集的颗粒,从而制成荧光体。以下,将这些荧光体称作实施例 44~50 的荧光体。

[0866] 表 37

[0867]

	组成					
	M <sup>I</sup>		M <sup>II</sup>	$\alpha$	Eu与2价元素的比(摩尔%) <sup>*6</sup>	Tb <sup>*7</sup>
	Ba	Sr	Eu			
实施例44	1.39	0.46	0.15	2	7.5	0
实施例45	1.39	0.46	0.15	2	7.5	0.1
实施例46	1.59	0.26	0.15	2	7.5	0
实施例47	1.59	0.26	0.15	2	7.5	0.05
实施例48	1.59	0.26	0.15	2	7.5	0.1
实施例49	1.59	0.26	0.15	2	7.5	0.2
实施例50	1.59	0.26	0.15	2	7.5	0.5

[0868] \*6:以 Eu 的摩尔数与荧光体中 2 价元素(碱土金属元素和 Eu)的总摩尔数的比例(%)表示。

[0869] \*7:以 Tb 的摩尔数与荧光体中硅(Si)的摩尔数的比例(摩尔%)表示。

[0870] 对于实施例 44~50 的荧光体,以与实施例 34~36 相同的方法,测定发光峰波长、相对发光峰强度、发光峰半峰宽、相对辉度、色度坐标、吸收效率、内部量子效率、外部量子效率以及基于 L\*a\*b\* 色度空间的物体色。其结果见表 38 和表 39。并且,对于实施例 44 和实施例 45,其重量中值径也示于表 39。

[0871] 表 38

[0872]

	发光特性					
	发光峰波长 (nm)	相对发光峰 强度(%)	发光峰 半峰宽(nm)	相对辉度 (%)	色度坐标值	
					x值	y值
实施例44	527	249	67	162	0.275	0.638
实施例45	528	244	67	164	0.285	0.635
实施例46	524	249	68	154	0.261	0.648
实施例47	523	245	67	152	0.259	0.650
实施例48	522	248	66	155	0.257	0.647
实施例49	524	245	66	153	0.261	0.648
实施例50	523	256	67	162	0.267	0.648

[0873] 表 39

[0874]

	发光效率			物体色				重量 中值径 ( $\mu\text{m}$ )
	吸收效率 $\alpha_a$	内部量子 效率 $\eta_i$	外部量子 效率 $\eta_o$	L*	a*	b*	a*/b*	
实施例44	0.78	0.71	0.55	103.1	-38.03	64.52	-0.59	18
实施例45	0.77	0.73	0.56	103.8	-38.69	67.71	-0.57	21
实施例46	0.79	0.73	0.58	103.1	-32.87	56.06	-0.59	-
实施例47	0.68	0.75	0.51	104.3	-37.92	64.35	-0.59	-
实施例48	0.71	0.75	0.53	102.5	-32.48	51.48	-0.63	-
实施例49	0.79	0.73	0.57	102.9	-36.41	59.93	-0.61	-
实施例50	0.80	0.72	0.58	103.7	-37.29	64.90	-0.57	-

[0875] 由表 38 和表 39 的结果可知,与不含 Tb 的实施例 44 和实施例 46 的荧光体相比,含有 Tb 的实施例 45 和实施例 47 ~ 50 的荧光体具有同程度或更好的发光特性。

[0876] 接着,对于实施例 46 ~ 50 的荧光体,通过以下的方法进行辉度维持率的评价。

[0877] 使用下述装置。该装置具有大塚电子制造的 MCPD7000 多通道光谱测定装置作为发光光谱测定装置,并具有处理台(其具有利用珀耳帖元件的冷却机构和利用加热器的加热机构),还具有 150W 氙灯和分光器作为光源。

[0878] 在处理台上放置装有荧光体试样的测定皿,将温度在 20°C 到 180°C 的范围变化。确认荧光体试样的表面温度在规定的温度恒定。接下来,将来自光源的发光用衍射光栅分光,获得波长 455nm 的光,以该波长 455nm 的光激发荧光体试样,测定发光光谱。由测定的发光光谱求出辉度。此外,对于荧光体试样的表面温度的测定值,使用利用放射温度计和用热电偶得到的温度测定值进行校正,使用校正后的值。

[0879] 计算由以上步骤得到的 100°C 的辉度与 25°C 的辉度的相对值,以该值作为辉度维持率。

[0880] 具体地说,将在 25°C 用峰值波长 455nm 的光激发得到的辉度设为  $I_{455}(25)$ ,将在 100°C 以峰值波长 455nm 的光激发得到的辉度设为  $I_{455}(100)$ ,此时以  $\{I_{455}(100)/I_{455}(25)\}$  的值作为辉度维持率进行计算。

[0881] 对于实施例 46 ~ 50 的荧光体,得到的辉度维持率的结果见下述的表 40。

[0882] 表 40

[0883]

	Tb 含量 (%) <sup>*8</sup>	辉度维持率 $\{I_{455}(100)/I_{455}(25)\}$
实施例 46	0	0.67
实施例 47	0.05	0.71
实施例 48	0.1	0.74
实施例 49	0.2	0.60
实施例 50	0.5	0.50

[0884] <sup>\*8</sup>:以 Tb 的摩尔数与荧光体中硅(Si)的摩尔数的比例(%)表示。

[0885] 由表 40 的结果可知,与不含 Tb 的实施例 46 的荧光体相比,含有 0.05 摩尔% Tb 的实施例 47 的荧光体以及含有 0.1 摩尔% Tb 的实施例 48 的荧光体的辉度维持率明显提高。另一方面,对于进一步增加了 Tb 的浓度的实施例 49 和实施例 50 的荧光体来说,辉度维持率再次降低。

[0886] 认为,以上的结果是因为,由于共存了不同于 Eu 离子的离子(此处为 Tb 离子),Eu 发光的非辐射缓和量降低,得到了提高温度特性的效果。

[0887] 此外,本发明人的研究中推测,其他的稀土离子、周期表第 IB 族的金属离子也具有相同的效果。

[0888] [实施例 51]

[0889] 如实施例 40,其中,使用 C460MB290(Cree 制、发光波长 460nm)作为蓝色 LED,单独使用实施例 44 的荧光体作为含荧光体的树脂部(22)的发光物质,添加与荧光体的重量的重量比为 6 : 100 的上述的实施例 43 中使用的无机系材料代替环氧树脂,进而添加气相法二氧化硅(日本阿埃罗西尔公司的 COK84),制作荧光体浆料(含荧光体的组合物),除此以外,以与实施例 40 相同的步骤,制作发光装置。对该蓝色 LED 通 20mA 的电流,驱动所得到的发光装置,以与实施例 40 相同的条件使其发光,得到了蓝绿色的发光。

[0890] [实施例 52]

[0891] 使用实施例 45 的荧光体代替实施例 44 的荧光体,除此以外,以与实施例 51 相同的步骤,制作发光装置。以与实施例 51 相同的条件使所得到的发光装置发光,得到了蓝绿色光的发光。

[0892] 对于实施例 51 和实施例 52 得到的发光装置,利用以下的方法进行耐久性试验。

[0893] 在发光装置刚点亮后(以下将此时称作“0 小时”)使用多通道光纤光谱仪(海洋光学社制造的 USB2000)测定发光光谱和色度坐标。接下来,使用老化装置、LED 老化系统 100ch LED 环境试验装置(山胜电子工业株式会社制造、YEL-51005),在 85℃、相对湿度 85%的条件下,以驱动电流 20mA 连续点亮发光装置 1000 小时后(以下将此时称作“1000 小时”),使用多通道光纤光谱仪(海洋光学社制造的 USB2000),再次测定发光光谱和色度坐标 x 值和 y 值。

[0894] 对于测定的各个发光光谱,计算出绿色峰(来自荧光体)的发光强度与蓝色峰(来自 LED)的发光强度的比即“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”,0 小时的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值设为 100%,求出此时的 1000 小时的“绿色峰的发光强度 / 蓝色峰的发光强度”的值,以该值作为耐久性试验结果(%)。

[0895] 实施例 51 和实施例 52 的发光装置得到的耐久性试验结果(%),0 小时和 1000 小时的色度坐标 x 值和 y 值记载在下述的表 41 中。

[0896] 表 41

[0897]

发光装置	荧光体	Tb含量 (摩尔%)*9	耐久性 试验结果 (%)	色度坐标的变化			
				0小时		1000小时	
				x值	y值	x值	y值
实施例51	实施例44	0	90.6	0.179	0.214	0.175	0.197
实施例52	实施例45	0.1	97.0	0.182	0.233	0.180	0.226

[0898] \*9:以 Tb 的摩尔数与荧光体中硅(Si)的摩尔数的比例(%)表示。

[0899] 由上述的表 41 的结果可知,与使用了不含 Tb 的实施例 44 的荧光体的实施例 51 的发光装置相比,使用了含有 Tb 的实施例 45 的荧光体的实施例 52 的发光装置的耐久性优异。另外,从色度坐标方面看,实施例 52 中,点亮 1000 小时后的 Y 值的变化为 0.007,实施例 51 中,点亮 1000 小时后的 y 值的变化为 0.017,实施例 52 的色偏差小。

[0900] 将以上的实施例 51 和实施例 52 的结果与上述的实施例 44 和实施例 45 的结果综合考虑,即使在具有上述式 [1] 表示的组成的荧光体中添加 Tb,也可得到具有与不添加 Tb 时同等的发光特性的荧光体,将该荧光体用于发光装置时,得到了实施例 52 所示的耐久性优异的发光装置。

[0901] [荧光体的制造(参考例)]

[0902] 最后,作为参考例,在下文中描述上述的各实施例和比较例中,发光装置的制造时使用的荧光体之中至此尚未描述其制造方法的荧光体的制造方法。

[0903] (参考例 1:CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu 的制造)

[0904] 称量各原料粉末,相对于 1 摩尔荧光体,称量 0.3306 摩尔 Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、1 摩尔 AlN、0.363 摩尔 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、0.004 摩尔 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,使得到的荧光体的化学组成比为 Ca<sub>0.992</sub>AlEu<sub>0.008</sub>SiN<sub>3</sub>。将这些原料粉末用台式混合器混合,在氮化硼制坩埚中,于 0.5MPa 的氮气气氛中,在最高 1800℃ 烧制 2 小时。将所得到的烧制粉在氧化铝研钵上粉碎,通过 450 μm 和 224 μm 的尼龙筛。其后,在纯水中搅拌 1 小时,然后进行球磨机粉碎处理。接着,进行用于调整粒径的分级处理,并进行干燥,由此制造荧光体 Ca<sub>0.992</sub>AlEu<sub>0.008</sub>SiN<sub>3</sub>。

[0905] (参考例 2:Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu 的制造)

[0906] 用下述说明的 2 个方法制造荧光体 Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu。下面有时将参考例 2A 使用的制法称作“酰亚胺·酰胺法”、将参考例 2B 使用的制法称作“现有方法”。此外,上述的实施例 43 中,使用由参考例 2A 的制法(酰亚胺·酰胺法)得到的荧光体 (Sr<sub>0.992</sub>Eu<sub>0.008</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>。

[0907] <参考例 2A(酰亚胺·酰胺法)>

[0908] 首先,通过下述的方法制造 SrNH。

[0909] 在充满高纯度氩气的手套箱内用电子天平称量 3.1566g Sr 金属,将其放入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 舟。进一步将其放入石英玻璃管,在石英玻璃管的两端安阀进行密封。将该石英玻璃管从手套箱取出,放入管状炉。接下来,将石英玻璃管的两端的阀前端与氮气管线连接。将石英玻璃管内抽真空至 5×10<sup>-3</sup>Pa 左右后,停止旋转泵,流通 1 小时高纯度氮气。其后,用 1 小时升温至 250℃ 后,维持 1 小时。进一步用 2 小时升温至 650℃ 后,维持 4 小时,然后自然冷却到室温。结束烧制后,在关闭两端的阀的状态,将石英玻璃管放入手套箱内保存。将如此得到的化合物 SrNH 用作后述的荧光体的起始原料。

[0910] 接着,用以下的方法制造荧光体 Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu。

[0911] 作为荧光体原料,使用 0.4638g 上述的 SrNH、0.5283g Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(宇部兴产)、0.0080g Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(信越化学),以使组成比为 (Sr<sub>0.992</sub>Eu<sub>0.008</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>。在充满高纯度氩气的手套箱内用电子天平称量这些荧光体原料。在手套箱内将这些全部的荧光体原料用氧化铝研钵粉碎混合至均匀,将混合的粉体填充到氮化硼制坩埚,轻轻地施加负荷,进行成型。将该氮化硼制坩埚设置在富士电波工业制造的电阻加热式真空加压气氛热处理炉中,将炉内减压至不足 5×10<sup>-3</sup>Pa,大致形成真空。以 20℃/分钟的升温速度从室温升温,在到达 800℃ 时,开始导入高纯度氮气(99.9995%)。将炉内温度维持在 800℃,同时继续导入 30 分钟氮气,直至炉

内的压力为 0.92MPa。保持高纯度氮气的压力为 0.92MPa,同时进一步以 20℃ / 分钟的升温速度升温至 1200℃,在该状态保持 5 分钟,从热电偶换成放射温度计。接下来,在用放射温度计测温的同时,以 20℃ / 分钟的升温速度升温至 1600℃,在 1600℃维持 2 小时后,以 20℃ / 分钟的升温速度升温至 1800℃,在 1800℃维持 2 小时。其后,以 20℃ / 分钟的降温速度冷却到 1200℃,接下来,自然冷却。将所得到的烧制物在大气中用氧化铝研钵粉碎 30 分钟,得到荧光体  $(\text{Sr}_{0.992}\text{Eu}_{0.008})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  的粉末。

[0912] 下面将由以上的制法(酰亚胺·酰胺法)得到的荧光体  $(\text{Sr}_{0.992}\text{Eu}_{0.008})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  称作参考例 2A 的荧光体。

[0913] 对得到的参考例 2A 的荧光体进行粉末 X 射线衍射测定。所得到的粉末 X 射线衍射光谱见图 12。由图 12 可知,参考例 2A 的荧光体生成了由  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  构成的大致单一的相。

[0914] <参考例 2B(现有方法)>

[0915] 作为原料,以  $\text{SrCO}_3$  为 1.96 摩尔、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  为 1.66 摩尔、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为 0.02 摩尔的比例进行称量,以使组成比为  $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ,将这些原料充分混合。将所得到的原料混合物装入碳(石墨)制坩埚,使用富士电波工业制造的电阻加热式真空加压气氛热处理炉,在压力 0.92MPa、温度 1800℃加热 2 小时,由此进行烧制(一次烧制)。烧制后,用氧化铝研钵粉碎,将所得到的粉末装入氮化硼制坩埚,用富士电波工业制造的电阻加热式真空加压气氛热处理炉,在压力 0.92MPa、温度 1800℃加热 2 小时,从而再次进行烧制(二次烧制)。将所得到的烧制物用氧化铝研钵粉碎,得到荧光体  $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  的粉末。

[0916] 下文中将由以上的制法(现有方法)得到的荧光体  $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$  称作参考例 2B 的荧光体。

[0917] 对得到的参考例 2B 的荧光体进行粉末 X 射线衍射测定。所得到的粉末 X 射线衍射光谱见图 13。由图 13 可知,参考例 2B 的荧光体中也生成了由  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  构成的大致单一的相。

[0918] <参考例 2A(酰亚胺·酰胺法)与参考例 2B(现有方法)的比较>

[0919] 对于参考例 2A 和参考例 B 的荧光体,测定激发波长 455nm 下的发光光谱。其结果见图 14。

[0920] 由图 14 的发光光谱计算出参考例 2A 和参考例 B 的荧光体的发光峰半峰宽,参考例 2A 的荧光体的发光峰半峰宽为 96nm,而参考例 2B 的荧光体的发光峰半峰宽为 83nm。由此可知,以参考例 2A 的制法(酰亚胺·酰胺法)制造荧光体时,所得到的荧光体的发光峰半峰宽窄 13nm,并且能够将发光峰波长短波长化。

[0921] 并且,由图 14 的发光光谱计算出参考例 2A 和参考例 B 的荧光体的辉度,参考例 2A 的荧光体的辉度比参考例 2B 的荧光体的辉度提高了约 1.3 倍。此外,参考例 2A 的荧光体与参考例 2B 的荧光体中的 Eu 含量不同,但这种情况下,Eu 含量不会引起半峰宽、辉度方面大的变化,据认为这种变化是由制法不同引起的。

[0922] 由上述可知,通过利用参考例 2A 的制法(酰亚胺·酰胺法)制造荧光体,所得到的荧光体的发光峰半峰宽变窄,发光峰波长短波长化,同时,提高了辉度。

[0923] 参考例 2A 的制法(酰亚胺·酰胺法)具有的特征是:使用含有荧光体的构成元素的酰亚胺化合物或酰胺化合物(本参考例使用  $\text{SrNH}$ )作为原料。

[0924]  $\text{SrNH}$  的含氧量比参考例 2B 的制法使用的  $\text{SrCO}_3$  的含氧量少,所以通过将其用作荧

光体原料,能够降低所得到的荧光体中的含氧量,并且能够提高荧光体的辉度。

[0925] 还可以使用  $\text{Sr}_2\text{N}$  作为荧光体的 Sr 源,但是  $\text{Sr}_2\text{N}$  在空气中不稳定,并且 N 与 Sr 的比例小,所以所得到的荧光体容易产生结晶缺陷。

[0926] 与此相对,  $\text{SrNH}$  中 N 与 Sr 的比例大于  $\text{Sr}_2\text{N}$  中 N 与 Sr 的比例,所以所得到的荧光体不易产生结晶缺陷,因而提高了荧光体的结晶性,得到了提高辉度的效果。

[0927] 另外,据推测,  $\text{SrNH}$  所含有的氢 (H) 在烧制中与氧 (O) 反应而生成水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ),所以能够进一步降低所得到的荧光体中的氧浓度。

[0928] 如上所述,通过使用  $\text{SrNH}$  作为荧光体原料,能够减少荧光体的氧浓度,提高所得到的荧光体的结晶性和纯度,因此推测,除了提高所得到的荧光体的辉度的效果之外,通过使 Eu 等活化元素的周围环境更均匀,还能得到荧光体的发光光谱的峰变窄(即发光峰半峰宽变窄)的效果。

[0929] (参考例 3 :  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$  的制造)

[0930] <母合金的制造>

[0931] 以金属元素组成比为 Al : Si = 1 : 1(摩尔比)称量各金属。使用石墨制坩埚,在氩气氛使用高频率诱导式熔融炉,将原料金属熔融后,从坩埚向金属模浇注,使其凝固,得到金属元素组成元素比 Al : Si = 1 : 1 的合金。以下将其称作“母合金”。

[0932] <荧光体原料用合金的制造>

[0933] 以 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1(摩尔比)的比例称量上述的母合金及其他的原料金属。将炉内抽真空至  $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$  后,停止抽真空,在炉内填充氩直至规定压力。在该炉内,于氧化钙制坩埚内熔解母合金,接下来熔解 Sr,从坩埚将熔融液向金属模浇注,然后使其凝固。以下将其称作“荧光体原料用合金”。

[0934] <荧光体的制造>

[0935] 将得到的荧光体原料用合金在氦气氛下、氧化铝研钵上进行粗粉碎后,使用超音速气流粉碎机在氦气氛下、粉碎压力 0.15MPa、原料供给速度 0.8kg/hr 的条件下进行粉碎。将所得到的合金粉末经水洗、分级处理、干燥,制造出荧光体  $\text{Sr}_{0.792}\text{Ca}_{0.200}\text{AlEu}_{0.008}\text{SiN}_3$ 。

[0936] (参考例 4 :  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  的制造)

[0937] 以相对于 1 摩尔荧光体  $\text{BaCO}_3$  为 0.7 摩尔、 $\text{MgCO}_3$  为 1 摩尔、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为 0.15 摩尔、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为 5 摩尔的比例称量各原料粉末,以使制造的荧光体的化学组成比为  $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 。将这些原料在袋中混合,过 224  $\mu\text{m}$  的尼龙筛。将所得到的混合物在氧化铝制坩埚中、固体碳存在下的含一氧化碳气体的气氛中,以最高温度 1550 $^{\circ}\text{C}$  加热 5 小时,由此进行烧制。烧制粉冷却后,在氧化铝研钵中用研杵粉碎,经水洗、分级处理、干燥,制造出荧光体  $\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 。

[0938] 产业上的可利用性

[0939] 对本发明的荧光体的用途没有特别限制,可以用于通常的使用荧光体的各种领域,利用对蓝色光或近紫外光的转换效率优异且色纯度优异的特性,适用于实现由近紫外 LED、蓝色 LED 等光源激发的一般照明用发光体、特别是高辉度且色再现范围宽的背光光源用白色发光体的目的。

[0940] 并且,使用具有上述那样的特性的本发明的荧光体的本发明的发光装置可用于通



常的发光装置所应用的各种领域,其中特别适合用作图像显示装置、照明装置的光源。

[0941] 上面使用特定的方式详细说明了本发明,但本领域技术人员清楚,可以在不脱离本发明的意图和范围的前提下进行各种变化。

[0942] 此外,本申请基于 2006 年 2 月 10 日提出的日本特愿 2006-034393 号说明书、2006 年 9 月 7 日提出的日本特愿 2006-243165 号说明书以及 2007 年 2 月 9 日提出的日本特愿 2007-30442 号说明书,在此,以引用的方式引用其全部内容以支持本申请。

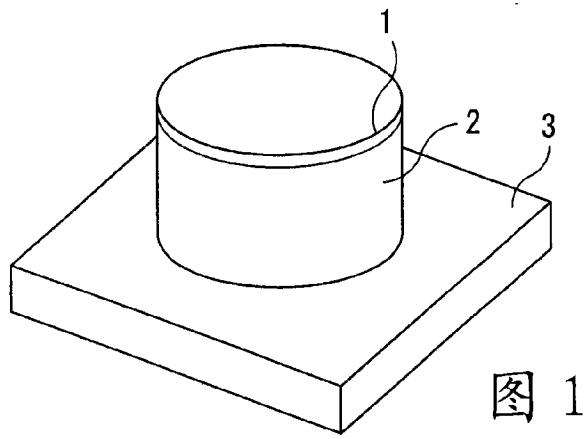


图 1

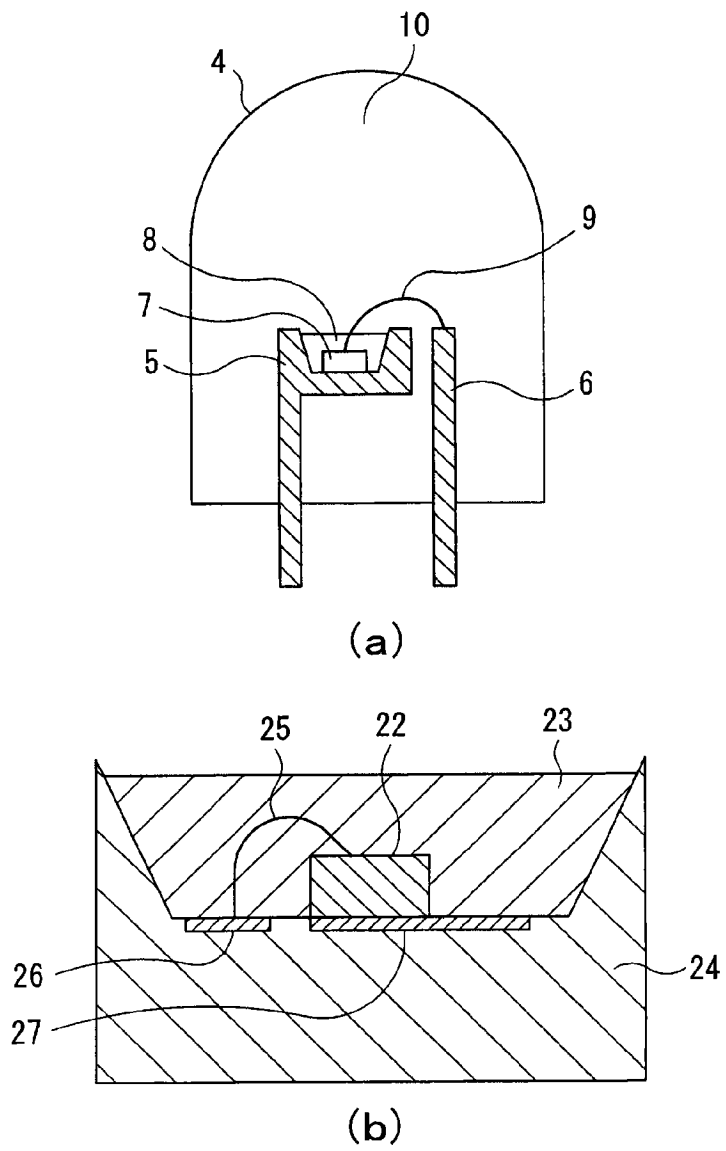


图 2

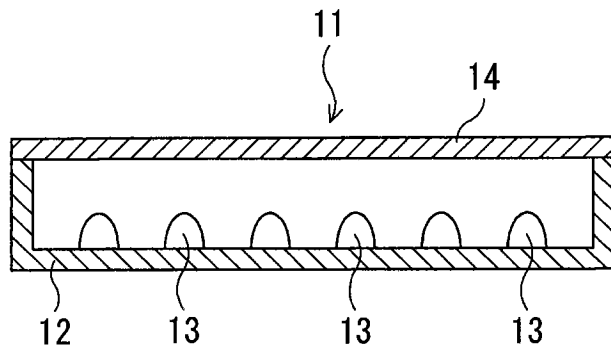


图 3

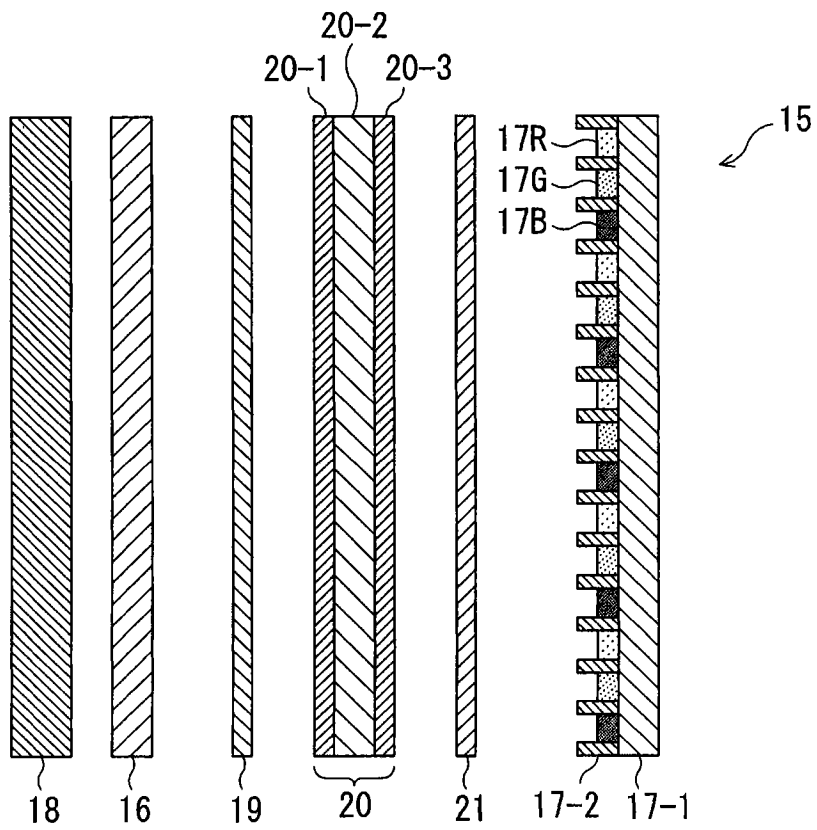


图 4

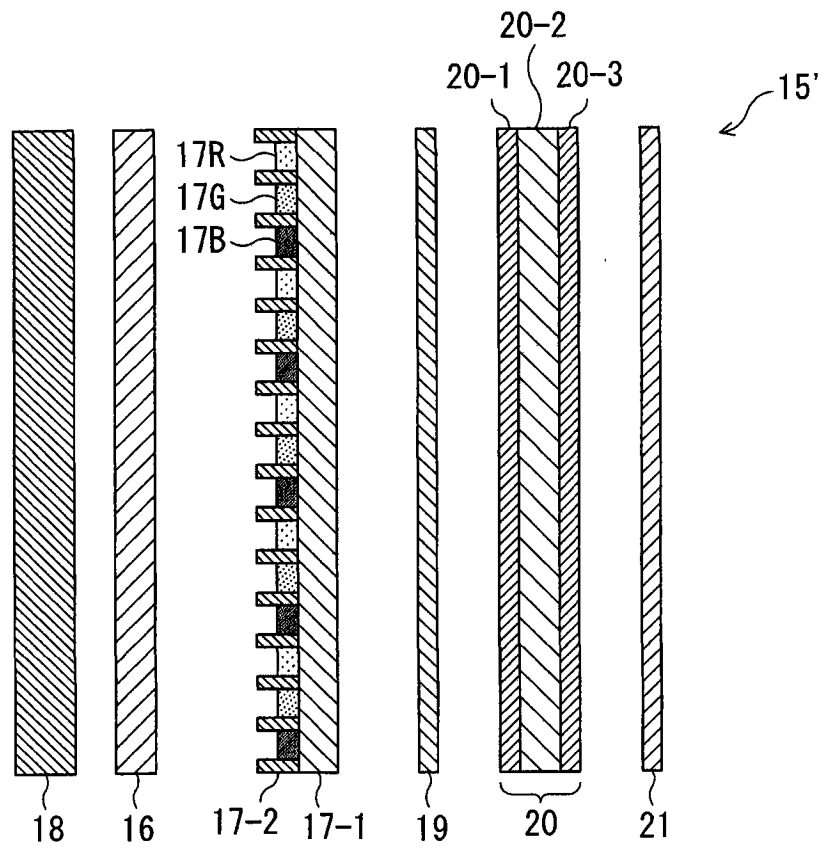


图 5

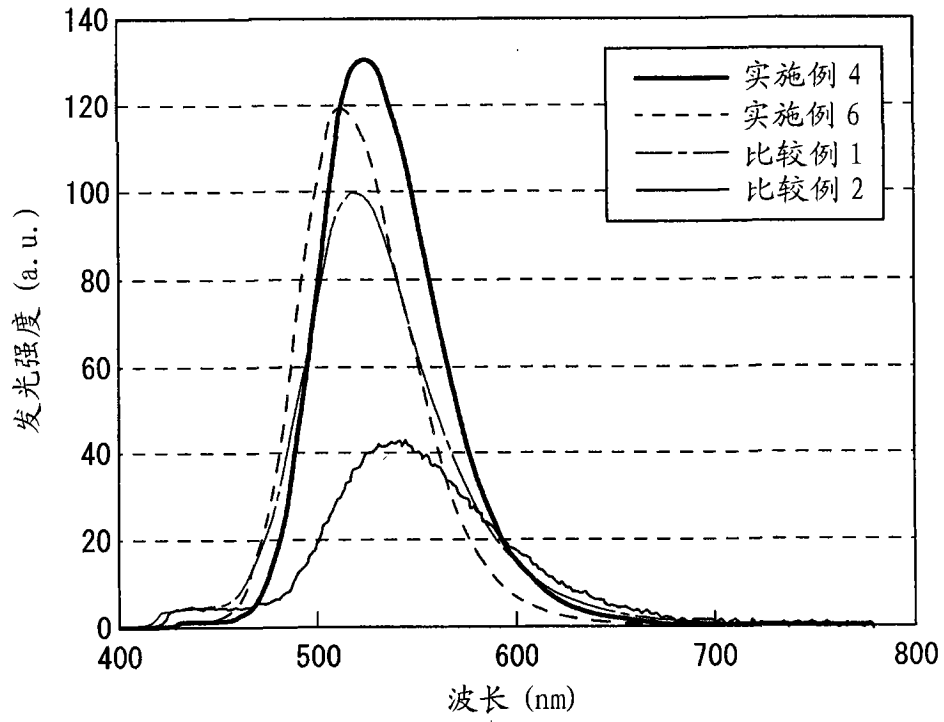


图 6

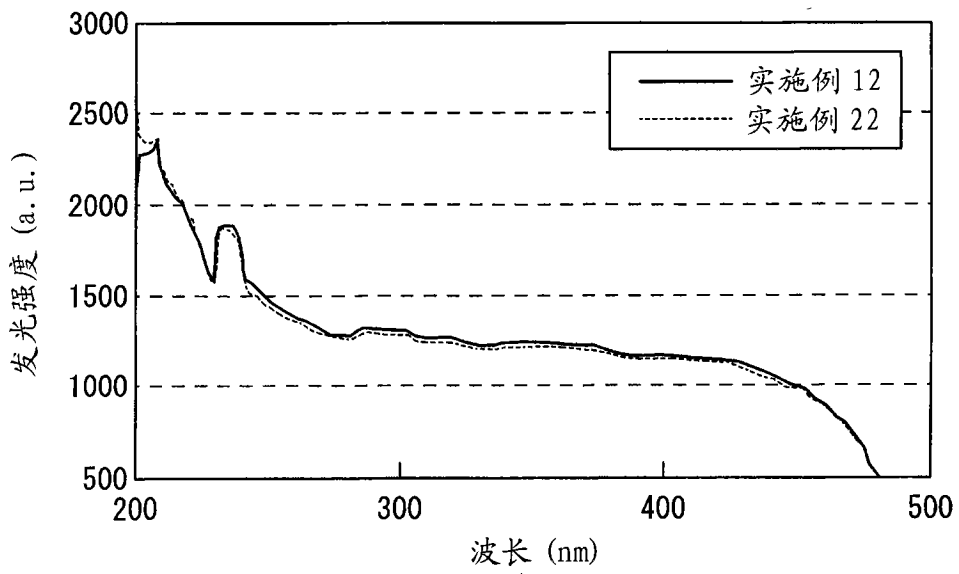


图 7

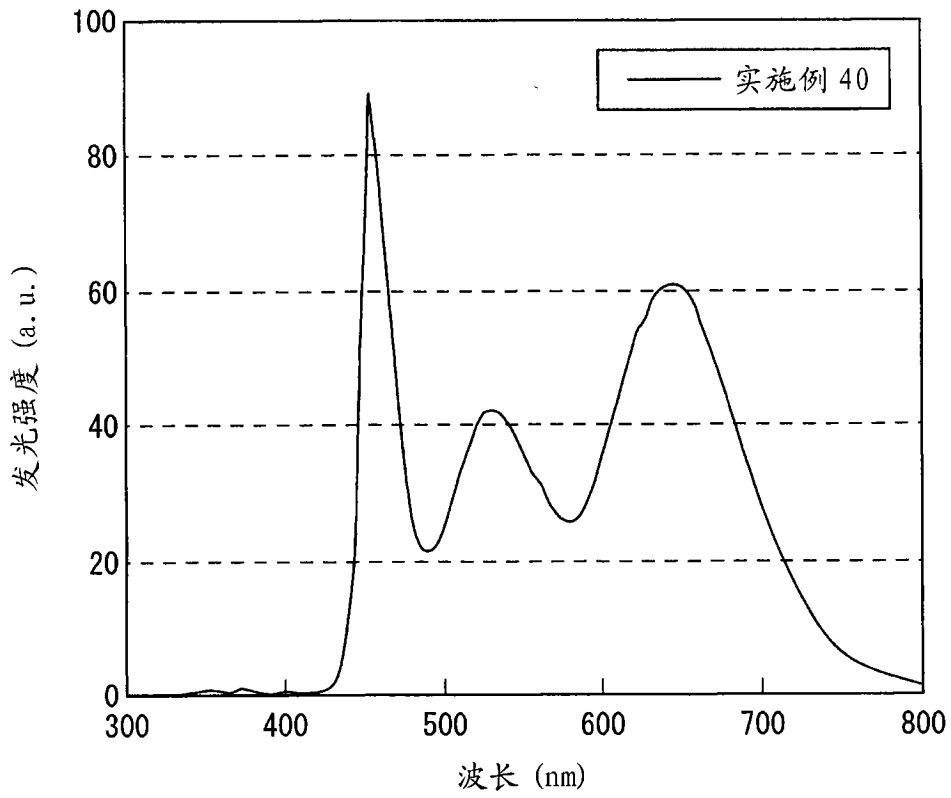


图 8

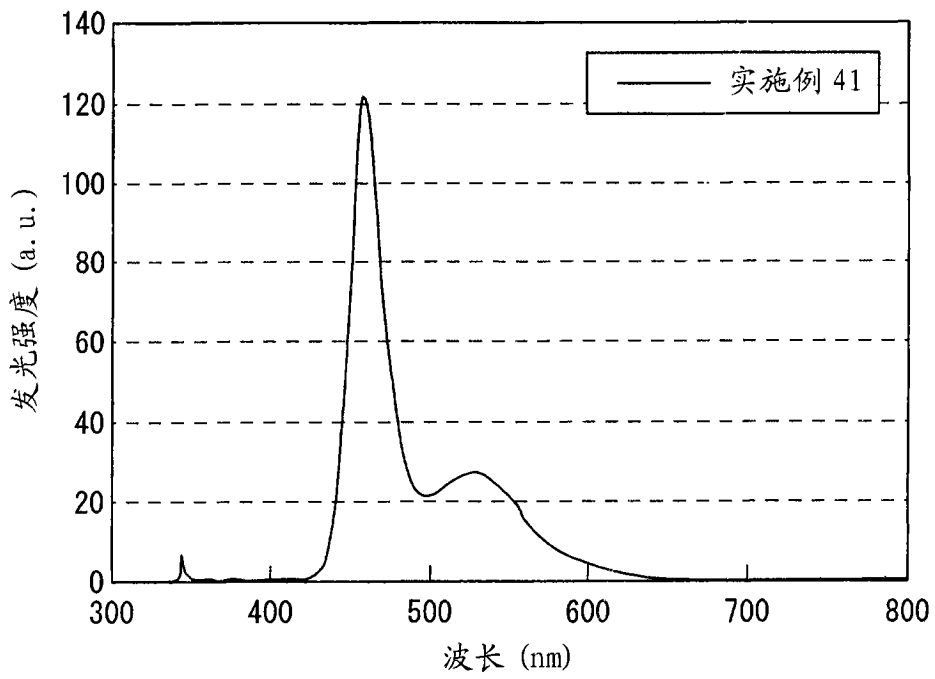


图 9

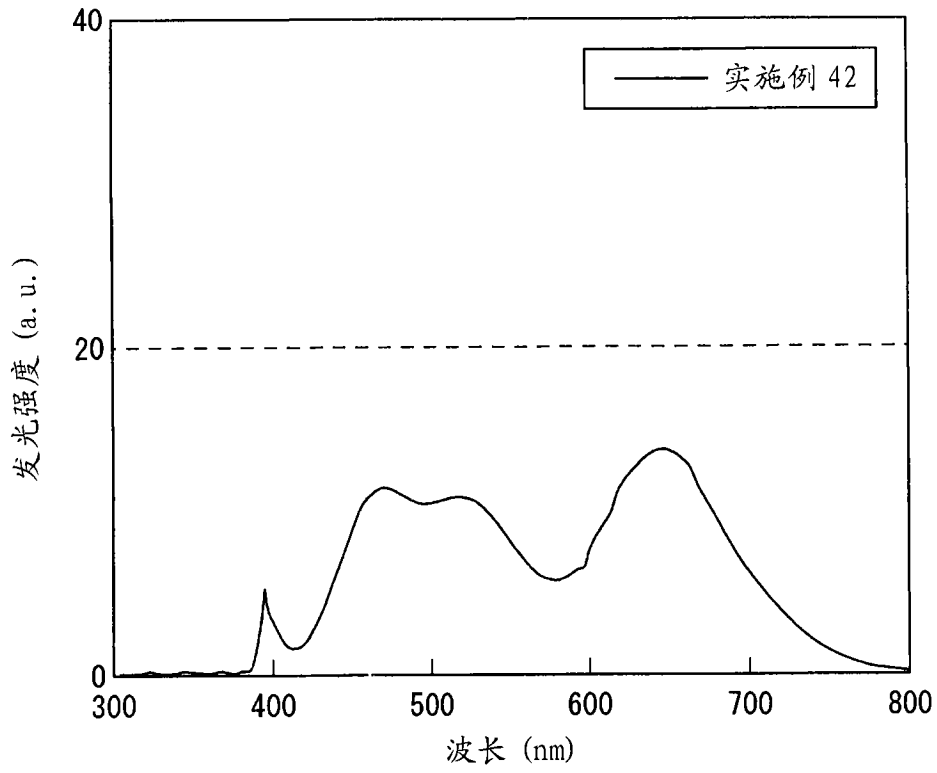


图 10

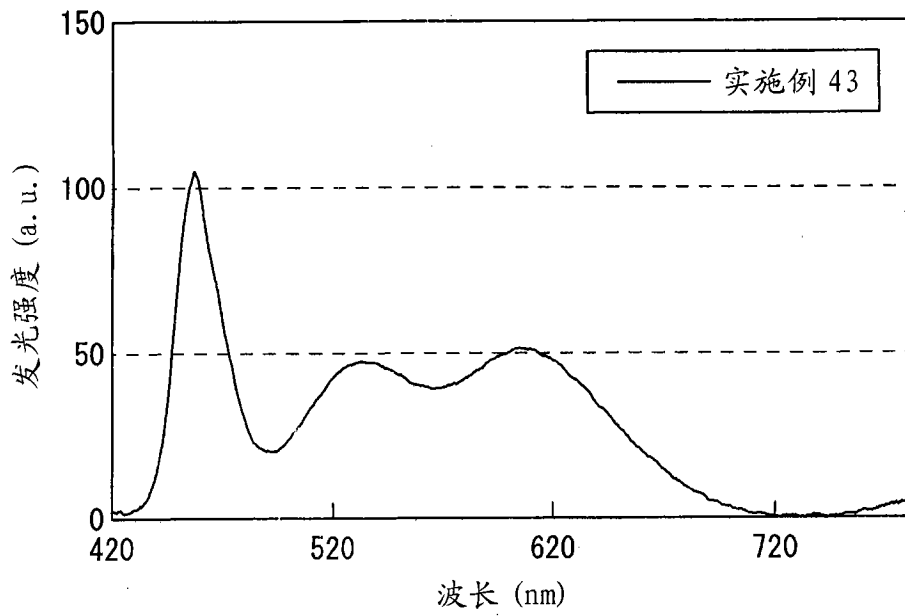


图 11

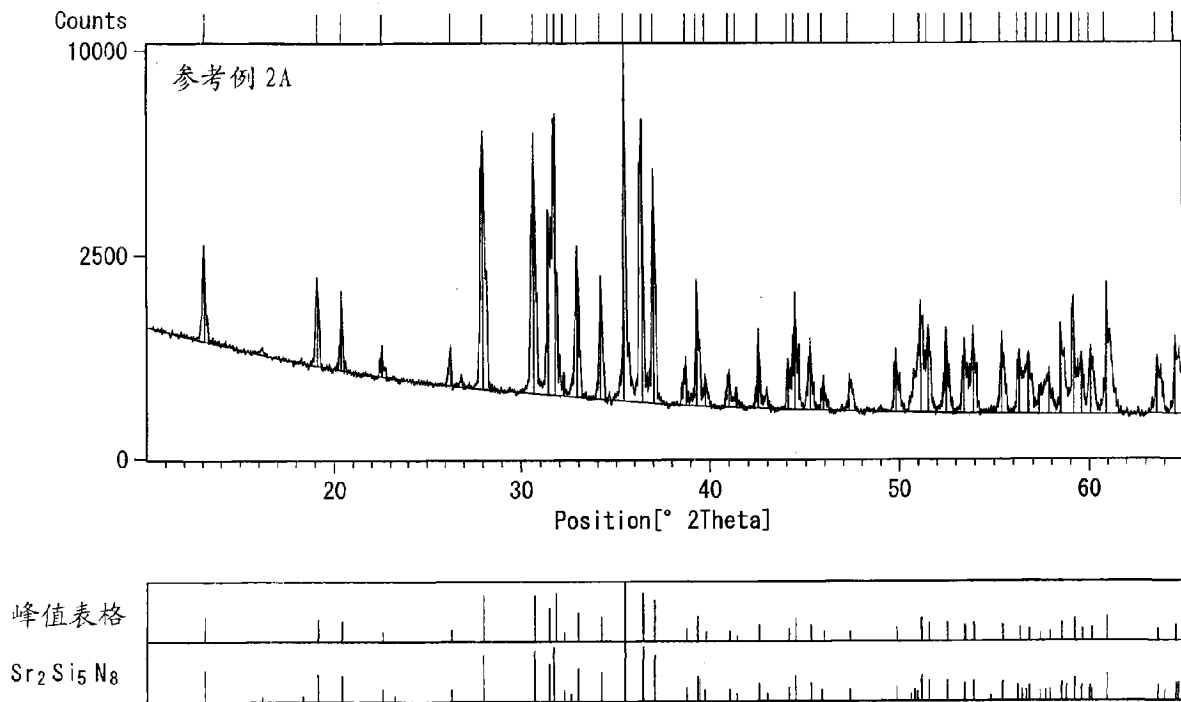


图 12



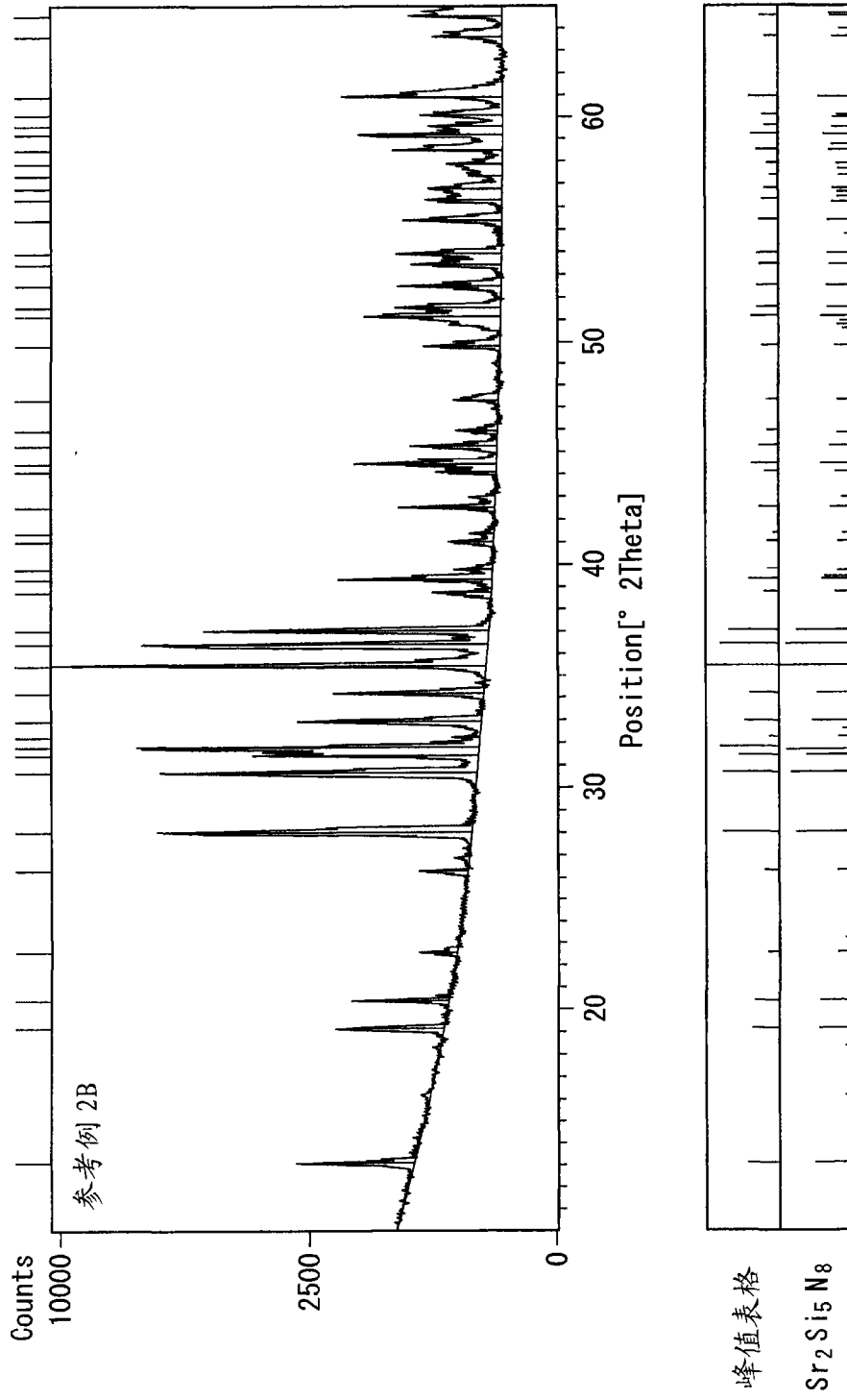


图 13

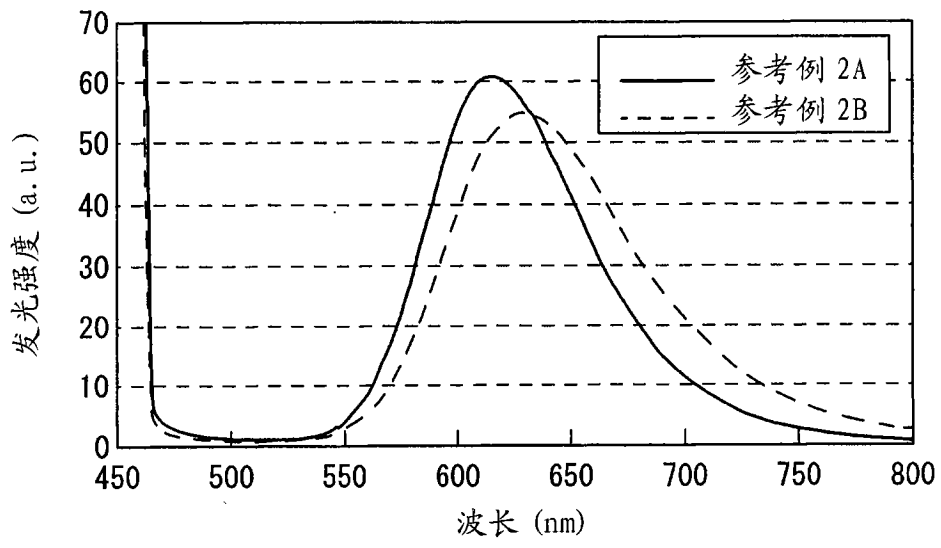


图 14