

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 11 月 6 日 (06.11.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/133077 A1

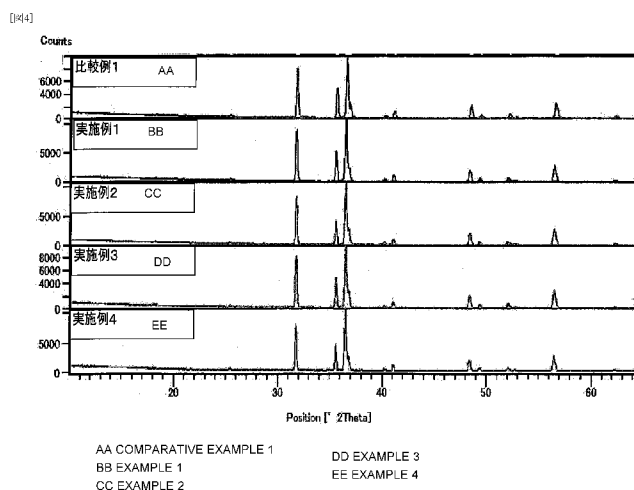
- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
C01B 33/00 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/057262
- (22) 国際出願日: 2008 年 4 月 14 日 (14.04.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-108924 2007 年 4 月 18 日 (18.04.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金田 英明

- (KANEDA, Hideaki) [JP/JP]; 〒3001295 茨城県牛久市 東端六町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 渡邊展 (WATANABE, Hiromu) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 木島直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 重野剛 (SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 0 号日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING INORGANIC COMPOUND, FLUORESCENT MATERIAL, FLUORESCENT-MATERIAL-CONTAINING COMPOSITION, LUMINESCENT DEVICE, ILLUMINATOR, AND IMAGE DISPLAY

(54) 発明の名称: 無機化合物の製造方法、蛍光体、蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置及び画像表示装置



(57) Abstract: A process for producing a CASN fluorescent material having a luminescence peak wavelength in a long-wavelength region while inhibiting the material from decreasing in luminescent intensity; a fluorescent material more suitable for use in an image display with a high NTSC ratio than conventional ones; a composition containing the fluorescent material; and a luminescent device, image display, and illuminator each employing the fluorescent material. The process is for producing an inorganic compound represented by the general formula (I) from a feed material in which the amount of silicon element is larger than 1 mol and smaller than 1.14 mol per mol of the aluminum element. $M1_a M2_b AlSiX_3$ (I) (M1 represents one or more activating elements comprising Eu; M2 represents one or more elements selected among alkaline earth metal elements; X represents one or more elements selected from the group consisting of O and N; and a and b each is a positive number satisfying $0 < a \leq 0.1$ and $0.8 \leq a+b \leq 1$.)

(57) 要約: 長波長の領域に発光ピーク波長を持つCASN蛍光体を発光強度の低下を抑えつつ製造する方法、従来のものよりNTSC比の高い画像表示装置に用いるのに好ましい蛍光体、該蛍光体含有組成物、該蛍光体を用いた発光装

[続葉有]



WO 2008/133077 A1



ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

置、画像表示装置及び照明装置。仕込み原料において、Al 元素 1 モル当たりの Si 元素の量が 1 モルより多く、かつ 1.14 モルより少ない量である原料を用いて一般式 (I) で表される無機化合物を製造する方法。
$$M1_a M2_b AlSiX_3 \quad (I)$$

(M1 は、少なくとも Eu を含有する付活元素を示し、M2 は、アルカリ土類金属元素から選ばれる 1 種以上の元素を示し、X は、O 及び N からなる群より選ばれる 1 種以上の元素を示し、a 及び b は、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

明 細 書

無機化合物の製造方法、蛍光体、蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置及び画像表示装置

発明の分野

[0001] 本発明は CaAlSiN_3 に代表される母体結晶構造を有し、赤色蛍光体として知られている無機化合物の製造方法、その方法により得られる蛍光体、それを含有する蛍光体含有組成物及び発光装置、並びにその発光装置を用いた照明装置及び画像表示装置に関する。より詳しくは、発光ピーク強度の低下を抑えつつ、かつ、発光ピーク波長を長波長化することが可能な無機化合物の製造方法、その方法により得られる蛍光体、それを含有する蛍光体含有組成物及び発光装置、並びにその発光装置を用いた照明装置及び画像表示装置に関する。

発明の背景

[0002] CaAlSiN_3 に代表される母体結晶構造を有する蛍光体(以下、適宜、「CASN蛍光体」と称する。)は、希土類元素付活サイアロン蛍光体よりも長波長に発光し、かつ高い輝度を有する赤色蛍光体として知られている(特許文献1及び2参照)。

特許文献1には、付活元素であるEuを増加させると濃度消光により発光強度が低下してしまう旨記載されている。

また、特許文献2には、Eu含有化合物の種類を変えて上記蛍光体を製造したことが記載されている。

特許文献1:特開2006-8721号公報

特許文献2:特開2006-8948号公報

[0003] しかしながら、近年、NTSC比が高い画像表示装置の要望が高まってきていることもあり、従来に比べて長波長の領域に発光ピーク波長を持つCASN蛍光体に対する要望が高くなっている。そのため、発光強度の低下を抑えつつ長波長の領域に発光ピーク波長を持つCASN蛍光体を製造する方法の出現が望まれていた。

発明の概要

[0004] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、Euの添加量を増や

して、より長波長領域に発光ピークを有するCASN蛍光体を製造する際に、原料1モル当たりのSiの量を理論量より特定量多くすることにより、発光強度の低下が抑えられた蛍光体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに到った。また、Eu原料として、ハロゲン化物を用いることにより、より発光強度の低下が抑えられた蛍光体を得ることができることも見出し、本発明を完成するに到った。

[0005] すなわち、本発明の要旨は、下記式(I)



(M1は、少なくともEuを含有する付活元素を示し、

M2は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、

Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、

a及びbは、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

で表される化学組成を有する無機化合物を、M1、M2、Al、及びSiの各元素の原料となる化合物を混合してなる仕込み原料を焼成することにより製造する方法であって、該仕込み原料中のAl元素1モル当たりのSi元素の量が1モルより多く、かつ1.14モルより少ないことを特徴とする無機化合物の製造方法、

該製造方法で得られる無機化合物よりなる蛍光体、
並びに

下記式(I)



(M1は、少なくともEuを含有する付活元素を示し、

M2は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、

Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、

a及びbは、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

で表される化学組成を有する無機化合物の結晶相を含有し、455nmの波長の光で励起した場合の発光ピーク波長が650nm以上であり、かつ、内部量子効率が0.75以上であることを特徴とする蛍光体、

これらの蛍光体を含有する蛍光体含有組成物、

これらの蛍光体を用いた発光装置及び該発光装置を有してなる照明装置並びに

画像表示装置、
に存する。

[0006] 本発明によれば、長波長の領域に発光ピーク波長を持つCASN蛍光体を発光強度の低下を抑えつつ製造する方法が提供されると共に、従来のものよりNTSC比の高い画像表示装置に用いるのに好ましい蛍光体が提供される。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の発光装置の一例における、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)との位置関係を示す模式的斜視図である。

[図2]図2(a)及び図2(b)は、いずれも、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

[図3]本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]比較例1及び実施例1～4で得られた蛍光体(無機化合物)のX線回折パターンを示す図である。

[図5]実施例8で得られた蛍光体粒子のSEM画像である。

[図6]実施例11及び比較例5で作成した白色発光装置の発光スペクトル図である。

詳細な説明

[0008] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0009] 本明細書における色名と色度座標との関係は、すべてJIS規格に基づく(JIS Z8110及びZ8701)。

[0010] 本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点(,)で区切って表わす。また、カンマ(,)で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。例えば、「 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」という組成式は、「 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」と、「 $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 」とを全て包括的に示しているものとする(但し、前記式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)。

[0011] [1. 無機化合物(蛍光体)]

[1-1. 無機化合物(蛍光体)の組成]

本発明の製造方法により製造される無機化合物は、下記式(I)で表されるものである。



(M1は、少なくともEuを含有する付活元素を示し、

M2は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、

Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、

a及びbは、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

[0012] 上記式(I)において、M1は少なくともEuを含有する付活元素である。

上記M1としては、Eu以外にMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbからなる群より選ばれる少なくとも1種類の遷移金属元素又は希土類元素が挙げられる。

ここで、M1としては、少なくともEuを含有している限りにおいて、これらの元素のうち何れか一種を単独で含有していてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有していてもよいが、通常、全M1量に対してEuが50モル%以上を占め、好ましくは80モル%以上を占める場合であり、より好ましくは90モル%以上を占める場合であり、さらに好ましくは95モル%以上を占める場合であり、Euのみを用いることが特に好ましい。

[0013] 該付活元素M1は、本発明の無機化合物(蛍光体)中において、2価のカチオン及び／又は3価のカチオンとして存在することになる。この際、付活元素M1は、2価のカチオンの存在割合が高い方が好ましい。M1がEuである場合、具体的には、全Eu量に対するEu²⁺の割合は、通常20モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。

[0014] なお、本発明の蛍光体に含まれる全Eu中のEu²⁺の割合は、例えば、X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)の測定によって調べることができる。すなわち、Eu原子のL3吸収端を測定すると、Eu²⁺とEu³⁺が別々の吸収ピークを示すので、その面積から比率を定量できる。また、本発明の蛍光体に含まれる全Eu中

の Eu^{2+} の割合は、電子スピン共鳴(ESR)の測定によっても知ることができる。

[0015] また、上記一般式(I)において、 a は $0 < a \leq 0.1$ の範囲の数値である。このうち a は発光ピークとしてより長波長の蛍光体を得るという観点から、0.01以上、より好ましくは0.015以上、さらに好ましくは0.02以上である。一方、発光強度の低下の抑制という観点から、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.045以下、さらに好ましくは0.04以下、特に好ましくは0.035以下である。

[0016] 上記M2は、Mg、Ca、Sr、Baといったアルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、このうち好ましくはMg、Ca及びSrであり、より好ましくはMg及びCaであり、特に好ましくはCaである。

なお、上記M2としては、これらの元素のうち何れか一種を単独で含有していてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併有していてもよいが、少なくともCaを含有しているのが好ましく、通常、全M2量に対してCaが50モル%以上を占め、好ましくは80モル%以上を占める場合であり、より好ましくは90モル%以上を占める場合であり、さらに好ましくは95モル%以上を占める場合であり、Caのみを用いることが特に好ましい。

[0017] また、上記一般式(I)において、 b は $0.8 \leq a + b \leq 1$ となる値である。

本発明の蛍光体においては、通常、理論的には $a + b = 1$ となるものである。一方で、酸素あるいは窒素と共に、M2元素が欠損することがある。このため、上記一般式(I)においては、 $a + b$ の値が1未満となることがあり、通常、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ 、好ましくは、 $0.85 \leq a + b \leq 1$ の値を取りうる。

[0018] 上記一般式(I)において、Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素である。XはOのみからなるものであってもよく、Nのみからなるものであってもよく、OとNとで構成されるものであってもよい。また、O及び／又はNのほかに、その性能に影響を与えない限りにおいて、ハロゲン原子を一部含有していても良い。ハロゲン原子の含有量としては通常全X量に対して1モル%以下である。

このうちXとしては、少なくともNを含有しているのが好ましく、通常、全X量に対してNが90モル%以上を占め、好ましくは97モル%以上を占める場合であり、より好ましくは99モル%以上を占める場合であり、さらに好ましくは99.5モル%以上を占める

場合であり、Nのみであることが特に好ましい。

[0019] また、上記一般式(I)で表される無機化合物の構成元素は、原料不純物や焼成時の条件(使用坩堝等)により、これらの元素の一部がナトリウム等のアルカリ金属元素、ホウ素、炭素、鉄、銅、ニッケル、コバルト、クロム、亜鉛、モリブデン、マンガン、タングステン、付活元素を除く希土類元素等の元素によって置換される場合もある。その場合の不純物元素の含有量としては、置換が行われなかった場合の元素の量に対して、通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、さらに好ましくは1モル%以下であり、通常0.0001モル%以上である。

[0020] [1-2. 無機化合物の特性]

本発明の製造方法で得られる上記一般式(I)で表される無機化合物(以下「無機化合物(I)」と称す場合がある。)は、以下に説明する特性を有するものであり、蛍光体としての機能を有するものである。

[0021] [1-2-1. 発光スペクトルに関する特性]

無機化合物(I)は、波長455nmの光で励起した場合における発光スペクトルを測定した場合の発光ピーク波長 λ_p (nm)が、通常650nm以上であり、より好ましくは655nm以上であり、さらに好ましくは660nm以上のものである。これによりこの無機化合物(I)を画像表示装置の赤色蛍光体として用いた場合に、NTSC比の高い画像表示装置が得られ好ましい。また、該発光ピーク波長 λ_p の上限としては、通常、680nm以下である。

[0022] また、無機化合物(I)は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅(full width at half maximum。以下適宜「FWHM」と略称する。)が、通常80nm以上であり、また通常105nm未満、中でも100nm以下、更には95nm以下の範囲であることが好ましい。

この半値幅が広すぎると、無機化合物(I)を画像表示装置の赤色蛍光体に使用する場合には、色純度が低下するために画像表示装置の色再現範囲が狭くなる可能性がある。

[0023] また、本発明の無機化合物(I)は、励起波長455nmにおける発光ピーク強度が、同励起波長における三菱化学(株)製BR-101A(ロットSTD001)のピーク強度より

も通常大きいものである。中でも、BR-101A(ロットSTD001)のピーク強度を100としたときの、励起波長455nmにおける発光ピーク強度が106以上であることが好ましく、特にこの値は110以上、とりわけ115以上であることが好ましい。この発光ピーク強度は大きい程、蛍光体としての用途において有利であるが、通常150以下である。

[0024] [1-2-2. 内部量子効率等]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、その内部量子効率が通常0.71以上、好ましくは0.75以上、より好ましくは0.80以上、さらに好ましくは0.85以上である。特に発光ピーク波長が655~665nmの範囲の無機化合物(I)の場合には、内部量子効率が0.80以上、より好ましくは0.85以上、特に好ましくは0.90以上という非常に高い数値を示すものを得ることができる。ここで、内部量子効率とは、蛍光体が吸収した励起光の光子数に対する発光した光子数の比率を意味する。内部量子効率が低いと発光効率が低下する傾向にある。

[0025] 無機化合物(I)は、その吸収効率も高いほど好ましい。その値は通常0.80以上、好ましくは0.85以上、より好ましくは0.90以上、さらに好ましくは0.93以上である。吸収効率が低いと発光効率が低下する傾向にある。

[0026] また、無機化合物(I)の外部量子効率としては、通常、0.67以上、好ましくは0.70以上、より好ましくは0.72以上、さらに好ましくは0.75以上、特に好ましくは0.77以上、最も好ましくは0.78以上である。特に発光ピーク波長が655~665nmの範囲の無機化合物(I)の場合でも、外部量子効率が0.75以上という非常に高い数値を示すものを得ることができる。外部量子効率が小さすぎると、高発光強度の発光素子設計することが困難になる可能性がある。

[0027] (吸収効率、内部量子効率、及び外部量子効率の測定方法)

以下に、無機化合物(蛍光体)の吸収効率 α_q 、内部量子効率 η_i 、及び、外部量子効率 η_o 、を求める方法を説明する。

[0028] まず、測定対象となる蛍光体サンプル(例えば、粉末状など)を、測定精度が保たれるように、十分に表面を平滑にしてセルに詰め、積分球などの集光装置に取り付ける。積分球などの集光装置を用いるのは、蛍光体サンプルで反射した光子、及び蛍光体サンプルから蛍光現象により放出された光子を全て計上できるようにする、す

なわち、計上されずに測定系外へ飛び去る光子をなくするためである。

[0029] この積分球などの集光装置に蛍光体を励起するための発光源を取り付ける。この発光源は、例えばXeランプ等であり、発光ピーク波長が例えば波長が455nmの単色光となるようにフィルターやモノクロメーター(回折格子分光器)等を用いて調整がなされる。この発光ピーク波長が調整された発光源からの光を、測定対象の蛍光体サンプルに照射し、発光(蛍光)および反射光を含むスペクトルを分光測定装置、例えば大塚電子株式会社製MCPD2000、MCPD7000などを用いて測定する。ここで測定されるスペクトルには、実際には、励起発光光源からの光(以下では単に「励起光」と記す。)のうち、蛍光体に吸収されなかった反射光と、蛍光体が励起光を吸収して蛍光現象により発する別の波長の光(蛍光)が含まれる。すなわち、励起光近傍領域は反射スペクトルに相当し、それよりも長波長領域は蛍光スペクトル(ここでは、「発光スペクトル」と呼ぶ場合もある)に相当する。

[0030] 吸収効率 α_q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} を励起光の全光子数 N で割った値である。

[0031] まず、後者の励起光の全光子数 N を、次のようにして求める。すなわち、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ物質、例えばLabsphere製「Spectralon」(波長450nmの励起光に対して98%の反射率 R を持つ。)等の反射板を、測定対象として、蛍光体サンプルと同様の配置で上述の積分球などの集光装置に取り付け、該分光測定装置を用いて反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定する。この反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ から求めた下記(式4)の数値は、 N に比例する。

[0032] [数1]

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式4})$$

[0033] ここで、積分区間は実質的に $I_{ref}(\lambda)$ が有意な値を持つ区間のみで行ったものでよい。

蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} は下記(式5)で求められる量に比例する。

[0034] [数2]

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式5})$$

[0035] ここで、 $I(\lambda)$ は、吸収効率 αq を求める対象としている蛍光体サンプルを取り付けたときの、反射スペクトルである。(式5)の積分区間は(式4)で定めた積分区間と同じにする。このように積分区間を限定することで、(式5)の第二項は、測定対象としている蛍光体サンプルが励起光を反射することによって生じた光子数に対応したもの、すなわち、測定対象としている蛍光体サンプルから生ずる全光子のうち蛍光現象に由来する光子を除いたものに対応したものになる。実際のスペクトル測定値は、一般には λ に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるため、(式4)および(式5)の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求まる。

以上より、 $\alpha q = N_{abs} / N = (\text{式5}) / (\text{式4})$ と求められる。

[0036] 次に、内部量子効率 η_i を求める方法を説明する。 η_i は、蛍光現象に由来する光子の数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収した光子の数 N_{abs} で割った値である。

ここで、 N_{PL} は、下記(式6)で求められる量に比例する。

[0037] [数3]

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式6})$$

[0038] この時、積分区間は、蛍光体サンプルの蛍光現象に由来する光子の有する波長範囲に限定する。蛍光体サンプルから反射された光子の寄与を $I(\lambda)$ から除くためである。具体的に(式6)の積分区間の下限は、(式4)の積分区間の上端を取り、上限は、蛍光に由来の光子を含むのに必要十分な範囲とする。

以上により、内部量子効率 η_i は、 $\eta_i = (\text{式6}) / (\text{式5})$ と求められる。

[0039] なお、デジタルデータとなったスペクトルから積分を行うことに関しては、吸収効率 αq を求めた場合と同様である。

そして、上記のようにして求めた吸収効率 α_q と内部量子効率 η_i の積をとることで外部量子効率 η_o を求める。あるいは、 $\eta_o = (\text{式6}) / (\text{式4})$ の関係から求めることもできる。 η_o は、蛍光に由来する光子の数 N_{PL} を励起光の全光子数 N で割った値である。

[0040] [1-2-3. 励起波長]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、通常、200nm以上500nm以下の波長範囲の光で励起可能であり、より具体的には、青色領域(波長範囲:420nm以上500nm以下)の光及び／又は近紫外領域(波長範囲:300nm以上420nm以下)の光で励起可能であるため、半導体素子等を第1の発光体とし、その光を蛍光体の励起光源として使用する発光装置に好適に用いることができる。

[0041] [1-2-4. 発光色]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)の発光色は、JIS Z8701に基づく色度座標値として、 x が通常0.65以上、好ましくは0.66以上、より好ましくは0.67以上、さらに好ましくは0.68以上であり、また、通常0.70以下である。また、 y は通常0.35以下、好ましくは0.33以下、より好ましくは0.32以下であり、また、通常0.29以上である。

[0042] [1-2-5. 結晶粒子形と重量メジアン径]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)の結晶は、特にその仕込み原料において、Eu等のM1元素の原料としてハロゲン化物を用いた場合に、アスペクト比が3以上であるという特徴的な結晶形を示す結晶粒子を含有するものである。該結晶粒子のアスペクト比は、走査電子顕微鏡(SEM)により結晶粒子を観察し、無機化合物(I)の長軸方向の長さを長軸と直交する方向で最も厚みのある箇所の長さで割ることで求めることができる。

無機化合物(I)は、少なくとも50個以上の結晶粒子について上記SEM観察を行った際に、アスペクト比が3以上という特徴的な結晶形を示す結晶粒子を含有するものであり、このような粒子が1%以上含まれていることが好ましく、より好ましくは5%以上であり、さらに好ましくは10%以上である。また、アスペクト比が2以上の結晶粒子については、通常、30%以上含有され、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上

含有される。

[0043] また、無機化合物(I)の重量メジアン径 D_{50} は、通常 $0.01\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $100\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。無機化合物(I)の重量メジアン径 D_{50} が小さすぎると、輝度が低下し、無機化合物(I)粒子が凝集する傾向がある。一方、無機化合物(I)の重量メジアン径 D_{50} が大きすぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0044] また、無機化合物(I)の粒径分布QD値は、通常0.5以下、好ましくは0.3以下、特に好ましくは0.25以下であり、通常0.1以上である。なお、無機化合物(I)の蛍光体としての用途において、発光効率、吸光効率を高めるために、メジアン径 D_{50} の異なる複数の無機化合物(I)を混合して用いる場合は、混合された無機化合物(I)のQDは0.3よりも大きくなる場合がある。

[0045] なお、本発明において、重量メジアン径 D_{50} は、例えばレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置等の装置を用いて測定することができる。

上記重量メジアン径 D_{50} とは、頻度基準粒度分布曲線により得られる値である。前記頻度基準粒度分布曲線は、レーザー回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるものである。具体的には、分散剤を含む水溶液中に無機化合物(I)を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置(CILAS社1064)により、粒径範囲 $0.04\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ にて測定し、得られたものである。この頻度基準粒度分布曲線において、積算値が50%のときの粒径値を重量メジアン径 D_{50} とする。また、積算値が25%及び75%の時の粒径値をそれぞれ D_{25} 及び D_{75} と表記し、標準偏差(4分偏差)QD $= (D_{75} - D_{25}) / (D_{75} + D_{25})$ と定義する。QDが小さいことは粒度分布が狭いことを意味する。

[0046] [1-2-6. 温度特性]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、温度特性にも優れるものである。具体的には、455nmの波長の光を照射した場合の25℃での発光スペクトル図中の発光ピーク強度値に対する150℃での発光スペクトル図中の発光ピーク強度値の割合が、通常55%以上であり、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

また、通常の蛍光体は温度上昇と共に発光強度が低下するので、該割合が100%

を越えることは考えられにくい、何らかの理由により100%を超えることがあっても良い。ただし150%を超えるようであれば、温度変化により色ずれを起こす傾向となる。

[0047] 本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、上記発光ピーク強度に関してだけでなく、輝度の点からも優れたものである。具体的には、455nmの波長の光を照射した場合の25℃での輝度に対する150℃での輝度の割合も、通常55%以上であり、好ましくは60%以上、特に好ましくは70%以上である。

[0048] 尚、上記温度特性を測定する場合は、例えば、日本分光社製FP-6500に同社の温調器オプション(HPC-503)をセットする等、温度調節機能付きの蛍光測定装置を用いて、温度を25℃から150℃の範囲で変化させ、以下のように測定することができる。

無機化合物(I) (或いは無機化合物(I)の結晶相を含有する蛍光体)の温度が一定となったことを確認し、次いで、光源から回折格子で分光して取り出した波長455nmの光で無機化合物(I) (蛍光体)を励起して発光スペクトル測定する。測定された発光スペクトルから発光ピーク強度を求める。ここで、無機化合物(I) (或いは無機化合物(I)よりなる蛍光体)温度は、HPC-503に内蔵された熱電対による温度測定値を用いる。

[0049] [1-2-7. 耐久性]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、気温85℃、相対湿度85%の環境下での耐久性試験において、通常200時間以上、好ましくは500時間以上、より好ましくは600時間以上、特に好ましくは800時間以上安定なものである。この場合、安定である時間は長ければ長い方が好ましいが、通常、1000時間もあれば十分である。なお、ここで「安定である」とは、耐久性試験前の発光ピーク強度に対する耐久性試験後の発光ピーク強度の割合が50%以上となっていることを言い、好ましくは、気温85℃、相対湿度85%の環境下で1000時間放置前後の発光ピーク強度の変化は±10%以内であり、XYZ表色系における色度座標CIE_x及びCIE_yの変化が±0.005以内であることを言う。該耐久性の測定は、山勝電子工業社のLEDエージングシステムを用いて、気温85℃、相対湿度85%の環境下で20mAを通電させること

により行えるが、この他同様の装置を用いても行ってもよい。

[0050] [1-2-8. XRDパターン]

無機化合物(I)はCuK α のX線源を用いたX線回折測定により、図4に示されるようなXRDパターン(X線回折パターン)を示すものである。

[0051] [1-3. 無機化合物の用途]

本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、蛍光体を使用する任意の用途に用いることができるが、特に、青色又は近紫外光で励起可能であるという特性を生かして、各種の発光装置(例えば、後述する「本発明の発光装置」)に好適に用いることができる。

[0052] この場合、無機化合物(I)と組み合わせる蛍光体の種類や使用割合を調整することで、様々な発光色の発光装置を製造することができる。特に、本発明の無機化合物(I)は深赤色の蛍光を発する蛍光体(深赤色蛍光体)であることから、青色光を発する励起光源と緑色の蛍光を発する蛍光体(緑色蛍光体)を組み合わせれば、白色発光装置を製造することができる。この場合の発光色は、無機化合物(I)よりなる本発明の蛍光体や緑色蛍光体の発光波長やその混合量を調整することにより、好みの発光色にすることができる。また、近紫外光を発する励起光源に、無機化合物(I)よりなる本発明の蛍光体と、青色の蛍光を発する蛍光体(青色蛍光体)及び緑色蛍光体を組み合わせても、白色発光装置を製造することができる。

[0053] 本発明の製造方法で得られる無機化合物(I)は、発光ピーク波長とその内部量子効率の高さから、上記発光装置に用いた場合に、NTSC比が高く効率の良い発光装置を得ることができる。

[0054] また、発光装置の発光色としては白色に制限されず、必要に応じて、黄色蛍光体(黄色の蛍光を発する蛍光体)、青色蛍光体、橙色ないし赤色蛍光体(橙色ないし赤色の蛍光を発する蛍光体)、緑色蛍光体等を組み合わせ、蛍光体の種類や使用割合を調整することにより、任意の色に発光する発光装置を製造することができる。こうして得られた発光装置を、画像表示装置の発光部(特に液晶用バックライトなど)や照明装置として使用することができる。

[0055] [2. 無機化合物の製造方法]

本発明の製造方法は、上記一般式(I)で表される無機化合物を製造するに際し、目的の組成にあわせて後述のM1、M2、Al、及びSiの各元素の原料となる化合物を混合して仕込み原料を調合するにあたり、Al元素1モル当たりのSi元素の量が1モルより多く、かつ1.14モルより少ない量となるように、即ち、Siが一般式(I)における理論量よりも微少量過剰となるように調合した原料を用いることを特徴とする。

[0056] 即ち、本発明の無機化合物(I)は、通常、 $(M1+M2):Al:Si:X$ のモル比が $(0.8 \sim 1):1:1:3$ という組成となるものであるが、本発明では、Siのモル量をAlのモル量に比して1より大きく、1.14より小さい量となるように原料を調合する。このSi/Alモル比は、好ましくは1.12以下、より好ましくは1.11以下であり、特に好ましくは1.10以下である。また、Si/Alモル比は好ましくは1.01以上であり、より好ましくは1.03以上であり、さらに好ましくは1.05以上である。

[0057] なお、このように、Si/Al比が1よりも大きくなるように原料を調合しても、焼成により得られる無機化合物(I)は、図4で示すようなX線回折パターンを示し、前記一般式(I)を満たす(即ちSi/Al=1)ものが得られる。このように、Si/Al比が1よりも大きく1.14未満の原料を用いた場合、組成式的には、Si/Al=1の原料を用いた場合と同一のものが得られる一方で、蛍光体特性としては、優れた特性が得られる理由の詳細は明らかではないが、組成式的には同一であっても、極めて細かい微視的な結晶構造部分において、何らかの差異が生じ、この結果、蛍光体としての特性に変化が生じることによるものと推定される。

[0058] 無機化合物(I)を得るための、原料、及び製造法等については、特に制限されず、公知の方法に準じて又はそれらを適宜組み合わせて行えばよいが、例えば、前記一般式(I)における、付活元素であるM1元素の原料(以下適宜「M1源」という。)、アルカリ土類金属元素であるM2元素の原料(以下適宜「M2源」という。)、Al元素の原料(以下適宜「Al源」という。)及びSi元素の原料(以下適宜「Si源」という。)を混合し(混合工程)、得られた混合物を焼成する(焼成工程)ことにより製造することができる。

[0059] より具体的には、前記一般式(I)の組成となり、また、上述のSi/Alモル比となるように、M1源、M2源、Al源及びSi源を秤量し、ボールミル等を用いて十分混合した後、坩堝等の容器に充填し、所定温度、所定雰囲気下で焼成し、焼成物を必要に応

じて粉碎、洗浄することにより、本発明の無機化合物(I)を得ることができる。

尚、原料化合物としては、1つの化合物中に上記複数元素を含有するものを用いてもよい。

[0060] [2-1. 原料]

無機化合物(I)の製造に使用される原料(即ち、M1源、M2源、Al源及びSi源、以下これらを「蛍光体原料」と称す場合がある。)としては、M1、M2、Al及びSiの各元素の金属、合金、イミド化合物、酸窒化物、窒化物、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、蔞酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられる。これらの化合物の中から、反応性や、焼成時における NO_x 、 SO_x 等の発生量の低さ等を考慮して、適宜選択すればよい。さらに、無機化合物(I)を構成する各構成元素に対応し、原料化合物は、それぞれ、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

[0061] また、本発明の無機化合物(I)の各原料化合物中に含まれる不純物としては、無機化合物(I)の、特に蛍光体としての性能に悪影響を与えない限りにおいて、特に限定されない。ただし、Fe、Co、Cr及びNiに関しては、通常各々1000重量ppm以下、好ましくは100重量ppm以下、より好ましくは50重量ppm以下、さらに好ましくは10重量ppm以下、特に好ましくは1重量ppm以下であるものが用いられる。

加えて、各原料中の不純物酸素濃度としては、通常3重量%以下、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下、さらに好ましくは500重量ppm以下であるものが用いられる。各原料中の不純物酸素濃度の下限としては、原料の表面酸化の影響があるため、通常、1重量ppm以上である。

[0062] また、各原料化合物の重量メジアン径 D_{50} としては、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下のものが用いられる。このために、原料化合物の種類によっては予めジェットミル等の乾式粉碎機で粉碎を行っても良い。これにより、各原料化合物の原料混合物中での均一分散化を図り、かつ、原料化合物の表面積増大による原料混合物の固相反応性を高めることができ、不純物相の生成を抑えることが可能となる。特に、窒化物原料の場合には、反応性の観点から他の原料化合

物より小粒径のものをを用いることが好ましい。

[0063] また、各原料化合物のうち潮解性のあるものについては、無水物を用いる方が好ましい。

[0064] 上記M1源のうち、Eu源の具体例としては、 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 EuF_2 、 EuF_3 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 EuN 、 EuNH 等が挙げられる。中でも酸化物又はハロゲン化物が好ましく、より好ましくはハロゲン化物であり、特に好ましくは EuF_3 である。

[0065] また、Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYb等のその他の付活剤元素の原料の具体例としては、Eu源の具体例として挙げた各化合物において、EuをそれぞれMn、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Tm及びYbに置き換えた化合物が挙げられる。

[0066] 上記M2源としてのBaの具体例としては、 BaO 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaSO_4 、 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 BaF_2 、 BaCl_2 、 Ba_3N_2 、 BaNH 等が挙げられる。このうち Ba_3N_2 が好ましい。

[0067] 上記M2源としてのSr源の具体例としては、 SrO 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 、 $\text{Sr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 Sr_3N_2 、 SrNH 等が挙げられる。中でも、 Sr_3N_2 が好ましい。

[0068] Mg源の具体例としては、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、塩基性炭酸マグネシウム($\text{mMgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 MgF_2 、 MgCl_2 、 Mg_3N_2 、 MgNH 等が挙げられる。中でも、 Mg_3N_2 が好ましい。

[0069] Ca源の具体例としては、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 Ca_3N_2 、 CaNH 等が挙げられる。中でも、 Ca_3N_2 が好ましい。

[0070] Al源化合物としては、 AlN を用いるのが好ましい。

[0071] Si源化合物としては、 SiO_2 又は Si_3N_4 を用いるのが好ましい。また、反応中に SiO_2 となる化合物を用いることもできる。このような化合物としては、具体的には、 SiO_2 、 H_4SiO_4 、 SiO_4 、 $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ 等が挙げられる。また、 Si_3N_4 として、反応性の点から、粒径が

小さく、発光効率の点から純度の高いものが好ましい。さらに、発光効率の点からは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ よりも $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の方が好ましく、特に不純物である炭素元素の含有割合が少ないものの方が好ましい。 Si_3N_4 の炭素元素の含有割合は、少なければ少ないほど好ましいが、通常0.001重量%以上含有され、通常0.3重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下である。

[0072] 上記各種蛍光体原料においては、純度が高く、より白色度の高い蛍光体原料を用いることが得られる無機化合物(I) (無機化合物(I)よりなる蛍光体) の発光効率を高めるため好ましい。具体的には、380nm～780nmの波長範囲における反射率が60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上である蛍光体原料を用いることが好ましい。特に、本発明の無機化合物(I)よりなる蛍光体の発光ピーク波長に近い波長である525nmにおいて、その蛍光体原料の反射率は60%以上であることが好ましく、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。

[0073] また、複数ある蛍光体原料のうちでも、特に Si_3N_4 は反射率が高いものを用いることが好ましい。また、当該反射率を満たす Si_3N_4 としては、不純物として含有されている炭素の量として、通常0.2重量%以下、好ましくは0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下、さらに好ましくは0.03重量%以下であることが好ましい。該不純物炭素量は少なければ少ないほど好ましいが、通常、0.001重量%以上である。

蛍光体原料の反射率を求めるには、反射スペクトル測定を行えばよく、該測定方法としては、前述の吸収効率、内部量子効率及び外部量子効率の説明の項で記載したのと同様の方法を取ればよい。

[0074] なお、上述したM1源、M2源、Al源及びSi源は、それぞれ、一種のみを用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

また、X源は、通常上記M1源、M2源、Al源及びSi源のアニオン成分として、又は焼成雰囲気中に含有される成分として、無機化合物(I)の製造時に供給される。

[0075] [2-2. 混合工程]

上述の蛍光体原料の混合手法としては、特に限定はされないが、具体的には、例えばハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢

と乳棒等を用いる粉碎と、例えばリボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを組み合わせ、前述の原料を粉碎混合する乾式混合法のような公知の手法を任意に用いることができる。また、これらの各種条件については、例えば、ボールミルにおいて2種の粒径の異なるボールを混合して用いる等、公知の条件が適宜選択可能である。

[0076] 原料の混合は、窒化物原料が水分により劣化しないように、水分管理されたN₂グローブボックスでミキサー混合するのが良い。該グローブボックス中の雰囲気としては、水分量が10000重量ppm以下が良く、好ましくは1000重量ppm以下、より好ましくは10重量ppm以下、更に好ましくは1重量ppm以下がよい。また、酸素濃度も1重量%以下、好ましくは1000重量ppm以下、更に好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは10重量ppm以下がよい。

[0077] また、上記混合・粉碎時に、必要に応じて、原料化合物を篩いにかけても良い。この場合、各種市販の篩いを用いることが可能であるが、金属メッシュのものよりもナイロンメッシュ等の樹脂製のものを用いる方が、不純物混入防止の点で好ましい。

また、このとき原料混合物の固相反応性を高め、不純物相の生成を抑えるため、窒化物原料については、原料混合物中に均一に混合・分散させることが好ましい。これを実現するための具体的手法としては、例えば、予め窒化物以外の原料化合物を混合し、焼成し、粉碎したものに対して、窒化物を混合し、焼成させるようにする方法が挙げられる。また、例えば窒化物原料を予めジェットミル等の乾式粉碎機で粉碎したものを原料化合物として用いる場合、特に窒化物原料粉末の表面積が増大することにもなり、窒化物の固相反応性の向上にも寄与するため、特に好適である。また、これらの例示した方法は、いずれかを単独で行ってもよいが、組み合わせて行うことが好ましい。

[0078] [2-3. 焼成工程]

得られた混合物を焼成するには、まず、原料混合物を、各原料との反応性の低い材料からなる坩堝又はトレイ等の耐熱容器中に充填する。このような焼成時に用いる耐熱容器の材質としては、例えば、アルミナ、石英、窒化ホウ素、窒化珪素、炭化珪素、マグネシウム、ムライト等のセラミックス、白金、モリブデン、タングステン、タンタル

、ニオブ、イリジウム、ロジウム等の金属、あるいは、それらを主成分とする合金、カーボン(グラファイト)などが挙げられる。

このような耐熱容器の例として、好ましくは窒化ホウ素製、アルミナ製、窒化珪素製、炭化珪素製、白金製、モリブデン製、タングステン製、タンタル製の耐熱容器が挙げられ、より好ましくは窒化ホウ素製、アルミナ製及びモリブデン製のものが挙げられ、特に好ましくは窒化ホウ素製及びモリブデン製である。

尚、このような耐熱容器は、焼成前に必要に応じて、空焼き等の前処理を行っても良い。

[0079] なお、原料化合物を前記耐熱容器内へ充填する際の充填率(以下、「耐熱容器内充填率」と称する。)は、焼成条件によっても異なるが、後述する後処理工程において焼成物を粉砕しにくならない程度に充填すれば良く、通常10体積%以上、通常90体積%以下である。また、坩堝に充填された原料化合物は原料化合物の粒子同士の間空隙率を有するため、原料化合物が充填された体積100ml当たりの原料化合物自体の体積としては、通常10ml以上、好ましくは15ml以上、より好ましくは20ml以上であり、また、通常50ml以下、より好ましくは40ml以下、さらに好ましくは30ml以下である。

[0080] また、一度に処理する原料化合物の量を増やしたいときは、昇温速度を減速する等、耐熱容器内に熱が均一に周るようにすることが好ましい。

また、耐熱容器を炉内に充填する際の充填率(以下適宜、「炉内充填率」と称する)は、炉内の耐熱容器間で熱が不均一にならない程度につめることが好ましい。

さらに、上記焼成において、焼成炉中の耐熱容器の数が多い場合には、例えば、上記の昇温速度を遅めにする等、各耐熱容器への熱の伝わり具合を均等にすることが、ムラなく焼成するためには好ましい。

[0081] 焼成時の昇温過程においては、その一部で減圧条件下とすることが好ましい。具体的には、好ましくは室温以上であって、好ましくは1500℃以下、より好ましくは1200℃以下、更に好ましくは1000℃以下の温度となっているいずれかの時点において、減圧状態(具体的には通常 10^{-2} Pa以上0.1MPa未満の範囲)とすることが好ましい。中でも、系内を減圧した状態で後述する不活性ガス又は還元性ガスを系内に導

入し、その状態で昇温を行うことが好ましい。

[0082] このとき、必要に応じて、ガス導入時等、昇温過程におけるいずれかの温度で1分以上、好ましくは5分以上、より好ましくは10分以上保持しても良い。保持時間は通常、5時間以下、好ましくは3時間以下、より好ましくは1時間以下である。

[0083] 焼成工程については、通常、2000℃を超える焼成温度では焼成粉が焼結してしまい、発光強度が低くなる場合があるが、1700～1800℃前後の焼成温度では結晶性の良好な粉体が得られる。従って、無機化合物(I)を製造するための、焼成温度としては、通常1000℃以上、好ましくは1300℃以上、より好ましくは1500℃以上の温度であり、また、通常1900℃以下、好ましくは1850℃以下、より好ましくは1800℃以下の温度である。

[0084] 焼成雰囲気としては特に制限されないが、通常、不活性ガス雰囲気又は還元雰囲気下で行われる。ここで、前述の通り、付活元素の価数としては、2価のものが多くの方が好ましいため、焼成雰囲気は還元雰囲気であるのが好ましい。なお、不活性ガス及び還元性ガスは、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0085] 不活性ガス及び還元性ガスとしては、例えば、一酸化炭素、水素、窒素、アルゴン等が挙げられる。このうち、窒素ガス雰囲気下であることが好ましく、より好ましくは水素ガス含有窒素ガス雰囲気下である。上記窒素(N_2)ガスとしては、純度99.9%以上のものを使用することが好ましい。水素含有窒素を用いる場合、電気炉内の酸素濃度を20ppm以下に下げることが好ましい。さらに、雰囲気中の水素含有量は1体積%以上が好ましく、2体積%以上がさらに好ましく、また、5体積%以下が好ましい。雰囲気中の水素の含有量は、高すぎると安全性が低下する可能性があり、低すぎると十分な還元雰囲気を達成できない可能性があるからである。

[0086] また、上記不活性ガス又は還元性ガスは昇温開始前に導入しても良いが、昇温途中に導入してもよいし、焼成温度到達時に導入を行っても良いが、昇温開始前又は昇温途中に導入するのが好ましい。

また、これらの不活性ガス又は還元性ガス流通下で焼成を行う場合には、通常、0.1～10リットル／分の流量のガス流通下に焼成が行われる。

[0087] また、焼成時間は、焼成時の温度や圧力等によっても異なるが、通常、0.5時間以上、好ましくは1時間以上である。また、通常、100時間以下、好ましくは50時間以下、より好ましくは24時間以下、さらに好ましくは12時間以下である。

[0088] 焼成時の圧力は、焼成温度等によっても異なるため特に限定されないが、通常 1×10^{-5} Pa以上、好ましくは 1×10^{-3} Pa以上、より好ましくは0.01MPa以上、さらに好ましくは0.1MPa以上であり、また、上限としては、通常5GPa以下、好ましくは1GPa以下、より好ましくは200MPa以下、さらに好ましくは100MPa以下である。このうち、工業的には大気圧～1MPa程度がコスト及び手間の点で簡便であり好ましい。

[0089] さらに、上記焼成において、焼成炉中の坩堝の数が多い場合には、例えば、上記の昇温速度を遅めにする等、各坩堝への熱の伝わり具合を均等にすることが、ムラなく焼成するためには好ましい。

また、焼成の際、一酸化炭素やシアン化物が副成する場合には、焼成後の降温時に焼成炉内のガスを窒素又は不活性ガスにより、1回以上置換することが好ましい。また、降温の過程において、必要に応じ、特定温度で保持する工程を有していても良い。

[0090] [2-4. フラックス]

焼成工程においては、良好な結晶を成長させる観点から、反応系にフラックスを共存させてもよい。フラックスの種類は特に制限されないが、例としては、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 等のハロゲン化アンモニウム； NaCO_3 、 LiCO_3 等のアルカリ金属炭酸塩； LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 CsCl 、 LiF 、 NaF 、 KF 、 CsF 等のアルカリ金属ハロゲン化物； CaCl_2 、 BaCl_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 等のアルカリ土類金属ハロゲン化物； CaO 、 SrO 、 BaO 等のアルカリ土類金属酸化物； B_2O_3 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等のホウ素酸化物、ホウ酸、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のホウ酸塩化合物； Li_3PO_4 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 等のリン酸塩化合物； AlF_3 等のハロゲン化アルミニウム； ZnCl_2 、 ZnF_2 といったハロゲン化亜鉛、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の亜鉛化合物； Bi_2O_3 等の周期表第15族元素化合物； Li_3N 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 BN など等のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は周期表第13族元素の窒化物などが挙げられる。このうち好ましくはハロゲン化物であり、この中でも、アルカリ金属ハロゲン化物、アルカリ土類金属ハロゲン化物、Zn

のハロゲン化物が好ましい。また、これらのハロゲン化物の中でも、フッ化物、塩化物が好ましい。

- [0091] フラックスの使用量は、原料の種類やフラックスの材料等によっても異なるが、蛍光体原料に対して、通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上、また、通常20重量%以下、更には10重量%以下の範囲が好ましい。フラックスの使用量が少な過ぎると、フラックスの効果が現れず、フラックスの使用量が多過ぎると、フラックス効果が飽和したり、母体結晶に取り込まれて発光色を変化させたり、輝度低下を引き起こす場合がある。これらのフラックスは一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

ここで、上記フラックスのうち潮解性のあるものについては、無水物を用いる方が好ましく、また無機化合物(I)を多段焼成により製造する場合には、より後段の焼成時にフラックスを用いることが好ましい。

- [0092] [2-5. 一次焼成及び二次焼成]

焼成工程を一次焼成と二次焼成とに分割し、混合工程により得られた原料混合物をまず一次焼成した後、ボールミル等で再度粉砕してから二次焼成を行ってもよい。

- [0093] この場合、一次焼成の温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、焼成中の中間窒化物の加水分解等の副反応を防ぐ目的から一次焼成の温度はあまり低すぎない方が好ましく、通常1000℃以上、好ましくは1300℃以上、また、通常1800℃以下、好ましくは1700℃以下、より好ましくは1600℃以下の範囲である。

一次焼成の時間は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常1時間以上、好ましくは2時間以上、また、通常100時間以下、好ましくは50時間以下、より好ましくは24時間以下、さらに好ましくは12時間以下である。

- [0094] 二次焼成の温度、時間等の条件は、基本的に前述の焼成工程の欄に記載した条件と同様である。

なお、フラックスは一次焼成の前に混合してもよいし、二次焼成の前に混合してもよい。また、雰囲気等の焼成条件も一次焼成と二次焼成で変更してもよい。

- [0095] [2-6. 後処理]

上述の焼成工程の加熱処理後は、必要に応じて、洗浄、乾燥、粉砕、分級処理等

がなされる。

- [0096] 粉砕処理には、例えば、原料の混合工程に使用できるとして列挙した粉砕機が使用できる。このとき、生成した無機化合物(I)の結晶の破壊を抑え、二次粒子の解砕等の目的とする処理を進めるためには、例えば、アルミナ、窒化珪素、 ZrO_2 、ガラス等の容器中にこれらと同様の材質又は鉄芯入りウレタン等のボールを入れてボールミル処理を10分～24時間程度の間で行うのが好ましい。この場合、有機酸やヘキサメタリン酸などのアルカリリン酸塩等の分散剤を0.05～2重量%用いても良い。
- [0097] 洗浄は、例えば、脱イオン水等の水、エタノール等の有機溶剤、アンモニア水等のアルカリ性水溶液などを用いて行うことができる。また、使用されたフラックスを除去するなど焼成物表面に付着した不純物相を除去し発光特性を改善するなどの目的のために、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸；又は、酢酸などの有機酸の水溶液を使用することもできる。この場合、酸性水溶液中で洗浄処理した後に、水で更に洗浄することが好ましい。
- [0098] 洗浄の程度としては、洗浄後の焼成物を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液のpHが中性(pH5～9程度)であることが好ましい。この上澄み液のpHが塩基性、又は酸性に偏っていると、後述の液体媒体等と混合するときに液体媒体等に悪影響を与えてしまう可能性があるためである。
- [0099] また、上記洗浄の程度は、洗浄後の焼成物を重量比で10倍の水に分散後、1時間静置して得られる上澄み液の電気伝導度(以下、単に「上澄み液の電気伝導度」と称す場合がある。)でも表すことができる。この上澄み液の電気伝導度は、発光特性の観点からは低いほど好ましいが、生産性も考慮するとこの上澄み液の電気伝導度が通常20mS/m以下、好ましくは10mS/m以下、より好ましくは5mS/m以下となるまで洗浄処理を繰り返し行うことが好ましい。
- [0100] 上澄み液の電気伝導度の測定方法としては、当該焼成物の10重量倍の水中で所定時間、例えば10分間攪拌して分散させた後、1時間静置することにより、水よりも比重の重い焼成物粒子を自然沈降させ、このときの上澄み液の電気伝導度を東亜ディケーケー社製電気伝導度計「EC METER CM-30G」等を用いて測定すればよい。洗浄処理、及び電気伝導度の測定に用いる水としては、特に制限はないが、脱

塩水又は蒸留水が好ましい。中でも特に電気伝導度が低いものが好ましく、通常0.0064mS/m以上、また、通常1mS/m以下、好ましくは0.5mS/m以下のものを用いる。なお、電気伝導度の測定は、通常、室温(25℃程度)にて行う。

[0101] 分級処理は、例えば、水篩を行う、あるいは、各種の気流分級機や振動篩など各種の分級機を用いることにより行うことができる。中でも、ナイロンメッシュによる乾式分級を用いると、重量メジアン径 $10\mu\text{m}$ 程度の分散性の良い蛍光体を得ることができる。

[0102] また、ナイロンメッシュによる乾式分級と、水簸処理とを組み合わせると、重量メジアン径 D_{50} が $20\mu\text{m}$ 程度の分散性の良い無機化合物(I)を得ることができる。

ここで、水篩や水簸処理では、通常、水媒体中に0.1～10重量%程度の濃度で無機化合物(I)粒子を分散させる。また、無機化合物(I)の変質を抑えるために、水媒体のpHを、通常4以上、好ましくは5以上、また、通常9以下、好ましくは8以下とする。また、上記のような重量メジアン径 D_{50} の無機化合物(I)粒子を得るに際して、水篩及び水簸処理では、例えば粒径が $50\mu\text{m}$ 以下の粒子を得てから、粒径が $30\mu\text{m}$ 以下の粒子を得るといった、2段階での篩い分け処理を行う方が作業効率と収率のバランスの点から好ましい。また、粒径の下限としては、通常、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは粒径 $5\mu\text{m}$ 以上のものを分離するといった処理を行うのが好ましい。

[0103] なお、得られた無機化合物(I)を赤色蛍光体として用い、後述の方法で発光装置を製造する際には、耐湿性等の耐候性を一層向上させるために、又は後述する発光装置の蛍光体含有部における樹脂に対する分散性を向上させるために、必要に応じて、得られた無機化合物(I)の表面を異なる物質で被覆する等の表面処理を行っても良い。

[0104] この場合、蛍光体となる無機化合物(I)の表面に存在させることのできる物質(以下、任意に「表面処理物質」と称する。)としては、例えば、有機化合物、無機化合物、およびガラス材料などを挙げることができる。

[0105] 有機化合物としては、例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン等の熱溶融性ポリマー、ラテックス、ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0106] 無機化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸

化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ゲルマニウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化硼素、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ビスマス等の金属酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等の金属窒化物、燐酸カルシウム、燐酸バリウム、燐酸ストロンチウム等のオルト燐酸塩、ポリリン酸塩、燐酸ナトリウムと硝酸カルシウムとの組合せのようなアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の燐酸塩とカルシウム塩との組合せ、等が挙げられる。

[0107] ガラス材料としては、例えばホウ珪酸塩、ホスホ珪酸塩、アルカリ珪酸塩等が挙げられる。

[0108] これらの表面処理物質は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0109] 前記の表面処理により得られる、無機化合物(I)よりなる蛍光体は、表面処理物質の存在が前提であるが、その態様は、例えば下記のものが挙げられる。

(i) 前記表面処理物質が連続膜を構成して蛍光体表面を被覆する態様。

(ii) 前記表面処理物質が多数の微粒子となって、蛍光体の表面に付着することにより蛍光体表面を被覆する態様。

[0110] 蛍光体の表面への表面処理物質の付着量ないし被覆量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、蛍光体、即ち無機化合物(I)の重量に対して、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。蛍光体に対する表面処理物質が多すぎると蛍光体の発光特性が損なわれることがあり、少なすぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られないことがある。

[0111] また、表面処理により形成される表面処理物質の膜厚(層厚)は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10nm以上、好ましくは50nm以上であり、通常2000nm以下、好ましくは1000nm以下である。この膜厚が厚すぎると蛍光体の発光特性が損なわれることがあり、薄すぎると表面被覆が不完全となって、耐湿性、分散性の改善が見られないことがある。

[0112] 表面処理の方法には特に限定は無いが、例えば下記のような金属酸化物(酸化珪

素)による被覆処理法を挙げることができる。

[0113] 無機化合物(I)をエタノール等のアルコール中に混合して、攪拌し、さらにアンモニア水等のアルカリ水溶液を混合して、攪拌する。次に、加水分解可能なアルキル珪酸エステル、例えばテトラエチルオルト珪酸を混合して、攪拌する。得られた溶液を3分間～60分間静置した後、スポイト等により無機化合物(I)表面に付着しなかった酸化珪素粒子を含む上澄みを除去する。次いで、アルコール混合、攪拌、静置、上澄み除去を数回繰り返した後、120℃～150℃で10分～5時間、例えば2時間の減圧乾燥工程を経て、表面処理蛍光体を得る。

[0114] 蛍光体の表面処理方法としては、この他、例えば球形の酸化珪素微粉を蛍光体に付着させる方法(特開平2-209989号公報、特開平2-233794号公報)、蛍光体に珪素系化合物の皮膜を付着させる方法(特開平3-231987号公報)、蛍光体微粒子の表面をポリマー微粒子で被覆する方法(特開平6-314593号公報)、蛍光体を有機材料、無機材料及びガラス材料等でコーティングする方法(特開2002-223008号公報)、蛍光体の表面を化学気相反応法によって被覆する方法(特開2005-82788号公報)、金属化合物の粒子を付着させる方法(特開2006-28458号公報)等の公知の方法を用いることができる。

[0115] [2-7. 合金法による製造]

また、上述の一般式(I)で表される無機化合物を得るために、上記の原料及び製造法以外に、合金を原料とする製造法が適用できる。

工業的に広く使用されている金属単体の精製方法には、昇華精製、フローティングゾーン法、蒸留法等が知られている。このように金属単体は化合物に比べ精製が容易となる元素が多く存在する。従って蛍光体を製造するに当たり必要な金属元素単体を出発原料とする方が化合物を原料とする方法より純度の高い原料を得やすい点で優れている。

また、付活剤元素の結晶格子内での均一分散という観点においても構成元素となる原料が金属単体であればこれらを融解し合金とすることにより、付活剤元素を容易に均一分布させることができる。

[0116] 以上の観点から目的とする無機化合物(I)を構成する金属元素を含有する合金、

好ましくは目的とする無機化合物(I)を構成する金属元素すべてを含有する合金を出発原料として、無機化合物(I)を製造することにより、高性能な蛍光体となる無機化合物(I)を工業的に生産することができる。この場合においても、本発明では原料合金のSi/Al比を前述の如く、1より大きく1.14未満とする。

- [0117] 従来から、Siとアルカリ土類金属を含む合金としては、 Ca_7Si 、 Ca_2Si 、 Ca_5Si_3 、 CaSi 、 Ca_2Si_2 、 $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ 、 Ca_3Si_4 、 SrSi 、 SrSi_2 、 Sr_4Si_7 、 Sr_5Si_3 、 Sr_7Si が知られており、Si、アルミニウム、アルカリ土類金属を含む合金は、 $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ 、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 等が知られているが、なかでも、 $\text{A}(\text{B}_{0.5}\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Ba ; $\text{B}=\text{Al}$, Ga)は超伝導特性に関して、特開2005-54182号公報、M. Imai, Applied Physics Letters, 80(2002)1019-1021、M. Imai, Physical Review B, 68, (2003)、064512等において検討が行われている。

本発明においては、融解方法として、上記Siとアルカリ土類を含む合金についての公知の融解方法、例えばアーク融解、高周波融解法が使用できる。

- [0118] また、原料合金は塊状のままでは蛍光体化する反応がほとんど進行しないため、粉碎工程により所定の粒径とすることが好ましい。この好ましい粒径範囲は、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。仮に合金に不均一部分があってもこの粉碎工程によりマクロには均質化されるわけであるが、ミクロに見ると粉碎された粒子が異なる組成であることは好ましい状態ではない。従って合金全体が均質であることが望ましい。

- [0119] このようにして得られた合金粉末を充填した坩堝或いはトレイを、雰囲気制御が可能な加熱炉に納めた後、窒素を含むガスを流通して系内を十分に、このガスで置換する。必要に応じて、系内を真空排気した後、ガスを流通しても良い。酸窒化物の製造は窒素及び酸素の混合ガスを用いることが出来る。

- [0120] 上記の合金粉末は、40%以下の体積充填率に保持した状態で焼成することが好ましい。なお、体積充填率は、(混合粉末の嵩密度)/(混合粉末の理論密度) $\times 100$ [%]により求めることが出来る。容器としては、金属化合物との反応性が低いことから、窒化ホウ素焼結体製のものが適している。

- [0121] 金属の窒化反応は、通常発熱反応である。原料として金属合金を使用した場合考慮すべきことは、急激に放出される反応熱により原料合金が再度融解し、表面積が

減少するため、気体窒素との反応を遅延させることである。従って、原料合金が融解しない反応速度を維持することが、高性能の蛍光体用無機化合物(I)を安定に製造することができるために好ましい。

[0122] [3. 蛍光体含有組成物]

前記[1. 無機化合物(蛍光体)]の項で説明した蛍光体(以下、「本発明の蛍光体」と称す。)は、液体媒体と混合して用いることもできる。特に、本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、適宜「本発明の蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

[0123] [3-1. 蛍光体]

本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体の種類に制限は無く、上述したものから任意に選択することができる。また、本発明の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体は、1種のみであってもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

さらに、本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、本発明の蛍光体以外の蛍光体を含有させても良い。

[0124] [3-2. 液体媒体]

本発明の蛍光体含有組成物に使用される液体媒体としては、該蛍光体の性能を目的の範囲で損なわない限りにおいて特に限定されない。例えば、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させるとともに、好ましくない反応を生じないものであれば、任意の無機系材料および／または有機系材料が使用できる。

[0125] 無機系材料としては、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾルーゲル法により加水分解重合して成る溶液、またはこれらの組み合わせを固化した無機系材料(例えばシロキサン結合を有する無機系材料)等を挙げることができる。

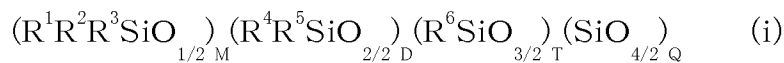
[0126] 有機系材料としては、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂;ポリ

スチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0127] これらの中で特に照明など大出力の発光装置に蛍光体を用いる場合には、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用することが好ましい。

[0128] 珪素含有化合物とは分子中に珪素原子を有する化合物をいい、例えば、ポリオルガノシロキサン等の有機材料（シリコーン系材料）、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機材料、及びホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩等のガラス材料を挙げることができる。中でも、ハンドリングの容易さ等の点から、シリコーン系材料が好ましい。

[0129] 上記シリコーン系材料とは、通常、シロキサン結合を主鎖とする有機重合体をいい、例えば一般組成式(i)で表される化合物及び／またはそれらの混合物が挙げられる。



[0130] 一般組成式(i)において、 R^1 から R^6 は、有機官能基、水酸基、水素原子からなる群から選択されるものを表す。なお、 R^1 から R^6 は、同じであってもよく、異なってもよい。

また、上記式(i)において、M、D、T及びQは、それぞれ0以上1未満であり、 $M+D+T+Q=1$ を満足する数である。

[0131] 該シリコーン系材料は、半導体発光素子の封止に用いる場合、液状のシリコーン系材料を用いて封止した後、熱や光によって硬化させて用いることができる。

[0132] シリコーン系材料を硬化のメカニズムにより分類すると、通常、付加重合硬化タイプ、縮重合硬化タイプ、紫外線硬化タイプ、パーオキサイド架硫タイプなどのシリコーン系材料を挙げることができる。これらの中では、付加重合硬化タイプ（付加型シリコーン樹脂）、縮合硬化タイプ（縮合型シリコーン樹脂）、紫外線硬化タイプが好適である。以下、付加型シリコーン系材料、及び縮合型シリコーン系材料について説明する。

[0133] 付加型シリコーン系材料とは、ポリオルガノシロキサン鎖が、有機付加結合により架橋されたものをいう。代表的なものとしては、例えばビニルシランとヒドロシランをPt触

媒などの付加型触媒の存在下反応させて得られるSi-C-C-Si結合を架橋点に有する化合物等を挙げることができる。これらは市販のものを使用することができ、例えば付加重合硬化タイプの具体的商品名としては信越化学工業社製「LPS-1400」「LPS-2410」「LPS-3400」等が挙げられる。

- [0134] 一方、縮合型シリコン系材料とは、例えば、アルキルアルコキシシランの加水分解・重縮合で得られるSi-O-Si結合を架橋点に有する化合物を挙げることができる。

具体的には、下記一般式(ii)及び／又は(iii)で表わされる化合物、及び／又はそのオリゴマーを加水分解・重縮合して得られる重縮合物が挙げられる。なお、これらの化合物及び／又はそのオリゴマーは、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

- [0135]
$$M^{m+} Z \underset{n}{Y^1}_{m-n} \quad (ii)$$

(一般式(ii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びチタンより選択される少なくとも1種の元素を表わし、Zは、加水分解性基を表わし、 Y^1 は、1価の有機基を表わし、mは、Mの価数を表わす1以上の整数を表わし、nは、Z基の数を表わす1以上の整数を表わす。但し、 $m \geq n$ である。)

- [0136]
$$(M^{s+} Z \underset{t}{Y^1}_{s-t-1} \underset{u}{Y^2}) \quad (iii)$$

(一般式(iii)中、Mは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、及びチタンより選択される少なくとも1種の元素を表わし、Zは、加水分解性基を表わし、 Y^1 は、1価の有機基を表わし、 Y^2 は、u価の有機基を表わし、sは、Mの価数を表わす1以上の整数を表わし、tは、1以上、s-1以下の整数を表わし、uは、2以上の整数を表わす。)

- [0137] また、縮合型シリコン系材料には、硬化触媒を含有させても良い。この硬化触媒としては、例えば、金属キレート化合物などを好適なものとして用いることができる。金属キレート化合物は、Ti、Ta、Zrのいずれか1以上を含むものが好ましく、Zrを含むものがさらに好ましい。なお、硬化触媒は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

- [0138] このような縮合型シリコン系材料としては、例えば特開2007-112973号～112975号公報、特開2007-19459号公報及び特願2006-176468号明細書に記

載の半導体発光デバイス用部材が好適である。

[0139] 縮合型シリコン系材料の中で、特に好ましい材料について、以下に説明する。

シリコン系材料は、一般に半導体発光素子や素子を配置する基板、パッケージ等との接着性が弱いことが課題とされるが、密着性が高いシリコン系材料として、特に、以下の特徴[5]～[7]のうち1つ以上を有する縮合型シリコン系材料が好ましい。

[0140] [5]ケイ素含有率が20重量%以上である。

[6]後に詳述する方法によって測定した固体Si-核磁気共鳴(NMR)スペクトルにおいて、下記(a)及び／又は(b)のSiに由来するピークを少なくとも1つ有する。

(a)ピークトップの位置がテトラメキシシランを基準としてケミカルシフト-40ppm以上、0ppm以下の領域にあり、ピークの半値幅が0.3ppm以上、3.0ppm以下であるピーク。

(b)ピークトップの位置がテトラメキシシランを基準としてケミカルシフト-80ppm以上、-40ppm未満の領域にあり、ピークの半値幅が0.3ppm以上5.0ppm以下であるピーク。

[7]シラノール含有率が0.1重量%以上、10重量%以下である。

[0141] 本発明においては、上記の特徴[5]～[7]のうち、特徴[5]を有するシリコン系材料が好ましい。さらに好ましくは、上記の特徴[5]及び[6]を有するシリコン系材料が好ましい。特に好ましくは、上記の特徴[5]～[7]を全て有するシリコン系材料が好ましい。以下、上記の特徴[5]～[7]について説明する。

[0142] [3-2-1. 特徴[5] (ケイ素含有率)]

本発明に好適なシリコン系材料のケイ素含有率は、通常20重量%以上であるが、中でも25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。一方、上限としては、 SiO_2 のみからなるガラスのケイ素含有率が47重量%であるという理由から、通常47重量%以下の範囲である。

[0143] なお、シリコン系材料のケイ素含有率は、例えば以下の方法を用いて誘導結合高周波プラズマ分光(inductively coupled plasma spectrometry:以下適宜「ICP」と略する。)分析を行い、その結果に基づいて算出することができる。

[0144] {ケイ素含有率の測定}

シリコン系材料を白金坩堝中にて大気中、450℃で1時間、次いで750℃で1時間、次いで950℃で1.5時間保持して焼成して、炭素成分を除去した後、得られた残渣少量に10倍量以上の炭酸ナトリウムを加えてバーナー加熱し熔融させ、これを冷却して脱塩水を加え、更に塩酸にてpHを中性程度に調整しつつケイ素として数ppm程度になるよう定容し、ICP分析を行う。

[0145] [3-2-2. 特徴〔6〕(固体Si-NMRスペクトル)]

本発明に好適なシリコン系材料の固体Si-NMRスペクトルを測定すると、有機基の炭素原子が直接結合したケイ素原子に由来する前記(a)及び／又は(b)のピーク領域に少なくとも1本、好ましくは複数本のピークが観測される。

[0146] ケミカルシフト毎に整理すると、本発明に好適なシリコン系材料において、(a)に記載のピークの半値幅は、分子運動の拘束が小さいために全般に後述の(b)に記載のピークの場合より小さく、通常3.0ppm以下、好ましくは2.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上の範囲である。

一方、(b)に記載のピークの半値幅は、通常5.0ppm以下、好ましくは4.0ppm以下、また、通常0.3ppm以上、好ましくは0.4ppm以上の範囲である。

[0147] 上記のケミカルシフト領域において観測されるピークの半値幅が大きすぎると、分子運動の拘束が大きくひずみの大きな状態となり、クラックが発生し易く、耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。例えば、四官能シランを多用した場合や、乾燥工程において急速な乾燥を行い大きな内部応力を蓄えた状態などにおいて、半値幅範囲が上記の範囲より大きくなる。

また、ピークの半値幅が小さすぎると、その環境にあるSi原子はシロキサン架橋に関与しないことになり、三官能シランが未架橋状態で残留する例など、シロキサン結合主体で形成される物質より耐熱・耐候耐久性に劣る部材となる場合がある。

但し、大量の有機成分中に少量のSi成分が含まれるシリコン系材料においては、-80ppm以上に上述の半値幅範囲のピークが認められても、良好な耐熱・耐光性及び塗布性能は得られない場合がある。

[0148] 本発明に好適なシリコン系材料のケミカルシフトの値は、例えば以下の方法を用

いて固体Si-NMR測定を行い、その結果に基づいて算出することができる。また、測定データの解析(半値幅やシラノール量解析)は、例えばガウス関数やローレンツ関数を使用した波形分離解析等により、各ピークを分割して抽出する方法で行う。

[0149] {固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}

シリコン系材料について固体Si-NMRスペクトルを行う場合、以下の条件で固体Si-NMRスペクトル測定及び波形分離解析を行う。また、得られた波形データより、シリコン系材料について、各々のピークの半値幅を求める。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することによりシラノール含有率を求める。

[0150] {装置条件}

装置:Chemagnetics社 Infinity CMX-400 核磁気共

鳴分光装置

^{29}Si 共鳴周波数:79.436MHz

プローブ:7.5mm ϕ CP/MAS用プローブ

測定温度:室温

試料回転数:4kHz

測定法:シングルパルス法

^1H デカップリング周波数:50kHz

^{29}Si フリップ角: 90°

$^{29}\text{Si}90^\circ$ パルス幅:5.0 μs

繰り返し時間:600s

積算回数:128回

観測幅:30kHz

ブロードニングファクター:20Hz

基準試料 テトラメトキシシラン

シリコン系材料については、512ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換する。

[0151] {波形分離解析法}

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについてローレンツ波形及びガウス波形或いは両者の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行う。

なお、ピークの同定は、AIChE Journal, 44(5), p. 1141, 1998年等を参考にする。

[0152] [3-2-3. 特徴[7] (シラノール含有率)]

本発明に好適なシリコーン系材料は、シラノール含有率が、通常0.1重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、また、通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、更に好ましくは5重量%以下の範囲である。シラノール含有率を低くすることにより、シラノール系材料は経時変化が少なく、長期の性能安定性に優れ、吸湿・透湿性何れも低い優れた性能を有する。但し、シラノールが全く含まれない部材は密着性に劣るため、シラノール含有率に上記のごとく最適な範囲が存在する。

[0153] なお、シリコーン系材料のシラノール含有率は、例えば[2-2-2. 特徴[6] (固体Si-NMRスペクトル)]の{固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出}の項において説明した方法を用いて固体Si-NMRスペクトル測定を行い、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率(%)を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することにより算出することができる。

[0154] また、本発明に好適なシリコーン系材料は、適当量のシラノールを含有しているため、通常は、デバイス表面に存在する極性部分にシラノールが水素結合し、密着性が発現する。極性部分としては、例えば、水酸基やメタロキサン結合の酸素等が挙げられる。

また、本発明に好適なシリコーン系材料は、通常、適当な触媒の存在下で加熱することにより、デバイス表面の水酸基との間に脱水縮合による共有結合を形成し、更に強固な密着性を発現することができる。

一方、シラノールが多過ぎると、系内が増粘して塗布が困難になったり、活性が高くなり加熱により軽沸分が揮発する前に固化したりすることによって、発泡や内部応力

の増大が生じ、クラックなどを誘起する場合がある。

[0155] [3-2-4. 液体媒体の含有率]

本発明の蛍光体含有組成物の液体媒体の含有率は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、本発明の蛍光体含有組成物全体に対して、通常50重量%以上、好ましくは75重量%以上であり、通常99重量%以下、好ましくは95重量%以下である。なお、本発明の蛍光体含有組成物中の蛍光体の含有量については、本発明の蛍光体含有組成物に対して通常1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、通常50重量%以下、好ましくは25重量%以下である。液体媒体の量が多い場合には特段の問題は起こらないが、半導体発光装置とした場合に所望の色度座標、演色指数、発光効率等を得るには、通常、上記のような配合比率で液体媒体を用いることが望ましい。一方、液体媒体が少なすぎると流動性がなく取り扱いにくくなる可能性がある。

[0156] 液体媒体は、本発明の蛍光体含有組成物において、主にバインダーとしての役割を有する。液体媒体は、一種を単独で用いてもよいが、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。例えば、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用する場合は、当該珪素含有化合物の耐久性を損なわない程度に、エポキシ樹脂など他の熱硬化性樹脂を含有してもよい。この場合、他の熱硬化性樹脂の含有量は、通常、バインダーである液体媒体全量に対して25重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

[0157] [3-3. その他の成分]

本発明の蛍光体含有組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、蛍光体及び液体媒体以外に、その他の成分を含有させても良い。例えば、後述の[4-3. 封止材料]の項で記載する屈折率調整のための高い屈折率を有する金属酸化物や、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有させてもよい。

これらのその他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0158] [3-4. 蛍光体含有組成物の利点]

本発明の蛍光体含有組成物によれば、本発明の蛍光体を所望の位置に容易に固定できる。例えば、本発明の蛍光体含有組成物を発光装置の製造に用いる場合、本発明の蛍光体含有組成物を所望の位置に成形し、液体媒体を硬化させれば、当該液体媒体で本発明の蛍光体を封止することができ、所望の位置に本発明の蛍光体を容易に固定することが可能となる。

[0159] [4. 発光装置]

本発明の発光装置は、第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを有する発光装置であって、該第2の発光体として本発明の蛍光体を少なくとも1種以上含む第1の蛍光体を含有してなるものである。

[0160] 本発明の発光装置としては、励起光源となりうる第1の発光体を有し、かつ、第2の発光体として本発明の蛍光体を少なくとも1種以上含む第1の蛍光体を含有してなるものである限り、公知の装置構成を任意にとればよい。

該発光装置として具体的には、後述するような装置構成をとるものが挙げられる。

[0161] [4-1. 発光装置の構成(第1の発光体)]

第1の発光体は、後述する第2の発光体を励起する光を発光するものである。

第1の発光体の発光波長は、後述する第2の発光体の吸収波長と重複するものであれば、特に制限されず、幅広い発光波長領域の発光体を使用することができる。通常は、紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用され、近紫外領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用することが特に好ましい。第1の発光体の発光波長の具体的数値としては、通常200nm以上である。このうち、近紫外光を励起光として用いる場合には、通常300nm以上、より好ましくは330nm以上、さらに好ましくは360nm以上であり、また、通常420nm以下のピーク発光波長を有する発光体を使用される。また、青色光を励起光として用いる場合には、通常420nm以上、より好ましくは430nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下のピーク発光波長を有する発光体を使用される。発光装置の色純度の観点からである。この第1の発光体としては、一般的には半導体発光素子が用いられ、具体的には発光LEDや半導体レーザーダイオード(semiconductor laser diode。以下、適宜「LD」と略称する。)等が使用できる。その他、第1の発光体として使用

できる発光体としては、例えば、有機エレクトロルミネッセンス発光素子、無機エレクトロルミネッセンス発光素子等が挙げられる。但し、第1の発光体として使用できるものは本明細書に例示されるものに限られない。

[0162] 中でも、第1の発光体としては、GaN系化合物半導体を使用したGaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層、GaN発光層又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中でも $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 発光層を有するものは発光強度が非常に強いので特に好ましく、GaN系LEDにおいては、 $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度は非常に強いので特に好ましい。

[0163] なお、上記において $x+y$ の値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーピングしたものやドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。

[0164] GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層、GaN層、又は $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{N}$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが、発光効率が高く好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが、発光効率がさらに高いため、より好ましい。

なお、第1の発光体は、1個のみを用いてもよく、2個以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0165] [4-2. 発光装置の構成(第2の発光体)]

本発明の発光装置における第2の発光体は、上述した第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、第1の蛍光体として前述の本発明の蛍光体(通常、赤色蛍光体)を含有するとともに、その用途等に応じて適宜、後述する第2の蛍光体(緑色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等)を含有する。また、例えば、第2の発光体は、第1及び第2の蛍光体を封止材料中に分散させて構成される。

[0166] 上記第2の発光体中に用いられる、本発明の蛍光体以外の蛍光体の組成には特に制限はないが、結晶母体となる、 Y_2O_3 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 等に代表される金属窒化物、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ 等に代表されるリン酸塩及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 等に代表される酸硫化物等にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Cu、Au、Al、Mn、Sb等の金属のイオンを付活元素又は共付活元素として組み合わせたものが挙げられる。

[0167] 結晶母体の好ましい例としては、例えば、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}$ 、 SrGa_2S_4 、 SrS 、 ZnS 等の硫化物； $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 等の酸硫化物； $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 YAlO_3 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 、 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等のアルミン酸塩； Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 等の珪酸塩； SnO_2 、 Y_2O_3 等の酸化物； $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3$ 等の硼酸塩； $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 等のハロリン酸塩； $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{La}, \text{Ce})\text{PO}_4$ 等のリン酸塩等を挙げることができる。

[0168] 但し、上記の結晶母体及び付活元素又は共付活元素は、元素組成には特に制限はなく、同族の元素と一部置き換えることもでき、得られた蛍光体は近紫外から可視領域の光を吸収して可視光を発するものであれば用いることが可能である。

[0169] 具体的には、蛍光体として以下に挙げるものを用いることが可能であるが、これらはあくまでも例示であり、本発明で利用できる蛍光体はこれらに限られるものではない。なお、以下の例示では、前述の通り、構造の一部のみが異なる蛍光体を、適宜省略して示している。

[0170] [4-2-1. 第1の蛍光体]

本発明の発光装置における第2の発光体は、第1の蛍光体として、少なくとも上述の本発明の蛍光体を含有する。本発明の蛍光体は、何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0171] また、第1の蛍光体としては、本発明の蛍光体以外にも、本発明の蛍光体と同色の蛍光を発する蛍光体(同色併用蛍光体)を用いてもよい。通常、本発明の蛍光体は赤色蛍光体であるので、第1の蛍光体として、本発明の蛍光体と共に他種の赤色な

いし橙色蛍光体を併用することができる。

[0172] (橙色ないし赤色蛍光体)

橙色ないし赤色蛍光体を使用する場合、当該橙色ないし赤色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、橙色ないし赤色蛍光体の発光ピーク波長は、通常570nm以上、好ましくは580nm以上、より好ましくは585nm以上、また、通常780nm以下、好ましくは700nm以下、より好ましくは680nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0173] また、橙色ないし赤色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常1～100nmの範囲である。

また、橙色ないし赤色蛍光体は、外部量子効率が、通常60%以上、好ましくは70%以上のものであり、重量メジアン径は通常1 μ m以上、好ましくは5 μ m以上、さらに好ましくは10m μ 以上であり、通常30 μ m以下、好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは15 μ m以下である。

[0174] このような橙色ないし赤色蛍光体としては、例えば、赤色破断面を有する破断粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう(Mg, Ca, Sr, Ba)₂SiN₅:Euで表されるユーロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、赤色領域の発光を行なう(Y, La, Gd, Lu)₂O₂S:Euで表わされるユーロピウム賦活希土類オキシカルコゲナイド系蛍光体等が挙げられる。

[0175] 更に、特開2004-300247号公報に記載された、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、W、及びMoよりなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する酸窒化物及び／又は酸硫化合物を含有する蛍光体であって、Al元素の一部又は全てがGa元素で置換されたアルファサイアロン構造をもつ酸窒化物を含有する蛍光体も、本発明において用いることができる。なお、これらは酸窒化物及び／又は酸硫化合物を含有する蛍光体である。

[0176] また、そのほか、橙色ないし赤色蛍光体としては、(La, Y)₂O₂S:Eu等のEu付活酸硫化合物蛍光体、Y(V, P)₄O₂:Eu、Y₂O₃:Eu等のEu付活酸化物蛍光体、(Ba, Mg)₂SiO₄:Eu, Mn、(Ba, Sr, Ca, Mg)₂SiO₄:Eu, Mn等のEu, Mn付活珪酸塩蛍

光体、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Sm, EuW_2O_9 、 $\text{EuW}_2\text{O}_9:\text{Nb}$ 、 $\text{EuW}_2\text{O}_9:\text{Sm}$ 等のEu付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 等のEu付活硫化物蛍光体、 $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{BaSiO}_5:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Tb}, \text{Gd})\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 等のEu付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ 等のCe付活酸化物、窒化物又は酸窒化物蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}:\text{Eu}$, Mn等のEu, Mn付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Mn、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Mn等のEu, Mn付活珪酸塩蛍光体、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 等のMn付活ゲルマン酸塩蛍光体、Eu付活 α サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}$, Bi等のEu, Bi付活酸化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, Bi等のEu, Bi付活酸硫化物蛍光体、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}$, Bi等のEu, Bi付活バナジン酸塩蛍光体、 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, Ce等のEu, Ce付活硫化物蛍光体、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活硫化物蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Mn、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Mn等のEu, Mn付活リン酸塩蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}$, Mo等のEu, Mo付活タングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z:\text{Eu}$, Ce(但し、 x, y, z は、1以上の整数を表わす。)等のEu, Ce付活窒化物蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}$, Mn等のEu, Mn付活ハロリン酸塩蛍光体、 $((\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_{1-x-y}(\text{Sc}, \text{Ce})_x(\text{Ca}, \text{Mg})_{1-y}(\text{Mg}, \text{Zn})_{2+y}(\text{Si}, \text{Ge})_{z-q}\text{O}_{12})_\delta$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

- [0177] 赤色蛍光体としては、 β -ジケトネート、 β -ジケトン、芳香族カルボン酸、又は、ブレンステッド酸等のアニオンを配位子とする希土類元素イオン錯体からなる赤色有機蛍光体、ペリレン系顔料(例えば、ジベンゾ{[f, f']-4, 4', 7, 7'-テトラフェニル}ジインデノ[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-lm]ペリレン)、アントラキノン系顔料、レーキ系顔料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アントラセン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、フタロシアニン系顔料、トリフェニルメタン系塩基性染料、

インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料、ジオキサジン系顔料を用いることも可能である。

[0178] 以上の中でも、赤色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 又はEu錯体を含むことが好ましく、より好ましくは $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、もしくはEu(ジベンゾイルメタン) $\cdot 1$ 、10-フェナントロリン錯体等の β -ジケトン系Eu錯体又はカルボン酸系Eu錯体を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 又は $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ が特に好ましい。

[0179] また、以上例示の中でも、橙色蛍光体としては $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Ce}$ が好ましい。

[0180] 以上例示した橙色ないし赤色蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0181] [4-2-2. 第2の蛍光体]

本発明の発光装置における第2の発光体は、その用途に応じて、上述の第1の蛍光体以外にも蛍光体(即ち、第2の蛍光体)を含有していてもよい。この第2の蛍光体は、第1の蛍光体とは発光波長が異なる蛍光体である。通常、これらの第2の蛍光体は、第2の発光体の発光の色調を調節するために使用されるため、第2の蛍光体としては第1の蛍光体とは異なる色の蛍光を発する蛍光体を使用することが多い。上記のように、通常は第1の蛍光体として赤色蛍光体を使用するので、第2の蛍光体としては、例えば緑色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等の赤色蛍光体以外の蛍光体を用いる。

[0182] 本発明の発光装置に使用される第2の蛍光体の重量メジアン径 D_{50} は、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上であり、また、通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。第2の蛍光体の重量メジアン径 D_{50} が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径 D_{50} が大き過ぎると、塗布ムラやディ

スペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

[0183] (緑色蛍光体)

第2の蛍光体として緑色蛍光体を使用する場合、当該緑色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、緑色蛍光体の発光ピーク波長は、通常500nmより大きく、中でも510nm以上、さらには515nm以上、また、通常550nm以下、中でも540nm以下、さらには535nm以下の範囲であることが好ましい。この発光ピーク波長が短過ぎると青味を帯びる傾向がある一方で、長過ぎると黄味を帯びる傾向があり、何れも緑色光としての特性が低下する可能性がある。

[0184] また、緑色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常40～80nmの範囲であり、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものである。

[0185] 該緑色蛍光体として具体的には、例えば、破断面を有する破断粒子から構成され、緑色領域の発光を行なう $(\text{Mg, Ca, Sr, Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム付活アルカリ土類シリコンオキシナイトライド系蛍光体等が挙げられる。

[0186] また、その他の緑色蛍光体としては、 $\text{SrAl}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Sr, Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr, Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Sr, Ca, Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Sr, Ca})_2(\text{Mg, Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba, Ca, Sr, Mg})_9(\text{Sc, Y, Lu, Gd})_2(\text{Si, Ge})_6\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 等のCe、Tb付活珪酸塩蛍光体、 $\text{SrP}_2\text{O}_7-\text{SrB}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 等のEu付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_2\text{O}_8-2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 等のMn付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ 、 $\text{YAl}_3\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 等のTb付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Tb}$ 等のTb付活珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr, Ba, Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 等のEu、Tb、Sm付活チオガレート蛍光体、 $\text{Y}(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y, Ga, Tb, La, Sm, Pr, Lu})_3(\text{Al, Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc, Mg, Na, Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活酸化物蛍光体、Eu付活 β サイアロン等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、Mn付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{La, Gd, Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$

等のTb付活酸硫化物蛍光体、 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 、Tb等のCe、Tb付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、Al、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、Au、Al等の硫化物蛍光体、 $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}$ 、Tb、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}$ 、Tb、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6:\text{K}$ 、Ce、Tb等のCe、Tb付活硼酸塩蛍光体、 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、Mn等のEu、Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_4\text{S}_2:\text{Eu}$ 等のEu付活チオアルミネート蛍光体やチオガレート蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、Mn等のEu、Mn付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ (但し、Mはアルカリ土類金属元素を表わす。)等のEu付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0187] また、緑色蛍光体としては、ピリジン−フタルイミド縮合誘導体、ベンゾオキサジノン系、キナゾリノン系、クマリン系、キノフタロン系、ナルタル酸イミド系等の蛍光色素、テルビウム錯体等の有機蛍光体を用いることも可能である。

以上例示した緑色蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0188] (青色蛍光体)

第2の蛍光体として青色蛍光体を使用する場合、当該青色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、青色蛍光体の発光ピーク波長は、通常420nm以上、好ましくは430nm以上、より好ましくは440nm以上、また、通常490nm以下、好ましくは480nm以下、より好ましくは470nm以下、更に好ましくは460nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0189] また、青色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常20〜80nmの範囲であり、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものである。

[0190] このような青色蛍光体としては、規則的な結晶成長形状としてほぼ六角形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活バリウムマグネシウムアルミネート系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ球形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_4\text{Cl}_3:\text{Eu}$ で表わされるユーロピウム賦活ハロリン酸カルシウム系蛍光体、規則的な結晶成長形状としてほぼ立方体形状を有する成長粒子から構成され、青色領域の発光を行なう $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ で表わされ

るユウロピウム賦活アルカリ土類クロボレート系蛍光体、破断面を有する破断粒子から構成され、青緑色領域の発光を行なう $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ で表わされるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体等が挙げられる。

[0191] また、そのほか、青色蛍光体としては、 $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Sn}$ 等のSn付活リン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{Al}_4\text{O}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Tb 、 Sm 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}$ 等のEu付活アルミン酸塩蛍光体、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 等のCe付活チオガレート蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 Mn 等のEu、Mn付活アルミン酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH})_3:\text{Eu}$ 、 Mn 、 Sb 等のEu付活ハロリン酸塩蛍光体、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 等のEu付活珪酸塩蛍光体、 $\text{SrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ 等のEu付活リン酸塩蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}$ 、 Al 等の硫化物蛍光体、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 等のCe付活珪酸塩蛍光体、 CaWO_4 等のタングステン酸塩蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO})_4\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 等のEu、Mn付活硼酸リン酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$ 等のEu付活ハロ珪酸塩蛍光体、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{O}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{EuSi}_{19}\text{Al}_{31}\text{O}_{109}$ 等のEu付活酸窒化物蛍光体、 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ （ここで、 x 、及び y は、それぞれ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 6$ を満たす数である。）、 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Ca}_y\text{Al}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)(\text{N}_{10-z}\text{O}_z)$ （ここで、 x 、 y 、及び z は、それぞれ、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 6$ を満たす数である。）等のCe付活酸窒化物蛍光体等を用いることも可能である。

[0192] また、青色蛍光体としては、例えば、ナフタル酸イミド系、ベンゾオキサゾール系、スチリル系、クマリン系、ピラリゾン系、トリアゾール系化合物の蛍光色素、ツリウム錯体等の有機蛍光体等を用いることも可能である。

[0193] 以上の例示の中でも、青色蛍光体としては、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ を含むことが好ましく、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を含むことがより好ましく、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_{10}(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ 又は $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ を含むことがより好ましい。また、このうち

照明用途及びディスプレイ用途としては $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO})_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 又は $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ が特に好ましい。

[0194] これらの青色蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0195] (黄色蛍光体)

第2の蛍光体として黄色蛍光体を使用する場合、当該黄色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、黄色蛍光体の発光ピーク波長は、通常530nm以上、好ましくは540nm以上、より好ましくは550nm以上、また、通常620nm以下、好ましくは600nm以下、より好ましくは580nm以下の波長範囲にあることが好適である。

[0196] また、黄色蛍光体の発光ピークの半値幅としては、通常60nm～200nmの範囲であり、外部量子効率、通常60%以上、好ましくは70%以上のものである。

[0197] このような黄色蛍光体としては、各種の酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。

特に、 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ここで、REは、Y、Tb、Gd、Lu、及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、Mは、Al、Ga、及びScからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わす。)や $\text{M}^a_3\text{M}^b_2\text{M}^c_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (ここで、 M^a は2価の金属元素、 M^b は3価の金属元素、 M^c は4価の金属元素を表わす。)等で表わされるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体、 $\text{AE}_2\text{M}^d\text{O}_4:\text{Eu}$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg、及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わし、 M^d は、Si、及び／又はGeを表わす。)等で表わされるオルソシリケート系蛍光体、これらの系の蛍光体の構成元素の酸素の一部を窒素で置換した酸窒化物系蛍光体、 $\text{AEAlSiN}_3:\text{Ce}$ (ここで、AEは、Ba、Sr、Ca、Mg及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類の元素を表わす。)等の CaAlSiN_3 構造を有する窒化物系蛍光体等のCeで付活した蛍光体が挙げられる。

[0198] また、その他、黄色蛍光体としては、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等の硫化物系蛍光体、 $\text{Cax}(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ 等のSiAlON構造を有する酸窒化物系蛍光体等のEuで付活した蛍光体、 $(\text{M}_{1-a-b}\text{Eu}_a\text{Mn}_b)_2$ (B

$$\text{O}_{\frac{3}{3}} \left(\text{PO}_{\frac{1-p}{4}} \right)_p \text{X}$$
 (但し、Mは、Ca、Sr、及びBaからなる群より選ばれる1種以上の元素を表し、Xは、F、Cl、及びBrからなる群より選ばれる1種以上の元素を表す。a、b、及びpは、各々、 $0.001 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0 \leq p \leq 0.2$ を満たす数を表す。)等のEu付活又はEu、Mn共付活ハロゲン化ホウ酸塩蛍光体等を用いることも可能である。

[0199] また、黄色蛍光体としては、例えば、brilliant sulfonflavine FF (Colour Index Number 56205)、basic yellow HG (Colour Index Number 46040)、eosine (Colour Index Number 45380)、rhodamine 6G (Colour Index Number 45160)等の蛍光染料等を用いることも可能である。

[0200] これらの黄色蛍光体は、何れか一種を単独で使用してもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0201] (第2の蛍光体に関するその他の事項)

上記第2の蛍光体としては、1種類の蛍光体を単独で使用してもよく、2種以上の蛍光体を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第1の蛍光体と第2の蛍光体との比率も、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。従って、第2の蛍光体の使用量、並びに、第2の蛍光体として用いる蛍光体の組み合わせ及びその比率などは、発光装置の用途などに応じて任意に設定すればよい。

[0202] 例えば、本発明の発光装置を赤色発光の発光装置として構成する場合には、第1の蛍光体(赤色蛍光体)のみを使用すればよく、第2の蛍光体の使用は通常は不要である。

[0203] 一方、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合には、所望の白色光が得られるように、第1の発光体と、第1の蛍光体(赤色蛍光体)と、第2の蛍光体を適切に組み合わせればよいが、例えば、次の[A]、[B]の態様を挙げることができる。

[0204] [A] 第1の発光体として、420nm以上500nm以下の波長範囲に発光ピークを有する青色発光体を用い、第2の発光体として、第1の蛍光体である本発明の蛍光体と、第2の蛍光体としての、490nmを超え600nm以下の波長範囲に発光ピークを有する緑色蛍光体又は黄色蛍光体を用いる。

[0205] [B] 第1の発光体として、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有する近紫外発光体を用い、第2の発光体として、第1の蛍光体である本発明の蛍光体と、第2の蛍光体として、420nm以上490nm以下の波長範囲に発光ピークを有する青色蛍光体と、490nmを超え600nm以下の波長範囲に発光ピークを有する緑色蛍光体とを用いる。

[0206] 具体的に、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合における、第1の発光体と、第1の蛍光体と、第2の蛍光体との好ましい組み合わせの例としては、以下の(a)～(c)の組み合わせが挙げられる。

[0207] (a) 第1の発光体として青色発光体(青色LED等)を使用し、第1の蛍光体として赤色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として緑色蛍光体または黄色蛍光体を使用する。

この場合、緑色の蛍光体としては、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 系蛍光体、 $\text{CaSc}_2 \text{O}_4 : \text{Ce}$ 系蛍光体、 $\text{Ca}_3 \text{Sc}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12} : \text{Ce}$ 系蛍光体、 $\text{SrGa}_2 \text{S}_4 : \text{Eu}$ 系蛍光体、 $\text{M}_3 \text{Si}_6 \text{O}_{12} \text{N}_2 : \text{Eu}$ (但し、Mはアルカリ土類金属元素を表わす。)からなる群より選ばれる一種又は二種以上の緑色蛍光体が好ましい。

黄色蛍光体としては $\text{Y}_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}$ 系蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 系蛍光体、 α -サイアロン系蛍光体からなる群より選ばれる一種又は二種以上の黄色蛍光体が好ましい。

また緑色蛍光体と黄色蛍光体を併用しても良い。

[0208] (b) 第1の発光体として近紫外発光体(近紫外LED等)を使用し、第1の蛍光体として赤色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として青色蛍光体及び緑色蛍光体を併用する。

この場合、青色蛍光体としては、 $\text{BaMgAl}_{10} \text{O}_{17} : \text{Eu}$ 及び／又は $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10} (\text{PO})_4 (\text{Cl}, \text{F})_2 : \text{Eu}$ が好ましい。

また、緑色蛍光体としては、 $\text{BaMgAl}_{10} \text{O}_{17} : \text{Eu}$, Mn 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 系蛍光体、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_4 \text{Al}_{14} \text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2 \text{Al}_4 \text{O}_7 : \text{Eu}$ からなる群より選ばれる一種又は二種以上の緑色蛍光体が好ましい。

中でも、近紫外LEDと、本発明の蛍光体と、青色蛍光体として $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_1$

$(\text{PO})_4(\text{Cl}, \text{F})_2:\text{Eu}$ と、緑色蛍光体として $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, Mn とを組み合わせ用いることが好ましい。

[0209] (c)第1の蛍光体として青色蛍光体(青色LED等)を使用し、第1の蛍光体として赤色蛍光体(本発明の蛍光体等)を使用し、第2の蛍光体として橙色蛍光体を使用する。この場合、橙色蛍光体としては $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ が好ましい。

[0210] また、本発明の蛍光体は、他の蛍光体と混合(ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わされていることを意味する。)して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類や、その割合に特に制限はない。

[0211] [4-3. 封止材料]

本発明の発光装置において、用いられる各蛍光体は、通常、封止材料である液体媒体に分散させて用いられる。

該液体媒体としては、前述の[3-2. 液体媒体]の項で記載したものと同様のものが挙げられる。

[0212] また、該液体媒体は、封止部材の屈折率を調整するために、高い屈折率を有する金属酸化物となりうる金属元素を含有させることができる。高い屈折率を有する金属酸化物を与える金属元素の例としては、 Si 、 Al 、 Zr 、 Ti 、 Y 、 Nb 、 B 等が挙げられる。これらの金属元素は単独で使用されてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で併用されてもよい。

[0213] このような金属元素の存在形態は、封止部材の透明度を損なわなければ特に限定されず、例えば、メタロキサン結合として均一なガラス層を形成していても、封止部材中に粒子状で存在していてもよい。金属元素が粒子状で存在している場合、その粒子内部の構造はアモルファス状であっても結晶構造であってもよいが、高屈折率を与えるためには結晶構造であることが好ましい。また、その粒子径は、封止部材の透明度を損なわないために、通常は、半導体発光素子の発光波長以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。例えばシリコン系材料に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化

イットリウム、酸化ニオブ等の粒子を混合することにより、上記の金属元素を封止部材中に粒子状で存在させることができる。

また、上記液体媒体としては、更に、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有していてもよい。

[0214] [4-4. 発光装置の構成(その他)]

本発明の発光装置は、上述の励起光源(第1の発光体)及び蛍光体(第2の発光体)を備えていれば、そのほかの構成は特に制限されないが、通常は、適当なフレーム上に上述の励起光源(第1の発光体)及び蛍光体(第2の発光体)を配置してなる。この際、励起光源(第1の発光体)の発光によって蛍光体(第2の発光体)が励起されて発光を生じ、且つ、この励起光源(第1の発光体)の発光及び／又は蛍光体(第2の発光体)の発光が、外部に取り出されるように配置されることになる。ここで、蛍光体を複数種使用する場合に、各蛍光体は必ずしも同一の層中に混合されなくてもよく、例えば、第1の蛍光体を含有する層の上に第2の蛍光体を含有する層が積層する等、蛍光体の発色毎に別々の層に蛍光体を含有するようにしてもよい。

[0215] また、本発明の発光装置では、上述の励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム以外の部材を用いてもよい。その例としては、前述の封止材料が挙げられる。該封止材料は、発光装置において、蛍光体(第2の発光体)を分散させる目的以外にも、励起光源(第1の発光体)、蛍光体(第2の発光体)及びフレーム間を接着する目的で用いたりすることができる。

[0216] [4-5. 発光装置の実施形態]

以下、本発明の発光装置について、具体的な実施の形態を挙げて、より詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

[0217] 本発明の発光装置の一例における、励起光源となる第1の発光体と、蛍光体を有する蛍光体含有部として構成された第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の符号1は蛍光体含有部(第2の発光体)、符号2は励起光源(第1の発光体)としての面発光型GaN系LD、符号3は基板を表す。図1の発光装置を作成する場合、相互に接触した状態をつくるために、LD(2)と蛍光体含有部(第2

の発光体) (1)とそれぞれ別個に作製し、それらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、LD (2)の発光面上に蛍光体含有部(第2の発光体)を製膜(成型)させても良い。これらの結果、LD (2)と蛍光体含有部(第2の発光体) (1)とを接触した状態とすることができる。

このような装置構成をとった場合には、励起光源(第1の発光体)からの光が蛍光体含有部(第2の発光体)の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

[0218] 図2(a)は、一般的に砲弾型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。該発光装置(4)において、符号5はマウントリード、符号6はインナーリード、符号7は励起光源(第1の発光体)、符号8は蛍光体含有部(第2の発光体)、符号9は導電性ワイヤー、符号10はモールド部材をそれぞれ指す。

[0219] また、図2(b)は、表面実装型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源(第1の発光体)と蛍光体含有部(第2の発光体)とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。図中、符号22は励起光源(第1の発光体)、符号23は蛍光体含有部(第2の発光体)、符号24はフレーム、符号25は導電性ワイヤー、符号26及び符号27は電極をそれぞれ指す。

[0220] [4-6. 発光装置に関するその他の事項]

上述した本発明の発光装置は、いずれも、励起光源(第1の発光体)として上述したような励起光源を用い、且つ、上述のような本発明の蛍光体と、その他の赤色蛍光体、緑色蛍光体、青色蛍光体、黄色蛍光体等の公知の蛍光体とを任意に組み合わせて使用し、公知の装置構成をとることにより、白色発光装置として構成することができる。

[0221] 例えば、青色光を発する励起光源と緑色蛍光体と橙色ないし赤色蛍光体とを組み合わせれば、白色発光装置を製造することができる。この場合の発光色は、本発明の蛍光体や組み合わせる蛍光体の発光波長を調整することにより、好みの発光色にすることができるが、例えば、いわゆる擬似白色(例えば、青色LEDと黄色蛍光体を組み合わせた発光装置の発光色)の発光スペクトルと類似した発光スペクトルを得る

こともできる。更に、この白色発光装置に赤色蛍光体を組み合わせれば、赤色の演色性に極めて優れた発光装置や電球色(暖かみのある白色)に発光する発光装置を実現することができる。また、近紫外光を発する励起光源に、青色蛍光体、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせても、白色発光装置を製造することができる。ここで、該白色発光装置の白色とは、JIS Z8701により規定された、(黄みの)白、(緑みの)白、(青みの)白、(紫みの)白及び白の全てを含む意であり、このうち好ましくは白である。

[0222] 発光装置の発光スペクトルは、気温 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びUSB2000シリーズ分光器(積分球仕様)を用いて発光装置に20mA通電して測定を行うことができる。この発光スペクトルの380nm～780nmの波長領域のデータから、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標として色度値(x, y, z)を算出できる。この場合、 $x+y+z=1$ の関係式が成立する。本明細書においては、前記XYZ表色系をXY表色系と称している場合があり、通常(x, y)で表記している。

また、本発明の発光装置は平均演色評価数(Ra)及び特殊演色評価数R9が、通常80以上のものであり、好ましくは90以上、より好ましくは95以上のものである。

[0223] [5. 発光装置の用途]

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能であるが、色再現範囲が広く、且つ、演色性も高いことから、中でも照明装置や画像表示装置の光源として、とりわけ好適に用いられる。

[0224] [5-1. 照明装置]

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知の照明装置に適宜組み込んで用いればよい。例えば、図3に示されるような、前述の発光装置(4)を組み込んだ面発光照明装置(11)を挙げることができる。

図3は、本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。この図3に示すように、該面発光照明装置は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース(12)の底面に、多数の発光装置(13)(前述の発光装置(4)に相当)を、その外側に発光装置(13)の駆動のための電源及び回路等(図示せず。)を設

けて配置し、保持ケース(12)の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板(14)を発光の均一化のために固定してなる。

[0225] そして、面発光照明装置(11)を駆動して、発光装置(13)の励起光源(第1の発光体)に電圧を印加することにより光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有部(第2の発光体)における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板(14)を透過して、図面上方に出射され、保持ケース(12)の拡散板(14)面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

[0226] [5-2. 画像表示装置]

本発明の発光装置を画像表示装置の光源として用いる場合には、その画像表示装置の具体的構成に制限は無いが、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。例えば、画像表示装置として、カラー液晶表示素子を利用したカラー画像表示装置とする場合は、本発明の発光装置をバックライトとし、液晶を利用した光シャッターと赤、緑、青の画素を有するカラーフィルターとを組み合わせることにより画像表示装置を形成することができる。

[0227] このときのカラーフィルター透過後の光による色再現範囲としては、NTSC比で、通常60%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは72%以上であり、通常150%以下である。

また、カラーフィルター全体からの透過光の量に対する、各カラーフィルターからの透過光の量(光の利用効率)としては、通常20%以上、好ましくは25%以上、より好ましくは28%以上、さらに好ましくは30%以上である。この光の利用効率は高ければ高いほど好ましいが、赤、緑及び青の3つのフィルターを用いている関係上、通常33%以下となる。

実施例

[0228] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0229] [1. 蛍光体の測定評価方法]

後述の各実施例及び各比較例において、蛍光体粒子の各種の評価は、以下の手

法で行った。

[0230] [発光スペクトルの測定方法]

発光スペクトルは、日本分光社製FP-6500を用いて測定を行った。

また、発光ピーク波長と半値幅は、得られた発光スペクトルから読み取った。発光強度は、三菱化学(株)製BR-101A(ロットSTD001)の波長455nm励起時のピーク強度を基準値100とした相対値で表した。この相対発光ピーク強度は高い方が好ましい。

[0231] [色度座標の測定方法]

発光スペクトルの480nm～800nm(励起波長455nmの場合)の波長領域のデータから、JIS Z8724に準じた方法で、JIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標CIE x とCIE y を算出した。

[0232] [内部量子効率、外部量子効率、及び吸収効率]

以下のようにして、蛍光体の吸収効率 α_q 、内部量子効率 η_i 、及び、外部量子効率 η_o 、を求めた。

[0233] まず、測定対象となる蛍光体サンプルを、測定精度が保たれるように、十分に表面を平滑にしてセルに詰め、積分球に取り付けた。

この積分球に、蛍光体を励起するための発光光源(150WのXeランプ)から光ファイバーを用いて光を導入した。前記の発光光源からの光の発光ピーク波長を455nmの単色光となるようにモノクロメーター(回折格子分光器)等を用いて調整した。この単色光を励起光として、測定対象の蛍光体サンプルに照射し、分光測定装置(大塚電子株式会社製MCPD7000)を用いて、蛍光体サンプルの発光(蛍光)および反射光についてスペクトルを測定した。積分球内の光は、光ファイバーを用いて分光測定装置に導いた。

[0234] 吸収効率 α_q は、蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} を励起光の全光子数 N で割った値である。

[0235] まず、後者の励起光の全光子数 N は、下記(式4)で求められる数値に比例する。そこで、励起光に対してほぼ100%の反射率 R を持つ反射板であるLabsphere製「Spectralon」(波長450nmの励起光に対して98%の反射率 R を持つ。)を、測定対

象として、蛍光体サンプルと同様の配置で上述の積分球に取り付け、励起光を照射し、分光測定装置で測定することにより反射スペクトル $I_{ref}(\lambda)$ を測定し、下記(式4)の値を求めた。

[0236] [数4]

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式4})$$

[0237] ここで、積分区間は、410nm～480nmとした。

蛍光体サンプルによって吸収された励起光の光子数 N_{abs} は下記(式5)で求められる量に比例する。

[0238] [数5]

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式5})$$

[0239] そこで、吸収効率 α_q を求める対象としている蛍光体サンプルを取り付けたときの、反射スペクトル $I(\lambda)$ を求めた。(式5)の積分範囲は(式4)で定めた積分範囲と同じにした。実際のスペクトル測定値は、一般には λ に関するある有限のバンド幅で区切ったデジタルデータとして得られるため、(式4)および(式5)の積分は、そのバンド幅に基づいた和分によって求めた。

以上より、 $\alpha_q = N_{abs} / N = (\text{式5}) / (\text{式4})$ を計算した。

[0240] 次に、内部量子効率 η_i を以下のようにして求めた。内部量子効率 η_i は、蛍光現象に由来する光子の数 N_{PL} を蛍光体サンプルが吸収した光子の数 N_{abs} で割った値である。

ここで、 N_{PL} は、下記(式6)で求められる量に比例する。そこで、下記(式6)で求められる量を求めた。

[0241] [数6]

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 6})$$

[0242] 積分区間は、481nm～800nmとした。

以上により、 $\eta_i = (\text{式6}) / (\text{式5})$ を計算し、内部量子効率 η_i を求めた。

[0243] なお、デジタルデータとなったスペクトルから積分を行うことに関しては、吸収効率 α_q を求めた場合と同様に行った。

そして、上記のようにして求めた吸収効率 α_q と内部量子効率 η_i の積をとることで外部量子効率 η_o を求めた。

[0244] [重量メジアン径]

CILAS製レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置モデル1064を用いて、分散媒として水を使用して測定した。

[0245] [粉末X線回折測定]

粉末X線回折はPANalytical製粉末X線回折装置X'Pertにて精密測定した。測定条件は以下の通りである。

CuK α 管球使用

X線出力＝45KV, 40mA

発散スリット＝1／4° , X線ミラー

検出器＝半導体アレイ検出器X'Celerator、Niフィルター使用

走査範囲 $2\theta = 10 \sim 65$ 度

読み込み幅＝0.05度

計数時間＝33秒

[0246] [比較例1]

仕込み組成が表1に示す組成比(すなわち、 Si_3N_4 の量をSiのモル量がAlに対して1.14倍)となるように Ca_3N_2 、AlN、 Si_3N_4 及び EuF_3 をそれぞれ秤量した。すなわち、 Ca_3N_2 (CERAC incorporated社製)を68.61g、AlN((株)トクヤマ社製)を57.37g、 Si_3N_4 (宇部興産(株)社製)を74.61g及び EuF_3 (信越化学工業(株)社製)を2.34g用いた。

[0247] これらの原料粉末を酸素濃度20ppm以下及び水分濃度5ppm以下に制御された N_2 グローブボックス内でミキサーを用いて均一になるまで混合した。こうして得られた混合物を、BN坩堝に充填し、軽く荷重を加えて充填物を圧縮成形した。これを抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉(富士電波工業製)に内に設置し、 $<5 \times 10^{-3}$ Pa(即ち、 5×10^{-3} Pa未満)の減圧下、室温から800°Cまで昇温速度10°C/minで真空加熱した。800°Cに達したところで、その温度で維持して圧力が0.5MPaとなるまで高純度窒素ガス(99.9995%)を30分間で導入した。導入後、0.5MPaを保持しながら、さらに、昇温速度5°C/minで1800°Cまで昇温し、その温度で3時間保持した後、室温まで放冷した。

[0248] 得られた焼成物は、乳鉢を用いて粗粉碎してからメッシュサイズ224 μ mの篩いに通した。さらに、水中でボールミルを用いて湿式粉碎後、2N塩酸中で1時間攪拌することで酸洗してから、上澄み液の電気伝導度が8mS/mとなるまで水洗を行った後、乾燥してからメッシュサイズ37 μ mの篩いを通して無機化合物を得た。得られた無機化合物について粉末X線回折測定を行い、 $CaAlSiN_3:Eu$ 蛍光体が得られていることを確認した。このX線回折パターンを図4に示す。得られた無機化合物について蛍光特性、重量メジアン径及び量子効率の評価を行った。結果を表1に示した。

[0249] [実施例1]

Si_3N_4 の量をSiのモル量がAlに対して1.03倍となるように変更した以外は比較例1と同様にして無機化合物の製造を行い、その蛍光特性、重量メジアン径及び量子効率の評価を行った。結果を表1に示す。また、X線回折パターンを図4に示す。

[0250] [実施例2～4]

Euのモル量を表1に記載したように変更した以外は実施例1と同様にして無機化合物の製造を行い、その蛍光特性、重量メジアン径及び量子効率の評価を行った。結果を表1に示す。また、X線回折パターンを図4に示す。

[0251] [表1]

	仕込みモル組成				発光特性				重量 メジアン径 D ₅₀ (μm)	量子効率		
	EuF ₃ (Euとして)	Ca ₃ N ₂ (Caとして)	AlN (Alとして)	Si ₃ N ₄ (Siとして)	発光 ピーク波長 (nm)	発光 強度	CIE _x	CIE _y		内部	吸収	外部
比較例1	0.008	0.992	1.00	1.14	649	105	0.655	0.345	11	0.91	0.84	0.76
実施例1	0.008	0.992	1.00	1.03	653	115	0.671	0.330	11	0.86	0.86	0.74
実施例2	0.010	0.990	1.00	1.03	655	116	0.675	0.325	10	0.85	0.88	0.75
実施例3	0.012	0.988	1.00	1.03	657	111	0.678	0.322	10	0.90	0.88	0.79
実施例4	0.015	0.985	1.00	1.03	659	112	0.682	0.318	10	0.84	0.91	0.76

[0252] [実施例5, 6, 10, 11、比較例2, 3]

仕込み組成が表2に記載した通りになるように、それぞれ原料量を変更し、実施例1と同様の焼成方法で焼成物を得た。得られた焼成物は、乳鉢を用いて粗粉碎してからメッシュサイズ224 μm の篩いを通し、さらに乳鉢で粉碎してからメッシュサイズ37 μm の篩いを通して無機化合物を得た。得られた無機化合物について蛍光特性と量子効率の評価を行った。結果を表2に示す。

[0253] [表2]

	仕込みモル組成					発光特性				量子効率		
	EuF ₃ (Euとして)	Ca ₃ N ₂ (Caとして)	AlN (Alとして)	Si ₃ N ₄ (Siとして)		発光 ピーク波長 (nm)	発光 強度	CIE _x	CIE _y	内部	吸収	外部
比較例2	0.020	0.980	1.00	0.87		664	96	0.694	0.307	0.65	0.94	0.61
比較例3	0.020	0.980	1.00	0.92		664	104	0.694	0.307	0.79	0.88	0.70
実施例5	0.020	0.980	1.00	1.03		662	115	0.690	0.312	0.78	0.93	0.73
実施例6	0.025	0.975	1.00	1.03		664	112	0.694	0.308	0.80	0.92	0.74
実施例10	0.020	0.980	1.00	1.06		662	121	0.687	0.314	0.88	0.90	0.79
実施例11	0.020	0.980	1.00	1.11		661	120	0.684	0.317	0.88	0.89	0.78

[0254] 実施例5、比較例2及び比較例3の結果から、Alに対しSi₃N₄の量を増やしていくこ

とで発光強度が増加することがわかるが、一方で実施例1及び比較例1の結果から Si_3N_4 の量をSiのモル量がAlに対して1.14倍になると逆に発光強度が低下していることがわかる。

[0255] 以上の結果から、本発明の製造方法で得られた蛍光体は、その発光ピーク波長を長波長側にシフトさせてもその発光強度の低下が抑えられていることがわかる。

[0256] [実施例7]

Eu原料として酸化ユウロピウムを用いた以外は実施例5と同様にして無機化合物の製造を行い、その蛍光特性及び量子効率の評価を行った。結果を表3に示す。

[0257] [比較例4]

Si_3N_4 の量をSiのモル量がAlに対して0.92倍となるように変更した以外は実施例7と同様にして無機化合物の製造を行い、その蛍光特性及び量子効率の評価を行った。結果を表3に示す。

[0258] [表3]

	仕込みモル組成				発光特性				量子効率		
	Eu ₂ O ₃ (Euとして)	Ca ₃ N ₂ (Caとして)	AlN (Alとして)	Si ₃ N ₄ (Siとして)	発光 ピーク波長 (nm)	発光 強度	CIE _x	CIE _y	内部	吸収	外部
実施例7	0.020	0.980	1.00	1.03	661	108	0.691	0.311	0.71	0.95	0.67
比較例4	0.020	0.980	1.00	0.92	663	88	0.693	0.307	0.70	0.91	0.64

[0259] この結果から、Eu源として酸化ユウロピウムを用いた場合でも、上記実施例5、比較

例2及び比較例3の結果と同様の傾向があることが分かる。

[0260] [実施例8]

原料として、 $\text{Ca N}_{\frac{3}{2}}$ を71.90g、 AlN を61.48g、 $\text{Si N}_{\frac{3}{4}}$ を72.25g及び EuF_3 を9.40g用いた。すなわち、それぞれの仕込み組成比は0.97、1.00、1.03、0.03である。

これらの原料粉末を N_2 グローブボックス内でミキサーを用いて均一になるまで混合した。こうして得られた混合物を乾燥後、BN坩堝に充填し、軽く荷重を加えて充填物を圧縮成形した。

[0261] これを抵抗加熱式真空加圧雰囲気熱処理炉(富士電波工業製)に内に設置し、 $< 5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ (即ち、 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 未満)の減圧下、室温から 800°C まで昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で真空加熱した。 800°C に達したところで、その温度で維持して圧力が 0.5M Pa となるまで高純度窒素ガス(99.9995%)を30分間で導入した。導入後、 0.5M Pa を保持しながら、さらに、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1800°C まで昇温し、その温度で3時間保持した後、室温まで放冷した。

[0262] 得られた焼成物について実施例1と同様に粉碎・洗浄・篩い分け処理を行い、得られた無機化合物について、蛍光特性及び重量メジアン径の評価を行ったところ、発光ピーク波長が666nm、発光強度が109、内部量子効率が0.77、吸収量子効率が0.95、外部量子効率が0.72、 $(\text{CIE}_x, \text{CIE}_y) = (0.692, 0.308)$ 、重量メジアン径 D_{50} が $11 \mu\text{m}$ の蛍光体であった。この蛍光体の結晶粒子のSEM像を図5に示す。本蛍光体50個以上についてSEM観察したところ、そのアスペクト比が3以上という特徴的な結晶形の結晶粒子を含有することが判明した。

[0263] [参考例1: $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ の製造]

製造される蛍光体の化学組成比が $\text{Ba}_{1.39}\text{Sr}_{0.46}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ となるように、蛍光体1モルに対する比で、 BaCO_3 を1.39モル、 SrCO_3 を0.46モル、 Eu_2O_3 を0.15モル、 SiO_2 を1モルとなるように各蛍光体原料の粉末を秤量した。それらをポリ袋中で乾式混合し、100ミクロンのナイロンメッシュに通した。その後さらにポリ袋中で乾式混合を行った。

[0264] 得られた原料混合物をアルミナ坩堝中に軽く充填して乳棒で中央に穴をあけた。ア

ルミナ製の坩堝の蓋を、隙間を開けて坩堝の上に置いた。原料混合物の入った坩堝を窒素雰囲気中の還元雰囲気炉で、最高1000°Cで12時間焼成した。得られた焼成粉をアルミナ乳鉢上で粉砕し、100 μ mのナイロンメッシュに通した後、フラックスとして $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を原料混合物重量に対して12重量%混入し、65 μ mのナイロンメッシュに通した。それらをアルミナ坩堝中に軽く充填して固体カーボン存在下のCOガス含有窒素雰囲気中、最高温度1190°Cで5時間加熱することにより焼成した。焼成粉を、スタンプミルを用いて粉砕し、37 μ mのナイロンメッシュを通した。それらに5倍の純水を加えて攪拌したスラリーをデカンテーションで濃縮した後、力を加えず37 μ mのナイロンメッシュで水篩を行った。その後、篩下を一定量に希釈し、上澄み液の微細粒子をカットした。その後水洗を繰り返し上澄み液の電気伝導度が2mS/m以下となるようにして、ヌッチェを使用して脱水し、その後、乾燥機中で、150°Cで10時間乾燥させた。仕上げとして37 μ mのナイロンメッシュに通すことにより $\text{Ba}_{1.39}\text{Sr}_{0.46}\text{Eu}_{0.15}\text{SiO}_4$ を製造した。

[0265] [実施例11及び比較例5]

図2(b)に示す、3.5mm×2.8mmの表面実装型白色発光装置を以下の手順により作成し、その色度をCIE色度座標値(CIE_x, CIE_y)により評価した。

青色発光ダイオード(以下[青色LED]と略する)にはCree社製のC460EZ290を用いた。この青色LED(22)をフレーム(24)の凹部の底の電極(27)に、銀ペーストを用いてダイボンディングした。青色LED(22)で発生する熱の放熱性を考慮して、銀ペーストは薄く均一に塗布した。150°Cで2時間加熱し、銀ペーストを硬化させた後、青色LED(22)とフレーム(24)の電極(26)をワイヤーボンディングした。ワイヤー(25)は直径25 μ mの金線を用いた。

蛍光体含有部(23)の発光物質としては、緑色蛍光体として上記参考例1で製造した蛍光体を、赤色蛍光体としては実施例5で製造した蛍光体又は比較例1で製造した蛍光体をそれぞれ用いた。これらの蛍光体を、表4に示す割合で用いて、シリコーン樹脂(信越化学社製SCR-1011)に混合して、蛍光体スラリー(蛍光体含有組成物)を作成した。

得られた蛍光体スラリーを上述のフレーム(24)の凹部に注入し、150°Cで3時間加

熱して硬化させ、蛍光体含有部(23)を形成し、表面実装型白色発光装置を作成した。

[0266] また、得られた発光装置を25℃において、20mAで駆動し発光させた。白色発光装置からのすべての発光を積分球で受け、さらに光ファイバーによって分光器に導き、発光スペクトルと全光束とを測定し、色度座標を測定した。具体的には、気温25±1℃に保たれた室内において、オーシャン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びUSB2000シリーズ分光器(積分球仕様)を用いて測定を行った。測定された発光スペクトルを図6に示す。

[0267] また、この発光スペクトルの380～780nmの波長領域のデータと液晶用カラーフィルターのスペクトルデータから、カラーフィルター透過後の赤、緑、青の色度値をJIS Z8701で規定されるXYZ表色系における色度座標として求め、NTSC比及び白色の色度値(CIE_x、CIE_y)を計算した。結果を表4に示す。

[0268] [表4]

	蛍光体		シリコン樹脂に対する混合割合 (重量%)		NTSC比	CIE _x	CIE _y
	緑色蛍光体	赤色蛍光体	緑色蛍光体	赤色蛍光体			
実施例11	(Ba,Sr) ₂ SiO ₄ :Eu	実施例5	16	1	73	0.32	0.32
比較例5	(Ba,Sr) ₂ SiO ₄ :Eu	比較例1	15	3	70	0.32	0.32

[0269] 以上の結果から、本発明の無機化合物を赤色蛍光体として用いることにより、白色発光装置のNTSC比を向上させることができることが分かる。

[0270] 本発明は、特定組成の赤色蛍光体を製造する際に有効となるものであり、特に照明、画像表示装置等の赤色蛍光体に関する用途において特に好適である。

[0271] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2007年4月18日付で出願された日本特許出願(特願2007-108924)に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[1] 下記式(I)



(M1は、少なくともEuを含有する付活元素を示し、

M2は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、

Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、

a及びbは、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

で表される化学組成を有する無機化合物を、M1、M2、Al、及びSiの各元素の原料となる化合物を混合してなる仕込み原料を焼成することにより製造する方法であって、該仕込み原料中のAl元素1モル当たりのSi元素の量が1モルより多く、かつ1.14モルより少ないことを特徴とする無機化合物の製造方法。

[2] M1元素の原料として、ハロゲン化物を用いることを特徴とする請求項1に記載の無機化合物の製造方法。

[3] aが $0.01 \leq a \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項1又は2に記載の無機化合物の製造方法。

[4] 下記式(I)



(M1は、少なくともEuを含有する付活元素を示し、

M2は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を示し、

Xは、O及びNからなる群より選ばれる1種以上の元素を示し、

a及びbは、各々、 $0 < a \leq 0.1$ 、 $0.8 \leq a + b \leq 1$ を満たす正の数を示す。)

で表される化学組成を有する無機化合物の結晶相を含有し、455nmの波長の光で励起した場合の発光ピーク波長が650nm以上であり、かつ、内部量子効率が0.75以上であることを特徴とする蛍光体。

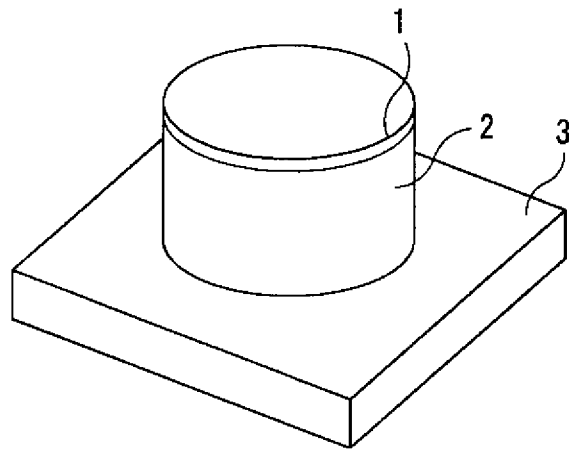
[5] アスペクト比が3以上の結晶粒子を含有することを特徴とする請求項4に記載の蛍光体。

[6] 励起波長455nmにおける三菱化学(株)製BR-101A(ロットSTD001)のピーク強度を100としたときの励起波長455nmにおける発光ピーク強度が106以上である

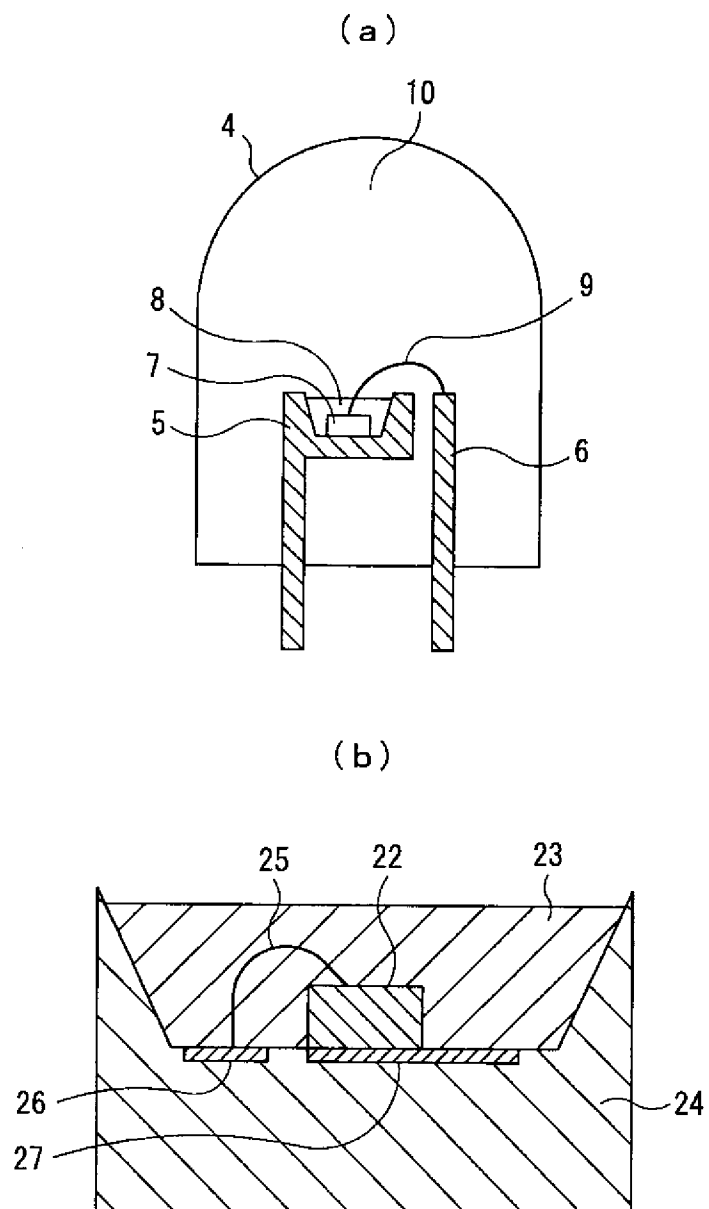
ことを特徴とする請求項4又は5に記載の蛍光体。

- [7] 455nmの波長の光で励起した場合の発光ピーク波長が655nm以上であり、かつ、内部量子効率が0.85以上であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [8] 請求項1～3のいずれか1項に記載の無機化合物の製造方法により得られる無機化合物よりなる蛍光体。
- [9] 請求項4～8のいずれか1項に記載の蛍光体と、液体媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物。
- [10] 第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを備え、
前記第2の発光体が、請求項4～8のいずれか1項に記載の蛍光体の1種以上を、第1の蛍光体として含有することを特徴とする発光装置。
- [11] 前記第2の発光体が、前記第1の蛍光体とは発光ピーク波長の異なる蛍光体の1種以上を、第2の蛍光体として含有することを特徴とする請求項10に記載の発光装置。
- [12] 前記第1の発光体が、420nm以上500nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、
前記第2の発光体が、前記第2の蛍光体として、490nmを超え600nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体を含有することを特徴とする請求項11に記載の発光装置。
- [13] 前記第1の発光体が、300nm以上420nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、
前記第2の発光体が、前記第2の蛍光体として、420nm以上490nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体と、490nmを超え600nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体とを含有することを特徴とする請求項11に記載の発光装置。
- [14] 請求項10～13のいずれか1項に記載の発光装置を有してなる照明装置。
- [15] 請求項10～13のいずれか1項に記載の発光装置を有してなる画像表示装置。

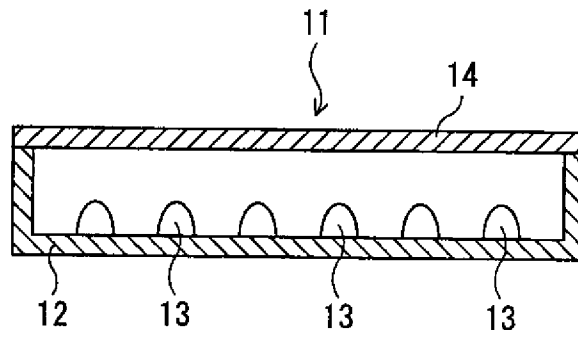
[図1]



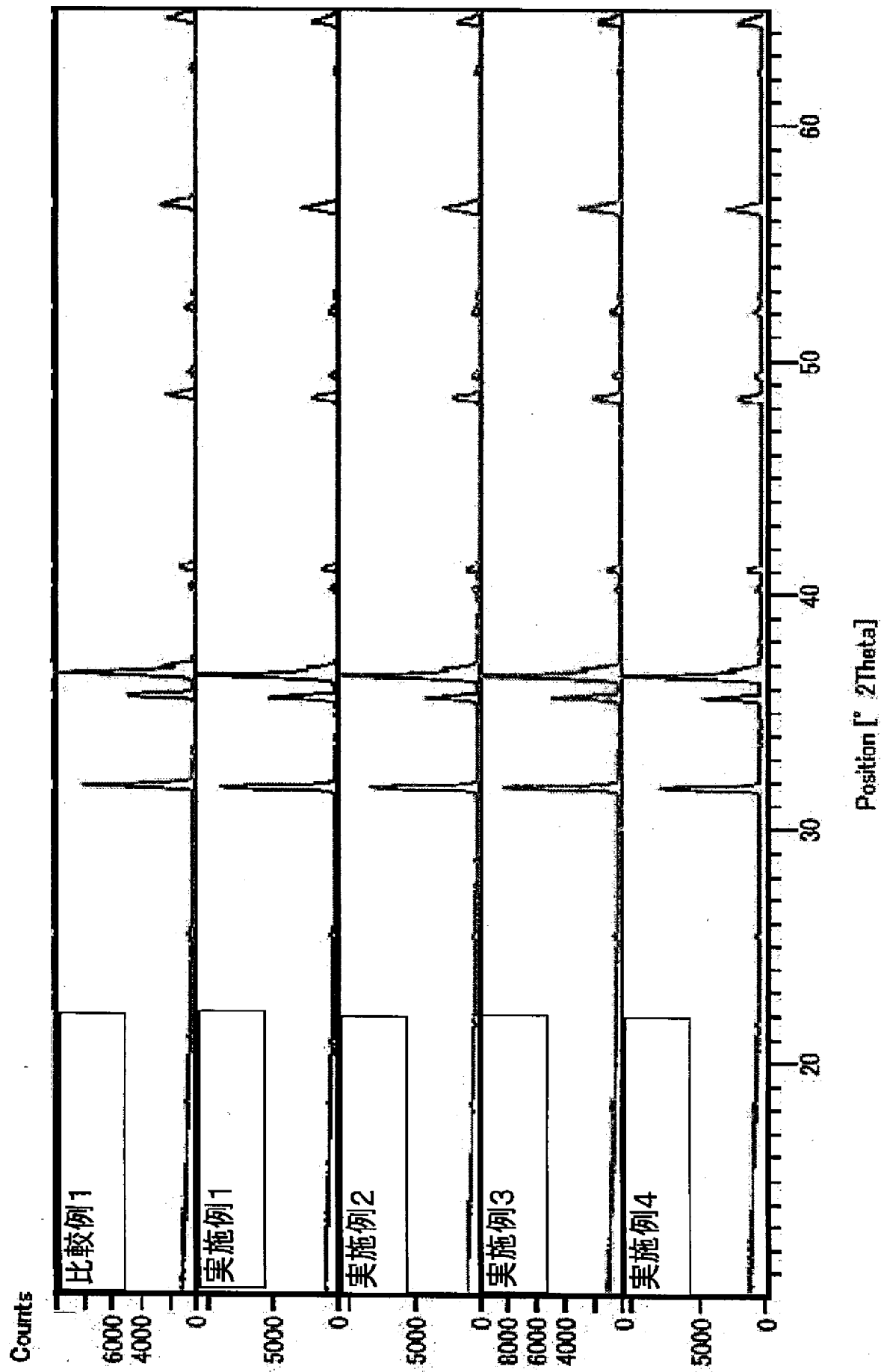
[図2]



[図3]



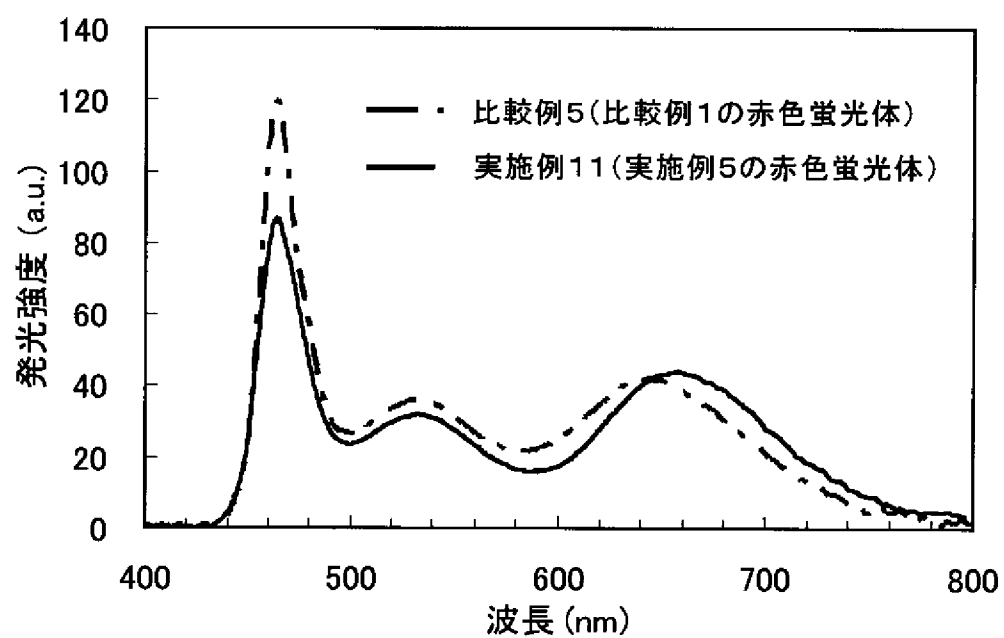
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/64(2006.01)i, C01B33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K11/00-11/89, C01B33/00, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CAPlus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/080535 A1 (Ube Industries, Ltd.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claims; Par. No. [0002]; table 1 & EP 1845146 A1	1-15
A	WO 2006/132188 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 14 December, 2006 (14.12.06), Claims; Par. Nos. [0004], [0030] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2008 (11.07.08)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2008 (22.07.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/057262

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-49799 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Claims; Par. No. [0034] & JP 2005-336450 A & JP 2007-27796 A & US 2007/0259206 A & EP 1749074 A1 & WO 2005/103199 A1 & KR 10-2007-0004101 A & KR 10-2007-0087049 A	1-15
A	JP 2003-155481 A (Hitachi, Ltd.), 30 May, 2003 (30.05.03), Par. Nos. [0012] to [0013] & US 2003/0094889 A1 & KR 10-2003-0043591 A & CN 1420154 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, C01B33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/00-11/89, C01B33/00, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

REGISTRY(STN), CAplus(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2006/080535 A1（宇部興産株式会社）2006.08.03, 特許請求の範囲, 段落【0002】, 表 1 & EP 1845146 A1	1 - 1 5
A	WO 2006/132188 A1（独立行政法人物質・材料研究機構）2006.12.14, 特許請求の範囲, 段落【0004】, 【0030】（ファミリーなし）	1 - 1 5
A	JP 2006-49799 A（松下電器産業株式会社）2006.02.16, 特許請求の範囲, 段落【0034】 & JP 2005-336450 A & JP 2007-27796 A & US 2007/0259206 A	1 - 1 5

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 7 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 1 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	& EP 1749074 A1 & WO 2005/103199 A1 & KR 10-2007-0004101 A & KR 10-2007-0087049 A JP 2003-155481 A (株式会社日立製作所) 2003.05.30, 段落【0012】～【0013】 & US 2003/0094889 A1 & KR 10-2003-0043591 A & CN 1420154 A	1 — 1 5