

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4899433号
(P4899433)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012.1.13)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 11/74 (2006.01)

C09K 11/74 CQH

C09K 11/79 (2006.01)

C09K 11/79 CQD

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/64

C09K 11/63 (2006.01)

C09K 11/63

C09K 11/62 (2006.01)

C09K 11/62

請求項の数 5 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-330426 (P2005-330426)
 (22) 出願日 平成17年11月15日 (2005.11.15)
 (65) 公開番号 特開2007-137946 (P2007-137946A)
 (43) 公開日 平成19年6月7日 (2007.6.7)
 審査請求日 平成20年11月12日 (2008.11.12)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 瀬戸 孝俊
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 (72) 発明者 木島 直人
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 株式会社三菱化学科学技術研究センタ
 一内
 審査官 坂崎 恵美子

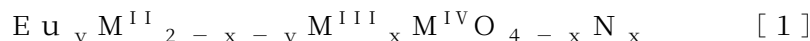
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、並びにそれを用いた発光装置、画像表示装置及び照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式〔1〕で表される化学組成を有する結晶相を含有することを特徴とする蛍光体。



(一般式〔1〕中、 M^{II} は、Mg, Ca, Sr, Ba及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の2価の金属元素を示し、 M^{III} はBi, Sc, Al、及びLaよりなる群から選ばれる1種以上の3価の金属元素を示し、 M^{IV} はSiを示し、 x は0.135 ≤ x ≤ 1.08を満足する数であり、 y は0 < y ≤ 0.4を満足する数である。)

【請求項2】

波長440nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{440} 、波長465nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{465} とした場合に、下記式〔2〕を満足することを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

$$100 | I_{465} - I_{440} | / (I_{440} \times \Delta\lambda) \leq 0.4 \quad [2]$$

(式〔2〕中、 $\Delta\lambda = 465 - 440 = 25$ である。)

【請求項3】

励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が請求項1又は2に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項4】

10

20

請求項 3 に記載の発光装置を含むことを特徴とする画像表示装置。

【請求項 5】

請求項 3 に記載の発光装置を含むことを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は励起光源と該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置に好適に使用される蛍光体と、この該蛍光体を使用した発光装置に関する。詳しくは、発光効率がよく、発光ダイオード（LED）やレーザーダイオード（LD）等の半導体発光素子等の励起光源からの励起光の波長が多少変動しても、発光強度が変動しにくい蛍光体と、この蛍光体を用いてなる、発光特性の安定した発光装置に関する。

10

本発明はまた、この発光装置を光源とする画像表示装置及び照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水銀の放電による紫外光で青、緑、赤の 3 色の蛍光体を励起して白色光を発生させることは、蛍光ランプにおいて実現された技術である。これに対して、近年、発光効率の高い、青色発光の GaN 系の半導体発光素子が開発され、この青色光によって黄色に発光する蛍光体を励起し、青と黄色の補色関係を利用して白色光を得る方法が開示された。しかしながら、この方式では白色光に赤色成分が存在せず、演色性が劣ることが指摘されている。このため、近紫外発光の半導体発光素子により、蛍光ランプと同様の原理で青、緑、赤 3 色の蛍光体を励起する方法が提案された。このものは、蛍光ランプに比べ未だ効率、演色性が劣るが、半導体発光素子並びに蛍光体の改善が進めば、蛍光ランプの性能凌駕は達成可能な目標とされている。

20

【0003】

ところで、近紫外ないしは青色の励起光により発光する蛍光体の一例として、アルカリ土類金属ケイ酸塩を母体とし、各種の発光中心元素をドープした蛍光体が知られている。中でも Eu^{2+} により橙色ないし赤色を発光する蛍光体が、特許文献 1 に開示されている。しかしながら、これらの発光体の発光効率は未だ充分なものではない。

【0004】

また、公知の蛍光体の多くは近紫外光より短波の励起光に対しては効率よく発光するものが多いが、近紫外ないし青色光の領域の励起光源に対して効率の高い蛍光体は種類が限定される。また、これらの蛍光体はさらに励起光が長波長になると急激に効率が低下するものが多い。そのため、励起光源と該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、このような蛍光体を用いたものは、わずかな外的要因の変化、例えば温度などの影響で励起光の波長が変動すると、発光強度が急速に低下する結果となっていた。即ち、励起される蛍光体の発光効率が励起波長により大きく影響を受ける特性である場合は、当該発光装置は安定性に乏しいものとならざるを得ない。このことから、励起波長が変動しても蛍光体が安定な発光特性を示し、発光効率が一定である発光装置が求められている。

30

【特許文献 1】特開 2004-516688 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このように、演色性の高い白色発光装置を得るために、橙色ないし赤色の発光効率の高い蛍光体が求められている。また、半導体発光素子等の励起光源からの励起光により蛍光体が励起される発光装置の場合、励起光の波長が多少変動しても発光強度が変動しにくい蛍光体が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは鋭意検討した結果、アルカリ土類金属ケイ酸塩を母体結晶とする蛍光体に

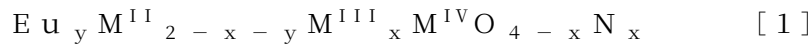
50

一部窒素原子を導入することにより発光効率が大幅に高まること、そして、この蛍光体は、励起光源である半導体発光素子等の発光波長が変動しても発光強度の変動が少ないことを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の要旨は、以下に存する。

【0007】

(1) 下記一般式〔1〕で表される化学組成を有する結晶相を含有することを特徴とする蛍光体。



(一般式〔1〕中、 M^{II} は、Mg, Ca, Sr, Ba及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の2価の金属元素を示し、 M^{III} はBi, Sc, Al, 及びLaよりなる群から選ばれる1種以上の3価の金属元素を示し、 M^{IV} はSiを示し、 x は $0.135 \leq x \leq 1.08$ を満足する数であり、 y は $0 < y \leq 0.4$ を満足する数である。)

10

【0008】

(2) 波長440nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{440} 、波長465nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{465} とした場合に、下記式〔2〕を満足することを特徴とする(1)に記載の蛍光体。

$$100 | I_{465} - I_{440} | / (I_{440} \times \Delta\lambda) \leq 0.4 \quad [2]$$

(式〔2〕中、 $\Delta\lambda = 465 - 440 = 25$ である。)

【0009】

(3) 励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、該蛍光体が(1)又は(2)に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

20

【0010】

(4) (3)に記載の発光装置を含むことを特徴とする画像表示装置。

【0011】

(5) (3)に記載の発光装置を含むことを特徴とする照明装置。

【発明の効果】

【0012】

本発明の蛍光体は近紫外あるいは青色の励起光で、青緑色ないし赤色、特に橙色ないし赤色に発光する高効率の蛍光体であり、半導体発光素子等の励起光源と組み合わせることにより高効率の発光装置を構成することが出来、照明、画像表示装置などに広く応用できる。

30

【0013】

しかも、本発明の蛍光体は、励起光源である半導体発光素子等の発光波長が変動しても発光強度の変動が少ない安定な発光特性を示すものであるため、この蛍光体を用いた本発明の発光装置によれば、発光効率が安定な発光装置により、性能が安定した画像表示装置及び照明装置が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

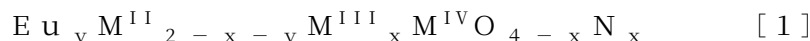
以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

40

【0015】

〔蛍光体〕

本発明の蛍光体は、下記一般式〔1〕で表される化学組成を有する結晶相を含有することを特徴とする。



(一般式〔1〕中、 M^{II} は2価の金属元素を示し、 M^{III} はBi, Sc, Al, La, Y, B, Gd, Lu, In及びSbよりなる群から選ばれる1種以上の3価の金属元素を示し、 M^{IV} は4価の金属元素を示し、 M^{II} の90モル%以上がMg, Ca, Sr, Ba及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の金属元素であり、 M^{IV} の90モル%以上がSiで

50

あり、 x は $0.002 \leq x \leq 1.5$ を満足する数であり、 y は $0 < y \leq 0.4$ を満足する数である。)

【0016】

〈構成元素〉

まず、一般式〔1〕における金属元素 M^{II} 、 M^{III} 、 M^{IV} について説明する。

一般式〔1〕において、 M^{II} の2価の金属元素としては特に限定されないが、 M^{II} の90モル%以上はMg、Ca、Sr、Ba及びZnよりなる群から選ばれる1種以上の金属元素である。 M^{II} としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Znが好ましいが、これ以外の金属元素としては、Mn、Pb、Sn等が挙げられる。特に、輝度の点から、 M^{II} は、Ca及びSrを含むものであることが好ましい。この場合、Ca及びSrの合計が M^{II} の80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることが最も好ましい。さらに、CaとSrの合計に対するSrの割合は40モル%を超えることが好ましい。

10

【0017】

また、 M^{II} として、Euとともに共付活できる元素、例えば Mn^{2+} のような元素が含まれていてもよい。特に、 Mn^{2+} は、窒素置換量が少ない領域でEuを共付活して、発光色の変換に寄与しうるため好ましい。

【0018】

M^{III} は3価の金属元素であるが、輝度の点から、Bi、Sc、Al、La、Y、B、Gd、Lu、In及びSbよりなる群から選ばれる1種以上の金属元素である。この中でも、Bi、Sc、Al、La、Y、B、Gd及びLuよりなる群から選ばれる1種以上が好ましく、Bi、Sc、Al及びLaよりなる群から選ばれる1種以上がより好ましい。輝度の点から、 M^{III} として、 Tb^{3+} のような、一般に付活元素になりうる元素が極少量含まれていてもよい。

20

【0019】

M^{IV} は4価の金属元素を示し、 M^{IV} の90モル%以上がSiである。Si以外の4価の金属元素は特に限定されないが、輝度の点から、Ge、Sn、Zr、Hf等の1種又は2種以上が挙げられ、この中でもGeが好ましい。輝度の点から、 M^{IV} はSiのみからなることが最も好ましい。

【0020】

〈パラメーター〉

次に、一般式〔1〕の各パラメーター x 、 y について説明する。

パラメーター x は、 $M^{II}-O$ 結合が $M^{III}-N$ 結合に置換されるモル数を表す。本発明の蛍光体では、 M^{III} とともに母体結晶中に導入された窒素により、400nmや465nmといった長波長の光の励起による発光強度が顕著に高まり、また、青色LED励起では重要な、440乃至465nmの波長領域の強度変化が抑制され、発光が安定化する。

発光強度の点から、 x は、 $0.002 \leq x \leq 1.5$ を満足する数が好ましく、より好ましくは $0.03 \leq x \leq 1$ であり、更に好ましくは $0.03 \leq x \leq 0.5$ であり、最も好ましいのは $0.04 \leq x \leq 0.35$ である。

【0021】

なお、 $M^{II}-O$ 、 $M^{III}-N$ 、 $M^{II}-N$ 、 $M^{III}-O$ の結合力の違いや、 M^{II} と M^{III} のイオン半径の違い等により、 M^{III} とNが母体の結晶相に等モル置換できない場合がある。この場合でも M^{III} とN両方の母体結晶相中の共存が発光強度の増大をもたらす。 M^{III} とNのモル数の差は、酸素モル数の増減により結晶相の総電荷が相殺される。結晶相中への M^{III} 、Nの置換モル数をそれぞれ a 、 b とした場合、前記一般式〔1〕は、 $Eu_y M^{II}_{12-a-y} M^{III}_a M^{IV} O_{(8+a-3b)/2} N_b$ となるが、母体結晶の安定性及び輝度の点から、 a と b は、 $0.2 \leq a/b \leq 2$ がより好ましく、 $0.2 \leq a/b \leq 1$ が更に好ましく、 $0.5 \leq a/b \leq 1$ が更に好ましく、 $a=b$ が最も好ましい。

40

【0022】

パラメーター y はEuの量（モル比）を表し、 $0 < y \leq 0.4$ を満足する数である。 y

50

が0.4を超えると濃度消光を起こす。yが0.003を下回ると発光が不十分となる傾向があることから、 $0.003 \leq y \leq 0.4$ であることが好ましく、輝度の点から、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ がより好ましい。

【0023】

〈結晶構造〉

アルカリ土類金属ケイ酸塩を母体結晶とする蛍光体に一部窒素原子を導入した本発明の蛍光体の結晶構造は、以下のような理由で実現されるものと推定される。

【0024】

既に公知であるアルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体、例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$: Euをそのまま N_2 雰囲気下で加熱しても、窒素原子を結晶中に導入することは出来ない。本発明の蛍光体では、ケイ酸塩結晶の+2価のアルカリ土類金属元素と-2価の酸素の結合である $\text{Sr}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 結合を+3価の金属元素、例えば Bi^{3+} と-3価の窒素元素との結合 $\text{Bi}^{3+}-\text{N}^{3-}$ で置換えることにより部分的に窒素原子を当該結晶中に導入することができる。

【0025】

図2に、理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.33}\text{Ca}_{0.57}\text{SiO}_4$ 蛍光体と理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.24}\text{Ca}_{0.53}\text{Bi}_{0.135}\text{SiN}_{0.14}\text{O}_{3.87}$ 蛍光体のX線回折結果を示す。この結果からわかるように理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.24}\text{Ca}_{0.53}\text{Bi}_{0.135}\text{SiN}_{0.14}\text{O}_{3.87}$ 蛍光体の結晶構造は理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.33}\text{Ca}_{0.57}\text{SiO}_4$ 蛍光体の結晶構造とほとんど変わらない。

【0026】

また、図3に理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.33}\text{Ca}_{0.57}\text{SiO}_4$ 蛍光体に対してBiとNの置換量を理論量変化させたときの斜方晶のa, b, c軸格子定数の値を示す。理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.33}\text{Ca}_{0.57}\text{SiO}_4$ 蛍光体は SrCaSiO_4 がとる空間群 $\text{Pna}2_1$ の結晶構造をとり、Bi, Nを置換した蛍光体は $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$ がとる空間群 Pnmb の結晶構造をとり、両者の間に極端に大きな結晶構造的違いがない。図3において、Bi, N理論置換量xが0から0.135にかけてa, b, c軸格子定数が小さくなっているが、 SrCaSiO_4 型から $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_4$ 型への変化のためであり、理論置換量xが0.135から0.54にかけてはa, b, c軸格子定数に連続的な変化がみられている。このように、結晶相内サイトが置換されていることが実証される。この方法による部分窒化法はほとんど全てのアルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体に適用できる画期的な方法である。窒素原子の導入に必要な3価金属 M^{III} としては、Bi, Sc, Al, La, Y, B, Gd, Lu, In, Sbなどの金属元素が使用できる。

【0027】

〈特性〉

本発明の蛍光体は、通常の酸化物蛍光体や既存の窒化物又は酸窒化物蛍光体と比べて、電子線やX線、及び紫外線から可視光の、幅広い励起範囲を持つこと、波長490nm以上の青緑色、橙色、又は赤色の発光をすることが特徴である。即ち、本発明の蛍光体は特定の結晶母体と付活元素の組み合わせにより青緑色から赤色まで発光させることができる。また、発光装置に使用する場合に、黄色、緑色、青色などの他の色との混合が必要な場合は、必要に応じてこれらの色を発光する蛍光体と混合して使用することができる。

【0028】

しかも、本発明の蛍光体は耐熱性に優れ、高温にさらしても劣化せず、酸化雰囲気及び水分環境下での長期間の安定性にも優れている。

【0029】

本発明の蛍光体は、このような発光特性等により、照明器具、画像表示装置、顔料、紫外線吸収剤に好適である。

【0030】

〈製造方法〉

本発明の蛍光体を製造する方法としては、上述した部分窒化が可能な方法であれば特に限定されないが、例えば、金属化合物の混合物であって、焼成することにより $\text{Eu}_y \text{M}^{\text{II}}_{2-x-y} \text{M}^{\text{III}}_x \text{M}^{\text{IV}} \text{O}_{4-x} \text{N}_x$ で示される組成物を構成する原料混合物を、窒素、窒素／水素混合ガス、アンモニア又はこれらの混合ガスを含有する不活性雰囲気中において、 1100°C 以上 2200°C 以下の温度範囲で焼成することにより、高輝度蛍光体として得ることができる。

【0031】

特に、原料として SiO_2 を使用する場合、高輝度蛍光体を得るためには、常圧以上の加圧雰囲気下では、 1100°C 以上 1650°C 以下の焼成条件が好ましく、常圧の場合は、 1100°C 以上 1500°C 以下の温度範囲で焼成することが好ましい。

10

【0032】

以下に、本発明の蛍光体のうち、特に $\text{Eu}_y \text{Sr}_{2-x-y} \text{Bi}_x \text{SiO}_{4-x} \text{N}_x$ 組成の蛍光体を合成する場合を例示して、本発明の蛍光体の製造方法の一例を示す。

【0033】

この場合には、酸化ユーロピウム、炭酸ストロンチウム、酸化ビスマス、二酸化ケイ素及び窒化珪素粉末の混合物を出発原料とするのが好ましいが、ユーロピウム源、ストロンチウム源、ビスマス源、珪素源としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、砒酸塩、カルボン酸塩等の化合物中のどれを使用してもよく、適宜選択すればよい。窒素源としては、窒化珪素以外に、窒化ユーロピウム、窒化ストロンチウム等も使用することができる。原料化合物を選択したら、目的物質の Eu 、 Sr 、 Bi 、 Si 、 N モル数が達成できるよう、それぞれの化合物の仕込量を決定すればよい。

20

【0034】

次に、得られた金属化合物の混合物を常圧以上、例えば 0.1MPa 以上 180MPa 以下で、 1100°C 以上 2200°C 以下、通常は 1100°C 以上 1650°C 以下の温度範囲で焼成することにより本発明の蛍光体を合成することができる。焼成は、窒素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素、水素等の気体の単独或いは混合雰囲気下、 $10\text{分} \sim 24\text{時間}$ 、加熱することによりなされるが、焼成雰囲気は窒素含有不活性雰囲気、特に、窒素、又は水素含有窒素が好ましく、例えば、爆発限界があることから4体積%以下水素含有窒素がより好ましい。

【0035】

30

焼成容器としては種々の耐熱性材料が使用しうるが、原料として使用する金属窒化物に対する材質劣化の悪影響が低いことから、窒化ホウ素焼結体、窒化ホウ素をコートした坩堝が好ましい。学術雑誌 *Journal of the American Ceramic Society* 2002年85巻5号1229ページ～1234ページに、 α -サイアロンの合成に窒化ホウ素をコートしたグラファイト坩堝が示されているように、窒化ホウ素は金属窒化物に対する材質劣化の悪影響が低いことため好ましい。また、アルミナ坩堝、石英坩堝、タングステン坩堝、白金坩堝等も使用しうる。

【0036】

焼成に用いる炉は、 1600°C 以上の高温焼成の場合は、炉の高温部の材料として炭素を用いた黒鉛抵抗加熱炉が好適であり、黒鉛炉のほかにアルミナ焼成炉やモリブデン炉等の一般炉が使用されうる。

40

【0037】

焼成により得られた粉体凝集体が固く固着している場合は、例えばボールミル、ジェットミル等の工業的に通常用いられる粉碎機により粉碎する。粉碎は、粉体の平均粒径が $20\mu\text{m}$ 以下、好ましくは平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下となるように施すことが好ましい。この平均粒径が $20\mu\text{m}$ を超えると粉体の流動性と樹脂への分散性が悪くなり、励起光源と組み合わせて発光装置を形成する際に、部位により発光強度が不均一になる。平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎すると、蛍光体粉体表面の欠陥量が多くなるため、蛍光体の組成によっては発光強度が低下する。

【0038】

50

得られた蛍光体は必要に応じて公知の表面処理、例えば燐酸カルシウム処理を行ってもよい。

【0039】

〈発光強度の安定性〉

本発明による蛍光体の別の優位性を下記に記述する。

本発明の蛍光体を使用した発光装置の励起光源としては、半導体発光素子が挙げられるが、半導体発光素子は様々な要因によって発光波長が変化することが知られている。この発光波長変化の要因としては、例えば、注入電流量、素子温度などが挙げられる。このような発光波長変化に対しても安定な発光装置を得るためには、励起光源である半導体発光素子の発光波長が外部要因によって変動しても、発光装置の発光強度の変動が少ないことが要求される。

10

【0040】

本発明者らは本発明の蛍光体は、励起波長が変動しても発光強度の変化が少ないことを見出し、これにより安定性の高い発光装置を実現させた。

すなわち本発明の蛍光体は、波長440nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{440} 、波長465nmの励起光を照射した時の発光強度を I_{465} とした場合に、下記式〔2〕を満足する。

$$100 | I_{465} - I_{440} | / (I_{440} \times \Delta\lambda) \leq 0.4 \quad [2]$$

ここで、 $\Delta\lambda = 465 - 440 = 25$ である。

440nm～465nmの波長範囲はGaN系LEDの発光波長として通常用いられる領域である。

20

【0041】

上記式〔2〕の左辺は、この波長領域で発光強度に変化がなければゼロとなるが、通常0.4以下であり、0.3以下が好ましく、0.2以下であることが更に好ましい。

【0042】

〈用途〉

以上説明したように、本発明の蛍光体は、高い輝度を示し、励起源に曝された場合における蛍光体の輝度の低下が少ないので、VFD、FED、PDP、CRT、白色LEDなどに好適な蛍光体である。

【0043】

30

また、本発明の蛍光体は、赤色の物体色を持つことから赤色顔料又は赤色蛍光顔料として使用することもできる。例えば、本発明の蛍光体に太陽光や蛍光灯などの照明を照射すると赤色の物体色が観察され、色みがよいこと及び長期間に渡り劣化しないため、無機顔料に好適である。このため、塗料、インキ、絵の具、釉薬、プラスチック製品に添加する着色剤などに用いると長期間に亘って色味が変化しない利点がある。

【0044】

本発明の蛍光体はまた紫外線を吸収するため紫外線吸収剤としても好適である。このため、塗料として用いたり、プラスチック製品の表面に塗布したり内部に練り込んだりすると、紫外線の遮断効果が高く、製品を紫外線劣化から保護する効果が高い。

【0045】

40

〔発光装置〕

次に、本発明の発光装置について説明する。

本発明の発光装置は、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体とを有する発光装置において、波長変換材料としての蛍光体として上述の本発明の蛍光体を用いたものであり、下記のような励起光源と組み合わせて、白色、又は、任意の色調の発光装置を構成することができる。

【0046】

本発明の発光装置において、本発明の蛍光体に光を照射する励起光源は、波長470nmより短波の光を発生するものであることが好ましい。励起光源の具体例としては、発光ダイオード(LED)又はレーザーダイオード(LD)等を挙げることができる。消費電

50

力が少ない点でより好ましくはレーザーダイオードである。その中で、Ga N系化合物半導体を使用した、Ga N系LEDやLDが好ましい。なぜなら、Ga N系LEDやLDは、この領域の光を発するSi C系LED等にし、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、本発明の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Ga N系LEDやLDはSi C系LEDの100倍以上の発光強度を有する。Ga N系LEDやLDにおいては、 $Al_x Ga_y N$ 発光層、Ga N発光層、又は $In_x Ga_y N$ 発光層を有しているものが好ましい。Ga N系LEDにおいては、それらの中で $In_x Ga_y N$ 発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、Ga N系LDにおいては、 $In_x Ga_y N$ 層とGa N層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記においてX+Yの値は通常0.8~1.2の範囲の値である。Ga N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。Ga N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 $Al_x Ga_y N$ 層、Ga N層、又は $In_x Ga_y N$ 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

10

【0047】

本発明の発光装置においては、波長変換材料として本発明の蛍光体を単独で使用方法の他に、他の発光特性を持つ蛍光体と併用することによって、所望の色を発する発光装置を構成することができる。この一例として、波長330nm~420nmの紫外LED発光素子とこの波長で励起され420nm以上480nm以下の波長に発光ピークを持つ青色系蛍光体と、500nm以上550nm以下の波長に発光ピークを持つ緑色系蛍光体と、本発明の橙色ないし赤色系蛍光体、さらに、必要に応じて他の橙色ないし赤色系蛍光体とを有する発光装置が挙げられる。この場合、青色蛍光体としては $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2 SiO_4 : Eu$ を、緑色蛍光体としては $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、Mn、 $Ba_2 SiO_4 : Eu$ を挙げることができる。

20

【0048】

波長変換材料として、本発明の橙色ないし赤色系蛍光体と、上述のような青色系蛍光体や緑色系蛍光体、必要に応じて他の橙色ないし赤色系蛍光体を組み合わせて用いることにより、励起光源としてのLEDが発する紫外線が蛍光体に照射されると、赤、緑、青の3色の光が発せられ、これらの混合により白色の発光装置を実現することができる。

30

【0049】

別の手法として、波長420nm~500nmの青色LED発光素子とこの波長で励起されて500nm以上570nm以下の波長に発光ピークを持つ緑色蛍光体及び本発明の橙色ないし赤色蛍光体とを有する発光装置が挙げられる。この構成では、LEDが発する青色光が蛍光体に照射されると、赤、緑の2色の光が発せられ、これらとLED自身の青色光が混合されて白色の発光装置となる。蛍光体としては上記緑色蛍光体が使用できる。

【0050】

以下に、このような励起光源及び蛍光体を備える本発明の発光装置について、図面を参照して詳細に説明する。

40

【0051】

図5は、励起光源(470nmより短波長の光を発生する半導体発光素子等)と蛍光体とを有する本発明の発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、図6は、図5に示す発光装置を組み込んだ面発光照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。図5及び図6において、1は発光装置、2はマウントリード、3はインナーリード、4は励起光源、5は蛍光体含有樹脂部、6は導電性ワイヤー、7はモールド部材、8は面発光照明装置、9は拡散板、10は保持ケースである。

【0052】

この発光装置1は、図5に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリ

50

ード2の上部カップ内には、Ga₂N系発光ダイオード等からなる励起光源（350nm～470nm励起光源）4が、その上に、蛍光体をシリコン樹脂、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより形成された蛍光体含有樹脂部5で被覆されることにより固定されている。一方、励起光源4とマウントリード2、及び励起光源4とインナーリード3は、それぞれ導電性ワイヤー6で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材7で被覆、保護されてなる。

【0053】

また、この発光装置1を組み込んだ面発光照明装置8は、図6に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース10の底面に、多数の発光装置1を、その外側に発光装置1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10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9を発光の均一化のために固定してなる。

10

【0054】

そして、面発光照明装置8を駆動して、発光装置1の励起光源4に電圧を印加することにより波長470nmより短波の光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有樹脂部5における前記蛍光体が吸収して、より長波長（波長490nm～700nm）の可視光を発光し、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9を透過して、図面上方に射出され、保持ケース10の拡散板9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。

【0055】

20

なお、上記発光装置1における蛍光体含有樹脂部5は、次のような効果を有する。即ち、励起光源からの光や蛍光体からの光は通常四方八方向に向いているが、蛍光体粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを変えることができるため、光の混合が行われ、配光が均一化される傾向にある。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散して使用するのが好ましい。また、蛍光体を樹脂中に分散させると、励起光源からの光の蛍光体への全照射面積が大きくなるので、蛍光体からの発光強度を大きくすることができるという利点も有する。

【0056】

この蛍光体含有樹脂部に使用できる樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものを1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはシリコン樹脂、エポキシ樹脂である。蛍光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該蛍光体粉と樹脂との合計に対するその蛍光体粉の重量割合は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.3～15重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%である。この範囲よりも蛍光体が多すぎると蛍光体粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると今度は樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率が低下することがある。この樹脂中には、色斑（ムラ）を防止するために、増量剤又は拡散剤を添加してもよい。

30

【0057】

40

なお、前述の如く、蛍光体は必要に応じて公知の表面処理を行ってから樹脂中に分散することが好ましい。

【0058】

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型Ga₂N系レーザーダイオードを励起光源として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型Ga₂N系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量あたりの発光断面積が大きくとれる結果、波長変換材料としての蛍光体にその光

50

を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、波長変換材料である蛍光体からより強い発光を得ることができる。

【0059】

このように励起光源として面発光型のものを使用する場合、波長変換材料としての蛍光体を膜状に形成するのが好ましい。面発光型の励起光源からの光は断面積が十分大きいので、蛍光体をその断面の方向に膜状に形成すると、励起光源からの蛍光体単位量あたりの照射断面積が大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

【0060】

また、励起光源として面発光型のものを使用し、蛍光体を膜状に形成したものをを用いる場合、励起光源の発光面に、直接膜状の蛍光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、励起光源と蛍光体とが空気や気体を介さないで密着している状態をつくることを言う。その結果、励起光源からの光が蛍光体の膜面で反射されて外にしみ出るという光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

10

【0061】

本発明の画像表示装置及び照明装置は、少なくとも励起光源と本発明の蛍光体で構成され、蛍光表示管（VFD）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極線管（CRT）などがある。本発明の蛍光体は、100nm～190nmの真空紫外線、190nm～380nmの紫外線、電子線などの励起で発光することが確認されており、これらの励起光源と本発明の蛍光体との組み合わせで、上記のような画像表示装置及び照明装置を構成することができる。

20

【実施例】

【0062】

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

【0063】

実施例1～15、比較例1～5

表1に示す各原料の仕込み重量（g）で、得られる物質の理論化学式が表2に示すような組成となるように原料を調合した。

【0064】

30

【表 1】

実施例又は 比較例	各原料の仕込み重量(g)							
	Bi ₂ O ₃	LaN	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	SiO ₂
実施例1	0.266	0.000	0.000	0.711	0.207	0.074	0.040	0.202
実施例2	0.090	0.000	0.000	0.812	0.236	0.085	0.046	0.231
実施例3	0.067	0.000	0.000	0.825	0.240	0.086	0.046	0.235
比較例1	0.000	0.000	0.000	0.890	0.258	0.080	0.000	0.272
比較例2	0.264	0.000	0.000	0.706	0.205	0.074	0.000	0.252
比較例3	0.000	0.000	0.000	0.897	0.261	0.080	0.043	0.219
実施例4	0.137	0.000	0.000	0.797	0.232	0.077	0.021	0.236
実施例5	0.385	0.000	0.000	0.631	0.183	0.072	0.058	0.171
実施例6	0.497	0.000	0.000	0.556	0.161	0.070	0.075	0.141
実施例7	0.254	0.000	0.000	0.876	0.066	0.071	0.038	0.194
比較例4	0.000	0.000	0.000	1.085	0.082	0.076	0.000	0.258
実施例8	0.251	0.000	0.000	0.923	0.026	0.070	0.038	0.191
実施例9	0.272	0.000	0.000	0.623	0.282	0.076	0.041	0.207
実施例10	0.278	0.000	0.000	0.531	0.360	0.078	0.042	0.212
実施例11	0.249	0.000	0.000	0.954	0.000	0.070	0.038	0.190
実施例12	0.000	0.177	0.519	0.000	0.395	0.151	0.000	0.258
実施例13	0.000	0.351	0.423	0.000	0.322	0.150	0.000	0.255
実施例14	0.000	0.521	0.329	0.000	0.250	0.148	0.000	0.253
実施例15	0.000	0.687	0.236	0.000	0.180	0.146	0.000	0.250
比較例5	0.000	0.000	0.617	0.000	0.469	0.153	0.000	0.261

【0065】

【表 2】

実施例又は比較例	得られる物質の理論化学式						
実施例1	Eu 0.1	Sr 1.141	Ca 0.489	Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例2	Eu 0.1	Sr 1.141	Ca 0.489	Sc 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例3	Eu 0.1	Sr 1.141	Ca 0.489	Al 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
比較例1	Eu 0.1	Sr 1.33	Ca 0.57		Si 1		O 4
比較例2	Eu 0.1	Sr 1.141	Ca 0.489	Bi 0.27	Si 1		O 4
比較例3	Eu 0.1	Sr 1.33	Ca 0.57		Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例4	Eu 0.1	Sr 1.236	Ca 0.53	Bi 0.135	Si 1	N 0.135	O 3.865
実施例5	Eu 0.1	Sr 1.047	Ca 0.449	Bi 0.405	Si 1	N 0.405	O 3.595
実施例6	Eu 0.1	Sr 0.952	Ca 0.408	Bi 0.54	Si 1	N 0.54	O 3.46
実施例7	Eu 0.1	Sr 1.467	Ca 0.163	Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
比較例4	Eu 0.1	Sr 1.71	Ca 0.19		Si 1		O 4
実施例8	Eu 0.1	Sr 1.565	Ca 0.065	Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例9	Eu 0.1	Sr 0.978	Ca 0.652	Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例10	Eu 0.1	Sr 0.815	Ca 0.815	Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例11	Eu 0.1	Sr 1.63		Bi 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例12	Eu 0.2	Ba 0.61	Ca 0.92	La 0.27	Si 1	N 0.27	O 3.73
実施例13	Eu 0.2	Ba 0.5	Ca 0.76	La 0.54	Si 1	N 0.54	O 3.46
実施例14	Eu 0.2	Ba 0.4	Ca 0.59	La 0.81	Si 1	N 0.81	O 3.19
実施例15	Eu 0.2	Ba 0.29	Ca 0.43	La 1.08	Si 1	N 1.08	O 2.92
比較例5	Eu 0.2	Ba 0.72	Ca 1.08		Si 1		O 4

【0066】

窒素用グローブボックス内で各原料を粉混ぜして得られた試料1. 5 gを内径2 mm、高さ2 mmの窒化ホウ素（BN）坩堝に導入し、これを更に約6倍の大きさのBN坩堝中に設置した。この二重坩堝を内径10 mmのアルミナ管状炉に導入後、0. 5 L／分の水素4体積％含有窒素気流下で、0. 1 MPa、1200℃で2時間焼成した。

ただし、Srの代わりにBaを、Biの代わりにLaを使用した実施例12～15及び比較例5では、表1に示す原料を用いて粉混ぜ後の試料を加圧型カーボン炉に導入した後、2 L／分の窒素気流下、0. 2 MPa（2 kg／cm²）の圧力下で1600℃で2時間焼成したこと以外は、上記と同様に行った。

【0067】

なお、実施例6で得られた蛍光体についてLECO社TC-600により窒素含有量を測定したところ、理論窒素濃度2. 37重量％に対し2. 33重量％の測定結果を得た。従って、実測値は理論値との実験誤差範囲内にある。

【0068】

表3及び表4に、得られた蛍光体の発光特性を示す。なお、式[2]の $100 \times \frac{I_{465} - I_{440}}{I_{440} \times \Delta \lambda}$ の値は、波長465 nm及び440 nmにおけるス

ペクトル強度から求めた。また、発光スペクトルの輝度及び強度は、比較例1の蛍光体のものを100として、それぞれ相対値で求めた。

【0069】

【表3】

実施例又は比較例	Eu _{0.1} Sr _{(1.9-x)w} Ca _{(1.9-x)(1-w)} M ^{III} _x SiO _{4-x} N _x におけるパラメーター				励起465nmでの発光スペクトルの特性			式[2]の100 I _{465-I440} / (I ₄₄₀ × Δλ) の値
	w値 (Sr/(Sr+Ca))	M ^{III}	x値 (M ^{III} モル比)		発光波長 (nm)	相対輝度	相対強度	
実施例1	0.7	Bi	0.27		601	129	130	0.17
実施例2	0.7	Sc	0.27		601	113	107	0.29
実施例3	0.7	Al	0.27		601	107	105	0.32
比較例1	0.7	-	0		605	100	100	0.49
比較例2	0.7	Bi	0.27		600	19	17	0.95
比較例3	0.7	-	0		601	90	89	0.75
実施例4	0.7	Bi	0.135		602	114	112	0.29
実施例5	0.7	Bi	0.405		602	107	107	0.17
実施例6	0.7	Bi	0.54		602	107	104	0.08
実施例7	0.9	Bi	0.27		589	146	133	-
比較例4	0.9	-	0		588	55	48	-
実施例8	0.96	Bi	0.27		586	143	126	-
実施例9	0.6	Bi	0.27		604	79	80	-
実施例10	0.5	Bi	0.27		607	71	73	-
実施例11	1	Bi	0.27		551	126	95	-

【0070】

10

20

30

40

【表 4】

実施例又は比較例.	$\text{Eu}_{0.2}\text{Ba}_{0.4(1.8-x)}\text{Ca}_{0.6(1.8-x)}\text{La}_x\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x$ におけるパラメーター	励起465nmでの 発光スペクトルの特性		
	x値(Laモル比)	発光波長 (nm)	相対輝度	相対強度
実施例12	0.27	593	299	266
実施例13	0.54	620	235	236
実施例14	0.81	625	260	150
実施例15	1.08	655	100	100
比較例5	0	—	0	0

【0071】

また、得られた蛍光体のうち代表的なもの（実施例1、7、比較例1及び4）について、励起光源465nmによる発光スペクトルを図1に示す。また、実施例4の蛍光体と比較例1の蛍光体のX線回折のチャートを図2に示す。

また、励起スペクトルの代表例（実施例1及び比較例1）を図4に示す。なお、励起スペクトルは465nm励起源で取得した発光スペクトルにおける各発光ピーク波長にエミッションを固定し、1nm間隔でスキャンして測定した。

【0072】

実施例1と比較例1、実施例7と比較例4はいずれも同じ $\text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ca})$ （以後w値という）を持つ組成について窒化後と窒化前を比較したものであり、いずれも前者の相対強度及び相対輝度が高く、本発明による蛍光体の優位性を示している。

【0073】

実施例1と比較例1の式〔2〕の値は0.17と0.49であり、実施例1の蛍光体は比較例1の蛍光体に比べ、励起光源の波長変化に対し、発光強度の変化が少ないことを示している。この事実もまた本発明による蛍光体の優位性を示す例である。

【0074】

Biの代りにLaを用いた場合も、Biの場合と同様の部分窒化効果が示された。すなわち比較例5で得られた酸化物蛍光体は波長465nmの励起光では発光が実質的に観測されなかったが、実施例12～15ではLa、N置換量を0.27から1.08に変化させるにつれてオレンジ色、赤色、深紅色の発光が得られた。

【0075】

これらの結果から、本発明による蛍光体が波長465nmの青色光によっても十分励起されることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1】本発明の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図2】実施例4の蛍光体と比較例1の蛍光体のX線回折のチャートを示す図である。

【図3】理論組成 $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{1.33}\text{Ca}_{0.57}\text{SiO}_4$ 蛍光体に対してBiとNを理論組成量導入したときの斜方晶のa, b, c軸格子定数の値を示す。

【図4】本発明の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の発光装置の実施の形態を示す模式的断面図である。

【図6】本発明の発光装置を用いた面発光照明装置の一例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

【0077】

10

20

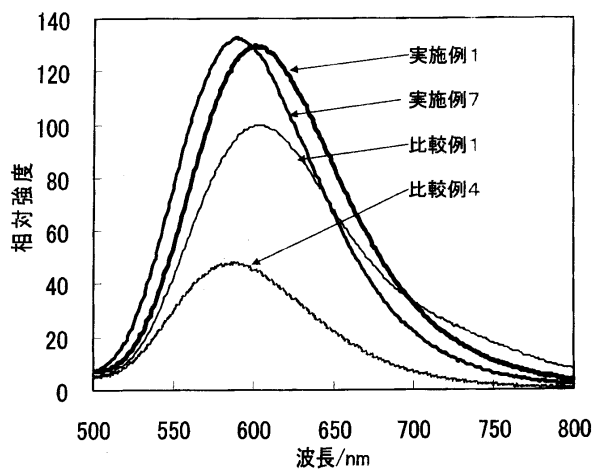
30

40

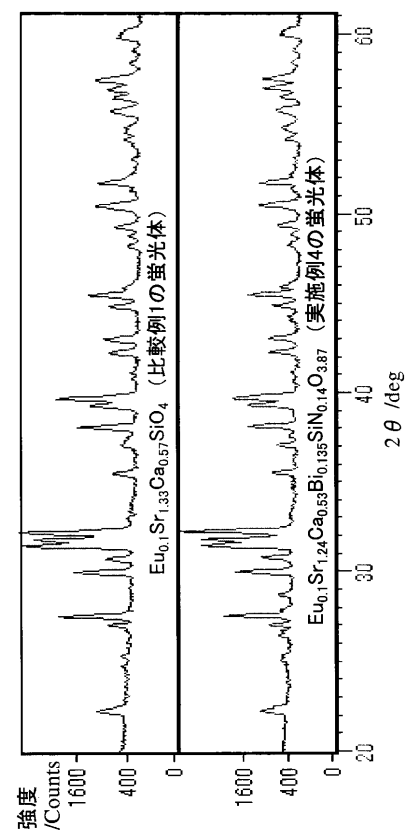
50

- 1：発光装置
- 2：マウントリード
- 3：インターリード
- 4：励起光源
- 5：蛍光体含有樹脂部
- 6：導電性ワイヤー
- 7：モールド部材
- 8：面発光照明装置
- 9：拡散板
- 10：保持ケース

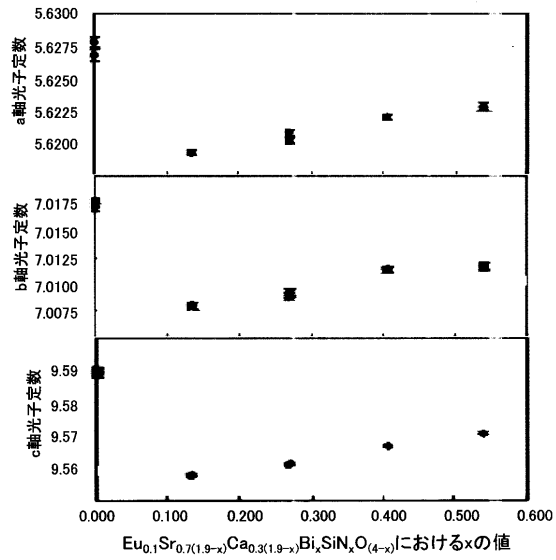
【図1】



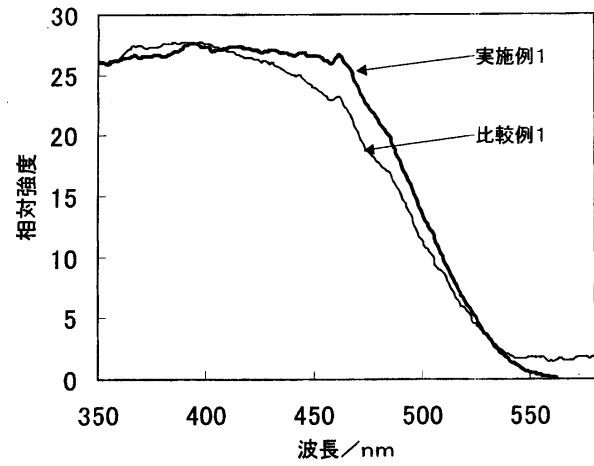
【図2】



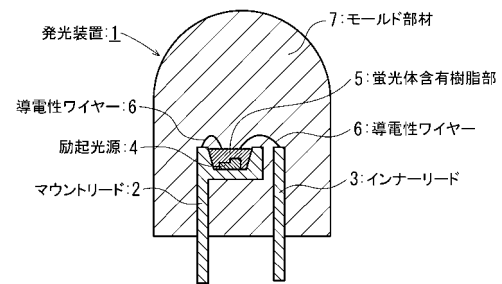
【図 3】



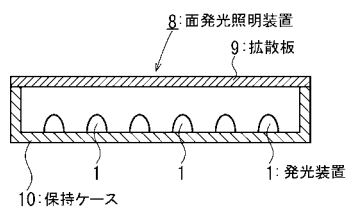
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H01L 33/00 (2010.01) H01L 33/00

(56)参考文献 特開2006-299259 (JP, A)
特表2004-516688 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/74
C09K 11/62
C09K 11/63
C09K 11/64
C09K 11/79
H01L 33/00
CA/REGISTRY (STN)