

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/076380 A1

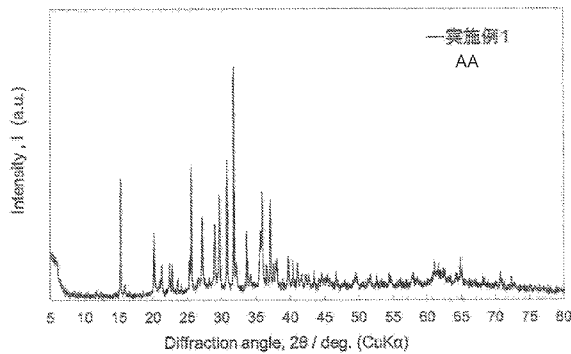
- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081808
- (22) 国際出願日: 2015年11月12日(12.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-230149 2014年11月12日(12.11.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 吉村 文孝(YOSHIMURA, Fumitaka); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町100番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 山根 久典(YAMANE, Hisanori); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外(KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR, LIGHT-EMITTING DEVICE, ILLUMINATION DEVICE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 蛍光体、発光装置、照明装置及び画像表示装置

[図1]



AA... EXAMPLE 1

(57) Abstract: To provide a novel phosphor, the light-emission spectrum of which has a small half-value width, the phosphor being effective for use in LED applications and having a crystal structure different from that of a conventional phosphor. A phosphor including a monoclinic crystal phase including an M element, an A element, Al, Si, and N, the phosphor characterized in that the lattice constants of the crystal phase satisfy an a-axis of $7.7 \text{ \AA} \leq a \leq 8.51 \text{ \AA}$, a b-axis of $8.64 \text{ \AA} \leq b \leq 9.55 \text{ \AA}$, a c-axis of $8.53 \text{ \AA} \leq c \leq 9.43 \text{ \AA}$, and a β angle of $97.6^\circ \leq \beta \leq 115.6^\circ$. (Here, the M element is one or more elements selected from activation elements, and the A element is one or more elements selected from alkaline earth metal elements.)

(57) 要約: 発光スペクトルの半値幅が狭く、従来の蛍光体とは異なる結晶構造を有し、LED用途に有効に用いられる、新たな蛍光体の提供。M元素、A元素、Al、Si、Nを含む単斜晶の結晶相を含む蛍光体であって、該結晶相の格子定数が、各々、a軸が、 $7.7 \text{ \AA} \leq a \leq 8.51 \text{ \AA}$ 、b軸が、 $8.64 \text{ \AA} \leq b \leq 9.55 \text{ \AA}$ 、c軸が、 $8.53 \text{ \AA} \leq c \leq 9.43 \text{ \AA}$ 、 β 角が、 $97.6^\circ \leq \beta \leq 115.6^\circ$ を満たすことを特徴とする、蛍光体。(但し、M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表す。)



WO 2016/076380 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：蛍光体、発光装置、照明装置及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体、発光装置、照明装置、及び画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの流れを受け、LEDを用いた照明やバックライトの需要が増加している。ここで用いられるLEDは、青または近紫外波長の光を発するLEDチップ上に、蛍光体を配置した白色発光LEDである。

このようなタイプの白色発光LEDとしては、青色LEDチップ上に、青色LEDチップからの青色光を励起光として赤色に発光する窒化物蛍光体と緑色に発光する蛍光体を用いたものが近年用いられている。

特に、ディスプレイ用途においては、これら青色、緑色及び赤色の3色の中で、緑色は人間の眼に対する視感度が特に高く、ディスプレイの全体の明るさに大きく寄与するため、他の2色に比べて、とりわけ重要であり、発光特性にすぐれた緑色蛍光体の開発が所望されている。

緑色に発光する蛍光体として、例えば、広帯域蛍光体としては、 $Ba_3Si_6O_{12}N_2:Eu, Ce$ の組成式で表される複合酸窒化物などが開発されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2007/088966号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記したように様々な蛍光体が開発されているが、例えば、ディスプレイ用途では、演色性の観点から等、発光スペクトルの半値幅が狭い蛍光体が所望されている。

本発明は、上記課題に鑑みて、発光スペクトルの半値幅が狭く、従来の蛍

光体とは異なる結晶構造を有し、LED用途に有効に用いられる新たな蛍光体を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者等は上記課題に鑑み、蛍光体の新規探索を鋭意検討したところ、従来の蛍光体とは異なる結晶構造を有し、LED用途に有効に用いられる新たな蛍光体に想到し本発明を完成させた。

本発明は以下の通りである。

<1>

M元素、A元素、Al、Si、Nを含む単斜晶の結晶相を含む蛍光体であって、

該結晶相の格子定数が、各々、

a軸が、 $7.7 \text{ \AA} \leq a \leq 8.51 \text{ \AA}$ 、

b軸が、 $8.64 \text{ \AA} \leq b \leq 9.55 \text{ \AA}$ 、

c軸が、 $8.53 \text{ \AA} \leq c \leq 9.43 \text{ \AA}$ 、

β 角が、 $97.6^\circ \leq \beta \leq 115.6^\circ$

を満たすことを特徴とする、蛍光体。

(但し、

M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表す。)

<2>

前記結晶相が、下記式[1]で表される組成を有することを特徴とする、

<1>に記載の蛍光体。

$M_m A_a Al_b Si_c N_d$ [1]

(上記式[1]中、

M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

m、a、b、c、dは、各々独立に、下記式を満たす値である。

$0 < m \leq 0.2$

$$m + a = 1$$

$$0.8 \leq b \leq 1.2$$

$$3.2 \leq c \leq 4.8$$

$$5.6 \leq d \leq 8.4$$

<3>

A元素が、Ca及び/又はSrを含むことを特徴とする、<1>又は<2>に記載の蛍光体。

<4>

M元素が、Euを含むことを特徴とする、<1>~<3>のいずれかに記載の蛍光体。

<5>

350nm以上、460nm以下の波長を有する励起光を照射することにより、500nm以上、560nm以下の範囲に発光ピーク波長を有することを特徴とする、<1>~<4>のいずれかに記載の蛍光体。

<6>

第1の蛍光体と、該第1の蛍光体からの光の照射によって可視光を発する第2の蛍光体とを備え、該第2の蛍光体が<1>~<5>のいずれかに記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

<7>

<6>に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする照明装置。

<8>

<6>に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする画像表示装置。

発明の効果

[0006] 本発明の新規蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が狭く、従来の蛍光体とは異なる結晶構造を有し、LED用途に有効に用いられる。

その為、本発明の新規蛍光体を用いた発光装置は、演色性に優れる。更に、本発明の発光装置を含む、照明装置及び画像表示装置は、高品質である。

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]実施例1で得られた蛍光体の粉末X線回折(XRD)パターンを示す図である。
- [図2]実施例1で得られた蛍光体の走査型電子顕微鏡による画像である(図面代用写真)。
- [図3]実施例1で得られた蛍光体のEPMA測定結果を示す図である。尚、Cのピークはコーティングに起因するものである。
- [図4]実施例1で得られた蛍光体におけるシミュレーションにより得られたXRDパターンと透過法による粉末X線回折パターンを示す図である。
- [図5]実施例1で得られた蛍光体の励起・発光スペクトルを示す図である。破線は、励起スペクトルを表し、実線は、発光スペクトルを表す。
- [図6]実施例1で得られた蛍光体及び比較例1の蛍光体の温度特性(25℃での発光ピーク強度を100%としたときの相対強度)を示す図である。
- [図7]実施例2、4で得られた蛍光体のXRDパターンを示す図である。
- [図8]実施例2~4で得られた蛍光体の発光スペクトルを示す図である。
- [図9]実施例5で得られた蛍光体のXRDパターンを示す図である。
- [図10]実施例5で得られた蛍光体の発光スペクトルを示す図である。
- [図11]実施例7で得られた蛍光体のXRDパターンを示す図である。
- [図12]実施例7、8で得られた蛍光体の発光スペクトルを示す図である。
- [図13]実施例10の発光装置でシミュレーションにより算出した発光スペクトル図である。
- [図14]実施例11の発光装置でシミュレーションにより算出した発光スペクトル図である。
- [図15]実施例12の発光装置でシミュレーションにより算出した発光スペクトル図である。
- [図16]実施例13の発光装置でシミュレーションにより算出した発光スペクトル図である。
- [図17]実施例13の発光装置でシミュレーションにより算出した色度域であ

る。

[図18]実施例14の発光装置でシミュレーションにより算出した発光スペクトル図である。

[図19]実施例14の発光装置でシミュレーションにより算出した色度域である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について実施形態や例示物を示して説明するが、本発明は以下の実施形態や例示物等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。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、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、「(Ca, Sr, Ba) Al₂O₄:Eu」という組成式は、「CaAl₂O₄:Eu」と、「SrAl₂O₄:Eu」と、「BaAl₂O₄:Eu」と、「Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu」と、「Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu」と、「Ca_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu」と、「Ca_{1-x-y}Sr_xBa_yAl₂O₄:Eu」(但し、式中、0<x<1、0<y<1、0<x+y<1である。)とを全て包括的に示しているものとする。

[0009] 本発明は、第一の実施態様である蛍光体、第二の実施態様である発光装置、第三の実施態様である照明装置、第四の実施態様である画像表示装置を含む。

[0010] <蛍光体について>

本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は、M元素、A元素、Al、Si、Nを含む単斜晶の結晶相を含む蛍光体であって、該結晶相の格子定数が、各々、a軸が、 $7.7 \text{ \AA} \leq a \leq 8.51 \text{ \AA}$ 、b軸が、 $8.64 \text{ \AA} \leq b \leq 9.5$

5 Å、c軸が、 $8.53 \text{ \AA} \leq c \leq 9.43 \text{ \AA}$ 、 β 角が、 $97.6^\circ \leq \beta \leq 115.6^\circ$ を満たす蛍光体である。但し、M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表す。

[0011] M元素は、ユーロピウム (E u)、マンガン (M n)、セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、サマリウム (S m)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルビウム (E r)、ツリウム (T m) 及びイッテルビウム (Y b) からなる群から選ばれる1種以上の元素を表す。Mは、少なくともE uを含むことが好ましく、E uであることがより好ましい。

[0012] さらに、E uは、その全部又は一部がC e、P r、S m、T b及びY bよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素で置換されていてもよく、発光量子効率の点でC eがより好ましい。

つまり、Mは、E u及び/又はC eであることが更に好ましく、より好ましくはE uである。

[0013] 付活元素全体に対するE uの割合は、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましく、90モル%以上が特に好ましい。

[0014] A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表す。アルカリ土類金属元素としては、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a) が好ましく、C a、S r、B aであることがさらに好ましく、C a及び/又はS rであることがより好ましく、S rであることが特に好ましい。これらの元素は、その他の2価の金属、例えば、亜鉛 (Z n) で一部置換されていてもよい。

これらの元素は希土類元素で一部置換されていてもよい。置換する希土類元素としてはランタン (L a)、イットリウム (Y)、ルテチウム (L u) が好ましく、ランタン (L a)、イットリウム (Y)、であることがより好ましく、ランタン (L a) であることが特に好ましい。

[0015] A lは、アルミニウムを表す。A lは、化学的に類似するその他の3価の

元素、例えば、ホウ素（B）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、スカンジウム（Sc）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ガドリニウム（Gd）、ルテチウム（Lu）などで一部置換されていてもよい。

[0016] Siは、ケイ素を表す。Siは、化学的に類似するその他の4価の元素、例えば、ゲルマニウム（Ge）、スズ（Sn）、チタニウム（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）などで一部置換されていてもよい。

[0017] 式（1）中、Nは、窒素元素を表す。Nは、一部その他の元素、例えば、酸素（O）、ハロゲン原子（フッ素（F）、塩素（Cl）、臭素（Br）、ヨウ素（I））等で置換されていてもよい。

[0018] 尚、酸素は、原料金属中の不純物として混入する場合、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に導入される場合などが考えられ、本実施態様の蛍光体においては不可避免的に混入してしまうものである。

また、ハロゲン原子が含まれる場合、原料金属中の不純物としての混入や、粉碎工程、窒化工程などの製造プロセス時に導入される場合などが考えられ、特に、フラックスとしてハロゲン化物を用いる場合、蛍光体中に含まれてしまう場合がある。

[0019] 本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は、上記の蛍光体の中でも、その結晶相が下記式〔1〕で表される組成を有することが好ましい。



（上記式〔1〕中、

M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

m、a、b、c、dは、各々独立に、下記式を満たす値である。

$$0 < m \leq 0.2$$

$$m + a = 1$$

$$0.8 \leq b \leq 1.2$$

$$3.2 \leq c \leq 4.8$$

$$5.6 \leq d \leq 8.4$$

- [0020] 式 [1] 中のM元素、A元素、Al、Si、Nにおける態様及び好ましい態様は、既出の通りである。
- [0021] mは、付活元素Mの含有量を表し、その範囲は、通常 $0 < m \leq 0.2$ であり、下限値は、好ましくは0.001、より好ましくは0.02、またその上限値は、好ましくは0.15、更に好ましくは0.1、特に好ましくは0.08である。
- [0022] aは、A元素の含有量を表す。
mとaの相互の関係は、通常、
 $m + a = 1$
を満たす。
- [0023] bは、Alの含有量を表し、その範囲は、通常 $0.8 \leq b \leq 1.2$ であり、下限値は、好ましくは0.9、また上限値は、好ましくは1.1である。
- [0024] cは、Siの含有量を表し、その範囲は、通常 $3.2 \leq c \leq 4.8$ であり、下限値は、好ましくは3.6、より好ましくは3.8、また上限値は、好ましくは4.4、より好ましくは4.2である。
- [0025] dは、Nの含有量を表し、その範囲は、通常 $5.6 \leq d \leq 8.4$ であり、下限値は好ましくは6、より好ましくは6.3、また上限値は、好ましくは8、より好ましくは7.7である。
- [0026] いずれの含有量も、上記した範囲であると、得られる蛍光体の発光特性、特に発光輝度が良好である点で好ましい。
- [0027] 本実施態様の蛍光体は、酸素が混入される場合であっても、結晶構造内のSi-Nが、Al-Oに一部置換されることによって、その結晶構造を維持することができる。即ち、上記範囲内であれば、結晶構造を保ったままであると考えられる。
- [0028] <蛍光体の物性について>
[発光色]
本実施態様の蛍光体の発光色は、化学組成等を調整することにより、波長300nm~500nmといった近紫外領域~青色領域の光で励起され、青

色、青緑色、緑色、黄緑色、黄色、橙色、赤色等、所望の発光色とすることができる。

[0029] [発光スペクトル]

本実施態様の蛍光体は、350nm以上、460nm以下の波長（特に、波長400nmもしくは450nm）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に、以下の特性を有することが好ましい。

本実施態様の蛍光体は、上述の発光スペクトルにおけるピーク波長が、通常500nm以上、好ましくは510nm以上、より好ましくは520nm以上である。また、通常560nm以下、好ましくは550nm以下、より好ましくは545nm以下である。

上記範囲内であると、得られる蛍光体において、良好な緑色を呈するため、好ましい。

[0030] [発光スペクトルの半値幅]

本実施態様の蛍光体は、上述の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅が、通常90nm以下、好ましくは80nm以下、より好ましくは70nm以下、また通常30nm以上、より好ましくは40nm以上である。

即ち、本実施態様における「半値幅の狭い蛍光体」とは、発光ピークの半値幅が90nm以下である蛍光体を意味するものである。

上記範囲内とすることで、液晶ディスプレイなどの画像表示装置に使用する場合には色純度を低下させずに画像表示装置の色再現範囲を広くすることができる。

[0031] なお、本実施態様の蛍光体を波長400nmの光で励起するには、例えば、Ga₂N系LEDを用いることができる。また、本実施態様の蛍光体の発光スペクトルの測定、並びにその発光ピーク波長、ピーク相対強度及びピーク半値幅の算出は、例えば、励起光源として150Wキセノンランプを、スペクトル測定装置としてマルチチャンネルCCD検出器C7041（浜松フォトリソクス社製）を備える蛍光測定装置（日本分光社製）を用いて行うことができる。

[0032] [温度特性（発光強度維持率）]

本実施態様の蛍光体は、温度特性にも優れる。具体的には、450nm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200℃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50%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%を超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よい。ただし100%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がある。

尚、上記温度特性を測定する場合は、常法に従えばよく、例えば、特開2008-138156号公報に記載の方法などが挙げられる。

[0033] [励起波長]

本実施態様の蛍光体は、通常300nm以上、好ましくは350nm以上、より好ましくは400nm以上、また、通常500nm以下、好ましくは480nm以下、より好ましくは460nm以下、特に好ましくは450nm以下の波長範囲に励起ピークを有する。即ち、近紫外から青色領域の光で励起される。

[0034] [CIE色度座標]

本実施態様の蛍光体におけるCIE色度座標のx値は、通常0.275以上、好ましくは0.300以上、より好ましくは0.320以上、さらに好ましくは0.340以上であり、通常0.425以下、好ましくは0.400以下、より好ましくは0.380以下、さらに好ましくは0.360以下である。

また、本実施態様の蛍光体のCIE色度座標のy値は、通常0.550以上、好ましくは0.575以上であり、通常0.675以下、好ましくは0.650以下、より好ましくは0.625以下である。

CIE色度座標が上記の範囲にあることで、青色LEDおよび別の黄色蛍

光体や赤色蛍光体組み合わせて使用する際に、演色性のよい発光色、好ましくは白色～電球色の発光を示す発光装置が得られる。

[0035] [量子効率]

本実施形態の蛍光体における外部量子効率 (η_e) は、通常40%以上、好ましくは45%以上、更に好ましくは50%以上、特に好ましくは55%以上である。外部量子効率は高いほど発光効率が高くなるため好ましい。

本実施形態の蛍光体における内部量子効率 (η_i) は、通常60%以上、好ましくは65%以上、さらに好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上、特に好ましくは80%以上である。内部量子効率は、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。このため内部量子効率が高いほど発光効率や発光強度が高くなるため好ましい。

[0036] [格子定数]

本実施態様の蛍光体の格子定数は、結晶を構成する元素の種類により変化するが、格子定数 a、b、c については、各々、下記の範囲である。

a 軸は、通常7.7 Å以上、8.51 Å以下の範囲であり、下限値は、好ましくは7.86 Å、より好ましくは8.02 Å、また上限値は、好ましくは8.35 Å、より好ましくは8.18 Åである。

b 軸は、通常8.64 Å以上、9.55 Å以下の範囲であり、下限値は、好ましくは8.82 Å、より好ましくは9 Å、また上限値は、好ましくは9.37 Å、より好ましくは9.18 Åである。

c 軸は、通常8.53 Å以上、9.43 Å以下の範囲であり、下限値は、好ましくは8.71 Å、より好ましくは8.89 Å、また上限値は、好ましくは9.25 Å、より好ましくは9.07 Åである。

[0037] また、c 軸に対する a 軸の割合 (a/c) は、好ましくは0.85以上、より好ましくは0.88以上、また好ましくは0.96以下、より好ましくは0.92以下である。

[0038] β 角は、97.6°以上、115.6°以下の範囲であり、下限値は、好ましくは99.6°、より好ましくは106.02°であり、上限値は、好

ましくは113.6°、より好ましくは112.16°である。

[0039] 尚、いずれの場合も、上記範囲内であると、本実施態様に係る蛍光体が、安定的に生成され、不純物相の生成が抑制されている為、得られる蛍光体の発光輝度が良好である。

[0040] [単位格子体積]

本実施態様の蛍光体における、格子定数から算出される単位格子体積 (V) は、好ましくは、 522.9 \AA^3 以上、より好ましくは 553.6 \AA^3 以上、更に好ましくは 612.0 \AA^3 以上、また、好ましくは 707.4 \AA^3 以下、より好ましくは 676.6 \AA^3 以下、更に好ましくは 645.9 \AA^3 以下である。

単位格子体積が大きすぎる、もしくは単位格子体積が小さすぎると骨格構造が不安定化して別の構造の不純物が副生するようになり、発光強度の低下や色純度の低下を招く傾向がある。

[0041] [結晶系と空間群]

本実施態様の蛍光体における空間群は、単結晶X線回折にて区別しうる範囲において統計的に考えた平均構造が上記の長さの繰り返し周期を示していれば特に限定されないが、「International Tables for Crystallography (Third, revised edition), Volume A SPACE-GROUP SYMMETRY」に基づく4番 ($P2_1$) に属するものであることが好ましい。

ここで、格子定数及び空間群は常法に従って求めることができる。格子定数であれば、X線回折及び中性子線回折の結果をリートベルト (Rietveld) 解析して求めることができ、空間群であれば、電子線回折により求めることができる。

尚、本実施態様に係る蛍光体における結晶系は、単斜晶である。

[0042] [粉末X線回折 (XRD) パターン]

本実施態様の蛍光体は、CuK α 線 (1.5418 \AA) を用いて測定された粉末X線回折パターンにおいて下記に示す領域1~5にピークを有する。

尚、領域4には少なくとも2つのピークを有する。また領域5にも少なくとも2つのピークを有し、そのうちの一つのピークは、粉末X線回折パターンにおいて最も高いピーク強度を有する。これを、最強ピーク強度： I_{max} と定義する。ここで、ピーク強度はバックグラウンド補正を行って得た値である。

領域1 $14.73^\circ \leq 2\theta \leq 15.77^\circ$

領域2 $19.37^\circ \leq 2\theta \leq 20.95^\circ$

領域3 $26.00^\circ \leq 2\theta \leq 28.25^\circ$

領域4 $28.26^\circ \leq 2\theta \leq 30.29^\circ$

領域5 $30.30^\circ \leq 2\theta \leq 33.21^\circ$

[0043] 本実施態様において、領域1～5にピークを有するとは、ピークトップが、領域1～5の範囲内にあることを意味する。本実施態様において、領域1～5を特定することの理由は、本実施態様の蛍光体に特徴的なピークを選択したに過ぎない。尚、本実施態様の蛍光体では、結晶の形状によっては測定時に配向してしまい、X線回折パターンで確認できるピーク、確認できなくなってしまうピークが生じることがある。本実施態様における領域1、2、5に現れるピークは、配向しても特徴的に確認しうるピークである。

[0044] 本実施態様の蛍光体としては、X線回折や中性子線回折といった回折法により同定される結晶構造において、結晶構造内に層の積み重ねの周期と順序に不整が生じる積層不整が生じるなどの不規則構造を内包し、局所的に構造の乱れた部分を含んでいてもよい。

この積層不整等の有無は単結晶構造解析において、X線回折パターン画像中におけるストリークの有無、もしくはTEM観察などにより確認することができる。このような局所的な不規則構造を有する場合、X線回折にて区別できる範囲内において統計的に考えた平均構造が周期的な繰り返しを示すこととなる。

構造内の局所的な不規則構造の有無は特に限定はされないが、構造内で局所的に不規則構造を有し、構造内での平均化が行われることが好ましい。こ

れは焼成時に生じる元素の揮発などによる組成ズレが、結晶構造内で局所的に不規則構造をとることで緩和、平均化されることにより、本実施態様の蛍光体の相純度が上がり、別の構造の副生も抑えられることから、発光強度が向上し、温度特性が良好になるためである。

[0045] 領域1に有するピークのうち少なくとも一つのピーク強度 (I_1) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_1/I_{max}) で、通常0.10以上、好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上、特に好ましくは0.25以上である。

領域2に有するピークのうち少なくとも一つのピーク強度 (I_2) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_2/I_{max}) で、通常0.10以上、好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上である。

領域3に有するピークのうち少なくとも一つのピーク強度 (I_3) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_3/I_{max}) で、通常0.05以上、好ましくは0.10以上、さらに好ましくは0.20以上、特に好ましくは0.30以上の強度である。

領域4に有するピークのうち少なくとも二つのピーク強度 (I_{4a} , I_{4b}) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_{4a}/I_{max}), (I_{4b}/I_{max}) で、いずれも、通常0.05以上、好ましくは0.10以上、さらに好ましくは0.15以上、さらに好ましくは0.20以上、さらに好ましくは0.30以上の強度である。

領域5に有するピークであって、最強ピーク強度 (I_{max}) を除いたうち、少なくとも一つのピーク強度 (I_5) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_5/I_{max}) で、通常0.35以上、好ましくは0.40以上、さらに好ましくは0.45以上である。

また本実施態様の蛍光体は、領域6 ($16.50^\circ \leq 2\theta \leq 19.00^\circ$) に有するピークのうち少なくとも一つのピーク強度 (I_6) は、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I_6/I_{max}) で、通常0.30以下、好ましくは0.20以下、さらに好ましくは0.10以下、特に好ましくは0.05

以下である。

[0046] <蛍光体の製造方法>

本実施態様の蛍光体を得るための、原料、蛍光体製造法等については以下の通りである。

本実施態様の蛍光体の製造方法は特に制限されないが、例えば、付活元素である元素Mの原料（以下適宜「M源」という。）、元素Aの原料（以下適宜「A源」という。）、及び、元素A Iの原料（以下適宜「A I源」という。）、元素S iの原料（以下適宜「S i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。

また、以下では例えば、元素E uの原料を「E u源」、元素S mの原料を「S m源」などということがある。

[0047] [蛍光体原料]

本実施態様の蛍光体の製造に使用される蛍光体原料（即ち、M源、A源、A I源及びS i源）としては、M元素、A元素、A I及びS i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、稼酸塩、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、複合酸窒化物への反応性や、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。

[0048] (M源)

M源のうち、E u源の具体例としては、E u₂O₃、E u₂(SO₄)₃、E u₂(C₂O₄)₃・10H₂O、E uCl₂、E uCl₃、E u(NO₃)₃・6H₂O、E uN、E uNH等が挙げられる。中でもE u₂O₃、E uN等が好ましく、特に好ましくはE uNである。

また、S m源、T m源、Y b源等のその他の付活元素の原料の具体例としては、E u源の具体例として挙げた各化合物において、E uをそれぞれS m、T m、Y b等に置き換えた化合物が挙げられる。

[0049] (A源)

A源のうち、Sr源の具体例としては、SrO、Sr(OH)₂・8H₂O、SrCO₃、Sr(NO₃)₂、SrSO₄、Sr(C₂O₄)・H₂O、Sr(OCOCH₃)₂・0.5H₂O、SrCl₂、Sr₃N₂、SrNH等が挙げられる。中でも、SrO、SrCO₃、Sr₂N、Sr₃N₂が好ましく、Sr₂N、Sr₃N₂が特に好ましい。また、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。

また、Ba源、Ca源、Mg源などのその他のアルカリ土類金属元素の原料の具体例としては、上記Sr源の具体例として挙げた各化合物において、Srを例えば、Ba、Ca、Mg等に置き換えた化合物が挙げられる。

[0050] (Al源)

Al源の具体例としては、AlN、Al₂O₃、Al(OH)₃、AlOOH、Al(NO₃)₃等が挙げられる。中でも、AlN、Al₂O₃が好ましく、AlNが特に好ましい。また、AlN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。

その他の3価の元素の原料の具体例としては、上記Al源の具体例として挙げた各化合物において、AlをB、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、Lu等に置き換えた化合物が挙げられる。なお、Al源は、単体のAlを用いてもよい。

[0051] (Si源)

Si源の具体例としては、SiO₂又はSi₃N₄を用いるのが好ましい。また、SiO₂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、SiO₂、H₄SiO₄、Si(OCOCH₃)₄等が挙げられる。また、Si₃N₄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、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。

その他の4価の元素の原料の具体例としては、上記Si源の具体例として挙げた各化合物において、SiをそれぞれGe、Ti、Zr、Hf等に置き換えた化合物が挙げられる。なお、Si源は、単体のSiを用いてもよい。

[0052] なお、上述したM源、A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。

[0053] [混合工程]

目的組成が得られるように蛍光体原料を秤量し、ボールミル等を用いて十分混合したのち、ルツボに充填し、所定温度、雰囲気下で焼成し、焼成物を粉砕、洗浄することにより、本実施態様の蛍光体を得ることができる。

[0054] 上記混合手法としては、特に限定はされず、乾式混合法や湿式混合法のいずれであってもよい。

乾式混合法としては、例えば、ボールミルなどが挙げられる。

湿式混合法としては、例えば、前述の蛍光体原料に水等の溶媒又は分散媒を加え、乳鉢と乳棒、を用いて混合し、溶液又はスラリーの状態とした上で、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる方法である。

[0055] [焼成工程]

得られた混合物を、各蛍光体原料と反応性の低い材料からなるルツボ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、本実施態様の効果を損なわない限り特に制限はないが、例えば、窒化ホウ素などの坩堝が挙げられる。

[0056] 焼成温度は、圧力など、その他の条件によっても異なるが、通常1800℃以上、2200℃以下の温度範囲で焼成を行なうことができる。焼成工程における最高到達温度としては、通常1800℃以上、好ましくは1900℃以上、また、通常2200℃以下、好ましくは2150℃以下、より好ましくは2100℃以下である。

焼成温度が高すぎると窒素が飛んで母体結晶に欠陥を生成し着色する傾向にあり、低すぎると固相反応の進行が遅くなる傾向にあり、目的相を主相として得にくくなる場合がある。

[0057] 焼成温度等によっても異なるが、通常0.2MPa以上、好ましくは0.4MPa以上であり、また、通常200MPa以下、好ましくは190MPa以下である。構成している元素、特にアルカリ土類金属元素の揮発を抑え

、欠陥が生じるのを抑える場合は0.8 MPa以上が好ましく、さらに10 MPa以上が好ましく、さらに50 MPa以上が好ましく、さらに100 MPa以上が好ましく、特に150 MPa以上が好ましい。また、吸収効率の高い蛍光体を得たい場合は190 MPa以下が好ましく、さらに50 MPa以下が好ましく、さらに10 MPa以下が好ましく、特に1.0 MPa以下が好ましい。

[0058] 焼成工程における圧力が10 MPa以下で焼成する場合は焼成時の最高到達温度は、通常1800℃以上、好ましくは1900℃以上、より好ましく2000℃以上であり、また、通常2200℃以下、好ましくは2150℃以下、より好ましくは2100℃以下である。

焼成温度が1800℃未満であると固相反応が進まないため不純物相もしくは未反応相のみが出現し、目的相を主相として得にくくなる場合がある。

[0059] また、ごくわずかに目的の結晶相が得られたとしても、結晶内では発光中心となる元素、特にEu元素の拡散がされず量子効率を低下させる可能性がある。また、焼成温度が高すぎると目的の蛍光体結晶を構成する元素が揮発しやすくなり、格子欠陥を形成、もしくは分解し別の相が不純物として生じてしまう可能性が高い。

[0060] 焼成工程における昇温速度は、通常2℃/分以上、好ましくは5℃/分以上、より好ましくは10℃/分以上であり、また、通常30℃/分以下、好ましくは25℃/分以下である。昇温速度がこの範囲を下回ると、焼成時間が長くなる可能性がある。また、昇温速度がこの範囲を上回ると、焼成装置、容器等が破損する場合がある。

[0061] 焼成工程における焼成雰囲気は、本実施態様の蛍光体を得られる限り任意であるが、窒素含有雰囲気とすることが好ましい。具体的には、窒素雰囲気、水素含有窒素雰囲気等が挙げられ、中でも窒素雰囲気が好ましい。なお、焼成雰囲気の酸素含有量は、通常10 ppm以下、好ましくは5 ppm以下にするとよい。

[0062] 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10分間以

上、好ましくは30分間以上、また、通常72時間以下、好ましくは12時間以下である。焼成時間が短すぎると粒生成と粒成長を促すことができないため、特性のよい蛍光体を得ることができず、焼成時間が長すぎると構成している元素の揮発が促されるため、原子欠損により結晶構造内に欠陥が誘発され特性のよい蛍光体を得ることができない場合がある。

[0063] なお、焼成工程は、必要に応じて、複数回繰り返し行なってもよい。その際は、一回目の焼成と、二回目の焼成とで、焼成条件を同一にしてもよいし、異なるものにしてもよい。

[0064] 蛍光体生成時に原子が均一に拡散し、内部量子効率の高い蛍光体を焼成する場合や数 μm の大きな粒子を得る場合は、繰り返し焼成が有効となる。この場合の第一の焼成工程の最高到達温度は第二の焼成工程での最高温度よりも低いことが好ましい。

[0065] [後処理工程]

得られた焼成物を解砕、粉碎及び／又は分級操作を組み合わせることで所定のサイズの粉末にする。ここでは、 D_{50} が約30 μm 以下になるように処理するとよい。

具体的な処理の例としては、合成物を目開き45 μm 程度の篩分級処理し、篩を通過した粉末を次工程に回す方法、或いは合成物をボールミルや振動ミル、ジェットミル等の一般的な粉碎機を使用して所定の粒度に粉碎する方法が挙げられる。後者の方法において、過度の粉碎は、光を散乱しやすい微粒子を生成するだけでなく、粒子表面に結晶欠陥を生成し、発光効率の低下を引き起こす可能性がある。

[0066] また、必要に応じて、蛍光体（焼成物）を洗浄する工程を設けてもよい。洗浄工程後は、蛍光体を付着水分がなくなるまで乾燥させて、使用に供する。さらに、必要に応じて、凝集をほぐすために分散・分級処理を行ってもよい。

尚、本実施態様の蛍光体は、あらかじめ構成金属元素を合金化して、それを窒化して形成する、所謂、合金法で形成してもよい。

[0067] <蛍光体含有組成物>

本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は、液体媒体と混合して用いることもできる。特に、本発明の第一の実施態様に係る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。本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、本発明の一実施態様として、適宜、「本発明の一実施態様に係る蛍光体含有組成物」などと呼ぶものとする。

[0068] [蛍光体]

本実施態様の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の第一の実施態様に係る蛍光体の種類に制限は無く、上述したのものから任意に選択することができる。また、本実施態様の蛍光体含有組成物に含有させる本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は、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。更に、本実施態様の蛍光体含有組成物には、本実施態様の効果を著しく損なわない限り、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体以外の蛍光体を含有させてもよい。

[0069] [液体媒体]

本実施態様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、本発明の第一の実施態様に係る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、任意の無機系材料及び／又は有機系材料が使用でき、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドシリコーン樹脂などが挙げられる。

[0070] [液体媒体及び蛍光体の含有率]

本実施態様の蛍光体含有組成物中の蛍光体及び液体媒体の含有率は、本実施態様の効果を著しく損なわない限り任意であるが、液体媒体については、本実施態様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。

[0071] [その他の成分]

なお、本実施態様の蛍光体含有組成物には、本実施態様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よい。また、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。

[0072] <発光装置>

本発明の第二の実施態様は、第1の発光体（励起光源）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の発光体とを含む発光装置であって、該第2の発光体は本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を含有する。ここで、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は、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。

[0073] 本発明の第一の実施態様に係る蛍光体としては、例えば、励起光源からの光の照射下において、青色ないし緑色領域の蛍光を発する蛍光体を使用する。具体的には、発光装置を構成する場合、本発明の第一の実施態様における青色ないし緑色蛍光体としては、500nm以上560nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

[0074] 尚、励起源については、420nm未満の波長範囲に発光ピークを有するものを用いてもよい。

以下、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体が、500nm以上560nm以下の波長範囲に発光ピークを有し、且つ第一の発光体が350nm以上460nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものを用いる場合の、発光装置の態様について記載するが、本実施態様はこれらに限定されるものではない。

[0075] 上記の場合、本実施態様の発光装置は、例えば、次の態様とすることができる。

即ち、第1の発光体として、350nm以上460nm以下の波長範囲に発光ピークを有するものを用い、第2の発光体の第1の蛍光体として、500nm以上560nm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（本発明の第一の実施態様に係る蛍光体）を用い、第2の発光体の第2の蛍光体として、580nm以上680nm以下の波長範囲に発光ピークを有する蛍光体（赤色蛍光体）を用いる態様とすることができる。

[0076]（赤色蛍光体）

上記の態様における赤色蛍光体としては、例えば、下記の蛍光体が好適に用いられる。

Mn付活フッ化物蛍光体としては、例えば、 $K_2(Si, Ti)F_6:Mn$ 、 $K_2Si_{1-x}Na_xAl_xF_6:Mn$ ($0 < x < 1$)（まとめてKSF蛍光体）、

硫化物蛍光体としては、例えば、 $(Sr, Ca)S:Eu$ （CAS蛍光体）、 $La_2O_2S:Eu$ （LOS蛍光体）、

ガーネット系蛍光体としては、例えば、 $(Y, Lu, Gd, Tb)_3Mg_2AlSi_2O_{12}:Ce$ 、

ナノ粒子としては、例えば、CdSe、

窒化物または酸窒化物蛍光体としては、例えば、 $(Sr, Ca)AlSiN_3:Eu$ （S/CASN蛍光体）、 $(CaAlSiN_3)_{1-x} \cdot (SiO_2N_2)_x:Eu$ （CASON蛍光体）、 $(La, Ca)_3(Al, Si)_6N_{11}:Eu$ （LSN蛍光体）、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5(N, O)_8:Eu$ （258蛍光体）、 $(Sr, Ca)Al_{1+x}Si_{4-x}O_xN_{7-x}:Eu$ （1147蛍光体）、 $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu$ （Mは、Ca、Srなど）（ α サイアロン蛍光体）、 $Li(Sr, Ba)Al_3N_4:Eu$ （上記のxは、いずれも $0 < x < 1$ ）

などが挙げられる。

赤色蛍光体としては上記の中でもKSF蛍光体やS/CASN蛍光体であることが好ましい。

[0077]（黄色蛍光体）

上記の態様において、必要に応じて、550～580nmの範囲に発光ピークを有する蛍光体（黄色蛍光体）を用いてもよい。

黄色蛍光体としては、例えば、下記の蛍光体が好適に用いられる。

ガーネット系蛍光体としては、例えば、 $(Y, Gd, Lu, Tb, La)_3(AI, Ga)_5O_{12} : (Ce, Eu, Nd)$ 、

オルソシリケートとしては、例えば、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : (Eu, Ce)$ 、

(酸)窒化物蛍光体としては、例えば、 $(Ba, Ca, Mg)Si_2O_2N_2 : Eu$ (SION系蛍光体)、 $(Li, Ca)_2(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : (Ce, Eu)$ (α -サイアロン蛍光体)、 $(Ca, Sr)AlSi_4(O, N)_7 : (Ce, Eu)$ (1147蛍光体)、 $(La, Ca, Y)_3(AI, Si)_6N_{11} : Ce$ (LSN蛍光体)

などが挙げられる。

尚、上記蛍光体においては、ガーネット系蛍光体が好ましく、中でも、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ で表されるYAG系蛍光体が最も好ましい。

[0078] (緑色蛍光体)

上記の態様において緑色蛍光体としては、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体以外の蛍光体を含んでいてもよく、例えば、下記の蛍光体が好適に用いられる。

ガーネット系蛍光体としては、例えば、 $(Y, Gd, Lu, Tb, La)_3(AI, Ga)_5O_{12} : (Ce, Eu, Nd)$ 、 $Ca_3(Sc, Mg)_2Si_3O_{12} : (Ce, Eu)$ (CSMS蛍光体)、

シリケート系蛍光体としては、例えば、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_3SiO_{10} : (Eu, Ce)$ 、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4 : (Ce, Eu)$ (BSS蛍光体)、

酸化物蛍光体としては、例えば、 $(Ca, Sr, Ba, Mg)(Sc, Zn)_2O_4 : (Ce, Eu)$ (CASO蛍光体)、

(酸)窒化物蛍光体としては、例えば、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)Si_2O_2N_2 : (Eu, Ce)$ 、 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} : (Eu, Ce)$ (β -サイアロン蛍光体) ($0 < z \leq 1$)、 $(Ba, Sr, Ca, Mg, La)_3(S$

$i, Al)_6O_{12}N_2 : (Eu, Ce)$ (BSON蛍光体)、
アルミネート蛍光体としては、例えば、 $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2Al_{10}O_{17} : (Eu, Mn)$ (GBAM系蛍光体)
などが挙げられる。

[0079] [発光装置の構成]

本実施態様の発光装置は、第1の発光体（励起光源）を有し、且つ、第2の発光体として少なくとも本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を使用している他は、その構成は制限されず、公知の装置構成を任意にとることが可能である。

装置構成及び発光装置の実施形態としては、例えば、特開2007-291352号公報に記載のものが挙げられる。

その他、発光装置の形態としては、砲弾型、カップ型、チップオンボード、リモートフォスファー等が挙げられる。

[0080] <発光装置の用途>

本発明の第二の実施態様に係る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。

[0081] [照明装置]

本発明の第三の実施態様は、本発明の第二の実施態様に係る発光装置を光源として備えることを特徴とする照明装置である。

本発明の第二の実施態様に係る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、保持ケースの底面に多数の発光装置を並べた面発光照明装置等を挙げることができる。

本発明の第三の実施態様に係る照明装置は、その発光色の平均演色評価数Raが通常60以上、好ましくは65以上、より好ましくは70以上、特に好ましくは75以上である。

R a が上述の範囲内にあることで、演色性がよい発光装置が得られる。

また、本発明の第三の実施態様に係る照明装置は、その発光色の特殊演色評価数 R 9 が通常マイナス 10 以上、好ましくはマイナス 5 以上、さらに好ましくは 0 以上、特に好ましくは 5 以上である。

特殊演色評価数 R 9 が上述の範囲であることで、演色性のよい照明装置が得られる。

[0082] [画像表示装置]

本発明の第四の実施態様は、本発明の第二の実施態様に係る発光装置を光源として備えることを特徴とする画像表示装置である。

本発明の第二の実施態様に係る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、上記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。

実施例

[0083] 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逸脱しない限り、下記の実施例に限定されるものではない。

[0084] <測定方法>

[発光特性]

試料を銅製試料ホルダーに詰め、蛍光分光光度計 F P - 6 5 0 0 (J A S C O 社製) を用いて励起発光スペクトルと発光スペクトルを測定した。なお、測定時には、受光側分光器のスリット幅を 1 n m に設定して測定を行った。また、発光ピーク波長 (以下、「ピーク波長」と称することがある。) と発光ピークの半値幅は、得られた発光スペクトルから読み取った。

[色度座標]

x、y 表色系 (C I E 1 9 3 1 表色系) の色度座標は、上述の方法で得

られた発光スペクトルの360nm～800nm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として算出した。

[0085] [EPMAによる元素分析]

本発明の第一の実施態様で得られた蛍光体の組成を調べるために下記の元素分析を実施した。走査型電子顕微鏡(SEM)による観察にて結晶を数個選び出したのち、電子プローブマイクロアナライザー(波長分散型X線分析装置:EPMA)JXA-8200(JEOL社製)を用いて各元素の分析を実施した。

[EDXによる元素分析]

得られた蛍光体の組成を調べるために下記の元素分析を実施した。構成される金属元素(Sr, Ca, La, Ba, Si, Al, Eu)の分析にはエネルギー分散型X線分光法を用いた。具体的にはSEM観察にて実施例の結晶を数個選び出し、堀場製作所製エネルギー分散型X線分析装置EMAX ENERGY(EMAX x-act 検出器仕様)を用いて分析した。

[0086] [粉末X線回折測定]

粉末X線回折は、粉末X線回折装置D2 PHASER(BRUKER社製)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=30KV, 10mA

走査範囲 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$

読み込み幅=0.025°

[0087] [透過法による粉末X線回折]

透過法による粉末X線回折は、イメージングプレートとギニエカメラを備えた粉末X線回折装置(HUBER社製)にて精密測定した。測定の際にはキャピラリーに試料を詰め、キャピラリーを回転させて測定を実施した。測定条件は以下の通りである。

CuK α 管球使用

X線出力=40KV, 30mA

走査範囲 $2\theta = 4^\circ \sim 100^\circ$

読み込み幅=0.005°

[0088] [結晶構造解析]

単結晶粒子のX線回折データをイメージングプレートとグラフィトモノクロメータを備えMo K α をX線源とする単結晶X線回折装置 (Rigaku, R-Axis Rapid-II) で測定した。データの収集と格子定数の精密化にはPROCESS-AUTOを、X線形状吸収補正にはNUMABSを使用した。F²のデータについてSHELXL-97を用いて結晶構造パラメータの精密化を行った。また、結晶構造の描画にはVESTAを用いた。

[0089] [TOF-SIMS元素分析]

SEM観察にて選び出した結晶について、下記の条件で飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) を実施して、ホウ素の含有の有無を確認した。

(Machine)

TOF.SIMS5 (ION-ToF GmbH)

(Polarity mode)

Positive, Negative

(Primary Ion)

Species: Bi₁⁺, Energy: 25kV, Current: 1.25pA, Field of view: 120×120 μ m²

(Sputter Ion)

Species: O₂⁺ (Positive), Cs⁺ (Negative) Energy: 2kV

Current: 360.0nA (Positive), 135.0nA

(Negative) Crater Size: 450×450 μ m²

(Cycle time)

80 μ s

(Scan)

1024

[0090] <蛍光体の製造>

(実施例1)

蛍光体原料として、 Sr_3N_2 (セラック社製) EuN (セラック社製)、 Si_3N_4 (宇部興産社製)、 AlN (トクヤマ社製) を用いて、次のとおり蛍光体を調製した。

上記原料を、下記表1に示す各重量となるように電子天秤で秤量し、アルミナ乳鉢に入れ、均一になるまで粉砕及び混合した。さらに、この混合粉末に Mg_3N_2 (セラック社製) を0.43g加えて、さらに粉砕、混合を実施した。これらの操作は、Arガスで満たしたグローブボックス中で行った。

[0091] [表1]

表1

	原料混合量(g)			
	Sr_3N_2	EuN	AlN	Si_3N_4
実施例1	0.95	0.03	0.41	1.17

[0092] 得られた原料混合粉末から約0.5gを秤量し、窒化ホウ素製坩堝にそのまま充填した。この坩堝を、真空加圧焼成炉(島津メクテム社製)内に置いた。次いで、 8×10^{-3} Pa以下まで減圧した後、室温から800℃まで真空加熱した。800℃に達したところで、その温度で維持して炉内圧力が0.85MPaになるまで窒素ガスを5分間導入した。窒素ガスの導入後、炉内圧力を0.85MPaに保持しながら、さらに、1600℃まで昇温し、1時間保持した。さらに、2050℃まで加熱し、2050℃に達したところで4時間維持した。焼成後1200℃まで冷却し、次いで放冷した。得られた生成物から緑色結晶のみを拾い出し実施例1の蛍光体を得た。

[0093] 実施例1の蛍光体について、粉末X線回折測定を行って得られたX線回折

パターンを図1に示した。実施例1の蛍光体のXRDパターンは、PDFにはなく、新規の蛍光体であることが確認された。

[0094] また、実施例1の蛍光体について、SEM観察をした結果を図2に示す。また、構成する元素とその比率を調べるため元素分析（EPMA測定）を実施した。組成分析の定性的結果を図3に、また定量結果（平均値）を下記表2に示した。

[0095] [表2]

表2

	N	Al	Si	Sr	Eu
測定結果※	51.83	8.05	32.37	7.54	0.22
m+a=1の時の換算値	6.68	1.04	4.17	0.97	0.03

※上記の「測定結果」における値の単位は、「atomic%」である。

[0096] 表2に示す通り、実施例1の蛍光体において、Mg及び酸素の混入は、検出限界以下であることが確認された。

また実施例1の蛍光体についてTOF-SIMS分析を行ったところ、ホウ素（B）の含有は確認されなかった。

以上の結果をもとに、(Sr, Eu) : Al : Si : Nの比率を1 : 1 : 4 : 7として単結晶構造解析を実施した。

この得られた単結晶について単結晶構造解析を実施し、下記の通り格子定数、空間群、各原子の座標を決定した。

[0097] [結晶構造解析]

実施例1の単結晶X線回折により得られた基本反射より、単純格子（P格子 $a=8.1031(5) \text{ \AA}$ 、 $b=9.0936(7) \text{ \AA}$ 、 $c=8.9797(5) \text{ \AA}$ 、 $\beta=111.6221(17)^\circ$ ）と指数づけできた。尚、括弧内の数字は標準偏差を表す。また、得られた基本反射の反射点について消滅則に基づき検討した結果、今回の結晶を用いて結晶構造モデルを得ることができた空間群は $P2_1$ であった。

これらの解析結果を表3に纏めた。

[0098]

[表3]

表3

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	V (Å ³)
8.1031(5)	9.0936(7)	8.9797(5)	90	111.6221(17)	90	615.12(7)

[0099] また、組成分析の結果より、Si / Al のサイトを 0.8 / 0.2 の割合と仮定し今回の原子座標とした。また、Eu は結晶構造内において Sr サイトを一部置換しているものと推測される。得られた原子座標の結果を表4に示した。尚、括弧内の数字は標準偏差を表す。

[0100]

[表4]

表4

原子サイト	占有率	座標		
		x	y	z
Sr1/Eu1	0.97/0.03	0.24065(14)	0.79597(10)	0.03398(14)
Sr2/Eu2	0.97/0.03	0.76799(14)	0.33149(11)	0.46540(13)
Al1/Si1	0.2/0.8	0.1216(4)	0.1670(4)	0.3735(4)
Al2/Si2	0.2/0.8	0.1324(4)	0.1604(4)	0.7113(4)
Al3/Si3	0.2/0.8	0.1367(4)	0.4543(4)	0.8763(4)
Al4/Si4	0.2/0.8	0.1356(4)	0.1547(4)	0.0477(4)
Al5/Si5	0.2/0.8	0.1454(4)	0.4579(4)	0.2149(4)
Al6/Si6	0.2/0.8	0.1495(4)	0.4656(4)	0.5511(5)
Al7/Si7	0.2/0.8	0.4395(5)	0.0017(4)	0.3385(5)
Al8/Si8	0.2/0.8	0.4829(5)	0.1581(4)	0.6387(5)
Al9/Si9	0.2/0.8	0.4878(5)	0.4806(4)	0.1417(5)
Al10/Si10	0.2/0.8	0.5577(5)	0.1355(4)	0.1621(5)
N1	1.0	0.0185(11)	0.1019(9)	0.1713(11)
N2	1.0	0.0207(10)	0.1014(9)	0.5077(11)
N3	1.0	0.0366(11)	0.0892(9)	0.8462(11)
N4	1.0	0.1047(11)	0.3560(9)	0.6987(10)
N5	1.0	0.1156(11)	0.3504(10)	0.0373(10)
N6	1.0	0.1241(11)	0.3626(10)	0.3823(11)
N7	1.0	0.3426(12)	0.0950(13)	0.4465(14)
N8	1.0	0.3484(14)	0.0705(14)	0.1387(15)
N9	1.0	0.3587(14)	0.1210(12)	0.7632(14)
N10	1.0	0.3656(14)	0.5251(13)	0.2639(15)
N11	1.0	0.5910(13)	0.3222(13)	0.6520(13)
N12	1.0	0.5868(14)	0.3192(13)	0.1555(14)
N13	1.0	0.6493(13)	0.0351(14)	0.0450(15)
N14	1.0	0.6512(14)	0.0616(14)	0.3646(14)

[0101] さらに、構造解析して得られた座標を基にX線回折パターンをシミュレーションし、組成分析結果と電子密度から算出される組成割合を鑑みて、実施例1で得られた蛍光体の化学組成を $Sr_{0.97}Eu_{0.03}AlSi_4N_7$ と決定した。

[0102] 実施例1の蛍光体の単結晶を構造解析することで得られた格子定数を初期値とし、図1のXRDパターンから粉末状にした実施例1の蛍光体の格子定数を精密化した結果を表5に示す。単結晶X線回折により得られた格子定数とほぼ一致する値が得られ、結晶ごとのバラつきは少ないことが確認された。

[0103] [表5]

表5

a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	V(Å ³)
8.099	9.093	8.981	90	111.61	90	614.93

[0104] 更に、実施例1の蛍光体について、透過法により測定した粉末X線回折パターンと単結晶構造解析により決定した結晶構造についてシミュレーションして得られたパターンを比較したものを図4に示した。

[0105] 測定の際、選択配向の影響を抑えるため、キャピラリーに実施例1の蛍光体を詰め、測定の際にはキャピラリーを回転させて測定を実施した。この測定結果より、単結晶構造解析で決定した結晶構造は、実施例1の蛍光体であることが確認できた。また、反射法で測定した図4のパターンと比較すると一部、ピークの強度比が変化しており、結晶由来の選択配向の影響が示唆された。

[0106] 実施例1の蛍光体の励起・発光スペクトルの測定結果を図5に示した。励起スペクトルは、540nmの発光をモニターし、発光スペクトルは450nmで励起したときの測定結果である。

実施例1の蛍光体は、発光ピーク波長541nm、半値幅66nmの発光スペクトルを示し、緑色の発光を示すことが確認できた。また、460nmにピークを持ち300nmから480nmまでの幅広い波長範囲において励起可能であることを示す励起スペクトルを示した。

[0107] (比較例1)

蛍光体原料として、Sr₃N₂ (セラック社製)、EuN (セラック社製)、Si₃N₄ (宇部興産社製)、AlN (トクヤマ社製)、Al₂O₃ (レアメ

タリック社製)を用いて、次のとおり蛍光体を調製した。

上記原料を、表6に示す各仕込み組成と各重量となるように電子天秤で秤量し、アルミナ乳鉢に入れ、均一になるまで粉碎及び混合した。これらの操作は、N₂ガスで満たしたグローブボックス中で行った。

[0108] [表6]

表 6

	原料混合量(g)				
	Sr ₃ N ₂	EuN	AlN	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃
比較例1	1.85	0.18	0.50	4.07	0.40

[0109] 得られた原料混合粉末から約1.5gを秤量し、窒化ホウ素製坩堝にそのまま充填した。この坩堝を、真空加圧焼成炉内に置いた。次いで、 8×10^{-3} Pa以下まで減圧した後、室温から800℃まで真空加熱した。800℃に達したところで、その温度で維持して炉内圧力が0.85 MPaになるまで高純度窒素ガス(99.9995%)を5分間導入した。高純度窒素ガスの導入後、炉内圧力を0.85 MPaに保持しながら、さらに、昇温速度20℃/分で1600℃まで昇温し、2時間保持した。さらに、1850℃まで加熱し、1850℃に達したところで6時間維持した。焼成後1200℃まで冷却し、次いで放冷した。その後、生成物を解砕し、 $(Sr_{0.97}Eu_{0.03})_5Si_{21}Al_5O_2N_{35}$ で表される比較例1の蛍光体を得た。

[0110] [温度特性の測定結果]

実施例1で得られた蛍光体、並びに比較例1で得られた蛍光体に関する温度特性を測定した。450nmの波長の光を照射した場合の発光スペクトルにおいて、25℃での発光ピーク強度値に対する各温度における相対強度(%)を図6及び下記表7に示した。

[0111]

[表7]

表 7

	相対強度(%)				
	25℃	60℃	100℃	160℃	200℃
実施例1	100.0	93.3	84.7	70.5	58.2
比較例1	100.0	90.9	78.9	54.8	40.7

[0112] 図6及び表7に示すが如く、実施例1の蛍光体の方が、比較例1で得られた蛍光体よりも、温度特性がよく、特に高温にした時の輝度の維持率が高いことが確認された。

より具体的には、表7に示すが如く、実施例1の蛍光体は、従来の蛍光体と比較して、200℃など、LEDで用いられた場合に達する温度域において、20ポイント近くも、温度特性が向上するという、極めて顕著な効果を有するものである。

[0113] [実施例2～4]

実施例1において、原料の各重量を下記表8に示すように変更したこと及び Mg_3N_2 の添加量を0.43gから0.22gに変更した他は、実施例1と同様にして合成して実施例2～4の蛍光体を得た。

[0114] [表8]

表 8

	原料混合量(g)				
	Sr_3N_2	Ca_3N_2	EuN	AlN	Si_3N_4
実施例2	0.472	0.002	0.017	0.206	0.586
実施例3	0.456	0.012	0.017	0.207	0.590
実施例4	0.435	0.025	0.017	0.209	0.595

[0115] 実施例2～4の蛍光体をXRDで測定した。このうち実施例2および4の蛍光体についてXRDで測定した結果を図7に示す。実施例2～4の蛍光体は実施例1の蛍光体と同一の結晶構造を有する相が得られていることが確認できた。

また実施例 2、4 の蛍光体の粉末 XRD パターンより、実施例 1 と同一の結晶構造を有する相について各格子定数、単位格子体積を精密化した結果を表 9 に示す。

[0116] [表9]

表9

	単位格子体積	格子定数					
	V[10 ⁶ pm ³]	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α°	β°	γ°
実施例2	614.63	8.100	9.092	8.978	90	111.63	90
実施例4	614.43	8.098	9.092	8.978	90	111.65	90

[0117] また、表 10 に実施例 4 の蛍光体について XRD 測定での領域 1～5 における最も強いピークのピーク強度 (I) (但し、領域 3 においては最強ピーク強度 (I_{max}) を除く。) の、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I/I_{max}) を纏めた。尚、領域 4 においては、二つのピーク強度 I_{4a} と I_{4b} について、それぞれ最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比を記載した。

[0118] [表10]

表10

	実施例2	実施例4
領域 1 (I ₁ /I _{max})	0.880	0.615
領域 2 (I ₂ /I _{max})	0.454	0.386
領域 3 (I ₃ /I _{max})	0.467	0.431
領域 4 (I ₄ /I _{max})	0.411	0.394
	0.572	0.519
領域 5 (I ₅ /I _{max})	0.668	0.646

[0119] さらに実施例 2～4 の蛍光体を EPMA で測定した Sr : Ca : Al : Si の原子比及び、Ca の置換量を表 11 に示す。

[0120]

[表11]

表11

	比率		測定値				
	Ca 濃度(%) (Ca/Ca+Eu+Sr)	(Si+Al)/ (Ca+Sr+Eu)	Al	Si	Ca	Sr	Eu
実施例2	2.2%	4.81	0.97	3.83	0.02	0.95	0.02
実施例3	5.7%	5.05	1.02	4.03	0.06	0.92	0.03
実施例4	7.0%	4.90	0.96	3.94	0.07	0.90	0.03

[0121] 表9～11に示すが如く、実施例2～4の蛍光体は実施例1の蛍光体と同一の結晶相が得られた。このことから、実施例1と同一の結晶構造を有し、構造内のSrの一部をCaに置き換えた蛍光体を得たことが確認された。

更に実施例2～4の蛍光体を400nmの光で励起した時の発光スペクトルを測定した。実施例2～4の蛍光体の発光スペクトルを図8に、発光ピーク波長、半値幅、色度について表12に纏めた。表12に示すが如く、Srの一部をCaで置換することで発光色の調整が可能であることがわかる。

[0122] [表12]

表12

	発光ピーク波長 (nm)	CIE x	CIE y	半値幅 (nm)
実施例2	539	0.351	0.615	64
実施例3	538	0.347	0.600	68
実施例4	541	0.359	0.610	65

[0123] [実施例5、6]

実施例1において、原料および原料の各重量を下記表13に示すように変更したこと及び「2080℃で維持」を「2000℃で維持」に変更したこと、Mg₃N₂の添加量を0.43gから0.22gに変更した他は、実施例1と同様にして合成して実施例5、6の蛍光体を得た。

[0124]

[表13]

表13

	原料混合量(g)				
	Sr ₃ N ₂	Ba ₃ N ₂	EuN	AlN	Si ₃ N ₄
実施例5	0.470	0.007	0.017	0.205	0.585
実施例6	0.449	0.036	0.017	0.204	0.581

[0125] 実施例5および6の蛍光体をXRDで測定した。このうち実施例5の蛍光体についてXRDで測定した結果を図9に示す。実施例5の蛍光体は実施例1の蛍光体と同一の結晶構造を有する相が得られていることが確認できた。

また実施例5の蛍光体の粉末XRDパターンより、実施例1と同一の結晶構造を有する相について各格子定数、単位格子体積を精密化した結果を表14に示す。

[0126] [表14]

表14

	単位格子体積	格子定数					
	V[10 ⁶ pm ³]	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α°	β°	γ°
実施例5	615.34	8.103	9.095	8.981	90	111.62	90

[0127] また、表15に実施例5の蛍光体についてXRD測定での領域1～5における最も強いピークのピーク強度(I) (但し、領域3においては最強ピーク強度(I_{max})を除く。)の、最強ピーク強度(I_{max})に対する比(I/I_{max})を纏めた。尚、領域4においては、二つのピーク強度I_{4a}とI_{4b}について、それぞれ最強ピーク強度(I_{max})に対する比を記載した。

[0128]

[表15]

表15

	実施例5
領域 1 (I_1/I_{max})	0.905
領域 2 (I_2/I_{max})	0.499
領域 3 (I_3/I_{max})	0.458
領域 4 (I_4/I_{max})	0.408
	0.573
領域 5 (I_5/I_{max})	0.693

[0129] さらに実施例5、6の蛍光体をEDXで測定したSr:Ba:Al:Siの原子比及び、Baの置換量を表16に示す。

[0130] [表16]

表16

	比率		測定値				
	Ba 濃度(%) (Ba/Ba+Eu+Sr)	(Si+Al)/ (Ba+Sr+Eu)	Al	Si	Sr	Ba	Eu
実施例5	1.5%	5.38	7.36	32.26	7.00	0.11	0.26
実施例6	1.9%	5.30	8.66	40.48	8.77	0.18	0.33

[0131] 表14～16に示すが如く、実施例5および6の蛍光体は実施例1と同一の結晶相が得られた。このことから、実施例1の蛍光体と同一の結晶構造を有し、構造内のSrの一部をBaに置き換えた蛍光体を得たことが確認された。

更に実施例5および6の蛍光体を400nmの光で励起した時の発光スペクトルを測定した。実施例5の蛍光体の発光スペクトルを図10に、発光ピーク波長、半値幅、色度について表17に纏めた。表17に示すが如く、Srの一部Baに置換することで発光色の調整が可能であることがわかる。

[0132]

[表17]

表17

	発光ピーク波長 (nm)	CIE x	CIE y	半値幅 (nm)
実施例5	539	0.358	0.611	64

[0133] [実施例7、8]

実施例1において、原料および原料の各重量を下記表18に示すように変更したこと及び「2080℃で維持」を「2000℃で維持」に変更したこと、 Mg_3N_2 の添加量を0.43gから0.22gに変更した他は、実施例1と同様にして合成して実施例7および8の蛍光体を得た。

[0134] [表18]

表18

	原料混合量(g)				
	Sr_3N_2	LaN	EuN	AlN	Si_3N_4
実施例7	0.470	0.008	0.017	0.205	0.585
実施例8	0.448	0.037	0.017	0.203	0.580

[0135] 実施例7および8の蛍光体をXRDで測定した。このうち実施例7の蛍光体についてXRDで測定した結果を図11に示す。実施例7および8の蛍光体は実施例1の蛍光体と同一の結晶構造を有する相が得られていることが確認できた。

また実施例7の蛍光体の粉末XRDパターンより、実施例1と同一の結晶構造を有する相について各格子定数、単位格子体積を精密化した結果を表19に示す。

[0136] [表19]

表19

	単位格子体積	格子定数					
	V[10 ⁶ pm ³]	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α°	β°	γ°
実施例7	614.91	8.090	9.092	8.984	90	111.48	90

[0137] また、表20に実施例7の蛍光体についてXRD測定での領域1～5における最も強いピークのピーク強度 (I) (但し、領域3においては最強ピーク強度 (I_{max}) を除く。) の、最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比 (I/I_{max}) を纏めた。尚、領域4においては、二つのピーク強度 I_{4a} と I_{4b} について、それぞれ最強ピーク強度 (I_{max}) に対する比を記載した。

[0138] [表20]

表20

	実施例7
領域1 (I_1/I_{max})	0.954
領域2 (I_2/I_{max})	0.424
領域3 (I_3/I_{max})	0.341
領域4 (I_4/I_{max})	0.351
	0.361
領域5 (I_5/I_{max})	0.723

[0139] さらに実施例7および8の蛍光体をEPMAで測定したSr:La:Al:Siの原子比及び、Laの置換量を表21に示す。

[0140] [表21]

表21

	比率		測定値				
	La 濃度 (%) (La/La+Eu+Sr)	(Si+Al)/ (La+Sr+Eu)	Al	Si	Sr	La	Eu
実施例7	1.3%	5.13	0.98	4.15	0.93	0.01	0.06
実施例8	3.5%	5.15	0.97	4.18	0.91	0.03	0.05

[0141] 表19～21に示すが如く、実施例7および8の蛍光体は実施例1と同一の結晶相が得られた。このことから、実施例1と同一の結晶構造を有し、構造内のSrの一部をLaに置き換えた蛍光体を得ることができたことが確認された。

更に実施例7および8の蛍光体を400nmの光で励起した時の発光スペクトルを測定した。実施例7および8の蛍光体の発光スペクトルを図12に、発光ピーク波長、半値幅、色度について表22に纏めた。表22に示すが

如く、S rの一部L aに置換することで発光色の調整が可能であることがわかる。

[0142] [表22]

表22

	発光ピーク波長 (nm)	CIE x	CIE y	半値幅 (nm)
実施例7	539	0.374	0.598	64
実施例8	540	0.353	0.603	70

[0143] <発光装置の製造>

[実施例9]

先ず蛍光体含有組成物の調製を行った。

ジメチル系シリコーン樹脂とフュームドシリカと実施例1で得た蛍光体とを、攪拌脱泡装置にて混合して、蛍光体含有組成物を調製した。なお、各部材の量比は後述の発光装置が示す発光スペクトルの色度がCIE y = 0.100~0.150となるように調整した。

[0144] 次いで上記で調製した蛍光体含有組成物を用いて発光装置を製造した。

手動ピペットを用いて、上述で得られた蛍光体含有組成物を35mm角InGaN系青色LEDを実装した5050サイズ(5mm角)セラミックパッケージに注液した。その後、この発光装置を100℃で1時間保持し、次いで150℃で5時間保持することにより蛍光体含有組成物を硬化させて発光装置を得た。得られた発光装置について以下に記載の点灯試験により耐久性の評価を行った。

[0145] [点灯試験]

発光装置に350mAの電流を通電し、積分球を備えた分光測定装置で発光スペクトルを測定した。

次いで、85℃設定の恒温槽内で発光装置を駆動電流150mAで連続通電し、通電開始から20時間、100時間、500時間、1000時間の各時点において恒温槽から発光装置を取り出し、時刻0の場合と同様にして発

光スペクトルを測定した。

それぞれの経過時間後に得られた発光スペクトルより算出された色度座標 y と時刻 0 の色度座標 y との差 (Δy) で、実施例 1 の蛍光体の耐久性を評価した。

この結果を表 23 に示した。

[0146] [表23]

表23

	蛍光体	Δy				
		20 時間	100 時間	200 時間	500 時間	1000 時間
実施例9	実施例1	-0.001	-0.00125	-0.00115	-0.0015	-0.00125

[0147] 表 23 に示すが如く、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を用いた発光装置は Δy が非常に小さい。すなわち、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を用いた発光装置は耐久性に優れている。

[0148] <発光装置に関するシミュレーション>

上述の実施例 1 の蛍光体と SCASN 蛍光体 BR102/Q (三菱化学社製)、および青色 LED (発光ピーク波長 451 nm) とを組み合わせ、色温度 3000 K、4000 K、5000 K の発光装置を作製したものと白色 LED スペクトルをシミュレーションした。

[0149] 具体的には青色 LED の実測データと、実施例および上記の蛍光体の波長 450 nm 励起における実測の発光スペクトルより励起光源のスペクトルを差し引いた発光スペクトルをそれぞれ用意した。青色 LED の強度と各蛍光体の発光ピーク強度について発光装置が色温度 3000 K、4000 K、5000 K を示すよう任意の比で掛けたスペクトルを足し合わせ、一つの発光スペクトルとして計算されたものを白色スペクトルとして導出した。

[0150] 各光学特性評価項目の計算方法は、以下の通りとした。

(i) JIS Z8724:1997 (標題:色の測定方法—光源色—) に基づき、CIE 1931 色度図上の x y 色度座標を計算した。

(ii) 上記 (i) の結果を基に、CIE 1960 UCS 色度図上の u v 色度座標に変換した後、JIS Z8725:1999 (標題:光源の分

布温度及び色温度・相関色温度の測定方法)に基づき相関色温度(ケルビン)および Duv を計算した。

(iii) JIS Z 8726:1990(標題:光源の演色性評価方法)に基づき、白色スペクトルより、演色評価数(R_a , $R_1 \sim R_{15}$)を計算した。

[0151] [実施例10]

実施例10の発光装置の白色LEDスペクトルは色温度3000Kを示すよう各蛍光体の発光スペクトル強度を調整することにより得られたものである。実施例10の発光装置の白色LEDスペクトルを図13に示した。 R_a は78を示した。また、455nm励起で励起した実施例1の蛍光体の吸収効率を85%、内部量子効率を89%、 $D50$ を15.4 μm と仮定したときの実施例10の発光装置の発光効率は181.2 lm/Wであった。

これらシミュレーションした結果を表24にまとめた。

[0152] [実施例11]

実施例11の発光装置の白色LEDスペクトルは色温度4000Kを示すよう各蛍光体の発光スペクトル強度を調整することにより得られたものである。実施例11の発光装置の白色LEDスペクトルを図14に示す。 R_a は76を示した。また、455nm励起で励起した実施例1の蛍光体の吸収効率を85%、内部量子効率を89%、 $D50$ を15.4 μm と仮定したときの実施例11の発光装置の発光効率は192.6 lm/Wであった。

これらシミュレーションした結果を表24にまとめた。

[0153] [実施例12]

実施例12の発光装置の白色LEDスペクトルは色温度5000Kを示すよう各蛍光体の発光スペクトル強度を調整することにより得られたものである。実施例12の発光装置の白色LEDスペクトルを図15に示す。 R_a は75を示した。また、455nm励起で励起した実施例1の蛍光体の吸収効率を85%、内部量子効率を89%、 $D50$ を15.4 μm と仮定したときの実施例12の発光装置の発光効率は196.1 lm/Wであった。

これらシミュレーションした結果を表 2 4 にまとめた。

[0154] [表24]

表24

発光装置	実施例10	実施例11	実施例12
x	0.437	0.380	0.345
y	0.404	0.377	0.352
Ra	78	76	75
R1	77	76	75
R2	84	81	79
R3	88	81	78
R4	76	76	75
R5	74	73	73
R6	76	71	68
R7	85	86	86
R8	61	67	69
R9	5	7	6
R10	59	51	46
R11	71	70	69
R12	46	37	33
R13	78	77	76
R14	92	89	87
R15	72	73	74
Luminous Efficacy (lm/W)	181.2	192.6	196.1

[0155] 表 2 4 に示すが如く、本発明の蛍光体を含む発光装置は、演色性が高く、発光効率が高いことがシミュレーション結果により示された。

[実施例 1 3]

上述の実施例 1 の蛍光体と CASN 蛍光体 BR101/J (三菱化学社製) および、青色 LED (発光ピーク波長 450 nm) とを組み合わせた発光装置を作製したのとして白色 LED スペクトルをシミュレーションした。導出したスペクトルを図 1 6 に示した。色度は $CIE_x = 0.262$ $CIE_y = 0.219$ であった。また、実施例 1 3 の発光装置の色度域を図 1 7 に示した。

図 1 7 に示すが如く、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を用いた発光

装置は、色度域が広いいため例えば画像表示装置などに好適である。

[実施例 14]

上述の実施例 1 の蛍光体と、K S F 蛍光体 B R 3 0 1 / C (三菱化学社製) および、青色 L E D (発光ピーク波長 4 5 0 n m) とを組み合わせた発光装置について白色 L E D スペクトルをシミュレーションした。導出した白色 L E D スペクトルを図 1 8 に示した。発光装置の色度は $C I E x = 0.260$ $C I E y = 0.216$ であった。また、実施例 1 4 の発光装置の色度域を図 1 9 に示した。

図 1 9 に示すが如く、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を用いた発光装置は、色度域が広いいため例えば画像表示装置などに好適である。

[0156] 以上より、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体は色再現性のよい鮮やかな発光装置を提供するだけでなく、通常では使用温度が高くなり発光強度が低下してしまう領域においてもより発光強度の高い発光装置を提供することが可能となる。

即ち、本発明の第一の実施態様に係る蛍光体を含む発光装置、並びに該発光装置を含む照明装置及び液晶表示装置は、高品質である。

[0157] 本発明を詳細に、また特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2014年11月12日出願の日本特許出願(特願2014-230149)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] M元素、A元素、Al、Si、Nを含む単斜晶の結晶相を含む蛍光体であって、

該結晶相の格子定数が、各々、

a軸が、 $7.7 \text{ \AA} \leq a \leq 8.51 \text{ \AA}$ 、

b軸が、 $8.64 \text{ \AA} \leq b \leq 9.55 \text{ \AA}$ 、

c軸が、 $8.53 \text{ \AA} \leq c \leq 9.43 \text{ \AA}$ 、

β 角が、 $97.6^\circ \leq \beta \leq 115.6^\circ$

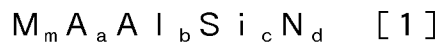
を満たすことを特徴とする、蛍光体。

(但し、

M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表す。)

[請求項2] 前記結晶相が、下記式 [1] で表される組成を有することを特徴とする、請求項1に記載の蛍光体。



(上記式 [1] 中、

M元素は、付活元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

A元素は、アルカリ土類金属元素から選ばれる1種以上の元素を表し、

m、a、b、c、dは、各々独立に、下記式を満たす値である。

$$0 < m \leq 0.2$$

$$m + a = 1$$

$$0.8 \leq b \leq 1.2$$

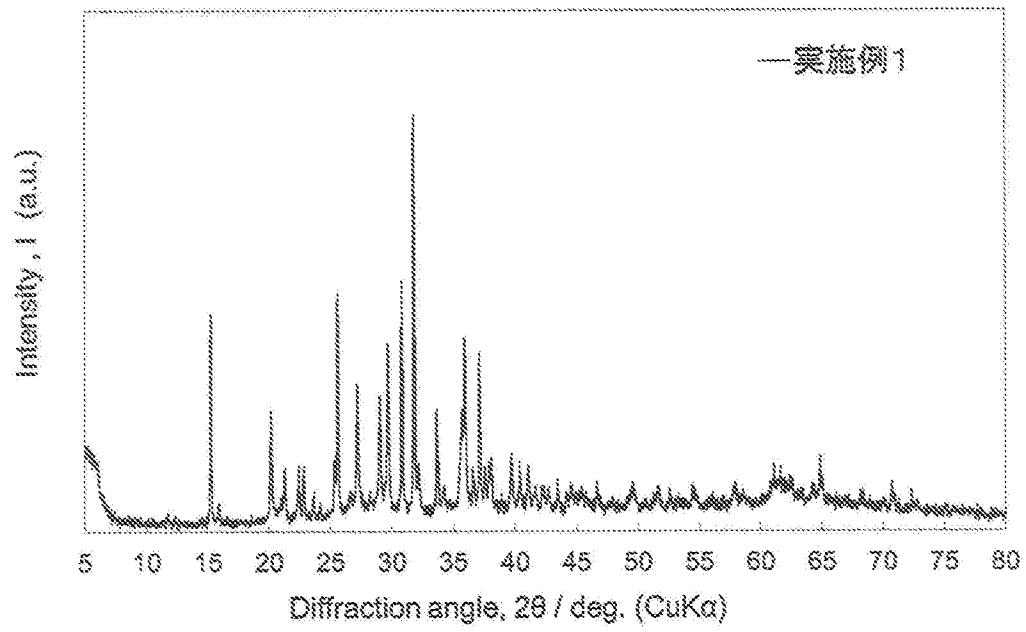
$$3.2 \leq c \leq 4.8$$

$$5.6 \leq d \leq 8.4$$

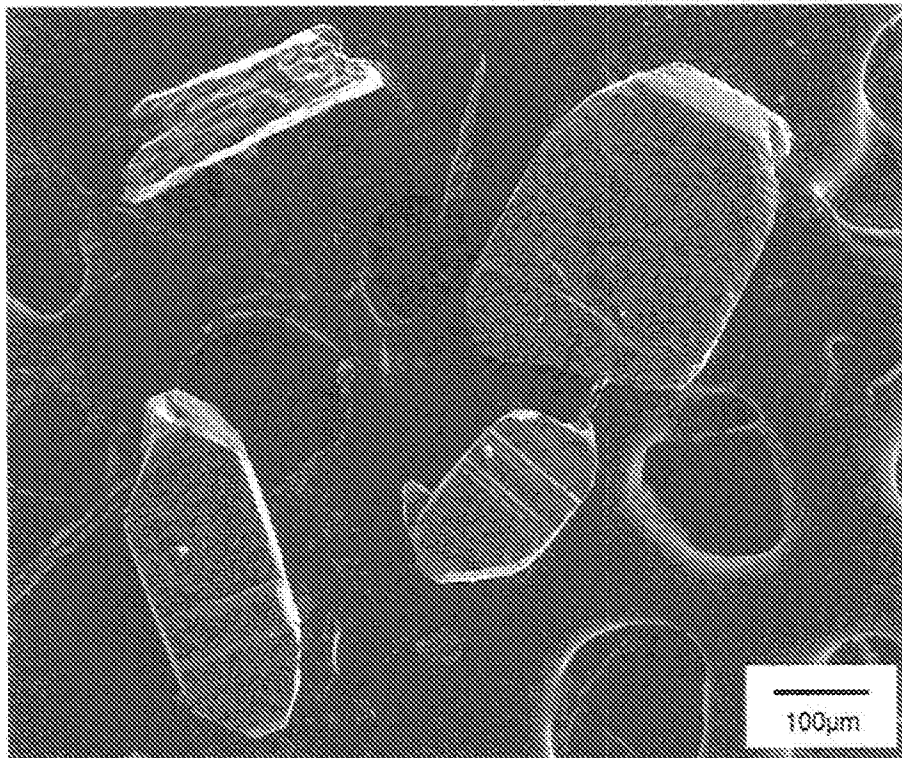
[請求項3] A元素が、Ca及び/又はSrを含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の蛍光体。

- [請求項4] M元素が、Euを含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の蛍光体。
- [請求項5] 350nm以上、460nm以下の波長を有する励起光を照射することにより、500nm以上、560nm以下の範囲に発光ピーク波長を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の蛍光体。
- [請求項6] 第1の発光体と、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、該第2の発光体が請求項1～5のいずれか一項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7] 請求項6に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする照明装置。
- [請求項8] 請求項6に記載の発光装置を光源として備えることを特徴とする画像表示装置。

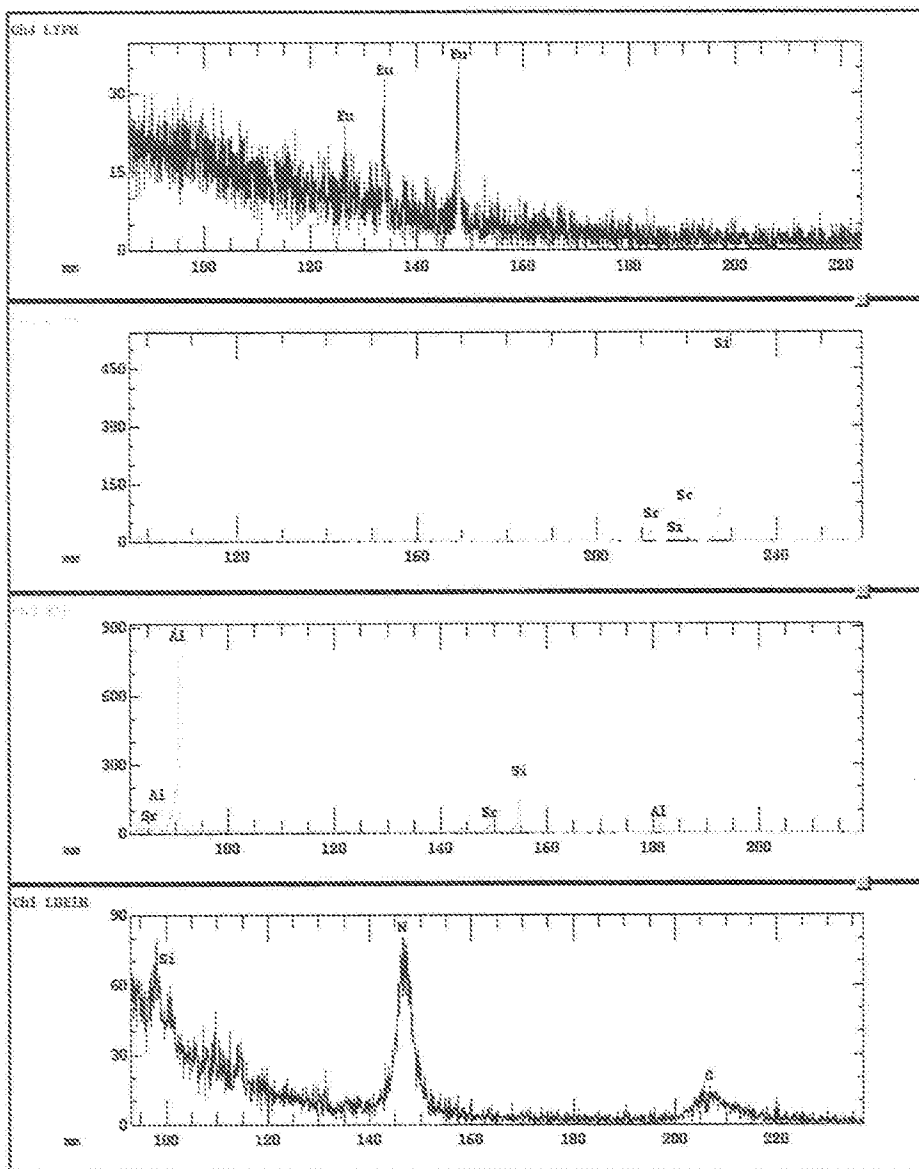
[図1]



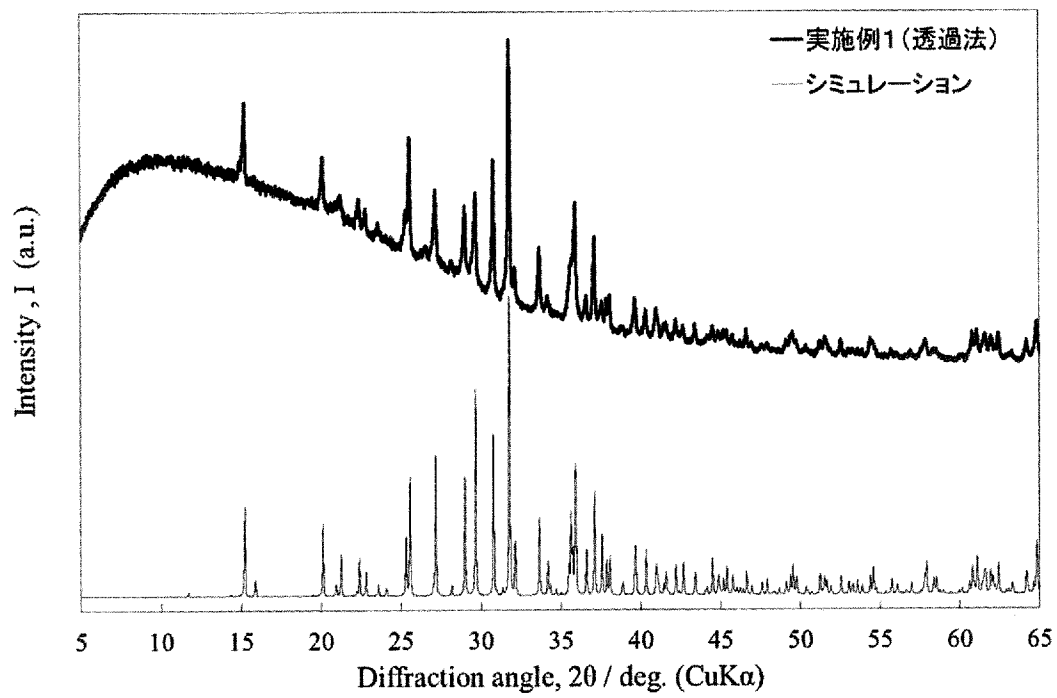
[図2]



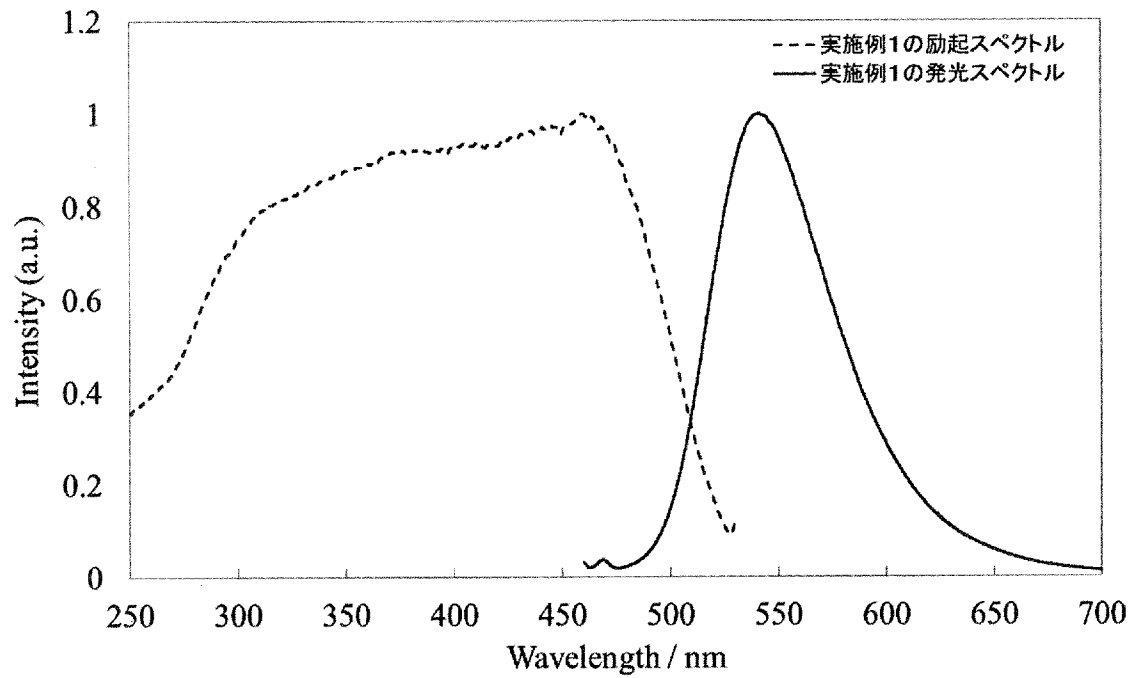
[図3]



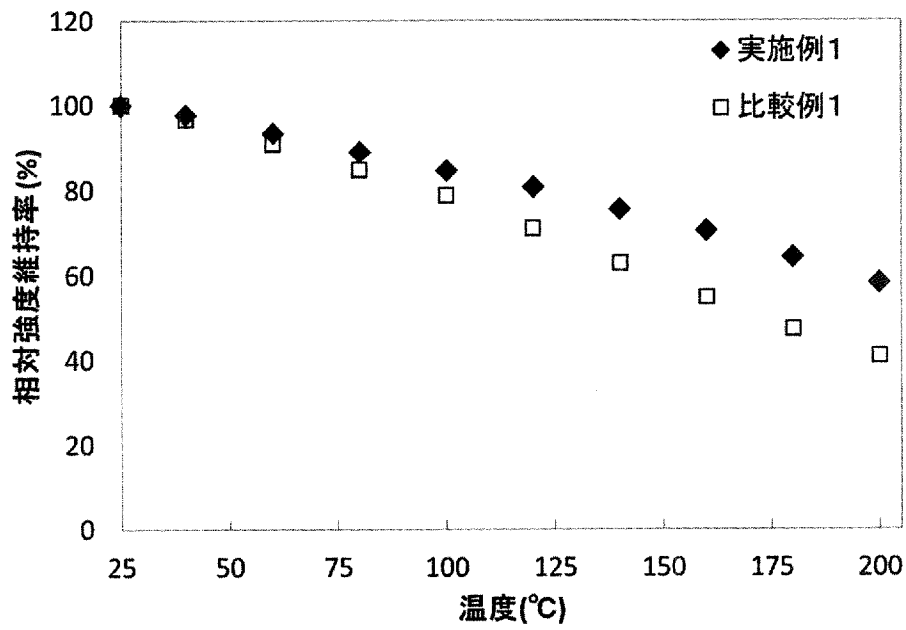
[図4]



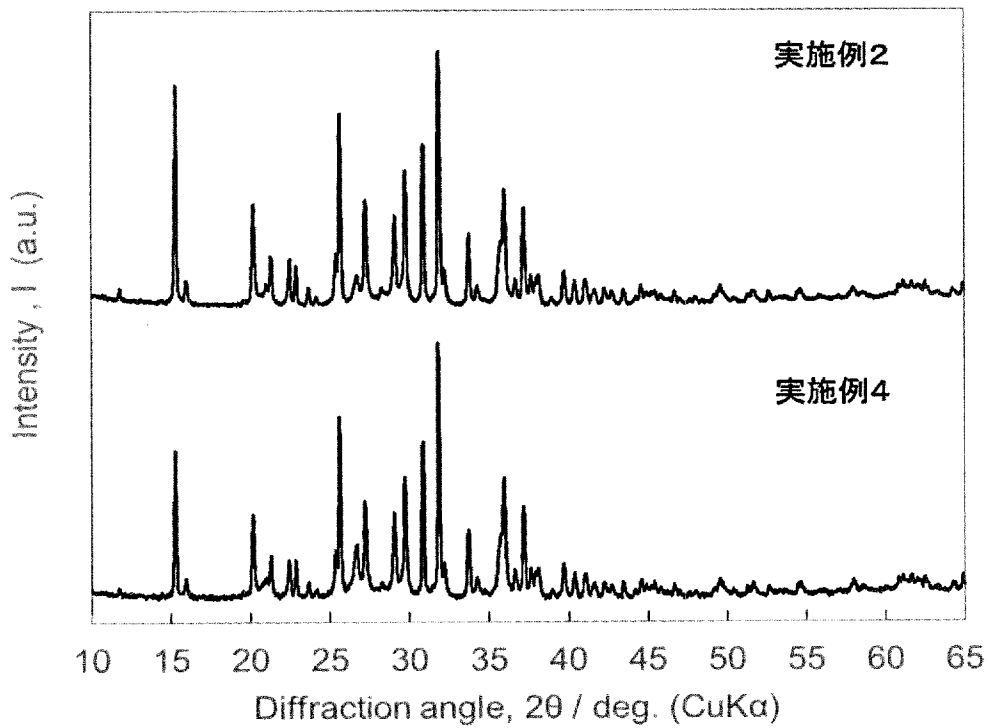
[図5]



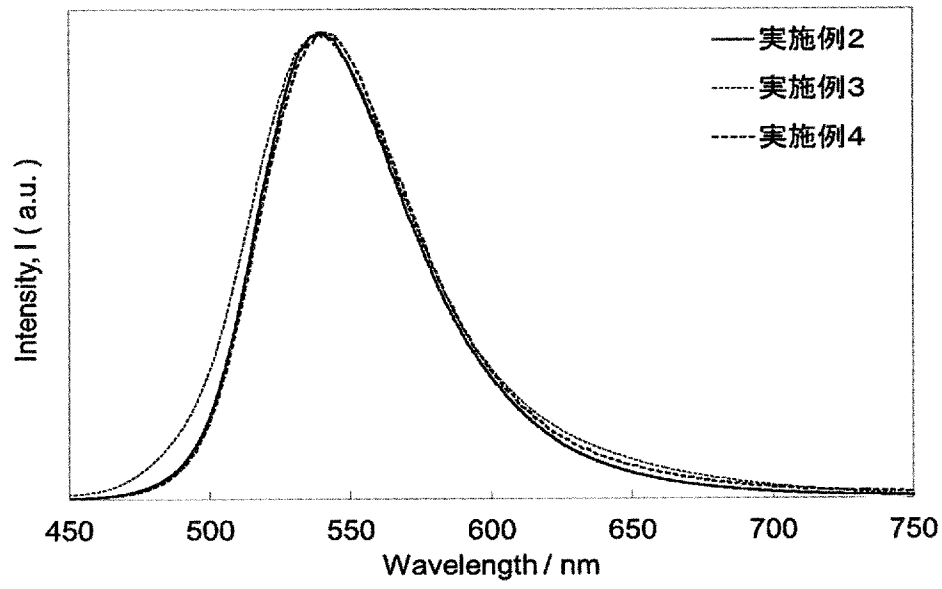
[図6]



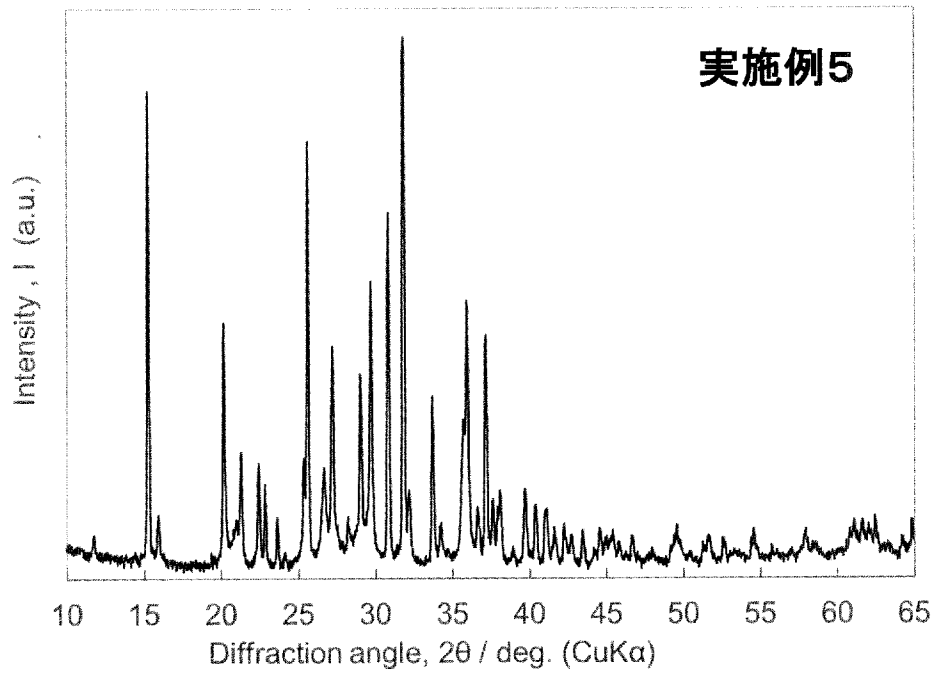
[図7]



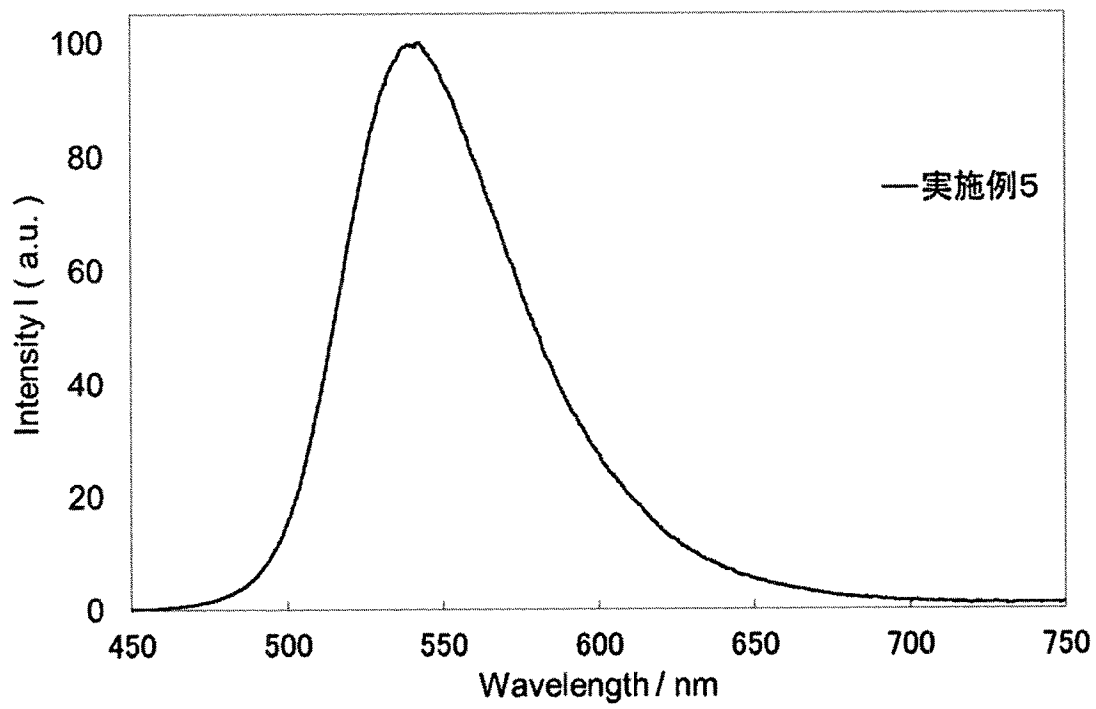
[図8]



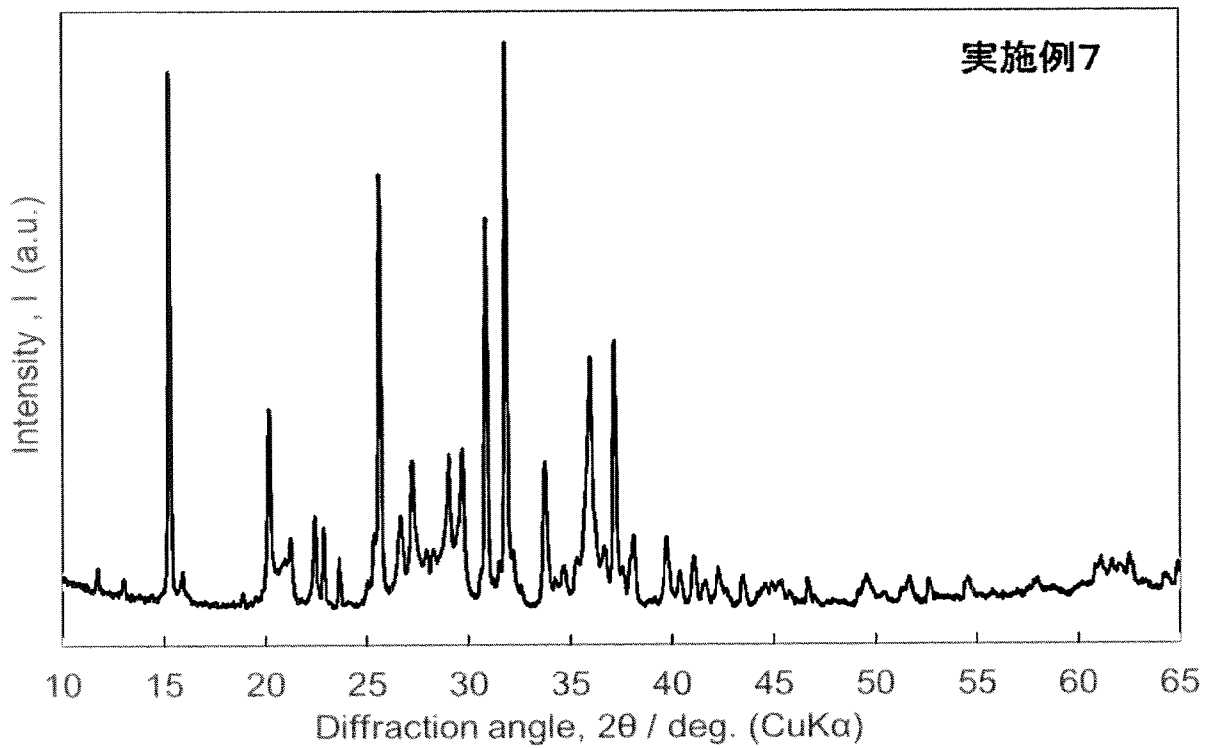
[図9]



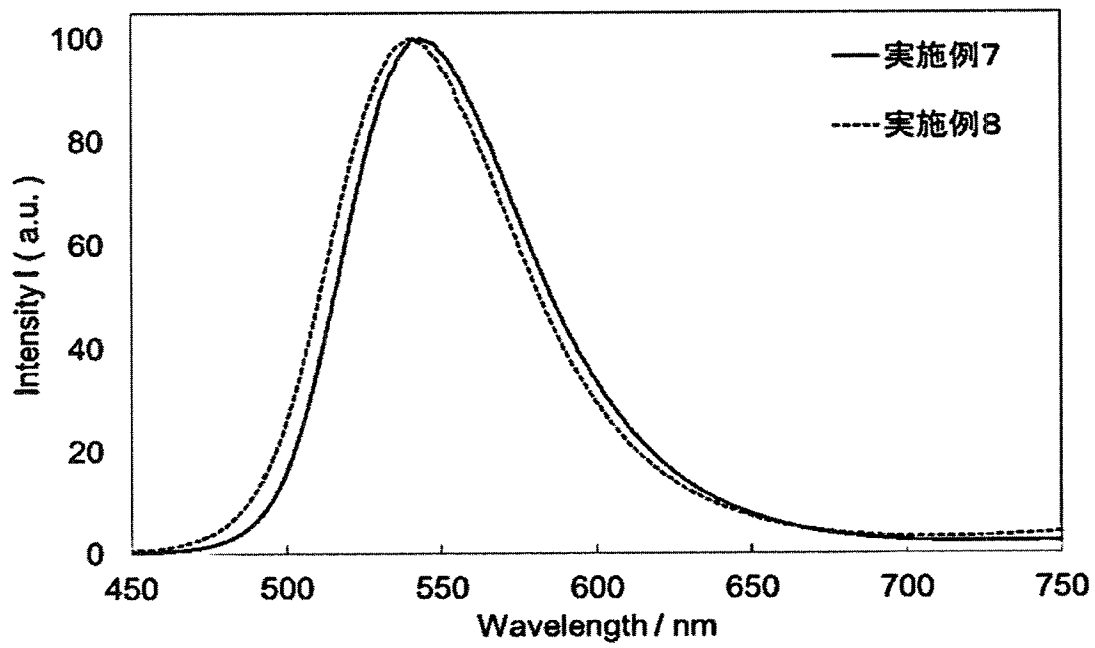
[図10]



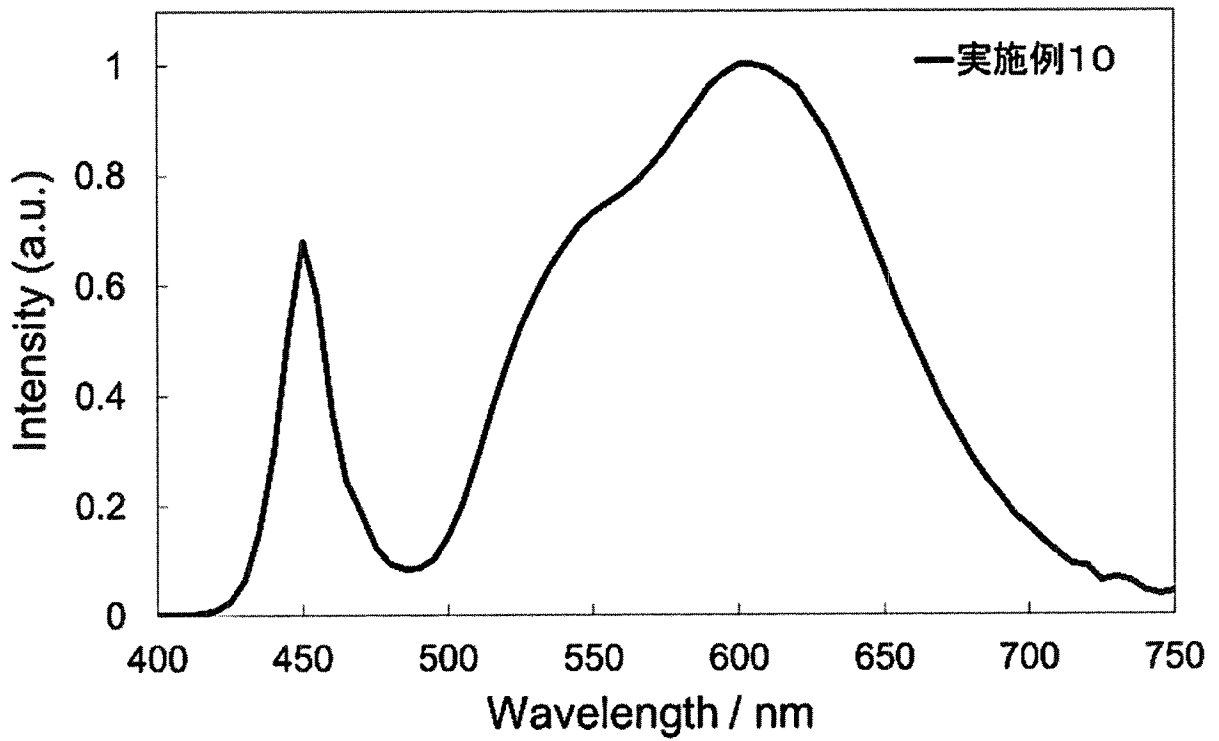
[図11]



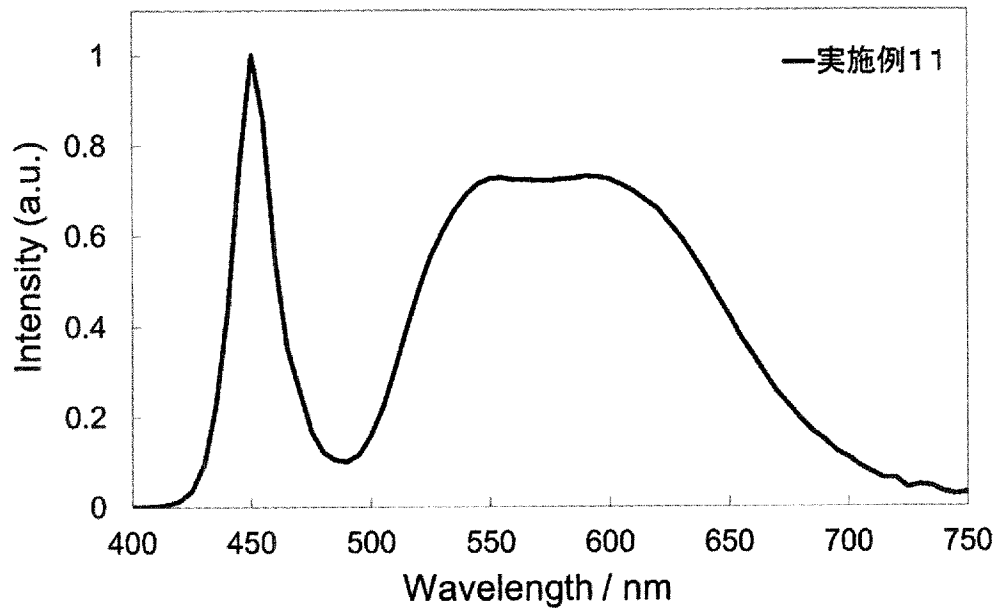
[圖12]



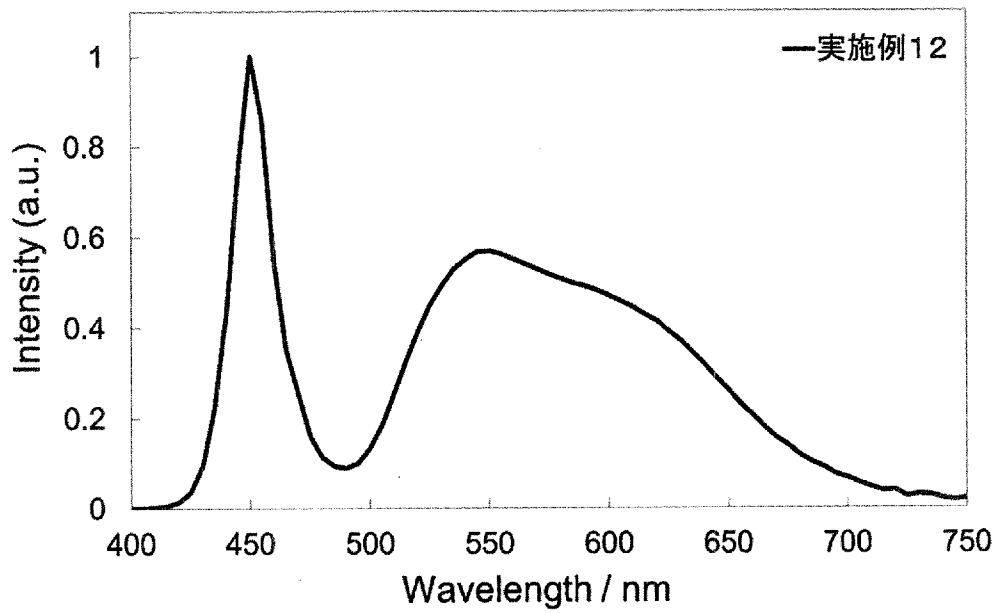
[圖13]



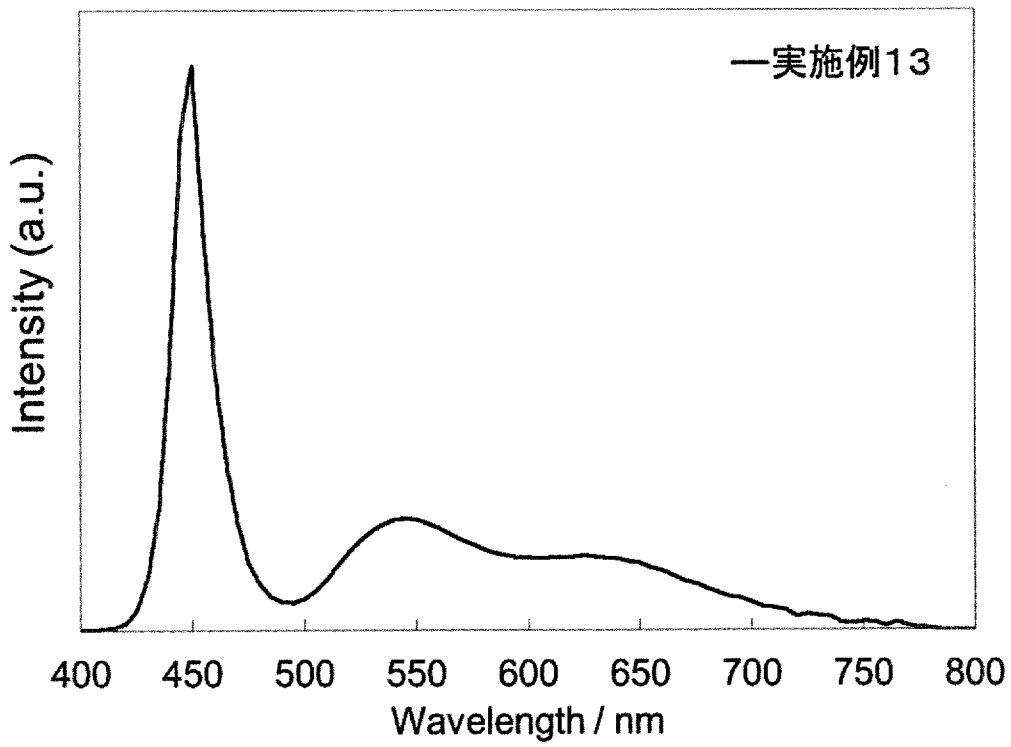
[圖14]



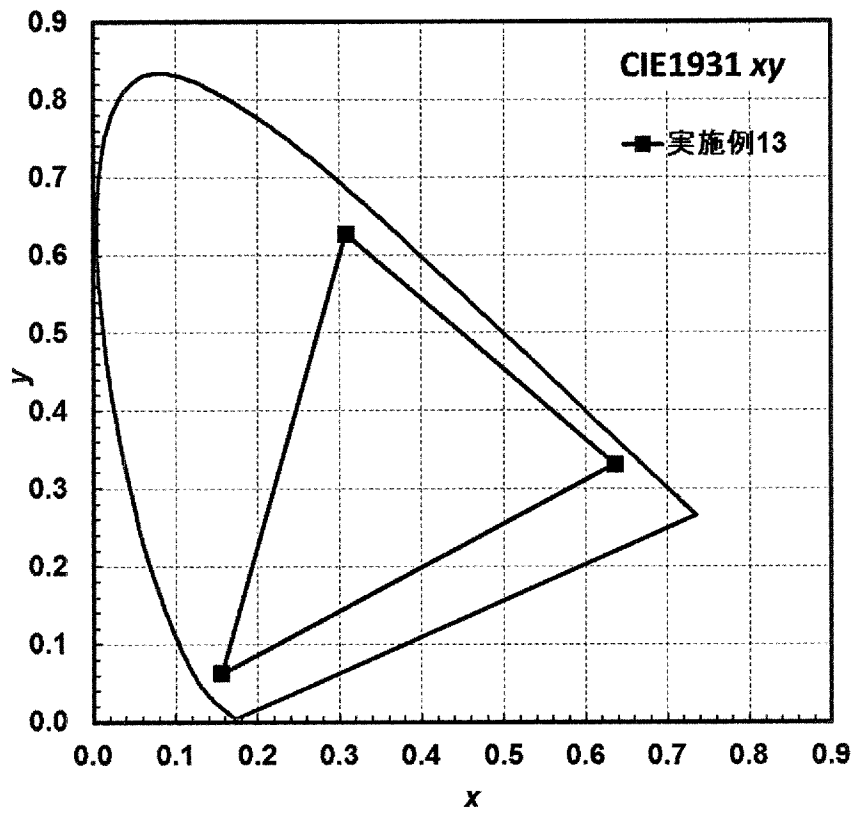
[圖15]



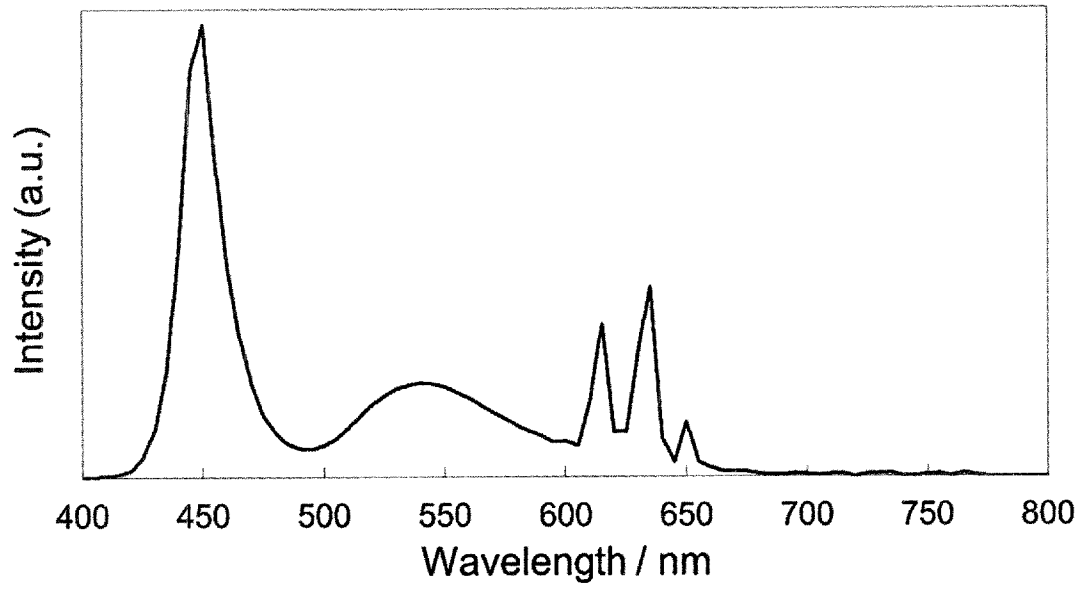
[图16]



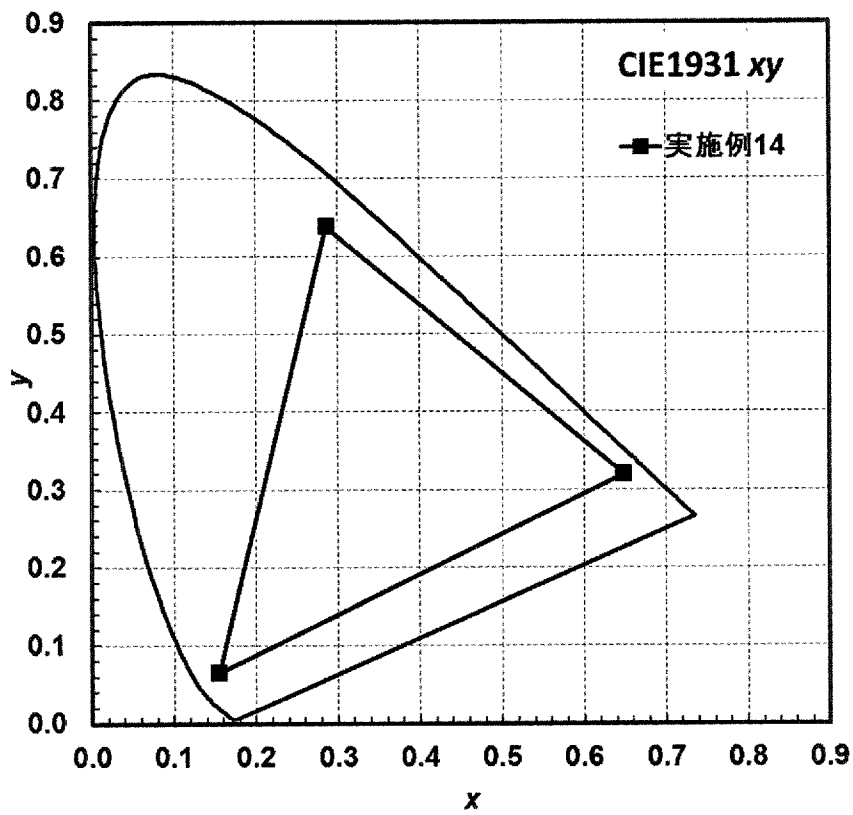
[图17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09K11/64(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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)
C09K11/64, H01L33/50

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-046626 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claim 1; paragraphs [0006], [0031] to [0036] (Family: none)	1-4, 6-8 5
X A	JP 2012-046625 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), claim 1; paragraphs [0007], [0060] to [0082] (Family: none)	1-4, 6-8 5
X A	JP 4228012 B2 (NEC Lighting, Ltd.), 25 February 2009 (25.02.2009), claim 1; paragraphs [0011], [0024] to [0048] & JP 2008-150549 A & US 2008/0150412 A1 claim 1 & EP 1967565 A2 & KR 10-2008-0058192 A & CN 101220272 A	1-4, 6-8 5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 02 February 2016 (02.02.16)	Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081808

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 2005-336450 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), entire text; all drawings & US 2007/0259206 A1 & WO 2005/103199 A1 & EP 1749074 A1 & KR 10-2007-0004101 A & TW 200944577 A & AT 539135 T	1-8
A	WO 2012/067130 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 May 2012 (24.05.2012), entire text; all drawings & US 2013/0328478 A1 & EP 2641957 A1 & CN 103347978 A & KR 10-2014-0016873 A & TW 201233778 A	1-8
A	JP 2012-046766 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 08 March 2012 (08.03.2012), entire text; all drawings & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & WO 2006/126567 A1 & EP 1887067 A1 & KR 10-2008-0009728 A & CN 101175835 A & KR 10-1324004 B	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09K11/64(2006.01)i, H01L33/50(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. C09K11/64, H01L33/50

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

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 請求項の番号
X A	JP 2012-046626 A (三菱化学株式会社) 2012.03.08, 【請求項1】, 【0006】, 【0031】 - 【0036】 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
X A	JP 2012-046625 A (三菱化学株式会社) 2012.03.08, 【請求項1】, 【0007】, 【0060】 - 【0082】 (ファミリーなし)	1-4, 6-8 5
X A	JP 4228012 B2 (NECライティング株式会社) 2009.02.25, 【請求項1】, 【0011】, 【0024】 - 【0048】 & JP 2008-150549 A & US 2008/0150412 A1, claim 1 & EP 1967565 A2 & KR	1-4, 6-8 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

02.02.2016

国際調査報告の発送日

09.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 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)

吉田 邦久

4Z

4750

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 請求項の番号
	10-2008-0058192 A & CN 101220272 A	
A	JP 2005-336450 A (松下電器産業株式会社) 2005. 12. 08, 全文, 全図 & US 2007/0259206 A1 & WO 2005/103199 A1 & EP 1749074 A1 & KR 10-2007-0004101 A & TW 200944577 A & AT 539135 T	1-8
A	WO 2012/067130 A1 (電気化学工業株式会社) 2012. 05. 24, 全文, 全 図 & US 2013/0328478 A1 & EP 2641957 A1 & CN 103347978 A & KR 10-2014-0016873 A & TW 201233778 A	1-8
A	JP 2012-046766 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2012. 03. 08, 全文, 全図 & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & WO 2006/126567 A1 & EP 1887067 A1 & KR 10-2008-0009728 A & CN 101175835 A & KR 10-1324004 B	1-8