

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-138992

(P2018-138992A)

(43) 公開日 平成30年9月6日(2018.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20	2H040
A61B 1/07 (2006.01)	A61B 1/07 734	2H148
C09K 11/08 (2006.01)	A61B 1/07 730	3K243
C09K 11/79 (2006.01)	C09K 11/08 J	4C161
C09K 11/80 (2006.01)	C09K 11/79	4H001
審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 58 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-245126 (P2017-245126)	(71) 出願人	314012076
(22) 出願日	平成29年12月21日 (2017.12.21)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-554414 (P2017-554414) の分割		大阪府大阪市中央区域見2丁目1番61号
原出願日	平成29年5月25日 (2017.5.25)	(74) 代理人	100107641
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2017/000935		弁理士 鎌田 耕一
(32) 優先日	平成29年1月13日 (2017.1.13)	(74) 代理人	100143236
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 間中 恵子
(31) 優先権主張番号	特願2016-132126 (P2016-132126)	(72) 発明者	長尾 宣明
(32) 優先日	平成28年7月4日 (2016.7.4)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	新田 充
(31) 優先権主張番号	特願2017-26910 (P2017-26910)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成29年2月16日 (2017.2.16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		最終頁に続く	

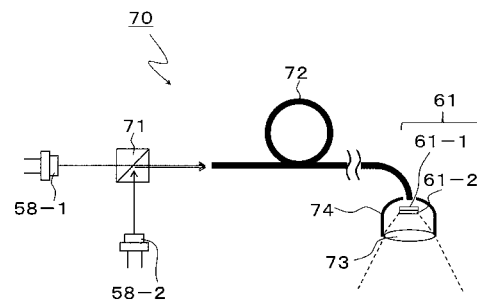
(54) 【発明の名称】 ファイバー光源、内視鏡および内視鏡システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高出力で色制御が容易なファイバー光源を提供する。

【解決手段】 ファイバー光源は、固体光源と、波長変換素子と、光ファイバーと、を備える。前記固体光源は、430nm以上470nm以下の範囲内にピーク波長を有する青色光および480nm以上550nm以下の範囲内にピーク波長を有する緑色光を含む第1の光を発する。前記波長変換素子は、前記光ファイバーの光出射側または光入射側に配置され、赤色蛍光体を含む。前記赤色蛍光体は、Ceを発光中心として含み、少なくとも前記緑色光の一部によって励起されて第2の光を発する。前記第2の光のスペクトルは、600nm以上700nm以下の範囲内にピーク波長を有する。

【選択図】 図25



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体光源と、
波長変換素子と、
光ファイバーと、

を備えたファイバー光源であって、

前記固体光源は、430nm以上470nm以下の範囲内にピーク波長を有する青色光
および480nm以上550nm以下の範囲内にピーク波長を有する緑色光を含む第1の
光を発し、

前記波長変換素子は、前記光ファイバーの光出射側または光入射側に配置され、赤色蛍
光体を含み、

前記赤色蛍光体は、Ceを発光中心として含み、少なくとも前記緑色光の一部によって
励起されて第2の光を発し、

前記第2の光のスペクトルは、600nm以上700nm以下の範囲内にピーク波長を
有する、
ファイバー光源。

【請求項 2】

前記緑色光の前記ピーク波長が510nm以上540nm以下の範囲内にある、
請求項1に記載のファイバー光源。

【請求項 3】

前記波長変換素子は、前記赤色蛍光体である第1の蛍光体を含む第1の蛍光体層と、前
記第1の蛍光体とは異なる第2の蛍光体を含む第2の蛍光体層と、を備える、
請求項1または2に記載のファイバー光源。

【請求項 4】

前記青色光に対する前記赤色蛍光体の励起効率、前記緑色光に対する前記赤色蛍光体
の励起効率よりも低く、

前記第2の蛍光体は、少なくとも前記青色光の一部によって励起され、

前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層よりも光入射側に配置されている、
請求項3に記載のファイバー光源。

【請求項 5】

前記第2の蛍光体は、黄色蛍光体および緑色蛍光体 からなる群より選択される少なく
とも1つである、

請求項3または4に記載のファイバー光源。

【請求項 6】

前記固体光源は、GaN系半導体レーザー装置を含む、

請求項1～5のいずれか1項に記載のファイバー光源。

【請求項 7】

前記GaN系半導体レーザー装置は、前記青色光を発し、

前記固体光源は、さらに、前記緑色光を発する第2高調波発生器を備えたYAG:Nd
固体レーザー装置を含む、

請求項6に記載のファイバー光源。

【請求項 8】

前記波長変換素子に含まれるすべての蛍光体の1/e残光値が100ns以下である、
請求項1～7のいずれか1項に記載のファイバー光源。

【請求項 9】

前記赤色蛍光体は、Ce以外のランタノイド元素またはYを含む母体材料を含む、
請求項1～8のいずれか1項に記載のファイバー光源。

【請求項 10】

前記赤色蛍光体は、正方晶(テトラゴナル)の結晶構造を有する母体材料を含む、
請求項1～9のいずれか1項に記載のファイバー光源。

10

20

30

40

50

【請求項 11】

前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_x M_{3-x-y} \beta_6 Y_{11-z}$ を有する結晶相を含有し、
 M は、 Sc 、 Y 、 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu からなる群より選ばれる一種または二種以上の元素であり、
 β は、 Si を 50 モル % 以上含み、
 y は、 N を 80 モル % 以上含み、
 $0 < x \leq 0.6$ であり、
 $0 \leq y \leq 1.0$ であり、
 $0 \leq z \leq 1.0$ である、

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

10

【請求項 12】

前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_x M_{3-x} Si_{6-q} Al_q N_{11-z}$ を有する結晶相を含有し、
 $0 \leq q \leq 2.0$ である、

請求項 11 に記載のファイバー光源。

【請求項 13】

前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_x La_{3-x} Si_{6-q} Al_q N_{11-z}$ を有する結晶相を含有し、
 $0 < q \leq 2.0$ である、

請求項 12 に記載のファイバー光源。

20

【請求項 14】

前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_x Y_p La_{3-x-p} Si_6 N_{11}$ を有する結晶相を含有し、
 $(1.5 - x) \leq p \leq (3 - x)$ である、

請求項 12 に記載のファイバー光源。

【請求項 15】

前記波長変換素子は、 Ce を発光中心として含むガーネット結晶を含む蛍光体をさらに含む、

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 16】

前記固体光源は、前記青色光を発する青色レーザー装置と、前記緑色光を発する緑色レーザー装置とを含み、

30

前記ファイバー光源は、前記青色光と前記緑色光とを同軸で合波して前記光ファイバーに入射するダイクロミックミラーをさらに備える、

請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 17】

前記光ファイバーの前記光入射側に配置された、光を前記光ファイバーに入射させるカップラーレンズをさらに備える、

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 18】

前記波長変換素子は、前記光ファイバーの前記光出射側に配置されており、前記固体光源から前記光ファイバーを介して前記第 1 の光を受光する、

40

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 19】

前記光ファイバーの光出射端と前記波長変換素子との間の光路上に配置された集光レンズと、

前記波長変換素子の光出射側に配置された対物レンズと、
をさらに備える、

請求項 18 に記載のファイバー光源。

【請求項 20】

前記波長変換素子は、前記光ファイバーの前記光入射側に配置されており、
前記波長変換素子と前記光ファイバーの光入射端との間の光路上に配置された集光レン

50

ズと、

前記光ファイバーの光出射側に配置された対物レンズと、
をさらに備える、

請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 21】

請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源と、

前記ファイバー光源から出射され、対象物で反射された光を受けて受光量に応じた電気信号を出力する撮像素子と、
を備える内視鏡。

【請求項 22】

長尺状の挿入部をさらに備え、

前記ファイバー光源の少なくとも光出射部分と、前記撮像素子とは、前記挿入部内に設けられている、

請求項 21 に記載の内視鏡。

【請求項 23】

前記撮像素子の撮像面に対向して配置され、前記対象物からの反射光を前記撮像面に集束させる光学系をさらに備える、

請求項 21 または 22 に記載の内視鏡。

【請求項 24】

請求項 21 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の内視鏡と、

前記撮像素子に電氣的に接続され、前記電気信号に基づいて画像信号を生成して出力する処理装置と、

前記処理装置に電氣的に接続され、前記画像信号に基づく画像を表示するディスプレイと、

を備える内視鏡システム。

【請求項 25】

前記波長変換素子は、少なくとも前記青色光の一部で励起されて第 3 の光を発する蛍光体をさらに含み、

前記第 3 の光のスペクトルは、500nm 以上 600nm 以下の範囲内にピーク波長を有し、

前記波長変換素子を通過する前記緑色光と、前記波長変換素子から出射される前記第 2 の光との合成光の色度点は、 $0.48 < CIE\ x < 0.60$ 、および $0.40 < CIE\ y < 0.49$ を満足し、

前記波長変換素子を通過する前記青色光と、前記波長変換素子から出射される前記第 3 の光との合成光の色度点は、 $0.15 < CIE\ x < 0.30$ 、および $0.20 < CIE\ y < 0.36$ を満足する、

請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のファイバー光源。

【請求項 26】

前記固体光源を制御して前記青色光の強度および前記緑色光の強度をそれぞれ変化させることにより、前記波長変換素子を通過する前記緑色光および前記青色光、ならびに前記波長変換素子から出射される前記第 2 の光および前記第 3 の光の合成光を、昼光色、昼白色、白色、温白色および電球色からなる群より選択される 1 つから、当該群より選択される他の 1 つに変化させる、

請求項 25 に記載のファイバー光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ファイバー光源、内視鏡および内視鏡システムに関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

近年、白色LED (Light Emitting Diode)、レーザー励起光源などの固体光源が広く用いられるようになってきている。現在の一般的な白色LEDは、青色発光素子である青色LEDチップと蛍光体を組み合わせた構成を有している。このような一般的な白色LEDでは、青色LEDチップからの光の一部を蛍光体で色変換し、青色LEDチップからの青色光と蛍光体からの発光とを混色して白色光が作り出されている。より近年では、LD (Laser Diode) と蛍光体との組み合わせによる高出力白色発光装置の開発も行われている。白色固体光源としては、現在、青色LEDチップまたは青色LDと黄色蛍光体との組み合わせが主流である。演色性、色再現性等を高める目的、あるいは色温度の低い白色を得る目的で、青色光源と黄色蛍光体とに加えて赤色蛍光体を組み合わせた白色光源の開発が行われている。

10

【0003】

従来、一般式 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (以下YAG:Ceと略する)、または特許文献1に示されている一般式 $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$ (以下LSN:Ceと略する) のように、Ceを発光中心とした黄色蛍光体が知られている。また、特許文献2に示されている一般式 $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu^{2+}$ (以下CASN:Euと略する) のように、Euを発光中心とした赤色蛍光体が知られている。

【0004】

上記のような、LD等の固体光源と蛍光体との組み合わせによる発光装置は、小型で高出力であるため、内視鏡等に用いられるファイバー光源としても利用されている。例えば特許文献3には、互いに異なる波長領域の光を発する第1および第2の半導体光源と、蛍光体を含む波長変換部と、光ファイバーとを備えたファイバー光源が開示されている。波長変換部に含まれている蛍光体は、第1の半導体光源から出射された光を吸収して励起し、第1および第2の半導体光源から出射される光とは異なる波長領域の光を発する。この特許文献3のファイバー光源は、光源の点灯および消灯を切り替えることによって、出射光の色を切り替え可能な構成を実現している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第4459941号公報

【特許文献2】特許第3837588号公報

【特許文献3】特開2009-153712号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本開示は、高出力で色制御が容易なファイバー光源を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の一態様におけるファイバー光源は、固体光源と、波長変換素子と、光ファイバーと、を備える。前記固体光源は、430nm以上470nm以下の範囲内にピーク波長を有する青色光および480nm以上550nm以下の範囲内にピーク波長を有する緑色光を含む第1の光を発する。前記波長変換素子は、前記光ファイバーの光出射側または光入射側に配置され、赤色蛍光体を含む。前記赤色蛍光体は、Ceを発光中心として含み、少なくとも前記緑色光の一部によって励起されて第2の光を発する。前記第2の光のスペクトルは、600nm以上700nm以下の範囲内にピーク波長を有する。

40

【0008】

本開示の包括的または具体的な態様は、光源、内視鏡、蛍光体、素子、装置、システム、車両、方法、または、これらの任意な組み合わせで実現されてもよい。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、高出力で色制御が容易なファイバー光源を提供できる。

50

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】図1Aは、希土類イオンの4f軌道および5d軌道の分裂を示す概念図である。

【図1B】図1Bは、 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} および Yb^{2+} の4f軌道および5d軌道の分裂を示す概念図である。

【図2】図2は、真空中および結晶中における Ce^{3+} のエネルギー準位図である。

【図3】図3は、4f軌道と5d軌道間の配位座標モデル図である。

【図4】図4は、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、励起波長と発光波長の関係を表したグラフを示す図である。

10

【図5】図5は、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、 Y^{3+} の置換量xとa軸の格子定数の関係、および Y^{3+} の置換量xとc軸の格子定数の関係を表したグラフを示す図である。

【図6】図6は、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、平均配位距離 r_{ave} と励起波長 λ_{ex} の関係、および平均配位距離 r_{ave} と発光波長 λ_{em} の関係を表したグラフを示す図である。

【図7】図7は、 $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造およびLaの2種類のサイトを示す図である。

【図8A】図8Aは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号1の結晶構造を示す図である。

20

【図8B】図8Bは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号2の結晶構造を示す図である。

【図8C】図8Cは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号3の結晶構造を示す図である。

【図8D】図8Dは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号4の結晶構造を示す図である。

【図8E】図8Eは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号5の結晶構造を示す図である。

【図8F】図8Fは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号6の結晶構造を示す図である。

30

【図8G】図8Gは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号7の結晶構造を示す図である。

【図8H】図8Hは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号8の結晶構造を示す図である。

【図8I】図8Iは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号9の結晶構造を示す図である。

【図8J】図8Jは、 $(La, Y)_3Si_6N_{11}:Ce$ 蛍光体について、試料番号10の結晶構造を示す図である。

【図9】図9は、図8Aから8Jに示された試料番号1から10の蛍光体の結晶構造から算出した粉末XRD回折パターン結果を示す図である。

40

【図10】図10は、構造最適化を行った後の $La_3Si_6N_{11}$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセル構造を示す図である。

【図11】図11は、AサイトのLaをCeで置換し、構造最適化を行った後の $La_3Si_6N_{11}:Ce$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセル構造を示す図である。

【図12】図12は、BサイトのLaをCeで置換し、構造最適化を行った後の $La_3Si_6N_{11}:Ce$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセル構造を示す図である。

【図13】図13は、AサイトのLaをCeで置換し、SiサイトをAlで、NサイトをOで置換し、構造最適化を行った後の $La_3Si_6N_{11}:Ce$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセル構造を示す図である。

【図14】図14は、BサイトのLaをCeで置換し、SiサイトをAlで、Nサイトを

50

〇で置換し、構造最適化を行った後の $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセル構造を示す図である。

【図 15】図 15 は、実施例 1 および比較例 1 の発光スペクトル図である。

【図 16】図 16 は、実施例 1 および比較例 1 の励起スペクトル図である。

【図 17】図 17 は、実施例 1 および比較例 2 の残光スペクトル図である。

【図 18】図 18 は、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の XRD 回折パターン図である。

【図 19 A】図 19 A は、実施例 5 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 19 B】図 19 B は、実施例 6 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 19 C】図 19 C は、実施例 7 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 19 D】図 19 D は、実施例 8 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 19 E】図 19 E は、実施例 9 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 19 F】図 19 F は、実施例 10 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを示す図である。

【図 20】図 20 は、実施例 5 ~ 10 における Ce 置換濃度と相対発光強度の関係を示す図である。

【図 21】図 21 は、実施例 5 ~ 10 および比較例 1 の XRD 回折パターン図である。

【図 22 A】図 22 A は、実施例 11 および比較例 3 の XRD 回折パターン図である。

【図 22 B】図 22 B は、実施例 11 および比較例 3 の XRD 回折パターンの拡大図である。

【図 23】図 23 は、実施例 11 における Ce 原子近傍の動径分布関数を示す図である。

【図 24】図 24 は、比較例 3 における Ce 原子近傍の動径分布関数を示す図である。

【図 25】図 25 は、実施形態 2 に係るファイバー照明装置の模式図である。

【図 26】図 26 は、実施形態 2 に係る高所照明用のファイバー照明装置の一例の模式図である。

【図 27】図 27 は、実施形態 2 に係るファイバー照明装置の駆動方法（電流制御）の一例を説明するための電流のタイミングチャートである。

【図 28 A】図 28 A は、実施形態 2 に係るファイバー照明装置の駆動方法（PWM 制御）の一例を説明するための電圧のタイミングチャートである。

【図 28 B】図 28 B は、実施形態 2 に係るファイバー照明装置の駆動方法（PWM 制御）の他の例を説明するための電圧のタイミングチャートである。

【図 29】図 29 は、実施形態 3 に係る内視鏡用ファイバー照明装置の模式図である。

【図 30】図 30 は、実施形態 3 に係る内視鏡用ファイバー照明装置の駆動方法（電流制御）の一例を説明するための電流のタイミングチャートである。

【図 31 A】図 31 A は、実施形態 3 に係る内視鏡用ファイバー照明装置の駆動方法（PWM 制御）の一例を説明するための電圧のタイミングチャートである。

【図 31 B】図 31 B は、実施形態 3 に係る内視鏡用ファイバー照明装置の駆動方法（PWM 制御）の他の例を説明するための電圧のタイミングチャートである。

【図 32】図 32 は、実施形態 3 に係る内視鏡の概略図である。

【図 33】図 33 は、実施形態 3 に係る内視鏡の先端部の内部構造の概略図である。

【図 34】図 34 は、実施形態 3 に係る内視鏡の先端部の端部の様子を示す概略図である。

【図 35】図 35 は、従来のキセノンランプの発光スペクトルの例を示す図である。

【図 36】図 36 は、CIE 色度座標図である。

【図 37】図 37 は、CIE 色度座標図である。

【図 38】図 38 は、CIE 色度座標図である。

10

20

30

40

50

【図 3 9】図 3 9 は、光源駆動部の一例を示すブロック図である。

【図 4 0】図 4 0 は、光源駆動部の他の例を示すブロック図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(本開示の基礎となった知見)

L D 等の固体光源と蛍光体との組み合わせによる白色発光装置としては、以下の方式の装置が考えられる。

【0012】

一つ目は、青色 L E D と黄色蛍光体 Y A G : C e とを組み合わせた擬似白色光源である。この方式の発光装置は、消費電力を低減することができ、L E D の駆動制御を容易に行えることから広く使用されている。しかしながら、この白色光源では色成分が 2 色しかないため、電球色などの暖かみのある光を演出することができず、色制御が困難である。

【0013】

二つ目は、青色 L E D と黄色蛍光体 Y A G : C e と赤色蛍光体 C A S N : E u とを組み合わせた白色光源である。この方式の発光装置では、白色が 3 色の色成分の混色であるため、色成分それぞれの光強度を調整することで任意の白色光を演出することができる。したがって、この方式の発光装置は、色成分が 2 色である前述の方式の発光装置と比較すると、色制御が容易である。この発光装置に用いられる黄色蛍光体 Y A G : C e は、発光の量子効率が高く、また高出力の青色 L E D あるいは青色 L D で励起しても発光の量子効率がほとんど変化しない。一方、赤色蛍光体 C A S N : E u は、高出力光で励起すると発光の量子効率が低下するという問題があり、比較的 low 出力の光源にしか搭載されていない。これは、E u を発光中心とした蛍光体は、C e を発光中心とした蛍光体と比較して発光寿命が長いため、高出力励起時に輝度飽和しやすいためである。そのため、従来、高出力かつ色制御が容易な白色光源を実現することができなかった。

【0014】

内視鏡等に用いられるファイバー光源について、例えば病変組織の発見の確率を高める等の目的のために、高出力で白色光を放射し得るファイバー光源の開発が求められている。また、病変組織の特定には病変ごとに適した波長の光が存在する。そのため、病変組織の発見の確率を高めるためには、内視鏡等に用いられるファイバー光源の色制御が容易であることも重要である。

【0015】

そこで、高出力の光放射が可能であり、色制御が容易な白色光を放射し得るファイバー光源を実現するために、本発明者らは鋭意研究した。

【0016】

(本開示に係る一態様の概要)

本開示の第 1 の態様に係るファイバー光源は、固体光源と、波長変換素子と、光ファイバーと、を備える。前記固体光源は、430nm 以上 470nm 以下の範囲内にピーク波長を有する青色光および 480nm 以上 550nm 以下の範囲内にピーク波長を有する緑色光を含む第 1 の光を発する。前記波長変換素子は、前記光ファイバーの光出射側または光入射側に配置され、赤色蛍光体を含む。前記赤色蛍光体は、C e を発光中心として含み、少なくとも前記緑色光の一部によって励起されて第 2 の光を発する。前記第 2 の光のスペクトルは、600nm 以上 700nm 以下の範囲内にピーク波長を有する。

【0017】

第 1 の態様に係るファイバー光源は、C e を発光中心として含む赤色蛍光体を用い、吸収効率の高い緑色光で赤色蛍光体を励起するため、高出力を実現できる。さらに、第 1 の態様に係るファイバー光源から出射される白色光は、固体光源から出射される青色光および緑色光と、赤色蛍光体が発する赤色光とによって構成されているので、色制御が容易である。したがって、第 1 の態様に係るファイバー光源は、高出力であって、かつ色制御も容易である。

【0018】

10

20

30

40

50

第2の態様において、例えば、第1の態様に係るファイバー光源では、前記緑色光のピーク波長が510nm以上540nm以下の範囲内であってよい。

【0019】

前記赤色蛍光体では、励起光の波長（すなわち固体光源から発せられる緑色光の波長）がより長波長であるほど、蛍光体でのエネルギー変換ロス（ストークス・ロス）を小さくできるため、エネルギー変換効率が高くなる。したがって、第2の態様に係るファイバー光源によれば、前記緑色光のピーク波長が510nm以上であるので、高出力を実現できる。

【0020】

第3の態様において、例えば、第1または第2の態様に係るファイバー光源の前記波長変換素子は、前記赤色蛍光体を含む第1の蛍光体層と、前記赤色蛍光体とは異なる蛍光体を含む第2の蛍光体層と、を備えていてもよい。

10

【0021】

第3の態様に係るファイバー光源によれば、前記波長変換素子が前記赤色蛍光体とは異なる第2の蛍光体を含むので、さらに色制御が容易となる。

【0022】

第4の態様において、例えば、第3の態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、前記青色光に対する励起効率が、前記緑色光に対する励起効率よりも低いものであってもよい。前記第2の蛍光体は、少なくとも前記青色光の一部によって励起されてもよい。前記第1の蛍光体層は、前記第2の蛍光体層よりも光入射側に配置されていてもよい。

20

【0023】

第4の態様に係るファイバー光源では、光入射側に配置されている第1の蛍光体層にCeを発光中心とした赤色蛍光体が含まれている。この赤色蛍光体は、青色光に対する励起効率が、緑色光に対する励起効率よりも低い。よって、第4の態様に係るファイバー光源では、第2の蛍光体層に含まれる青色を励起光とする第2の蛍光体を効率よく励起できる。

【0024】

第5の態様において、例えば、第3または第4の態様に係るファイバー光源の前記第2の蛍光体は、黄色蛍光体および緑色蛍光体 からの群より選択される少なくとも1つであってよい。

30

【0025】

第5の態様に係るファイバー光源によれば、第2の蛍光体層に黄色蛍光体および/または緑色蛍光体 が含まれるので、さらに色制御も容易となる。黄色蛍光体とは、例えば、発光ピーク波長が560nm以上600nm以下の範囲内である蛍光体をいう。また、緑色蛍光体 とは、例えば、発光ピーク波長が500nm以上560nm未満の範囲内である蛍光体をいう。

【0026】

第6の態様において、例えば、第1から第5の態様の少なくともいずれか1つの態様に係るファイバー光源の前記固体光源が、GaN系半導体レーザー装置を含んでいてよい。

【0027】

40

第6の態様に係るファイバー光源によれば、GaN系半導体レーザー装置を使用することによって、高出力を実現できる。

【0028】

第7の態様において、例えば、第6の態様に係るファイバー光源の前記GaN系半導体レーザー装置は、前記青色光を発してもよい。前記固体光源は、さらに、前記緑色光を発する第2高調波発生器を備えたYAG:Nd固体レーザー装置を含んでよい。

【0029】

第7の態様に係るファイバー光源によれば、GaN系半導体レーザー装置およびYAG:Nd固体レーザー装置を使用することによって、高出力を実現できる。

【0030】

50

第 8 の態様において、例えば、第 1 から第 7 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記波長変換素子に含まれるすべての蛍光体の $1/e$ 残光値が 100 ns 以下であってよい。

【0031】

第 8 の態様に係るファイバー光源に用いられるすべての蛍光体は輝度飽和特性に優れているため、高出力時でも高い量子効率を実現できる。したがって、第 8 の態様に係るファイバー光源によれば、高出力時においても、高い量子効率および色再現性を実現できる。

【0032】

第 9 の態様において、例えば、第 1 から第 8 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、Ce 以外のランタノイド元素または Y を含む母体材料を含んでよい。

10

【0033】

第 9 の態様に係るファイバー光源における赤色蛍光体は、Ce 以外のランタノイド元素または Y を含む母体材料を含んでいる。Ce 以外のランタノイド元素および Y のイオンは、 Ce^{3+} と同じ価数を有する。また、Ce 以外のランタノイド元素および Y のイオン半径は、 Ce^{3+} のイオン半径に比較的近い。よって、この母体材料は、 Ce^{3+} を結晶構造内に安定的に取り込むことができる。したがって、このような赤色蛍光体を備えた第 9 の態様に係るファイバー光源は、高い発光効率を得ることができる。

【0034】

第 10 の態様において、例えば、第 1 から第 9 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、母体材料として、窒化物または酸窒化物を含んでよい。

20

【0035】

窒化物または酸窒化物は高い熱伝導特性を有するため、高温になりにくい。したがって、第 10 の態様に係るファイバー光源によれば、温度消光による蛍光体の発光効率低下を抑制することができる。

【0036】

第 11 の態様において、例えば、第 1 から第 10 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有する母体材料を含んでよい。

30

【0037】

第 12 の態様において、例えば、第 1 から第 11 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、化学組成 $\text{Ce}_x\text{M}_{3-x-y}\beta_6\text{Y}_{11-z}$ を有する結晶相を含有し、M は、Sc、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu からなる群より選ばれる一種または二種以上の元素であり、 β は、Si を 50 モル % 以上含み、 y は、N を 80 モル % 以上含み、 $0 < x \leq 0.6$ であり、 $0 \leq y \leq 1.0$ であり、 $0 \leq z \leq 1.0$ であってよい。

【0038】

第 12 の態様に係るファイバー光源によれば、高出力時において従来のファイバー光源よりも量子効率を向上させることができる。さらに、第 12 の態様に係るファイバー光源を白色発光装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

40

【0039】

第 13 の態様において、例えば、第 12 の態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、化学組成 $\text{Ce}_x\text{M}_{3-x}\text{Si}_{6-q}\text{Al}_q\text{N}_{11-z}$ を有する結晶相を含有し、 $0 \leq q \leq 2.0$ であってよい。すなわち、第 12 の態様の化学組成において、 β が Si、または Si および Al であってもよい。

【0040】

第 13 の態様に係るファイバー光源によれば、高出力時において従来のファイバー光源よりも量子効率を向上させることができる。さらに、第 13 の態様に係るファイバー光源を白色発光装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

50

【 0 0 4 1 】

第 1 4 の態様において、例えば、第 1 3 の態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_xLa_{3-x}Si_{6-q}Al_qN_{11-z}$ を有する結晶相を含有してよい。すなわち、第 1 3 の態様の化学組成において、M が La であり、 $0 < q$ であってもよい。

【 0 0 4 2 】

第 1 4 の態様に係るファイバー光源によれば、高出力時において従来のファイバー光源よりも量子効率を向上させることができる。さらに、第 1 4 の態様に係るファイバー光源を白色ファイバー光源として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【 0 0 4 3 】

第 1 5 の態様において、例えば、第 1 3 の態様に係るファイバー光源の前記赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_xY_pLa_{3-x-p}Si_6N_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $(1.5 - x)p$ $(3 - x)$ であってよい。すなわち、第 1 3 の態様の化学組成において、 β が Si であり、M が Y および La であってもよい。

【 0 0 4 4 】

第 1 5 の態様に係るファイバー光源によれば、高出力時において従来のファイバー光源よりも量子効率を向上させることができる。さらに、第 1 5 の態様に係るファイバー光源を白色発光装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【 0 0 4 5 】

第 1 6 の態様において、例えば、第 1 から第 1 5 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源の前記波長変換素子は、Ce を発光中心として含むガーネット結晶を含む蛍光体をさらに含んでよい。この蛍光体は、緑色蛍光体であってもよく、また、黄緑色蛍光体であってもよい。ここで、黄緑色蛍光体の例は、黄色蛍光体および緑色蛍光体を含む。

【 0 0 4 6 】

第 1 6 の態様に係るファイバー光源は、発光波長が異なる少なくとも 2 種類の蛍光体を備えているので、発光色を制御することができる。さらに、第 1 6 の態様に係るファイバー光源に用いられる蛍光体は輝度飽和特性に優れている。したがって、第 1 6 の態様に係るファイバー光源は、高出力時でも高い量子効率を実現できる。

【 0 0 4 7 】

第 1 7 の態様において、例えば、第 1 から第 1 6 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源では、前記固体光源は、前記青色光を発する青色レーザー装置と、前記緑色光を発する緑色レーザー装置とを含んでよく、前記ファイバー光源は、前記青色光と前記緑色光とを同軸で合波して前記光ファイバーに入射するダイクロイックミラーをさらに備えてよい。

【 0 0 4 8 】

第 1 7 の態様に係るファイバー光源によれば、励起光を同軸で合波することで、蛍光体の発光スポットのアライメント調整が容易となり、無駄な迷光を抑制することができる。

【 0 0 4 9 】

第 1 8 の態様において、例えば、第 1 から第 1 7 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源は、前記光ファイバーの前記光入射側に配置された、光を前記光ファイバーに入射させるカップラーレンズをさらに備えてよい。

【 0 0 5 0 】

第 1 9 の態様において、例えば、第 1 から第 1 8 の態様の少なくともいずれか 1 つの態様に係るファイバー光源では、前記波長変換素子は、前記光ファイバーの前記光出射側に配置されており、記固体光源から前記光ファイバーを介して前記第 1 の光を受光してよい。

【 0 0 5 1 】

第 2 0 の態様において、例えば、第 1 9 の態様に係るファイバー光源は、前記光ファイバーの光出射端と前記波長変換素子との間の光路上に配置された集光レンズと、前記波長

10

20

30

40

50

変換素子の光出射側に配置された対物レンズと、をさらに備えてよい。

【0052】

第21の態様において、例えば、第1から第18の態様の少なくともいずれか1つの態様に係るファイバー光源では、前記波長変換素子は、前記光ファイバーの前記光入射側に配置されていてよく、前記ファイバー光源は、前記波長変換素子と前記光ファイバーの光入射端との間の光路上に配置された集光レンズと、前記光ファイバーの光出射側に配置された対物レンズと、をさらに備えてよい。

【0053】

第21の態様に係るファイバー光源では、波長変換素子が光ファイバーの光入射側に配置されている。したがって、第21の態様に係るファイバー光源は、例えば内視鏡に使用される際に波長変換素子からの熱が体内に伝わることを抑制することができ、安全性を向上させることができる。

【0054】

本開示の第22の態様に係る内視鏡は、第1から第21の態様のいずれか1つの態様に係るファイバー光源と、前記ファイバー光源から出射され、対象物で反射された光を受けて受光量に応じた電気信号を出力する撮像素子と、を備える。

【0055】

第22の態様に係る内視鏡は、高出力で、かつ色制御も容易なファイバー光源を備えている。これにより、本開示の第22の態様によれば、病变組織の特定に適した内視鏡が実現できる。

【0056】

第23の態様において、例えば、第22の態様に係る内視鏡は、長尺状の挿入部をさらに備えてよく、前記ファイバー光源の少なくとも光出射部分と、前記撮像素子とは、前記挿入部内に設けられていてよい。

【0057】

第24の態様において、例えば、第22または第23の態様に係る内視鏡は、前記撮像素子の撮像面に対向して配置され、前記対象物からの反射光を前記撮像面に集束させる光学系をさらに備えてよい。

【0058】

本開示の第25の態様に係る内視鏡システムは、第22から第24の態様のいずれか1つの態様に係る内視鏡と、前記撮像素子に電氣的に接続され、前記電気信号に基づいて画像信号を生成して出力する処理装置と、前記処理装置に電氣的に接続され、前記画像信号に基づく画像を表示するディスプレイと、を備える。

【0059】

本開示の第25の態様によれば、病变組織の特定に適した内視鏡を備えた内視鏡システムを実現できる。

【0060】

(本開示の実施の形態)

以下、本開示の実施の形態について詳細に説明する。当然ながら、本開示はこれらの実施形態に限定されるものでなく、本開示の技術的範囲を逸脱しない範囲で適宜変更して実施することができる。同一または実質的に同一の構成には同一の符号を付し、重複した説明を省略する場合がある。

【0061】

[実施形態1]

実施形態1では、本開示のファイバー光源の一実施形態について説明する。

【0062】

実施形態1のファイバー光源は、固体光源と、固体光源からの出射光を波長変換する波長変換素子と、光ファイバーと、を備える。固体光源は、少なくとも青色光と緑色光とを発する。波長変換素子は、少なくとも、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を含む。この赤色蛍光体の発光スペクトルのピーク波長は600nm以上700nm以下の範囲内にある

10

20

30

40

50

。青色光のピーク波長は430nm以上470nm以下の範囲内にある。緑色光のピーク波長は480nm以上550nm以下の範囲内にあり、望ましくは510nm以上540nm以下の範囲内にある。赤色蛍光体の発光ピーク波長は、600nm以上700nm以下の範囲内にある。

【0063】

まず、実施形態1のファイバー光源に用いられる、Ceを発光中心とした赤色蛍光体（以下、「実施形態1における赤色蛍光体」ということがある）について説明する。

【0064】

実施形態1における赤色蛍光体は、母体材料と、発光中心としてのCeとを含んでいる。母体材料は、Ce以外のランタノイド元素またはYを含んでいてもよい。また、母体材料は、窒化物または酸窒化物であってもよい。また、母体材料は、正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有していてもよい。

10

【0065】

実施形態1における赤色蛍光体は、例えば、化学組成 $Ce_x M_{3-x-y} \beta_6 Y_{11-z}$ を有する結晶相を含有してよい。以下、化学組成 $Ce_x M_{3-x-y} \beta_6 Y_{11-z}$ を有する結晶相を含有する赤色蛍光体を、実施形態1における第1例の赤色蛍光体と記載することがある。xは、 $0 < x \leq 0.6$ を満たす。xは0より大きいので、Ceによる発光を得ることができる。xは、発光強度増大の観点から、望ましくは0.0003以上、より望ましくは0.015以上である。蛍光体が発光し得る限りxの最大値に特に制限はない。しかし、xが大きくなりすぎる場合には、濃度消光により発光強度が低下する。そのため、xを0.6以下とすることにより、発光強度の低下を抑制できる。また、xは、発光強度増大の観点から、望ましくは0.3以下、より望ましくは0.15以下である。

20

【0066】

Mは、Ce以外的一种または二種以上の希土類元素である。具体的には、Sc、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選ばれる一種または二種以上の元素である。また、Mは、Laを90モル%以上含んでもよい。La以外の上記の元素群は、Laとイオン半径が近いので、Mサイトに入ることができる。

【0067】

yは、 $0 \leq y \leq 1.0$ を満たす。yを1.0以下とすることにより、結晶相の構造を安定化させることができる。

30

【0068】

β は、Siを50モル%以上含む。すなわち、 β は、Siのみであるか、または、Siを50モル%以上含み、他の元素を50モル%以下含む。また、 β は、例えば、AlおよびGaからなる群より選ばれる一種または二種の元素を含んでもよい。また、 β の $(100x/6)$ モル%以上が、この一種または二種の元素であってもよい。すなわち、 $Ce_x M_{3-x-y} \beta_6 Y_{11-z}$ において、この一種または二種の元素の物質量がCeの物質量以上であってもよい。また、 β の $(300x/6)$ モル%以上が、この一種または二種の元素であってもよい。すなわち、 $Ce_x M_{3-x-y} \beta_6 Y_{11-z}$ において、この一種または二種の元素の物質量がCeの物質量の3倍以上であってもよい。また、 β は、蛍光体が発光しうる限り、他の元素をさらにも含んでもよい。

40

【0069】

yは、Nを80モル%以上含む。すなわち、yは、Nのみであるか、または、Nを80モル%以上含み、他の元素を20モル%以下含む。また、yは、例えば、O（酸素）を含んでもよい。このように、例えば、Ce近傍のSiサイトの一部をAl（もしくはGa）で置換、または、Nサイトの一部をOで置換すると、Ceの配位子の対称性が低くなり、より長波長の発光が実現できる。

【0070】

zは、 $0 \leq z \leq 1.0$ を満たす。Nが欠損すると（すなわち、zが0よりも大きい場合）、Ceの配位子の対称性が低くなり、より長波長の発光を実現できる。また、zを1.

50

0 以下とすることにより、結晶相の構造を安定化させることができる。

【0071】

実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体は、波長 600 nm 以上 800 nm 以下の範囲内に発光スペクトルの最大ピークを有する。ここで、最大ピークとは、スペクトル全体における最大値を有するピークである。上述の発光スペクトルのピークは、例えば、波長 535 nm で励起した場合に表れる。

【0072】

また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体は、波長 500 nm 以上 600 nm 以下の範囲内に励起スペクトルの第一のピークを有する。また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体は、波長 350 nm 以上 500 nm 未満の範囲内に、励起スペクトルの第二のピークをさらに有してもよい。第一または第二のピークは励起スペクトルの最大ピークであってもよい。

【0073】

また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体の $1/e$ 発光寿命は、100 ns 以下の値を示してもよい。発光寿命は、輝度飽和特性に影響する。従来の赤色蛍光体である CaS:N 、 Eu など、 Eu を含む蛍光体は、 Ce を含む蛍光体と比較して発光寿命が長い。そのため、 Eu を含む蛍光体は、高出力励起時に量子効率が低下することで輝度飽和しやすい。したがって、 Ce を発光中心とした実施形態 1 の蛍光体は、従来の赤色蛍光体と比較して、高出力時でも量子効率が高い赤色蛍光体として有望である。

【0074】

また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体における、化学組成 $\text{Ce}_x\text{M}_{3-x-y}\beta\gamma_{11-z}$ を有する結晶相は、正方晶であってもよい。また、結晶相は、空間群が P4bm ($\#100$) である領域を含んでもよい。また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体の上述の結晶相は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶と、ほとんど同じ結晶構造を有してもよい。

【0075】

また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体は、 $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用いた X 線回折パターンにおいて、(1) $2\theta = 17.8^\circ$ 以上 18.8° 以下、(2) $2\theta = 26.2^\circ$ 以上 27.2° 以下、(3) $2\theta = 27.2^\circ$ 以上 28.2° 以下、(4) $2\theta = 30.5^\circ$ 以上 31.5° 以下、(5) $2\theta = 32.8^\circ$ 以上 33.8° 以下、および、(6) $2\theta = 35.8^\circ$ 以上 36.8° 以下、の範囲内に回折ピークを有してもよい。また、上記の回折ピークが示す面指数は、それぞれ、(001)、(211)、(310)、(221)、(311)、および、(410) であってもよい。

【0076】

また、実施形態 1 における第 1 例の赤色蛍光体の上述の結晶相は、XAFS 測定において、以下の特徴を有していてもよい。 Ce の K 吸収端の EXAFS 動径分布関数スペクトルにおいて、 Ce の第一近接殻 (first neighbor shell) のピークの高さが、 Ce の第二近接殻 (second neighbor shell) のピークの高さよりも低くてもよい。また、第一近接殻のピークの高さが、第二近接殻のピークの高さの 0.8 倍以上 0.9 倍以下であってもよい。

【0077】

また、 Ce の K 吸収端の EXAFS 動径分布関数スペクトルから得られる、 Ce の第一近接殻の配位数が 7 配位 (coordination) であってもよい。この場合、 Ce 近傍の配位構造は、例えば、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ における La の A サイト近傍に窒素の欠陥が導入された構造となり、対称性が低い 7 配位の配位構造であってもよい。従来の一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶は、対称性が高い 8 配位の配位構造を有する。そのため、対称性が低い 7 配位の配位構造であれば、5d 軌道の分裂が大きくなり、4f 軌道とのエネルギー差が減少することで、従来よりも長波長の発光が実現できる。

【0078】

また、上述の結晶相は、例えば、化学組成 $\text{Ce}_x\text{M}_{3-x-y}\text{Si}_{6-q}\text{A}_q\text{N}_{11-z}$ で表される結

晶相であってもよい。このとき、Mは、Sc、Y、La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選ばれる一種または二種以上の元素であってもよい。Aは、AlおよびGaからなる群より選ばれる一種または二種の元素であってもよい。 $0 < x \leq 0.6$ であってもよい。 $0 \leq y \leq 1.0$ であってもよい。 $0 \leq z \leq 1.0$ であってもよい。 $x + q \leq 3.0$ であってもよい。AがAlのみである場合、qは、 $0 \leq q \leq 2.0$ を満たしてもよい。

【0079】

実施形態1における赤色蛍光体は、例えば上記化学組成 $Ce_xM_{3-x}Si_{6-q}Al_qN_{11-z}$ において、MがLaのみであってもよい。すなわち、実施形態1における赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_xLa_{3-x}Si_{6-q}Al_qN_{11-z}$ を有する結晶相を含有してもよい。この化学組成において、qは、 $0 < q \leq 2.0$ を満たしてよい。

10

【0080】

実施形態1における赤色蛍光体は、例えば上記化学組成 $Ce_xM_{3-x}Si_{6-q}Al_qN_{11-z}$ において、MがYのみ、または、Y及びLaであり、qが0であり、zが0であってもよい。すなわち、実施形態1における赤色蛍光体は、化学組成 $Ce_xY_pLa_{1-p}Si_6N_{11}$ を有する結晶相を含有してもよい。この化学組成において、pは、 $(1.5 - x) \leq p \leq (3 - x)$ を満たしてよい。

【0081】

<実施形態1における第1例の赤色蛍光体の製造方法>

以下、実施形態1における第1例の赤色蛍光体において、例えば上記の化学組成 $Ce_xM_{3-x-y}Si_{6-q}Al_qN_{11-z}$ で表される結晶相を有する赤色蛍光体の製造方法について説明する。なお、ここではMがLaの場合について説明する。原料としては、例えば、Ce、La、Si、およびAlを含有する化合物を用いてもよい。ここで、Alに代えてGaを用いてもよい。または、原料として、Ce単体、La単体、Si単体、およびAl単体を用いてもよい。ここで、Al単体に代えてGa単体を用いてもよい。化合物としては、窒素雰囲気下での焼成により窒化物になる化合物、高純度（純度99%以上）の窒化物、金属合金、などを用いることができる。また、反応を促進するために、フッ化物（フッ化アンモニウム等）を少量添加してもよい。

20

【0082】

例えば、 $Ce_xLa_{3-x-y}Si_6N_{11-z}$ （ $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ ）で表される化学組成比となるように、Ce化合物、La化合物、およびSi化合物を用意し、さらに、Al化合物（またはAl単体）を用意してもよい。ここで、Si化合物に代えてSi単体を用意してもよい。具体的な原料としては、例えば、 CeF_3 粉末、 LaN 粉末、 Si_3N_4 粉末、および、 AlN 粉末を用いてもよい。ここで、 CeF_3 粉末に代えてCeN粉末を用いてもよい。また、 Si_3N_4 粉末に代えてSi単体の粉末を用いてもよい。また、 AlN 粉末に代えてAl単体の粉末を用いてもよい。また、 LaN 粉末は、理論値よりも24%程度過剰に用意してもよい。 LaN は焼成時に分解しやすいため、原料配合時に過剰に仕込むことで、副生成物である $LaSi_3N_5$ 結晶の生成を抑制できる。

30

【0083】

蛍光体の製造は、上記の原料を混合し、焼成して行う。原料の混合方法は、溶液中での湿式混合でも、乾燥粉末の乾式混合でもよい。工業的に通常用いられるボールミル、媒体攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ジェットミル、V型混合機、攪拌機等を用いることができる。焼成は、窒素により加圧した雰囲気中において1500～2000の温度範囲で1～50時間程度行う。このときの圧力は、通常3気圧以上、望ましくは4気圧以上、より望ましくは8気圧以上である。焼成後の蛍光体は、例えば、濃度10%の硝酸溶液中で1時間洗浄してもよい。得られた蛍光体粉末を、ボールミルやジェットミルなどを用いて再度粉砕し、さらに必要に応じて洗浄または分級することにより、蛍光体粉末の粒度分布や流動性を調整してもよい。

40

【0084】

50

以下に、実施形態 1 における赤色蛍光体について、より詳しく説明する。なお、以下では、本発明者らがその赤色蛍光体に到達した経緯についても説明する。

【0085】

< 希土類蛍光体の発光原理 >

以下に、本発明者らが、希土類蛍光体の発光原理について考察を行い、 Ce^{3+} 蛍光体に着目した経緯について説明する。

【0086】

希土類元素のうち Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm および Yb は、2 価または 3 価のイオンの状態で、4 f 軌道に価電子を有する。このうち、ほとんどの希土類イオンは 4 f に複数の電子を有するので、図 1 A に概念的に示したように 4 f 軌道の縮退が解けて大きく分裂する。これにより、ある 4 f 準位から別の 4 f 準位への遷移 (f - f 遷移) を利用して発光を得ることができる。f - f 遷移は禁制遷移であるため、励起状態の電子の寿命が長いという特徴を有している。そのため、希土類イオンを含む蛍光体は、レーザー媒質としてよく利用されている。しかしながら、このような蛍光体を一般の照明などのインコヒーレントな光源として利用すると、すぐに発光強度が飽和してしまう。

【0087】

一方、 Ce^{3+} は、価電子として 4 f 軌道に 1 つしか電子を有さない。これにより、図 1 B に概念的に示したように、 Ce^{3+} の 4 f 軌道の分裂は他の希土類イオンに比べて極めて小さい。また、例外として、 Eu^{2+} および Yb^{2+} の 4 f 軌道のエネルギー分裂も小さい。これは、 Eu^{2+} が 4 f 軌道に 7 つの電子を有する半閉殻であり、および、 Yb^{2+} が 4 f 軌道に 14 の電子を有する閉殻であるためである。

【0088】

Ce^{3+} 、 Eu^{2+} および Yb^{2+} は 4 f 軌道の分裂が小さいため、4 f 基底準位と 5 d 軌道との間のエネルギー差が大きい。また、4 f 基底準位と 5 d 軌道との間に大きなエネルギーを持つ 4 f 軌道が存在しない。よって、4 f と 5 d との間の遷移 (4 f - 5 d 遷移) を利用しやすい。

【0089】

4 f - 5 d 遷移は許容遷移であるため、励起状態の電子の寿命が短い。従って、励起すればすぐに発光するため、強い励起光で励起しても飽和 (輝度飽和) しにくい。

【0090】

本発明者らは、さらに、 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} および Yb^{2+} のうち Ce^{3+} に着目した。 Ce^{3+} は 4 f - 5 d 遷移に関わる電子は 1 つであるため、5 d の励起状態から 4 f の基底状態に落ちる際に、4 f の軌道が全て空いている、すなわち遷移に関わる 4 f 軌道の状態密度が大きい。このため、本発明者らは、 Ce^{3+} は発光寿命が最も短いと考えた。一方、 Eu^{2+} は、5 d に電子を励起しても 4 f に 6 つの電子が残っており、 Yb^{2+} は、5 d に電子を励起しても 4 f に 13 つの電子が残っている。このため、 Eu^{2+} および Yb^{2+} は、4 f 軌道の状態密度が小さく、 Ce^{3+} よりも長い発光寿命を有すると予測できる。従って、 Ce^{3+} 蛍光体は希土類の中で最も発光寿命が短く、輝度飽和しにくいと考えられる。実際に、 $YAG:Ce$ では 1 / e 発光寿命が 70 ns 程度であるのに対して、 $CASN:Eu$ では 1 / e 発光寿命が 600 から 800 ns 程度である。

【0091】

この考えに基づけば、 Ce^{3+} 蛍光体の方が Eu^{2+} 蛍光体よりも優れていると言える。実際に、市販されている白色 LED では、ほぼ全てに $YAG:Ce$ が利用されている。しかしながら、赤色蛍光体としては $CASN:Eu$ がよく使われている。本発明者らは、この理由として、赤色発光する Ce^{3+} 蛍光体の実現は難しく、未だ有望な材料が見つからないからであると考えている。以下に、発光波長が決まる原理とともに、その理由を説明する。

【0092】

< 蛍光体の発光波長 >

10

20

30

40

50

Ce^{3+} を発光中心とする蛍光体および Eu^{2+} 発光中心とする蛍光体においては、基底状態である4f軌道から励起状態である5d軌道への遷移(4f - 5d遷移)を利用する。 Ce^{3+} および Eu^{2+} が蛍光体の母体となる結晶に導入されると、主に結合している最近接のアニオン原子(配位子)の影響を受け、4fおよび5d軌道のエネルギーが変化し、発光波長が変わる。すなわち、蛍光体の発光波長は、母体結晶によって決まる。

【0093】

配位子の影響としては、4fまたは5d軌道のエネルギーがシフトすること、および5d軌道の5つの準位の縮退が解けること(すなわち、5d軌道の分裂)がある。前者のエネルギーシフトについては、4fまたは5d軌道の波動関数の広がり方と配位子の位置関係とが大きく影響する。また、後者の5d軌道の分裂に関しては、図2に示すように5d軌道の5つの準位のトータルエネルギーを保ったまま5d軌道が分裂する。よって、ある準位のエネルギーが大きくなれば、他の準位のエネルギーは小さくなる。従って、5d軌道の分裂を大きくすることで、5d軌道の最低エネルギーを小さくすることができる。

10

【0094】

4f - 5d遷移の発光は、図2に示すように5d軌道の最低エネルギーの準位から4fに落ちる際に起きる。このため、 Ce^{3+} または Eu^{2+} を結晶に導入することで、4f - 5d間のエネルギー差を小さくし、発光波長を長波長化することができる。

【0095】

Ce^{3+} は真空中(すなわち、結晶に未導入の状態)においては4f - 5d間のエネルギー差が大きく深紫外域の発光を示すが、 Eu^{2+} は青色発光を示す。即ち、 Eu^{2+} の方が少ない長波長シフト量で赤色発光が実現でき、実際にCASN:Euが実用化されている。一方、 Ce^{3+} 蛍光体で実用化されている最も長波長なものは黄色蛍光体のYAG:Ceであり、赤色蛍光体は実現されていない。

20

【0096】

<発明者らの検討>

本発明者らは、Ceの赤色蛍光体を実現するためには、図3に示すように、5d軌道または4f軌道をシフトさせる必要があると考え、検討を進めた。

【0097】

より5d軌道または4f軌道をシフトさせるためには、 Ce^{3+} の配位子として、(1)配位子距離が小さいこと、および(2)配位子の対称性が低いこと、を満たすことが重要であると考えた。

30

【0098】

まず(1)に関して、 Ce^{3+} から最近接のアニオンまでの配位子距離が小さいと、4f軌道または5d軌道のいずれか、あるいは両方がアニオンの軌道からより大きく影響を受け、大きくエネルギーシフトする。このとき4f軌道のエネルギーが増加する、あるいは5d軌道の分裂が大きくなり5d軌道の最低エネルギー準位が下がる。この効果により4f - 5d間のエネルギー差が小さくなる。(2)に関しては、配位子の対称性が低いことで、配位子が存在しない方向への広がりが大きい波動関数を持つ5d軌道がより安定化される。これにより、4f - 5d間のエネルギー差が小さくなる。

40

【0099】

本発明者らは、これらの方針のもとに新しい材料の探索を行った。具体的には、結晶構造シミュレーションにより発光波長を計算する検討を行った。これらの取り組みで、赤色を示す複数の新規赤色蛍光体に到達した。以下でこれらの取り組みについて説明する。

【0100】

<Ce蛍光体の発光波長の計算について>

本発明者らは、Ceを発光中心として用いた蛍光体の発光波長と励起波長との関係を明らかにするため、シミュレーションにより各種の結晶にCeをドーブした場合の発光波長と励起波長とについて検討を行った。以下に、結晶構造シミュレーションの結果および考察を示す。

【0101】

50

本発明者らは、文献「Y Jia et al., PHYSICAL REVIEW B 93, 155111 (2016)」に開示されている手法で発光波長の計算を行った。この手法は、基底状態の平衡点における全エネルギーとその原子座標での励起状態の全エネルギーとの差から励起波長を計算する。また、この手法は、励起状態が緩和した平衡点における全エネルギーとその原子座標での基底状態の全エネルギーとの差から発光波長を計算する。これにより、上記文献によると、YAG:Ce、LaSi₃N₅:Ce、La₃Si₆N₁₁:Ceの3種類の蛍光体の発光波長と励起波長との計算値が実験値とほぼ一致することが確認されている。今回、本発明者らが、LaSi₃N₅:Ce、La₃Si₆N₁₁:Ceに加えてYAlO₃:Ceについて発光波長と励起波長との計算を行ったところ、上記文献と同様に高精度に実験結果を再現することを確認した。表1にシミュレーションにより求めた各蛍光体の励起波長と発光波長とを示す。

10

【0102】

【表1】

化学組成	(Y,Ce)AlO ₃	(La,Ce)Si ₃ N ₅	(La ₃ Ce)Si ₆ N ₁₁
励起波長(nm)	310	366	470
発光波長(nm)	349	445	543

【0103】

20

<新規組成系(La,Y)₃Si₆N₁₁:Ce蛍光体>

まず、本発明者らは、配位子距離を短くするために、La₃Si₆N₁₁:CeのLa³⁺サイトにY³⁺を置換することを考えた。

【0104】

Y³⁺はLa³⁺に比べてイオン半径が小さいために、La³⁺サイトを置換すれば格子定数を小さくする可能性がある。格子定数の低下に伴い、配位子距離も短くすることができる期待がある。

【0105】

上記の計算手法により、新規組成系である(La,Y)₃Si₆N₁₁:Ce蛍光体について検討を行った。この組成系の蛍光体は、La₃Si₆N₁₁:CeのLa³⁺サイトをY³⁺で置換した組成を有している。La³⁺に比べてY³⁺のイオン半径が小さいので、(La,Y)₃Si₆N₁₁におけるCe³⁺の配位子距離は、La₃Si₆N₁₁に比べて小さくなる。これにより、発光波長が長波長化することが期待できる。Y³⁺の置換量を変えて、Ce-N間の平均配位距離 r_{ave} 、励起波長 λ_{ex} および発光波長 λ_{em} を計算した結果を表2に示す。また、図4に、励起波長と発光波長との関係を表したグラフを示す。図5に、Y³⁺の置換量xとa軸の格子定数との関係、およびY³⁺の置換量xとc軸の格子定数との関係を示す。図6に、平均配位距離 r_{ave} と励起波長 λ_{ex} との関係、および平均配位距離 r_{ave} と発光波長 λ_{em} との関係を示す。図7に、La₃Si₆N₁₁の結晶構造およびLaの2種類のサイトを示す。なお、図7中、La(2a)サイトを破線で、La(4c)サイトを一点鎖線で示している。図8Aから8Jに、試料番号1から10の結晶構造を示す。図9に、試料番号1から10の結晶構造から算出した粉末XRD回折パターン結果を示す。なお、表2中の印は、その試料が比較例であることを示している。また、表2の「Y置換サイトと置換量」欄においては、Y置換サイトとY置換量とが「Y置換サイト-Y置換量」と表記されている。

30

40

【0106】

【表 2】

試料番号	組成式	Y 置換サイトと置換量	r_{ave} (Å)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
※1	$(La_{25}Ce_{05})Si_6N_{11}$	—	25984	470	543
※2	$(La_2Y_{05}Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(2a)←Y ₀₅	25976	467	549
※3	$(La_2Y_{05}Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(4c)←Y ₀₅	25913	481	568
※4	$(La_{15}Y_1Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(2a)←Y ₀₅ , La(4c)←Y ₀₅	25905	473	559
※5	$(La_{15}Y_1Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(4c)←Y ₁	25832	490	577
※6	$(La_1Y_{15}Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(2a)←Y ₀₅ , La(4c)←Y ₁	25808	487	578
7	$(La_1Y_{15}Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(4c)←Y ₁₅	25774	498	605
8	$(La_{05}Y_2Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(2a)←Y ₀₅ , La(4c)←Y ₁₅	25761	495	605
9	$(La_{05}Y_2Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(4c)←Y ₂	25707	508	633
10	$(Y_{25}Ce_{05})Si_6N_{11}$	La(2a)←Y ₀₅ , La(4c)←Y ₂	25698	507	636

【0107】

表 2 および図 4 から、Y³⁺の置換量が増加すると発光波長が大きくなる傾向が読みとれる。また、励起ピーク波長も、発光波長の長波長化に伴い大きくなっていることがわかる。発光波長が 600 nm 以上を示す赤色発光となる試料 7 から試料 10 の組成系においては、励起波長のピークが 490 nm 以上の緑色領域となることがわかる。また、図 5 から明らかなように、Y³⁺の置換量が増加するほど a 軸の格子定数が減少し、c 軸の格子定数が増加するのがわかる。また表 2 および図 6 から明らかなように、Y³⁺の置換量が増加するほど Ce - N 間の平均配位距離 r_{ave} が減少し、 r_{ave} の減少と共に、発光波長および励起波長ともに増大することがわかる。

【0108】

Eu²⁺の発光寿命は、Ce³⁺の発光寿命と比較して、とても長い。発光寿命は、Eu²⁺ Ce³⁺それぞれの 4f - 5d 遷移の遷移確率と相関があり、発光寿命が長いほど遷移確率が低いといえる。つまり、Eu²⁺の 4f - 5d 遷移の励起確率は、Ce³⁺の 4f - 5d 遷移の励起確率と比較して、とても低いといえる。しかしながら、Eu²⁺は 5d 励起準位が母体材料((La, Y)₃Si₆N₁₁)のコンダクションバンドと重なりやすい。よって、Eu²⁺の 4f 基底準位と母体材料のコンダクションバンドとの間で効率的にエネルギーを吸収することが可能となる。この吸収エネルギーは、青色光領域のエネルギーに相当する。また Eu²⁺は 4f 軌道に 7 つの電子があり、それぞれの電子のエネルギー準位が幅を有するため、励起波長はブロードとなる。つまり Eu²⁺を発光中心として用いた赤色蛍光体の励起波長は、青色領域をピークとしたブロードな励起波長となる。そのため、Eu²⁺を発光中心として用いた赤色蛍光体を使用した光源では、励起光源には最も吸収効率の high な青色光が用いられている。

【0109】

一方、Ce³⁺を発光中心として用いた蛍光体の場合では、5d 励起準位が母体材料のコンダクションバンドと重なりにくい。よって、4f 基底準位と母体材料のコンダクションバンドとの間でのエネルギー吸収は期待できない。そのため、4f - 5d 遷移がエネルギー吸収の主体となる。

【0110】

本発明者らは、上述の検討の結果により、 Ce^{3+} を用いた赤色蛍光体の場合には、 $4f-5d$ 遷移間のエネルギー差が緑色光領域のエネルギー差になることを明らかにした。したがって、 Ce^{3+} を用いた赤色蛍光体の場合には、励起光源に青色光を用いるよりも緑色光を用いた方が、蛍光体の吸収効率が高くなる。よって緑色光を用いることにより、光出力を高めることができる。さらに、青色光から赤色光へ変換する従来の方式と比較して、緑色光から赤色光へ変換する本願の方式の方が、エネルギー変換ロス（ストークス・ロス）を小さくできるため、より高出力の光を放射することが可能となる。

【0111】

以上の結果から、本発明者らは、化学組成 $Ce_xY_pLa_{3-x-p}Si_6N_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $0 < x \leq 0.6$ であり、 $(1.5 - x) \leq p \leq (3 - x)$ である、新規赤色蛍光体に到達した。この新規赤色蛍光体を実施形態1における第2例の赤色蛍光体といい、以下により詳しく説明する。

10

【0112】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体の化学組成において、 x は、 $0 < x \leq 0.6$ を満たす。 x は0より大きいので、 Ce による発光を得ることができる。 x は、発光強度増大の観点から、望ましくは0.0003以上、より望ましくは0.015以上である。蛍光体が発光し得る限り x の最大値に特に制限はない。しかし、 x が大きくなりすぎる場合には、濃度消光により発光強度が低下する。そのため、 x を0.6以下とすることにより、発光強度の低下を抑制できる。また、 x は、発光強度増大の観点から、望ましくは0.3以下、より望ましくは0.15以下である。

20

【0113】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体では、発光波長および励起波長の長波長化の観点から、 Y による La の置換量が大きいことが望ましい。したがって、実施形態1における第2例の赤色蛍光体の化学組成において、 x および p は、 $(1.5 - 0.5x) \leq p \leq (3 - x)$ を満たすことが望ましく、 $1.5 \leq p \leq (3 - x)$ を満たすことがより望ましい。

【0114】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、波長600nm以上660nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有する。実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、例えば、波長605nm以上の発光スペクトルのピークを有してもよい。実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、例えば、波長640nm以下の発光スペクトルのピークを有してもよく、波長636nm下の発光スペクトルピークを有してもよい。

30

【0115】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、波長480nm以上550nm以下の範囲内に励起スペクトルのピークを有する。実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、例えば、波長490nm以上の励起スペクトルのピークを有してもよく、波長495nm以上の励起スペクトルピークを有してもよい。実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、例えば、波長530nm以下の励起スペクトルのピークを有してもよく、波長508nm下の励起スペクトルピークを有してもよい。

40

【0116】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体は、波長480nm以上550nm以下の範囲の励起スペクトルのピークを第一の励起スペクトルのピークとした場合に、波長350nm以上480nm未満の範囲内に、第二の励起スペクトルのピークをさらに有してもよい。第一または第二の励起スペクトルのピークは、励起スペクトルの最大ピークであってもよい。

【0117】

また、実施形態1における第2例の赤色蛍光体の結晶相の $1/e$ 発光寿命は、100ns以下の値を示してもよい。発光寿命は、輝度飽和特性に影響する。従来の赤色蛍光体である $CASN:Eu$ などの Eu を含む蛍光体は、 Ce を含む蛍光体と比較して発光寿命が

50

長い。そのため、Euを含む蛍光体は、高出力励起時に量子効率が低下することで輝度飽和しやすい。したがって、Ceを発光中心とした実施形態1の赤色蛍光体は、従来の赤色蛍光体と比較して、高出力時でも量子効率が高い赤色蛍光体として有望である。

【0118】

また、実施形態1における第2例の赤色蛍光体における母体材料の結晶が正方晶（テトラゴナル）であってよい。換言すると、実施形態1における第2例の赤色蛍光体における化学組成 $Ce_xY_pLa_{3-x-p}Si_6N_{11}$ を有する結晶相が、正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有してもよい。また、当該結晶相は、一般式 $La_3Si_6N_{11}$ で表される結晶と、ほとんど同じ結晶構造を有してもよい。

【0119】

実施形態1における第2例の赤色蛍光体の結晶相は、Ceが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(2a)サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してもよい。また実施形態1における第2例の赤色蛍光体の結晶相は、Yが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してもよく、Yが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの過半数を置換している結晶構造を有してもよい。

【0120】

$La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLaの配位状態には、図7に示すように、La(2a)サイトと、La(4c)サイトとの2種類が存在する。La(2a)サイトは対称性が高く、La(4c)サイトは対称性が低い。例えば、対称性が高いLa(2a)サイトのLaがイオン半径の大きいCeで置換された場合、第一原理計算から求めた生成エンタルピーが約48meV程度低く、熱力学的に安定である。この観点から、実施形態1の蛍光体の結晶相は、Ceが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(2a)サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有することが望ましい。また、例えば、対称性が低いLa(4c)サイトのLaがYで置換された場合、格子ひずみが大きいためCeの5d軌道の分裂が大きくなる。よって、4f-5d軌道間のエネルギー差が減少するため、励起波長および発光波長を長波長側へシフトさせることができる。この観点から、実施形態1の蛍光体の結晶相は、Yが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有することが望ましい。さらに、Yが $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの過半数を置換している結晶構造を有することがより望ましい。

【0121】

<実施形態1における第2例の赤色蛍光体の製造方法>

以下、実施形態1における第2例の赤色蛍光体の製造方法について説明する。

【0122】

原料としては、例えば、Ce、La、SiおよびYをそれぞれ含有する化合物を用いてもよいし、Ce、La、SiおよびYそれぞれの単体を用いてもよい。化合物としては、窒素雰囲気下での焼成により窒化物になる化合物、高純度（純度99%以上）の窒化物、金属合金、などを用いることができる。また、反応を促進するために、フッ化物（フッ化アンモニウム等）を少量添加してもよい。

【0123】

例えば、 $Ce_xY_yLa_{3-x-y}Si_6N_{11}$ （ $0 < x \leq 0.6$ 、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ ）で表される化学組成比となるように、Ce化合物、La化合物、Si化合物およびY化合物を用意してもよい。ここで、Si化合物に代えてSi単体を用意してもよい。具体的な原料としては、例えば、 CeF_3 粉末、LaN粉末、 Si_3N_4 粉末およびYN粉末を用いてもよい。ここで、 CeF_3 粉末に代えてCeN粉末を用いてもよい。また、 Si_3N_4 粉末に代えてSi単体の粉末を用いてもよい。また、LaN粉末は、理論値よりも24%程度過剰に用意してもよい。LaNは焼成時に分解しやすいため、原料配合時に過剰に仕込むことで、副生成物である $LaSi_3N_5$ 結晶の生成を抑制できる。

【0124】

10

20

30

40

50

実施形態 1 における第 2 例の赤色蛍光体の製造は、上記の原料を混合し、焼成して行う。原料の混合方法は、溶液中での湿式混合でも、乾燥粉体の乾式混合でもよい。工業的に通常用いられるボールミル、媒体攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ジェットミル、V 型混合機、攪拌機等を用いることができる。焼成は、窒素により加圧した雰囲気中において 1500 ~ 2000 の温度範囲で 1 ~ 50 時間程度行う。このときの圧力は、通常 3 気圧以上、望ましくは 4 気圧以上、より望ましくは 8 気圧以上である。焼成後の蛍光体は、例えば、濃度 10 % の硝酸溶液中で 1 時間洗浄してもよい。得られた蛍光体粉末を、ボールミルやジェットミルなどを用いて再度粉砕し、さらに必要に応じて洗浄または分級することにより、蛍光体粉末の粒度分布や流動性を調整してもよい。

【0125】

< 新規組成系 $\text{La}_3(\text{Si}, \text{Al})_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 蛍光体 >

また、本発明者らは、蛍光体の発光波長を長くして Ce の赤色蛍光体を実現するために、Ce の配位子の対称性を低くすることを検討した。具体的には、本発明者らは、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ に Al^{3+} を導入することを考えた。

【0126】

Al^{3+} は、 La^{3+} に比べてかなり小さいイオン半径を有する。したがって、もし Al^{3+} が La^{3+} サイトを置換すれば、結晶が大きく歪んで、その結果配位子が低対称化することが期待できる。あるいは、 Al^{3+} は Si^{4+} にイオン半径が近いので、 Si^{4+} サイトに Al^{3+} が入る可能性もある。この場合、価数を合わせるために、 N^{3-} が O^{2-} に同時に置換されてもよい。また、3 つの Si^{4+} サイトが Al^{3+} に置換すると同時に N^{3-} が欠損してもよい。いずれの場合でも、配位子の対称性が低くなる。

【0127】

以上の知見に基づき、本発明者らは、後述するように、従来の $\text{LSN}:\text{Ce}$ 黄色蛍光体における Ce の配位子よりも、さらに対称性が低い配位子を有すると考えられる結晶構造を見出した。なお、従来の $\text{LSN}:\text{Ce}$ 黄色蛍光体の例である、特許文献 1 で開示されている $\text{LSN}:\text{Ce}$ の化学組成を有する蛍光体は、発光のピーク波長が 574 nm ~ 594 nm の範囲内にあり、励起のピーク波長が 455 nm ~ 460 nm の範囲内にある。

【0128】

以下に、結晶構造シミュレーションの結果および考察を示す。 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造において Ce が置換し得るサイトを検討するため、第一原理計算を用いて、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の La サイトを Ce で置換し、構造最適化を行った。第一原理計算には、ダッソー・システムズ・バイオピア社の CASTEP を使用した。汎関数は GGA、交換相関相互作用は PBE を使用した。

【0129】

図 10 に、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の $1 \times 1 \times 3$ スーパーセルの構造最適化を行った結果を示す。 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ のユニットセルの空間群は、 $P4bm$ (#100) であり、La の配位状態は対称性の高い A サイトと対称性の低い B サイトが存在する。A サイトの La を Ce で置換し、構造最適化を行った結晶構造 1 を図 11 に示す。また、B サイトの La を Ce で置換し、構造最適化を行った結晶構造 2 を図 12 に示す。

【0130】

図 11 からわかるように、A サイトの Ce の周りには、8 個の N がほぼ等距離に配置されている。つまり、Ce を頂点とする二つの四角錐が共に頂点を共有し、底面の正方形が 45° ねじれた構造をしており、Ce の配位子の対称性が高い 8 配位構造をしている。一方、図 12 からわかるように、B サイトの Ce の周りには、距離も角度も異なる 8 個の N が配置されており、Ce の配位子の対称性が A サイトに比べて低い。

【0131】

対称性を定量化するために、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶構造の A サイトの La を Ce で置換した結晶構造 1 と、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶構造の B サイトの La を Ce で置換した結晶構造 2 の、Ce - N 間距離およびその標準偏差を、表 3 に示す。

【0132】

10

20

30

40

50

【表 3】

	Ce-N間距離(Å)								標準偏差
	Ce-N 1	Ce-N 2	Ce-N 3	Ce-N 4	Ce-N 5	Ce-N 6	Ce-N 7	Ce-N 8	σ Ce-N
結晶構造1	2.628	2.614	2.621	2.629	2.650	2.646	2.662	2.665	0.019
結晶構造2	2.508	2.366	2.508	2.366	2.696	2.775	2.697	2.774	0.171
結晶構造3	2.717	2.462	3.593	3.007	2.810	3.595	2.469	2.735	0.450
結晶構造4	3.099	2.303	3.670	3.107	2.551	3.670	2.314	2.578	0.560

10

【0133】

この結果からも、BサイトのLaをCeで置換した結晶構造2の方が、AサイトのLaをCeで置換した結晶構造1よりも、Ce配位子の対称性が低いことが分かる。

【0134】

さらに、LaのAサイトおよびBサイトのどちらがCeと置換されやすいかを調べるために、それぞれの結晶の生成エンタルピーを第一原理計算により計算した。その結果、BサイトのLaをCeで置換した結晶構造2に比べて、AサイトのLaをCeで置換した結晶構造1の方が、生成エンタルピーが48 meV低く、構造として安定であることが判明した。

20

【0135】

以上のことから、従来のLSN:Ce黄色蛍光体では、例えば、結晶構造1のように、配位子の対称性が高く、エネルギー的に安定なAサイトにCeが存在している。これにより、黄色発光が得られている可能性が考えられる。

【0136】

以上の分析結果から、結晶構造2のような、BサイトのLaをCeで置換したLa₃Si₆N₁₁:Ceでは、Ceの配位子の対称性が低いことで、4f軌道と5d軌道の平衡点がずれる。よって、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長の発光が実現できる可能性が考えられる。

【0137】

ここで、実施形態1の赤色蛍光体は、出発原料にAlを含んでもよいため、蛍光体の結晶相にAlが取り込まれる可能性がある。また、原料中の含有Oにより、蛍光体結晶相にOが取り込まれる可能性がある。また、SiとAl、NとOは、それぞれイオン半径に近い値であるため、置換することが可能である。また、イオン半径に着目すると、Al>Si、N>Oである。よって、SiをAlで置換すると格子定数が大きくなり、NをOで置換すると格子定数が小さくなる。つまり、SiをAlに、NをOに同時に置換することで、結晶がより安定に存在できると考えられる。また、SiをAlに、NをOに同時に置換することで、結晶の価数を維持することができる。したがって、結晶相におけるAlとOの含有モル数は、同一であってもよい。

30

【0138】

上述の観点を踏まえ、さらに対称性を低くする目的で、La₃Si₆N₁₁:CeのCeに近接するSiサイトの一部をAlで置換し、Nサイトの一部をOで置換した結晶構造を検討した。この結晶構造において、AサイトのLaをCeで置換し、構造最適化を行った結晶構造3を図13に、BサイトのLaをCeで置換し、構造最適化を行った結晶構造4を図14に示す。また、結晶構造3および結晶構造4のCe-N間距離およびその標準偏差を、表3に示す。結晶構造1の標準偏差と比べ、結晶構造3および結晶構造4の標準偏差が大きいため、Ceの配位子の対称性が低下していることが分かる。

40

【0139】

以上の分析結果から、結晶構造3または結晶構造4のような、La₃Si₆N₁₁:CeのCe近傍のSiサイトの一部をAlで置換し、Nサイトの一部をOで置換した結晶構造で

50

は、Ceの配位子の対称性が低いことで、4f軌道と5d軌道の平衡点がずれることになり、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長の発光が実現できる可能性が考えられる。この場合、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長の発光を実現するためには、結晶相において、少なくともAlまたはOのいずれかがCeよりも多く含まれることが望ましいと考えられる。

【0140】

さらに、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$:CeのCeに近接するSiサイトの一部をAlで置換し、Nサイトが欠陥している結晶構造を検討した。Si⁴⁺をAl³⁺で置換するときに価数を合わせるためには、3つのSi⁴⁺を3つのAl³⁺に置換すると同時に、N³⁻が1つ欠損することが望ましい。Ceに近い位置に配位しているSiのAl置換と、N欠損が同時に起きることで、Ceの配位子の対称性が低くなる。よって、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長の発光が実現できる可能性が考えられる。

10

【0141】

この場合、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長の発光を実現するためには、少なくともAlの物質量がCeの物質量以上であることが望ましいと考えられる。さらに、3つのSiサイトをAlで置換することで、Nの欠陥に対する電荷補償が可能であるので、Alの物質量はCeの物質量の3倍以上であることが望ましいと考えられる。

【0142】

以上の結晶構造シミュレーションの結果から、(1) $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶のBサイトのLaをCeで置換した結晶構造、および、(2) $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶のLaのAサイトとBサイトの少なくとも一方をCeで置換し、Ce近傍のSi-Nの一部をAl-Oで置換した結晶構造、および、(3) $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶のLaのAサイトとBサイトの少なくとも一方をCeで置換し、Ce近傍のSiをAlで置換し、Nが欠損した結晶構造、のいずれかを有する蛍光体は従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長側で発光する可能性が示された。

20

【0143】

以上のシミュレーション結果は、実施形態1の蛍光体が従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長側の赤色発光を示す要因の一例として考えられる。つまり、上述のシミュレーション結果は、あくまで一例であり、実施形態1の蛍光体の結晶構造について、何ら限定するものではない。

30

【0144】

以上の結果から、本発明者らは、化学組成 $\text{Ce}_x\text{La}_{3-x}\text{Si}_{6-q}\text{Al}_q\text{N}_{11-z}$ を有する結晶相を含有する、新規赤色蛍光体に到達した。この新規赤色蛍光体においては、x、q及びzは、 $0 < x \leq 0.6$ 、 $0 < q \leq 3.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ を満たす。この新規赤色蛍光体を実施形態1における第3例の赤色蛍光体といい、以下に、実施例を用いてより詳しく説明する。

【0145】

(実施例1～4および比較例1)

蛍光体の作製方法を以下に示す。出発原料として、LaN粉末、 Si_3N_4 粉末、AlN粉末、 CeF_3 粉末を用意した。まず、LaN粉末と Si_3N_4 粉末と CeF_3 粉末を、一般式 $\text{La}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される組成となるように秤量し、それらを混合した。ただし、LaN粉末は、理論値よりも24%過剰に秤量した。この混合粉末にAlN粉末を表4に示す量を加え、更に混合した。なお、比較例1では、AlN粉末は加えなかった。混合の方法としては、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、乳鉢を用いた乾式混合を行った。混合した原料粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れた。この原料粉末を、0.5 MPaの窒素雰囲気中で1900℃にて2時間焼成した。焼成後の試料を濃度10%の硝酸溶液中で1時間洗浄した。以上の方法により、表4に示したような出発原料で、実施例1～4および比較例1を作製した。

40

【0146】

【表 4】

	LaN	Si ₃ N ₄	AlN	CeF ₃	x	発光 ピーク波長	励起 ピーク波長
実施例1	1.316 g	0.659 g	0.096 g	0.042 g	0.09	642 nm	540 nm
実施例2	1.206 g	0.604 g	0.265 g	0.038 g	0.09	642 nm	537 nm
実施例3	1.113 g	0.557 g	0.407 g	0.035 g	0.09	642 nm	539 nm
実施例4	0.932 g	0.467 g	0.682 g	0.030 g	0.09	641 nm	539 nm
比較例1	1.380 g	0.691 g	0 g	0.044 g	0.09	536 nm	450 nm

10

【0147】

(比較例2)

出発原料として、Ca₃N₂粉末、Si₃N₄粉末、AlN粉末、EuN粉末を用意した。Ca₃N₂粉末とSi₃N₄粉末とAlN粉末とEuN粉末を一般式Ca_{0.97}Eu_{0.03}AlSiN₃で表される組成となるように秤量し、それらを混合した。混合の方法としては、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、乳鉢を用いた乾式混合を行った。混合した原料粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れた。この原料粉末を0.5 MPaの窒素雰囲気中で1600

にて2時間焼成した。焼成後の試料を濃度10%の硝酸溶液中で1時間洗浄した。以上の方法により、CaSiN:Euで表される、比較例2を作製した。

20

【0148】

<発光/励起スペクトルの評価>

実施例1～4および比較例1の発光スペクトルと励起スペクトルを、分光蛍光光度計(日本分光製FP-6500)を用いて測定した。実施例1および比較例1の発光スペクトルを図15に、励起スペクトルを図16に示す。また、波長450 nmから波長800 nmの範囲の発光ピーク波長と、波長400 nmから波長600 nmの範囲の励起ピーク波長を表4に示す。なお、励起光源にはXeランプを用いた。表4に示す各試料の励起ピーク波長を励起光源の波長として、発光スペクトルを測定した。表4に示す各試料の発光ピーク波長をモニター波長として、励起スペクトルを測定した。

30

【0149】

出発原料にAlNを含まない比較例1は、発光ピーク波長が536 nmの黄色発光を示した。また、励起ピーク波長は450 nmであった。一般に、La₃Si₆N₁₁で表される結晶にCeを賦活した蛍光体では、短波長側の発光ピーク(535 nm程度)と、長波長側の発光ピーク(580 nm程度)を有することが知られている。これは、特許文献1の蛍光体における、短波長側の発光ピークと長波長側の発光ピークとも、ほぼ一致している。また、励起ピーク波長の位置も、特許文献1とほぼ一致していた。

【0150】

一方、実施例1～4では、発光ピーク波長が640 nm程度の赤色発光を示した。また、実施例1～4では、波長540 nm程度に励起ピークを有することがわかった。以上のことから、実施例1～4は、比較例1と異なる発光特性を有することは明らかである。また、実施例1～4では、波長350 nm以上500 nm未満の範囲内に、励起スペクトルのピークをさらに有していた。

40

【0151】

<発光寿命の評価>

実施例1～4および比較例1および比較例2の発光寿命を、蛍光寿命測定装置(浜松ホトニクス製Quantaurus-Tau小型蛍光寿命測定装置)により測定した。図17に、励起光を遮断した後の時間に対する発光強度の変化をプロットした残光スペクトルを、実施例1および比較例2について示す。また、表5に、実施例1～4および比較例1および比較例2の1/e発光寿命を示す。

50

【 0 1 5 2 】

【 表 5 】

	1/e 発光寿命
実施例1	54ns
実施例2	55ns
実施例3	54ns
実施例4	53ns
比較例1	42ns
比較例2	820ns

10

【 0 1 5 3 】

実施例1の1/e発光寿命は、54nsであった。また、実施例1～4および比較例1において、1/e発光寿命はおよそ50ns程度であり、100ns以下の値を示すことを確認した。Ceの発光寿命は一般的に10ns～100ns程度であることが知られている。よって、実施例1～4および比較例1より得られた発光は、Ce由来であると考えられる。

【 0 1 5 4 】

一方、比較例2であるCASN:Euの発光寿命は、820nsであった。発光寿命は、輝度飽和特性に影響する。Ceを含む蛍光体に比べ、Euを含む蛍光体は、高出力励起時に量子効率が低下することで輝度飽和しやすいことが知られている。実施例1～4および比較例1の蛍光体は、CASN:Euに比べて大幅に発光寿命の値が小さいため、輝度飽和しにくいと考えられる。よって、実施例1～4および比較例1の蛍光体は、高出力の励起光源と組み合わせることで、高出力の発光デバイスを実現できる。

20

【 0 1 5 5 】

< 結晶構造の評価 >

実施例1～4および比較例1の粉末X線回折パターンを、X線回折測定装置(Rigaku製RINT2100)を用いて測定した。測定には、Cu-K α 線を用い、表6に示す条件で行った。

30

【 0 1 5 6 】

【 表 6 】

開始 角度	終了 角度	サンプ リング幅	スキャン スピード	管電圧	管電流	発散 スリット	散乱 スリット	受光 スリット
10°	60°	0.02°	4° /min	40 kV	40 mA	1°	1°	0.15 mm

【 0 1 5 7 】

得られたX線回折パターンを図18に示す。図18より、実施例1～4のX線回折パターンは、比較例1で得られたX線回折パターンに対し、僅かに低角度側にシフトしているが、ほとんど一致していることがわかった。

40

【 0 1 5 8 】

また、得られた回折ピークのうち、La₃Si₆N₁₁結晶型に対応する6つの回折ピークを、低角側からそれぞれピーク1～6と定義し、それぞれの回折ピークの2 θ の値を表7に示す。

【 0 1 5 9 】

【表 7】

	ピーク1	ピーク2	ピーク3	ピーク4	ピーク5	ピーク6
実施例1	18.20°	26.62°	27.60°	30.84°	33.30°	36.26°
実施例2	18.24°	26.76°	27.60°	30.82°	33.28°	36.24°
実施例3	18.28°	26.80°	27.64°	30.88°	33.36°	36.30°
実施例4	18.24°	26.62°	27.64°	30.88°	33.30°	36.04°
比較例1	18.32°	26.84°	27.68°	30.90°	33.38°	36.30°

10

【0160】

表 7 から、得られた蛍光体の X 線回折パターンは、それぞれピーク 1 ~ 6 に対応して、(1) $2\theta = 17.8^\circ$ 以上 18.8° 以下、(2) $2\theta = 26.2^\circ$ 以上 27.2° 以下、(3) $2\theta = 27.2^\circ$ 以上 28.2° 以下、(4) $2\theta = 30.5^\circ$ 以上 31.5° 以下、(5) $2\theta = 32.8^\circ$ 以上 33.8° 以下、および、(6) $2\theta = 35.8^\circ$ 以上 36.8° 以下、の範囲内に回折ピークを有することがわかった。また、ピーク 1 ~ 6 が示す面指数は、それぞれ、(001)、(211)、(310)、(221)、(311)、および、(410)であった。また、図 18 に示したように、AlN の仕込み配合量が多くなるほど、AlN や LaSi_3N_5 に相当する回折ピークの回折強度が強くなっている。AlN については、配合時の AlN が未反応のまま残ったためだと考えられる。 LaSi_3N_5 については、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶のストイキオメトリー組成からずれていくことにより、 LaSi_3N_5 相が生成されやすくなったためだと考えられる。

20

【0161】

また、実施例 1 の蛍光体の空間群を、単結晶 X 線構造解析装置 (Rigaku 製 Varimax) を用いて解析した。その結果、正方晶であることがわかった。このことから、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶とほとんど同じ結晶構造を有すると考えられる。

【0162】

(実施例 5 ~ 10)

30

蛍光体の作製方法を以下に示す。出発原料として、LaN 粉末、 Si_3N_4 粉末、AlN 粉末、CeN 粉末を用意した。まず、LaN 粉末と Si_3N_4 粉末と CeN 粉末を、一般式 $\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される組成となるように秤量し、それらを混合した。ただし、LaN 粉末は、理論値よりも 24% 過剰に秤量した。この混合粉末に AlN 粉末を加えて更に混合した。混合の方法としては、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、乳鉢を用いた乾式混合を行った。混合した原料粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れた。この原料粉末を、0.5 MPa の窒素雰囲気中で 1900 にて 2 時間焼成した。焼成後の試料を濃度 10% の硝酸溶液中で 1 時間洗浄した。以上の方法により、表 8 に示したような出発原料で、実施例 5 ~ 10 を作製した。

【0163】

40

【表 8】

	LaN	Si ₃ N ₄	AlN	CeN	x	発光 ピーク波長	励起 ピーク波長
実施例5	1.028 g	0.505 g	0.074 g	0.004 g	0.015	624 nm	534 nm
実施例6	1.024 g	0.505 g	0.074 g	0.008 g	0.03	630 nm	534 nm
実施例7	1.007 g	0.505 g	0.074 g	0.025 g	0.09	644 nm	536 nm
実施例8	0.991 g	0.505 g	0.074 g	0.042 g	0.15	644 nm	540 nm
実施例9	0.974 g	0.505 g	0.074 g	0.058 g	0.21	650 nm	541 nm
実施例10	0.957 g	0.504 g	0.074 g	0.075 g	0.27	653 nm	542 nm

10

【0164】

< 発光 / 励起スペクトルの評価 >

実施例 5 ~ 10 の発光スペクトルと励起スペクトルを、分光蛍光光度計（日本分光製 F P - 6500）を用いて測定した。実施例 5 ~ 10 の発光スペクトルおよび励起スペクトルを図 19 A ~ 図 19 F にそれぞれ示す。なお、励起光源には Xe ランプを用いた。表 8 に示す各試料の励起ピーク波長を励起光源の波長として、発光スペクトルを測定した。表 8 に示す各試料の発光ピーク波長をモニター波長として、励起スペクトルを測定した。実施例 5 ~ 10 の全ての試料において、波長 600 nm 以上に発光ピーク波長を有する赤色発光が確認された。なお、得られた発光ピーク波長は、624 nm ~ 653 nm の範囲内であった。

20

【0165】

また、実施例 5 ~ 10 の全ての試料において、波長 500 nm 以上に励起ピーク波長を有することが確認された。なお、得られた励起ピーク波長は、534 nm ~ 542 nm の範囲内であった。蛍光体中の Ce 濃度（x の値）が増大すると、Ce 同士の励起準位の波動関数の重なりが大きくなる。そして、励起準位エネルギー幅が増大し、一種のバンドを形成するため、基底準位とのエネルギー差が減少する。このため、Ce 濃度の増大に伴い、発光ピーク波長が長波長側にシフトしたと考えられる。

30

【0166】

また、実施例 5 ~ 10 においても、波長 350 nm 以上 500 nm 未満の範囲内に、励起スペクトルのピークをさらに有していた。

【0167】

< 内部量子効率の評価 >

実施例 5 ~ 10 の内部量子効率（IQE）を、絶対 PL 量子収率測定装置（浜松ホトニクス製 C9920-02）を用いて測定した。実施例 5 ~ 10 の相対発光強度を図 20 に示す。ここで、本実施例における相対発光強度とは、実施例 5 の IQE を 100% とした場合の、各試料の相対値である。

40

【0168】

図 20 より、相対発光強度は蛍光体中の Ce 濃度 x によって変化することがわかる。例えば、Ce 置換濃度 x が 0.03 より高い範囲では、Ce 置換濃度 x が高くなるにつれ、相対発光強度が低下している。これは、濃度消光によるものだと考えられる。x は 0 より大きいので、Ce による発光を得ることができる。また、図 20 より、x は、例えば、望ましくは 0.015 以上である。また、蛍光体が発光し得る限り x の最大値に特に制限はない。しかし、x の値が大きくなりすぎる場合には、濃度消光により発光強度が低下する。そのため、x は 0.6 以下が望ましい。また、図 20 より、x は、例えば、望ましくは 0.3 以下、より望ましくは 0.15 以下である。例えば、Ce 置換濃度 x を上記の範囲内にすることで、より高い発光強度を有する蛍光体を実現できることが示された。

50

【 0 1 6 9 】

< 発光寿命の評価 >

実施例 5 ～ 1 0 の発光寿命を、蛍光寿命測定装置（浜松ホトニクス製 Q u a n t a u r u s - T a u 小型蛍光寿命測定装置）により測定した。表 9 に、実施例 5 ～ 1 0 の $1/e$ 発光寿命を示す。

【 0 1 7 0 】

【表 9】

	1/e 発光寿命
実施例5	64ns
実施例6	60ns
実施例7	56ns
実施例8	49ns
実施例9	45ns
実施例10	42ns

10

【 0 1 7 1 】

実施例 5 ～ 1 0 において、 $1/e$ 発光寿命は全て 100 ns 以下の値を示すことを確認した。よって、実施例 5 ～ 1 0 の蛍光体は、高出力の励起光源と組み合わせることで、高出力の発光デバイスを実現できる。Ce 濃度が増加すると、近接する Ce 同士でのエネルギー伝達が起こりやすくなり、エネルギーの回遊が生じる。エネルギーの回遊が生じている間に、結晶中の欠陥に電子が捕捉されると、非輻射遷移として緩和される。つまり、Ce 濃度が増加するにつれて、遷移確率の比較的低い電子が、非発光（非輻射遷移）となる確率が上がったため、発光寿命が短くなったと考えられる。

20

【 0 1 7 2 】

< 結晶構造の評価 >

実施例 5 ～ 1 0 および比較例 1 の粉末 X 線回折パターンを、X 線回折測定装置（R i g a k u 製 R I N T 2 1 0 0）を用いて測定した。測定には、Cu - K α 線を用い、表 1 0 に示す条件で行った。

30

【 0 1 7 3 】

【表 1 0】

開始 角度	終了 角度	サンプ リング幅	スキャン スピード	管電圧	管電流	発散 スリット	散乱 スリット	受光 スリット
10°	60°	0.01°	1° /min	40 kV	40 mA	1°	1°	0.15 mm

【 0 1 7 4 】

得られた X 線回折パターンを、図 2 1 に示す。実施例 5 ～ 1 0 の X 線回折パターンは、比較例 1 で得られた X 線回折パターンに対し、僅かに低角度側にシフトしているが、ほとんど一致していることがわかった。

40

【 0 1 7 5 】

また、得られた回折ピークのうち、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶型に対応する 6 つの回折ピークを、低角側からそれぞれピーク 1 ～ 6 と定義し、それぞれの回折ピークの 2θ の値を表 1 1 に示す。

【 0 1 7 6 】

【表 1 1】

	ピーク1	ピーク2	ピーク3	ピーク4	ピーク5	ピーク6
実施例5	18.31°	26.85°	27.68°	30.92°	33.37°	36.32°
実施例6	18.30°	26.84°	27.67°	30.91°	33.36°	36.32°
実施例7	18.25°	26.78°	27.62°	30.86°	33.32°	36.27°
実施例8	18.25°	26.80°	27.65°	30.86°	33.31°	36.29°
実施例9	18.24°	26.78°	27.61°	30.84°	33.30°	36.27°
実施例10	18.26°	26.81°	27.64°	30.87°	33.33°	36.29°

10

【0 1 7 7】

表 1 1 から、得られた蛍光体の X 線回折パターンは、それぞれピーク 1 ~ 6 に対応して、(1) $2\theta = 17.8^\circ$ 以上 18.8° 以下、(2) $2\theta = 26.2^\circ$ 以上 27.2° 以下、(3) $2\theta = 27.2^\circ$ 以上 28.2° 以下、(4) $2\theta = 30.5^\circ$ 以上 31.5° 以下、(5) $2\theta = 32.8^\circ$ 以上 33.8° 以下、および、(6) $2\theta = 35.8^\circ$ 以上 36.8° 以下、の範囲内に回折ピークを有することがわかった。また、ピーク 1 ~ 6 が示す面指数は、それぞれ、(0 0 1)、(2 1 1)、(3 1 0)、(2 2 1)、(3 1 1)、および、(4 1 0) であった。これらの結果から、実施例 5 ~ 1 0 の蛍光体の空間群は、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 と同様に、正方晶であり、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶とほとんど同じ結晶構造を有すると考えられる。

20

【0 1 7 8】

(実施例 1 1 および比較例 3)

蛍光体の作製方法を以下に示す。出発原料として、 LaN 粉末、 Si_3N_4 粉末、 AlN 粉末、 CeN 粉末を用意した。まず、 LaN 粉末と Si_3N_4 粉末と CeN 粉末を、一般式 $\text{La}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される組成となるように秤量し、それらを混合した。ただし、 LaN 粉末は、理論値よりも 2 4 % 過剰に秤量した。この混合粉末に AlN 粉末を加え、更に混合した。混合の方法としては、窒素雰囲気下のグローブボックス中で、乳鉢を用いた乾式混合を行った。混合した原料粉末を窒化ホウ素製の坩堝に入れた。この原料粉末を、0 . 5 MPa の窒素雰囲気中で 1 9 0 0 にて 2 時間焼成した。焼成後の試料を濃度 3 % の塩酸溶液中で 2 4 時間洗浄した。以上の方法により、表 1 2 に示したような出発原料で、実施例 1 1 および比較例 3 を作製した。

30

【0 1 7 9】

また、実施例 1 ~ 1 0 と同様に、実施例 1 1 では、波長 6 0 0 nm 以上に発光ピーク波長を有する赤色発光が確認された。また、波長 5 0 0 nm 以上に励起ピーク波長を有することが確認された。

【0 1 8 0】

【表 1 2】

	LaN	Si_3N_4	AlN	CeN	x	発光 ピーク波長	励起 ピーク波長
実施例11	6.271 g	3.305 g	0.483 g	0.490 g	0.27	642 nm	531 nm
比較例3	6.271 g	3.305 g	0 g	0.490 g	0.27	536 nm	450 nm

40

【0 1 8 1】

< 発光寿命の評価 >

実施例 1 1 および比較例 3 の発光寿命を、蛍光寿命測定装置 (浜松ホトニクス製 Q u a

50

n t a u r u s - T a u 小型蛍光寿命測定装置)により測定した。表 1 3 に、実施例 1 1 および比較例 3 の $1/e$ 蛍光寿命を示す。

【0182】

【表 1 3】

	1/e 蛍光寿命
実施例11	49ns
比較例3	38ns

10

【0183】

実施例 1 1 において、 $1/e$ 蛍光寿命は 100 ns 以下の値を示すことを確認した。

【0184】

< 結晶構造の評価 >

実施例 1 1 および比較例 3 の粉末 X 線回折パターンを、X 線回折測定装置 (R i g a k u 製 R I N T 2 1 0 0) を用いて測定した。測定には、 $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ 線を用い、上述の表 1 2 に示す条件で行った。得られた X 線回折パターンを、図 2 2 A および図 2 2 B に示す。

【0185】

実施例 1 1 の X 線回折パターンは、比較例 3 で得られた X 線回折パターンとほとんど一致していることがわかった。また、実施例 1 1 におけるそれぞれの X 線回折ピークは、比較例 3 におけるそれぞれの X 線回折ピークと比べ、僅かながら低角度側へシフトしていることがわかった。

20

【0186】

また、得られた回折ピークのうち、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶型に対応する 6 つの回折ピークを、低角側からそれぞれピーク 1 ~ 6 と定義し、それぞれの回折ピークの 2θ の値を表 1 4 に示す。

【0187】

【表 1 4】

	ピーク1	ピーク2	ピーク3	ピーク4	ピーク5	ピーク6
実施例11	18.23°	26.75°	27.60°	30.82°	33.28°	36.25°
比較例3	18.30°	26.84°	27.66°	30.91°	33.37°	36.32°

30

【0188】

表 1 4 から、得られた蛍光体の X 線回折パターンは、それぞれピーク 1 ~ 6 に対応して、(1) $2\theta = 17.8^\circ$ 以上 18.8° 以下、(2) $2\theta = 26.2^\circ$ 以上 27.2° 以下、(3) $2\theta = 27.2^\circ$ 以上 28.2° 以下、(4) $2\theta = 30.5^\circ$ 以上 31.5° 以下、(5) $2\theta = 32.8^\circ$ 以上 33.8° 以下、および、(6) $2\theta = 35.8^\circ$ 以上 36.8° 以下、の範囲内に回折ピークを有することがわかった。また、ピーク 1 ~ 6 が示す面指数は、それぞれ、(0 0 1)、(2 1 1)、(3 1 0)、(2 2 1)、(3 1 1)、および、(4 1 0) であった。これらの結果から、実施例 1 1 の蛍光体の空間群は、実施例 1 ~ 1 0 および比較例 1 および比較例 3 と同様に、正方晶であり、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶とほとんど同じ結晶構造を有すると考えられる。

40

【0189】

< 組成の評価 >

誘導結合プラズマ分光分析法 (I C P - A E S) を用いた測定により、実施例 1 1 および比較例 3 の組成分析を行った。測定の前処理を以下に示す。過酸化ナトリウムを用いてアルカリ融解を行い、融成物を塩酸で溶解した後、純水で希釈し、Si の含有量を分析した。また、四ホウ酸リチウムと炭酸ナトリウムを用いてアルカリ融解を行い、融成物を塩

50

酸で溶解した後、純水で希釈し、L a と A l と C e の含有量を分析した。その結果を表 1 5 に示す。

【 0 1 9 0 】

【 表 1 5 】

	La	Ce	Al	Si
実施例11	48.5 mass%	4.00 mass%	4.89 mass%	20.5 mass%
比較例3	50.6 mass%	4.26 mass%	0 mass%	23.1 mass%

10

【 0 1 9 1 】

表 1 5 より、実施例 1 1 は A l を含有していることがわかった。

【 0 1 9 2 】

また、A l と S i の含有量の総量を 6 m o l に換算した場合の、各元素のモル比率を表 1 6 に示す。

【 0 1 9 3 】

【 表 1 6 】

	La	Ce	Al	Si
実施例11	2.30 mol	0.19 mol	1.19 mol	4.81 mol
比較例3	2.66 mol	0.22 mol	0 mol	6 mol

20

【 0 1 9 4 】

表 1 6 より、実施例 1 1 および比較例 3 の試料は、L a と C e の含有量の総量は化学量論組成 (3 m o l) よりも少ないことがわかる。これは、出発材料である L a N と C e N が、焼成時に分解したためだと考えられる。このように、発光しうる限りは、L a と C e は化学量論組成よりも少なくてもよい。例えば、L a と C e の含有量の総量は 2 m o l 以上 3 m o l 以下であってもよい。

【 0 1 9 5 】

30

次に、窒素と酸素の含有量を分析した。実施例 1 1 および比較例 3 の試料を 2 3 0 0 の不活性ガス中で融解し、非分散型赤外線吸収法 (N D I R) により酸素量を測定し、熱伝導度法 (T C D) により窒素量を測定した。その結果を表 1 7 に示す。

【 0 1 9 6 】

【 表 1 7 】

	O	N
実施例11	0.5 mass%	21.4 mass%
比較例3	1.4 mass%	20.6 mass%

40

【 0 1 9 7 】

表 1 7 より、実施例 1 1 の試料は O を含有していることがわかった。このように、発光しうる限りは、O を含有してもよい。なお、アニオンとカチオンを同時に絶対的に定量化することは困難であるため、表 1 5 ~ 1 7 が示す各元素の含有量の絶対値は、誤差を含む。そのため、本開示の蛍光体の組成は、表 1 5 ~ 1 7 が示す各元素の含有量の絶対値によって、限定的に解釈されない。

【 0 1 9 8 】

< C e 配位子の局所構造の評価 >

実施例 1 1 および比較例 3 の C e 配位子の局所構造を X 線吸収微細構造分析 (X A F S

50

）により測定した。X A F S 測定は、国立研究開発法人理化学研究所、S P r i n g 8 のビームライン 1 6 B 2 を用いて行った。

【 0 1 9 9 】

測定の前処理を以下に示す。実施例 1 1 の試料 0 . 1 6 g を B N 粉末 0 . 0 1 g と乳鉢により混合し、金型成型により直径 8 mm のペレットを作製した。また、同様にして、比較例 3 の試料 0 . 1 6 g を B N 粉末 0 . 0 1 g と乳鉢により混合し、金型成型により直径 8 mm のペレットを作製した。C e とその近傍の配位子の局所構造を明らかにするため、C e の K 吸収端付近の吸収スペクトルを測定した。E X A F S (E x t e n d e d X - r a y A b s o r p t i o n F i n e S t r u c t u r e) 振動を、オープンソースである E X A F S 解析ソフト A t h e n a にて解析することで、C e 原子近傍の動径分布関数を得た。

10

【 0 2 0 0 】

解析に用いたパラメータを表 1 8 に示す。

【 0 2 0 1 】

【 表 1 8 】

Background removal parameters	
E0	40463.755
Algorithm	autobk
Rbkg	1.000
k-weight	2
Normalization order	3
Pre-edge range	[-150.000 : -75.000]
Normalization range	[150.000 : 1400.778]
Spline range (k)	[0.000 : 12.000]
Spline range (E)	[0.000 : 548.638]
Edge step	3.64E-01
Standard	None
Lower clamp	None
Upper clamp	Strong
Forward Fourier transform parameters	
k-range	[3.000 : 17.847]
dk	1.000
Window	hanning
Arb. kw	0.5
Phase correction	no
Backward Fourier transform parameters	
R-range	[1.000 : 3.000]
dR	0.000
Window	hanning
Plotting parameters	
Plot multiplier	1.00E+00
y offset	0.000

【 0 2 0 2 】

図 2 3 に実施例 1 1 の動径分布関数のグラフを示す。また、図 2 4 に比較例 3 の動径分布関数のグラフを示す。一般に、動径分布関数の横軸 (Radial distance) は、近傍原子までの距離に相当する。また、縦軸 (ピークの高さ) は、配位数 n を示す。図 2 3 および図 2 4 において、1.1 付近のピークは、測定信号のノイズによるゴーストピークである。1.9 付近のピーク (P1) は Ce の第一近接殻のピークである。2.6 付近のピーク (P2) は Ce の第二近接殻のピークである。3.3 付近のピークは Ce の第三近接殻のピークである。

【0203】

図24から明らかなように、比較例3では、第一近接殻のピーク(P1)の高さは、第二近接殻のピーク(P2)の高さよりも高い。また、図23から明らかなように、実施例11では、第一近接殻のピーク(P1)の高さは、第二近接殻のピーク(P2)の高さよりも低い(約0.84倍)。また、実施例11のP2の高さは、比較例3のP2の高さとほぼ等しい。一方、実施例11のP1の高さは、比較例3のP1の高さよりも、明らかに低い。

【0204】

以上の結果から、実施例11のCeの第一近接殻の配位数は、比較例3のCeの第一近接殻の配位数よりも、少ないことがわかる。

10

【0205】

図23および図24の動径分布関数を、オープンソースのEXAFS解析ソフトArtemisを用いて、配位原子の解析を行った。その結果、実施例11のCe原子も比較例3のCe原子も、結晶構造のLaのAサイトを置換していることが判明した。また、比較例3ではCeの第一近接殻には窒素が8個配位しているのに対し、実施例11ではCeの第一近接殻には窒素が7個のみ配位していることが判明した。

【0206】

以上の結果から、比較例3におけるCeの近傍の配位構造は、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ におけるLaのAサイトと同じく、窒素を8個配位した構造であり、比較的対称性が高い構造であることが判明した。また、実施例11におけるCeの近傍の配位構造は、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ におけるLaのAサイト近傍に窒素の欠陥が導入された構造となり、対称性が低い7配位の配位構造であることが判明した。

20

【0207】

このように、実施例11では、フレンケル欠陥等によってCe近傍の配位構造の対称性が低くなったため、5d軌道の分裂が大きくなり、4f軌道とのエネルギー差が減少したと考えられる。そのため、発光波長が長波長化し、赤色に発光するCe系蛍光体が実現できたと考えられる。

【0208】

実施例1~11の蛍光体は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶とほとんど同じ結晶構造でありながら、従来のLSN:Ce黄色蛍光体よりも長波長側の赤色発光を示した。この理由は必ずしも明らかではないが、例えば、以下のような可能性が考えられる。実施例1~11の蛍光体は、原料にAl(例えば、AlN粉末)を含んだことで、従来とは異なり、赤色発光を実現した可能性が考えられる。また、実施例1~11の蛍光体は、例えば、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 結晶において、LaのAサイトの一部をCeで置換し、Ce近傍のSiの一部をAlで置換(もしくは、Si-Nの一部をAl-Oで置換)し、Nの一部が欠損している結晶構造を有することで、赤色発光を実現した可能性が考えられる。

30

【0209】

<ファイバー光源>

次に、実施形態1のファイバー光源について説明する。上述のとおり、実施形態1のファイバー光源は、固体光源と、固体光源からの出射光を波長変換する波長変換素子と、光ファイバーと、を備える。

40

【0210】

前記固体光源は、少なくとも青色光と緑色光とを発する。青色光のピーク波長は430nm以上470nm以下の範囲内にある。緑色光のピーク波長は480nm以上550nm以下の範囲内にあり、望ましくは510nm以上540nm以下の範囲内にある。

【0211】

なお、上記の固体光源としては、例えば、LEDまたはLDが挙げられる。固体光源は、GaN系のLEDまたはLDであってもよく、GaN系のLDが望ましい。また、固体光源は、青色光を発するGaN系半導体レーザー装置と、緑色光を発する第2高調波発生器を備えたYAG:Nd固体レーザー装置と、を含んでいてもよい。

50

【0212】

固体光源は、青色光を発する青色レーザー装置と、緑色光を発する緑色レーザー装置とを含んでいてもよい。この場合、本実施形態のファイバー光源は、青色光と緑色光とを同軸で合波して前記ファイバーに入射するダイクロイックミラーをさらに備えてもよい。ここで、本開示において「同軸で合波」とは、中心軸が同じになるように複数の光線を混合することをいう。

【0213】

波長変換素子は、少なくとも、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を含む。Ceを発光中心とする赤色蛍光体については、上記で詳細に説明したとおりである。

【0214】

本実施形態における波長変換素子は、複数の蛍光体層からなるものであってもよい。この場合、複数の蛍光体層において最も光入射側に配置されている蛍光体層が、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を含むものであってもよい。また、波長変換素子は、少なくともCeを発光中心とした赤色蛍光体を含む第1の蛍光体層と、黄色蛍光体および緑色蛍光体から選択される少なくともいずれか1つを含む第2の蛍光体層とからなっている。ここで、第1の蛍光体層は、第2の蛍光体層に対して光入射側に配置されてもよい。第2の蛍光体層に含まれる蛍光体としては、例えば、化学組成 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce)の結晶相を含有する蛍光体および化学組成 $La_3Si_6N_{11}:Ce$ (LSN:Ce)を有する結晶相を含有する蛍光体などを例示できる。

【0215】

上述のように、本実施形態のファイバー光源は、青色光および緑色光を発する固体光源と、Ceを発光中心とする赤色蛍光体とを用いており、従来のファイバー光源にはない構成を有する。Ceを発光中心とした赤色蛍光体は、強い励起光で励起しても輝度飽和しにくい。したがって、本実施形態において用いられている赤色蛍光体は、エネルギー密度の高いレーザー光でも励起することが可能である。したがって、本実施形態のファイバー光源は、固体光源として、LD素子等の高い光パワー密度の光を出射する光源を用いることができる。その結果、本実施形態によれば、小型で高出力のファイバー光源を実現できる。さらに、本実施形態のファイバー光源は、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を用いているので、少なくとも光源の青色光および緑色光と、蛍光体から放射される赤色光とによって出射光の色を制御できる。したがって、本実施形態のファイバー光源は、色制御も容易である。

【0216】

本実施形態における波長変換素子に含まれる、Ceを発光中心とする赤色蛍光体の $1/e$ 発光寿命は、 100 ns 以下の値を示してもよい。発光寿命は、輝度飽和特性に影響する。従来の赤色蛍光体であるCASN:Euなど、Euを含む蛍光体は、Ceを含む蛍光体と比較して発光寿命が長い。そのため、Euを含む蛍光体は、高出力励起時に量子効率が低下することで輝度飽和しやすい。したがって、Ceを発光中心とした赤色蛍光体は、従来の赤色蛍光体と比較して、高出力時でも量子効率が高い赤色蛍光体として有望である。また、本実施形態における波長変換素子に含まれる全ての蛍光体の $1/e$ 発光寿命が 100 ns 以下の値を示してもよい。この場合、波長変換素子には、高出力光で励起すると発光の量子効率が低下する蛍光体が含まれないので、本実施形態のファイバー光源のさらなる高出力化を実現できる。

【0217】

本実施形態のファイバー光源において、波長変換素子は、光ファイバーの光入射側に配置されていてもよいし、光ファイバーの光出射側に配置されていてもよい。波長変換素子の配置位置は、ファイバー光源の用途等に応じて適宜選択することができる。

【0218】

本実施形態のファイバー光源が、光ファイバーの光入射側に波長変換素子が配置される構成を有する場合、固体光源からの出射光は、波長変換素子に入射して波長変換される。波長変換素子で波長変換された光および波長変換されずに波長変換素子を透過した光が光

10

20

30

40

50

ファイバーに入射され、光ファイバー内を伝播して目的の位置まで到達し、ファイバー光源から出射される。この構成の場合、本実施形態のファイバー光源は、波長変換素子と光ファイバーの光入射端との間の光路上に配置された集光レンズをさらに備えていてもよい。また、この構成の場合、本実施形態のファイバー光源は、光ファイバーの光出射側に配置された対物レンズをさらに備えていてもよい。

【0219】

本実施形態のファイバー光源が、光ファイバーの光出射側に波長変換素子が配置される構成を有する場合、固体光源からの出射光は、光ファイバーに入射し、光ファイバー内を伝播して光ファイバーから出射した光が波長変換素子に入射する。波長変換素子に入射した光は、波長変換素子で波長変換される。波長変換素子で波長変換された光および波長変換されずに波長変換素子を透過した光が、ファイバー光源から出射される。この構成の場合、本実施形態のファイバー光源は、光ファイバーの光出射端と波長変換素子との間の光路上に配置された集光レンズを備えていてもよい。また、この構成の場合、本実施形態のファイバー光源は、波長変換素子の光出射側に配置された対物レンズをさらに備えていてもよい。

10

【0220】

本実施形態のファイバー光源が、光ファイバーの光入射側に配置された、光ファイバーに光を入射させるカップラーレンズをさらに備えていてもよい。

【0221】

以上の構成により、本実施形態のファイバー光源は、高出力が可能であって、かつ色制御も容易である。

20

【0222】

[実施形態2]

実施形態2では、本開示のファイバー光源の一例として、固体光源として青色光を発するLDと緑色光を発するLDとが備えられているファイバー照明装置について説明する。

【0223】

図25は、実施形態2に係るファイバー照明装置70の概略構成を示している。

【0224】

ファイバー照明装置70は、固体光源としてのLD素子58-1およびLD素子58-2と、ダイクロイックミラー71と、光ファイバー72と、波長変換素子としての波長変換部材61と、対物レンズ73と、ハウジング74と、を備える。

30

【0225】

LD素子58-1は、青色光を発するLDである。LD素子58-2は、緑色光を発するLDである。LD素子58-1には、青色領域で発光するものが用いられ、波長430nm以上470nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するものが用いられる。LD素子58-1として、具体的には、青色光を出射するLD素子が用いられる。LD素子58-1として、GaN系半導体レーザー装置、すなわちGaN系のLDを用いてもよい。LD素子58-2には、緑色領域で発光するものが用いられ、波長480nm以上550nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するもの、望ましくは510nm以上540nm以下に発光スペクトルのピークを有するものが用いられる。LD素子58-2として、具体的には、緑色光を出射するLD素子が用いられる。LD素子58-2として、GaN系半導体レーザー装置、すなわちGaN系のLDを用いてもよい。LD素子58-2として、第2高調波発生器を備えたYAG:Nd固体レーザー装置を用いてもよい。

40

【0226】

ダイクロイックミラー71は、LD素子58-1から出射された青色光と、LD素子58-2から出射された緑色光とを同軸で合波して、光ファイバー72に入射する。すなわち、ダイクロイックミラー71は、LD素子58-1およびLD素子58-2と、光ファイバー72との間の光路上に配置されている。この光路は、青色光および緑色光の共通の光路である。

50

【0227】

光ファイバー72は、入射した光を目的の位置まで伝播させる。本実施形態のファイバー照明装置70では、光ファイバー72は入射した光を波長変換部材61まで伝播させ、波長変換部材61に対して出射する。

【0228】

波長変換部材61は、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を含む第1の蛍光体層61-1と、黄緑色蛍光体を含む第2の蛍光体層61-2とを積層した構成を有する。本実施形態における波長変換部材61では、第1の蛍光体層61-1が光入射側に配置されている。Ceを発光中心とする赤色蛍光体については、実施形態1で説明したとおりであるため、ここでは詳細な説明を省略する。黄緑色蛍光体としては、例えばYAG:Ce等のCeを発光中心とした蛍光体を用いられる。第1の蛍光体層61-1の赤色蛍光体は、緑色光により励起されて赤色発光する。第2の蛍光体層61-2の黄緑色蛍光体は、青色光で励起されて黄緑色発光する。すなわち、これらの蛍光体は、LD素子58-1およびLD素子58-2からの出射光を、より長波長の光に波長変換する。

【0229】

次に、本実施形態のファイバー照明装置70の動作について説明する。LD素子58-1から出射された青色光と、LD素子58-2から出射された緑色光とは、ダイクロイックミラー71によって同軸で合波されて、光ファイバー72に入射する。光ファイバー72に入射した光は、光ファイバー72内を伝播し、波長変換部材61の第1の蛍光体層61-1に入射する。入射した光に含まれる緑色光により第1の蛍光体層61-1の赤色蛍光体が励起されて、第1の蛍光体層61-1が赤色光を出射する。第1の蛍光体層61-1で吸収されずに透過した光と、第1の蛍光体層61-1から出射された赤色光とが、第2の蛍光体層61-2に入射する。入射した光に含まれる青色光により第2の蛍光体層61-2の黄緑色蛍光体が励起されて、第2の蛍光体層61-2が黄緑色光を出射する。第1の蛍光体層61-1から出射された赤色光、第2の蛍光体層61-2から出射された黄緑色光、第1の蛍光体層61-1および第2の蛍光体層61-2で吸収されなかった青色光および緑色光が外部へと放射される。外部へ放射されたこれらの光が混合して、白色光を得ることができる。波長変換部材61から放射された白色光は、対物レンズ73を介して対象物に照射される。白色光は青色光、緑色光、黄緑色光および赤色光によって構成されているので、本実施形態のファイバー照明装置70は、それぞれの色の光を制御することによって出力される白色光の色を調整できる。したがって、本実施形態のファイバー照明装置70は、出力される白色光の色制御も容易である。

【0230】

本実施形態のファイバー照明装置70では、固体光源としてLD素子を用いることができる。本実施形態のファイバー照明装置70において、波長変換部材61で用いられている赤色蛍光体は、Ceを発光中心とした蛍光体であり、強い励起光で励起しても輝度飽和しにくい。したがって、本実施形態において用いられている赤色蛍光体は、従来のEuを発光中心とした赤色蛍光体とは異なり、エネルギー密度の高いレーザー光で励起することが可能である。したがって、本実施形態のファイバー照明装置70では、固体光源として、LEDよりも高い光パワー密度の光を出射するLD素子の使用が可能となる。その結果、本実施形態のファイバー照明装置70は、小型で高出力を実現できる。

【0231】

なお、図25には示されていないが、光ファイバー72の光出射端と波長変換部材61との間の光路上に、集光レンズがさらに配置されていてもよい。

【0232】

また、本実施形態では、光ファイバー72の光出射側に波長変換部材61を配置する構成について説明したが、これに限定されない。波長変換部材61は光ファイバー72の光入射側に配置されてもよい。この場合、波長変換部材61から放射された白色光は、光ファイバー72に入射し、光ファイバー72内を伝播して目的の位置まで到達する。伝播された白色光は、光ファイバー72の光出射端から外部に出射する。

【 0 2 3 3 】

本実施形態のファイバー照明装置は、高所に設置される照明の用途にも適している。高所に設置される照明装置には、例えばスタジアム、高速道路、トンネルおよび橋梁用の照明装置がある。

【 0 2 3 4 】

図 2 6 は、高所照明用のファイバー照明装置の一例として、スタジアムで使用されるファイバー照明装置を示す図である。この照明装置は、光源装置 6 0 0 と、光ファイバー 3 2 0 と、複数の照明部 6 6 0 とを備えている。光源装置 6 0 0 は、図 2 5 に示す固体光源としての L D 素子 5 8 - 1 及び L D 素子 5 8 - 2 と、ダイクロイックミラー 7 1 とを含んでおり、地上（即ち低所）に設置される。光ファイバー 3 2 0 は、途中で複数の光ファイバーに分岐しており、光源装置 6 0 0 と複数の照明部 6 6 0 との間を接続する。複数の照明部 6 6 0 の各々は、光ファイバー 3 2 0 の先端の近傍に設けられ、高所に設置される。照明部 6 6 0 は、例えば図 2 5 に示す波長変換部材 6 1 および対物レンズ 7 3 を含んでいる。光ファイバー 3 2 0 内を伝播した光は、照明部 6 6 0 から外部に出射する。なお、この高所照明用のファイバー照明装置の動作も、ファイバー照明装置 7 0 の動作と同じである。したがって、この高所照明用のファイバー照明装置も、照明部 6 6 0 から外部へと、高出力で白色光を出射できる。

【 0 2 3 5 】

このような構成により、小型でかつ効率およびメンテナンス性に優れたスタジアム用照明装置を実現できる。従来のスタジアム照明は、高所に多数のランプ光源が設置されるために、メンテナンス（ランプの交換など）が困難であるという課題があった。また、高所での高い風圧に耐えられるだけの大掛かりな筐体が必要であった。本応用例のように、光ファイバーを用いて地上の光源装置 6 0 0 から高所の照明部 6 6 0 まで光を伝達することにより、メンテナンスが容易で、かつ小型の照明装置を実現できる。

【 0 2 3 6 】

図 2 7 に、本実施形態のファイバー照明装置の出力光の色調を制御する制御方法の一例を示す。また、図 2 8 A および 2 8 B に、本実施形態のファイバー照明装置の出力光の色調を制御する制御方法の別の例を示す。本実施形態のファイバー照明装置で用いられている赤色蛍光体は、実施形態 1 で説明したように、青色光での励起効率が低く強く発光しない。このため、励起光として主に青色光を使用することで、主として黄緑色蛍光体が発光する。よって、出力される白色光は、主に青色と黄緑色とが混合された白色となるため、色温度の高い青白い白色光となる。これに対して、励起光として青色に緑色を併せて使用することで、赤色蛍光体が発光する。よって、出力される白色光は、緑色と青色と黄緑色と赤色とが混合された白色となるため、色温度の低い赤味がかった白色光となる。この際、図 2 7 に示すように、青色励起光を出射する青色（B）- L D の駆動電流および青色励起光を出射する緑色（G）- L D の駆動電流をそれぞれ制御することで、出力される白色光の色調を変化させることが可能となる。より具体的には、青色（B）- L D の駆動電流を大きくし、緑色（G）- L D の駆動電流を小さくすることで色温度の高い青白い白色光を出力することができる。また、青色（B）- L D の駆動電流を小さくし、緑色（G）- L D の駆動電流を大きくすることで、色温度の低い赤味がかった白色光を出力することができる。また、別の制御方法として、図 2 8 A および 2 8 B に示すように、青色励起光を出射する青色（B）- L D の駆動電流および青色励起光を出射する緑色（G）- L D の駆動電圧をパルス駆動とし、それぞれの駆動電圧のパルス幅を変化させるパルス幅変調駆動（PWM 駆動）することで、出力される白色光の色調を変化させることが可能となる。具体的には、図 2 8 A に示すように、青色（B）- L D の駆動電圧のパルス幅を大きくし、緑色（G）- L D のパルス幅を小さくすることで色温度の高い青白い白色光を出力することができる。また、図 2 8 B に示すように、青色（B）- L D の駆動電圧パルス幅を小さくし、緑色（G）- L D のパルス幅を大きくすることで色温度の低い赤味がかった白色光を出力することができる。

【 0 2 3 7 】

このような構成により、多数のランプが高所に設置された従来のスタジアム照明装置と比較して、メンテナンス性に優れ、かつ小型で色調を用途に合わせて調整できる照明装置を実現できる。

【0238】

なお、同様の構成は、スタジアム照明に限らず、高速道路用照明にも、橋梁にも適用できる。橋梁は、河川上、海上、または山間に位置し、高所かつ強風下に照明が設けられる。照明の設置およびメンテナンスに多大な危険を伴うことから、本応用例のファイバー照明装置が特に望ましい。このような構成により、多数のランプが高所に、そして長距離にわたって配置された従来のトンネル用照明と比較して、メンテナンス性に優れ、かつ小型のトンネル用照明装置を実現できる。

10

【0239】

[実施形態3]

実施形態3では、本開示のファイバー光源の一例として、固体光源として青色光を発するLDと緑色光を発するLDとが備えられている内視鏡用ファイバー照明装置について説明する。

【0240】

図29は、実施形態3に係る内視鏡用ファイバー照明装置80の概略構成を示している。

【0241】

内視鏡用ファイバー照明装置80は、固体光源としてのLD素子58-1およびLD素子58-2と、ダイクロイックミラー71と、波長変換素子としての波長変換部材61と、カップラーレンズ59と、光ファイバー72と、対物レンズ73と、を備える。

20

【0242】

LD素子58-1は、青色光を発するLDである。LD素子58-2は、緑色光を発するLDである。LD素子58-1には、青色領域で発光するものが用いられ、波長430nm以上470nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するものが用いられる。LD素子58-1として、具体的には、青色光を出射するLD素子が用いられる。LD素子58-1として、GaN系半導体レーザー装置、すなわちGaN系のLDを用いてもよい。LD素子58-2には、緑色領域で発光するものが用いられ、波長480nm以上550nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するもの、望ましくは510nm以上540nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するものが用いられる。LD素子58-2として、具体的には、緑色光を出射するLD素子が用いられる。LD素子58-2として、GaN系半導体レーザー装置、すなわちGaN系のLDを用いてもよい。LD素子58-2として、第2高調波発生器を備えたYAG:Nd固体レーザー装置を用いてもよい。

30

【0243】

ダイクロイックミラー71は、LD素子58-1から出射された青色光と、LD素子58-2から出射された緑色光とを同軸で合波して、波長変換部材61に入射する。すなわち、ダイクロイックミラー71は、LD素子58-1およびLD素子58-2と波長変換部材61との間の光路上に配置されている。この光路は、青色光および緑色光の共通の光路である。

40

【0244】

波長変換部材61は、Ceを発光中心とした赤色蛍光体を含む第1の蛍光体層61-1と、黄緑色蛍光体を含む第2の蛍光体層61-2とを積層した構成を有する。本実施形態における波長変換部材61では、第1の蛍光体層61-1が光入射側に配置されている。Ceを発光中心とする赤色蛍光体については、実施形態1で説明したとおりであるため、ここでは詳細な説明を省略する。黄緑色蛍光体としては、例えばYAG:Ce等のCeを発光中心とした蛍光体を用いられる。第1の蛍光体層61-1の赤色蛍光体は、緑色光により励起されて赤色発光する。第2の蛍光体層61-2の黄緑色蛍光体は、青色光で励起されて黄緑色発光する。すなわち、これらの蛍光体は、LD素子58-1およびLD素子

50

５８－２からの出射光を、より長波長の光に波長変換する。本実施形態では、波長変換部材６１から出射された光が、カップラーレンズ５９を介して光ファイバー７２に入射される。

【０２４５】

光ファイバー７２は、入射した光を目的の位置まで伝播させる。本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０では、光ファイバー７２は生体組織７６の病变部分７５の位置まで光を伝播させる。なお、光ファイバー７２の光出射側には、対物レンズ７３が設けられている。

【０２４６】

次に、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０の動作について説明する。ＬＤ素子５８－１から出射された青色光と、ＬＤ素子５８－２から出射された緑色光とは、ダイクロミックミラー７１によって同軸で合波されて、波長変換部材６１の第１の蛍光体層６１－１に入射する。入射した光に含まれる緑色光により第１の蛍光体層６１－１の赤色蛍光体が励起されて、第１の蛍光体層６１－１が赤色光を出射する。第１の蛍光体層６１－１で吸収されずに透過した光と、第１の蛍光体層６１－１から出射された赤色光とが、第２の蛍光体層６１－２に入射する。入射した光に含まれる青色光により第２の蛍光体層６１－２の黄緑色蛍光体が励起されて、第２の蛍光体層６１－２が黄緑色光を出射する。第１の蛍光体層６１－１から出射された赤色光、第２の蛍光体層６１－２から出射された黄緑色光、第１の蛍光体層６１－１および第２の蛍光体層６１－２で吸収されなかった青色光および緑色光が外部へと放射される。外部へ放射されたこれらの光が混合して、白色光を得ることができる。波長変換部材６１から放射された白色光は、カップラーレンズ５９を介して光ファイバー７２に入射する。光ファイバー７２に入射した白色光は、光ファイバー７２内を伝播して出射し、対物レンズ７３を介して対象物である生体組織７６の病变部分７５に照射される。白色光は青色光、緑色光、黄緑色光および赤色光によって構成されているので、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０は、それぞれの色の光を制御することによって出力される白色光の色を調整できる。したがって、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０は、出力される白色光の色制御も容易である。

【０２４７】

本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０では、固体光源としてＬＤ素子を用いることができる。本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０において、波長変換部材６１で用いられている赤色蛍光体は、Ｃｅを発光中心とした蛍光体であり、強い励起光で励起しても輝度飽和しにくい。したがって、本実施形態において用いられている赤色蛍光体は、従来のＥｕを発光中心とした赤色蛍光体とは異なり、エネルギー密度の高いレーザー光で励起することが可能である。したがって、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０では、固体光源として、ＬＥＤよりも高い光パワー密度の光を出射するＬＤ素子の使用が可能となる。その結果、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置８０は、小型で高出力を実現できる。

【０２４８】

図３０に、内視鏡用ファイバー照明装置の出力光の色調を制御する制御方法の一例を示す。また、図３１Ａおよび３１Ｂに、内視鏡用ファイバー照明装置の出力光の色調を制御する制御方法の別の例を示す。本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置で用いられている赤色蛍光体は、実施形態１で説明したように、青色光での励起効率が低く強く発光しない。このため、励起光として主に青色光を使用することで、主として黄緑色蛍光体が発光する。よって、出力される白色光は、主に青色と黄緑色とが混合された白色となるため、色温度の高い青白い白色光となる。これに対して、励起光として青色に緑色を併せて使用することで、赤色蛍光体が発光する。よって、出力される白色光は、緑色と青色と黄緑色と赤色とが混合された白色となるため、色温度の低い赤味がかかった白色光となる。この際、図３０に示すように、青色励起光を出射する青色（Ｂ）－ＬＤの駆動電流および青色励起光を出射する緑色（Ｇ）－ＬＤの駆動電流をそれぞれ制御することで、出力される白色光の色調を変化させることが可能となる。より具体的には、青色（Ｂ）－ＬＤの駆動電流

を大きくし、緑色（G）-LDの駆動電流を小さくすることで色温度の高い青白い白色光を出力することができる。また、青色（B）-LDの駆動電流を小さくし、緑色（G）-LDの駆動電流を大きくすることで、色温度の低い赤味がかった白色光を出力することができる。また、別の制御方法として、図31Aおよび31Bに示すように、青色励起光を出射する青色（B）-LDの駆動電流および青色励起光を出射する緑色（G）-LDの駆動電圧をパルス駆動とし、それぞれの駆動電圧のパルス幅を変化させるパルス幅変調駆動（PWM駆動）することで、出力される白色光の色調を変化させることが可能となる。具体的には、図31Aに示すように、青色（B）-LDの駆動電圧のパルス幅を大きくし、緑色（G）-LDのパルス幅を小さくすることで色温度の高い青白い白色光を出力することができる。また、図31Bに示すように、青色（B）-LDの駆動電圧のパルス幅を小さくし、緑色（G）-LDのパルス幅を大きくすることで色温度の低い赤味がかった白色光を出力することができる。

10

【0249】

このような構成により、生体組織76の病変部分75に特有の吸収・反射波長の光を観察部に照射して、高コントラストの診断画像を得ることが可能となる。

【0250】

本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置は、内視鏡に利用され得る。

【0251】

図32は、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置を利用した内視鏡システム500の一例を模式的に示す図である。内視鏡システム500は、内視鏡505と、内視鏡505に接続された処理装置550と、処理装置550に接続されたディスプレイ560とを備えている。ここで「接続」とは、電気信号の授受が可能なように電氣的に接続されていることを意味する。

20

【0252】

内視鏡505は、体腔内に挿入される挿入部510と、鉗子挿入口517と、操作部520と、処理装置550に接続されるケーブル530とを有する。挿入部510は、ある程度柔軟な材料によって構成される長尺状（または管状）の部材である。挿入部510の先端（先端部510a）は、術者の操作によって湾曲可能に構成され得る。

【0253】

先端部510aの内部には、発光素子、撮像素子、および光学系が設けられる。すなわち、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置の光出射部分が、発光素子に相当する。より具体的には、例えば図29に示す内視鏡用ファイバー照明装置80において、光ファイバー72の光出射端部分が発光素子として、さらに対物レンズ73が光学系として、先端部510aの内部に設けられている。発光素子から光が対象物に照射される。その反射光が光学系で集束され、撮像素子の撮像面に入射する。これを受けて、撮像素子は、画素ごとの受光量に応じた電気信号を出力する。

30

【0254】

操作部520は、内視鏡505を操作するための各種のスイッチ、ボタン等を含む。操作部520は、例えば、電源スイッチ、照明のON/OFFを切り替えるボタン、先端部510aの向きを変えるアングルノブ、先端部510aから空気または水を噴出させるためのボタン、撮影の開始/停止を指示するためのリリースボタンを含み得る。

40

【0255】

ケーブル530は、励起光源540からの励起光を一端から取り込み、他端から出射させるライトガイド（即ち、光ファイバー）と、撮像素子から出力された電気信号を処理装置550に伝送する信号線とを内部に有する。これらの他に、給水・給気用の管を含み得る。なお、ここでの励起光源540が、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置の固体光源に相当する。すなわち、励起光源540は、図29に示す内視鏡用ファイバー照明装置80におけるLD素子58-1およびLD素子58-2を備えている。

【0256】

処理装置550は、励起光源540、CPUなどのプロセッサ、画像処理回路、メモリ

50

、および入出力インタフェースを有する。励起光源 540 から出射された励起光は、ケーブル 530 内のライトガイド内を伝播して先端部 510 a 内の発光素子に入射する。これを受けて発光素子が発光する。処理装置 550 は、撮像素子から送られてきた電気信号に各種の処理を施して画像信号を生成して出力する。この画像信号は、ディスプレイ 560 に送られる。

【0257】

図 33 は、挿入部 510 における先端部 510 a の内部構造を簡略化して示す図である。内視鏡 505 は、先端部 510 a の内部に、発光素子としてのライトガイド 585 の先端部分（光ファイバーの光出射端部分）、撮像素子 570、および光学系 575 を有する。光学系 575 は、撮像素子 570 の撮像面 570 a に対向して配置される。

10

【0258】

ライトガイド 585 の先端から出射された光は、照明用開口 592 から外部に出射される。なお、ライトガイド 585 の先端から出射される光は、上記で内視鏡用ファイバー光源 80 の光ファイバー 72 から出射される光として詳しく説明したので、ここでは詳細な説明を省略する。照明用開口 592 の近傍には、光を拡散または集束する光学系（例えば、内視鏡用ファイバー光源 80 における対物レンズ 73）が配置されていてもよい。

【0259】

撮像素子 570 は、信号線 580 に接続されている。信号線 580 は、撮像素子 570 から出力された電気信号を処理装置 550 まで伝送する。撮像素子 570 は、例えば CCD (Charge Coupled Device) または CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) センサーなどのイメージセンサーである。撮像素子 570 の撮像面 570 a には、複数の光検知セル（例えば、フォトダイオード）が配列されている。各光検知セルは、光電変換により、受けた光の強度（受光量とも呼ぶ。）に応じた電気信号を出力する。複数の光検知セルに対向して、複数のカラーフィルタが配置され得る。複数のカラーフィルタは、2次元（典型的には正方格子状）に配列される。複数のカラーフィルタの配列は、例えば一般的なベイヤー配列、即ち、赤、2つの緑、青の4つのカラーフィルタを1つの単位としてこれらが繰り返された配列であり得る。各光検知セルおよびそれに対向するカラーフィルタは、1つの画素を構成する。なお、カラーフィルタはなくてもよい。

20

【0260】

ライトガイド 585 から出射された光は、照明用開口 592 を通過して対象物 400（例えば生体組織の病変部分）に向かう。その光の一部は対象物 400 で反射され、観察用開口 590 を通過する。観察用開口 590 を通過した光は、対物レンズを含む光学系 575 によって撮像素子 570 の撮像面 570 a に集束される。その結果、撮像面 570 a には対象物 400 の像が形成される。複数の光検知セルは、その像に応じた電気信号を出力する。信号線 580 は、その電気信号を処理装置 550 に伝送する。

30

【0261】

処理装置 550 は、伝送された電気信号に基づいて、画像信号を生成する。例えば、伝送された電気信号に基づいて、色補間、ホワイトバランス調整、ガンマ補正、ノイズリダクション、色変換などの各種の画像処理を行うことによって画像信号を生成する。これらの画像処理は、処理装置 550 の内部のデジタルシグナルプロセッサ (DSP) などの画像処理回路が実行する。このようにして生成された画像信号は、処理装置 550 からディスプレイ 560 に送られる。ディスプレイ 560 は、この画像信号に基づく画像を表示する。これにより、術者は、対象物 400 を映像で観察することができる。

40

【0262】

図 33 は、先端部 510 a の内部構造を簡略化して表しているが、典型的には、鉗子用の開口または給水・給気ノズルなどの図示されていない構成要素が含まれ得る。以下、これらについて簡単に説明する。

【0263】

図 34 は、ある構成例における先端部 510 a を対象物 400 側から見たときの様子を

50

示す図である。この例では、先端部 5 1 0 a は、2つの照明用開口 5 9 2 a、5 9 2 b と、鉗子用開口 5 9 4 と、給水・吸気用ノズル 5 9 6 とを有している。複数の照明用開口 5 9 2 a、5 9 2 b のそれぞれの奥には、上述の本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 における光ファイバー 7 2 および対物レンズ 7 3 が設けられる。鉗子用開口 5 9 4 は、鉗子挿入口 5 1 7 から挿入された鉗子を外部に出すための穴である。給水・給気用ノズル 5 9 6 は、血液または粘液が先端部 5 1 0 a に付着したときにこれらを洗い流すための水または空気を噴出する。この例では、複数の照明用開口 5 9 2 a、5 9 2 b が中心軸に対して対称に配置されている。これにより、撮影時の影の発生を抑えることができる。

【0264】

本実施形態における内視鏡は、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 を利用しているため、癌などの微細な病変部位を認識し易いという効果を奏する。本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 から出射される光には青色光が含まれている。血液中のヘモグロビンは、青色光を吸収する性質をもつ。このため、青色光を照射することにより、表面の毛細血管を浮かび上がらせることができる。ただし、青色光だけを利用すると、光量が不足する。本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 により出射される光は、青色光に加えて緑色光と赤色光も併用されている白色光である。これにより、全体的に見やすい画像を生成できる。また、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 は、上述のとおり、出力される白色光の色調を、例えば青白い白色光および赤味がかかった白色光のように変調させることができる。したがって、病変部分に特有の吸収・反射波長の光を選択して観察部に照射して、高コントラストの診断画像を得ることが可能となる。

10

20

【0265】

さらに、本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 によれば、従来の内視鏡には必要であったカラーフィルタを省略できるという利点がある。

【0266】

図 3 5 は、従来のキセノンランプの発光スペクトルの例を示す図である。この発光スペクトルは、可視光の波長帯域の全域にわたってブロードな強度特性を有する。このため、青色の波長帯域の光と緑色の波長帯域の光とを利用するためには、それ以外の波長帯域の光を除去するカラーフィルタが必要である。そのようなカラーフィルタを用いると、光の損失が多くなり、効率が低下する。更に、通常の白色光による画像とのコントラスト差の差を用いて組織の表層部と深層部の状態の差を画像診断する際には、これらのカラーフィルタを切り替える機構を備えるか或いは別途白色光を導入するためのファイバーが必要となる。

30

【0267】

これに対して本実施形態の内視鏡用ファイバー照明装置 8 0 は、固体光源である青色光を出射する LD 素子 5 8 - 1 と緑色光を出射する LD 素子 5 8 - 2 の駆動電流または駆動パルス幅を変えることで、青色光成分の強い白色光から赤色成分の強い白色光まで連続的に変化させることができる。よって、診断の際に最適なコントラストと明度の観察光を照射することが可能となる。更にまた、異なる色調の観察光下で撮影した画像の彩度や色度の差分を画像処理によって表示することで、より精緻な画像診断を行うことが可能な内視鏡システムを実現することができる。

40

【0268】

[実施形態 4]

図 3 6 ~ 3 8 に C I E 色度座標図を示す。白色には電球色、温度白色、白色、昼白色、および昼光色がある。J I S Z 9 1 1 2 : 2 0 0 4 において、これらの白色それぞれの色度座標値は表 1 9 に示す範囲であると定められている。

【0269】

【表 19】

昼光色 D		昼白色 N		白色 W		温白色 WW		電球色 L	
CIE x	CIE y	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
0.2998	0.3396	0.3616	0.3875	0.3985	0.4102	0.4305	0.4218	0.4834	0.4382
0.3064	0.3091	0.3552	0.3476	0.3849	0.3668	0.4141	0.3834	0.4594	0.3971
0.3282	0.3297	0.3324	0.3296	0.3584	0.3499	0.3856	0.3693	0.4153	0.3862
0.3274	0.3673	0.3326	0.3635	0.3652	0.388	0.3966	0.4044	0.4305	0.4218

【0270】

10

黄色蛍光体と青色光源の組み合わせによる擬似白色光源では、黄色蛍光体の色度点と青色光源の色度点を直線で結んだ線上の色しか再現することができない。そのため、例えば図36に示すような黄色蛍光体（ $CIE\ x = 0.458$ ， $CIE\ y = 0.528$ ）と青色光源（ $CIE\ x = 0.161$ ， $CIE\ y = 0.014$ ）を組み合わせた擬似白色光源では白色しか表示することができない。

【0271】

一方で、黄緑色蛍光体と赤色蛍光体と青色光源の組み合わせによるRGB白色光源では、黄緑色蛍光体の色度点と赤色蛍光体の色度点と青色光源の色度点を直線で結んだ三角形で表せる範囲内の色を再現可能となる。そのため、黄緑色蛍光体と赤色蛍光体の混合比率を変化させることで電球色、温度白色、白色、昼白色、昼光色のすべての白色光を表示させることができる。例えば、図37に示すような黄緑色蛍光体（ $CIE\ x = 0.361$ ， $CIE\ y = 0.576$ ）と赤色蛍光体（ $CIE\ x = 0.645$ ， $CIE\ y = 0.353$ ）の混色1の色度点となるように黄緑色蛍光体と赤色蛍光体を混合すると昼光色を表示することができる。また、同図内で表した黄緑色蛍光体と赤色蛍光体の混色2の色度点となるように黄緑色蛍光体と赤色蛍光体を混合すると電球色を表示することができる。

20

【0272】

しかしながら、このRGB白色光源の方式では、蛍光体の配合比率を変化させなければ、白色光の色味を変化させることができない。つまり、昼光色となるよう作製した白色光源を電球色で光らせることはできない。そのため、色味を変化させることのできる発光デバイスを作製する場合には、例えば昼光色に発光する光源デバイスと電球色に発光する光源デバイスを併用し、それぞれの明るさを変化させることで色味を変化させる。そのため、色味が固定された光源デバイスに比べ、色味を変化させることのできる光源デバイスでは、器具のサイズが大きくなる。

30

【0273】

本実施形態の白色光源の方式を用いれば、白色光源の色味を自由に変化させることが可能となる。本実施形態の白色光源であるファイバー光源は、例えば、上述した実施形態、変形例および実施例の何れかで説明した赤色蛍光体、黄緑色蛍光体、青色光源、および緑色光源を備えている。この白色光源は、赤色蛍光体と、他の蛍光体（例えば黄緑色蛍光体）と、を含む波長変換素子と、青色光を発する青色光源と、緑色光を発する緑色光源を備える。赤色蛍光体は、少なくとも緑色光の一部によって励起されて第2の光を発する。第2の光のスペクトルは、600nm以上700nm以下の範囲内にピーク波長を有する。他の蛍光体は、少なくとも青色光の一部で励起されて第3の光を発する。第3の光のスペクトルは、500nm以上600nm以下の範囲内にピーク波長を有する。波長変換素子を通過する緑色光と、波長変換素子から出射される第2の光との合成光の色度点は、 $0.48 < CIE\ x < 0.60$ 、および $0.40 < CIE\ y < 0.49$ を満足する。また、波長変換素子を通過する青色光と、波長変換素子から出射される第3の光との合成光の色度点は、 $0.15 < CIE\ x < 0.30$ 、および $0.20 < CIE\ y < 0.36$ を満足する。

40

【0274】

例えば、本実施形態の白色光源方式では、例えば図38に示すような青色光源（ CIE

50

$x = 0.161$, $CIE y = 0.014$) により黄緑色蛍光体 ($CIE x = 0.361$, $CIE y = 0.576$) を発光させることで、青色光源と黄緑色蛍光体の混色の色度点を再現できる。また、緑色光源 ($CIE x = 0.098$, $CIE y = 0.828$) により赤色蛍光体 ($CIE x = 0.634$, $CIE y = 0.364$) を発光させることで、緑色光源と赤色蛍光体の混色の色度点を再現できる。これらの色度点を直線で結んだ線上の色を再現することができるため、青色光源と緑色光源の出力を変化させることで、電球色、温度白色、白色、昼白色、昼光色のすべての白色光を表示させることができる。つまり、本実施形態の白色光源方式では、器具のサイズを大きくすることなく色味を変化させることができる。

【0275】

本実施形態のファイバー光源は、固体光源を制御して青色光の強度および緑色光の強度をそれぞれ変化させる制御回路を備えていてもよい。この制御回路は、固体光源を制御することにより、波長変換素子を通過する緑色光および青色光、ならびに波長変換素子から出射される第2の光および第3の光の合成光の合成光を、昼光色、昼白色、白色、温白色および電球色からなる群より選択される1つから、当該群より選択される他の1つに変化させる。すなわち、ファイバー光源から出射される合成光が、ある白色（例えば昼光色）から他の白色（例えば温白色）に変化する。

【0276】

図39は、本実施形態の光源駆動部の一例を示すブロック図である。光源駆動部394は、上述した白色光の色味変化を実現するために光源を駆動する。光源駆動部394は、上述した何れの実施形態にも適用することができる。光源駆動部394は、青色光源であるLD素子58-1と、緑色光源であるLD素子58-2と、電流制御部391、392と、制御信号発生部393と、を備えている。電流制御部391は、LD素子58-1に駆動電流を出力し、LD素子58-1を駆動する。電流制御部392は、LD素子58-2に駆動電流を出力し、LD素子58-2を駆動する。制御信号発生部393は、制御信号を電流制御部391、392に出力し、電流制御部391、392が出力する駆動電流を独立に制御する。これにより、LD素子58-1、58-2の光出力をおのおの独立に制御できるため、白色光の色味を変化させ全ての白色光を表示させることができる。

【0277】

図40は、本実施形態の光源駆動部の別の例を示すブロック図である。光源駆動部404は、上述した白色光の色味変化を実現するために、別の方法で光源を駆動してもよい。光源駆動部404は、電流制御部391、392、および制御信号発生部393に代えて、パルス制御部401、402、および制御信号発生部403を備えていることを除き、上述した光源駆動部394と同じ構成を有する。パルス制御部401は、LD素子58-1に駆動パルスを出力し、LD素子58-1を駆動する。パルス制御部402は、LD素子58-2に駆動パルスを出力し、LD素子58-2を駆動する。制御信号発生部403は、制御信号をパルス制御部401、402に出力し、パルス制御部401、402が出力する駆動パルスのパルス幅を独立に制御する。これにより、LD素子58-1、58-2の光出力をおのおの独立に制御できるため、白色光の色味を変化させ全ての白色光を表示させることができる。

【0278】

本開示において、ユニット、装置、部材又は部の全部又は一部、又は図に示される機能ブロックの全部又は一部は、半導体装置、半導体集積回路(IC)、又はLSI (large scale integration) を含む一つ又は複数の電子回路によって実行されてもよい。LSI又はICは、一つのチップに集積されてもよいし、複数のチップを組み合わせで構成されてもよい。例えば、記憶素子以外の機能ブロックは、一つのチップに集積されてもよい。ここでは、LSIやICと呼んでいるが、集積の度合いによって呼び方が変わり、システムLSI、VLSI (very large scale integration)、若しくはULSI (ultra large scale integration) と呼ばれるものであってもよい。LSIの製造後にプログラムされる、Field Programmable Gate Array (FPGA)、又はLSI内部の接合関係の再構成又はL

10

20

30

40

50

S I 内部の回路区画のセットアップができるreconfigurable logic deviceも同じ目的で使うことができる。

【 0 2 7 9 】

さらに、ユニット、装置、部材又は部の全部又は一部の機能又は操作は、ソフトウェア処理によって実行することが可能である。この場合、ソフトウェアは一つ又は複数の R O M、光学ディスク、ハードディスクドライブなどの非一時的記録媒体に記録され、ソフトウェアが処理装置 (processor) によって実行されたときに、そのソフトウェアで特定された機能が処理装置 (processor) および周辺装置によって実行される。システム又は装置は、ソフトウェアが記録されている一つ又は複数の非一時的記録媒体、処理装置 (processor)、及び必要とされるハードウェアデバイス、例えばインターフェース、を備えていても良い。

【 0 2 8 0 】

本開示の実施形態、変形例および実施例からなる群より選択した少なくとも2つを適宜組み合わせることができる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 8 1 】

本開示のファイバー光源は、一般照明装置に加えて、高所に設置される照明の用途にも適しており、例えば、スタジアム、高速道路、トンネルおよび橋梁用の照明装置の光源として用いることができる。さらに、本開示のファイバー光源は、内視鏡用照明装置の光源としても用いることができる。

【 符号の説明 】

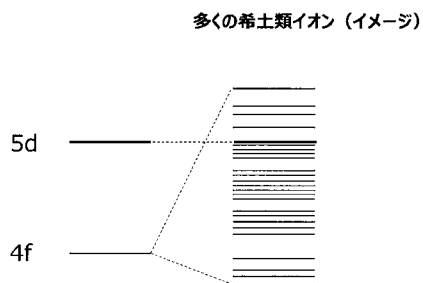
【 0 2 8 2 】

5 8 - 1	L D 素子	
5 8 - 2	L D 素子	
5 9	カップラーレンズ	
6 1	波長変換部材	
6 1 - 1	第 1 の蛍光体層	
6 2 - 1	第 2 の蛍光体層	
7 0	ファイバー照明装置	
7 1	ダイクロイックミラー	30
7 2	光ファイバー	
7 3	対物レンズ	
7 4	ハウジング	
7 5	病変部分	
7 6	生体組織 (検体)	
8 0	内視鏡用ファイバー照明装置	
3 2 0	光ファイバー	
3 9 1、3 9 2	電流制御部	
3 9 3、4 0 3	制御信号発生部	
3 9 4、4 0 4	光源駆動部	40
4 0 0	対象物 (検体)	
4 0 1、4 0 2	パルス制御部	
5 0 0	内視鏡システム	
5 1 0	挿入部	
5 1 0 a	先端部	
5 1 7	鉗子挿入口	
5 2 0	操作部	
5 3 0	ケーブル	
5 4 0	励起光源	
5 5 0	処理装置	50

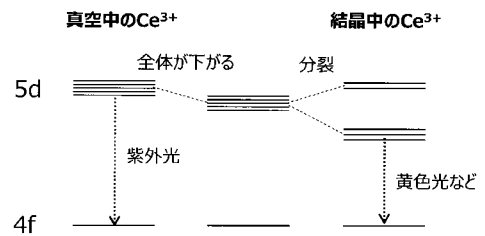
5 6 0	ディスプレイ
5 7 0	撮像素子
5 7 0 a	撮像面
5 8 0	信号線
5 8 5	ライトガイド（光ファイバー）
5 9 0	観察用開口
5 9 2	照明用開口
5 9 4	鉗子用開口
5 9 6	給水・給気用ノズル
6 0 0	光源装置
6 6 0	照明部

10

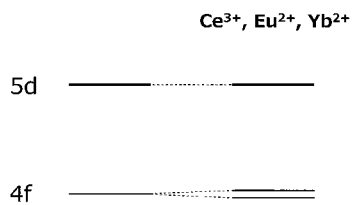
【図 1 A】



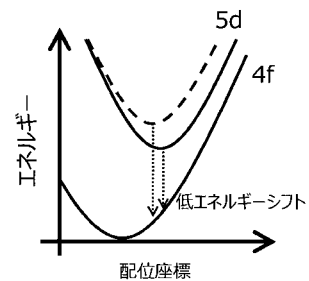
【図 2】



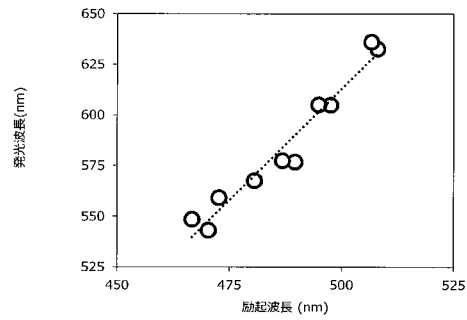
【図 1 B】



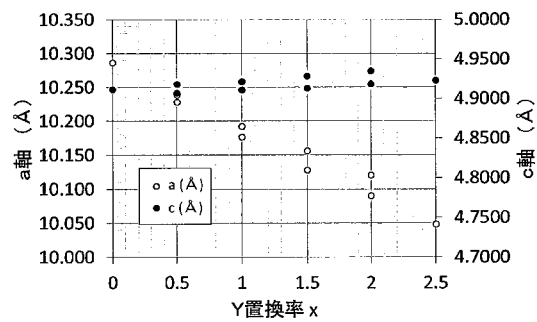
【図 3】



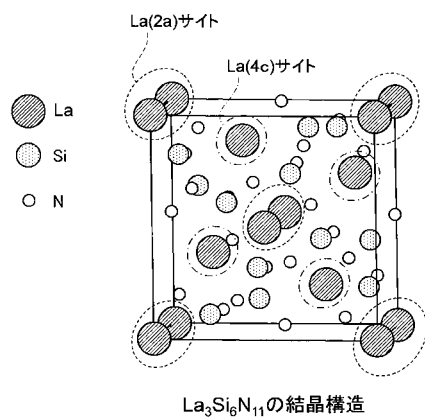
【図 4】



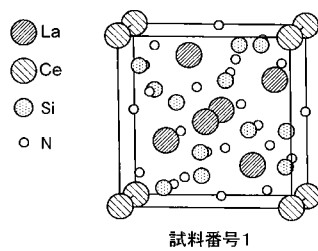
【図 5】



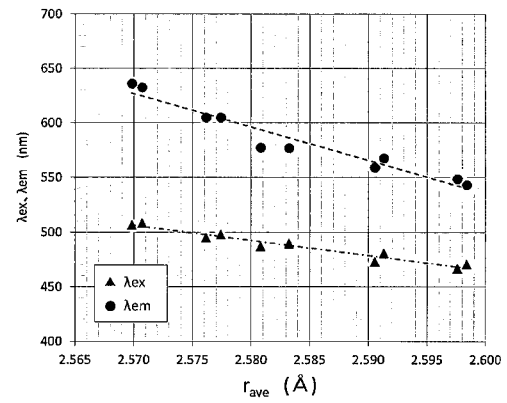
【図 7】



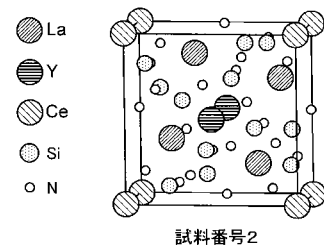
【図 8 A】



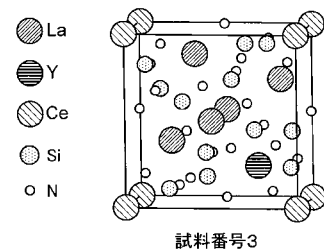
【図 6】



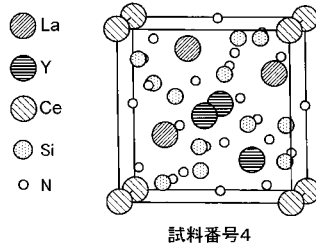
【図 8 B】



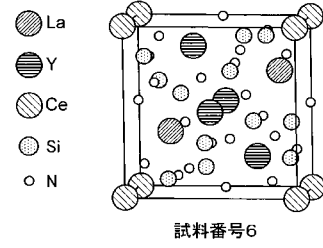
【図 8 C】



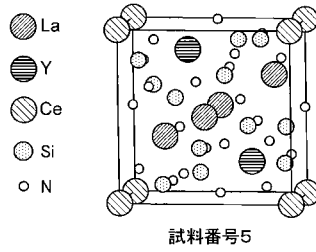
【図 8 D】



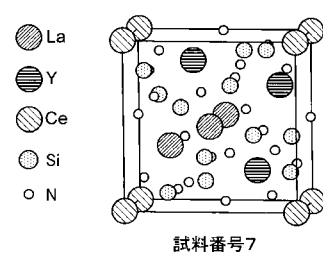
【図 8 F】



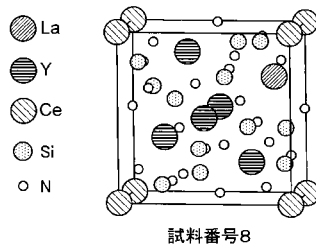
【図 8 E】



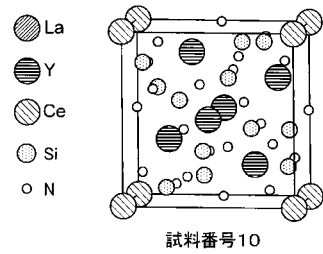
【図 8 G】



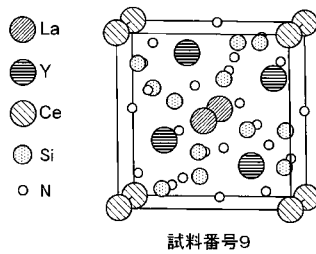
【図 8 H】



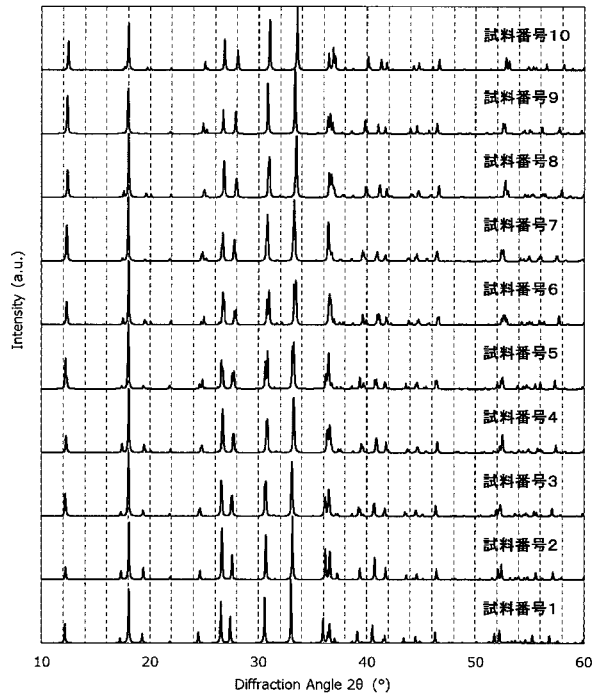
【図 8 J】



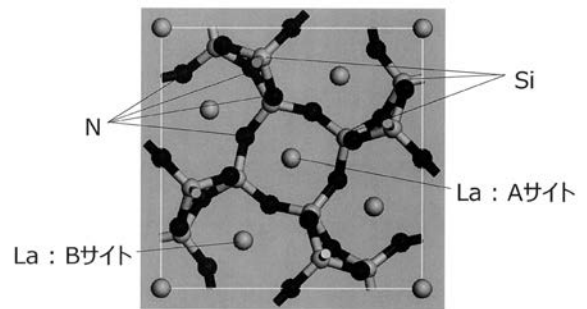
【図 8 I】



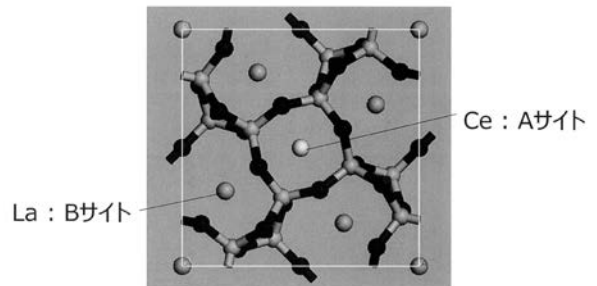
【図 9】



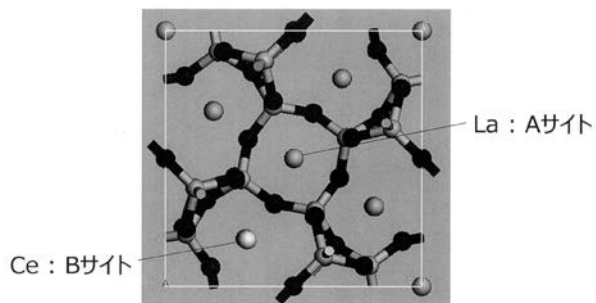
【図 10】



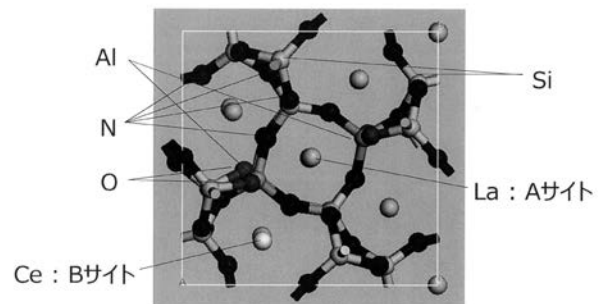
【図 11】



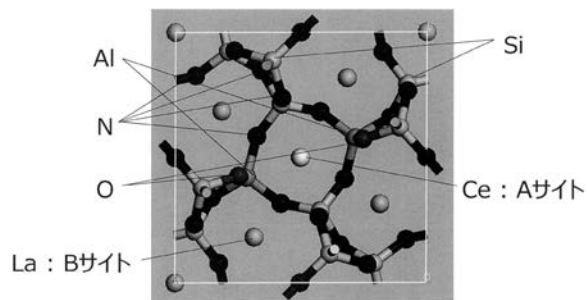
【図 12】



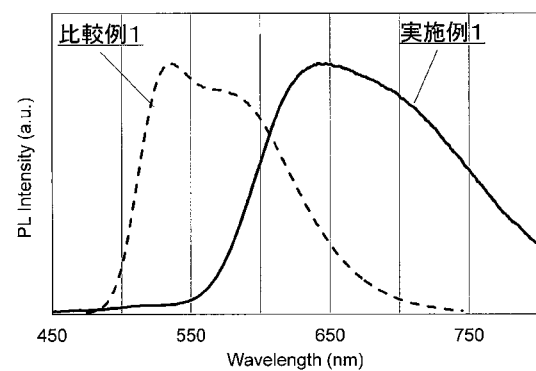
【図 14】



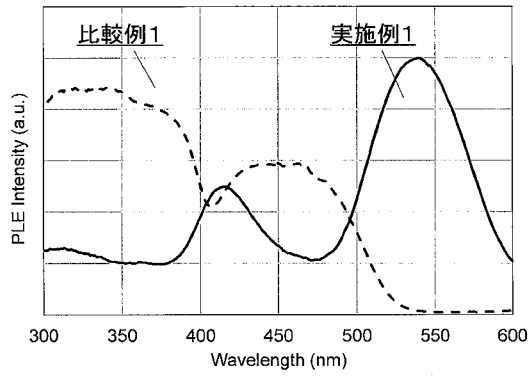
【図 13】



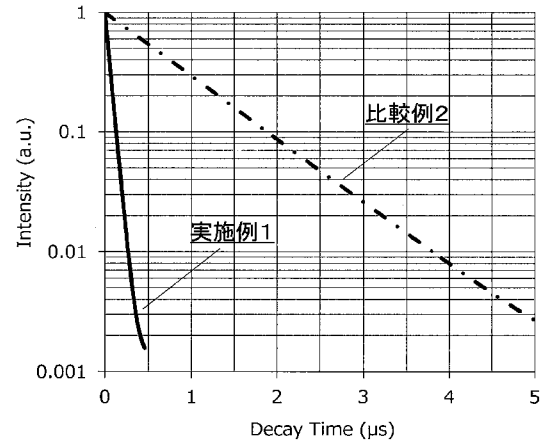
【図 15】



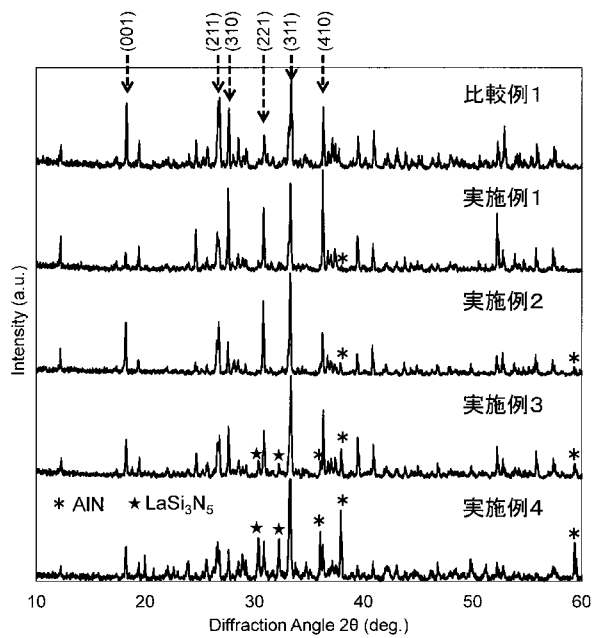
【図 16】



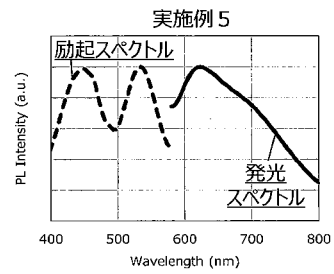
【図 17】



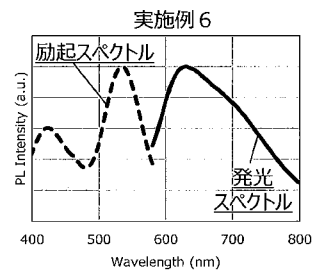
【図 18】



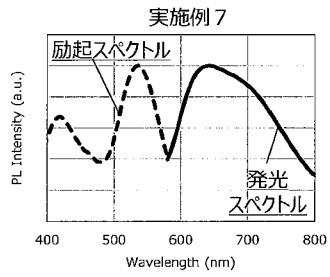
【図 19 A】



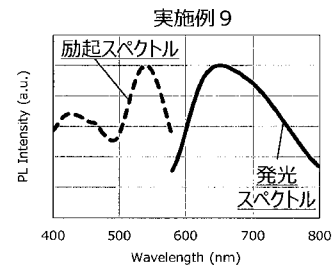
【図 19 B】



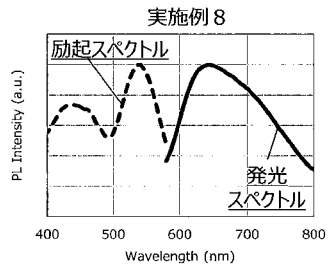
【図 19C】



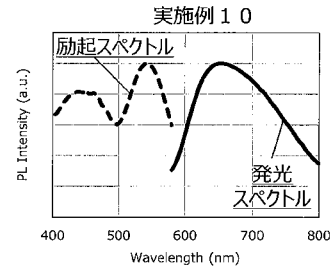
【図 19E】



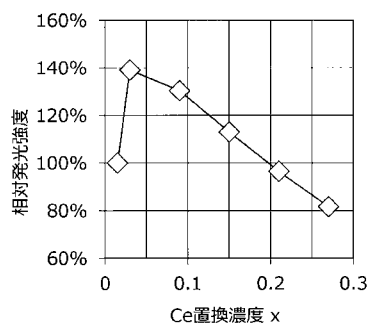
【図 19D】



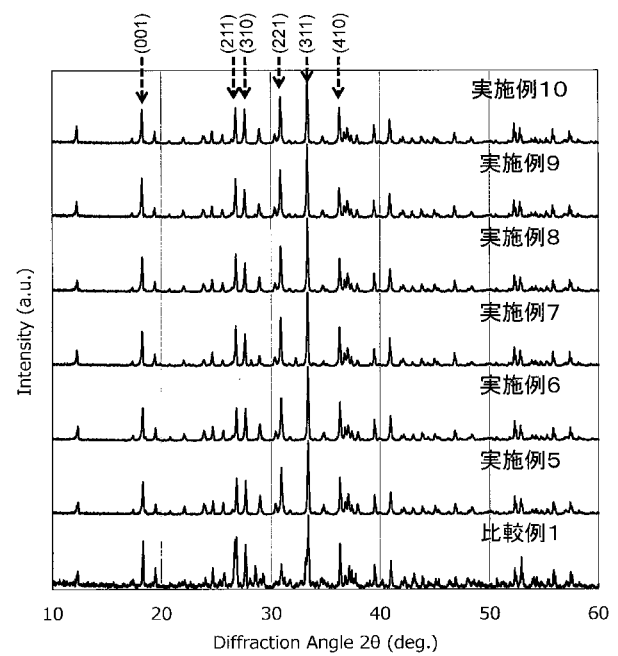
【図 19F】



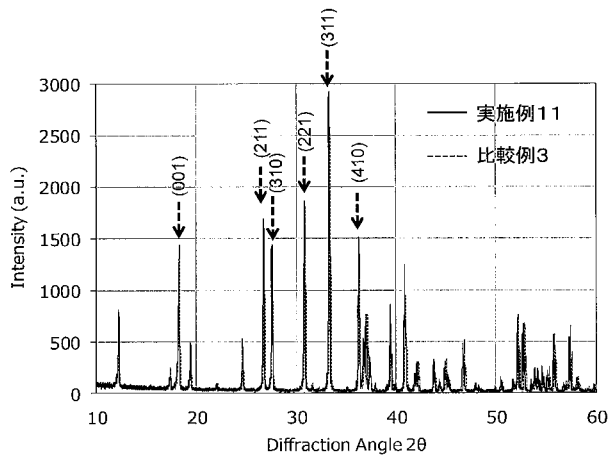
【図 20】



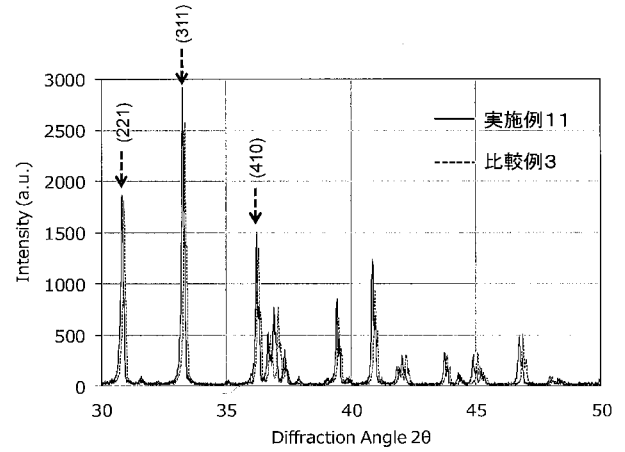
【図 21】



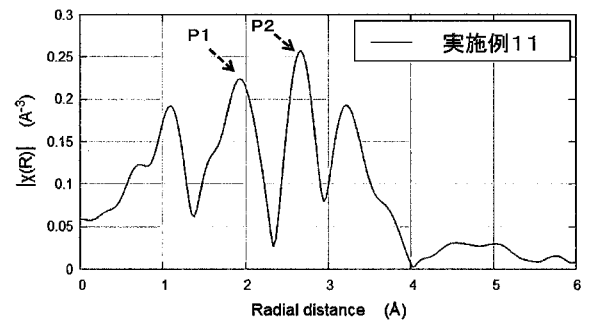
【図 2 2 A】



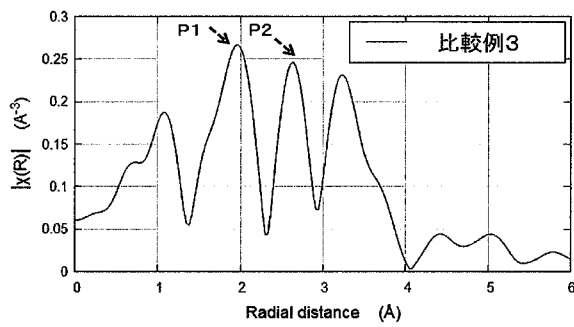
【図 2 2 B】



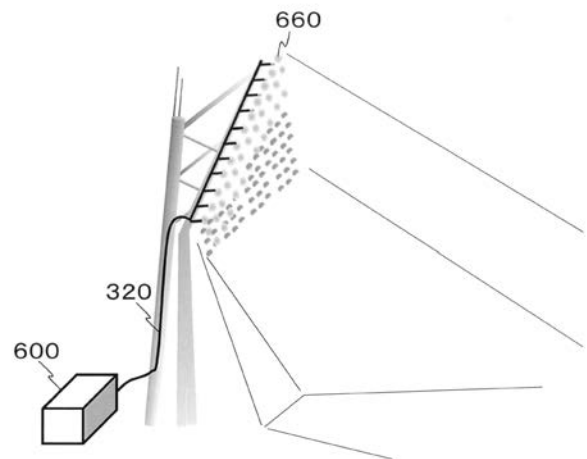
【図 2 3】



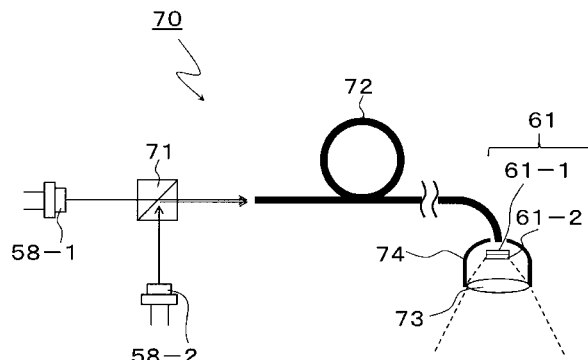
【図 2 4】



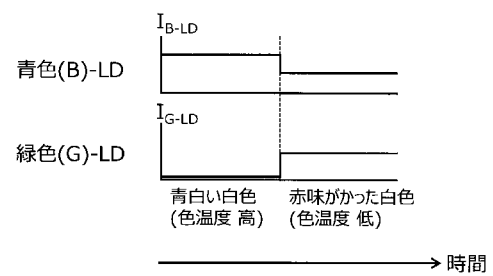
【図 2 6】



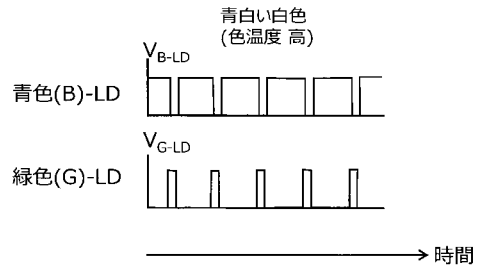
【図 2 5】



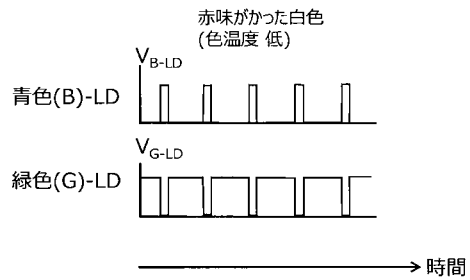
【図 2 7】



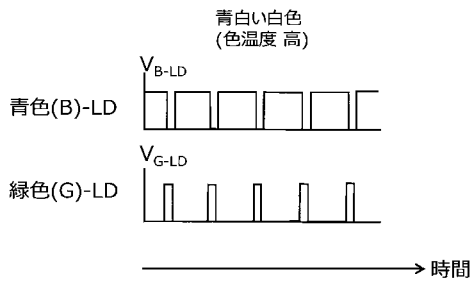
【図 28 A】



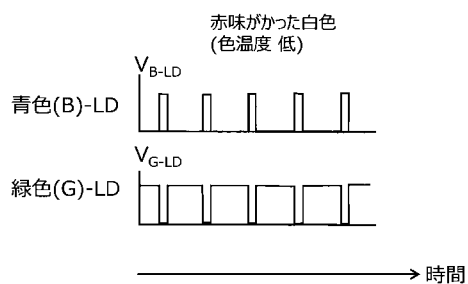
【図 28 B】



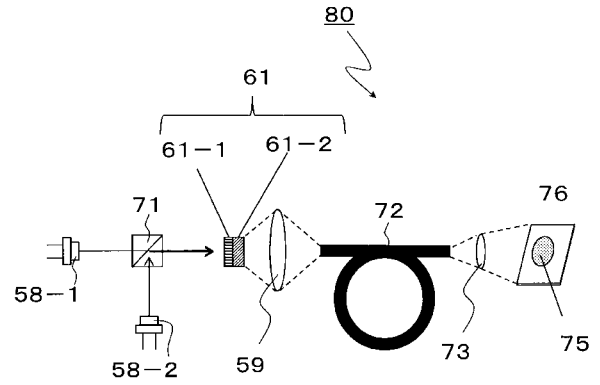
【図 31 A】



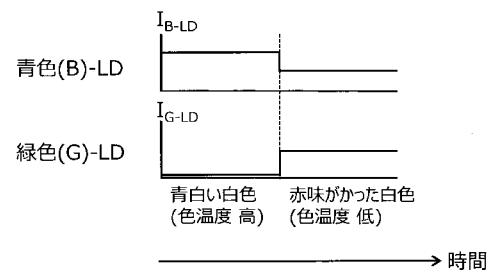
【図 31 B】



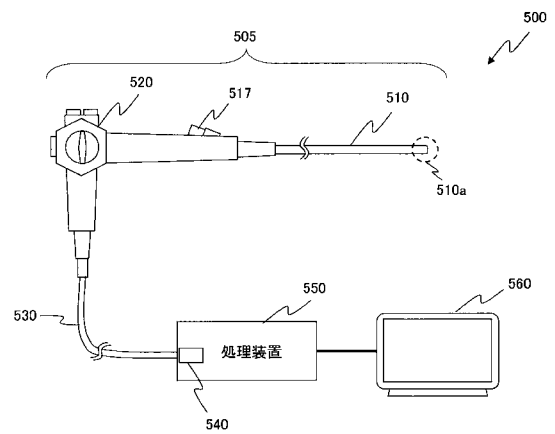
【図 29】



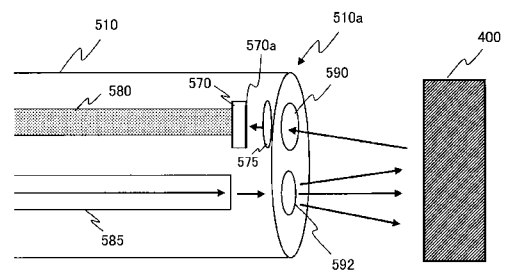
【図 30】



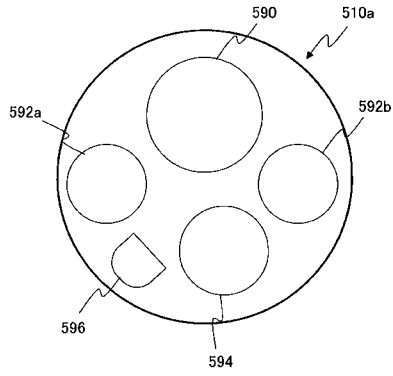
【図 32】



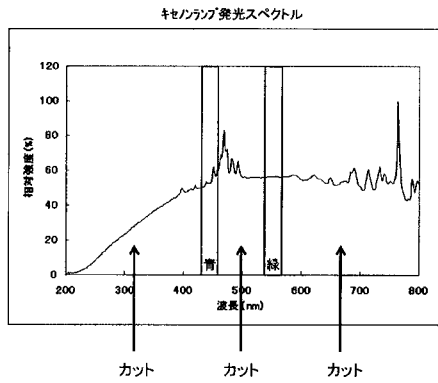
【図 33】



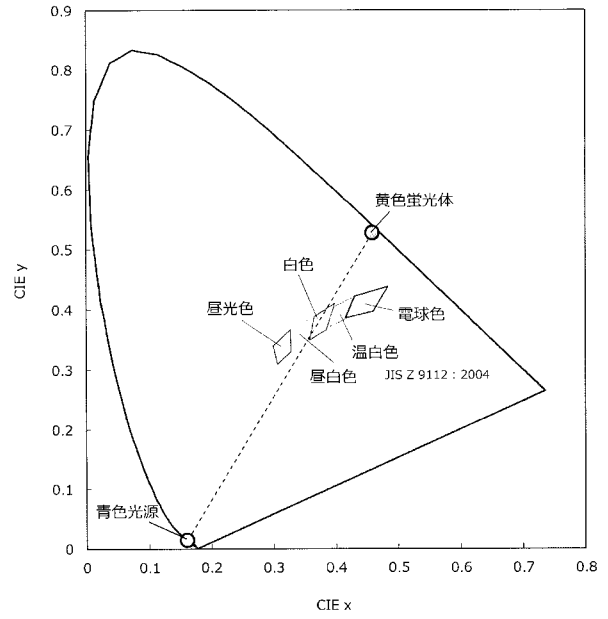
【図 3 4】



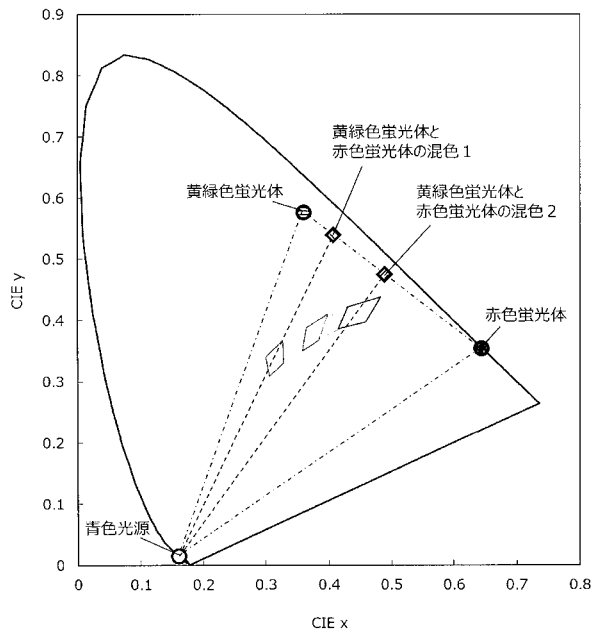
【図 3 5】



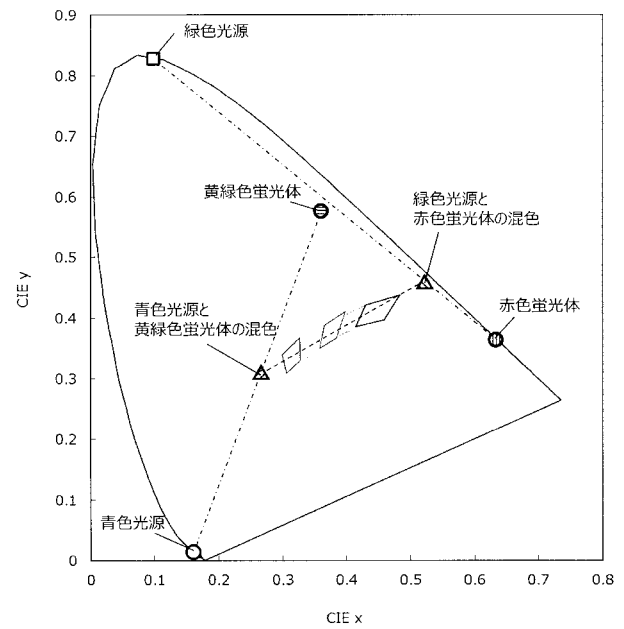
【図 3 6】



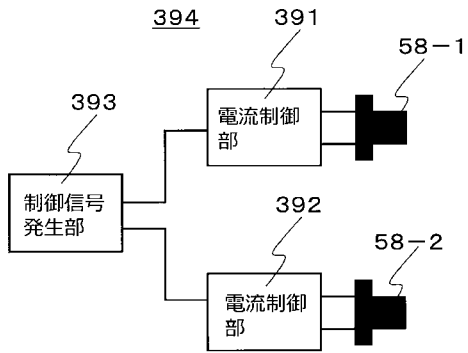
【図 3 7】



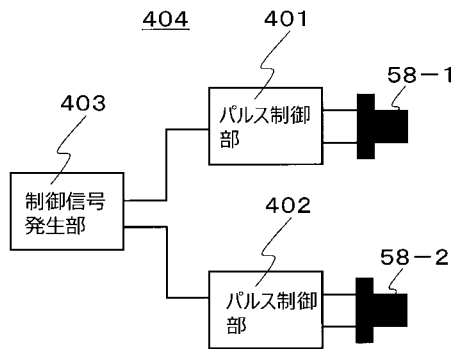
【図 3 8】



【図 39】



【図 40】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
F 2 1 S	2/00	(2016.01)	C 0 9 K	11/80	
F 2 1 V	8/00	(2006.01)	F 2 1 S	2/00	6 1 0
G 0 2 B	23/26	(2006.01)	F 2 1 V	8/00	2 4 1
F 2 1 W	131/20	(2006.01)	G 0 2 B	23/26	B
F 2 1 Y	115/10	(2016.01)	F 2 1 W	131:20	
F 2 1 Y	115/30	(2016.01)	F 2 1 Y	115:10	
			F 2 1 Y	115:30	

(31)優先権主張番号 特願2017-35537(P2017-35537)

(32)優先日 平成29年2月27日(2017.2.27)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 稲田 安寿

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 2H040 BA11 CA04 CA10 CA11 GA02 GA11

2H148 AA01 AA07

3K243 MA01

4C161 QQ04 QQ07 QQ10 RR11

4H001 CA04 CA05 XA07 XA08 XA13 XA14 XA21 XA39 XA57 XA59

XA60 XA62 XA63 XA64 XA65 XA66 XA67 XA68 XA69 XA70

XA71 YA58 YA60

专利名称(译)	光纤光源，内窥镜和内窥镜系统		
公开(公告)号	JP2018138992A	公开(公告)日	2018-09-06
申请号	JP2017245126	申请日	2017-12-21
申请(专利权)人(译)	松下IP管理有限公司		
[标]发明人	長尾宣明 新田充 稻田安寿		
发明人	長尾 宣明 新田 充 稻田 安寿		
IPC分类号	G02B5/20 A61B1/07 C09K11/08 C09K11/79 C09K11/80 F21S2/00 F21V8/00 G02B23/26 F21W131/20 F21Y115/10 F21Y115/30		
FI分类号	G02B5/20 A61B1/07.734 A61B1/07.730 C09K11/08.J C09K11/79 C09K11/80 F21S2/00.610 F21V8/00.241 G02B23/26.B F21W131/20 F21Y115/10 F21Y115/30		
F-TERM分类号	2H040/BA11 2H040/CA04 2H040/CA10 2H040/CA11 2H040/GA02 2H040/GA11 2H148/AA01 2H148/AA07 3K243/MA01 4C161/QQ04 4C161/QQ07 4C161/QQ10 4C161/RR11 4H001/CA04 4H001/CA05 4H001/XA07 4H001/XA08 4H001/XA13 4H001/XA14 4H001/XA21 4H001/XA39 4H001/XA57 4H001/XA59 4H001/XA60 4H001/XA62 4H001/XA63 4H001/XA64 4H001/XA65 4H001/XA66 4H001/XA67 4H001/XA68 4H001/XA69 4H001/XA70 4H001/XA71 4H001/YA58 4H001/YA60		
代理人(译)	蒲田浩一		
优先权	PCT/JP2017/000935 2017-01-13 WO 2016132126 2016-07-04 JP 2017026910 2017-02-16 JP 2017035537 2017-02-27 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的一个目的是提供一种具有高输出和易于颜色控制的光纤光源。光纤光源包括固体光源，波长转换元件和光纤。固态光源发射第一光，包括峰值波长在430nm至470nm范围内的蓝光和峰值波长在480nm至550nm范围内的绿光。波长转换元件设置在光纤的光发射侧或光入射侧，并包括红色磷光体。红色磷光体含有Ce作为发光中心，并且被至少一部分绿光激发以发射第二光。第二光的光谱具有600nm至700nm范围内的峰值波长。[选定图]图25

