



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113396487 B

(45) 授权公告日 2024.12.03

(21) 申请号 202080012464.8

(22) 申请日 2020.01.27

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113396487 A

(43) 申请公布日 2021.09.14

(30) 优先权数据  
2019-017797 2019.02.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.08.04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/002680 2020.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/162243 JA 2020.08.13

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社  
地址 日本大阪府

(72) 发明人 阿部岳志 大盐祥三 新田充

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002  
专利代理师 陈建全

(51) Int.Cl.  
H01L 33/50 (2010.01)  
H01S 5/022 (2021.01)

(56) 对比文件  
CN 107851950 A, 2018.03.27  
CN 108966666 A, 2018.12.07  
CN 111885953 A, 2020.11.03  
WO 2018008171 A1, 2018.01.11

审查员 杨慧敏

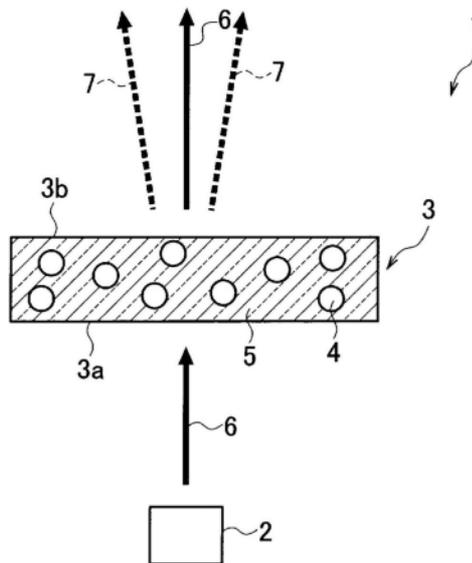
权利要求书1页 说明书17页 附图9页

(54) 发明名称

发光装置以及使用了该发光装置的医疗装置

(57) 摘要

本发明的发光装置(1)是用于光动力学疗法的发光装置。该发光装置具备固体发光元件(2)和波长转换体(3),上述固体发光元件(2)放出能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光,上述波长转换体(3)包含放出第一波长转换光(7)的第一荧光体(4)。第一波长转换光至少在 $700\text{nm}$ 以上且小于 $800\text{nm}$ 的波长范围整体具有光成分。由波长转换体发出的荧光的能量为 $100\text{mW}$ 以上。医疗装置具备该发光装置。



1. 一种发光装置,其用于光动力学疗法,其具备固体发光元件和波长转换体,所述固体发光元件放出能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光,所述波长转换体包含放出第一波长转换光的第一荧光体,其中,所述固体发光元件具备多个同种的元件,所述第一波长转换光至少在 $700\text{nm}$ 以上且小于 $800\text{nm}$ 的波长范围整体具有光成分,所述第一波长转换光的荧光峰在 $700\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 的波长范围内,由所述波长转换体发出的荧光的能量为 $100\text{mW}$ 以上。
2. 根据权利要求1所述的发光装置,其中,所述第一波长转换光在 $600\text{nm} \sim 800\text{nm}$ 的波长范围整体具有光成分。
3. 根据权利要求1或2所述的发光装置,其中,所述波长转换体进一步包含第二荧光体,所述第二荧光体吸收所述固体发光元件所发出的所述初级光并放出作为可见光的第二波长转换光。
4. 根据权利要求3所述的发光装置,其中,所述第一荧光体通过吸收所述初级光及所述第二波长转换光中的至少一者而放出所述第一波长转换光。
5. 根据权利要求1或2所述的发光装置,其中,所述第一荧光体包含 $\text{Eu}^{2+}$ 激活荧光体及 $\text{Ce}^{3+}$ 激活荧光体中的至少一者。
6. 根据权利要求1或2所述的发光装置,其中,所述第一荧光体包含 $\text{Cr}^{3+}$ 激活荧光体。
7. 根据权利要求3所述的发光装置,其中,所述第二荧光体所放出的荧光的峰波长在 $500\text{nm} \sim 700\text{nm}$ 的波长范围内,所述固体发光元件具备蓝色激光元件作为激发源。
8. 根据权利要求1或2所述的发光装置,其中,所述固体发光元件放射在 $430\text{nm} \sim 480\text{nm}$ 、 $500\text{nm} \sim 560\text{nm}$ 或 $600\text{nm} \sim 700\text{nm}$ 的波长范围内具有强度最大值的所述初级光。
9. 一种医疗装置,其具备权利要求1~8中任一项所述的发光装置。

## 发光装置以及使用了该发光装置的医疗装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光装置以及使用了该发光装置的医疗装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,被称作光动力学疗法(Photodynamic therapy (PDT))的对于肿瘤的治疗方法受到瞩目。光动力学疗法是对被检体施加与肿瘤选择性地结合的光敏性物质之后对光敏性物质照射光的治疗方法。通过对与肿瘤结合的光敏性物质照射光,光敏性物质发出热、活性氧种,因此可以通过热、活性氧种来破坏肿瘤。这样的光动力学疗法不易对正常的生物体组织造成损伤,因此可以说是对患者的负担少的治疗方法、

[0003] 就光动力学疗法来说,作为对光敏性物质照射的光,例如利用近红外光。就近红外光来说,由生物体内的血红蛋白、水带来的吸收及散射的影响小,因此容易从生物体透射。故而,通过使用近红外光,能够进行位于生物体内部的肿瘤的治疗。此外,位于650nm以上且小于1400nm的波长范围的光特别容易从生物体透射,该波长范围一般被称为生物窗。

[0004] 作为放出近红外光的发光装置,专利文献1公开了使用了特定的波长转换材料的光束放射型的光电子元件。专利文献1进一步记载了该光电子元件用于内窥镜,该内窥镜适用于光动力学诊断及光动力学治疗。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2018-518046号公报

### 发明内容

[0008] 然而,在专利文献1中,使用了光电子元件的发光装置所发出的近红外光的能量低至小于50mW。因此,存在即使对光敏性物质照射这样的由发光装置发出的近红外光光敏性物质也不能充分地发挥功能的问题。另外,在近红外光的能量低的情况下,存在不能对位于生物体的深部的的光敏性物质充分地照射近红外光的问题。

[0009] 本发明是鉴于这样的现有技术所具有的问题而完成的。而且,本发明的目的在于:提供能够放射高效地激发光敏性物质的近红外光的发光装置以及使用了该发光装置的医疗装置。

[0010] 为了解决上述问题,本发明的第一方式的发光装置是用于光动力学疗法的发光装置。该发光装置具备固体发光元件和波长转换体,上述固体发光元件放出能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光,上述波长转换体包含放出第一波长转换光的第一荧光体。第一波长转换光至少在700nm以上且小于800nm的波长范围整体具有光成分。而且,由波长转换体发出的荧光的能量为100mW以上。

[0011] 本发明的第二方式的医疗装置具备第一方式的发光装置。

## 附图说明

- [0012] 图1是表示本实施方式的发光装置的一个例子的剖视示意图。
- [0013] 图2是表示本实施方式的发光装置的其它例子的剖视示意图。
- [0014] 图3是表示本实施方式的发光装置的其它例子的剖视示意图。
- [0015] 图4是表示本实施方式的发光装置的其它例子的剖视示意图。
- [0016] 图5是抽象地表示本实施方式的发光装置的发光光谱与光敏性物质的吸收光谱的关系的图表。
- [0017] 图6是示意性地表示本实施方式的内窥镜的构成的图。
- [0018] 图7是示意性地表示本实施方式的内窥镜系统的构成的图。
- [0019] 图8是表示实施例4的发光装置中所使用的荧光体的X射线衍射图案以及在ICSD中登记的 $\text{CaSc}_2\text{O}_4$ 的图案的图表。
- [0020] 图9是表示实施例1的发光装置中所使用的荧光体的激发光谱及发光光谱的图表。
- [0021] 图10是表示实施例2的发光装置中所使用的荧光体的激发光谱及发光光谱的图表。
- [0022] 图11是表示实施例3的发光装置中所使用的荧光体的发光光谱的图表。
- [0023] 图12是表示实施例4的发光装置中所使用的荧光体的发光光谱的图表。
- [0024] 图13是表示实施例5的发光装置中所使用的荧光体的发光光谱的图表。
- [0025] 图14是表示实施例6的发光装置中所使用的荧光体的激发光谱及发光光谱的图表。
- [0026] 图15是表示实施例7的发光装置中所使用的荧光体的发光光谱的图表。

## 具体实施方式

[0027] 以下,参照附图对本实施方式的发光装置及使用了该发光装置的医疗装置以及光动力学疗法进行说明。此外,为了便于说明,夸张了附图的尺寸比率,有时与实际的比率不同。

[0028] [发光装置]

[0029] 本实施方式的发光装置是用于光动力学疗法的发光装置。如图1~图4所示,发光装置1、1A、1B、1C至少具备固体发光元件2和包含放出第一波长转换光7的第一荧光体4的波长转换体3、3A。就发光装置1、1A、1B、1C来说,如果由固体发光元件2放射的初级光6射入波长转换体3、3A,则波长转换体3、3A放射荧光。

[0030] (固体发光元件)

[0031] 固体发光元件2是放射初级光6的发光元件。作为这样的固体发光元件2,例如使用面发光激光二极管之类的激光元件。一个激光元件所放射的激光的输出能量例如为0.1W以上,更优选为1W以上,进一步优选为5W以上。另外,固体发光元件2所放射的激光的能量密度例如为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上,更优选为 $2\text{W}/\text{mm}^2$ 以上,进一步优选为 $10\text{W}/\text{mm}^2$ 以上。如后所述,波长转换体3、3A中的荧光体可以以高效率对高输出的激光进行波长转换,进而对于高输出的激光也不易劣化。因此,通过使固体发光元件2所放射的激光的能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上,发光装置能够放射高输出的近红外光。

[0032] 发光装置1、1A、1B、1C所具备的固体发光元件2可以是发光二极管(LED)。例如,通

过利用放出100mW以上的能量的光的LED作为固体发光元件2,能够以高输出的光对波长转换体3、3A中的荧光体进行激发。其结果是,发光装置1、1A、1B、1C能够放射高输出的近红外光而能够发挥与利用激光元件的情况相同的效果。

[0033] 如上所述,就发光装置1、1A、1B、1C来说,固体发光元件2优选为激光元件及发光二极管中的至少一者。然而,固体发光元件2不限于这些,只要能够放出具有高能量密度的初级光6,就能够使用任何发光元件。具体来说,固体发光元件2优选为放出能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光6的发光元件。在该情况下,以高输出的光对波长转换体3、3A中的荧光体进行激发,因此发光装置1、1A、1B、1C能够放射高输出的近红外光。此外,固体发光元件2所放出的初级光的能量密度更优选为 $2\text{W}/\text{mm}^2$ 以上,进一步优选为 $10\text{W}/\text{mm}^2$ 以上。固体发光元件2所放出的初级光的能量密度的上限没有特别限定,例如可以设定为 $50\text{W}/\text{mm}^2$ 。

[0034] 固体发光元件2优选放射在 $430\text{nm} \sim 480\text{nm}$ 的波长范围内具有强度最大值的初级光6。另外,固体发光元件2优选具备作为激发源的蓝色激光元件并放射蓝色的初级光6。由此,以高效率激发波长转换体3、3A中的荧光体,因此发光装置能够放射高输出的近红外光。

[0035] 固体发光元件2可以放射在 $500\text{nm} \sim 560\text{nm}$ 的波长范围内具有强度最大值的初级光6。由此,能够以高输出的初级光6对波长转换体3、3A中的荧光体进行激发,因此发光装置能够放射高输出的近红外光。

[0036] 固体发光元件2可以放射在 $600\text{nm} \sim 700\text{nm}$ 的波长范围内具有强度最大值的初级光6。由此,以较低的能量红色系光对波长转换体3、3A中的荧光体进行激发,因此能够得到由荧光体的斯托克斯损失导致的发热少并且放出高输出的近红外光的发光装置。

[0037] 如上所述,发光装置1、1A、1B、1C所具备的固体发光元件2的种类没有特别限定。然而,发光装置1、1A、1B、1C所具备的固体发光元件2的种类优选为三种以下,更优选为二种以下,进一步优选为一种。通过设定为这样的构成,成为固体发光元件2的种类少的简易构成,因此能够得到紧凑的发光装置1、1A、1B、1C。

[0038] 发光装置1、1A、1B、1C可以进一步具备不激发波长转换体3、3A的激光元件。由此,能够得到面向可并用利用了波长转换体3、3A所放出的近红外光的光动力学疗法与利用了不激发波长转换体3、3A的激光元件所放出的激光的其它治疗的医疗装置的发光装置。此外,作为利用了激光元件所放出的激光的其它治疗,可以列举出:利用光学相干断层法的治疗、利用ICG荧光成像法之类的荧光成像法的治疗、利用窄带成像法(Narrow Band Imaging (NBI))的治疗、激光手术刀治疗等。

[0039] 发光装置1、1A、1B、1C所具备的固体发光元件优选具备多个同种的元件。通过设定为这样的构成,可以以更强的能量的光激发波长转换体3、3A,因此能够得到放出更高输出的近红外光的发光装置。

[0040] (波长转换体)

[0041] 如图1~图4所示,波长转换体3、3A通过接受初级光6而放射波长比初级光6长的荧光。图1及图2所示的波长转换体3、3A成为在正面3a接受初级光6并由背面3b放射荧光的构成。与此相对,图3及图4所示的波长转换体3、3A成为在正面3a接受初级光6并在相同的正面3a放射荧光的构成。

[0042] 波长转换体3、3A包含接受初级光6而放出第一波长转换光7的第一荧光体4,第一波长转换光7至少在 $700\text{nm} \sim 800\text{nm}$ 的波长范围整体具有光成分。因此,发光装置1、1A、1B、1C

能够放出至少在700nm~800nm的波长范围具有光成分连续光谱的光。

[0043] 就波长转换体3、3A所包含的第一荧光体4来说,只要第一波长转换光7至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分,就没有特别限定。然而,第一荧光体4优选包含 $\text{Eu}^{2+}$ 激活荧光体及 $\text{Ce}^{3+}$ 激活荧光体中的至少一者。 $\text{Ce}^{3+}$ 及 $\text{Eu}^{2+}$ 采取基于 $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1}5d_1$ 允许跃迁的光吸收和发光的机理。因此,吸收及发光的波长根据使它们被激活的母体晶体而变化。因此,通过以 $\text{Ce}^{3+}$ 或 $\text{Eu}^{2+}$ 为发光中心而选择适当的母体晶体,能够得到至少在700nm~800nm的波长范围形成平滑的带谱的荧光成分。此外,在上述的 $4f_n \leftrightarrow 4f_{n-1}5d_1$ 允许跃迁中, $\text{Ce}^{3+}$ 相当于 $n=1$ , $\text{Eu}^{2+}$ 相当于 $n=7$ 。

[0044] 第一荧光体4优选至少包含 $\text{Cr}^{3+}$ 激活荧光体。 $\text{Cr}^{3+}$ 采取基于d-d跃迁的光吸收和发光的机理。因此,吸收及发光的波长根据使 $\text{Cr}^{3+}$ 被激活的母体晶体而变化。因此,通过以 $\text{Cr}^{3+}$ 为发光中心而选择适当的母体晶体,能够得到至少在700nm~800nm的波长范围形成平滑的带谱的荧光成分。

[0045] 第一荧光体4优选为氧化物系的荧光体,更优选为氧化物荧光体。此外,氧化物系的荧光体是指包含氧但不包含氮的荧光体,例如可以列举出:具有铁酸钙型结构的碱土金属氧化物、碱土金属卤铝酸盐、稀土类铝酸盐。

[0046] 氧化物是在大气中稳定的物质,因此即使在氧化物荧光体由于基于激光的高密度的光激发而发热的情况下,也不易发生在氮化物荧光体中发生的那样的由于在大气中被氧化而导致的荧光体晶体的变质。因此,在波长转换体3、3A所包含的全部荧光体为氧化物荧光体的情况下,能够得到可靠性高的发光装置。

[0047] 第一荧光体4优选为氮化物系的荧光体,更优选为氮化物荧光体。另外,第一荧光体4优选为氮氧化物系的荧光体,更优选为氮氧化物荧光体。氮化物的共价键性强,在组成的方面可以采取各种各样的变形例,因此荧光色的控制、温度猝灭的改善也容易。另外,导热性也优异,因此有利于发光装置的小型化。因此,在波长转换体3、3A所包含的全部荧光体为氮化物系的荧光体的情况下,发光装置所放出的光的色调控制变得容易,更小型的装置设计也变得容易。

[0048] 第一荧光体4优选具有石榴石的晶体结构。另外,第一荧光体4也优选为具有石榴石的晶体结构的氧化物荧光体。具有石榴石结构的荧光体特别是氧化物具有接近于球的多面体的颗粒形状,荧光体颗粒群的分散性优异。因此,在波长转换体3、3A所包含的荧光体具有石榴石结构的情况下,能够比较容易地制造光透射性优异的波长转换体,能够实现发光装置的高输出。另外,具有石榴石的晶体结构的荧光体作为LED用荧光体有实用实绩,因此通过使第一荧光体4具有石榴石的晶体结构,能够得到可靠性高的发光装置。

[0049] 第一荧光体4优选为将以选自稀土硅酸盐、稀土铝酸盐、稀土镓酸盐、稀土钪酸盐、稀土铝硅酸盐、碱土金属氮化铝硅酸盐和稀土氮化硅酸盐中的至少一种为主成分的化合物作为母体而成的荧光体。或者,第一荧光体4优选为将选自稀土硅酸盐、稀土铝酸盐、稀土铝硅酸盐、碱土金属氮化铝硅酸盐以及稀土氮化硅酸盐中的至少一种作为母体而成的荧光体。通过使用这样的第一荧光体4,能够容易地将初级光6的一部分转换成近红外光。因此,能够得到荧光光谱的半峰宽大的近红外光。

[0050] 具体来说,第一荧光体4优选为将以选自 $\text{RE}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Ga}_2(\text{GaO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Sc}_2(\text{GaO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Sc}_2(\text{ScO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{AlO}_4)$ 、 $\text{MRE}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MAlSiN}_3$ 以及 $\text{RE}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$

中的至少一种为主成分的化合物(A)作为母体而成的荧光体。或者,第一荧光体4优选为将选自 $\text{RE}_2\text{Mg}(\text{SiO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 、 $\text{RE}_3\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{AlO}_4)$ 、 $\text{MRE}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MAlSiN}_3$ 和 $\text{RE}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 中的至少一种作为母体而成的荧光体。或者,第一荧光体4优选为将以该化合物(A)为端成分的固溶体作为母体而成的荧光体。此外,M为碱土金属,RE为稀土元素。

[0051] 第一荧光体4优选由陶瓷形成。由此,第一荧光体4的放热性提高,因此能够抑制由温度猝灭导致的第一荧光体4的输出降低,得到放出高输出的近红外光的发光装置。

[0052] 如上所述,就发光装置1、1A、1B、1C来说,第一荧光体4所放出的第一波长转换光7至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分。由此,能够使光敏性物质高效地发挥功能。然而,第一波长转换光7更优选至少在750nm~800nm的波长范围整体具有光成分。另外,第一波长转换光7优选在600nm~800nm的波长范围整体具有光成分。进而,第一荧光体4所放出的第一波长转换光7的荧光峰优选在600nm~1000nm的波长范围内,更优选在700nm~1000nm的波长范围内。由此,成为光敏性物质能够更高效地吸收第一荧光体4所放出的近红外域的光成分的构成。另外,成为能够对应光吸收特性不同的各种种类的光敏性物质的构成。因此,可以提供能够增加由光敏性物质发出的热、活性氧种的量并且能够对应各种各样的光动力学疗法的发光装置。

[0053] 第一荧光体4所放出的第一波长转换光7的1/e荧光寿命优选为20ns~1000 $\mu\text{s}$ ,更优选为20ns以上且小于100 $\mu\text{s}$ 。另外,第一波长转换光7的1/e荧光寿命进一步优选为20ns以上且小于2000ns,特别优选为20ns以上且小于100ns。由此,即使在激发第一荧光体4的激发光的光密度高的情况下,第一荧光体4所放出的荧光的输出也不易饱和。因此,可以得到能够放出高输出的近红外光的发光装置。

[0054] 如图1所示,波长转换体3优选除了第一荧光体4以外还具有使第一荧光体4分散的密封材料5。而且,就波长转换体3来说,优选第一荧光体4分散于密封材料5中。通过使第一荧光体4分散于密封材料5中,能够高效地吸收固体发光元件2所放出的初级光6,能够波长转换成近红外光。另外,能够容易地将波长转换体3成型为片状、膜状。

[0055] 密封材料5优选为有机材料及无机材料中的至少一者,特别优选为透明(透光性)有机材料及透明(透光性)无机材料中的至少一者。作为有机材料的密封材料,例如可以列举出硅树脂之类的透明有机材料。作为无机材料的密封材料,例如可以列举出低熔点玻璃之类的透明无机材料。

[0056] 如图1及图3所示,波长转换体3包含放出第一波长转换光7的第一荧光体4。然而,如图2及图4所示,波长转换体优选进一步包含第二荧光体8,该第二荧光体8吸收固体发光元件2所发出的初级光6并放出作为可见光的第二波长转换光9。通过使波长转换体3A包含第二荧光体8,根据与固体发光元件2所发出的初级光6例如蓝色激光的加色混合,能够放射白色的输出光。

[0057] 波长转换体3A所包含的第二荧光体8只要能够吸收固体发光元件2所发出的初级光6并放射作为可见光的第二波长转换光9,就没有特别限定。第二荧光体8优选为将以选自含有石榴石型的晶体结构、铁酸钙型的晶体结构以及镧硅氮( $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ )型的晶体结构的化合物组中的至少一种为主成分的化合物作为母体而成的 $\text{Ce}^{3+}$ 激活荧光体。或者,第二荧光体8优选为将选自含有石榴石型的晶体结构、铁酸钙型的晶体结构以及镧硅氮型的晶体结构的化合物组中的至少一种化合物作为母体而成的 $\text{Ce}^{3+}$ 激活荧光体。通过使用这样的第二荧

光体8,能够得到大量具有绿色系~黄色系的光成分的输出光。

[0058] 具体来说,第二荧光体8优选为将以选自 $M_3RE_2(SiO_4)_3$ 、 $RE_3Al_2(AlO_4)_3$ 、 $MRE_2O_4$ 以及 $RE_3Si_6N_{11}$ 中的至少一种为主成分的化合物(B)作为母体而成的 $Ce^{3+}$ 激活荧光体。或者,第二荧光体8优选为将选自 $M_3RE_2(SiO_4)_3$ 、 $RE_3Al_2(AlO_4)_3$ 、 $MRE_2O_4$ 以及 $RE_3Si_6N_{11}$ 中的至少一种作为母体而成的 $Ce^{3+}$ 激活荧光体。或者,第二荧光体8优选为将以该化合物(B)为端成分的固溶体作为母体而成的 $Ce^{3+}$ 激活荧光体。此外,M为碱土金属,RE为稀土元素。

[0059] 这样的第二荧光体8充分吸收430nm~480nm的波长范围内的光,高效地转换成在540nm~590nm的波长范围内具有强度最大值的绿色~黄色系的光。因此,通过使用这样的荧光体作为第二荧光体8,能够容易地得到可见光成分。

[0060] 在波长转换体3A包含第一荧光体4和第二荧光体8的情况下,第一荧光体4优选通过吸收固体发光元件2所发出的初级光6及第二荧光体8所发出的第二波长转换光9中的至少一者并放出第一波长转换光7。如上所述,第一荧光体4优选为吸收固体发光元件2所发出的初级光6并放出作为近红外光的第一波长转换光7的荧光体。然而,第一荧光体4也可以是吸收第二荧光体8所发出的第二波长转换光9并放出作为近红外光的第一波长转换光7的荧光体。即,第二荧光体8可以被初级光6激发而放射第二波长转换光9,第一荧光体4可以被第二波长转换光9激发而放射第一波长转换光7。在该情况下,即使第一荧光体4是几乎不会被初级光6激发的荧光体,也能够通过隔着第二荧光体8而被第二荧光体8所发出的荧光激发。由此,作为第一荧光体4,可以选择吸收可见光的荧光体,因此第一荧光体4的选项变宽,成为容易工业生产的发光装置。另外,在第一荧光体4吸收第二波长转换光9并放出第一波长转换光7的情况下,成为能够放出近红外的光成分强度大的第一波长转换光7的发光装置。

[0061] 优选波长转换体3、3A由无机材料形成。在此,无机材料是指除了有机材料以外的材料,是包含陶瓷、金属的概念。通过使波长转换体3、3A由无机材料形成,其与包含密封树脂之类的有机材料的波长转换体相比导热性更高,因此放热设计变得容易。因此,在通过由固体发光元件2放射的初级光6以高密度对荧光体进行了光激发的情况下,也能够有效地抑制波长转换体3、3A的温度上升。其结果是能够抑制波长转换体3、3A中的荧光体的温度猝灭而实现发光的高输出。

[0062] 如上所述,优选波长转换体3、3A由无机材料形成,因此优选密封材料5由无机材料形成。另外,作为无机材料,优选使用氧化锌(ZnO)。由此,荧光体的放热性进一步提高,因此能够抑制由温度猝灭导致的荧光体的输出降低而得到放出高输出的近红外光的发光装置。

[0063] 此外,波长转换体3、3A也可以设定为不使用密封材料5的波长转换体。在该情况下,可以利用有机或无机的粘结剂而将荧光体彼此固定。另外,也可以利用荧光体的加热反应而将荧光体彼此固定。作为粘结剂,可以使用通常利用的树脂系的粘接剂或陶瓷微粒、低熔点玻璃等。不利用密封材料5的波长转换体可以减薄厚度,因此可以适用于发光装置。

[0064] 接下来,对本实施方式的发光装置的作用进行说明。就图1所示的发光装置1来说,首先,由固体发光元件2放射的初级光6照射至波长转换体3的正面3a。所照射的初级光6从波长转换体3透射。而且,当初级光6从波长转换体3透射时,波长转换体3所包含的第一荧光体4吸收初级光6的一部分并放射第一波长转换光7。这样一来,由波长转换体3的背面3b放射包含初级光6和第一波长转换光7的光作为输出光。

[0065] 就图2所示的发光装置1A来说,首先,由固体发光元件2放射的初级光6向波长转换

体3A的正面3a照射。所照射的初级光6从波长转换体3A透射。而且,当初级光6从波长转换体3A透射时,波长转换体3A所包含的第二荧光体8吸收初级光6的一部分并放射第二波长转换光9。进而,波长转换体3A所包含的第一荧光体4吸收初级光6和/或第二波长转换光9的一部分并放射第一波长转换光7。这样一来,由波长转换体3A的背面3b放射包含初级光6、第一波长转换光7和第二波长转换光9的光作为输出光。

[0066] 就图3所示的发光装置1B来说,首先,由固体发光元件2放射的初级光6照射波长转换体3的正面3a。初级光6大量由波长转换体3的正面3a射入波长转换体3内,其它部分在正面3a反射。就波长转换体3来说,由被初级光6激发的第一荧光体4放射第一波长转换光7,由正面3a放射第一波长转换光7。

[0067] 就图4所示的发光装置1C来说,首先,由固体发光元件2放射的初级光6照射至波长转换体3A的正面3a。初级光6大量由波长转换体3A的正面3a射入波长转换体3A内,其它部分在正面3a反射。就波长转换体3A来说,由被初级光6激发的第二荧光体8放射第二波长转换光9,由被初级光6和/或第二波长转换光9激发的第一荧光体4放射第一波长转换光7。然后,由正面3a放射第一波长转换光7及第二波长转换光9。

[0068] 这样一来,本实施方式的发光装置放射至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分的第一波长转换光7,因此可以通过第一波长转换光7使对被检体施加的光敏性物质高效地发挥功能。

[0069] 在此,用于光动力学疗法的光敏性物质只要吸收第一波长转换光7而发出热及活性氧种中的至少一者并且具有破坏肿瘤的能力,就没有特别限定。光敏性物质例如可以使用选自酞菁系化合物、卟啉系化合物、二氢卟吩系化合物、菌绿素系化合物、补骨脂素系化合物、卟吩姆钠系化合物、他拉泊芬钠系化合物中的至少一种。此外,光敏性物质有时也称为光敏性药剂、光敏性化合物、光敏剂、发热物质等。

[0070] 就这样的光敏性物质来说,有时会由于溶剂致变色效应(基态及激发状态由于溶剂的极性的变化而变化的效应)、由缔合(由分子间力带来的同种分子彼此的结合)带来的吸电子性的变化,光吸收特性在被检体内发生变化。另外,就光敏性物质来说,根据为了使之聚集于肿瘤等部位(患处)而导入的官能团、取代基、侧链的种类的不同等,有时光吸收特性会在被检体内发生变化。因此,在照射至光敏性物质的光的光谱宽度较窄的情况、照射至光敏性物质的光的光谱恒定的情况下,不能对应光敏性物质的光吸收特性的变化。其结果是,光敏性物质有时从光能至热能的转换效率、活性氧的产生效率降低。

[0071] 与此相对,就本实施方式的发光装置来说,即使在光敏性物质的光吸收特性变化的情况下,也能够高效地激发光敏性物质。图5示出了本实施方式的发光装置的发光光谱与光敏性物质的吸收光谱的关系的图像。如上所述,光敏性物质有时光吸收特性根据溶剂致变色效应、官能团、取代基、侧链的种类的不同等会发生变化。即,如图5所示,光敏性物质的吸收光谱的峰波长由于这些影响而少量变化。然而,本实施方式的发光装置至少在700nm~800nm的波长范围整体连续地放出光成分。因此,即使在光敏性物质的光吸收特性发生了变化的情况下,光敏性物质的吸收光谱与第一波长转换光7的发光光谱也具有大的重叠。其结果是,光敏性物质高效地吸收第一波长转换光7,因此光敏性物质能够被高效地激发而大量产生热、活性氧种。

[0072] 就本实施方式的发光装置1、1A、1B、1C来说,由波长转换体3发出的荧光的能量(荧

光的放射束)为100mW以上。即,固体发光元件2向波长转换体3照射能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光6,因此由波长转换体3发出的荧光的能量成为100mW以上。在该情况下,由波长转换体3发出的第一波长转换光7成为高强度,因此能够更高效地激发被检体内的光敏性物质而使光敏性物质充分地发挥功能。另外,在由波长转换体3发出的荧光的能量高的情况下,能够高效地激发位于生物体深部的光敏性物质而使光敏性物质发挥功能。此外,由波长转换体3发出的荧光的能量优选为300mW以上,更优选为500mW以上,进一步优选为1W以上。由波长转换体3发出的荧光的能量的上限没有特别限定,例如可以设定为10W。

[0073] 这样一来,本实施方式的发光装置1、1A、1B、1C是用于光动力学疗法的发光装置,其具备放出能量密度为 $0.5\text{W}/\text{mm}^2$ 以上的初级光6的固体发光元件2和包含放出第一波长转换光7的第一荧光体4的波长转换体3。第一波长转换光7至少在700nm以上且小于800nm的波长范围整体具有光成分。而且,由波长转换体3发出的荧光的能量为100mW以上。发光装置1、1A、1B、1C放出至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分的光,因此即使在光敏性物质发生了特性变化的情况下,也能够高效地激发光敏性物质。另外,由波长转换体3发出的荧光的能量为100mW以上,因此能够高效地激发光敏性物质而使光敏性物质充分地发挥功能。

[0074] 此外,初级光6可以包含于发光装置1、1A、1B、1C的输出光。这样一来,可以得到利用波长与第一波长转换光7不同的初级光6并且面向能够并用光动力学疗法与其它治疗的医疗装置的发光装置。作为其它治疗,例如可以列举出利用窄带成像法的治疗等。另外,初级光6可以不包含于发光装置1、1A、1B、1C的输出光。这样一来,仅第一波长转换光7成为输出光,能够得到噪声成分少的适用于光动力学疗法的发光装置。

[0075] 固体发光元件2优选为放射在430nm~480nm的波长范围内具有强度最大值的激光的蓝色激光元件。蓝色激光元件与放出近红外光的激光元件相比输出高。因此,通过将蓝色激光元件与波长转换体3、3A组合,能够放射与以往相比更高输出的近红外光,能够高效地激发被检体内的光敏性物质。

[0076] 就发光装置1A、1C来说,波长转换体优选除了放出第一波长转换光7的第一荧光体4以外还包含放出作为可见光的第二波长转换光9的第二荧光体8。由此,可以对体内组织的表面照射第二波长转换光9并观察体内组织的表面状态。

[0077] 此外,就发光装置1A、1C来说,第二荧光体8所放出的荧光的峰值波长在500nm~700nm的波长范围内,固体发光元件2更优选具备蓝色激光元件作为激发源。由此,通过第二荧光体8所放出的第二波长转换光9与固体发光元件2所放出的蓝色的光成分的加色混合,发光装置能够放射白色的光成分。因此,可以对体内组织的表面照射白色的光成分而观察体内组织的表面状态。另外,可以利用具有高实用实绩的荧光体作为第二荧光体8,进而可以将市场采购容易、较廉价并且具有高实用实绩的蓝色半导体激光元件用作固体发光元件2。因此,能够容易地得到适于工业生产的发光装置。

[0078] 另外,发光装置1、1A、1B、1C可以进一步具备使第一波长转换光7及第二波长转换光9聚光的透镜。由此,可以将波长转换体3、3A所放出的波长转换光高效地照射至患部,因此能够得到观察精度、治疗能力更高的发光装置。

[0079] 如上所述,发光装置1、1A、1B、1C可以用于利用酞菁系化合物、卟啉系化合物、卟吩系化合物、菌绿素系化合物、补骨脂素系化合物、卟吩姆钠系化合物、他拉泊芬钠系化合物

等光敏性物质的光动力学疗法。然而,使用发光装置1、1A、1B、1C的光动力学疗法不限于这些,也可以用于利用在近红外光区域(例如650nm以上且小于1400nm的波长范围)具有吸收光谱的光敏性物质的光动力学疗法。

[0080] [医疗装置]

[0081] 接下来,对本实施方式的医疗装置进行说明。具体来说,作为医疗装置的一个例子,对具备发光装置的内窥镜以及使用了该内窥镜的内窥镜系统进行说明。

[0082] 本实施方式的内窥镜具备上述的发光装置1、1A、1B、1C。如图6所示,内窥镜11具备镜110、光源连接器111、安装适配器112、中继透镜113、摄像头114以及操作开关115。

[0083] 镜110是可将以光由末端导入前端的细长的导光构件,使用时插入体内。镜110在前端具备成像窗110z,在成像窗110z中所使用光学玻璃、光学塑料之类的光学材料。镜110还具有将由光源连接器111导入的光引导至前端的光纤和传输由成像窗110z射入的光学图像的光纤。

[0084] 安装适配器112是用于将镜110安装于摄像头114的构件。安装适配器112上以自由拆装的方式装有各种镜110。

[0085] 光源连接器111由发光装置导入向体内的患部等照射的照明光。就本实施方式来说,照明光包含可见光及近红外光。导入光源连接器111的光介由光纤引导至镜110的前端,由成像窗110z照射至体内的患部等。此外,如图6所示在光源连接器111上连接有用于由发光装置向镜110引导照明光的传输缆线111z。传输缆线111z中也可以包含光纤。

[0086] 中继透镜113将通过镜110传达的光学图像聚束于图像感测器的成像面。此外,中继透镜113可以根据操作开关115的操作量使透镜移动并进行焦点调整及倍率调整。

[0087] 摄像头114在内部具有分色棱镜。分色棱镜例如将被中继透镜113聚束的光分解成R光(红色光)、G光(绿色光)、B光(蓝色光)。此外,分色棱镜可以进一步分解IR光(近红外光)。由此,成为利用了使用近红外光的荧光成像法的能够特定病灶部的内窥镜11。

[0088] 进而,摄像头114在内部具有作为检测器的图像感测器。图像感测器将在各个成像面成像的光学图像转换成电信号。图像感测器没有特别限定,可使用CCD(电荷耦合元件; Charge Coupled Device)及CMOS(互补金属氧化物半导体; Complementary Metal Oxide Semiconductor)中的至少一者。图像感测器是例如分别接受B成分(蓝色成分)、R成分(红色成分)以及G成分(绿色成分)的光的专用传感器。此外,摄像头114中可以进一步具有接受IR成分(近红外光成分)的专用的传感器。由此,成为利用了使用近红外光的荧光成像法的能够特定病灶部的内窥镜11。

[0089] 摄像头114可以在内部具有滤色器来代替分色棱镜。在图像感测器的成像面具备滤色器。滤色器例如具备三个,三个滤色器接受以中继透镜113聚束的光并分别选择性地使R光(红色光)、G光(绿色光)、B光(蓝色光)透射。此外,通过进一步具备选择性地透射IR光(近红外光)的滤色器,成为利用了使用近红外光的荧光成像法的能够特定病灶部的内窥镜11。

[0090] 在利用使用近红外光的荧光成像法的情况下,选择性地透射IR光的滤色器中优选具备对照明光所包含的近红外光(IR光)的反射成分进行截止的阻挡膜。由此,仅荧光成像法所使用的荧光药剂发出的由IR光形成的荧光在IR光用的图像感测器的成像面成像。因此,容易清楚地观察通过荧光药剂发光的患部。

[0091] 此外,如图6所示,摄像头114连接有用于将来源于图像感测器的电信号传输至后述的CCU12的信号缆线114z。

[0092] 就这样的构成的内窥镜11来说,来源于被检体的光从镜110通过而被引导至中继透镜113,进而从摄像头114内的分色棱镜透射而在图像感测器成像。

[0093] 如图7所示,本实施方式的内窥镜系统100具备在被检体内成像的内窥镜11、CCU(摄像机控制机构;Camera Control Unit)12、发光装置1、1A、1B、1C及显示器之类的显示装置13。

[0094] CCU12至少具备RGB信号处理部、IR信号处理部及输出部。而且,CCU12通过执行CCU12的内部或外部的存储器所保持的程序来实现RGB信号处理部、IR信号处理部及输出部的各功能。

[0095] RGB信号处理部将来源于图像感测器的B成分、R成分、G成分的电信号转换成能够在显示装置13显示的影像信号并向输出部输出。另外,IR信号处理部将来源于图像感测器的IR成分的电信号转换成影像信号并向输出部输出。

[0096] 输出部将RGB各色成分的影像信号及IR成分的影像信号中的至少一者输出至显示装置13。例如,输出部基于同步输出模式及重叠输出模式中的任意模式来输出影像信号。

[0097] 就同步输出模式来说,输出部将RGB图像和IR图像通过不同屏幕同步输出。通过同步输出模式,将以RGB图像和IR图像在不同屏幕进行比较而能够观察患部。就重叠输出模式来说,输出部将RGB图像与IR图像重叠而成的合成图像输出。通过重叠输出模式,例如可以在RGB图像内清楚地观察通过荧光成像法所使用的荧光药剂发光的患部。

[0098] 显示装置13基于来源于CCU12的影像信号将患部之类的对象物的图像显示于屏幕。在同步输出模式的情况下,显示装置13将屏幕分割成多个,在各屏幕并列显示RGB图像及IR图像。在重叠输出模式的情况下,显示装置13将RGB图像与IR图像重叠而成的合成图像显示于1屏幕。

[0099] 如上所述,本实施方式的内窥镜11具备发光装置1、1A、1B、1C,由镜110的成像窗110z放射第一波长转换光7。因此,能够使用内窥镜11将聚集于体内的患部的光敏性物质高效地激发而使光敏性物质充分地发挥功能。

[0100] 另外,在内窥镜11具备包含第二荧光体8的发光装置1A、1C的情况下,内窥镜11除了第一波长转换光7以外还放射作为可见光的第二波长转换光9。因此,通过使用内窥镜系统100,能够对患部的位置进行特定并且向患部照射第一波长转换光7。

[0101] 这样一来,本实施方式的医疗装置具备发光装置1、1A、1B、1C。然而,医疗装置不限于内窥镜、内窥镜系统,可以将发光装置1、1A、1B、1C应用于光动力学疗法所使用的任何医疗装置。例如,也可以将发光装置1、1A、1B、1C用于光动力学疗法所使用的由被检体的外部照射近红外光的光源装置。

[0102] [光动力学疗法]

[0103] 接下来,对本实施方式的光动力学疗法进行说明。本实施方式的光动力学疗法是使用上述的发光装置1、1A、1B、1C或医疗装置的方法。具体来说,本实施方式的光动力学疗法包括下述工序:对病灶部的位置进行特定;对被检体施加光敏性物质;以及向与光敏性物质接触后的病灶部照射第一波长转换光7。

[0104] 本实施方式的光动力学疗法首先对作为被检体的患者的病灶部的位置进行特定。

病灶部的位置的特定例如可以使用荧光成像法。荧光成像法是如下所述的方法：对被检体施加荧光药剂，使之特异性地聚集于被检体内的肿瘤等，然后通过特定波长的光激发荧光药剂，使由荧光药剂放射的荧光成像，由此掌握肿瘤的有无、位置。

[0105] 接下来，对被检体施加光敏性物质，使光敏性物质特异性地聚集于患部。如上所述，作为对被检体施加的光敏性物质，可使用吸收近红外光区域的光并产生热、活性氧种的物质。此外，对被检体施加光敏性物质的时机可以是在对病灶部的位置进行特定之前。

[0106] 然后，向与光敏性物质接触后的病灶部照射第一波长转换光7。如上所述，第一波长转换光7至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分，其能量为100mW以上。而且，近红外光区域的光不易因生物体内的血红蛋白、水而散射并且容易从生物体透射，因此第一波长转换光7从生物体透射而强烈地激发光敏性物质。激发后的光敏性物质产生热、活性氧种，破坏接触的肿瘤。

[0107] 如上所述，第一波长转换光7至少在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分，因此即使在光敏性物质发生了特性变化的情况下，也能够高效地激发。另外，第一波长转换光7为100mW以上的高能量，因此能够激发位于生物体深部的光敏性物质而使光敏性物质充分地发挥功能。

[0108] 对病灶部的位置进行特定的方法不限于荧光成像法。例如，可以通过窄带成像法、图像分析对病灶部的位置进行特定。另外，可以在外科手术时，通过目视观察掌握病灶部的位置。在该情况下，可以不隔着光纤等而将由发光装置放射的光直接照射至病灶部。另外，也可以使用隔着光纤之类的纤维型的装置将由发光装置放射的光照射至病灶部。此外，即使就外科手术来说，当对病灶部的位置进行特定时，也可以使用荧光成像法、窄带成像法、图像分析。

[0109] 在此，患者的病灶部除了肿瘤以外还包含新生血管。新生血管是指在肿瘤的周围特异性地形成的血管，具有促进肿瘤的增殖、转移的作用。本实施方式的光动力学疗法能够使光敏性物质特异性地聚集于新生血管并进行破坏。

[0110] 本实施方式的光动力学疗法可以破坏调节性T细胞。调节性T细胞是指控制免疫耐受的细胞，在肿瘤的周边环境，调节性T细胞活化，阻碍免疫系统对肿瘤的作用。因此，通过光动力学疗法，使光敏性物质特异性地聚集于调节性T细胞并进行破坏，使免疫系统的作用活化，由此能够治疗肿瘤。这样的治疗方法有时也称为光免疫疗法。

[0111] 实施例

[0112] 以下，通过实施例对本实施方式的发光装置进行更详细说明，但本实施方式不限于这些实施例。

[0113] [荧光体的制备]

[0114] (实施例1)

[0115] 使用利用固相反应的制备方法，合成了在实施例1使用的氧化物荧光体。实施例1的荧光体是由 $(Y_{0.98}Ce_{0.02})_3Mg_2(AlO_4)(SiO_4)_2$ 的组成式表示的氧化物荧光体。此外，当合成氧化物荧光体时，使用了以下的化合物粉末作为主原料。

[0116] 氧化钇( $Y_2O_3$ )：纯度为3N，信越化学工业株式会社

[0117] 氧化铈( $CeO_2$ )：纯度为4N，信越化学工业株式会社

[0118] 氧化铝( $\theta-Al_2O_3$ )：纯度>4N5，住友化学株式会社

[0119] 氧化镁 (MgO) :纯度为4N,株式会社高纯度化学研究所

[0120] 二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) :纯度>3N,日本Aerosil株式会社

[0121] 此外,以提高原料彼此的反应性的目的,氧化铝使用了住友化学株式会社制造的AKP-G008。另外,实施例使用了以下的化合物粉末作为反应促进剂。

[0122] 氟化铝 (AlF<sub>3</sub>) :纯度为3N,株式会社高纯度化学研究所

[0123] 碳酸钾 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) :纯度为2N5,关东化学株式会社

[0124] 首先,以成为化学计量的组成的化合物 (Y<sub>0.98</sub>Ce<sub>0.02</sub>)<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>(AlO<sub>4</sub>)(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>的方式称量了上述原料。接下来,使用球磨机,将所称量的原料及微量的反应促进剂与适量的水(纯水)一起充分地进行了湿式混合。将所得到的混合原料转移至容器,使用干燥机以120℃使之干燥了一晚。然后,使用研钵和研棒将干燥后的混合原料粉碎,制成了烧成原料。

[0125] 将上述烧成原料转移至带盖的小型氧化铝坩埚,使用箱式电炉,在1600℃的大气中烧成4小时,然后轻轻地将烧成物粉碎。将粉碎后的烧成物再次转移至小型氧化铝坩埚。接下来,将放入有烧成物的小型氧化铝坩埚放入加入有碳的大一圈的氧化铝坩埚的内部,盖上了坩埚盖。然后,使用箱式电炉,将该氧化铝坩埚以1400℃烧成了2小时。这样一来,通过由1400℃的烧成产生的CO气体对烧成物实施还原处理,由此得到了本例的荧光体。所得到的荧光体的体色为深橙色。此外,为了便于实验,省略了后处理。

[0126] (实施例2、实施例3)

[0127] 使用利用固相反应的制备方法,合成了实施例2及实施例3所使用的氮化物荧光体。实施例2的荧光体是由La<sub>2.991</sub>Ce<sub>0.009</sub>(Si,Al)<sub>6</sub>(N,O)<sub>11-x</sub>的组成式表示的氮化物荧光体。另外,实施例3的荧光体是由La<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.012</sub>(Si,Al)<sub>6</sub>(N,O)<sub>11-x</sub>的组成式表示的氮化物荧光体。

[0128] 当合成氮化物荧光体时,作为主原料,使用了氮化镧(III)(LaN)、氮化硅粉末(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、氮化铝粉末(AlN)、氟化铈粉末(CeF<sub>3</sub>)。

[0129] 首先,以成为化学计量的组成的化合物La<sub>2.991</sub>Ce<sub>0.009</sub>(Si,Al)<sub>6</sub>(N,O)<sub>11-x</sub>、La<sub>2.982</sub>Ce<sub>0.012</sub>(Si,Al)<sub>6</sub>(N,O)<sub>11-x</sub>的方式称量了上述原料。然而,称量了比化学计量值过量24%的LaN粉末。

[0130] 接下来,使用研钵,对所称量的原料在氮气气氛中的手套箱中进行了干式混合。将所得到的混合原料加入氮化硼制的坩埚,在0.5MPa的氮气气氛中以1900℃进行了2小时的烧成。然后,以浓度为10%的硝酸溶液对烧成物清洗了1小时。由此得到了实施例2及实施例3的荧光体。

[0131] (实施例4)

[0132] 使用利用固相反应的制备方法,合成了实施例4所使用的氧化物荧光体。实施例4的荧光体为由(Ca<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.897</sub>Eu<sub>0.003</sub>)Sc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的组成式表示的氧化物荧光体。此外,当合成氧化物荧光体时,使用了以下的化合物粉末作为主原料。

[0133] 碳酸钙 (CaCO<sub>3</sub>) :纯度为3N,和光纯药工业株式会社

[0134] 碳酸锶 (SrCO<sub>3</sub>) :纯度为3N,和光纯药工业株式会社

[0135] 氧化钪 (Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :纯度为3N,信越化学工业株式会社

[0136] 氧化铕 (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) :纯度为3N,信越化学工业株式会社

[0137] 首先,以成为化学计量的组成的化合物 (Ca<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.897</sub>Eu<sub>0.003</sub>)Sc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的方式称量了上述原料。接下来,将所称量的原料投入加入有纯水的烧杯中,使用磁力搅拌器进行了1小时

的搅拌。由此得到了由纯水和原料形成的浆料状的混合原料。然后,使用干燥机使总量的浆料状的混合原料干燥。然后,使用研钵和研棒将干燥后的混合原料粉碎,制成了烧成原料。

[0138] 将上述烧成原料转移至小型氧化铝坩埚,利用管状气氛炉,在1500℃的还原性气体(96体积% $N_2$ +4体积% $H_2$ )气氛中进行1小时的还原处理,由此得到了本例的荧光体。此外,还原性气体的流量设定为1L/分钟,升降温速度设定为300℃/小时。

[0139] 所得到的荧光体的体色为浅紫色。这表示实施例4的荧光体比较强地吸收除了紫色光以外的可见光(例如蓝色光、绿色光、黄色光及红色光)。

[0140] (实施例5)

[0141] 使用利用固相反应的制备方法,合成了实施例5所使用的氮化物荧光体。实施例5的荧光体为由 $(La_{0.896}Gd_{0.1}Ce_{0.004})_3(Si,Al)_6(N,O)_{11-x}$ 的组成式表示的氮化物荧光体。

[0142] 当合成氮化物荧光体时,作为主原料,使用了氮化镧(III)(LaN)、氮化钆(III)(GdN)、氮化硅粉末( $Si_3N_4$ )、氮化铝粉末(AlN)、氮化铈粉末(CeN)。

[0143] 首先,以成为化学计量的组成的化合物 $(La_{0.896}Gd_{0.1}Ce_{0.004})_3(Si,Al)_6(N,O)_{11-x}$ 的方式称量了上述原料。接下来,使用研钵,将所称量的原料在氮气氛中的手套箱中进行了干式混合。将所得到的混合原料加入氮化硼制的坩埚,在0.5MPa的氮气氛中以1900℃进行了2小时的烧成。然后,在浓度为10%的硝酸溶液中对烧成物清洗了1小时。由此得到了实施例5的荧光体。所得到的荧光体的体色为浅红色。

[0144] (实施例6)

[0145] 使用利用固相反应的制备方法,合成了实施例6所使用的氧化物荧光体。实施例6的荧光体为由 $Gd_3(Ga_{0.97}Cr_{0.03})_2Ga_3O_{12}$ 的组成式表示的氧化物荧光体。另外,实施例6的荧光体为 $Cr^{3+}$ 激活荧光体。此外,当合成实施例6的氧化物荧光体时,使用了以下的化合物粉末作为主原料。

[0146] 氧化钆( $Gd_2O_3$ ):纯度为3N,和光纯药工业株式会社

[0147] 氧化镱( $Ga_2O_3$ ):纯度为4N,和光纯药工业株式会社

[0148] 氧化铬( $Cr_2O_3$ ):纯度为3N,株式会社高纯度化学研究所

[0149] 首先,以成为化学计量的组成的化合物 $Gd_3(Ga_{0.97}Cr_{0.03})_2Ga_3O_{12}$ 的方式称量了上述原料。接下来,将所称量的原料投入加入有纯水的烧杯中,使用磁力搅拌器进行了1小时的搅拌。由此,得到了由纯水和原料形成的浆料状的混合原料。然后,使用干燥机使总量的浆料状的混合原料干燥。然后,使用研钵和研棒将干燥后的混合原料粉碎,制成了烧成原料。

[0150] 将上述烧成原料转移至小型氧化铝坩埚,利用箱式电炉在1500℃的大气中进行1小时的烧成,由此得到了本例的荧光体。此外,升降温速度设定为400℃/小时。所得到的荧光体的体色为深绿色。

[0151] (实施例7)

[0152] 使用利用固相反应的制备方法,合成了实施例7所使用的氧化物荧光体。实施例7的荧光体为由 $(Gd_{0.75}La_{0.25})_3(Ga_{0.97}Cr_{0.03})_2Ga_3O_{12}$ 的组成式表示的氧化物荧光体。另外,实施例7的荧光体为 $Cr^{3+}$ 激活荧光体。然后,当合成实施例7的氧化物荧光体时,使用了以下的化合物粉末作为主原料。

[0153] 氧化钆( $Gd_2O_3$ ):纯度为3N,和光纯药工业株式会社

[0154] 氧化镧( $La_2O_3$ ):纯度为3N,和光纯药工业株式会社

[0155] 氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ): 纯度为4N, 和光纯药工业株式会社

[0156] 氧化铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ): 纯度为3N, 株式会社高纯度化学研究所

[0157] 首先, 以成为化学计量的组成的化合物  $(\text{Gd}_{0.75}\text{La}_{0.25})_3(\text{Ga}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  的方式称量了上述原料。接下来, 将所称量的原料投入加入有纯水的烧杯中, 使用磁力搅拌器进行了1小时的搅拌。由此, 得到了由纯水和原料形成的浆料状的混合原料。然后, 使用干燥机使总量的浆料状的混合原料干燥。然后, 使用研钵和研棒将干燥后的混合原料粉碎, 制成了烧成原料。

[0158] 将上述烧成原料转移至小型氧化铝坩埚, 利用箱式电炉在1450℃的大气中进行1小时的烧成, 由此得到了本例的荧光体。此外, 升降温速度设定为400℃/小时。所得到的荧光体的体色为深绿色。

[0159] [评价]

[0160] (晶体结构分析)

[0161] 使用X射线衍射装置 (X'Pert PRO; Spectris株式会社、PANalytical公司制) 对实施例1的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0162] 省略详细内容, 由评价结果可知: 实施例1的荧光体是以具有石榴石的晶体结构的化合物为主体而成的。即, 可知: 实施例1的荧光体为石榴石荧光体。这样一来, 确认了实施例1的荧光体为作为化合物的  $(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Mg}_2(\text{AlO}_4)(\text{SiO}_4)_2$ 。

[0163] 接下来, 使用X射线衍射装置 (RINT2100; 株式会社理学制) 对实施例2及实施例3的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0164] 省略详细内容, 由评价结果可知: 实施例2及实施例3的荧光体是以具有正方晶的晶系化合物为主体而成的。而且, 可知: 具有与由通式  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  表示的氮化物的晶体几乎相同的晶体结构。即, 可知: 实施例2及实施例3的荧光体为氮化物荧光体。这样一来, 确认了实施例2及实施例3的荧光体各自为作为化合物的  $\text{La}_{2.991}\text{Ce}_{0.009}(\text{Si}, \text{Al})_6(\text{N}, \text{O})_{11-x}$  及  $\text{La}_{2.982}\text{Ce}_{0.012}(\text{Si}, \text{Al})_6(\text{N}, \text{O})_{11-x}$ 。

[0165] 接下来, 使用X射线衍射装置 (MiniFlex; 株式会社理学制) 对实施例4的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0166] 图8示出实施例4的荧光体的X射线衍射 (XRD) 图案 (图中 (1))。为了参考, 图8示出在ICSD (无机晶体结构数据库; Inorganic Crystal Structure Database) 中登记的  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  的图案 (图中 (2))。根据图8可以判断: 实施例4的荧光体的XRD图案与在ICSD中登记的  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  的图案一致。这表示实施例4的荧光体为具有与  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  相同的铁酸钙型的晶体结构的化合物。

[0167] 此外, 实施例4的荧光体的衍射峰与在ICSD中登记的  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$  的衍射峰相比位于低角度侧。衍射峰的低角度偏移显示晶体的晶面间距值 (d值) 的增加。因此, 该结果表示: 离子半径相对较大的  $\text{Sr}^{2+}$  (离子半径为1.26Å、8配位) 被构成  $\text{CaSc}_2\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$  荧光体的晶体的  $\text{Ca}^{2+}$  (离子半径为1.12Å、8配位) 的一部分置换, 晶体的晶格间隔变大。根据以上结果, 实施例4被视为由  $(\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.897}\text{Eu}_{0.003})\text{Sc}_2\text{O}_4$  的组成式表示的氧化物荧光体。

[0168] 接下来, 使用X射线衍射装置 (MiniFlex; 株式会社理学制) 对实施例5的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0169] 省略详细内容,由评价结果可知:实施例5的荧光体是以具有正方晶的晶系化合物为主体而成的。而且,可知:实施例5的荧光体具有与由通式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 表示的氮化物的晶体几乎相同的晶体结构。即,可知:实施例5的荧光体为氮化物荧光体。这样一来,确认了实施例5的荧光体为作为化合物的 $(\text{La}_{0.896}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.004})_3(\text{Si},\text{Al})_6(\text{N},\text{O})_{11-x}$ 。

[0170] 接下来,使用X射线衍射装置(MiniFlex;株式会社理学制)对实施例6的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0171] 省略详细内容,由评价结果可知:实施例6的荧光体是以具有石榴石的晶体结构的化合物为主体而成的。即,可知:实施例6的荧光体为石榴石荧光体。这样一来,确认了实施例6的荧光体为作为化合物的 $\text{Gd}_3(\text{Ga}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 。

[0172] 接下来,使用X射线衍射装置(MiniFlex;株式会社理学制)对实施例7的荧光体的晶体结构进行了评价。

[0173] 省略详细内容,由评价结果可知:实施例7的荧光体是以具有石榴石的晶体结构的化合物为主体而成的。即,可知:实施例7的荧光体为石榴石荧光体。这样一来,确认了实施例7的荧光体为作为化合物的 $(\text{Gd}_{0.75}\text{La}_{0.25})_3(\text{Ga}_{0.97}\text{Cr}_{0.03})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 。

[0174] (分光特性)

[0175] 接下来,使用分光荧光光度仪(FP-6500;日本分光株式会社制)对实施例1的荧光体的激发特性和荧光特性进行了评价。图9示出实施例1的荧光体的激发光谱及荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为450nm,将激发光谱测定时的监控波长设定为荧光峰波长。另外,就图9来说,荧光光谱和激发光谱均以峰为1进行标准化来表示。

[0176] 实施例1的荧光体的荧光光谱是视为起因于 $\text{Ce}^{3+}$ 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 跃迁的宽的光谱。而且,实施例1的荧光体的荧光光谱在600nm~800nm的波长范围整体形成了带谱。

[0177] 此外,实施例1的荧光体的荧光光谱和激发光谱的峰波长各自为625nm和473nm。这表示实施例1的荧光体能够高效地吸收波长为430~480nm附近的蓝色光并波长转换成在600nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。

[0178] 接下来,与实施例1相同地使用分光荧光光度仪对实施例2的荧光体的激发特性和荧光特性进行了评价。图10示出实施例2的荧光体的激发光谱及荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为540nm,将激发光谱测定时的监控波长设定为荧光峰波长。另外,就图10来说,荧光光谱和激发光谱均以峰为1进行标准化来表示。

[0179] 实施例2的荧光体的荧光光谱是视为起因于 $\text{Ce}^{3+}$ 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 跃迁的宽的光谱。而且,实施例2的荧光体的荧光光谱在600nm~800nm的波长范围整体形成了带谱。

[0180] 此外,实施例2的荧光体的荧光光谱和激发光谱的峰波长各自为630nm和531nm。这表示实施例2的荧光体能够高效地吸收波长510nm~560nm附近的绿~黄色光并波长转换成在600nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。

[0181] 接下来,与实施例1相同地使用分光荧光光度仪对实施例3的荧光体的荧光特性进行了评价。图11示出实施例3的荧光体的荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为540nm。另外,就图11来说,荧光光谱以峰为1进行标准化来表示。此外,就图11中的540nm附近的尖锐的光谱来说,用作激发光的单色光是被荧光体反射的光成分。

[0182] 实施例3的荧光体的荧光光谱是视为起因于 $\text{Ce}^{3+}$ 的 $5d^1 \rightarrow 4f^1$ 跃迁的宽的荧光光谱。而且,实施例3的荧光体的荧光光谱在600nm~800nm的波长范围整体形成了带谱。另外,实

实施例3的荧光体的荧光光谱中的峰波长为634nm。

[0183] 以上内容表示:实施例3的荧光体可以吸收540nm附近的单一波长的光,并波长转换成在600nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。

[0184] 接下来,使用分光荧光光度仪对实施例4的荧光体的荧光特性进行评价。图12示出实施例4的荧光体的荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为460nm。

[0185] 实施例4的荧光体的荧光光谱是视为起因于Eu<sup>2+</sup>的4f<sup>6</sup>5d<sup>1</sup>→4f<sup>7</sup>跃迁的宽的光谱。而且,实施例4的荧光体的荧光光谱是视为在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的光谱。此外,本领域技术人员可以明确:实施例4的荧光体的荧光光谱中的长波长的成分包含少许噪声,但在700nm~800nm的波长范围整体具有光成分。

[0186] 以上内容表示:实施例4的荧光体可以吸收460nm附近的波长的蓝色光,并波长转换成在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。此外,实施例4的荧光体的荧光光谱中的半峰宽约为100nm。

[0187] 接下来,使用分光荧光光度仪对实施例5的荧光体的荧光特性进行了评价。图13示出实施例5的荧光体的荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为540nm。在此,就图13中的540nm附近的尖锐的光谱来说,用作激发光的单色光是被荧光体反射的光成分。

[0188] 实施例5的荧光体的荧光光谱是视为起因于Ce<sup>3+</sup>的5d<sup>1</sup>→4f<sup>1</sup>跃迁的宽的光谱。而且,实施例5的荧光体的荧光光谱是视为至少在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的光谱。另外,实施例5的荧光体的荧光光谱也是视为在600nm~800nm的波长范围整体形成带谱的光谱。

[0189] 以上内容表示:实施例5的荧光体可以吸收540nm附近的波长的绿色光,并波长转换成在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。另外,以上内容表示:实施例5的荧光体吸收540nm附近的波长的绿色光,并波长转换成在600nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。此外,实施例5的荧光体的荧光光谱中的半峰宽约为160nm。

[0190] 接下来,使用分光荧光光度仪对实施例6的荧光体的激发特性及荧光特性进行了评价。图14示出实施例6的荧光体的激发光谱和荧光光谱。此外,将荧光光谱测定时的激发波长设定为450nm,将激发光谱测定时的监控波长设定为荧光峰波长。另外,图14以使荧光光谱与激发光谱的发光强度为相同的方式对发光强度进行标准化而示出。

[0191] 实施例6的荧光体的荧光光谱是视为起因于Cr<sup>3+</sup>的d-d跃迁的宽的光谱。而且,实施例6的荧光体的荧光光谱是视为在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的光谱。此外,实施例6的荧光体中的荧光光谱的峰波长为735nm。

[0192] 另外,由图14可以判断:实施例6的荧光体在400nm~500nm的波长区域和580nm~680nm的波长区域具有强的激发带。即,实施例6的荧光体是强烈地吸收紫至蓝绿色的光和橙至深红色的光并放出荧光的荧光体。

[0193] 以上内容表示:实施例6的荧光体被放出选自紫色、蓝色、蓝绿色、橙色、红色及深红色中的至少一种光的固体发光元件激发。而且,表示:实施例6的荧光体可以将激发光波长转换成在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的荧光。此外,实施例6的荧光体的荧光光谱中的半峰宽约为100nm。

[0194] 接下来,制作包含实施例7的荧光体的波长转换体,并对荧光特性进行了评价。具体来说,首先,使用手动压力机将实施例7的荧光体制成粒料状,由此制得了波长转换体。接

下来,以激光激发所得到的波长转换体,测定了此时由波长转换体放射的荧光的能量(荧光的放射束)。此时,激光的中心波长设定为445nm。另外,激光的能量从0.93W变化至3.87W。激光的能量的评价中使用了功率仪。另外,由波长转换体发出的荧光的能量的评价中使用了积分球。

[0195] 表1

激光的能量 (W)	激光的能量密度 (W/mm <sup>2</sup> )	波长转换光的能量 (mW)
0.93	0.73	199
1.67	1.31	346
2.4	1.89	484
3.14	2.46	610
3.87	3.04	700

[0197] 将使激光的能量从0.93W变化至3.87W时由波长转换体放射的荧光的能量示于表1。为了参考,将激光的能量密度也示于表1。

[0198] 如表1所示,由波长转换体放出100mW以上的能量的光。而且,在将激光的能量从0.93W提高至了3.87W的情况下,波长转换体也放射了高能量的光。即,可知:Cr<sup>3+</sup>激活荧光体在激发光的能量高的区域中也可以维持高的发光效率。该结果令人震惊的是:与为了抑制荧光输出的饱和而必须使用短余辉性(小于10μs)的荧光体的现有技术常识大不相同。另外,考虑到在以高能量的激光激发了荧光体的情况下荧光体发热而荧光体的温度上升,则实施例7的荧光体可以说是由温度上升导致的发光效率的降低少的优异的荧光体。

[0199] 图15是以3.87W的能量的激光激发包含实施例7的荧光体的波长转换体时的荧光光谱。包含实施例7的荧光体的波长转换体的荧光光谱是视为起因于Cr<sup>3+</sup>的d-d跃迁的宽的光谱。而且,该荧光光谱是视为在700nm~800nm的波长范围整体形成带谱的光谱。此外,用3.87W的能量的激光激发包含实施例7的荧光体的波长转换体时的荧光光谱的峰波长为767nm。另外,该荧光光谱的峰的半峰宽约为100nm。

[0200] 以上,参照实施例对本实施方式的内容进行了说明,但对于本领域技术人员来说,本实施方式显然不限于这些记载内容,可以进行各种变形及改良。

[0201] 日本特愿2019-017797号(申请日:2019年2月4日)的全部内容援引于此。

[0202] 产业上的可利用性

[0203] 根据本申请,可以提供能够放射高效地激发光敏性物质的近红外光的发光装置以及使用了该发光装置的医疗装置。

[0204] 符号说明

[0205]	1、1A、1B、1C	发光装置
[0206]	2	固体发光元件
[0207]	3、3A	波长转换体
[0208]	4	第一荧光体
[0209]	6	初级光
[0210]	7	第一波长转换光
[0211]	8	第二荧光体
[0212]	9	第二波长转换光

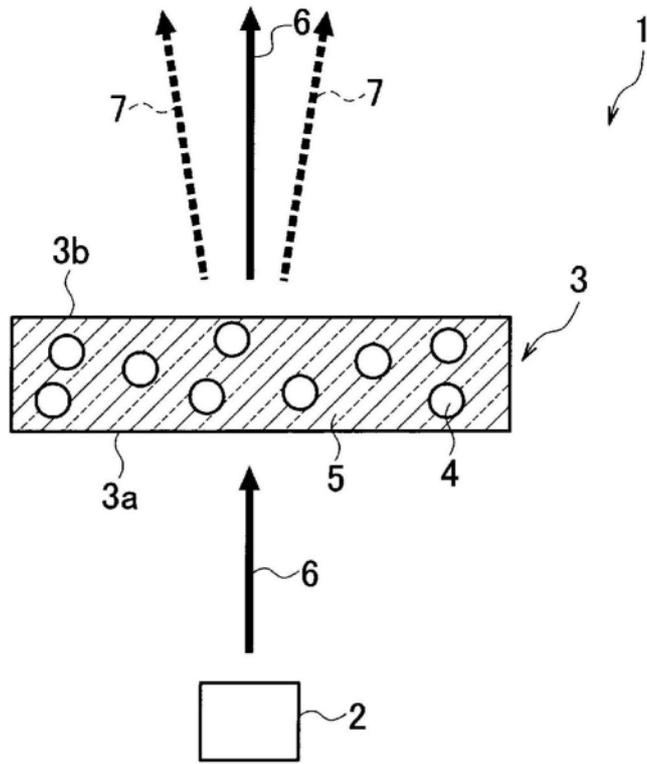


图1

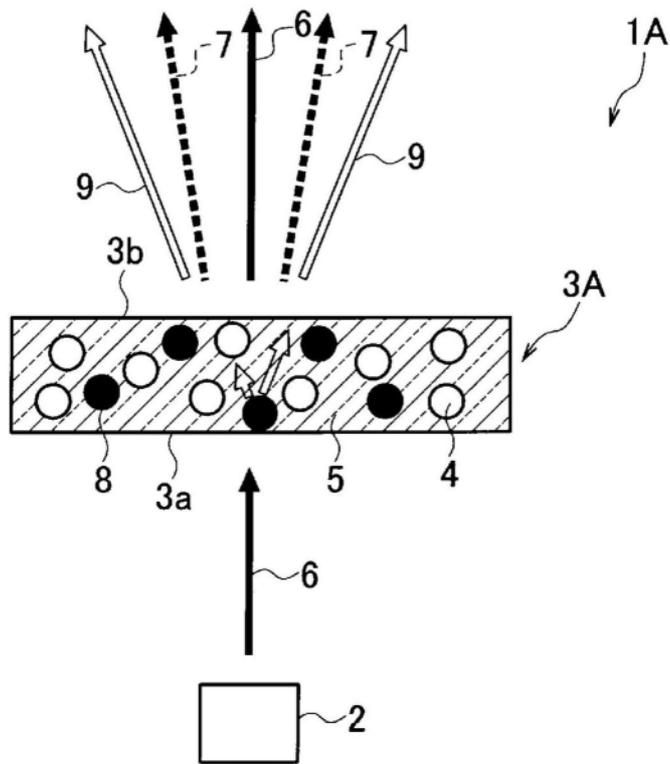


图2

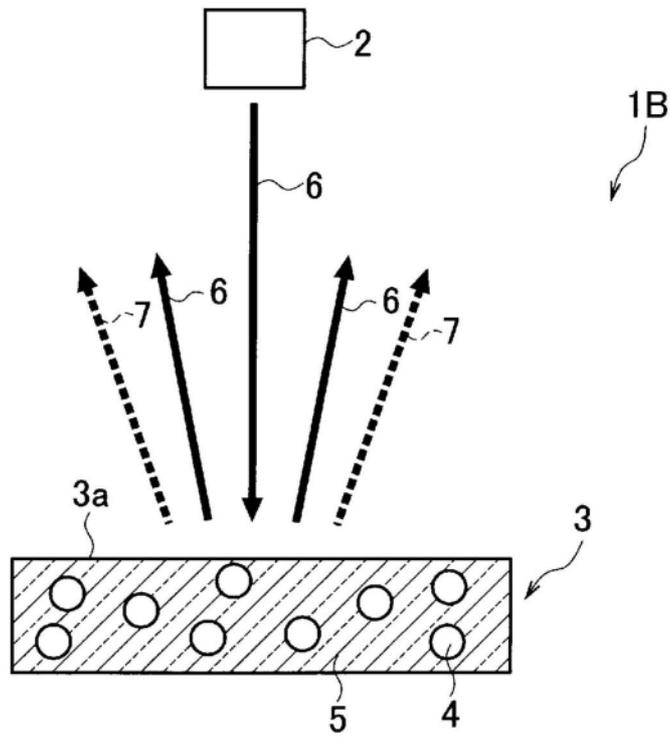


图3

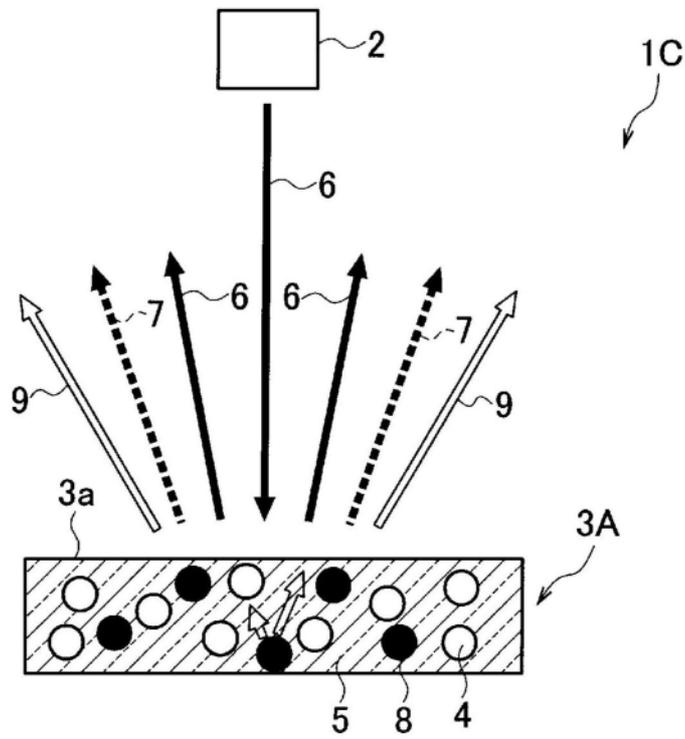


图4

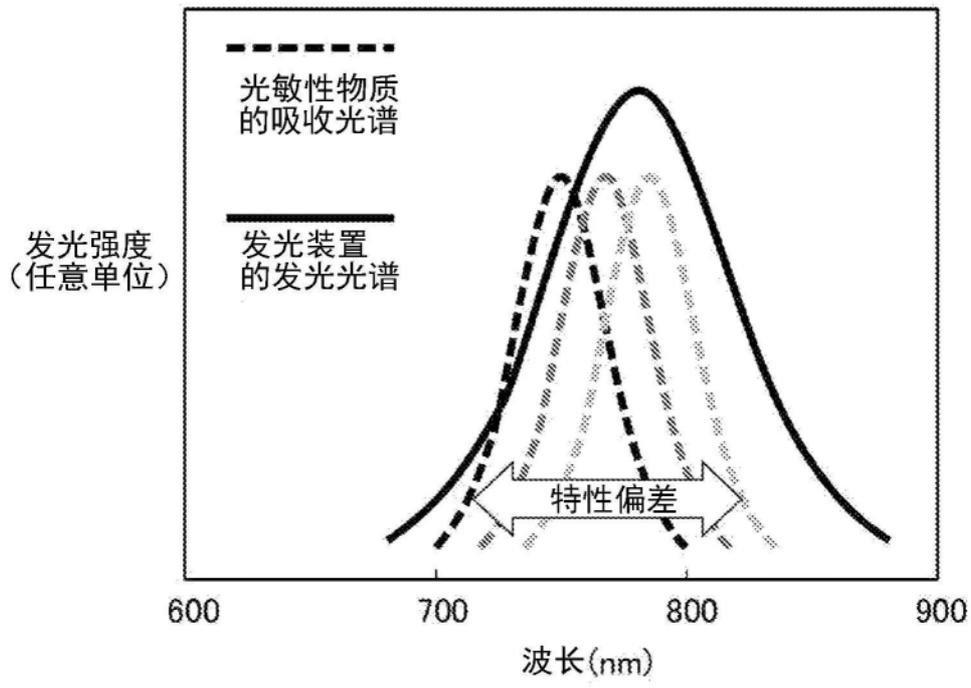


图5

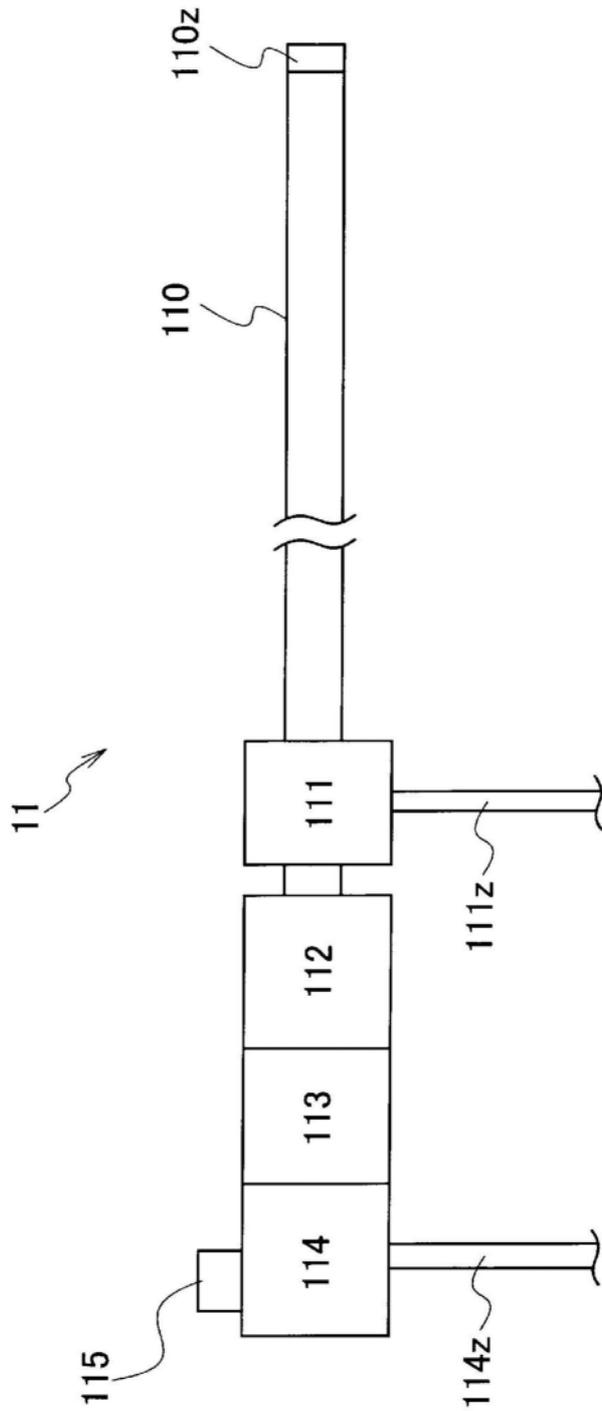


图6

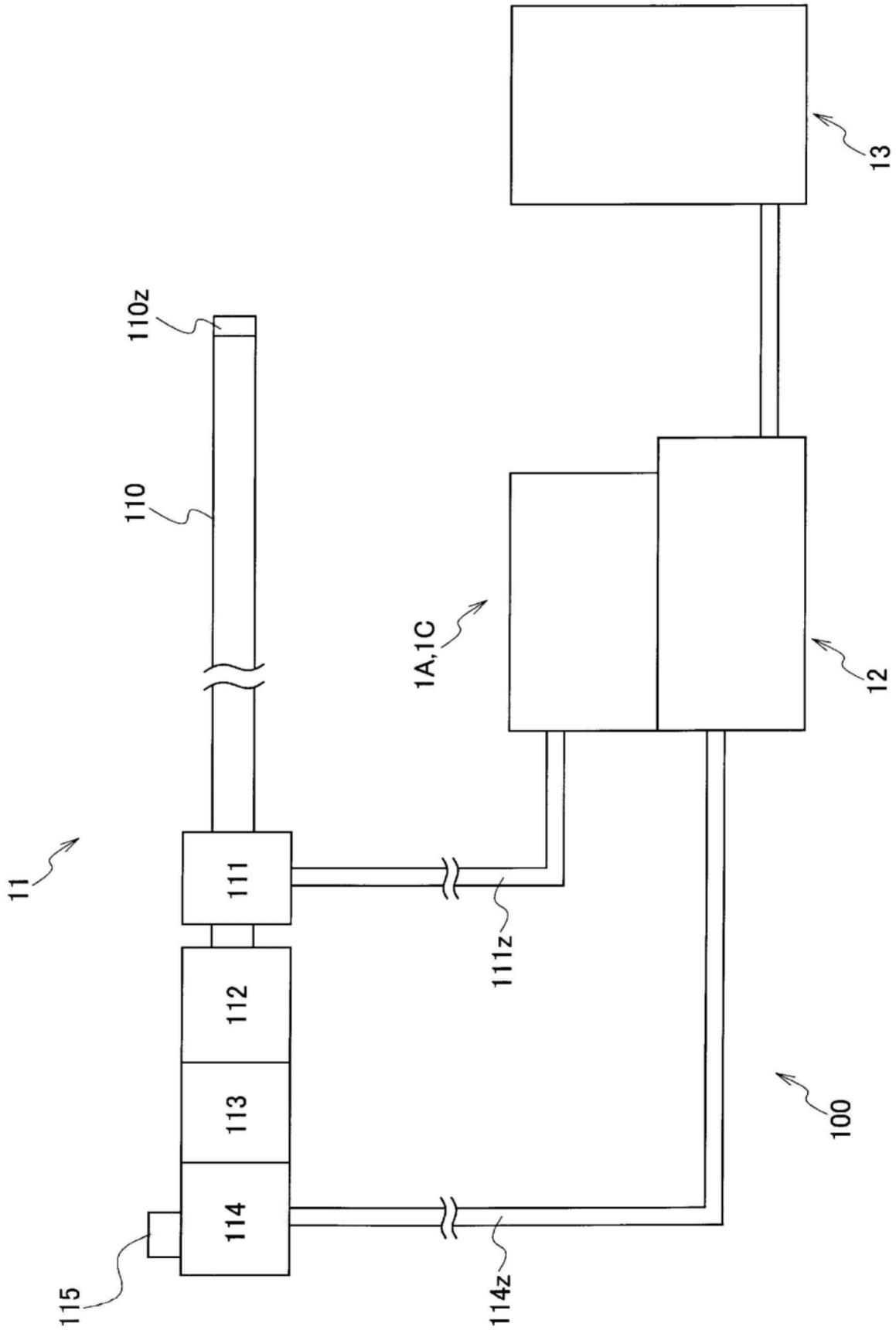


图7

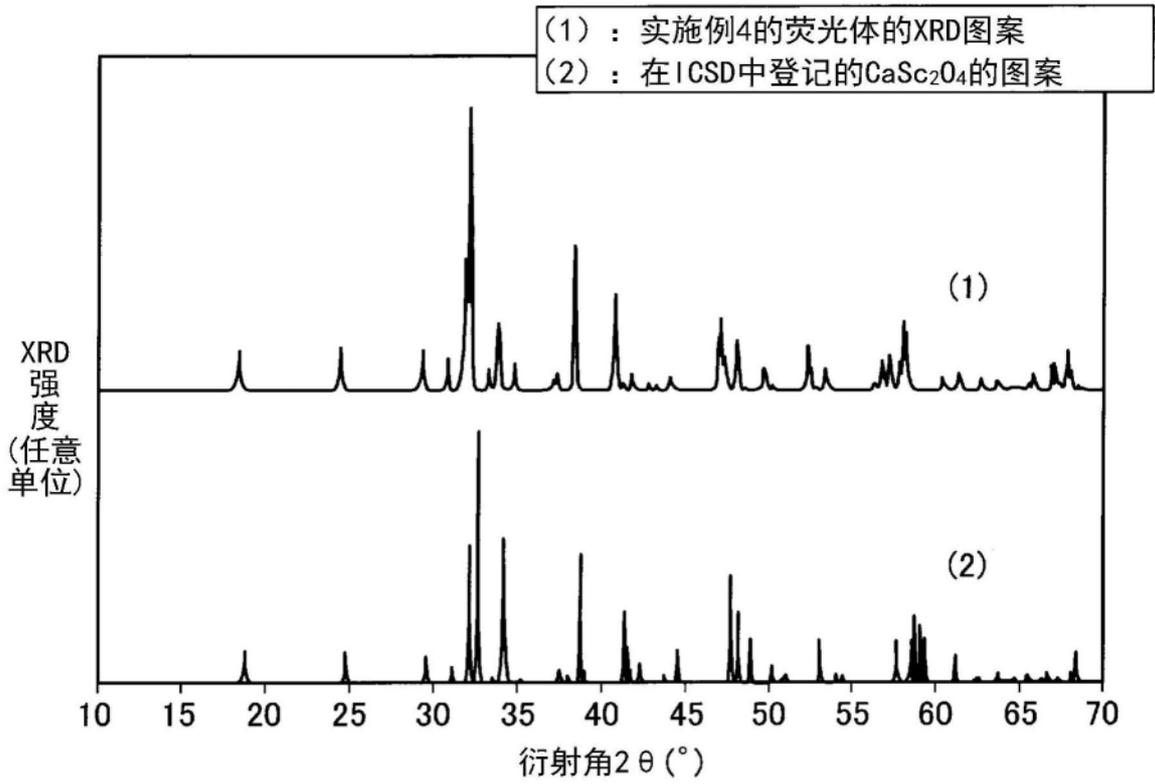


图8

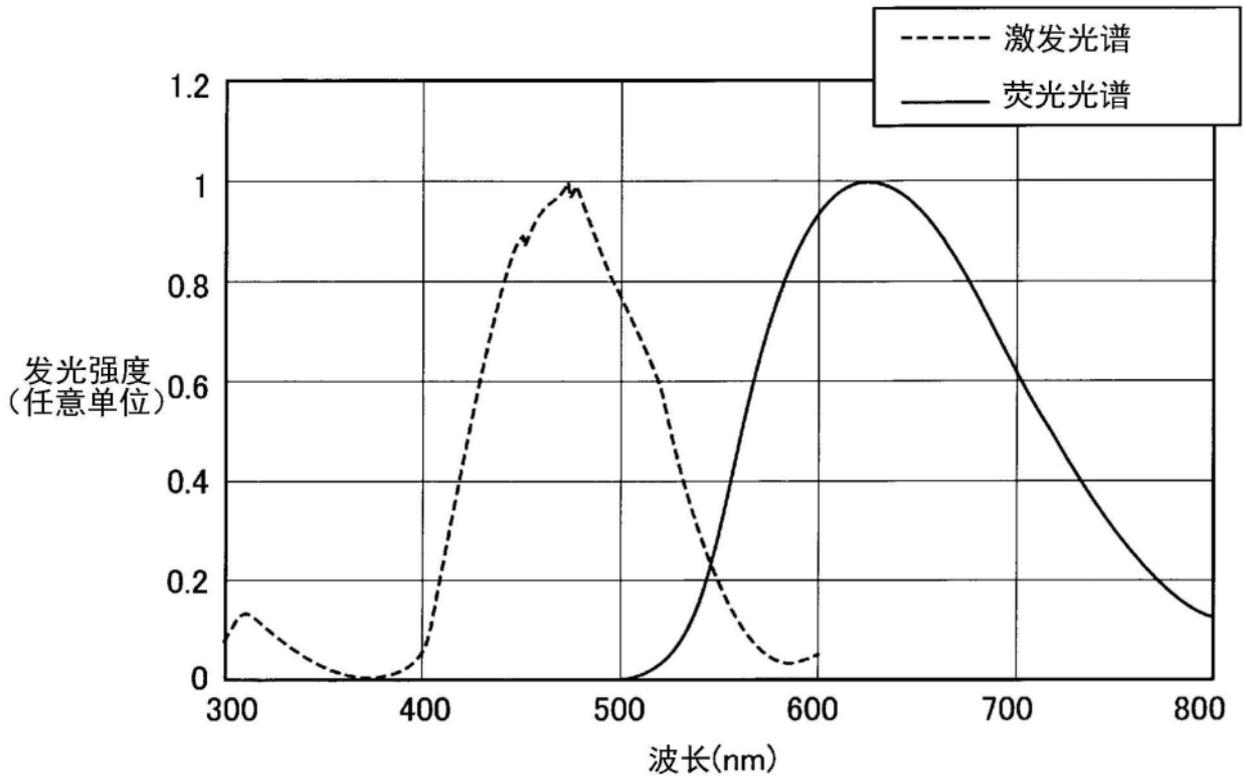


图9

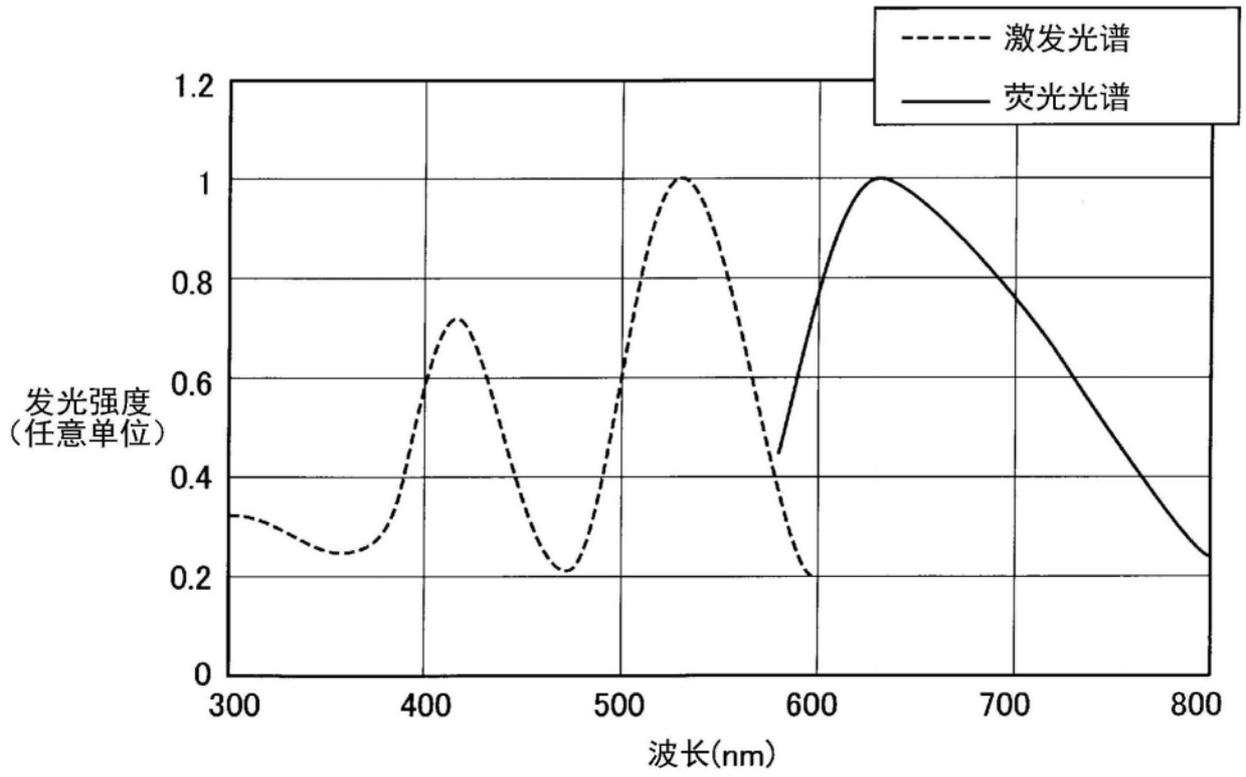


图10

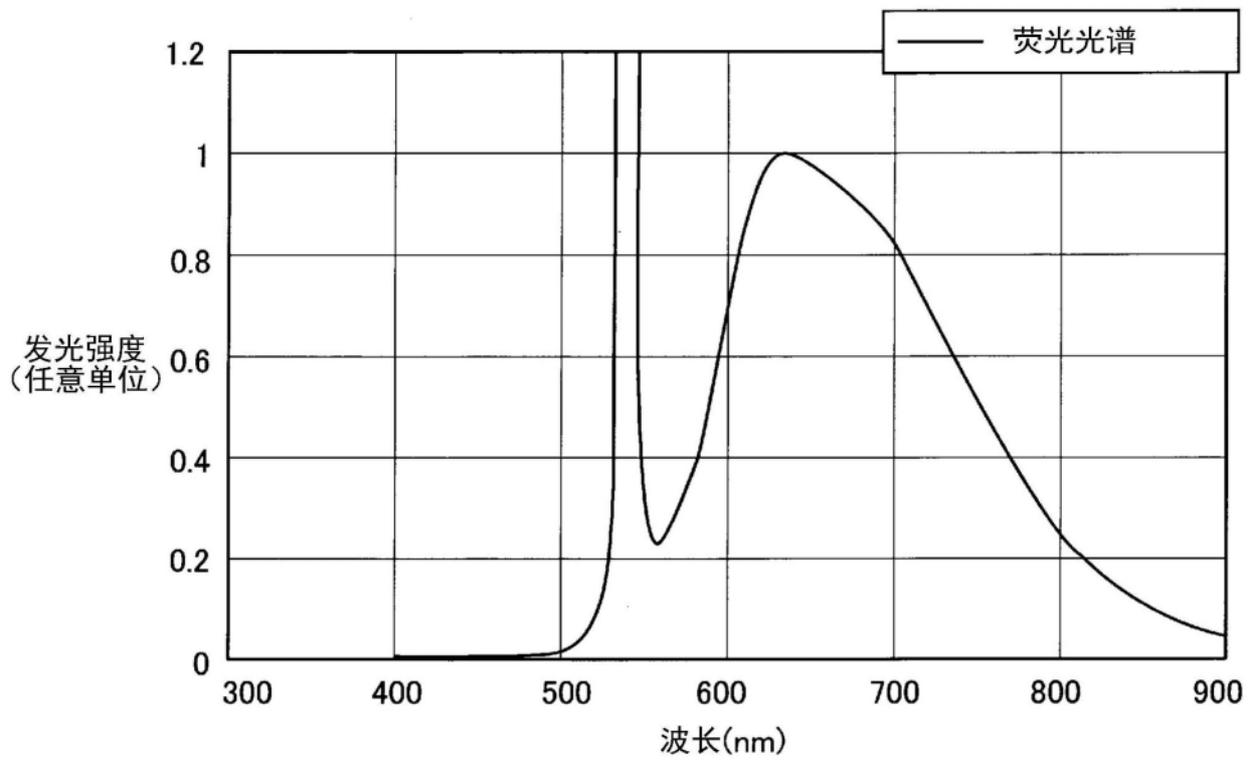


图11

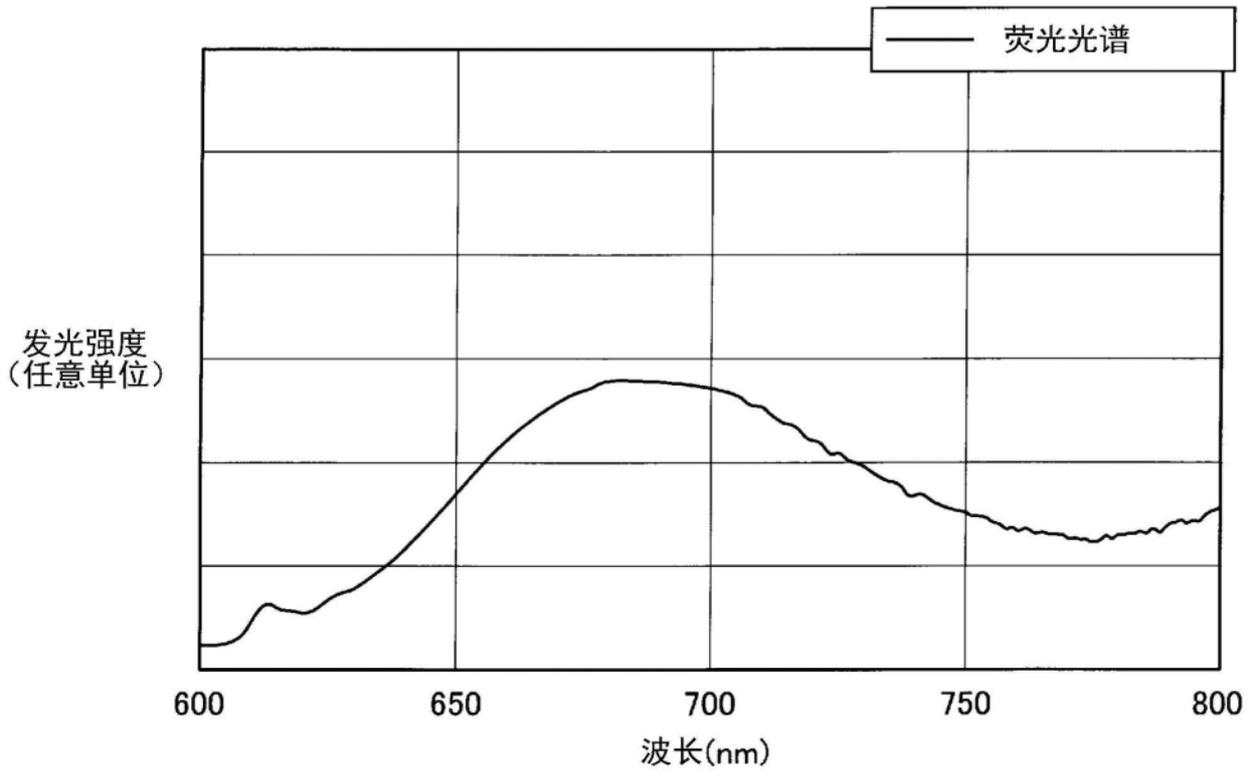


图12

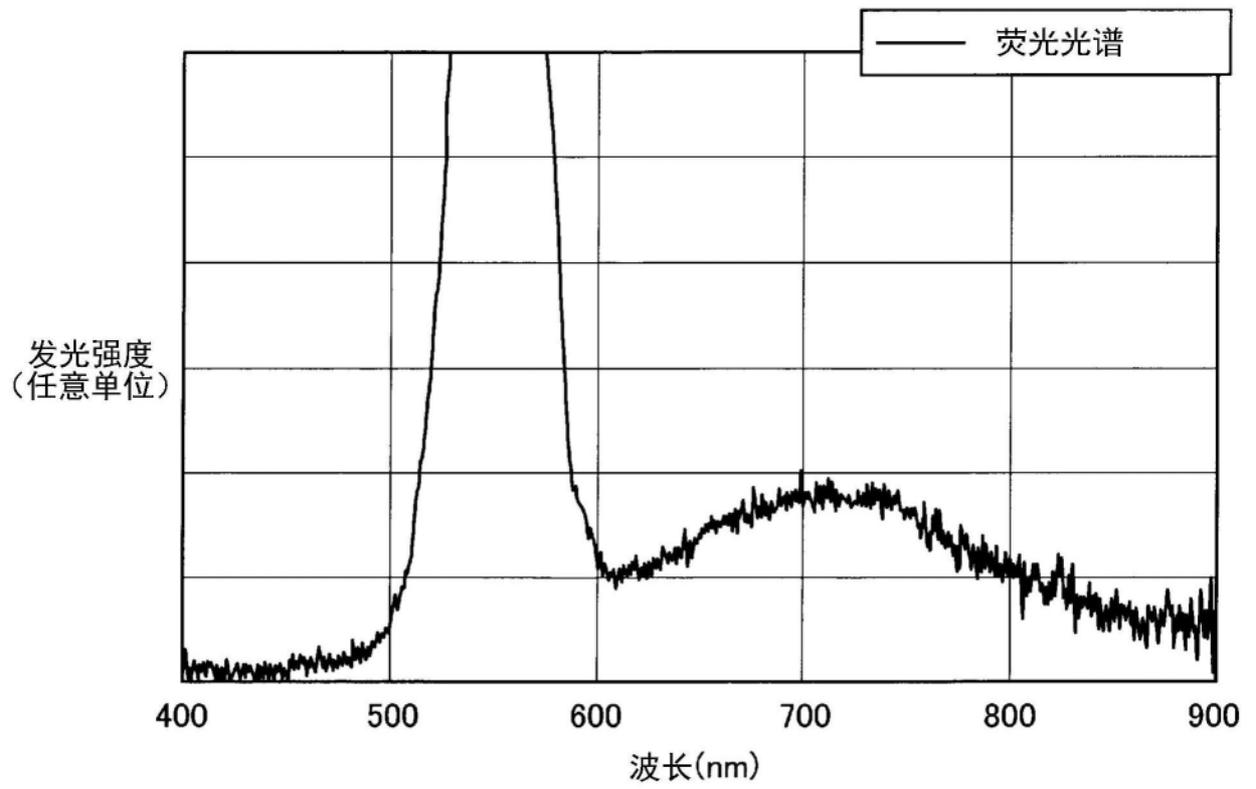


图13

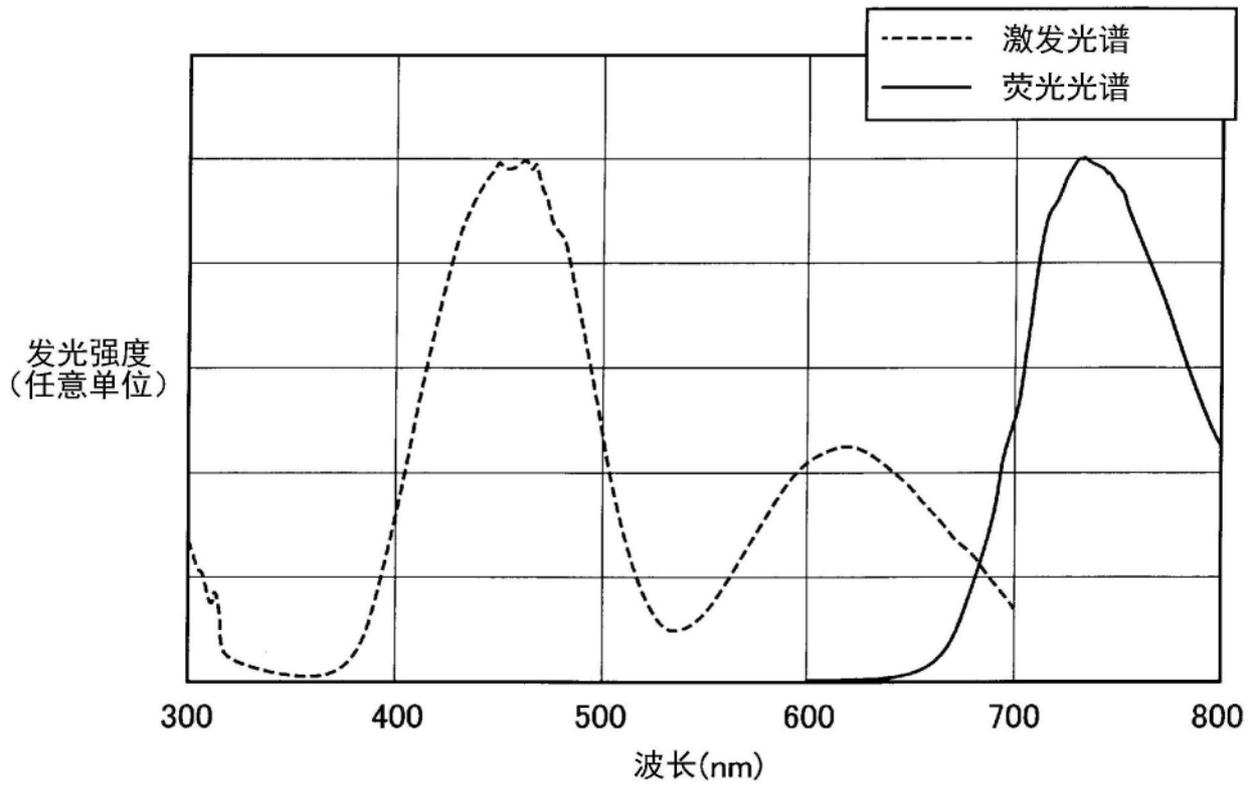


图14

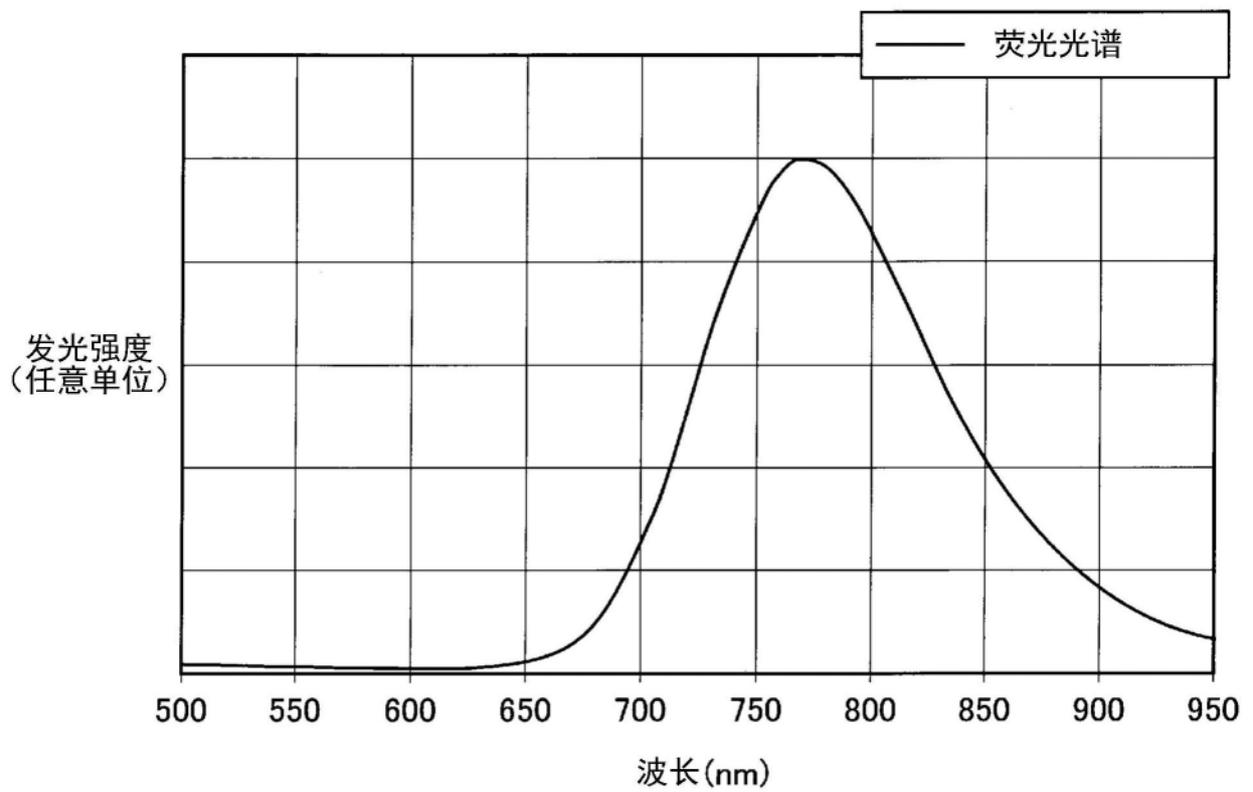


图15