

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年6月22日 (22.06.2006)

PCT

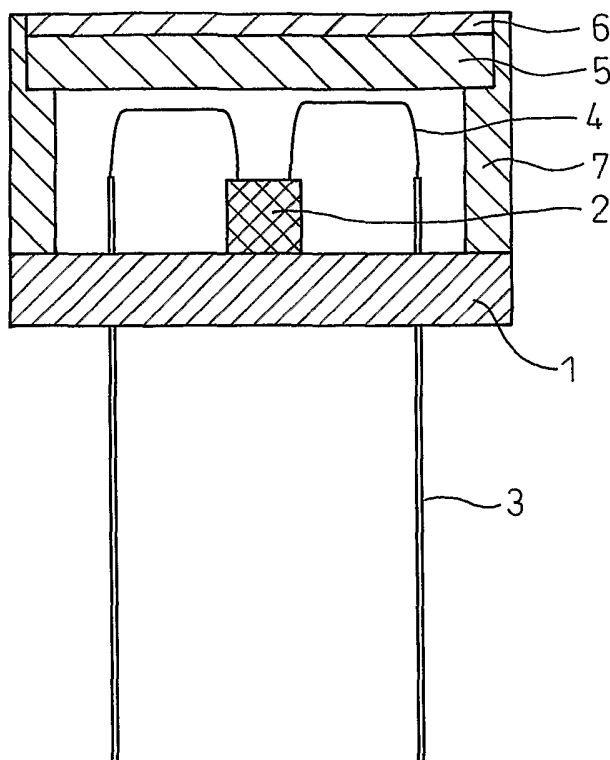
(10) 国際公開番号  
WO 2006/064930 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 33/00 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)  
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/80 (2006.01)  
C09K 11/59 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023199
- (22) 国際出願日: 2005年12月13日 (13.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-365589  
2004年12月17日 (17.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂田 信一 (SAKATA, Shin-ichi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 三谷 敦志 (MITANI, Atsuyuki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 藤井 一宏 (FUJII, Itsuhiro) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: PHOTO-CONVERSION STRUCTURE AND LIGHT-EMITTING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 光変換構造体およびそれを利用した発光装置



(57) Abstract: Disclosed is a photo-conversion structure having good light transmittance which hardly deteriorates. This photo-conversion structure is capable of controlling the color tone as desired, while emitting light with high luminance. Also disclosed is a light-emitting device using such a photo-conversion structure. Specifically disclosed is a photo-conversion structure comprising a layer composed of a ceramic composite body and a phosphor layer for color tone control which is formed on the surface of the ceramic composite body. The ceramic composite body layer absorbs a part of a first light and emits a second light, while transmitting another part of the first light. The phosphor layer for color tone control absorbs a part of the first light or a part of the second light and emits a third light, while transmitting another part of the first light or another part of the second light. The ceramic composite body is composed of a solidified body wherein at least two or more metal oxide phases are continuously and three-dimensionally intertwined with each other, and at least one of the metal oxide phases in the solidified body contains a metal element oxide that produces fluorescence.

(57) 要約: 本発明は光の透過性がよく、劣化が少なく、好みの色調に制御でき、高輝度の光を放出することができる光変換構造体とそれを使用した発光装置を提供する。本発明の光変換構造体は、第1の光の一部を吸収し第2の光を発するとともに

前記第1の光の一部を透過するセラミック複合体からなる層と、該セラミック複合体の表面に形成され、前記第1の光の一部又は前記第2の光の一部を吸収し第3の光を発するとともに前記第1の光の一部または第2の光の一部を透過する色調制御用蛍光体層とを有する光変換構造体であり、前記セラミック複合体が、少なくとも2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三

[続葉有]

WO 2006/064930 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 光変換構造体およびそれを利用した発光装置

## 関連出願の説明

本願は、2004年12月17日に出願された日本特許出願2004-365589号を基礎とする優先権を主張する出願であり、その基礎出願の内容はここに参照して含めるものである。

## 技術分野

本発明は、照射光の一部を、それとは異なる波長の光に変換すると共に、変換しなかった照射光と混合して、照射光とは色合いの異なる光に変換する光変換構造体とそれを利用した高輝度の発光装置に関する。

## 背景技術

近年、青色、紫外発光ダイオードが実用化されたことを受け、このダイオードを発光源とする白色発光ダイオードの開発研究が盛んに行われている。白色発光ダイオードは軽量で、水銀を使用せず、長寿命であることから、今後、需要が急速に拡大することが予測されている。通常白色発光ダイオードは、セリウムで付活されたYAG ( $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ ) 粉末とエポキシ樹脂の混合物のペーストを青色発光素子に塗布したものが採用されている（特開2000-208815号公報）。

しかし、セリウムで付活されたYAG ( $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ ) 粉末とエポキシ樹脂の混合物では、高輝度の発光装置を得ることができない。これは、蛍光体粉末の表面欠陥で光が吸収されるためであ

り、特に、エポキシ中に蛍光体を分散した層内では、光が蛍光体粉末表面にぶつかるたびに散乱され複雑な反射、透過を繰り返し、前記効果が増大されるためである。また、蛍光体の屈折率が樹脂に比べて大きいため、光が蛍光体を透過するたびに、蛍光体内部で全反射がおこり、結果として光の吸収が大きくなる。これらのため、蛍光体を樹脂に分散させた構成の白色発光ダイオードでは高輝度の発光ダイオードを得ることができない。

さらに、YAG : Ceの蛍光の色が、CIE色度座標で、 $x = 0.41$ 、 $y = 0.56$ 付近にあり、460 nmの青色励起光と混色した場合、青色発光ダイオードの色座標とYAG : Ceの色座標を結ぶ線上で色調を制御するため、白色ではなく緑青色の混ざった白色になる。このため、赤色の不足した白色しか実現できないという問題が生じる。この色調の悪さを解決するためにYAG : Ce蛍光体粉末に赤色を発する別の蛍光体粉末を混ぜ、これを樹脂に混合して塗布することで色調を調整している。このように、発光ダイオードの色調制御において、一つの蛍光体では実現できない色調の調整を、第二の蛍光体粉末を混ぜて、樹脂に混練し発光素子に塗布することで、実現する方法が広く採用されている。

上記のように、従来の発光ダイオードでは、色調を変化させた白色発光ダイオードで十分な高輝度を有するものが得られていない。また、光源に近い個所に樹脂等の有機物を使用するため劣化しやすいという問題もある。

本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、発光素子の光を変換して目的の光を得る発光ダイオードなどに用いられる光変換構造体に関し、光の透過性がよく高輝度で、劣化が少なく、好みの色調に制御できる光変換構造体を提供することを目的とする。また、本発明は、それらの光変換構造体を用いた発

光ダイオード等の発光装置を提供することを目的とする。

#### 発明の概要

本発明者らは、光の透過性がよく劣化が少ないなど優れた特性を有する、2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っ形成されている凝固体からなる光変換材料に着目し、これらの特性を有しつつ、色調を調整できる方法について、鋭意検討した結果、本発明の光変換構造体を発明するに至った。

即ち、本発明は、第1の光の一部を吸収し第2の光を発するとともに前記第1の光の一部を透過するセラミック複合体からなる層と、該セラミック複合体の表面に形成され、前記第1の光の一部又は前記第2の光の一部を吸収し第3の光を発するとともに前記第1の光の一部または第2の光の一部を透過する色調制御用蛍光体層とを有する光変換構造体であり、前記セラミック複合体が、少なくとも2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っ形成されている凝固体からなり、前記凝固体中の金属酸化物相のうち少なくとも1つは蛍光を発する金属元素酸化物を含有していることを特徴とする光変換構造体に関する。

また、本発明は、前記凝固体が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相とセリウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相で構成されていることを特徴とする光変換構造体に関する。

また、本発明は、前記凝固体が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相とテルビウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相で構成されていることを特徴とする前記光変換構造体に関する。

また、本発明は、前記第1の光が200～500nmにピークを有する光であり、前記第2の光が波長510nm～650nmにピークを有する光であり、前記第3の光が550nm～700nmに

ピークを有する光であることを特徴とする光変換構造体に関する。

本発明の一態様として、前記色調制御用蛍光体層が、 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、および $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ からなる群から選ばれた少なくともひとつの蛍光体をシリコーン樹脂に分散させた層であることが好ましい。

また、本発明の一態様として、前記色調制御用蛍光体層が、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) 相とCrを添加した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなる層であることが好ましい。

さらに、本発明は、前記第1の光を発する発光素子と、該発光素子の第1の光を受けるとともに前記光変換構造体を設置した発光装置に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の光変換構造体および発光装置の一実施形態を示す断面図である。

図2は実施例1のセラミック複合体より得られた光のスペクトル図である。

図3は実施例1で得られた発光ダイオードの光スペクトル図である。

図4は実施例2で得られた発光ダイオードの光スペクトル図である。

図5は実施例3のセラミック複合体より得られた光のスペクトル図である。

図6は実施例3で得られた発光ダイオードの光スペクトル図である。

## 発明を実施するための形態

本発明を、図面を用いて説明する。図1は、本発明の光変換構造体およびそれを用いた発光装置の一実施形態を示す図である。本発明の発光装置は、図1に示すように、励起源となる光を発する発光素子と、その光を受けるように設置した本発明の光変換構造体とから構成される。発光素子としては、発光ダイオード素子や、レーザー発振素子、水銀灯などが挙げられる。ここでは、発光素子として発光ダイオード素子を使用した場合、特に本発明の発光装置を発光ダイオードと呼ぶ。

図1の発光装置では、金属製の支持台1の上に発光素子2が固定されている。素子上の電極は支持台の電極3と、導電性ワイヤー4で結ばれている。支持台の上側には、本発明に用いるセラミック複合体5がのせられている。セラミック複合体の表面には色調制御用蛍光体層6が形成されている。発光素子2から出た第1の光（例えば青色の光）は、セラミック複合体5によって、一部が、第2の光（例えば黄色）に変換され、一部はそのまま透過し、混合されて出てくる。さらに、セラミック複合体5から出てきた第1と第2の光は、色調制御用蛍光体層6に入る。ここでは色調制御用蛍光体層が、白色に含まれる光（例えば黄色または青色の光）の一部を吸収して新たな色の第3の光（例えば赤色光）を付加する。このようにして全体としてこれらが混合された光（例えば暖色系の白色）が、本発明の光変換構造体から出てくることなり、発光色の制御を行うことができる。

本発明の光変換構造体は、第1の光の一部を吸収し第2の光を発するとともに前記第1の光の一部を透過するセラミック複合体からなる層と、該セラミック複合体の表面に形成され、前記第1の光の一部又は前記第2の光の一部を吸収し第3の光を発するとともに前

記第 1 の光の一部または第 2 の光の一部を透過する色調制御用蛍光体層とを含んで成る。

前記セラミック複合体は、少なくとも 2 つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなり、前記凝固体中の金属酸化物相のうち少なくとも 1 つは蛍光を発する金属元素酸化物を含有している。

前記セラミック複合体として、少なくとも 2 つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体を使用することにより、変換された光、変換されない光の透過率が高く高輝度の光を得ることができるとともに、光の混色性がよく、劣化の少ない発光ダイオード、および、発光装置を得ることができる。

色調制御用蛍光体層は、前記第 1 の光の一部又は前記第 2 の光の一部を吸収し第 3 の光を発する蛍光体を含有し、前記第 1 の光の一部または第 2 の光の一部を透過する相を有する層である。前記第 1 の光の一部又は前記第 2 の光の一部を吸収し第 3 の光を発するとともに前記第 1 の光の一部または第 2 の光の一部を透過する色調制御用蛍光体層を該セラミック複合体の表面に設けたことにより、容易に色調を制御することが可能となる。

発光ダイオード素子としては、市販の発光ダイオード素子を用いることができる。また、本発明の光源は発光ダイオードにはかぎらず、紫外ランプやレーザーのような光源でも同様な効果を得ることができる。光源の波長は紫外～青色のものが採用できるが、特に 200～500 nm の波長を用いるとセラミック複合体の発光強度が高くなるので望ましい。

導電性ワイヤーとしては、ワイヤーボンダーの作業の上の観点から 10  $\mu$ m から 45  $\mu$ m 以下であることが好ましく、材質は、金、

銅、アルミニウム、白金等やそれらの合金が挙げられる。支持台の光変換用セラミックス複合体の側面に接着する電極としては、鉄、銅、金、鉄入り銅、錫入り銅、や銀メッキしたアルミニウム、鉄、銅などの電極が挙げられる。

本発明の光変換構造体を構成するセラミック複合体は、少なくとも2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っており形成されている凝固体からなり、前記凝固体中の金属酸化物相のうち少なくとも1つは蛍光を発する金属元素酸化物を含有している。凝固体を構成する金属酸化物相としては、単一金属酸化物および複合金属酸化物から選ばれることが好ましい。

単一金属酸化物とは、1種類の金属の酸化物であり、複合金属酸化物は、2種以上の金属の酸化物である。それぞれの酸化物は、三次元的に相互に絡み合った構造をしている。このような単一金属酸化物としては、酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ )、酸化シリコン ( $SiO_2$ )、酸化チタン ( $TiO_2$ )、酸化バリウム ( $BaO$ )、酸化ベリリウム ( $BeO$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、酸化クロミウム ( $Cr_2O_3$ ) 等の他、希土類元素酸化物 ( $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Tb_4O_7$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ ) が挙げられる。

また、複合金属酸化物としては、 $LaAlO_3$ 、 $CeAlO_3$ 、 $PrAlO_3$ 、 $NdAlO_3$ 、 $SmAlO_3$ 、 $EuAlO_3$ 、 $GdAlO_3$ 、 $DyAlO_3$ 、 $ErAlO_3$ 、 $Yb_4Al_2O_9$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $Er_3Al_5O_{12}$ 、 $Tb_3Al_5O_{12}$ 、 $11Al_2O_3 \cdot La_2O_3$ 、 $11Al_2O_3 \cdot Nd_2O_3$ 、 $3Dy_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 、 $2Dy_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $11Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$ 、 $EuAl_{11}O_{18}$ 、 $2Gd_2O_3 \cdot A$

$1_2O_3$ 、 $1_1Al_2O_3 \cdot Sm_2O_3$ 、 $Yb_3Al_5O_{12}$ 、 $CeAl_{11}O_{18}$ 、 $Er_4Al_2O_9$ 等が挙げられる。

白色発光ダイオードを構成する場合、セラミック複合体は、 $Al_2O_3$ 結晶と希土類元素で付活された複合金属酸化物であるガーネット型結晶単結晶との組み合わせが好ましい。この光変換素子は可視光を発する窒化物半導体層を構成する代表的なInGaNの発光の一部を吸収して効率よく白色発光ダイオードを得ることができる。ガーネット型結晶は $A_3X_5O_{12}$ の構造式で表され、構造式中AにはY、Tb、Sm、Gd、La、Erの群から選ばれる1種以上の元素、同じく構造式中XにはAl、Gaから選ばれる1種以上の元素が含まれる場合が特に好ましい。この特に好ましい組み合わせからなる光変換材料は、紫外から青色の光を透過しながら、その一部を吸収し、黄色の蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)との組み合わせが望ましい。これは、Ceで付活された $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG)が200~500nmにピークを有する励起光によって、510~650nmの強い黄色の光を発するからである。また、Tbで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ との組み合わせにおいても、前記励起波長範囲において、強い緑色の発光をするため好適である。

本発明の光変換構造体を構成するセラミック複合体は、原料金属酸化物を融解後、凝固して作られる。例えば、所定温度に保持したルツボに仕込んだ熔融物を、冷却温度を制御しながら冷却凝結させる簡単な方法で凝固体を得ることができるが、最も好ましいのは一方向凝固法によるものである。本発明のセラミックス複合材料は様々な結晶相の組み合わせが考えられるが、実施形態の説明としては、白色発光ダイオードを構成できる点で最も重要な組成系である $Al_2O_3/YAG:Ce$ 系を取り上げて説明する。その工程の概略は

次である。

$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  を所望する成分比率の割合で混合して、混合粉末を調整する。最適な組成比は  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  だけの場合にはモル比で 82 : 18 である。 $\text{CeO}_2$  を添加する場合は最終的に生成する YAG に対する Ce の置換量から逆算して  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  の成分比率を求める。混合方法については特別の制限はなく、乾式混合法及び湿式混合法のいずれも採用することができる。ついで、この混合粉末を公知の溶融炉、例えば、アーク溶融炉を用いて仕込み原料が溶解する温度に加熱して溶融させる。例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の場合、1,900 ~ 2,000 °C に加熱して溶解する。

得られた溶融物は、そのままルツボに仕込み一方向凝固させるか、あるいは、一旦凝固させた後に粉碎し、粉碎物をルツボに仕込み、再度加熱・溶融させた後、融液の入ったルツボを溶融炉の加熱ゾーンから引き出し、一方向凝固を行う。融液の一方向凝固は常圧下でも可能であるが、結晶相の欠陥の少ない材料を得るためには、4000 Pa 以下の圧力下で行うのが好ましく、0.13 Pa ( $10^{-3}$  Torr) 以下は更に好ましい。

ルツボの加熱域からの引き出し速度、すなわち、融液の凝固速度は、融液組成及び溶融条件によって、適宜の値に設定することになるが、通常 50 mm / 時間以下、好ましくは 1 ~ 20 mm / 時間である。

一方向に凝固させる装置としては、垂直方向に設置された円筒状の容器内にルツボが上下方向に移動可能に収納されており、円筒状容器の中央部外側に加熱用の誘導コイルが取り付けられており、容器内空間を減圧にするための真空ポンプが設置されている、それ自体公知の装置を使用することができる。

本発明の光変換用セラミック複合体の少なくとも1つの相を構成する蛍光体は、金属酸化物あるいは複合酸化物に付活元素を添加して得ることができる。本発明の光変換用セラミック複合体に用いるセラミック複合材料は、少なくとも1つの構成相を蛍光体相にするが、基本的に、本願出願人（発明譲受人）が先に特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、特開平8-253389号公報、特開平8-253390号公報および特開平9-67194号公報並びにこれらに対応する米国出願（米国特許第5,569,547号、同第5,484,752号、同第5,902,763号）等の開示したセラミック複合材料と同様のものであることができ、これらの出願（特許）に開示した製造方法で製造できるものである。これらの出願あるいは特許の開示内容はここに参照して含めるものである。

得られた凝固体より必要な形状のブロック、板、円板などの形状物を切出し、ある波長の光を、目的とする他の色相の光に変換するセラミック複合材料基板に利用する。

また、白色発光ダイオードを得る場合、前記第1の光が紫外200~500nmにピークを有する光であり、前記第2の光が波長510nm~650nmにピークを有する光であり、前記第3の光が550nm~700nmにピークを有する光であることが好ましい。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とセリウム、または、テルビウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （YAG）相との2つの金属酸化物相で構成されている凝固体からなるセラミック複合体と組み合わせることにより、高輝度で、劣化が少なく、暖色系の白色を得ることができる。

色調制御用蛍光体層の一実施形態として、蛍光体粉末を光透性樹脂に分散したものが挙げられる。光変換材料が固体であるため平滑な面の上に第二の蛍光体膜を形成できるので膜の形成には様々の方

法が採用できる。例えば、シリコーン樹脂に蛍光体粉末を分散させて塗布することができる。塗布の方法としては、ディップ法、スクリーン印刷法、スプレー法なども採用される。また、シリコーン樹脂を用いずに、蒸着法やCVD法スパッタリング法のような製膜の技術を利用することも可能である。膜の形状としては、均一な厚みに制御する他に、目的に応じて格子状や縞状、点状等の様々な形状の膜にすることで放出する光を制御することができる。

色調調整用の蛍光体としては、既存の様々な蛍光体を利用することができる。例えば、赤色を付加する場合、無機系の蛍光体として、公知の蛍光体、例えば、*Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 2001-2006ページに開示されているEuで付活した $Ba_2Si_5N_8$ 、または、特開2003-27746号公報に公開されているEuで付活された $Ca_2Si_5N_8$ 、 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8$ 、第65回応用物理学会学術講演会 講演予稿集 1283ページに開示されているEuで付活された $CaAlSiN_3$ 等の蛍光体などを採用することができる。これらの蛍光体は、300~500nmの励起に対し、550~700nmの赤色の強い発光が得られるので、セラミック複合材料と合わせて用いると、第1の光として放出された光を用いて赤色を帯びた白色を得ることができる。また、有機系の色素を用いることも可能である。例えば、フルオレセインを用いる。この場合、セラミック複合材料から放出された光の一部利用して白色に赤い色を付加することができ、暖色系の白色を得ることができる。青色の蛍光体としては、Euを含む $BaMgAl_{10}O_{17}$  (BAM:Eu)等を利用することができる。

前記色調制御用蛍光体層としては $CaAlSiN_3$ :Eu、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ :Eu、および $Ca_2Si_5N_8$ :Euからなる群か

ら選ばれた少なくともひとつの蛍光体をシリコン樹脂に分散させた層であることが好ましい。これらの蛍光体をシリコン樹脂に分散させた層は、赤色光を適度に発光するとともに、吸収しない光を効率よく透過するため、好ましい色に制御できるとともに、高輝度の発光ダイオードを提供することができる。

色調制御用蛍光体層の他の形態として、2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなり、前記凝固体中の金属酸化物相のうち少なくとも1つは蛍光を発する金属元素酸化物が挙げられる。具体的には、 $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 相とCrを添加した $\alpha-Al_2O_3$ 相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなる層であることが好ましい。 $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 相とCrを添加した $\alpha-Al_2O_3$ 相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体を用いることにより、好ましい色に制御できるとともに、劣化がなく、耐熱性が高く、光混色性のより、高輝度の発光ダイオードを提供することができる。

なお、色調制御用蛍光体層は、色調の変化に用いるため、その厚さは、本発明を構成するセラミック複合体ほどの厚みを必要とせず、セラミック複合体の特徴である、高輝度で、劣化が少なく、光混色性がよい等の優れた特徴を保持することが可能である。

また、 $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) 相とCrを添加した $\alpha-Al_2O_3$ 相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなる層は、上記のセラミック複合体と同様な方法で製造することができる。該セラミック複合体からなる層の表面に、これらの凝固体からなる色調制御用蛍光体層を形成する方法は、単に重ねて固定する方法、透光性の接着剤で接着する方法等特に限定されない。また、該セラミック複合体からなる層の表面に色調制御用蛍光

体層を形成するとは、該セラミック複合体からなる層の表面に、さらに続けて別の層を成長させる等に限定されるものではなく、前記2つの層が密接に重なっている状態であればよい。

## 実施例

以下では、具体的例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

### (実施例1)

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末（純度99.99%）0.8136モルと $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末（純度99.999%）0.1756モル、 $\text{CeO}_2$ 粉末（純度99.99%）0.0109モルを原料として用いた。これらの粉末をエタノール中、ボールミルによって16時間湿式混合した後、エバポレーターを用いてエタノールを脱媒して原料粉末を得た。原料粉末は、真空炉中で予備溶解し一方向凝固の原料とした。

次に、この原料をそのままモリブデンルツボに仕込み、一方向凝固装置にセットし、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  ( $10^{-5} \text{ Torr}$ )の圧力下で原料を融解した。次に同一の雰囲気においてルツボを5mm/時間の速度で下降させ凝固体を得た。得られた凝固体は黄色を呈していた。電子顕微鏡による観察の結果、この凝固体にはコロニーや粒界相がなく、さらに気泡やポイドが存在しない均一な組織を有していることが分かった。インゴット中には $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ が観測されたが、その存在量は非常に少なかった。

本光変換用セラミックス複合材料の凝固体から、直径1.5mm、厚み0.1mmの小円盤状片を切り出した。次に、電極付きのセラミックのパッケージに460nmの発光素子を銀ペーストによって接着し、ワイヤーボンダーを用いて導電性ワイヤーで、支持台の電極と発光素子の表面に形成された電極を接合し、すでに作製したセラミック複合体と、パッケージを接合し、色調制御用蛍光体層の

ない発光ダイオードを作製した。図2に色調制御用蛍光体層のないセラミック複合体から得られた発光スペクトルを示した。このときの色座標は  $x = 0.31$ 、 $y = 0.34$  となりやや青をおびた白色になった。なお測定には、オーシャンオプティクス社の積分球 FOIS-1、分光器には同社の USB2000 を用いた。積分球と分光器は、光ファイバーで結合した。この測定系は NIST 準拠のタングステンハロゲン標準光源を用いて校正した。

次に、赤色の蛍光体として  $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$  を準備した。作製方法は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$ 、結晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{EuN}$  を窒素雰囲気中で秤量し、窒素雰囲気中で混合した。得られた混合粉末を BN 製の坩堝に入れて窒素雰囲気中で  $1700^\circ\text{C}$ 、5 時間保持して作製した。得られた粉末を X 線回折によって同定したところ  $\text{CaAlSiN}_3$  であり、紫外線および青色の光を照射すると  $\text{Eu}^{2+}$  による赤色の蛍光が観察された。この赤色系の蛍光体を、シリコーン樹脂に分散させ、インクを作成した。このインクをスピncerコーターによって、上記発光ダイオードの光変換用セラミック複合材料の表面に均一に塗布した。このようにして作製した発光ダイオードの発光スペクトルを図3に示した。650 nm 付近の赤色のスペクトルが増えていることが分かる。この時の色座標は  $x = 0.40$ 、 $y = 0.39$  であった。この座標は青発光ダイオードと YAG : Ce の色座標の軌跡からはずれ、赤色側に位置しており、有効な色調制御ができたことが分かる。この白色は、赤色が強調され、色調は暖色系の白色発光ダイオードであった。

#### (実施例2)

実施例1の光変換用セラミック複合材料の凝固体から直径 5 mm、厚み 0.2 mm の円盤状ペレットを作成した。このペレットは紫外光 (365 nm) の光を照射すると、強い黄色の発光をした。次

に、紫外光（365 nm）を吸収して青色の光を放出するEuを含むBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>（BAM：Eu）を用いて実施例1と同じペーシートを作製し、光変換材料の上に、スピコートで均一な膜を形成した。この光変換構造体のセラミック複合体の面から紫外光（365 nm）を照射し、BAM：Euの塗布面から放出される光のスペクトルを測定した。結果を図4に示す。光変換用セラミックス複合材料を通過した紫外光の一部がBAM：Euによって青色に変わり、光変換用セラミックス複合材料から発生する黄色の発光とで白色を得ることができた。この時の、色座標はx = 0.29、y = 0.33であった。紫外光を用いて、BAM蛍光体と、光変換材料を組み合わせることで、光変換用セラミック複合材料の色調を制御でき、好ましい白色光を得ることができた。

#### （実施例3）

実施例1と同様の方法ではあるが、添加物をCeからTbに変え光変換用セラミック複合材料を作製し、実施例2と同様の形状のペレットを作製した。この光変換構造体の、紫外光（365 nm）による励起した時の発光スペクトルを図5に示す。紫外光を受けて緑色の発光をしていることが確認できた。次にこのペレットの一方の表面に実施例1で作成した、赤色の蛍光体の膜を実施例1と同様の方法で作製した。この光変換構造体のセラミック複合体の面から紫外光（365 nm）を照射し、赤色蛍光体の塗布面から放出される光のスペクトルを測定した。発光スペクトルを図6に示す。この時の色座標はx = 0.42、y = 0.39であり、暖色系の白色光を得ることができた。このように、紫外光を用いて、光変換材料と赤色の蛍光体を組み合わせることで光変換用セラミック複合材料の色調を制御し暖色系の白色光を得ることができた。

### 産業上の利用可能性

本発明により、光の透過性がよく高輝度で、劣化が少なく、色調の制御が可能な発光装置を提供することができる。特に、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とセリウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相からなる凝固体と、赤色を発光する色調制御用蛍光体層からなる光変換構造体を用いることにより、高輝度で、劣化が少なく、暖色系の白色を得ることができる。また、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とセリウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相からなる凝固体と、青色を発光する色調制御用蛍光体層からなる光変換構造体を用いることにより、高輝度で、劣化が少ない白色を得ることができる。また、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とテルビウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相からなる凝固体と、赤色を発光する色調制御用蛍光体層からなる光変換構造体を用いることにより、高輝度で、劣化が少なく、暖色系の白色を得ることができる。本発明が産業上有用であることは明らかである。

## 請 求 の 範 囲

1. 第1の光の一部を吸収し第2の光を発するとともに前記第1の光の一部を透過するセラミック複合体からなる層と、該セラミック複合体の表面に形成され、前記第1の光の一部又は前記第2の光の一部を吸収し第3の光を発するとともに前記第1の光の一部または第2の光の一部を透過する色調制御用蛍光体層とを有する光変換構造体であり、前記セラミック複合体が、少なくとも2つ以上の金属酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っ形成されている凝固体からなり、前記凝固体中の金属酸化物相のうち少なくとも1つは蛍光を発する金属元素酸化物を含有していることを特徴とする光変換構造体。

2. 前記凝固体が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とセリウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相で構成されていることを特徴とする請求項1記載の光変換構造体。

3. 前記凝固体が $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相とテルビウムで付活した $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相との2つの金属酸化物相で構成されていることを特徴とする請求項1記載の光変換構造体。

4. 前記第1の光が200~500nmにピークを有する光であり、前記第2の光が波長510nm~650nmにピークを有する光であり、前記第3の光が550nm~700nmにピークを有する光であることを特徴とする請求項1記載の光変換構造体。

5. 前記色調制御用蛍光体層が $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、および $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ からなる群から選ばれた少なくともひとつの蛍光体をシリコーン樹脂に分散させた層であることを特徴とする請求項1記載の光変換構造体。

6. 前記色調制御用蛍光体層が、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG)相とC

r を添加した  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合って形成されている凝固体からなる層であることを特徴とする請求項 1 記載の光変換構造体。

7. 前記第 1 の光を発する発光素子と、該発光素子の第 1 の光を受けるとして請求項 1 ないし 6 記載の光変換構造体を設置した発光装置。

8. 前記発光素子が発光ダイオードであることを特徴とする請求項 7 記載の発光装置。

Fig.1

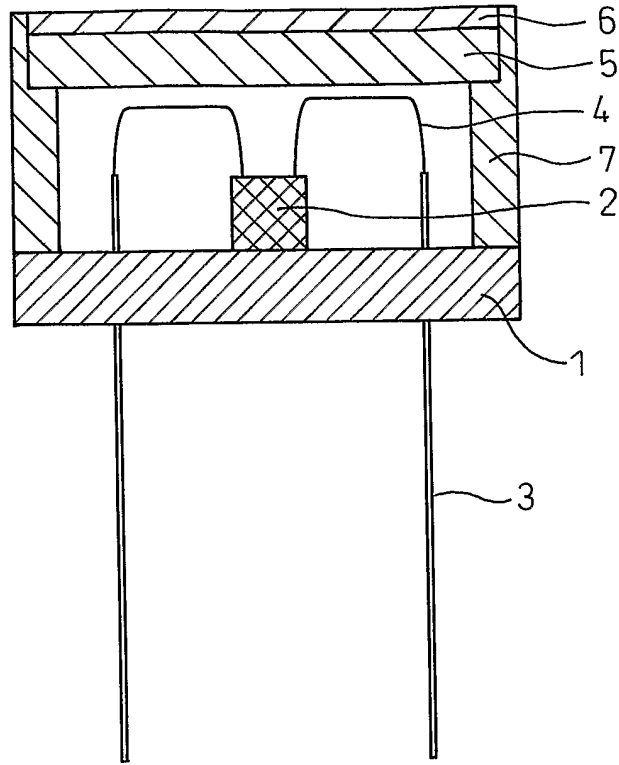


Fig.2

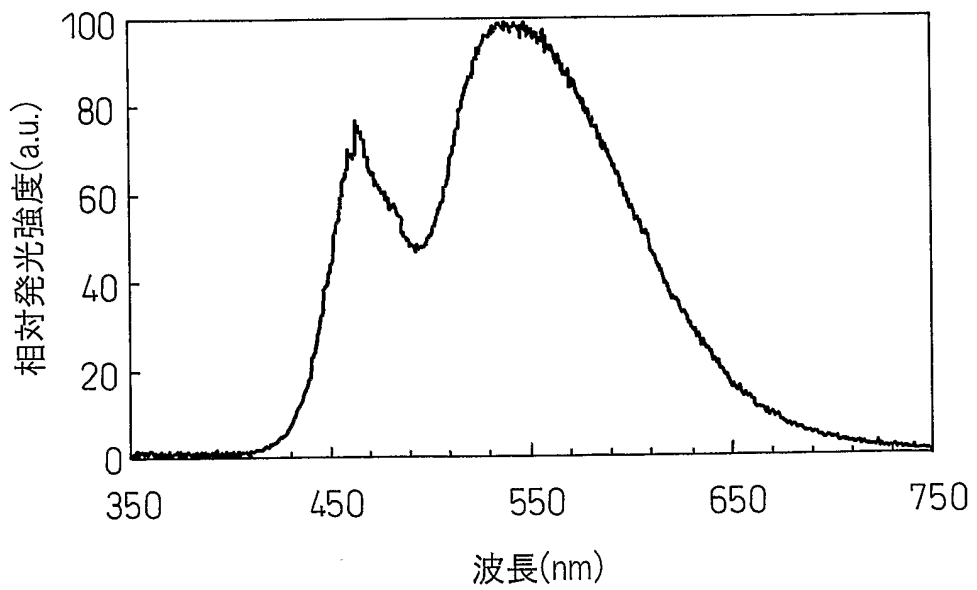


Fig.3

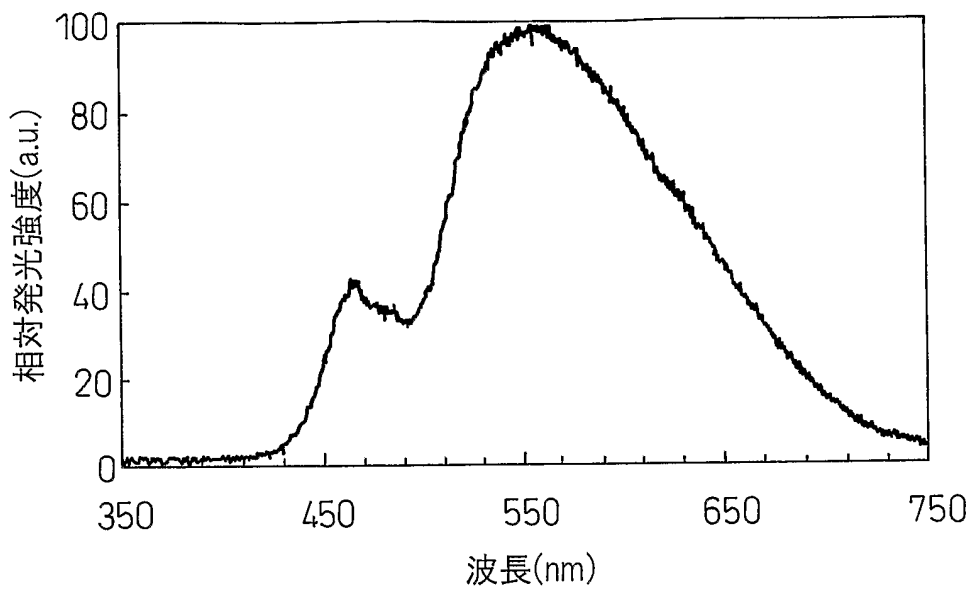


Fig.4

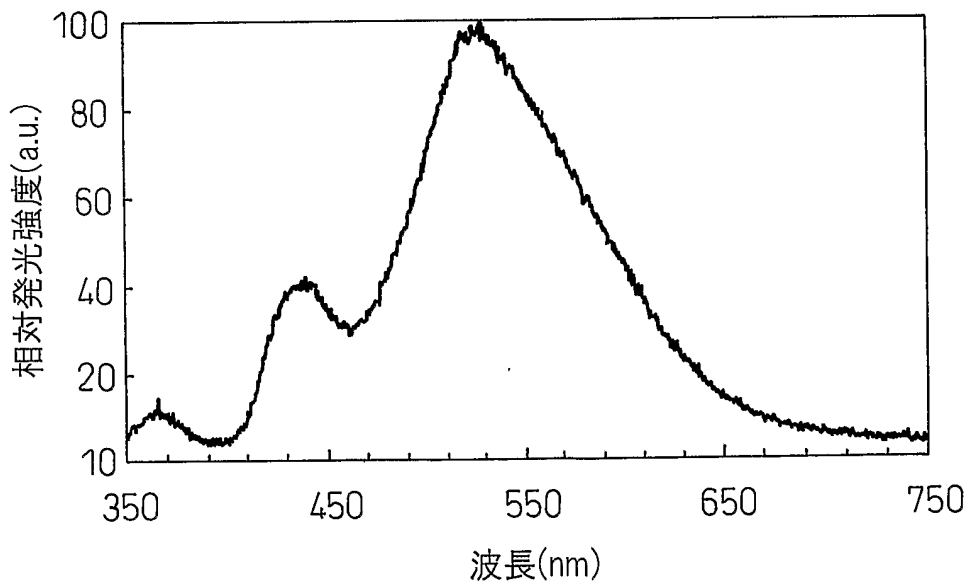


Fig.5

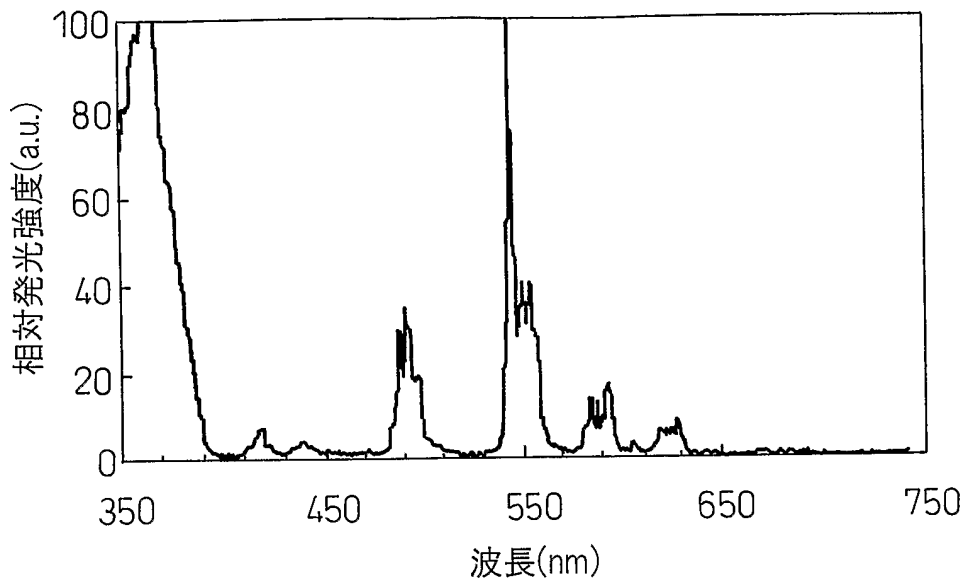
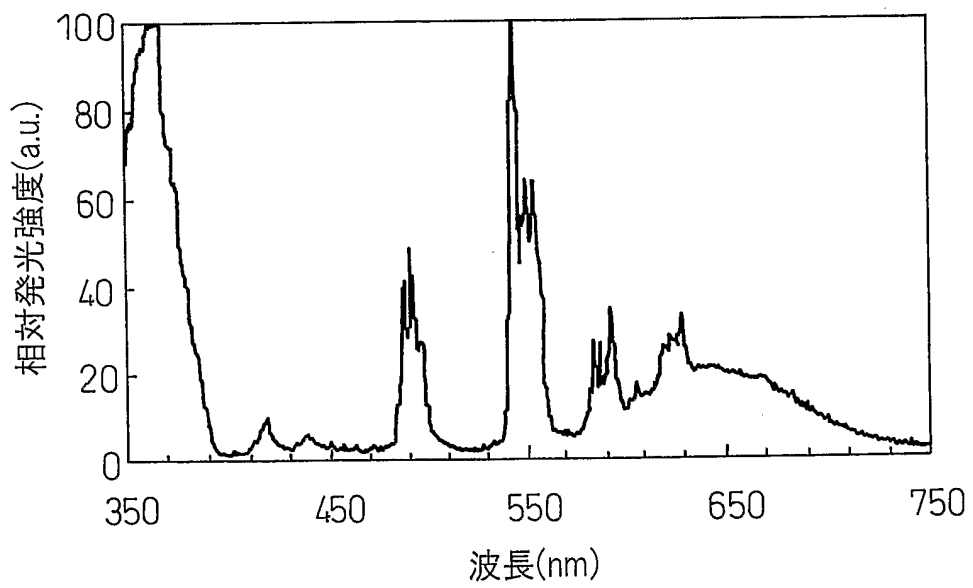


Fig.6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <b>H01L33/00</b> (2006.01), <b>C09K11/08</b> (2006.01), <b>C09K11/59</b> (2006.01), <b>C09K11/64</b> (2006.01), <b>C09K11/80</b> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>H01L33/00</b> (2006.01), <b>C09K11/08</b> (2006.01), <b>C09K11/59</b> (2006.01), <b>C09K11/64</b> (2006.01), <b>C09K11/80</b> (2006.01), <b>C30B1/00</b> (2006.01), <b>C04B35/00</b> (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-179644 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 24 June, 2004 (24.06.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2003-243717 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 29 August, 2003 (29.08.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2002-134795 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 January, 2006 (06.01.06)		Date of mailing of the international search report 17 January, 2006 (17.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/023199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-281382 A (Ohara Inc.), 10 October, 2000 (10.10.00), Full text; all drawings & US 6287993 B1	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L33/00(2006.01), C09K11/08(2006.01), C09K11/59(2006.01), C09K11/64(2006.01), C09K11/80(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L33/00(2006.01), C09K11/08(2006.01), C09K11/59(2006.01), C09K11/64(2006.01), C09K11/80(2006.01)  
C30B1/00(2006.01), C04B35/00(2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-179644 A (日亜化学工業株式会社) 2004.06.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2003-243717 A (松下電工株式会社) 2003.08.29, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-134795 A (サンケン電気株式会社) 2002.05.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献  
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
06.01.2006

国際調査報告の発送日  
17.01.2006

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	2K	9609
榎本 英吾		
電話番号 03-3581-1101 内線	3255	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-281382 A (株式会社オハラ) 2000.10.10, 全文、全図 & US 6287993 B1	1-8