

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5840540号  
(P5840540)

(45) 発行日 平成28年1月6日(2016.1.6)

(24) 登録日 平成27年11月20日(2015.11.20)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>C09K</b>	<b>11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09K</b>	<b>11/08</b>	<b>J</b>
<b>C09K</b>	<b>11/59</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09K</b>	<b>11/59</b>	<b>CPF</b>
<b>C09K</b>	<b>11/67</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09K</b>	<b>11/67</b>	<b>CPR</b>
<b>C09K</b>	<b>11/80</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09K</b>	<b>11/80</b>	<b>CPM</b>
<b>H01L</b>	<b>33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	<b>H01L</b>	<b>33/00</b>	<b>410</b>

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2012-58152 (P2012-58152)  
 (22) 出願日 平成24年3月15日 (2012.3.15)  
 (65) 公開番号 特開2013-189588 (P2013-189588A)  
 (43) 公開日 平成25年9月26日 (2013.9.26)  
 審査請求日 平成26年2月6日 (2014.2.6)

(73) 特許権者 000003078  
 株式会社東芝  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100119035  
 弁理士 池上 徹真  
 (74) 代理人 100141036  
 弁理士 須藤 章  
 (74) 代理人 100088487  
 弁理士 松山 允之  
 (72) 発明者 平松 亮介  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社  
 東芝内  
 (72) 発明者 石田 邦夫  
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社  
 東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白色照明装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

430nm以上460nm以下の波長領域にピーク波長を有する発光素子と、  
 前記発光素子上に形成され、赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体とを含む蛍光体層とを備え、  
 蛍光体のピーク波長を  $p$ 、蛍光体から発せられる光のスペクトルの半値幅を FWHM、  
 蛍光体から発せられる光のスペクトルの有効波長幅を EWW、蛍光体の外部量子効率を  
 とする場合に、

前記赤色蛍光体が、  
 $625\text{nm} < p < 635\text{nm}$ 、 $15\text{nm} < \text{EWW} < 45\text{nm}$ 、 $40\% < \text{外部量子効率} < 75\%$  の  
 特性を有し、

前記緑・黄色蛍光体が、  
 $545\text{nm} < p < 565\text{nm}$ 、 $90\text{nm} < \text{FWHM} < 125\text{nm}$ 、 $70\% < \text{外部量子効率} < 90\%$  の  
 特性を有し、

前記赤色蛍光体は、下記一般式(1)で表される組成を備え、前記緑・黄色蛍光体は、  
 下記一般式(2)で表わされる組成を備えることを特徴とする白色照明装置。

$$A_a (M_{1-s}, Mn_s) F_b \cdots (1)$$

(ここで、Aは、K(カリウム)及びCs(セシウム)であり、MはSi(シリコン)、  
 チタン(Ti)から選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、bおよびsは、 $1.7 < a < 2.1$ 、 $5.3 < b < 6.3$ 、 $0 < s < 0.05$ を満たす数値である。)

$$(Y_{1-u-v}, Gd_u, Ce_v)_c (Al_{1-w}, Ga_w)_s O_d \cdots (2)$$

(ここで、 $c$ 、 $d$ 、 $u$ 、 $v$ および $w$ は、 $2.8 < c < 3.2$ 、 $11.5 < d < 12.5$ 、 $0 < u < 0.2$ 、 $0.02 < v < 0.15$ 、 $0 < w < 0.3$ を満たす数値であり、且つ、 $Gd$ 又は $Ga$ のいずれか一方を含有する。)

【請求項2】

前記緑・黄色蛍光体が、 $90 \text{ nm} < \text{FWHM} < 110 \text{ nm}$ 、かつ、 $75\%$  の特性を有することを特徴とする請求項1記載の白色照明装置。

【請求項3】

前記赤色蛍光体の内部量子効率  $\eta$  が $60\%$ 以上であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の白色照明装置。

【請求項4】

前記緑色・黄色蛍光体の内部量子効率  $\eta$  が $85\%$ 以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3いずれか一項記載の白色照明装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施の形態は、白色照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

発光ダイオード(Light Emitting Diode: LED)を用いた発光装置は、主に励起光源としてのLEDチップと蛍光体との組み合わせから構成される。そして、その組み合わせによって様々な色の発光色を実現することができる。

20

【0003】

白色光を放出する白色LED発光装置には、青色領域の光を放出するLEDチップと蛍光体との組み合わせが用いられている。例えば、青色光を放つLEDチップと、蛍光体混合物との組み合わせがあげられる。蛍光体としては主に青色の補色である黄色蛍光体を使用され、擬似白色光LEDとして使用されている。その他にも青色光を放つLEDチップと、緑色ないし黄色蛍光体、および赤色蛍光体を用いられている3波長型白色LEDが開発されている。

【0004】

照明用途に用いられる白色LED発光装置(以下、白色照明装置と称する)の場合、自然光に近い色を再現するために高い演色性、特に、高い平均演色評価数(Ra)を実現することが望まれる。また、低消費電力化のために高い発光効率の両立が求められる。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2009-528429号公報

【特許文献2】特開2010-100825号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0006】

本発明は、上記事情を考慮してなされたものであり、その目的とするところは、高い演色性と、高い発光効率を両立する白色照明装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施の形態の白色照明装置は、 $430 \text{ nm}$ 以上 $460 \text{ nm}$ 以下の波長領域にピーク波長を有する発光素子と、前記発光素子上に形成され、赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体とを含む蛍光体層とを備え、蛍光体のピーク波長を  $\lambda_p$ 、蛍光体から発せられる光の半値幅を FWHM、蛍光体から発せられる光のスペクトルの有効波長幅を EWW、蛍光体の外部量子効率を  $\eta_{\text{ext}}$  とする場合に、前記赤色蛍光体が、 $625 \text{ nm} < \lambda_p < 635 \text{ nm}$ 、 $15 \text{ nm} < \text{FWHM} < 25 \text{ nm}$ 、 $0.02 < \eta_{\text{ext}} < 0.15$  を満たすことを特徴とする。

50

WW 45 nm、40% 75%の特性を有し、前記緑・黄色蛍光体が、545 nm  
 p 565 nm、90 nm FWHM 125 nm、70% 90%の特性を有  
 し、前記緑・黄色蛍光体が、545 nm p 565 nm、90 nm FWHM 12  
 5 nm、70% 90%の特性を有し、前記赤色蛍光体は、下記一般式(1)で表さ  
 れる組成を備え、前記緑・黄色蛍光体は、下記一般式(2)で表わされる組成を備える。

$$A_a (M_{1-s}, Mn_s) F_b \dots (1)$$

(ここで、Aは、K(カリウム)及びCs(セシウム)であり、MはSi(シリコン)、  
 チタン(Ti)から選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、bおよびsは、1.7  
 a 2.1、5.3 b 6.3、0 < s 0.05を満たす数値である。)

$$(Y_{1-u-v}, Gd_u, Ce_v)_c (Al_{1-w}, Ga_w)_5 O_d \dots (2)$$

(ここで、c、d、u、vおよびwは、2.8 c 3.2、11.5 d 12.5、  
 0 u 0.2、0.02 v 0.15、0 w 0.3を満たす数値であり、且つ、  
 Gd又はGaのいずれか一方を含有する。)

10

### 【図面の簡単な説明】

#### 【0008】

【図1】実施の形態の赤色蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図2】白色効率とRaとの関係を示すシミュレーション結果を示す図である。

【図3】緑・黄色蛍光体のピーク波長および半値幅と発光特性との関係を示す図である。

【図4】シミュレーションで得られた発光スペクトルを示す図である。

20

【図5】実施の形態の白色照明装置の一例を示す断面図である。

【図6】実施の形態の白色照明装置の別の一例を示す断面図である。

【図7】実施の形態の白色照明装置のさらに別の一例を示す断面図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

以下、図面を用いて実施の形態について説明する。

#### 【0010】

実施の形態の白色照明装置は、430 nm以上460 nm以下の波長領域にピーク波長  
 を備える発光素子と、発光素子上に形成され、赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体とを含む蛍光  
 体層とを備える。そして、蛍光体のピーク波長を p、蛍光体から発せられる光の半値幅  
 を FWHM、蛍光体から発せられる光のスペクトルの有効波長幅を EWW、蛍光体の外部  
 量子効率を とする場合に、上記赤色蛍光体が、

30

625 nm p 635 nm、15 nm EWW 45 nm、40% 75%の  
 特性を備え、上記緑・黄色蛍光体が、

545 nm p 565 nm、90 nm FWHM 125 nm、70% 90  
 %の特性を備える。

#### 【0011】

実施の形態の白色照明装置は、上記構成を備えることにより、高い演色性、特に高い平  
 均演色評価数 Ra と、高い発光効率、特に高い白色効率を実現することが可能となる。

#### 【0012】

40

なお、本明細書中 p は各蛍光体のピーク波長を示し、FWHMは蛍光体から発光する  
 スペクトルの半値幅を示し、EWWは蛍光体から発光するスペクトルの有効波長幅を示し  
 、 は蛍光体の外部量子効率を示し、' は蛍光体の内部量子効率を示す。

#### 【0013】

ピーク波長は、発光ピークが400 nm付近の近紫外光や430~460 nm付近の青  
 色光によって蛍光体を励起し、例えば浜松フオトニクス(株)C9920-02G等の光  
 計測機器により測定して得ることができる発光スペクトルで、最も発光強度が大きくなる  
 波長のことである。

#### 【0014】

半値幅(FWHM)は、上記ピーク波長を備えるピークの発光スペクトルの最大発光強

50

度が 1 / 2 となる波長のうち、最大の波長と最小の波長との差で定義される。

【 0 0 1 5 】

また、有効波長幅 ( E W W ) は以下のように定義する。発光スペクトルに 1 つまたは 2 つ以上の発光ピークを有する蛍光体で、最大ピークの 1 5 % 以上の強度を有するピークをサブピークと規定する。そして、最大ピークとサブピークを含めて最大ピーク強度の 1 5 % の強度を示す波長のうち、最大の波長と最小の波長との差を有効波長幅 E W W と定義する。

【 0 0 1 6 】

また、外部量子効率  $\alpha$  とは以下の式 ( I )、式 ( I I ) で規定する吸収率  $\alpha'$  と内部量子効率  $\eta'$  を乗じて算出した値である。

【 数 1 】

$$\alpha = \frac{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad \dots \text{式 (I)}$$

ここで、E ( ) は、蛍光体へ照射した励起光源の全スペクトル ( フォトン数換算 ) である。また、R ( ) は、蛍光体の励起光源反射光スペクトル ( フォトン数換算 ) である。

【 数 2 】

$$\eta' = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda} \quad \dots \text{式 (II)}$$

ここで、P ( ) は、蛍光体の発光スペクトル ( フォトン数換算 ) である。

【 数 3 】

$$\eta = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad \dots \text{式 (III)}$$

すなわち、外部量子効率は式 ( I I I ) = 式 ( I ) × 式 ( I I ) で算出することが可能である。

【 0 0 1 7 】

なお、吸収率  $\alpha'$  とは蛍光体に照射した励起光の全フォトン数で、全フォトン数から蛍光体から反射された励起光のフォトン数を差し引いたフォトン数を除した数値である。また、内部量子効率  $\eta'$  は蛍光体に吸収されたフォトン数 ( 吸収率 ) で、蛍光体から発光されたスペクトルのフォトン数を除した数値である。外部量子効率  $\alpha$  は蛍光体へ照射した励起光源の全フォトン数で蛍光体から発光されたスペクトルの全フォトン数を除した数値である。 )

【 0 0 1 8 】

また、外部量子効率  $\alpha$ 、内部量子効率  $\eta'$ 、吸収率  $\alpha'$  は、例えば浜松フotonクス ( 株 ) C 9 9 2 0 - 0 2 G 等の光計測機器により測定して得ることができる。上記発光特性を測定する際の励起光としてはピーク波長が 4 3 0 ~ 4 6 0 n m 付近、半値幅 5 - 1 5 n m の青色光を使用する。

【 0 0 1 9 】

発明者らは、白色照明装置において、演色性と発光効率とを両立させるために、青色励起白色固体光源で報告の多い E u <sup>2+</sup> 付活赤色蛍光体、例えば、C a A l S i N <sub>3</sub> : E u を基本組成とする C A S N、C A S N においてストロンチウム ( S r ) 置換量が多い S C A S N 等、と比較して発光スペクトル幅が狭い赤色蛍光体を用いる可能性に着目した。そして、白色光を実現するために組み合わせる緑・黄色蛍光体の特性について検討した。その結果、演色性と発光効率とを両立させるために、緑・黄色蛍光体に要求される特性を見出した。

【 0 0 2 0 】

まず、実施の形態の白色照明装置では、4 3 0 n m 以上 4 6 0 n m 以下の波長領域にピ

10

20

30

40

50

ーク波長を備える発光素子を青色光および励起光の光源として用いる。発光素子は、例えば青色LED (Light Emitting Diode) である。発光ピーク波長が430nm未満の発光素子では、実施の形態の赤色蛍光体、緑・黄色蛍光体を組み合わせても演色性が低下してしまう。また、発光ピーク波長が460nmを超えた発光素子では発光素子の出力が低下してしまう。

【0021】

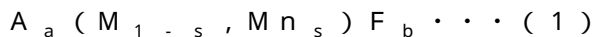
そして、実施の形態の白色照明装置は、発光素子上に形成され、赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体とを含む蛍光体層とを備えている。

【0022】

実施の形態の赤色蛍光体は、625nm  $\lambda_p$  635nm、15nm EWW 45nm、40% 75%の特性を備える。 10

【0023】

この特性を備える赤色蛍光体としては、例えば、下記一般式(1)で表される組成を備えるフッ化物蛍光体があげられる。以下、この赤色蛍光体を、以下KSFとの略称で表記する。



ここで、Aは、K(カリウム)、Cs(セシウム)から選ばれる少なくとも1種の元素であり、MはSi(シリコン)、チタン(Ti)から選ばれる少なくとも1種の元素であり、a、bおよびsは、1.7  $\leq a \leq 2.1$ 、5.3  $\leq b \leq 6.3$ 、 $0 < s \leq 0.05$ を満たす数値である。 20

【0024】

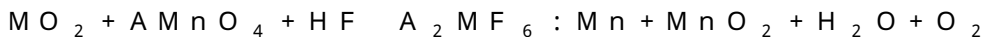
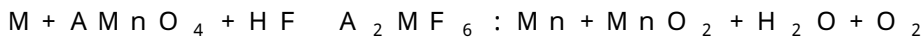
図1は、実施の形態の赤色蛍光体の発光スペクトルを示す図である。赤色蛍光体KSFの励起光スペクトルと発光スペクトルを示す。図に示すように、赤色蛍光体KSFは、波長630nm近傍に急峻なピーク波長  $\lambda_p$  を備えるとともに、メインピークの両脇に2つのサブピークを備えている。発明者らの検討結果により、これらのサブピークの存在が、演色性を向上させる上で効果的に作用することが明らかになっている。

【0025】

一般式(1)で記載される赤色蛍光体は、例えば、以下のような合成方法で製造可能である。Si基板やTiターゲット、SiO<sub>2</sub>片、Si、Ti、SiO<sub>2</sub>粉末などのM元素を有する金属、酸化物原料を、予めKMnO<sub>4</sub>等のA元素を含む過マンガン酸塩粉末を水に溶解した過マンガン酸塩溶液とHF溶液を混合した反応溶液中に投入する。 30

【0026】

これにより、以下の化学反応により一般式(1)の赤色蛍光体KSFを得ることができる。



【0027】

上記合成方法以外に、その他の溶液反応法や、固相反応法により一般式(1)の蛍光体を合成することも可能である。

【0028】

赤色蛍光体KSFは、発光中心としてマンガン(Mn)を含有する。したがって、一般式(1)におけるsは0より大きい。Mnが含有されない場合(s=0)には、青色領域に発光ピークを有する光で励起しても発光は得ることができない。さらに、以下の理由から、こうした付活剤の含有量には上限がある。 40

【0029】

Mnの含有量が多すぎる場合には、濃度消光現象が生じて、一般式(1)式で表される蛍光体の発光強度が弱くなる。こうした不都合を避けるために、Mnの含有量(s)の上限は0.05に規定される。好ましくは0.03である。

【0030】

その他元素の含有量を分析するにあたっては、K、Cs、Si、Ti、Mnなどの金属 50

元素は、合成された蛍光体を加圧酸分解などにより、アルカリ融解する。これを、例えばサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）社製 I R I S A d v a n t a g e 等により I C P 発光分光法、または原子吸光法にて分析を行なう。また、非金属元素 F は合成した蛍光体を熱加水分解分離する。これを、例えば日本ダイオネクス社製 D X - 1 2 0 によりイオンクロマトグラフ法にて分析を行う。こうして、一般式（ 1 ）で表わされる蛍光体の組成が分析可能である。

【 0 0 3 1 】

発明者らが、実験を重ねた結果、 a の値が 1 . 7 から 2 . 1 の範囲外、または b の値が 5 . 3 から 6 . 3 の範囲外となると、一般式（ 1 ）で表される蛍光体の外部量子効率 が損なわれることが明らかになっている。

10

【 0 0 3 2 】

また、合成プロセス中および合成後の蛍光体表面の分解等により、酸素（ O ）が不可避免的に混入してしまうことがある。 O は一般式（ 1 ）中の構成元素ではないために、存在量はゼロとなることが望ましいが、  $O / ( F + O ) = 0 . 0 1$  より小さい範囲であれば、外部量子効率 が大きく損なわれることがないため含有していてもかまわない。

【 0 0 3 3 】

さらに、一般式（ 1 ）で表される蛍光体の A 元素として、 N a や R b , N H <sub>4</sub> など、 M 元素として G e や S n など類似の発光スペクトルを示す。しかし、蛍光体の安定性や蛍光体の合成し易さ、反応速度の観点から高コストとなる。このため、実施の形態の元素に限定される。ただし、蛍光体の基本構造や発光特性、安定性などが損なわれない程度の微量であれば混在しても構わない。

20

【 0 0 3 4 】

なお、一般式（ 1 ）で表される赤色蛍光体のスペクトル形状の組成依存性は小さい。

【 0 0 3 5 】

赤色蛍光体の外部量子効率および内部量子効率は発光装置の白色効率に関連し、外部量子効率および内部量子効率、特に内部量子効率が高いと発光装置の白色効率が高くなる。よって、赤色蛍光体の外部量子効率および内部効率、特に内部量子効率は高い程望ましい。

【 0 0 3 6 】

発光効率と演色性を両立する照明装置を提供するためには、一般式（ 1 ）で表される赤色蛍光体の外部量子効率 が 4 0 % 以上であることが望ましい。特に、蛍光体および照明装置の効率特性に影響の大きい内部量子効率 ' は 6 0 % 以上であることが望ましい。

30

【 0 0 3 7 】

一般式（ 1 ）で表される赤色蛍光体 K S F は合成プロセス条件や合成後の蛍光体の後処理や、保管状態などにより外部量子効率 が変化する。外部量子効率 の理論最大値は 1 0 0 % であるが、歩留まりなどの製造コストの面から上限の外部量子効率を 7 5 % とする。

【 0 0 3 8 】

したがって、赤色蛍光体の外部量子効率 は、 4 0 % 7 5 % となることが望ましく、内部量子効率 ' は 6 0 % 以上であることが望ましい。

40

【 0 0 3 9 】

実施の形態の緑色・黄色蛍光体は、 5 4 5 n m p 5 6 5 n m 、 9 0 n m F W H M 1 2 5 n m 、 7 0 % 9 0 % の特性を備える。

【 0 0 4 0 】

この特性を備える緑色・黄色蛍光体としては、下記一般式（ 2 ）または（ 3 ）で表わされる組成を備える蛍光体があげられる。



ここで、 c 、 d 、 u 、 v および w は、 2 . 8 c 3 . 2 、 1 1 . 5 d 1 2 . 5 、 0 u 0 . 2 、 0 . 0 2 v 0 . 1 5 、 0 w 0 . 3 を満たす数値である。

【 0 0 4 1 】

50

$(Ba_x, Sr_{1-z}, Ca_y, Eu_z)_e SiO_f \dots (3)$

ここで、 $e, f, x, y$  および  $z$  は、 $1.9 \leq e \leq 2.1$ 、 $3.6 \leq f \leq 4.1$ 、 $0.15 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.15$  を満たす数値である。

【0042】

一般式(1)で表される蛍光体と同様に、一般式(2)で表される蛍光体は、発光中心としてセリウム(Ce)を、一般式(3)で表される蛍光体は、発光中心としてユーロピウム(Eu)を含有する。したがって、一般式(2)および(3)における $v$ および $z$ は0より大きい。発光中心元素の濃度が高すぎると濃度消光が生じて外部量子効率が低下する。よって、 $v$ および $z$ の上限値は、それぞれ0.15である。

【0043】

一般式(2)で表される蛍光体はガドリニウム(Gd)を添加するとピーク波長が長波長にシフトし、ガリウム(Ga)を添加するとピーク波長が短波長にシフトすることが知られている。また、セリウム(Ce)濃度が増加するとピーク波長が長波長にシフトすることも知られている。実施の形態の発光スペクトル形状および効率を満たすためには、 $u, v, w$ は、上記関係を満たす必要がある。また、 $c$ および $d$ 値が、上記関係の範囲を超えると外部量子効率が低下する。よって、 $c, d$ および $u, v, w$ は、上記関係を満たす必要がある。

【0044】

一般式(2)で表される組成の蛍光体は、イットリウム(Y)の代わりにテルビウム(Tb)やルテチウム(Lu)を添加した蛍光体も知られている。しかし、TbやLuは希土類元素の中でも高コスト元素のため、蛍光体の製造コストが増加するといった欠点がある。そのため、発光スペクトル形状を調整する添加元素としてGd、Gaが適している。

【0045】

一般式(3)で表される組成の蛍光体はカルシウム(Ca)を添加するとピーク波長が長波長にシフトし、バリウム(Ba)を添加するとピーク波長が短波長にシフトすることが知られている。また、ユーロピウム(Eu)濃度が増加するとピーク波長が長波長にシフトすることが知られている。実施の形態の発光スペクトル形状および効率を満たすためには $x, y, z$ は、上記関係を満たす必要がある。また、 $e$ および $f$ 値が上記関係の範囲を超えると外部量子効率が低下する。よって、 $e, f$ および $x, y, z$ は、上記関係を満たす必要がある。

【0046】

特にCa添加量 $y$ 値が増加すると蛍光体の結晶系が六方晶系に変化し、内部量子効率 $\eta_{int}$ が低下する。また、一般式(3)で表される組成の蛍光体の第一金属元素組成は発光スペクトル形状および外部量子効率の観点から、ストロンチウム(Sr)が主成分で、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)など他のアルカリ金属元素が所定量添加されることが望ましい。これは、Srのみ、またはBa、Caなどの添加量が少なすぎると、一般式(3)で表される組成の蛍光体の結晶系が単斜晶系となり、外部量子効率 $\eta_{ext}$ が低下するからである。上記理由から、 $x$ 値の下限および $y$ 値の上限が限定される。

【0047】

緑・黄色蛍光体の外部量子効率および内部量子効率は発光装置の白色効率に関連し、外部量子効率および内部量子効率、特に内部量子効率が高いと発光装置の白色効率が高くなる。よって、緑・黄色蛍光体の外部量子効率および内部量子効率、特に内部量子効率は高い程望ましい。

【0048】

発光効率と演色性を両立する白色照明装置を提供するためには一般式(2)、一般式(3)で表される緑・黄色蛍光体の外部量子効率 $\eta_{ext}$ が70%以上であることが望ましい。特に、蛍光体および照明装置の効率特性に影響の大きい内部量子効率 $\eta_{int}$ は85%以上であることが望まれる。

【0049】

一般式(2)、一般式(3)で表される組成の緑・黄色蛍光体は合成プロセス条件や合

10

20

30

40

50

成後の蛍光体の後処理などにより外部量子効率  $\eta_{ext}$  が変化する。外部量子効率  $\eta_{ext}$  の理論最大値は 100% であるが、歩留まりなどの製造コストの面から上限の外部量子効率  $\eta_{ext}$  を 90% とする。

【0050】

したがって、緑・黄色蛍光体の外部量子効率  $\eta_{ext}$  は、70%  $\eta_{ext}$  90% であることが望ましく、内部量子効率  $\eta_{int}$  は 85% 以上であることが望ましい。

【0051】

さらに、一般式(2)、一般式(3)で表される蛍光体の構成元素は上述の通りであるが、上述の元素以外に蛍光体の基本構造や発光特性、安定性などが損なわれない程度の微量の元素であれば混在しても構わない。例えば、合成時に添加するフラックスを構成している元素や坩堝、焼成装置の構成材の元素などは洗浄を行っても微量残存する。

10

【0052】

また、緑・黄色蛍光体として、545nm  $\lambda_p$  565nm、90nm FWHM 125nm、70%  $\eta_{ext}$  90% の特性を満たせば、上述の蛍光体種以外も使用することが可能である。その他の蛍光体として、具体的に挙げると  $Ca_3(Sr, Mg)_2Si_3O_{12}:Ce$ 、 $Li_2(Sr, Ca, Ba)SiO_4:Eu$  等のケイ酸塩蛍光体、 $(Ca, Mg)Sc_2O_4:Ce$  等の酸化物蛍光体、 $(Ca, Sr, Ba)Ga_2S_4:Eu$  等の硫化物蛍光体、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2:Eu$  等のアルカリ土類酸窒化物蛍光体などがあげられる。

【0053】

ただし、発光効率、化学的安定性や製造コストの点から一般式(2)、一般式(3)で表される組成を備える緑・黄色蛍光体を適用することが望ましい。

20

【0054】

高い演色性および高い発光効率を実現するために、一般式(1)の赤色蛍光体に、加える緑・黄色蛍光体に要求される特性を導くためにシミュレーションによる検討を行った。この結果について説明する。

【0055】

シミュレーションは、以下のような計算方法を実施した。励起光源(青色LED)によって、赤色蛍光体と、緑・黄色蛍光体の2種の蛍光体を混合した蛍光体層を発光させる白色光源の発光特性を計算している。白色光源の発光スペクトルは、出力面における個々の蛍光体および励起源のスペクトルの和になるとして計算している。また、成分蛍光体の吸収率  $\eta_{ext}$  および内部量子効率  $\eta_{int}$  は、粉体で測定した値により計算する。そして、白色光源の発光スペクトルは、励起光源の入射エネルギーを 1[W] としたときの、励起光の漏れ光および蛍光体発光の光出力の総和として計算している。

30

【0056】

また、すべて色温度が電球色(2800K)になるよう、蛍光体の割合を調整している。電球色などの色温度及びその範囲はJIS規格に準ずる。

【0057】

上述したように、シミュレーションでの評価にあたって、白色光源の発光効率の指標として、白色効率を用いた。ここで、白色効率とは、蛍光体層を塗布する前の光出力(励起光W)を、蛍光体層を塗布した後の光出力(光束lm)で割った光-光変換効率(lm/励起光W)のことを示している。使用する発光素子の効率の影響を排除して、蛍光体層の純粋な変換効率を見積もるために上述の指標を使用した。

40

【0058】

演色性は、平均演色評価数Raを指標とした。平均演色評価数Raは、8種類の標準試験色に対して、各色温度での基準光に対する試料光源との色ずれの大きさを数値化した平均値である。演色性計算は5nm刻みのスペクトルで計算するために、本明細書中の蛍光体の波長幅は5nm刻みの値で規定している。演色性の詳細な計算方法についてはJIS(Z8726-1990)で規格化されている。

【0059】

50



赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体の種類・組成を変えて、それぞれの蛍光体の発光スペクトルを用いてシミュレーションを行った。赤色蛍光体としては、上記一般式(1)で表されるKSF蛍光体、およびCASN蛍光体、SCASN蛍光体を用いた。緑・黄色蛍光体は、上記一般式(2)、(3)の蛍光体を含む様々な種類・組成のものを用いた。

【0060】

図2は、白色効率とRaとの関係を示すシミュレーション結果を示す図である。図2に点線で示された領域(以下、C領域)のように、実施の形態のKSF蛍光体を用いることによって、CASN蛍光体、SCASN蛍光体では実現できない、高い演色性と高い発光効率との両立が実現される。そして、実線で示す領域(以下、B領域)では、より高い演色性と高い発光効率との両立が実現される。さらに、実線とハッチングで示す領域(以下、A領域)では、さらにより高い演色性と高い発光効率との両立が実現される。

10

【0061】

もっとも、実施の形態のKSF蛍光体を用いても、組み合わせる緑・黄色蛍光体の種類・組成によっては、必ずしも、高い演色性と高い発光効率との両立が実現できないことも図2より明らかである。すなわち、C領域、B領域またはA領域に入らない場合がある。

【0062】

図3は、緑・黄色蛍光体のピーク波長および半値幅と発光特性との関係を示す図である。KSF蛍光体のシミュレーション結果を、A領域内のサンプル(図中二重丸)、B領域内であるがA領域外のサンプル(図中白丸)、C領域内であるがB領域外のサンプル(図中黒丸)、およびC領域外のサンプル(図中×印)に分類し、緑・黄色蛍光体のピーク波長および半値幅のグラフにプロットしている。

20

【0063】

図から明らかのように、緑・黄色蛍光体が一定の範囲のピーク波長と半値幅を備える場合に、高い発光効率、高い演色性が実現されることがわかる。少なくともC領域に入るためには、図3より、緑・黄色蛍光体は、 $545\text{ nm} \leq \lambda_p \leq 565\text{ nm}$ 、 $90\text{ nm} \leq \text{FWHM} \leq 125\text{ nm}$ (点線枠)である。

【0064】

なお、A領域、B領域およびC領域内のサンプルは、すべて、 $70\% \leq Ra \leq 90\%$ を満たしている。

【0065】

そして、B領域の特性を示すためには、 $90\text{ nm} \leq \text{FWHM} \leq 110\text{ nm}$ (実線枠)であり、かつ、 $75\% \leq Ra$ であることが望ましい。

30

【0066】

さらに、A領域の特性を示すためには、 $95\text{ nm} \leq \text{FWHM} \leq 110\text{ nm}$ (実線枠+ハッチング)であり、かつ、 $75\% \leq Ra$ であることが望ましい。

【0067】

表1、表2にシミュレーションに使用したサンプルにおける赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体の一部の特性を、それぞれ例示する。また、表3には、シミュレーション結果を示す。

【0068】

なお、表中、サンプル5、6が実施の形態のKSF蛍光体を用い、かつ、高い演色性と高い発光効率との両立が実現される領域(C領域)内に入る結果を示したものである。サンプル1~4が参考の形態のKSF蛍光体を用いた場合である。また、サンプル7が、参考の形態のKSF蛍光体を用いたが、C領域外となる結果を示したものである。そして、サンプル8が、サンプル1のKSF蛍光体にかえて、赤色蛍光体としてCASN蛍光体を用いた場合である。

40

【0069】

【表 1】

No.	赤色蛍光体				
	蛍光体種	$\lambda_p$ (nm)	EWV(nm)	$\eta$ (%)	$\eta'$ (%)
1	K1.8(Si0.99,Mn0.01)F5.3	630	45	48	67
2	K2.1(Si0.98,Mn0.02)F6.3	630	45	45	65
3	K1.7(Si0.98,Mn0.02)F5.4	630	45	53	75
4	K2.1(Si0.99,Mn0.01)F6.1	630	45	46	69
5	(K,Cs)1.9(Si0.99,Mn0.01)F5.9	630	45	42	68
6	(K,Cs)1.8(Ti0.99,Mn0.01)F5.8	630	45	40	60
7	K1.8(Si0.99,Mn0.01)F5.3	630	45	48	67
8	(Ca0.98,Eu0.02)AlSiN3	655	160	80	90

10

【 0 0 7 0 】

【表 2】

No.	緑・黄色蛍光体				
	蛍光体種	$\lambda_p$ (nm)	FWHM(nm)	$\eta$ (%)	$\eta'$ (%)
1	(Y0.98,Ce0.02)3.04Al5O11.8	555	105	87	96
2	(Ba0.30,Sr0.61,Eu0.09)1.95SiO3.7	560	95	90	97
3	(Ba0.19,Sr0.76,Eu0.05)2.03SiO3.7	555	100	75	94
4	(Y0.97,Gd0.01,Ce0.02)2.9Al5O11.5	560	110	81	95
5	(Y0.98,Ce0.02)3.1(Al0.7,Ga0.3)5O12.3	545	105	85	95
6	(Ba0.40,Sr0.50,Ca0.05,Eu0.05)2.05SiO4.05	560	100	75	90
7	(Y0.99,Ce0.01)3.01(Al0.71,Ga0.29)5O11.6	525	105	82	95
8	(Y0.98,Ce0.02)3.04Al5O11.8	555	105	87	96

20

【 0 0 7 1 】

【表 3】

No.	白色効率	
	lm/励起光 W	Ra
1	196	90
2	197	86
3	197	87
4	201	85
5	190	86
6	185	85
7	163	72
8	155	88

30

【 0 0 7 2 】

図 4 は、シミュレーションで得られた発光スペクトルを示す図である。図 4 ( a ) が高い演色性と高い発光効率との両立が実現される領域内のサンプル 1、図 4 ( b ) が高い演色性と高い発光効率との両立が実現される領域外のサンプル 7 の場合である。

40

【 0 0 7 3 】

実施の形態で、高い発光効率を実現可能となるのは、以下のように考えられる。C A S N 蛍光体や S C A S N 蛍光体のような赤色蛍光体では発光スペクトル幅が広いため、R a が 9 5 より高い白色照明装置を提供することは可能である。もっとも、赤色スペクトルの長波長側成分は視感度曲線と乖離が生じるため損失となってしまふ。C A S N 蛍光体や S C A S N 蛍光体では、赤色領域の発光スペクトルが幅広いため視感度曲線と重なった面積部が小さくなるため、高演色の白色照明装置を得るためには発光効率が低下してしまふ。また、C A S N 蛍光体や S C A S N 蛍光体の励起スペクトルは発光スペクトルのすそ付近まで広がっている。そのために、青色の励起光を吸収し、発光した緑・黄色蛍光体の発光を C A S N 蛍光体や S C A S N 蛍光体が再度吸収し、発光する、再吸収現象を避けること

50

ができず、この再吸収現象によっても白色照明装置の発光効率は低下してしまう。

【0074】

本実施の赤色蛍光体は、発光スペクトル幅が狭いため、視感度曲線と重なった面積部が大きくできる。このため、損失が少なくできる。そして、実施の形態の緑・黄色蛍光体を組み合わせることにより、高い演色性と高い発光効率との両立が実現される。

【0075】

なお、実施の形態の白色照明装置は、赤色蛍光体のスペクトル形状が特徴的であり、赤色蛍光体の使用割合が多い、色温度の低い範囲領域で既存の照明装置と発光スペクトル差が顕著である。このため、実施の形態の白色照明装置の色温度は電球色領域が望ましい。

【0076】

実施の形態の白色照明装置において、赤色蛍光体、緑・黄色蛍光体以外の蛍光体を混合させることも可能である。これらの蛍光体を添加することにより、演色性を更に向上させることも可能である。

【0077】

もっとも、蛍光体を2種以上とすることで再吸収による発光効率の低下が懸念される。したがって、蛍光体層中の蛍光体は、赤色蛍光体、緑・黄色蛍光体それぞれ1種ずつ、計2種のみであることが望ましい。

【0078】

図5は、実施の形態の白色照明装置の一例を示す断面図である。

【0079】

図示する白色照明装置は、樹脂ステム110を備える。樹脂ステム110は、リード112およびリード114と、これに一体成形されてなる樹脂部116とを有する。樹脂部116は、上部開口部が底面部より広い凹部118を備えており、この凹部の側面には反射面120が設けられる。

【0080】

凹部118の略円形の底面中央部には、発光チップ122がAgペースト等によりマウントされている。発光チップ122は、430nm以上460nm以下の波長領域にピーク波長を備える発光素子である。例えば、GaN系、InGaN系等の半導体発光ダイオード等を用いることが可能である。

【0081】

発光チップ122の電極(図示せず)は、Auなどからなるボンディングワイヤ124および126によって、リード112およびリード114にそれぞれ接続されている。なお、リード112および114の配置は、適宜変更することができる。

【0082】

樹脂部116の凹部118内には、蛍光体層128が配置される。この蛍光体層128には、実施の形態の赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体の2種を、例えばシリコン樹脂からなる樹脂中に5wt%以上50wt%以下の割合で分散することによって形成することができる。蛍光体は、有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のバインダーによって、付着させることができる。

【0083】

有機材料のバインダーとしては、上述したシリコン樹脂の他にエポキシ樹脂、アクリル樹脂など耐光性に優れた透明樹脂が適している。無機材料のバインダーとしてはアルカリ土類ホウ酸塩等を使用した低融点ガラス等、粒径の大きな蛍光体を付着させるために超微粒子のシリカ、アルミナ等、沈殿法により得られるアルカリ土類リン酸塩等が適している。これらのバインダーは、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0084】

また、蛍光体層28に使用される蛍光体には、必要に応じて表面にコーティング処理を施すことができる。この表面コーティングにより、蛍光体が熱、湿度、紫外線等の外的要因から劣化が防止される。さらに、蛍光体の分散性を調整することが可能となり、蛍光体層の設計を容易に行なうことができる。

10

20

30

40

50

## 【0085】

図6は、実施の形態の白色照明装置の別の一例を示す断面図である。

## 【0086】

図示する白色照明装置は、樹脂ステム210と、その上にマウントされた半導体発光素子212と、この半導体発光素子212を覆う蛍光体層214とを備える。封止樹脂ステム210は、リードフレームから形成されたリード216、218と、これと一体的に成型されてなる樹脂部220とを有する。

## 【0087】

リード216、218は、それぞれの一端が近接対向するように配置されている。リード216、218の他端は、互いに反対方向に延在し、樹脂部220から外部に導出されている。

10

## 【0088】

樹脂部220には開口部222が設けられ、開口部の底面には、保護用ツェナー・ダイオード224が接着剤によってマウントされている。保護用ツェナー・ダイオード224の上には、半導体発光素子212が実装されている。すなわち、リード216の上にダイオード224がマウントされている。ダイオード224からリード218にワイヤ226が接続されている。

## 【0089】

半導体発光素子212は、樹脂部220の内壁面に取り囲まれており、この内壁面は光取り出し方向に向けて傾斜し、光を反射する反射面228として作用する。開口部222内に充填された蛍光体層214は、実施の形態の赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体を含有している。

20

## 【0090】

半導体発光素子212は、保護用ツェナー・ダイオード224の上に積層されている。

## 【0091】

図7は、実施の形態の白色照明装置のさらに別の一例を示す断面図である。

## 【0092】

図示する白色照明装置は、砲弾型の照明装置である。半導体発光素子310は、リード312にマウント材314を介して実装され、蛍光体層316で覆われる。ワイヤ318により、リード320が半導体発光素子310に接続され、キャスト材322で封入されている。蛍光体層316中には、実施の形態の赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体が含有される。

30

## 【実施例】

## 【0093】

以下、参考例について説明する。

## 【0094】

図5に示す構成の白色照明装置を作成した。蛍光体層には、実施の形態のシミュレーションで計算したサンプル1の赤色蛍光体と緑・黄色蛍光体を適用した。得られた結果を図2に星印でプロットしている。シミュレーションと同様、高い演色性と高い発光効率を両立する白色照明装置が実現されることが確認できた。

40

## 【0095】

以上、具体例を参照しつつ本発明の実施の形態について説明した。上記、実施の形態はあくまで、例として挙げられているだけであり、本発明を限定するものではない。実施の形態の説明においては、白色照明装置、蛍光体等で、本発明の説明に直接必要としない部分等については記載を省略したが、必要とされる白色照明装置、蛍光体等に関わる要素を適宜選択して用いることができる。

## 【0096】

その他、本発明の要素を具備し、当業者が適宜設計変更しうる全ての白色照明装置は、本発明の範囲に包含される。本発明の範囲は、特許請求の範囲およびその均等物の範囲に

50

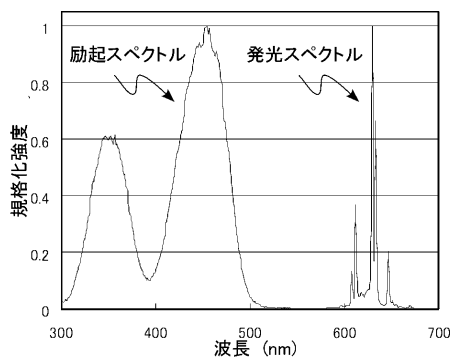
よって定義されるものである。

【符号の説明】

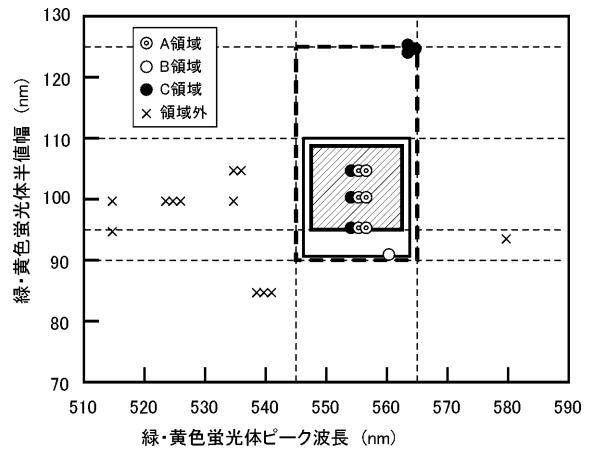
【 0 0 9 7 】

- 1 2 2 発光素子
- 1 2 8 蛍光体層

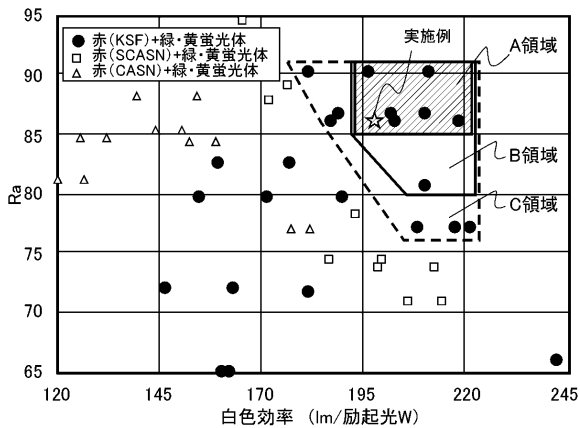
【 図 1 】



【 図 3 】

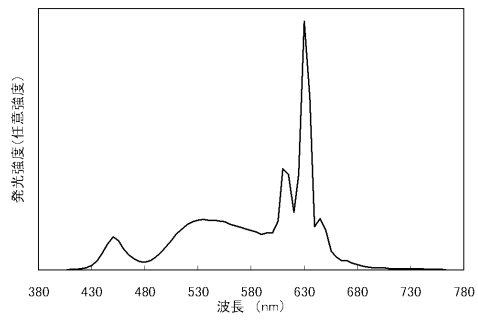


【 図 2 】

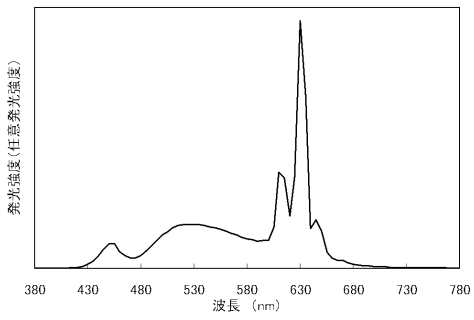


【図4】

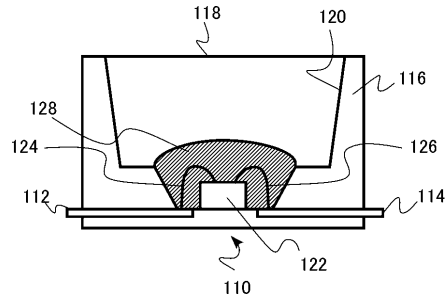
(a)



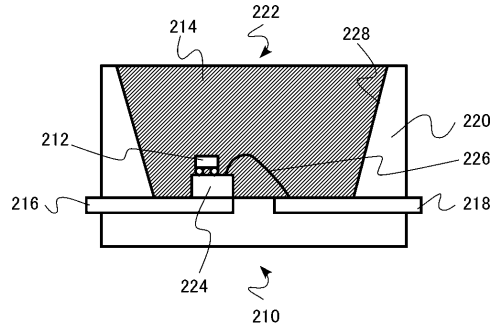
(b)



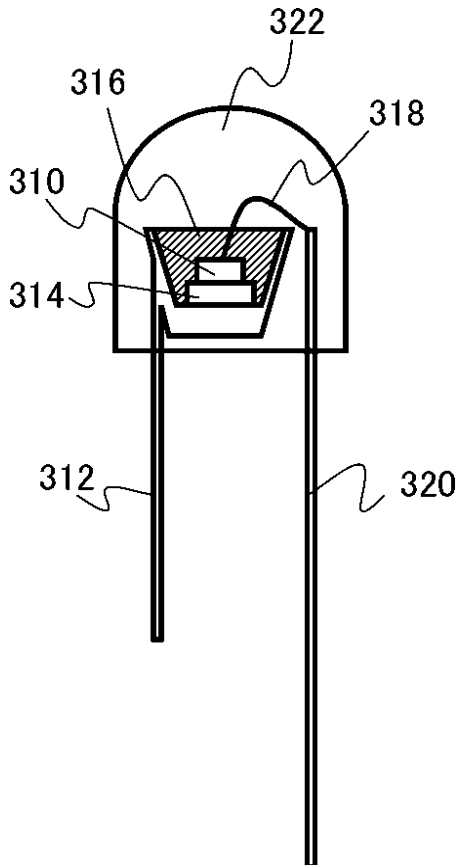
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開2010-209331(JP,A)  
特開2011-176276(JP,A)  
特開2009-212508(JP,A)  
特開2012-104814(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/08  
C09K 11/59  
C09K 11/67  
C09K 11/80  
H01L 33/50