(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 6 月 16 日(16.06.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/093076 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 33/50* (2010.01) *C09K 11/61* (2006.01)
*C09K 11/02* (2006.01) *C09K 11/80* (2006.01)
*C09K 11/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/083313

(22) 国際出願日: 2015 年 11 月 27 日(27.11.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-248972 2014 年 12 月 9 日(09.12.2014) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 津森 俊宏 (TSUMORI Toshihiro); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目１番５号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP). 中野 瑞(NAKANO Hajime); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目１番５号 信越化学工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 塚谷 敏彦 (TSUKATANI Toshihiko); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目１番５号 信越化学工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 綿谷 和浩 (WATAYA Kazuhiro); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目１番５号 信越化学工業株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 美濃輪 武久 (MINOWA Takehisa); 〒9158515 福井県越前市北府二丁目１番５号 信越化学工業株式会社 磁性材料研究所内 Fukui (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司, 外 (KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

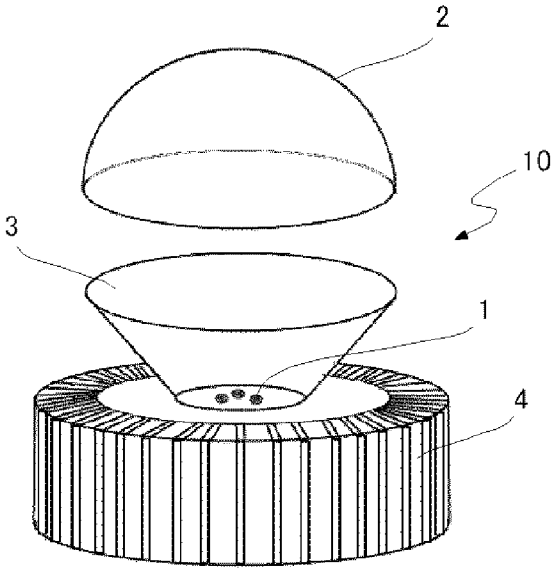
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) **Title**: WAVELENGTH CONVERSION MEMBER AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称 : 波長変換部材及び発光装置




(57) **Abstract**: Provided is a wavelength conversion member in which the following are dispersed in a thermoplastic resin: a LuYAG fluorescent material that is represented by $(Y_{1-\alpha-\beta}Lu_{\alpha}Ce\beta)_3Al_5O_{12}$ (in which α is a positive number between 0.3-0.8 inclusive and β is a positive number between 0.01-0.05 inclusive), that emits yellow-green light as a result of excitation by blue light, and that has a diffraction peak within a range in which the diffraction angle 2θ in X-ray diffraction by the $K\alpha_1$ line of Cu is 52.9° to 53.2° inclusive; and a KSF fluorescent material that is represented by $K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6$ (in which x is a positive number between 0.001 and 0.3 inclusive) and that emits red light as a result of excitation by blue light. The content of the KSF fluorescent material in the wavelength conversion member is 1 to 5 times the content of the LuYAG fluorescent material by mass ratio. The wavelength conversion member makes it possible to provide a light-emitting device that has small color deviation, that is suitable as a lighting device, that emits white light, and that has good color rendering properties in a color temperature range of 4,000-6,500 K, i.e., the color temperature range from white to daylight color.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/093076 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

（$Y_{1-\alpha-\beta}Lu_{\alpha}Ce_{\beta})_3Al_5O_{12}$（αは０．３以上０．８以下の正数、βは０．０１以上０．０５以下の正数である）で表され、青色光で励起することにより黄緑光を発光し、かつＣｕのＫ$\alpha_1$線によるＸ線回折における回折角２θが５２．９度以上５３．２度以下の範囲内に回折ピークを有するＬｕＹＡＧ蛍光体と、$K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6$（ｘは０．００１以上０．３以下の正数である）で表され、青色光で励起することにより赤色光を発光するＫＳＦ蛍光体とを熱可塑性樹脂に分散させてなり、ＫＳＦ蛍光体をＬｕＹＡＧ蛍光体に対して１倍以上５倍以下の質量比で含有する波長変換部材であり、白色～昼光色の色温度域である４０００～６５００Ｋの色温度域において、良好な演色性を示し、かつ色偏差の小さい、照明装置として好適な白色光を発光する発光装置を提供することができる。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 波長変換部材及び発光装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、一般照明、バックライト光源、ヘッドライト光源などに用いられる、青色発光ダイオード（ＬＥＤ）を用いた発光装置の演色性を、従来に比べて大幅に改善することができる波長変換部材、及びこれを用いた発光装置に関するものである。

## 背景技術

[0002] 発光ダイオードは、現在利用可能な光源の中で最も効率的な照明光源の一つである。このうち、白色発光ダイオード（白色ＬＥＤ）は、その効率の高さから白熱電球、蛍光灯、ＣＣＦＬ（Ｃｏｌｄ　Ｃａｔｈｏｄｅ　Ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｔ　Ｌａｍｐ）バックライト、ハロゲンランプなどに代わる次世代光源として急激に市場を拡大している。照明用の発光装置に用いられる白色ＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ　Ｅｍｉｔｔｉｎｇ　Ｄｉｏｄｅ）を実現する方法としては、青色発光ダイオード（青色ＬＥＤ）に、青色光励起によって、より長波長、例えば黄色や緑色に発光する蛍光体を組み合わせることが、広く実用化されている。

[0003] このような白色ＬＥＤとしては、蛍光体を混合した樹脂やガラスなどを青色ＬＥＤ素子の上面に塗布することでＬＥＤ素子を封止すると共に、ＬＥＤ素子からの青色発光の一部又は全部を蛍光体で波長変換して疑似白色光を得る方式を採用したもの、即ち、ＬＥＤ素子と蛍光体とを一体としたものが主流である。また、他の方式の白色ＬＥＤとしては、蛍光体を混合した樹脂やガラスの波長変換部材を、青色ＬＥＤ素子の封止材とは別体とし、ＬＥＤ素子の発光方向前方に配置することで、青色発光の一部又は全部を蛍光体で波長変換する方式が採られているものもある。更に、後者の方式を発展させ、蛍光体を含む波長変換部材をＬＥＤ素子から数ｍｍ～数ｃｍ離して配置することで、ＬＥＤ素子の出力が高く、発光部が発する熱によって蛍光体の特性

が低下しやすいような場合であっても、発光効率の向上や色調の変動を抑えることができる方式もある。このような、ＬＥＤ素子と波長変換部材とを離間させる方式は「リモートフォスファー方式」と呼ばれ、近年急速に検討がなされている。リモートフォスファー方式は、上記利点に加え、全体の色むらが改善される、量産時のばらつきが極めて小さいといった、実用的な照明器具としての利点を有する。

[0004] リモートフォスファー方式の発光装置は、黄色発光蛍光体粒子や緑色発光蛍光体粒子、更には、赤色発光蛍光体粒子を、樹脂又はガラスに分散させた、又はこれらの蛍光体を透明基材表面に塗布した波長変換部材を、光源ＬＥＤの前方に配置した構造となっている。このようなリモートフォスファー方式の波長変換部材に用いられる代表的な蛍光体としては、$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$又は$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$で表されるセリウム賦活イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＹＡＧ蛍光体）、$Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$又は$Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$で表されるセリウム賦活ルテチウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＬｕＡＧ蛍光体）が挙げられる。また、その他の蛍光体としては、（Ｙ，Ｇｄ）$Al_5O_{12}:Ce^{3+}$、$TbAl_5O_{12}:Ce^{3+}$、$(Sr,Ca,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$、β－ＳｉＯＮ：$Eu^{2+}$などが挙げられ、演色性向上のために、上記の蛍光体に、$CaSiN_3:Eu^{2+}$、Ｓｒ－$CaSiN_3:Eu^{2+}$などの蛍光体を併用することもある。

[0005] 近年、白色ＬＥＤを用いた発光装置、特に、白色ＬＥＤを用いた照明装置においては、その発光の演色性が重要視されている。照明の分野では、太陽光を基準の理想光とし、これに近い色を表現できる光が色表現、即ち、演色性に優れた光とされている。この演色性を数値的に評価する方法としては、１９３１年に国際照明委員会（ＣＩＥ）で定められた方式が広く用いられている。これは、Ｒ１からＲ８と呼称される８種の色票の見え方を－１００から１００で点数化し、これを平均した平均演色評価数Ｒａを用いる方式である。また、ＪＩＳ　Ｚ　８７２６：１９９０には、このＣＩＥの演色性評価法を拡張し、８枚の色票に、更に、Ｒ９からＲ１５と呼称される７種の色票

を加えた、１５種の色票を用いる演色性評価法が定められている。

[0006] このような演色性評価法により、白色ＬＥＤの発光を評価した、従来のほとんどの発光装置の平均演色評価数Ｒａは、従来の白熱電球、蛍光灯等の既存照明に比べて良好とは言えず、なかでも、赤色の色票のＲ９を用いた特殊演色評価数Ｒ９は、低い値となってしまう傾向がある。

[0007] また、照明光の演色性指標としては、光の色偏差の評価も重要である。発光色の基準となる自然光（太陽光）は、太陽の高度により、青白い光から赤みがかった光へと色調が変化するが、これは、物体が赤熱した際の温度と発光色との関係と全く同じであり、その色度は、図１０に示されるように、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）上に、黒体放射軌道として描くことができる。

[0008] ＬＥＤの発光は、その発光原理が自然光のような熱輻射によるものとは異なるため、その発色は、黒体放射軌道の範囲に限局されない。しかしながら、ＬＥＤの発光の色度座標が、黒体放射軌道から離れた光は、たとえ被照明物に照射したときの色再現が良好であっても、光の質が緑色又は赤紫色に感じられ不自然な印象を与える。そのため、白色ＬＥＤでは、通常、発光の色度座標が、黒体放射軌道上となるように発光色の調整を行っている。即ち、照明用途のＬＥＤ発光装置では、先に述べた色再現性（演色性）の指標である演色評価数、特に、演色評価数Ｒ１～Ｒ８から求められる平均演色評価数Ｒａ、及び特殊演色評価数Ｒ９が高く、かつ発光の色度座標が、黒体放射軌道上にあるものが演色性に優れると言える。

[0009] ＬＥＤ発光装置の発光色と黒体放射軌道とのずれは、色偏差と呼ばれ、ｕｖ色度図（ＣＩＥ　１９６０）における黒体放射軌道と照明光との偏差ｄｕｖ（Δｕｖ）として数値化することができる。色偏差を求める際にｕｖ色度図を用いるのは、ｕｖ色度図が、任意の各点の距離が知覚される色差に等しくなるよう設定されたものであり、色偏差の数値化に好都合であるからである。ＬＥＤ発光装置では、ｄｕｖの絶対値はできるだけ小さいものが良く、ｄｕｖの絶対値が０．００１以下のものが好ましいとされる。

[0010] 更に、照明光の色温度（ＣＣＴ）については、発光の色温度が高い、例えば６０００Ｋの光は、コントラストが強く冷たい印象を与える。一方で、色温度が低い、例えば３０００Ｋの光は、温かみのある、安らいだ感覚をもたらすことが知られており、照明器具の使用にあたっては、環境に沿った色温度の照明が選択される。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0011] 特許文献1：特開２０１２－２２４５３６号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明者らは、先に、蛍光体として、$K_2SiF_6:Mn^{4+}$で表されるマンガン賦活複フッ化物蛍光体（ＫＳＦ蛍光体）と、ＹＡＧ蛍光体との混合蛍光体を用いることで、特殊演色評価数Ｒａの値が高いリモートフォスファー方式のＬＥＤ発光装置を開発した。この混合蛍光体を波長変換部材に用いたＬＥＤ発光装置では、Ｒａの値が９０を超え、従来の白色ＬＥＤと比べて、赤色の再現性に優れた良好な発光色を得ることができるものの、Ｒａの値が最も大きくなる色温度域が４０００Ｋ以下とやや低めであり、４０００Ｋ以上の色温度域でＲａの値が９０を超える発光を得ようとすると、色偏差ｄｕｖが、やや負の方向に偏り、光が僅かに赤紫色を帯びる。ＫＳＦ蛍光体とＹＡＧ蛍光体との組み合わせでは、色温度が低い場合においては、良好な色再現性が得られるものの、広い色温度領域における色再現性と、一般的な白色～昼光色の色温度域（例えば、４０００～６５００Ｋ）における色偏差ｄｕｖとを勘案すると、発光色の演色性は十分ではなかった。

[0013] また、本発明者らが開発した、蛍光体として、ＫＳＦ蛍光体とＬｕＡＧ蛍光体との混合蛍光体を波長変換部材に用いたＬＥＤ発光装置では、色温度が６５００Ｋを超える領域でもＲａの値が９０を超え、従来の白色ＬＥＤと比べて、赤色の再現性に優れた良好な発光を得ることができるものの、この場

合は、低色温度域での色再現性に劣ってしまう。ＫＳＦ蛍光体とＬｕＡＧ蛍光体との組み合わせでは、色温度が高い場合においては、良好な色再現性が得られるものの、ＫＳＦ蛍光体とＹＡＧ蛍光体との混合蛍光体を用いた場合と同様に、発光色の演色性はやはり十分ではなかった。

[0014] 白色～昼光色の色温度域において、Ｒａ値及びｄｕｖ値を共に改善する方法としては、ＫＳＦ蛍光体に、ＹＡＧ蛍光体と共に、ＬｕＡＧ蛍光体を混合して、色温度範囲を広げることが考えられる。しかしながら、蛍光特性が似たＹＡＧ蛍光体とＬｕＡＧ蛍光体とを混合して使用すると、蛍光体同士の発光の相互吸収が生じてしまうため、良好な演色性のＬＥＤ照明を得ることは難しい。

[0015] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、一般的な白色～昼光色の色温度域である４０００～６５００Ｋの色温度域、特に５０００Ｋ前後の色温度域をターゲットとし、青色ＬＥＤと共に用いたときに、この色温度域において、良好な演色性を与えると共に、色偏差ｄｕｖの小さい発光を与えることができる波長変換部材、及びこれを用いた発光装置を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、青色ＬＥＤを用いた白色光を発光するＬＥＤ発光装置において、５０００Ｋ前後の色温度域の色温度で演色性が良好で、色偏差が小さい発光を得るため、マンガン賦活複フッ化物蛍光体（ＫＳＦ蛍光体）と組み合わせる黄色系の蛍光体について検討を行ない、ＫＳＦ蛍光体と、セリウム賦活ルテチウムイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＬｕＹＡＧ蛍光体）とを組み合わせることで、良好な発光が得られることを見出した。

[0017] ＬｕＹＡＧ蛍光体は、一般に（Ｙ，Ｌｕ）$_3$Ａｌ$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ$^{3+}$で表される複合酸化物蛍光体であり、広く知られているイットリウムアルミニウムガーネット酸化物の結晶におけるイットリウムサイトをルテチウムにより置換し、更に、これをセリウムで賦活して蛍光体としたものである。この蛍光体は、置換するルテチウムの量と、賦活するセリウムの量とを調節することにより、

蛍光の発光色を調節することができ、また、この蛍光体の発光色は、波長４２０～４９０ｎｍの青色光を励起光とした場合、ＫＳＦ蛍光体との組み合わせに適する、主波長が５６３～５７０ｎｍのブロードな発光スペクトルをもつ黄緑色の蛍光を発光する。

[0018] そして、本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ＫＳＦ蛍光体と共に、特定のＬｕＹＡＧ蛍光体を用い、これを熱可塑性樹脂に分散させて波長変換部材とし、これを、青色光成分を含む光を出射するＬＥＤ光源の光軸上、特に、リモートフォスファー方式としてＬＥＤ光源から離間した位置に配置することで、５０００Ｋ前後の色温度域において、良好な演色性を示し、かつ色偏差ｄｕｖの小さい光を発光する発光装置、特に、白色光を発光する照明装置において重要な４０００～６５００Ｋの色温度域において良好な発光色を与える発光装置が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

[0019] 従って、本発明は、下記の波長変換部材及び発光装置を提供する。

［１］ 熱可塑性樹脂に蛍光体を分散させてなる波長変換部材であって、上記蛍光体が、

（Ａ）下記組成式（１）

$$(Y_{1-\alpha-\beta}Lu_{\alpha}Ce_{\beta})_3Al_5O_{12} \quad (1)$$

（式中、αは０．３以上０．８以下の正数、βは０．０１以上０．０５以下の正数である。）

で表され、青色光で励起することにより黄緑光を発光し、かつＣｕのＫ$\alpha_1$線によるＸ線回折における回折角２θが５２．９度以上５３．２度以下の範囲内に回折ピークを有するセリウム賦活ルテチウムイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体と、

（Ｂ）下記組成式（２）

$$K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6 \quad (2)$$

（式中、ｘは０．００１以上０．３以下の正数である。）で表され、青色光で励起することにより赤色光を発光するマンガン賦活ケイ複フッ化物蛍光体

とを含有し、

（Ｂ）成分の蛍光体を（Ａ）成分の蛍光体に対して１倍以上５倍以下の質量比で含有することを特徴とする波長変換部材。

［２］　上記（Ａ）成分の蛍光体の外観色が、ＣＩＥ　Ｌ*ａ*ｂ*表色系における色度座標のａ*値が－２３．０以上－２１．０以下、ｂ*値が８７．０以上９７以下であることを特徴とする［１］記載の波長変換部材。

［３］　上記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする［１］又は［２］記載の波長変換部材。

［４］　ピーク波長４４０～４７０ｎｍの青色光成分を含む光を出射する青色ＬＥＤ光源と、該青色ＬＥＤ光源の光軸上に配置された［１］乃至［３］のいずれかに記載の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

［５］　発光色が、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）の色度座標において、ｘが０．３１００以上０．３８５０以下、ｙが０．３１９０以上０．３７９０以下であることを特徴とする［４］記載の発光装置。

［６］　リモートフォスファー型であることを特徴とする［４］又は［５］記載の発光装置。

## 発明の効果

[0020]　本発明によれば、白色～昼光色の色温度域である４０００～６５００Ｋの色温度域において、良好な演色性を示し、かつ色偏差ｄｕｖの小さい、照明装置として好適な白色光を発光する発光装置を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0021] [図1]ＬｕＹＡＧ蛍光体、ＹＡＧ蛍光体、ＬｕＡＧ蛍光体、及びＹＡＧ蛍光体とＬｕＡＧ蛍光体との混合蛍光体のＸ線回折プロファイルを示す図である。

[図2]ＬｕＹＡＧ蛍光体、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体の、波長４２０～４９０ｎｍの励起光による波長５５０ｎｍの発光（蛍光）の強度を示す図で

ある。

[図3]ＬｕＹＡＧ蛍光体、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体の、青色ＬＥＤの一般的な主波長である波長４５０ｎｍの青色光を励起光とした場合の発光（蛍光）スペクトルを示す。

[図4]本発明の発光装置の一例を示す分解斜視図である。

[図5]ＬＥＤ発光装置の発光態様を説明する模式図であり、（Ａ）はリモートフォスファー型の発光装置の発光態様、（Ｂ）は従来型の多灯白色ＬＥＤ型の発光装置の発光態様を示す図である。

[図6]実施例３、比較例３及び比較例７の発光装置の発光スペクトルを示す図である。

[図7]実施例１～６の発光装置の発光のｘｙ色度図上の座標を示す図である。

[図8]実施例１～６及び比較例１～７の発光装置の、発光の色温度と平均演色評価数Ｒａとの関係を示す図である。

[図9]実施例１～６及び比較例１～７の発光装置の、発光の色温度と特殊演色評価数Ｒ９との関係を示す図である。

[図10]ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）上の黒体放射軌道を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明の波長変換部材について説明する。

本発明の波長変換部材には、熱可塑性樹脂と蛍光体とが含まれ、波長変換部材は、熱可塑性樹脂に蛍光体を分散させた樹脂成形体である。蛍光体は、粒子状又は粉状のものが好適に用いられる。

[0023] 本発明において蛍光体を練り込む母材である樹脂には、成形時の固化時間が短い熱可塑性樹脂を使用する。シリコーン樹脂等の反応硬化を伴う熱硬化性樹脂は、流動性のある状態から硬化するまでに数十分から数時間を要し、硬化までの間に蛍光体が沈降又は凝集してしまうため、多種の蛍光体を樹脂中に同時、かつ均一に分散させることが難しい。また、熱硬化性樹脂は、一旦硬化させてしまうと、蛍光体の含有率の再調整ができないため、最初に設

定した蛍光体含有率で固定され、これを変更することができない。更に、熱可塑性樹脂では、複数種の蛍光体を順に混合したり、別々に樹脂に混合した後に両者を一体にしたりすることも可能であるが、熱硬化性樹脂では、このような混合方法を採用することができない。そのため、後述するように、発光色の異なる２種以上の蛍光体を用いる本発明においては、熱可塑性樹脂がより適している。

[0024] 熱可塑性樹脂としては、蛍光体を混合したときの光学特性、アルカリへの化学的耐性が高く、防湿性に優れたものが好ましい。これらの観点から、本発明の波長変換部材に用いる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、汎用ポリスチレン（ＧＰＰＳ）等のポリスチレン、スチレン・マレイン酸共重合体、スチレン・メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ＡＢＳ）等のスチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン（ポリアミド樹脂）、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂、ポリエーテル樹脂などが好適である。本発明においては、蛍光体を練り込む樹脂として、熱可塑性樹脂の中から１種又は２種以上が選ばれる。なかでも、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体及びアクリル樹脂が好ましく、特に、ポリプロピレン、アクリル樹脂を用いた場合、蛍光体を広い含有率範囲で混合することが可能であり、また、樹脂及び蛍光体の分解、劣化が少ないため特に好ましい。

[0025] 本発明で用いる熱可塑性樹脂は、光学用途であることから、非晶質の透明樹脂が好ましいが、透過光の総量の減衰が十分小さければ、直線透過率については、高い必要はない。樹脂の加工特性としては、ＪＩＳ　Ｋ　７２１０で規定されるメルトフローレート（ＭＦＲ）が５～３０ｇ／１０ｍｉｎ程度の射出成型可能なものが好ましい。

[0026] 本発明の波長変換部材に含まれる蛍光体には、（Ａ）成分として、セリウム賦活ルテチウムイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＬｕＹＡＧ蛍光体）、及び（Ｂ）成分として、マンガン賦活ケイ複フッ化物蛍光体（Ｋ

ＳＦ蛍光体）の２種の蛍光体が必須成分として含まれる。

[0027] （Ａ）成分のセリウム賦活ルテチウムイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＬｕＹＡＧ蛍光体）は、下記組成式（１）

$(Y_{1-\alpha-\beta}Lu_{\alpha}Ce_{\beta})_3Al_5O_{12}$ （１）

（式中、αは０．３以上０．８以下の正数、βは０．０１以上０．０５以下の正数である。）

で表され、青色光で励起することにより黄緑光を発光する蛍光体であり、構成元素のＬｕ、Ｙ又はそれら双方のサイトの一部が３価のセリウム（$Ce^{3+}$）に置換された構造を有している。そのため、ＬｕＹＡＧ蛍光体は、（Ｙ，Ｌｕ）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ又は（Ｙ，Ｌｕ）$_3Al_5O_{12}$：$Ce^{3+}$と表記される場合もある。ＬｕＹＡＧ蛍光体は、波長４２０～４９０ｎｍ、好ましくは波長４４０～４７０ｎｍの青色光により励起されて、主波長が５６３～５７０ｎｍのブロードな発光スペクトルを有する黄緑光を発光する。

[0028] 本発明において、主波長とは、ドミナント波長であり、発光において最も強く感じられる波長で、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）では、発光の色度座標と、白色点（ｘ＝０．３３３３、ｙ＝０．３３３３）とを直線で結び、その延長線が色度図の色表現領域の外縁と交差した位置の波長として表されるもので、ＪＩＳ　Ｚ　８７０１の附属書に規定されたものである。

[0029] 上記組成式（１）におけるαの値、即ち、ＬｕとＹの比率を変えると、蛍光ピークの波長が変化するため、本発明においては、αを０．３以上０．８以下の範囲とする。また、賦活元素であるＣｅの割合であるβの値については、０．０１以上０．０５以下とする。これは、βが０．０１未満の場合は、ＬｕＹＡＧ蛍光体の発光効率が低下してしまうためであり、一方、βが０．０５を超えると、ＬｕＹＡＧ蛍光体製造時の加熱により、蛍光体粒子同士の融着が生じ、熱可塑性樹脂への練り込みが難しくなるためである。これらα及びβの値は、例えば、βを０．０２とした場合、αは概ね０．４～０．６の範囲が好適である。

[0030] 本発明の（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体は、ＣｕのＫ$\alpha_1$線（波長約１．５

４０６０Åの特性Ｘ線）によるＸ線回折における回折角２θが５２．９度以上５３．２度以下の範囲内に回折ピークを有するものが好ましい。この角度範囲内に回折ピークを有するＬｕＹＡＧ蛍光体は、ＹＡＧ蛍光体、ＬｕＡＧ蛍光体と同様に、ガーネット結晶構造を有しており、特に、（４４４）面の面間隔が、１．７２０Å以上１．７２８Å以下であることに特徴がある。

[0031] また、本発明の（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体は、外観色がＣＩＥ　Ｌ*ａ*ｂ*表色系における色度座標のａ*値が－２３．０以上－２１．０以下、ｂ*値が８７．０以上９７以下であるものが好ましい。この場合、特に限定されるものではないが、Ｌ*ａ*ｂ*表色系における明度Ｌ*の値は０．１０４以上０．１０７以下であることが好ましい。

[0032] このような回折ピーク又は外観色を有するＬｕＹＡＧ蛍光体と、後述する（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体とを併用して波長変換部材とし、この波長変換部材を、所定の波長の青色光を出射する青色ＬＥＤと共に用いることで、白色～昼光色の色温度域である４０００～６５００Ｋの色温度域、特に５０００Ｋ前後（例えば、４５００～５５００Ｋ）の色温度域において、良好な演色性を示し、かつ色偏差ｄｕｖの小さい光を発光する発光装置を得ることができる。

[0033] 図１は、ＬｕＹＡＧ蛍光体のＣｕのＫ$\alpha_1$線によるＸ線回折プロファイルを示す図である。併記したＹＡＧ蛍光体、ＬｕＡＧ蛍光体、及びＹＡＧ蛍光体とＬｕＡＧ蛍光体との混合蛍光体のＸ線回折プロファイルと対比すると、これらとは異なり、本発明のＬｕＹＡＧ蛍光体は、５２．９度以上５３．２度以下の範囲内に特異的な回折ピークを有している。

[0034] また、図２は、ＬｕＹＡＧ蛍光体、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体の、波長４２０～４９０ｎｍの励起光による波長５５０ｎｍの発光（蛍光）の強度を示す図である。図２に示されるように、ＬｕＹＡＧ蛍光体の励起光の波長毎の利用率は、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体のいずれとも異なっている。

[0035] 更に、図３は、ＬｕＹＡＧ蛍光体、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体の、

青色ＬＥＤの一般的な主波長である波長４５０ｎｍの青色光を励起光とした場合の発光（蛍光）スペクトルを示す。図３に示されるように、本発明のＬｕＹＡＧ蛍光体の青色ＬＥＤの主波長での励起による発光スペクトルパターンも、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＡＧ蛍光体のいずれとも異なっている。

[0036] このように、本発明のＬｕＹＡＧ蛍光体の励起特性及び蛍光発光特性は、ＹＡＧ蛍光体及びＬｕＹＡＧ蛍光体と異なっており、上述したＸ線回折ピーク（結晶構造）、更には外観色を備える本発明のＬｕＹＡＧ蛍光体の上述した特徴的な励起特性及び蛍光発光特性が、本発明のＬｕＹＡＧ蛍光体と、後述する（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体との組み合わせにおいて、良好な演色性及び色偏差ｄｕｖをもたらしている。

[0037] 本発明に用いられるＬｕＹＡＧ蛍光体は、プラズマ溶融法を用いて製造することができる。プラズマ溶融法は、予め造粒した原料粉を高温のプラズマ火炎により瞬間的に溶融し、固化させることで、元素の固溶限にとらわれることなく、構成元素が均一に混合した非晶質粒子を得ることができる方法である。

[0038] 本発明に適したＬｕＹＡＧ蛍光体は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、アルミナ（$Al_2O_3$）の微粉と、他の原料元素、即ち、イットリウム、ルテチウム及びセリウムの酸化物、例えば、イットリウム－ルテチウム－セリウム共沈酸化物の微粉とのスラリーを原料とし、平均粒子径５～６５μｍに造粒した粒子を、水素ガス、例えば１～１０ｍｏｌ％の水素ガスを含有するアルゴンプラズマにより、溶融、部分還元、固化させる。更に、得られた非晶質粒子を、水素ガス、例えば０．５～３ｍｏｌ％の水素ガスを含有する不活性ガス（例えば、アルゴンガス）気流中で、１，２００～１，６００℃で、３～６時間の熱処理を加えた後、１，０００℃までの平均冷却速度が５℃／ｍｉｎ以上となるように冷却することにより、結晶化した蛍光体粒子を得ることができる。

[0039] 上述した方法によって本発明に適したＬｕＹＡＧ蛍光体が得られる理由は、特に限定されるものではないが、プラズマ溶融後の溶融粒（液滴）の固化

速度、並びに後段の熱処理での保持温度、保持時間及び冷却速度をコントロールすることによって、得られる蛍光体粒子中のＹとＬｕの良好な分散を維持したまま、蛍光体としての結晶化がなされるためと推定される。これに対し、従来のフラックスを添加した原料酸化物の混合焼成法では、結晶成長させる際に、発光中心となる賦活剤のセリウムが、蛍光体結晶格子外に排斥されやすく、また、Ｌｕ及びＹの分布にもばらつきが生じやすいため、このような混合焼成法は、ＬｕＹＡＧ蛍光体の製造には不向きである。

[0040] ＬｕＹＡＧ蛍光体の好ましい粒径は、粒度分布における体積累計粒径Ｄ５０が１μｍ以上、特に５μｍ以上で、１００μｍ以下、特に５０μｍ以下である。Ｄ５０値が１μｍ未満の場合は、蛍光体としての発光性能が急激に低下してしまう場合がある。一方、粒径が大きくなると、熱可塑性樹脂に練り込んだ際、同じ含有率で練り込んだ粒径の小さいものと比べて、熱可塑性樹脂内における蛍光体同士の間隙が大きくなり、これにより、励起光である青色光の吸収利用率が低下するおそれがある。

[0041] なお、本発明における粒径は、例えば、空気中に対象粉末を噴霧又は分散浮遊させた状態でレーザー光を照射して、その回折パターンから粒径を求める乾式レーザー回折散乱法により得られる値が適用できる。乾式レーザー回折散乱法は、測定時に、湿度の影響を受けず、また、同時に、粒度分布の評価までできるため好ましい。

[0042] （Ｂ）成分のマンガン賦活ケイ複フッ化物蛍光体（ＫＳＦ蛍光体）は、下記組成式（２）

$$K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6 \quad (2)$$

（式中、ｘは０．００１以上で、０．３以下、好ましくは０．１以下の正数である。）で表され、青色光で励起することにより赤色光を発光する蛍光体であり、構成元素のうちＳｉのサイトの一部が４価のマンガン（$Mn^{4+}$）に置換された構造を有している。そのため、ＫＳＦ蛍光体は、$K_2SiF_6:Mn$又は$K_2SiF_6:Mn^{4+}$と表記される場合もある。ＫＳＦ蛍光体は、波長４２０～４９０ｎｍ、好ましくは波長４４０～４７０ｎｍの青色光により励起され

て、波長６３０～６４０ｎｍの範囲内に最大の発光ピークを有する赤色光を発光する。

[0043] ＫＳＦ蛍光体は、従来公知の方法で製造したものでよく、例えば、フッ化ケイ素及びフッ化マンガン等の金属フッ化物原料をフッ化水素酸に溶解又は分散させ、加熱して蒸発乾固させて得たものを用いることができる。

[0044] ＫＳＦ蛍光体の好ましい粒径は、粒度分布における体積累計粒径Ｄ５０が２μｍ以上、特に１０μｍ以上で、２００μｍ以下、特に６０μｍ以下である。Ｄ５０値が２μｍ未満の場合は、蛍光体としての発光効率が低下してしまう場合がある。一方、蛍光体粒子が大きい場合は、発光に本質的に問題はないが、熱可塑性樹脂との混合時に、蛍光体の分布が不均一になりやすいなどの欠点が生じやすくなるため、Ｄ５０で２００μｍ以下であるものが好ましい。

[0045] 波長変換部材に用いる蛍光体中の（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体と、（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体との割合は、要求される発光の色温度、光源の青色ＬＥＤの波長に応じて、（Ｂ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体を（Ａ）成分のＫＳＦ蛍光体に対して１倍以上５倍以下（質量比）の範囲内で設定する。特に、光源として、ピーク波長が４５０ｎｍ前後（例えば、４４０～４７０ｎｍ）の青色ＬＥＤを用いた場合は、（Ｂ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体を（Ａ）成分のＫＳＦ蛍光体に対して２倍以上４倍以下（質量比）の範囲内で設定することにより、ｕｖ色度図（ＣＩＥ　１９６０）における黒体放射軌道との偏差ｄｕｖが小さい、黒体放射軌道に沿った自然な色の光を得ることができる。

[0046] 本発明においては、蛍光体として、必要に応じて、（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体及び（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体以外の補助蛍光体を、蛍光体の総量の２０質量％以下の含有率で用いてもよい。補助蛍光体の含有率を２０質量％以下とする理由は、２０質量％を超えると、ＬｕＹＡＧ蛍光体及びＫＳＦ蛍光体による発光のスペクトルが、過剰に変化するおそれがあるためである。

[0047] 本発明の波長変換部材における蛍光体の量は、波長変換部材の厚み、要求

される色再現性の状態などによって異なるが、（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体、（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体、及びその他の補助蛍光体の総量として、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは３質量％以上、更に好ましくは５質量％以上、特に好ましくは７質量％以上で、３０質量％以下、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１２質量％以下の範囲である。

[0048] 波長変換部材の厚みは、一般的には、１～５ｍｍである。波長変換部材中の蛍光体の含有率は、多くの要素を考慮して定める必要があるが、例えば、波長変換部材の厚みを２ｍｍとする場合、１２質量％以下、特に１０質量％以下が好ましい。波長変換部材の厚みが２ｍｍの場合、蛍光体の含有率が５質量％未満では、蛍光体からの発光量が少なく、実用的な色温度の発光を得ることが難しくなるおそれがあることから、蛍光体の含有率は５質量％以上が好ましい。

[0049] 一方、蛍光体を高い含有率で含有させれば、発光量をより多くすることが可能な場合もあるが、蛍光体の熱可塑性樹脂への均一な練り込みがし難くなるという製造上の理由から、蛍光体の含有率は、３０質量％以下とすることが好ましい。蛍光体の含有率が３０質量％を超えると、練り込みの際の、蛍光体粉末と成形機の練り込みスクリューとの摩擦及び装置摩耗が増大し、摩耗により発生した成形機に起因するコンタミネーションが発生することにより、波長変換部材に変色が生じてしまうおそれがある。また、過度に高い含有率では波長変換部材中で、蛍光体が部分的に凝集して、波長変換部材における発光分布が不均一なものとなる、波長変換部材の機械的強度が低くなるなどの不具合が生じる可能性が高くなる。

[0050] 蛍光体の含有率を高くすると、波長変換部材の発光の色温度は下がり、逆に、蛍光体の含有率を低くすると、色温度は上がる。蛍光体の含有率は、要求される発光色に加え、蛍光体の発光性能及び粒度分布、成形後の波長変換部材の厚み、発光装置の光源の構造などを考慮して決める必要がある。また、波長変換部材の厚み及び形状は、蛍光体の含有率と、要求される発光波長とを勘案して適宜決められる。

[0051] 本発明の波長変換部材には、熱可塑性樹脂を用いた従来の波長変換部材と同様に、添加剤として、光安定化剤、紫外線吸収剤等の安定化剤、成形滑剤などを助剤として、０．１～０．３質量％の範囲で含有させることができる。特に、アクリル樹脂やポリカーボネートなどのような、溶融時の粘度が高い樹脂を用いる場合、添加剤として、滑剤を添加することで、練り込む蛍光体の分散性が向上するため好ましい。また、ポリプロピレン等の金属イオンの影響が大きい樹脂においては、長期間の使用による強度の低下を防ぐため、最大０．３質量％を目安に、添加剤として、重金属不活性化剤を添加してもよい。更に、その他の添加剤として、熱可塑性樹脂の耐久性を向上させるために酸化防止剤、ラジカル反応禁止剤などを添加してもよい。

[0052] これらの他に、蛍光体の含有率（練り込み濃度）が低い場合、又はヘイズを増加させ、波長変換部材を透過する光の拡散性を向上させる目的で、光拡散材を混合することもできる。光拡散材としては、熱可塑性樹脂と屈折率の異なる樹脂の微小粒子、タルク、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、酸化イットリウム等の無機セラミックスの粉末が挙げられ、なかでも、透明度が高く、透過光の損失が小さい酸化アルミニウムの粉末、酸化ケイ素の粉末が好ましい。光拡散材の粒径Ｄ５０値は０．１μｍ以上２０μｍ以下が好ましい。Ｄ５０値が０．１μｍ未満の場合又は２０μｍを超える場合は、光拡散材としての効力が低くなることがある。また、波長変換部材中の光拡散材の含有率は、０．０５質量％以上、特に０．１質量％以上で、５質量％以下、特に１．５質量％以下、とりわけ０．５質量％以下であることが好ましい。光拡散材の含有率が０．０５質量％未満では、光拡散効果が十分でない場合があり、５質量％を超えると、波長変換部材の光透過性が低下するおそれがある。

[0053] 波長変換部材の製造は、熱可塑性樹脂及び蛍光体、並びに必要に応じて添加剤、光拡散材などを混合して、所定の厚みと形状に成形すればよい。具体的には、（Ａ）成分のＬｕＹＡＧ蛍光体及び（Ｂ）成分のＫＳＦ蛍光体と、必要に応じて添加される補助蛍光体、添加剤、光拡散材などとを混合機にて

熱可塑性樹脂に練り込んだ後、用途に応じた任意の形状に成形することにより波長変換部材を得ることができる。成形は、例えば、混合機から取り出した溶融状態の混合物を直接用いて、所定の厚みと形状に成形してもよいし、上記混合物を、一旦ペレット状にしておき、このペレットを用いて所定の厚みと形状の波長変換部材に成形してもよい。

[0054] 成形方法は、特に限定されず、熱可塑性樹脂の成形に用いられる従来公知の成形方法が適用できるが、射出成形は、短時間での溶融、成形、固化が可能なため、本発明の熱可塑性樹脂の成形方法として特に好ましい。

[0055] 成形して得られた波長変換部材は、蛍光体、添加剤、光拡散材などが、熱可塑性樹脂に均一に分散した樹脂成型体となる。特に、本発明の波長変換部材では、波長変換部材の内部で、それぞれの蛍光体粒子が、熱可塑性樹脂に取り囲まれた構造とすることができる。この構造を有する波長変換部材は、蛍光体の耐湿性、化学的安定性において有利である。そして、本発明の波長変換部材を用いることで、ＬＥＤ光源からの青色光の透過、蛍光体粉からの黄緑、黄色、赤色の各発光を正確にコントロールして、良好な発色を得ることが可能となる。

[0056] 次に、本発明の発光装置について説明する。

本発明の発光装置は、ピーク波長４４０～４７０ｎｍの青色光成分を含む光を出射する青色ＬＥＤ光源と、青色ＬＥＤ光源の光軸上に配置された波長変換部材とを備える。この青色ＬＥＤ光源としては、青色ＬＥＤを用いても、青色ＬＥＤを用いた疑似白色ＬＥＤ、即ち、青色成分を含む光を発光する疑似白色ＬＥＤを用いてもよい。

[0057] 図４は、本発明の発光装置の一例を示す分解斜視図である。この発光装置１０は、青色光を出射するＬＥＤ光源（ＬＥＤ素子）１、ＬＥＤ光源１の発光方向前方に配置された半球ドーム形の波長変換部材２を備える。なお、図４中、３はリフレクター、４は放熱フィンである。

[0058] ＬＥＤ光源は、波長変換部材中の蛍光体を励起することが可能な発光光を含む必要があり、青色光、例えば、ピーク波長が４４０～４７０ｎｍの青色

光、又は該青色光成分を含む光を出射するものが好ましい。また、ＬＥＤ光源１としては、複数のＬＥＤチップを用いた方が、発光効率、光束の分布の観点で照明用のＬＥＤとして好ましい。

[0059] 波長変換部材は、ＬＥＤ光源からの光が入射し、発光装置として効率的に光を出射する形状を有している必要がある。この部材は、ＬＥＤ光源からは独立し自立した部材であることが好ましい。その形状は、図４に示される半球ドーム形状に限定されず、白熱電球のような曲面形状、アーチ形状、単純な円盤形状でもよい。

[0060] 波長変換部材の積分球光透過率は波長４４０～４９０ｎｍ、特に４４０～４７０ｎｍの青色光において、２０％以上９０％以下が好ましく、３０％以上７０％以下がより好ましい。励起光の透過率が２０％未満では発光装置から出射する青色光が不足し、その色合いのバランスが悪くなるおそれがあり、９０％を超えると黄色光、赤色光が不足し、演色性向上の効果が不十分となるおそれがある。

[0061] また、ＬＥＤ光源と波長変換部材との間隔は、５ｍｍ以上とすることが好ましい。ＬＥＤ光源と波長変換部材との間隔が極端に近い、又は互いが接触した構造の発光装置は、ＬＥＤ光源からの熱により、波長変換部材が容易に変形したり、劣化したりするおそれがある。ＬＥＤ光源と波長変換部材との間隔は、ＬＥＤ光源からの発熱に応じて、適当な距離を設定すればよい。ＬＥＤ光源と波長変換部材との間隔の上限は、特に限定されるものではないが、通常５ｃｍ以下である。

[0062] ＬＥＤ発光装置からの出射光の色度は、出射光の波長、波長変換部材の形状及び厚み、蛍光体含有量、波長変換部材のＬＥＤ光源の光軸に対する配置などによって調整することができる。波長変換部材における蛍光体の含有率は、入射する青色光の光量、黄色波長領域の光の発光量、青色光の透過率などを考慮して決定され、例えば、厚み２ｍｍの波長変換部材により、５０００Ｋ前後（例えば、４５００～５５００Ｋ）の色温度の発光を得ようとする場合の、蛍光体の含有率は、ＬｕＹＡＧ蛍光体が好ましくは２質量％、特に

３質量％以上で、４質量％以下、ＫＳＦ蛍光体が好ましくは５質量％以上、特に６質量％以上で、８質量％以下、特に７質量％以下である。

[0063] 本発明の発光装置は、ＬＥＤ素子と波長変換部材とを、真空層又は空気層等の気層を介して離間させて配置したリモートフォスファー型であることが好ましい。図５は、ＬＥＤ発光装置の発光態様を説明する模式図であり、（Ａ）はリモートフォスファー型の発光装置の発光態様、（Ｂ）は従来型の多灯白色ＬＥＤ型の発光装置の発光態様を示す図である。リモートフォスファー型の発光装置１０は、図５（Ａ）に示されるように、ＬＥＤ光源１から波長変換部材２に入射した青色光Ｌｂの一部が蛍光体に吸収され、残部の青色光Ｌｂと、蛍光体の含有率に応じた量で発光した蛍光体の発光由来の黄緑光Ｅｇ及び赤色光Ｅｒとの混合光を発する。一方、図５（Ｂ）に示される、多灯の白色ＬＥＤを用いた従来型の発光装置１０ａでは、個々の白色ＬＥＤ１ａにおいて、青色光Ｌｂと蛍光体の発光由来の黄色光Ｅｙとが混合されて発光する。そのため、多灯の白色ＬＥＤを用いた従来型の発光装置では、個々の白色ＬＥＤ（疑似白色ＬＥＤ）の発光スペクトルや出力特性を揃えるのが難しく、装置によるバラつきが生じやすい。リモートフォスファー型であれば、光の調色が波長変換部材により行われるので、ＬＥＤ光源を多灯とした場合であっても、色度が安定し、かつ均一な発光が得られる。なお、図５中、３はリフレクター、４は放熱フィンである。

[0064] また、リモートフォスファー型の発光装置を採用すれば、発光装置の組み立て最終段階で、発光色を最適化した波長変換部材を組み込むことで、容易に所望の発光色を得ることができ、発光特性の安定性が高い。また、発光装置において発熱源となるＬＥＤ光源（ＬＥＤチップ）と、波長変換部材とを空間的に独立させたことで、波長変換部材の加熱が緩和される結果、高い発光効率となり、また、発光装置が長寿命となる。

[0065] 本発明の波長変換部材を、青色ＬＥＤ等のＬＥＤ光源の発光方向前方に配することで、演色性影響を与える波長６００～６６０ｎｍの赤色発光、波長４４０～４７０ｎｍの青色発光、及びＬｕＹＡＧに由来する主波長が５６３

～５７０ｎｍの黄緑発光の組み合わせにより、色再現性の良好な白色光、特に、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）の色度座標において、ｘが０．３１００以上、特に０．３１０６以上で、０．３８５０以下、特に０．３８２０以下、ｙが０．３１９０以上、特に０．３１９９以上で、０．３７９０以下、特に０．３７８６以下である発光色を有する白色光が得られ、これにより色温度５０００Ｋの領域においても、良好な演色性の光を得ることが可能となる。

## 実施例

[0066] 以下に、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[0067] ［実施例１～６］

透明アクリル樹脂ペレット　デルペット（旭化成（株）製）に、添加剤としてリコワックスＥ（クラリアント社製）を０．１５質量％加えて撹拌した後、９０℃で１１時間熱処理し、乾燥と同時にペレット表面にワックス層を形成した。この添加剤混合アクリル樹脂ペレット８ｋｇに、二軸押出機（東芝機械（株）製）を用い、粒径Ｄ５０が約１５μｍの$K_2(Si_{0.98}Mn_{0.02})F_6$で表わされるＫＳＦ蛍光体と共に、粒径Ｄ５０が約１２μｍ、外観色が、ＣＩＥ　$L^*a^*b^*$表色系における明度$L^*$の値が１０６．３０、色度座標の$a^*$値が－２２．２８、$b^*$値が９３．２５である$(Y_{0.294}Lu_{0.686}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$で表わされるＬｕＹＡＧ蛍光体を、表１に示される含有率で、２３０℃で混練して、蛍光体を練り込んだアクリル樹脂ペレットを得た。

[0068] なお、ここで用いたＬｕＹＡＧ蛍光体のＸ線回折プロファイル（Ｘ線回折装置　Ｄ８　ａｄｖａｎｃｅ（Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ社製）にて測定）は、図１に示される。また、ここで用いたＬｕＹＡＧ蛍光体の、波長４２０～４９０ｎｍの励起光による波長５５０ｎｍの発光（蛍光）の強度、及び波長４５０ｎｍの青色光を励起光とした発光（蛍光）スペクトル（いずれも、分光光度計ＦＰ－６５００（日本分光（株）製）にて測定）は、各々、図２、図３に示される。

[0069] 次に、得られた蛍光体を練り込んだアクリル樹脂ペレットを用い、射出成形機ＥＣ１３０ＳＸ（東芝機械（株）製）を用いて、２５０℃で、厚み２ｍｍ、１５０ｍｍ角の板状に成形した。次に、得られた樹脂板を、φ６０ｍｍの円盤状に切断加工して波長変換部材とした。次に、ＬＥＤモジュールＬＭＨ２（Ｃｒｅｅ社製）の光源ＬＥＤを、ピーク波長４５３ｎｍの青色ＬＥＤ１２個に、また、フラットレンズを上記波長変換部材に換装して、定格１１．５Ｗのリモートフォスファー型発光装置を作製した。

[0070] この発光装置の発光の色度を、分光放射照度計ＣＬ－５００Ａ（コニカミノルタ（株）製）により測定し、色温度、演色性及び色偏差を評価した。発光装置の発光特性を表１に示す。また、実施例３の発光装置の発光スペクトルを図６に、実施例１～６のｘｙ色度図上の座標を図７に示す。

[0071] [表1]

| | 蛍光体（質量%） | | 色温度 | 色偏差 | 演色性 | | 色度 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | LuYAG | KSF | (K) | duv | Ra | R9 | x | y |
| 実施例1 | 2.22 | 8.73 | 4000 | 0.0004 | 94 | 80 | 0.3820 | 0.3786 |
| 実施例2 | 2.39 | 7.52 | 4550 | 0.0001 | 95 | 91 | 0.3592 | 0.3627 |
| 実施例3 | 2.49 | 6.85 | 4910 | -0.0001 | 95 | 98 | 0.3476 | 0.3534 |
| 実施例4 | 2.63 | 5.80 | 5590 | -0.0004 | 94 | 92 | 0.3304 | 0.3386 |
| 実施例5 | 2.74 | 5.00 | 6200 | -0.0002 | 92 | 83 | 0.3184 | 0.3279 |
| 実施例6 | 2.80 | 4.48 | 6700 | -0.0005 | 91 | 78 | 0.3106 | 0.3199 |

[0072] ［比較例１～７］

蛍光体として、ＫＳＦ蛍光体と共に、ＬｕＹＡＧ蛍光体の代わりに、$Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$（Ｃｅ賦活率２ｍｏｌ％）で表されるセリウム賦活ルテチウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＬｕＡＧ蛍光体）、又は$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$（Ｃｅ賦活率２ｍｏｌ％）で表されるセリウム賦活イットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（ＹＡＧ蛍光体）を、表２に示される含有率で用いた以外は、実施例と同様にして、波長変換部材を得、得られた波長変換部材を用いてリモートフォスファー型発光装置を作製した。

[0073] なお、ここで用いたＬｕＡＧ蛍光体及びＹＡＧ蛍光体のＸ線回折プロファイル（Ｘ線回折装置　Ｄ８　ａｄｖａｎｃｅ（Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ社製）

にて測定）は、図１に示される。また、ここで用いたＬｕＡＧ蛍光体及びＹＡＧ蛍光体の、波長４２０～４９０ｎｍの励起光による波長５５０ｎｍの発光（蛍光）の強度、及び波長４５０ｎｍの青色光を励起光とした発光（蛍光）スペクトル（いずれも、分光光度計ＦＰ－６５００（日本分光（株）製）にて測定）は、各々、図２、図３に示される。

[0074] この発光装置の発光の色度を、分光放射照度計ＣＬ－５００Ａ（コニカミノルタ（株）製）により測定し、色温度、演色性及び色偏差を評価した。発光装置の発光特性を表１に示す。また、比較例３及び比較例７の発光装置の発光スペクトルを図６に示す。

[0075] [表2]

| | 蛍光体（質量%） | | | 色温度 | 色偏差 | 演色性 | | 色度 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | LuAG | YAG | KSF | (K) | duv | Ra | R9 | x | y |
| 比較例1 | 3.24 | - | 9.55 | 4380 | 0.0001 | 81 | 14 | 0.365 | 0.3668 |
| 比較例2 | 3.27 | - | 8.88 | 4870 | 0.0003 | 83 | 19 | 0.349 | 0.3552 |
| 比較例3 | 3.23 | - | 8.13 | 5380 | -0.0004 | 84 | 20 | 0.3353 | 0.3427 |
| 比較例4 | 3.09 | - | 6.15 | 6800 | 0.0005 | 90 | 37 | 0.2984 | 0.3091 |
| 比較例5 | - | 2.29 | 7.47 | 4170 | -0.0001 | 87 | 63 | 0.3731 | 0.3712 |
| 比較例6 | - | 2.68 | 5.76 | 4700 | 0.0004 | 83 | 43 | 0.3541 | 0.3595 |
| 比較例7 | - | 3.14 | 3.82 | 5410 | 0.0001 | 80 | 25 | 0.3346 | 0.3432 |

[0076] 実施例１～６及び比較例１～７の発光装置の、色温度と平均演色評価数Ｒａ又は特殊演色評価数Ｒ９との関係を、各々、図８、図９に示す。実施例１～６の波長変換部材及びリモートフォスファー型発光装置により、４０００～６７００Ｋの色温度域で、ＬｕＡＧ－ＫＳＦ混合蛍光体又はＹＡＧ－ＫＳＦ混合蛍光体を用いた波長変換部材及びリモートフォスファー型発光装置よりも、同程度のｄｕｖにおいて、演色性に優れた光が得られることがわかる。

[0077] このように、本発明の波長変換部材及びこれを用いた発光装置を用いることで、４０００～６７００Ｋの色温度域において、ｄｕｖを小さく抑えて、従来のＬＥＤ発光装置に比べて、Ｒａ、Ｒ９が大きい光を得ることができる。即ち、本発明によれば、コントラスト、色再現性が大きいのみならず、赤色の再現性に優れた、生き生きとした感覚を与える演色性の高い発光を得る

ことができる。

## 符号の説明

[0078] １　ＬＥＤ光源（ＬＥＤ素子）

１ａ　白色ＬＥＤ

２　波長変換部材

３　リフレクター

４　放熱フィン

１０，１０ａ　発光装置

Ｌｂ　青色光

Ｅｇ　黄緑光

Ｅｒ　赤色光

Ｅｙ　黄色光

# 請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂に蛍光体を分散させてなる波長変換部材であって、上記蛍光体が、

（Ａ）下記組成式（１）

$$(Y_{1-\alpha-\beta}Lu_{\alpha}Ce_{\beta})_3Al_5O_{12} \quad (1)$$

（式中、αは０．３以上０．８以下の正数、βは０．０１以上０．０５以下の正数である。）

で表され、青色光で励起することにより黄緑光を発光し、かつＣｕのＫ$\alpha_1$線によるＸ線回折における回折角２θが５２．９度以上５３．２度以下の範囲内に回折ピークを有するセリウム賦活ルテチウムイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体と、

（Ｂ）下記組成式（２）

$$K_2(Si_{1-x}Mn_x)F_6 \quad (2)$$

（式中、ｘは０．００１以上０．３以下の正数である。）で表され、青色光で励起することにより赤色光を発光するマンガン賦活ケイ複フッ化物蛍光体とを含有し、

（Ｂ）成分の蛍光体を（Ａ）成分の蛍光体に対して１倍以上５倍以下の質量比で含有することを特徴とする波長変換部材。

[請求項2] 上記（Ａ）成分の蛍光体の外観色が、ＣＩＥ　Ｌ*ａ*ｂ*表色系における色度座標のａ*値が－２３．０以上－２１．０以下、ｂ*値が８７．０以上９７以下であることを特徴とする請求項１記載の波長変換部材。

[請求項3] 上記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン共重合体、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、塩化ビニル樹脂及びポリエーテル樹脂の群から選ばれる１種又は２種以上を含むことを特徴とする請求項１又は２記載の波長変換部材。

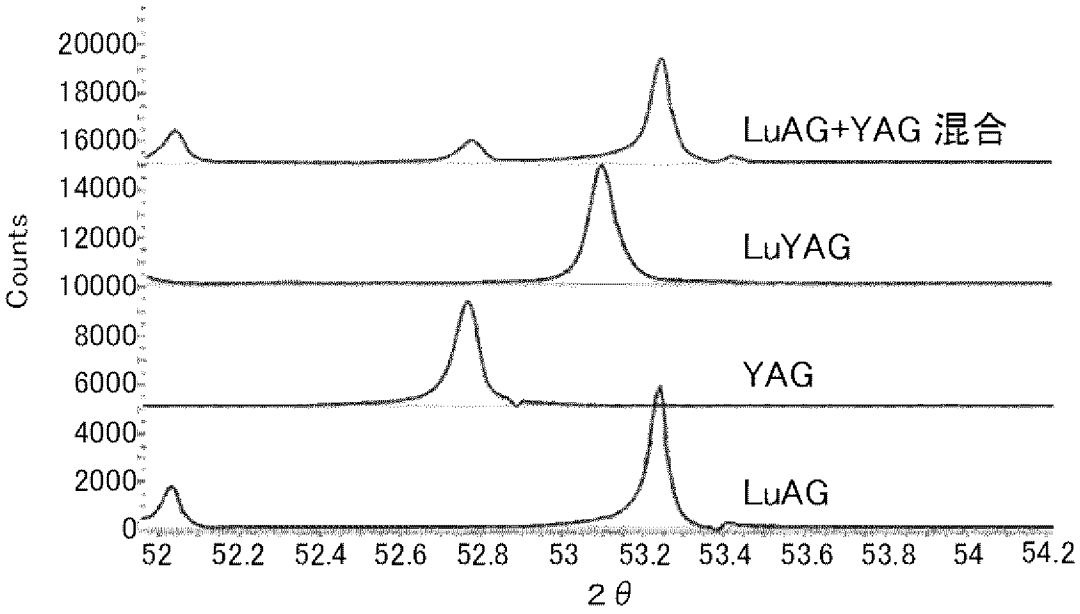
[請求項4] ピーク波長４４０～４７０ｎｍの青色光成分を含む光を出射する青

色ＬＥＤ光源と、該青色ＬＥＤ光源の光軸上に配置された請求項１乃至３のいずれか１項記載の波長変換部材とを備えることを特徴とする発光装置。

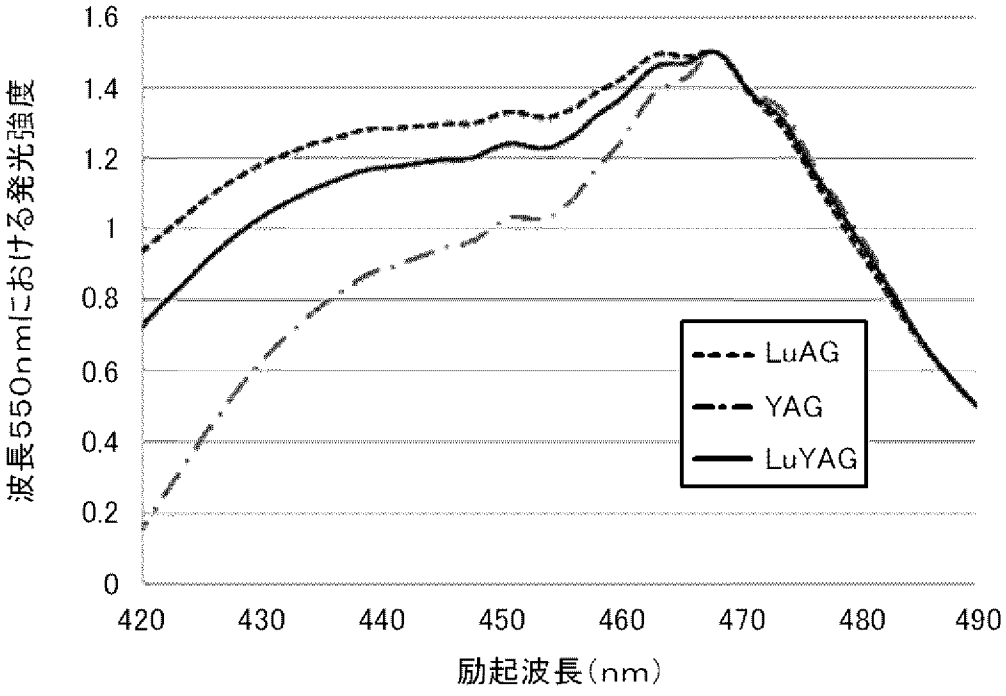
[請求項5] 発光色が、ｘｙ色度図（ＣＩＥ　１９３１）の色度座標において、ｘが０．３１００以上０．３８５０以下、ｙが０．３１９０以上０．３７９０以下であることを特徴とする請求項４記載の発光装置。

[請求項6] リモートフォスファー型であることを特徴とする請求項４又は５記載の発光装置。

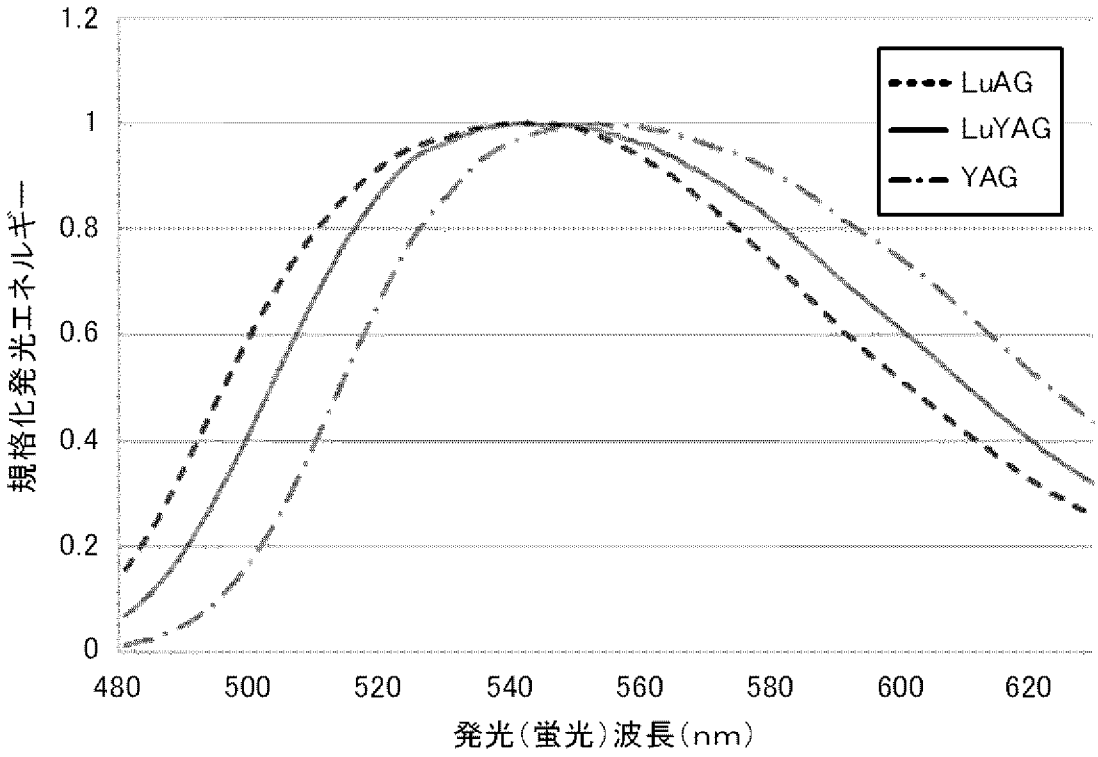
[図1]


20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
Counts
LuAG+YAG 混合
LuYAG
YAG
LuAG
52
52.2
52.4
52.6
52.8
53
53.2
53.4
53.6
53.8
54
54.2
2θ

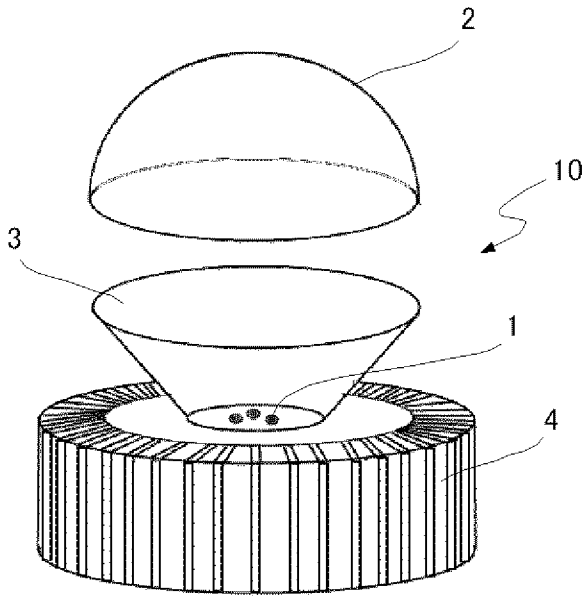
[図2]


1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
波長550nmにおける発光強度
LuAG
YAG
LuYAG
420
430
440
450
460
470
480
490
励起波長(nm)

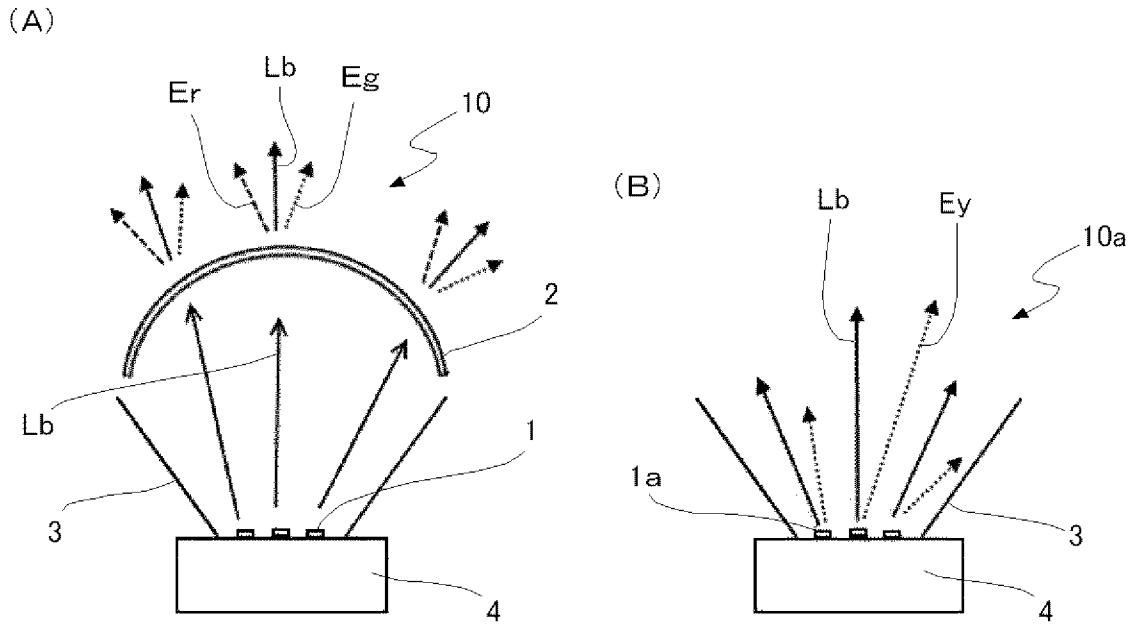
[図3]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
規格化発光エネルギー
480
500
520
540
560
580
600
620
発光(蛍光)波長(nm)
LuAG
LuYAG
YAG

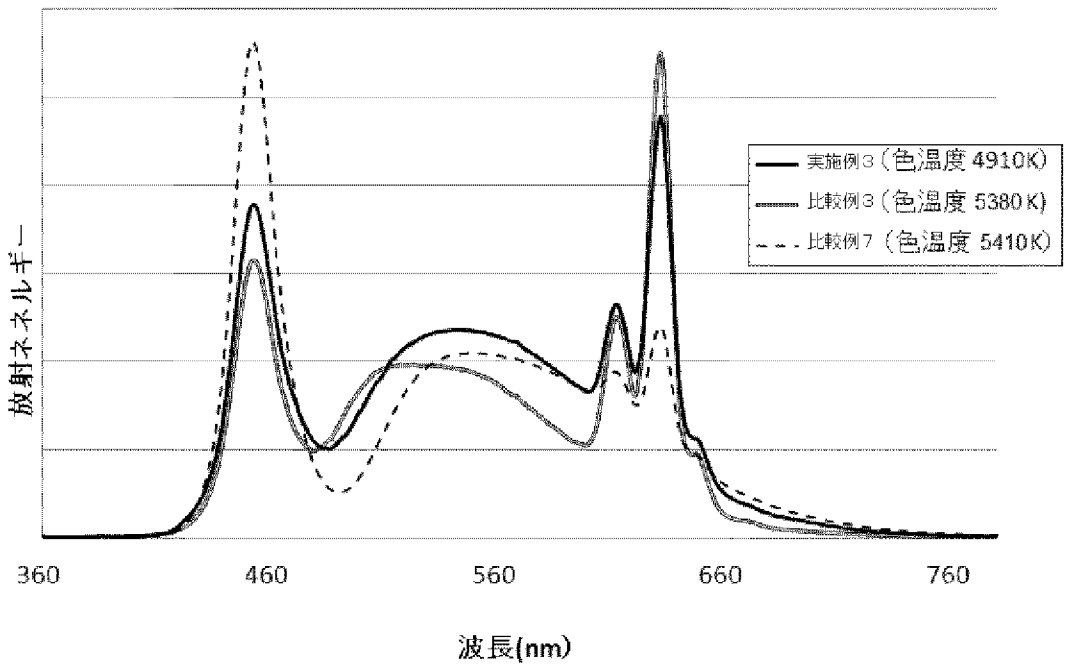
[図4]


2
10
3
1
4

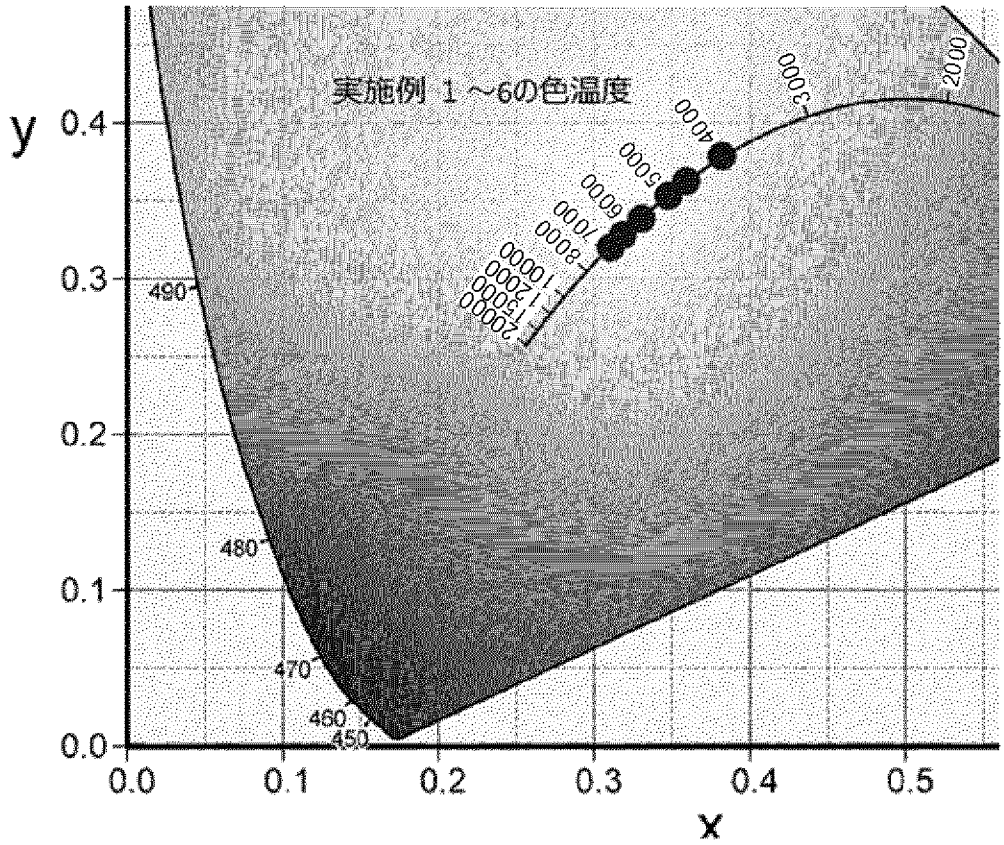
[図5]


(A)
Er
Lb
Eg
10
2
Lb
1
3
4
(B)
Lb
Ey
10a
1a
3
4

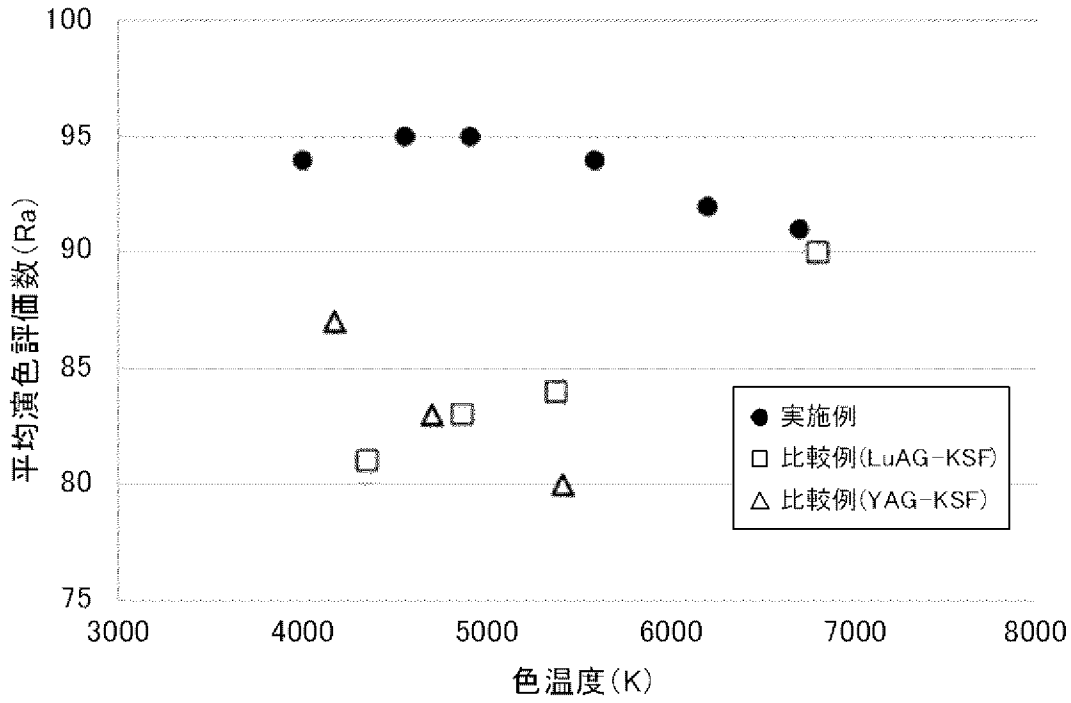
[図6]


実施例3（色温度 4910K）
比較例3（色温度 5380K）
比較例7（色温度 5410K）
放射ネルギー
360
460
560
660
760
波長(nm)

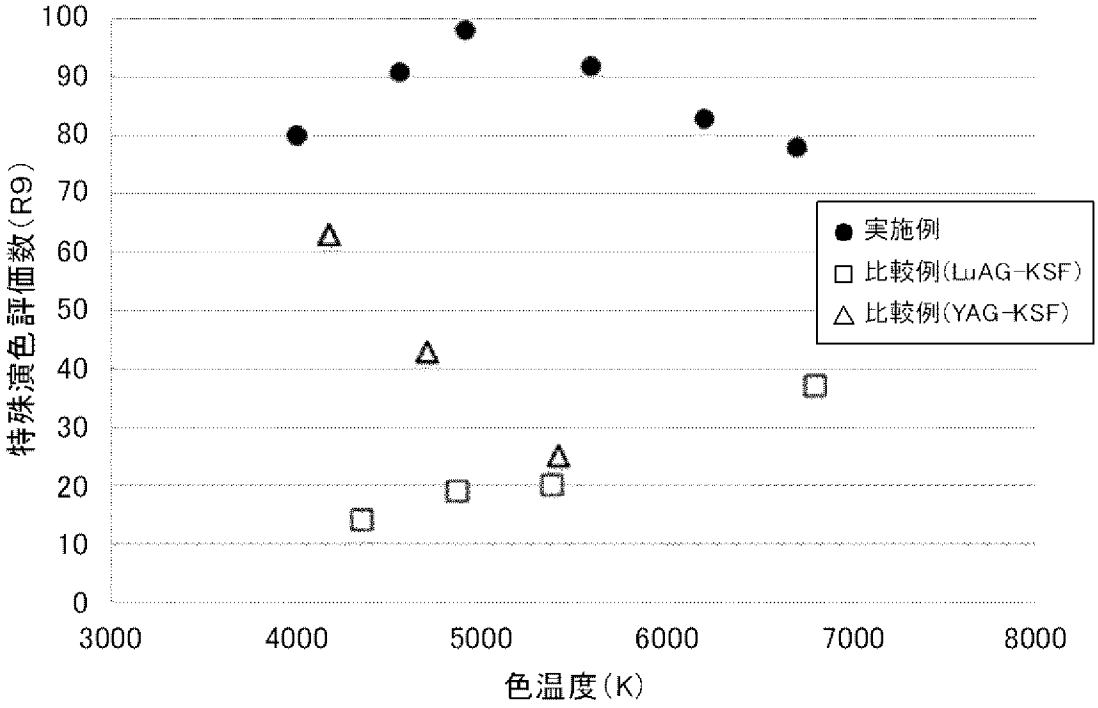
[図7]


実施例 1～6の色温度
y
x
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
490
480
470
460
450
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
10000
12000
13000
20000

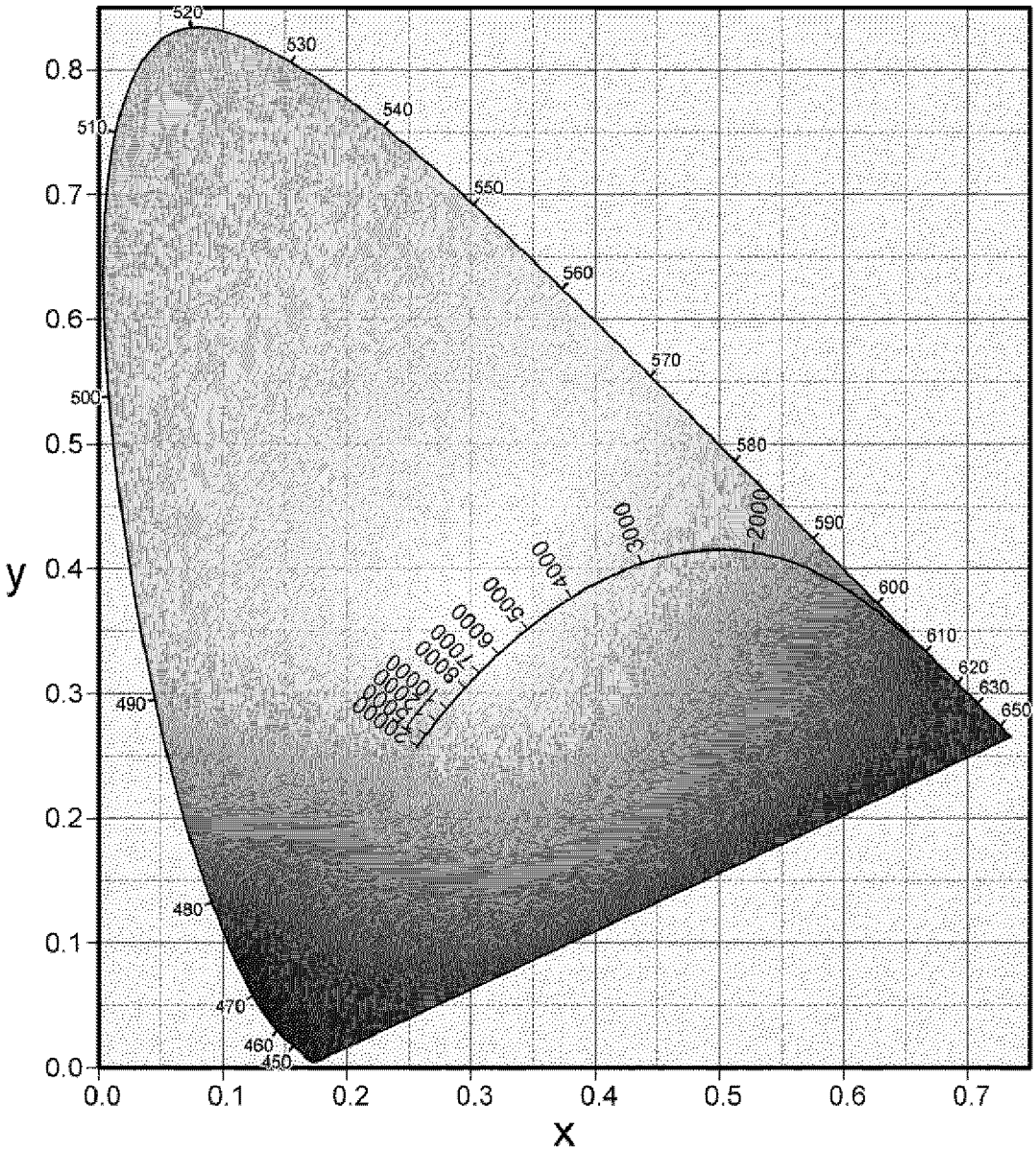
[図8]


平均演色評価数(Ra)
色温度(K)
100
95
90
85
80
75
3000
4000
5000
6000
7000
8000
実施例
比較例(LuAG-KSF)
比較例(YAG-KSF)

[図9]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
特殊演色評価数(R9)
3000
4000
5000
6000
7000
8000
色温度(K)
実施例
比較例(LuAG-KSF)
比較例(YAG-KSF)

[図10]


520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
650
510
500
490
480
470
460
450
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
9000
10000
12000
15000
20000
25000
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
y
x

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/083313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L33/50*(2010.01)i, *C09K11/02*(2006.01)i, *C09K11/08*(2006.01)i, *C09K11/61*(2006.01)i, *C09K11/80*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L33/50, C09K11/02, C09K11/08, C09K11/61, C09K11/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2013-102078 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraph [0022] (Family: none) | 1-6 |
| A | JP 2013-171844 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 02 September 2013 (02.09.2013), paragraph [0022] (Family: none) | 1-6 |
| A | WO 2013/121355 A1 (Koninklijke Philips N.V.), 22 August 2013 (22.08.2013), entire text; all drawings & JP 2015-515118 A & US 2015/0048399 A1 & EP 2814905 A & CN 104114671 A | 1-6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 02 February 2016 (02.02.16) | 16 February 2016 (16.02.16) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８３３１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/50(2010.01)i, C09K11/02(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/61(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/50, C09K11/02, C09K11/08, C09K11/61, C09K11/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 2013-102078 A（スタンレー電気株式会社）2013.05.23, [0022]（ファミリーなし） | 1-6 |
| A | JP 2013-171844 A（スタンレー電気株式会社）2013.09.02, [0022]（ファミリーなし） | 1-6 |
| A | WO 2013/121355 A1（コーニンクレッカ　フィリップス　エヌヴェ）2013.08.22, 全文全図 & JP 2015-515118 A & US 2015/0048399 A1 & EP 2814905 A & CN 104114671 A | 1-6 |

☐　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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０２．０２．２０１６ | １６．０２．２０１６ |


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　３２０７
村井　友和
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５