

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6281801号
(P6281801)

(45) 発行日 平成30年2月21日(2018.2.21)

(24) 登録日 平成30年2月2日(2018.2.2)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 K 11/79 (2006.01)	C O 9 K 11/79
C O 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/08 J
H O 1 L 33/50 (2010.01)	H O 1 L 33/50

請求項の数 15 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2017-539670 (P2017-539670)	(73) 特許権者	314012076
(86) (22) 出願日	平成29年5月25日 (2017.5.25)		パナソニックIPマネジメント株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/019464		大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号
審査請求日	平成29年10月16日 (2017.10.16)	(74) 代理人	100107641
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2017/000935		弁理士 鎌田 耕一
(32) 優先日	平成29年1月13日 (2017.1.13)	(74) 代理人	100143236
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 間中 恵子
(31) 優先権主張番号	特願2016-132126 (P2016-132126)	(72) 発明者	長尾 宣明
(32) 優先日	平成28年7月4日 (2016.7.4)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	新田 充
(31) 優先権主張番号	特願2017-26910 (P2017-26910)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成29年2月16日 (2017.2.16)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体および発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学組成 $Ce_x Y_y La_{3-x-y} Si_6 N_{11}$ を有する結晶相を含有し、
 $0 < x \leq 0.6$ であり、
 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ であり、
波長 600 nm 以上 660 nm 以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有し、
波長 480 nm 以上 550 nm 以下の範囲内に励起スペクトルの第一のピークを有する、
蛍光体。

【請求項2】

前記 x および前記 y は、 $(1.5 - 0.5x) \leq y \leq (3 - x)$ を満たす、
請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

前記 x および前記 y は、 $1.5 \leq y \leq (3 - x)$ を満たす、
請求項2に記載の蛍光体。

【請求項4】

前記結晶相が正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有する、
請求項1から3のいずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項5】

波長 350 nm 以上 480 nm 未満の範囲内に前記励起スペクトルの第二のピークを有

する、

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記結晶相の $1/e$ 発光寿命が 100 ns 以下である、
請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 7】

前記結晶相は、Ce が $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造における La (2a) サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有する、
請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 8】

前記結晶相は、Y が $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造における La (4c) サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有する、
請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 9】

前記結晶相は、Y が $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造における La (4c) サイトの過半数を置換している結晶構造を有する、
請求項 8 に記載の蛍光体。

【請求項 10】

波長 600 nm 以下の光を発する励起光源と、
請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の蛍光体である第一の蛍光体と、
を備え、

前記第一の蛍光体は、前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する、
発光装置。

【請求項 11】

前記励起光源は、波長 480 nm 以上 600 nm 以下の光を発する、
請求項 10 に記載の発光装置。

【請求項 12】

前記励起光源は、波長 420 nm 以上 480 nm 以下の光を発する、
請求項 10 に記載の発光装置。

【請求項 13】

前記励起光源は、LED または LD である、
請求項 10 から 12 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

【請求項 14】

前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する、第二の蛍光体をさらに備え、

前記第二の蛍光体は、波長 480 nm 以上 600 nm 未満の範囲内に発光スペクトルのピークを有する、
請求項 10 から 13 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

【請求項 15】

前記第二の蛍光体は、黄色光を発する蛍光体であり、
前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する、第三の蛍光体をさらに備え、

前記第三の蛍光体は、緑色光を発する、
請求項 14 に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、蛍光体および発光装置に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

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

10

【0003】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第4459941号公報

【特許文献2】特許第3837588号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本開示は、Ceを発光中心とした蛍光体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の一態様における蛍光体は、化学組成 $Ce_xY_yLa_{3-x-y}Si_6N_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $0 < x \leq 0.6$ であり、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ であり、波長600nm以上660nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有し、波長480nm以上550nm以下の範囲内に励起スペクトルの第一ピークを有する。

30

【0007】

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

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、Ceを発光中心とした蛍光体を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

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

40

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

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

【図3】図3は、4f軌道と5d軌道間の配位座標モデル図である。

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

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

50

フを示す図である。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

【図10】図10は、実施形態2に係るLED発光装置の模式的な断面図である。

【図11】図11は、実施形態3に係るLD発光装置の模式的な断面図である。

【図12】図12は、実施形態4に係るLD発光装置の模式的な断面図である。

【図13】図13は、実施形態5に係る照明装置の模式的な断面図である。

【図14】図14は、実施形態6に係る照明装置の模式的な断面図である。

【図15】図15は、実施形態7に係る車両の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(本開示の基礎となった知見)

LEDを用いた白色発光装置としては、以下の方式の装置が考えられる。

【0011】

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

【0012】

二つ目は、青色LEDと黄色蛍光体 $YAG:Ce$ と赤色蛍光体 $CASN:Eu$ とを組み合わせた白色光源である。この方式の発光装置では、白色が3色の色成分の混色であるため、色成分それぞれの光強度を調整することで任意の白色光を演出することができる。したがって、この方式の発光装置は、色成分が2色である前述の方式の発光装置と比較すると、色制御が容易である。この発光装置に用いられる黄色蛍光体 $YAG:Ce$ は、発光の量子効率が高く、また高出力の青色LEDあるいは青色LDで励起しても発光の量子効率

10

20

30

40

50

がほとんど変化しない。一方、赤色蛍光体 $\text{Ce}^{3+}:\text{Eu}^{2+}$ は、高出力光で励起すると発光の量子効率が低下するという問題があり、比較的 low power の光源にしか搭載されていない。これは、 Eu^{2+} を発光中心とした蛍光体は、 Ce^{3+} を発光中心とした蛍光体と比較して発光寿命が長いこと、高出力励起時に輝度飽和しやすいことである。そのため、従来、高出力かつ色制御が容易な白色光源を実現することができなかった。

【0013】

そこで、高出力の光放射が可能であり、色制御が容易な白色光を放射する発光装置を実現するために、本発明者らは、 Ce^{3+} を発光中心とした赤色蛍光体を得るべく、鋭意研究した。

【0014】

10

(本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1の態様に係る蛍光体は、化学組成 $\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $0 < x \leq 0.6$ であり、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ であり、波長 600 nm 以上 660 nm 以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有し、波長 480 nm 以上 550 nm 以下の範囲内に励起スペクトルの第一ピークを有する。

【0015】

本開示の第1の態様によれば、 Ce^{3+} を発光中心とした蛍光体を実現することができる。

【0016】

第2の態様において、例えば、第1の態様に係る蛍光体の前記 x および前記 y が、 $(1.5 - 0.5x) \leq y \leq (3 - x)$ を満たしてよい。

20

【0017】

第2の態様に係る蛍光体によれば、発光波長および励起波長の長波長化を実現できる。

【0018】

第3の態様において、例えば、第2の態様に係る蛍光体の前記 x および前記 y が、 $1.5 \leq y \leq (3 - x)$ を満たしてよい。

【0019】

第3の態様に係る蛍光体によれば、発光波長および励起波長のさらなる長波長化を実現できる。

【0020】

第4の態様において、例えば、第1から第3の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体では、前記結晶相が正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有してよい。

30

【0021】

第5の態様において、例えば、第1から第4の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体は、波長 350 nm 以上 480 nm 未満の範囲内に前記励起スペクトルの第二のピークを有してよい。

【0022】

第5の態様に係る蛍光体は、例えば青色 LED の 450 nm や青紫 LED の 405 nm 等の、より短波長の励起光でも発光させることができるため、励起光源の選択肢が広がる。

【0023】

第6の態様において、例えば、第1から第5の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体の前記結晶相の $1/e$ 発光寿命が、100 ns 以下であってよい。

40

【0024】

第6の態様に係る蛍光体は、輝度飽和特性に優れているので、高出力時でも量子効率が高い赤色蛍光体として有望である。

【0025】

第7の態様において、例えば、第1から第6の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体の前記結晶相が、 Ce^{3+} が $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造における $\text{La}(2a)$ サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してよい。

【0026】

第7の態様に係る蛍光体は、より長波長の励起光でも発光させることができるため、例

50

えば緑色励起光源との組み合わせに適している。

【0027】

第8の態様において、例えば、第1から第7の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体の前記結晶相が、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してよい。

【0028】

第8の態様に係る蛍光体では、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの少なくとも一部を置換しているので、結晶格子のa軸とb軸の格子定数が減少し、相対的にc軸が伸びる。このため、格子ひずみが増加し、その結果、4f-5d軌道間のエネルギー差が減少して、発光波長が長波長化され得る。

10

【0029】

第9の態様において、例えば、第8の態様に係る蛍光体の前記結晶相が、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa(4c)サイトの過半数を置換している結晶構造を有してよい。

【0030】

第9の態様に係る蛍光体では、結晶ひずみが急増し、その結果、長波長側への波長シフトが急増するので、赤色発光が可能となる。

【0031】

本開示の第10の態様に係る発光装置は、波長600nm以下の光を発する励起光源と、第1から第9の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体である第一の蛍光体と、を備える。前記第一の蛍光体は、前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する。

20

【0032】

第10の態様に係る発光装置は、第1から第9の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る蛍光体を備えているので、高出力時において従来の発光装置よりも量子効率を向上させることができる。さらに、第10の態様に係る発光装置を白色発光装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【0033】

第11の態様において、例えば、第10の態様に係る発光装置の前記励起光源が、波長480nm以上600nm以下の光を発してよい。

30

【0034】

第11の態様に係る発光装置によれば、蛍光体を効率的に励起することができる。

【0035】

第12の態様において、例えば、第10の態様に係る発光装置の前記励起光源が、波長420nm以上480nm以下の光を発してよい。

【0036】

第12の態様に係る発光装置によれば、GaN系の青色LEDや青色LDを励起光源として使用することができる。

【0037】

第13の態様において、例えば、第10から第12の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る発光装置は、前記励起光源がLEDまたはLDであってよい。

40

【0038】

第13の態様によれば、高出力の発光装置を実現できる。

【0039】

第14の態様において、例えば、第10から第13の態様の少なくともいずれか1つの態様に係る発光装置は、前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する第二の蛍光体をさらに備えてよく、前記第二の蛍光体が、波長480nm以上600nm未満の範囲内に発光スペクトルのピークを有してよい。

【0040】

第14の態様の発光装置は、発光波長が異なる少なくとも2種類の蛍光体を備えている

50

ので、発光色を制御することができる。

【0041】

第15の態様において、例えば、第14の態様に係る発光装置は、前記第二の蛍光体が黄色光を発する蛍光体であり、前記励起光源が発する光を照射され、前記光よりも長波長の蛍光を発する第三の蛍光体をさらに備えてよく、前記第三の蛍光体が緑色光を発してよい。

【0042】

第15の態様の発光装置は、黄色光を発する蛍光体と緑色光を発する蛍光体との少なくとも2種類の蛍光体を備えているので、発光色を制御することができる。

【0043】

(本開示の実施の形態)

以下、本開示の実施の形態について詳細に説明する。当然ながら、本開示はこれらの実施形態に限定されるものでなく、本開示の技術的範囲を逸脱しない範囲で適宜変更して実施することができる。

【0044】

[実施形態1]

実施形態1では、本開示の蛍光体の実施形態について説明する。以下に、本発明者らが本開示の蛍光体に到達した経緯を含め、本開示の蛍光体の実施形態について説明する。

【0045】

<希土類蛍光体の発光原理>

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

【0046】

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

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

本発明者らは、さらに、 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} および Yb^{2+} のうち Ce^{3+} に着目した。 Ce^{3+} は4f-5d遷移に関わる電子は1つであるため、5dの励起状態から4fの基底状態に落ちる際に、4fの軌道が全て空いている、すなわち遷移に関わる4f軌道の

10

20

30

40

50

状態密度が大きい。このため、本発明者らは、 Ce^{3+} は発光寿命が最も短いと考えた。一方、 Eu^{2+} は、5dに電子を励起しても4fに6つの電子が残っており、 Yb^{2+} は、5dに電子を励起しても4fに13つの電子が残っている。このため、 Eu^{2+} および Yb^{2+} は、4f軌道の状態密度が小さく、 Ce^{3+} よりも長い発光寿命を有すると予測できる。従って、 Ce^{3+} 蛍光体は希土類の中で最も発光寿命が短く、輝度飽和しにくいと考えられる。実際に、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ では1/e発光寿命が70ns程度であるのに対して、 $\text{CASN}:\text{Eu}$ では1/e発光寿命が600から800ns程度である。

【0051】

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

【0052】

<蛍光体の発光波長>

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

【0053】

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

【0054】

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

【0055】

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

【0056】

<発明者らの検討>

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

【0057】

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

【0058】

まず(1)に関して、 Ce^{3+} から最近接のアニオンまでの配位子距離が小さいと、4f軌道または5d軌道のいずれか、あるいは両方がアニオンの軌道からより大きく影響を

10

20

30

40

50

受け、大きくエネルギーシフトする。このとき4f軌道のエネルギーが増加する、あるいは5d軌道の分裂が大きくなり5d軌道の最低エネルギー準位が下がる。この効果により4f-5d間のエネルギー差が小さくなる。(2)に関しては、配位子の対称性が低いことで、配位子が存在しない方向への広がりが大きい波動関数を持つ5d軌道がより安定化される。これにより、4f-5d間のエネルギー差が小さくなる。

【0059】

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

【0060】

<Ce蛍光体の発光波長の計算について>

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

【0061】

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

【0062】

【表1】

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

【0063】

<新規組成系(La, Y)₃Si₆N₁₁:Ce蛍光体>

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

【0064】

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

【0065】

上記の計算手法により、新規組成系である(La, Y)₃Si₆N₁₁:Ce蛍光体について検討を行った。この組成系の蛍光体は、La₃Si₆N₁₁:CeのLa³⁺サイトをY³⁺で置換した組成を有している。La³⁺に比べてY³⁺のイオン半径が小さいので、(La, Y)₃Si₆N₁₁におけるCe³⁺の配位子距離は、La₃Si₆N₁₁に比べて小さくなる。これにより、発光波長が長波長化することが期待できる。Y³⁺

の置換量を変えて、Ce-N間の平均配位距離 r_{ave} 、励起波長 λ_{ex} および発光波長 λ_{em} を計算した結果を表2に示す。また、図4に、励起波長と発光波長との関係を表したグラフを示す。図5に、 Y^{3+} の置換量 x と a 軸の格子定数との関係、および Y^{3+} の置換量 x と c 軸の格子定数との関係を示す。図6に、平均配位距離 r_{ave} と励起波長 λ_{ex} との関係、および平均配位距離 r_{ave} と発光波長 λ_{em} との関係を示す。図7に、 $La_3Si_6N_{11}$ の結晶構造および La の2種類のサイトを示す。なお、図7中、 $La(2a)$ サイトを破線で、 $La(4c)$ サイトを一点鎖線で示している。図8Aから8Jに、試料番号1から10の結晶構造を示す。図9に、試料番号1から10の結晶構造から算出した粉末XRD回折パターン結果を示す。なお、表2中の※印は、その試料が比較例であることを示している。また、表2の「Y置換サイトと置換量」欄においては、Y置換サイトとY置換量とが「Y置換サイト←Y置換量」と表記されている。

【0066】

【表2】

試料番号	組成式	Y置換サイトと置換量	r_{ave} (Å)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
※1	$(La_{2.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	—	25984	470	543
※2	$(La_2Y_{0.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(2a) \leftarrow Y0.5$	25976	467	549
※3	$(La_2Y_{0.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(4c) \leftarrow Y0.5$	25913	481	568
※4	$(La_{1.5}Y_1Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(2a) \leftarrow Y0.5, La(4c) \leftarrow Y0.5$	25905	473	559
※5	$(La_{1.5}Y_1Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(4c) \leftarrow Y1$	25832	490	577
※6	$(La_1Y_{1.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(2a) \leftarrow Y0.5, La(4c) \leftarrow Y1$	25808	487	578
7	$(La_1Y_{1.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(4c) \leftarrow Y1.5$	25774	498	605
8	$(La_{0.5}Y_2Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(2a) \leftarrow Y0.5, La(4c) \leftarrow Y1.5$	25761	495	605
9	$(La_{0.5}Y_2Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(4c) \leftarrow Y2$	25707	508	633
10	$(Y_{2.5}Ce_{0.5})Si_6N_{11}$	$La(2a) \leftarrow Y0.5, La(4c) \leftarrow Y2$	25698	507	636

【0067】

表2および図4から、 Y^{3+} の置換量が増加すると発光波長が大きくなる傾向が読みとれる。また、励起ピーク波長も、発光波長の長波長化に伴い大きくなっていることがわかる。発光波長が600nm以上を示す赤色発光となる試料7から試料10の組成系においては、励起波長のピークが490nm以上の緑色領域となることがわかる。また、図5から明らかなように、 Y^{3+} の置換量が増加するほど a 軸の格子定数が減少し、 c 軸の格子定数が増加するのがわかる。また表2および図6から明らかなように、 Y^{3+} の置換量が増加するほどCe-N間の平均配位距離 r_{ave} が減少し、 r_{ave} の減少と共に、発光波長および励起波長ともに増大することがわかる。

【0068】

Eu^{2+} の発光寿命は、 Ce^{3+} の発光寿命と比較して、とても長い。発光寿命は、 Eu^{2+} Ce^{3+} それぞれの $4f-5d$ 遷移の遷移確率と相関があり、発光寿命が長いほど遷移確率が低いといえる。つまり、 Eu^{2+} の $4f-5d$ 遷移の励起確率は、 Ce^{3+} の $4f-5d$ 遷移の励起確率と比較して、とても低いといえる。しかしながら、 Eu^{2+} は $5d$ 励起準位が母体材料 ($(La, Y)_3Si_6N_{11}$) のコンダクションバンドと重な

りやすい。よって、 Eu^{2+} の4f基底準位と母体材料のコンダクションバンドとの間で効率的にエネルギーを吸収することが可能となる。この吸収エネルギーは、青色光領域のエネルギーに相当する。また Eu^{2+} は4f軌道に7つの電子があり、それぞれの電子のエネルギー準位が幅を有するため、励起波長はブロードとなる。つまり Eu^{2+} を発光中心として用いた赤色蛍光体の励起波長は、青色領域をピークとしたブロードな励起波長となる。そのため、 Eu^{2+} を発光中心として用いた赤色蛍光体を使用した光源では、励起光源には最も吸収効率の高くなる青色光が用いられている。

【0069】

一方、 Ce^{3+} を発光中心として用いた蛍光体の場合では、5d励起準位が母体材料のコンダクションバンドと重なりにくい。よって、4f基底準位と母体材料のコンダクションバンドとの間でのエネルギー吸収は期待できない。そのため、4f-5d遷移がエネルギー吸収の主体となる。

10

【0070】

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

20

【0071】

<実施形態1の蛍光体>

以上の結果から、本発明者らは、本開示の一実施形態の蛍光体として、化学組成 $\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $0 < x \leq 0.6$ であり、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ である、新規赤色蛍光体に到達した。以下に、実施形態1の蛍光体について、より詳しく説明する。

【0072】

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

30

【0073】

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

【0074】

40

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

【0075】

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

50

てもよく、波長508nm下の励起スペクトルピークを有してもよい。

【0076】

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

【0077】

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

【0078】

また、実施形態1の蛍光体における母体材料の結晶が正方晶（テトラゴナル）であってもよい。換言すると、実施形態1の蛍光体における化学組成 $\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ を有する結晶相が、正方晶（テトラゴナル）の結晶構造を有してもよい。また、当該結晶相は、一般式 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ で表される結晶と、ほとんど同じ結晶構造を有してもよい。

【0079】

実施形態1の蛍光体の結晶相は、Ceが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（2a）サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してもよい。また実施形態1の蛍光体の結晶相は、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（4c）サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有してもよく、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（4c）サイトの過半数を置換している結晶構造を有してもよい。

【0080】

$\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLaの配位状態には、図7に示すように、La（2a）サイトと、La（4c）サイトとの2種類が存在する。La（2a）サイトは対称性が高く、La（4c）サイトは対称性が低い。例えば、対称性が高いLa（2a）サイトのLaがイオン半径の大きいCeで置換された場合、第一原理計算から求めた生成エンタルピーが約48meV程度低く、熱力学的に安定である。この観点から、実施形態1の蛍光体の結晶相は、Ceが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（2a）サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有することが望ましい。また、例えば、対称性が低いLa（4c）サイトのLaがYで置換された場合、格子ひずみが大きいためCeの5d軌道の分裂が大きくなる。よって、4f-5d軌道間のエネルギー差が減少するため、励起波長および発光波長を長波長側へシフトさせることができる。この観点から、実施形態1の蛍光体の結晶相は、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（4c）サイトの少なくとも一部を置換している結晶構造を有することが望ましい。さらに、Yが $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ の結晶構造におけるLa（4c）サイトの過半数を置換している結晶構造を有することがより望ましい。

【0081】

＜蛍光体の製造方法＞

以下、実施形態1の蛍光体の製造方法について説明する。

【0082】

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

【0083】

例えば、 $Ce_x Y_y La_{3-x-y} Si_6 N_{11}$ ($0 < x \leq 0.6$ 、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$) で表される化学組成比となるように、Ce化合物、La化合物、Si化合物およびY化合物を用意してもよい。ここで、Si化合物に代えてSi単体を用意してもよい。具体的な原料としては、例えば、 CeF_3 粉末、 LaN 粉末、 $Si_3 N_4$ 粉末および、YN粉末を用いてもよい。ここで、 CeF_3 粉末に代えてCeN粉末を用いてもよい。また、 $Si_3 N_4$ 粉末に代えてSi単体の粉末を用いてもよい。また、 LaN 粉末は、理論値よりも24%程度過剰に用意してもよい。 LaN は焼成時に分解しやすいため、原料配合時に過剰に仕込むことで、副生成物である $LaSi_3 N_5$ 結晶の生成を抑制できる。

【0084】

10

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

【0085】

20

< 蛍光体を用いた発光装置 >

実施形態1の蛍光体は、発光装置に利用されうる。本実施形態における発光装置は、励起光源と、第一の蛍光体と、を少なくとも備える。励起光源は、波長600nm以下の光を発する。第一の蛍光体は、励起光源が発する光を照射され、励起光源が発する光よりも長波長の蛍光を発する。第一の蛍光体は、例えば、実施形態1で説明した何れかの蛍光体である。以上の構成によれば、高出力時においても量子効率の高い発光装置を構成することができる。

【0086】

また、励起光源が発する光は、波長480nm以上600nm以下であってもよい。実施形態1の蛍光体は、典型的には、波長480nm以上550nm以下の範囲内に励起スペクトルのピークを有するため、上記波長範囲の光を発する励起光源を用いることにより、効率的に励起することができる。また、励起光源が発する光は、波長200nm以上480nm以下の光を含んでいてもよいし、波長420nm以上480nm以下の光を含んでいてもよい。実施形態1の蛍光体は、波長480nm以下においても励起光を吸収し得る。また、波長200nm以下の光は、空気による吸収で減衰するため、波長200nm以上の光を発する励起光源が望ましい。なお、上記の励起光源としては、例えば、LEDまたはLDが挙げられる。

30

【0087】

また、本実施形態における発光装置は、波長500nm以上600nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有する第二の蛍光体をさらに含んでもよい。すなわち、発光装置は、第一の蛍光体と第二の蛍光体の組合せを含んでよい。第二の蛍光体は、励起光源が発する光を照射されることで、励起光源が発する光よりも長波長の蛍光を発する。第二の蛍光体としては、化学組成 $Y_3 Al_5 O_{12} : Ce$ (YAG:Ce)の結晶相を含有する蛍光体や、化学組成 $La_3 Si_6 N_{11} : Ce$ (LSN:Ce)を有する結晶相を含有する蛍光体などを用いてもよい。

40

【0088】

また、第二の蛍光体は、例えば、黄色光を発する蛍光体であってもよい。発光装置は、さらに、緑色光を発する第三の蛍光体を含んでもよい。すなわち、発光装置は、第一の蛍光体と、黄色光を発する第二の蛍光体と、緑色光を発する第三の蛍光体との組合せを含んでよい。第三の蛍光体は、励起光源が発する光を照射されることで、励起光源が発する光

50

よりも長波長の蛍光を発する。第三の蛍光体としては、化学組成 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{LuAG}:\text{Ce}$) の結晶相を含有する蛍光体や、化学組成 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{N}_2:\text{Ce}$ ($\text{YAGG}:\text{Ce}$) を有する結晶相を含有する蛍光体などを用いてもよい。なお、第二の蛍光体および／または第三の蛍光体が発する光を利用して、実施形態1の蛍光体を励起してもよい。なお、緑色光とは、CIE色度座標値において、 $(0.1 \leq x \leq 0.4, 0.5 \leq y \leq 0.8)$ の範囲に位置する光をいう。また、黄色光とは、CIE色度座標値において、 $(0.4 \leq x \leq 0.6, 0.4 \leq y \leq 0.6)$ の範囲に位置する光をいう。

【0089】

実施形態1の蛍光体を含む発光装置における、励起光源および第二、第三の蛍光体は、発光装置の用途に応じて、上述の範囲内で自由に選択することができる。したがって、実施形態1の蛍光体を含む発光装置は、赤色発光装置のみならず、白色発光装置などとしても有用である。具体的には、青色光を発する励起光源と、黄色光を発する蛍光体と、本実施形態の赤色蛍光体と、を組み合わせることで、演色性の高い高出力の発光装置や電球色に発光する高出力の発光装置を実現できる。

【0090】

[実施形態2]

実施形態2では、本開示の発光装置の一例として、発光素子としてのLEDチップを光源とするLED発光装置について説明する。図10は、実施形態2のLED発光装置の一実施形態を示す模式的な断面図である。図10に示すように、LED発光装置10は、蛍光体11と、LEDチップ15と、LED封止体24と、を備える。また、LED発光装置10は支持体23を備えてもよい。支持体23は、LEDチップ15を支持する。本実施形態では、LED発光装置10は、面実装が可能な構造を備えているため、支持体23は基板である。

【0091】

本実施形態は高輝度LED発光装置に用いることができる。例えば、LEDチップ15で発生した熱を効率的に外部へ放熱することができるよう、支持体23は高い熱伝導率を有している。例えば、アルミナや窒化アルミニウムなどからなるセラミック基板を支持体23として用いることができる。

【0092】

LEDチップ15には、例えば、紫外から黄色領域で発光するものが用いられ、波長200nm以上600nm以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有するものが用いられる。LEDチップ15として、具体的には、黄色LEDチップ、緑色LEDチップ、青色LEDチップ、青紫色LEDチップ、近紫外LEDチップ、紫外LEDチップ等が用いられる。LEDチップ15は、支持体23上において、出射面15aが支持体23と接する面とならないように、半田27などによって支持体23に固定されている。また、LEDチップ15はボンディングワイヤ21によって支持体23に設けられた電極22に電氣的に接続されている。LEDチップ15は、LED封止体24で覆われている。

【0093】

LED封止体24には、例えばシリコン樹脂が使用されている。蛍光体11が、LED封止体24中に分散している。シリコン樹脂には、半導体発光素子の封止樹脂として用いられる種々の化学式で規定される構造のシリコン樹脂を用いることができる。シリコン樹脂は、例えば、耐変色性が高いジメチルシリコンを含んでいる。また、耐熱性の高いメチルフェニルシリコン等もシリコン樹脂として用いることができる。シリコン樹脂は1種類の化学式で規定されるシロキサン結合による主骨格を持つ単独重合体であってもよい。また、2種類以上の化学式で規定されるシロキサン結合を有する構造単位を含む共重合体や2種類以上のシリコンポリマーのアロイであってもよい。

【0094】

本実施形態では、LED封止体24中のシリコン樹脂は硬化後の状態にある。したがって、LED封止体24も硬化した状態にある。以下において説明するように、LED封

10

20

30

40

50

止体24は、未硬化のシリコン樹脂を用いて作製することができる。シリコン樹脂は、主剤および硬化剤を混合することにより硬化が促進される2液型であることが一般的である。しかし、熱硬化型、あるいは、光などのエネルギーを照射することによって硬化するエネルギー硬化型のシリコン樹脂を用いることもできる。なお、LED封止体24には、シリコン樹脂以外のものを使用してもよい。例えば、ガラス、エポキシ樹脂、ZnOで構成される無機材料等を用いてもよい。また、蛍光体11は、LED封止体24中に分散させずに、LED封止体24上に蛍光体板の形態で配置してもよい。

【0095】

上述した例では、LEDチップはワイヤボンディングされていたが、本実施形態で用いられるLEDチップは他の構成であってもよい。すなわち、本実施形態で用いられるLEDチップは、フェイスアップで実装されるものであっても、フリップチップで実装されるものであってもよい。また本実施形態で用いられるLEDチップは、一般的な極性面（c面）の成長面を有する窒化物半導体から形成される発光層を備えるものであってもよい。

【0096】

＜蛍光体の概要＞

蛍光体11は、LEDチップ15から出射される近紫外から黄色領域の光（例えば、近紫外光）のうち、一部の波長成分、あるいは、すべての波長成分を吸収し、蛍光を発する。吸収する光の波長および蛍光の波長は、蛍光体11に含まれる蛍光材料の種類によって決まる。蛍光体11は、光の混色により白色光が作り出されるように、複数の異なる色の蛍光体を含む混合蛍光体であってもよい。蛍光体11は、緑色蛍光体および赤色蛍光体の混合蛍光体であってもよい。赤色蛍光体としては、実施形態1の蛍光体を用いられる。

【0097】

緑色蛍光体としては、例えば、 $M^{11}_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$ （ $M^{11}=Ba, Sr$ および Ca から選ばれる少なくとも1種）、 $SrSi_5AlO_2N_7:Eu^{2+}$ 、 $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 、 $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 $BaZrSi_3O_9:Eu^{2+}$ 、 $M^{11}_2SiO_4:Eu^{2+}$ （ $M^{11}=Ba, Sr$ および Ca から選ばれる少なくとも1種）、 $BaSi_3O_4N_2:Eu^{2+}$ 、 $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $Ca_3SiO_4Cl_2:Eu^{2+}$ 、 $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$ などの蛍光体を用いることができる。

【0098】

別の態様として、蛍光体11は、黄色蛍光体および赤色蛍光体の混合蛍光体であってもよい。赤色蛍光体としては、実施形態1の蛍光体を用いられる。黄色蛍光体としては、例えば、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $CaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr)Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $CaSc_2O_4:Ce^{3+}$ 、 $\alpha-SiAlON:Eu^{2+}$ 、 $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$ などの蛍光体を用いることができる。

【0099】

また、蛍光体11の粒子径は、例えば、それぞれ1 μm 以上80 μm 以下である。本明細書において、粒子径とは、顕微鏡法による円相当径で表したものをいう。

【0100】

蛍光体11は、例えば、封止体100重量部に対して、3重量部以上70重量部以下の割合でLED封止体24に含まれている。蛍光体11の含有量が3重量部よりも少ない場合、十分な強度の蛍光が得られないため、所望の波長の光を発光するLED発光装置10を実現できなくなる場合がある。蛍光体11に用いる各色に発光する蛍光体の重量比は、所望する白色光の色調と、それぞれの蛍光体の発光強度に応じて適宜決定することができる。なお、蛍光体11を、実施形態1の赤色蛍光体のみにすることによって、あるいは、他の色の蛍光体と組み合わせることによって、LED発光装置を、白色以外の色を発するLED発光装置として構成することもできる。

【0101】

実施形態1の赤色蛍光体以外の上記の蛍光体は、公知方法に従って製造することができ

10

20

30

40

50

る。具体的には、酸化物蛍光体を作製する場合、原料としては、水酸化物、蓚酸塩、硝酸塩など、焼成により酸化物になる化合物、または、酸化物を用いることができる。ここで、反応を促進するために、フッ化物（例えば、フッ化カルシウム等）や塩化物（例えば、塩化カルシウム等）を少量添加することができる。蛍光体の製造は、上記の原料を混合し、焼成して行う。

【0102】

原料の混合方法としては、溶媒中での湿式混合でも、乾燥粉体の乾式混合でもよい。工業的に通常用いられるボールミル、媒体攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ジェットミル、V型混合機、攪拌機等を用いることができる。蛍光体原料の焼成は、大気中または還元性雰囲気下において、1100～1700℃の温度範囲で1～50時間程度行う。焼成に用いる炉は、工業的に通常用いられる炉を用いることができる。例えば、プッシャー炉等の連続式またはバッチ式の電気炉やガス炉、または、プラズマ焼結（SPS）や熱間静水圧加圧焼結（HIP）等の加圧焼成炉を用いることができる。得られた蛍光体粉末を、ボールミルやジェットミルなどを用いて再度粉砕し、さらに必要に応じて洗浄または分級することにより、蛍光体粉末の粒度分布や流動性を調整することができる。

10

【0103】

〔実施形態3〕

実施形態3では、本開示の発光装置の一例として、発光素子としてのLDを光源とするLD発光装置について説明する。図11は、実施形態3に係るLD発光装置60の概略構成を示している。LD発光装置60は、LD素子58と、波長変換部材61と、を備える。波長変換部材61は、蛍光体を含む。蛍光体は、LD素子58からの出射光を、より長波長の光に波長変換する。

20

【0104】

LD素子58は、LEDよりも高い光パワー密度の光を出射することができる。よって、LD素子58の使用により高出力のLD発光装置60を構成することができる。LD素子58から蛍光体に照射される光パワー密度は、LD発光装置60の高出力化の観点から、例えば、0.5W/mm²以上である。また、蛍光体に照射される光パワー密度は、2W/mm²以上であってもよく、3W/mm²以上であってもよく、10W/mm²以上であってもよい。一方で、蛍光体に照射される光パワー密度が高すぎると、蛍光体からの発熱量が増大して、LD発光装置60に悪影響を及ぼすおそれがある。よって、蛍光体に照射される光パワー密度は、150W/mm²以下であってもよく、100W/mm²以下であってもよく、50W/mm²以下であってもよく、20W/mm²以下であってもよい。

30

【0105】

LD素子58には、蛍光体を励起可能な波長の光を出射するものを特に制限なく使用することができる。例えば、青紫光を出射するLD素子、青色光を出射するLD素子、緑色光を出射するLD素子、黄色光を出射するLD素子等を使用することができる。本実施形態では、LD素子58が、青色光を出射する場合について説明する。本明細書において、青色光とは、ピーク波長が420nm以上480nm未満の光をいう。一般に、青色光を出射するLD素子58は、紫外光を出射するLD素子よりも発光効率が高く、発光ピーク波長が445nmの場合には、最も発光効率が高くなる。LD素子58の発光ピーク波長は、425nm以上であってもよく、430nm以上であってもよい。一方で、LD素子58の発光ピーク波長は、475nm以下であってもよく、470nm以下であってもよい。

40

【0106】

LD素子58は、1つのLDから構成されたものであってもよく、複数のLDを光学的に結合させたものであってもよい。LD素子58は、例えば、非極性面または半極性面である成長面を有する窒化物半導体から形成される発光層を備えてもよい。

【0107】

波長変換部材61の蛍光体は、実施形態1の赤色蛍光体を含む。波長変換部材61は、

50

発光装置の所望の発光色に応じて、実施形態1の赤色蛍光体以外の蛍光体をさらに含んでもよい。例えば、波長変換部材61が、黄色蛍光体および緑色蛍光体をさらに含む場合には、LD発光装置60を白色発光装置として構成することができる。黄色蛍光体および緑色蛍光体としては、実施形態2で例示したものを使用することができる。波長変換部材61は、複数種の蛍光体が混合された一層の波長変換層であってもよく、単一種あるいは複数種の蛍光体を含む波長変換層が少なくとも2層以上積層されたものであってもよい。本実施形態では、特に、赤色蛍光体12で構成される第1の蛍光体層62と、黄色蛍光体13で構成される第2の蛍光体層63とを積層した構成を有する波長変換部材61が用いられる場合について説明する。

【0108】

10

第1の蛍光体層62、第2の蛍光体層63は、それぞれ、バインダー68、69を用いて構成されている。バインダー68、69は、例えば、樹脂、ガラスまたは透明結晶などの媒体である。バインダー68、69は、同じ材質であってもよく、異なる材質であってもよい。なお、各蛍光体層は、蛍光体粒子のみで構成されていてもよい。

【0109】

波長変換部材61とLD素子58との間には、LD素子58の光を第2の蛍光体層63に導く入射光学系59が設けられていてもよい。入射光学系59は、例えば、レンズ、ミラー、または光ファイバーなどを備えている。

【0110】

次に、LD発光装置60の動作について説明する。LD素子58から出射された青色光は、入射光学系59を通り、波長変換部材61の第2の蛍光体層63に入射する。この入射光により、第2の蛍光体層63の複数の黄色蛍光体13が励起されて黄色光を出射する。また、第2の蛍光体層63で吸収されずに透過したLD素子58から出射された青色光は、第1の蛍光体層62に入射する。この入射により、第1の蛍光体層62の複数の赤色蛍光体12が励起され赤色光を出射する。また、第2の蛍光体層63から放射された黄色光が、第1の蛍光体層62に入射する。この入射光の一部により、第1の蛍光体層62の複数の赤色蛍光体12が励起され赤色光を出射してもよい。また、第1の蛍光体層62でも第2の蛍光体層63でも吸収されずに透過したLD素子58から出射された青色光は、外部へと放射される。これらの赤色光、黄色光、および青色光が混合して、白色光となる。

20

30

【0111】

なお、各蛍光体層の厚みは、LD素子58から出射された青色光が第1の蛍光体層62を透過しないように調整してもよい。また、第2の蛍光体層63から放射された黄色光が、第1の蛍光体層62を透過しないように調整してもよい。この場合には、外部へ赤色光のみが放射される。別の態様として、第2の蛍光体層63で用いている黄色蛍光体13に代えて、実施形態2で説明した緑色蛍光体を用いてもよい。

【0112】

[実施形態4]

実施形態4では、本開示の発光装置の一例として、発光素子としてのLDを光源とするLD発光装置について説明する。図12は、実施形態4に係るLD発光装置80の概略構成を示している。実施形態3と同一の部材については、同一の符号を付してその説明を省略する。LD発光装置80は、LD素子58と、波長変換部材81と、を備える。

40

【0113】

波長変換部材81は、蛍光体を含む。蛍光体は、LD素子58からの出射光を、より長波長の光に波長変換する。波長変換部材81の蛍光体は、赤色蛍光体12と、黄色蛍光体13および緑色蛍光体14からなる群より選ばれる少なくとも1種とが混合された波長変換層を有する。赤色蛍光体12としては、実施形態1の蛍光体が用いられる。黄色蛍光体および緑色蛍光体としては、実施形態2で例示したものを使用することができる。本実施形態では、特に、波長変換部材81が、赤色蛍光体12、黄色蛍光体13、および緑色蛍光体14の3種を混合して形成した蛍光体層である場合を説明する。3種の蛍光体の混合

50

比率は、所望の白色光の色調や、各蛍光体の発光強度などに応じて、適宜調整することが可能である。

【0114】

波長変換部材81である蛍光体層は、バインダー68を用いて構成されている。バインダー68は、例えば、樹脂、ガラス、または透明結晶などの媒体である。バインダー68は、単一の材質であってもよく、場所により異なる材質であってもよい。なお、蛍光体層は、蛍光体粒子のみで構成されていてもよい。

【0115】

LD素子58から出射された青色光は、入射光学系59を通り、波長変換部材81中の赤色蛍光体12、黄色蛍光体13、および緑色蛍光体14により、それぞれ赤色光、黄色光、緑色光に変換される。蛍光体で吸収されなかったLD素子58から出射された青色光と、赤色蛍光体12、黄色蛍光体13および緑色蛍光体14によりそれぞれ変換された赤色光、黄色光、緑色光とを混合して、白色光となる。なお、赤色蛍光体12は、緑色蛍光体14により出射された緑色光の一部の入射により励起されて、赤色光を出射する。

【0116】

上述のように、実施形態2～4の発光装置によれば、実施形態1の赤色蛍光体を用いるため、高出力時において従来よりも量子効率を向上させることができる。さらに、白色発光装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【0117】

[実施形態5]

実施形態5では、本開示の照明装置の一例について説明する。図13は、実施形態5に係る照明装置120の概略構成を示している。照明装置120は、光源121と、光源121が発する光を前方に導く出射光学系122と、を備える。光源からの発光色を調整するために、光源からの光を吸収または反射する波長カットフィルター123を設けてもよい。光源121は、実施形態1の赤色蛍光体を含む。また、光源121は、実施形態2～4の発光装置10、60または80であってもよい。出射光学系122は、例えば、リフレクタであってもよい。出射光学系122は、例えば、A1またはAgなどの金属膜、または、表面に保護膜が形成されたA1膜を有してもよい。

【0118】

実施形態5の照明装置によれば、実施形態1の赤色蛍光体を用いるため、高出力時において従来の照明装置よりも量子効率を向上させることができる。さらに、白色照明装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【0119】

[実施形態6]

実施形態6では、本開示の照明装置の一例として、光ファイバーを用いた照明装置について説明する。図14は、実施形態6に係る照明装置130の概略構成を示している。照明装置130は、LD素子58と、入射光学系59と、光ファイバー132と、波長変換部材131と、出射光学系122と、を備える。

【0120】

LD素子58が発する光は、入射光学系59を通り、光ファイバー132へと導かれる。光ファイバー132は、その光を出射部へと導く。出射部は、例えば、波長変換部材131と、出射光学系122と、を備える。波長変換部材131は、実施形態1の赤色蛍光体を含む。また、波長変換部材131は、実施形態3～4の波長変換部材61または81であってもよい。なお、波長変換部材131は、図14のように光ファイバー132よりも出射側に位置してもよいが、光ファイバー132よりも入射側（例えば、LD素子58と入射光学系59との間、または、入射光学系59と光ファイバー132との間）に位置してもよい。

【0121】

実施形態6の照明装置によれば、光ファイバーを用いることで、光の照射方向を簡便に変更することができる。

10

20

30

40

50

【0122】

また、実施形態1の赤色蛍光体を用いるため、高出力時において従来の照明装置よりも量子効率を向上させることができる。さらに、白色照明装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【0123】

〔実施形態7〕

実施形態7では、本開示の照明装置の応用例として、照明装置を備えた車両について説明する。図15は、実施形態7に係る車両140の概略構成を示している。車両140は、実施形態5の照明装置120である車両用ヘッドランプと、電力供給源141と、を備える。また、車両140は、エンジン等の駆動源によって回転駆動され、電力を発生する発電機142を有してもよい。発電機142が生成した電力は、電力供給源141に蓄えられてもよい。電力供給源141は、充放電が可能な2次電池であってもよい。照明装置120は、電力供給源141からの電力によって点灯する。車両140は、例えば、自動車、2輪車、または特殊車両である。また、車両140は、エンジン車、電気車、またはハイブリッド車であってもよい。

10

【0124】

実施形態7の車両によれば、実施形態1の赤色蛍光体を含む車両用ヘッドランプを用いるため、高出力時において従来よりも前方を明るく照らすことができる。さらに、白色照明装置として構成した場合には、高い演色性および色再現性を実現できる。

【産業上の利用可能性】

20

【0125】

本開示の蛍光体は、発光装置などとして有用である。本開示の蛍光体は、例えば、シーリングライト等の一般照明装置、スポットライト、スタジアム用照明、スタジオ用照明等の特殊照明装置、ヘッドランプ等の車両用照明装置、プロジェクター、ヘッドアップディスプレイ等の投影装置、内視鏡用ライト、デジタルカメラ、携帯電話機、スマートフォンなどの撮像装置、パーソナルコンピュータ（PC）用モニター、ノート型パーソナルコンピュータ、テレビ、携帯情報端末（PDX）、スマートフォン、タブレットPC、携帯電話などの液晶ディスプレイ装置等における光源として用いることができる。

【符号の説明】

【0126】

30

- 10 LED発光装置
- 11 蛍光体
- 12 赤色蛍光体
- 13 黄色蛍光体
- 14 緑色蛍光体
- 15 LEDチップ
- 21 ボンディングワイヤ
- 22 電極
- 23 支持体
- 24 LED封止体
- 27 半田
- 58 LD素子
- 59 入射光学系
- 60 LD発光装置
- 61 波長変換部材
- 62 第1の蛍光体層
- 63 第2の蛍光体層
- 68 バインダー
- 69 バインダー
- 80 LD発光装置

40

50

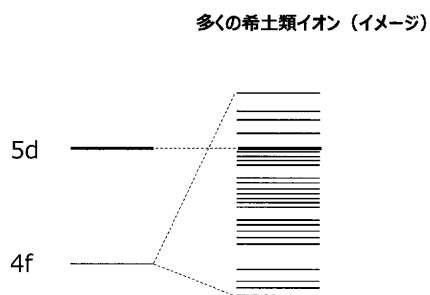
- 8 1 波長変換部材
- 1 2 0 照明装置
- 1 2 1 光源
- 1 2 2 出射光学系
- 1 2 3 波長カットフィルター
- 1 3 0 照明装置
- 1 3 1 波長変換部材
- 1 3 2 光ファイバー
- 1 4 0 車両
- 1 4 1 電力供給源
- 1 4 2 発電機

10

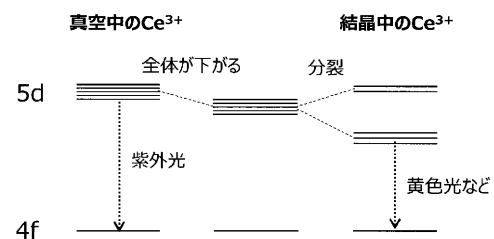
【要約】

本開示の一態様に係る蛍光体は、化学組成 $\text{Ce}_x\text{Y}_y\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ を有する結晶相を含有し、 $0 < x \leq 0.5$ であり、 $(1.5 - x) \leq y \leq (3 - x)$ であり、波長 600 nm 以上 660 nm 以下の範囲内に発光スペクトルのピークを有し、波長 480 nm 以上 600 nm 以下の範囲内に励起スペクトルの第一のピークを有する。

【図 1 A】

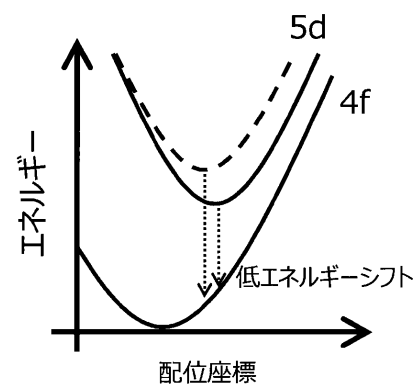
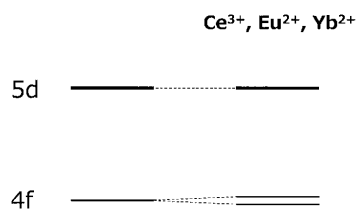


【図 2】

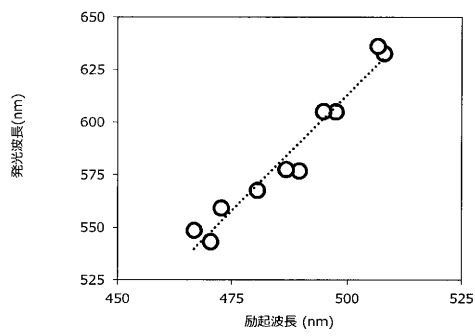


【図 3】

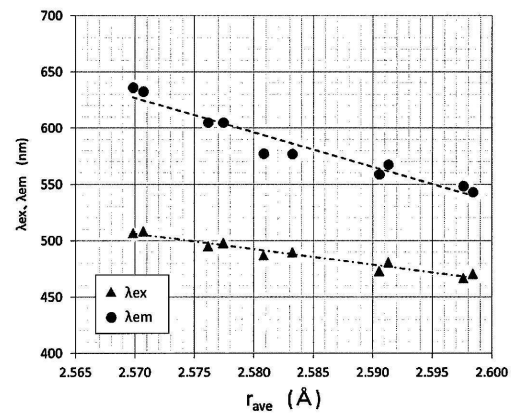
【図 1 B】



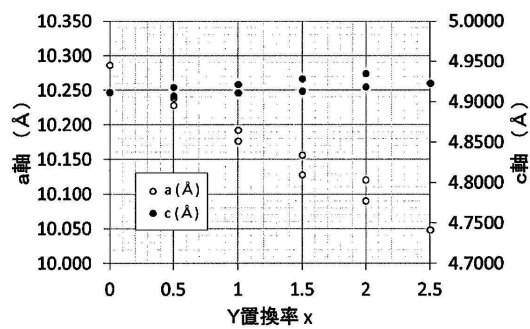
【図 4】



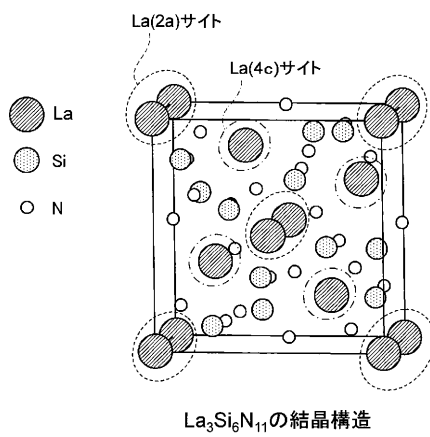
【図 6】



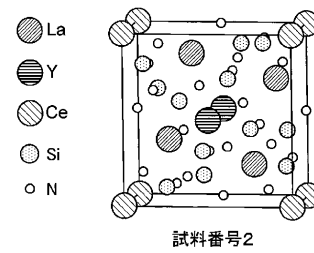
【図 5】



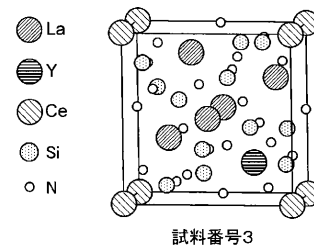
【図 7】



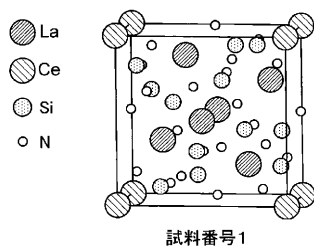
【図 8 B】



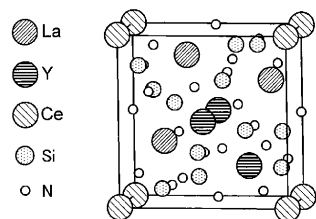
【図 8 C】



【図 8 A】

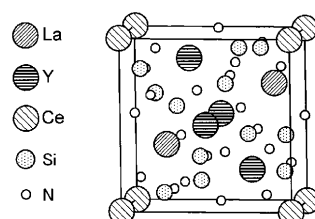


【図 8 D】



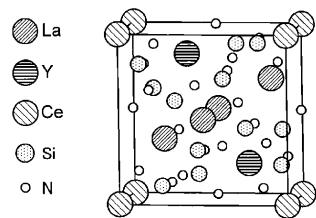
試料番号4

【図 8 F】



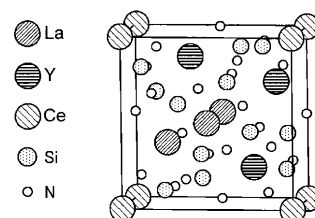
試料番号6

【図 8 E】



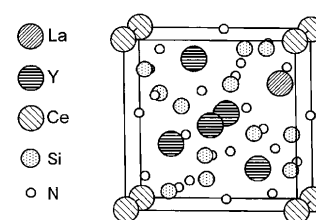
試料番号5

【図 8 G】



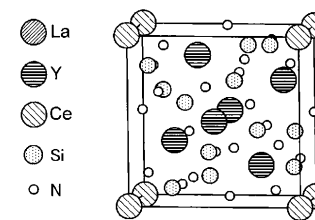
試料番号7

【図 8 H】



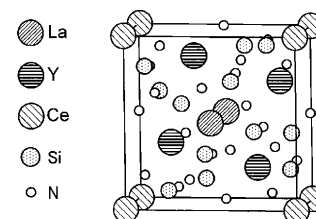
試料番号8

【図 8 J】



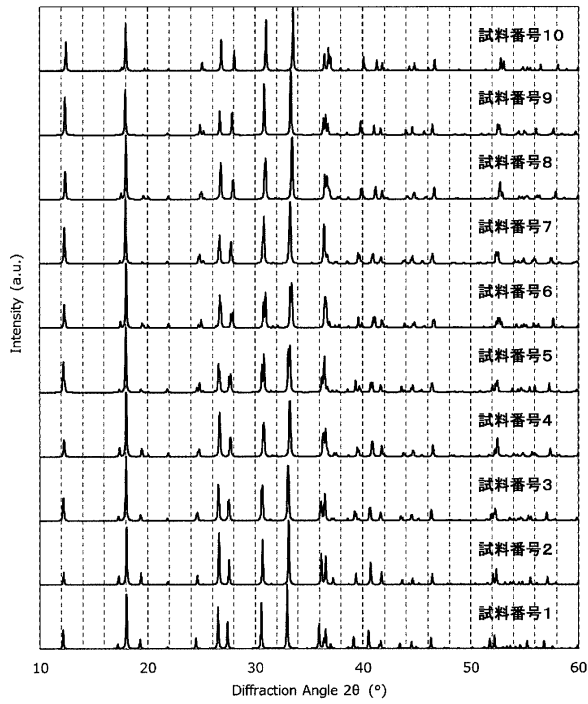
試料番号10

【図 8 I】

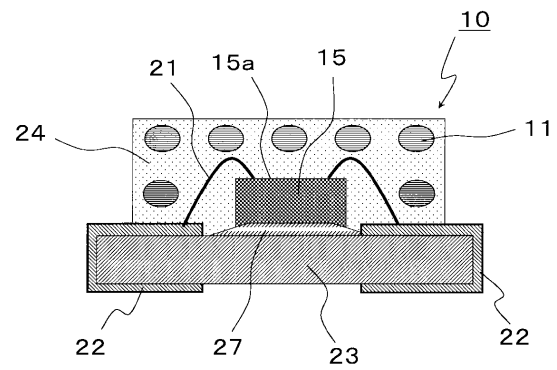


試料番号9

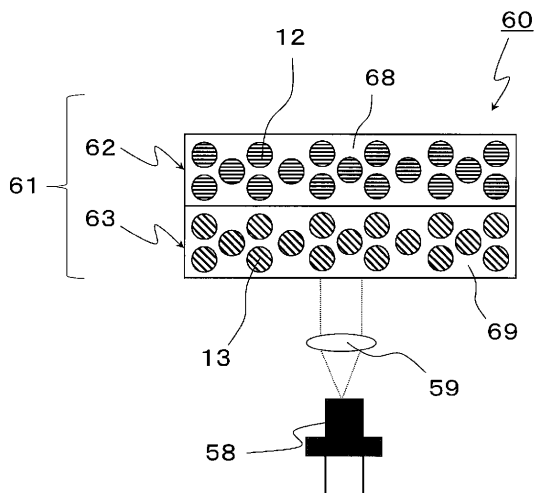
【図 9】



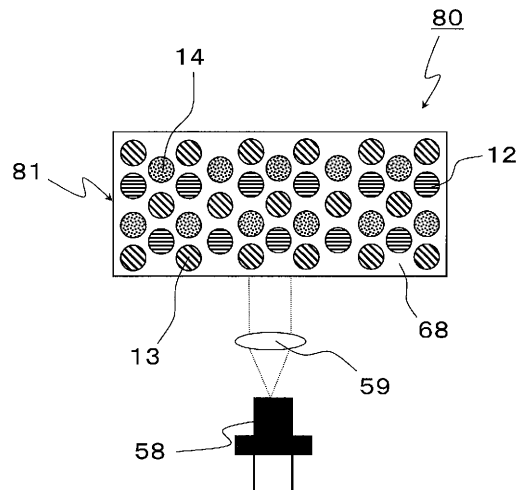
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 稲田 安寿
大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

審査官 林 建二

(56)参考文献 特開2008-285659 (JP, A)
特開2010-84151 (JP, A)
特開2016-28124 (JP, A)
特開2014-224230 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/00-11/89
CAplus/REGISTRY (STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)