

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101335322 B

(45) 授权公告日 2010. 12. 08

(21) 申请号 200810146096. 7

(22) 申请日 2002. 09. 03

(30) 优先权数据

2001-265540 2001. 09. 03 JP

2001-381369 2001. 12. 14 JP

2001-381370 2001. 12. 14 JP

2001-381368 2001. 12. 14 JP

(62) 分案原申请数据

02802992. 5 2002. 09. 03

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 前田俊秀 大盐祥三 岩间克昭

北原博实 池田忠昭 龟井英德

花田康行 坂上惠

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 汪惠民

(51) Int. Cl.

H01L 33/00 (2006. 01)

C09K 11/77 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000349346 A, 2000. 12. 15, 全文.

JP 60177028 A, 1985. 09. 11, 全文.

JP 2001196639 A, 2001. 07. 19, 全文.

JP 11233831 A, 1999. 08. 27, 全文.

审查员 王毅冰

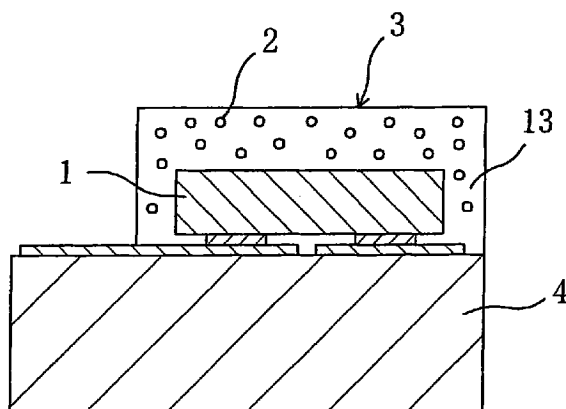
权利要求书 2 页 说明书 51 页 附图 49 页

(54) 发明名称

荧光体层、半导体发光装置及半导体发光元件的制造方法

(57) 摘要

一种荧光体层、半导体发光装置及其制造方法,所述荧光体层,包括荧光体粒子、超微粒子和透光性树脂,其中:所述荧光体粒子被分散在所述荧光体层中,所述超微粒子的一次粒子的平均直径在 3nm 以上且 50nm 以下的范围内。据此,使组合了发光元件与所述荧光体层而得到的半导体发光装置的颜色不均匀较少。



1. 一种荧光体层,包括荧光体粒子、超微粒子和透光性树脂,其中:
所述荧光体粒子被分散在所述荧光体层中,所述超微粒子的一次粒子的平均直径在 3nm 以上且 50nm 以下的范围内。
2. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述荧光体粒子的中心粒径在 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。
3. 根据权利要求第 2 项所述的荧光体层,其中:
所述荧光体粒子的中心粒径在 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。
4. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述荧光体层的实质厚度在 $50\mu\text{m}$ 以上且 $1000\mu\text{m}$ 以下。
5. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述荧光体粒子的真比重在 3.0 以上且 4.65 以下。
6. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述透光性树脂选自环氧树脂、尿素树脂、硅树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂。
7. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述超微粒子的材料为二氧化硅或氧化铝。
8. 根据权利要求第 1 项所述的荧光体层,其中:
所述超微粒子为搅溶性赋予剂。
9. 一种组合了权利要求 1 所述的荧光体层与发光元件而得到的半导体发光装置,其中:
所述荧光体层设在从所述发光元件的至少主光取出面发出的光通过的位置,所述荧光体粒子吸收所述发光元件放出的光而释放出荧光,所述发光元件放出的光通过所述荧光体层,使所述发光元件放出的光与所述荧光的颜色相加的光从发光面释放出。
10. 根据权利要求第 9 项所述的半导体发光装置,其中:
所述发光元件在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值。
11. 根据权利要求第 9 或 10 项所述的半导体发光装置,其中:
所述荧光体粒子释放出在 550 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光。
12. 根据权利要求第 9 项所述的半导体发光装置,其中:
具有多个所述发光元件,
所述荧光体层单独地覆盖各所述发光元件的主光取出面,
所述荧光体层的上面是平坦的面,
所述发光面相对于所述发光元件的主光取出面平行,
位于所述发光元件的主光取出面上的所述荧光体层的实质厚度为 $50\mu\text{m}$ 以上。
13. 根据权利要求第 12 项所述的半导体发光装置,其中:
多个所述发光元件是在主面上具有阳极及阴极的多个发光二极管,所述主光取出面为以所述主面为下朝向上方的面。
14. 根据权利要求第 13 项所述的半导体发光装置,其中:
所述多个发光二极管通过倒装连接方法固定在一个基板上。
15. 一种半导体发光元件的制造方法,该半导体发光元件具有荧光体层与发光元件,所

述荧光体层包括吸收所述发光元件放出的光而释放出荧光的荧光体粒子,其中,这种半导体发光元件的制造方法包括:

在具有透光性的树脂和所述荧光体粒子的荧光体糊剂中还包含一次粒子的平均直径在 3nm 以上且 50nm 以下的范围内的所述超微粒子的工序,和

将所述荧光体糊剂涂敷在所述发光元件上并使该荧光体糊剂固化,使所述荧光体层设在从所述发光元件的至少主光取出面发出的光通过的位置的工序,

所述荧光体层具有所述荧光体粒子分散开的结构。

16. 根据权利要求第 15 项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

作为将所述荧光体糊剂涂敷在所述发光元件上的方法,采用光刻法、网版印刷法、转印法中的一种。

17. 根据权利要求第 15 项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

作为将所述荧光体糊剂涂敷在所述发光元件上的方法,采用将所述荧光体糊剂流入模子中的方法。

18. 根据权利要求第 16 项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

作为将所述荧光体糊剂涂敷在所述发光元件上的方法,采用网版印刷法,并且将所述发光元件以倒装的状态搭载在基板上。

19. 根据权利要求第 15-18 项中任一项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

具有多个所述发光元件,

所述荧光体层单独地覆盖各所述发光元件的主光取出面,

所述荧光体层的上面是平坦的面,

所述发光面相对于所述发光元件的主光取出面平行,

位于所述发光元件的主光取出面上的所述荧光体层的实质厚度为 50 μm 以上且 1000 μm 以下。

20. 根据权利要求第 15-18 项中任一项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

透光性的树脂是硅树脂。

21. 根据权利要求第 19 项所述的半导体发光元件的制造方法,其中:

透光性的树脂是硅树脂。

荧光体层、半导体发光装置及半导体发光元件的制造方法

[0001] 本申请是分案申请,其母案申请的申请号:028029925,申请日:2002.9.3,发明名称:半导体发光元件、发光装置及半导体发光元件的制造方法

[0002] 技术领域

[0003] 本发明涉及一种组合蓝色发光二极管(以下称为蓝色 LED)与黄色荧光体以释放出白色光的半导体发光元件、使用半导体发光元件的发光装置及半导体发光元件的制造方法。

[0004] 背景技术

[0005] 到目前为止,组合蓝色 LED(严格地说,是蓝色 LED 芯片)及荧光体层而成的半导体发光元件已为人所周知,其中,该蓝色 LED,在波长 400nm 以上且 530nm 以下的蓝色的波长区域中具有主发光峰值,而该荧光体层含有无机荧光体(以下,简称为“荧光体”),该无机荧光体吸收该蓝色 LED 所释放出的蓝色光之后,再释放出在从绿色至黄色的可见波长范围内(大致从 530nm 至 580nm 的范围)具有发光峰值的荧光。下面,在本说明书中,将激励荧光体的 LED 的光称为“激励光”,将其光谱称为“激励光光谱”,将其强度的峰值称为“激励光峰值”。

[0006] 作为这种半导体发光元件,例如有如日本专利第 2927279 号公报、特开平 10-163535 号公报、特开 2000-208822 号公报、特开 2000-244021 号公报等中所揭示的半导体发光元件。

[0007] 在日本专利第 2927279 号公报中,揭示了一种以氮化镓系化合物半导体为发光层,且组合在 400nm 以上且 530nm 以下的波长范围中具有发光峰值的蓝色 LED、及 $(\text{RE}_{1-x}\text{Sm}_x)_3(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 荧光体(其中, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, RE 为选自 Y(钇)、Gd(钆)中的至少一种稀土类元素)(以下,称为“YAG 系荧光体”)所构成的半导体发光元件。

[0008] 由于在蓝色 LED 所释放出的蓝色光(激励光)之下,上述 YAG 系荧光体释放出在 580nm 附近具有峰值的高效率的光(黄色光),所以在上述专利公报中,记载了将蓝色 LED 所释放出的蓝色光与 YAG 系荧光体所释放出的光的颜色相加,使半导体发光元件成为释放出白色光的白色半导体发光元件。

[0009] 还有,在日本专利特开平 10-163535 号公报中,揭示了一种组合蓝色或蓝紫色的 LED、与吸收该 LED 的发光后,在可见区域发光的一种或二种以上的荧光体的白色半导体发光元件。作为荧光体,揭示了以 (Zn,Cd)S 为荧光体母材的蓝色、绿色、黄色、橙色、红色荧光体及 $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Eu}$ 荧光体。另外,上述 $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce,Eu}$ 荧光体,为学术上被看作 YAG 系荧光体的荧光体。

[0010] 还有,在日本专利特开平 10-163535 号公报中,揭示一种将蓝色 LED 与 YAG 系荧光体的颜色相加,而形成发光色的 CIE 色度图中的发光色度点 (x,y) 在 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ 之范围内的白色半导体发光元件。

[0011] 而且,在日本专利特开 2000-208822 号公报、特开 2000-244021 号公报中,也揭示了一种组合蓝色 LED 与 YAG 系荧光体的白色半导体发光元件。在特开 2000-244021 号公报中,揭示了一种为了补偿白色半导体发光元件所释放出的白色光中的红色区域的光束的不

足,而不仅采用 YAG 系荧光体,还采用被铕 (Eu) 活化的硫化锶 (SrS:Eu) 红色荧光体的半导体发光元件。

[0012] 另外,我们已知:现有的 YAG 系荧光体的主发光峰值波长,会根据其组成而在 530nm ~ 590nm 左右之间发生变化,尤其是因用 Gd(钆)原子置换构成 YAG 系荧光体的 Y(钇)原子的置换量成为发光中心的 Ce^{3+} 的添加量或者周围温度等,而在 530nm ~ 590nm 左右之间发生变化,而钆 (Gd) 置换量或成为发光中心的 Ce^{3+} 的添加量的增加、或是周围温度的上升,均会使发光峰值波长朝着长波长一侧移位(请参考荧光体手册:欧姆公司、或文献 (R. Mach et al and G. O. Mueller: Proceedings of SPIE Vol. 3938 (2000) pp. 30-41))。其中,由于钆 (Gd) 原子比钇 (Y) 原子重,所以随着钆 (Gd) 原子置换量的增加, YAG 系荧光体的真比重也会随着增加。

[0013] 另外,我们还知道:完全不含钆 (Gd) 原子的 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 荧光体(钆 (Ce) 置换钇 (Y) 的置换量:0.1 ~ 2%) 的真比重在 4.15 ~ 4.55 之间。我们还知道在其室温下的发光峰值波长,在 530nm(真比重为 4.15 的荧光体)到 557nm(真比重为 4.55 的荧光体)之间的波长范围附近(绿色到黄色系的波长区域)(摘自 Phosphor Index(日亚化学工业股份有限公司)、及飞利浦公司产品目录)。

[0014] 在此,简单地说明一下有关半导体发光元件所释放出的光、尤其是白色系光的光色的控制问题,目前主要以如下三种方式进行光色的控制。

[0015] (1) 通过改变蓝色 LED 所释放出的蓝色光与 YAG 系荧光体所释放出的黄色系光的输出比例以获得所希望的光色的方法。

[0016] (2) 通过改变蓝色 LED 所释放出的蓝色光的色调以获得所希望的光色的方法。

[0017] (3) 通过改变荧光体的组成或发光中心 Ce^{3+} 添加量,且改变 YAG 系荧光体所释放出的黄色系光的色调以获得所希望的光色的方法。

[0018] 因此,组合蓝色 LED 与荧光体,而获得蓝色 LED 所释放出的蓝色光与荧光体所释放出的发光的混色光的现有的半导体发光元件,几乎全部是采用 YAG 系荧光体作为荧光体的。

[0019] 另外,在上述专利公报、公开专利公报中,记载了具有以下结构的半导体发光元件:将蓝色 LED 导通着装在设在安装导线 (mount lead) 上的杯体 (cup) 部,同时上述杯体内设置由内含有 YAG 系荧光体的树脂所构成的荧光体层这样的结构;或将蓝色 LED 布置在筐体内,同时上述筐体内设置由内含有 YAG 系荧光体的树脂所构成的荧光体层这样的结构;或将倒装型 (flip chip) 蓝色 LED 导通着搭载在辅助安装 (sub-mount) 元件上,同时用内含有 YAG 系荧光体的荧光体层构成的树脂封装体 (package) 来将倒装型蓝色 LED 封装起来这样的结构等。

[0020] 我们知道:这种半导体发光元件,是一种用作照明装置或显示装置等的发光装置且常需要它发出白色光的那种半导体发光元件。

[0021] 另一方面,到现在为止,我们还知道一部分将 YAG 荧光体以外的无机化合物荧光体与 LED 结合起来的半导体发光元件。例如,在日本专利特开 2001-143869 号公报中,记载了一种采用 $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ 荧光体、 $Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$ 荧光体、 $Mg_2SiO_4:Eu^{2+}$ 荧光体、 $(BaSr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 荧光体、 $(BaMg)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 荧光体等硅酸盐荧光体的半导体发光元件。

[0022] 还有,在该日本专利特开 2001-143869 号公报中,LED 发光的理想波长区域在

430nm 以下,在 400 ~ 430nm 的范围内更理想。此外,在同公报中所记载的实施例中,也记载了一种采用释放出波长区域在 343 ~ 405nm 光的 LED 的半导体发光元件。而且,在同公报中,不仅记载了任一个硅酸盐荧光体作为绿色荧光体的应用例,还记载了:从发光效率的观点来看,采用有机 LED 比采用由无机化合物所构成的无机 LED 更理想。

[0023] 亦即,上述日本专利特开 2001-143869 号公报中所记载的发明,可以说是一个涉及将释放出近紫外光的 LED 与释放出红色、绿色、蓝色光的无机化合物荧光体组合起来而构成的半导体发光元件的发明。

[0024] 在此,若就硅酸盐荧光体加以说明,则我们知道:到现在为止,该硅酸盐荧光体,为以 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ (其中, $a3$ 、 $b3$ 、 x 系各为满足 $0 \leq a3 \leq 1$, $0 \leq b3 \leq 1$, $0 < x < 1$ 的数值) 这一化学式表示的硅酸盐荧光体。我们还知道,该硅酸盐荧光体为被当作荧光灯用的荧光体来研究的荧光体;且为通过改变钡-锶-钙 (Ba-Sr-Ca) 的组成而使发光的峰值波长在 505nm 以上且 598nm 以下左右的范围内变化的荧光体。而且,硅酸盐荧光体,为在 170 ~ 350nm 的范围内的光照射下发光效率较高的荧光体,这一事实也在文献 (J. Electrochemical Soc. Vol. 115, No. 11 (1968) pp. 1181-1184)、或文献 (Fluorescent Lamp Phosphors, Kith H. Butler, The Pennsylvania State University Press (1980) pp. 270-279) 等中作了叙述。

[0025] 然而,在与上述硅酸盐荧光体有关的文献中,还根本没有以下记载:即硅酸盐荧光体会在大于 350nm 的波长区域,尤其是在超过 430nm 且在 500nm 以下的蓝色的波长区域中高效发光。因此,到目前为止,我们一直不知道:硅酸盐荧光体会受到在上述蓝色波长区域尤其是在 450 ~ 470nm 附近色纯度好的蓝色光的激励,而被作为在 550nm 以上且 600nm 以下的黄绿色到橙色的波长区域,特别是能释放出与 YAG 系荧光体一样的黄色光的荧光体用。

[0026] 以下,就组合蓝色 LED 与 YAG 系荧光体而构成的半导体发光元件再次加以说明。在上述日本专利第 2927279 号公报、特开平 10-163535 号公报、特开 2000-208822 号公报、特开平 2000-244021 号公报等中,还揭示了半导体发光元件的荧光体层的厚度、制造方法等事项。

[0027] 例如,在以日本专利第 2927279 号公报为首的同申请人的公开专利公报中,已记载了这样一种技术,即利用将 YAG 系荧光体混合分散到作为荧光体层之母材用的环氧树脂中,再将它流入设在搭载有 LED 芯片的安装导线脚上的杯体部、树脂制筐体的收纳部内,最后使环氧树脂固化的手法(注入法),而在 LED 芯片上形成含有 YAG 系荧光体的涂敷部。此外,在这些公报中,还记载了要将含有 YAG 系荧光体的涂敷部的厚度设在 100 ~ 400 μm 之间。

[0028] 还有,在以日本专利特开 2000-208822 号公报为首的同申请人的公开专利公报中,揭示了一种以下手法,即将 YAG 系荧光体混合分散在环氧树脂中而构成的荧光体糊剂 (paste),涂敷在 LED 芯片安装面以外之周围上,以形成使糊剂固化而成的荧光体层来作为覆盖 LED 的封装体。在这些公报中,还记载着要将含有 YAG 系荧光体的封装即荧光体层的厚度设在 20 ~ 110 μm 之间。此时,可采用光刻法、网版印刷法、转印法等作为将荧光体糊剂涂敷在 LED 芯片安装面以外的周围上的方法。

[0029] 图 7 为示出了依现有的注入法所形成的芯片型半导体发光元件的一例的剖视图。如该图所示,该现有的半导体发光元件,包含有:筐体 8;配置在筐体 8 内的蓝色 LED1;用以

覆盖筐体 8 内的蓝色 LED1 的周围且由黄色荧光体粒子与树脂的混合物所构成的 YAG 系荧光体层 3 ;以及覆盖筐体 8 内的 YAG 系荧光体层 3 的上部涂敷部 10。

[0030] 图 9 为电子显微镜照片图,示出了图 7 所示状态的半导体发光元件涂敷部 10 的剖面构造。图 10 为电子显微镜照片图,示出了筐体 8 附近的放大图。在本发明人等的实验范围内,按上述注入法而形成荧光体层的情况,就如图 7、图 9 及图 10 的电子显微镜照片所示,在形成涂敷部的那一段时间内,涂敷部大致被分成:含高密度的 YAG 系荧光体的荧光体层 3 及几乎不含 YAG 系荧光体的上部涂敷部 10。其主要原因,为:由于 YAG 系荧光体与树脂的比重差,而使 YAG 系荧光体粒子 9 在重力的作用下而沉积在涂敷部的底部。换句话说,所获得的实质的荧光体层 3,并非是 YAG 系荧光体粒子 9 散布在正给环氧树脂(母材)上的构造,而是 YAG 系荧光体粒子 9 彼此之间相接触而偏位存在于母材中,并沉积存在涂敷部的底部。在此,所谓分散状态,是指荧光体粒子完全均匀地分散在荧光体层中的状态。荧光体层 3 的实质厚度比上部涂敷部 10 的厚度薄,在 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 之间。

[0031] 另外,有关涂敷部中的 YAG 系荧光体粒子的分布,例如在日本专利再公表专利 W098/05078 号中,有这样的记载:即“通过调整含有发光荧光体的构件、形成温度、粘度或发光荧光体的形状、粒度分布等即可实现各种各样的发光荧光体的分布…”,虽然还暗示了有可能形成其结构为 YAG 系荧光体粒子均匀地分散在母材中的荧光体层,但是实际上采用 YAG 系荧光体与所揭示的树脂类(环氧树脂、尿素树脂、硅树脂)的上述注入法,在本发明人等的追加测试实验中没能实现。为慎重起见,搞到了由日本专利第 2927279 号公报的申请人成品化了的半导体发光元件,并对荧光体层的剖面构造进行了评估。荧光体层,并不是 YAG 系荧光体粒子均匀地分散在整个母材中的结构,而是如图 9 所示的荧光体层,即 YAG 系荧光体粒子彼此之间相接触而偏位存在于母材中,且荧光体层沉积于涂敷部的底部而形成的荧光体层。还有,荧光体层的实质厚度如图 9 的电子显微镜照片所示,约为 $70 \mu\text{m}$ 。

[0032] 还有,即使在使用上述光刻法或转印法来涂敷荧光体层,以形成作为封装体的荧光体层的方法中,也会在荧光体形成过程中由于重力的作用而使 YAG 系荧光体粒子沉积于涂敷部的底部。因而,所获得的实质的荧光体层,就不是 YAG 系荧光体粒子分散在整个母材中的状态,封装体中的荧光体粒子的分布会出现分布不均匀的情况。还有,当使用网版印刷法来形成作为封装体的荧光体层时,虽然 YAG 系荧光体粒子的沉积缓和一些且变成接近分散在整个母材中的结构的状态,但是仍会被看作是荧光体粒子的分布不均匀的情形。而且所形成的荧光体层的发光性能会变得较低。

[0033] 如此,在现有的半导体发光元件中,有这样的一个倾向:即荧光体层中 YAG 系荧光体粒子彼此之间相接触而偏位存在于母材中的荧光体较多,而被看成是荧光体层中荧光体粒子分布不均匀。若对以上说明的现有的半导体发光元件的荧光体层做一下归纳的话,就是所采用的荧光体为 YAG 系荧光体,其实质厚度为 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 之间,在 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间较多。而且,使 YAG 系荧光体混合分散在用作母材的树脂中所形成的那一物质(荧光体糊剂)固化,即可形成荧光体层。

[0034] 其次,对上述半导体发光元件的荧光体层的构造与颜色不均匀的关系及现有的颜色不均匀的抑制方法加以说明。

[0035] 至今为止,在组合蓝色 LED 与荧光体而成的半导体发光元件中,发光色的颜色不均匀这一现象一直被视为一个大问题,且为抑制这一现象的发生也做了各种各样的尝

试。大多是根据 YAG 系荧光体粒子的形状、粒子尺寸、粒度分布的最佳化、让荧光体存在于其内的母材的选择、荧光体糊剂的粘度的调整及干燥条件的最佳化等的制造技术情报 (know-how) 来解决这一问题的。

[0036] 另一方面,也有具体的从根本上改善荧光体层等构造等方案,而不是从制造技术信息来解决这一问题。例如,在日本专利特开平 11-31845 号公报中,有这样的记载:即在 LED 芯片上涂敷环氧树脂作为粘结剂之后,再在该粘结剂上附着上 YAG 系荧光体粒子,进而利用气体喷吹将过剩附着在该粘结剂上的 YAG 系荧光体粒子吹走,通过这一手法而使 YAG 系荧光体层的厚度均匀化,从而抑制半导体发光元件的发光颜色不均匀。还有,在日本专利特开 2000-208822 号公报中,有这样的记载:即在蓝色 LED 的安装面以外的周围,形成荧光体层(光透过性的波长转换层)作为覆盖蓝色 LED 的封装体,使从蓝色 LED 的外侧轮廓面开始的封装体的厚度在发光方向的方位上大致相等,通过这一手法使荧光体层的厚度均匀化以抑制颜色不均匀。而且,在日本专利特开 2001-177158 号公报中,还记载了:一种以与主光取出面呈平行的方式研磨制作出荧光体层的表面的方法。

[0037] 如上所述,在现有的半导体发光元件中,因为采用 YAG 系荧光体作为黄色荧光体,而在荧光体层的形成过程中使 YAG 系荧光体粒子在重力的作用下而沉积于涂敷部的底部,所以涂敷层会被分成荧光体粒子彼此之间相接触而偏位存在于母材中的荧光体层及几乎不含 YAG 系荧光体的上部涂敷层。而且,即使 YAG 系荧光体粒子彼此之间尚未达到相接触的程度,也会形成母材中荧光体粒子的分布不均匀较大的荧光体层。该原因虽未必很明确,但是至少荧光体与母材的比重差成为它的原因之一。

[0038] 需提一下,虽然依荧光体的组成而有若干的不同,但是如上所述,虽然完全不含 Gd 原子的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光体((Ce 置换 Y 的置换量:0.1 ~ 2%,室温下的主发光峰值波长:530 ~ 557nm))的真比重为 4.15 ~ 4.55,但是若依据发明人等的评估,为了获得良好的黄色系光,钇(Y)的一部分由钆(Gd)置换的至少 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 荧光体(主发光峰值波长:565nm)的真比重的测量结果为 4.98, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光体的一部分由钆(Gd)置换后所得到的荧光体,均为超过 4.65 的重荧光体(参照图 48)。

[0039] 需提一下,我们知道:以上述 (Zn, Cd)S 作荧光体母材的硫化物荧光体,为通过含有镉(Cd)而可释放出在 560nm 左右以上的波长区域中具有主发光峰值的黄色系光的荧光体(例如,参照荧光体手册,荧光体同学会编,欧姆公司第 248 页),其真比重在 4.13 左右,较轻(参照 Phosphor Index(日亚化学工业股份有限公司))。但是,不仅发光效率会由于蓝色光(激励光)的照射而下降,还因为其中含有有害的镉(Cd),而使制造、处理、保管等都极其困难。

[0040] 这样以来,现有的半导体发光元件,由于在荧光体层中会发生荧光体粒子的分布不均匀的情况,所以也出现了发光不均匀,产品合格率低不良情况。该发光不均匀的不良情况,为使用 YAG 系荧光体所构成的现有的半导体发光元件所共有,而且在为了补偿红色光的不足而进一步采用红色荧光体的半导体发光元件中、或为了提高视觉度而进一步采用绿色荧光体的半导体发光元件中,也会出现这样的不良情况。

[0041] 还有,在现有的半导体发光元件中,还存在从不同的角度看到的不良现象。现有的半导体发光元件中,具有荧光体粒子彼此之间相接触而偏位存在的荧光体层的半导体发光元件,因荧光体层吸收蓝色 LED 的蓝色光而容易衰减,结果出现了:将 LED 的蓝色光与 YAG

系荧光体的黄色系光的颜色相加而得到的白色系光的光束不足的现象。

[0042] 还有, YAG 系荧光体为蓝色光激励荧光体(以蓝色光激励的荧光体), 这种蓝色激励荧光体, 接受在蓝色 LED 所释放出的 410nm 以上且 530nm 以下的范围内的蓝色光的照射, 以较高的转换效率将蓝色光转换成在 550nm 以上且 600nm 以下之范围内的黄色系的光。因此, 在使用这种 YAG 系荧光体而构成的现有的白色半导体发光元件中, 由于使用较少的高转换效率 YAG 系荧光体即可达到目的, 所以荧光体层的实质厚度为 10 ~ 70 μm , 而在较多的实用半导体发光元件中, 荧光体层的厚度在 10 ~ 30 μm 之间, 很薄。YAG 系荧光体粒子的大小(中心粒径)大约在 5 ~ 20 μm 之间, 而在荧光体层的实质厚度较薄的情况下, 由于充其量也是仅由数个到数十个粒子即可确保荧光体层的实质厚度, 所以荧光体层的表面上的微小的表面凹凸所带来的影响很大, 发光不均匀会变大。相对于此, 当将 YAG 系荧光体的荧光体浓度(荧光体重量/(荧光体重量 + 树脂重量))降到比通常的 5 ~ 10 重量%还低, 如设在不到 5 重量%而加厚荧光体层的实质厚度时, 半导体发光元件的配光特性就会变差。

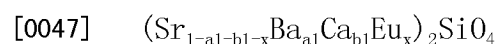
[0043] 人们已想出了各种各样的方案来抑制这种颜色不均匀, 但尚未找到充分完全的解决方案, 所以现状是半导体发光元件的成品合格率较低。而且, 除了颜色不均匀问题以外, 颜色控制上也存在问题, 即因 YAG 系荧光体的黄色系光的发光峰值波长, 被限定在约 550nm 以上且 590nm 以下的范围内, 所以上述半导体发光元件, 尤其是释放出白色系光的半导体发光元件的光的颜色表现范围较窄。这是因为半导体发光元件所释放出的光的颜色, 由蓝色 LED 所释放出的蓝色光、及 YAG 系荧光体所释放出的黄色系光的颜色相加而决定所致。

[0044] 还有, 在使用这样的现有半导体发光元件的发光装置中, 存在着: 容易出现颜色不均匀的问题, 由于它引起的发光装置的成品合格率低的问题。还存在着由于半导体发光元件的成品合格率低, 而使发光装置的制造成本变高的问题。

发明内容

[0045] 本发明的目的, 在于: 提供一种组合蓝色发光元件与荧光体而得到的半导体发光元件的颜色不均匀得到了控制, 颜色不均匀较少的半导体发光元件或半导体发光装置, 尤其是一种光束与组合现有的 YAG 系荧光体与蓝色发光元件而得到的白色半导体发光元件相等或者高于它的白色半导体发光元件及颜色不均匀较少的高光束发光装置。

[0046] 本发明的一种半导体发光元件, 包括: 至少一个具有光取出面且可从该光取出面释放出蓝色光的蓝色发光元件, 及被布置成覆盖上述蓝色发光元件的至少上述光取出部的状态, 并含有吸收上述蓝色发光元件所释放出的蓝色光并释放出黄色荧光的黄色荧光体的荧光体层; 上述黄色荧光体, 为以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体:



[0048] ($0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1$)。

[0049] 这里, 从能获得释放出良好的白色光的半导体发光元件的观点来看, 上述蓝色发光元件, 最好是释放出在超过 430nm 且 500nm 以下, 较佳为 440nm 以上且 490nm 以下, 更佳为 450nm 以上且 480nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的蓝色发光元件。还有, 上述黄色荧光体, 最好是释放出在超过 550nm 且 600nm 以下, 较佳为 560nm 以上且 590nm 以下, 更佳为 565nm 以上且 585nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光的黄色荧光体。

[0050] 还有,从荧光体相对热的结晶的稳定性、发光特性的耐热性、黄色系发光的发光强度及光色的观点来看,上述化学式中的 a_1 、 b_1 、 x 的数值,分别为 $0 < a_1 \leq 0.2$ 、 $0 < b_1 \leq 0.7$ 、 $0.005 < x < 0.1$ 很好,分别为 $0 < a_1 \leq 0.15$ 、 $0 < b_1 \leq 0.6$ 、 $0.01 < x < 0.05$ 更好,分别为 $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq b_1 \leq 0.05$ 、 $0.01 < x \leq 0.02$ 最好。

[0051] 图 8 为显示硅酸盐荧光体及 YAG 系荧光体的激励光光谱与发光光谱的示意图。如图 8 所示,因为:硅酸盐荧光体为一种在 250 ~ 300nm 附近具有激励光峰值、吸收 100 ~ 500nm 这一较宽波长范围内的光、释放出在 550 ~ 600nm 的黄绿色~黄色~橙色波长区域中具有发光峰值的黄色荧光的黄色荧光体,所以当将它和上述蓝色发光元件组合起来时,将成为靠蓝色发光元件的蓝色光与黄色荧光体的荧光的颜色相加而释放出光的半导体发光元件。

[0052] 在此,若进一步对上述硅酸盐荧光体的组成范围与结晶结构及发光色间之关系、释放出黄色光的上述硅酸盐荧光体的特性等做一说明的话,情况如下。第一、在上述硅酸盐荧光体的化学式中的 a_1 与 b_1 的数值均接近 0 的情况下,上述硅酸盐荧光体很容易成为单斜晶系的硅酸盐荧光体或者斜方晶系与单斜晶系相混合的硅酸盐荧光体。第二、在 a_1 的数值从上述最好范围偏到较大一侧,而 b_1 的数值接近 0 的情况下, Eu^{2+} 离子周围的结晶场 (Crystal Field) 就会变弱。第三、在 a_1 的数值接近 0 而 b_1 的数值从上述最好范围偏到较大一侧的情况下,上述硅酸盐荧光体就很容易成为具有单斜晶系结晶结构的硅酸盐荧光体。第四、在 a_1 的数值与 b_1 的数值 均从上述最好范围偏离到较大一侧,而 $1-a_1-b_1-x$ 的数值接近 0 的情况下,上述硅酸盐荧光体就容易成为具有六方晶系 (Hexagonal) 结晶结构的硅酸盐荧光体。还有,在上述第一到第四的任一种情况下,都有可能变成带绿色感的荧光体且所发出的光中黄色的色纯度较差。还有,当 x 的数值从上述最好范围偏到较小一侧时,由于 Eu^{2+} 发光中心浓度较低,所以硅酸盐荧光体的发光强度变弱;而当 x 的数值从上述最好范围偏到较大一侧时,发光强度不仅会因 Eu^{2+} 离子的浓度消光或自我吸收而变弱,而且还可能会出现随着硅酸盐荧光体的周围温度上升,发光强度下降这样的温度消光现象。

[0053] 还有,因为与图 8 所示的一例,即 YAG 系荧光体的激励光光谱作一下比较,可知:上述硅酸盐荧光体,为一种在超过 430nm 且 500nm 以下的波长范围内的蓝色光的激励下,发光效率较低(例如在 470nm 激励下,发光强度为 YAG 系荧光体的一半)的荧光体,所以若例如想在靠蓝色发光元件的蓝色光与黄色荧光体的黄色光的颜色相加而释放出白色光的白色半导体发光元件中获得同一光色,那么,和使用 YAG 系荧光体相比,使用硅酸盐荧光体时,荧光体的使用量就会增多,所以荧光体层的厚度会相对地变厚。结果,会成为受荧光体层表面上的凹凸影响较少的荧光体层,荧光体层的厚度变动实质上会变少,而成为发光颜色不均匀较少的半导体发光元件。

[0054] 上述蓝色发光元件,为选自蓝色发光二极管、激光二极管、表面发光激光二极管、共鸣共振器发光二极管 (Resonant cavity light emitting diode)、无机电致发光元件及有机电致发光元件这些元件中之一个元件,从半导体发光元件的高输出化或长寿化这两个方面来看,则以发光二极管、激光二极管、表面发光激光二极管、共鸣共振器发光二极管等为佳。

[0055] 上述黄色荧光体的 Ca (钙) 组合比 b_1 ,最好为在 $0 \leq b_2 \leq 0.6$ 这一范围内的组成比 b_2 。

[0056] 这时,从荧光体对热的结晶稳定性、发光特性的耐热性、发黄色光时的发光强度及光色的观点来看, b_2 的数值为 $0 < b_2 \leq 0.4$ 很好,为 $0 < b_2 \leq 0.3$ 更好,为 $0.001 \leq b_2 \leq 0.05$ 最好。

[0057] 由于具有斜方晶系结晶结构的上述组成范围内的硅酸盐荧光体,在上述蓝色光激励下,会释放出效率又高黄色纯度又好的黄色光,所以半导体发光元件所释放出的光,不仅成为高光束,也成为白色纯度良好的白色光。

[0058] 还有,在半导体发光元件中,可使蓝色发光元件为氮化镓系化合物半导体、硒化锌半导体、氧化锌半导体中之任一种蓝色无机发光元件。由于这种蓝色无机发光元件的发光效率很高,尤其是具有由氮化镓系化合物半导体构成的发光层的蓝色发光元件的发光效率很高,所以若将这种蓝色无机发光元件,尤其是具有由氮化镓系化合物半导体构成的发光层的蓝色发光元件与上述硅酸盐荧光体组合起来,就可获得释放出高光束的光的半导体发光元件。

[0059] 还有,在半导体发光元件中,可将半导体发光元件所释放出的光的发光色在 CIE 色度图中的发光色度点 (x, y), 设在 $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ 的范围内。

[0060] 由于该色度范围包含较宽的白色,所以若将上述半导体发光元件所释放出的光色设在该色度范围内,就能得到用处较多的白色半导体发光元件。

[0061] 还有,也可进一步包括在超过波长 600nm 且 660nm 以下的红色区域中具有发光峰值的红色荧光体。

[0062] 这样做以后,就可由红色荧光体来补偿黄色荧光体中所无法补足的红色发光成份,结构半导体发光元件所释放出的光中就含有较多的红色发光成份。

[0063] 还有,还可进一步包括:在波长 500nm 以上且 550nm 未满足的绿色区域中具有发光峰值的绿色荧光体。

[0064] 这样做以后,可由绿色荧光体来补偿黄色荧光体所无法补足的视觉度高的绿色发光成份,所以半导体发光元件所释放出的光中就包含较多的绿色发光成份,半导体发光元件所释放出的光,尤其是白色光就成为视觉度很高的白色光。也可将红色荧光体及绿色荧光体组合起来给黄色荧光体。

[0065] 还有,上述绿色荧光体,最好是以由下述化学式表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体。

[0066] $(\text{Sr}_{1-a_3-b_3-x}\text{Ba}_{a_3}\text{Ca}_{b_3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$

[0067] $(0 \leq a_3 \leq 1, 0 \leq b_3 \leq 1, 0 < x < 1)$

[0068] 这样做以后,上述绿色荧光体的组成或结晶结构将与释放出黄色光的上述硅酸盐荧光体相似,故不仅包含绿色荧光体的半导体发光元件中的颜色不均匀较少,而且在半导体发光元件的制造工序等中,也不需要引进新技术,而可用简单的步骤制造。

[0069] 还有,也可让释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有发光峰值的黄色光的多个组成互异的上述硅酸盐荧光体包含在荧光体层中。这样做以后,即可控制将蓝色发光元件释放出的蓝色光和硅酸盐荧光体释放出的黄色光的颜色相加后而得到的白色光的光色。

[0070] 最好是,上述荧光体层以透光性树脂作母材;而上述黄色荧光体在上述母材中以粒子状态分散存在着。

[0071] 当让它成为这种荧光体层时,由于荧光体层实质上不包含光吸收因子或光散射因子,所以荧光体层的透光性良好。因而,几乎不会出现蓝色发光元件的蓝色光被吸收而衰减的情况,蓝色光会透过荧光体层或有助于激励荧光体。还有,由于会成为蓝色光可照射荧光体粒子表面的较宽部分这样的状态的荧光体层,所以荧光体粒子的激励截面积实质上会增加,荧光体层中的荧光体粒子就能高效率地发光。

[0072] 还有,在具有分散着荧光体粒子的构造的荧光体层中,由于荧光体层的实质厚度增加了,所以受荧光体层的厚度变动的影响就变少,因荧光体层的厚度变动而产生的发光不均匀就会变少。另外,可采用树脂或类似的材料作为上述具有透光性的母材。可采用环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、尿素树脂、硅树脂等树脂作为树脂,最好是环氧树脂或硅树脂。

[0073] 但是,上述荧光体层,也可通过让上述硅酸盐荧光体成形(烧成)而构成它。

[0074] 最好是,让上述蓝色发光元件所释放出的蓝色光通过上述荧光体层,以便做到:对上述蓝色光与上述荧光体所释放出的荧光进行颜色相加以后就能释放出白色光。

[0075] 本发明的半导体发光元件,可采用包括如下构件的结构。

[0076] 第一结构,为还包括基板;上述蓝色发光元件以倒装的状态装在上述基板上;上述荧光体层起密封上述蓝色发光元件的密封树脂的作用。

[0077] 在这种情况下,最好是,上述基板包括齐纳二极管。

[0078] 第二构造,可为还包括具有杯体部的安装导线脚;上述蓝色发光元件装在上述杯体部上;上述荧光体层被设在上述杯体内。

[0079] 第三构造,可为还包括:用以布置蓝色发光元件的筐体;上述荧光体层被设在上述筐体内。

[0080] 形成这种半导体发光元件以后,就可获得释放出高光束白色光的半导体发光元件,而且可用较单纯的步骤来制造,所以也可提高产品合格率。

[0081] 还有,在上述半导体发光元件中,由于具有第一构造的半导体发光元件,具有颜色不均匀本来就比具有第二、第三构造的半导体发光元件小的特性,所以根据具有第一构造的半导体发光元件,可使半导体发光元件的颜色不均匀变得更少,且成品合格率更高,所以具有第一构造的半导体发光元件是一理想的元件。

[0082] 最好是,上述荧光体层中位于上述蓝色发光元件的上述光取出面上的部分的实质厚度,在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围内。

[0083] 将荧光体层的实质厚度设在 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围内,设在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围内更好以后,硅酸盐荧光体受蓝色光激励的截面积就比现有的 YAG 系荧光体又有增加,所以硅酸盐荧光体所释放出的黄色光的发光强度增大,将它和蓝色发光元件所释放出的蓝色光的颜色相加以后,半导体发光元件即可释放出色调良好的白色光。还有,如上所述,因荧光体层实质上不包含光的吸收衰减因子,故蓝色发光元件的蓝色光不会被吸收而衰减,而会透过荧光体层或有助于激励荧光体,硅酸盐荧光体所释放出的黄色光的发光强度也增大,所以设定一最佳的荧光体浓度(树脂与荧光体的重量比:荧光体重量/(荧光体重量+树脂重量))以后,即可释放出光束高于采用 YAG 系荧光体的现有半导体发光元件的的白色光。

[0084] 而且,若和采用 YAG 系荧光体的现有的半导体发光元件做一下比较的话,由于荧

光体层的实际厚度会大幅度地变厚,所以即使荧光体层的实际的表面凹凸多少大一些,表面凹凸对整个荧光体层厚度的影响也变少,且由于外观上厚度变动会变少,所以由于荧光体层的厚度变动而产生的发光不均匀也会变少。

[0085] 由于当荧光体层的实质厚度比上述最好厚度范围更薄时,受硅酸盐荧光体的蓝色光激励的激励截面积会变小,荧光体的实质发光效率会变低,故有时就成为蓝色发光元件的发光占优势的蓝色感较强的发光色,而无法获得色调良好的白色光。还有无法获得较高光束的时候。另一方面,当实质厚度比上述厚度范围更厚时,虽然由硅酸盐荧光体的蓝色光激励的激励截面积会变大,且荧光体的实质发光效率会变高,但是由于蓝色光的大半部分会被荧光体吸收而转换成黄色光,所以有时会成为硅酸盐荧光体的黄色发光占优势的黄色感较强的发光色,而无法获得色调良好的白色光。还有由于荧光体粒子彼此之间局部地产生接触,而容易吸收衰减蓝色发光元件的蓝色光,结果无法获得较高光束的时候。

[0086] 另外,在现有的使用 YAG 系荧光体的半导体发光元件中,若使荧光体层的厚度和本发明的半导体发光元件的厚度一样厚,由于在具有普通的硅酸盐荧光体的荧光体层的荧光体浓度条件(10 ~ 80 重量%)这一条件下,YAG 系荧光体在蓝色光照射下的发光效率极高,所以只能得到 YAG 系荧光体的发光占优势的黄色感较强的发光色,且光束也会下降。还有,若降低荧光体浓度而确保所希望的光色而形成这种较厚的荧光体层时,YAG 系荧光体粒子,就很容易偏位存在于荧光体层的母材(树脂)中,发光的色度或亮度的偏差也会由此而变大,配光特性也容易变坏,而只能获得产品加之较低的半导体发光元件。

[0087] 另外,本说明书中,利用图 9 及图 10 所示的电子显微镜照片示出了荧光体粒子偏位存在于该母材中的情况,用倍率 50 ~ 1000 倍的电子显微镜观察半导体发光元件的截面,目视便可明确地观察到的母材中荧光体粒子之存在的平均厚度,被定义为“荧光体层的实质厚度”。

[0088] 最好是,上述荧光体层的至少位于蓝色发光元件的上述光取出面上的部分的上面,平坦且大致与上述光取出面平行。

[0089] 从制造简便性来看,大部分都是将蓝色发光元件的光取出面(尤其是主光取出面)作得很平坦。因而,当让荧光体的表面与光取出面(尤其是主光取出面)平行时,从光取出面的外轮廓面到荧光体层的外轮廓面的距离,即荧光体的厚度,在光取出面上整个荧光体层上就大致一定,荧光体层的厚度变动会变得更少,半导体发光元件的发光不均匀就会变少。

[0090] 上述至少蓝色发光元件,可设置多个;上述荧光体层,被布置成用来覆盖上述多个蓝色发光元件的各光取出面的状态。

[0091] 本发明的发光装置,包括:释放出蓝色光的至少一个蓝色发光元件、含吸收上述蓝色发光元件所释放出的蓝色光并释放出黄色荧光的黄色荧光体的至少一个荧光体层、以及用以支撑上述蓝色发光元件及荧光体层的支撑构件;上述黄色荧光体,为以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体:

[0092] $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$

[0093] $(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$ 。

[0094] 因为本发明的包括蓝色发光元件与荧光体层的半导体发光元件的颜色不均匀变少,结果可提高产品合格率、降低价格。因此,若用这些半导体发光元件构成发光装置,则不

仅能使半导体发光装置的颜色不均匀变少,半导体发光装置的成本也很低。还有,因这种半导体发光元件能够释放出高于现有的采用 YAG 系荧光体的半导体发光元件的光束,所以发光装置的光束也会提高。

[0095] 上述至少蓝色发光元件,设置了多个;上述荧光体层,被布置成覆盖上述多个蓝色发光元件的各光取出面的状态。

[0096] 另外,本说明书中,使用了半导体发光元件的各种显示装置(例如 LED 资讯显示终端、LED 交通信号灯、汽车的 LED 刹车灯或 LED 方向指示灯等)或各种照明装置(LED 屋内外照明灯、车内 LED 灯、LED 紧急照明灯、LED 表面发光源等)被广义地定义为发光装置。

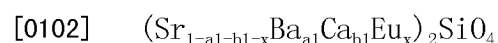
[0097] 本发明的半导体发光元件的荧光体层的制造方法,该半导体发光元件,包括:可释放出在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的蓝色发光元件,及含有吸收上述蓝色发光元件所释放出的蓝色光并释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的黄色荧光体的荧光体层;该制造方法,包括以下几个步骤:步骤(a),用含有真比重在 3.0 以上且 4.65 以下的范围内且室温下发光的主发光峰值波长在 560nm 以上 600nm 以下的范围内的上述黄色荧光体、及真比重在 0.8 以上且上述黄色荧光体的真比重以下之范围内的树脂的荧光体糊剂来覆盖至少上述蓝色发光元件的光取出面,及步骤(b),使上述荧光体糊剂固化,以形成上述荧光体层;在上述步骤(a)中,用以从 Mg(镁)、Ca(钙)、Sr(锶)、Ba(钡)、Sc(钪)、Y(钇)、镧系元素、Ti(钛)、Zr(锆)、Hf(铪)、V(钒)、Nb(铌)、Ta(钽)、Mo(钼)、W(钨)、Zn(锌)、B(硼)、Al(铝)、Ga(镓)、In(铟)、Si(硅)、Ge(锗)、Sn(锡)、P(磷)中选出的至少一种元素,及从 O(氧)、S(硫)、Se(硒)、F(氟)、Cl(氯)、Br(溴)中选出的至少一种元素构成的化合物为母体的荧光体,作上述黄色荧光体。这些化合物不包括 Cd(镉)等比重较大的元素。

[0098] 在这样让包含黄色荧光体与树脂的荧光体糊剂固化以形成荧光体层的荧光体层的制造方法中,由于当采用真比重小于 YAG 系荧光体的黄色荧光体时,树脂(特殊情况除外,通常它的真比重比荧光体的小)与荧光体的间的比重差变小,所以在荧光体糊剂固化之前或者在荧光体糊剂的固化过程中,荧光体会不易在重力的作用下在荧光体糊剂中下沉,所形成的荧光体层就成为一种荧光体粒子大致均匀地分散在整个树脂中的结构,或是接近它的结构。还因采用了不含有害的镉(Cd)的荧光体,使用氧化物荧光体更好,所以容易进行制造、处理、保管及管理。

[0099] 上述步骤(a)中的上述黄色荧光体,采用中心粒径在 0.5 μm 以上且 30 μm 以下的范围内的黄色荧光体来作。

[0100] 这样做以后,就可获得发光强度较强、具有分散有荧光体粒子的构造的荧光体层。

[0101] 上述步骤(a)中的上述黄色荧光体,为以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体:



[0103] $(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$ 。

[0104] 其中, a1、b1、x,分别为满足 $0 < a1 \leq 0.2, 0 \leq b1 \leq 0.7, 0.05 < x < 0.1$ 的数值很好。因为具有位于上述较佳范围内的组成、且释放出在 560nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光的硅酸盐荧光体,为真比重通常小于 YAG 系荧光体、在 3.0 以上且 4.65 以下的范围内、在蓝色光激励下释放出黄色系发光的黄色荧光体,所以当同时

使用真比重在 0.8 以上且黄色荧光体的真比重以下这一范围内的树脂（例如，环氧树脂）形成荧光体层时，在实际步骤中，就可实现发光强度较强、具有分散着荧光体粒子的结构的荧光体层。另外，在 a_1 的数值大于上述最好范围的情况下，有时会出现以下现象，该数值越大，硅酸盐荧光体的真比重就会越大，荧光体粒子就越容易在荧光体糊剂中下沉，而无法获得分散有荧光体粒子的结构的荧光体层。该作用是由于钡 (Ba) 原子比锶 (Sr) 原子重而造成的。

[0105] 在此，若简单地说明一下 YAG 系荧光体的组成与真比重及主发光峰值波长间的关系的话，YAG 系荧光体的真比重随组成、尤其是钆 (Gd) 置换钇 (Y) 的置换量而发生很大的变化，但是在室温下在 560nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的 YAG 系荧光体，钆 (Gd) 置换量通常会较多，其真比重由此而会超过 4.55，而在 4.60、4.65 甚至超过 4.7 的范围内，较重。

[0106] 还有，上述荧光体糊剂中，还可含有一次粒子的平均直径在 1 μ m 以上且 100nm 以下的范围内的超微粒子，并使该荧光体糊剂固化而形成。因为上述超微粒子在树脂中的下沉速度极慢几乎为 0，所以这样的话，浮游在树脂中的超微粒子，就有阻碍黄色荧光体下沉的作用。结果是，黄色荧光体的下沉速度变慢，而很容易获得分散有荧光体粒子之结构的荧光体层。

[0107] 还有，可让蓝色发光二极管所释放出的蓝色光通过上述荧光体层，而让蓝色光与荧光体所释放出的荧光的颜色相加，最后释放出白色光。这样以来，就确实能对蓝色光与荧光体所释放出的荧光（黄色、红色、绿色）进行颜色相加而获得白色光。

[0108] 而且，在荧光体糊剂的固化过程中，以下方法可作为抑制荧光体粒子的下沉方法

[0109] 第一、一种半导体发光元件的制造方法，包括：步骤 (a)，用包含树脂与荧光体粒子的荧光体糊剂覆盖蓝色发光元件的光取出面；及步骤 (b)，让上述荧光体糊剂边振动边固化。

[0110] 第二、一种半导体发光元件的制造方法，包括：步骤 (a)，用包含树脂与荧光体粒子的荧光体糊剂来覆盖蓝色发光元件的光取出面；及步骤 (b)，让上述荧光体糊剂边翻转边固化。

[0111] 第三、一种半导体发光元件的制造方法，重复进行多次用包含树脂与荧光体粒子的荧光体糊剂来覆盖蓝色发光元件的光取出面的步骤 (a) 及使上述荧光体糊剂固化的步骤 (b)。

[0112] 第四、一种半导体发光元件的制造方法，重复进行多次用包含树脂与荧光体粒子且其粘度在 1Pa $\cdot$ s 以上且 100Pa $\cdot$ s 以下这一范围内的荧光体糊剂覆盖蓝色发光元件的光取出面的步骤 (a) 及使上述荧光体糊剂固化的步骤 (b)。

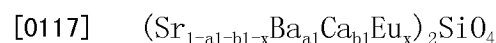
[0113] 第五、一种半导体发光元件的制造方法，包括：步骤 (a)，用包含树脂与荧光体粒子的荧光体糊剂来覆盖蓝色发光元件的光取出面；以及步骤 (b)，利用紫外线照射使上述荧光体糊剂固化。

[0114] 第六、一种半导体发光元件的制造方法，包括：步骤 (a)，用包含树脂与荧光体粒子的荧光体糊剂来覆盖蓝色发光元件的光取出面；以及步骤 (b)，边搅拌上述荧光体糊剂边让它固化。

[0115] 还有，以下方法为用以获得具有尽量让较多的荧光体粒子接近蓝色发光元件的结

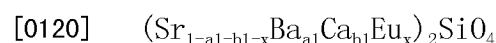
构的半导体发光元件的方法。

[0116] 第一、一种半导体发光元件的制造方法,包括:步骤(a),用含有由透光性树脂构成的母材及含黄色荧光体的荧光体粒子的第一荧光体糊剂来覆盖可释放出在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的蓝色发光元件的至少光取出面,步骤(b),在上述步骤(a)之后,用至少含有透光性树脂且上述黄色荧光体的浓度比上述第一荧光体糊剂的还低的第二荧光体糊剂来覆盖上述第一荧光体糊剂,及步骤(c),使上述第一及第二荧光体糊剂固化;在上述步骤(a)中,用吸收上述蓝色发光元件所释放出的光,并释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的黄色荧光体作上述黄色荧光体,用以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体作上述黄色荧光体,



[0118] $(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$ 。

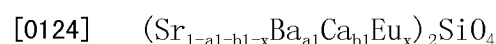
[0119] 第二、一种半导体发光元件的制造方法,包括:步骤(a),让含黄色荧光体的荧光体粒子附着在释放出在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的蓝色发光元件的至少光取出面上,步骤(c),在上述步骤(a)之后,利用透光性树脂来覆盖上述蓝色发光元件的至少光取出面,以及步骤(d),使上述树脂固化;在上述步骤(b)中,上述黄色荧光体,为吸收上述蓝色发光元件所释放出的光,并释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的黄色荧光体,为以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体:



[0121] $(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$ 。

[0122] 在这种情况下,在上述步骤(a)中,有将上述黄色荧光体粒子撒到上述蓝色发光元件上的方法;在上述步骤(a)中,还有将蓝色发光元件浸渍在含有包含黄色荧光体的荧光体粒子与挥发性溶媒的悬浮液中之后,再使上述溶媒挥发的方法。

[0123] 第三、一种半导体发光元件的制造方法,包括:步骤(a),用具有含黄色荧光体且带正电的物质附着在其表面的荧光体粒子及透光性树脂的荧光体糊剂来覆盖用以释放出在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的蓝色发光元件的至少光取出面,及步骤(c),在上述步骤(a)之后,使上述荧光体糊剂固化;在上述步骤(a)中,上述黄色荧光体,为吸收上述蓝色发光元件所释放出的光并释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的黄色荧光体,其为以由下述化学式表示的至少一种化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体:



[0125] $(0 \leq a1 \leq 0.3, 0 \leq b1 \leq 0.8, 0 < x < 1)$ 。

[0126] 本发明提供一种荧光体层,包括荧光体粒子、超微粒子和透光性树脂,其中:所述荧光体粒子被分散在所述荧光体层中,所述超微粒子的一次粒子的平均直径在 3nm 以上且 50nm 以下的范围内。

[0127] 另外,本发明提供一种组合了所述荧光体层与发光元件的半导体发光装置,其中:

[0128] 所述荧光体粒子吸收所述发光元件放出的光而释放出荧光,所述发光元件放出的

光与所述荧光的颜色相加的光从发光面释放出,所述荧光体层覆盖所述发光元件的至少主光取出面。

[0129] 另外,本发明提供一种半导体发光装置的制造方法,该半导体发光装置组合了荧光体层与发光元件,所述荧光体层包括荧光体粒子、超微粒子及透光性树脂,其中,这种半导体发光装置的制造方法包括:

[0130] 在荧光体糊剂中包含一次粒子的平均直径在 1nm 以上且 100nm 以下的范围内的所述超微粒子的工序,和将所述荧光体糊剂通过光刻法、网版印刷法或转印法涂敷在从所述发光元件的主光取出面释放出的光通过的位置,并使该荧光体糊剂固化形成所述荧光体层的工序,

[0131] 所述荧光体粒子被分散在所述荧光体层中。

[0132] 另外,本发明还提供一种半导体发光装置的制造方法,该半导体发光装置组合了荧光体层与发光元件,所述荧光体层包括荧光体粒子、超微粒子及透光性树脂,其中,这种半导体发光装置的制造方法包括:

[0133] 通过倒装连接方法将所述发光元件固定在基板上的工序,在荧光体糊剂中包含一次粒子的平均直径在 1nm 以上且 100nm 以下的范围内的所述超微粒子的工序,和将所述荧光体糊剂通过网版印刷法涂敷在从所述发光元件的主光取出面释放出的光通过的位置,并使该荧光体糊剂固化形成所述荧光体层的工序,

[0134] 所述荧光体粒子被分散在所述荧光体层中。

附图说明

[0135] 图 1 为本发明第一个实施形态第一例中的半导体发光元件的纵剖视图。

[0136] 图 2 为本发明第一个实施形态第二例的半导体发光元件的纵剖视图。

[0137] 图 3 为本发明第一个实施形态第三例的半导体发光元件的纵剖视图。

[0138] 图 4 为概略地显示本发明第二个实施形态第一例中的为发光装置的立式照明装置的构造的立体图。

[0139] 图 5 为概略地显示本发明第二个实施形态第二例中的为发光装置的图像显示装置的构造的立体图。

[0140] 图 6 为概略地显示本发明第二个实施形态第三例中的为发光装置的图案显示装置的构造的立体图。

[0141] 图 7 为利用现有注入法而形成的芯片型半导体发光元件之一例的剖视图。

[0142] 图 8 为硅酸盐荧光体及 YAG 系荧光体的激励光光谱与发光光谱图。

[0143] 图 9 为示出了图 7 所示状态的半导体发光元件的涂敷部剖面构造的电子显微镜照片图。

[0144] 图 10 为示出了筐体附近的放大图的电子显微镜照片图。

[0145] 图 11 为示出了硅酸盐荧光体在一次烧成后的发光强度(主发光峰值强度)及二次烧成后的发光强度(主发光峰值强度)为一次烧成温度的函数的图。

[0146] 图 12(a)~图 12(d) 为示出了第一具体例中的半导体发光元件的制造工序的剖视图。

[0147] 图 13(a)、图 13(b) 分别为在第一具体例中的制造工序的半导体发光元件的上面

图及剖视图。

[0148] 图 14(a) ~ 图 14(c) 为示出了第二具体例中的半导体发光元件的制造工序中的前半部分的剖视图。

[0149] 图 15(a)、图 15(b) 为示出了第二具体例中的半导体发光元件的制造工序中的后半部分的剖视图。

[0150] 图 16(a) ~ 图 16(c) 为示出了第三具体例中的半导体发光元件的制造工序中的前半部分的剖视图。

[0151] 图 17(a)、图 17(b) 皆为平面图, 示出了在半导体发光元件的制造方法下的第一具体例中加超声波振动的两种方法。

[0152] 图 18(a)、图 18(b) 皆为平面图, 示出了在半导体发光元件的制造方法下的第一具体例中加超声波振动的两种方法。

[0153] 图 19(a)、图 19(b) 为平面图, 示出了在半导体发光元件的制造方法下的第一具体例(转移工法)中模子上下颠倒的方法。

[0154] 图 20(a) 及图 20(b) 示出了在半导体发光元件的第二具体例中的制造工序中的图 15(a) 所示的步骤, 使模子上下颠倒时的状态。

[0155] 图 21(a) ~ 图 21(d) 为剖视图, 用以比较现有的荧光体下沉在其中的白色发光元件及荧光体均匀地分散在树脂中的白色发光元件。

[0156] 图 22 为剖视图, 示出了荧光体糊剂喷出装置的较佳具体例。

[0157] 图 23 示出了对硅酸盐荧光体进行的 X 射线绕射解析的结果, 为显示绕射角与 X 射线绕射强度间之关系的 X 射线绕射图案示意图。

[0158] 图 24 为示出了用粒度分布测量器测得的硅酸盐荧光体的粒度分布的图。

[0159] 图 25 为示出了用积分球对硅酸盐荧光体的发光进行积分评估而得到的结果的图。

[0160] 图 26(a)、图 26(b) 分别为完全不含 Ca 与 Ba 的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的单斜晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0161] 图 27(a)、图 27(b) 分别为完全不含 Ca 而包含置换量 5 原子 % 的 Ba 的 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0162] 图 28(a)、图 28(b) 分别为完全不含 Ca 与 Sr 的 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Ba_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0163] 图 29(a)、图 29(b) 分别为包含 38 原子 % 的 Ca、60 原子 % 的 Ba 的 $(\text{Ca}_{0.38}\text{Ba}_{0.60}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的六方晶系 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4$ 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0164] 图 30(a)、图 30(b) 分别为完全不含 Sr 与 Ba 的 $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的单斜晶系 Ca_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0165] 图 31(a)、图 31(b) 分别为一部分 Si 由 Ge 置换后而得到的 $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0166] 图 32 为钡 (Ba) 置换量 (a3) 不同的 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。

[0167] 图 33 为包含置换量为 5 原子 % 的钡 (Ba) 且钙 (Ca) 置换量 (b3) 不同的

($\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。

[0168] 图 34 为钙 (Ca) 置换量 (b3) 不同的 ($\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。

[0169] 图 35 为钙 (Ca) 置换量 (b3) 为 19 原子%、钡 (Ba) 置换量 (a3) 为 24 原子%的 ($\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。

[0170] 图 36 为示出了 ($\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长是如何随钡 (Ba) 置换量 (a3) 而变化的图。

[0171] 图 37 为示出了 ($\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.093-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长如何随钙 (Ca) 置换量 (b3) 而变的示意图。

[0172] 图 38 为示出了 ($\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长如何随钙 (Ca) 置换量 (b3) 而变的示意图。

[0173] 图 39 为便于参考而示出的一部分 Si 由 Ge 置换后而得到的 ($\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02}$) $_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。

[0174] 图 40 为便于参考而示出的多种铕 (Eu) 浓度 (x) 的 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。

[0175] 图 41 为便于参考而示出的 ($\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。

[0176] 图 42 为显示 ($\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体、与 ($\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x$) $_2\text{SiO}_4$ 荧光体的主发光峰值波长是如何随铕 (Eu) 浓度而变的示意图。

[0177] 图 43 为示出了荧光体的发光特性与发光中心浓度间之关系例的示意图。

[0178] 图 44 为示出了荧光体重量%与亮度间之关系的示意图。

[0179] 图 45 为示出了荧光体浓度与所有光束间之关系的示意图。

[0180] 图 46 为示出了荧光体浓度与所有放射束间之关系的示意图。

[0181] 图 47 示出了荧光体浓度与色度 (x 值) 间之关系的示意图。

[0182] 图 48 为示出了 YAG 系荧光体与硅酸盐荧光体的真比重与主发光峰值波长间之关系的示意图。

[0183] 图 49 为示出了将蓝色 LED 连接到各自的齐纳二极管上时, 包括多个齐纳二极管的晶片状态的平面图。

[0184] 图 50(a) ~ 图 50(c) 为示出了第三个实施形态的制造方法的第一例中的制造工序的剖视图。

[0185] 图 51(a) ~ 图 51(c) 为示出了第三个实施形态的制造方法的第二例中的制造工序的剖视图。

[0186] 图 52(a) ~ 图 52(d) 为示出了第三个实施形态的制造方法的第三例中的制造工序的剖视图。

[0187] 图 53 为便于参考而用表格的形式来表示硅酸盐荧光体的代表性组成与特性的图。

[0188] 图 54 为用表格的形式来表示对采用 YAG 系荧光体的半导体发光元件、及采用硅酸盐荧光体的半导体发光元件的亮度特性进行的实验数据的图。

[0189] 图 55 为以表格的形式将超微粉末硅石等的超微粉末的二氧化硅当作搅溶性 (thixotropy) 赋予剂而插入到半导体发光元件的硅酸盐荧光体中而得到的样品的各种

特性显示出来的图。

[0190] 图 56 为示出了具备多个蓝色 LED 的半导体发光元件的构造的剖视图。

[0191] 图 57 为示出了具备多个蓝色 LED 与一个荧光体层的发光装置的构造的剖视图。

[0192] 符号说明

[0193] 1、101、601、651 蓝色 LED(蓝色发光半导体芯片);2、108、116、126、207、311、411、511、602、652 黄色荧光体粒子(荧光体粒子);3YA 荧光体层;4、103、303、403、503、604 基板(辅助安装元件);5 导线架;6 杯体;7 密封树脂;8、120 筐体;9YAG 系荧光体粒子;10 上部涂敷部;11 半导体发光元件;12 开关;13、310、320、410、512 母材(透光性树脂);51、52、112、112c、113、122、123 外部连接端子(端子);101a、102a 阳极;101b、102b 阴极;102 齐纳二极管;104 电极端子;105、114、124 金线;106 环氧树脂;107、117、301、401、501 模子 110 台架;111、128 凹部;112a 设置部;112b、121 侧部;115、118、125、613、663 树脂;119、129、603、653 荧光体层;120 基部;130 超声波振动层;131 振动附加机构;141 旋转轴;200 原料槽;201 喷嘴头;202 槽室;203 喷嘴;204 泵;205 分散喷嘴;206、408、508 荧光体糊剂;302、402、502 发光二极管;305、306、405、505、506 容器;307 第一荧光体糊剂;308 第二荧光体糊剂;507 悬浮液;510 挥发性溶媒;654 支撑构件;CA 腔室;S 金属球。

具体实施方式

[0194] - 第一个实施形态 -

[0195] 下面,参考附图,说明与本发明的半导体发光元件及半导体发光元件的颜色不均匀控制方法有关的第一个实施形态。

[0196] 图 1 为本实施形态的代表例即第一例的半导体发光元件的纵剖视图。如该图所示,第一例中的半导体发光元件,为一种包含有基板 4(辅助安装元件)、倒装型蓝色 LED1 及荧光体层 3 的倒装型半导体发光元件,其中基板 4 具有齐纳二极管的功能;倒装型蓝色 LED1 以与基板内的齐纳二极管电导通的状态搭载在基板 4 上,而荧光体层 3 则用以密封蓝色 LED1 的周围且由黄色荧光体粒子 2 及母材 13(透光性树脂)的混合体所构成。蓝色 LED1 的主光取出面,在该图所示的状态下朝向上方,而荧光体层 3 则被设在由主光取出面发出的蓝色光所通过的位置上。

[0197] 图 2 为本实施形态中的第二例的半导体发光元件的纵剖视图。如该图所示,第二例的半导体发光元件,为一种包含有导线架 5、杯体 6、蓝色 LED1、荧光体层 3 及密封树脂 7 的炮弹型半导体发光元件,其中杯体 6 被设在导线架 5 的安装导线脚上;利用焊接线(bonding wire)让蓝色 LED1 在它和导线架 5 保持电导通的状态下将它装到杯体 6 的凹部内;荧光体层 3 形成在杯体 6 内,且为黄色荧光体粒子 2 及母材 13(树脂)的混合体;密封树脂 7 用以密封导线架 5、荧光体层 3 及焊接线。另外,杯体 6 的凹部侧壁起对光进行反射的反射板的作用。在该图所示的状态下,蓝色 LED1 的主光取出面朝向上方;而荧光体层 3 被设在从主光取出面发出的蓝色光所通过的位置上。

[0198] 图 3 示出了本实施形态中的第三例的半导体发光元件的纵剖视图。如该图所示,第三例的半导体发光元件,为一种包括:树脂制筐体 8、蓝色 LED1、外部连接端子 51、52、焊接线及荧光体层 3 的芯片型半导体发光元件。筐体 8 具有凹部且一体成形;蓝色 LED1 被布置在筐体 8 的凹部内;外部连接端子 51、52 从凹部的底面穿过筐体 8 的侧部并被引向外

部;焊接线将外部连接端子 51、52 及蓝色 LED1 的焊接垫电极连接起来;荧光体层 3 形成在筐体 8 内且由黄色荧光体粒子 2 及树脂的混合体所构成。另外,筐体 8 的凹部侧壁起对光进行反射的反射板的作用。在该图所示的状态下,蓝色 LED1 的主光取出面朝向上方;而荧光体层 3 被设在从主光取出面发出的蓝色光所通过的位置上。

[0199] 在图 1 到图 3 所示的第一例到第三例的半导体发光元件中,蓝色 LED1,为一种释放在超过 430nm 且 500nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的光的 LED;黄色荧光体粒子 2,为一种吸收蓝色 LED1 所释放出的蓝色光,并释放在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光的荧光体;而荧光体层 3 为一种包含黄色荧光粒子 2 的荧光体层。

[0200] 本发明中的蓝色发光元件,除可为本实施形态中的蓝色 LED(蓝色发光二极管)以外,还可为从激光二极管、表面发光激光二极管、无机电致发光元件及有机电致发光元件中选出的一个元件,而若从半导体发光元件的高输出及长寿命化这一方面来看的话,则以发光二极管、激光二极管、表面发光激光二极管等为佳。

[0201] 本发明中的半导体发光元件,为一种组合蓝色 LED1 及荧光体层 3 而成的半导体发光元件,其中,荧光体层 3,为包含有吸收该蓝色 LED1 所释放出的蓝色光并释放在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光的黄色荧光体粒子 2;本发明中的半导体发光元件能发出白色系光,将用由蓝色 LED1 所发出的光的一部分去激励包含在荧光体层 3 内的黄色荧光体粒子 2 而产生的与蓝色 LED 光波长不同的荧光与不去激励黄色荧光体而输出的蓝色 LED 光混色以后,即能发出白色系光。

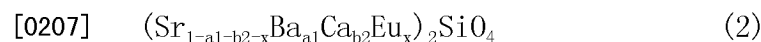
[0202] 在此,黄色荧光体粒子 2,为以由下述化学式 (1) 表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体。



[0204] 其中,化学式 (1) 中,a1、b1、x,为分别在 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ 这一范围内的数值。

[0205] 后面要用实验数据详细说明,该硅酸盐荧光体可取斜方晶系、单斜晶系及六方晶系作它的结晶结构,但在本发明的半导体发光元件中,只要为吸收蓝色 LED1 所释放出的蓝色光并释放在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光的黄色荧光体即可,而硅酸盐荧光体的结晶结构,可为斜方晶系、单斜晶系及六方晶系中的任一种。

[0206] 另外,从发明人等所做的实验来看,这种黄色荧光体,为被限定为以具有斜方晶系的结晶结构的下述化学式 (2) 表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体。

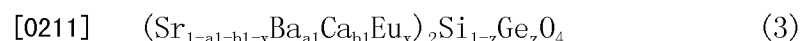


[0208] 其中,a1、b2、x 分别为满足 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b2 \leq 0.6$ 、 $0 < x < 1$ 的数值。a1、b2、x 分别为满足 $0 < a1 \leq 0.2$ 、 $0 < b2 \leq 0.4$ 、 $0.005 < x < 0.1$ 的数值很好。a1、b2、x 分别为满足 $0 < a1 \leq 0.15$ 、 $0 < b2 \leq 0.3$ 、 $0.01 < x < 0.05$ 的数值更好。a1、b2、x 分别为满足 $0.01 \leq a1 \leq 0.1$ 、 $0.001 \leq b2 \leq 0.05$ 、 $0.01 < x \leq 0.02$ 的数值最好。

[0209] 如上所述,在化学式 (2) 中的 a1、b2 小于上述范围内的数值的组成下,硅酸盐荧光体的结晶结构就不稳定,容易含有单斜晶系的结晶结构,发光特性会随动作温度而变化。另一方面,在大于范围内的数值的组成下,即使结晶结构为斜方晶系,发光也会带有绿色感,无法成为良好的黄色荧光体。因为它成为绿色荧光体了,所以即使将它与蓝色 LED 组合起

来,也得不到光色良好的白色半导体发光元件。还有,在铕(Eu)添加量 x 小于上述范围内的数值的组成下,发光强度较弱;而在大数值的组成下,不仅发光强度会由于 Eu^{2+} 离子的浓度消光或自我吸收而较弱,而且明显会出现发光强度随着周围温度的上升而下降这样的温度消光问题。如上所述,本发明中所用的黄色荧光体,因硅酸盐荧光体所释放出的黄色系光的色纯度很纯,而可提供释放出光色佳的白色光的半导体发光元件。出于这一理由,最好是用具有斜方晶系的结晶结构的硅酸盐荧光体。而且,为使硅酸盐荧光体的结晶结构稳定化,或提高发光强度,也可用镁(Mg)或锌(Zn)来置换锶(Sr)、钡(Ba)、钙(Ca)的一部分。

[0210] 而且,为了控制硅酸盐荧光体的发光的颜色,也可用锗(Ge)来置换硅(Si)的一部分。亦即,本发明的半导体发光元件,也可为其所用的黄色荧光体,为以用下述化学式(3)表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体的半导体发光元件。



[0212] 其中, $a1$ 、 $b1$ 、 x 、 z ,分别为满足 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq z < 1$ (最好是 $0 \leq z \leq 0.2$) 的数值。当以锗(Ge)置换硅(Si)的一部分时,虽可知有发光强度大幅度下降这样的倾向,但是至少在锗(Ge)置换量为 20 原子%以上时,主发光峰值会向短波长一侧移动,所得到的就是带绿色感的发光。但是,从保持发光强度的观点来看,锗(Ge)置换量 z 越少越佳,最好是 z 的数值被固定在不超过 0.2 的范围内。

[0213] 还有,为达到补偿半导体发光元件的发光的红色成份的目的,还可采用吸收例如蓝色 LED 的蓝色光或硅酸盐荧光体所释放出的黄色系光之后,在超过 600nm 且 660nm 以下的红色区域中具有主发光峰值的红色荧光体;而为了达到提高光通量的目的,还可采用吸收例如蓝色 LED 的蓝色光之后,释放出在 500nm 以上且 550nm 未满足的高视觉度的绿色区域中具有主发光峰值的绿色荧光体。

[0214] 这样的红色荧光体或绿色荧光体的材料,也并限于本实施形态中所采用的材料,还可为由无机化合物构成的荧光体,或由有机化合物构成的荧光体。

[0215] 还有,这种红色荧光体或绿色荧光体的使用方法,也并限于本实施形态中所采用的方法,只要成为进一步具有这些荧光体(荧光物质)的半导体发光元件即可。这些荧光体,既可含于荧光体层中,又可与荧光体层分开布置。只要吸收上述蓝色光并释放出红色或绿色光即可,且只要蓝色光至少通过荧光体层即可。

[0216] 另外,作为上述红色荧光体,例如阴极发光材料或电致发光材料为众人皆知,其中有 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体或 $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体等、或例如在日本专利特开平 11-246510 号公报或特开 2000-63682 号公报中所揭示的稀土类错合体或含有该稀土类错合体的树脂构成物等、或例如在日本专利特开 2001-267632 号公报中所揭示的 LiEuW_2O_8 荧光体等。

[0217] 当使用这种红色荧光体时,上述半导体发光元件的红色发光成份强度就会增强,尤其是释放出白色系光的半导体发光元件的红色发光成份强度会增强。结果,在照明的区域中,可提高代表红色的忠实性、为众人所知的特殊彩色重现评估指数(special color rendering index),如 JIS Z 8726-1990 中所记载的 R9、或以上述 JIS Z 8726-1990 为参考而记载的色域面积比 G_a ,而可提供一种释放出这些指数较大的光色的半导体发光元件。

[0218] 还有,为众人所知的阴极发光材料或是电致发光材料的 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体、或释放出在 500 以上且 600nm 以下的波长区域中具有发光峰值的荧光且以下述化学式(4)表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体,可作为上述绿色荧光体。

[0219] $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ (4)

[0220] 其中, $a3$ 、 $b3$ 、 x , 分别为满足 $0 \leq a3 \leq 1$ 、 $0 \leq b3 \leq 1$ 、 $0 < x < 1$ 的数值。

[0221] 另外, 上述 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体, 为释放出黄色系发光的上述硅酸盐荧光体中, 只有组成或结晶结构不同的荧光体。因此, 具有与黄色系发光的硅酸盐荧光体的各种物性相类似的物性。因而, 不仅从半导体发光元件的特性方面来看, 最好是将该绿色发光硅酸盐荧光体与上述黄色发光硅酸盐荧光体组合起来使用, 从制造等方面来看, 也最好是将该绿色发光硅酸盐荧光体与上述黄色发光硅酸盐荧光体组合起来而使用。

[0222] 还有, 为了提供一种释放出所希望的光色的半导体发光元件, 可将释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有发光峰值的黄色系光, 且组成互异的多个上述硅酸盐荧光体, 包含在荧光体层中。因该硅酸盐荧光体, 为一通过改变它的组成就能释放出覆盖上述黄色系较宽的波长区域的发光的荧光体, 故通过将多种这样的硅酸盐荧光体组合起来使用, 即可加宽由蓝色 LED 所释放出的蓝色光以及由该硅酸盐荧光体所释放出的黄色系光的颜色相加而决定的上述半导体发光元件的光的颜色表现范围, 尤其是释放出白色系光的半导体发光元件的光的颜色表现范围。

[0223] 还有, 从控制半导体发光元件所释放出的光的光色, 尤其是白色系光的光色的观点来看, 有效的做法是: 荧光体层中, 再包含以上述化学式 (4) 表示的化合物为主体, 且组成与黄色荧光体不同的至少一种硅酸盐荧光体。该硅酸盐荧光体, 为一种在上述 $a3$ 及 $b3$ 的所有数值范围的组成下, 在蓝色光激励下发出光的荧光体; 且为一种通过改变荧光体的组成, 即可在 505 ~ 598nm 左右的较宽的波长范围内改变发光峰值波长的荧光体。当荧光体中还包含有这种荧光体时, 半导体发光元件所释放出的光的光色, 就是将由蓝色 LED 所释放出的蓝色光、释放出黄色系光的硅酸盐荧光体的黄色系光、及 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体所释放出的蓝绿色、绿色、黄色、橙色中之至少一种光的颜色相加而得到的, 即至少相加三种颜色而得到的光色, 所以可加宽半导体发光元件所释放出的光的光色的控制范围。

[0224] 还有, 为了补偿半导体发光元件的发光的红色成份, 也可在图 1 到图 3 中之任一一幅图中所记载的半导体发光元件中, 将含 (铬) Cr 的基板与蓝色 LED 组合起来使用。可利用蓝色 LED 所发出的蓝色光, 而从能转换成更长的波长的含铬 (Cr) 基板中发出红色光。这样以来, 便可由自蓝色 LED 的蓝色光、来自硅酸盐荧光体的黄色光及来自含铬 (Cr) 基板的红色光的混色光, 发出彩色重现性 (color rendering performance) 高的白色光。换句话说, 本发明, 当然适用于倒装型、炮弹型或芯片型等任何一种型式的半导体发光元件。

[0225] 根据由激光绕射 / 散射式粒度分布测量器 (例如 LMS-30; 三星 (SEISIN) 企业股份有限公司) 测得的粒度分布来评价硅酸盐荧光体的话, 只要中心粒径为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $100 \mu\text{m}$ 以下就足够了, 但从荧光体合成的难易度、取得的难易度以及荧光体层形成的难易度等方面来看, 中心粒径在 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $30 \mu\text{m}$ 以下很好, 在 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $20 \mu\text{m}$ 以下更好, 在 $2 \mu\text{m}$ 以上且 $10 \mu\text{m}$ 以下最好。就粒度分布而言, 只要包含 $0.01 \mu\text{m}$ 未满足及超过 $1000 \mu\text{m}$ 的粒子即可, 但出于与中心粒径相同的理由, 最好是, 在 $1 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下的范围内具有近似正规分布的分布的硅酸盐荧光体。

[0226] 这种硅酸盐荧光体, 例如可根据上述文献 (J. Electrochemical Soc. Vol. 115, No. 11 (1968) pp. 1181-1184) 中所记载的合成方法来制造。本实施形态的半导体发光元件中

的硅酸盐荧光体的制造方法后述,下面更进一步详细地说明硅酸盐荧光体的特性。

[0227] 图8为示出了本实施形态中所用的斜方晶硅酸盐荧光体的激励光光谱(称为硅酸盐荧光体被激励的光的光谱)及发光光谱的一例的示意图。为进行比较,图8中也归纳示出了YAG系荧光体的激励光光谱及发光光谱的一例。

[0228] 从图8可知,YAG系荧光体,为:一种在100nm~300nm附近、300nm~370nm附近、370nm~550nm附近这三个地方具有激励光峰值,吸收上述每一个狭窄波长范围内的光后,在550~580nm的黄绿色~黄色波长区域中具有发光峰值的黄色荧光的荧光体;而硅酸盐荧光体,则为:一种在250~300nm附近具有激励光峰值,吸收100~500nm这一波长范围的光,释放出在550~600nm(图8中记载一例)的黄绿色~黄色~橙色的波长区域中具有发光峰值的黄色荧光的黄色荧光体。还有,在超过430nm且500nm以下的蓝色光(激励光)照射下的硅酸盐荧光体的发光强度通常很低,为YAG系荧光体的100~30%;要列举出具体数值的话,则可知在激励光的波长470nm下,硅酸盐荧光体的发光强度为YAG系荧光体的发光强度的一半(50%)。

[0229] 另外,若为具有上述化学式(1)或(2)中的a1、b1、b2、x在一定数值范围内的组成的硅酸盐荧光体的话,激励光光谱及发光光谱就和图8所示的光谱相似。

[0230] 其次,说明使用硅酸盐荧光体的荧光体层的特征。

[0231] 如图8所示的硅酸盐荧光体的激励光光谱及发光光谱之一例所示,因为硅酸盐荧光体,为一种在250~300nm附近具有激励光峰值,可吸收100~500nm这样的大波长范围的光,并释放出在550~600nm的黄绿色~黄色~橙色的波长区域中具有发光峰值的黄色荧光的黄色荧光体,所以当与蓝色LED相组合时,半导体发光元件就释放出由蓝色LED的蓝色光与黄色荧光体的荧光的颜色相加而成的光。

[0232] 而且,比较一下图8所示的那一例硅酸盐荧光体与YAG系荧光体的激励光光谱,可知:硅酸盐荧光体,为一种即所谓发光效率(外部量子效率)较低的荧光体,具体而言,即在超过430nm且500nm以下的波长范围内的蓝色光(激励光)的照射下,虽然内部量子效率比较高但是由于蓝色激励光的反射率较高,外部量子效率就较低。例如在激励光470nm下,硅酸盐荧光体释放出的荧光的强度仅为YAG系荧光体的一半。因而,例如,要想在将蓝色LED的蓝色光与黄色荧光体的黄色光的颜色相加而释放出白色光的白色半导体发光元件中获得相同的光色,那么,与使用YAG系荧光体相比,使用硅酸盐荧光体时,该荧光体的使用量就增多,所以荧光体层的厚度会相对地变厚。结果是,该荧光体层成为受荧光体层表面所产生的凹凸影响很少的荧光体层,且由于荧光体层的厚度变动实质上会变少,所以可获得发光的颜色不均匀较少的半导体发光元件。

[0233] 而且,和使用现有的YAG系荧光体的荧光体层的情况相比,使用上述硅酸盐荧光体与树脂以形成荧光体层时,荧光体层中的荧光体粒子的分布不均匀会变少。另外,在使用YAG系荧光体以构成半导体发光元件时,又成为荧光体粒子彼此之间相接触的荧光体层,且如上所述,结果会发生白色系光的强度较低这样的不良现象。因这种原因而使强度变低的不良现象,并非只在使用YAG系荧光体的情况下发生,这种现象在具有荧光体粒子彼此之间相接触的荧光体层的半导体发光元件中都会发生。

[0234] 相对于此,若象本实施形态的半导体发光元件那样,选择荧光体层的形成条件的话,则由于形成了荧光体粒子比较均匀性地分散的荧光体层,所以可获得发光的颜色不均

匀较少的半导体发光元件。另外,虽然现在在仔细分析调查:使用本实施形态的硅酸盐荧光体时,荧光体层中的荧光体粒子分布不均匀会变少的理由,但是却无法完全解释明白。只不过是,有一点是很明确的,即至少荧光体与树脂的比重差较小于 YAG 系荧光体与树脂的比重差这一点与上述理由有关。

[0235] 下面,参考图 1 到图 3,对本实施形态的半导体发光元件中的荧光体层,具有荧光体粒子比较均匀地分散在整个母材中这样的结构(分散结构)进行说明。

[0236] 在图 1 到图 3 所示的荧光体层 3 中,如上所述,黄色荧光体粒子 2,为一种吸收蓝色 LED 释放出的蓝色光,在 550 以上 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的荧光体,且为硅酸盐荧光体。而且,母材 13 为透光性的树脂,例如,为环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、尿素树脂、硅树脂等树脂。

[0237] 另外,本发明的半导体发光元件,既可在荧光体层 3 中,进一步包含黄色荧光体以外的荧光体或包含荧光体以外的物质。又可包含多种上述黄色荧光体。

[0238] 在本实施形态的半导体发光元件中,若荧光体层 3 成为如图 1 到图 3 所示的黄色荧光体粒子 2 分散在母材 13 中那样的构造,那么,对荧光体层 3 中的黄色荧光体粒子 2 的大小或形状就没有什么特别限定。已经证实了:在使用硅酸盐荧光体粒子作荧光体层中的荧光体粒子的情况下,若使用中心粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的荧光体粒子,则荧光体层就会成为图 1 到图 3 所示那样的荧光体粒子分散着的结构。

[0239] 另外,黄色荧光体粒子 2 的尺寸越小,则越容易成为分散有荧光体层 3 的构造。但是,较小的荧光体粒子由于其比表面积较大,所以相对于荧光体粒子的体积,存在较多晶格缺陷的粒子表面所占的比例会变多,故而荧光体层 3 的发光强度会降低。另一方面,在荧光体粒子的尺寸较大时,在荧光体层 3 的形成构成中,黄色荧光体粒子 2 容易在重力的作用下而下沉,荧光体层 3 容易成为荧光体粒子分散着的结构。从这种观点来看,黄色荧光体的中心粒径在上述范围(中心粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的范围)内很好,在 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下的范围内更好,在 $3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下这一范围内最好。

[0240] 还有,若荧光体层成为如图 1 到图 3 所示的荧光体粒子分散着的结构,则母材 13 的材料就并不限于本实施形态中所说明的材料,只要是具有透光性的材料,树脂以外的材料也是可以的。还有,在将母材 13 定为树脂的情况下,树脂的种类或真比重等,基本上也不限于本实施形态。

[0241] 另外,在将母材 13 定为树脂的情况下,树脂的真比重越接近上述黄色荧光体粒子 2 的真比重,荧光体层 3 就越容易成为分散有荧光体粒子的构造。另外,如下所述,由于树脂的真比重通常小于上述黄色荧光体粒子 2 的真比重,所以树脂的真比重,在未超过上述黄色荧光体粒子 2 的真比重的范围内越大则越佳。

[0242] 在树脂的真比重较小的情况下,在荧光体层 3 的形成过程中,黄色荧光体粒子 2 容易在重力的作用下而下沉,荧光体层 3 就不容易成为荧光体粒子分散着的结构。从这种观点来看,树脂的真比重在 0.8 以上且荧光体粒子的真比重以下的范围内很好,在 1.0 以上且荧光体粒子的真比重以下的范围内更好,在 1.5 以上且荧光体粒子的真比重以下的范围内最好。

[0243] 另外,从塑料数据手册(伊藤公正编,工业调查会)或非金属数据手册(日本规格协会)等中可知:环氧树脂的真比重在 1.0 以上且 2.1 以下;丙烯酸树脂的真比重在 1.0 以

上且 1.4 以下 ; 聚酰亚胺树脂的真比重为 1.3 以上且 1.5 以下 ; 尿素树脂的真比重约为 1.5 ; 硅树脂的真比重在 1.7 以上且 2.0 以下。

[0244] 另外, 在图 1 到图 3 所示的半导体发光元件的例子中, 荧光体层 3 为使用荧光体粒子与树脂 (母材) 的混合体, 不仅如此, 还可取而代之, 通过成型 (烧结) 荧光体材料而形成荧光体层。

[0245] - 一般制造方法 -

[0246] 后面, 还要对本发明的半导体发光元件的具体的制造方法之例做详细的说明, 这里, 先大致说明一下具有荧光体粒子分散着的结构的荧光体层 3 的制造方法及较佳的实施形态。

[0247] 具有荧光体粒子分散着的结构的荧光体层 3, 可利用注入或涂敷等方法, 将荧光体糊剂布置到半导体发光元件的特定位置上, 并使该荧光体糊剂固化而制得, 而该荧光体糊剂, 又是通过使真比重在一定范围内的黄色荧光体粒子 2 分散在真比重在一定范围内的母材 13 中而制得的。

[0248] 荧光体糊剂, 例如可通过捏合 (kneading) 将秤量到特定的荧光体浓度的黄色荧光体粒子 2 与树脂等的母材 13 而制得。有各种各样的捏合方法, 现举出几例, 如用研钵捏合、用搅拌机捏合、用辊子捏合等。

[0249] 另外, 在将二者捏合起来时, 黄色荧光体粒子 2 相对母材 13 的较佳重量比例 (荧光体浓度), 在 10 重量% 以上且 80 重量% 以下的范围 ; 最好是在 20 重量% 以上且 60 重量% 以下的范围内。若荧光体浓度低于该范围, 就会成为黄色荧光体的发光较弱的荧光体层 3, 且使用该荧光体层 3 所构成的半导体发光元件, 将释放出蓝色感较强的光, 而很难获得色调良好的白色光。另一方面, 若荧光体浓度高于该范围, 就会成为黄色荧光体的发光较强的荧光体层 3, 且使用该荧光体层 3 所构成的半导体发光元件, 将释放出黄色感较强的光, 而很难获得色调良好的白色光。

[0250] 在本发明的荧光体层的制造方法中, 荧光体糊剂的固化方式并不限于特定的方法。作为母材 13, 既可用由二液体混合而固化的材料在荧光体糊剂中发生二液体混合固化的方式使它固化 ; 也可通过使用热固化材料加热荧光体糊剂而使它固化 ; 还可通过使用光固化材料并对它进行光照射而使它固化。无论是利用哪一种荧光体糊剂的固化方法, 均能得到荧光体层 3。

[0251] 最好是, 在形成分散有荧光体粒子的构造的荧光体层 3 时, 抑制母材 13 中的黄色荧光体粒子 2 的下沉速度。

[0252] 以下, 便于参考, 对在溶媒中下沉的荧光体粒子的下沉速度进行简单的说明。按照斯托克斯 (Stokes) 定律, 在密度 ρ_1 、粘性率 η (= 粘度, 单位 : Pa · s 或 P (泊)) 的流体中下沉的半径 r (单位 : m)、密度 ρ_2 的球状物体的下沉速度 u (m/s), 可用下式 (5) 表示。

$$[0253] \quad u = \{2 \times r^2 \times (\rho_2 - \rho_1) \times g\} / (9 \times \eta) \quad (5)$$

[0254] 其中, 式 (5) 中, g 为重力加速度 (单位 : m/s²)

[0255] 因而, 定性地讲, 荧光体粒子的中心粒径越小, 在作为溶媒的树脂中下沉的荧光体粒子的下沉速度就越慢 ; 荧光体粒子与树脂的比重差越小, 它就越慢 ; 树脂的粘度越高, 它就越慢。

[0256] 从上述的斯托克斯定律来看, 根据下述方法 1. ~ 4., 有可能减慢黄色荧光体 3 在

树脂中的下沉速度。

[0257] 1. 使用真比重较小且轻的荧光体粒子。

[0258] 2. 使用真比重较大的树脂。

[0259] 3. 使用中心粒径较小的荧光体粒子。

[0260] 4. 使用粘度较高的树脂。

[0261] 但是,上述的方法 1. ~ 4. 受到各种限制,如受制造工序的限制、受成本的限制、还受荧光体层的发光性能的限制等。

[0262] 在本发明的荧光体层的制造方法中,系将用以限定包含发光的主峰值波长范围的元素的黄色荧光体粒子 2 的真比重与树脂真比重两者限定在特定范围内,较佳的形态,系进一步将黄色荧光体的中心粒径限定在特定范围内,更佳的形态,系限定黄色荧光体的种类与组成。

[0263] 首先,以不包含镉 (Cd),室温下发光的主发光峰值波长在 560nm 以上且 600nm 以下的范围内很好、在超过 560nm 且 600nm 以下的范围内更好、在 565nm 以上且 600nm 以下的范围内最好的荧光体,作黄色荧光体粒子 2。其次,将黄色荧光体粒子 2 的真比重限定在 3.0 以上且 4.65 以下的范围内,在 3.0 以上且 4.60 以下的范围内更好,在 3.0 以上且 4.55 未满足的范围内最好。同时,将树脂的真比重限定在 0.8 以上且黄色荧光体的真比重以下的范围内,在 1.0 以上且黄色荧光体的真比重以下的范围内更好,在 1.5 以上且黄色荧光体的真比重以下的范围内最好。

[0264] 从上式 (5) 所示的斯托克斯定律可知,若这样做,黄色荧光体粒子 2 与树脂的比重差会变小,荧光体粒子在树脂中的下沉速度会变慢。结果,容易制造分散有荧光体粒子的构造的荧光体层。

[0265] 尤其是,以由如下元素构成的化合物为母材的荧光体作不包含 Cd 的黄色荧光体,该化合物包含有选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、镧系元素、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、P 中的至少一种元素;以及选自 O、S、Se、F、Cl、Br 中的至少一种元素。另外,这些元素的有害性较少。

[0266] 另外,之所以将黄色荧光体粒子 2 的主峰值波长限定在 560nm 以上 且 600nm 以下的范围内,是为了获得较佳色调的白色光。还有,将树脂的真比重限定在上述范围内的理由及限定为不含镉 (Cd) 的荧光体的理由,如上所述。

[0267] 在本发明的半导体发光元件的发光层的制造方法下,对黄色荧光体粒子 2 的种类基本上不做什么限定,只要是不含镉 (Cd),室温下发光的主发光峰值波长在 560nm 以上且 600nm 以下的范围内,且真比重在 3.0 以上且 4.65 以下的范围内的黄色荧光体粒子 2 即可。黄色荧光体粒子 2,可为前面所说明的硅酸盐荧光体粒子,也可不是前面所说明的硅酸盐荧光体粒子。

[0268] 另一方面,在现有的半导体发光元件中,不能采用不含有害物质、在蓝色光激励下释放出黄色系的光、且在本实施形态中所说明的这种真比重的范围内的较轻的黄色荧光体粒子 2 作为荧光体粒子,不得不采用真比重较大的黄色发光 YAG 系荧光体制得上述荧光体层。黄色发光 YAG 系荧光体粒子的真比重,在超过 4.65 且 4.98 左右以下的范围内,而由于黄色系 YAG 系荧光体粒子的发光光谱,随着它的真比重变大而移动到长波长一侧,所以在现有的发光元件中,很难获得本实施形态的发光元件的优越特性。

[0269] 在本发明所涉及的较好的形态中,将黄色荧光体粒子 2 的中心粒径限定在 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的范围内,在 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下的范围内更好,在 $3\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内最好。另外,限定黄色荧光体粒子 2 的中心粒径以达到较佳形态的理由如上所述。

[0270] 在更好的形态中,采用以上所述的由化学式 (1) 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体,换句话说,采用以 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体,作黄色荧光体粒子 2。该硅酸盐荧光体的真比重会由于组成的不同而多少有点变动,但由于很容易制作真比重在 3.0 以上且 4.65 以下这一范围内的黄色荧光体粒子 2,所以很容易制造具有荧光体粒子分散着的结构的荧光体层。另外,钡 (Ba) 置换量越多,以由化学式 (1) 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体的比重就越大;钙 (Ca) 置换量越多,以由化学式 (1) 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体的比重就越小。

[0271] 在此,对荧光体的真比重做一补充说明。在使用麦克罗梅里蒂克斯 (Micro Meritex) 公司制的多量 (multi volume) 密度计 1305,依氦 (He) 气体置换法的定容量膨胀法所进行的荧光体的真密度测量中,YAG 系荧光体 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$:主发光峰值波长 565nm)、硅酸盐荧光体 $(\text{Ba}_{0.05}\text{Sr}_{0.93}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$:主发光峰值波长 575nm)、组成上与它不同的锶 (Sr) 较少的硅酸盐荧光体 $(\text{Ba}_{0.24}\text{Sr}_{0.74}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$:主发光峰值波长 559nm) 的真比重,分别为 4.98、4.53、4.67 (测量精度 $\pm 1\%$)。以释放出在 565nm 附近具有主发光峰值的发光的荧光体加以说明的话,可知:硅酸盐荧光体的真比重约比 YAG 系荧光体的真比重小 10%。

[0272] 图 48 为示出了 YAG 系荧光体与硅酸盐荧光体的真比重与主发光峰值波长间之关系的图。由图 48 可知,释放出在 560nm 以上且 600nm 以下的波长区域中,尤其是在 565nm 以上 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的黄色系光,且真比重为 4.65 以下的荧光体,就无法在 YAG 系荧光体中获得,或是即使能够得到,为得到它也是很难的。相对于此,以由化学式 (1) 表示的化合物,换句话说,在以由 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体中,却很容易获得释放出在 560nm 以上 600nm 以下的波长区域中,尤其是在 565 以上 600nm 以下的波长区域中具有主发光峰值的黄色系光,且真比重在 4.65 以下的荧光体。

[0273] 其次,对树脂或荧光体糊剂的粘度加以说明。本发明所涉及的半导体发光元件的荧光体层的制造方法,并不限于后面所述的制造方法。但是,如上所述,当树脂或荧光体糊剂的粘度过低时,荧光体粒子会在重力的作用下下沉,而无法获得荧光体粒子分散在树脂中这样的结构。相反,当树脂的粘度太高时,又会出现半导体发光元件的制造工序中处理变得很麻烦这样的不利情况。综合考虑上述问题点以后,树脂或荧光体的粘度就要在 $0.01\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的范围内,在 $0.03\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的范围更好,在 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的范围内最好。但是,树脂或荧光体糊剂等液状流体的粘度会根据温度及压力而变动,且温度越高,它就越小;压力增加,它就变大。所以很难对它做出单纯的规定。制造时,只要能对包含压力、温度等条件进行调整,而将树脂或荧光体糊剂的粘度调整在上述范围内即可。

[0274] 还有,在本发明所涉及的半导体发光元件的荧光体层的制造方法下,也可在荧光体糊剂中还包含一次粒子的平均直径在 1nm 以上且 100nm 以下的范围内,最好是在 3nm 以

上且 50nm 以下的范围内的超微粒子的状态下,使荧光体糊剂固化,这样来形成荧光体层。

[0275] 从上式 (5) 可知,粒子半径极小的超微粒子在荧光体糊剂中的下沉速度极慢。因而,当让这种超微粒子含在荧光体糊剂中时,下沉极慢的超微粒子,将发挥出阻碍黄色荧光体粒子 2 下沉的作用。结果,将超微粒子添加在荧光体糊剂中以后,荧光体糊剂中的黄色荧光体粒子 2 的下沉速度就会变慢,也就很容易获得树脂中分散有荧光体粒子这样的结构的荧光体层 3。

[0276] 这种超微粒子,例如有以气溶胶 (aerosil, 德格萨 (DEGUSA 公司:德国) 这一商品名而著称的二氧化硅粉末。但是,可添加到荧光体糊剂中的超微粒子材料,并不限于二氧化硅,只要为一次粒子的平均直径在 1nm 以上且 100nm 以下的范围内的超微粒子材料即可。二氧化硅以外的超微粒子材料,例如有氧化铝等。

[0277] 另外,不可能利用上述的激光绕射 / 散射式粒度分布测量器测量粒径约 5nm 以下的超微粒子。因而,以用电子显微镜得到的观察象为基础而实际测量每一个超微粒子的粒子直径,将其平均值定义为一次粒子的平均直径。

[0278] 如上所述,采用上述半导体发光元件的荧光体层的制造方法,即可形成具有荧光体粒子分散着这样的结构的荧光体层 3;而且,利用了具有荧光体粒子分散着这样的结构的荧光体层的半导体发光元件,会起以下作用,会发挥出显著的效果。

[0279] 换句话说,由于这种荧光体层实质上并不包含光吸收因子或光散射因子,所以例如与现有的荧光体粒子彼此之间相接触的荧光体层相比,这种荧光体层中的荧光体粒子彼此之间相接触的几率会变小,且即使相接触其接触面积也会大幅度地变小,且实质上不包含荧光体层中的光的吸收衰减因子。因此,荧光体层的光透过性变得良好,不会吸收衰减蓝色 LED 的蓝色光,而会透过荧光体层或有助于荧光体的激励。还有,由于成为蓝色光可照射荧光体粒子的整个表面之形态的荧光体层,所以荧光体粒子的激励截面积实质上会增加,荧光体层中的荧光体粒子发光效率就高。另外,虽照射荧光体粒子但对荧光体的激励不起什么作用的蓝色光,在荧光体粒子表面反射后,当作蓝色光而释放到荧光体层的外部。在使用同一种蓝色 LED 的情况下,由于蓝色 LED 所释放出的蓝色光的输出一定,所以在将蓝色 LED 的蓝色光与黄色荧光体的黄色光的颜色相加而得到白色光的白色半导体发光元件中,若荧光体层中的光的吸收衰减因子较少,则即使它是使用在蓝色光的激励下发光效率(外部量子效率)较低的荧光体材料的荧光体层,只要它是一种内部量子效率较高的荧光体,仍可释放出较高的光束。

[0280] 还有,在半导体发光元件的荧光体层的表面积(图 1 到图 3 所示的半导体发光元件中的荧光体层 3 的最上面的面积)相同的情况下,与使用体量和本实施形态的半导体发光元件相同的荧光体粒子,且较多的荧光体粒子彼此之间互相接触的现有的荧光体层(参照图 7 的荧光体层 3)相比,在本实施形态所示的结构为在树脂中分散有荧光体粒子的荧光体层(参照例如图 2 所示的荧光体层 3),荧光体层的实质厚度会增大。因而,在本实施形态的半导体发光元件中,即使荧光体层 3 的表面凹凸多少变大,荧光体层 3 的表面的凹凸有助于荧光体层 3 的厚度变动的比例会变小,结果因荧光体层 3 的厚度变动而产生的发光不均匀也会变少。

[0281] - 第二个实施形态 -

[0282] 其次,参考附图,说明本发明的发光装置的实施形态。

[0283] 另外,本说明书中,将使用半导体发光元件的各种显示装置(例如LED资讯显示终端、LED交通信号灯、汽车的LED刹车灯或LED方向指示灯等)、各种照明装置(LED屋内外照明灯、车内LED灯、LED紧急照明灯、LED表面发光源等)广泛地定义为发光装置。

[0284] 图4到图6为显示本发明的第二个实施形态的发光装置的立体图。图4为概略地示出了本发明的第一例的发光装置即立式照明装置的结构立体图。

[0285] 如图4所示,第一例的发光装置,包括:并排而设的多个第一个实施形态中所说明的本发明半导体发光元件11的照明部、及起动半导体发光元件11用开关12。开关12一接通,半导体发光元件11就通电而释放出光来(未图示)。

[0286] 另外,图4所示的照明装置只不过是发光装置的较佳一例而已,本发明的发光装置并不限于此例。最好是采用由例如第一个实施例所揭示的本发明半导体发光元件11来构成本发明的发光装置。不仅如此,将第一个实施形态中的白色系半导体发光元件、和例如释放出蓝色、绿色、黄色、红色等光的LED组合起来,也可成为本发明的发光装置。还有,半导体发光元件11所发出的光的颜色、大小、数量、发光部分的形状等,也没有什么限定。再者,本发明的发光装置,还可为收敛来自半导体发光元件的光以释放出激光的半导体激光释放型照明装置。这样以来,不仅在它作为照明装置用时视野性优良,还能提高光的强度。

[0287] 还有,在该第一例的照明装置中,较佳的色温度虽在2000K以上且12000K以下的范围内,在3000K以上且10000K以下的范围内更好,在3500K以上且8000K以下的范围内最好。但是本发明所涉及的发光装置即照明装置,并不限于该范围内的色温度。

[0288] 图5为概略显示本发明第二例的发光装置即图像显示装置的结构立体图。

[0289] 如图5所示,第二例的图像显示装置,包括:将第一个实施形态中所说明的本发明的半导体发光元件11排列成多个矩阵状的显示部。虽可任意制作图像显示装置整体的尺寸,但是最好是宽度在1cm以上且10m以下的范围内,高度在1cm以上且10m以下的范围内,纵向深度在5mm以上且5m以下的范围内。而且,可根据图像显示装置的尺寸来选择半导体发光元件11的个数。

[0290] 作为发光装置之一例的该图像显示装置,与第一例中的照明装置一样,最好是采用第一个实施形态中所说明的半导体发光元件11来构成。但是,除了本发明的半导体发光元件以外,还可为将例如释放出蓝色、绿色、黄色、红色等光的LED与荧光体层组合起来而构成的发光元件。还有,对半导体发光元件11所发出的光的颜色、大小、数量、发光部分的形状、或半导体发光元件11的布置形式等,也不做什么限定。而且,对外观形状也不做什么限定。

[0291] 图6为概略显示本发明第三例的发光装置即图案显示装置的结构立体图。

[0292] 如图6所示,第三例中的图案显示装置,包括:第一个实施形态中所说明的本发明的半导体发光元件11排列而成能根据各个像素的发光、非发光而显示出0~9这些数字中的任意数字的显示部。

[0293] 但是,图案显示装置所显示的图案,并不限于图6所示的数字,也可为汉字、片假名、阿拉伯数字、希腊文字等。还有,在图案显示装置示出了数字的情况下,半导体发光元件11的大小、数量、像素的形状等,也不限图6所示的构造。

[0294] 发光装置的一例即该图案显示装置,与第一例的照明装置一样,最好是采用第一个实施形态中所说明的半导体发光元件11构成。但是,除了本发明的半导体发光元件以

外,例如也组合释放出蓝色、绿色、黄色、红色等光的 LED 与荧光体层来构成。还有,半导体发光元件 11 所发出光的颜色、大小、数量、发光部分的形状、或半导体发光元件 11 的布置形状等,并没有特别的限定。而且,外观形状也没有特别的限定。

[0295] 另外,图 4 到图 6 所示的发光装置具有这样的优点,当使其成为用多个同一种类的 LED 芯片的半导体发光元件 11 而构成的发光装置时,各半导体发光元件就可在完全相同的驱动电压或注入电流工作。除此以外,还有以下优点。因在这种情况下,可使周围温度等外部因素而造成的发光元件的特性变动也大致相同,故即能减少发光元件的发光强度或色调相对电压变化或温度变化而产生的变化率,同时又能使发光装置很简单。

[0296] 还有,因为当采用像素面大致平坦的半导体发光元件来构成发光装置时,可获得显示面大致平坦的显示装置或表面发光的照明装置等整个发光面大致平坦的发光装置,所以可提供画质良好的图像显示装置或设计性优良的照明装置。

[0297] 当本发明所涉及的发光装置例如为照明装置或显示装置时,通过采用具有第一个实施形态那样的结构的半导体发光元件,即可使其成为能够抑制颜色不均匀的发光装置。第一个实施形态的半导体发光元件的颜色不均匀变少,结果产品合格率变高,且价格低廉。因而,采用第一个实施形态的半导体发光元件而构成发光装置,即可获得一种不仅作为发光装置的颜色不均匀现象变少,且制造成本也低廉的发光装置。还有,由于第一个实施形态的半导体发光元件能够释放出高于采用现有的 YAG 系荧光体的半导体发光元件所释放出的光束,所以也可提高整个发光装置的光束。

[0298] 另外,本说明书中,将使用半导体发光元件的各种显示装置(例如 LED 信息显示终端、LED 交通信号灯、汽车的 LED 刹车灯或 LED 方向指示灯等)、各种照明装置(LED 室内照明灯、车内 LED 灯、LED 紧急照明灯、LED 表面发光源等)广泛地定义为发光装置。

[0299] - 有关半导体发光元件的制造方法的实施形态 -

[0300] (硅酸盐荧光体的制取方法)

[0301] 用在本发明的半导体发光元件上的硅酸盐荧光体的制取方法,虽并不限于下述的制造方法,但可利用下述方法来制取硅酸盐荧光体。

[0302] 硅酸盐荧光体,例如可通过以下各处理来获得。

[0303] 第一处理:荧光体原料的称量及调合

[0304] 第二处理:荧光体原料的混合

[0305] 第三处理:混合荧光体原料的烧成

[0306] 第四处理:烧成物之后处理(分解弄碎、分级、洗净、干燥等)

[0307] 以下,就各处理的内容更进一步加以详细说明。

[0308] 第一处理:荧光体原料的称量及调合

[0309] 首先,称量及调合荧光体原料。作为荧光体原料,可采用各种的碱土类金属化合物、硅化合物、钨化合物等各种粉末。另外,作为上述碱土类金属化合物的一例,可为碱土类金属的碳酸盐(碳酸锶、碳酸钡、碳酸钙)、硝酸盐(硝酸锶、硝酸钡、硝酸钙)、氢氧化物(氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化钙)、氧化物(氧化锶、氧化钡、氧化钙)、硫酸盐(硫酸锶、硫酸钡、硫酸钙)、草酸盐(草酸锶、草酸钡、草酸钙)等。还有,也可使用卤化物(氯化锶、氯化钡、氯化钙、氟化锶、氟化钡、氟化钙、溴化锶、溴化钡、溴化钙等)。还有,上述硅化合物之一例,为二氧化硅或一氧化硅等氧化物,但是也可根据具体条件使用氮化硅等非氧化物。另

外,为达到提高荧光体原料彼此之间的反应性的目的,最好是,使用以“气溶胶 (aerosil)”这一商品名而著称的德格萨公司(德国)制超微粉末硅石等超微粉末的二氧化硅。还有,上述铈化合物之一例系为氧化铈、氟化铈、氯化铈等。另外,可采用氧化铈等的铈化合物作含有以前接触的铈荧光体的铈原料。

[0310] 然后,在该第一处理中,称量及调合该等碱土类金属化合物、硅化合物、铈化合物,做到:碱土类金属元素、硅、铈元素等在荧光体中达到所希望的元素比例。

[0311] 另外,为了达到提高荧光体原料彼此之间的反应性的目的,也可在荧光体原料或是荧光体原料的暂时烧成物或一次烧成物中,混合助溶剂(flux)。作为上述助溶剂,可采用各种的卤化物或硼化合物。作为上述卤化物,有氟化铈、氟化钡、氟化钙、氟化铈、氟化铵、氟化锂、氟化钠、氟化钾、氯化铈、氯化钡、氯化钙、氯化铈、氯化铵、氯化锂、氯化钠、氯化钾等,作为硼化合物,有硼酸、氧化硼、硼酸铈、硼酸钡、硼酸钙等。另外,用作助溶剂的化合物相对荧光体 1 摩尔的摩尔数,在 0.0001 摩尔以上且 1 摩尔以下的范围,通常在 0.001 摩尔以上且 0.3 摩尔以下的范围内。

[0312] 第二处理:荧光体原料的混合

[0313] 其次,混合在上述第一处理中经称量及调合过的一定摩尔比例或重量比例的荧光体原料,以获得混合荧光体原料。采用各种手法进行荧光体原料的混合。例如有以下各种方法,用研钵进行混合、用球磨粉机(ball mill)进行混合、用 V 字型混合机进行混合、用交叉旋转搅拌机(cross rotary mixer)进行混合、用喷射磨粉机(jet mill)进行混合、利用搅拌机进行混合等,这些混合方法为众人所知。还有,作为混合方式,可采用完全不用溶媒而只混合荧光体原料的干式混合,或是将荧光体原料投到水或有机溶媒等的溶媒中,并让它们在上述溶媒中分散而达到混合的湿式混合等。可使用乙醇、甲醇等作为上述有机溶媒。另外,在进行上述湿式混合的情况下,一般而言,是用例如布赫纳(Buchner)过滤器等从荧光体原料与溶媒所构成的悬浮液中将混合荧光体原料过滤出来,之后再使用干燥机等,将过滤后的混合荧光体原料,在 60 ~ 200℃左右的温度下干燥数小时到数十小时,以获得混合荧光体原料。

[0314] 第三处理:混合荧光体原料的烧成

[0315] 其次,依以下顺序,烧成混合荧光体原料。烧成时使用电气炉或瓦斯炉等加热装置。加热装置的种类并没有特别的限定,只要能在所希望温度、所希望环境中将混合荧光体原料烧成所希望时间即可使用。当以由电气炉作加热装置的情况为例时,可使用管状氛围气炉、氛围气控制箱型炉、带式运送(belt conveyor)炉、辊子室(roller house)炉、托盘推进式(tray pusher)连续炉等。还有,一般而言,虽系将混合荧光体原料,置入坩埚或晶舟(boat)等烧成容器内,并根据具体情况在烧成容器上盖个盖,与烧成容器同时加热,但是也可不用烧成容器而只烧成混合荧光体原料。另外,作为烧成容器,其材质可为由铂、石英、氧化铝、氧化锆、氧化镁、碳化硅、氮化硅、瓷器、碳等所构成的材质,且可根据具体情况将它们合起来使用等。

[0316] 若烧成温度在 800℃以上且 1600℃以下的范围内,就能制得上述硅酸盐荧光体。由于当烧成温度高于该温度范围时,荧光体粒子彼此之间会烧结或熔解,所以很难获得粉末状的硅酸盐荧光体,而另一方面,在烧成温度低于该温度范围时,又很难从荧光体获得较高的发光。但是,为了获得发光效率更高的粉末状的硅酸盐荧光体,最好将烧成温度设在

1000℃以上且 1500℃以下的范围内,将它设在 1100℃以上且 1450℃以下的范围内更好,设在 1200℃以上且 1400℃以下的范围内最好。

[0317] 还有,烧成时间在 10 分钟以上且 1000 小时以下的范围即已足够,但是从提高制造效率或提高荧光体的品质等观点来看,烧成时间在 30 分钟以上且 500 小时以下的范围内很好,在 1 小时以上且 100 小时以下的范围内更好。就烧成次数而言也没有特别的限制,但是从提高荧光体的制造效率的观点来看,次数较少为佳,而一次完成最好。

[0318] 烧成环境,可从大气中、低压环境、真空环境、惰性气体环境、氮气环境、氧化环境、还原环境等中几个环境中任选一个。但是,由于有必要使 Eu^{2+} 离子形成在荧光体中作发光中心,所以有必要在烧成的最终阶段或接近最终阶段的那一阶段,至少在能使 Eu^{2+} 离子形成在荧光体中的环境中烧成。作为该环境,从装置简便、价格廉价等理由、或气体或材料容易处理的观点来看,最好是使用氮/氢混合气体或由一氧化碳带来的还原环境,尤其是氮/氢混合气体环境为佳。另外,当限定于氮及氢混合气体环境来加以说明时,从最小限的还原力的确保及气体的安全性的确保这两个观点来看,氢浓度在 0.1% 以上且 10% 以下的范围内很好,在 1% 以上且 5% 以下的范围内更好。另外,为了达到提高混合荧光体彼此之间的反应的目的,也可事先在 400℃~1400℃的大气中进行暂时烧成。

[0319] 第四处理:烧成物的后处理

[0320] 最后,对通过上述烧成而得到的烧成物(荧光体)进行后处理以获得硅酸盐荧光体。后处理,主要包含有分解弄碎步骤(称为将的分解开以形成粉末状的步骤)、分级步骤、洗净步骤、及干燥步骤。

[0321] 在粉碎步骤中,将依上述烧成而得到的烧成后的荧光体(粒子的凝聚体)粉碎成粒子状。另外,在烧成物的分解弄碎中可采用各种手法。当举一例时,有利用研钵的分解弄碎、利用球磨粉机的分解弄碎、利用 V 字型混合机的分解弄碎、利用交叉旋转搅拌机的分解弄碎、利用喷射磨粉机的分解弄碎、及利用压碎机(crusher)、马达磨粉机(motor grinder)、振动杯形磨粉机(cup mill)、圆盘磨粉机(disc mill)、转子速度磨粉机(rotor speedmill)、切削磨粉机(cutting mill)、锤击磨粉机(hammer mill)的分解弄碎等。还有,作为分解弄碎方式,可采用完全不采用溶媒而只分解弄碎烧成物的干式分解弄碎,或是在将烧成物投入到水或有机溶媒等溶媒中,并使之在上述溶媒中分解弄碎的湿式分解弄碎等。作为上述有机溶媒,可使用乙醇、甲醇等。

[0322] 在分级步骤中,使依上述分解弄碎而得到荧光体粒子的集合体,形成具有一定粒度分布的粒子。分级中虽可使用各种手法,但是当举一例时,有利用筛子的分级、或利用荧光体粒子下沉到水或是醇等溶媒中的下沉现象的分级手法等。另外,在利用筛子的分级中,当使用 50~1000 个网眼左右的筛子来分级时,即可获得适用于半导体发光元件的上述范围(第一个实施形态中所说明的范围)内的中心粒径的硅酸盐荧光体。还有,即使是分级方式,也可使用完全不采用溶媒的干式分级,或是将分解弄碎物投入到水或有机溶媒等的溶媒中,再与上述溶媒同时分级的湿式分级。为了达到获得陡度较大的粒度分布的目的,也有采用这多个分级手法的时候。

[0323] 在洗净步骤中,主要是除去在上述烧成后含于烧成物中的残留助溶剂成份、或在分解弄碎或是分级步骤中混入制造物中的微粒子。有多种洗净方法,但是当举一例时,有利用酸的洗净、利用碱的洗净、利用蒸馏水或纯水等的水的洗净、利用乙醇或甲醇等的有机溶

媒的洗净等,且使用依荧光体材料的种类或组成而适当地选择出的溶媒洗净分解弄碎或分级后的荧光体粒子。另外,若使分解弄碎或是分级步骤为湿式,则这些步骤就可兼做洗净步骤用。还有,依所制造的荧光体的种类的不同,有时可省略洗净步骤。

[0324] 在干燥步骤中,加热经由分解弄碎步骤、分级步骤、洗净步骤而得到的荧光体粒子的集合体,并使该集合体中所含的大量或少量的水或有机溶媒等溶媒蒸发及干燥,以获得最终制品或接近最终制品的荧光体粒子的集合体。虽也有多种干燥方法,但若举一例时,有利用恒温干燥机或真空干燥机的干燥。另外,在使用恒温干燥机的情况下,为在 $60 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右的范围内的温度下,将它干燥 30 分钟到 100 小时左右。还有,依所制造的荧光体的种类,也能省略洗净步骤及干燥步骤。

[0325] 另外,上述分解弄碎步骤、分级步骤、洗净步骤及干燥步骤的组合方法、顺序、次数等,均可根据荧光体的种类或目的而随时做出决定。

[0326] - 硅酸盐荧光体的制造方法的具体例 -

[0327] 以下,边利用实验数据,边结合着助溶剂的效果来说明硅酸盐荧光体的制造方法的具体例。

[0328] 图 11 为用硅酸盐荧光体的一次烧成后的发光强度(主发光峰值强度)及二次烧成后的发光强度(主发光峰值强度)作一次烧成温度的函数而描绘出来的图。该图所示的一次烧成后的发光强度,为将调合成为 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 这样的荧光体组成的荧光体原料,在从室温到 1400°C 的还原环境(氮氢混合气体)中烧成(一次烧成)2 个小时而得到的一次烧成物的数据。还有,该图所示的二次烧成后的发光强度,为将作为助溶剂的氯化钡(BaCl_2),称量成 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体: $\text{BaCl}_2 = 1\text{mol}$ (摩尔): 0.1mol 这样的比例,添加到上述一次烧成物中,并经充分混合之后,在 1400°C 的还原氛围气中烧成(二次烧成)两个小时而得到的二次烧成物的数据。该图所示的一次烧成物的发光强度,是为了参考而示出的。该硅酸盐荧光体,可经由一次烧成(但可省略)、添加及混合助溶剂、二次烧成这样的烧成顺序而制出。

[0329] 另外,从一次烧成物的 X 射线绕射图案中,可确认出:在至少 800°C 以上的一次烧成温度下烧成的一次烧成物中,存在着具有斜方晶系的结晶结构的 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体。还可确认出:在 1000°C 、 1200°C 、 1400°C 这样的一次烧成温度下的烧成的一次烧成物,为具有斜方晶系的结晶结构且大致为一种结晶相的硅酸盐荧光体。

[0330] 还有,从二次烧成物的 X 射线绕射图案中,可确认出:与一次烧成温度无关,所有的二次烧成物,均为具有斜方晶系的结晶结构的 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体。亦即,图 11 告诉我们:不用助溶剂,可借 $800 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的一次烧成而得到硅酸盐荧光体;若再在室温(没有一次烧成)到 1400°C 的温度下所烧成的一次烧成物中添加混合助溶剂并再次烧成(二次烧成),可进而获得发光强度较强(约为未使用助溶剂时的 $1.4 \sim 1.6$ 倍)的硅酸盐荧光体。

[0331] - 半导体发光元件的制造方法的第一具体例 -

[0332] 其次,边参考附图,边说明本发明的半导体发光元件的制造方法的具体例。作为第一具体例,就利用转移工法制造的发白色光的半导体发光元件的制造方法及制造装置加以说明。图 12(a) ~ 图 12(d) 示出了第一具体例中的半导体发光元件的制造工序的剖视图。

[0333] 首先,准备图 12(a) 所示的为蓝色 LED 的蓝色发光半导体芯片 101。该蓝色发光半

导体芯片 101, 例如为使用 GaN 等在 450nm ~ 560nm 的范围中具有发光光谱的峰值的蓝色 LED, 在主面上具有阳极 101a 及阴极 101b。

[0334] 然后, 在图 12(b) 所示的步骤中, 将蓝色发光半导体芯片 101 利用覆晶连接法搭载固定在齐纳二极管 102 上。此时, 将蓝色发光半导体芯片 101 与齐纳二极管 102 互相电连接起来。具体而言, 让蓝色发光半导体芯片 101 的阳极 101a 与齐纳二极管 102 的阴极 102b 互相电连接, 并让蓝色发光半导体芯片 101 的阴极 101b 与齐纳二极管 102 的阳极 102a 互相电连接。

[0335] 其次, 在图 12(c) 所示的步骤中, 将固定有蓝色发光半导体芯片 101 的齐纳二极管 102 搭载固定在基板 103 上。此时, 将银糊剂等的粘着材料涂敷在基板 103 上, 然后通过该粘着材料将齐纳二极管 102 固定在基板 103 上。另外, 此时所用的粘着材料也可为焊锡等其他粘接材料。

[0336] 之后, 将齐纳二极管 102 的阳极 102a 连接在设在基板 103 上的规定电极端子 104 上。在本实施形态中, 连接时, 使用金线 105 将阳极 102a 连接在电极端子 104 上。这样一来, 蓝色发光半导体芯片 101 的阴极 101b 就电连接在基板 103 的电极端子 104 上了。另外, 既可将齐纳二极管 102 的阴极 102b 连接在设在基板 103 上的电极端子 104 上, 又可将齐纳二极管 102 的阳极 102a 及阴极 102b 连接在设在基板 103 上的不同的电极端子 104 上。

[0337] 其次, 在图 12(d) 所示的步骤中, 形成具有荧光体粒子的树脂, 以便从蓝色发光半导体芯片 101 (蓝色 LED) 所发出的光通过。具体而言, 将基板 103 布置在规定的模子 107 内, 并让密封树脂流入该模子 107 中。一般而言, 是采用具有多个模子 107 的密封装置, 一次形成释放出白色光的多个半导体发光元件。这里, 采用使荧光体粒子 108 分散在环氧树脂 106 中的树脂作密封树脂。之后, 从模子 107 中分离出释放出白色光的半导体发光元件。环氧树脂, 使用日东电工公司制 NTT8506 的环氧树脂。之后, 使环氧树脂固化。

[0338] 图 13(a) 及图 13(b) 分别为在第一具体例的制造工序下形成的半导体发光元件的上面图及剖视图。其中, 在图 13(a) 中, 将环氧树脂 106 及荧光体粒子 108 当作透明体来处理。如图 13(a) 及图 13(b) 所示, 可获得一种在基板 103 上, 具有: 蓝色发光半导体芯片 (蓝色 LED101) 及荧光体层 109 的半导体发光元件, 其中蓝色 LED101 是通过齐纳二极管 102 而搭载着的, 而荧光体层 109 为荧光体粒子 (黄色荧光体粒子) 108 均匀地分散在环氧树脂 106 中的荧光体层。

[0339] 如上所述, 利用转移工法所制造的白色发光半导体元件的制造方法, 包括: 将作为蓝色发光元件的蓝色 LED101 连接在齐纳二极管 102 (基板) 上的步骤; 及设置荧光体粒子 108 与树脂 106 以便从蓝色 LED101 发出的光通过的步骤。

[0340] 更详细地讲, 如图 49 所示, 它包括: 将作为蓝色发光元件的蓝色 LED 连接到具有多个齐纳二极管 102 的晶片 109 上的各自的齐纳二极管上的步骤; 设置内含荧光体等的树脂以便从蓝色 LED 发出的光通过的步骤; 以及将齐纳二极管相互分离开的步骤。

[0341] 利用这种制造方法, 即可制造包括: 蓝色 LED、电连接在蓝色 LED 上的齐纳二极管 (基板)、及所设的为使从蓝色 LED 发出的光能通过的、荧光体粒子分散在树脂中的荧光体层的发白色光的半导体发光元件。

[0342] 另外, 也可制造没有齐纳二极管, 而只具有蓝色 LED、及为使从蓝色 LED 发出的光通过而将荧光体粒子分散在树脂中而成的荧光体层的发白色光的半导体发光元件。

[0343] 另外,构成本具体例中的蓝色 LED 的材料,有氮化镓系化合物半导体、硒化锌半导体、氧化锌半导体。可采用上述第一个实施形态中所述的荧光体荧光材料作荧光材料,最好是选择硅酸盐荧光体。

[0344] - 半导体发光元件的制造方法的第二具体例 -

[0345] 第二具体例中要说明的是,炮弹型发白色光的半导体发光元件的制造方法及其制造装置。图 14(a) ~ 图 14(c) 为显示第二具体例中的半导体发光元件的制造工序中的前半部分工序的剖视图。图 15(a) 及图 15(b) 为显示第二具体例中的半导体发光元件的制造工序中的后半部分工序的剖视图。

[0346] 首先,在图 14(a) 所示的步骤中,将蓝色 LED101 搭载固定在台架 110(导线架)上。该台架 110 包含有:用以布置蓝色发光半导体元件 101 的凹部 111、连接在凹部 111 的端子 112 及未连接在凹部 111 上的端子 113。实际上,为防止端子 112 及端子 113 脱离而利用与这些端子相同的金属让这两个端子在与凹部 111 相反的一侧连接起来。但是后步骤中要将这一连接切断。还有,端子 112 不连接在凹部 111 上也可。这里,如图 14(a) 所示,蓝色 LED101 被布置在凹部 111 的底面上,并使用银糊剂等粘接材料固定在端子 112 上。另外,此时所用的粘接材料也可为焊锡等其他粘接材料。

[0347] 之后,在图 14(b) 所示的步骤中,利用金线 114 将蓝色 LED101 的阳极及阴极分别与端子 112c、113 电连接起来。

[0348] 其次,在图 14(c) 所示的步骤中,让荧光体粒子 116 与树脂 115 的混合体流到台架 110 的凹部 111 内。在此,使用环氧树脂作树脂 115,该环氧树脂 115 中分散有荧光体粒子 116。然后,以加热温度 115℃、加热时间 12 个小时这样的条件,或加热温度 120℃、加热时间 5 个小时这样的条件使该环氧树脂 115 固化。这样以来,就形成荧光体粒子 116 分散在树脂 115 中的荧光体层 119。在该第二具体例中,使用微聚合物(FinePolymers)公司制的环氧树脂作环氧树脂。另外,流入凹部 111 内的树脂 115,当使用不靠热而固化的树脂材料,例如利用紫外线照射使的固化的环氧树脂(油化瑟耳(Ce11)公司制 YL6663)、或利用固化剂使的固化的树脂材料时,即可抑制树脂 115 在加热时发生软化。因而,可阻碍由于树脂 115 固化之前树脂 115 软化而促进荧光体粒子 116 下沉这一现象发生。因而,通过使用不靠热固化的树脂材料,即可使荧光体 116 在树脂 115 中的分散性更加均匀。

[0349] 之后,在图 15(a) 所示的步骤中,将该台架 110 翻过来并将它布置在规定的模子 117 上,并让密封用树脂 118 流到该模子 117 内。在此,采用环氧树脂作密封用树脂 118。另外,从白色发光元件的可靠性度的观点来看,最好是使用利用热固化的环氧树脂作该密封用树脂 118。然而,也可使用不靠热固化的树脂。

[0350] 之后,使树脂固化,即可获得如图 15(b) 所示的炮弹型发白色光的半导体发光元件。亦即,可获得一种具有荧光体粒子 116 分散在树脂 115 中的荧光体层 119,且释放出象第一个实施形态中所说明的色调良好的白色光的炮弹型半导体发光元件。

[0351] 在此,只要盛放蓝色 LED101 的台架 110 的剖面为凹形状即可。因而,台架 110,包括:用以将蓝色 LED 接地的设置部 112a(在此为凹部的底面)、包围住设置部 112a 的侧部 112b、及端子 112c、113,且能在由设置部 112a 与侧部 112b 所构成的空间(凹部 111)上设置荧光体层。凹部 111 的形状可为下述任一种形状。即可为一个底面开放着的圆柱、多角柱;或底面开放着的圆锥、多角锥;或上面或下面开放着的圆锥台、多角锥台。

[0352] 如此,通过使侧部 112b 形成反射设置在设置部 112a(底面)上的蓝色 LED101 所发出的光的结构,即可提高整个半导体发光元件的外部光取出效率。

[0353] 还有,最好是,将分散有荧光体粒子 116 的树脂 115 充填到低于凹部 111 的侧部高度的那一位置上,换句话说,荧光体层 119 不达到凹部 111 的上端。凹部 111 的形状为圆柱、多角柱、圆锥、多角锥、圆锥台、多角锥台中的任意一种形状时是一样的。这样以来,在设置多个发白色光的半导体发光元件,并利用各个半导体发光元件发出的光的情况下,可避免以下现象发生:即在某一个半导体光元件及与之相邻的半导体发光元件之间,因一方所发出的蓝色光激励另一方的半导体发光元件的树脂中的荧光体粒子而导致串扰。尤其是,虽然因为利用该蓝色发光半导体元件的蓝色光与由该蓝色光所激励的荧光体的黄色光而发出白色光的元件,是一种蓝色光也朝外部释放的结构,这种串扰问题会变得严重,但是通过将荧光体层 129 设置在低于凹部 111 侧部 112b 的那一高度上,即可消除这种串扰。

[0354] 如上所述,第二具体例中的半导体发光装置的制造方法,为一种包括将蓝色 LED101 设置在设置部 112a 上的步骤(或机构);及形成由荧光体粒子 116 与树脂 115 的混合体构成的荧光体层 119 而使由蓝色 LED 发出的光通过的步骤(或机构)的制造方法(或制造装置)。

[0355] 更详细地讲,设置上述树脂的步骤(或机构),为一种在形成在设置部 112a 与侧部 112b 的间的凹部 111 上,

[0356] 包括设置的步骤(或机构)的制造方法(或制造装置)。更详细地讲,为一种包括:将上述蓝色发光二极管设在设置部上的步骤(或机构);设置具有荧光体的第一树脂而使从上述蓝色发光二极管发出的光通过的步骤(或机构);及设置不具有荧光体的第二树脂而使从上述蓝色发光二极管发出的光通过的步骤(或机构)的制造方法(或制造装置)。在此,最好是,选择不靠热固化的树脂为第一树脂,而选择靠热固化的树脂为第二树脂。

[0357] 另外,可采用氮化镓系化合物半导体、硒化锌半导体、氧化锌半导体作构成蓝色 LED 的材料。可采用第一个实施形态中所说明的材料,最好是选择硅酸盐荧光体作为荧光体材料。

[0358] 在该具体例中,采用环氧树脂作树脂 125,不仅如此,也可采用硅树脂等其他树脂。

[0359] 还有,用金线把蓝色 LED 的阳极及阴极与各端子之间相互电连接起来了,不仅如此,只要是可进行电连接的材料就可作金属线用。例如,也可采用铝线等。

[0360] - 半导体发光元件的制造方法的第三具体例 -

[0361] 以侧视(side view)型发白色光的半导体发光元件的制造方法及制造装置作为第三具体例加以说明。图 16(a)~图 16(c)为示出了第三具体例中的半导体发光元件的制造工序中的前半部分的剖视图。

[0362] 首先,在图 16(a)所示的步骤中,将蓝色 LED101 搭载固定在筐体 120 上。该筐体 120,包括配置蓝色 LED101 用的基部 120、侧部 121;以及从凹部 128 的底面上穿过筐体 120 的侧部 121 并被取到外部的连接端子 122、123。在此,如图 16(a)所示,蓝色 LED101 被设置在凹部 128 的底面并使用银糊剂等粘接材料固定好。另外,此时所用的粘接材料也可焊锡等其他粘接材料。

[0363] 之后,在图 16(b)所示的步骤中,用金线 124 将蓝色 LED101 的阳极及阴极分别与端子 122、123 电连接起来。

[0364] 其次,在图 16(c) 所示的步骤中,让树脂 125 与荧光体粒子 126 的混合体流入筐体 120 的凹部 128 内。在该具体例中,使用环氧树脂作树脂 125,并使荧光体粒子 126 分散在该环氧树脂中。然后,以加热温度 115℃、加热时间 12 个小时这样的条件,或加热温度 120℃、加热时间 5 个小时这样的条件使该环氧树脂 125 固化。这样以来,就形成了荧光体粒子 116 分散在树脂 115 中的荧光体层 119。在该第二具体例中,使用微聚合物 (Fine Polymers) 公司制的环氧树脂作环氧树脂。另外,使用不靠热固化的树脂材料,例如利用紫外线照射固化的环氧树脂 (油化瑟耳 (Cell) 公司制 YL6663)、或利用固化剂固化的树脂材料作流入凹部 128 内的树脂 125,即可抑制加热时树脂 125 的软化。因而,可阻碍由于树脂 125 固化前树脂 125 软化而促进荧光体粒子 126 下沉这一现象。因而,通过使用不靠热固化的树脂材料,即可使树脂 125 中的荧光体 126 的分散性更加均匀。

[0365] 之后,通过使树脂固化,即可获得如图 16(c) 所示的侧视型发白色光的半导体发光元件。亦即,可获得一种荧光体粒子 126 分散在树脂 125 中的荧光体层 129,且释放出如第一个实施形态中所说明的色调良好的白色光的炮弹型半导体发光元件。

[0366] 在此,只要盛放蓝色 LED101 的台架 120 的剖面为凹形状即可。因而,台架 120,包括:用以将蓝色 LED 接地的基部 120、在基部 120 上包围住凹部 128 的侧部 121、及外部连接端子 122、123,且能在由基部 120 与侧部 121 所构成的空间 (凹部 128) 上设置荧光体层。凹部 128 的形状可为下述任一种形状。即可为一个底面开放着的圆柱、多角柱;或底面开放着的圆锥、多角锥;或上面或下面开放着的圆锥台、多角锥台。

[0367] 如此,通过使侧部 121 为一起反射设置在基部 120 上的蓝色 LED101 所发出的光的反射板之作用的结构,即可提高整个半导体发光元件的外部 光取出效率。

[0368] 还有,最好是,将分散有荧光体粒子 126 的树脂 125 充填到低于侧部 121 (凹部的侧壁) 的那一位置上,换句话说,荧光体层 129 不达到凹部 111 的上端。凹部 128 的形状为圆柱、多角柱、圆锥、多角锥、圆锥台、多角锥台中的任意一种形状时是一样的。这样以来,在设置多个发白色光的半导体发光元件,并利用各个半导体发光元件发出的光的情况下,可避免以下现象发生:即在某一个半导体发光元件及与之相邻的半导体发光元件之间,因一方所发出的蓝色光激励另一方的半导体发光元件的树脂中的荧光体粒子而导致串扰。尤其是,虽然因为利用该蓝色发光半导体元件的蓝色光与由该蓝色光所激励的荧光体的黄色光而发出白色光的元件,是一种蓝色光也朝外部释放的结构,这种串扰问题会变得严重,但是通过将荧光体层 119 设置在低于侧部 121 的那一高度上,即可消除这种串扰。

[0369] 如上所述,第二具体例中的半导体发光装置的制造方法,为一种包括将蓝色 LED101 (蓝色发光元件) 设置在基部 120 上的步骤;及形成由荧光体粒子 116 与树脂 115 的混合体构成的荧光体层 119 而使由蓝色 LED 发出的光通过的步骤的制造方法。

[0370] 更详细地讲,为一种包括:将蓝色发光元件设置在基部上的步骤;设置荧光体而使从蓝色发光元件发出的光通过的步骤;及设置不包含荧光体的透过性树脂而使从上述蓝色发光二极管发出的光通过的步骤的制造方法。在此,最好是,选择不靠热固化的树脂作构成荧光体的树脂,而选择靠热固化的树脂作不包含荧光体的树脂。

[0371] 另外,可采用氮化镓系化合物半导体、硒化锌半导体、氧化锌半导体作构成蓝色 LED 的材料。可采用第一个实施形态中所说明的材料,最好是选择硅酸盐荧光体作为荧光体材料。

[0372] 在该具体例中,采用环氧树脂作树脂 125,不仅如此,也可采用硅树脂等其他树脂。

[0373] 还有,用金线把蓝色 LED 的阳极及阴极与各端子之间相互电连接起来了,不仅如此,只要是可进行电连接的材料就可作金属线用。例如,也可采用铝线等。

[0374] 在此,最好是,在上述具体例中的半导体发光装置的制造工序中,使 荧光体粒子 尽量均匀地分散在树脂中。因此,下面,对在半导体发光元件的制造工序中,使荧光体粒子 尽量均匀地分散在树脂中这样的具体例加以说明。

[0375] - 使荧光体粒子均匀分散的第一具体例 -

[0376] 在第一具体例中,说明在树脂的固化过程中施加振动的方法及装置。图 17(a) 及图 17(b) 为显示在半导体发光元件的制造工序中施加超声波振动的两种方法的平面图。亦即,如图 17(a) 所示,在超声波振动层 130(KAIJODENNKI 公司制)中设置模子 107,并使树脂 106 固化的那一段时间内,通过在整个模子 107 上施加振动,即可使荧光体粒子 108 均匀地分散在树脂 106 中。还有,如图 17(b) 所示,也可利用振动附加机构 131(超声波喇叭等)将振动直接施加到模子 107 上。即使例如由于树脂 106 与荧光体粒子 108 的比重差较大,如图 21(b) 所示,荧光体粒子 108 在荧光体层 109 中下沉到树脂 106 的底部,也可如图 17(a)、(b) 所示,通过使模子 107 振动,而让荧光体粒子 108 及树脂 106 振动,结果荧光体粒子 108 就会均匀地分散在树脂 106 中,如图 21(d) 所示。

[0377] 图 18(a) 及图 18(b) 为显示在半导体发光元件的制造方法的第一具体例(炮弹型半导体发光元件的制造方法)中施加超声波振动的两种方法的平面图,显示在图 15(b) 所示的步骤中,施加超声波振动时的状态。亦即,如图 18(a) 所示,在超声波振动层 130(KAIJODENNKI 公司制)中设置模子 117,并使树脂 115 固化的那一段时间内,通过在整个模子 117 上施加振动,即可使荧光体粒子 116 均匀地分散在树脂 115 中。还有,如图 18(b) 所示,也可利用振动附加机构 131(超声波喇叭等)将振动直接施加在模子 117 上。即使由于例如树脂 115 与荧光体粒子 116 的比重差较大,而如图 21(a) 所示,荧光体粒子 116 在荧光体层 119 中下沉到树脂 115 的底部,也可通过使模子 117 振动,让荧光体粒子 116 及树脂 115 振动,如图 18(a)、(b) 所示,结果,荧光体粒子 116 就会均匀地分散到树脂 115 中,如图 21(c) 所示。

[0378] 同样地,在半导体发光元件的制造方法的第三具体例(侧视型半导体发光元件的制造方法)的图 16(c) 所示的步骤中,可使用超声波振动装置 130 或超声波附加机构 131。即使在该情况下,由于例如树脂 125 与荧光体粒子 126 的比重差较大,荧光体粒子 126 在荧光体层 129 中下沉到树脂 125 的底部,也可通过使荧光体粒子 126 与树脂 125 振动,而使荧光体粒子 126 均匀地分散在树脂 125 中。

[0379] - 均匀分散荧光体粒子用的第二具体例 -

[0380] 在第二具体例中,说明在树脂的固化过程中使模子上下翻转的方法及装置。图 19(a)、(b) 为显示在半导体发光元件的制造工序中使模子上下翻转的方法的平面图,显示的是使模子上下翻转时的状态。亦即,如图 19(a) 所示,采用具有旋转轴 141 及使旋转轴 141 旋转的驱动马达(未图示)的翻转机构,并将旋转轴 141 装到模子 107 上,且在使树脂 106 固化的那一段时间内,通过使整个模子 107 在图 19(a) 所示的正常位置与图 19(b) 所示的翻转位置之间反复地上下翻转,即可使荧光体粒子 108 均匀地分散在树脂 106 中。即使例如由于树脂 106 与荧光体粒子 108 的比重差较大,如图 21(b) 所示,荧光体粒子 108 在荧光

体层 109 中下沉到树脂 106 的底部,也可如图 19(a)、(b) 所示,通过使模子 107 上下翻转,而使荧光体粒子 108 及树脂 106 移动,则如图 21(d) 所示,荧光体粒子 108 就会均匀地分散在树脂 106 中。

[0381] 在此,使模子 107 翻转的次数越多,则荧光体粒子 108 在树脂 106 中的分散性就越好。还有,为了使树脂在最初的 1 小时约有 90% 固化,最好是在该 1 小时内使模子 107 (即树脂 106) 上下翻转。

[0382] 图 20(a) 及图 20(b) 示出了在半导体发光元件的第二具体例的制造工序中的图 15(a) 所示的步骤下,使模子上下翻转时的状态。亦即,如图 20(a) 所示,采用具有旋转轴 141 及使旋转轴 141 旋转的驱动马达 (未图示) 的翻转机构,并旋转轴 141 安装在模子 117 上,且在使树脂 115 固化的那一段时间内,通过使模子 117 整体在图 20(a) 所示的正常位置与图 20(b) 所示的翻转位置之间反复上下翻转,即可使荧光体粒子 116 均匀地分散在树脂 115 中。即使例如由于树脂 115 与荧光体粒子 116 的比重差较大,如图 21(a) 所示,荧光体粒子 116 在荧光体层 119 中下沉到树脂 115 的底部,也可如图 18(a) 及图 18(b) 所示,通过使模子 117 上下翻转,而使荧光体粒子 116 及树脂 115 移动,就可使荧光体粒子 116 均匀地分散在树脂 115 中,如图 21(c) 所示。

[0383] 在该情况下,也是使模子 117 翻转的次数越多,则荧光体粒子 116 树脂 115 中的分散性就越好。还有,为了使树脂在最初的 1 个小时约有 90% 固化,最好是在该 1 个小时内使模子 117 (即树脂 115) 上下翻转。

[0384] 同样地,在半导体发光元件的制造方法的第三具体例 (侧视型半导体发光元件的制造方法) 的图 16(c) 所示的步骤中,可使用翻转机构。即使在该情况,由于例如树脂 125 与荧光体粒子 126 的比重差较大,荧光体粒子 126 在荧光体层 129 中下沉到树脂 125 的底部,也可通过使荧光体粒子 126 与树脂 125 振动,而使荧光体粒子 126 均匀地分散在树脂 125 中。

[0385] - 让荧光体粒子均匀分散的第三具体例 -

[0386] 在第三具体例中,对分几次来将树脂填充到凹部或模子内并使之固化的处理方法加以说明。

[0387] 在该具体例中,在例如半导体发光元件的制造方法的第一具体例 (转移工法) 的图 12(d) 所示的步骤中,每次将含有荧光体粒子 108 的树脂 106 的总量的 $1/3$ 填充到模子 107 内,并将加热时间设为 5 个小时,将加热温度设为 120°C ,这样来使树脂 106 固化。该处理重复进行 3 次,就在模子 107 上形成了荧光体层 109。

[0388] 就这样,分几次进行树脂的填充及固化以后,即可如图 21(b) 所示,荧光体粒子 108 不会在荧光体层 109 中下沉到树脂 106 的底部,而可使荧光体粒子 108 较均匀地分散在树脂 106 中。

[0389] 同样地,在半导体发光元件的制造方法的第二具体例 (炮弹型半导体发光元件的制造方法) 的图 14(c) 所示的步骤、或半导体发光元件的制造方法的第三具体例 (侧视型半导体发光元件的制造方法) 的图 16(c) 所示的步骤中,分几次来将树脂充填到模子或凹部内并让它固化,即可使荧光体粒子较均匀地分散在树脂中。

[0390] 在此,将树脂填充到模子或凹部内并使之固化的次数越多,则树脂中的荧光体粒子的分散性就越好。但是,由于若该次数增多,则制造时间会变长,所以最好是次数在 5 次

以下;3 次左右最好。

[0391] - 让荧光体粒子均匀分散的第四具体例 -

[0392] 在第四具体例中,对形成荧光体层时使用高粘度树脂的方法加以说明。

[0393] 在该具体例中,在例如半导体发光元件的制造工序(例如图 17(c) 所示的步骤)中,通过将含有荧光体粒子 108 的树脂 106 的粘度设在较高的粘度,在树脂 106 的固化过程中荧光体粒子 108 就不会下沉。在该具体例中,将树脂 106 的粘度设在荧光体粒子 108 不会下沉的那一个粘度上。最好是粘度在 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上且 $100\text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下这一范围内。

[0394] 这样以来,采用高粘度树脂以后,就能如图 21(b) 所示,荧光体粒子 108 在荧光体层 109 中不会下沉到树脂 106 的底部,荧光体粒子 108 会较均匀地分散在树脂 106 中。

[0395] 同样地,在半导体发光元件的制造方法的第二具体例(炮弹型半导体发光元件的制造方法)的图 14(c) 所示的步骤、或半导体发光元件的制造方法的第三具体例(侧视型半导体发光元件的制造方法)的图 16(c) 所示的步骤中,采用高粘度的树脂以后,荧光体粒子就会较均匀地分散在树脂中。

[0396] - 均匀分散荧光体粒子用的第五具体例 -

[0397] 在第五具体例中,说明使用在形成荧光体层时不靠加热即能固化的树脂的方法。

[0398] 在该具体例中,例如在半导体发光元件的制造工序(例如图 12(d) 所示的步骤)中,采用利用紫外线而固化的树脂(油化瑟耳(Cell)公司制 YL6633)(以下,称为紫外线固化型树脂)作为含有荧光体粒子 108 的树脂 106。不仅如此,也可采用靠树脂固化剂固化的树脂(以下称为二液固化树脂)作树脂 106。

[0399] 结果,在靠热固化的树脂中,由于在固化前有树脂粘度降低的时期,所以能够看到荧光体粒子 108 有些下沉的现象,相对于此,当采用不靠热固化的紫外线固化型树脂或二液固化树脂时,可知荧光体粒子 108 会较均匀地分散在树脂 106 中。

[0400] 同样地,在半导体发光元件的制造方法的第二具体例(炮弹型半导体发光元件的制造方法)的图 14(c) 所示的步骤、或半导体发光元件的制造方法的第三具体例(侧视型半导体发光元件的制造方法)的图 16(c) 所示的步骤中,采用不靠热而固化的紫外线固化型树脂或二液固化树脂以后,荧光体粒子就会较均匀地分散在树脂中。

[0401] 然后,如上述第一到第五具体例所示,加上使荧光体粒子更均匀地分散在树脂中的步骤或机构以后,即可收到下述效果。使荧光体粒子均匀地分散在树脂中,尤其是使它在树脂中均匀地分散在纵向上以后,则与荧光体粒子偏位存在着的情况相比,蓝色 LED 所发出的蓝色光($450\text{nm} \sim 560\text{nm}$ 之间具有发光光谱的峰值的光)就不会被过度地密封在偏位存在着的荧光体粒子内,而可将它取到外部,而得到适当的白色光。

[0402] 还有,荧光体粒子所发出的荧光本身,并不会过度地密封在偏位存在着的荧光体粒子中,而可将它取到外部。

[0403] 而且,与荧光体粒子偏位存在于树脂中的情况,尤其是如图 21(a)、(c) 所示,荧光体下沉到基板 103 上的情况相比,在采用相同的蓝色 LED 的情况下,即使所用荧光体之量少了 10% 左右,白色发光半导体元件的色温度也会相同,而且,在相同的色温度下能够增加亮度、强度。

[0404] 另外,单独使用上述第一到第五具体例的步骤或机构可收到效果,若将其中之二者以上结合起来使用,还能收到更多的相乘效果。

[0405] - 有关荧光体层之搅拌的具体例 -

[0406] 图 22 为一剖视图, 示出了让含有硅酸盐荧光体的荧光体糊剂流到半导体发光元件的腔室内时所采用的荧光体糊剂喷出装置的理想的具体例。图 22 中, 200 为原料槽, 201 为喷嘴头, CA 为半导体发光元件的腔室, 204 为泵, 205 为分散喷嘴, 206 为荧光体糊剂, 207 为荧光体糊剂 206 中所含的荧光体粒子, 208 为荧光体糊剂 206 中的树脂。喷嘴头 201, 例如包含有: 用以贮存自原料槽 200 移动来的荧光体糊剂 206 的槽室 202; 将荧光体糊剂 206 喷到腔室 CA 的喷嘴 203; 以及布置在槽室 202 内的金属球 S。贮存在原料槽 200 内的荧光体糊剂, 靠循环泵 204 的加压而被供到槽室 202 内, 并从喷嘴 203 而连续地喷到腔室 CA 中。

[0407] 贮存在原料槽 200 内或槽室 202 内的荧光体糊剂 206 中的荧光体粒子 207 有这样一种倾向, 随着时间的推移该荧光体粒子会凝聚而形成荧光体粒子 207 的凝聚物。若形成荧光体粒子 207 的凝聚物, 有时就会出现以下情况, 即喷嘴 203 就会被堵塞, 喷出的荧光体糊剂 206 中的荧光体粒子 207 的浓度会发生变化, 而很难使荧光体粒子 207 均匀地分散在腔室 CA 内。因此, 在本具体例的荧光体糊剂喷出装置中, 是通过搅拌贮存在原料槽 200、槽室 202 内的荧光体糊剂 206, 来抑制荧光体粒子 207 的凝聚物的形成的。在图 22 所示的例子中, 在原料槽 200 或槽室 202 内放了金属球 S, 并使金属球 S 靠磁力在槽内移动, 这样就可对荧光体糊剂 206 进行搅拌。也就能抑制荧光体在原料槽 200 或槽室 202 内凝聚。

[0408] 另外, 原料槽 200 或槽室 202 内的荧光体糊剂 206 的搅拌方法, 并不限于如图 22 所示的使用金属球 S 的方法, 只要是能尽量地抑制荧光体糊剂 207 的浓度分布在槽室等内部发生变化的方法, 也可采用其他的方法。例如, 也可让槽室 202 振动, 或只事先在槽室 202 内附设搅拌构件。还可事先在原料槽 200 内设置上过滤器, 且通过过滤器将荧光体糊剂 206 供到原料槽 200 内, 即可使凝聚物解体。

[0409] 而且, 在本具体例的荧光体糊剂喷出装置中, 设有用以控制荧光体糊剂 206 的流速的分散喷嘴 205。当荧光体糊剂 206 通过分散喷嘴 205 时, 荧光体糊剂 206 中的荧光体粒子 207 的凝聚物就会被喷射流细分化, 该凝聚就会被分解开。若事先将分散喷嘴 205 的颈径设定成与喷嘴头 202 的喷嘴径相吻合的尺寸, 则在原料槽 200 内或供给路径中途所凝聚的荧光体糊剂 206 中的凝聚物就能被适度地分解开, 而可使来自喷嘴 203 的喷出稳定化。透过分散喷嘴 205 而抑制荧光体在喷嘴头 202 中的凝聚, 这样做不仅能进一步防止喷嘴 203 中的堵塞, 还很容易使荧光体粒子 207 均匀地分散在腔室 CA 内。另外, 并不一定要设分散喷嘴 205, 可根据硅酸盐荧光体的粘度等而决定。

[0410] - 荧光体层的带电 -

[0411] 上面已经说了, 造成 YAG 系荧光体沉积的原因是荧光体与母材的比重差较大, YAG 系荧光体一直带正电这一现象也可被认为是造成 YAG 系荧光体沉积的另一原因。换句话说, 当作为母材的树脂同样带正电时, 一般是由于二者互相排斥而造成 YAG 系荧光体沉积。

[0412] 另一方面, 当考虑以化学式 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体对相同的树脂不沉积这一事实、以及上述带电与沉积间的关系时, 就可认为硅酸盐荧光体粒子会分散到整个树脂中这一现象, 是由于该硅酸盐荧光体粒子会带与树脂相反的负电而使两者处于一种互相吸引的关系中, 带正电的树脂有环氧树脂与硅树脂。

[0413] 如上所述, 利用带负电的氧化物等来涂敷荧光体粒子这一方法, 可被作为提高 YAG

系荧光体粒子的分散性的手段。

[0414] 例如以下方法为在荧光体粒子的表面上涂敷氧化物、氟化物的方法。首先,在混合搅拌荧光体糊剂的悬浮液及所需的氧化物或氟化物的涂敷粒子的悬浮液之后,对它进行吸引过滤,且在 125℃ 以上的温度下进行干燥,之后,再在 350℃ 的温度下烧成。为了提高荧光体与氧化物、氟化物的粘着力,也可加入少量的树脂、有机硅烷、水玻璃(硅酸钠)等。

[0415] 还有,利用金属有机化合物的加水分解之方法也是一种将荧光体粒子的表面涂敷成膜状的方法。借助该方法,就可涂敷很容易在荧光体粒子的表面带负电的氧化物即 SiO_2 。还有,在形成 Al_2O_3 膜的情况下,使用铝的醇盐(alkoxide)的 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,并在醇溶液中对它和荧光体进行混合搅拌,这样就在荧光体表面涂敷上了 Al_2O_3 。

[0416] 本发明人等就这样得到以下见解,即由将带电极性与树脂的带电极性相反的材料构成的构件附着或涂敷在荧光体粒子的表面以后,树脂分子就会包围住附着或涂敷有所带的电的极性与树脂的带电极性相反的构件的荧光体粒子周围,而可抑制荧光体粒子彼此之间的凝聚,同时可防止荧光体粒子下沉。本发明人等还发现:在 YAG 系荧光体粒子、硅酸盐荧光体粒子任一种情况下,只要选择至少让分散有荧光体粒子的树脂与荧光体粒子带上逆极性的电的构件,则不会发生现有的显著的荧光体粒子下沉现象。

[0417] 这里,有以下担心,即当涂敷到荧光体粒子的表面带负电的氧化物或氟化物的涂敷量过少时,效果就少;而当它过多时,又会吸收所产生的光,而使亮度下降。因此,荧光体粒子表面带负电的氧化物或氟化物的涂敷量的较佳范围,为相对于荧光体粒子的重量在 0.05%~2.0%,这是本发明人等进行各种实验而得到的见解。

[0418] 就这样,在本发明的更进一步的发明中,为一种在环氧树脂中具有涂敷或附着有 SiO_2 的 YAG 系荧光体的结构。亦即,为一种形成在环氧树脂中具有附着或涂敷了带负电的氧化物、氟化物的 YAG 系荧光体的构造及制造这种构造的方法。更详言之,通过形成在带负电的树脂即环氧树脂中具有附着或涂敷了带负电的氧化物、氟化物的 YAG 系荧光体的构造及制造这种构造的方法,再加上形成使蓝色 LED 的发光通过该环氧树脂的构成及制造这种构成的方法以后,即可提供一种发出荧光体粒子均匀分散着的白色系光的半导体发光元件,如图 21(c)、图 21(d) 所示。

[0419] - 半导体发光元件的硅酸盐荧光体的例子 -

[0420] 下面,说明有关本发明的半导体发光元件的实施例。

[0421] 制作硅酸盐荧光体的顺序例

[0422] 首先,制作其组成能释放出黄色系光的硅酸盐荧光体粒子。采用碳酸钡(BaCO_3)、碳酸锶(SrCO_3)、氧化铕(Eu_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)的各粉末作荧光体原料,而采用氯化钙(CaCl_2)作助溶剂。荧光体原料的纯度均在 99.9% 以上,而荧光体原料的中心粒径采用 10nm 以上且 5 μm 以下的范围内。另外,为了消除各原料因吸附气体所带来的秤量的误差,而要事先调查在约 900℃ 的大气中加热前后的重量变化,以便掌握它。

[0423] 用电子天秤称出粉末状的碳酸钡 9.9g、碳酸锶 138.0g、氧化铕 2.6g、二氧化硅 30.7g 及氯化钙 1.7g 之后,利用自动研钵将这些粉末充分混合后,即可获得混合荧光体原料粉末。之后,将混合荧光体原料粉末装在氧化铝晶舟(boat)内,并将氧化铝布置在当作炉心管的管状氛围炉内的特定位置之后,进行烧成。烧成条件为:加热温度 1400℃、氢 5% 及氮 95% 的环境、加热时间 2 个小时。

[0424] 在确认好了炉心管内部已冷却到室温之后,将烧成物(硅酸盐荧光体)取出,以进行分解弄碎、洗净、分级及干燥等后处理。经由以上作业程序,即可获得具有斜方晶的结晶结构且释放出黄色系光的硅酸盐荧光体。

[0425] 下面,说明事先对所获得的硅酸盐荧光体的特性进行了评价以后而得到的结果。在此,所评价的内容包括:根据 X 射线绕射法所得的硅酸盐荧光体粒子的结晶构成物、利用激光绕射及散射式粒度分布测量器所得的硅酸盐荧光体粒子的粒度分布及中心粒径、使用 ICP 发光分光分析法而得到的该硅酸盐荧光体的组成、硅酸盐荧光体的激励光光谱及发光光谱以及蓝色激励光的反射光谱及由蓝色光激励的荧光体的发光光谱。

[0426] 图 23 示出了对硅酸盐荧光体进行的 X 射线绕射解析的结果,为显示绕射角与 X 射线绕射强度间之关系的 X 射线绕射图案示意图。图 23 所示的 X 射线绕射图案,与后述斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线绕射图案(参照图 27(b))相同。这表明实施例所涉及的硅酸盐荧光体,为具有斜方晶的结晶结构的一种结晶相的 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu})_2\text{SiO}_4$ 荧光体。

[0427] 图 24 示出了利用 X 射线绕射法所得的硅酸盐荧光体的粒度分布图。如该图所示,实施例所涉及的硅酸盐荧光体粒子的粒径,约分布在 $3\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的范围内,且由中心粒径为 $11.5\mu\text{m}$ 的荧光体粒子组所构成的荧光体。另外,由电子显微镜观察结果发现:硅酸盐荧光体的一个粒子,是带圆形状的数个一次粒子凝聚起来而构成的。而且,虽然上述一次粒子的表面有些粗糙,但还是较平滑的。

[0428] 其次,使用 ICP 发光分光分析法,评价了该硅酸盐荧光体的组成。结果,上述硅酸盐荧光体的组成,为 $(\text{Ca}_{0.015}\text{Sr}_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.015})\text{Si}_{0.99}\text{O}_x$,大致与装入时的硅酸盐荧光体的组成比一致。

[0429] 其次,评估了上述硅酸盐荧光体的激励光光谱及发光光谱。结果如图 8 所示。为便于比较,图 8 示出了 YAG 系荧光体粒子的激励光光谱及发光光谱。如图 8 所示,该例所涉及的硅酸盐荧光体,为在 $250\sim 300\text{nm}$ 附近具有激励光峰值,并吸收 $100\sim 500\text{nm}$ 的较宽波长范围的光,且在 569nm 具有发光峰值的黄色荧光体。另外,硅酸盐荧光体所释放出的黄色系光在 CIE 色度座标上的色度(x,y),分别为(0.484,0.506)。

[0430] 图 25 示出了使用积分球对硅酸盐荧光体的发光进行积分、评价后所得的结果。这里,评价了:将波长 470nm 的激励用蓝色光照射到由上述处理而得到的硅酸盐荧光体上,蓝色激励光的反射光谱与由蓝色光激励的荧光体的发光光谱。另外, 470nm 的蓝色光是让 Xe 灯泡的光通过单色光镜(monochrometer)而得到的。为便于比较,图 25 也示出了 YAG 系荧光体的上述反射光谱及发光光谱强度。另外,图 25 中, 470nm 的发光峰值是根据激励光(蓝色光)而得到的。图 25 表明:该硅酸盐荧光体比 YAG 系荧光体更具有容易反射三倍以上蓝色光的性质,YAG 系荧光体相比,该硅酸盐荧光体由蓝色光所激励的发光强度较弱,且约为 YAG 系荧光体的发光强度的一半。

[0431] - 硅酸盐荧光体的各种特性 -

[0432] 下面,详细说明按上述顺序而制造的硅酸盐荧光体的特性。图 53 是为便于参考,而将硅酸盐荧光体的代表性组成与特性作成的表。图 53 中所示的组成,基本上是根据 ICP 发光分光分析法而定量评价的组成,或者是从上述定量分析的结果中可能推测出来的组成。

[0433] 首先,说明硅酸盐荧光体的组成与结晶结构间的关系。另外,在以下的说明中,说

明的是将铕 (Eu) 浓度 (以 $= \text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$ 定义的) 设为典型的 2 原子% (亦即, 铕 (Eu) 浓度 $= 0.02$), 并在 1400°C 的还原环境中, 烧成 2 个小时而得到的硅酸盐荧光体。

[0434] 如上所述, 按其组成的不同, 硅酸盐荧光体至少能够为斜方晶系、单斜晶系、六方晶系这三种结晶结构。参照图 26(a) ~ 图 30(b), 说明各种结晶结构。

[0435] 图 26(a) 及图 26 分别为完全不含 Ca 与 Ba 的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的单斜晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。图 27(a) 及图 27(b) 分别为完全不含 Ca 而包含置换量 5 原子% 的 Ba 的 $(\text{Sr}_{0.93}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。图 28(a) 及图 28(b) 分别为完全不含 Ca 与 Sr 的 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Ba_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。图 29(a) 及图 29(b) 分别为各包含 38 原子%、60 原子% 的 Ca 与 Ba 的 $(\text{Ca}_{0.38}\text{Ba}_{0.60}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的六方晶系 $\text{Ba}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{SiO}_4$ 化合物的 X 射线解析图案示意图。图 30(a) 及图 30(b) 分别为完全不含 Sr 与 Ba 的 $(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体及公知的单斜晶系 Ca_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。

[0436] 在此, 每一个 X 射线解析图案示意图, 是在常温常压的条件下所测得的数据。还有, 图 26(b)、图 27(b)、图 28(b)、图 29(b)、图 30(b), 分别为 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 卡而成为人们所知的化合物的数据, 各图中示出了化合物编号。对图 26(a) 到图 30(a) 及图 26(b) 到图 30(b) 中的各个 X 射线绕射图案进行比较以后, 可知: 在本例中所制作的荧光体的结晶结构, 分别为单斜晶系、斜方晶系、斜方晶系、六方晶系、单斜晶系。

[0437] 另外, 硅酸盐荧光体的组成与主要结晶结构间的关系如图 53 所示。 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体及 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体可取单斜晶系与斜方晶系的结晶结构。 $(\text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体, 可取斜方晶系、六方晶系及单斜晶系的结晶结构。还有, 铈 (Sr) 置换量 ($= \text{Sr}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$) 至少为 50 原子% 以上的 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体的结晶结构为斜方晶。

[0438] 在结晶结构这一方面特别引人注目的物质, 是 $(\text{Sr}_{1-a1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体。虽然完全不含钡 (Ba) 的纯粹的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体, 在铕 (Eu) 浓度至少在 $0 \leq x \leq 0.1$ 范围内具有单斜晶系结晶结构, 但是当它包含钡 (Ba) 置换量 ($= \text{Ba}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$) 在 1 原子% 左右以上的钡 (Ba) 以后, $(\text{Sr}_{1-a1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体, 就会在铕 (Eu) 浓度至少在 $0 \leq x \leq 0.3$ 的范围内, 具有斜方晶系的结晶结构 (参照图 53)。

[0439] 图 31(a) 及图 31(b) 为 Si 的一部分被锗 (Ge) 置换后而得到的 $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体及公知的斜方晶系 Sr_2SiO_4 化合物的 X 射线解析图案示意图。图 31(a) 及图 31(b) 是为便于参考而显示出来的, 由这两个图中的图案一致可知: 锗 (Si) 的一部分被锗 (Ge) 置换后而得到的 $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体的结晶结构为斜方晶。另外, 虽然将实验数据省略不提了, 但是 Si 的一部分由锗 (Ge) 置换后的 $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体的结晶结构, 为锗 (Ge) 置换量 ($= \text{Ge}/(\text{Si}+\text{Ge})$) 在 $0 \sim 100$ 原子% 所有置换范围内的斜方晶系。

[0440] 其次, 说明本例的硅酸盐荧光体的组成与发光特性间的关系。另外, 以下说明的是, 将铕 (Eu) 浓度 (以 $= \text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$ 定义的) 设为典型的 2 原子%, 并在 1400°C 的还原环境中烧成 2 个小时后而得到的硅酸盐荧光体时的情况。

[0441] 图 32 为钡 (Ba) 置换量 (a3) 不同的 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。图 33 为包含 5 原子 % 的 Ba 置换量且钙 (Ca) 置换量 (b3) 不同的 $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。图 34 为钙 (Ca) 置换量 (b3) 不同的 $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。图 32 到图 34 分别是为便于参考而显示出来的示意图。

[0442] 图 35 示出了钙 (Ca) 置换量 (b3) 为 19 原子 %, 钡 (Ba) 置换量 (a3) 为 24 原子 % 的 $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱图。该图所示的数据, 由于实验的关系, 是将在波长 254nm 的紫外线的激励下所测得的结果总结起来后而得到的。

[0443] 另外, 当比较一下在蓝色光的激励下、和在波长 254nm 的紫外线的激励下的发光光谱时, 虽然是对一部分试样的评估结果, 但是大致相似。

[0444] 还有, 虽省略了各个硅酸盐荧光体的激励光光谱, 但是本发明所涉及的 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体, 虽有程度上的差别, 但是能够以目视检查确认出: 它是一种在所有的组成范围中, 至少在主发光峰值波长为 470nm 蓝色光的激励下, 能释放出蓝绿色~绿色~黄色~橙色之光的荧光体, 而其主发光峰值波长在 505nm ~ 598nm 的范围内。

[0445] 另外, 也公认 $(\text{Sr}_{1-a3-b3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Ca}_{b3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体, 尤其是在锶 (Sr) 的比例较大的这种荧光体, 在蓝色光的激励下有比较高的发光效率。

[0446] 图 36 为显示 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长是如何随钡 (Ba) 置换量 (a3) 的不同而变化的示意图。 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体中的钡 (Ba) 置换量 (a3) 与主发光峰值波长间的关系, 在图 53 中也显示了出来。从这些图中可知, 当该硅酸盐荧光体的钡 (Ba) 置换量在 0 原子 % 以上且 0.3 原子 % 未满足这一范围时, 主发光峰值波长就在 535 ~ 545nm 附近, 且该硅酸盐荧光体所释放出的光为绿色; 相对于此, 至少在钡 (Ba) 置换量在 0.3 原子 % 以上且 24 原子 % 以下的范围中, 主发光峰值波长会在 550nm 以上且 600nm 以下的黄色区域, 且硅酸盐荧光体所释放出的光为黄色系光。另外, 当考虑到实验误差、杂质的影响以后, 例如高温环境等特殊条件下的特性等以后, 就可推知: 钡 (Ba) 置换量在 0 原子 % 以上且 30 原子 % 左右以下的范围内的硅酸盐荧光体能释放出黄色系光。

[0447] 还有, 图 37 为显示 $(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长如何随钙 (Ca) 置换量 (b3) 的变化而变化的示意图。如该图所示, 至少在钙 (Ca) 置换量在 0 原子 % 以上且 57 原子 % 以下的范围中, 该硅酸盐荧光体的主发光峰值波长会在 550nm 以上且 600nm 以下的黄色区域, 且钙 (Ca) 置换量在 70 原子 % 左右以下的范围内的硅酸盐荧光体所释放出的光为黄色系光。另外, 当考虑实验的误差等时, 可推知: 钙 (Ca) 置换量在 0 原子 % 以上且 80 原子 % 左右以下的范围中的硅酸盐荧光体 ($(\text{Ca}_{b3}\text{Sr}_{0.93-b3}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体), 可释放出黄色系光。

[0448] 图 38 为示出了 $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体 (硅酸盐荧光体) 中的主发光峰值波长随钙 (Ca) 置换量 (b3) 变化而变化的示意图。如该图所示, 在 $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的所有组成范围中, 主发光峰值波长都在 500nm 以上且 550nm 未满足的绿色区域, 且 $(\text{Ca}_{b3}\text{Ba}_{0.98-b3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体所释放出的光为绿色光, 而不是黄色光。

[0449] 另外, 从图 35 所示的发光光谱中可知, $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体的主发

光峰值波长,在 50nm 以上且 600nm 以下的黄色区域,且 $(\text{Ca}_{0.19}\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.24}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 荧光体所释放出的光为黄色系光。

[0450] 如上所述,能从组成范围被限定的硅酸盐荧光体中获得黄色系光,其组成范围,为在钡 (Ba) 置换量 (a3) 为 $0 \leq a3 \leq 0.3$ 的范围内,钙 (Ca) 置换量 (b3) 在 $0 \leq b3 \leq 0.8$ 的范围内。而且,最好是,钡 (Ba) 置换量 (a3) 在 $0 < a3 \leq 0.2$ 的范围内,钙 (Ca) 置换量 (b3) 在 $0 < b3 \leq 0.7$ 的范围内。另外,从图 53 中可知,该组成范围内的硅酸盐荧光体的结晶结构均为斜方晶系。

[0451] 图 39 是为便于比较而显示的硅 (Si) 的一部分被锗 (Ge) 置换后的 $(\text{Sr}_{0.84}\text{Ba}_{0.14}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{Sr}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})\text{O}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。如该图所示,该荧光体也为可在蓝色光的激励下发光的荧光体,其发光强度随着锗 (Ge) 置换量 ($= \text{Ge}/(\text{Si}+\text{Ge})$) 的增大而大幅度地下降,但是至少在锗 (Ge) 置换量在 20 原子%~100 原子%这一置换范围内为黄绿色(主发光峰值波长:约为 550nm)。

[0452] 其次,说明硅酸盐荧光体的 Eu^{2+} 发光中心浓度(与 $= \text{Eu}/(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Ca}+\text{Eu})$:与铕 (Eu) 浓度同意)与结晶结构及发光特性间的关系。另外,以下说明的是,将组成设为 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 或 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$,且在 1400℃ 的还原环境中烧成 2 个小时而得到的硅酸盐荧光体的情况。

[0453] 图 40 是为便于参考而显示的铕 (Eu) 浓度 (x) 各不相同的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。图 41 是为便于参考而显示的 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的发光光谱的示意图。图 40 及图 41 中的数据分别是在波长 254nm 的紫外光激励下所测得的结果。若对这些荧光体的结晶结构加以简单说明,则是这样的:在 X 射线绕射图案的评价结果中,至少在铕 (Eu) 浓度 (x) 在 $0 \leq x \leq 0.1$ 的范围内的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的结晶结构为单斜晶系。还有,至少在铕 (Eu) 浓度 (x) 在 $0 \leq x \leq 0.3$ 的范围内的 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体、至少 $x = 0.3$ 的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的结晶结构,为斜方晶系。

[0454] 图 42 为显示 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体和 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的主发光峰值波长如何随铕 (Eu) 浓度而变化的示意图。如该图所示,在已说明的硅酸盐荧光体的结晶结构与发光色之间有相关关系。亦即,具有单斜晶系的结晶结构,且至少铕 (Eu) 浓度 (x) 在 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 的范围内的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的主发光峰值波长在 500nm 以上且 550nm 未满足的绿色区域;相对于此,具有斜方晶系的结晶结构,且至少铕 (Eu) 浓度 (x) 在 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 的范围内的 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体、与 $x = 0.3$ 的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体的主发光峰值波长,在 550nm 以上且 600nm 以下的黄色区域。

[0455] 从以上实验数据可知,在 254nm 的紫外线激励下或在上述蓝色光激励下所公认黄色系发光,仅是以上说明的组成被限定的斜方晶系的硅酸盐荧光体才能释放出的。

[0456] 从以上实验数据还能知道:为了发挥发明的效果的硅酸盐荧光体的各元素的适当范围,如下所示。

[0457] 钡 (Ba)

[0458] 因为黄色的波长由于在 550nm 以上且 600nm 以下的范围内,所以从图 32 可知:从该化合物获得黄色波长的条件,是钡 (Ba) 置换量的组成比在 0.0~0.3 的范围内。另外,虽然钡 (Ba) 置换量在组成比为 0.3 的化合物的实验结果没有显示在图 32 中,但是从组成比为 0.24 的化合物的实验结果及组成比 b 为 0.43 的化合物的实验结果中,很容易推测出:

在组成比为 0.3 的化合物中也能获得黄色的波长。

[0459] 还有,从图 36 中可知:从该化合物获得黄色波长的条件,是钡 (Ba) 置换量为 0 ~ 30 原子%。另外,虽然钡 (Ba) 置换量为 30 原子%的化合物的实验结果未显示在图 36 中,但从钡 (Ba) 置换量为 24 原子%的化合物的实验结果及钡 (Ba) 置换量为 43 原子%的化合物的实验结果中,可推测出:钡 (Ba) 置换量为 30 原子%的化合物也可获得黄色的波长。

[0460] 钙 (Ca)

[0461] 从图 33 中可知,从该化合物中获得黄色波长的最佳条件,是钙 (Ca) 置换量的组成比为 0.0 ~ 0.6。另外,虽然 Ca 的组成比为 0.7 的化合物的实验结果为显示出来,但是从钙 (Ca) 置换量的组成比为 0.57 的化合物的实验结果与置换量的组成比为 0.76 的化合物的实验结果中,可推测出:在钙 (Ca) 置换量的组合比为 0.7 的化合物中也可获得黄色的波长。还有,虽然从实验结果来看,应推测出:钙 (Ca) 置换量的组成比为 0.8 的化合物的发光峰值波长在黄色的波长之外,但若考虑其中存在着实验误差的话,就可这样认为:除钙 (Ca) 置换量的组成比在 0.0 ~ 0.6 这一范围的化合物外,包含组成比为 0.7、0.8 的组成比为 0.0 ~ 0.8 也是用以取得黄色波长的化合物的 Ca 组成比的条件。

[0462] 还有,由图 37 可知,从该化合物获得黄色波长的条件,为钙 (Ca) 置换量为 0 ~ 80 原子%。另外,虽然钙 (Ca) 置换量为 70 原子%的实验结果未显示出来,但是从钙 (Ca) 置换量为 57 原子%的实验结果及钙 (Ca) 置换量为 76 原子%的实验结果中,可推测出:钙 (Ca) 置换量为 70 原子%的情况也可获得黄色的波长。还有,虽然根据实验结果来看,可推测出:钙 (Ca) 置换量为 80 原子%的发光峰值波长在黄色的波长以外,但是若考虑实验误差,那么它就是包含在内的最佳值。

[0463] 锶 (Sr)

[0464] 从图 34、图 38 中可知,完全不含锶 (Sr) 的化合物,不发出黄色光。

[0465] 结晶结构

[0466] 从图 42 中可知,结晶结构为单斜晶的,与铕 (Eu) 置换量无关,无法获得黄色,而结晶结构为斜方晶的,则与铕 (Eu) 置换量无关,能获得黄色的波长。

[0467] 铕 (Eu)

[0468] 虽然从图 43 中可知,结晶结构为斜方晶的,与铕 (Eu) 置换量无关,可获得黄色的波长,但若考虑发光峰值的高度,最好是铕 (Eu) 置换量在 10% 以下。

[0469] 另外,铕 (Eu) 浓度与发光强度 (主发光峰值强度 (高度)) 间的关系,如图 43 所示。无论是 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体,还是 $(\text{Sr}_{0.95-x}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 荧光体,都有以下倾向:即发光强度均随着铕 (Eu) 浓度的增加而变强,在铕 (Eu) 浓度在 1 ~ 1.5 原子%附近变成最大,之后它又逐渐下降。从图 43、图 41 及图 53 可知,从发光强度、发光光谱形状、色度等方面来看,铕 (Eu) 浓度 (组成比 x) 在 $0.005 < x \leq 0.1$ 的范围内很好,在 $0.01 < x \leq 0.05$ 这一范围内更好,在 $0.01 < x \leq 0.02$ 这一范围内最好。

[0470] 在此,对在现有技术栏中所述的日本专利特开 2001-143869 号公报中作为绿色荧光体记载的、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 硅酸盐荧光体与 $(\text{BaSr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体做一下说明。

[0471] 若使用实验数据加以说明的话,在本发明人等所进行实验的范围内, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 硅酸盐荧光体,为由于含有微量的钡 (Ba) 等杂质而可具有斜方晶系 (Orthorhombic) 与单斜晶系 (Monoclinic) 这两种结晶相的荧光体,且在常压室温的条件下,至少可实用的 Eu^{2+}

发光中心添加量 (= Eu 原子数 / (Sr 原子数 + Eu 原子数) : x), 在 $0.01 < x < 0.05$ 的范围内, 斜方晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}(\alpha' - \text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+})$, 释放出在波长 $560 \sim 575\text{nm}$ 附近具有主发光峰值的黄色系光的黄色荧光体; 而单斜晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}(\beta - \text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+})$, 为释放出在波长 $535 \sim 545\text{nm}$ 附近具有主发光峰值的绿色光的绿色荧光体 (参照图 42、图 53)。

[0472] 另外, 根据本案发明人的实验得知: 铕 (Eu) 组成比 (= Eu / (Sr + Eu) 原子比例), 在发光强度等方面实用的 0.001 以上且 0.3 以下的范围 (即 0.1 原子% 以上且 30 原子% 以下的范围), 尤其是在 0.003 以上且 0.03 以下的范围内, 主发光峰值波长几乎不变化。因而, 在日本专利特开 2001-143869 号公报中所记载的 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光体, 可被看作是单斜晶 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体。

[0473] 另外, Sr_2SiO_4 化合物的结晶结构, 依所含的少量 Ba, 而可取斜方晶系与单斜晶系, 这已得到了公认 (例如 G. PIEPER et al., Journal of The American Ceramic Society, Vol. 55, No. 12 (1972) pp. 619-622)。还知道: 单斜晶系的 Sr_2SiO_4 化合物的结晶结构, 约在 383K 的温度下朝着斜方晶系进行可逆的变化 (例如, 参考 M. Catti et al., Acta Cryst., B39 (1983) pp. 674-679)。

[0474] 还有, 相对锶 (Sr) 原子的钡 (Ba) 杂质原子的含有量 (Ba / (Sr + Ba) 原子比例: 以下记为钡 (Ba) 含有量) 在 1% 左右以上的化合物, 即钡 (Ba) 含有量比 $(\text{Sr}_{0.99}\text{Ba}_{0.01})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 化合物还多的化合物, 成为结晶结构为斜方晶的荧光体, 且主发光峰值波长随着钡 (Ba) 含有量的增加, 而从 575nm 附近变化到 505nm 附近 (参照图 32、图 36 及图 53)。当考虑实验中的测量误差等时, 从图 32、图 36、图 53 中可知, 在至少以由化学式 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 表示的化合物为主体而构成的硅酸盐荧光体 (其中, $a3$ 为满足 $0 \leq a3 \leq 0.98$ 的数值) 中, 组成在 $0.1 \leq a3 \leq 0.3$ 这一范围内的化学式 $(\text{Sr}_{0.98-a3}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_{0.02})_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体, 为在波长 550nm 以上且 600nm 以下的范围内具有主发光峰值的黄色荧光体, 而组成在 $0.3 < a3 \leq 0.98$ 这一范围内的硅酸盐荧光体, 为在波长 505nm 以上且 550nm 未满足的范围内具有主发光峰值的绿色荧光体。

[0475] 另外, 由发明人等所做的其他实验可知, 从发光强度这一方面来看实用的铕 (Eu) 浓度组成比为 0.001 以上且 0.3 以下的范围内, 尤其是在 0.003 以上且 0.03 以下的范围内, 主发光峰值波长几乎不会变化。因而, 上述日本专利特开 2001-143869 号公报中所记载的 $(\text{BaSr})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 绿色荧光体, 可被看作至少在组成在 $0.3 < a3 \leq 0.98$ 的范围内的 $(\text{Sr}_{1-a3-x}\text{Ba}_{a3}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 硅酸盐荧光体 (其中, x 为满足 $0.001 \leq x \leq 0.3$ 的数值)。

[0476] 最后, 说明一下, 对具有斜方晶系的结晶结构、释放出黄色系的光且使铕 (Eu) 浓度最佳化的硅酸盐荧光体 ($(\text{Ca}_{0.015}\text{Sr}_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{Eu}_{0.015})_2\text{SiO}_4$ 荧光体) 与 YAG 系荧光体 ($\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.28}\text{Ce}_{0.02}\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 的发光特性进行比较后的比较结果。

[0477] -YAG 系荧光体与硅酸盐荧光体的亮度特性的比较 -

[0478] 首先, 对使用 YAG 系荧光体的半导体发光元件和使用硅酸盐荧光体的半导体发光元件在亮度特性上的不同加以说明。

[0479] 图 54 将对使用 YAG 系荧光体的半导体发光元件和使用硅酸盐荧光体的半导体发光元件的亮度特性进行的实验数据作成表而显示出来了。图 54 中, 主要显示出了各试样的荧光体材料的种类、其重量%、亮度、全光束、全放射束及色度。

[0480] 图 54 表明: YAG 系荧光体 (试样 D、E) 的重量% 少于硅酸盐荧光体 (其他的试样),

也能获得黄色系的颜色。具体而言,在获得色度(0.35、0.35)附近的光的情况下,YAG系荧光体的荧光体重量%为7.4%(试样D)、9.8%(试样E);相对于此,对例如使用硅酸盐荧光体的试样A、B、C而言,荧光体重量%约为50%,另一方面,该情况下的光束也没有降低。由此现象可知,蓝色LED所释放出的410nm以上且530nm以下的范围、将蓝色光转换成550nm以上且600nm以下的范围的黄色系光的转换效率,YAG系荧光体的低,硅酸盐荧光体的高。亦即,由于YAG系荧光体的转换效率较大,所以为了获得适当强度的黄色光只能在荧光体层中采用少量的荧光体。结果是荧光体粒子较容易偏位存在于母材中。另一方面,当其为硅酸盐荧光体的时候,用于半导体发光元件中的荧光体的量会变多,且在半导体发光元件中可形成实质厚度较大的荧光体层。结果,可改善荧光体糊剂的搅溶性(thixotropy)(换句话说,搅溶性指数在适当范围内),且不容易偏位存在于荧光体层的母材中,同时可维持荧光体粒子均匀地分散着且散开的状态,而可抑制颜色不均匀的发生。

[0481] 还有,使用试样F、G、H、I、J、K,并改变硅酸盐荧光体的重量%,这样测量了对亮度、色度、全光束、全放射束变化造成的影响。

[0482] 图44为示出了荧光体浓度与亮度间关系的示意图。图45为示出了荧光体浓度与全光束间之关系的示意图。图46为示出了荧光体浓度与全放射束间之关系的示意图。图47为示出了荧光体浓度与色度(x值)间之关系的示意图。图44到图47为示出了根据图54的数据而得到的结果的示意图;且在各图中示出了荧光体为30重量%、40重量%、50重量%时的各测量值。首先,有荧光体的重量比例越大,亮度、全光束及全放射束就越小的倾向。另一方面,色度则倾向于荧光体的重量比例越大,色度(x值)就越大且黄色感会增加。从该现象来看,可以说荧光体的重量比例,至少大于30%很好。荧光体的重量比例在30%以上且50%以下的范围内更好。

[0483] - 搅溶性赋予剂的添加 -

[0484] 其次,说明在半导体发光元件的硅酸盐荧光体中插入超微粉末硅石等超微粉末的二氧化硅(商品名“气溶胶”德格萨公司(德国)制)作搅溶性赋予剂(这里指具有提高搅溶性指数之作用的物质)后所带来的效果。

[0485] 图55将在半导体发光元件的硅酸盐荧光体插入超微粉末硅石等超微粉末的二氧化硅当作搅溶性赋予剂后而得到的各个试样的各种特性作成表而显示出来了。

[0486] 图55所示的数据,是使用含30重量%的硅酸盐荧光体的试样1、含约30重量%且气溶胶的浓度为0.57的硅酸盐荧光体的试样2、及含约30重量%且气溶胶的浓度为1.11的硅酸盐荧光体的试样3这三种试样进行实验而得到的结果。图55中示出了当色度(x、y)在(0.3、0.3)附近时各试样下的亮度、全光束、全放射束的结果。比较一下试样2与试样3可知,气溶胶的浓度越大,不仅亮度就越提高,光束、放射束也会变大。

[0487] 还有,各试样的亮度、色度(x值)、全光束、全放射束等属性中存在标准偏差。试样3的所有标准偏差,在这三种试样中最小,可靠度最高。的确,色度的大小有若干差异且为参考,但是虽然试样1的亮度、光速量及放射束较大,但其标准偏差成为试样中较大的值,可靠度很低。

[0488] 从以上现象能看出,越添加气溶胶,不仅使亮度、光速量、放射束变得越大,且能提高可靠度。这是因为:硅酸盐荧光体糊剂的搅溶性由于气溶胶而变大与此有关,且荧光体糊剂的粘度被设定在一个适当的值上之故。具体而言,因为在将硅酸盐荧光体糊剂插到

半导体发光元件中时,可边保持适度的粘度边滑顺地灌注硅酸盐荧光体糊剂,所以硅酸盐荧光体粒子能够较均匀地分散在荧光体糊剂中。在将它装到发光装置的腔室内之后,由于粘度会比灌注时更往上提高,所以硅酸盐荧光体粒子不会下沉,而可维持它较均匀地分散在母材中的状态。这样以来,就可抑制象 YAG 系荧光体那样的颜色不均匀现象,并可提高亮度、光速量及可靠度。

[0489] - 第三个实施形态 -

[0490] 本实施形态中,将说明形成薄荧光体层的方法。在该实施形态中,图 1、图 2、图 3 中的半导体发光元件那样,让以由化学式 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ ($a1$ 、 $b1$ 、 x , 各在 $0 \leq a1 \leq 0.3$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.8$ (更理想的是 $0 \leq b1 \leq 0.6$)、 $0 < x < 1$ 的范围内的数值) 表示的、释放出在 550nm 以上且 600nm 以下的波长区域中具有发光峰值的光的黄色荧光体,聚集在发光二极管附近,以使荧光体层变薄,而通过减少光透过的厚度以降低光的衰减。例如,一种用以形成位于荧光体层的蓝色发光元件的光取出面上的部分的实质厚度在 50 μm 以上且 1000 μm 以下这一范围内的半导体发光元件的方法。

[0491] 下面,就该制造方法的各例加以说明。

[0492] - 制造方法的第一例 -

[0493] 图 50(a) ~ 图 50(c) 为剖视图,示出了本实施形态的制造方法的第一例中的制造工序。首先,在图 50(a) 所示的步骤中,在模子 301 的腔室内,设置基板 303 与装在基板 303 上的发光二极管 302 (例如蓝色 LED)。然后,从容器 305 将以由透光性树脂构成的母材 310 和含黄色荧光体的荧光体粒子 311 为主要构成要素的第一荧光体糊剂 307 注入到模子 301 内。此时,将荧光体糊剂 307 注入到比发光二极管 302 的上面还高的位置为止。发光二极管 302 的主光取出面为朝向该图所示的上方的面。

[0494] 其次,在图 50(b) 所示的步骤中,从容器 306 将荧光体粒子 311 的浓度比第一荧光体糊剂 307 还低的第二荧光体糊剂 308 注入到模子 301 内。

[0495] 其次,在图 50(c) 所示的步骤中,当使树脂固化时,成为以下状态:母材 310 中发光二极管 302 附近的区域,尤其是主光取出面上方的区域上,荧光体粒子 311 很密地分散着,远离光二极管 302 的母材 320 中很散地分散荧光体粒子 311。之后,从模子 301 中取出半导体发光元件。

[0496] 这样以来,就形成了在母材 310 中发光二极管 302 的至少光取出面上方的区域上很密地存在着荧光体粒子 311、颜色不均匀较少的白色半导体发光元件。还有,将这种半导体发光元件装到图 4 到图 6 所示的发光装置内以后,即可制造出颜色不均匀得到了控制的白色发光装置。

[0497] - 制造方法的第二例 -

[0498] 图 51(a) ~ 图 51(c) 为剖视图,示出了本实施形态的制造方法的第二例中的制造工序。首先,在图 51(a) 所示的步骤中,基板 403 与装在基板 403 上的发光二极管 402 (例如蓝色 LED) 放到模子 401 的腔室内。然后,将含黄色荧光体的荧光体粒子 411 撒到模子 401 内的发光二极管 402 附近,尤其是撒在主光取出面上。发光二极管 402 的主光取出面为朝向该图所示的上方的面。

[0499] 其次,在图 51(b) 所示的步骤中,从容器 405 将以由透光性树脂所构成的母材 410 与含黄色荧光体的少量荧光体粒子 411 为主要构成要素的荧光体糊剂 408 注到模子 401

内。

[0500] 其次,在图 51(c) 所示的步骤中,当使树脂固化时成为以下状态:在母材 410 中发光二极管 402 附近的区域,尤其是主光取出面的上方的区域上,荧光体粒子 411 很密地分散着,同时,在远离发光二极管 402 的部位上荧光体粒子 411 很散地分散着。之后,从模子 401 中取出半导体发光元件。

[0501] 这样以来,就形成了在母材 410 中发光二极管 402 的至少光取出面上方的区域上很密地存在有荧光体粒子 411,颜色不均匀较少的白色半导体发光元件。还有,将这种半导体发光元件组装到图 4 到图 6 所示的发光装置内以后,即可制造出颜色不均匀得到控制的白色发光装置。

[0502] - 制造方法的第三例 -

[0503] 图 52(a) ~ 图 52(d) 为剖视图,示出了本实施形态的制造方法的第三例中的制造工序。

[0504] 首先,在图 52(a) 所示的步骤中,将基板 503 与装在基板 503 上的发光二极管 502(例如蓝色 LED) 放到模子 501 的腔室内,然后,从容器 505 将以挥发性溶媒 510 与含黄色荧光体的荧光体粒子 511 为主要构成要素的悬浮液 507 注入到模子 501 内。此时,将悬浮液 507 注入到高于发光二极管 502 上面的位置为止。发光二极管 502 的主光取出面为朝向该图所示的上方的面。

[0505] 其次,在图 52(b) 所示的步骤中,靠加热或低压使悬浮液 507 中的挥发性溶媒 510 蒸发。

[0506] 其次,在图 52(c) 所示的步骤中,从容器 506 将以由透光性树脂构成的母材 512 与含黄色荧光体的少量荧光体粒子 511 为主要构成要素的荧光体糊剂 508 注入到模子 501 内。

[0507] 其次,在图 52(c) 所示的步骤中,使树脂固化时会达到以下状态:荧光体粒子 511 很密地分散在母材 512 中发光二极管 502 附近的区域,尤其是主光取出面的上方的区域,同时荧光体粒子 511 在远离光二极管 502 的部位上很散地分散着。之后,从模子 501 中取出半导体发光元件。

[0508] 这样以来,就形成了在母材 410 中发光二极管 402 的至少光取出面上方的区域上很密地分散着荧光体粒子 411,颜色不均匀较少的白色半导体发光元件。还有,将这种半导体发光元件组装到图 4 到图 6 所示的发光装置内以后,即可制造出颜色不均匀得以控制的白色发光装置。

[0509] - 制造方法的第四例 -

[0510] 上面已经说了,造成 YAG 系荧光体沉积的原因是荧光体与母材的比重差较大,YAG 系荧光体一直带正电这一现象也可被认为是造成 YAG 系荧光体沉积的另一原因。换句话说,当作为母材的树脂同样带正电时,一般是由于二者互相排斥而造成 YAG 系荧光体沉积。

[0511] 另一方面,当考虑以化学式 $(\text{Sr}_{1-a1-b1-x}\text{Ba}_{a1}\text{Ca}_{b1}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 表示的化合物为主体所构成的硅酸盐荧光体对相同的树脂不沉积这一事实、以及上述带电与沉积间的关系时,就可认为硅酸盐荧光体粒子均匀地分散到树脂中这一现象,是由于树脂带正电,荧光体粒子带负电,两者处于一种互相吸引的关系而带来的,带正电的树脂有环氧树脂与硅树脂。

[0512] 如上所述,用带正电的氧化物等涂敷荧光体粒子这一方法,可被作为让硅酸盐荧

光体沉积的手段。

[0513] 以下方法为在荧光体粒子的表面上涂敷氧化物、氟化物的方法。首先,在混合搅拌荧光体粒子及所需的氧化物或氟化物的涂敷粒子的悬浮液之后,对它进行吸引过滤,且在 125℃ 以上的温度下干燥未过滤掉而留下来的残留物,之后,再在 350℃ 的温度下烧成。为了提高荧光体与氧化物、氟化物的粘着力,也可加入少量的树脂、有机硅烷、水玻璃(硅酸钠)等。

[0514] 还有,利用金属有机化合物的加水分解之方法也是一种涂敷成膜状的方法。在形成 Al_2O_3 膜的情况下,使用铝的醇盐(alkoxide)的 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,并在乙醇溶液中对它和荧光体进行混合搅拌,这样就在荧光体表面涂敷上了 Al_2O_3 。

[0515] 出现以下情况是不好的,即当涂敷到荧光体粒子的表面带负电的氧化物或氟化物的涂敷量过少时,效果就少;而当它过多时,又会吸收所产生的光,而使亮度下降。因此,从实验数据来看,所得到的理想范围是相对于荧光体的重量在 0.05%~2.0%。

[0516] 这样以来,就形成了在母材中发光二极管的至少光取出面上方的区域上很密地存在着荧光体粒子,颜色不均匀较少的白色半导体发光元件。还有,将这种半导体发光元件组装到图 4 到图 6 所示的发光装置内,即可制造出颜色不均匀得到了控制的白色发光装置。

[0517] 利用第三个实施形态所涉及的制造方法,即可获得一种位于荧光体层的蓝色发光元件的光取出面上的部分的实质厚度在 50 μm 以上且 1000 μm 以下之范围内的半导体发光元件。

[0518] - 其他实施形态 -

[0519] 在上述各实施形态中,说明的是,在半导体发光元件中,蓝色发光元件即蓝色 LED 为单数的情况,但是本发明的半导体发光元件并不限于这些实施形态。

[0520] 图 56 为一剖视图,示出了包括多个蓝色 LED 的半导体发光元件的构造。如该图所示,该半导体发光元件,包括:多个布置在基板 604 上的蓝色 LED601、用以覆盖各蓝色 LED601 的各主光取出面(在图 56 所示的状态为上面)的荧光体层 603。荧光体层 603 包括:具有在上述各实施形态中所说明的组成的黄色荧光体的荧光体粒子 602、荧光体粒子 602 分散在其中的作为母材的树脂 613。可采用上述各实施形态中所说明的材质作树脂 613,可在基板 604 上装上齐纳二极管。

[0521] 在这样的结构下,可提高释放出白色光的半导体发光元件的发光强度,或根据所装的蓝色 LED601 的个数来调整发光强度。

[0522] 还有,在有关上述发光装置的实施形态中,是以布置了多个分别包括一个蓝色 LED 与一个荧光体层的半导体发光元件为例进行说明的,但本发明的发光装置并不限于这种实施形态。

[0523] 图 57 为一剖视图,示出了包括多个蓝色 LED 与一个荧光体层的发光装置的构造。如该图所示,该发光装置,包括:由支撑构件 654 支撑着的多个蓝色 LED651(蓝色发光元件)、布置在所有的蓝色 LED651 的面上方的一个荧光体层 653。荧光体层 653,包括:两片玻璃基板、填充在两片玻璃板之间的母材即树脂 663 及分散布置在树脂 663 中的荧光体粒子 652,荧光体层 653 的周围由支撑构件 654 支撑着。而荧光体粒子 652 由具有在上述各实施形态中所说明的组成的黄色荧光体构成。可采用上述各实施形态中所说明的材质作树脂 613 的材质。

[0524] 根据图 57 所示的结构,给多个蓝色 LED651 设置一个荧光体层 653 就行了,故可降低制造成本、简化制造工序。

[0525] 产业上的可利用性

[0526] 各种显示装置(例如 LED 信息显示终端、LED 交通信号灯、汽车的 LED 刹车灯或 LED 方向指示灯等)、各种照明装置(LED 屋内外照明灯、车内 LED 灯、LED 紧急照明灯、LED 表面发光源等)都被定义为发光装置,本发明中的半导体发光元件特别适用于利用白色光的装置。

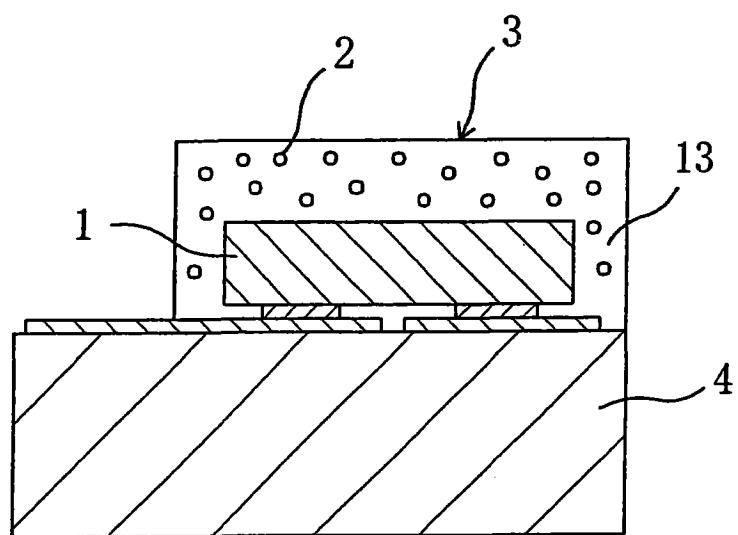


图 1

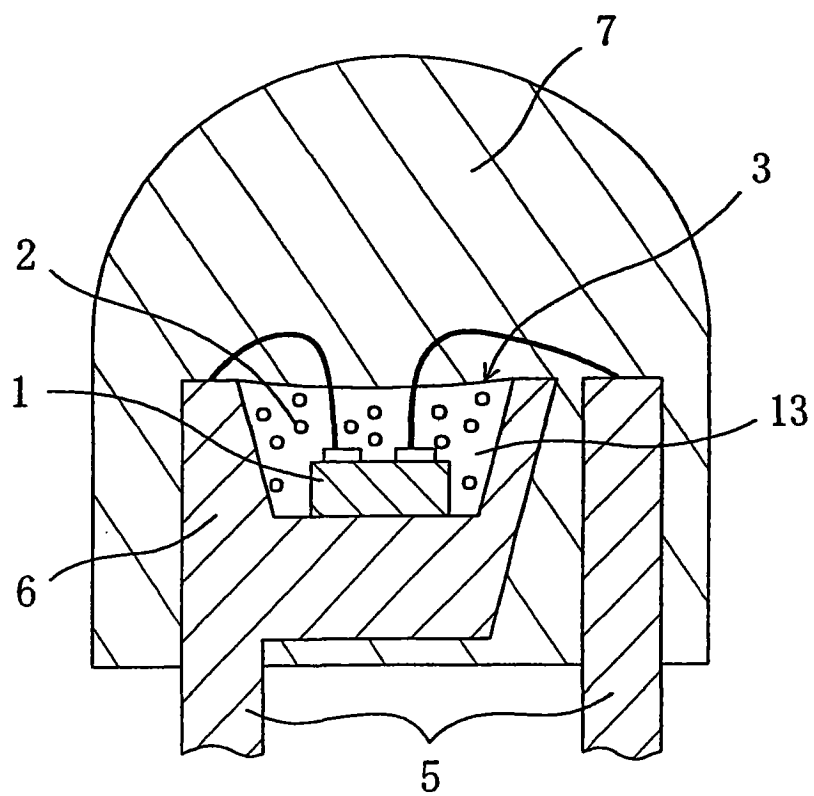


图 2

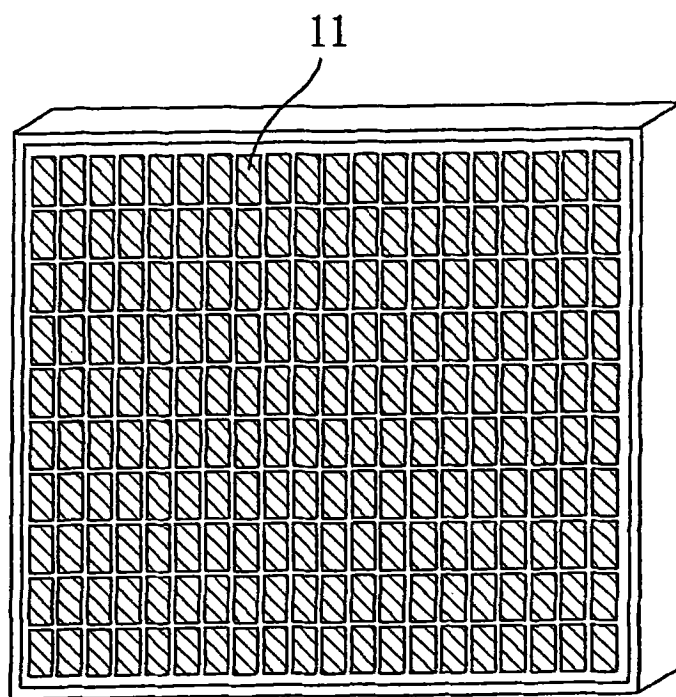


图 5

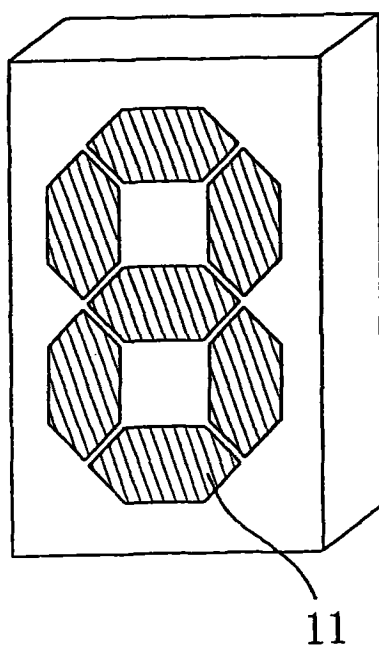


图 6

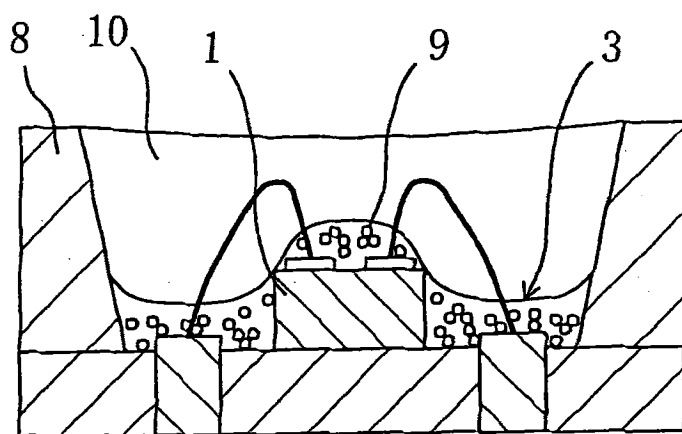


图 7

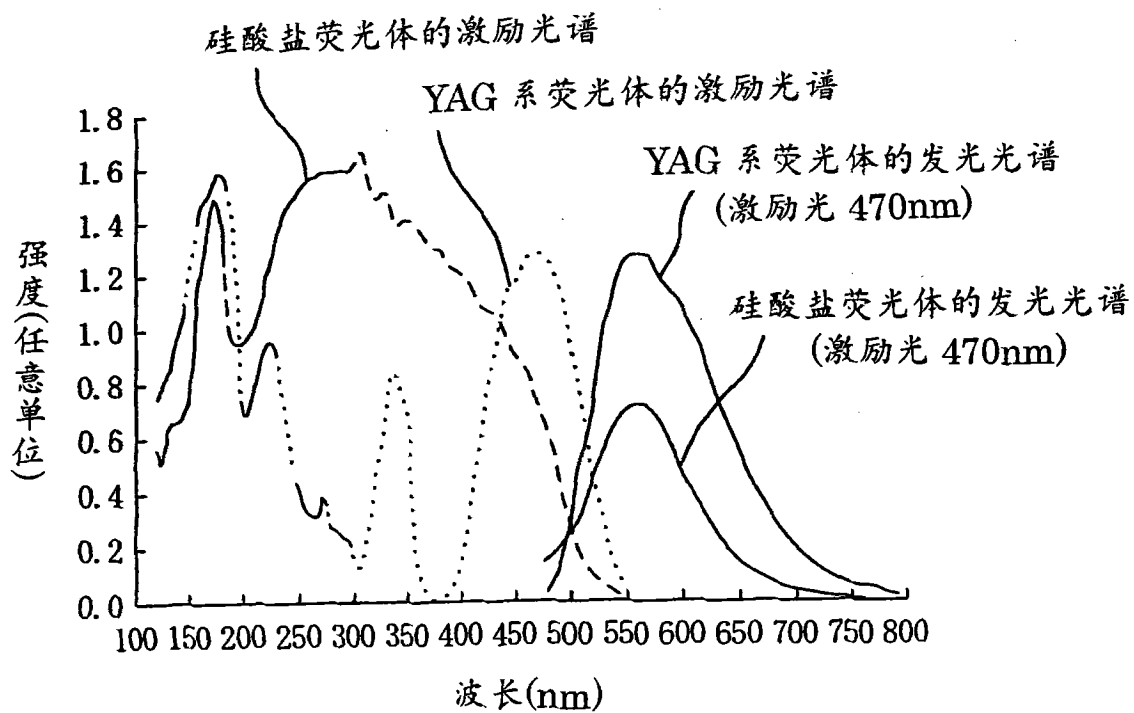


图 8

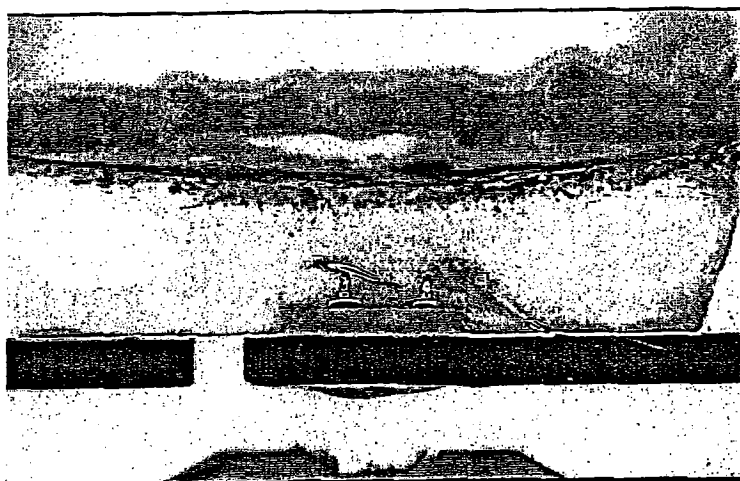


图 9

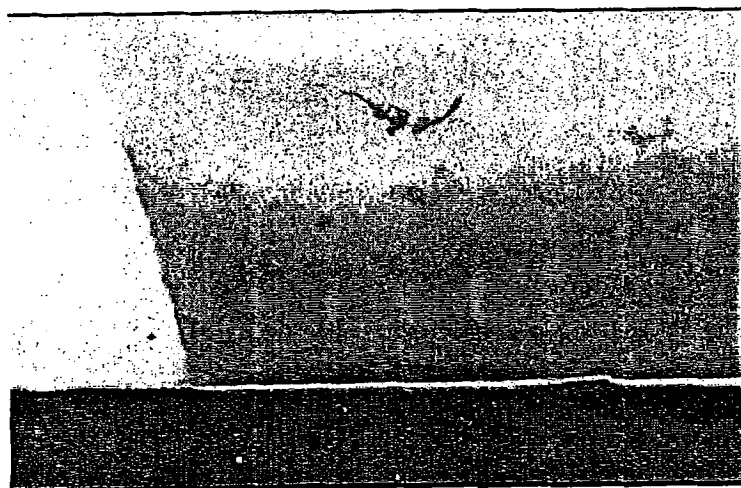


图 10

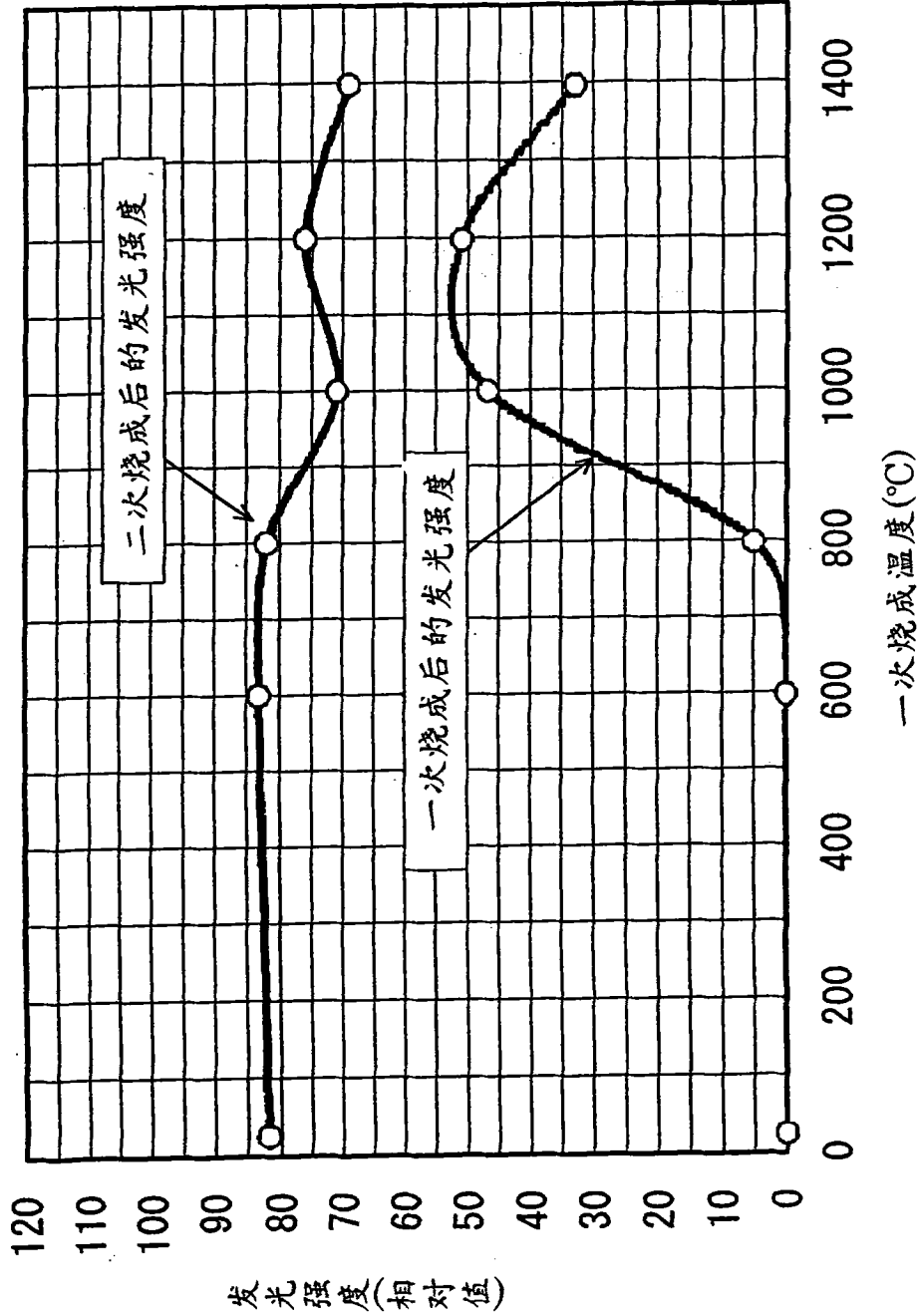


图 11

图 12 (a)

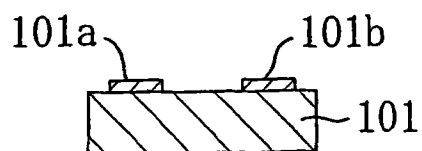


图 12 (b)

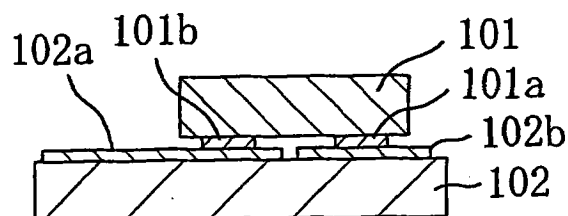


图 12 (c)

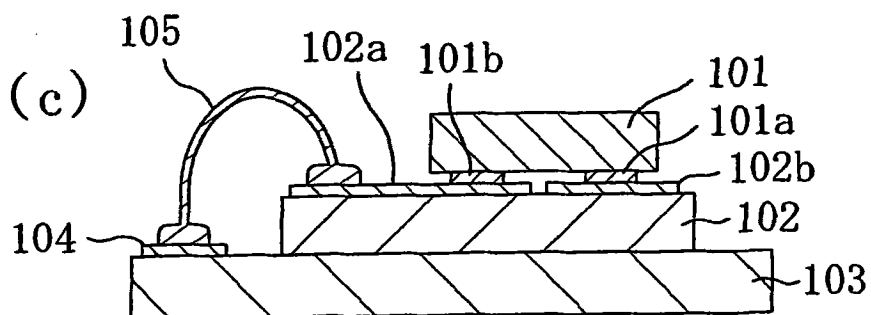
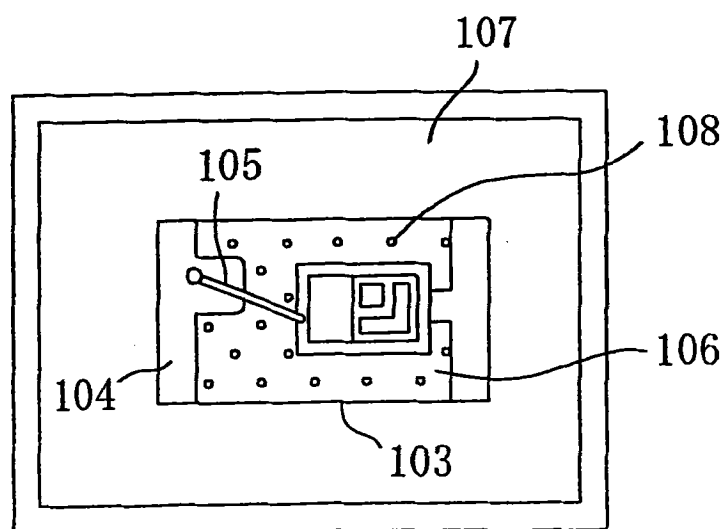


图 12 (d)



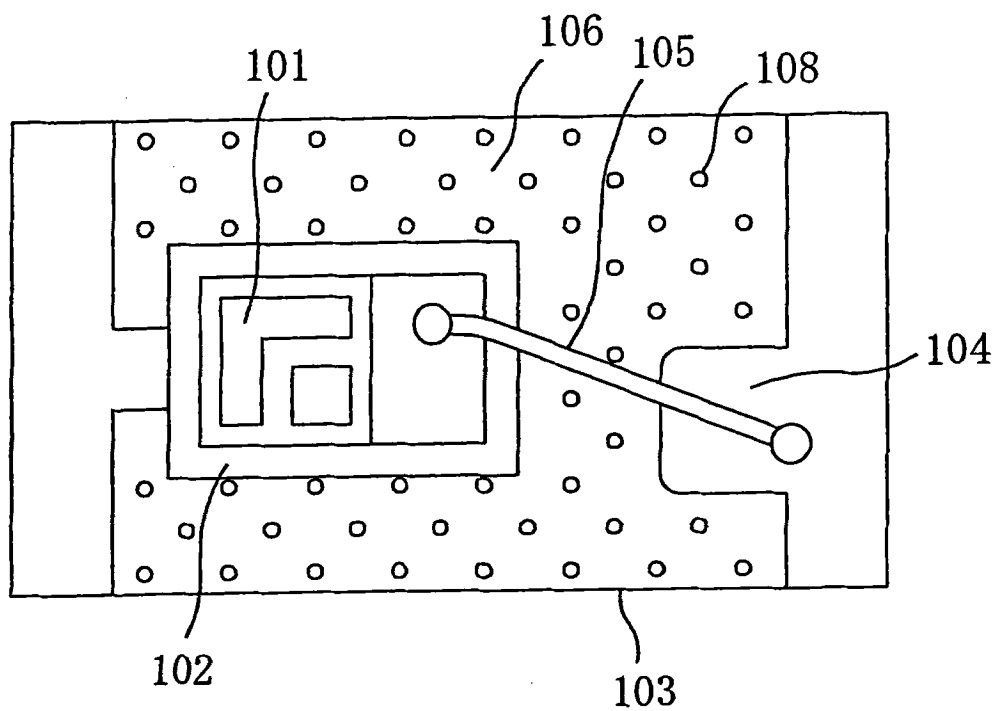


图 13(a)

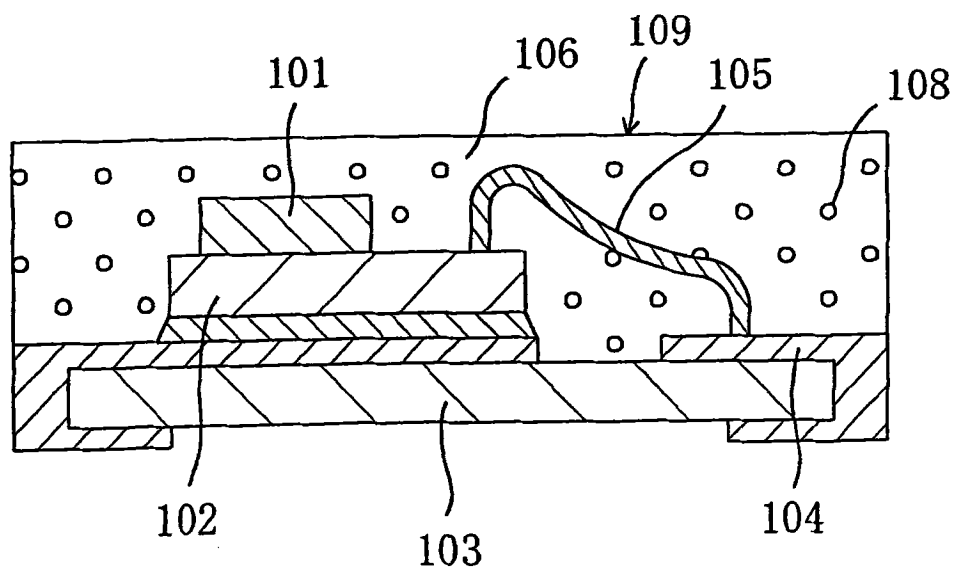


图 13(b)

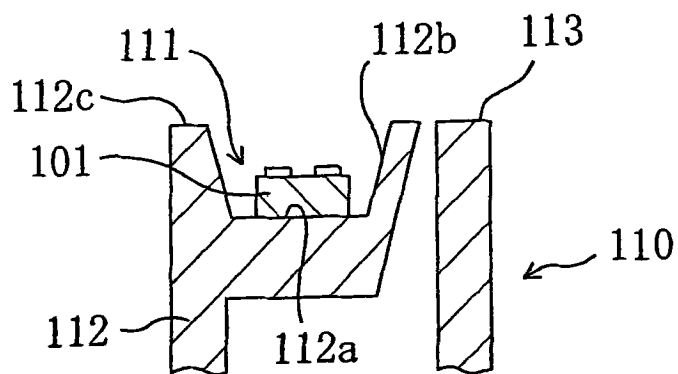


图 14(a)

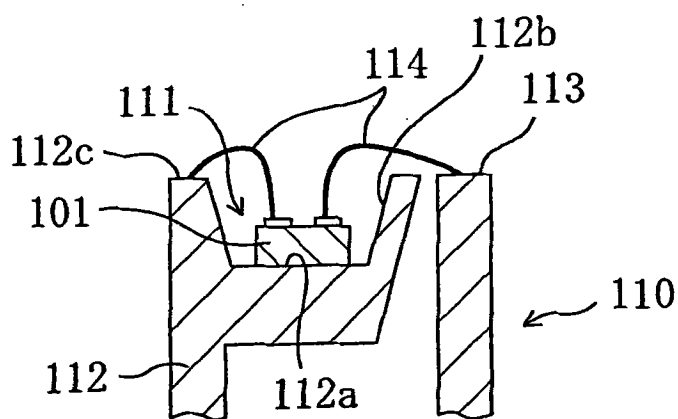


图 14(b)

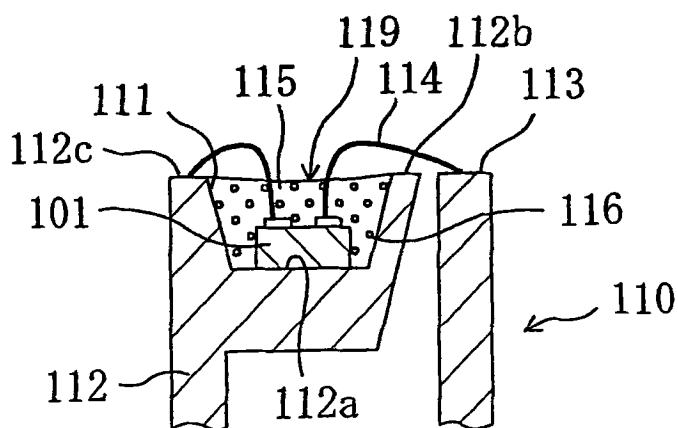


图 14(c)

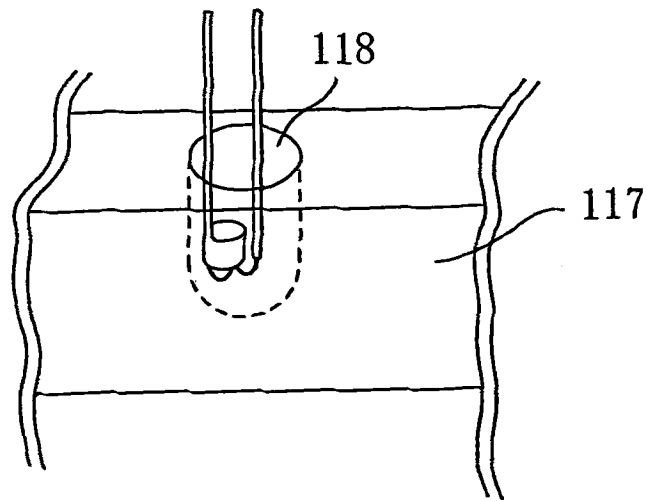


图 15(a)

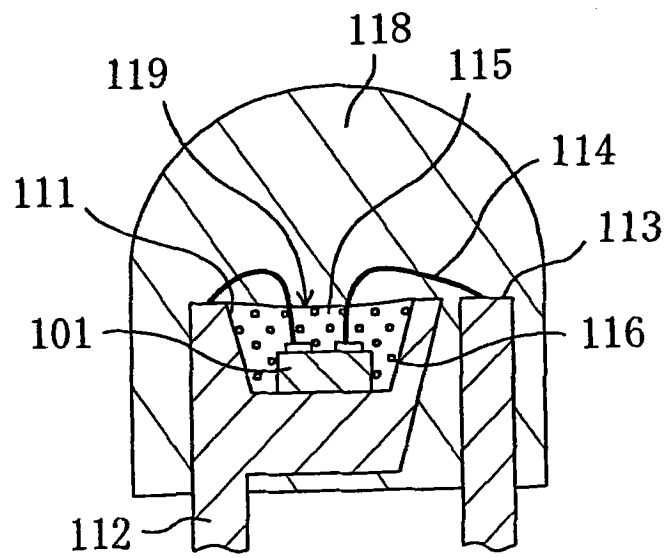
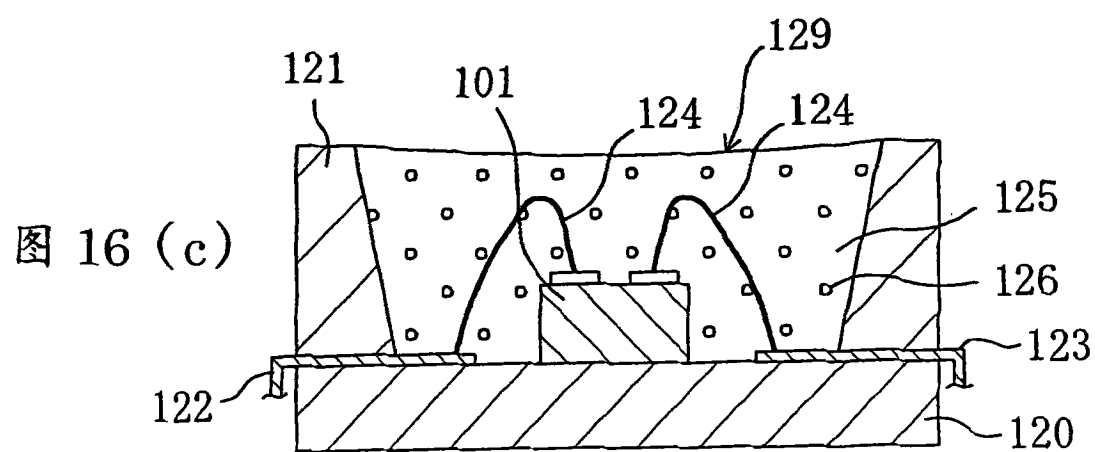
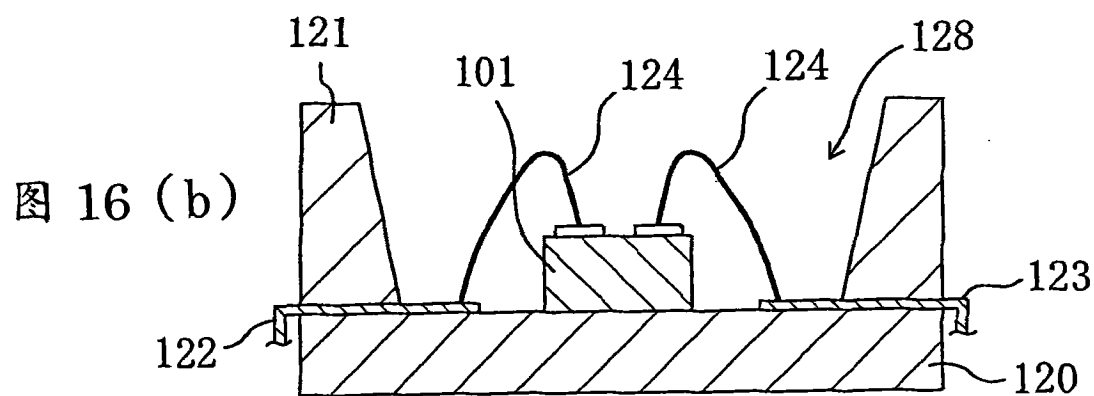
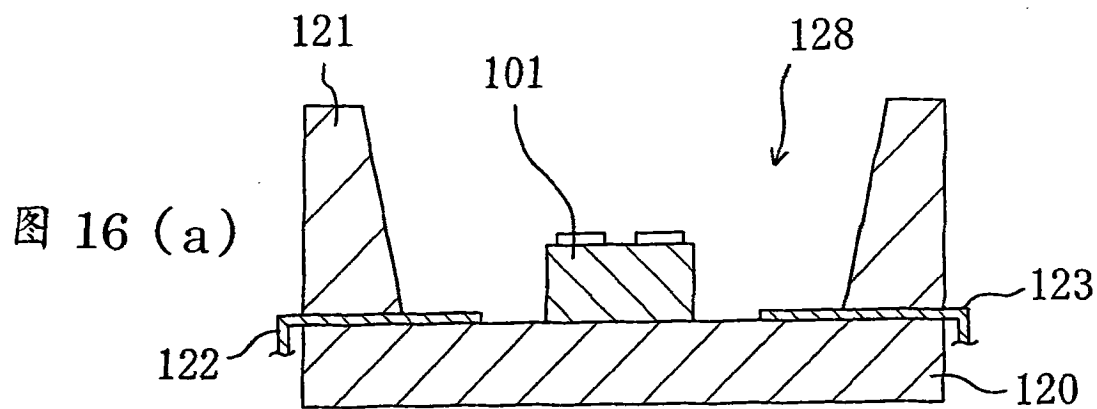


图 15(b)



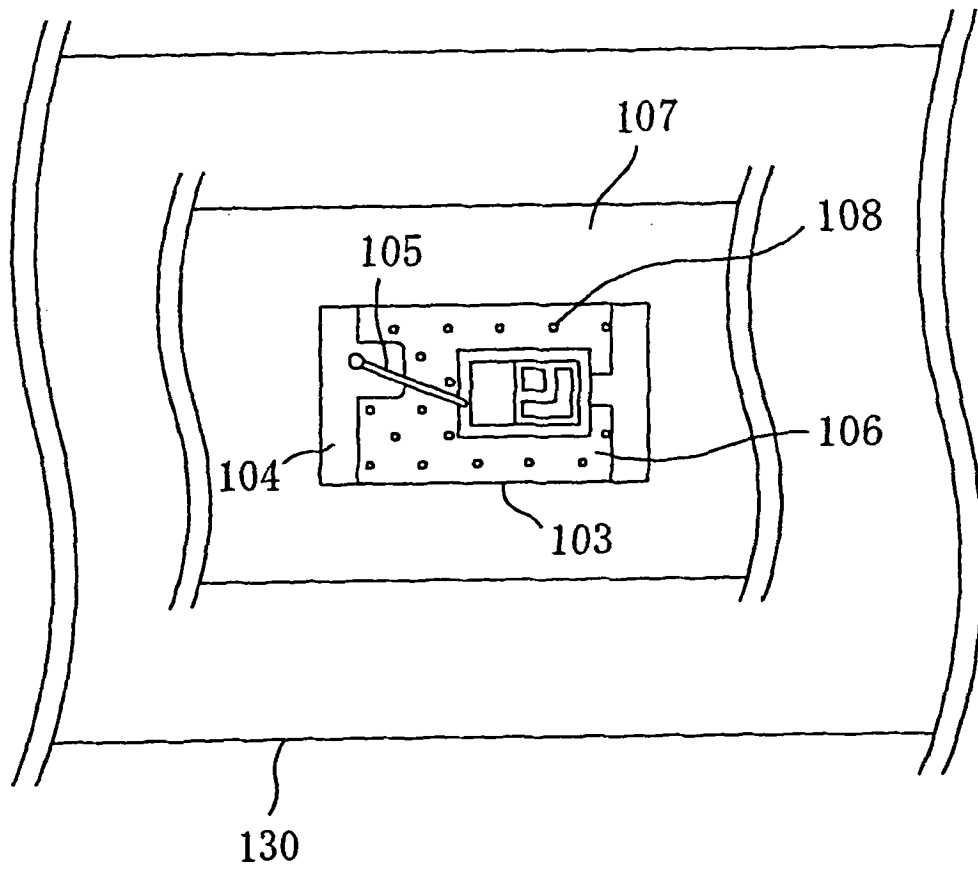


图 17(a)

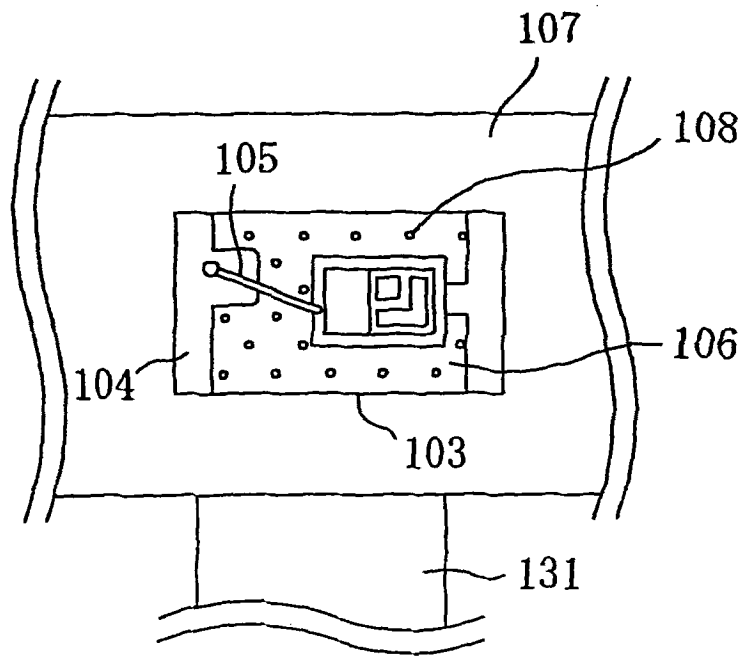


图 17(b)

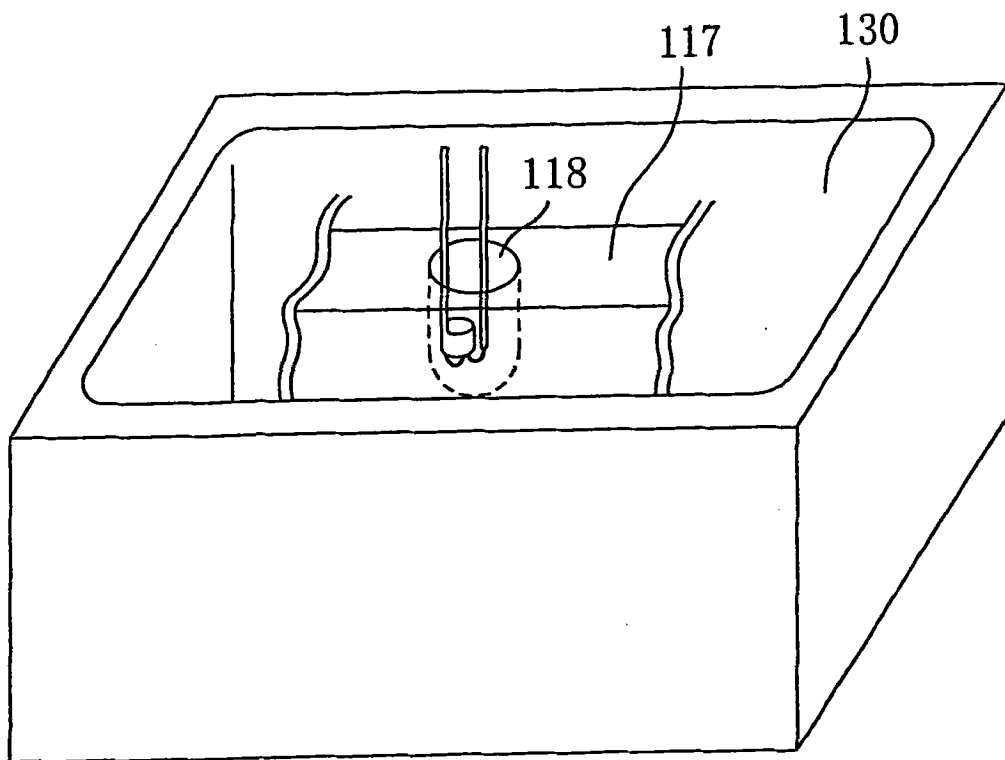


图 18(a)

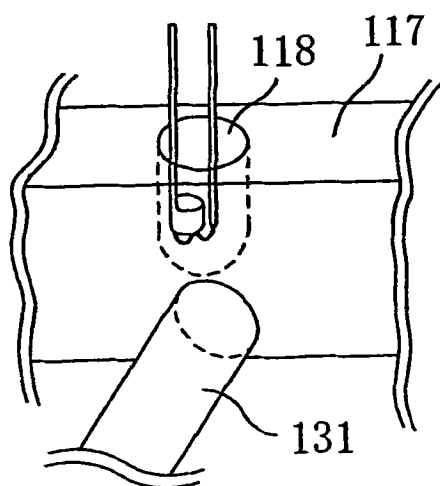


图 18(b)

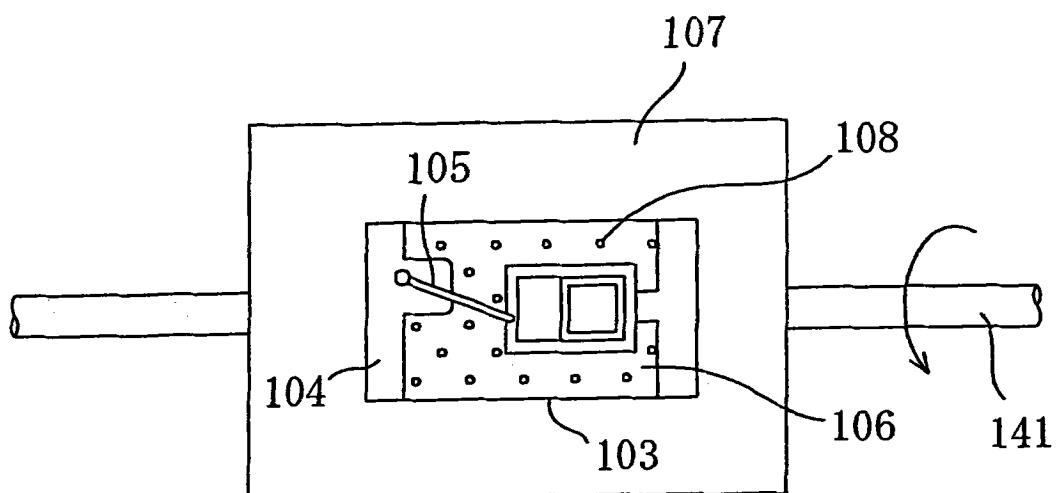


图 19(a)

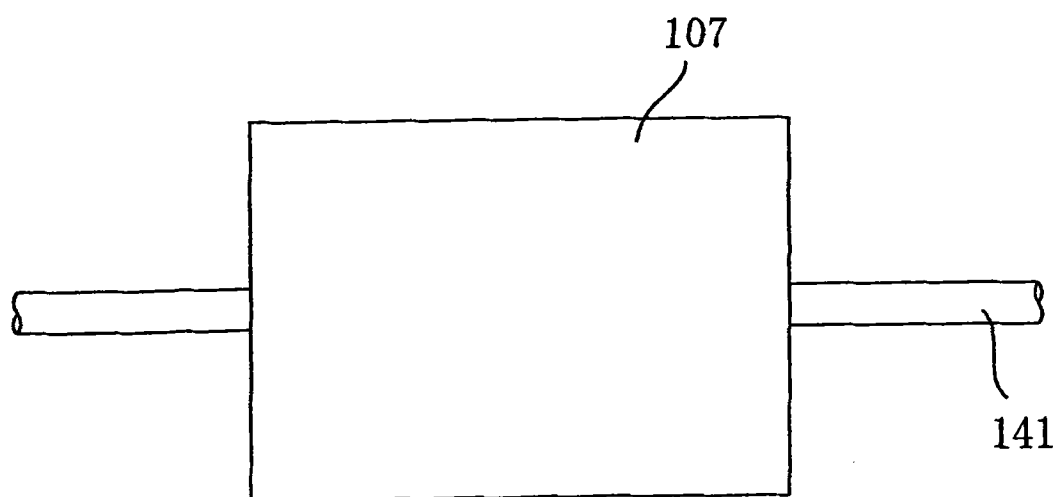


图 19(b)

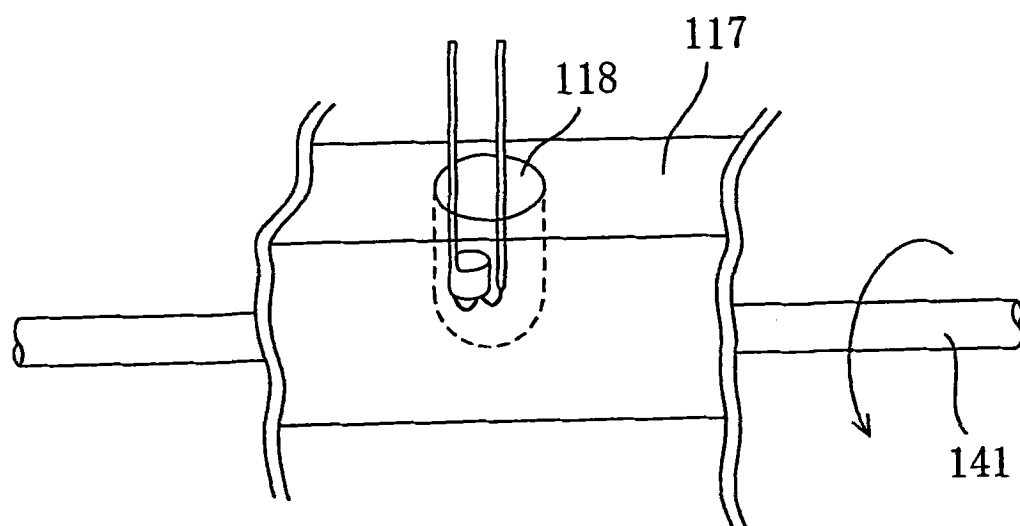


图 20(a)

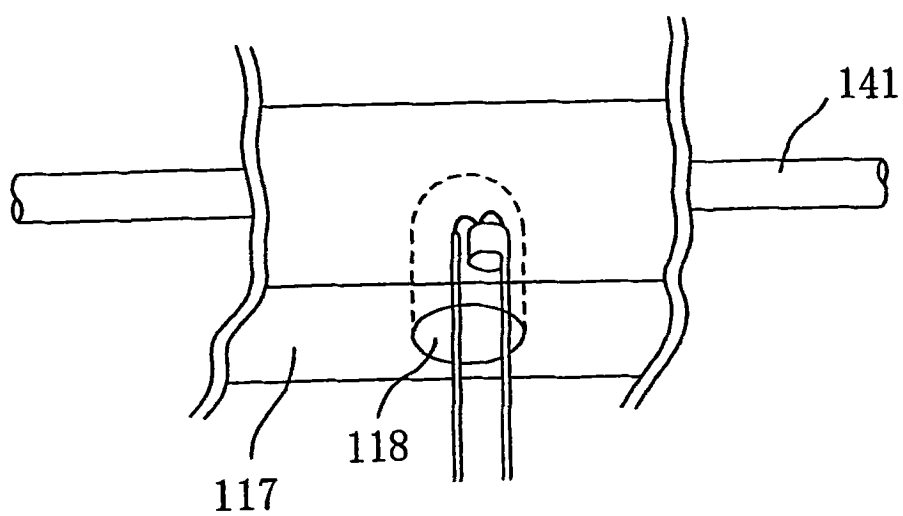


图 20(b)

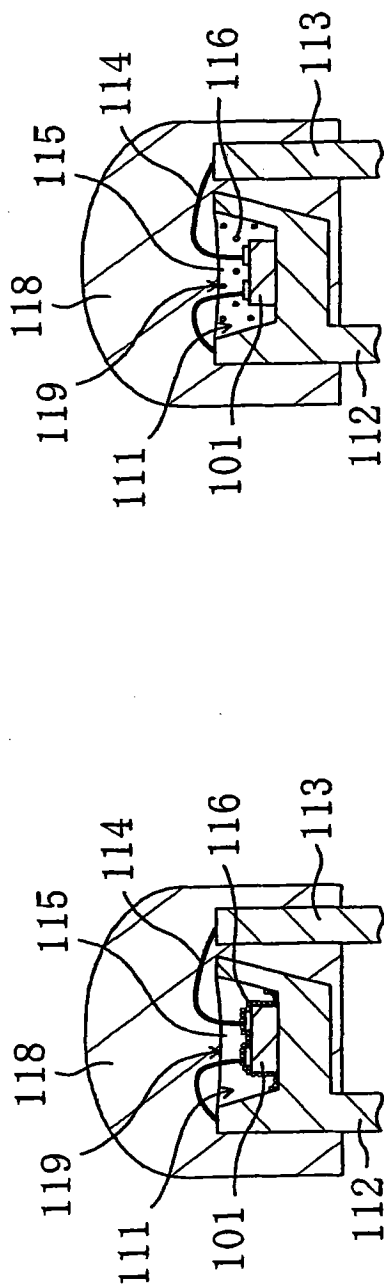


图 21 (a)

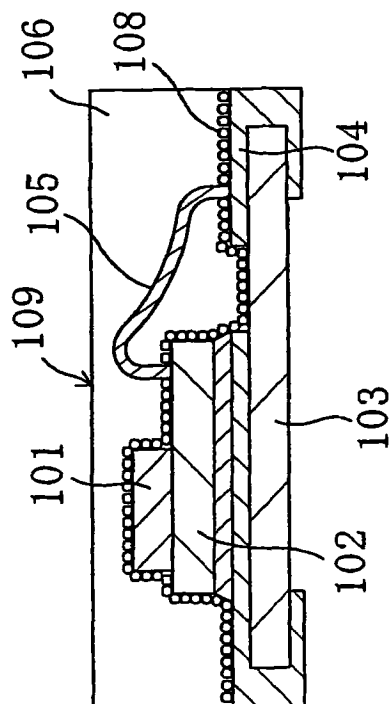


图 21 (b)

图 21 (c)

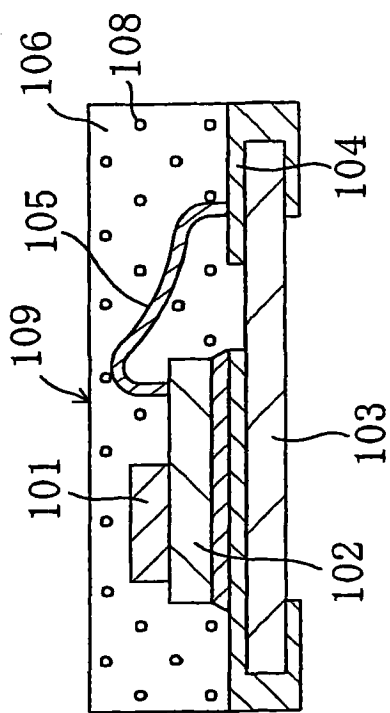


图 21 (d)

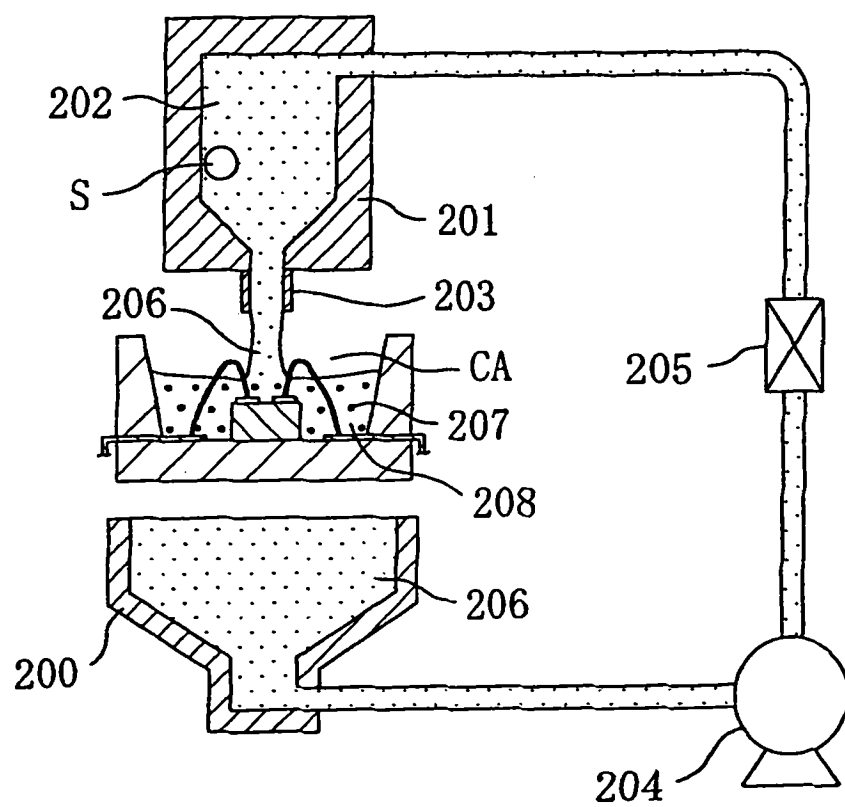


图 22

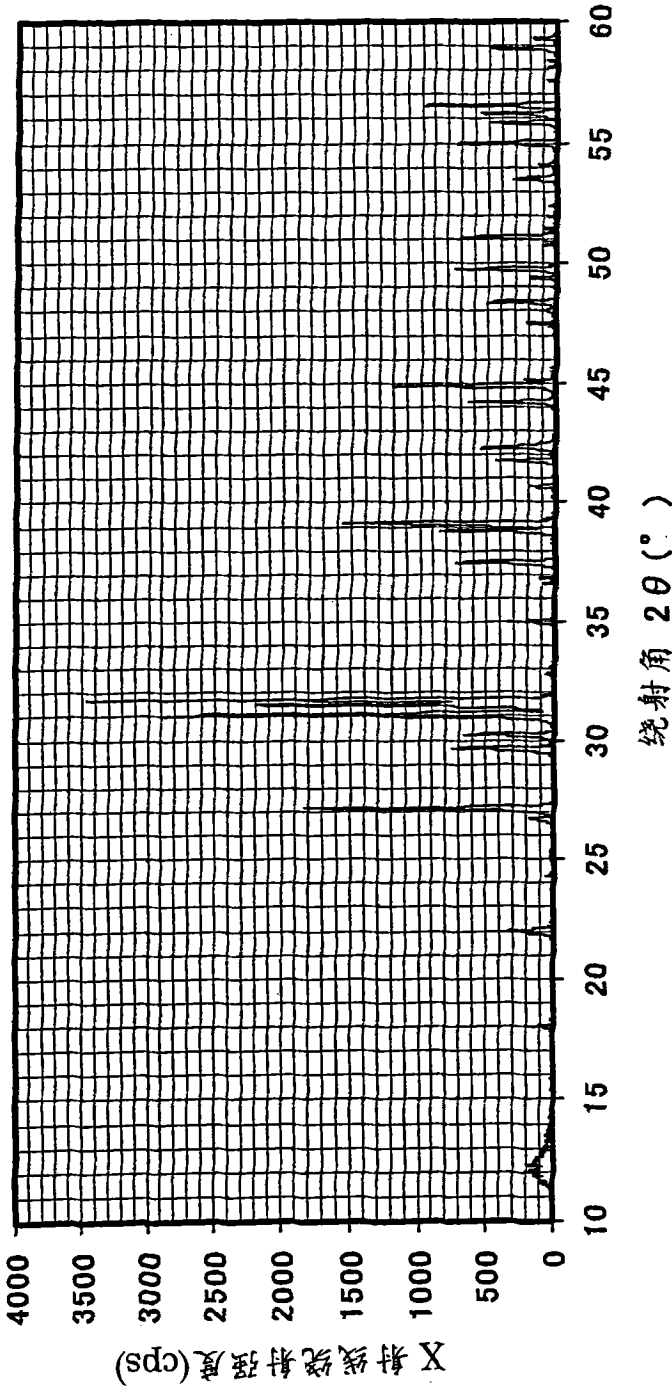


图 23

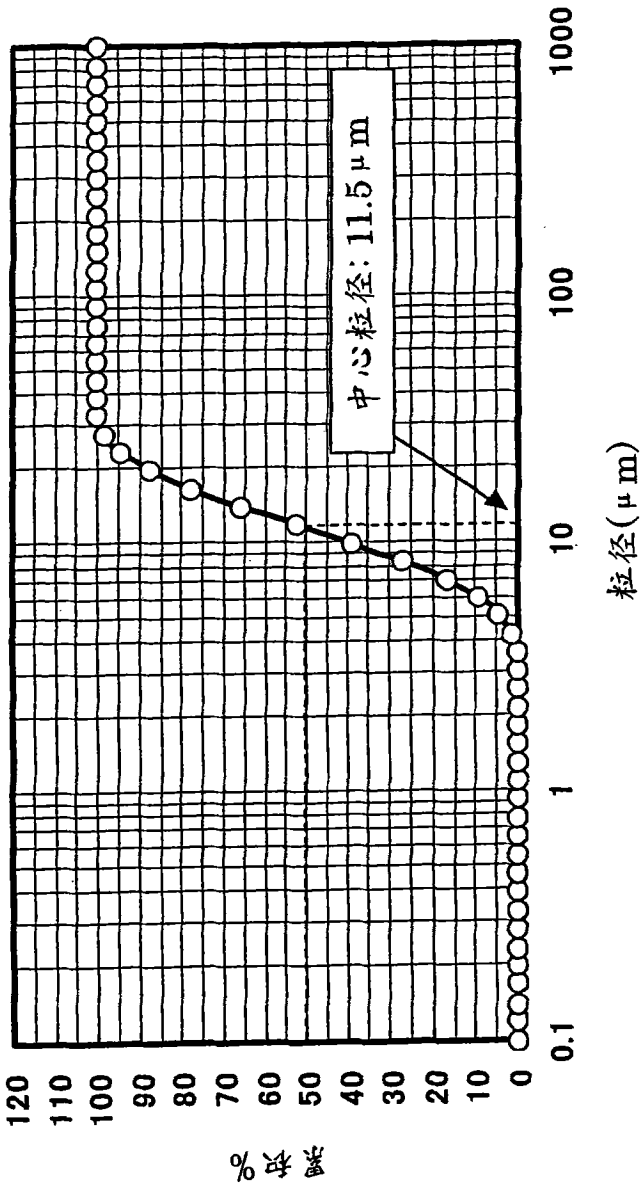


图 24

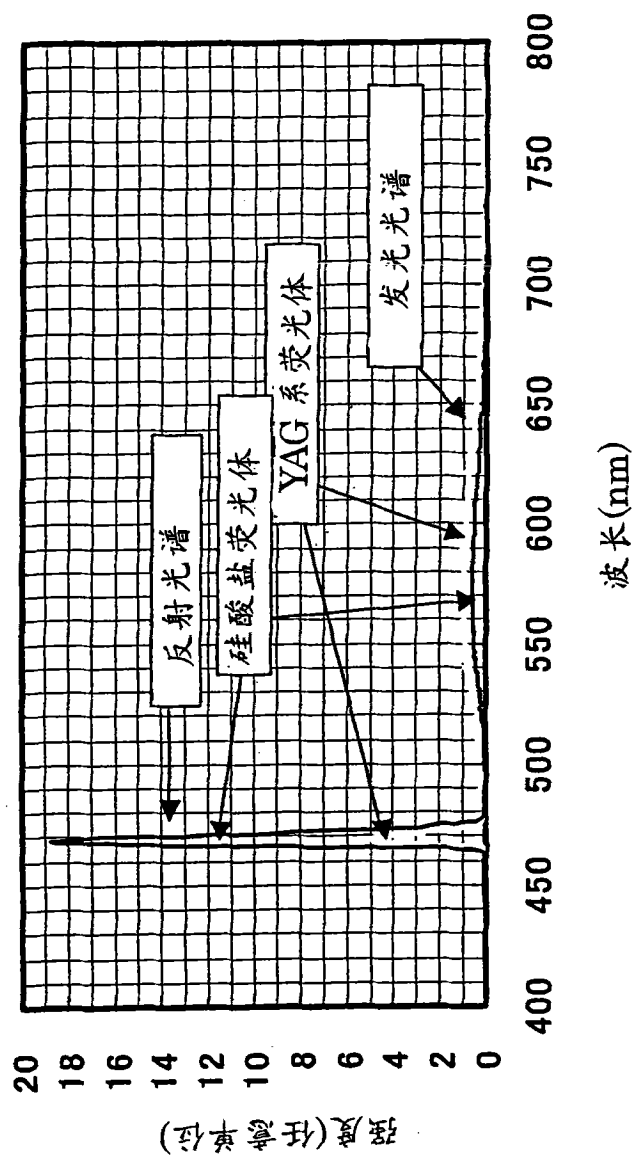


图 25

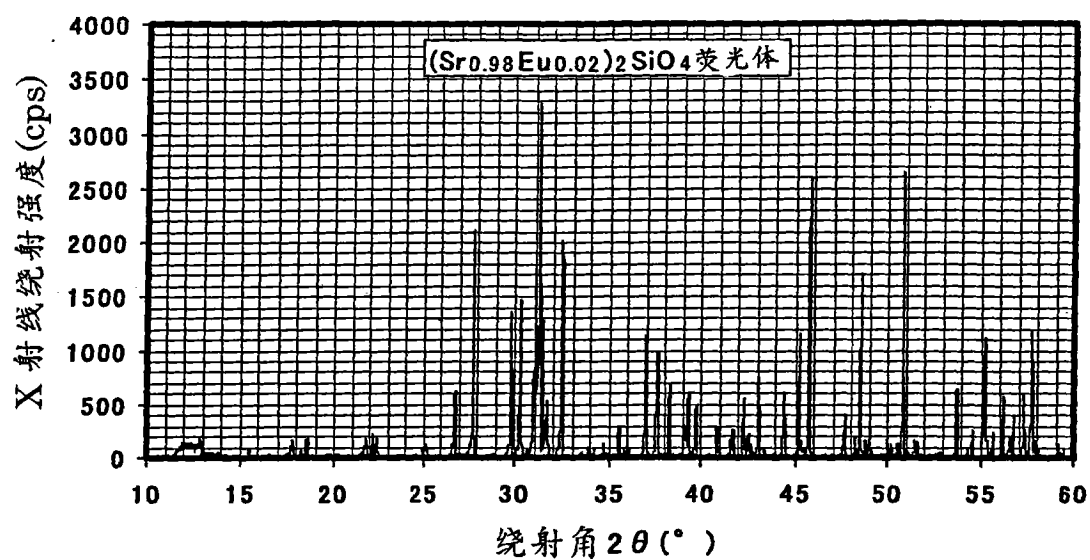


图 26(a)

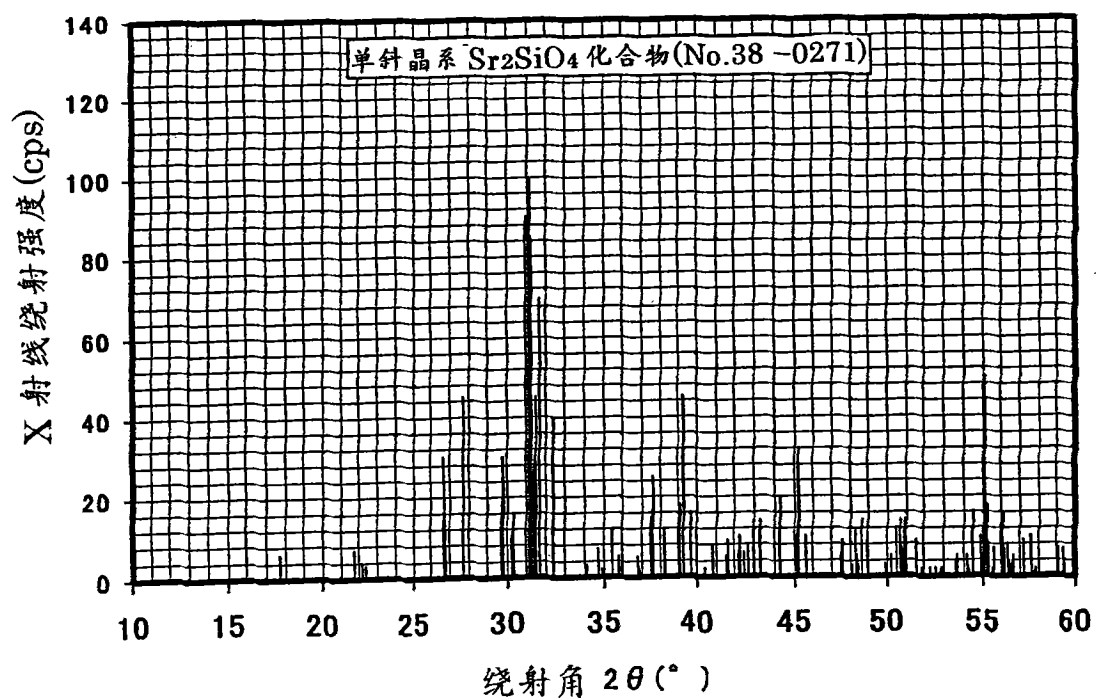


图 26(b)

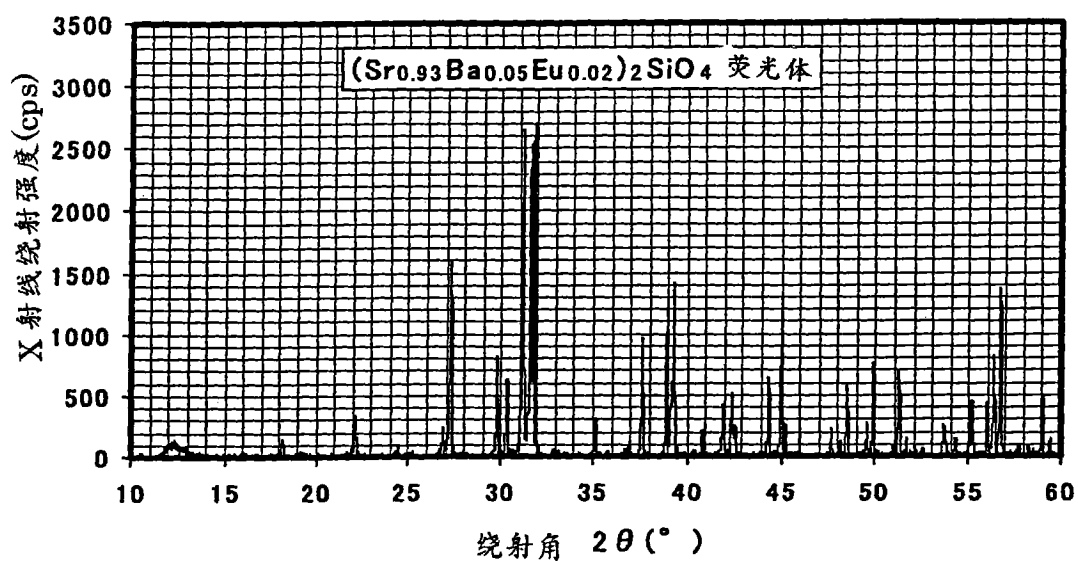


图 27(a)

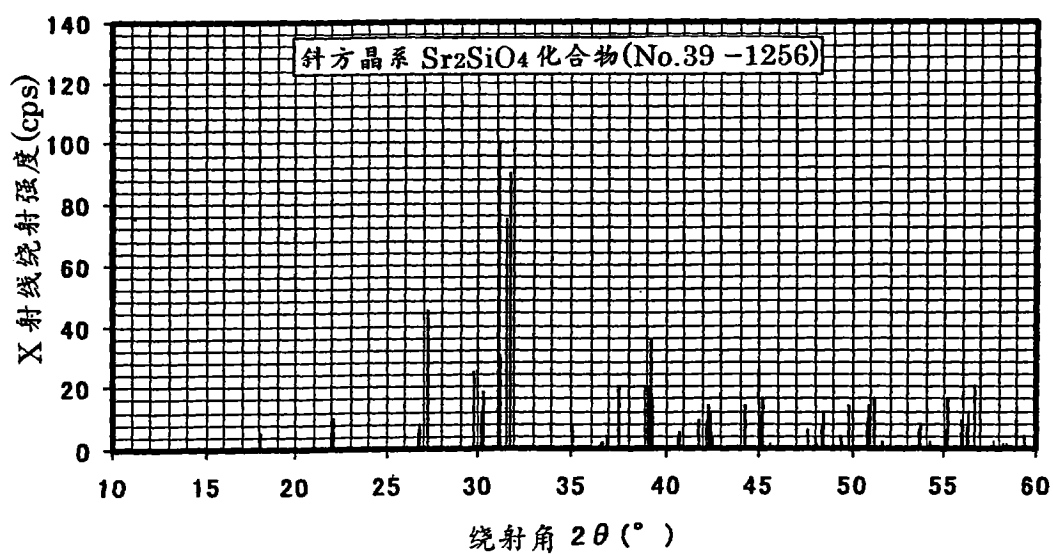


图 27(b)

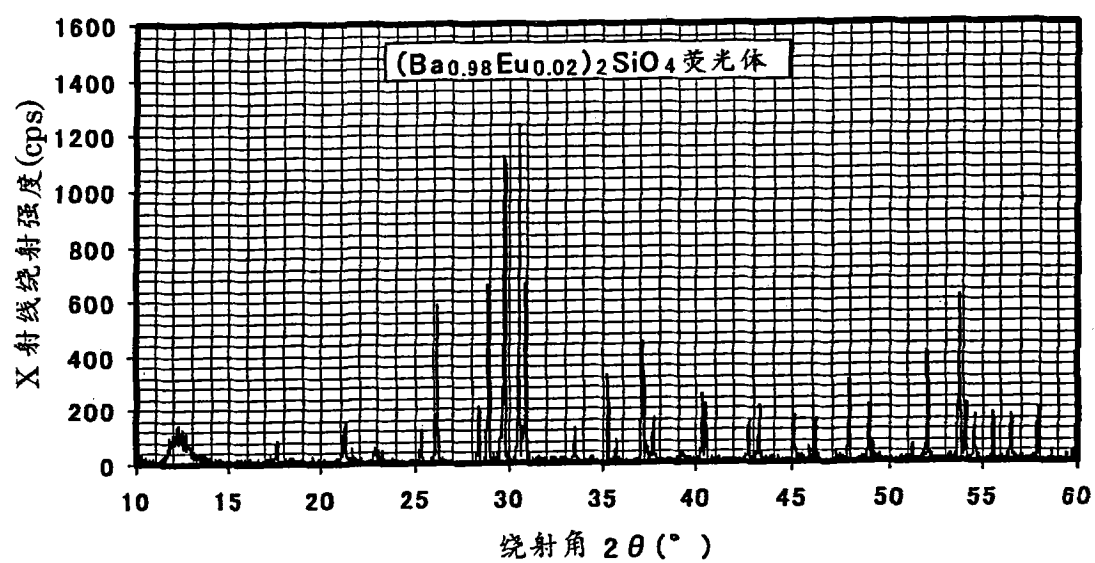


图 28(a)

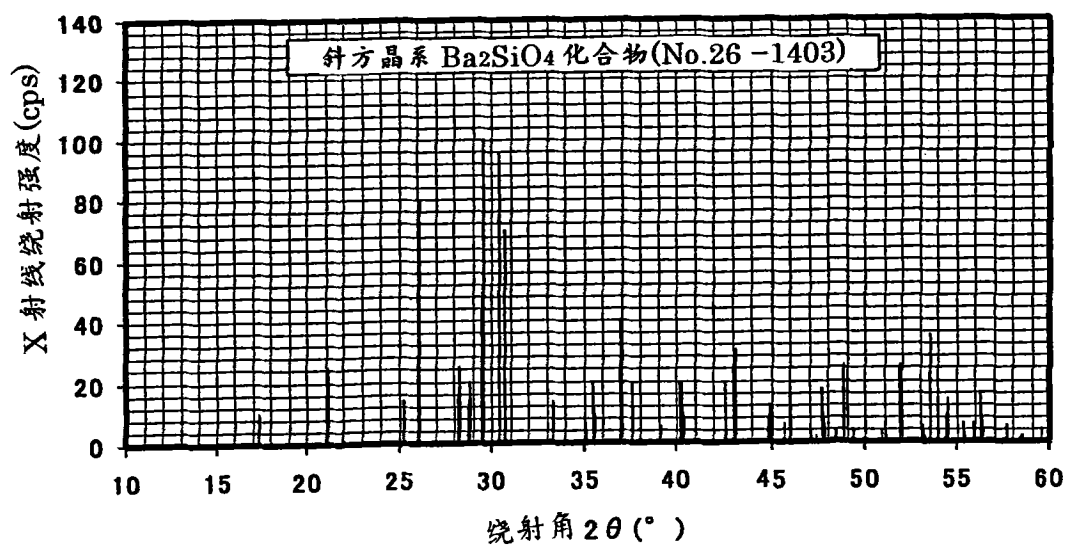


图 28(b)

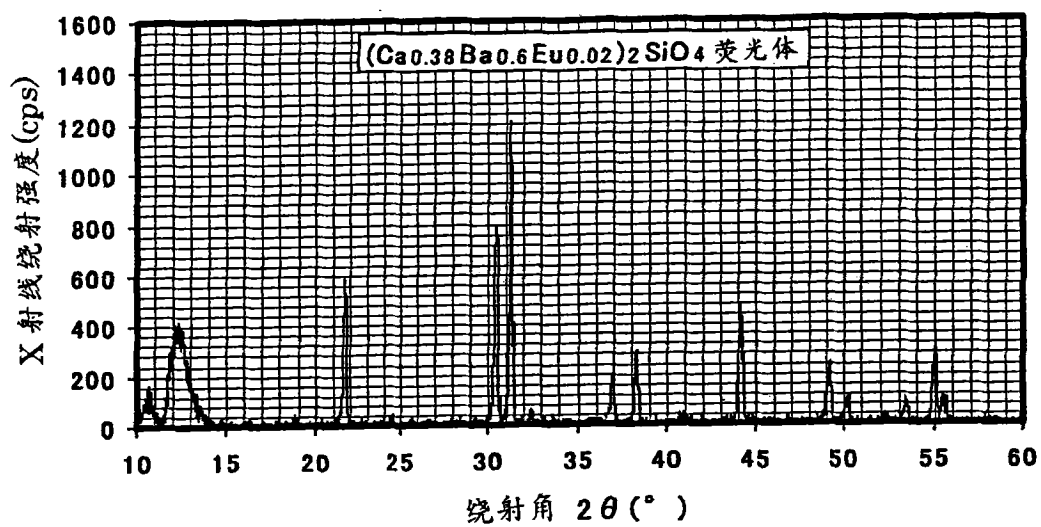


图 29(a)

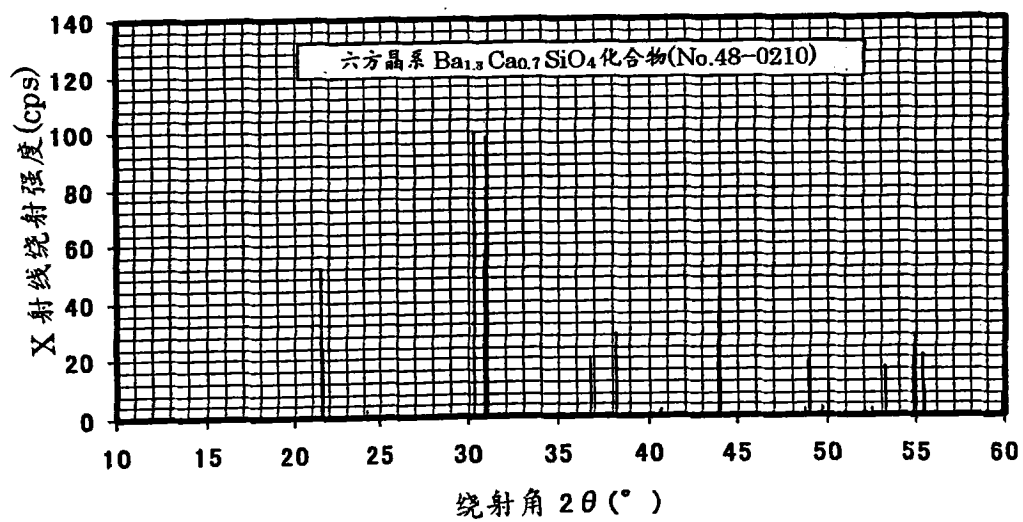


图 29(b)

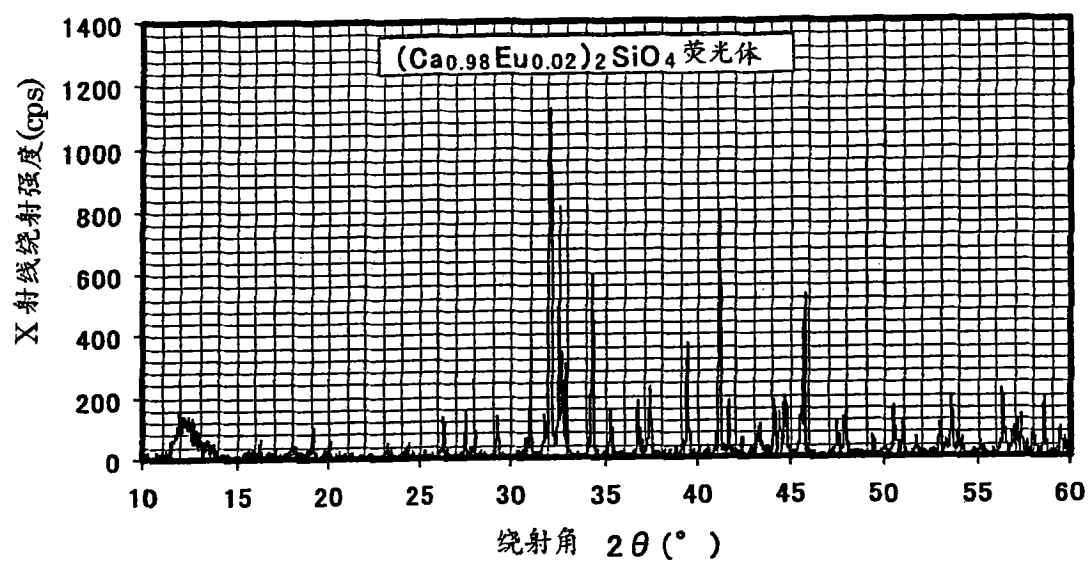


图 30(a)

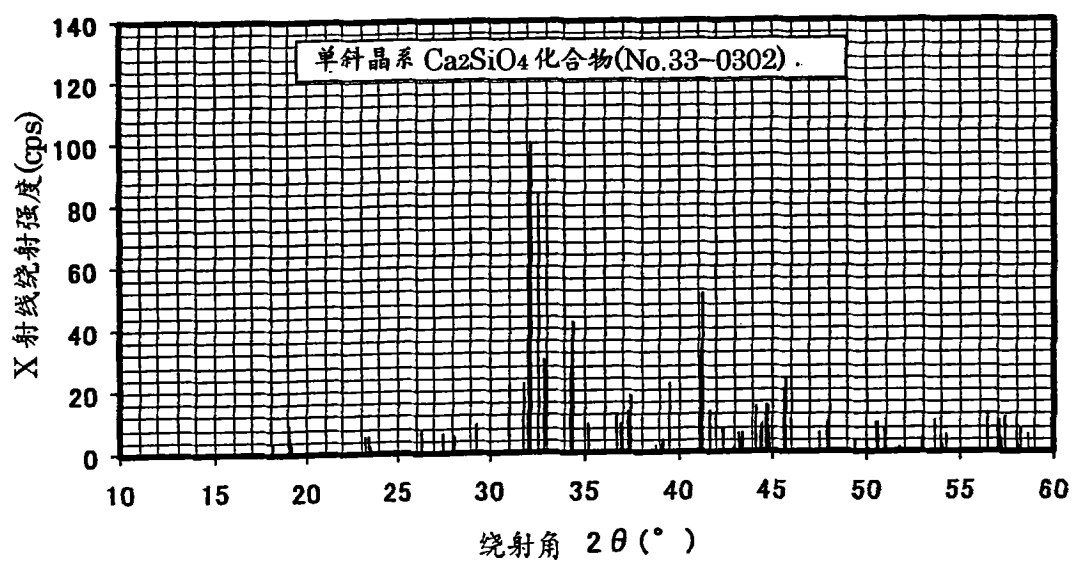


图 30(b)

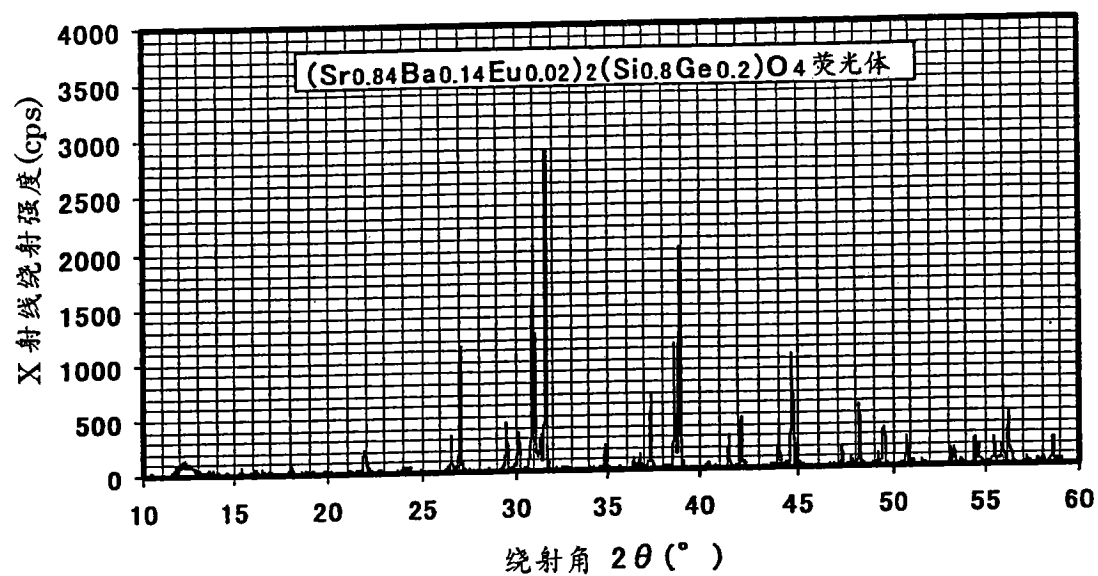


图 31(a)

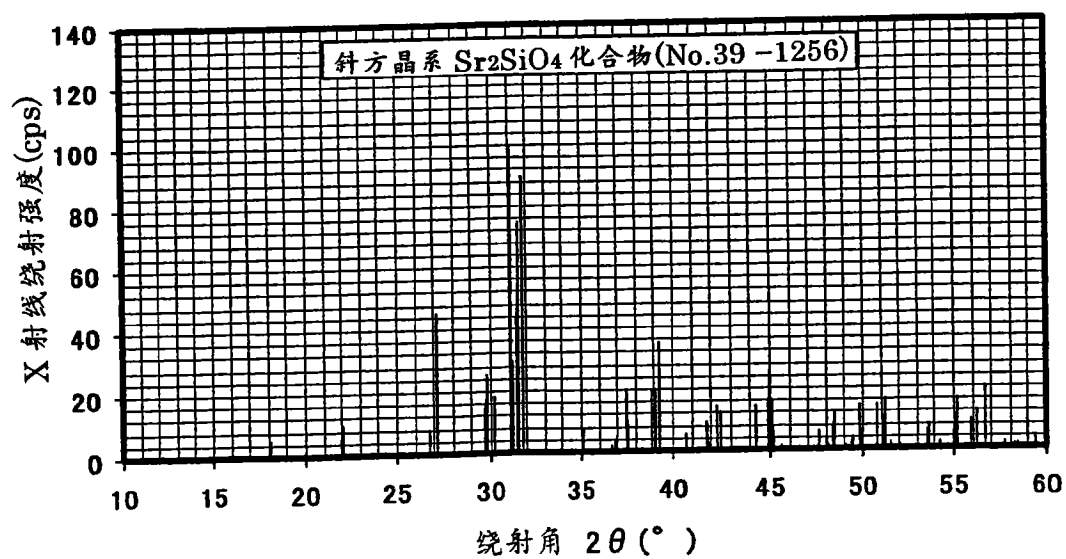


图 31(b)

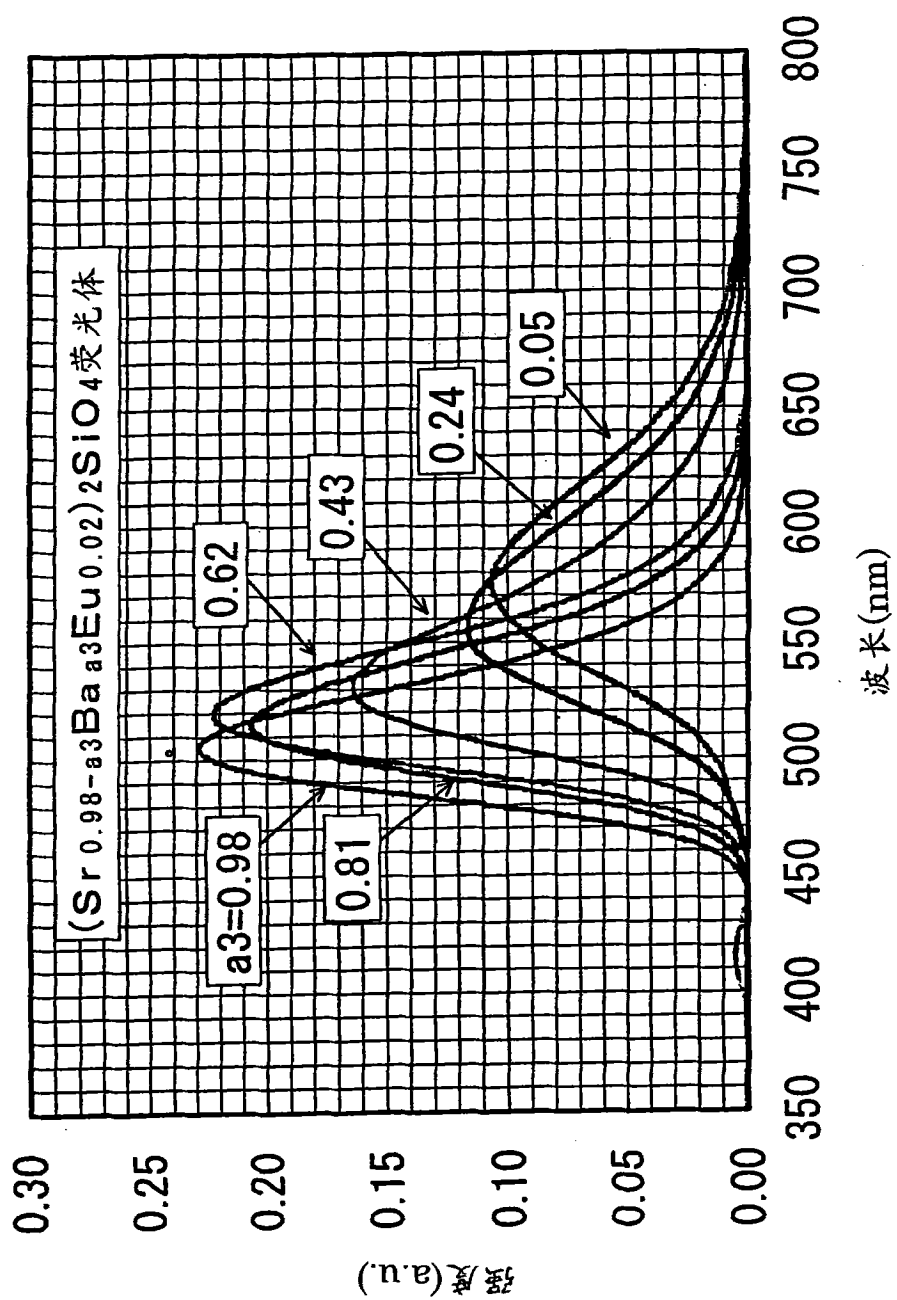


图 32

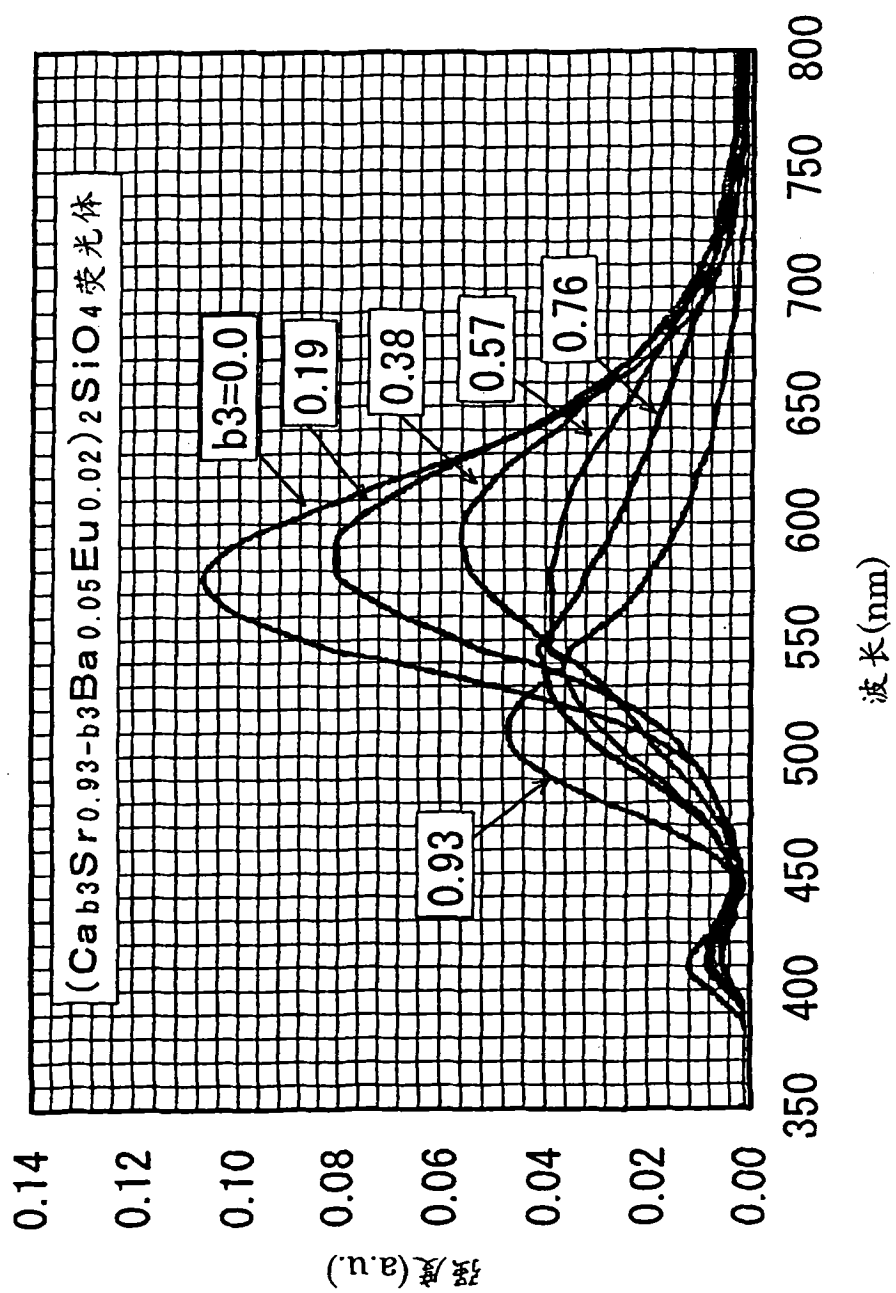


图 33

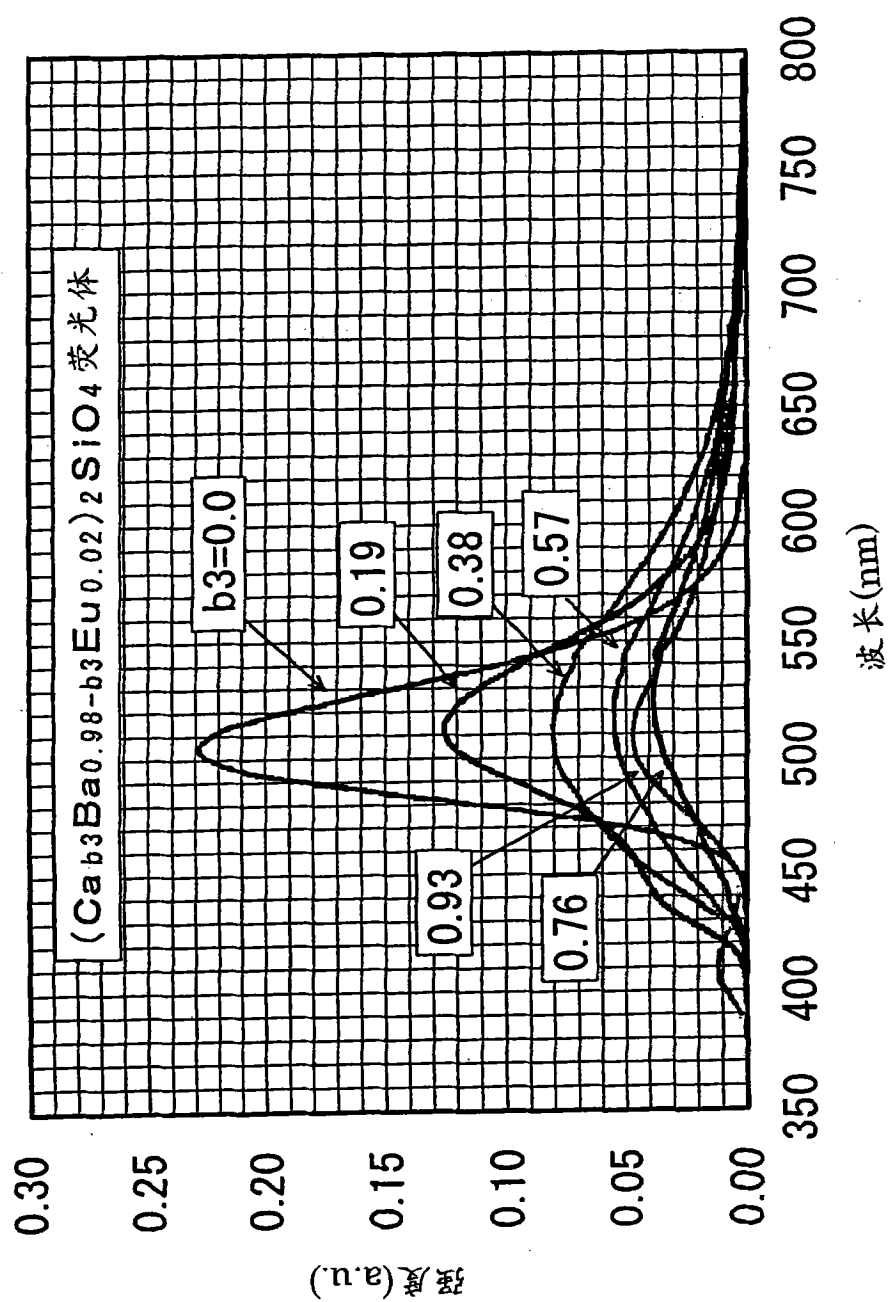


图 34

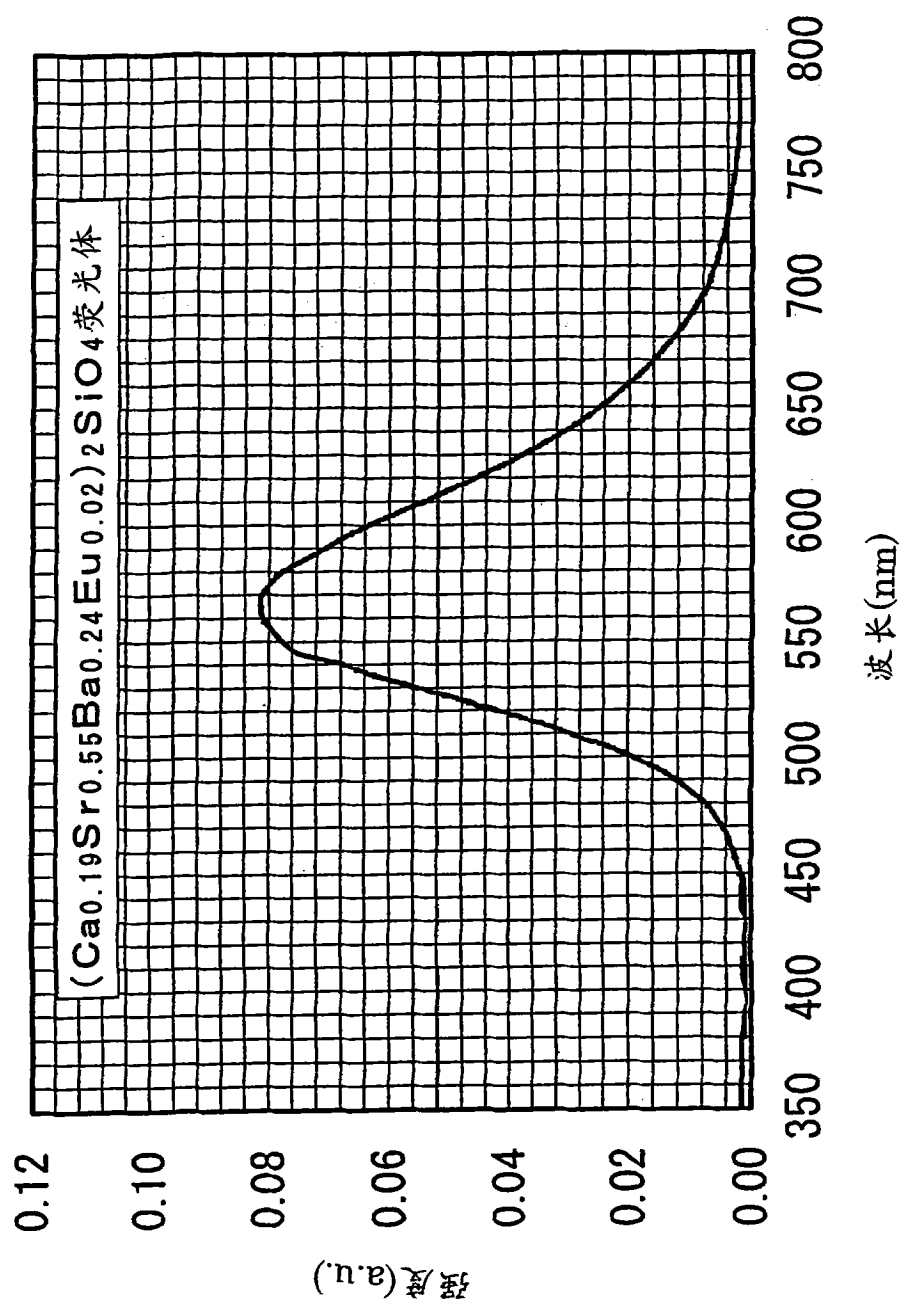


图 35

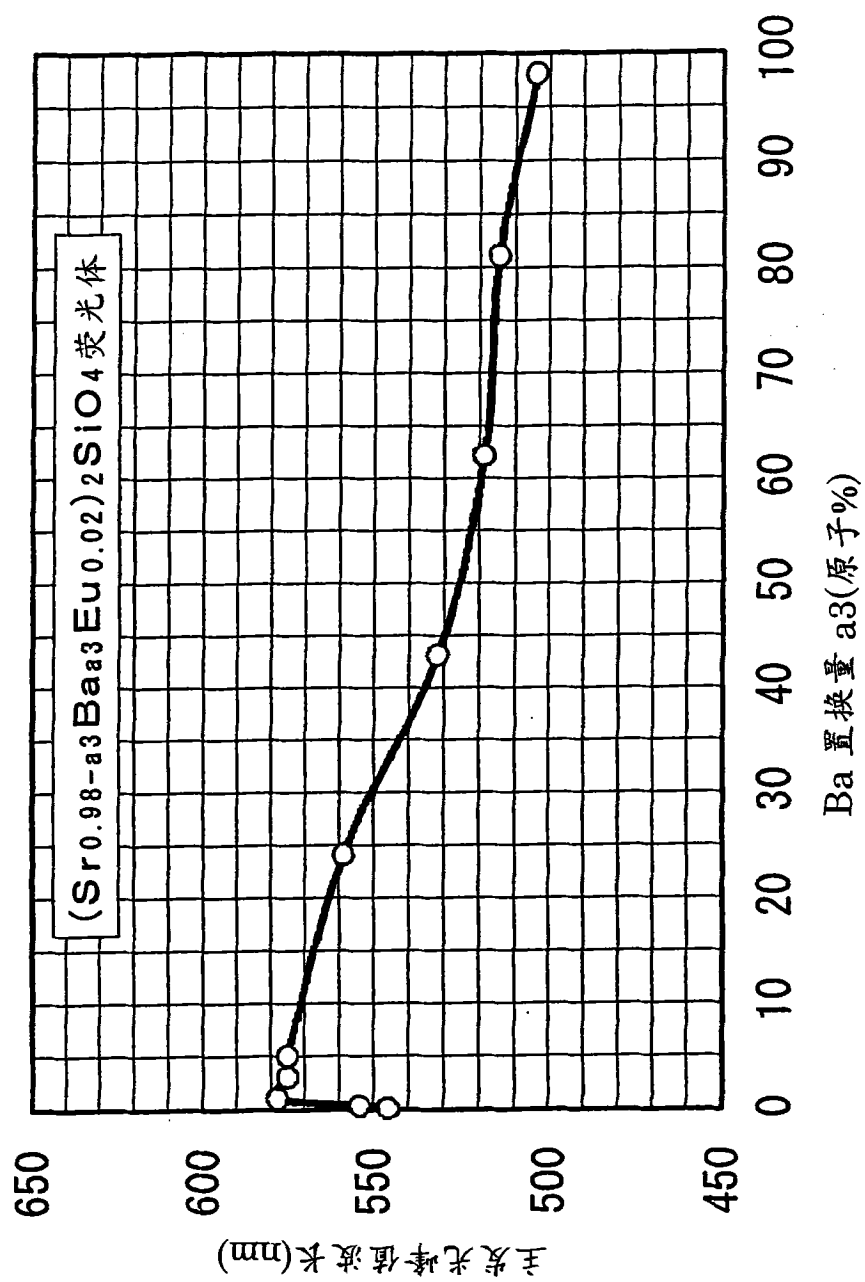


图 36

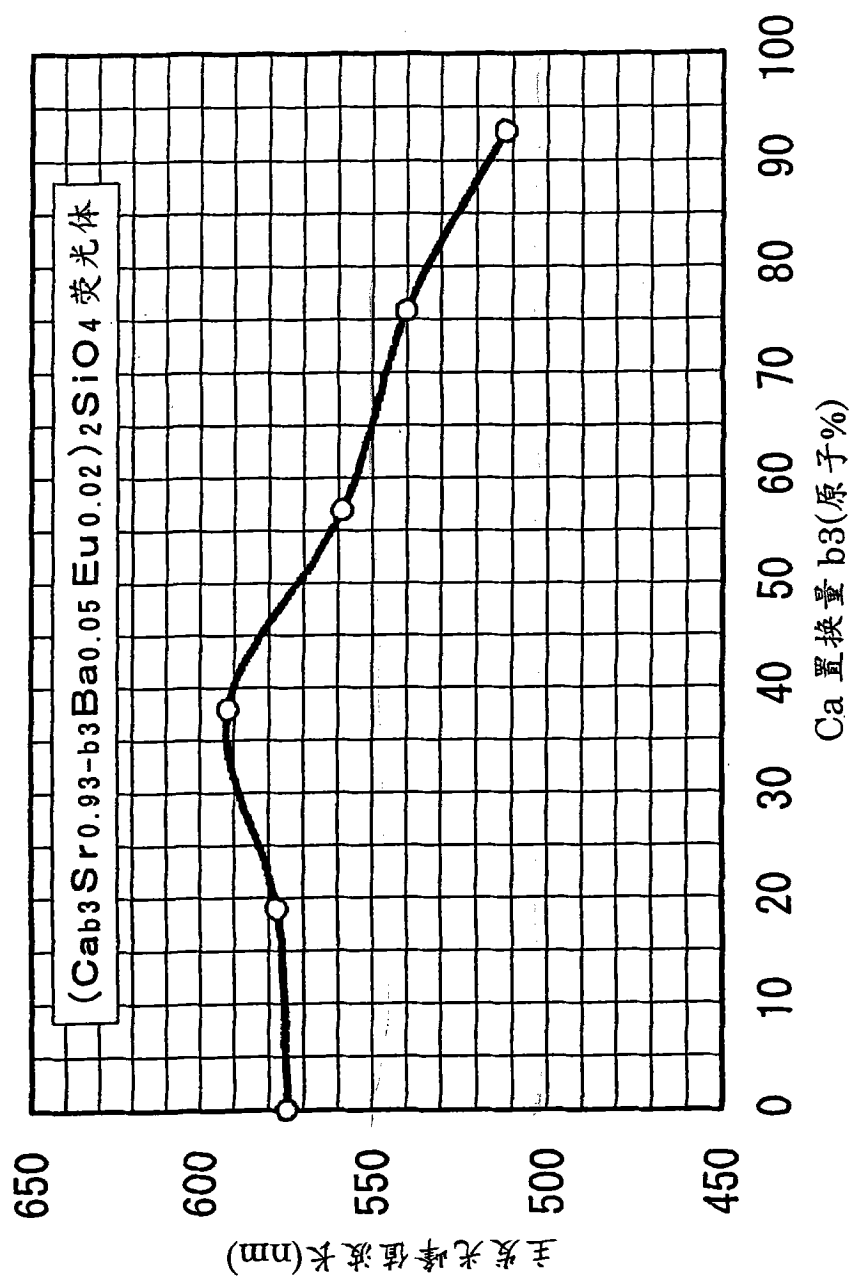


图 37

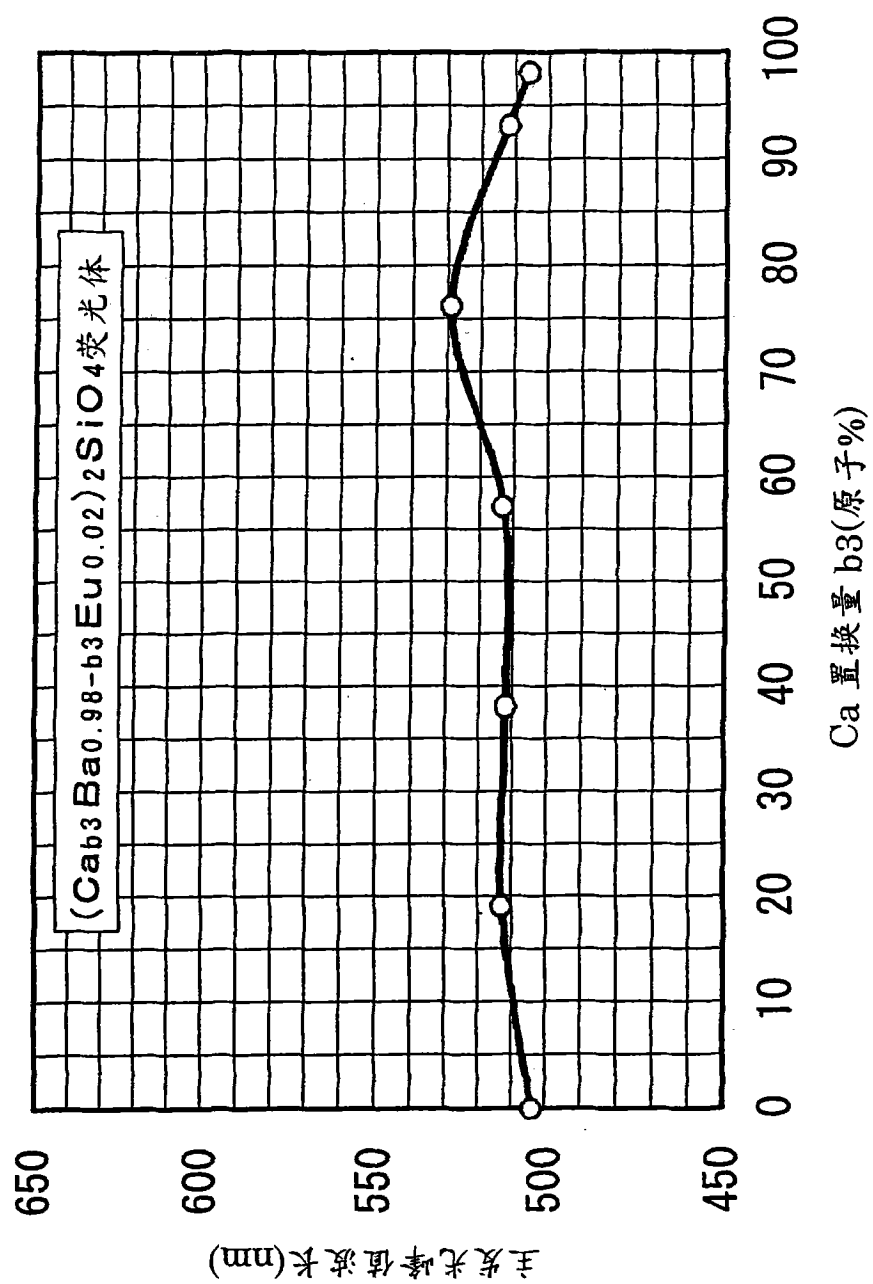


图 38

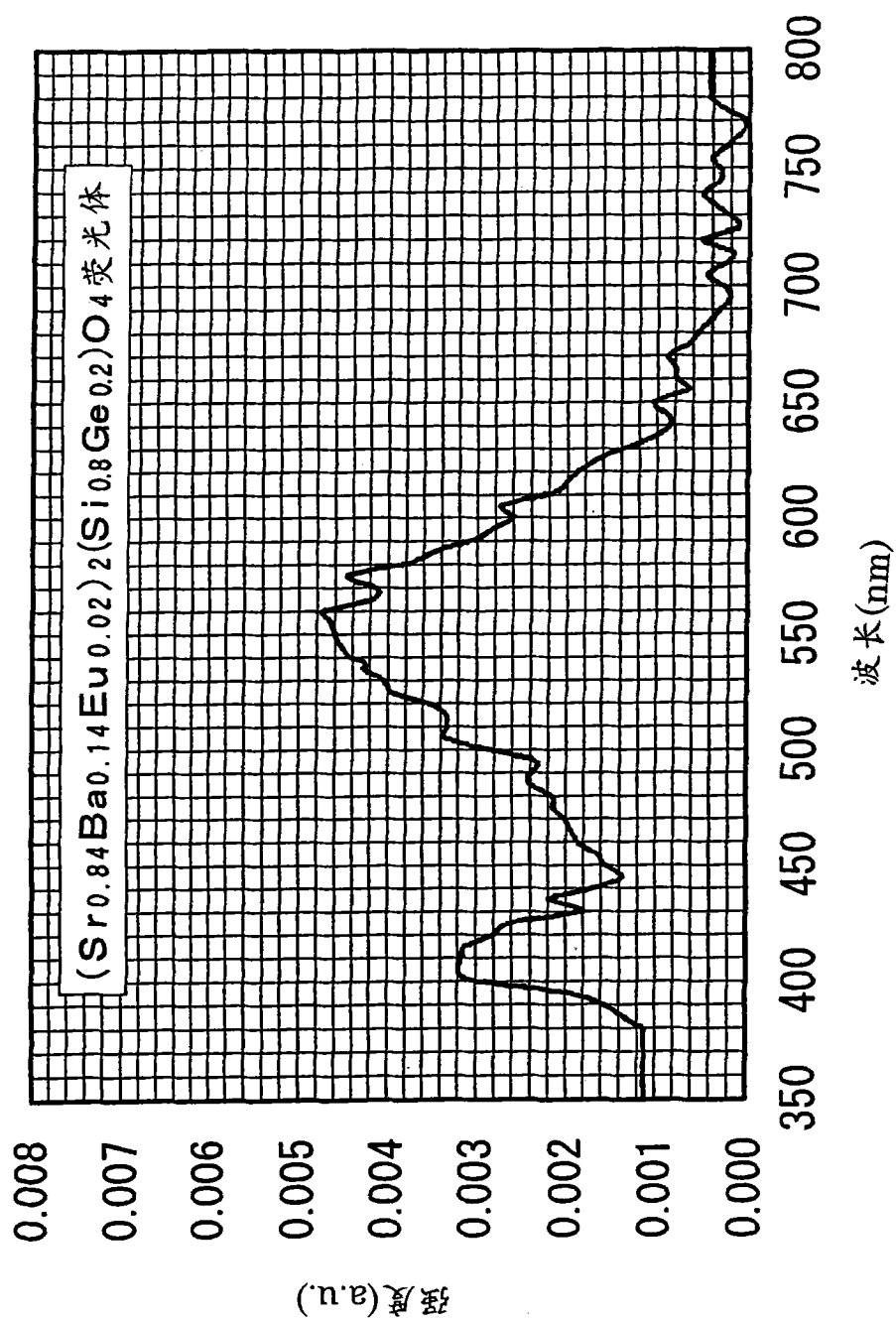


图 39

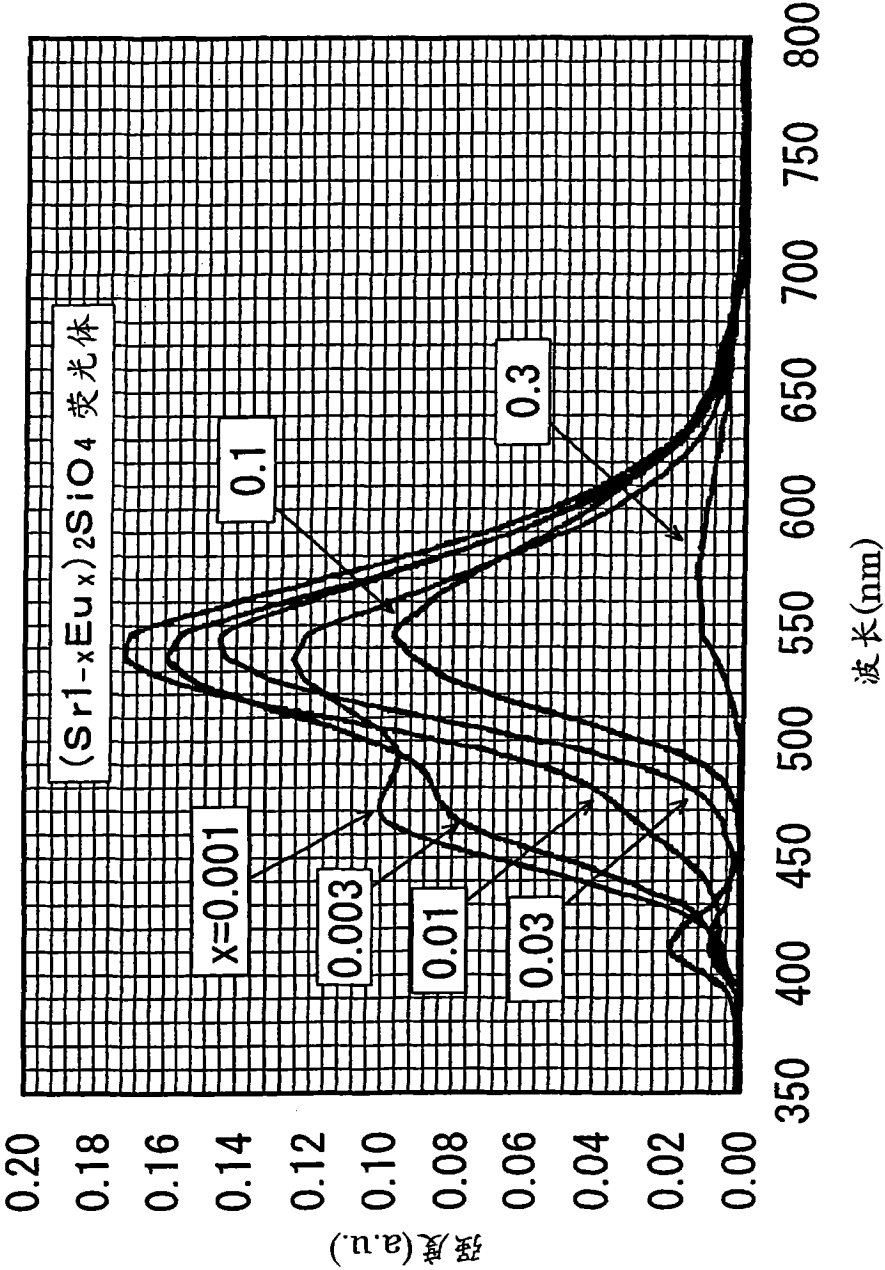


图 40

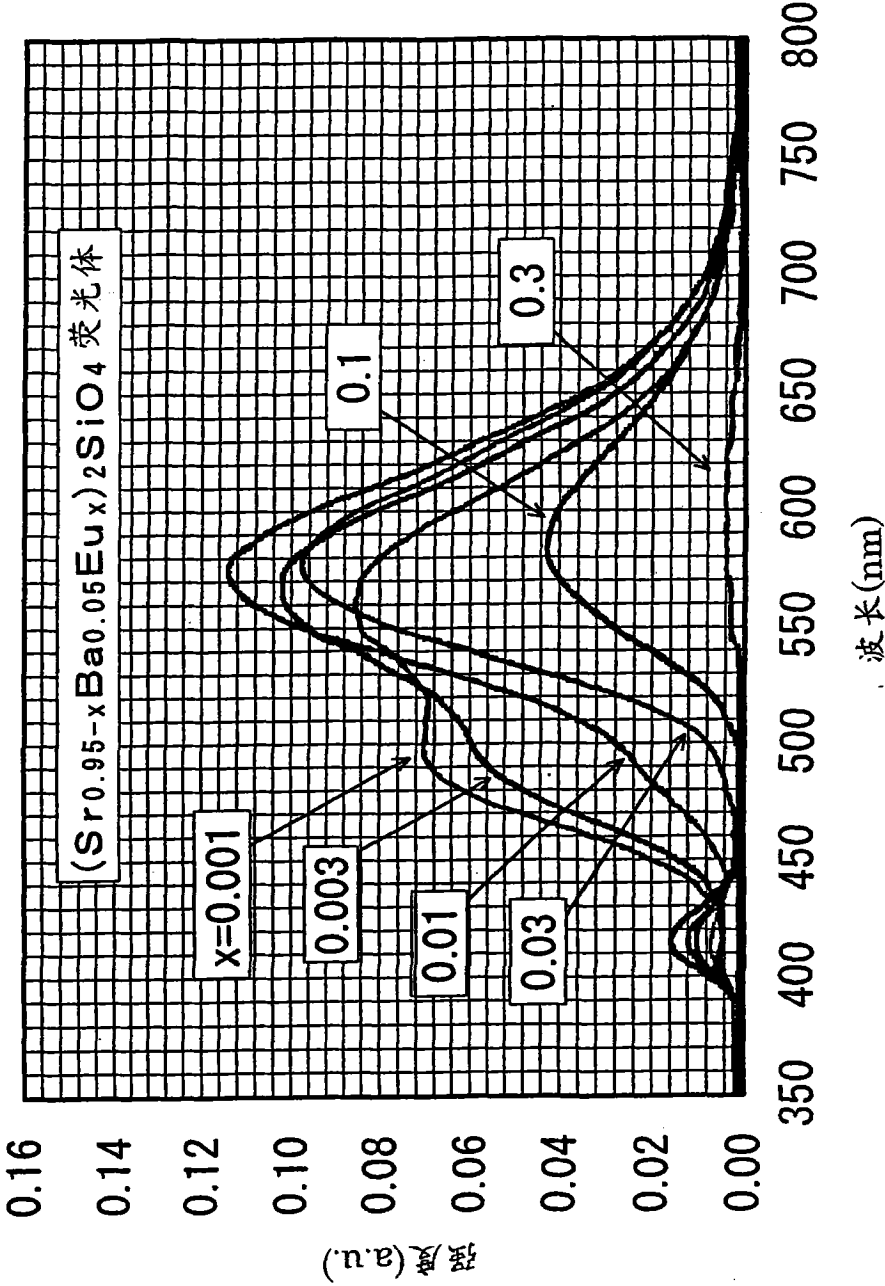


图 41

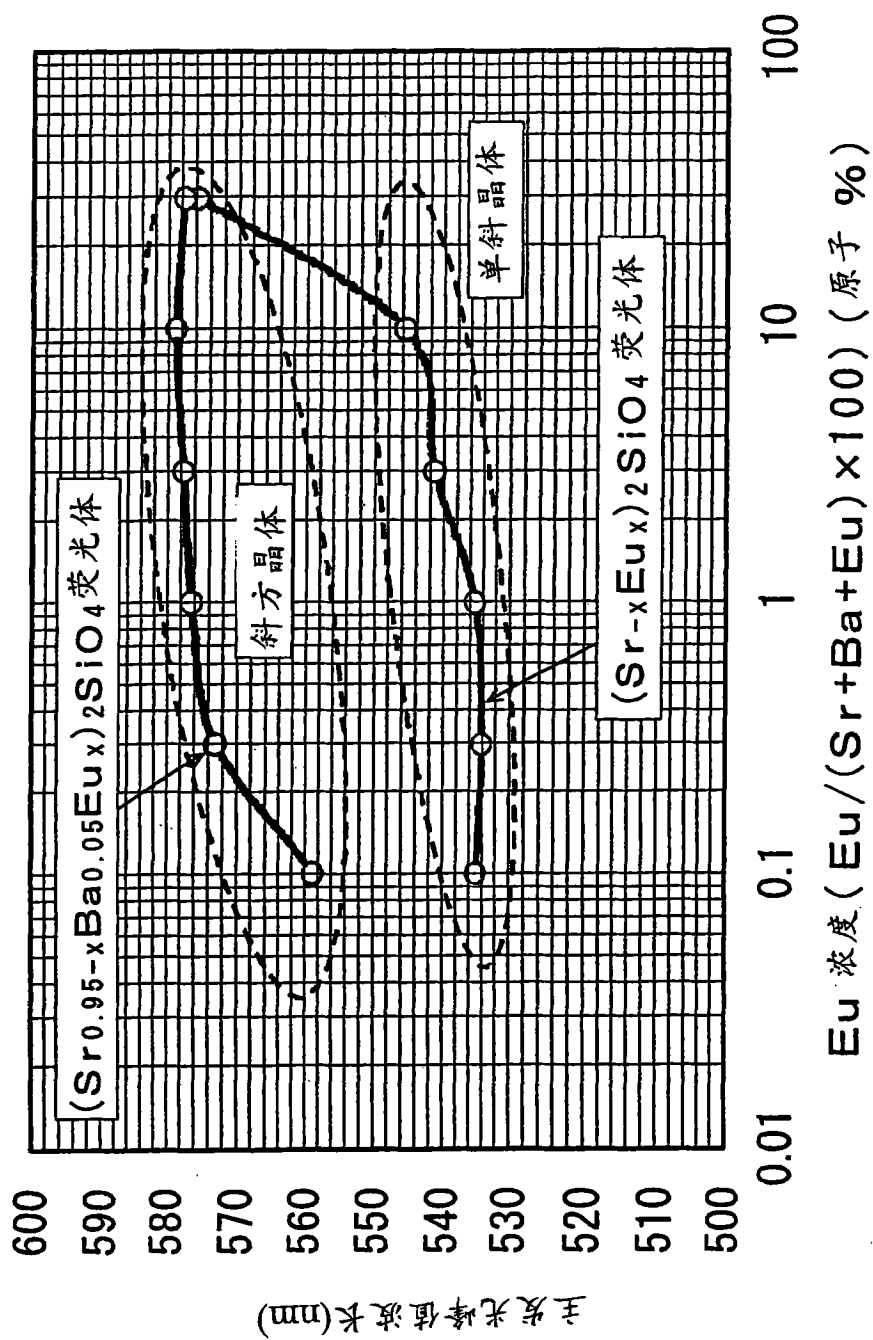


图 42

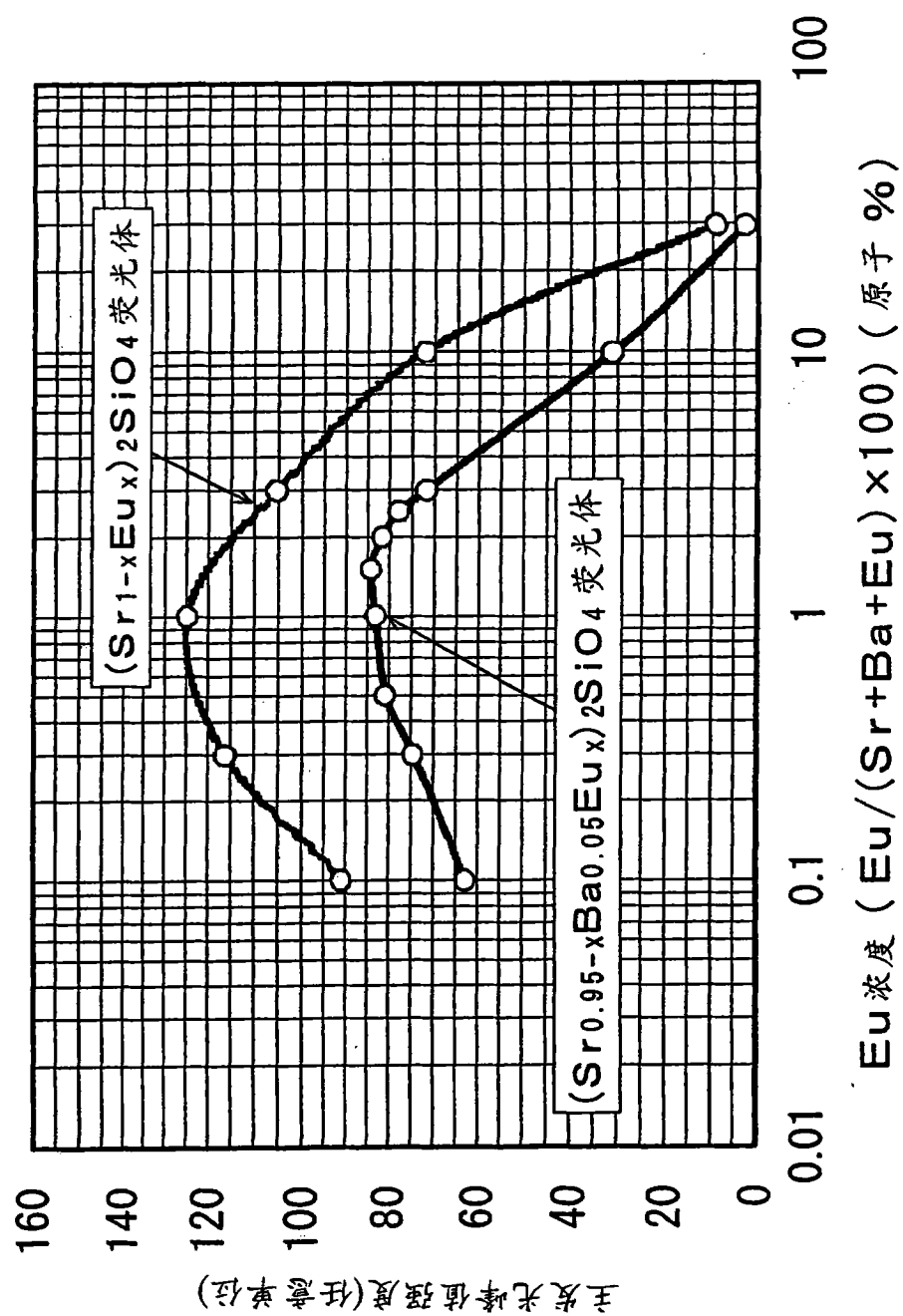


图 43

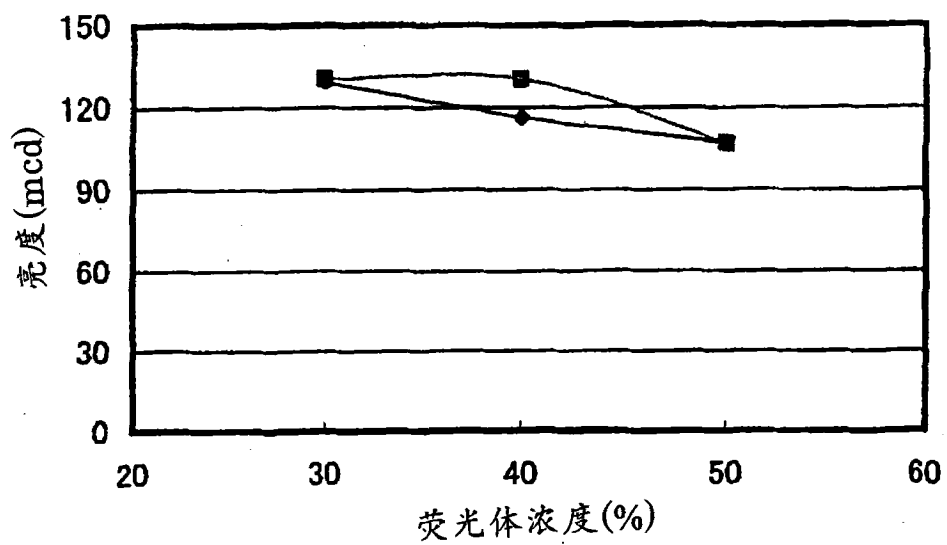


图 44

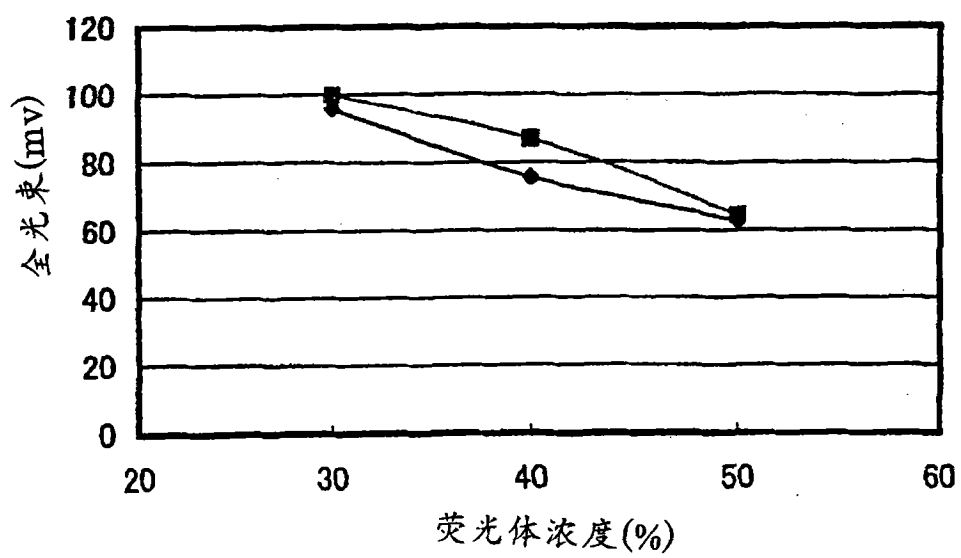


图 45

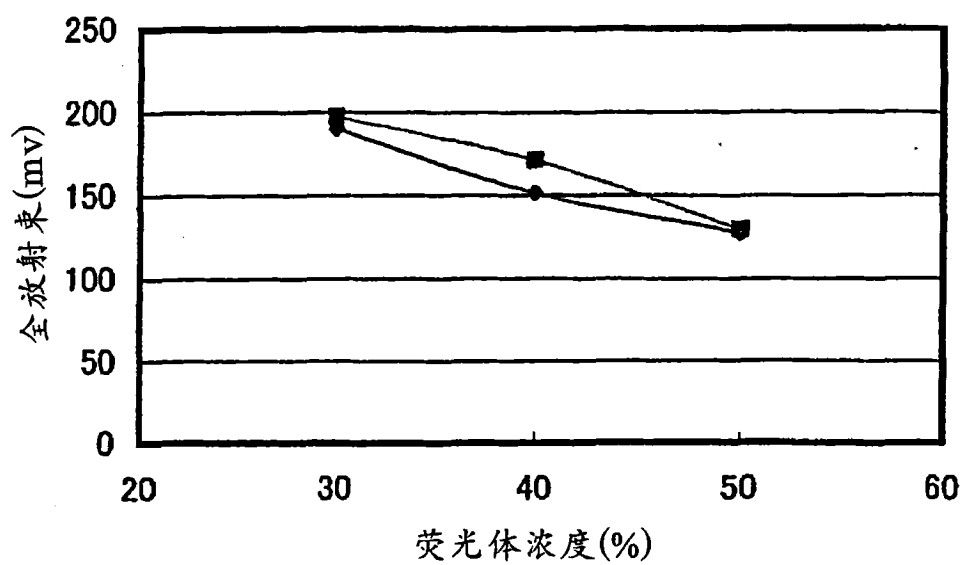


图 46

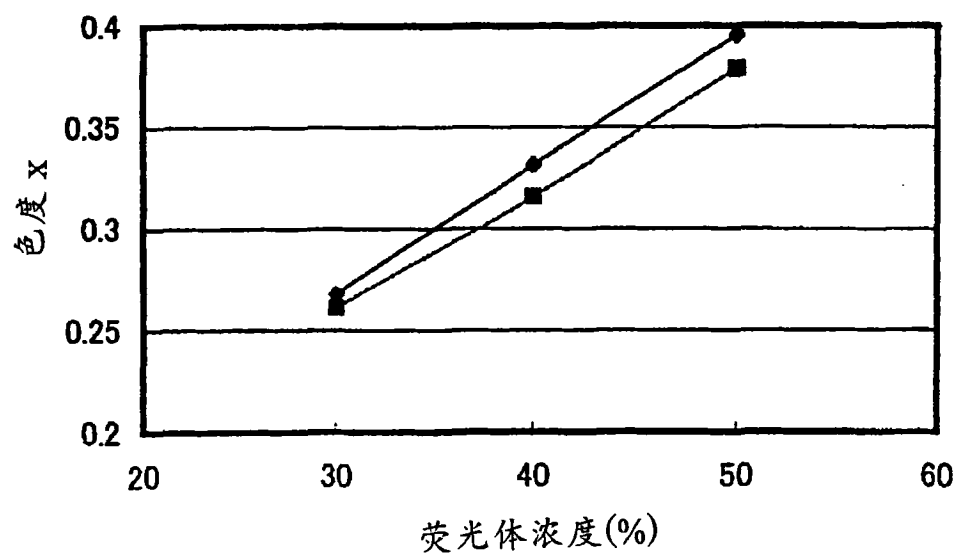


图 47

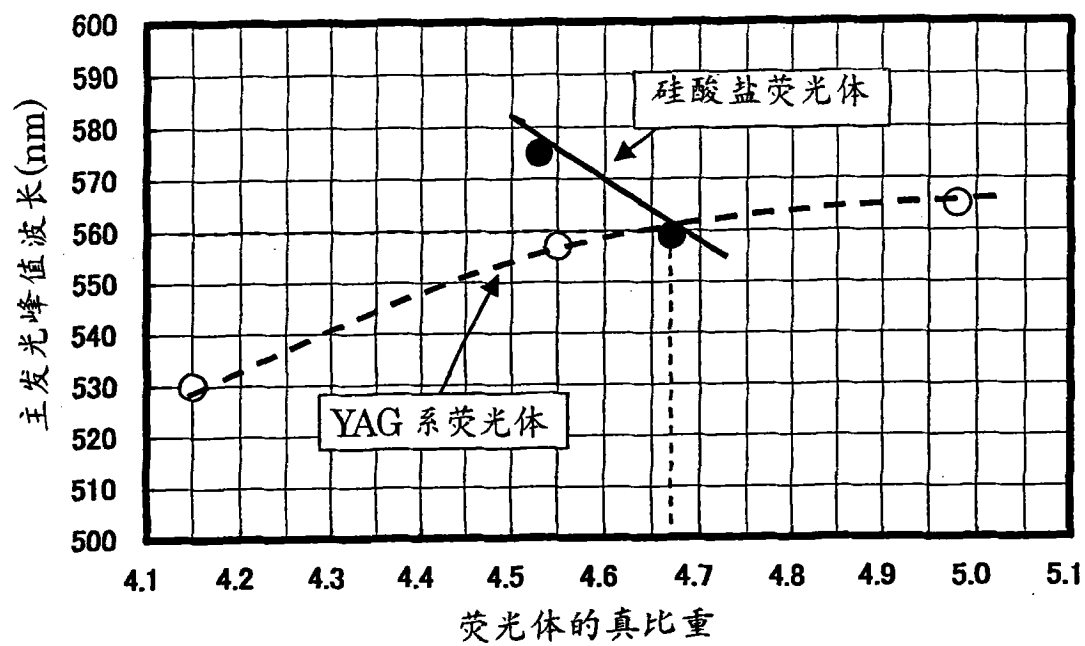


图 48

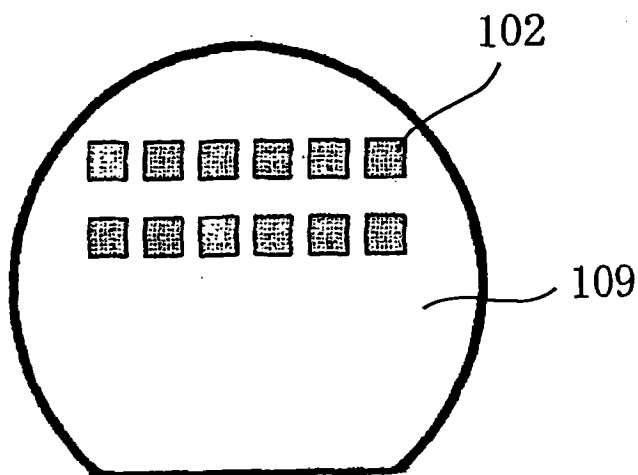


图 49

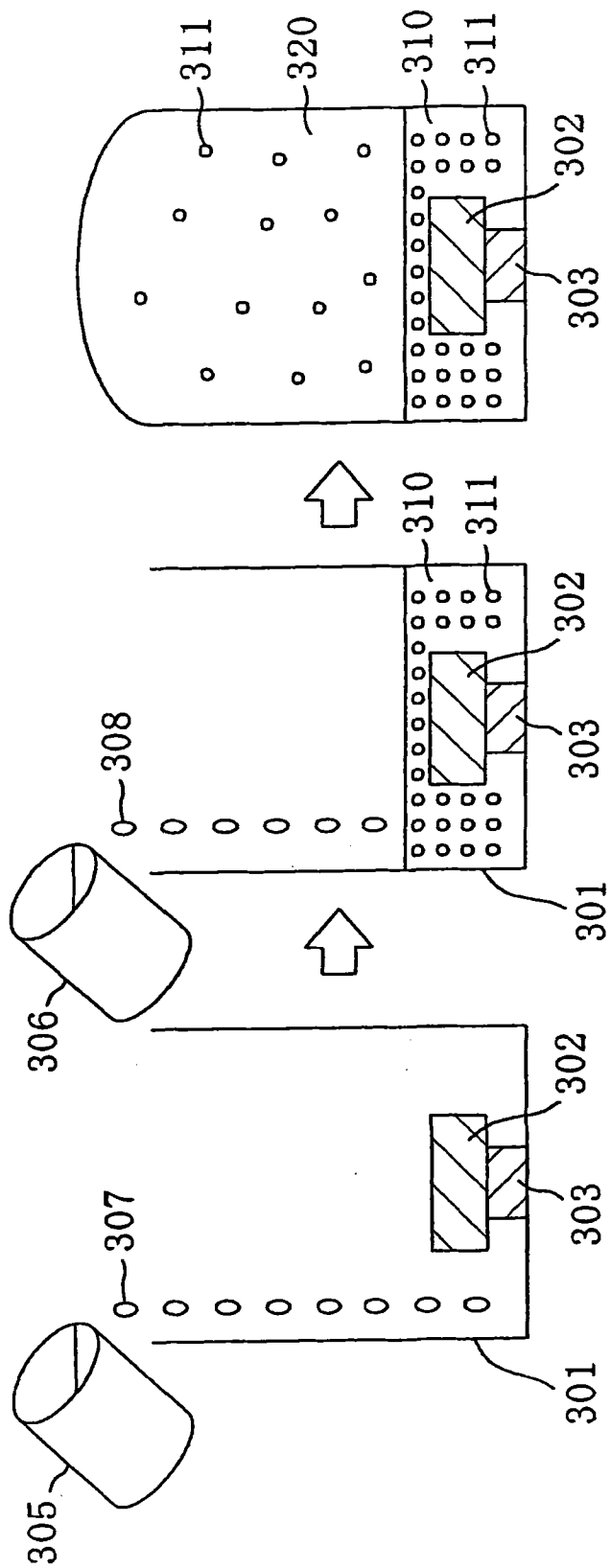


图 50 (a)

图 50 (b)

图 50 (c)

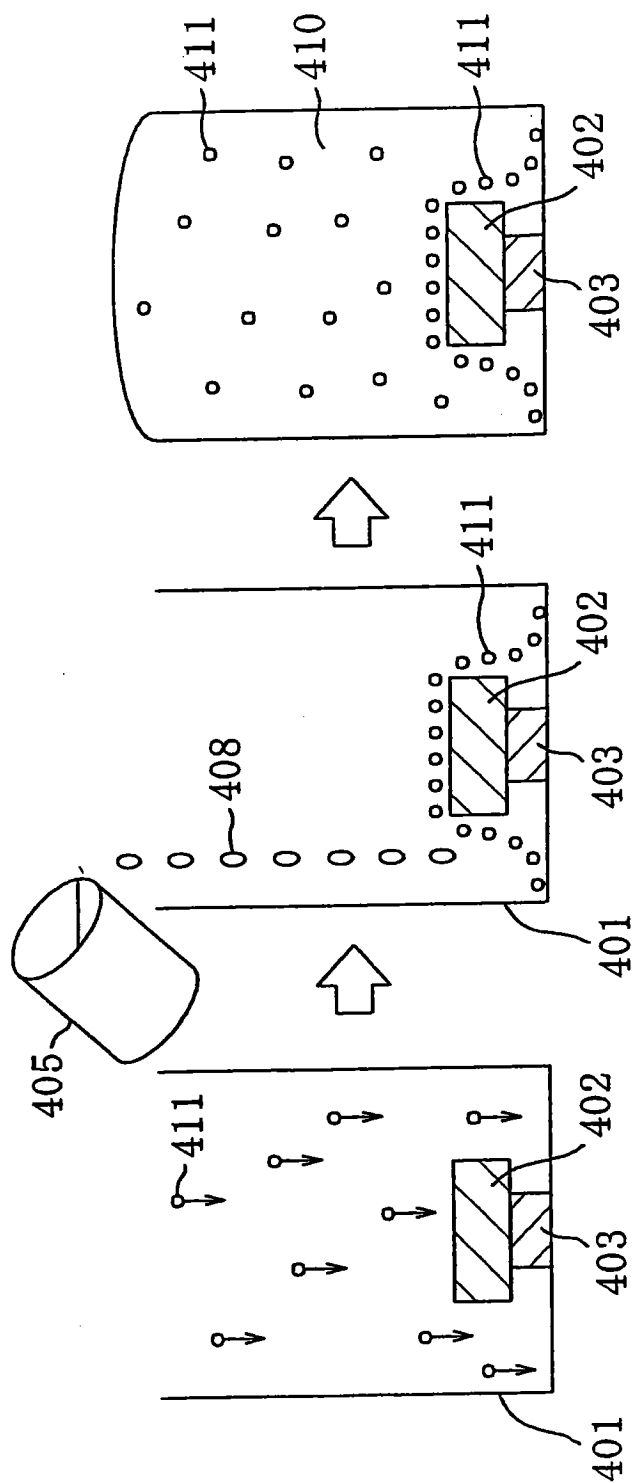


图 51 (c)

图 51 (b)

图 51 (a)

图 52 (a)

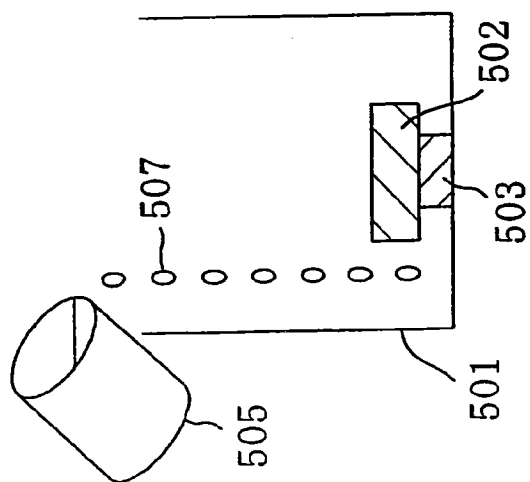


图 52 (b)

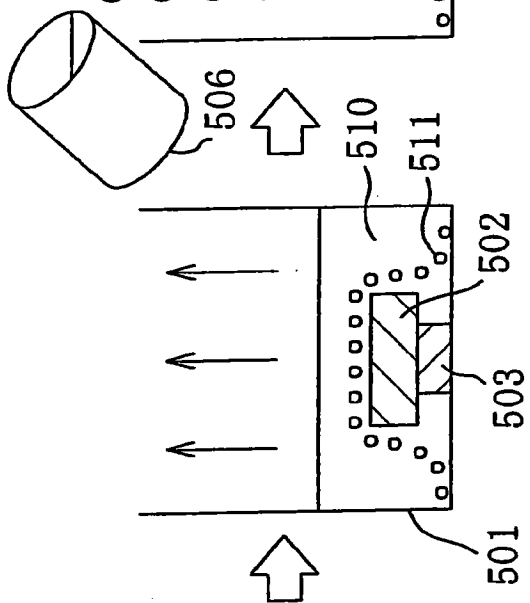


图 52 (c)

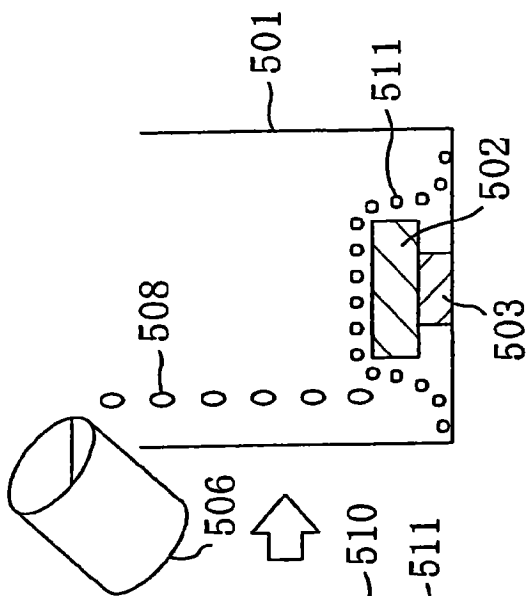
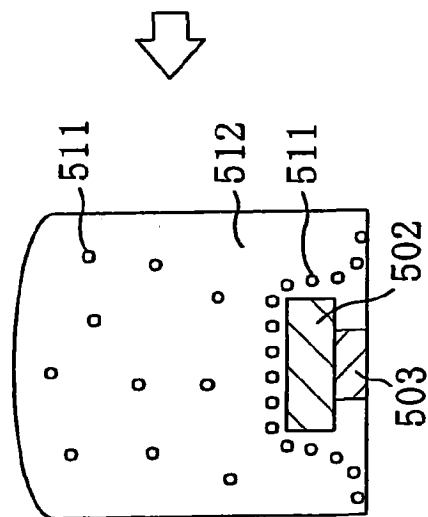


图 52 (d)



发光体的特性一览表

试样 No.	组成(包封值计值)	Ca量(原子%)	Si量(原子%)	Eu量(原子%)	Eu量(原子%)	Si量(原子%)	Ca量(原子%)	主要结构	发光峰波长 (nm)	发光色	相对发光强度 (%)	色度 X Y Z	重量
1	(Ca _{0.98} Eu _{0.02})2SiO ₄	98	0	0	0	0	0	单斜晶系	506	绿	41	0.2864 0.4834	—
2	(Ca _{0.85} Eu _{0.15})2SiO ₄	85	15	0	0	0	0	单斜晶系	531	绿	20	0.3424 0.4925	—
3	(Ca _{0.65} Eu _{0.35})2SiO ₄	65	35	0	0	0	0	单斜晶系	532	绿	15	0.3768 0.4673	—
4	(Ca _{0.45} Eu _{0.55})2SiO ₄	45	55	0	0	0	0	单斜晶系	532	黄	18	0.4328 0.4532	—
5	(Ca _{0.25} Eu _{0.75})2SiO ₄	25	75	0	0	0	0	单斜晶系	532	黄	28	0.4660 0.4629	—
6	(Sr _{0.98} Eu _{0.02})2SiO ₄	98	0	0	0	0	0	单斜晶系	545	绿	64	0.3562 0.5343	—
7	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	512	绿	35	0.2832 0.4830	—
8	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	540	黄	29	0.3744 0.4918	—
9	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	559	黄	42	0.4193 0.4779	—
10	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	592	黄	60	0.4686 0.4624	—
11	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	79	0.4682 0.4701	—
12	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	575	黄	63	0.3594 0.5312	—
13	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	546	黄	62	0.3692 0.5269	—
14	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	554	黄	49	0.4025 0.5088	—
15	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	51	0.4494 0.4874	—
16	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	575	黄	55	0.4517 0.4898	—
17	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	559	黄	86	0.4283 0.5395	—
18	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	532	黄	120	0.3358 0.5011	—
19	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	519	黄	163	0.2414 0.6346	—
20	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	515	黄	151	0.2130 0.6190	—
21	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	504	黄	168	0.1571 0.5632	—
22	(Ba _{0.05} Ca _{0.95} Eu _{0.02})2SiO ₄	93	0	0	0	0	0	单斜晶系	513	黄	93	0.2177 0.4425	—
23	(Ca _{0.19} Ba _{0.81} Eu _{0.02})2SiO ₄	19	81	0	0	0	0	单斜晶系	512	黄	59	0.2787 0.4226	—
24	(Ca _{0.38} Ba _{0.62} Eu _{0.02})2SiO ₄	38	62	0	0	0	0	单斜晶系	513	黄	41	0.2878 0.4318	—
25	(Ca _{0.57} Ba _{0.43} Eu _{0.02})2SiO ₄	57	43	0	0	0	0	单斜晶系	529	黄	28	0.3133 0.4610	—
26	(Ca _{0.76} Ba _{0.24} Eu _{0.02})2SiO ₄	76	24	0	0	0	0	单斜晶系	568	黄	60	0.4428 0.5193	—
27	(Sr _{0.19} Eu _{0.81})2SiO ₄	19	81	0	0	0	0	单斜晶系	559	黄	4	0.3277 0.4284	—
28	(Sr _{0.38} Eu _{0.62})2SiO ₄	38	62	0	0	0	0	单斜晶系	535	黄	91	0.2546 0.4123	—
29	(Sr _{0.57} Eu _{0.43})2SiO ₄	57	43	0	0	0	0	单斜晶系	534	黄	117	0.2796 0.4711	—
30	(Sr _{0.76} Eu _{0.24})2SiO ₄	76	24	0	0	0	0	单斜晶系	535	黄	125	0.3191 0.5533	—
31	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	542	黄	106	0.3445 0.5873	—
32	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	546	黄	72	0.3738 0.5666	—
33	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	559	黄	9	0.3548 0.4572	—
34	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	63	0.3906 0.4745	—
35	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	569	黄	75	0.4092 0.4838	—
36	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	81	0.4092 0.4838	—
37	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	83	0.4664 0.4929	—
38	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	577	黄	85	0.4616 0.4938	—
39	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	82	0.4697 0.4925	—
40	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	78	0.4692 0.4930	—
41	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	579	黄	72	0.4769 0.4881	—
42	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	31	0.4904 0.4458	—
43	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	3	0.4023 0.2938	—
44	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	570	黄	78	0.4059 0.4891	—
45	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	570	黄	84	0.4430 0.4971	—
46	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	85	0.4610 0.5009	—
47	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	80	0.4711 0.5003	—
48	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	71	0.4750 0.5007	—
49	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	568	黄	78	0.4214 0.4933	—
50	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	573	黄	78	0.4502 0.5005	—
51	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	78	0.4877 0.5000	—
52	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	75	0.4769 0.4994	—
53	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	72	0.4743 0.5014	—
54	(Sr _{0.99} Eu _{0.01})2SiO ₄	99	1	0	0	0	0	单斜晶系	578	黄	72	0.4743 0.5014	—

图 53

试样 No.	荧光体	荧光体重量 (%)	亮度 (m c d)	全光束 (m v)	全反射率	色度	
						x	y
A	硅酸盐	49.6	125.087	75.318	150.549	0.3504	0.3863
B	硅酸盐	49.8	131.007	77.848	155.445	0.3582	0.3989
C	硅酸盐	50.7	121.547	75.497	149.465	0.3493	0.3927
D	YAG	7.4	171.5	110.465	243.2	0.3167	0.3436
E	YAG	9.8	178.347	104.841	237.8	0.3577	0.3899
F	硅酸盐	49.9	106.9867	62.734	127.5747	0.3954	0.4368
G	硅酸盐	40.0	116.4667	75.562	151.546	0.3314	0.3633
H	硅酸盐	30.1	129.46	95.76	190.5233	0.2677	0.2816
I	硅酸盐	50.3	106.9333	64.4753	129.616	0.3791	0.4221
J	硅酸盐	40.0	130.3533	86.802	171.4407	0.3159	0.3495
K	硅酸盐	30.0	130.6667	99.8687	197.8747	0.2611	0.274

(数值为平均值)

图 54

	试样 1	试样 2	试样 3
荧光体重量%	28.75916579	29.80932415	29.25678333
气溶胶亮度 (%)		0.570473617	1.113535297
亮度	143.66	124.725	136.5
色度 (x / y)	0.2728/0.2876	0.3043/0.3254	0.3068/0.3331
全光束	107.552	87.1425	96.386
全放射束	214.402	175.1425	192.506
亮度 σ	8.4512	9.5224	5.6546
色度 x σ	0.0057	0.0047	0.0017
全光束 σ	8.3984	8.5043	3.7828
全放射束 σ	14.3229	14.1296	7.9054

图 55

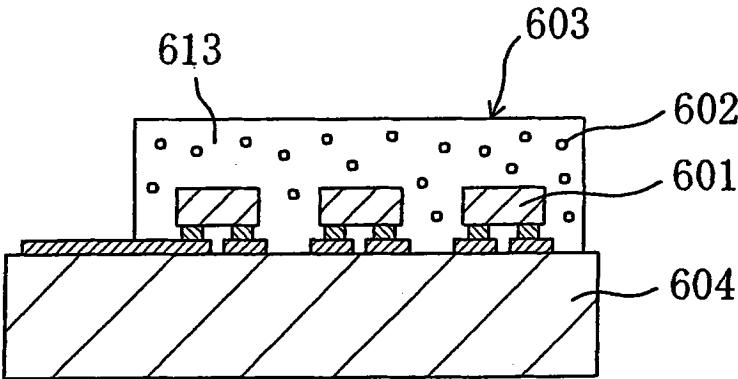


图 56

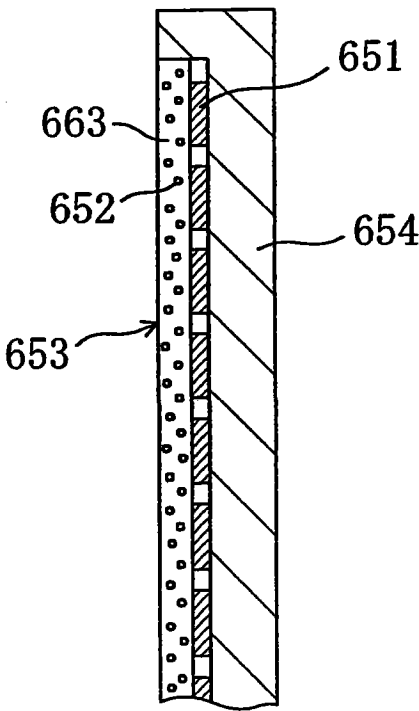


图 57