

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6515979号

(P6515979)

(45) 発行日 令和1年5月22日 (2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日 (2019.4.26)

(51) Int. Cl.	F I
C O 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/08 G
C O 9 K 11/61 (2006.01)	C O 9 K 11/61
C O 9 K 11/66 (2006.01)	C O 9 K 11/66
C O 9 K 11/67 (2006.01)	C O 9 K 11/67
H O 1 L 33/50 (2010.01)	H O 1 L 33/50

請求項の数 11 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2017-216572 (P2017-216572)	(73) 特許権者	000226057
(22) 出願日	平成29年11月9日 (2017.11.9)		日亜化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-87323 (P2018-87323A)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(43) 公開日	平成30年6月7日 (2018.6.7)	(74) 代理人	110000707
審査請求日	平成29年12月19日 (2017.12.19)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2016-227863 (P2016-227863)	(74) 代理人	100125793
(32) 優先日	平成28年11月24日 (2016.11.24)		弁理士 川田 秀美
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	新見 恒人
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内
		審査官	林 建二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、その製造方法及び発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

M n と、少なくとも K を含み、L i、N a、R b、C s 及び N H<sub>4</sub><sup>+</sup> からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい元素 A と、S i 又は S i 及び G e を含み、T i、Z r、H f 及び S n からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい元素 M とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアと、前記蛍光体コアの表面に配置された、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素を含む膜状物とを含み、

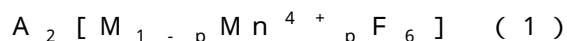
前記アルミニウム水酸化物粒子中のアルミニウムの含有量が、蛍光体 100 質量%に対して 0.1 質量%以上 0.9 質量%以下の範囲内であり、

前記カルシウム水酸化物粒子中のカルシウムの含有量が、蛍光体 100 質量%に対して 0.1 質量%以上 5.0 質量%以下の範囲内であり、

アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素を含む膜状物が、前記蛍光体コアの表面の 50% 以上に配置されている、蛍光体。

【請求項2】

前記蛍光体コアが、下記式 (1) で表される組成を有するフッ化物を含む、請求項1に記載の蛍光体。



(式中、A は、少なくとも K を含み、L i、N a、R b、C s 及び N H<sub>4</sub><sup>+</sup> からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよく、M は、S i 又は S i 及び G e を含み

10

20

、Ti、Zr、Hf及びSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよく、 $p$ は $0 < p < 0.1$ を満たす数である。)

【請求項3】

前記蛍光体コアの表面に配置された二酸化ケイ素に含まれるケイ素の含有量が、蛍光体100質量%に対して、0.1質量%以上10.0質量%以下の範囲内である、請求項1又は2に記載の蛍光体。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項に記載の蛍光体を含む第一蛍光体と、380nm以上470nm以下の波長範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子を含む発光装置。

【請求項5】

500nm以上580nm以下の波長範囲内に発光ピーク波長を有する第二蛍光体を更に含む、請求項4に記載の発光装置。

【請求項6】

Mnと、少なくともKを含み、Li、Na、Rb、Cs及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい元素Aと、Si又はSi及びGeを含み、Ti、Zr、Hf及びSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよい元素Mとを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアを準備することと、

前記蛍光体コアを液媒体に分散させた分散液に、アルミニウム塩及びカルシウム塩の少なくとも一方と、ケイ素化合物と、塩基性溶液とを加え、前記分散液中で、前記蛍光体コアに、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素を含む膜状物とを付着させることと、

前記蛍光体コアに、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素を含む膜状物とを付着させた蛍光体と液媒体とを分離することを含み、

アルミニウム塩中のアルミニウムの量が、液媒体に分散される蛍光体コア100質量部に対して、0.1質量部以上7.0質量部以下の範囲内であり、

前記カルシウム塩の量は、前記蛍光体コア100質量部に対して、1.0質量部以上15.0質量部以下の範囲内であり、

分散液に加えられるケイ素化合物の質量が、液媒体に分散される蛍光体コア100質量部に対して、5質量部以上30質量部以下の範囲内である、蛍光体の製造方法。

【請求項7】

前記アルミニウム塩が、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、及び硝酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項6に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項8】

前記カルシウム塩が、水酸化カルシウムである、請求項6に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項9】

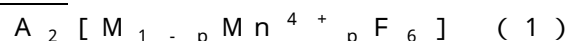
前記塩基性溶液が、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、及び炭酸カリウム水溶液からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、請求項6から8のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項10】

アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素を含む膜状物が、前記蛍光体コアの表面の50%以上に配置される、請求項6から9のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項11】

前記蛍光体コアが、下記式(1)で表される組成を有するフッ化物を含む、請求項6から10のいずれか一項に記載の蛍光体の製造方法。



(式中、Aは、少なくともKを含み、Li、Na、Rb、Cs及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでもよく、Mは、Si又はSi及びGeを含み、Ti、Zr、Hf及びSnからなる群から選択される少なくとも一種の元素を含んでも

10

20

30

40

50

よく、 $p$ は $0 < p < 0.1$ を満たす数である。) )

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体、その製造方法及び発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

励起光源として青色を発光する発光素子と、励起光源からの光によって励起されて、赤色を発光する蛍光体及び緑色を発光する蛍光体とを組み合わせることで白色光を放出する発光装置が知られている。このような発光装置は、一般照明、車載照明、ディスプレイ、液晶用バックライト等の幅広い分野での使用が進められている。

10

【0003】

青色域に励起帯を有し、発光ピークの半値幅の狭い赤色に発光する蛍光体として、例えば特許文献1に開示される $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ の組成を有するフッ化物蛍光体が知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2012-224536号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来技術で開示されている赤色に発光する蛍光体を用いて発光装置を構成した場合、蛍光体の耐久性に改善の余地がある。照明用途で発光装置を使用する場合は、より高い耐久性が求められる。

そこで、本発明の一態様は、耐久性に優れる赤色に発光する蛍光体、その製造方法及び発光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りであり、本発明は、以下の態様を包含する。

30

本発明の第一の態様は、 $Mn$ と、アルカリ金属元素及び $NH_4^+$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、第4族元素及び第14族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアと、前記蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を含む、蛍光体である。

【0007】

本発明の第二の態様は、前記蛍光体を含む第一蛍光体と、380nm以上470nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する発光素子を含む発光装置である。

【0008】

40

本発明の第三の態様は、 $Mn$ と、アルカリ金属元素及び $NH_4^+$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、第4族元素及び第14族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアを準備することと、前記蛍光体コアを液媒体に分散させた分散液中で、前記蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を付着させることと、前記蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を付着させた蛍光体と液媒体とを分離することを含む、蛍光体の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の一実施形態によれば、耐久性に優れる赤色に発光する蛍光体、その製造方法及

50

び発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、発光装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は、上から順に水酸化アルミニウム、比較例1に係る蛍光体、実施例3に係る蛍光体のフーリエ変換赤外分光装置によって測定された赤外吸収スペクトルを示す。

【図3A】図3Aは、実施例1に係る蛍光体のSEM写真である。

【図3B】図3Bは、実施例1に係る蛍光体の部分拡大したSEM写真である。

【図4A】図4Aは、実施例4に係る蛍光体のSEM写真である。

【図4B】図4Bは、実施例4に係る蛍光体の部分拡大したSEM写真である。

【図5A】図5Aは、比較例1に係る蛍光体のSEM写真である。

【図5B】図5Bは、比較例1に係る蛍光体の部分拡大したSEM写真である。

【図6A】図6Aは、耐久性試験前の実施例4に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。

【図6B】図6Bは、耐久性試験後の実施例4に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。

【図7A】図7Aは、耐久性試験前の比較例1に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。

【図7B】図7Bは、耐久性試験後の比較例1に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示に係る蛍光体、その製造方法及び発光装置を説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明を以下のものに限定するものではない。なお、本明細書において、色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係等は、JIS Z 8110に従う。また、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。また、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0012】

蛍光体

本発明の第一の実施形態よれば、蛍光体は、Mnと、アルカリ金属元素及び $\text{NH}_4^+$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、第4族元素及び第14族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアと、前記蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を含む。蛍光体コアに含まれるフッ化物の組成に含まれるMnは、好ましくは $\text{Mn}^{4+}$ であり、例えば $\text{Mn}^{4+}$ 又は $\text{Mn}^{4+}$ としてMnを含む複合フッ化物の形態である。「蛍光」とは光が照射されると発光することを意味する。

【0013】

蛍光体コアの表面へのアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子の付着は、ファンデルワールス力、静電相互作用等の物理的な相互作用、部分的な化学反応による化学的な相互作用等のいずれによるものであってもよい。例えば化学的な相互作用による場合は、蛍光体コアを構成する元素と、水酸化物中に含まれるアルミニウム及びカルシウムの少なくとも一方が、酸素を介して結合する部分的な化学反応によってアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子が蛍光体コアに付着されると考えられる。また、アルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子は、粒子状態で蛍光体コアの表面に付着されているが、後述する二酸化ケイ素を含む膜状物中に含まれている状態で蛍光体コアの表面に付着されていてもよい。アルミニウム水酸化物粒子は、例えば水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )粒子、水酸化酸化アルミニウム( $\text{AlO}(\text{OH})$ )粒子、

10

20

30

40

50

OH) ) 粒子が挙げられる。カルシウム水酸化物粒子は、例えば水酸化カルシウム (Ca(OH)<sub>2</sub>) 粒子が挙げられる。

#### 【0014】

従来の発光装置は、フッ化物を含む蛍光体粒子と樹脂とを含む蛍光部材を備えており、この蛍光体粒子の表面にフッ化物中に含まれているフッ素が多く存在する。そして、蛍光体粒子の表面に存在するフッ素の影響により、蛍光体粒子と樹脂の密着性が低下するものと考えられる。

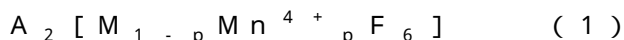
このように蛍光体粒子と樹脂の密着性が低い蛍光部材を備えた発光装置において、発光素子に高電流を流して発光させた場合に、樹脂が膨張すると、蛍光体粒子と樹脂が界面で剥離することがある。蛍光体粒子と樹脂の界面で剥離が発生すると、蛍光体粒子と樹脂の間の僅かな空隙が形成される。蛍光体粒子と樹脂の間の僅かな空隙で光が散乱され、蛍光体粒子への励起光の入射量の低下と、蛍光体粒子から発光装置の外に取り出される光量が低下すると考えられる。

#### 【0015】

本発明の第一の実施形態によれば、蛍光体は、特定の組成を有するフッ化物を含む蛍光体コアの表面にアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方が付着している。そのため、このアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子が、フッ化物からわずかに発生するフッ素ガス (F<sub>2</sub>)、フッ化水素ガス (HF)、又はフッ化ケイ素ガス (SiF<sub>4</sub>) 等のフッ素 (F) を含むガスを化学的又は物理的に捕捉する。蛍光体コアからわずかに発生するフッ素を含むガスが蛍光体コアの表面に付着されたアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子によって捕捉されるため、フッ素を含むガスによって生じる樹脂の劣化を抑制することができる。樹脂の劣化が抑制されるため、蛍光体と樹脂の密着性の低下が抑制される。本発明の一実施形態によれば、蛍光体は、蛍光体と樹脂との密着性の低下が抑制されるため、色度座標における x 値及び y 値の変化が少なく、色度変化が抑制され、優れた耐久性を有する発光装置を構成することができる。

#### 【0016】

蛍光体コアに含まれるフッ化物が、以下の式 (1) で表される組成を有することが好ましい。また、蛍光体コアに含まれるフッ化物が、少なくとも組成にカリウム (K) とケイ素 (Si) を含むことが好ましい。



式 (1) 中、A はアルカリ金属元素及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup> からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、M は第 4 族元素及び第 14 族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、p は 0 < p < 0.1 を満たす数である。

蛍光体コアに含まれるフッ化物の詳細は、既述のとおりである。

#### 【0017】

本発明の第一の実施形態によれば、蛍光体は、蛍光体コアの表面に配置された二酸化ケイ素を更に含むことが好ましい。二酸化ケイ素は、蛍光体コアの表面に付着されていることが好ましい。蛍光体コアの表面への二酸化ケイ素の付着は、蛍光体コア中の元素とケイ素 (Si) が酸素 (O) を介した化学的な相互作用によるものであることが好ましい。蛍光体コアの表面への二酸化ケイ素の付着は、ファンデルワールス力、静電相互作用等の物理的な相互作用によるものであってもよい。また、二酸化ケイ素は、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を含む膜状物となって、蛍光体コアの表面に付着されることが好ましい。二酸化ケイ素を含む膜状物により、アルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子を、蛍光体コアの表面により強固に配置することができるので、それらの粒子が蛍光体コアから脱離することを防ぐことができる。

#### 【0018】

蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子中のアルミニウム及びカルシウムの合計の含有量は、蛍光体 100 質量% に対して、好ましくは 0.1 質量% 以上 5.0 質量% 以下の範囲であり、より好ましくは 0.2 質

10

20

30

40

50

量%以上4.0質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは0.2質量%以上3.0質量%以下の範囲である。蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子及び/又はカルシウム水酸化物粒子中のアルミニウム及びカルシウムの合計の含有量が、0.1質量%以上5.0質量%以下の範囲内であれば、前記蛍光体は、発光特性の低下を抑制し、優れた耐久性を有する。アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方とは、アルミニウム水酸化物粒子単独でもよく、カルシウム水酸化物粒子単独でもよく、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の混合物でもよい。

#### 【0019】

蛍光体コアの表面に配置された二酸化ケイ素に含まれるケイ素の含有量は、蛍光体100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上10.0質量%以下の範囲であり、より好ましくは1.0質量%以上8.0質量%以下の範囲であり、さらに好ましくは1.5質量%以上5.0質量%以下の範囲である。蛍光体コアの表面に配置された二酸化ケイ素に含まれるケイ素の含有量が、0.1質量%以上10.0質量%以下の範囲内であれば、蛍光体の発光特性の低下を抑制し、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を蛍光体コアの表面に配置させることができる。

#### 【0020】

蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子中のアルミニウム、カルシウム水酸化物粒子中のカルシウム、膜状物である二酸化ケイ素中のケイ素の蛍光体中の含有率は、ICP-AES（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）を用いて測定することができる。

#### 【0021】

$Mn^{4+}$ で賦活されたフッ化物を含む蛍光体コアは、可視光の短波長領域の光を吸収して赤色に発光可能である。可視光の短波長領域の励起光は、主に青色領域の光であることが好ましい。励起光は、具体的には、380nm以上485nm以下の波長範囲に発光ピーク波長が存在することが好ましく、発光ピーク波長が380nm以上470nm以下の波長範囲に発光ピーク波長が存在することがより好ましい。励起光が、前記波長範囲に発光ピーク波長を有するものであれば、蛍光体の発光効率を向上させることができる。

#### 【0022】

また、蛍光体は、発光スペクトルの発光ピーク波長が610nm以上650nm以下の範囲に存在することが好ましい。また蛍光体の発光スペクトルの半値幅は、小さいことが好ましく、具体的には10nm以下であることが好ましい。

#### 【0023】

蛍光体は、体積平均粒径が1 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ 以下の範囲であることが好ましく、2 $\mu m$ 以上80 $\mu m$ 以下の範囲であることがより好ましく、5 $\mu m$ 以上70 $\mu m$ 以下の範囲であることが更に好ましい。蛍光体は、その体積平均粒径が1 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ 以下の範囲内であれば、高い発光強度を維持し、耐久性を向上させることができる。蛍光体は、その体積平均粒径が1 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ 以下の範囲内であれば、発光装置を製造する際の作業性を向上させることができる。また、蛍光体の粒子の粒度分布が、1 $\mu m$ 以上100 $\mu m$ の範囲内にピークを有する単一ピークの粒度分布であることが好ましく、分布幅の狭い粒度分布であることがより好ましい。本明細書において、蛍光体の体積平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（MALVERN社製MASTER SIZER 2000）により測定される粒径（メジアン径）である。

#### 【0024】

蛍光体の製造方法

本発明の第二の実施形態によれば、蛍光体の製造方法は、Mnと、アルカリ金属元素及び $NH_4^+$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素と、第4族元素及び第14族元素からなる群より選ばれる少なくとも一種の元素とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアを準備することと（以下、「準備工程」ともいう。）、前記蛍光体コアを液媒体に分散させた分散液中で、前記蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を付着させることと（以下、「付着工程」ともいう。）、前記蛍

10

20

30

40

50

光体コアにアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を付着させた蛍光体と液媒体とを分離すること（以下、「分離工程」ともいう。）を含む。

#### 【0025】

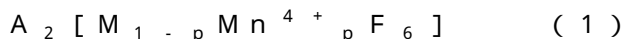
##### 準備工程

準備工程では、Mnと、アルカリ金属元素及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素と、第4族元素及び第14族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素とを組成に有するフッ化物を含む蛍光体コアを準備する。蛍光体コアは、そのままでも励起光を吸収して発光する蛍光体としての機能を有する。蛍光体コアは市販品から適宜選択して準備してもよく、例えば特開2012-224536号公報に記載されている既に公知の方法に従って蛍光体を製造して準備してもよい。

10

#### 【0026】

蛍光体コアに含まれるフッ化物は、少なくとも組成にカリウム(K)とケイ素(Si)を含むことが好ましい。フッ化物は以下の式(1)で表される組成を有することが好ましい。



式(1)中、Aはアルカリ金属元素及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、Mは第4族元素及び第14族元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、pは $0 < p < 0.1$ を満たす数である。

#### 【0027】

式(1)におけるAは、アルカリ金属元素及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、少なくともKを含み、Li、Na、Rb、Cs及び $\text{NH}_4^+$ からなる群から選択される少なくとも一種の元素をさらに含んでもよく、Kを主成分とするアルカリ金属元素を含むことがさらに好ましい。ここで「Kを主成分とする」とは、式(1)のAにおけるKの含有率が80モル%以上であることを意味し、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。

20

#### 【0028】

式(1)におけるMは、第4族元素及び第14族元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、Mは、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)及びスズ(Sn)からなる群から選択される少なくとも一種の元素であることが好ましく、式(1)におけるMは、ケイ素(Si)、又はケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)を含むことがより好ましく、ケイ素(Si)、又はケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)であることが更に好ましい。

30

#### 【0029】

式(1)におけるMがケイ素(Si)、又はケイ素(Si)及びゲルマニウム(Ge)を含む場合、Si及びGeの少なくとも一方の一部が、Ti、Zr及びHfを含む第4族元素、並びにC及びSnを含む第14族元素からなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換されていてもよい。式(1)におけるM中のSi及びGeの総含有率は、例えば、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。

#### 【0030】

式(1)における変数pは、発光効率と発光強度の観点から、 $0 < p < 0.1$ を満たす数であることが好ましく、 $0.01 < p < 0.09$ を満たす数であることがより好ましく、 $0.02 < p < 0.08$ を満たす数であることがさらに好ましい。

40

#### 【0031】

##### 付着工程

付着工程では、準備した蛍光体コアを液媒体に分散させた分散液中で、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を前記蛍光体コアに付着させる。

#### 【0032】

付着工程は、蛍光体コアを分散させた分散液に、ケイ素化合物と、塩基性溶液とを加え、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケ

50

イ素とを含む膜状物を前記蛍光体コアに付着させる工程を含むことが好ましい。二酸化ケイ素を含む膜状物により、アルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子を、蛍光体コアの表面により強固に配置することができるので、それらの粒子が蛍光体コアから脱離することを防ぐことができる。

【0033】

蛍光体コアを分散させた分散液に、アルミニウム塩と、塩基性溶液とを加え、アルミニウム水酸化物粒子を蛍光体コアに付着させることを含むことが好ましい。これにより、アルミニウム塩と塩基性溶液とを加えることで形成されたアルミニウム水酸化物粒子が含まれる溶液に、さらに蛍光体コアを加える他の方法と比較して、アルミニウム水酸化物粒子を蛍光体コアに均一に付着させることができると考えられる。

10

【0034】

蛍光体コアを分散させた分散液に、ケイ素化合物と、アルミニウム塩と、塩基性溶液とを加えることによって、蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物を付着させることを含むことが好ましい。これにより、蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子を付着させた後、それを分散液から取り出し、更に別工程で二酸化ケイ素を含む膜状物を付着させる他の方法と比較して、付着工程以降の工程数が減るため、作業性を向上させることができる。また、上記他の方法と比較して、付着したアルミニウム水酸化物粒子が作業の途中で蛍光体コアから脱離することを防ぐことができる。

【0035】

蛍光体コアを分散させた分散液に、ケイ素化合物と、カルシウム塩と、塩基性溶液とを加え、蛍光体コアにカルシウム水酸化物粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物を付着させることを含むことが好ましい。カルシウム塩は、例えば水酸化カルシウム( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )が挙げられる。これにより、蛍光体コアにカルシウム水酸化物粒子を付着させた後、それを分散液から取り出し、更に別工程で二酸化ケイ素を含む膜状物を付着させる他の方法と比較して、付着工程以降の工程数が減るため、作業性を向上させることができる。また、上記他の方法と比較して、付着したカルシウム水酸化物粒子が作業の途中で蛍光体コアから脱離することを防ぐことができる。

20

【0036】

液媒体は、通常用いられる液体から適宜選択することができる。液媒体として具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶剤などの有機溶剤や水を用いることができる。液媒体は、アルミニウム塩が溶解しやすく、後述するケイ素化合物を使用する場合にも共通溶媒として使用しやすいアルコール系溶剤を用いることが好ましい。また、分散液にケイ素化合物を加える場合には、ケイ素化合物の加水分解反応及び縮合反応を促進するために、水を含むことが好ましい。

30

【0037】

蛍光体コアに対する液媒体の質量比率は、蛍光体コア100質量部に対して、好ましくは液媒体を100質量部以上1000質量部以下の範囲であり、より好ましくは100質量部以上800質量部以下の範囲であり、さらに好ましくは150質量部以上500質量部以下の範囲である。蛍光体コアに対する液媒体の質量比率が100質量部以上1000質量部以下の範囲内であると、蛍光体コアを液媒体に略均一に分散させることができ、蛍光体コアの表面にほぼ均一にアルミニウム水酸化物粒子及び／又はカルシウム水酸化物粒子を付着させることが可能となる。

40

【0038】

分散液に加えられるアルミニウム塩は、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、及び硝酸アルミニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。アルミニウム塩は、好ましくは純水に溶解し、アルミニウム塩水溶液として、分散液に加えることが好ましい。

アルミニウム塩と塩基性溶液は分散液中で速やかに反応して、アルミニウム水酸化物粒

50



子が生成され、アルミニウム水酸化物粒子が分散液中で蛍光体コアの表面に略均一に付着される。

【 0 0 3 9 】

分散液に加えられるアルミニウム塩は、アルミニウム塩中のアルミニウムの量が、液媒体に分散される蛍光体コア 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 質量部以上 1 0 . 0 質量部以下の範囲であり、より好ましくは 0 . 2 質量部以上 8 . 0 質量部以下の範囲であり、さらに好ましくは 0 . 3 質量部以上 7 . 0 質量部以下の範囲である。分散液に加えられるアルミニウム塩の量が 0 . 1 質量部以上 1 0 . 0 質量部以下の範囲内であると、蛍光体の発光特性を妨げることなく、アルミニウム水酸化物粒子を蛍光体コアに付着させることができる。

10

【 0 0 4 0 】

分散液に加えられる塩基性溶液は、アンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、及び炭酸カリウム水溶液からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。塩基性溶液は、準備しやすい一般的な塩基性水溶液を用いることにより、アルミニウム水酸化物粒子を蛍光体コアに付着させることが容易にできる。

【 0 0 4 1 】

塩基性溶液中の塩基性化合物の量は、分散液に加えられたアルミニウム塩との化学反応により、アルミニウム水酸化物粒子が生成される量であればよい。塩基性溶液中の塩基性化合物の量は、分散液に分散される蛍光体コア 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 質量部以上、より好ましくは 0 . 5 質量部以上、さらに好ましくは 1 . 0 質量部以上であり、好ましくは 1 0 . 0 質量部以下、より好ましくは 9 . 0 質量部以下、さらに好ましくは 8 . 0 質量部以下である。

20

【 0 0 4 2 】

分散液に加えられるケイ素化合物は、加水分解反応及び縮合反応により、二酸化ケイ素を含む化合物又はそのゲル状の化合物の膜状物を形成し得るケイ素化合物であることが好ましい。ケイ素化合物は、ゾルゲル法で利用されるアルコキシケイ素化合物、これらのアルコキシケイ素化合物の部分加水分解物等が挙げられる。ケイ素化合物は、具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシランからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

30

【 0 0 4 3 】

蛍光体コアが分散された分散液中に、ケイ素化合物と、カルシウム塩及び / 又はアルミニウム塩と、塩基性溶液とを加えることによって、具体的にはゾルゲル法により、カルシウム水酸化物粒子及びアルミニウム水酸化物粒子の少なくとも一方と二酸化ケイ素とを含む膜状物を蛍光体コアに付着させることができる。

【 0 0 4 4 】

アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素とを含む膜状物は、蛍光体コアの表面の少なくとも一部に配置され、蛍光体コアに付着されていればよい。アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素とを含む膜状物は、蛍光体コアの表面の 5 0 % 以上に配置されていることが好ましく、7 0 % 以上に配置されていることがより好ましい。例えば、蛍光体コアの S E M 写真において、蛍光体コアの表面を 1 0 0 % として、膜状物が好ましくは蛍光体コアの表面の約半分以上 ( 5 0 % 以上 ) に配置され、膜状物がより好ましくは蛍光体コアの表面の約 7 0 % 以上に配置されている。アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と、二酸化ケイ素とを含む膜状物は、蛍光体コアの表面に点在して配置されてもよい。

40

【 0 0 4 5 】

分散液に加えられるケイ素化合物の質量は、分散液中で加水分解反応及び縮合反応により、蛍光体コアの表面に膜状物が形成される質量であればよい。分散液に加えられるケイ

50

素化合物の質量は、液媒体に分散される蛍光体コア 100 質量部に対して、好ましくは 5 質量部以上、より好ましくは 10 質量部以上、さらに好ましくは 15 質量部以上となり、好ましくは 30 質量部以下、より好ましくは 25 質量部以下、さらに好ましくは 20 質量部以下である。分散液中には、ケイ素化合物の加水分解反応を促進するために、ケイ素化合物の質量の半分以下からケイ素化合物の質量以上の量の水が存在していることが好ましい。分散液に加えらるるケイ素化合物の量が前記範囲内であると、蛍光体の発光特性を妨げることなく、アルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方と二酸化ケイ素とを含む膜状物を蛍光体コアに付着させることができる。

#### 【0046】

分散液に加えらるるカルシウム塩の量は、分散液に分散される蛍光体コア 100 質量部に対して、好ましくは 1.0 質量部以上 15.0 質量部以下の範囲であり、より好ましくは 2.0 質量部以上 12.0 質量部以下の範囲であり、さらに好ましくは 3.0 質量部以上 10.0 質量部以下の範囲である。分散液に加えらるるカルシウム塩の量が 1.0 質量部以上 15.0 質量部以下の範囲内であると、蛍光体の発光特性を妨げることなく、カルシウム水酸化物粒子を蛍光体コアに付着させることができる。

#### 【0047】

#### 分離工程

分離工程では、蛍光体コアにアルミニウム水酸化物粒子及びカルシウム水酸化物粒子の少なくとも一方を付着させた蛍光体と液媒体とを分離する。分離は、例えば、濾過、遠心分離の固液分離手段により行うことができる。固液分離して得られる蛍光体には、洗浄処理、乾燥処理等を必要に応じて行ってもよい。洗浄処理は、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、アセトン等のケトン溶剤、水を用いて行うことができる。また乾燥処理は、室温で行ってもよく、加熱して行ってもよい。乾燥処理で加熱する場合、例えば 95 から 115 とすることができる。乾燥時間は、例えば 8 時間から 20 時間とすることができる。

#### 【0048】

#### 発光装置

本発明の一実施形態によれば、発光装置は、本発明の一実施形態による蛍光体を含む第一蛍光体と、380 nm 以上 470 nm 以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する発光素子とを含む。前記発光装置は、前記第一蛍光体及び樹脂を含む蛍光部材と前記発光素子を含む。

#### 【0049】

発光装置は、500 nm 以上 580 nm 以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する第二蛍光体を更に含むことが好ましい。第二蛍光体が、前記第一蛍光体及び樹脂とともに、蛍光部材に含まれていることが好ましい。

#### 【0050】

発光装置の一例を図面に基づいて詳細に説明する。図 1 は、発光装置 100 の一例を示す概略断面図である。

#### 【0051】

発光装置 100 は、凹部を有するパッケージ 40 と、発光素子 10 と、発光素子 10 を被覆する蛍光部材 50 とを備える。パッケージ 40 は、正負一対のリード電極 20、30 と、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂部 42 とが一体的に成形されてなるものである。発光素子 10 は、パッケージ 40 に形成された凹部に配置されており、パッケージ 40 に配置された正負一対のリード電極 20、30 に導電性ワイヤ 60 によって電氣的に接続されている。蛍光部材 50 は、蛍光体 70 を含む封止樹脂が凹部に充填されることで形成されており、発光素子 10 を被覆している。蛍光部材 50 は、例えば、封止樹脂と発光素子 10 からの光を波長変換する蛍光体 70 を含む。更に蛍光体 70 は、本形態の蛍光体を含む第一蛍光体 71 と、本形態の蛍光体以外の蛍光体を含む第二蛍光体 72 とを含む。正負一対のリード電極 20、30 は、その一部がパッケージ 40 の外側に露出されている。これらのリード電極 20、30 を介して、外部から電力の供給を受けて発光装置

10

20

30

40

50

100が発光する。

#### 【0052】

##### 蛍光部材

蛍光体70は、封止樹脂とともに発光素子10を被覆する蛍光部材50を構成する。封止樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。蛍光部材50は、蛍光体70を含む波長変換部材としてだけでなく、発光素子10や蛍光体70を外部環境から保護するための部材としても機能する。

#### 【0053】

蛍光部材50は、封止樹脂及び蛍光体70に加えて、フィラー、光拡散材等を更に含んでいてもよい。例えば、光拡散材を含むことで、発光素子10からの指向性を緩和させ、視野角を増大させることができる。フィラーは光拡散材として作用するものであってもよい。フィラーとしては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、アルミナ等を挙げることができる。蛍光部材50がフィラーを含む場合、フィラーの含有量は、例えば、樹脂100質量部に対して1質量部以上20質量部以下の範囲とすることができる。

#### 【0054】

##### 発光素子

発光素子10は、可視光の短波長側（例えば380nm以上485nm以下の範囲）に発光スペクトルを有する光を発し、380nm以上470nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する。発光素子10の発光ピーク波長は、440nm以上460nm以下の波長範囲内にあることがより好ましい。この波長範囲に発光ピーク波長を有する発光素子を励起光源として用いることにより、発光素子からの光と第一蛍光体及び第二蛍光体からの蛍光の混色光を発する発光装置を得ることができる。

発光素子は、窒化ガリウム系半導体（ $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 < x$ 、 $0 < y$ 、 $x+y < 1$ ）を用いた半導体発光素子を用いることが好ましい。半導体発光素子を用いることによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的衝撃にも強い安定した発光装置を得ることができる。発光素子の発光スペクトルの半値幅は、例えば、30nm以下とすることができる。

#### 【0055】

##### 第一蛍光体及び第二蛍光体

蛍光体70は、発光素子10から発せられる光の少なくとも一部を吸収し、発光素子10から発せられる光の波長とは異なる波長に変換する。蛍光体70は、本発明の一実施形態の蛍光体を含む第一蛍光体71と、第一蛍光体71と異なる波長範囲に発光ピーク波長を有する第二蛍光体72を用いることが好ましい。

第二蛍光体72として、例えば、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4 : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} : \text{Eu}$ （ $0 < z < 4.2$ ）、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{La}, \text{Y})_3\text{Si}_6\text{N}_{11} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{LiAl}_3\text{N}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSi}_3\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{S} : \text{Eu}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}$ 等を挙げることができる。これらのうち、500nm以上580nm以下の波長範囲に発光ピーク波長を有する第二蛍光体として、例えば、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br})_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} : \text{Eu}$ （ $0 < z < 4.2$ ）、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Mn}$ を挙げることができる。

#### 【0056】

第二蛍光体72は、発光効率の観点から、その体積平均粒径が、好ましくは2.0μm

10

20

30

40

50

以上 50.0  $\mu\text{m}$  以下の範囲であり、より好ましくは 5.0  $\mu\text{m}$  以上 45.0  $\mu\text{m}$  以下の範囲であり、さらに好ましくは 10.0  $\mu\text{m}$  以上 40.0  $\mu\text{m}$  以下の範囲である。

【実施例】

【0057】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

蛍光体コアの製造

$\text{K}_2\text{MnF}_6$  を 16.25 g 秤量し、それを 55 質量%  $\text{HF}$  水溶液 1000 g に溶解して、溶液 A を調製した。また  $\text{KHF}_2$  を 195.10 g 秤量し、それを 55 質量%  $\text{HF}$  水溶液 200 g に溶解させて溶液 B を調製した。40 質量%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  水溶液 450 g を秤量したものを溶液 C とした。

次に溶液 A を、室温で攪拌しながら、約 20 分かけて溶液 A に溶液 B と溶液 C とをそれぞれ滴下した。得られた沈殿物を固液分離後、IPA (イソプロピルアルコール) 洗浄を行い、70℃ で 10 時間乾燥することで、 $\text{K}_2[\text{Si}_{0.962}\text{Mn}^{4+}_{0.038}\text{F}_6]$  で表される組成を有するフッ化物を含む粒子状の蛍光体コアを作製した。

【0059】

実施例 1

蛍光体コア 50 g を、液媒体であるエタノール(純度 99.5% 以上) 90 g に加えて分散させて、分散液を得た。分散液は、粒子状の蛍光体コアを含むスラリーとなった。分散液に、純水に塩化アルミニウムを加えた塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム濃度 12.7 質量%) を 3.9 g と、塩基性溶液としてアンモニア水(アンモニウム濃度 18.0 質量%) 10.7 g とを加えた。塩化アルミニウム水溶液及びアンモニア水を加えた分散液を十分に攪拌した。分散液をろ過して、スラリーから蛍光体を分離し、次いで乾燥して粒子状の蛍光体を得た。実施例 1 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面に、アルミニウム水酸化物粒子が付着していた。

【0060】

実施例 2

分散液に、塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム濃度 12.7 質量%) を 11.8 g 加えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状の蛍光体を得た。実施例 2 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面にアルミニウム水酸化物粒子が付着していた。

【0061】

実施例 3

分散液に、塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム濃度 12.7 質量%) を 19.7 g 加えたこと以外は、実施例 1 と同様にして、粒子状の蛍光体を得た。実施例 3 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面にアルミニウム水酸化物粒子が付着していた。

【0062】

実施例 4

蛍光体コア 50 g を、液媒体であるエタノール(純度 99.5% 以上) 90 g に加えて分散させて、分散液を得た。分散液は、粒子状の蛍光体コアを含むスラリーとなった。分散液に、テトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) を 8.9 g と、純水を 8.9 g と、塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム濃度 12.7 質量%) を 3.9 g と、塩基性溶液としてアンモニア水(アンモニウム濃度 18.0 質量%) 10.7 g とを加えた。分散液を十分に攪拌し、テトラエトキシシランを加水分解反応及び縮合反応させた。分散液をろ過して、スラリーから蛍光体を分離し、次いで乾燥して粒子状の蛍光体を得た。実施例 4 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面に、アルミニウム水酸化物粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物が付着していた。

【0063】

実施例 5

分散液に、塩化アルミニウム水溶液(アルミニウム濃度 12.7 質量%) を 11.8 g

加えたこと以外は、実施例 4 と同様にして、粒子状の蛍光体を得た。実施例 5 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面に、アルミニウム水酸化物粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物が付着していた。

【 0 0 6 4 】

#### 実施例 6

分散液に、塩化アルミニウム水溶液（アルミニウム濃度 12.7 質量％）を 19.7 g 加えたこと以外は、実施例 4 と同様にして、粒子状の蛍光体を得た。実施例 6 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面に、アルミニウム水酸化物粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物が付着していた。

【 0 0 6 5 】

10

#### 実施例 7

蛍光体コア 50 g を、水酸化カルシウム粉末 2.8 g と共に、液媒体であるエタノール（純度 99.5 % 以上）90 g に加えて分散させて、分散液を得た。分散液は、蛍光体コアを含むスラリーとなった。分散液に、テトラエトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）を 8.9 g と、純水を 8.9 g と、塩基性溶液としてアンモニア水（アンモニウム濃度 18.0 質量％）10.7 g とを加えた。分散液を十分に攪拌し、テトラエトキシシランを加水分解反応及び縮合反応させた。分散液をろ過して、スラリーから蛍光体を分離し、次いで乾燥して粒子状の蛍光体を得た。実施例 7 の蛍光体は、粒子状の蛍光体コアの表面に、水酸化カルシウム粒子と二酸化ケイ素を含む膜状物が付着していた。

【 0 0 6 6 】

20

#### 比較例 1

蛍光体コアを、粒子状の比較例 1 の蛍光体とした。

【 0 0 6 7 】

#### 発光装置の作製

上記で得られた各蛍光体を第一蛍光体とした。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  で表される組成を有する蛍光体を第二蛍光体とした。

発光装置が発する光の色度座標が  $x = 0.380$ 、 $y = 0.380$  付近となるように、質量比を調節した第一蛍光体及び第二蛍光体をシリコン樹脂に添加し、混合分散した後、更に脱泡することにより蛍光体含有樹脂組成物を得た。次にこの蛍光体含有樹脂組成物を LED パッケージ（発光素子の発光ピーク波長 455 nm）の発光素子上に注入、充填し、さらに 150℃ で 4 時間加熱することで樹脂組成物を硬化させて蛍光体部材とした。このような工程により各第一蛍光体を含む発光装置をそれぞれ作製した。

30

【 0 0 6 8 】

各蛍光体について、以下の測定を行った。

【 0 0 6 9 】

#### 組成分析

誘導結合プラズマ発光分析装置（Perkin Elmer（パーキンエルマー）社製）を用いて、ICP-AES（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）により、蛍光体コア、実施例 1 から 7 の蛍光体及び比較例 1 の蛍光体について、各元素の定量分析を行った。Al 及び Ca については、蛍光体について測定した Al 及び / 又は Ca の測定量を蛍光体コアの表面に配置されたアルミニウム水酸化物粒子及び / 又はカルシウム水酸化物粒子中の Al 及び / 又は Ca の含有量（質量％）として求めた。また、蛍光体コアの K の含有量（質量％）と Si の含有量（質量％）と、蛍光体の K の含有量（質量％）と Si の含有量（質量％）を同様に測定した。蛍光体の Si の含有量（質量％）から蛍光体コアに含まれる Si の含有量を差し引き、その差に相当する Si の含有量（質量％）を、蛍光体コアの表面に配置された二酸化ケイ素中のケイ素の含有量（質量％）とした。その結果を示す表 1 において、アルミニウム水酸化物粒子中の Al、カルシウム水酸化物粒子中の Ca、二酸化ケイ素中の Si の含有量を、蛍光体における各元素の含有量（質量％）として表す。

40

【 0 0 7 0 】

フーリエ変換赤外分光装置によって測定される赤外吸収スペクトル

50

水酸化アルミニウム、実施例 3 の蛍光体、比較例 1 の蛍光体について、フーリエ変換赤外分光装置（製品名：Nicolet iS50、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、以下「FT-IR」ともいう。）を用いて、全反射法（ATR法：Attenuated total reflection）により、赤外吸収スペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。

#### 【0071】

##### SEM 画像

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、実施例 1、実施例 4、及び比較例 1 の蛍光体の SEM 写真を得た。図 3 A は、実施例 1 に係る蛍光体の SEM 写真を示し、図 3 B は、実施例 1 に係る蛍光体を部分拡大した SEM 写真である。図 4 A は、実施例 4 に係る蛍光体の SEM 画像を示す写真であり、図 4 B は、実施例 4 に係る蛍光体の SEM 画像の部分拡大図の一例を示す写真である。図 5 A は、比較例 1 に係る蛍光体の SEM 画像を示す写真であり、図 5 B は、比較例 1 に係る蛍光体の SEM 画像の部分拡大図の一例を示す写真である。

10

#### 【0072】

各発光装置について、以下の測定を行った。

#### 【0073】

##### 耐久性評価

得られた発光装置は、85 の高温の環境試験機内にて電流 250 mA で連続点灯させ、700 時間経過させて、耐久性試験を行った。耐久性試験前の発光装置の色度座標における x 値、y 値を初期値とし、この初期値から耐久性試験後の発光装置の x 値、y 値の差の絶対値を  $x$ 、 $y$  とした。また、比較例 1 の蛍光体を第一蛍光体として用いた発光装置の光束の初期値を 100 とし、各発光装置の初期値の相対光束（ $P_i$ ）を測定した。また、耐久性試験前の各発光装置の光束を 100 とし、耐久性試験後の各発光装置の相対光束（ $P_o$ ）を測定した。結果を表 1 に示す。

20

#### 【0074】

##### 外観写真

耐久性試験の前と後において、実施例 4 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部の外観写真と、比較例 1 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部の外観写真を得た。図 6 A は、耐久性試験前の実施例 4 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真であり、図 6 B は、耐久性試験後の実施例 4 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。図 7 A は、耐久性試験前の比較例 1 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真であり、図 7 B は、耐久性試験後の比較例 1 に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部を示す外観写真である。

30

#### 【0075】

【表 1】

表1

	各元素の含有量(質量%)			発光装置の発光特性			
	Al	Ca	Si	初期値	耐久性評価 85°C、250mA、700時間		
				相対光束 P <sub>i</sub> (%)	Δx	Δy	相対光束 P <sub>o</sub> (%)
比較例1	—	—	—	100	0.05	0.08	47
実施例1	0.2	—	—	100	0.01	0.01	79
実施例2	0.6	—	—	93	0.01	0.01	82
実施例3	1.0	—	—	86	0.01	0.01	77
実施例4	0.2	—	1.7	98	0.01	0.01	87
実施例5	0.6	—	2.1	99	0.01	0.01	82
実施例6	0.9	—	2.2	97	0.00	0.02	80
実施例7	—	2.4	2.3	94	0.01	0.00	71

## 【0076】

表1に示すように、実施例1から7は、初期値の相対光束P<sub>i</sub>が比較例1と同じか、比較例1よりも若干低いものの、700時間経過後の相対光束P<sub>o</sub>はいずれも比較例1よりも高い数値となっており、初期光束の低下を抑制でき、優れた耐久性を有していた。また、実施例1から7は、いずれもxが0.01以下、yが0.02以下であり、色度座標における初期値からx値及びy値の変化が小さく、色度変化が抑制され、優れた耐久性を有していた。

比較例1は、700時間経過後の相対光束P<sub>o</sub>が50%以下に低下した。また、比較例1は、色度座標における初期値からx値及びy値の変化が大きくなった。

## 【0077】

表1に示すように、実施例1から6の相対光束P<sub>o</sub>と、実施例7の相対光束P<sub>o</sub>を比較すると、実施例1から6の方が、実施例7よりも相対光束P<sub>o</sub>の低下が抑制されている。これは、フッ素と反応する活性化エネルギーは、フッ素と結合するカチオンの分極率に支配され、アルミニウムの方がカルシウムよりも分極率が小さいため、アルミニウムの方がフッ素と反応する活性エネルギーが小さく、フッ素と反応しやすいと考えられる。すなわち、アルミニウム水酸化物粒子の方が水酸化カルシウム粒子よりもフッ素と反応しやすく、フッ素を捕捉しやすいと考えられる。また、アルミニウム水酸化物粒子の結晶構造は、水酸化カルシウム粒子の結晶構造よりも脆弱であり、アルミニウム水酸化物粒子の方が、水酸化カルシウム粒子よりもフッ素と反応しやすく、フッ素を捕捉しやすいと考えられる。これらの理由から、アルミニウム水酸化物粒子は、水酸化カルシウム粒子よりも、蛍光体コアの表面に存在しているフッ素や、蛍光体コアからわずかに発生するフッ素を含むガスを捕捉しやすいため、樹脂との密着性が向上し、初期光束が高くすることができ、また、樹脂の劣化を抑制して、初期光束の低下が抑制されていると考えられる。

## 【0078】

図2に示すように、実施例3は、FT-IRによって測定された赤外吸収スペクトルにおいて、3000cm<sup>-1</sup>以上3600cm<sup>-1</sup>以下の波数領域において、水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)及び/又は水酸化酸化アルミニウム(AlO(OH))に由来するピークが確認された。この結果から、実施例3の蛍光体は、水酸化アルミニウム(Al(OH)<sub>3</sub>)粒子及び/又は水酸化酸化アルミニウム(AlO(OH))粒子が蛍光体コアに配置されていると考えられる。

一方、図2に示すように、比較例1は、FT-IRによって測定された赤外吸収スペクトルにおいて、 $3000\text{ cm}^{-1}$ 以上 $3600\text{ cm}^{-1}$ 以下の波数領域において、水酸化アルミニウム( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )及び/又は水酸化酸化アルミニウム( $\text{AlO}(\text{OH})$ )に由来するピークが確認されなかった。

【0079】

図3A及び図3BのSEM写真に示すように、実施例1は、蛍光体コアの表面に蛍光体コアよりも粒径の小さいアルミニウム水酸化物粒子が配置されていることが確認できる。

【0080】

図4A及び図4BのSEM写真に示されるように、実施例4は、蛍光体コアの表面に付着されているアルミニウム水酸化物粒子の量が、実施例1の蛍光体コアの表面に付着されているアルミニウム水酸化物粒子の量よりも少なく見える。

10

実施例1と実施例4は、第一蛍光体中のアルミニウムの含有量(質量%)が同じであるため、実施例1と実施例4では、蛍光体コアの表面に同程度の量のアルミニウム水酸化物粒子が付着されると考えられる。実施例4の蛍光体コアの表面に付着されているアルミニウム水酸化物粒子の量が、実施例1の蛍光体コアの表面に付着されているアルミニウム水酸化物粒子の量よりも少なく見えるのは、実施例4の蛍光体コアの表面には、二酸化ケイ素とアルミニウム水酸化物粒子を含む膜状物が形成されており、この膜状物中にアルミニウム水酸化物粒子が埋め込まれた状態となっており、蛍光体コアの表面に付着されているためと考えられる。

【0081】

20

一方、図5A及び図5BのSEM写真に示されるように、比較例1は、蛍光体コアの表面に小さな粒子が配置されていることは確認できなかった。

【0082】

図6A及び図6Bの外観写真に示すように、実施例4に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部は、耐久性試験前と700時間の耐久性試験後とは、蛍光部材の上面の一部に大きな変化は見られず、耐久性試験後でもクラックなどは見当たらなかった。図6Bに示す耐久性試験後の外観写真から、実施例4に係る蛍光体を用いた発光装置は、耐久性に優れていることが確認できた。なお、図6Bにおいて、一部黒色に見える部分は、耐久性試験中又は写真撮影時に発光装置の蛍光部材の上面に付着した塵埃等であると推測される。

30

【0083】

図7A及び図7Bの外観写真に示すように、比較例1に係る蛍光体を用いた発光装置の蛍光部材の上面の一部は、図7Aの耐久性試験前にはクラックが存在していないが、図7Bの700時間の耐久性試験後には、クラックが発生していた。図7Bに示す発光装置の蛍光部材の上面の一部に確認されたクラックは、比較例1に係る蛍光体と樹脂との界面に形成された複数の解離を起因として発生していると推測される。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本開示の製造方法によって耐久性の優れた蛍光体を得ることができる。本開示の蛍光体は、発光装置に用いることができ、本開示の発光装置は、優れた耐久性を有し、発光ダイオードを励起光源とし、ディスプレイ、バックライト用の光源、一般照明、車載照明等の幅広い分野での使用することができる。

40

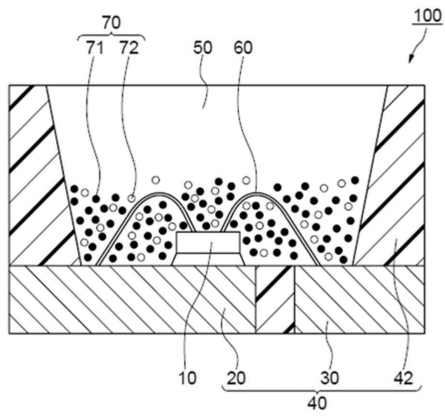
【符号の説明】

【0085】

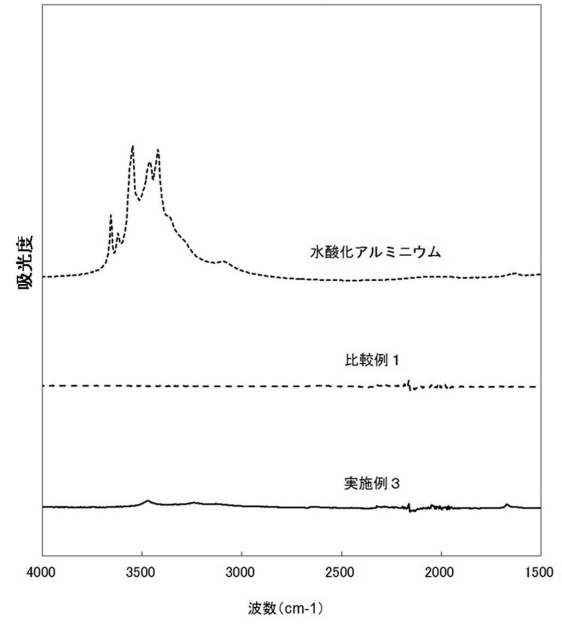
10：発光素子、40：パッケージ、50：蛍光部材、71：第一蛍光体、72：第二蛍光体、100：発光装置。



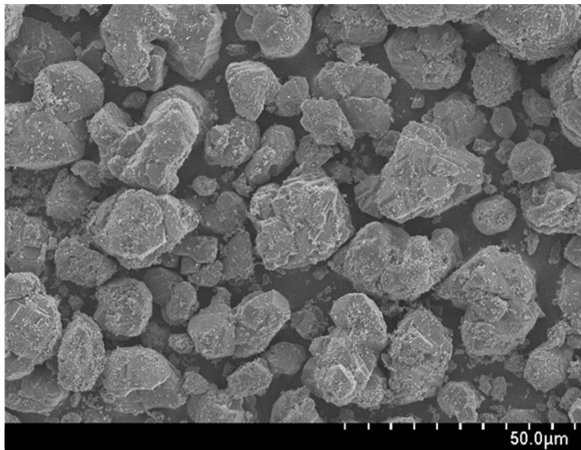
【図 1】



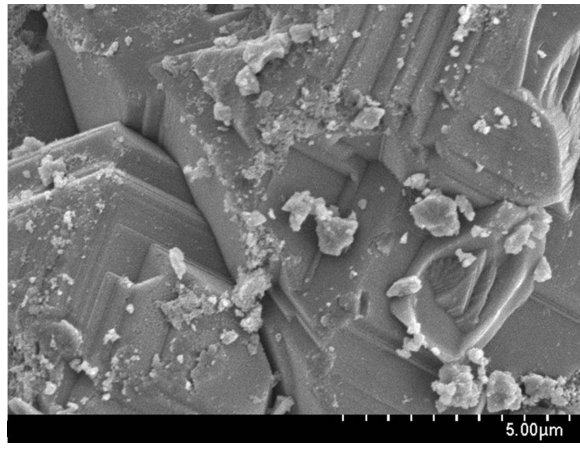
【図 2】



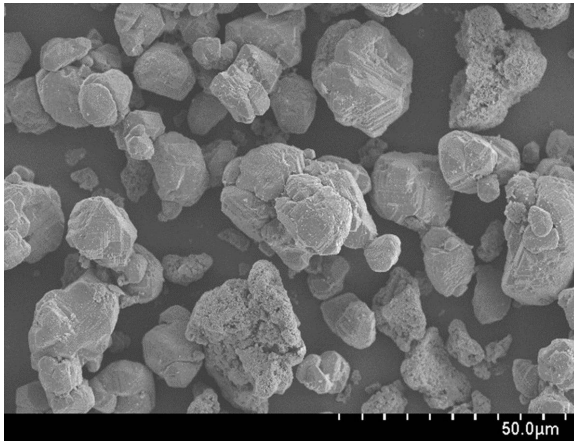
【図 3 A】



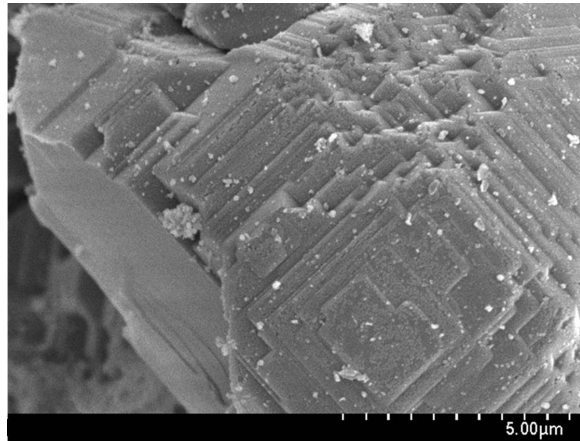
【図 3 B】



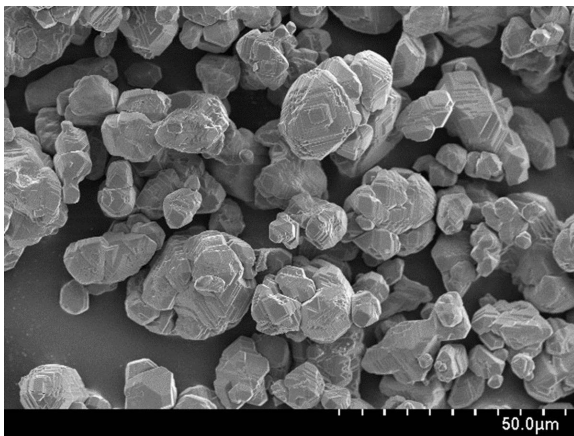
【図 4 A】



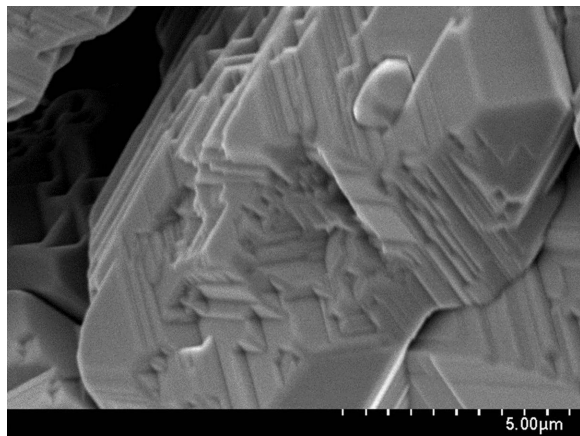
【図 4 B】



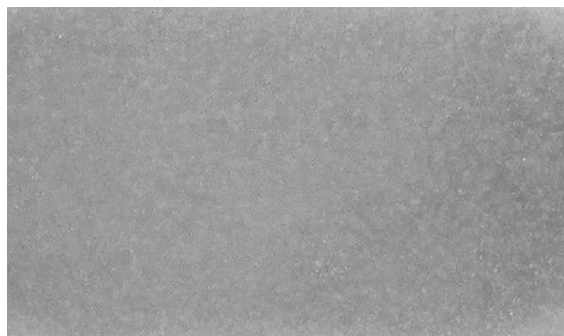
【図 5 A】



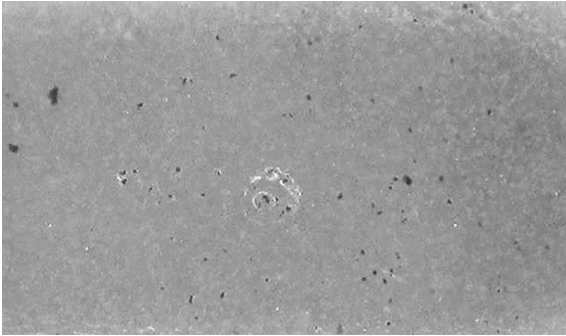
【図 5 B】



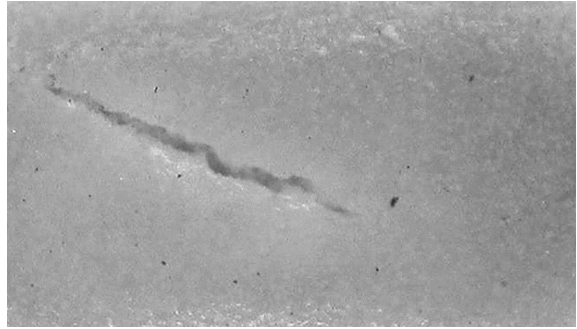
【図 6 A】



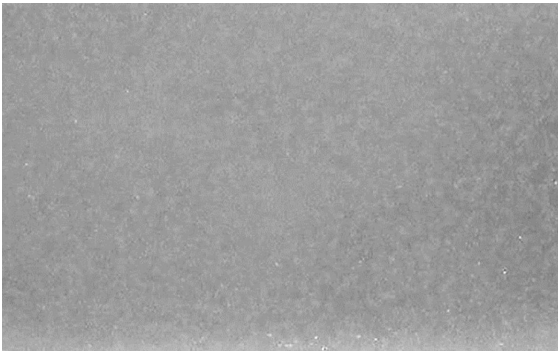
【図 6 B】



【図 7 B】



【図 7 A】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2017-078097(JP,A)  
国際公開第2016/136066(WO,A1)  
特開2013-108016(JP,A)  
特開平11-256150(JP,A)  
特開2011-012091(JP,A)  
国際公開第2014/141852(WO,A1)  
中国特許出願公開第105038776(CN,A)  
特開2014-141684(JP,A)  
特開2017-095568(JP,A)  
特開2013-203822(JP,A)  
国際公開第2016/002185(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89  
H01L 33/00  
H01L 33/48 - 33/64  
CAplus/REGISTRY(STN)  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)