(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-52004
(P2009-52004A)
(43)公開日　平成21年3月12日(2009.3.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09K 11/59	(2006.01)	C09K	11/59	CPR	4H001
H01L 33/00	(2006.01)	H01L	33/00	N	5F041
C09K 11/08	(2006.01)	C09K	11/08	G	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 12 頁）

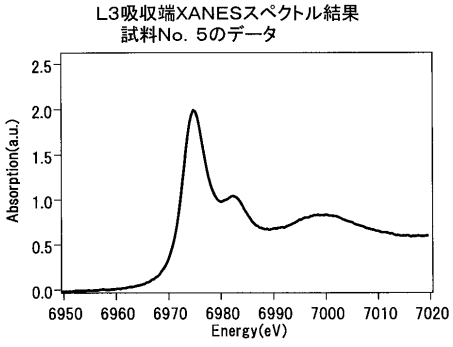
(21)出願番号　特願2007-222985 (P2007-222985)
(22)出願日　平成19年8月29日 (2007.8.29)

(71)出願人　000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町６番地
(72)発明者　福留　正人
鹿児島県霧島市国分山下町１番４号　京セラ株式会社総合研究所内
(72)発明者　越谷　直樹
鹿児島県霧島市国分山下町１番４号　京セラ株式会社総合研究所内

Ｆターム(参考)　4H001 CA02 CC14 XA08 XA14 XA20 XA38 XA56 YA25 YA63
5F041 AA11 DA01 DA20 DA43 DA78

(54)【発明の名称】蛍光体および波長変換器ならびに発光装置

(57)【要約】
【課題】　初期における発光強度を高く維持できるとともに、高温多湿雰囲気での発光強度の経時的劣化を抑制できる蛍光体および波長変換器ならびに発光装置を提供する。
【解決手段】　Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1（M^1は、Ｂａ、ＳｒおよびＣａの少なくとも１種）とを含有する複合酸化物からなる蛍光体であって、Ｘ線吸収端近傍構造スペクトル（X-ray Absorption Near Edge Structure：ＸＡＮＥＳ）による２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する３価のＥｕイオンの濃度が１～１０％であることを特徴とする。
【選択図】　図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、$Ｍ^{1}$（$Ｍ^{1}$は、Ｂａ、ＳｒおよびＣａの少なくとも１種）とを含有する複合酸化物からなる蛍光体であって、Ｘ線吸収端近傍構造スペクトル（X-ray Absorption Near Edge Structure：ＸＡＮＥＳ）による２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する前記３価のＥｕイオンの濃度が１～１０％であることを特徴とする蛍光体。
【請求項２】
多数の蛍光体粒子から構成されるとともに、該蛍光体粒子は、Ｅｕ、Ｍｎを含有する$Ｍ^{1}_{3}ＭｇＳｉ_{2}Ｏ_{8}$からなるコア部と、該コア部の周囲に前記コア部を取り囲むように形成され、Ｅｕ、Ｍｎを含有する$Ｍ^{1}ＭｇＳｉＯ_{4}$からなるシェル部とを備えてなることを特徴とする請求項１に記載の蛍光体。
【請求項３】
透明マトリクス中に蛍光体が分散しており、該蛍光体により光源から発せられる光の波長を変換して、波長が変換された光を含む出力光を出力する波長変換器であって、前記蛍光体は、請求項１または２に記載の蛍光体を含有していることを特徴とする波長変換器。
【請求項４】
励起光を発する化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子と電気的に接続され、かつ外部と接続するための導体と、前記励起光の波長を変換する請求項３に記載の波長変換器とを基板に備えてなることを特徴とする発光装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、紫外線又は可視光を吸収し、長波長の可視光を発する蛍光体およびＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ Ｅｍｉｔｔｉｎｇ Ｄｉｏｄｅ：発光ダイオード）などの発光素子から発せられる光を波長変換して外部に取り出す蛍光体を含有する波長変換器、さらに波長変換器を搭載した発光装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体材料からなる発光素子（以下「ＬＥＤチップ」とも言う）は、小型で電力効率が良く鮮やかに発色する。ＬＥＤチップは、製品寿命が長い、オン・オフ点灯の繰り返しに強い、消費電力が低い、という優れた特徴を有するため、液晶等のバックライト光源や蛍光ランプ等の照明用光源への応用が期待されている。
【０００３】
ＬＥＤチップの発光装置への応用は、ＬＥＤチップの光の一部を蛍光体で波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されないＬＥＤチップの光とを混合して放出することにより、ＬＥＤチップの光とは異なる色を発光する発光装置として既に製造されている。
【０００４】
この発光装置は、青色ＬＥＤチップ上に$(Ｙ，Ｇｄ)_{3}(Ａｌ，Ｇａ)_{5}Ｏ_{12}$の組成式で表されるＹＡＧ系蛍光体等の黄色成分の蛍光体を形成したものである。
【０００５】
この発光装置では、発光素子から発する光が黄色成分の蛍光体に照射されると、黄色成分の蛍光体は励起されて可視光を発し、この可視光が出力として利用される。ところが、発光素子の明るさを変えると、青色と黄色との光量比が変化するため、白色の色調が変化し、演色性に劣るといった問題があった。
【０００６】
そこで、このような課題を解決するために、発光素子として４００ｎｍ以下のピークを有する紫色ＬＥＤチップを用いるとともに、波長変換器には３種類の蛍光体を高分子樹脂中に混ぜ込んだ構造を採用し、紫色光を赤色、緑色、青色の各波長に変換して白色を発光することが提案されている（特許文献１参照）。これにより、演色性を向上することがで

きる。
【０００７】
しかしながら、特許文献１に記載の発光装置では、励起光４００ｎｍ付近の紫外域領域に対する赤色成分の蛍光体の発光効率が低いため、白色光の効率を向上できないという問題があった。
【０００８】
このような状況を鑑み、赤色成分の蛍光体の開発が行われており、例えば、非特許文献１には、$Ba_{3-x-y}Eu_xMn_yMgSi_2O_8$の化学式で表される珪酸塩系蛍光体が報告されている。
【特許文献１】特開２００２－３１４１４２号公報
【非特許文献１】ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティ（Journal of Electrochemical Society）、1968年、P773-778
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
しかしながら、非特許文献１に開示されるような、Ｅｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｓｉ、Ｂａを含有する珪酸塩系蛍光体においては、初期における発光強度は高いものの、高温多湿雰囲気において発光強度の低下が大きく、耐湿性が低いという問題があった。これにより、例えば浴場などの高温多湿雰囲気では、Ｅｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｓｉ、Ｂａを含有する珪酸塩系蛍光体の発光強度の経時的劣化が激しいという問題があった。
【００１０】
本発明は、初期における発光強度を高く維持できるとともに、高温多湿雰囲気での発光強度の経時的劣化を抑制できる蛍光体および波長変換器ならびに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】
【００１１】
本発明者は、高温多湿雰囲気における発光強度の経時的劣化について鋭意検討した結果、蛍光体の発光強度という観点からは２価のＥｕイオン単独からなる方が良いが、発光強度の経時的劣化という観点からは、３価のＥｕイオンを所定量含む方が良いことを見出し、本発明に至った。
【００１２】
すなわち、本発明の蛍光体は、Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1（M^1は、Ｂａ、ＳｒおよびＣａの少なくとも１種）とを含有する複合酸化物からなる蛍光体であって、Ｘ線吸収端近傍構造スペクトル（X-ray Absorption Near Edge Structure：ＸＡＮＥＳ）による２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する前記３価のＥｕイオンの濃度が１～１０％であることを特徴とする。
【００１３】
このような蛍光体では、２価のＥｕイオンが多いので蛍光体の発光強度を高く維持できるとともに、３価のＥｕイオンの濃度が１～１０％であるため、発光強度の経時的劣化を抑制することができる。
【００１４】
すなわち、蛍光体の発光強度は、２価のＥｕイオン量に支配されるため、その量が多い程、発光強度は高くなるが、一方で、耐熱性が低下する。そこで、本発明では、３価のＥｕイオンの濃度を１～１０％とすることにより、発光強度を高く維持した状態で、発光強度の経時的劣化を抑制することができる。
【００１５】
また、本発明の蛍光体は、多数の蛍光体粒子から構成されるとともに、該蛍光体粒子は、Ｅｕ、Ｍｎを含有する$M^1{}_3MgSi_2O_8$からなるコア部と、該コア部の周囲に前記コア部を取り囲むように形成され、Ｅｕ、Ｍｎを含有するM^1MgSiO_4からなるシェル部とを備えてなることを特徴とする。

【００１６】
このような蛍光体では、コア部の周囲に、コア部を取り囲むようにM^1MgSiO_4からなるシェル部が形成されているため、コア部から外部への例えばＢａ等のM^1の拡散が抑制され、高温多湿雰囲気であってもＢａの外部への拡散を抑制でき、高温多湿雰囲気での劣化を抑制できる。
【００１７】
M^1の蛍光体粒子外部への拡散を抑制することにより、高温多湿雰囲気での発光強度の経時的劣化を抑制できる理由は明らかではないが、本発明者等は、$M^1_3MgSi_2O_8$よりも安定に存在するM^1MgSiO_4により、このシェル部のM^1MgSiO_4からM^1が外部に拡散することを抑制できるとともに、コア部の$M^1_3MgSi_2O_8$からのM^1も、シェル部のM^1MgSiO_4によりM^1が外部に拡散することを抑制でき、これにより、３価のＥｕよりも不安定であるが、発光するために必要な２価のＥｕ量の経時的減少を防止でき、発光強度の経時的劣化を抑制できると考えている。したがって、シェル部のM^1MgSiO_4の存在により、これ以上の２価のＥｕ量の経時的減少を防止でき、一定量の２価のＥｕ量を確保できるとともに、発光強度の経時的劣化を抑制することができる。
【００１８】
本発明の波長変換器は、透明マトリクス中に蛍光体が分散しており、該蛍光体により光源から発せられる光の波長を変換して、波長が変換された光を含む出力光を出力する波長変換器であって、前記蛍光体は、上記蛍光体を含有していることを特徴とする。また、本発明の発光装置は、励起光を発する化合物半導体からなる発光素子と、該発光素子と電気的に接続され、かつ外部と接続するための導体と、前記励起光の波長を変換する上記波長変換器とを基板に備えてなることを特徴とする。このような波長変換器、発光装置では、上記した蛍光体を用いることにより、発光効率を高く維持できるとともに、耐湿性の経時的劣化を抑制できる。
【発明の効果】
【００１９】
本発明の蛍光体は、２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する３価のＥｕイオンの濃度を１～１０％とすることにより、発光強度を高く維持した状態で、発光強度の経時的劣化を抑制することができる。このような蛍光体を用いた波長変換器、発光装置では、発光効率を高く維持できるとともに、耐湿性の経時的劣化を抑制できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２０】
本発明の蛍光体は、Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1（M^1は、Ｂａ、ＳｒおよびＣａの少なくとも１種）とを含有する複合酸化物（珪酸塩系蛍光体）からなり、$M^1_3MgSi_2O_8$：Ｅｕ、Ｍｎで表されるもので、この蛍光体は、赤色の光を発するものである。
【００２１】
このような蛍光体を構成する多数の蛍光体粒子は、平均粒子径が０．１～５０μｍ、好ましくは０．１～２０μｍ、より好ましくは１～２０μｍであることが好ましい。この範囲とすることにより、後述する波長変換器の光透過性をそれほど低下させることなく、発光装置の発光効率の低下を抑制できる。
そして、本発明の蛍光体は、Ｘ線吸収端近傍構造スペクトル（X-ray Absorption Near Edge Structure：ＸＡＮＥＳ）による２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する３価のＥｕイオンの濃度が１～１０％であることを特徴とする。言い換えれば、発光強度に影響を与える２価のＥｕイオンの濃度は９０～９９％である。
【００２２】
２価のＥｕイオン濃度と３価のＥｕイオン濃度は、ＸＡＮＥＳによって測定することができ、例えば、Eu^{3+}の全Ｅｕに占める割合は、図１に示すように、Ｅｕ－Ｌ３吸収端のＸＡＮＥＳスペクトルのピーク分離を利用した定量的解析法により算出できる。これは

吸収端近傍に現れる鋭いピークをガウス分布関数またはローレンツ分布関数で、高エネルギー側のなだらかな吸収を示す連続状態への遷移をarctangent項で近似し、未知試料のXANESスペクトルをデコンボリューションすることによって分離する方法である。ＸＡＮＥＳは、各元素の特性吸収端とその近傍に現れる共鳴吸収ピークの総称で、その元素の価数や構造を敏感に反映している。一般に、希土類のＬ３吸収端ＸＡＮＥＳスペクトルに現れる強い共鳴ピークエネルギーは、希土類元素の価数によって決まることが知られており、Ｅｕの場合、Eu^{2+}のピークはEu^{3+}のピークより約８ｅＶ低いエネルギーを持つので、２つを分離して定量することが可能である。ピーク高さとEu^{2+}、Eu^{3+}の濃度が比例関係にあると仮定して、Eu^{3+}の占有イオン濃度を（Eu^{3+}ピーク高さ）／（Eu^{2+}ピーク高さ＋Eu^{3+}ピーク高さ）として定義した。

【００２３】

また、本発明では、蛍光体粒子３１は、図２に示すように、コア部３３と、該コア部３３の周囲にコア部３３を取り囲むように形成されたシェル部３５とから構成されていることが望ましい。M^1としてはＢａであることが望ましい。尚、図２（ａ）では、便宜上、２つの蛍光体粒子が接合したものを示すが、蛍光体粒子はそれぞれ分離した状態が通常である。

【００２４】

コア部３３には亀裂３７が形成されており、中央部には直線状亀裂３７ａが一定方向に形成され、外周部には、直線状亀裂３７ａを連結するような環状亀裂３７ｂが形成されている。環状亀裂３７ｂは、言い換えれば、直線状亀裂３７ａを取り囲むように形成されている。コアシェル構造を有するか否かは、環状亀裂３７ｂの有無により確認することができる。

【００２５】

このコア部３３は、Ｅｕ、Ｍｎを含有する$M^1_3MgSi_2O_8$から形成されており、直線状亀裂３７ａ、環状亀裂３７ｂおよびその近傍にはＢａ元素が多く存在している。Ｅｕ、Ｍｎを含有する$M^1_3MgSi_2O_8$とは、$Ba_3MgSi_2O_8$結晶のＢａサイトの一部または全部がＳｒまたはＣａで置換される場合があり、この$Ba_3MgSi_2O_8$結晶中にＥｕ、Ｍｎが固溶していることを意味する。$Ba_3MgSi_2O_8$結晶中には、Ｅｕは２価として存在する。

【００２６】

シェル部３５は、Ｅｕ、Ｍｎを含有するM^1MgSiO_4から形成されており、Ｅｕ、Ｍｎを含有するM^1MgSiO_4とは、$BaMgSiO_4$結晶のＢａサイトの一部または全部がＳｒまたはＣａで置換される場合があり、この$BaMgSiO_4$結晶中にＥｕ、Ｍｎが固溶していることを意味する。$BaMgSiO_4$結晶中にはＥｕは３価として存在する。

【００２７】

このような蛍光体粒子３１では、コア部３３の周囲に、コア部３３を取り囲むようにM^1MgSiO_4からなるシェル部３５が形成されているため、コア部３３から外部へのＢａの拡散が抑制され、高温多湿雰囲気であってもＢａの外部への拡散を抑制でき、高温多湿雰囲気での発光強度の経時的劣化を抑制できる。

【００２８】

本発明の蛍光体は、$M^1_{3-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bSi_cO_8$の化学組成（但し、ａは$0<a\leqq1.5$、ｂは$0<b\leqq0.5$、ｃは$1.905\leqq c\leqq2.205$を満足する値である）を有することが望ましい。これにより、化学量論組成に近く、励起光を赤色に変換することのできる結晶が再現よく形成され、赤色以外の変換光の発生を抑制することができる。

【００２９】

Ｅｕのモル比ａは、$M^1_{3-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bSi_cO_8$中で$0<a\leqq1.5$を満たせばよい。しかし、発光中心イオン$Eu^{2+}$のモル比ａが小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても、濃度消光と呼ばれる現象によりやはり発光

強度が小さくなる傾向がある。下限としては０．０１≦ａが好ましく、上限としてはａ≦１が好ましい。さらに、ａは、０．０５≦ａ≦０．２０の範囲にあることが望ましい。

【００３０】

Ｍｎのモル比は０＜ｂ≦０．５を満たせばよい。しかし本発明の蛍光体は励起光源の照射を受けて励起したＥｕ$^{2+}$のエネルギーがＭｎ$^{2+}$に移動し、Ｍｎ$^{2+}$が赤発光しているものと考えられているため、Ｍｎの組成によりエネルギー移動の程度が異なる。それゆえ効率よく赤色発光強度を得るには、０．０１≦ｂ≦０．３のＭｎ組成が好ましい。さらに、ｂは、０．０７５≦ｂ≦０．１００を満足することが望ましい。また、ｃは、１．９０５≦ｃ≦２．２０５を満足すればよい。

【００３１】

本発明の蛍光体は、Ｅｕ、Ｍｎが固溶した$M^1_3MgSi_2O_8$結晶を主たる結晶とするものであり、$M^1_2MgSi_2O_7$結晶、$M^1_2SiO_4$結晶、M^1MgSiO_4結晶が存在することがあるが、$M^1_2MgSi_2O_7$結晶、$M^1_2SiO_4$結晶については実質的に存在しないことが望ましい。なお、Ｅｕ、Ｍｎは、賦活剤として機能するものである。

【００３２】

すなわち、Ｅｕ、Ｍｎを賦活剤として含有する$M^1_3MgSi_2O_8$結晶の２θ＝３１．５°～３２°付近で検出されるピークのＸ線（Ｃｕ－Ｋα）回折強度をＡとし、$M^1_2MgSi_2O_7$結晶の２θ＝２７．７°～２８．２°でのピークのＸ線回折強度をＢとし、$M^1_2SiO_4$結晶の２θ＝２９．２°～２９．８°でのピークのＸ線回折強度をＣとし、M^1MgSiO_4結晶の２θ＝２８．０°～２８．４°でのピークのＸ線回折強度をＤとしたときＢ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）が０．１以下であり、Ｃ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）が０．１以下であり、Ｄ／（Ａ＋Ｂ＋Ｃ＋Ｄ）が０．３以下であることが望ましい。

【００３３】

このような範囲になる蛍光体は、Ｅｕ、Ｍｎを賦活剤として含有する$Ba_3MgSi_2O_8$結晶以外からの緑色発光を抑制でき、純粋な赤色発光スペクトルに近い変換光が得られる。

【００３４】

本発明の蛍光体は、先ず、Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1（M^1は、Ｂａ、ＳｒおよびＣａの少なくとも１種）とを含有する複合酸化物を作製し、この複合酸化物を、湿度６０～９５％における雰囲気で温度５０～１００℃で５０～１５０時間熱処理することにより得ることができる。

【００３５】

複合酸化物は、例えば、Ｂａ、Ｍｇ、Ｅｕ、Ｍｎ、Ｓｉの元素源化合物を、下記の（Ａ）又は（Ｂ）の混合法により調整した混合物を焼成することにより製造することができる。

【００３６】

（Ａ）：ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉砕機、又は、乳鉢と乳棒を用いる粉砕とリボンブレンダー、Ｖ型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合と合わせた乾式混合法。

【００３７】

（Ｂ）：粉砕機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉砕機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

【００３８】

これらの混合法の中で、特に、賦活剤の元素化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式混合法が好ましい。

【００３９】

加熱処理方法としてはアルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、１０００℃

～１３００℃で、酸素、窒素、水素、アルゴン、等の気体の単独或いは混合雰囲気下、１～２４時間、加熱することによりなされる。酸化性雰囲気で焼成した場合には、還元処理することが必要である。

【００４０】

また、加熱プロセス中の構成成分の蒸発を抑制するために、埋め焼き、マイクロ波焼成、共剤を用いて熱処理を行っても良い。

【００４１】

尚、前記加熱雰囲気としては、賦活元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における２価のＥｕ，Ｍｎ等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性もしくは還元性雰囲気下が好ましい。

【００４２】

上記のようにして、Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1とを含有する複合酸化物を作製し、次に、この複合酸化物を、湿度６０～９５％における雰囲気で温度５０～１００℃で５０～１５０時間熱処理することにより、本発明の蛍光体を得ることができる。即ち、複合酸化物の湿度６０～９５％における雰囲気で温度５０～１００℃で５０～１５０時間熱処理することにより、Ｅｕ、Ｍｎを含有する$Ba_3MgSi_2O_8$（複合酸化物）からＢａが拡散を始め、$M^1{}_3MgSi_2O_8$より安定なM^1MgSiO_4が生成を始め、３価として存在するＥｕ量が増加を始める。さらに高温高湿処理を継続すると、蛍光体粒子に亀裂３７が形成されるとともに、コア部３３の周囲に、$M^1{}_3MgSi_2O_8$より安定なM^1MgSiO_4からなるシェル部３５が形成される。このようなコアシェル構造を有する蛍光体粒子を発光装置に用いた場合、M^1MgSiO_4からなるシェル部３５により、これ以上のコア部３３からのＢａの拡散が抑制され、耐久性を大幅に向上することができる。

【００４３】

次に、本発明の波長変換器、さらに該波長変換器を搭載した発光装置を、図面を用いて説明する。図３は、本発明の発光装置１１の一実施形態を示す概略断面図である。図３によれば、本発明の発光装置１１は、電極１３が形成された基板１５と、基板１５上に設けられている発光素子１７と、基板１５上に発光素子１７を覆うように形成された１層の波長変換器１９と、光を反射する反射部材２１とを備えている。

【００４４】

波長変換器１９は、例えば、透明マトリクス中に、４３０ｎｍから４９０ｎｍの蛍光を発する青色蛍光体（図示せず）、５２０ｎｍから５７０ｎｍの蛍光を発する緑色蛍光体（図示せず）、６００ｎｍから６５０ｎｍの蛍光を発する赤色蛍光体（図示せず）が含有されており、これらの蛍光体により、光源である発光素子１７から発せられる光の波長を変換して、波長が変換された光を含む出力光を出力する。

【００４５】

青色蛍光体は、４００ｎｍ前後の励起効率が高い材料からなる。一方、緑色蛍光体は、４００ｎｍから４６０ｎｍまでの光で励起される材料からなる。また、赤色蛍光体は、４００ｎｍから４６０ｎｍだけでなく、５５０ｎｍ付近の光でも励起される材料からなる。

【００４６】

この波長変換器１９において、赤色蛍光体として、本発明の蛍光体を用いることで、本発明の波長変換器１９および発光装置１１を容易に作製することができる。

【００４７】

波長変換器１９は、蛍光体を均一に分散および担持し、かつ蛍光体の光劣化を抑制することができるため、高分子樹脂やガラス材料などの透明マトリクス中に分散して形成することが好ましい。高分子樹脂膜、ゾルゲルガラス薄膜などのガラス材料としては、透明性が高く、かつ加熱や光によって容易に変色しない耐久性を有するものが望ましい。

【００４８】

高分子樹脂膜は、材料は特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナ

フタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、ポリアリレート、さらにこれら材料の誘導体が用いられる。特に、３５０ｎｍ以上の波長域において優れた光透過性を有していることが好ましい。このような透明性に加え、耐熱性の観点から、シリコーン樹脂がより好適に用いられる。

【００４９】

ガラス材料は、シリカ、チタニア、ジルコニア、さらにそれらのコンポジット系を例示できる。ガラス材料中に蛍光体をそれぞれ単独で分散させて形成する。高分子樹脂膜と比較して、光、特に紫外線に対する耐久性が高く、さらに熱に対する耐久性が高いことから、製品の長寿命化を実現できる。また、ガラス材料は、安定性を向上させることができることから、信頼性に優れた発光装置を実現できる。

【００５０】

波長変換器１９は、ゾルゲルガラス膜などのガラス材料または高分子樹脂膜を用いて、塗布法により形成することができる。一般的な塗布法であれば限定されないが、ディスペンサーによる塗布が好ましい。例えば、液状で未硬化の樹脂、ガラス材料、または溶剤で可塑性を持たせた樹脂およびガラス材料に、蛍光体を混合することにより製造することができる。未硬化の樹脂としては、例えばシリコーン樹脂が使用できる。これらの樹脂は２液を混合して硬化させるタイプのものであっても１液で硬化するタイプのものであっても良く、２液を混合して硬化させるタイプの場合、両液にそれぞれ蛍光体を混練してもよく、あるいはどちらか一方の液に蛍光体を混練しても構わない。また、溶剤で可塑性を持たせた樹脂としては例えばアクリル樹脂を使用することができる。

【００５１】

硬化した波長変換器１９は、未硬化状態でディスペンサー等の塗布法を使用するなどして、フィルム状に成形したり、所定の型に流し込んで固めることで得られる。樹脂およびガラス材料を硬化させる方法としては、熱エネルギーや光エネルギーを使う方法がある他、溶剤を揮発させる方法がある。

【００５２】

電極１３を形成する導体は、発光素子１７を電気的に接続するための導電路としての機能を有し、導電性接合材で発光素子１７と接続されている。導体としては、例えば、Ｗ、Ｍｏ、Ｃｕ、Ａｇ等の金属粉末を含むメタライズ層を用いることができる。導体は、基板１５がセラミックスから成る場合、その上面に配線導体がタングステン（Ｗ），モリブデン（Ｍｏ）－マンガン（Ｍｎ）等から成る金属ペーストを高温で焼成して形成され、基板５が樹脂から成る場合、銅（Ｃｕ）や鉄（Ｆｅ）－ニッケル（Ｎｉ）合金等から成るリード端子がモールド成型されて基板５の内部に設置固定される。

【００５３】

基板１５は、熱伝導性に優れ、かつ全反射率の大きいことが求められるため、例えばアルミナ、窒素アルミニウム等のセラミック材料の他に、金属酸化物微粒子を分散させた高分子樹脂が好適に用いられる。

【００５４】

発光素子１７は、蛍光体の励起を効率的に行なうことができるため、中心波長が３７０～４２０ｎｍの光を発する半導体材料を備えた発光素子を用いている。これにより、出力光の強度を高め、より発光強度の高い発光装置を得ることが可能となる。

【００５５】

発光素子１７は、上記中心波長を発するものが好ましいが、発光素子基板表面に、半導体材料からなる発光層を備える構造（図示せず）を有していることが、高い外部量子効率を有する点で好ましい。このような半導体材料として、ＺｎＳｅや窒化物半導体（ＧａＮ等）等種々の半導体を挙げることができるが、発光波長が上記波長範囲であれば、特に半導体材料の種類は限定されない。これらの半導体材料を有機金属気相成長法（ＭＯＣＶＤ法）や分子線エピタシャル成長法等の結晶成長法により、発光素子基板上に半導体材料からなる発光層を有する積層構造を形成すれば良い。発光素子基板は、結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるために、例えば窒化物半導体からなる発光層を表面に形成

する場合、サファイア、スピネル、ＳｉＣ、Ｓｉ、ＺｎＯ、ZrB_2、ＧａＮおよび石英等の材料が好適に用いられる。

【００５６】

発光素子１７と波長変換器１９の側面には、必要に応じて、光を反射する反射部材２１を設け、側面に逃げる光を前方に反射し、出力光の強度を高めることができる。反射部材１１の材料としては、例えばアルミニウム（Ａｌ）、ニッケル（Ｎｉ）、銀（Ａｇ）、クロム（Ｃｒ）、チタン（Ｔｉ）、銅（Ｃｕ）、金（Ａｕ）、鉄（Ｆｅ）およびこれらの積層構造物や合金、さらにアルミナセラミックス等のセラミックス、またはエポキシ樹脂等の樹脂を用いることができる。

【００５７】

本発明の発光装置は、図３に示すように、波長変換器１９を発光素子１７上に設置することにより得られる。波長変換器１９を発光素子１７上に設置する方法としては硬化したシート状の波長変換器１９を発光素子１７上に設置することが可能であるほか、液状の未硬化の材料を発光素子１７上に設置した後、硬化させて設置することも可能である。

【００５８】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明の蛍光体及び波長変換器ならびに発光装置を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【実施例】

【００５９】

炭酸バリウム粉末、炭酸ストロンチウム粉末、炭酸カルシウム粉末、酸化マグネシウム粉末、二酸化珪素粉末、酸化ユウロピウム粉末、酸化マンガン粉末を用いて、化学式$M^1_{3-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bSi_cO_8$におけるａ、ｂ、ｃが表１の組成となるように秤量し、さらに塩化アンモニウムを所定量添加し、ポリポット中で混合し、乾燥後、大気雰囲気下１１５０℃で３時間焼成した。その後、１２％の水素を含む窒素ガス流下１２５０℃で９時間加熱することにより、Ｅｕと、Ｍｇと、Ｍｎと、Ｓｉと、M^1とを含有する複合酸化物を作製し、この複合酸化物を、表１に示す湿度および温度の、高温高湿槽で、表１に示す時間熱処理した。

【００６０】

そして、得られた蛍光体について、Ｌ３吸収端ＸＡＮＥＳスペクトルにより、蛍光体の３価イオン濃度（２価のＥｕイオンおよび３価のＥｕイオンの合量に対する前記３価のＥｕイオン量）を測定し、その結果を表２に記載した。

【００６１】

また、温度８５℃で湿度８５％の雰囲気で１００時間保持した時の耐湿性を、６００から６４０ｎｍ領域の蛍光ピークの蛍光強度として評価した。評価は、初期の蛍光強度と、温度８５℃で湿度８５％の雰囲気で１００時間保持した後の蛍光強度を求め、表２に記載した。蛍光強度は、島津製作所製蛍光分光光度計ＲＦ－５３００ＰＣで求めた。すなわち、蛍光体粉末を専用の蛍光体セルに充填し、この蛍光体セルを試料測定部にセットし、波長３００～８００ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを測定し、蛍光ピーク波長の蛍光強度を求めた。

【００６２】

また、蛍光体を構成する蛍光体粒子を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真を確認することにより、組織がコア部とシェル部から構成されているか確認し、表２に記載した。コア部には亀裂が形成されていた。

【００６３】

また、コア部とシェル部の結晶相をＸ線回折測定により観察し、コア部がＥｕ、Ｍｎを含有する$M^1_3MgSi_2O_8$から形成されており、シェル部が、Ｅｕ、Ｍｎを含有するM^1MgSiO_4から形成されていることを確認した。

【００６４】

また、複合酸化物について熱処理をしない点を除いて、上記実施例と同様にして比較例の試料を作製し、これについても、上記実施例と同様にして評価し、表１、２の試料Ｎｏ

．１として記載した。試料Ｎｏ．５のＬ３吸収端ＸＡＮＥＳスペクトル結果を図４に示す。

【表１】

試料No.	M^1	調合組成			高温高湿処理条件		
		a	b	c	温度(℃)	湿度(%)	時間(h)
＊1	Ba	0.200	0.075	1.600	85	85	0
2	Ba	0.200	0.075	1.600	85	85	50
3	Ba	0.200	0.075	1.600	95	60	125
4	Ba	0.200	0.075	1.600	85	85	150
5	Ba	0.200	0.075	1.600	70	90	150
＊6	Ba	0.200	0.075	1.600	85	85	500
7	Sr	0.200	0.075	1.600	85	85	125
8	Ca	0.200	0.075	1.600	85	85	125
9	Ba	0.075	0.075	1.600	85	85	125
10	Ba	0.200	0.100	1.600	85	85	125

＊印の試料は本発明の範囲外である。

【００６５】

【表２】

試料No.	3価のEuイオンの濃度(%)	コア・シェル構造の有無	蛍光強度	
			初期	85℃85%100hr
＊1	0.5	無	90	54
2	1	無	81	65
3	3	有	74	63
4	5	有	72	62
5	10	有	72	62
＊6	20	有	54	46
7	3	有	72	60
8	3	有	73	61
9	3.2	有	79	69
10	3.1	有	76	60

＊印の試料は本発明の範囲外である。

【００６６】

表１、２から、本発明の試料では、３価のＥｕイオンの濃度を１～１０％とすることにより、初期の蛍光強度が７０以上と高く、しかも、温度８５℃で湿度８５％の雰囲気で１００時間保持した後の蛍光強度も６０以上と高いことが判る。これにより、発光強度を高く維持した状態で、発光強度の経時的劣化を抑制できることが判る。

【００６７】

これに対して、熱処理しない場合の試料Ｎｏ．１では、３価のＥｕイオンの濃度が０．５％と低く、初期の蛍光強度が９０と高いものの、耐湿性が低いことが判る。逆に、熱処理時間が長すぎた場合には、３価のＥｕイオンの濃度が２０％と高く、初期の蛍光強度が

低いことが判る。

【図面の簡単な説明】

【００６８】

【図１】Ｌ３吸収端ＸＡＮＥＳスペクトル結果を示す図である。

【図２】本発明の蛍光体を示すもので、（ａ）はＳＥＭ写真、（ｂ）は模式図である。

【図３】本発明の発光装置を示す概略断面図である。

【図４】本発明の試料Ｎｏ．５の蛍光体のＸＡＮＥＳによる測定結果を示す図である。

【符号の説明】

【００６９】

１１・・・発光装置

１３・・・電極

１５・・・基板

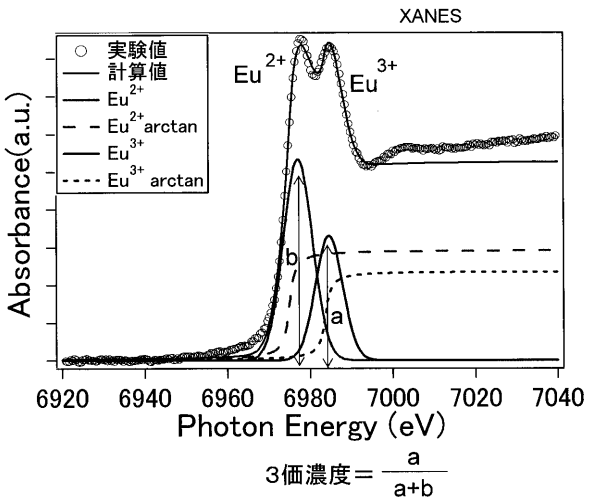
１７・・・発光素子

１９・・・波長変換器

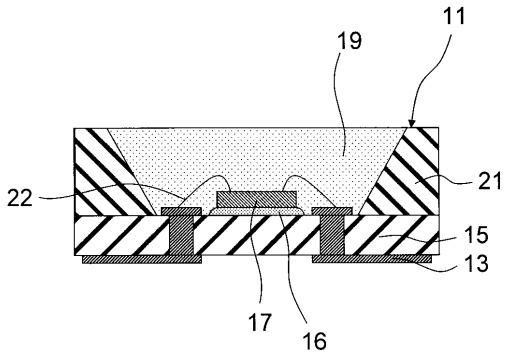
３３・・・コア部

３５・・・シェル部

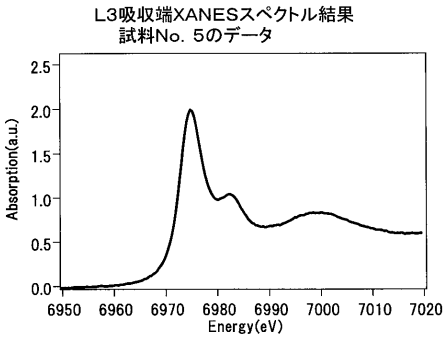
【図１】



【図３】

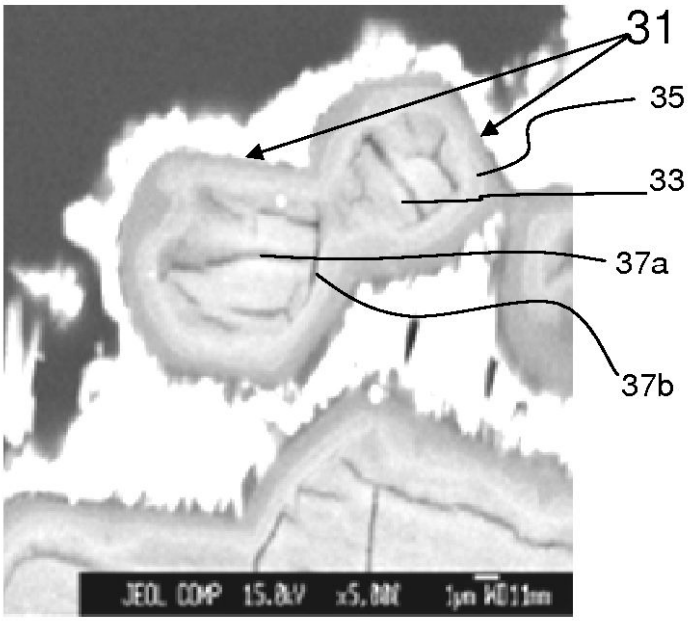


【図４】

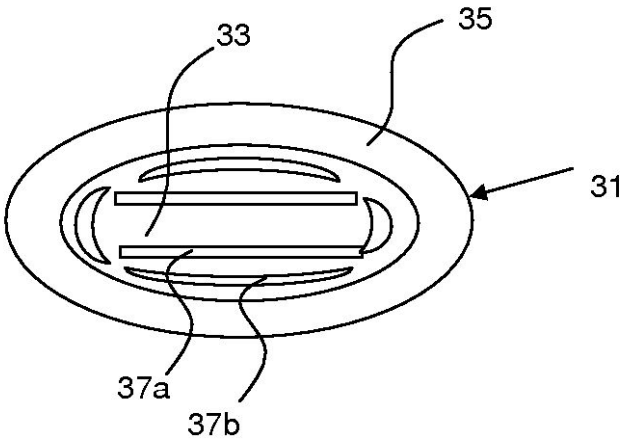


【図２】

(a)


31
35
33
37a
37b
JEOL COMP 15.0kV x5,000 1μm WD11mm

(b)


33
35
31
37a
37b