

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4221950号
(P4221950)

(45) 発行日 平成21年2月12日(2009.2.12)

(24) 登録日 平成20年11月28日(2008.11.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/59 (2006.01)
H O 1 L 33/00 (2006.01)C O 9 K 11/59 C Q H
H O 1 L 33/00 N

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2002-148555 (P2002-148555)	(73) 特許権者	000226057
(22) 出願日	平成14年5月23日(2002.5.23)		日亜化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2003-336050 (P2003-336050A)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(43) 公開日	平成15年11月28日(2003.11.28)	(72) 発明者	玉置 寛人
審査請求日	平成16年10月28日(2004.10.28)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
前置審査			日亜化学工業株式会社内
		(72) 発明者	亀島 正敏
			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
		(72) 発明者	高島 優
			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	藤原 浩子
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、
前記蛍光体は、Mnが添加された $(Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu$ 系シリコンナイトライドであり、原料のMn濃度は、対応する (Sr, Ca) 1モルに対して0.005~0.1モルであることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、
前記蛍光体は、Mnが添加された $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 系シリコンナイトライドであり、原料のMn濃度は、対応するSr1モルに対して0.005~0.05モルであることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】

第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、
前記蛍光体は、Mnが添加された $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 系シリコンナイトライドであり、原料のMn濃度は、対応するCa1モルに対して0.0025~0.015モルであることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】

前記シリコンナイトライドは、その組成中にOが含有されていることを特徴とする請求項1乃至3の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項5】

前記Oの含有量は、全組成量に対して3重量%以下であることを特徴とする請求項4に記載の蛍光体。

【請求項6】

前記シリコンナイトライドは、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていることを特徴とする請求項1乃至3の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項7】

前記 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu系シリコンナイトライドは、SrとCaとのモル比が、 $\text{Sr} : \text{Ca} = 1 \sim 9 : 9 \sim 1$ であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項8】

前記 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu系シリコンナイトライドは、SrとCaとのモル比が、 $\text{Sr} : \text{Ca} = 1 : 1$ であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項9】

前記蛍光体のEu濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.003~0.5モルであることを特徴とする請求項1乃至3の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項10】

前記蛍光体のEu濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.005~0.1モルであることを特徴とする請求項1乃至3の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項11】

前記蛍光体は、請求項1乃至3に記載の蛍光体のうちの少なくとも2以上の組合せからなることを特徴とする蛍光体。

【請求項12】

前記蛍光体は、平均粒径が3 μm 以上であることを特徴とする請求項1乃至3の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項13】

第1の発光スペクトルを持った光を発光する発光素子と、
前記第1の発光スペクトルの光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体と、を有する発光装置であって、
前記蛍光体は、請求項1乃至12の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項14】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれか1以上を含有していることを特徴とする請求項13に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ、液晶用バックライト、蛍光ランプ等の照明に使用される発光装置、特に発光装置に使用される蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、発光素子ランプに用いられる発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特

10

20

30

40

50

性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、発光装置は、各種の光源として利用されている。

【0003】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

例えば、白色の発光装置の場合、発光源の発光素子表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該発光素子は、InGa_N系材料を使った青色発光素子である。また、コーティング層には、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

白色の発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくい。ため、やや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が、強く求められている。また、発光素子は、電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目にやさしいため、電球色に近い白色の発光装置が、強く求められている。

【0005】

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、380～780nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。それを表すものの一つの指標として、視感度特性がある。視感度特性は、山型になっており、550nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580nm～680nm付近と、550nm付近とに、同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が、暗く感じるによるものである。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるためには、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

【0006】

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、実用化するまでに至っていない。

【0007】

従って、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することを目的とする。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することを目的とする。さらに、効率、耐久性の向上を図られた蛍光体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、前記蛍光体は、Mnが添加された(Sr, Ca)₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、長波長側に第2の発光スペクトルを有する光を発する蛍光体を提供することができる。この原理は、例えば460nm近傍の第1の発光スペクトルを有する光を蛍光体に照射すると該蛍光体が第1の発光スペクトルを有する光を吸収して、波長変換を行い、580nm～700nm近傍の長波長側に第2の発光スペクトルを有する光を放出することによる。

製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加した(Sr, Ca)₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドの蛍光体を用いた場合、Mnが添加されていない(Sr, Ca)₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドの蛍光体よりも、発光輝度、量子効率、エ

10

20

30

40

50

エネルギー効率等の発光効率の向上が図られた。これは、Mn若しくはMn化合物が付活剤であるEu²⁺の拡散を促進させ、粒径を大きくし、結晶性の向上が図られたためであると考えられる。また、Eu²⁺を付活剤とする蛍光体において、Mnが増感剤として働き、付活剤Eu²⁺の発光強度の増大を図ったためと考えられる。蛍光増感とは、エネルギー伝達作用を利用して発光強度を高める目的でエネルギードナーとなる増感剤を共付活することをいう。

第1の発光スペクトルを有する光は、360nm～495nmの短波長側にピーク波長を有する発光素子、発光素子ランプ等からの光である。主に440nm～480nm近傍にピーク波長を有する青色発光素子であることが好ましい。一方、第2の発光スペクトルは、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を吸収して、第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する。この第2の発光スペクトルの少なくとも1部は、560nm～700nm近傍にピーク波長を有することが好ましい。本発明に係る蛍光体は、600nm～680nm近傍にピーク波長を有する。

10

上述及び後述するシリコンナイトライドの蛍光体は、その製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加するが、焼成の工程でMnが飛散してしまい、最終生成物であるシリコンナイトライドの蛍光体の組成中に当初添加量よりも微量のMnしか含まれない場合もある。従って、最終生成物であるシリコンナイトライドの蛍光体の組成中には、添加当初の配合量よりも少ない量が組成中に含まれるにすぎない。

本発明は、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、前記蛍光体は、Mnが添加されたSr₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体に関する。製造工程においてSr₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドにMnを添加することにより、Mnが添加されていないときよりも、発光効率の向上を図ることができる。MnがSr₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドに及ぼす効果は上述と同様で、Mnが付活剤であるEu²⁺の拡散を促進させ、粒径を大きくし、結晶性の向上が図られたためであると考えられる。Eu²⁺を付活剤とする蛍光体において、Mnが増感剤として働き、付活剤Eu²⁺の発光強度の増大を図ったためと考えられる。本発明に係るSr₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドの蛍光体は、上述の(Sr,Ca)₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドの蛍光体と異なる組成及び発光スペクトルを有し、610nm～630nm近傍にピーク波長を有する。

20

30

【0009】

本発明は、第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体であって、前記蛍光体は、Mnが添加されたCa₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体に関する。Mnを添加したときの効果は上述と同様である。ただし、Mnが添加されたCa₂Si₅N₈:Eu系シリコンナイトライドは、600nm～620nm近傍にピーク波長を有する。

【0010】

上述のシリコンナイトライドの蛍光体に添加するMnは、通常、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnOOH等の酸化物、若しくは酸化水酸化物で加えられるが、これに限定されるものではなく、Mnメタル、Mn窒化物、イミド、アミド、若しくはその他の無機塩類でも良く、また、予め他の原料に含まれている状態でも良い。前記シリコンナイトライドは、その組成中にOが含有されている。Oは、原料となる各種Mn酸化物から導入されるか、本発明のMnによるEu拡散、粒成長、結晶性向上の効果を促進すると考えられる。すなわち、Mn添加の効果は、Mn化合物をメタル、窒化物、酸化物と変えても同様の効果が得られ、むしろ酸化物を用いた場合の効果が大きい。結果としてシリコンナイトライドの組成中に微量のOが含有されたものが製造される。従って、基本構成元素は、Sr-Ca-Si-O-N:Eu、Sr-Si-O-N:Eu、Ca-Si-O-N:Euになる。これにより、Mn化合物に酸素を含有していないものを用いる場合でも、Eu₂O₃等のその他原料、雰囲気等によりOが導入され、Oが含有している化合物を使わなく

40

50

ても上記課題を解決できる。

【0011】

前記Oの含有量は、全組成量に対して3重量%以下であることが好ましい。これにより発光効率の向上を図ることができるからである。

【0012】

前記シリコンナイトライドは、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていることが好ましい。前記シリコンナイトライドにMn、Mg、B等の成分構成元素を少なくとも含有することにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。この理由は定かではないが、上記基本構成元素にMn、B等の成分構成元素を含有させることにより粉体の粒径が均一かつ大きくなり、結晶性が著しく良くなるためであると考えられる。結晶性を良くすることにより、第1の発光スペクトルを高効率に波長変換し、発光効率の良好な第2の発光スペクトルを有する蛍光体にすることができる。また、蛍光体の残光特性を任意に調整することができる。ディスプレイ、PDP等のように表示が連続して繰り返し行われるような表示装置では、残光特性が問題となる。そのため、蛍光体の基本構成元素に、B、Mg、Cr、Ni、Alなどを微量に含有させることにより、残光を抑えることができる。これにより、ディスプレイ等の表示装置に本発明に係る蛍光体を使用することができる。また、Mn、B等の添加剤は、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 や、 H_3BO_3 のような酸化物を加えても、発光特性を低下させることなく、前述したようにOもまた、拡散過程において、重要な役割を示すと考えられる。このように、前記シリコンナイトライドにMn、Mg、B等の成分構成元素を含有することにより、蛍光体の粒径、結晶性、エネルギー伝達経路が変わり、吸収、反射、散乱が変化し、発光及び光の取り出し、残光などの発光装置における発光特性に大きく影響を及ぼすからである。

【0013】

$(Sr, Ca)_2Si_5N_8$: Eu系シリコンナイトライドは、SrとCaとのモル比が、 $Sr : Ca = 1 \sim 9 : 9 \sim 1$ であることが好ましい。特に、 $(Sr, Ca)_2Si_5N_8$: Eu系シリコンナイトライドは、SrとCaとのモル比が、 $Sr : Ca = 1 : 1$ であることが好ましい。SrとCaとのモル比を変えることにより、第2の発光スペクトルを短波長側若しくは長波長側にシフトすることができる。後述する表1において、 $Sr : Ca = 9 : 1$ 、 $Sr : Ca = 1 : 9$ の組成を有する蛍光体では、ピーク波長が624nm、609nmであるのに対し、 $Sr : Ca = 7 : 3$ 、 $Sr : Ca = 6 : 4$ 及び $Sr : Ca = 3 : 7$ 、 $Sr : Ca = 4 : 6$ と徐々にSrとCaのモル比を変えていくと、ピーク波長が639nm、643nm及び636nm、642nmと長波長側にピーク波長をシフトすることができる。このように、より長波長側にピーク波長を有する蛍光体を製造することができる。さらに、SrとCaのモル比を変えていくと、 $Sr : Ca = 1 : 1$ の時に、ピーク波長が644nmと最も長波長側にピーク波長を有する蛍光体を製造することができる。また、SrとCaとのモル比を変えることにより、発光輝度の向上を図ることができる。表1では、 $Sr : Ca = 9 : 1$ のときの発光特性を100%とする。Srに対してCaのモル量を増やしていくと、 $Sr : Ca = 1 : 9$ のとき170.3%と70.3%もの発光輝度の向上が図られている。また、SrとCaとのモル比を変えることにより、量子効率の向上を図ることができる。表1では、 $Sr : Ca = 9 : 1$ のとき100%であった量子効率が、 $Sr : Ca = 5 : 5$ のとき167.7%と量子効率の向上が図られている。このようにSrとCaとのモル比を変えることにより、発光効率の向上を図ることができる。

【0014】

前記蛍光体のEu濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.003~0.5モルであることが好ましい。特に、前記蛍光体のEu濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.005~0.1モルであることが好ましい。Eu濃度を変えることによりピーク波長を長波長側にシフトすることができる。また、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。後述す

10

20

30

40

50

る表2乃至4では、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドにおけるEuの配合量を変えた試験結果を示す。表2では、例えば $\text{Sr}:\text{Ca}=7:3$ において、 (Sr, Ca) 1モルに対してEu濃度が0.005モルであるときピーク波長が624nm、発光輝度が100%、量子効率が100%であるのに対して、Euが0.03モルであるときピーク波長が637nm、発光輝度が139.5%、量子効率が199.2%と、発光効率が極めて良好になっている。

【0015】

前記蛍光体のMn濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.001~0.3モルであることが好ましい。特に、前記蛍光体のMn濃度は、対応する (Sr, Ca) 、Sr、Caのいずれか1モルに対して0.0025~0.03モルであることが好ましい。原料中若しくは製造工程中、シリコンナイトライドの蛍光体にMnを添加することにより、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。後述する表5乃至9では、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドにおけるMn濃度を変えた試験結果を示す。表5乃至9では、例えばMnが無添加のシリコンナイトライドの蛍光体を基準として、発光輝度が100%、量子効率が100%とすると、Ca1モルに対してMn濃度を0.015モルにしたシリコンナイトライドの蛍光体は、発光輝度が115.3%、量子効率が117.4%である。このように、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。

【0016】

前記蛍光体は、請求項1乃至3に記載の蛍光体のうちの少なくとも2以上の組合せからなる蛍光体を用いていることが好ましい。例えば、請求項1及び2の蛍光体とは、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体と $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体とを混合した蛍光体という。例えば $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体では、650nm近傍に発光スペクトルを有するのに対し、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体は、620nm近傍に発光スペクトルを有する。これを所望量混合することにより620nm~650nmの波長範囲の所望の位置にピーク波長を有する蛍光体を製造することができるからである。ここで上記組合せに限られず、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体と $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体とを混合した蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体と $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体とを混合した蛍光体も製造することができる。これらの組合せでも、600nm~680nmの波長範囲の所望の位置にピーク波長を有する蛍光体を製造することができる。

前記蛍光体は、平均粒径が3μm以上であることを特徴とする蛍光体であることが好ましい。Mnが添加されていない $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 系シリコンナイトライドの蛍光体は、平均粒径が1μm~2μm程度であるが、Mnを添加する上記シリコンナイトライドは、平均粒径が3μm以上である。この粒径の違いにより、粒径が大きいと発光輝度が向上し、光取り出し効率が上昇するなどの利点がある。

前記蛍光体は、Mnの残留量が5000ppm以下であることが好ましい。前記蛍光体に、Mnを添加することにより上記効果が得られるからである。但し、Mnは焼成時等に飛散してしまうため、原料中に添加するMn量と、製造後の組成中におけるMn量は、異なる。

【0017】

本発明は、第1の発光スペクトルを持った光を発光する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体と、を有する発光装置であって、前記蛍光体は、請求項1乃至15の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置に関する。例えば、440nm~480nm近傍の第1の発光スペクトルを有する光

を発する青色発光素子を使用し、該第1の発光スペクトルからの光を吸収して、波長変換し600nm～660nmの第2の発光スペクトルを有する光を発する本発明に係る蛍光体を用いることにより、青色発光素子から発光する青色光と、蛍光体により波長変換された黄赤色光とが混合し、やや赤みを帯びた暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。

【0018】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体を含むことが好ましい。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ がある。本発明に係る蛍光体とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等とを前記青色発光素子と組み合わせることにより、所望の白色に発光する発光装置を提供することができる。青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組合せから構成される発光装置は、やや青白い白色を示し、暖色系の色味が不足していたため、本発明に係る蛍光体を含むことにより、暖色系の色味を補うことができ、また蛍光体の配合量を適宜変えることにより種々の色味の白色発光装置を提供することができる。

【0019】

以上のように、本発明に係る発光装置は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができるという技術的意義を有する。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0021】

本発明に係る発光装置は、第1の発光スペクトルを有する光を発する発光素子と、前記第1の発光スペクトルを有する光の少なくとも一部を吸収して、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する光を発光する蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。

【0022】

発光装置は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体層2とから構成される発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

【0023】

サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層(図示しない)が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nm近傍の発光スペクトルを有する。

この発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンド(接着)する。ダイボンド後、リードフレーム13をワ

10

20

30

40

50

ワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極 3 をカップの設けられたリードフレーム 13 a に金線でワイヤーボンンドし、正電極 3 をもう一方のリードフレーム 13 b にワイヤーボンンドする。

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム 13 のカップ内に蛍光体 11 及びコーティング部材 12 を注入する。蛍光体 11 とコーティング部材 12 とは、予め所望の割合に均一に混合しておく。

蛍光体 11 注入後、予めモールド部材 15 が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム 13 を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図 1 に示すような砲弾型の発光装置とする。

【0024】

10

以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0025】

(蛍光体)

本発明に係る蛍光体は、Mn が添加された $Sr - Ca - Si - N : Eu$ 、 $Ca - Si - N : Eu$ 、 $Sr - Si - N : Eu$ 、 $Sr - Ca - Si - O - N : Eu$ 、 $Ca - Si - O - N : Eu$ 、 $Sr - Si - O - N : Eu$ 系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $L_x Si_y N_{(2/3x + 4/3y)} : Eu$ 若しくは $L_x Si_y O_z N_{(2/3x + 4/3y - 2/3z)} : Eu$ (L は、 Sr 、 Ca 、 Sr と Ca のいずれか。) で表される。一般式中、 x 及び y は、 $x = 2$ 、 $y = 5$ 又は、 $x = 1$ 、 $y = 7$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、Mn が添加された $(Sr_x Ca_{1-x})_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Ca_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $Sr_x Ca_{1-x} Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Sr Si_7 N_{10} : Eu$ 、 $Ca Si_7 N_{10} : Eu$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

20

L は、 Sr 、 Ca 、 Sr と Ca のいずれかである。 Sr と Ca は、所望により配合比を変えることができる。

蛍光体の組成に Si を用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

30

【0026】

発光中心に希土類元素であるユウロピウム Eu を用いる。ユウロピウムは、主に 2 価と 3 価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を付活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3 価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、O の関与が大きく、良好な蛍光体を得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 から O を、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mn を添加した場合は、その限りではない。

【0027】

添加物である Mn は、 Eu^{2+} の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mn は、原料中に含有させるか、又は、製造工程中に Mn 単体若しくは Mn 化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mn は、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mn が飛散したためであると思われる。

40

蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O 及び Ni からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Al、Mg、Cr 及び Ni は、残光を抑えることができるという作用を有している。通常、B、Mg、Cr 等の添加物が添加されていない蛍光体の方が、添加物が添加されている蛍光体よりも残光を 1/10 に要する時間を 1/2

50

から 1 / 4 程度まで短縮することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る蛍光体 1 1 は、発光素子 1 0 によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。この蛍光体 1 1 を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子 1 0 により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。

【 0 0 2 9 】

特に蛍光体 1 1 には、本発明に係る蛍光体の他に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子 1 0 により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子 1 0 により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性を有するコーティング部材と一緒に混合した蛍光体 1 1 と、発光素子 1 0 により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数 R_a が 7 5 乃至 9 5 であり色温度が 2 0 0 0 乃至 8 0 0 0 K である。特に好ましいのは、平均演色評価数 R_a 及び色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度及び平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質及び蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特殊演色評価数 R_9 の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数 R_9 がほぼ 0 に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R_9 を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数 R_9 を 6 0 乃至 7 0 まで高めることができる。

【 0 0 3 0 】

(蛍光体の製造方法)

次に、図 2 を用いて、本発明に係る蛍光体 $((Sr_x Ca_{1-x})_2 Si_5 N_8 : Eu)$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、Mn、O が含有されている。

【 0 0 3 1 】

原料の Sr、Ca を粉砕する (P 1)。原料の Sr、Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料 Sr、Ca には、B、Al、Cu、Mg、Mn、 $Al_2 O_3$ などを含むものでもよい。原料の Sr、Ca は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。粉砕により得られた Sr、Ca は、平均粒径が約 0 . 1 μm から 1 5 μm であることが好ましいが、この範囲に限定されない。Sr、Ca の純度は、2 N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属 Ca、金属 Sr、金属 Eu のうち少なくとも 1 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉砕後、原料として用いることもできる。

【 0 0 3 2 】

原料の Si を粉砕する (P 2)。原料の Si は、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $Si_3 N_4$ 、 $Si (NH_2)_2$ 、 $Mg_2 Si$ などである。原料の Si の純度は、3 N 以上のものが好ましいが、 $Al_2 O_3$ 、Mg、金属ホウ化物 ($Co_3 B$ 、 $Ni_3 B$ 、 $Cr B$)、酸化マンガン、 $H_3 BO_3$ 、 $B_2 O_3$ 、 $Cu_2 O$ 、 $Cu O$ などの化合物が含有されていてもよい。Si も、原料の Sr、Ca と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si 化合物の平均粒径は、約 0 . 1 μm から 1 5 μm で

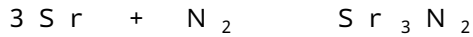
あることが好ましい。

【0033】

次に、原料のSr、Caを、窒素雰囲気中で窒化する(P3)。この反応式を、化1に示す。

【0034】

【化1】



Sr、Caを、窒素雰囲気中、600～900、約5時間、窒化する。Sr、Caは、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

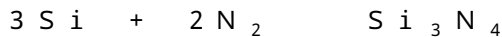
10

【0035】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す。

【0036】

【化2】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

20

【0037】

Sr、Ca若しくはSr-Caの窒化物を粉砕する(P5)。Sr、Ca、Sr-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

同様に、Siの窒化物を粉砕する(P6)。

また、同様に、Euの化合物Eu₂O₃を粉砕する(P7)。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のZは、イミド化合物、アミド化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

30

【0038】

上記原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B等の上記元素を以下の混合工程(P8)において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、H₃BO₃、Cu₂O₃、MgCl₂、MgO・CaO、Al₂O₃、金属ホウ化物(CrB、Mg₃B₂、AlB₂、MnB)、B₂O₃、Cu₂O、CuOなどがある。

【0039】

上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃を混合し、Mnを添加する(P8)。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

40

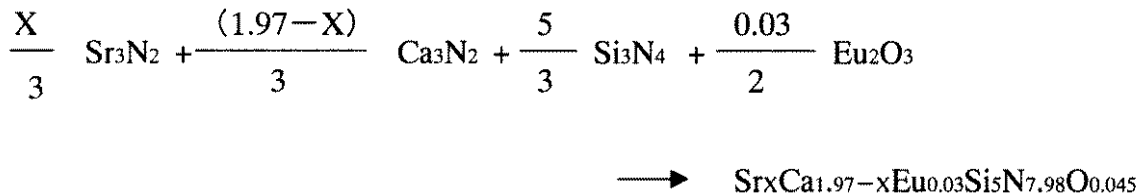
【0040】

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P9)。焼成により、Mnが添加された(Sr_xCa_{1-x})₂Si₅N₈：Euで表される蛍光体を得ることができる(P10)。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。

【0041】

【化3】

50



【 0 0 4 2 】

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

【 0 0 4 3 】

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつぼ、ポートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ（ Al_2O_3 ）材質のるつぼを使用することもできる。

【 0 0 4 4 】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【 0 0 4 5 】

（発光素子）

発光素子10は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープのn型GaN層、Siがドープされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープGaN層、多重量子井戸構造の発光層（GaN障壁層 / InGaN井戸層の量子井戸構造）、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子10も使用できる。

【 0 0 4 6 】

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極3が形成される。

【 0 0 4 7 】

また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層からアンドープGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【 0 0 4 8 】

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドープされたGaNを利用しても良い。

【 0 0 4 9 】

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。

【 0 0 5 0 】

（コーティング部材）

コーティング部材12（光透光性材料）は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられ

10

20

30

40

50

る。また、蛍光体 11 と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

【0051】

(リードフレーム)

リードフレーム 13 は、マウントリード 13a とインナーリード 13b とから構成される。

マウントリード 13a は、発光素子 10 を配置させるものである。マウントリード 13a の上部は、カップ形状になっており、カップ内に発光素子 10 をダイボンドし、該発光素子 10 の外周面を、カップ内を前記蛍光体 11 と前記コーティング部材 12 とで覆っている。カップ内に発光素子 10 を複数配置しマウントリード 13a を発光素子 10 の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ 14 との接続性が求められる。発光素子 10 とマウントリード 13a のカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子 10 などによりマウントリード 13a とダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、Ag エースと、カーボンペースト、金属パンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

インナーリード 13b は、マウントリード 13a 上に配置された発光素子 10 の電極 3 から延びる導電性ワイヤ 14 との電氣的接続を図るものである。インナーリード 13b は、マウントリード 13a との電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード 13a から離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード 13a 上に複数の発光素子 10 を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード 13b は、マウントリード 13a と同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0052】

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ 14 は、発光素子 10 の電極 3 とリードフレーム 13 とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ 14 は、電極 3 とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ 14 の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0053】

(モールド部材)

モールド部材 15 は、発光素子 10、蛍光体 11、コーティング部材 12、リードフレーム 13 及び導電性ワイヤ 14 などを外部から保護するために設けられている。モールド部材 15 は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子 10 からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材 15 は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材 15 の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂、シリカゾル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材 15 には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光物質を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材 12 との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

【0054】

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0055】

なお、温度特性は、25 の発光輝度を 100% とする相対輝度で示す。粒径は、F.S.S.No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

【0056】

【実施例】

<実施例1乃至7>

表1は、本発明に係る蛍光体の実施例1乃至7の化学的特性及び物理的特性を示す。

また、図3乃至5は、実施例4の蛍光体の発光特性を示したものである。図3は、実施例4の蛍光体を $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図4は、実施例4の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図5は、実施例4の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図6は、実施例1乃至7の蛍光体を、 $E_x = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【0057】

【表1】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100°C	200°C
1	9/1	1.746/0.194/5/0.06	0.015	0.03	0.616	0.375	100.0	100.0	624	99.4	92.7
2	7/3	1.358/0.582/5/0.06	0.015	0.03	0.629	0.362	95.3	126.9	639	104.5	100.1
3	6/4	1.164/0.776/5/0.06	0.015	0.03	0.635	0.356	103.4	157.9	643	106.0	99.6
4	5/5	0.97/0.97/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.359	111.2	167.7	644	105.9	97.9
5	4/6	0.776/1.164/5/0.06	0.015	0.03	0.622	0.369	118.1	160.2	642	101.0	93.1
6	3/7	0.582/1.358/5/0.06	0.015	0.03	0.610	0.381	123.7	146.5	636	100.1	93.8
7	1/9	0.194/1.746/5/0.06	0.015	0.03	0.587	0.405	170.3	138.5	609	90.7	51.2

【0058】

実施例1乃至7は、本発明に係るMnを添加した $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体の化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表1における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{(1.94-x)}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_5\text{N}_8$ ($0 \leq x \leq 1.94$)で表される、若しくは微量の酸素を含有するものを使用する。実施例1乃至7において、Eu濃度は0.03である。Eu濃度は、 (Sr, Ca) 1モルに対してのモル比である。また、 (Sr, Ca) 1モルに対してMn濃度は0.015である。実施例1乃至7は、Sr濃度とCa濃度との比を適宜変更した結果である。まず、窒化ストロンチウム、窒化カルシウム、窒化ケイ素、酸化ユウロピウムを、窒素雰囲気中、グローブボックス内で混合する。実施例1において、原料の混合比率（モル比）は、窒化ストロンチウム Sr_3N_2 ：窒化カルシウム Ca_3N_2 ：窒化ケイ素 Si_3N_4 ：酸化ユウロピウム $\text{Eu}_2\text{O}_3 = X : 1.94 - X : 5 : 0.06$ である。Mn濃度は、0.015とした。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。

【0059】

上記化合物を混合し、焼成を行う。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、窒化ホウ素るつばに投入し、室温から約5時間かけて徐々に昇温して、約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。焼成後の $\text{Sr}_x\text{Ca}_{(1.94-x)}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_5\text{N}_8$ ($0 \leq x \leq 1.94$)中には、Mnが数ppm～数十ppm程度残存している。

【0060】

実施例1は、Sr：Caのモル比が、9：1である。実施例1のシリコンナイトライド蛍光体の発光輝度を100%、量子効率は100%とし、この配合割合のときを基準に実施例2乃至7の発光効率を規定する。Srに対するCaの配合割合を増やしていくと、Sr：Caのモル比が、7：3のとき、シリコンナイトライド蛍光体の量子効率は126.9%、ピーク波長は639nmである。このことから量子効率の向上が図られており、特にピーク波長が、より長波長側にシフトしている。さらに、Srに対するCaの配合割合を増やしていくと、Sr：Caのモル比が、5：5つまり1：1のとき、シリコンナイトライド蛍光体の発光輝度は111.2%、量子効率は167.7%、ピーク波長は644nm

10

20

30

40

50

である。この結果から、 $Sr : Ca = 9 : 1$ のときよりも発光輝度、量子効率等の発光効率の向上が図られている。特に、ピーク波長が、より長波長側にシフトしているため、赤味を帯びた蛍光体を製造することができる。また、温度特性も極めて良好である。さらに Sr に対する Ca の配合割合を増やしていくと、ピーク波長が短波長側にシフトする。この場合でも発光輝度、量子効率は低下しておらず、良好な発光特性を得ることができる。特に、 Sr は、 Ca に比べて高価であるため、 Ca の配合割合を増やすことにより製造コストの低減を図ることができる。

【0061】

上記実施例 1 乃至 7 の蛍光体と、後述する Mn を添加した $Sr - Si - N : Eu, Mn$ を添加した $Ca - Si - N : Eu$ 、又は、 Mn を添加した $Sr - Ca - Si - O - N : Eu$ 、 Mn を添加した $Sr - Si - O - N : Eu$ 、 Mn を添加した $Ca - Si - O - N : Eu$ を適宜組み合わせることにより、所望のピーク波長を有する蛍光体を製造することができる。これらは、ほぼ同様な組成を有するため、互いに緩衝しあうことがないため、良好な発光特性を有するものである。

実施例に係る蛍光体は、窒化ホウ素材質のるつぼを用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。この焼成条件下では、炉及びるつぼが浸食されることはないため、焼成品に不純物が混入することはない。窒化ホウ素材質のるつぼを使用することができるが、モリブデンるつぼを使用することはあまり好ましいとはいえない。モリブデンるつぼを使用した場合、るつぼが浸食されモリブデンが蛍光体中に含有し、発光特性の低下を引き起こすことが考えられる。

このように、発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

また、温度特性は、発光素子の表面に該蛍光体を設けたとき、蛍光体の組成が変化せずに、高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。

<実施例 8 乃至 11>

表 2 は、本発明に係る蛍光体の実施例 8 乃至 11 の化学的特性及び物理的特性を示す。図 7 は、実施例 8、9、11、12、13、15、21、22、24 の蛍光体を、 $\lambda_{ex} = 460\text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【0062】

【表 2】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃
8	7/3	1.393/0.597/5/0.01	0.015	0.005	0.605	0.384	100.0	100.0	624	105.1	103.4
9	7/3	1.379/0.591/5/0.03	0.015	0.015	0.619	0.370	135.0	162.0	631	104.1	104
10	7/3	1.358/0.582/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.360	139.5	199.2	637	106	103.7
11	7/3	1.316/0.564/5/0.12	0.015	0.06	0.640	0.349	124.5	219.1	646	108.5	103.1

【0063】

実施例 8 乃至 11 は、本発明に係る Mn を添加した $(Sr, Ca)_2Si_5N_8 : Eu$ で表される蛍光体の Eu 濃度を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。この蛍光体は、 Mn が添加された一般式 $Sr_xCa_{(2-T-x)}Eu_TSi_5N_8$ ($0 < x < 2$) で表される、若しくは、微量の酸素を含有するものを使用する。 Sr と Ca との原料の配合割合は、 $Sr : Ca = x : 2 - T - x = 7 : 3$ である。 Eu の配合割合は、 $T = 0.01, 0.03, 0.06$ 及び 0.12 のものを使用する。この場合の Eu 濃度は、 $0.005, 0.015, 0.03, 0.06$ である。 Eu 濃度は、 (Sr, Ca) 1 モルに対してのモル比である。また、 (Sr, Ca) 1 モルに対して Mn 濃度は 0.015 である。実施例 8 乃至 11 は、実施例 1 乃至 7 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、 $Mg, Sr, Ca, Ba, Zn,$

B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例8の蛍光体を基準に発光効率を示す。Eu濃度が0.03の実施例10とき、最も発光輝度の向上が見られた。Eu濃度が少ないと十分に発光が行われず、また、Eu濃度が多すぎると濃度消光、若しくは Sr_2N_3 、 Ca_2N_3 と反応し、目的となる基本構成元素と異なる組成のものを造るため、発光効率の低下が生じている。実施例11では、量子効率が最も良好である。一方、Eu濃度を増加させるにつれてピーク波長が長波長側にシフトしている。この原理は定かではないが、Eu濃度増加に伴い、Mnが Sr_2N_3 と Ca_2N_3 との拡散を促進することにより、SrとCaとの混晶がさらに促進され、ピーク波長が長波長側にシフトされたものと考えられる。温度特性は、実施例8乃至11のいずれも極めて良好である。

10

【0064】

<実施例12乃至20>

表3は、本発明に係る蛍光体の実施例12乃至20の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0065】

【表3】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃
12	5/5	0.99/0.99/5/0.01	0.015	0.005	0.611	0.378	100.0	100.0	628	104.2	98.6
13	5/5	0.985/0.985/5/0.03	0.015	0.015	0.623	0.367	127.7	148.5	637	105.1	99.6
14	5/5	0.97/0.97/5/0.06	0.015	0.03	0.631	0.359	132.3	178.1	644	105.9	97.9
15	5/5	0.94/0.94/5/0.12	0.015	0.06	0.644	0.345	111.8	195.8	656	99	81
16	5/5	0.94/0.94/5/0.12	0.015	0.06	0.636	0.353	30.3	47.1	658	100.1	92.3
17	5/5	0.9/0.9/5/0.2	0.015	0.1	0.648	0.342	80.5	156.2	663	108.3	83.9
18	5/5	0.85/0.85/5/0.3	0.015	0.15	0.653	0.337	83.6	185.4	667	111.8	78.2
19	5/5	0.8/0.8/5/0.4	0.015	0.2	0.655	0.335	74.4	179.2	668	112	70.3
20	5/5	0.7/0.7/5/0.6	0.015	0.3	0.657	0.333	58.5	152.2	670	111.3	56.7

20

【0066】

実施例12乃至20は、本発明に係るMnを添加した $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ で表される蛍光体のEu濃度を变化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Eu}_T\text{Si}_5\text{N}_8$ ($0 < x < 2$) で表される、若しくは、微量の酸素を含有するものを使用する。SrとCaとの原料の配合割合は、 $\text{Sr} : \text{Ca} = x : 2 - x = 5 : 5$ である。実施例12乃至15におけるEuの配合割合は、 $T = 0.01, 0.03, 0.06, 0.12$ のものを使用する。この場合のEu濃度は、0.005、0.015、0.03、0.06である。Eu濃度は、 (Sr, Ca) 1モルに対してのモル比である。実施例16乃至20は、実施例12乃至15と異なり市販の原料を使用した。実施例16乃至20におけるEuの配合割合は、 $T = 0.12, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6$ のものを使用する。この場合のEu濃度は、0.06、0.1、0.15、0.2、0.3である。実施例12乃至20におけるMn濃度は、 (Sr, Ca) 1モルに対して0.015である。実施例12乃至20は、実施例1乃至7と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例12の蛍光体を基準に発光効率を示す。Eu濃度が0.03の実施例14とき、最も発光輝度の向上が見られた。Eu濃度が少ないと十分に発光が行われず、また、Eu濃度が多すぎると濃度消光、若しくは Sr_2N_3 、 Ca_2N_3 と反応し、目的となる基本構成元素と異なる組成のものを造るため、発光効率の低下が生じている。実施例15では、量子効率が最も良好である。実施例16乃至20は、発光輝度の低下を生じているが、これは、市販の原料を使用したため、該原料中に不純物が含まれており発光特性の低下を生じたものと考えられる。実施例12乃至16において、実施例16乃至20において、Eu濃度を増加させるにつれてピーク波長が長波長側にシフトしている。この原理は定か

30

40

50

ではないが、Eu濃度増加に伴い、Mnが Sr_2N_3 と Ca_2N_3 との拡散を促進することにより、SrとCaとの混晶がさらに促進され、ピーク波長が長波長側にシフトされたものと考えられる。温度特性は、実施例12乃至20のいずれも極めて良好である。

【0067】

<実施例21乃至24>

表4は、本発明に係る蛍光体の実施例21乃至24の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0068】

【表4】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100°C	200°C
21	3/7	0.597/1.393/5/0.01	0.015	0.005	0.597	0.392	100.0	100.0	621	101.5	89.6
22	3/7	0.591/1.379/5/0.03	0.015	0.015	0.598	0.392	110.3	113.5	626	98.2	77.5
23	3/7	0.582/1.358/5/0.06	0.015	0.03	0.610	0.381	141.4	175.8	636	100.1	93.8
24	3/7	0.564/1.368/5/0.12	0.015	0.06	0.604	0.387	95.6	113.0	635	91.6	55.2

【0069】

実施例21乃至24は、本発明に係るMnを添加した $(Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu$ で表される蛍光体のEu濃度を变化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $Sr_xCa_{(2-T-x)}Eu_TSi_5N_8$ ($0 < x < 2$) で表される、若しくは、微量の酸素を含有するものを使用する。SrとCaとの原料の配合割合は、 $Sr:Ca = x:2-T-x = 3:7$ である。実施例12乃至15におけるEuの配合割合は、 $T = 0.01, 0.03, 0.06, 0.12$ のものを使用する。この場合のEu濃度は、 $0.005, 0.015, 0.03, 0.06$ である。Eu濃度は、 $(Sr, Ca) 1$ モルに対してのモル比である。実施例21乃至24におけるMn濃度は、 $(Sr, Ca) 1$ モルに対して 0.015 である。実施例21乃至24は、実施例1乃至7と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例21の蛍光体を基準に発光効率を示す。表1乃至3における実施例と同じように、Eu濃度が 0.03 のとき、実施例21乃至24では実施例23とき、最も発光輝度の向上が見られた。発光輝度の観点からは、Eu濃度が 0.03 のときに、最適の蛍光体を製造することができると思われる。また、実施例23は、発光輝度と共に量子効率が最も良好である。実施例21乃至24において、Eu濃度を増加させるにつれてピーク波長が長波長側にシフトしている。温度特性は、実施例21乃至24のいずれも極めて良好である。

【0070】

<実施例25乃至32>

表5は、本発明に係る蛍光体の実施例25乃至32の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0071】

【表5】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100°C	200°C
25	0/10	1.985/5/0.015	-	0.0075	0.581	0.411	100.0	100.0	609	99.5	78.9
26	0/10	1.985/5/0.015	0.0025	0.0075	0.582	0.410	102.4	103.1	609	96.3	80.3
27	0/10	1.985/5/0.015	0.005	0.0075	0.581	0.410	101.5	102.0	609	99	76.9
28	0/10	1.985/5/0.015	0.0075	0.0075	0.581	0.410	113.6	108.3	609	100.1	76.9
29	0/10	1.985/5/0.015	0.015	0.0075	0.583	0.409	115.3	117.4	609	100.1	76.9
30	0/10	1.985/5/0.015	0.03	0.0075	0.581	0.411	93.2	93.8	609	98.5	73.6
31	0/10	1.985/5/0.015	0.05	0.0075	0.578	0.413	68.7	68.8	609	89.5	55.8
32	0/10	1.985/5/0.015	0.1	0.0075	0.572	0.418	32.2	31.9	609	71.9	30.8

【0072】

実施例 25 乃至 32 は、本発明に係る $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体の Mn 濃度 を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表 5 における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。このようにして造られた蛍光体は、Mn が添加された一般式 $\text{Ca}_{(2-\tau)}\text{Eu}_\tau\text{Si}_5\text{N}_8$ 若しくは、微量の酸素を含有する形で表される。Mn を添加していないものを実施例 25 に示す。実施例 26 乃至 32 の蛍光体は、Mn の添加量を、0.005、0.01、0.015、0.03、0.06、0.1 及び 0.2 のものを使用する。この場合の Mn 濃度は、0.0025、0.005、0.0075、0.015、0.03、0.05 及び 0.1 であり、Mn 濃度は、Ca 1 モルに対してのモル比である。Eu 濃度は、0.0075 と一定である。実施例 25 乃至 32 は、実施例 1 乃至 7 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。実施例 25 の Mn を添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。Mn 濃度が 0.0075 の実施例 28 及び Mn 濃度が 0.015 の実施例 29 のとき、最も発光輝度の向上が見られた。これは、Mn 濃度が少ないと原料の拡散が十分に行われず、粒子の成長があまり行われていない。一方、Mn 濃度が多すぎると、Mn が $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の組成形成、結晶成長を妨げるためと考えられる。実施例 26 乃至 29 では、量子効率が極めて良好である。実施例 25 乃至 31 における温度特性は、Mn の添加量を変化させた場合でも、極めて良好である。ピーク波長は、Mn の添加量を変化させた場合でも一定である。

【0073】

< 実施例 33 乃至 35 >

表 6 は、本発明に係る蛍光体の実施例 33 乃至 35 の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0074】

【表 6】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca 比	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Mn モル アルカリ土類モル +Eu モル=1 モル に対して	Eu モル 1 モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100°C	200°C
33	0/10	1.97/5/0.03	-	0.015	0.586	0.406	100.0	100.0	609	93.8	66
34	0/10	1.97/5/0.03	100ppm	0.015	0.585	0.406	100.5	100.3	610	97	69.7
35	0/10	1.97/5/0.03	500ppm	0.015	0.588	0.403	103.5	103.1	610	96.5	66.2

【0075】

実施例 33 乃至 35 は、本発明に係る $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体の Mn 濃度 を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表 6 における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。Eu 濃度は、0.015 と一定である。このようにして造られた蛍光体は、Mn が添加された一般式 $\text{Ca}_{(2-\tau)}\text{Eu}_\tau\text{Si}_5\text{N}_8$ 若しくは、微量の酸素を含有する形で表される。Mn を添加していないものを実施例 33 に示す。実施例 33 乃至 35 の蛍光体における Mn 濃度は、100 ppm 及び 500 ppm のものを使用する。実施例 33 乃至 35 は、実施例 1 乃至 7 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。まず、窒化カルシウム、窒化ケイ素、酸化ユウロピウムを、窒素雰囲気中、グローブボックス内で混合する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。実施例 33 の Mn を添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。Mn 濃度が 100 ppm 及び 500 ppm のいずれも、発光輝度及び量子効率の向上が見られた。また、温度特性の向上も図られている。このように Mn の添加量が少量であっても、発光輝度、量子効率、温度特性などの発光特性の向上を図ることができる。

【0076】

< 実施例 36 及び 37 >

表 7 は、本発明に係る蛍光体の実施例 36 及び 37 の化学的特性及び物理的特性を示す。

図 8 は、(a) は実施例 3 6、(b) は実施例 3 7 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【 0 0 7 7 】

【 表 7 】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃
36	0/10	1.96/5/0.04	-	0.02	0.589	0.403	100.0	100.0	609	95.9	65.5
37	0/10	1.96/5/0.04	0.02	0.02	0.592	0.401	109.5	111.8	609	92.3	56.1

10

【 0 0 7 8 】

実施例 3 6 及び 3 7 は、本発明に係る $\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体の Mn 濃度を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表 7 における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。このようにして造られた蛍光体は、Mn が添加された一般式 $\text{Ca}_{(2-T)}\text{Eu}_T\text{Si}_5\text{N}_8$ 若しくは、微量の酸素を含有する形で表される。Mn を添加していないものを実施例 3 6 に示す。実施例 3 7 の蛍光体は、Mn の添加量を、0.04 モルのものを使用する。この場合の Mn 濃度は、0.02 であり、Mn 濃度は、Ca 1 モル に対してのモル比である。Eu 濃度は、0.02 と一定である。実施例 3 6 及び 3 7 は、実施例 1 乃至 7 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。実施例 3 6 の Mn を添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。Mn 濃度が 0.02 の実施例 3 7 のとき、発光輝度、量子効率の向上が見られた。この理由は上記と同様であると考えられる。実施例 3 6 及び 3 7 の平均粒径を測定すると、実施例 3 6 の平均粒径は、 $2.9\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対し、実施例 3 7 の平均粒径は、 $6.4\text{ }\mu\text{m}$ である。この平均粒径の差により、発光輝度に差が生じていると思われる。図 8 では、Mn を添加していない蛍光体と、Mn を添加した蛍光体の粒径を撮影した写真を示す。Mn を添加していない実施例 3 6 の蛍光体の平均粒径は、 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対し、Mn を添加した実施例 3 7 の蛍光体の平均粒径は、 $6.4\text{ }\mu\text{m}$ である。このように Mn を添加した蛍光体は、Mn を添加していない蛍光体と比較して粒径が比較的大きい。この粒径の違いが、発光輝度を高めていると考えられる。

20

30

【 0 0 7 9 】

< 実施例 3 8 乃至 4 2 >

表 8 は、本発明に係る蛍光体の実施例 3 8 乃至 4 2 の化学的特性及び物理的特性を示す。

【 0 0 8 0 】

【 表 8 】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃
38	10/0	1.94/5/0.06	-	0.03	0.614	0.377	100.0	100.0	620	101.7	90.6
39	10/0	1.94/5/0.06	0.005	0.03	0.616	0.375	102.6	106.0	621	101.5	83.8
40	10/0	1.94/5/0.06	0.015	0.03	0.616	0.375	111.8	116.4	621	102	85.4
41	10/0	1.94/5/0.06	0.05	0.03	0.618	0.373	105.6	114.9	626	102.7	86.8
42	10/0	1.94/5/0.06	0.1	0.03	0.618	0.373	86.2	99.8	627	90.9	75.1

40

【 0 0 8 1 】

実施例 3 8 乃至 4 2 は、本発明に係る $\text{Sr}_{2-x}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ で表される蛍光体の Mn 濃度を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表 8 における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。このようにして造られた蛍光体は、Mn が添加された一般式 $\text{Sr}_{(2-T)}\text{Eu}_T\text{Si}_5\text{N}_8$ 若しくは、微量の酸素を含有する形で表される。Mn を添加していないものを実施例 3 8 に示す。実施例 3 9 乃至 4 2 の蛍光体

50

は、Mnの添加量を、0.01、0.03、0.1及び0.2のものを使用する。この場合のMn濃度は、0.005、0.015、0.05及び0.1であり、Mn濃度は、Sr 1モルに対してのモル比である。Eu濃度は、0.03と一定である。実施例38乃至42は、実施例1乃至7と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例38のMnを添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。実施例39乃至41のとき発光輝度の向上が見られ、特にMn濃度が0.015の実施例40のとき、最も発光輝度の向上が見られた。また実施例39乃至41は、量子効率が極めて良好である。さらに、実施例39乃至42における温度特性は、Mnの添加量を変化させた場合でも、極めて良好である。ピーク波長は、Mnの添加量を増やしていくと長波長側にシフトしている。この理由は定かではないが、Mnが原料、特にEuの拡散を促進しているためと考えられる。

【0082】

<実施例43乃至51>

表9は、本発明に係る蛍光体の実施例43乃至51の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0083】

【表9】

	原料				発光特性					温度特性	
	Sr/Ca比	原料混合比 (Sr/Ca/Si/Eu)	Mnモル アルカリ土類モル +Euモル=1モル に対して	Euモル 1モル - アルカリ土類モル	色調 x	色調 y	輝度 (%)	量子効率 (%)	ピーク波長 (nm)	100℃	200℃
43	5/5	0.98/0.98/5/0.04	-	0.02	0.624	0.366	100.0	100.0	638	101.7	92.5
44	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.005	0.02	0.628	0.362	132.9	141.4	641	105.5	97.3
45	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.015	0.02	0.628	0.362	144.5	151.5	641	101.8	85.4
46	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.05	0.02	0.627	0.363	149.7	155.5	642	104.8	95.3
47	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.1	0.02	0.623	0.367	128.9	129.6	641	105	95.3
48	5/5	0.98/0.98/5/0.04	-	0.02	0.637	0.353	100.0	100.0	644	102.8	88.1
49	5/5	0.98/0.98/5/0.04	0.02	0.02	0.638	0.353	105.1	105.7	644	101.1	86.5
50	7/3	1.386/0.594/5/0.02	-	0.01	0.620	0.371	100.0	100.0	627	102.1	93.4
51	7/3	1.386/0.594/5/0.02	0.01	0.01	0.622	0.370	105.8	105.1	628	102	94.2

【0084】

実施例43乃至51は、本発明に係る $(Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu$ で表される蛍光体のMn濃度を変化させたときの化学的特性や物理的特性を調べた結果である。表9における原料混合比は、原料をモル比で表したものである。このようにして造られた実施例43乃至51の蛍光体は、一般式 $Sr_xCa_{(2-x-T)}Eu_TSi_5N_8$ 若しくは、微量の酸素を含有する形で表される。実施例43乃至51は、実施例1乃至7と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例43乃至47におけるSrとCaのモル比は、 $Sr:Ca=5:5$ である。Mnを添加していないものを実施例43に示す。実施例44乃至47の蛍光体は、Mnの添加量を、0.01、0.03、0.1及び0.2のものを使用する。この場合のMn濃度は、0.005、0.015、0.05及び0.1であり、Mn濃度は、 (Sr, Ca) のモル濃度に対してのモル比である。Eu濃度は、0.02と一定である。実施例43のMnを添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。Mn濃度は、0.005、0.015、0.05及び0.1の実施例44乃至47においては、いずれも発光輝度の向上が見られた。また、量子効率の向上も図られている。さらに、温度特性も極めて良好である。このように $(Sr, Ca)_2Si_5N_8:Eu$ で表される蛍光体にMnを添加することにより、発光特性の向上を図ることができる。実施例48及び49は、市販の原料を用いて本発明に係る蛍光体の製造を行った。実施例48及び49におけるSrとCaのモル比は、 $Sr:Ca=5:5$ である。Mnを添加していないものを実施例48に示す。実施例49の蛍光体は、Mnの添加量を、0.04の

ものを使用する。この場合のMn濃度は、0.02であり、Mn濃度は、 (Sr, Ca) 1モルに対してのモル比である。Eu濃度は、0.02である。実施例48のMnを添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。市販の原料を使用し製造を行った場合でも、Mnを添加することにより、発光特性の向上を図ることができる。実施例50及び51は、市販の原料を用いて本発明に係る蛍光体の製造を行った。実施例50及び51におけるSrとCaのモル比は、 $Sr : Ca = 7 : 3$ である。Mnを添加していないものを実施例50に示す。実施例51の蛍光体は、Mnの添加量を、0.02のものを使用する。この場合のMn濃度は、0.01であり、Mn濃度は、 (Sr, Ca) 1モルに対してのモル比である。Eu濃度は、0.01である。実施例50のMnを添加していない蛍光体を基準に発光効率を示す。Mn濃度が0.01の実施例51は、発光特性の向上を図ることができる。

10

<実施例48及び49>

表10は、本発明に係る実施例48及び49の $(Sr, Ca)_2Si_5N_8 : Eu$ で表される蛍光体の組成分析を行った結果を示す。

【0085】

【表10】

	推定組成	Sr (%)	Ca (%)	Ba (%)	Si (%)	Eu (%)	Mn (ppm)	O (%)	N (%)
48	$Sr_{0.991}Ca_{0.983}Ba_{0.001}Eu_{0.039}Si_{5.000}O_{0.309}N_{7.485}$	22.7	10.3	0.05	36.7	1.56	0	1.29	全量を100%とした残量
49	$Sr_{0.991}Ca_{0.983}Ba_{0.001}Eu_{0.039}Si_{5.000}O_{0.356}N_{7.457}$	22.7	10.3	0.05	36.6	1.54	8	1.49	全量を100%とした残量

20

【0086】

上記分析結果から、上記蛍光体におけるMnの有無を明確にすることができた。また、上記組成中には、Oが1～2%含有されている。

【0087】

<発光装置1>

発光装置1は、赤味成分を付加した白色発光装置に関する。図1は、本発明に係る発光装置1を示す図である。図9は、本発明に係る発光装置1の発光スペクトルを示す図である。図10は、本発明に係る発光装置の演色性評価を示す図である。

【0088】

30

発光装置1は、サファイア基板1上にn型及びp型のGaN層の半導体層2が形成され、該n型及びp型の半導体層2に電極3が設けられ、該電極3は、導電性ワイヤ14によりリードフレーム13と導電接続されている。発光素子10の上部は、蛍光体11及びコーティング部材12で覆われ、リードフレーム13、蛍光体11及びコーティング部材12等の外周をモールド部材15で覆っている。半導体層2は、サファイア基板1上に $n^+GaN : Si$ 、 $n-AlGaInN : Si$ 、 $n-GaN$ 、 $GaInN$ QWs、 $p-GaN : Mg$ 、 $p-AlGaInN : Mg$ 、 $p-GaN : Mg$ の順に積層されている。該 $n^+GaN : Si$ 層の一部はエッチングされてn型電極が形成されている。該 $p-GaN : Mg$ 層上には、p型電極が形成されている。リードフレーム13は、鉄入り銅を用いる。マウントリード13aの上部には、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子10がダイボンドされている。導電性ワイヤ14には、金を用い、電極3と導電性ワイヤ14を導電接続するためのパンプ4には、Niメッキを施す。蛍光体11には、実施例49の蛍光体とYAG系蛍光体とを混合する。コーティング部材12には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体11を所定の割合で混合したものを用いる。モールド部材15は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置1は、モールド部材15の半径2～4mm、高さ約7～10mmの上部が半球の円筒型である。

40

発光装置1に電流を流すと、ほぼ460nmで励起する第1の発光スペクトルを有する青色発光素子10が発光し、この第1の発光スペクトルを、半導体層2を覆う蛍光体11が色調変換を行い、前記第1の発光スペクトルと異なる第2の発光スペクトルを有する。ま

50

た、蛍光体 11 中に含有されている YAG 系蛍光体は、第 1 の発光スペクトルにより、第 3 の発光スペクトルを示す。この第 1、第 2 及び第 3 の発光スペクトルが互いに混色となり赤みを帯びた白色に発光する発光装置 1 を提供することができる。

表 11 は、本発明に係る発光装置 1 及び比較対象となる発光装置 2 の発光特性を示す。図 9、図 10、表 11 は、本発明に係る発光装置 1 及び比較対象となる発光装置 2 の測定結果も併せて示す。

【0089】

【表 11】

1. 蛍光体

	λ_p [nm]	x	y
Y-Gd-Al-O:Ce	562	0.457	0.527
Sr-Ca-Si-N:Eu	650	0.639	0.351

2. 調合比

調合比	コーティング部材	Y-Gd-Al-O:Ce	Sr-Ca-Si-N:Eu
発光装置 2	10	3.6	-
発光装置 1	10	3.8	0.6

3. 測定結果

	If [mA]	Vf [V]	Po [mW]	Y [lm]	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	λ_d [nm]	x	y	Tcp[K]	Ra	ランプ効率 [lm/W]
Blue-LED	20	3.7	14.1	0.66	456.9	19.5	461.2	0.145	0.037	-	-	8.8
発光装置 2	20	3.7	8.58	2.76	456.5	173.8	576.2	0.357	0.361	4599	76.2	37.0
発光装置 1	20	3.7	6.56	1.84	462.4	176.7	575.4	0.355	0.361	4671	87.7	24.9

【0090】

本発明に係る発光装置 1 の蛍光体 11 は、実施例 49 の蛍光体と、コーティング部材 12 と、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光物質 (Y-Gd-Al-O:Ce) とを混合した蛍光体を用いる。本発明に係る発光装置 1 及び 2 は、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ の蛍光体を使用する。

【0091】

$E_x = 460\text{ nm}$ で励起すると Y-Gd-Al-O:Ce の蛍光体のピーク波長が 562 nm である。同様に、実施例 49 の蛍光体のピーク波長は、 650 nm である。

これら蛍光体 11 の重量比は、コーティング部材 : (Y-Gd-Al-O:Ce) の蛍光体 : 実施例 49 の蛍光体 = $10 : 3.8 : 0.6$ である。一方、青色発光素子と Y-Gd-Al-O:Ce の蛍光体との組合せの発光装置 2 の蛍光体は、コーティング部材 : (Y-Gd-Al-O:Ce) の蛍光体 = $10 : 3.6$ の重量比で混合している。

【0092】

本発明に係る発光装置 1 と、青色発光素子及び Y-Gd-Al-O:Ce の蛍光体とを用いた発光装置 2 とを比較する。発光装置 2 と比較して色調はほとんど変化していないが、演色性が改善されている。図 10 から明らかなように、発光装置 2 では、特殊演色評価数 R9 が不足していたが、発光装置 1 では、R9 の改善が行われている。また、他の特殊演色評価数 R8、R10 等もより 100% に近い値に改善されている。ランプ効率は、 24.9 lm/W と高い数値を示している。

【0093】

< 発光装置 3 >

発光装置 3 は、電球色の発光装置に関する。図 11 は、本発明に係る発光装置 3 の発光スペクトルを示す図である。図 12 は、本発明に係る発光装置 3 の演色性評価を示す図である。図 13 は、本発明に係る発光装置 3 の色度座標を示す図である。表 12 は、本発明に係る発光装置 3 の発光特性を示す。発光装置 3 は、図 1 の発光装置 1 と同じ構成をとる。

【0094】

【表 12】

1. 蛍光体

	λ_p [nm]	x	y
Y-Ga-Al-O:Ce	533	0.383	0.575
Sr-Ca-Si-N:Eu	650	0.639	0.351

2. 調合比

調合比	コーティング部材	Y-Ga-Al-O:Ce	Sr-Ca-Si-N:Eu
発光装置3	10	4.0	1.08

3. 測定結果

	If [mA]	Vf [V]	Po [mW]	Y [lm]	λ_p [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	λ_d [nm]	x	y	Tcp[K]	Ra	ランプ効率 [lm/W]
Blue-LED	20	3.7	14.1	0.66	456.9	19.5	461.2	0.145	0.037	—	—	8.8
発光装置3	20	3.7	5.3	1.42	620.7	238.1	583.6	0.449	0.407	2832	90.4	19.2

10

【0095】

本発明に係る発光装置3の蛍光体11は、実施例49の蛍光体と、コーティング部材12と、セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質(Y-Ga-Al-O:Ce)とを混合した蛍光体を用いる。本発光装置3では、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ の組成の蛍光体を使用する。

【0096】

$\lambda_x = 460\text{ nm}$ で励起するとY-Ga-Al-O:Ceの蛍光体のピーク波長が533 nmである。同様に、実施例49の蛍光体のピーク波長は、650 nmである。

これら蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Ga-Al-O:Ce)の蛍光体:実施例49の蛍光体=10:4.0:1.08の重量比で混合している。

20

このようにして混合した蛍光体を用いた発光装置3は、電球色に発光している。発光装置3の色度座標を示す図13によると、暖色系の白色発光の領域に色調X及び色調Yが位置している。発光装置3の特殊演色評価数R9も60%と演色性が改善されている。ピーク波長も620.7 nmと赤色領域に位置しており、電球色の白色発光装置を得ることができる。色温度は、2832 K、演色性Raは、90.4であり、電球色に近い発光特性を有している。また、発光装置3は、19.2 lm/Wという高い発光特性を有している。

【0097】

<発光装置4>

図14は、本発明に係る発光装置4を示す図である。

30

【0098】

発光層として発光ピークが青色領域にある460 nmのInGa_N系半導体層を有する発光素子101を用いる。該発光素子101には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示しない)、該p型半導体層とn型半導体層には、リード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。発光素子101の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。該透光性の窓部107の内面には、本発明に係る蛍光体108及びコーティング部材109の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。発光装置1では、実施例1の蛍光体を使用する。パッケージ105は、角部がとれた一辺が8 mm~12 mmの正方形である。

40

【0099】

発光素子101で青色に発光した発光スペクトルは、反射板で反射した間接的な発光スペクトルと、発光素子101から直接射出された発光スペクトルとが、本発明の蛍光体108に照射され、白色に発光する蛍光体となる。本発明の蛍光体108に、緑色系発光蛍光体SrAl₂O₄:Eu、Y₂SiO₅:Ce、Tb、MgAl₁₁O₁₉:Ce、Tb、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)Ga₂S₄:Eu、青色系発光蛍光体Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Sr、Ca、Ba)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Ba、Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)₂B₅O₉Cl:Eu、Mn、赤色系発光蛍光体Y₂O₂S:Eu、La₂O₂S:Eu、Y₂O₃:Eu、Gd₂O₂S:Euなどをドーピングすることにより、所望の

50

発光スペクトルを得ることができる。

【 0 1 0 0 】

以上のようにして形成された発光装置を用いて白色 L E D ランプを形成すると、歩留まりは 9 9 % である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することで、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【 0 1 0 1 】

【発明の効果】

以上のことから、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができ、また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができ、さらに、効率、耐久性の向上が図られた蛍光体を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る発光装置 1 を示す図である。

【図 2】 本発明に係る蛍光体の製造方法を示す図である。

【図 3】 実施例 4 の蛍光体を $E x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 4】 実施例 4 の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 5】 実施例 4 の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 6】 実施例 1 乃至 7 の蛍光体を、 $E x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 7】 実施例 8、9、11、12、13、15、21、22、24 の蛍光体を、 $E x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図 8】 (a) は実施例 36、(b) は実施例 37 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【図 9】 本発明に係る発光装置 1 の発光スペクトルを示す図である。

【図 10】 本発明に係る発光装置 1 の演色性評価を示す図である。

【図 11】 本発明に係る発光装置 3 の発光スペクトルを示す図である。

【図 12】 本発明に係る発光装置 3 の演色性評価を示す図である。

【図 13】 本発明に係る発光装置 3 の色度座標を示す図である。

【図 14】 本発明に係る発光装置 4 を示す図である。

【符号の説明】

P 1 原料の S r、C a を粉砕する。

P 2 原料の S i を粉砕する。

P 3 原料の S r、C a を窒素雰囲気中で窒化する。

P 4 原料の S i を窒素雰囲気中で窒化する。

P 5 S r、C a、S r - C a の窒化物を粉砕する。

P 6 S i の窒化物を粉砕する。

P 7 E u の化合物 $E u_2 O_3$ を粉砕する。

P 8 S r、C a、S r - C a の窒化物、S i の窒化物、E u の化合物 $E u_2 O_3$ 等を混合し、M n を添加する。

P 9 M n が添加された S r、C a、S r - C a の窒化物、S i の窒化物、E u の化合物 $E u_2 O_3$ の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。

P 10 M n が添加された $(S r_x C a_{1-x})_2 S i_5 N_8$: E u で表される蛍光体。

1 基板

2 半導体層

3 電極

4 パンプ

10 発光素子

11 蛍光体

10

20

30

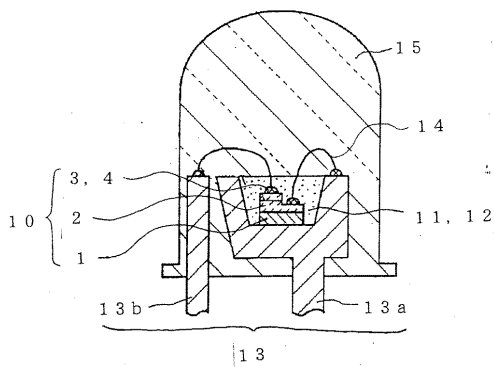
40

50

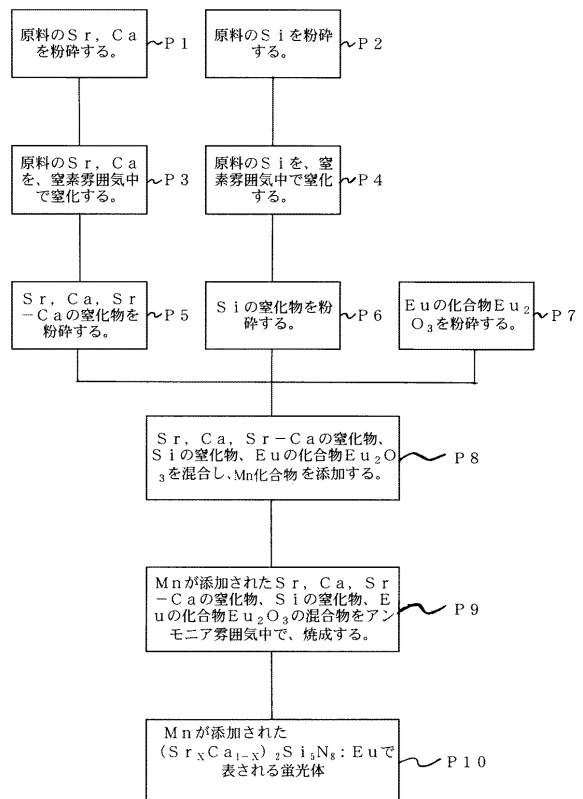
- 1 2 コーティング部材
- 1 3 リードフレーム
- 1 3 a マウントリード
- 1 3 b インナーリード
- 1 4 導電性ワイヤ
- 1 5 モールド部材
- 1 0 1 発光素子
- 1 0 2 リード電極
- 1 0 3 絶縁封止材
- 1 0 4 導電性ワイヤ
- 1 0 5 パッケージ
- 1 0 6 リッド
- 1 0 7 窓部
- 1 0 8 蛍光体
- 1 0 9 コーティング部材

10

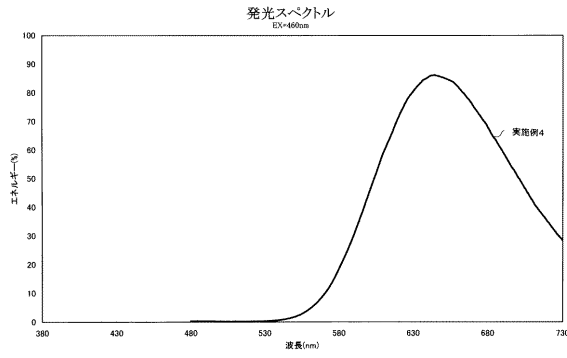
【図 1】



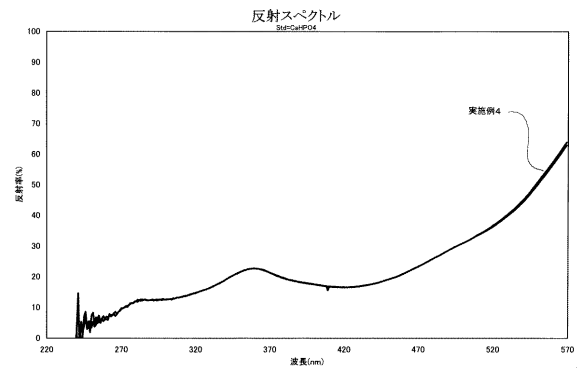
【図 2】



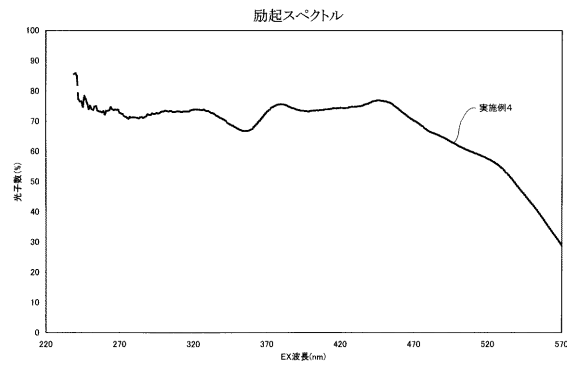
【図 3】



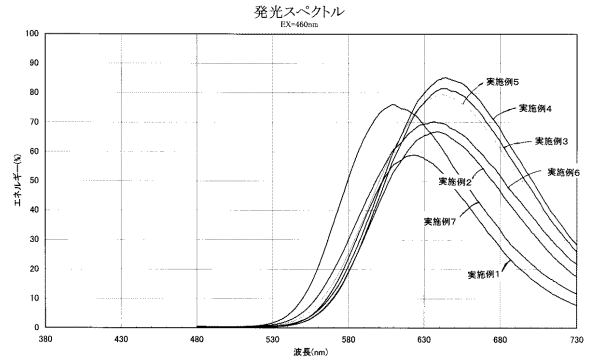
【図 5】



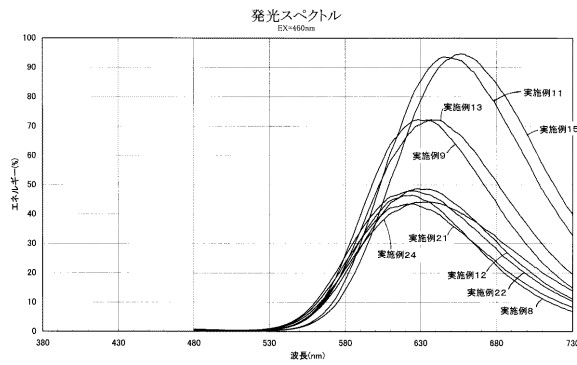
【図 4】



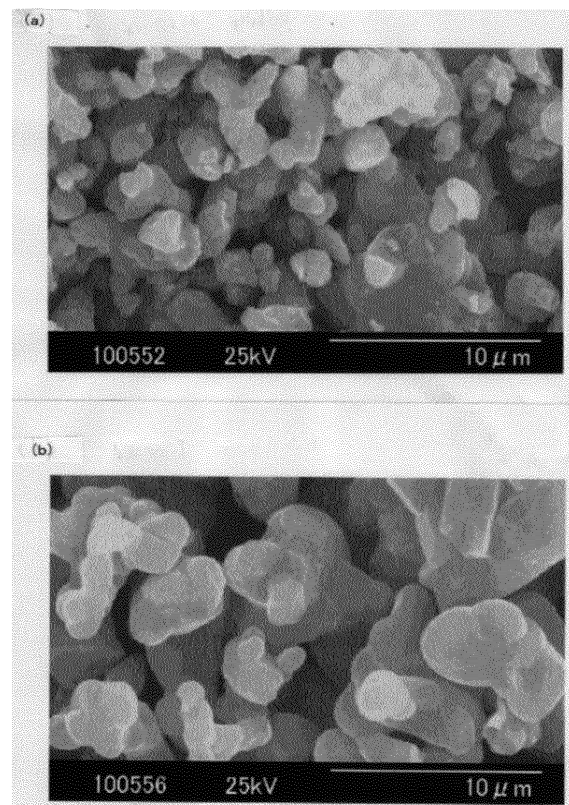
【図 6】



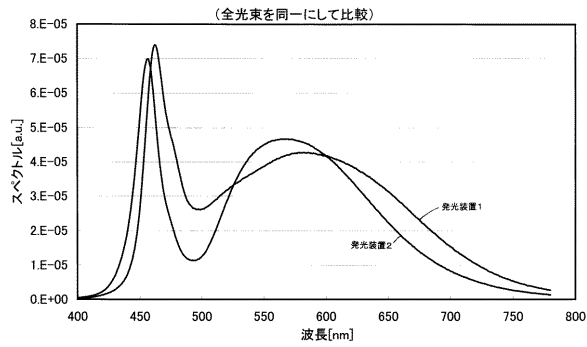
【図 7】



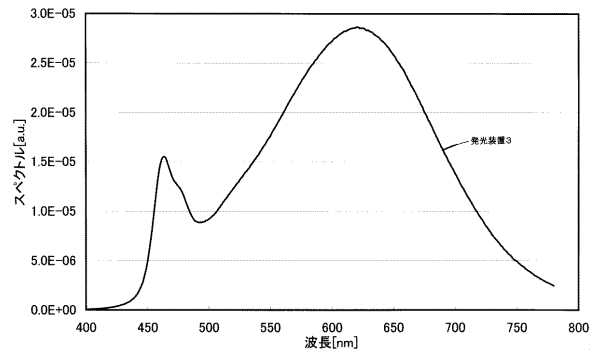
【図 8】



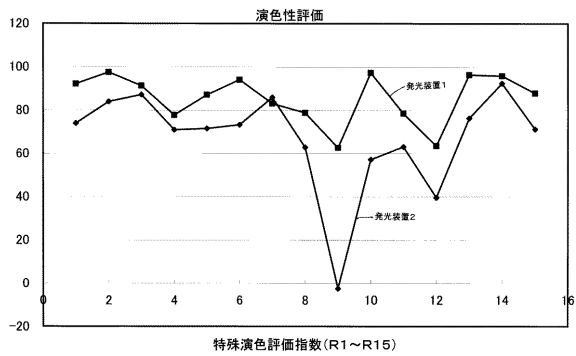
【 図 9 】



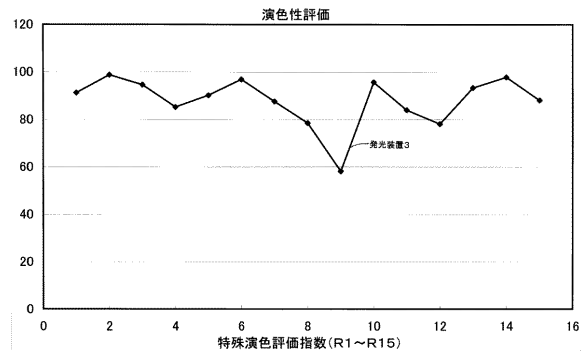
【 図 1 1 】



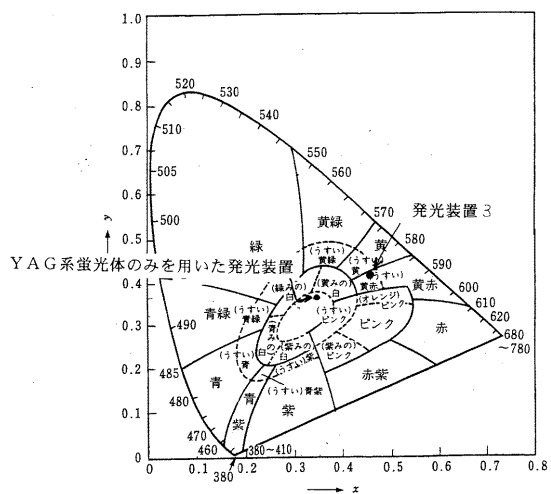
【 図 1 0 】



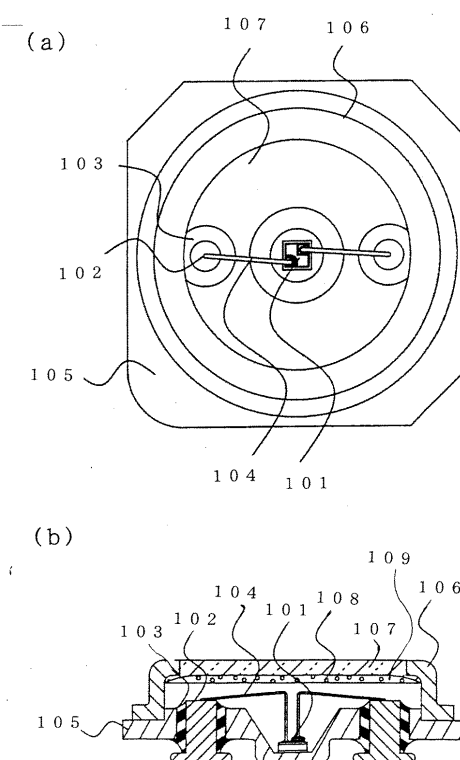
【 図 1 2 】



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 0 6 4 8 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 4 2 1 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/59

H01L 33/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)