

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4863794号  
(P4863794)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月18日(2011.11.18)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C09K 11/64 (2006.01)</b>	C09K 11/64	C Q D	
<b>C09K 11/62 (2006.01)</b>	C09K 11/62		
<b>C09K 11/63 (2006.01)</b>	C09K 11/63		
<b>C09K 11/66 (2006.01)</b>	C09K 11/66		
<b>C09K 11/65 (2006.01)</b>	C09K 11/65		

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-186908 (P2006-186908)	(73) 特許権者	000002303 スタンレー電気株式会社 東京都目黒区中目黒2丁目9番13号
(22) 出願日	平成18年7月6日(2006.7.6)	(74) 代理人	100099852 弁理士 多田 公子
(65) 公開番号	特開2008-13674 (P2008-13674A)	(74) 代理人	100099760 弁理士 宮川 佳三
(43) 公開日	平成20年1月24日(2008.1.24)	(72) 発明者	赤木 努 東京都目黒区中目黒2-9-13 スタン レー電気株式会社内
審査請求日	平成21年4月22日(2009.4.22)	(72) 発明者	佐藤 弘之 東京都目黒区中目黒2-9-13 スタン レー電気株式会社内
		審査官	小川 由美

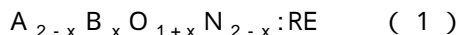
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 波長変換材料、その製造方法およびそれを用いた発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表され、近紫外照射により発光する蛍光体。



(式中、AはSi、Ge、Cから選択される1種または2種以上の元素、BはAl、Ga、B、Inから選択される1種または2種以上の元素、REはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびMnから選ばれる1種または2種以上の元素を表す。xは0 < x < 0.3を満たす数値を表す。)

【請求項2】

前記一般式(1)において、AがSi、BがAlであり、xの値が0 < x < 0.3である請求項1記載の蛍光体。

10

【請求項3】

前記一般式(1)において、AがSiであり、xの値が0である請求項1記載の蛍光体。

【請求項4】

前記一般式(1)において、REがCe、Sm、Eu、TbおよびMnから選ばれる1種または2種以上の元素である請求項1ないし3いずれか1項に記載の蛍光体。

【請求項5】

原料物質を混合し、窒素加圧下で所定の温度範囲で焼成することにより請求項1ないし4いずれか1項記載の蛍光体を製造する方法であって、前記一般式(1)の元素Bの添加量(x)を調整することにより、所望の発光波長の蛍光体を製造することを特徴とする蛍

20

光体の製造方法。

【請求項 6】

原料物質を混合し、窒素加圧下で所定の温度範囲で焼成することにより請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項記載の蛍光体を製造する方法であって、前記一般式 ( 1 ) の RE の濃度を調整することにより、所望の発光波長の蛍光体を製造することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 7】

半導体発光素子と、前記発光素子に接続された電極と、前記発光素子が発光する光を吸収し、前記発光素子が発光する光と異なる波長の光を発光する少なくとも 1 種の波長変換材料と、前記発光素子を封止する封止材とを有する発光装置において、

10

前記波長変換材料として、請求項 1 ないし 4 いずれか 1 項記載の蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の発光装置であって、

前記発光素子は、発光ピーク波長が 300 ~ 420 nm の範囲であることを特徴とする発光装置。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の発光装置であって、

前記封止材は、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシ基を有するポリジメチルシロキサン誘導体、オキセタン樹脂、アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂から選ばれる 1 種または 2 種以上の樹脂からなることを特徴とする発光装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近紫外励起により青から赤の範囲の発光を示す新規な波長変換材料に関する。

【背景技術】

【0002】

SiAlON 蛍光体は、主として窒化珪素や窒化アルミニウムを原料として焼成された蛍光体で、結晶構造を構成する主元素である珪素 Si、アルミニウム Al、酸素 O および窒素 N の比率の異なる種々の型のものが知られている。そのうち SiAlON 蛍光体および SiAlON 蛍光体は、波長変換材料として LED 等への応用例が報告されている。例えば、特許文献 1 には、青色発光ダイオードを光源とする白色発光ダイオードに用いる SiAlON 蛍光体として、一般式  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ln}_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$  (M は Ca、Mg、Y の少なくとも 1 種。Ln は少なくとも 1 種のランタノイド) で表される SiAlON 蛍光体が提案されている。この SiAlON 蛍光体の発光ピークは、波長 560 nm ~ 590 nm 程度であり色は黄色となる。また特許文献 2 には、SiAlON 蛍光体として、型  $\text{Si}_3\text{N}_4$  結晶構造を持ち、一般式  $\text{M}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_1\text{N}_c$  (M は Mn、Ce、Eu から選ばれる 1 種または 2 種以上) で表される緑色蛍光体が提案されている。この SiAlON 蛍光体は発光波長 500 nm ~ 600 nm にピークを持つ。

30

【0003】

さらに特許文献 3 には、構造 MSiON のオキシニトリドや、構造  $\text{MSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$ 、 $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$  のサイアロンなどの蛍光体 (これら構造においてカチオン M は部分的に Eu、Ce で置き換えられている) を用いた LED が開示されている。

40

SiAlON は、結晶格子の堅牢さから、耐熱性に優れる蛍光体となるが、青色のものの報告例は少ない。青色発光蛍光体として広く用いられるバリウムマグネシウムアルミネート蛍光体 (以下 BAM 蛍光体) は、高効率の青色発光が得られるが、耐熱性に問題がある。

【0004】

一方、SiAlON 蛍光体や SiAlON 蛍光体に比べ Al 或いは N に対する Si の割合の多い SiAlON (以下、O-SiAlON と呼ぶ) については、特許文献 4 や特許文献 5 に開示されており、セラミック構造材として耐熱性、特に高温での耐熱性に優れた材料であることが記載さ

50

れている。しかし、これまでのところ特許文献4、5に開示された材料(母材)を用いて作製した蛍光体の報告例はない。

【特許文献1】特開2005-36038号公報

【特許文献2】特開2005-255895号公報

【特許文献3】特開2003-206481号公報

【特許文献4】米国特許5,316,988号公報

【特許文献5】米国特許5,851,943号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

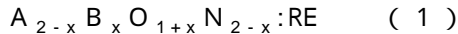
【0005】

本発明は、高効率の青色発光が得られるSiAlON蛍光体、特にO-SiAlONあるいはSinoite構造を有する蛍光体を提供すること、またこのような蛍光体を波長変換材料として用いることにより、発光効率のよい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】

上記課題を解決する本発明の蛍光体は、一般式(1)で表され、近紫外光(波長範囲約300nm~420nmの光)の照射により発光する蛍光体(以下、O-SiAlON蛍光体という)である。



(式中、AはSi、Ge、Cから選択される1種または2種以上の元素、BはAl、Ga、B、Inから選択される1種または2種以上の元素、REはCe、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、LuおよびMnから選ばれる1種または2種以上の元素を表す。xは0 < x < 0.3を満たす数値を表す。)

【0007】

また本発明の蛍光体の製造方法は、原料物質を混合し、窒素加圧下で所定の温度範囲で焼成することにより上記O-SiAlON蛍光体を製造する方法であって、前記一般式(1)の元素Bの添加量(x)を調整することにより、所望の発光波長の蛍光体を製造することを特徴とする。

【0008】

また本発明の蛍光体の製造方法は、原料物質を混合し、窒素加圧下で所定の温度範囲で焼成することにより上記O-SiAlON蛍光体を製造する方法であって、前記一般式(1)のREの濃度を調整することにより、所望の発光波長の蛍光体を製造することを特徴とする。

【0009】

また本発明の発光装置は、半導体発光素子と、前記発光素子に接続された電極と、前記発光素子が発光する光を吸収し、前記発光素子が発光する光と異なる波長の光を発光する少なくとも1種の波長変換材料と、前記発光素子を封止する封止材とを有し、前記波長変換材料として、上述した本発明のO-SiAlON蛍光体を含むことを特徴とする。

【0010】

本発明の発光装置において、発光素子は、例えば発光ピーク波長が300~420nmの範囲のものが用いられる。また封止材は、好ましくは、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシ基を有するポリジメチルシロキサン誘導体、オキセタン樹脂、アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂から選ばれる1種または2種以上の樹脂からなる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、発光効率および耐熱性に優れた蛍光体が提供される。また本発明によれば、従来のBAM蛍光体に比べ演色性に優れた白色LEDを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の蛍光体とその製造方法を説明する。

本発明のO-SiAlON蛍光体は、一般式(1)で表される組成を持つ。

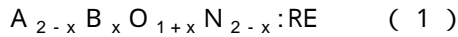
10

20

30

40

50



(式中、xは0 < x < 0.3を満たす数値を表す。以下、同じ。)

AはSi、Ge、Cから選択される1種または2種以上の元素、BはAl、Ga、B、Inから選択される1種または2種以上の元素であり、REは希土類元素またはMnである。典型的にはAはSi、BはAlである。

#### 【0013】

本発明のO-SiAlON蛍光体は、 $Si_2ON_2$  (x = 0) で表されるSinoite構造を基本とし、結晶構造を構成するSiとNの一部をAlとOが置換したO-SiAlON構造(または'型SiAlONとの混相)を有し、付活剤(RE)として希土類元素或いはMnをドーブすることにより、波長範囲約300nm~420nmの近紫外光照射により青色~赤色の発光を示す。

10

#### 【0014】

B元素の添加量(x)は、0.3未満であればよく、0であっても発光を示す。B元素の添加量(x)が0.3に近づくほど発光波長は短波長にシフトする。またB元素の添加量(x)が0に近づくほど発光スペクトルはブロードになる。従ってB元素の添加量を調整することにより、発光波長および波長範囲を変化させることができる。

#### 【0015】

REとしては、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれる希土類元素およびMnを使用することができ、特にCe、Sm、Eu、TbおよびMnから得られればよい。

これら希土類元素或いはMn(以下、まとめて希土類元素等という)は、結晶構造においてSiまたはAlの一部と置換し、蛍光体に発光を生じさせる。REの種類および濃度によって本発明の蛍光体の発光波長を変化させることができる。REの濃度は、具体的には、0.01~2mol%の範囲とすることが好ましい。このような範囲で、例えばREがEuの場合、ピーク波長の範囲は約420~490nmとなる。REを変えることにより、ピーク波長の範囲を約370nm(Ce)~685nm(Sm)に変化させることができる。

20

#### 【0016】

本発明のO-SiAlON蛍光体は、原料物質を混合し、窒素加圧下で所定の温度範囲で焼成を行うことにより得られる。以下、本発明の蛍光体の製造方法の具体例を説明する。

#### 【0017】

窒化珪素、二酸化珪素、窒化アルミニウムを焼成後単相が得られるように調整した比率で秤量し、均一に混合する。これに付活剤として希土類元素等の酸化物、もしくは加熱により酸化物となる炭酸塩や水酸化物を適量加え均一になるように十分混合する。更にフラックス効果のあるハロゲン化物などの化合物を材料として添加しても良い。これらの材料を均一に混合したものを、窒化ホウ素製るつぼに投入し、黒鉛の抵抗加熱を用いる多目的高温炉にて0.5~0.92MPaの加圧窒素雰囲気下において1700~1950の温度で1~10時間焼成することにより、本発明のO-SiAlON蛍光体を得られる。

30

#### 【0018】

このように製造される本発明のO-SiAlON蛍光体は、300nm~420nmの近紫外光照射で発光する蛍光体となる。この際、B元素(Al、Ga、B、In)の添加量および付活剤である希土類元素等の種類や濃度を調整することにより、任意の波長ピークを有する蛍光体を得ることができる。本発明のO-SiAlON蛍光体は、限定はされないが、その発光特性から、高演色性発光装置、特に照明用途の発光装置に好適に用いられる。

40

#### 【0019】

次に上記蛍光体を用いた本発明の発光装置について説明する。本発明の発光装置は、蛍光体として上記O-SiAlON蛍光体を用いたことを除き、公知の発光装置と同様であり、構造や型は特に限定されない。図1に第1の実施の形態として、本発明が適用される典型的な発光装置を示す。この発光装置は、基体7上に搭載された半導体発光素子1と、引き出し電極6と、引き出し電極6と発光素子1を接続する導線2と、半導体発光素子1を囲むように基体7に設けられた凹部8と、凹部8を充填する封止部4とからなる。蛍光体は、発光素子1が発光する光と異なる波長の光を発光する波長変換材3として用いられ、封止部

50

4内に混合されている。

【0020】

半導体発光素子1は、発光ピーク波長範囲300~420nmのものが用いられる。上記発光ピーク波長範囲内にて発光する半導体発光素子1として、例えば、III族-窒素化合物系(InGaAlN系)半導体や酸化亜鉛化合物系(ZnMgO系)半導体、セレン化亜鉛化合物系(ZnMgSeTe系)半導体、炭化珪素化合物系(SiGeC系)半導体などが代表的なものとして挙げられるが、紫外光から近紫外光を発光する半導体であれば、その他の化合物系半導体であってもよい。なお本発明においては、半導体発光素子1としては、サブマウント上に固定されたものも含まれる。

【0021】

基体7と半導体発光素子1および引き出し電極6は、種々の形態が取ることができ、基体7上に半導体発光素子1が固定され、かつ、アノード/カソード用の各引き出し電極6と半導体発光素子1のアノード/カソード電極とが対応して電氣的接合がなされていればよい。典型的には図1に示すように、ガラス繊維、エポキシ樹脂などの絶縁物により構成されている基体7上にアノード/カソード両極用の引出し電極6が配線されている。半導体発光素子1はエポキシ樹脂等の接着剤により基体7上に固定され、半導体発光素子1のアノード/カソード各電極は、対応する引き出し電極6と導電性ワイヤー2によって電氣的接合がなされている。或いは図示しないが、半導体発光素子1のアノード/カソード電極と対応する各引き出し電極6とを、Au-Snなどの共晶材料やAuバンプ、異方性を有した導電性シート、Agペーストに代表されるような導電性樹脂等により、電氣的に接合するとともに基体7に固定する形態や、上記した材料により半導体発光素子1の片極のみを対応する引き出し電極6に対し電氣的に接合すると共に基体7へ固定し、他方の極と対応する引き出し電極6とは導電性ワイヤーにて電氣的接合をとる形態などを取りえる。さらに、基体7が半導体発光素子1の放熱性を向上させるために金属等の導電性材料で構成され、片極の引き出し電極6を兼ねるようにしてもよい。

【0022】

基体7には半導体発光素子1が内側に固定されている凹部8が設けられることが望ましい。凹部8は、基体7と一体成型をする方法、基体7に後から接合させる方法など種々の方法により形成することができ、本発明においてはどのような方法であってもよい。凹部8の表面は、アノード/カソード各極の引き出し電極6が電氣的短絡状態にならないような材料であればどのようなものでもよく、例えば、凹部8の内側に塗布、メッキ、または蒸着等により高反射率材を形成してもよい。凹部8の形状は概円錐台形であることが望ましいが、概四角錐台形でもよい。凹部8の側壁は傾斜していることが望ましいが、携帯電話の表示部用バックライト光源用白色LEDのように、素子の薄型化が望まれている発光装置の場合には、端面はほぼ垂直であってもよい。

【0023】

凹部8を充填する封止部4の材料としては、半導体発光素子1からの発光ピーク波長よりも短波長領域まで透明であり、波長変換材3を混合できる材料であればよい。具体的には熱硬化樹脂、光硬化性樹脂や低融点ガラスなどが挙げられる。特にエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ基を有するポリジメチルシロキサン誘導体、オキセタン樹脂、アクリル樹脂、シクロオレフィン樹脂等の熱硬化樹脂が好ましい。これら樹脂は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0024】

波長変換材3は、少なくとも本発明のO-SiAlON蛍光体を含んでいることが必要である。また本発明の蛍光体を一つ以上の他の蛍光体と組み合わせて、本発明の蛍光体のみでは達成できない色調を形成することができる。他の蛍光体としては、発光素子1が発生する近紫外光或いは本発明の蛍光体が発光する光を吸収し、吸収した光よりも長波長に波長変換する波長変換材料を用いることができる。

【0025】

他の蛍光体としては、 $A_3B_5O_{12}:M(A:Gd, Lu, Tb, B:Al, Ga, M:Ce^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, C$

10

20

30

40

50

$r^{3+}$ 、 $N^{+}$ 、 $Pr^{3+}$ または $Er^{3+}$ ）、希土類とマンガンをドーブしたバリウム - アルミニウム - マグネシウム系化合物蛍光体 (BAM:Mn蛍光体)、 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ や $ZnS:Cu,Al$ などに代表される硫化物系化合物蛍光体、 $(Sr,Ca)S:Eu^{2+}$ 、 $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ や $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ などの希土類をドーブしたチオガレート系蛍光体、または $TbAlO_3:Ce^{3+}$ などのアルミン酸塩、 $(Ba,Ca,Mg,Sr)_xSi_yO_z:Eu^{2+}$ などのケイ酸塩の少なくとも1つの組成を含有した蛍光体など一般的に知られている各波長変換材の材料を1種または2種以上を混合して用いることができる。また必要に応じて各波長変換材用材料に、励起光および波長変換された光の反射を補助するために硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素などの散乱材を混在させてもよい。

#### 【0026】

波長変換材3は、上述した封止部4に適量混合させて用いることができる。樹脂に混合する場合の混合量は、特に限定されないが、通常封止部を構成する材料全体の1~50重量%程度である。また波長変換材3は、透明基板7中に分散させて用いてもよい。

#### 【0027】

なお封止部4の樹脂と波長変換材3との混合物を凹部8に充填した際には、充填物の高さは開口面に形成される水平面の高さと同じか、それよりも凹んだ状態が好ましい。充填物は、最終的に、凹んだ状態になっていればよく、材料充填の際に凹みを形成しても、封止部4の封止剤充填時は凸形状で硬化後に凹みが形成されても効果は同じである。

#### 【0028】

次に本発明の第2の実施の形態として図1の発光装置とは異なる構造の発光装置を図2に示す。この発光装置は、凹部18を有する、1ないし複数のハウジング17が形成されたパッケージ成型体からなり、ハウジング17の凹部18の底部に発光素子11が搭載されている。図示していないが、発光素子11のアノード/カソード電極は、ハウジング17と一体的に形成されたリードにより外部電源に接続される。また凹部18の上部(開口)は、ガラス板、樹脂板等の透明部材14で覆われており、これにより発光素子11は凹部18内の空間(封止部)に密閉されている。封止部は大気圧以下の状態に保たれるが $N_2$ 、Arなどの不活性ガスなど気体などによって満たされている。透明部材14の少なくとも片面には、蛍光体層13が形成されている。図示する実施の形態では、発光素子11の真上に当たる透明部材14の外側の面に、発光素子11よりも広い面積となるように第1の蛍光体層131が形成され、第1の蛍光体層131の周辺に相当する透明部材14の内側面に、第2の蛍光体層132が形成されている。

#### 【0029】

このように透明部材14の両面に第1および第2の蛍光体層を配置することにより、発光素子1から発光した光の一部は、第1の蛍光体層131で波長変換され、外部へ発光されるとともに、第1の蛍光体層131の裏面で反射された光は、内側面に形成された第2の蛍光体層132により波長変換され、外部へ発光される。

#### 【0030】

第1および第2の蛍光体層を構成する材料は同一でも異なってもよく、そのうち少なくとも一方は本発明のO-SiAlON蛍光体を含んでいる。蛍光体層13は、本発明のO-SiAlON蛍光体を含む蛍光体を、スクリーン印刷、スピンコート等により成膜することにより形成することができる。蛍光体層13に含まれるO-SiAlON蛍光体の量については特に制限はないが、樹脂に対する総蛍光体量は作業性等の観点から概ね1~80重量%程度、好ましくは3~50重量%である。また蛍光体層の膜厚は、光取り出し効率の観点から500 $\mu$ m以下が望ましく、10~150 $\mu$ mがさらに望ましい。

#### 【0031】

本発明の発光装置は、一般照明用光源やストロボ用光源として好適であり、高演色性の発光が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

以下、本発明のO-SiAlON蛍光体の実施例を説明する。

#### 【0033】

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 1 &gt;

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を10Paまで真空引きした後、0.92MPaの窒素で炉内を満たし、1800 で6時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を1425 /hとし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は白色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。この焼成物におけるアルミニウム添加量(式(1)のx)は約0.3である。ユーロピウムの添加量は0.2mol%である。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(宇部興産製) 0.960 mol  
 AlN(高純度化学製) 0.826 mol  
 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(フルウチ化学製) 0.021 mol  
 SiO<sub>2</sub>(フルウチ化学製) 4.534 mol

10

【0034】

## &lt; 実施例2 &gt;

実施例1と同様の原料化合物を用い、混合比率を異ならせて、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を10Paまで真空引きした後、0.92MPaの窒素で炉内を満たし、800 で1時間維持した後1900 で6時間維持し、焼成を行った。このとき昇温速度を1425 /hとし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は灰色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。この焼成物におけるアルミニウム添加量(式(1)のx)は約0.06である。

20

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(宇部興産製) 0.451 mol  
 AlN(高純度化学製) 0.088 mol  
 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(フルウチ化学製) 0.06 mol  
 SiO<sub>2</sub>(フルウチ化学製) 1.354 mol

【0035】

## &lt; 実施例 3 &gt;

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を10Paまで真空引きした後、0.92MPaの窒素で炉内を満たし、1800 で3時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を1425 /hとし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は黄色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。この焼成物はX線回折によりSinoite構造の結晶であることが確認された。

30

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(宇部興産製) 0.500 mol  
 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(フルウチ化学製) 0.008 mol  
 SiO<sub>2</sub>(フルウチ化学製) 1.274 mol

【0036】

## &lt; 比較例 1 &gt;

SiAlON蛍光体(組成 = Si<sub>0.40</sub>Al<sub>0.012</sub>O<sub>0.027</sub>N<sub>0.55</sub>:Eu)(Eu:0.3mol%)を製造するために、下記の原料化合物を用い、実施例1と同様に、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を10Paまで真空引きした後、0.92MPaの窒素で炉内を満たし、1800 で3時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を1425 /hとし、冷却時は炉内にて放冷した(1次焼成)。得られた焼成物をアルミナ乳鉢で解砕し、1次焼成と同条件で再度焼成を行った(2次焼成)。得られた焼成物の体色は黄色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

40

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(宇部興産製) 0.903 mol  
 AlN(高純度化学製) 0.088 mol  
 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(フルウチ化学製) 0.009 mol

【0037】

上記実施例1~3および比較例1で得られた焼成物(蛍光体試料)を、それぞれ405nmの

50

主波長を持つ光により励起し、その時の発光スペクトルを分光蛍光光度計(日立F4500)で測定した。実施例1、2及び比較例1の発光スペクトルを図3に、実施例3の発光スペクトルを図5示す。

【0038】

図3の発光スペクトルからわかるように、実施例1、2の蛍光体はそれぞれ発光ピークが455nm、475nm前後にあり、比較例1のSiAlON蛍光体と異なる発光を示した。なお発光ピークが600nm前後にあるユウロピウム付活Ca SiAlON蛍光体(特開2001-214162号公報記載)の発光スペクトルとも異なることが示された。

【0039】

実施例1、2および比較例1の蛍光体の励起スペクトルを図4に示す。この励起スペクトルから、本発明の蛍光体が近紫外線領域(300~420nm)により励起することがわかる。同時に、既存、蛍光体であるSiAlON蛍光体(比較例1)と異なる蛍光体であることもわかる。

10

【0040】

Al含有量の異なる実施例1(式(1)のx=0.3)および実施例2(式(1)のx=0.06)の結果からわかるように、アルミニウムの添加量が異なるSiAlON蛍光体であっても発光特性が発現した。また図5に示すように、アルミニウムを含まないSinoite蛍光体(実施例3)であっても近紫外の励起により発光特性を発現した。実施例1~3の発光スペクトルの比較からわかるように、アルミニウムの添加量が少ないほうが発光スペクトルはブロードな特性を示した。また添加量が少ないほうが発光ピーク波長は長波長となった。これによりアルミニウムの添加量を変えることにより蛍光体の特性を制御しうる

20

【0041】

さらに実施例1および比較例1の蛍光体試料のX線回折パターンおよび既知物質であるCa SiAlON蛍光体のX線回折パターンを図6に示す。これらX線回折パターンからも本発明のSiAlON蛍光体が、従来のSiAlON蛍光体とは異なる結晶構造をとる新規蛍光体であることが確認できた。

【0042】

<実施例4、5>

次に、実施例1と同一組成の0-SiAlONにおいて、付活剤である希土類元素等の濃度を異

30

【0043】

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素のつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を10Paまで真空引きした後、0.92MPaの窒素で炉内を満たし、800℃で1時間維持した後1900℃で6時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を1425℃/hとし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は灰色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

【0044】

実施例4の蛍光体の原料

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.960 mol
AlN(高純度化学製)	0.826 mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (フルウチ化学製)	0.115 mol
SiO <sub>2</sub> (フルウチ化学製)	4.534 mol

40

【0045】

実施例5の蛍光体の原料

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.960 mol
AlN(高純度化学製)	0.826 mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (フルウチ化学製)	0.005 mol
SiO <sub>2</sub> (フルウチ化学製)	4.534 mol

【0046】

50

上記実施例 4、5 の蛍光体の発光スペクトルを実施例 1 の蛍光体の発光スペクトルとともに図 7 に示す。実施例 4、5 の蛍光体は、実施例 1 と同一組成の O-SiA10N であり、付活剤であるユウロピウムの添加量を実施例 1 が 0.2mol% であるのに対し、それぞれ 1mol%、0.05mol% としたものである。図 7 の結果からわかるように、本発明の O-SiA10N 蛍光体は、付活剤濃度を変えることで発光波長を任意に変えることができる。

【0047】

次に、実施例 2 と同一組成の O-SiA10N において、付活剤である希土類元素等の種類を変えて、実施例 6 ~ 9 の蛍光体を製造した。

【0048】

<実施例 6>

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を 10Pa まで真空引きした後、0.92MPa の窒素で炉内を満たし、1800 °C で 6 時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を 1425 °C/h とし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は白色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.451 mol
AlN(高純度化学製)	0.088 mol
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (フルウチ化学製)	0.011 mol
SiO <sub>2</sub> (フルウチ化学製)	1.354 mol
MnCO <sub>3</sub> (高純度化学製)	0.076 mol

10

20

【0049】

<実施例 7>

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を 10Pa まで真空引きした後、0.92MPa の窒素で炉内を満たし、1900 °C で 8 時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を 1425 °C/h とし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は灰色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.451 mol
CeO <sub>2</sub> (高純度化学製)	0.005 mol
AlN(高純度化学製)	0.088 mol
SiO <sub>2</sub> (高純度化学製)	1.354 mol

30

【0050】

<実施例 8>

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を 10Pa まで真空引きした後、0.92MPa の窒素で炉内を満たし、1800 °C で 6 時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を 1425 °C/h とし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は白色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.451 mol
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (高純度化学製)	0.006 mol
AlN(高純度化学製)	0.088 mol
SiO <sub>2</sub> (高純度化学製)	1.354 mol

40

【0051】

<実施例 9>

下記の原料化合物を、均一に乾式混合した。これを窒化ホウ素るつぼ(電気化学工業製)に投入し、多目的高温炉(富士電波工業製)内に入れた。炉内を 10Pa まで真空引きした後、0.92MPa の窒素で炉内を満たし、1800 °C で 6 時間維持して焼成を行った。このとき昇温速度を 1425 °C/h とし、冷却時は炉内にて放冷した。得られた焼成物の体色は赤褐色をしていた。焼成物をアルミナ乳鉢で解砕した後、篩別を行った。

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (宇部興産製)	0.451 mol
--	-----------

50

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(高純度化学製) 0.011 mol  
 AlN(高純度化学製) 0.088 mol  
 SiO<sub>2</sub>(高純度化学製) 1.354 mol

【0052】

実施例6～9の蛍光体の発光スペクトルを図8に示す。図8の結果からわかるように、本発明の0 SiAlON蛍光体は、付活剤の種類を変えることで種々の発光を得ることが可能になる。

【0053】

<実施例10>

以下の手順で図1に示すような発光装置を作成した。

まず、基体7として、Agメッキされた引き出し電極6が高反射率を有したナイロン系樹脂により凹部8(壁となる端面角度約52°)と一体成型されたものを用意した。半導体発光素子1として、n型SiC基板上に形成されたInGaN系化合物半導体(発光波長ピーク395nm)を用意した。半導体発光素子1は、n型基板に形成されたカソード電極と対応する引き出し電極6にAgペーストにて電気的接合を得ると共に基体7に固定した。他方、InGaN系化合物半導体に形成されたアノード電極と対応する引き出し電極とはAuワイヤーにて電気的接合を確保した。波長変換材3として、実施例1の0 SiAlON蛍光体と、黄色蛍光体であるオルト珪酸塩系蛍光体を適宜混合したものを用いた。この混合蛍光体をシリコン樹脂に20wt%混合させたものを凹部8の開口部端まで充填し、150℃で2時間、樹脂硬化し発光素子を作製した。そのときの色度座標は(0.30,0.34)であった。

【0054】

<比較例2>

0 SiAlON蛍光体を従来のBAM蛍光体(化成オプトニクス製)に変更し、色度座標が同じになるように調合した波長変換材料を用いて、実施例10と同様に発光装置を作製した。

【0055】

実施例10および比較例2の発光装置の発光スペクトルと平均演色係数(Ra)を図9に示す。実施例10および比較例2の平均演色係数(Ra)は、それぞれ80、73であり、本発明の0 SiAlON蛍光体を用いることにより演色性に優れた白色LED素子が得られることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明によれば、従来のBAM蛍光体に比べ発光効率に優れた蛍光体が提供される。この蛍光体を用いることにより、演色性に優れた白色LED素子を作成することができる。本発明の蛍光体は、一般照明用光源、ストロボ用光源その他、近紫外発光蛍光体が用いられる全ての分野に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】本発明が適用される発光装置の一実施の形態を示す図

【図2】本発明が適用される発光装置の他の実施の形態を示す図

【図3】実施例1、2および比較例1の蛍光体の発光スペクトルを示す図

【図4】実施例1、2および比較例1の蛍光体の励起スペクトルを示す図

【図5】実施例3の蛍光体の発光スペクトルを示す図

【図6】実施例1および比較例1の蛍光体のX線回折データを示す図

【図7】実施例1、4、5の蛍光体の発光スペクトルを示す図

【図8】実施例6～9の蛍光体の発光スペクトルを示す図

【図9】実施例10および比較例2の発光装置の発光スペクトルを示す図

【0058】

1・・・発光素子、2・・・導線、3・・・波長変換材、4・・・封止部、6・・・引き出し電極、7・・・基体、8・・・凹部。

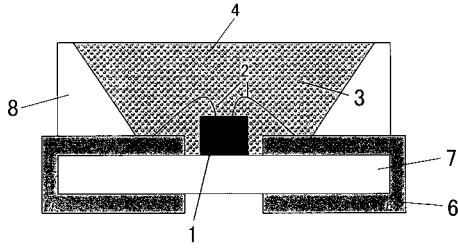
10

20

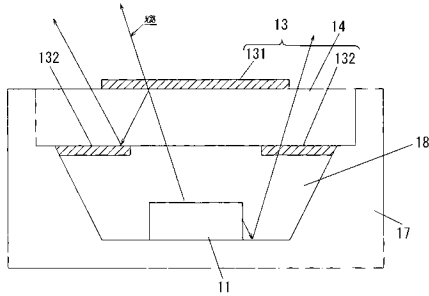
30

40

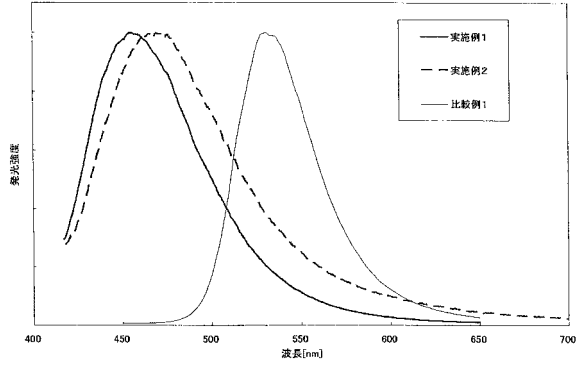
【図1】



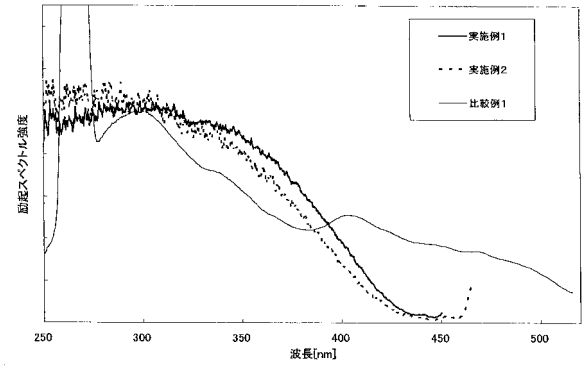
【図2】



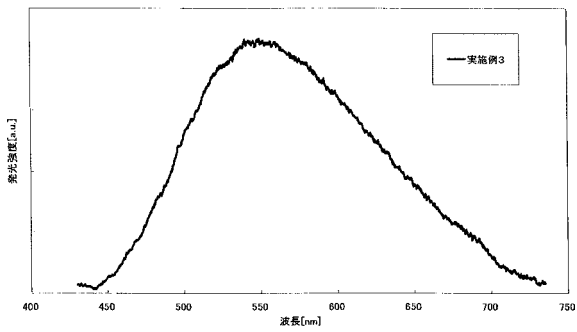
【図3】



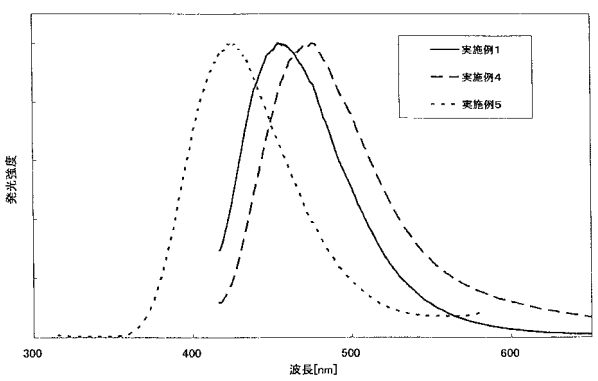
【図4】



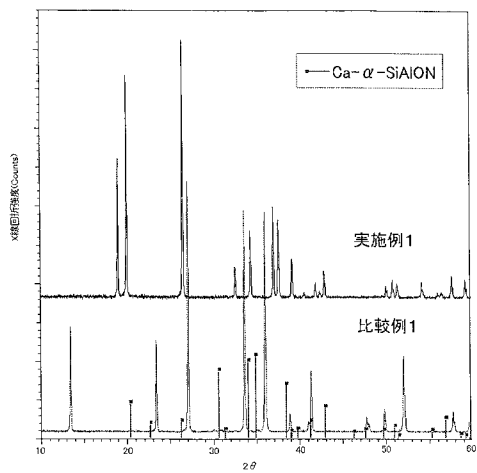
【図5】



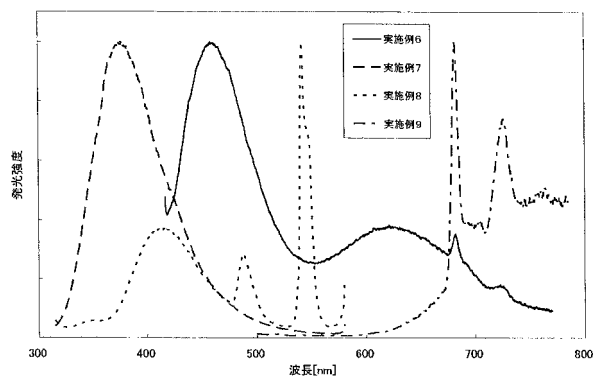
【図7】



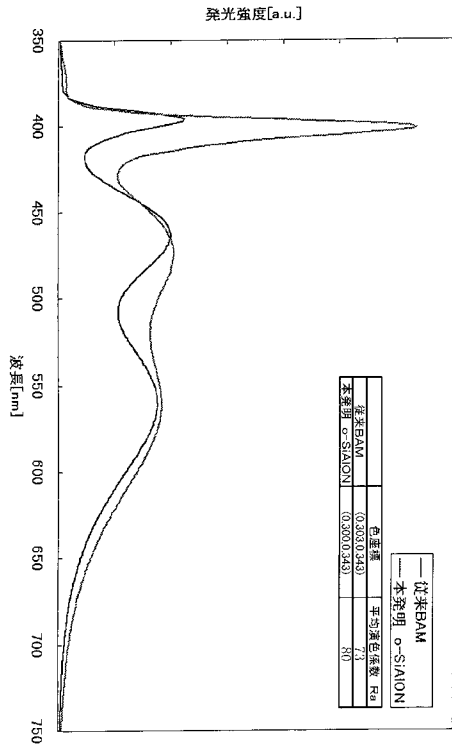
【図6】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 K 11/08 (2006.01) C 0 9 K 11/08 B  
H 0 1 L 33/50 (2010.01) H 0 1 L 33/00 4 1 0

(56) 参考文献 特表平 1 0 - 5 0 0 9 3 4 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 1 8 8 6 5 4 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 6 / 1 2 6 5 6 7 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 7 - 2 3 1 2 4 5 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 3 0 1 5 6 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 2 5 5 8 9 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 3 - 2 0 6 4 8 1 ( J P , A )

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB名)  
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9  
C A p l u s ( S T N )  
R E G I S T R Y ( S T N )