(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2004 年12 月9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/107459 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01L 33/00, C09K 11/06, H01J 61/40, 61/35

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007674

(22) 国際出願日: 2004 年5 月27 日 (27.05.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-154571 2003 年5 月30 日 (30.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都 港区 芝五丁目３３番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 完二 (SHIMIZU,Kanzi) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県 横浜市 青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術 研究センター内 Kanagawa (JP). 村山 徹郎 (MURAYAMA,Tetsuo) [JP/JP]; 〒227-8502 神奈川県 横浜市 青葉区鴨志田町１０００番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP).

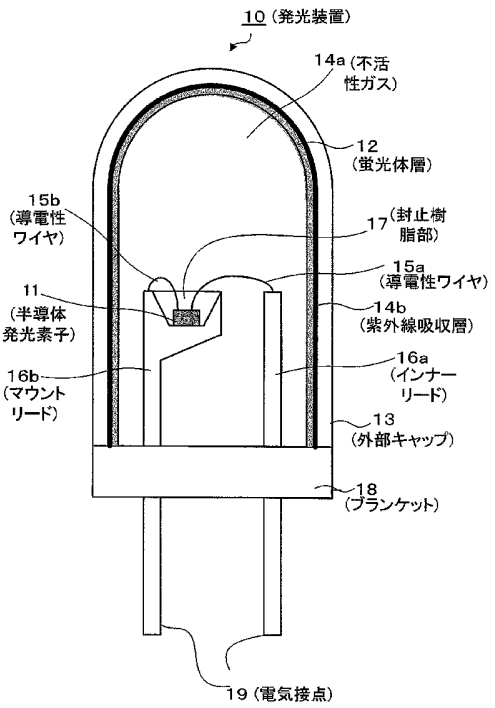
(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI,Shohei et al.); 〒107-6013 東京都 港区 赤坂一丁目１２番３２号 アーク森ビル１３階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光装置



10...(LIGHT-EMITTING DEVICE)
14a...(INERT GAS)
12...(PHOSPHOR LAYER)
15b...(CONDUCTIVE WIRE)
17...(SEALING RESIN PORTION)
15a...(CONDUCTIVE WIRE)
11...(SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT)
14b...(ULTRAVIOLET ABSORBING LAYER)
16a...(INNER LEAD)
16b...(MOUNT LEAD)
13...(OUTER CAP)
18...(BLANKET)
19...(ELECTRIC CONTACT)

(57) Abstract: A light-emitting device is disclosed which has long life, good color rendering properties and wide color reproduction range. The light-emitting device can emit light with high intensity. The light-emitting device is characterized in that the device comprises a light-emitting body which emits light in the range from the near-ultraviolet to the visible and a phosphor containing at least one kind of fluorescent complex which produces light when illuminated with the light from the light-emitting body, and the phosphor is not substantially irradiated with light having a wavelength of 350 nm or less.

(57) 要約: 本発明の課題は、長寿命で演色性が良く、色再現範囲が広く、且つ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置を提供することである。本発明は、近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体と、前記発光体からの光により発光する少なくとも1種の蛍光性錯体を含有する蛍光体と、を備え、前記蛍光体に、波長が350nm以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする発光装置に関する。

WO 2004/107459 A1

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明　細　書

発光装置

＜技術分野＞

本発明は発光装置に関し、より詳しくは、蛍光体の耐久性が改良された発光装置に関する。

＜背景技術＞

従来、水銀ランプ等の放電ランプや半導体発光素子の光を蛍光体で色変換させた発光装置が照明等に使用されている。これらの発光装置は、青、赤及び緑色光を混合し、白色その他の様々な色の光を、広い色再現範囲で、むらなくかつ演色性良く発光させるために多くの検討がなされている。なかでも、発光ダイオード（ＬＥＤ）や半導体レーザー（ＬＤ）等の半導体発光体を用いた発光装置は、発光効率が高く、水銀を使用しない等の環境対策面の利点もあり、ＬＥＤやＬＤと蛍光体を組み合わせた発光装置の開発が盛んに行われている。

特に、ＬＥＤやＬＤのような半導体発光素子と、β－ジケトンのアニオンを配位子とするユーロピウム（Ｅｕ）錯体等の蛍光性錯体を含有する有機赤色蛍光体とを組み合わせて使用する発光装置は、Y_2O_3：Ｅｕ等の無機赤色蛍光体を使用する蛍光灯と比べて、近紫外光から可視光の光を効率よく吸収し、高輝度な発光を得ることができる装置として報告されている（特許文献１及び特許文献２参照）。

〔特許文献１〕

特開平１０－１２９２５号公報

〔特許文献２〕

特表２０００－５０９９１２号公報

＜発明の開示＞

ところで、特許文献１及び特許文献２において報告されているような、ユーロ

ピウム錯体を含む赤色蛍光体は光劣化し易く、耐久性が要求される発光装置の実用化は困難であった。特に、屋外で使用する場合には、太陽光の紫外線により、光劣化しやすいという問題があった。また、近年、ＬＥＤやＬＤの開発は、より短波長の光を発光する方向に向けられている。その結果、発光体からの光が短波長になるほど光エネルギー的に大きくなるため、封止材や蛍光体等の劣化が著しく、長期間使用することが困難であることから、耐久性を改善する必要性が生じている。

本発明は、このような蛍光性錯体、特にユーロピウム錯体のような希土類イオン錯体を使用する発光装置を開発する際に浮き彫りになった問題を解決すべくなされたものである。即ち、本発明の目的は、長寿命で演色性が良く、色再現範囲が広く、且つ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置を提供することを目的とするものである。

かかる課題を解決すべく、本発明が適用される発光装置は、蛍光性錯体を含む蛍光体に特定の波長の光が照射されない。即ち、本発明が適用される発光装置は、近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体と、発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性錯体を含有する蛍光体と、を備え、この蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことを特徴とするものである。

本発明が適用される発光装置における発光体は、半導体発光素子であって、半導体発光素子と蛍光体との間に波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段を設けるか実質的に３５０ｎｍ以下の光を発光しない半導体発光素子を用いることにより、蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。この場合、半導体発光素子は、３６０ｎｍから４７０ｎｍの範囲にピーク波長を有する光を発光する半導体発光素子であることが好ましい。

また、発光体と蛍光体との間に、波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段を設けることにより、蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。発光体は、放電ランプであることが好ましい。また、蛍光体の外側に紫外線吸収層を設けることにより、蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことが好ましい。

さらに、蛍光体は、真空又は不活性ガスの雰囲気下に置かれていることが好ましい。また、発光体と、蛍光体が、樹脂により封止されていることが好ましい。

本発明が適用される発光装置における蛍光体が含有する蛍光性錯体は、希土類イオン錯体であることが好ましい。このような希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトン又は芳香族環を含む置換基を有するカルボン酸から誘導されるアニオンを配位子とする希土類イオン錯体であることが好ましい。さらに、希土類イオン錯体は、ルイス塩基を補助配位子とすることが好ましい。また、希土類イオン錯体は、ユーロピウム錯体であることが好ましい。

さらに、本発明が適用される発光装置における蛍光体は、蛍光性錯体を含有する赤色蛍光体、並びに青色蛍光体及び緑色蛍光体を備えることが好ましい。

一方、本発明は、（ａ－１）近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた光透過性の容器、又は、（ａ－２）近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた樹脂封止体と、（ｂ）蛍光体を紫外線から遮蔽する紫外線遮蔽手段と、を有することを特徴とする発光装置として把握される。

この場合、紫外線遮蔽手段が、容器の外側又は内側、あるいは樹脂封止体の外側に設けた紫外線吸収層であることが好ましい。このような紫外線吸収層は、紫外線吸収剤を配合した樹脂層であることが好ましい。また、紫外線遮蔽手段が、紫外線吸収剤を含有する光透過性材料により形成された容器又は樹脂封止体であることが好ましい。このような場合の紫外線吸収層は、波長が４００ｎｍ以下の光を吸収する１種又は２種以上の紫外線吸収剤を配合したものであることが好ましい。さらに、発光体と蛍光体との間に、波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段をさらに設けることが好ましい。そして、本発明が適用される発光装置を備える照明装置を提供することができる。

一般に、有機化合物は紫外線により光化学反応を起こすことが知られ（例えば、杉森彰著「有機光化学」１９９１年　裳華房）、この光化学反応により有機材料が劣化する。この劣化は短波長の光ほど、劣化の程度が大きいことが知られてい

る。そこで、種々の条件下で紫外線カットフィルタにより照射する紫外光の波長を調節して、紫外光波長によるユーロピウム錯体の劣化について調べたところ、特に、３５０ｎｍ以下の短波長の光の場合、有機材料の劣化が顕著であることが明かとなった。

すなわち、紫外光の内、特に３５０ｎｍ以下の短波長光が配位子化合物等の有機材料の劣化に大きく関与し、それより長波長の光では劣化しにくい。したがって、本発明が適用される発光装置において使用する蛍光性錯体には、実質的に３５０ｎｍ以下の光から遮蔽される手段を設けることが、蛍光体の劣化を低減するために極めて有効である。

例えば、実質的に３５０ｎｍ以下の光を発光しない光源を選択すること、光源から発光される３５０ｎｍ以下の光を紫外線吸収層により遮蔽すること、紫外線吸収層を用いて外光からの紫外線が蛍光体に照射されないようにすること等が挙げられる。紫外線カットフィルタを用いた実験の結果、紫外線カットフィルタの透過スペクトルから、３５０ｎｍにおける透過率が５％以下の場合、実質的に遮蔽していると見なすことが出来る。紫外線による劣化は、配位子分子においても起きるため、ユーロピウム錯体以外の他の希土類イオン錯体でも同様に効果があると考えられる。

本発明が適用される発光装置において使用する蛍光性錯体が、発光体からの光に対して実質的に３５０ｎｍ以下の光から遮蔽される手段としては、例えば、①発光体と蛍光体の間に、実質的に３５０ｎｍ以下の紫外光を吸収する紫外線吸収物質を含有する紫外線吸収層を設け、水銀ランプ等の放電ランプからの３５０ｎｍ以下の光を遮断する方法、②３５０ｎｍ以下の波長光を実質的に発光しない、ＬＥＤやＬＤからなる半導体発光体を光源として用いる方法が挙げられる。

また、外光からの紫外光に対しては、蛍光体と外光との間に紫外線吸収層を設け外光の紫外線を遮断する方法が挙げられる。この場合には、蛍光体に対して発光体からの光を遮蔽しないように配置することが必要である。また、外光からの紫外光は、錯体以外に共存する樹脂などの有機化合物の光劣化対策も考慮すると、４００ｎｍ以下の紫外光を遮蔽することが望ましい。

本発明が適用される発光装置において、発光体としてＬＥＤ、ＬＤを使用する場合は、発光体素子の上側に、蛍光性錯体を含有する蛍光体を樹脂に混合又は分散させた樹脂組成物による被膜の蛍光体層を形成するか、ＬＥＤ、ＬＤを覆うエポキシ樹脂等の封止樹脂中に蛍光体を混合又は分散させて配置する。前者の場合は、蛍光体層の上部に紫外線吸収層を積層するか、蛍光体層上部に設けられる封止樹脂中に紫外線吸収物質を含有させることにより、外光からの紫外線を遮断できる。又、後者の場合は、例えば、後述の第２の実施の形態に示すように発光体及び蛍光体を内部に備えた封止樹脂体の外側を覆うように、紫外線吸収層を形成する。いずれも、蛍光体や樹脂が劣化を受けるおそれがある４００ｎｍ以下の波長域の外光からの紫外光が遮蔽され、極めて良好な耐光堅牢度を得ることが出来る。

さらに、ガラス又は樹脂ガラス等の光透過性材料を用いたランプ型の発光装置の場合、ランプ容器に用いる光透過性材料に紫外線吸収剤を混合する、ランプ容器の外側又は内側に紫外線吸収層を設ける等の紫外線吸収処理を施すことにより、蛍光体に３５０ｎｍ以下、好ましくは４００ｎｍ以下の波長の紫外線をカットすることが出来る。ランプ型発光装置の場合、さらに、ランプ内部を真空又は不活性ガス置換により低酸素濃度雰囲気にすることで、耐光性は飛躍的に向上させることが可能となる。酸素濃度としては、１０００ｐｐｍ以下、好ましくは１００ｐｐｍ以下、より好ましくは２０ｐｐｍ以下である。

かくして本発明によれば、蛍光性錯体を含有する蛍光体の耐久性を向上させ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置が提供される。

＜図面の簡単な説明＞

図１は、第１の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

図２は、第２の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

図３は、第３の実施の形態の発光装置を説明するための図である。

図４は、紫外線遮蔽フィルタの波長－透過率挙動を示す図である。

図５は、ガラスの波長ー透過率挙動を示す図である。

図６は、耐光試験機の光源の放射スペクトルを示す図である。

なお、図中の符号は、それぞれ、１０、２０、３０は発光装置、１１、２１、３１は半導体発光素子、１２、３２は蛍光体層、１３、３３は外部キャップ、１４ａは不活性ガス、１４ｂ、２３、３４ａは紫外線吸収層、１５ａ、１５ｂ、２５ａ、２５ｂ、３５ａ、３５ｂは導電性ワイヤ、１６ａ、２６ａ、３６ａはインナーリード、１６ｂ、２６ｂ、３６ｂはマウントリード、１７、２７、３７は封止樹脂部、１８、２８、３８はブランケット、１９、２９、３９は電気接点、２２は蛍光体、２４はエポキシ樹脂部、３４ｂはガラス窓を示している。

＜発明を実施するための最良の形態＞

以下に、本実施の形態が適用される発光装置について説明する。

（第１の実施形態）

図１は、本実施の形態における発光装置を説明するための図である。図１に示された発光装置１０は、ブランケット１８と、ブランケット１８の上部を覆い、例えばガラス等の光透過性材料でドーム型に形成された外部キャップ１３と、ブランケット１８に取り付けられたマウントリード１６ｂ及びインナーリード１６ａと、ブランケット１８の下部に取り付けられ、マウントリード１６ｂ及びインナーリード１６ａと導通する電気接点１９と、マウントリード１６ｂ上部のカップ内に収納された半導体発光素子１１と、マウントリード１６ｂ上部のカップ内に充填され、半導体発光素子１１を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部１７と、赤色蛍光体がバインダー樹脂中に混合分散され、外部キャップ１３の内側に塗布された被膜の蛍光体層１２と、蛍光体層１２と外部キャップ１３との間に挟まれて形成された紫外線吸収層１４ｂと、インナーリード１６ａと半導体発光素子１１とを導通する導電性ワイヤ１５ａと、半導体発光素子１１とマウントリード１６ｂとを導通する導電性ワイヤ１５ｂと、を有し、外部キャップ１３の内部は、

真空又は窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス１４ａが充填されている。

半導体発光素子１１は、近紫外光から可視光領域で発光する。この光を蛍光体層１２に含まれる蛍光体が吸収し、より長波長の可視光を発光する。蛍光体に用いられる希土類イオン錯体等の蛍光性錯体は、酸素存在下で光劣化しやすいことから、外部キャップ１３の内部に不活性ガス１４ａを充填し、酸素を除去して耐光性の向上をはかる。不活性ガス１４ａを充填する代わりに、真空状態に保つことにより、蛍光体層１２の耐光性を向上させ、発光装置１０の耐久性を高めることも可能である。外部キャップ１３の内部における酸素濃度を１００ｐｐｍ以下、好ましくは２０ｐｐｍ以下となるように酸素を除去することが好ましく、このような雰囲気下において、蛍光性錯体の耐光性は著しく向上する。また、低湿度下においても耐光性は向上する。

近紫外光から可視光領域で発光する半導体発光素子１１としては、半導体レーザ（ＬＤ）又は発光ダイオード（ＬＥＤ）等が用いられる。ピーク波長が過度に短波長側にある半導体発光素子１１は、錯体及びバインダ樹脂等の有機化合物が光劣化しやすい傾向があるので好ましくない。又、ピーク波長が過度に長波長側にある場合は、蛍光性錯体の発光に必要な光励起エネルギーが得られず、蛍光体が発光できない。以上の理由から、半導体発光素子１１の発光ピーク波長としては、３６０ｎｍから４７０ｎｍの範囲にあることが好ましく、特に、３８０ｎｍから４７０ｎｍにピーク波長を有するＬＤ、ＬＥＤが好ましい。

蛍光体層１２は、蛍光性錯体とバインダ樹脂からなる樹脂組成物を、外部キャップ１３の内側に塗布により形成された被膜の形態で設けられている。蛍光性錯体としては、特に限定されないが、通常、１種または２種以上の配位子アニオンと３価の希土類元素のイオンとの錯体である希土類イオン錯体が使用される。希土類元素しては、Ｓｍ、Ｅｕ、Ｔｂ、Ｅｙ、Ｔｍ等が挙げられる。なかでも、赤色蛍光体としてはＥｕ（ユーロピウム）元素、青色蛍光体としてはＴｍ（ツリウム）元素、緑色蛍光体としては、Ｔｂ（テルビウム）元素のイオン錯体が好ましい。尚、蛍光体層１２には、前記希土類イオン錯体の他、無機蛍光体を適宜併用することも可能である。

希土類イオン錯体の中でも、特に、無機蛍光体では困難である近紫外光照射において高輝度に発光する赤色蛍光体として、ユーロピウム錯体が好ましい。また、希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトンのアニオン、あるいは芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体であることが好ましい。

芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトンのアニオンを配位子とする錯体としては、例えば、下記一般式（１）、（２）及び（３）のいずれか１つの式で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。

$(R_1)_3Eu$ （１）

$(R_1)_3Eu(R_2)_2$ （２）

$[(R_1)_4Eu]^-R_3^+$ （３）

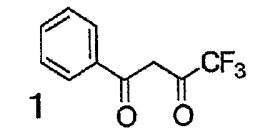
(式（１）、（２）及び（３）中、R_1は芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトンのアニオンであり、R_2はルイス塩基からなる補助配位子であり、R_3^+は４級アンモニウムイオンである。)

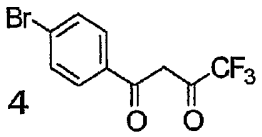
式（１）、（２）及び（３）における芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトンとしては、少なくとも１つの芳香族基を有することが好ましく、さらに、この芳香族基としては、置換基を有することがある芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物が挙げられる。芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、ナフタリン、フェナントレン等が挙げられる。芳香族複素環化合物としては、フラン、チオフェン、ピラゾリン、ピリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等の酸素、窒素、硫黄原子を含む複素環化合物が挙げられる。

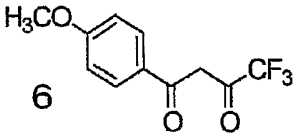
また、これらの芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロメチル等のフルオロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ベンジル、フェネチル等のアリールオキシ基；ヒドロキシル基；アリル基；アセチル、プロピオニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリールオキ

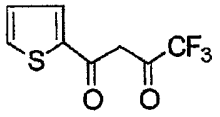
シカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

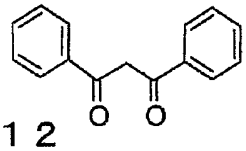
β－ジケトンを構成する芳香族基以外の置換基としては、前述した芳香族炭化水素化合物又は芳香族複素環化合物の置換基と同様な置換基（但し、ハロゲン基は除く）が挙げられる。芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトンの具体例（１～１９）を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。

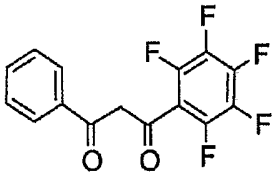

1

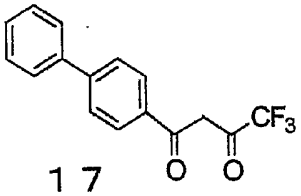

4

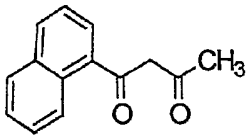

6

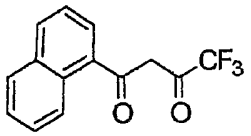

9

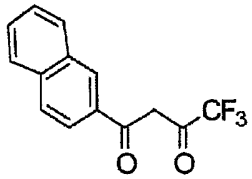

12

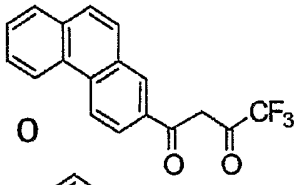

15

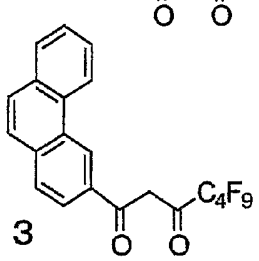

17

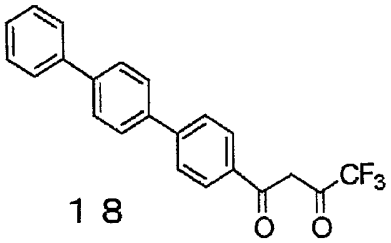

2

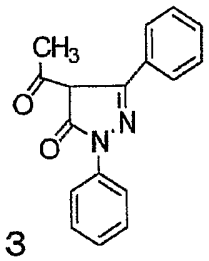

5

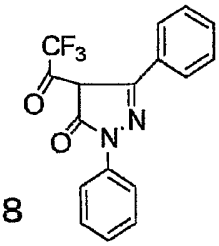

7

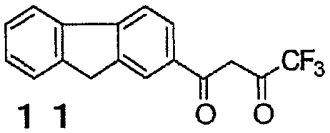

10

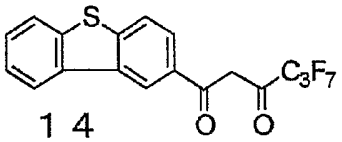

13

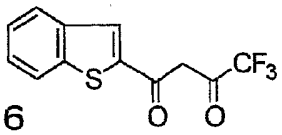

18

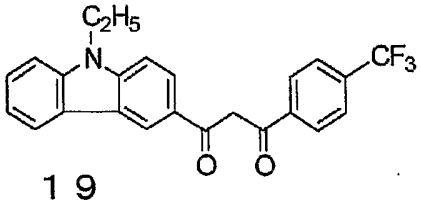

3


8

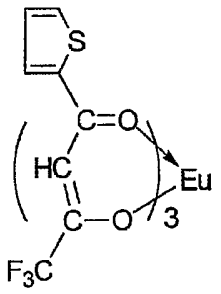

11


14

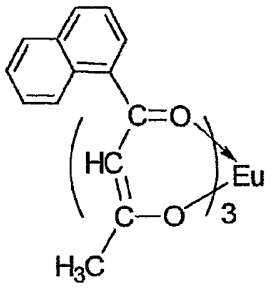

16


19

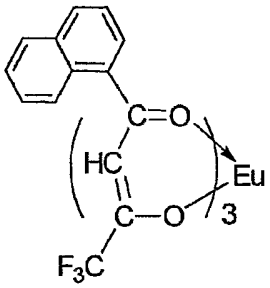
一般式（１）で表されるユーロピウム錯体の具体例（１～７）を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。



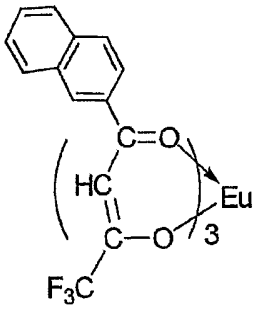
1



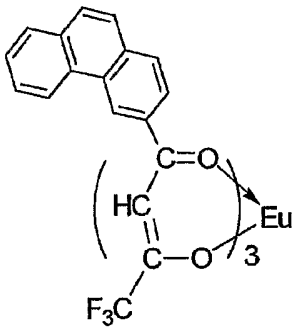
2



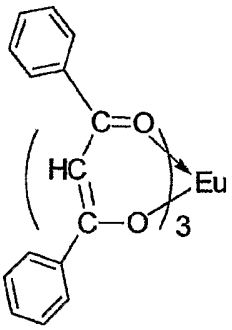
3



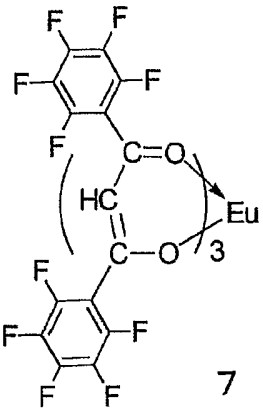
4



5



6



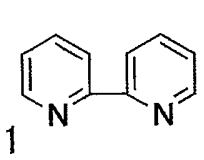
7

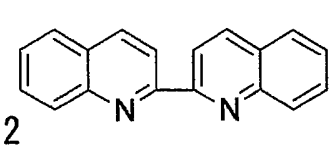
次に、一般式（２）で表されるユーロピウム錯体について説明する。一般式（２）におけるルイス塩基からなる補助配位子（R_2）としては特に限定されないが、通常、ユーロピウムイオンに配位可能な窒素原子又は酸素原子を有するルイス塩基化合物から選択される。それらの例としては、置換基を有することがあるアミン、アミンオキシド、ホスフィンオキシド、スルホキシド等が挙げられる。補助配位子として使用される２個のルイス塩基化合物は、それぞれ異なる化合物でもよく、又、２個の化合物で１つの化合物を形成していてもよい。

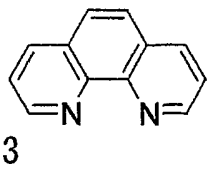
具体的には、例えば、アミンとしては、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、２，２’－ビピリジン、１，１０－フェナントロリン等が挙げられる。アミンオキシドとしては、ピリジン－Ｎ－オキシド、２，２’－ビピリジン－Ｎ，Ｎ’－ジオキシド等の上記アミンのＮ－オキシドが挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。スルホキシドとしては、ジフェニルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド等が挙げられる。これらに置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

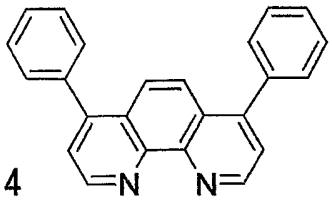
これらのルイス塩基化合物の中でも、ビピリジンやフェナントロリン等のように、分子内に配位する原子、例えば窒素原子等の２個存在する場合は、１つのルイス塩基化合物で２個の補助配位子と同様な働きをさせてもよい。なお、これらのルイス塩基化合物に置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリールオキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

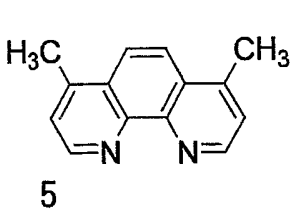
補助配位子として使用するルイス塩基化合物（R_2）の具体例（１～２３）を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するルイス塩基化合物は、これらに限定されるものではない。

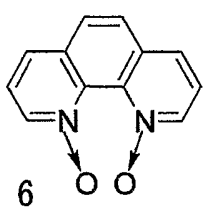

1

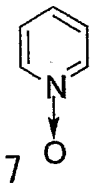

2

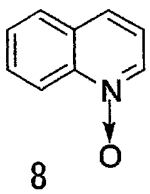

3

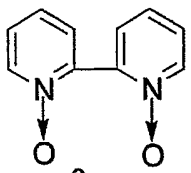

4

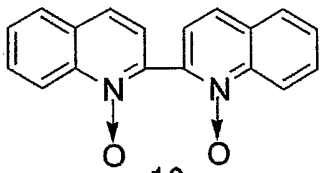

5

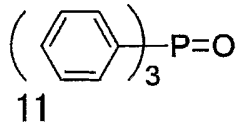

6

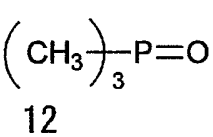

7

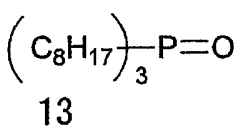

8

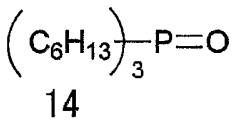

9

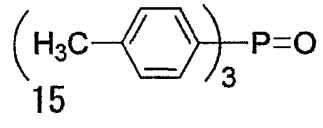

10

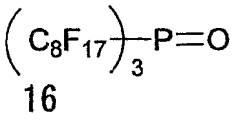

11

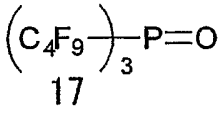

12

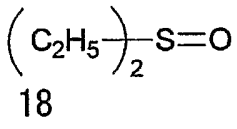

13

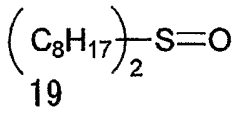

14

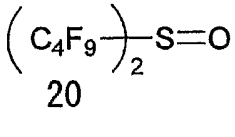

15

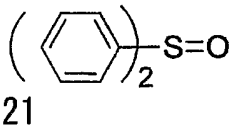

16

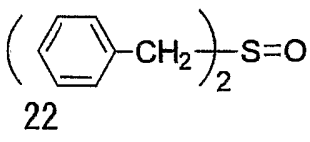

17

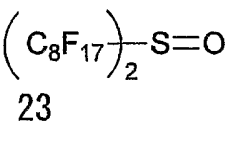

18


19

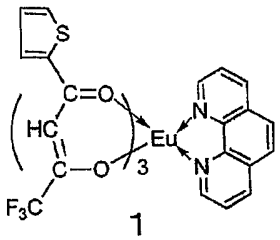

20


21

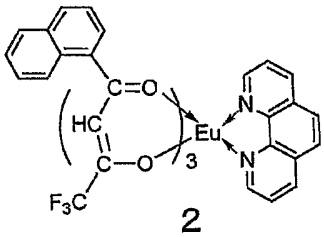

22


23

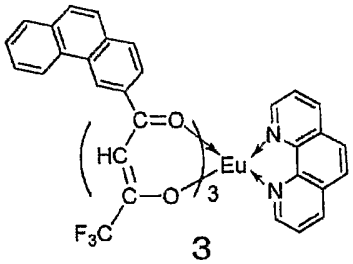
一般式（２）で表されるユーロピウム錯体の具体例（１～１３）を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。



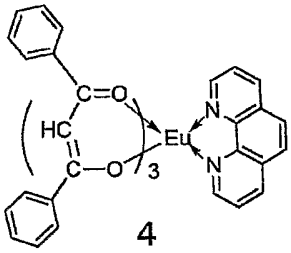
1



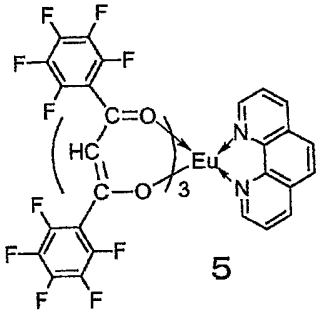
2



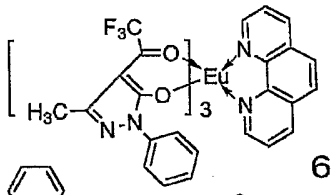
3



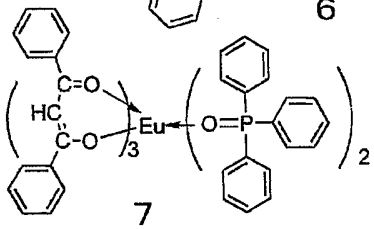
4



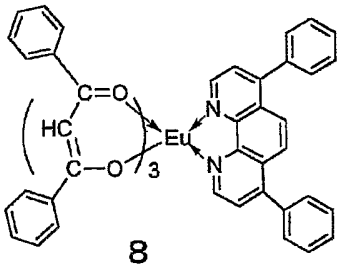
5



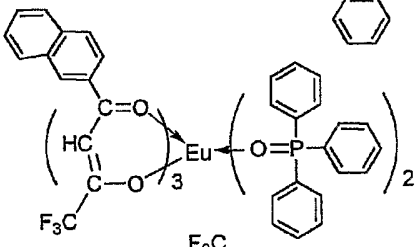
6



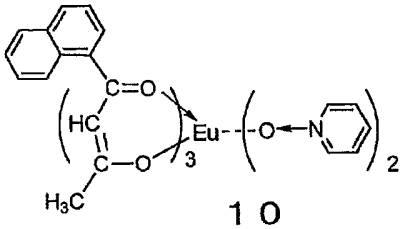
7



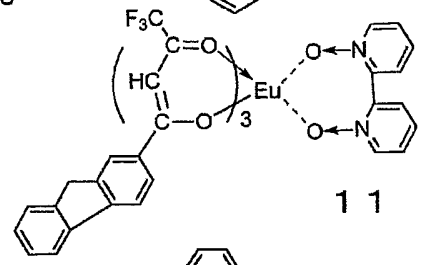
8



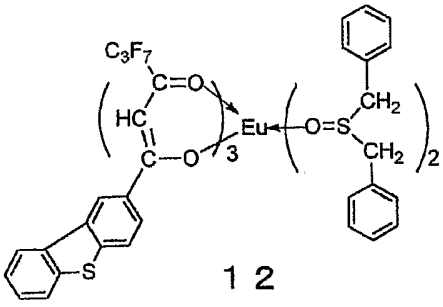
9



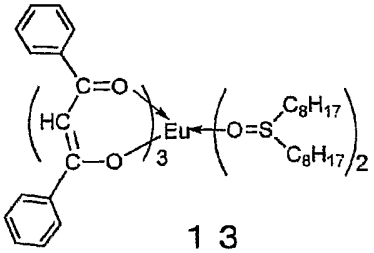
10



11



12

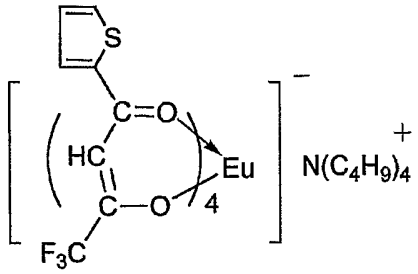


13

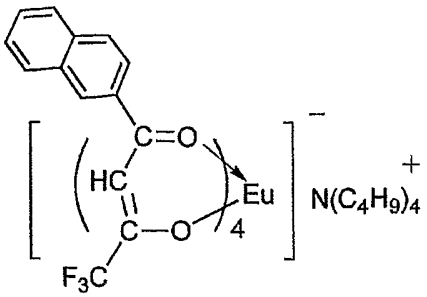
次に、一般式（３）で表されるユーロピウム錯体について説明する。

一般式（３）におけるアンモニウムイオンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、アラルキルイオンから誘導される４級アンモニウム塩が挙げられる。アミンの置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等のアルキル基；ヒドロキシエチル、メトキシエチル等の置換アルキル基；フェニル、トリル等のアリール基；ベンジル、フェネチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。

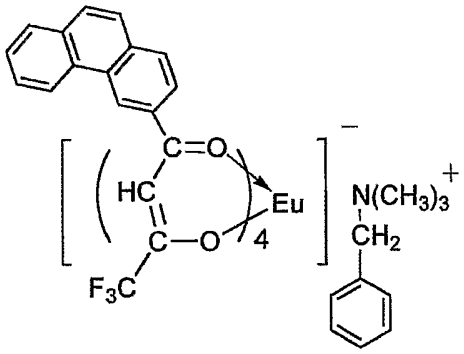
一般式（３）で表されるユーロピウム錯体の具体例（１～５）を以下に示す。なお、本実施の形態においてはこれらに限定されるものではない。



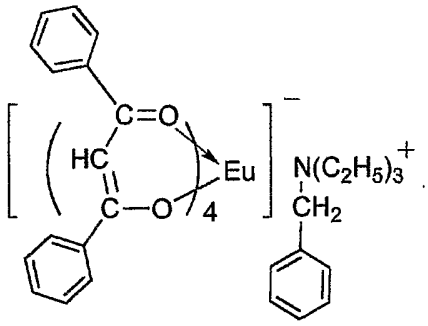
1



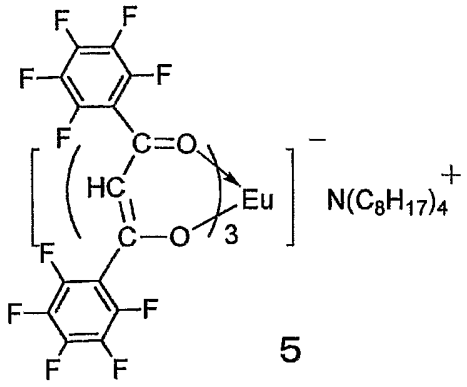
2



3



4



5

希土類イオン錯体のもう一つの化合物である、芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体としては、例えば、下記一般式（４）で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。

$(R_4-(X)_n-COO)_3Eu(R_5)_2$ （4）

（式中、R_4は、置換基を有することがある芳香族炭化水素環又は置換基を有することがある芳香族複素環を少なくとも１つ含む基であり、Ｘは、２価の連結基であり、ｎは、０又は１であり、R_5は、ルイス塩基からなる補助配位子である。）

一般式（４）で表される配位子は、芳香族環を少なくとも１つ含み、π電子を８個以上有し、π電子共役系を構成するカルボン酸イオンを配位子として用いることが、吸収波長域の点から好ましい。又、芳香族環の個数は、カルボン酸イオンの母体化合物の三重項エネルギーが、ユーロピウムイオン励起状態エネルギーレベルよりも高いものであれば特に制限されないが、通常、３環式以下の芳香族又は芳香族複素環を用いることが好ましい。芳香族環の個数が４環以上の場合は、例えば、芳香族環を４環以上有するピレン等の化合物は、半導体発光素子１１からの光を吸収して励起された三重項エネルギーが低くなり、ユーロピウム錯体が発光しなくなるおそれがある。

一般式（４）中のR_4は、置換基を有することがある３環式以下の芳香族環、又は置換基を有することがある３環式以下の複素芳香族環から誘導される１価の基であることが好ましい。芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタリン、インデン、ビフェニレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、テトラリン、インダン、インデン等の芳香族単環式炭化水素又は芳香族縮合多環式炭化水素；ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン等の芳香族炭化水素から誘導される化合物等が挙げられる。複素芳香族環としては、フラン、ピロール、チオフェン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピリジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、クマリン、ベンゾピラン、カルバゾール、キサンテン、キノリン、トリアジン等の芳香族単環式複素環又は芳香族縮合多環式複素環等が挙げられる。

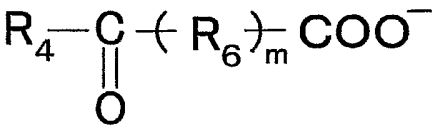
また、R_4が有することがある置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル等のフルオロ

アルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；エチニル基；フェニルエチニル、ピリジルエチニル、チエニルエチニル等のアリールエチニル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェネチル等のアラルキル基；フェノキシ、ナフトキシ、ビフェニルオキシ等のアリールオキシ基；ヒドロキシル基；アリル基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、トルオイル、ビフェニルカルボニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル基等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アラルキル基、エチニル基、ハロゲン基が好ましい。尚、R_4は、これらの置換基に限定するものではない。また、これらの置換基はさらに置換基を有することがある。

次に、一般式（４）におけるカルボン酸イオンは、２価の連結基であるＸを有さない場合（ｎ＝０）と有する場合（ｎ＝１）とに分けられる。更に、２価の連結基であるＸを有する場合（ｎ＝１）、Ｘは、カルボニル基を有する場合及び有さない場合の２種類の形態に分けられる。このため一般式（４）におけるカルボン酸イオンは、さらに、カルボニル基を有さない下記一般式（５）とカルボニル基を有する一般式（６）とで表される。ユーロピウム錯体は、これらのカルボン酸イオンを配位子とする錯体構造のいずれもが使用することができる。



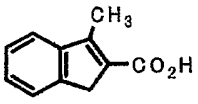
(5)



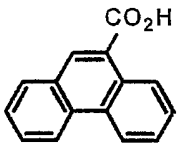
(6)

一般式（５）及び一般式（６）中、R_6は、２価の連結基となるものであればよいが、例えば、アルキレン基、環集合炭化水素から誘導される２価の連結基、脂肪族環、芳香族環、複素環から誘導される２価の連結基等が挙げられる。また、一般式（６）中、mは０又は１である。R_6の、アルキレン基としては、メチレン、エチレン等が挙げられる。環集合炭化水素としては、ビフェニル、テルフェニル、ビナフチル、シクロヘキシルベンゼン、フェニルナフタレン等が挙げられる。脂肪族環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン、ビシクロヘキシル等が挙げられる。芳香族環としては、前述した芳香族環の具体例と同様な化合物が挙げられる。複素環としては、前述した芳香族複素環の他に、ピラゾリン、ピペラジン、イミダゾリジン、モルホリン等の脂肪族複素環が挙げられる。その他、－SCH_2－等のチオアルキレン；－OCH_2－等のオキシアルキレン；ビニレン（－Ｃ＝Ｃ－）等が挙げられる。尚、R_6は、これらの２価の置換基に限定するものではない。また、これらの２価の置換基はさらに置換基を有することがある。

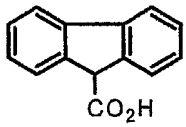
一般式（４）におけるカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸の具体例を以下に例示する。なお、本実施の形態において使用するカルボン酸は、これらに限定されるものではない。一般式（４）においてｎが０の場合の化合物は、以下のカルボン酸（１～１０）が挙げられる。



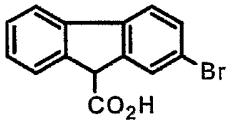
1



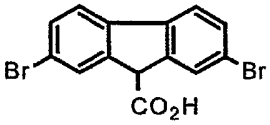
2



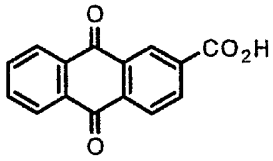
3



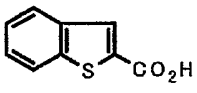
4



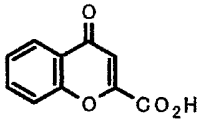
5



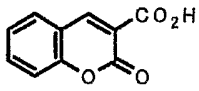
6



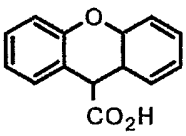
7



8

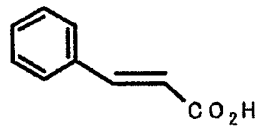


9

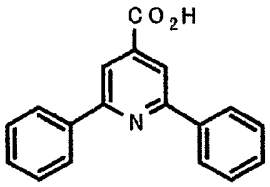


10

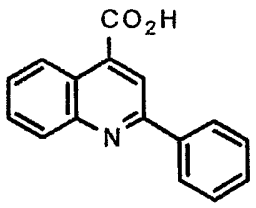
次に、一般式（４）においてｎが１であり、ＸがＲ$_6$である場合（一般式（５））の化合物は、以下のカルボン酸（１１～１５）が挙げられる。



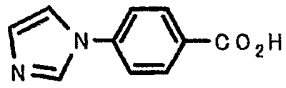
11



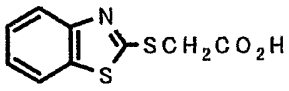
12



13

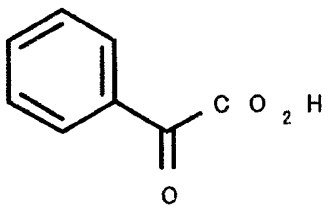


14

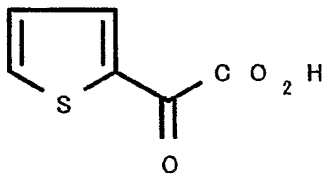


15

次に、一般式（６）において、ｍが０の場合の化合物は、以下のカルボン酸（１６及び１７）が挙げられる。

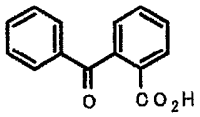


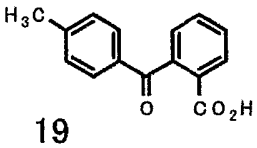
16

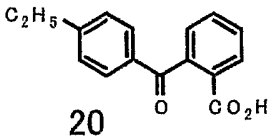


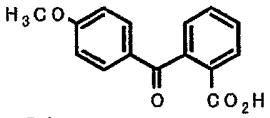
17

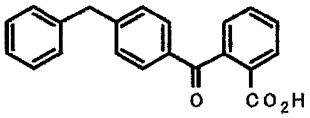
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がフェニル基、R_6がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（１８～３０）が挙げられる。

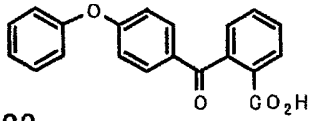

18

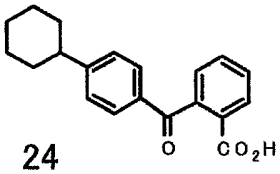

19

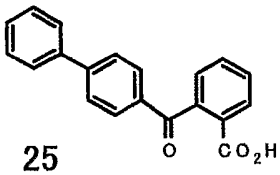

20

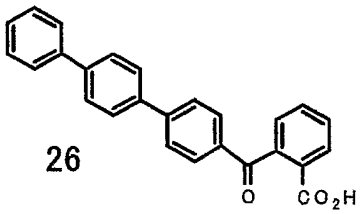

21

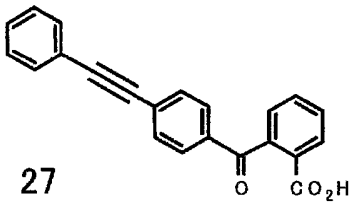

22

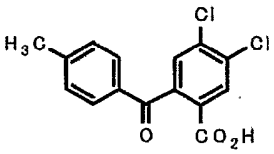

23

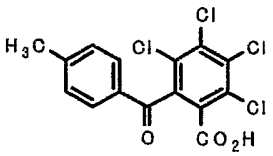

24

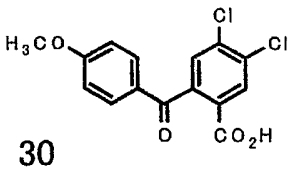

25


26

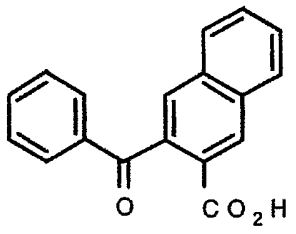

27


28

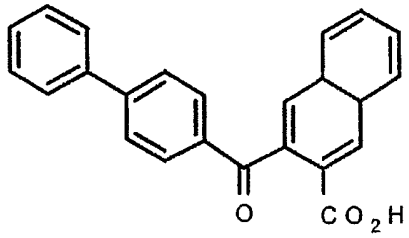

29


30

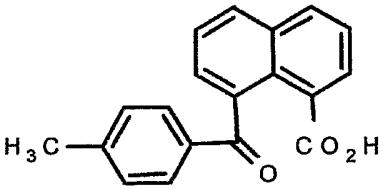
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がフェニル基、R_6がナフチレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（３１～３４）が挙げられる。



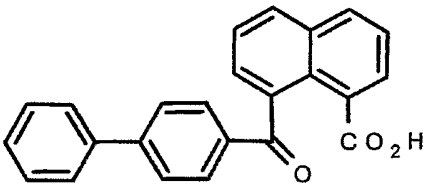
31



32

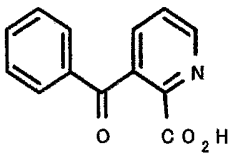


33

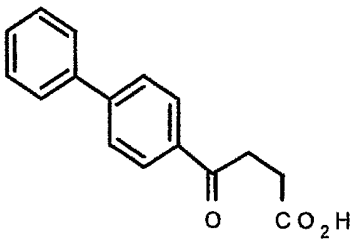


34

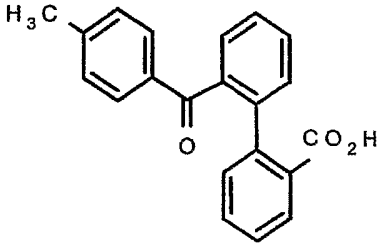
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がフェニル基、R_6がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（３５～３７）が挙げられる。



35

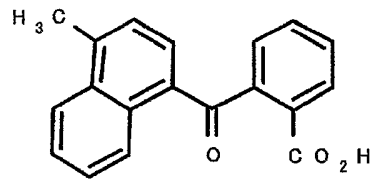


36

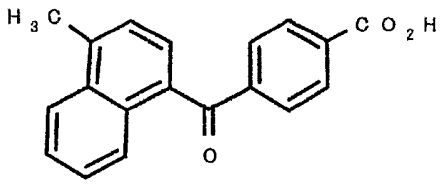


37

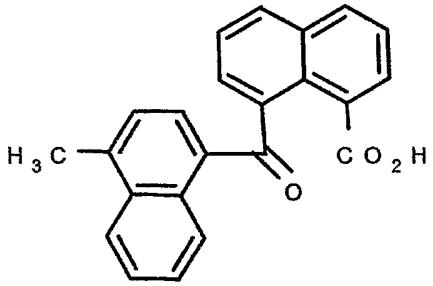
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がナフチル基、R_6が芳香族環の場合の化合物は、以下のカルボン酸（３８～４１）が挙げられる。



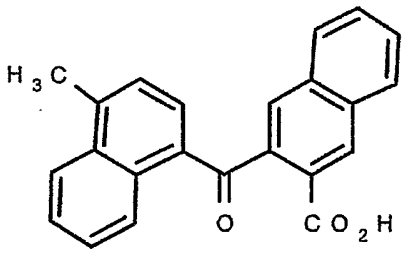
38



39

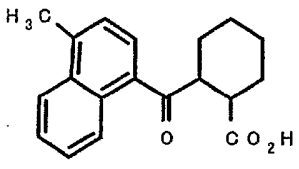


40

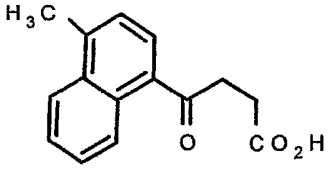


41

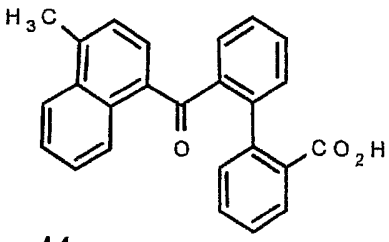
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がナフチル基、R_6がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（４２～４４）が挙げられる。



42

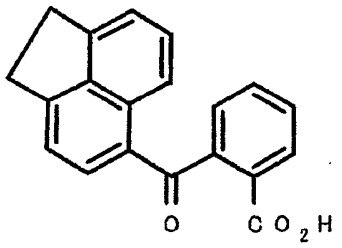


43

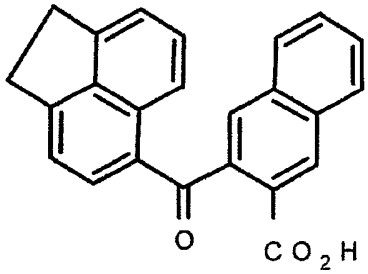


44

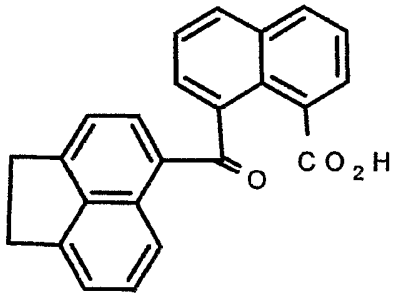
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がアセナフチル基、R_6がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸（４５～４８）が挙げられる。



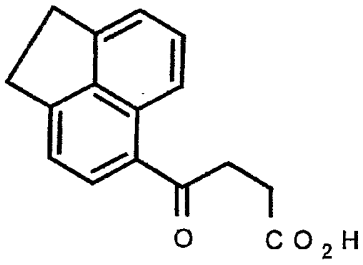
45



46

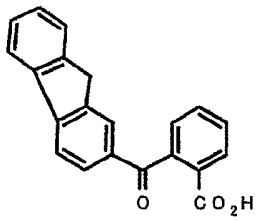


47

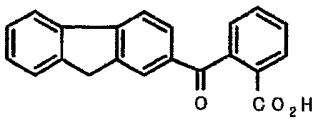


48

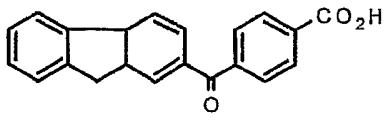
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がフルオレニル基、R_6がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（４９～５５）が挙げられる。



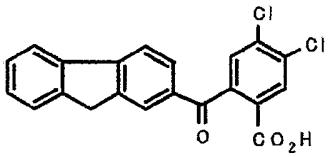
49



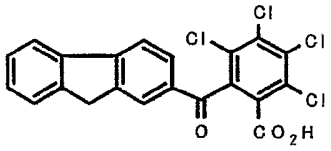
50



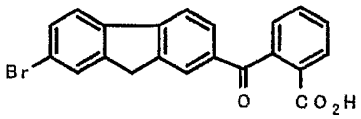
51



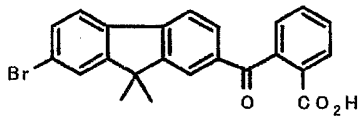
52



53

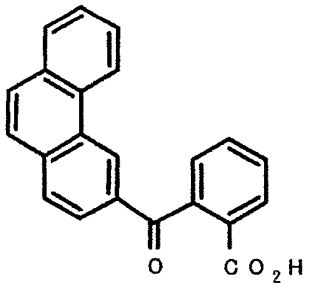


54

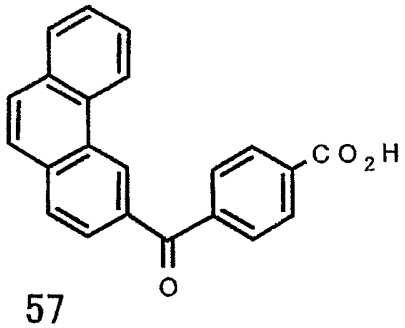


55

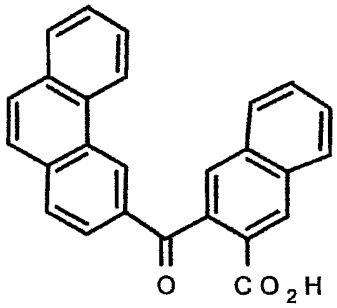
一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4がフェナントレニル基、R_6がフェニレン基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸（５６～５９）が挙げられる。



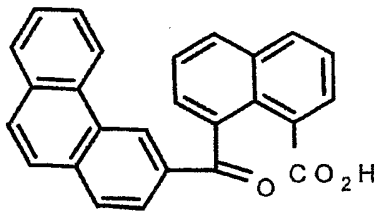
56



57

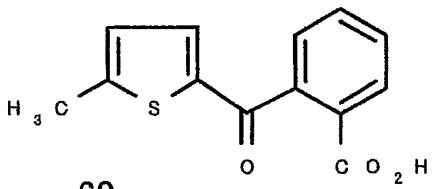


58

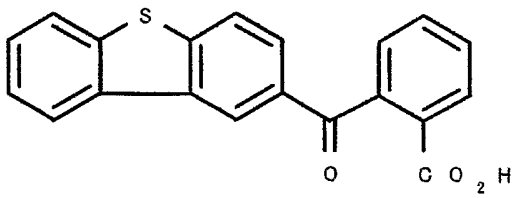


59

一般式（６）において、ｍが１の場合であって、R_4が複素環基、R_6がフェニレン基の場合の化合物は、以下のカルボン酸（６０及び６１）が挙げられる。



60

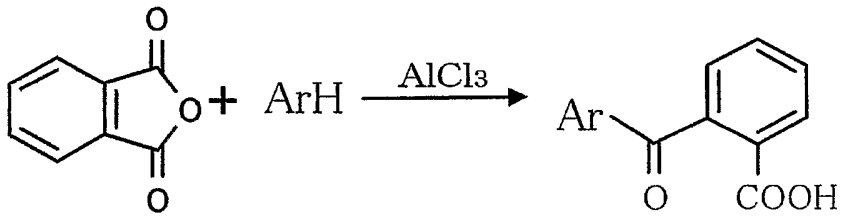


61

一般式（４）における配位子としてのカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸は、公知の合成方法により合成することが出来る。合成法については、例えば、新実験化学講座第１４巻「有機化合物の合成と反応（ＩＩ）」第921頁(1977)日本化学会編、又は、第４版実験化学講座第２２巻「有機合成ＩＶ」第1頁(1992)日本化学会編等に記載されている。代表的な合成法としては、対応する第１アル

コールやアルデヒドの酸化反応、エステルやニトリルの加水分解反応、酸無水物によるフリーデル・クラフツ反応等が挙げられる。

特に、無水フタル酸、ナフタル酸無水物、無水こはく酸、ジフェン酸無水物、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸無水物、２，３－ピリダジンジカルボン酸無水物等のジカルボン酸の環状無水物を用いたフリーデル・クラフツ反応では、分子内にカルボニル基を有するカルボン酸が合成できる。例えば、芳香族炭化水素又は芳香族複素環と無水フタル酸とを用いたフリーデル・クラフツ反応によれば、下記反応式に示すように、ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸が容易に合成できる。ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸は、パラ位置換体に比べ輝度が高い錯体が得られやすいことから好ましい。尚、式中、Ａｒは、芳香族炭化水素又は芳香族複素環を表す。



一般式（４）におけるルイス塩基からなる補助配位子（R_5）としては、前述した一般式（２）におけるルイス塩基からなる補助配位子（R_2）と同様な化合物が挙げられる。

本実施の形態が適用される発光装置１０において、蛍光体層１２は、例えば、ユーロピウム錯体と、必要に応じて、例えば、白色発光体の場合は、後述するように、他の青色蛍光体、緑色蛍光体を混合する等、他の希土類イオン錯体、その他無機蛍光体を、適当なバインダー樹脂中に混合又は分散させた樹脂組成物として調製し、これを、外部キャップ１３の内壁等の半導体発光素子１１からの光を吸収する位置に塗布その他の方法により配置される。バインダ樹脂としては、通常、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、

例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

本実施の形態が適用される発光装置１０は、ガラス製の外部キャップ１３の内側が、紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層１４ｂにより被覆され、外光からの紫外光を遮蔽する手段が設けられている。紫外線吸収層１４ｂに含有される紫外線吸収剤は、特に限定されないが、例えば、ｏ－ヒドロキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシー４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシー４－メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系；２－（２’－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー５’－ｔ－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’－ｔ－ブチルー５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系；エチルー２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート、５－エチルヘキシルー２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系；フェニルサルチレート、４－ｔ－ブチルフェニルサルチレート等のサルチル酸系；２－エチルー５’－ｔ－ブチルー２’－エトキシーＮ，Ｎ’－ジフェニロキサルアミド等のシュウ酸アニリド系；さらに、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の無機酸化物系等が例示される。尚、これらの無機酸化物は、ガラスに含有されて紫外線遮蔽ガラスとして用いてもよい。

有機系紫外線吸収剤は樹脂中に溶解して使用できるため透明性が良好である。また、無機の紫外線吸収剤は、平均粒子経１００ｎｍ以下の分散粒子を用いることにより、透明性に優れた紫外線遮蔽層を得ることができる。また、酸化チタン等の光活性のある化合物は、粒子表面がシリカ等の不活性物質により処理されることが好ましい。これらの紫外線吸収剤は、添加量を調整することにより紫外線

の遮蔽効果を調整できる。中でも、３５０ｎｍ以下の紫外線を遮蔽する紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系や酸化亜鉛等が挙げられ、単独で、あるいはそれらを２種類以上組み合わせて使用してもよい。これらの紫外線吸収剤を用いることにより、波長が３５０ｎｍ以下の光を実質的に遮蔽することができるが、さらに、バインダ樹脂等の有機化合物の劣化を防止し、発光装置の耐久性を向上させるためには、波長が４００ｎｍ以下の近紫外光を遮蔽することが好ましく、上述の紫外線吸収剤の中から適宜選択することにより達成される。

紫外線吸収剤は、通常、適当な樹脂と混合して使用される。使用する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレン－アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。中でも、透明性、耐熱性、耐光堅牢度の点から、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアルコール等が好ましい。

本実施の形態が適用される発光装置１０は、ユーロピウム錯体等の希土類イオン錯体を含有する赤色蛍光体と共に、青色蛍光体と緑色蛍光体と備え、これらを組み合わせることにより、白色光を発光することが出来る。青色蛍光体又は緑色蛍光体としては、公知の蛍光体を使用することが出来る。例えば、青色蛍光体としては、ＺｎＳ：Ａｇ、$Sr_5(PO_4)_3Cl$：Ｅｕ、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ等の無機蛍光体が挙げられる。また、緑色蛍光体としては、ＺｎＳ：Ｃｕ、ＺｎＳ：ＣｕＡｌ、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ，Ｍｎ等の無機蛍光体が挙げられる。また、このほかに青色蛍光体としてはツリウム錯体が、緑色蛍光体としてはテルビウム錯体等の有機蛍光体が挙げられる。これらの錯体の配位子としては、公知の配位子の他に、本実施の形態におけるユーロピウム錯体の配位子として使用される芳香族基を含むカルボン酸イオンを用いることが出来る。これらの蛍光体を用いて白色光を発光させるには、これらの蛍光体混合物を含む蛍光体樹脂層を蛍

光体層１２とすればよい。さらに、これらの蛍光体樹脂層を、半導体発光素子１１上に配置してもよい。また、青色蛍光体と、緑色蛍光体を含む樹脂層のみを半導体発光素子１１上に配置し、赤色の蛍光体層１２と組み合わせて用いることもできる。

尚、本実施の形態においては、蛍光性錯体と樹脂からなる蛍光体層１２が外部キャップ１３の内側に被膜の形態で設けられているが、他の態様を採用することも可能である。例えば、マウントリード１６ｂの上部に備えられた半導体発光素子１１上に無機蛍光体を含む無機蛍光体層を設け、さらにその上に錯体を含む蛍光体と樹脂とからなる蛍光体のフィルムを積層する方法、半導体発光素子１１上に断熱層又は拡散層を介して蛍光体のフィルムを積層する方法等が挙げられる。この場合、外部キャップ１３を設けずに、装置全体を紫外線吸収剤を含有するエポキシ樹脂により砲弾型の形状に封止し、外光の紫外線から蛍光体を遮蔽することができる。

（第２の実施形態）

図２は、第２の実施形態の発光装置を説明するための図である。図２に示された発光装置２０は、ブランケット２８と、ブランケット２８に取り付けられたマウントリード２６ｂ及びインナーリード２６ａと、ブランケット２８の下部に取り付けられ、マウントリード２６ｂ及びインナーリード２６ａと導通する電気接点２９と、マウントリード２６ｂ上部のカップ内に収納された半導体発光素子２１と、マウントリード２６ｂ上部のカップ内に充填され、半導体発光素子２１を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部２７と、インナーリード２６ａと半導体発光素子２１とを導通する導電性ワイヤ２５ａと、半導体発光素子２１とマウントリード２６ｂとを導通する導電性ワイヤ２５ｂと、これらを封止しドーム型に形成されたエポキシ樹脂部２４と、エポキシ樹脂部２４中に分散された微粒子の蛍光体２２と、エポキシ樹脂部２４の外側を被覆し、紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層２３とを有する。尚、蛍光体２２はエポキシ樹脂部２４中に溶解されていてもよい。

蛍光体２２は、エポキシ樹脂部２４の外側に設けた紫外線吸収層２３により、外光の中の紫外光から遮蔽され、波長３５０ｎｍ以下の光から実質的に遮蔽される必要があり、樹脂等の有機化合物の保護の点から４００ｎｍ以下の紫外線を遮蔽することが好ましい。尚、紫外線吸収層２３を設けない場合は、エポキシ樹脂部２４中に、紫外線吸収剤を配合することにより、波長３５０ｎｍ以下の光を遮蔽することが可能である。

（第３の実施形態）

図３は、第３の実施形態の発光装置を説明するための図である。図３に示された発光装置３０は、ブランケット３８と、ブランケット３８に取り付けられたマウントリード３６ｂ及びインナーリード３６ａと、ブランケット３８の下部に取り付けられ、マウントリード３６ｂ及びインナーリード３６ａと導通する電気接点３９と、インナーリード３６ａと半導体発光素子３１とを導通する導電性ワイヤ３５ａと、半導体発光素子３１とマウントリード３６ｂとを導通する導電性ワイヤ３５ｂと、マウントリード３６ｂ上部のカップ内に収納された半導体発光素子３１と、マウントリード３６ｂ上部のカップ内に充填され、半導体発光素子３１を固定するエポキシ樹脂等の封止樹脂部３７と、これらを収納する外部キャップ３３と、外部キャップ３３の上部に設けられた蛍光体層３２と、蛍光体層３２に積層された紫外線吸収剤を含有する紫外線吸収層３４ａとガラス窓３４ｂとを有する。尚、外部キャップ３３の内部は、不活性ガスが充填されている。蛍光体層３２は、紫外線吸収層３４ａにより、外光の中の波長３５０ｎｍ以下の光から遮蔽される。

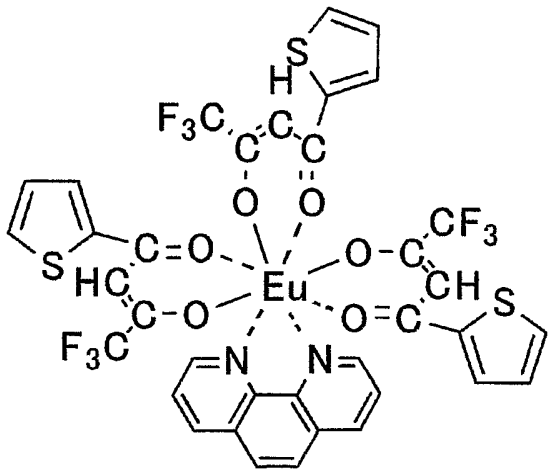
本実施の形態が適用される発光装置１０及び発光装置２０は、単独で、又は複数個を組み合わせることにより、例えば、照明ランプ、液晶パネル用バックライト、超薄型照明等の種々の照明装置、表示装置として使用することができる。

＜実施例＞

以下に実施例を挙げて、本実施の形態を、より具体的に説明する。尚、本実施の形態は、実施例に限定されるものではない。また、実施例中の部及び%は、特に断らない限り総て重量基準である。

（実施例１）

下記式で示されるユーロピウム（Ｅｕ）錯体１０部と、ポリビニルブチラール（積水化学社製　エスレックＢＬ－１）のメチルエチルケトン溶液（濃度２０％）２００部とを混合して混合溶液を調製し、この混合溶液０．２～０．３ｇを直径１４ｍｍのガラスアンプル内部に塗布し乾燥して蛍光体の被膜を形成した。次に、このアンプルを真空封止（２．５×１０$^{-5}$トール）し、Ｅｕ錯体蛍光の被膜が内面に塗布された真空封止ガラスアンプルを作成した。このガラスアンプルの外側に、図４に示した波長ー透過率挙動を有する３９５ｎｍの透過率が５０％の紫外線遮蔽フィルタ（三菱レーヨン社製　アクリプレンＨＢ－Ｓ００６）を被せ、次に、耐光試験機（アトラス社製　Ｃｉ４０００）を用いて、紫外領域から可視領域迄の光を、１２０時間、４００時間、１０００時間、２５００時間、４５００時間、及び７０００時間それぞれ照射し、その後、ユーロピウム（Ｅｕ）錯体を含有する蛍光体の蛍光強度を、日立蛍光分光測定器Ｆ４５００を用いて測定した。結果を表１に示す。尚、図６は、耐光試験機の光源（キセノンランプ）の放射スペクトルである。蛍光体の蛍光強度は、耐光試験機による光を照射しない場合の蛍光強度を１００とした指数として表す。数値が１００に近いほど、耐光性が良好である。



（実施例２）

３７０ｎｍの透過率５０％、３５０ｎｍの透過率２％の紫外線遮蔽フィルタ（富士写真フィルム社製カットフィルタ　ＳＣ３７）を用いたこと以外は実施例１と同様にして耐光性試験を行った。結果を表１に示す。

（比較例１）

３３０ｎｍの透過率５０％の紫外線遮蔽フィルタ（東芝色ガラスフィルタ　ＵＶ３３）を用いたこと以外は実施例１と同様にして耐光性試験を行った。結果を表１に示す。

（比較例２）

紫外線遮蔽フィルタを付けなかったこと以外は実施例１と同様にして耐光性試験を行った。結果を表１に示す。

表1

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
紫外線遮蔽フィルタ	アクリプレン	SC37	UV33	なし
照射時間 0	100	100	100	100
120時間	100	100	82	77
400時間	106	102	73	63
1000時間	99	112	70	57
2500時間	107	104	34	22
4500時間	109	99	40	17
7500時間	114	103	31	6

円筒状のアンプルを用いて蛍光強度を測定したため、測定位置のずれによる測定データの振れが±１０％程度あるものの、表１の結果から、３９５ｎｍの透過率が５０％の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（実施例１）と、３７０ｎｍの透過率５０％、３５０ｎｍの透過率２％の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（実施例２）で、長時間の光照射において蛍光強度の低下が見られない耐光試験結果が得られ、極めて良好な耐光性を示すことが分かる。

これに対して、３５０ｎｍより短波長の紫外光が照射される条件である３３０ｎｍの透過率５０％の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（比較例１）と、紫外線遮蔽フィルタを付けない場合（比較例２）とは、蛍光体の蛍光強度が急激に低下する耐光試験結果が得られ、耐光性が極めて劣ることが分かる。

（実施例３）

スライドガラス上に実施例１と同様にして蛍光体層を設け、蛍光体層の上部にエポキシ樹脂を積層して熱硬化し、厚さ２ｍｍの封止層を設けた。この封止層上に、３７０ｎｍの透過率５０％及び３５０ｎｍの透過率２％の紫外線遮蔽フィルタ紫外線遮蔽フィルタ（ＳＣ３７）を被せ、光照射時間を４０時間、８０時間、１２０時間としたこと以外は実施例１と同様の条件で、耐光性試験を行った。結果を表２に示す。

（比較例３）

実施例３において調製した封止層上に紫外線遮蔽フィルタを被せずに、実施例３と同様の条件で、耐候性試験を行った。尚、ガラス（パイレックス（登録商標）厚さ２ｍｍ）の波長－透過率挙動を図５に示す。結果を表２に示す。

表２

	実施例３	比較例３
光照射時間　０	１００	１００
４０時間	１０３	９０
８０時間	９８	７３
１２０時間	９３	６４

表２の結果から、３７０ｎｍの透過率５０％、３５０ｎｍの透過率２％の紫外線遮蔽フィルタを用いた場合（実施例３）は、蛍光強度に変化が見られない結果が得られ、極めて良好な耐光性を示すことが分かる。これに対して、紫外線遮蔽フィルタを付けない場合（比較例３）は、図５に示すように、ガラスのみでは波長３５０ｎｍ以下の紫外線がよく透過するため、蛍光体の耐光性が極めて劣ることが分かる。

（実施例４）

実施例３と同様にして、発光波長３７５ｎｍのＬＥＤ（日亜化学工業株式会社製　ＮＳＨＵ５５０）の上部に蛍光体層とエポキシ樹脂封止層を設け、実施例３と同様の条件で、耐候試験機を用いて、光照射を８０時間行った後に、ＬＥＤを点灯し、蛍光体の発光強度を測定したところ、光照射前とほぼ同じ発光強度であった。

（実施例５）

実施例１で用いたＥｕ錯体（Ｉ）と青色蛍光体、（Ｓｒ，Ｃａ，Ｂａ，Ｍｇ）$_{10}$（PO_4）$_6$$Cl_2$：Ｅｕと緑色蛍光体、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｕ，Ａｌを重量比で３：５４：４３の割合で混合し、ポリビニルアルコール水溶液中に分散した分散液を厚さ７５μｍのポリエステルフィルム上に塗布乾燥し、厚さ２０μｍの蛍光体層を作製した。この蛍光体層と紫外線遮蔽フィルタ（ＳＣ３７）をＬＥＤ素子の金属キャップが収まるサイズで円形にカットし、紫外線遮蔽フィルタが外側になるように、フィルタ、蛍光体層の順にキャップ内の入れて固定した。このキャップを３９５ｎｍのピーク波長のＬＥＤベアチップ（クリー社製）に窒素雰囲気下で封止し、白色光のＬＥＤを作製した。これを耐光試験機で１２０時間光照射した後点灯したところ、照射前と同等の輝度の白色光が得られた。

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、２００３年５月３０日付けで出願された日本特許出願（特願２００３－１５４５７１）に基づいており、その全体が引用により援用される。

＜産業上の利用可能性＞

本発明によれば、蛍光性錯体を含有する蛍光体の耐久性を向上させ、高強度の発光を発生させることのできる発光装置を提供することができる。

請 求 の 範 囲

１． 近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体と、

前記発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性錯体を含有する蛍光体と、を備え、

前記蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする発光装置。

２． 前記発光体が、半導体発光素子であって、半導体発光素子と前記蛍光体との間に波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段を設けるか、実質的に３５０ｎｍ以下の光を発光しない半導体発光素子を用いることにより、前記蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求の範囲第１項に記載の発光装置。

３． 前記半導体発光素子は、３６０ｎｍから４７０ｎｍの範囲にピーク波長を有する光を発光する半導体発光素子であることを特徴とする請求の範囲第２項に記載の発光装置。

４． 前記発光体と前記蛍光体との間に、波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段を設けることにより、前記蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求の範囲第１項に記載の発光装置。

５． 前記発光体が、放電ランプであることを特徴とする請求の範囲第４項に記載の発光装置。

６． 前記蛍光体の外側に紫外線吸収層を設けることにより、前記蛍光体に、波長が３５０ｎｍ以下の光が実質的に照射されないことを特徴とする請求の範囲第１項～第５項のいずれか１項に記載の発光装置。

７．　前記蛍光体は、真空又は不活性ガスの雰囲気下に置かれていることを特徴とする請求の範囲第１項～第６項のいずれか１項に記載の発光装置。

８．　前記発光体と、前記蛍光体が、樹脂により封止されていることを特徴とする請求の範囲第１項～第６項のいずれか１項に記載の発光装置。

９．　前記蛍光性錯体は、希土類イオン錯体であることを特徴とする請求の範囲第１項～第８項のいずれか１項に記載の発光装置。

１０．　前記希土類イオン錯体は、芳香族環を含む置換基を有するβ－ジケトン又は芳香族環を含む置換基を有するカルボン酸から誘導されるアニオンを配位子とする希土類イオン錯体であることを特徴とする請求の範囲第９項に記載の発光装置。

１１．　前記希土類イオン錯体は、ルイス塩基を補助配位子とすることを特徴とする請求の範囲第９項又は第１０項に記載の発光装置。

１２．　前記希土類イオン錯体は、ユーロピウム錯体であることを特徴とする請求の範囲第９項～第１１項のいずれか１項に記載の発光装置。

１３．　前記蛍光体は、蛍光性錯体を含有する赤色蛍光体、並びに青色蛍光体及び緑色蛍光体を備えることを特徴とする請求の範囲第１項～第１２項のいずれか１項に記載の発光装置。

１４．　（ａ－１）近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び前記発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性錯体を含有する蛍光体を内部に備えた光透過性の容器、又は、（ａ－２）近紫外光から可視光領域の光を発光する発光体及び前記発光体からの光により発光する少なくとも１種の蛍光性

錯体を含有する蛍光体を内部に備えた樹脂封止体と、

（ｂ）前記蛍光体を紫外線から遮蔽する紫外線遮蔽手段と、を有することを特徴とする発光装置。

１５．　前記紫外線遮蔽手段が、前記容器の外側又は内側、あるいは前記樹脂封止体の外側に設けた紫外線吸収層であることを特徴とする請求の範囲第１４項に記載の発光装置。

１６．　前記紫外線吸収層が、紫外線吸収剤を配合した樹脂層であることを特徴とする請求の範囲第１５項に記載の発光装置。

１７．　前記紫外線遮蔽手段が、紫外線吸収剤を含有する光透過性材料により形成された前記容器又は樹脂封止体であることを特徴とする請求の範囲第１４項～第１６項のいずれか１項に記載の発光装置。

１８．　前記紫外線吸収層が、波長が４００ｎｍ以下の光を吸収する１種又は２種以上の紫外線吸収剤を配合したものであることを特徴とする請求の範囲第１６項又は第１７項に記載の発光装置。

１９．　前記発光体と当該蛍光体との間に、波長が３５０ｎｍ以下の光を吸収する光吸収手段をさらに設けることを特徴とする請求の範囲第１４項～第１８項のいずれか１項に記載の発光装置。

２０．　請求の範囲第１項～第１９項のいずれか１項に記載の発光装置が照明装置であることを特徴とする発光装置。

図１

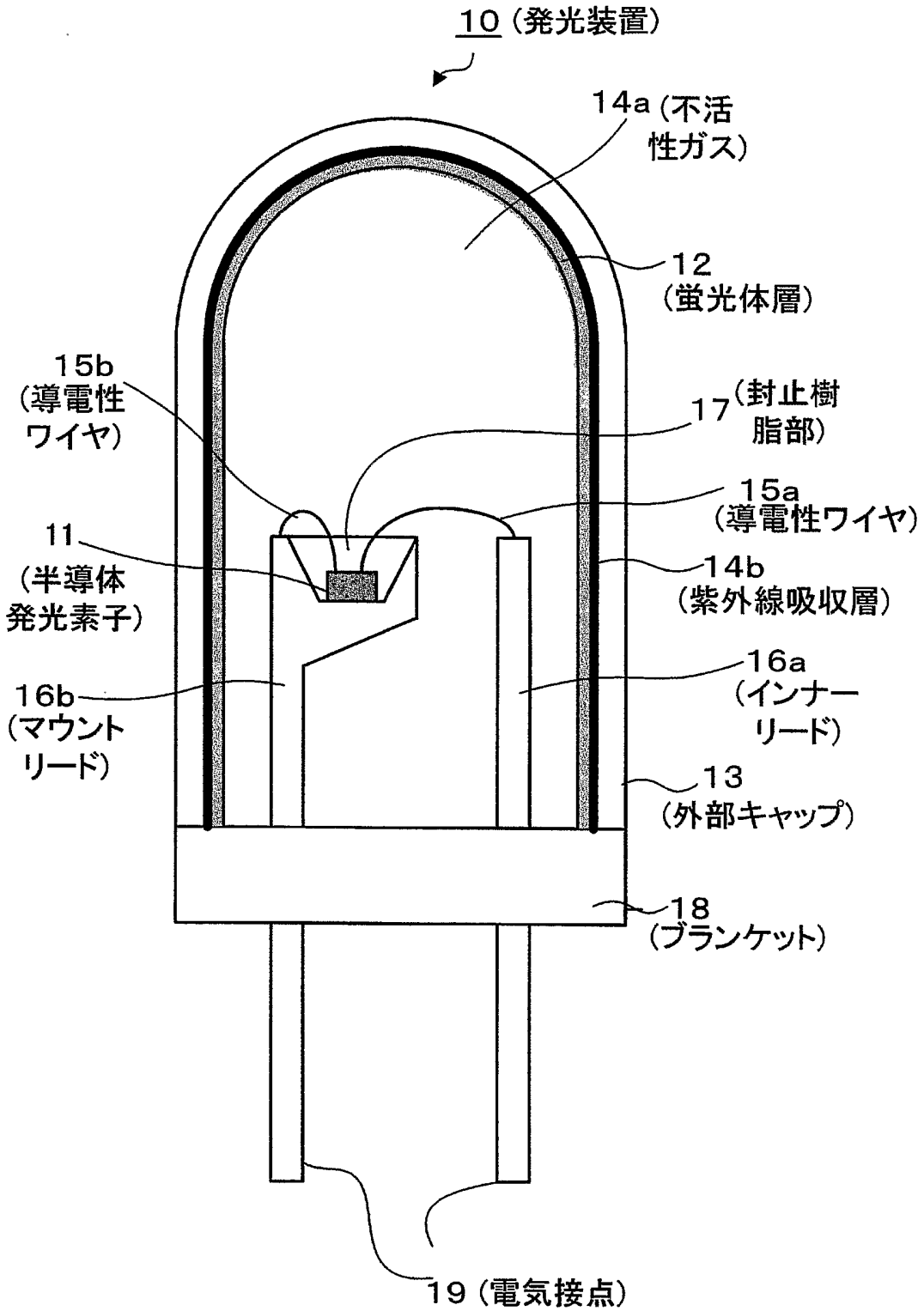

10（発光装置）
14a（不活性ガス）
12（蛍光体層）
15b（導電性ワイヤ）
17（封止樹脂部）
15a（導電性ワイヤ）
11（半導体発光素子）
14b（紫外線吸収層）
16a（インナーリード）
16b（マウントリード）
13（外部キャップ）
18（ブランケット）
19（電気接点）

図 2

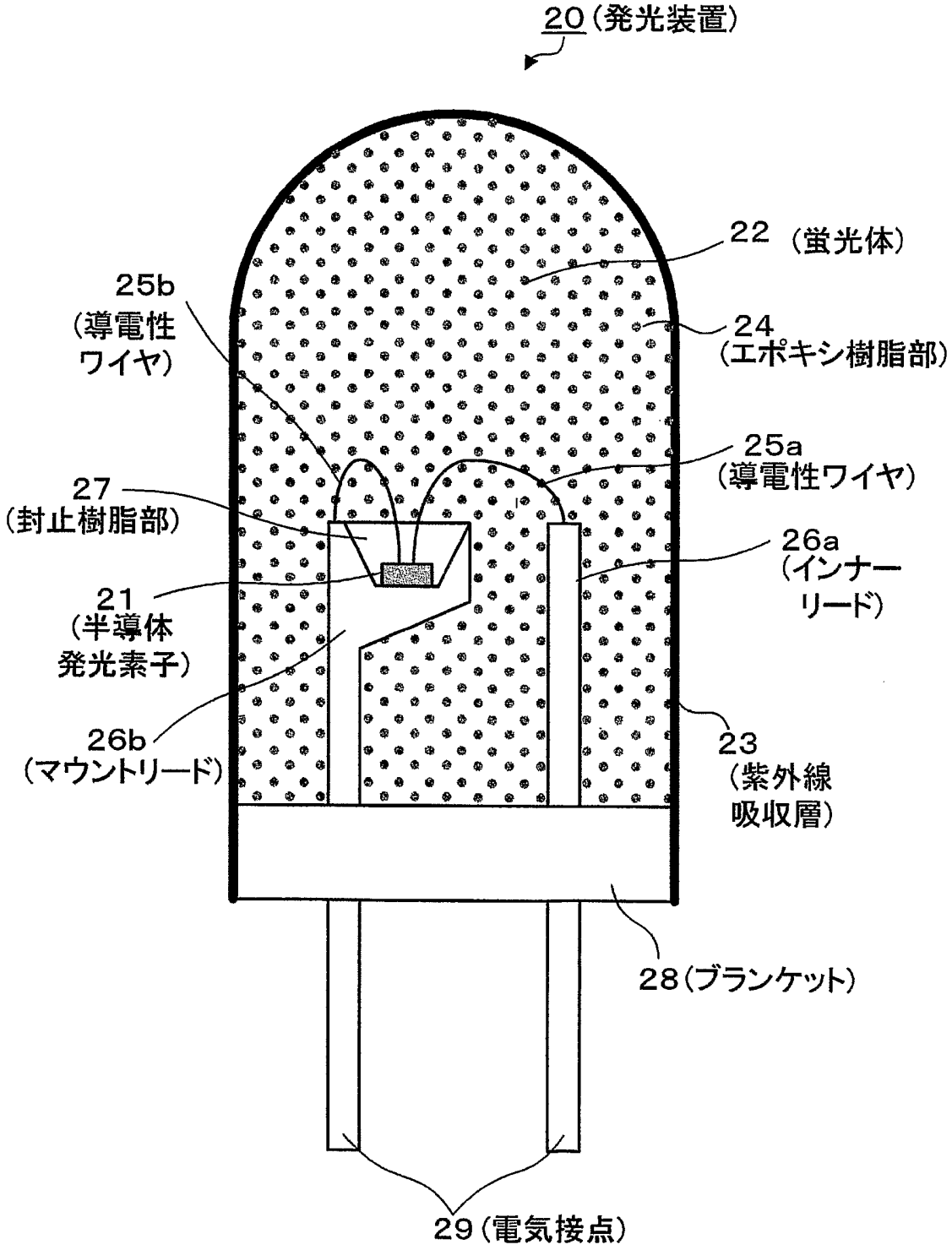

20 (発光装置)
22 (蛍光体)
25b
(導電性
ワイヤ)
24
(エポキシ樹脂部)
25a
(導電性ワイヤ)
27
(封止樹脂部)
26a
(インナー
リード)
21
(半導体
発光素子)
26b
(マウントリード)
23
(紫外線
吸収層)
28 (ブランケット)
29 (電気接点)

図３

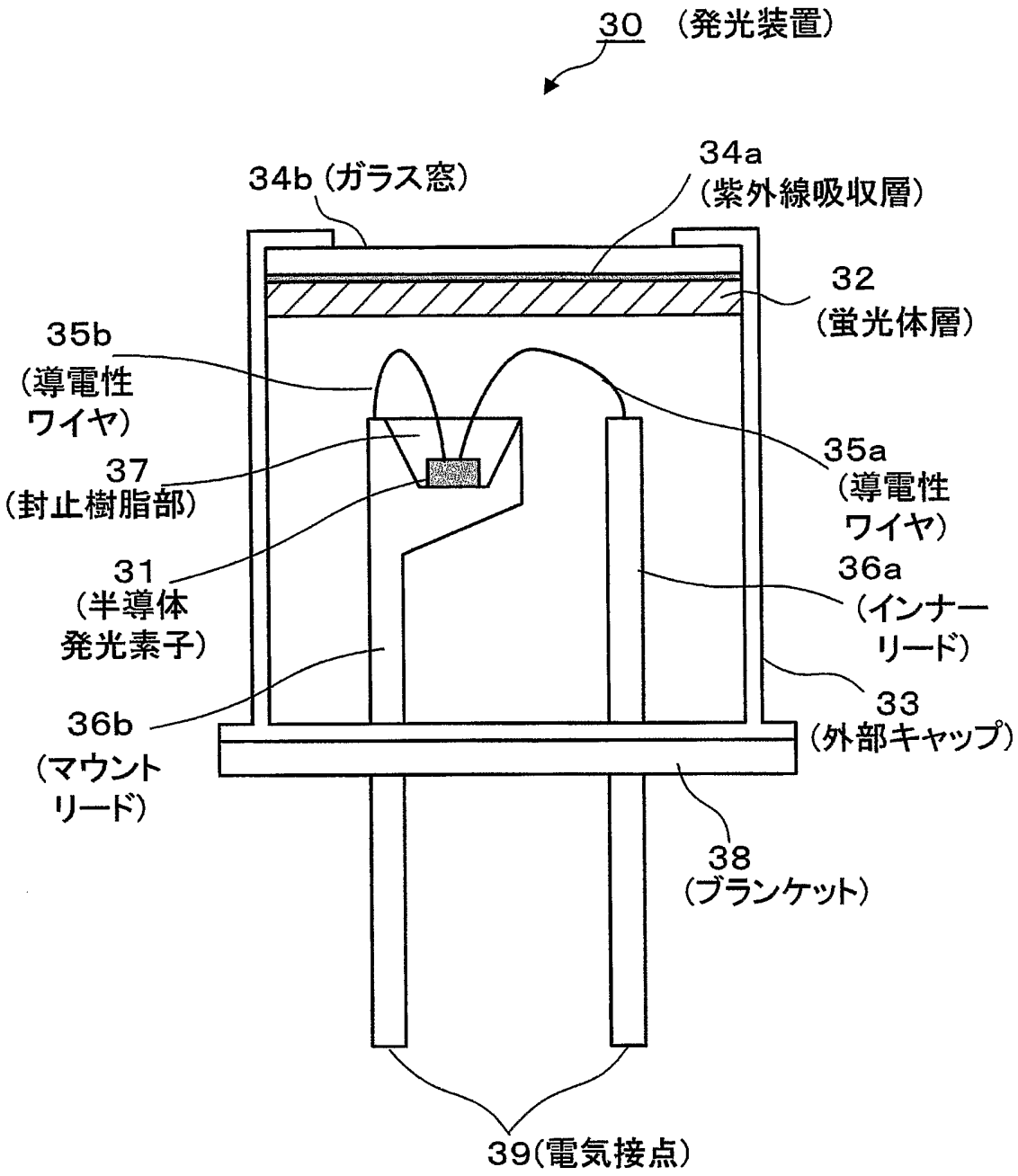

30 (発光装置)
34b (ガラス窓)
34a
(紫外線吸収層)
32
(蛍光体層)
35b
(導電性
ワイヤ)
37
(封止樹脂部)
31
(半導体
発光素子)
35a
(導電性
ワイヤ)
36a
(インナー
リード)
33
(外部キャップ)
36b
(マウント
リード)
38
(ブランケット)
39(電気接点)

図４

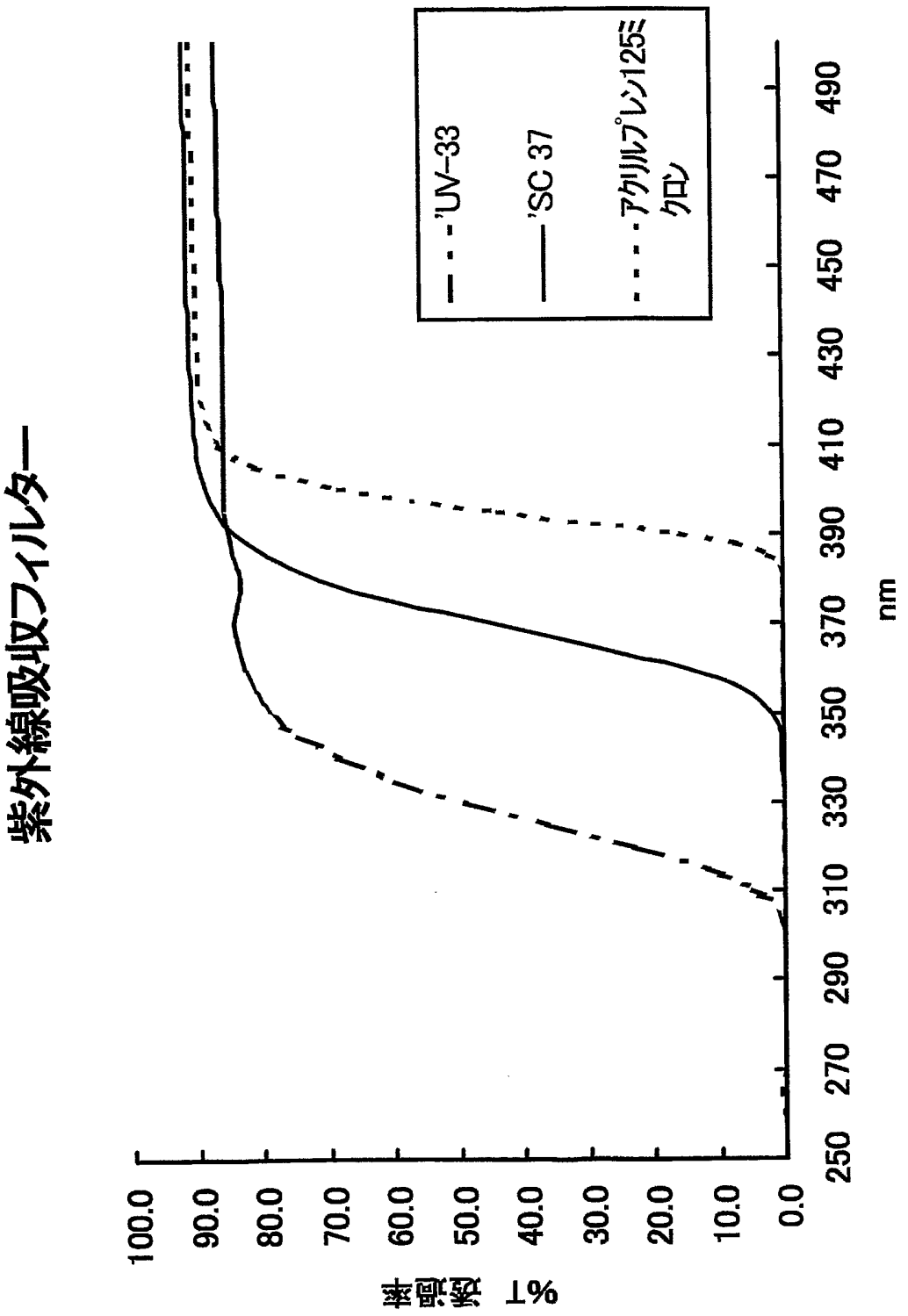

紫外線吸収フィルター
'UV-33
'SC 37
アクリルプレン125ミクロン
%T 透過率
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
250
270
290
310
330
350
370
390
410
430
450
470
490
nm

図５

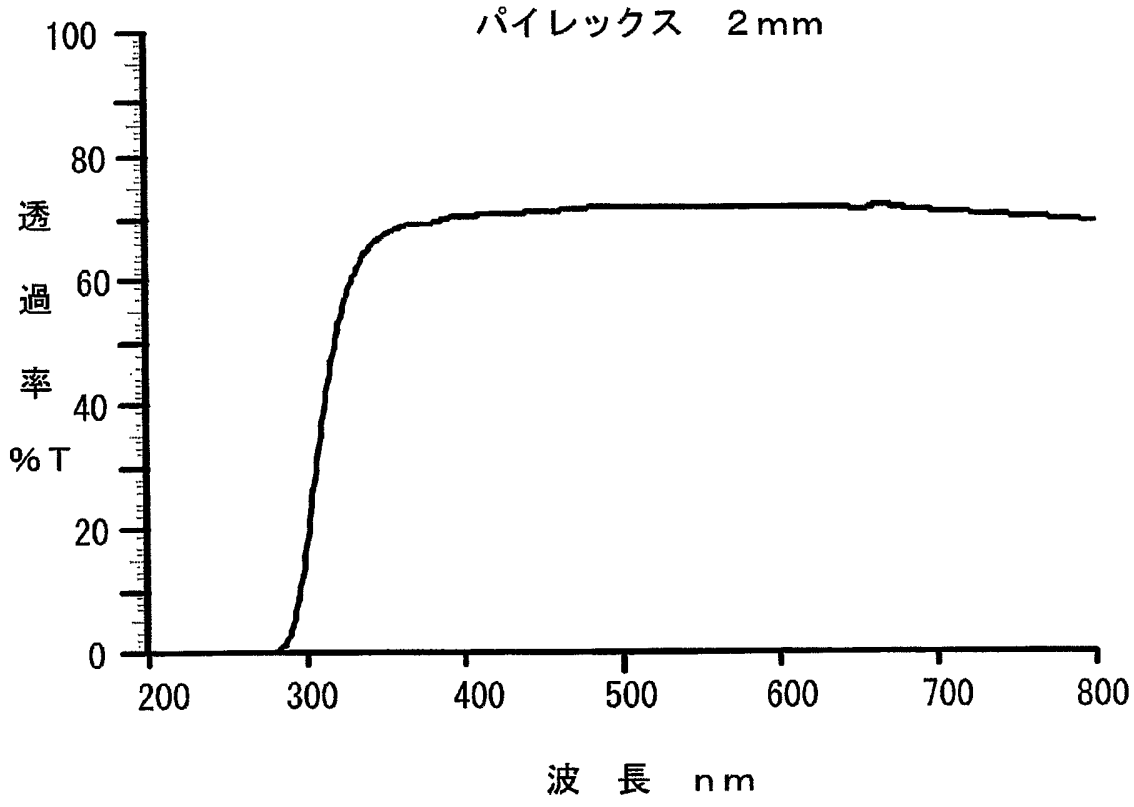
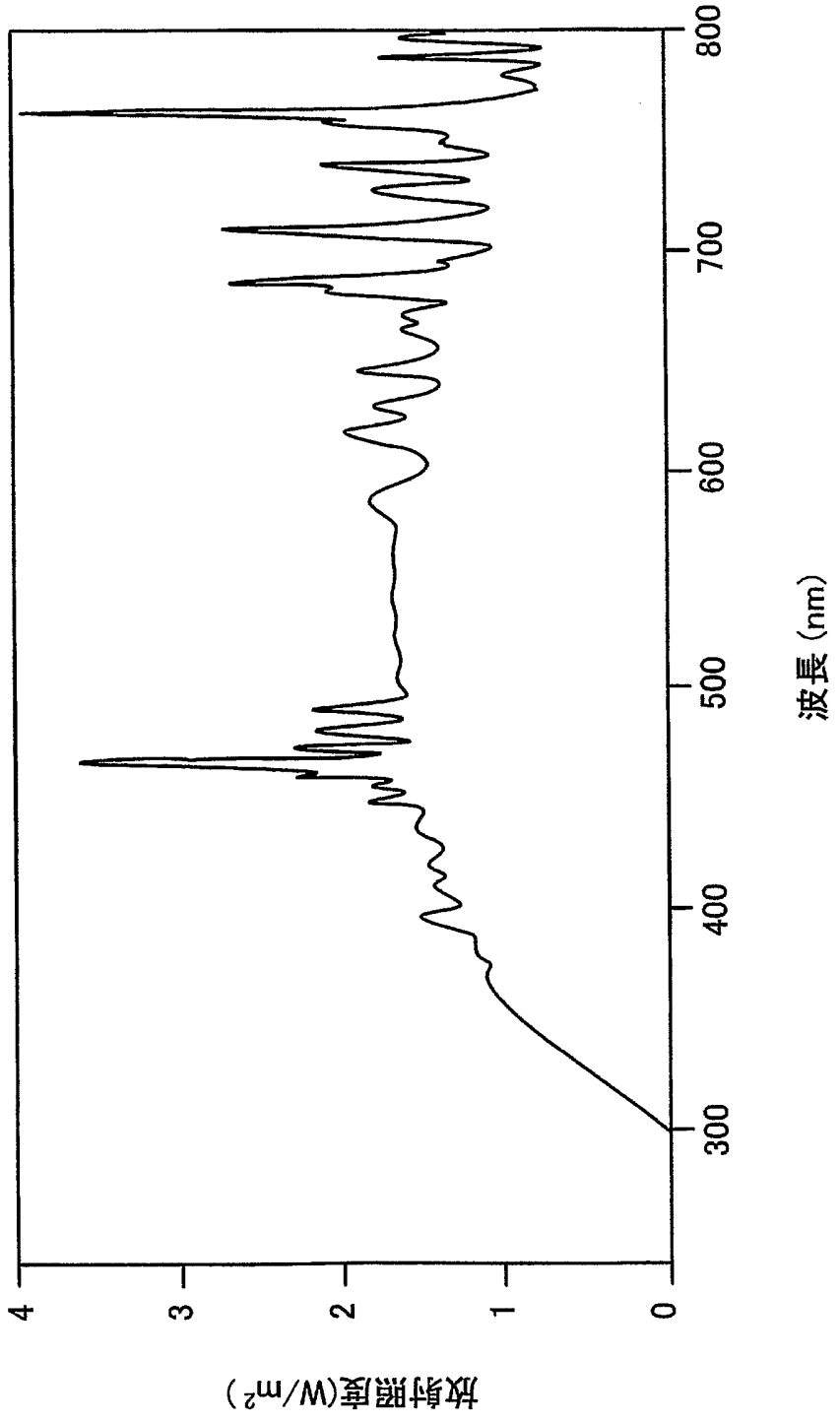

パイレックス　２ｍｍ
100
80
60
40
20
0
透過率
%T
200
300
400
500
600
700
800
波　長　ｎｍ

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/007674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] H01L33/00, C09K11/06, H01J61/40, H01J61/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] H01L33/00, C09K11/06, H01J61/40, H01J61/35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-76445 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Par. Nos. [0015] to [0050]; Figs. 7 to 11 (Family: none)	1-3,6,8, 13-18 20
X Y	JP 2002-76434 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text; all drawings & US 2002/0043926 A1	1-3,6,8, 14-18 20
Y	JP 2001-156338 A (Kabushiki Kaisha Koha), 08 June, 2001 (08.06.01), Par. Nos. [0020], [0022] (Family: none)	7,13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 September, 2004 (07.09.04)	21 September, 2004 (21.09.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/007674

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-95973 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 14 April, 1998 (14.04.98), Par. Nos. [0050], [0083] to [0084] & EP 821297 A1 & US 6203725 A	9-12
Y	JP 8-319482 A (Philips Electronics N.V.), 03 December, 1996 (03.12.96), Par. Nos. [0043] to [0046] & DE 4428450 A & EP 697744 A1 & WO 96/05607 A & US 5698858 A & US 5756224 A	9,10,12
Y	JP 2002-374006 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 26 December, 2002 (26.12.02), Par. No. [0023] & US 2003/0122482 A1	13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００４／００７６７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｌ３３／００，Ｃ０９Ｋ１１／０６，Ｈ０１Ｊ６１／４０，Ｈ０１Ｊ６１／３５

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｈ０１Ｌ３３／００，Ｃ０９Ｋ１１／０６，Ｈ０１Ｊ６１／４０，Ｈ０１Ｊ６１／３５

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｘ	ＪＰ　２００２－７６４４５　Ａ（サンケン電気株式会社）２００２．０３．１５，【００１５】－【００５０】欄，図７－１１（ファミリーなし）	1-3, 6, 8, 13-18
Ｙ		20
Ｘ	ＪＰ　２００２－７６４３４　Ａ（豊田合成株式会社）２００２．０３．１５，全文，全図　＆　ＵＳ　２００２／００４３９２６Ａ１	1-3, 6, 8, 14-18
Ｙ		20

☒　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　０７．０９．２００４	国際調査報告の発送日　21.9.2004
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　８８２６ 土屋　知久 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００１－１５６３３８　Ａ（株式会社光波）２００１．０６．０８，【００２０】欄，【００２２】欄（ファミリーなし）	7,13
Ｙ	ＪＰ　１０－９５９７３　Ａ（三井東圧化学株式会社）１９９８．０４．１４，【００５０】欄，【００８３】－【００８４】欄　＆　ＥＰ　８２１２９７　Ａ１　＆　ＵＳ　６２０３７２５　Ａ	9-12
Ｙ	ＪＰ　８－３１９４８２　Ａ（フィリップス　エレクトロニクス　ネムローゼ　フェンノートシャップ）１９９６．１２．０３，【００４３】－【００４６】欄　＆　ＤＥ　４４２８４５０　Ａ　＆　ＥＰ　６９７７４４　Ａ１　＆　ＷＯ　９６／０５６０７　Ａ　＆　ＵＳ　５６９８８５８　Ａ　＆　ＵＳ　５７５６２２４　Ａ	9,10,12
Ｙ	ＪＰ　２００２－３７４００６　Ａ（豊田合成株式会社）２００２．１２．２６，【００２３】欄　＆　ＵＳ　２００３／０１２２４８２　Ａ１	13