

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5746672号
(P5746672)

(45) 発行日 平成27年7月8日(2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl.	F I
C O 9 K 11/64 (2006.01)	C O 9 K 11/64 C Q D
C O 9 K 11/08 (2006.01)	C O 9 K 11/08 B
H O 1 L 33/50 (2010.01)	C O 9 K 11/08 C
	C O 9 K 11/08 D
	H O 1 L 33/00 4 1 O

請求項の数 12 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-211074 (P2012-211074)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成24年9月25日 (2012.9.25)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2014-65797 (P2014-65797A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成26年4月17日 (2014.4.17)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成26年2月26日 (2014.2.26)		弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100111730
			弁理士 伊藤 武泰
		(72) 発明者	福 田 由 美
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、発光装置、および蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～600nmの波長範囲内に発光ピークを示し、波長560nmの光に対する吸収係数 α_{560nm} が 4×10^{-5} 以下であり、かつ下記一般式(1)：

$$(M_{1-x}Ce_x)_2yAl_zSi_{10-z}O_uN_w \quad (1)$$

(ここで、MはBa、Sr、Ca、Mg、Li、Na、およびKからなる群から選択される金属元素であり、

$0 < x \leq 1$ 、

$0.8 \leq y \leq 1.1$ 、

$2 \leq z \leq 5$

$u \leq 1$ 、

$1.8 \leq z - u$ 、

$1.3 \leq u + w \leq 1.5$

である)

で表わされることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

MがSrである、請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

波長560nmの光に対する吸収係数 α_{560nm} と波長430nmの光に対する吸収

係数 $\frac{430\text{nm}}{560\text{nm}}$ の比が 5.5 以下である、請求項 1 または 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

250 ~ 500 nm の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、
前記発光素子からの光を受けて黄色発光する蛍光体を含有する蛍光発光層と
を具備し、前記黄色発光蛍光体が、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【請求項 5】

前記蛍光発光層が、緑色発光する蛍光体および赤色発光する蛍光体をさらに含有する、
請求項 4 に記載の発光装置。

10

【請求項 6】

250 ~ 400 nm の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と、
前記発光素子からの光を受けて黄色発光する蛍光体と前記発光素子からの光を受けて青色発光する蛍光体とを含有する蛍光発光層と
を具備し、前記黄色発光蛍光体が、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法であって、
M の窒化物および炭化物から選択される M 原料と、Al の窒化物、酸化物および炭化物から選択される Al 原料と、Si の窒化物、酸化物および炭化物から選択される Si 原料と、Ce の酸化物、窒化物および炭酸塩から選択される Ce 原料とを混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を焼成する工程と
を具備することを特徴とする製造方法。

20

【請求項 8】

前記混合物の焼成は、5 気圧以上の圧力下、1500 ~ 2000 で行なわれることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記混合物の焼成は、窒素雰囲気中に行なわれることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の方法。

30

【請求項 10】

前記原料の混合物を蓋付きのつばに投入して焼成する、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記つばを、さらに蓋付きの外殻容器内に配置したうえで焼成を行う、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

焼成後に生成物を洗浄する工程をさらに具備する、請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、蛍光体、発光装置、および蛍光体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

白色発光装置は、例えば青色光での励起により赤色発光する蛍光体、青色光での励起により緑色発光する蛍光体、および青色 LED を組み合わせて構成される。青色光での励起によって黄色光を発光する蛍光体を用いれば、より少ない種類の蛍光体を用いて白色発光装置を構成することができる。こうした黄色発光蛍光体としては、例えば Eu 付活オルソ

50

シリケート蛍光体が知られている。

【0003】

このような黄色蛍光体は種々の用途が検討されており、温度特性、量子効率、および演色性といった黄色発光蛍光体に対する要求は、高まりつつある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】G. Blasse, W. L. Wanmaher, J. W. ter Vrugt, and A. Brill, Philips Res. Repts, 23, 189-200, (1968)

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を発光できる量子効率の高い蛍光体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の実施形態による蛍光体は、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～600nmの波長範囲内に発光ピークを示し、波長560nmの光に対する吸収係数 ϵ_{560nm} が 4×10^{-5} 以下であり、かつ下記一般式(1)：

20

$$(M_{1-x}Ce_x)_2yAl_zSi_{10-z}O_uN_w \quad (1)$$

(ここで、

MはBa、Sr、Ca、Mg、Li、Na、およびKからなる群から選択される金属元素であり、

$$0 < x \leq 1,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1,$$

$$2 \leq z \leq 5$$

$$u \leq 1,$$

$$1.8 \leq z - u,$$

$$1/3 \leq u + w \leq 1/5$$

30

である)

で表わされることを特徴とするものである。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ の結晶構造を示す図。

【図2】一実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

【図3】他の実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

【図4】実施例1および比較例1の蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図5】実施例1および比較例1の蛍光体の吸収スペクトルを示す図。

40

【図6】実施例1および比較例1の蛍光体の吸収スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態を具体的に説明する。

【0009】

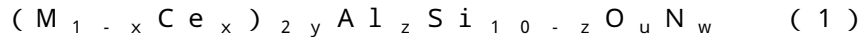
実施形態による蛍光体は、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～600nmの波長範囲内に発光ピークを示すので、黄緑色から橙色にわたる領域の光を発光できる蛍光体である。この蛍光体は主として黄色の領域の光を発することから、以下においてはこれを黄色発光蛍光体と称することがある。そして、この黄色発光蛍光体は、その発光領域における光吸収が少ないことを特徴としている。具体

50

的には、実施形態による蛍光体の560nmの光に対する吸収係数(560nm) 4×10^{-5} 以下であり、好ましくは 2×10^{-5} 以下である。

【0010】

かかる蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ の結晶構造と実質的に同じ結晶構造を有する母体を含み、この母体はCeなどの発光中心元素で付活されている。本実施形態にかかる黄色発光蛍光体の組成は、下記一般式(1)で表わされる。



(ここで、

MはBa、Sr、Ca、Mg、Li、Na、およびKからなる群から選択される金属元素であり、好ましくはSrであり、

$0 < x \leq 1$ 、好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.5$ 、

$0.8 \leq y \leq 1.1$ 、好ましくは $0.85 \leq y \leq 1.06$ 、

$2 \leq z \leq 3.5$ 、好ましくは $2.5 \leq z \leq 3.3$ 、

$u \leq 1$ 、好ましくは $0.001 \leq u \leq 0.8$ 、

$1.8 \leq z - u$ 、好ましくは $2.0 \leq z - u$ 、

$13 \leq u + w \leq 15$ 、好ましくは $13.2 \leq u + w \leq 14.2$ 、

である)

【0011】

なお、金属元素Mは、発光スペクトルのピーク波長を好適な範囲とするためにSrとすることが好ましい。また、金属Mは、それぞれ2種類以上の元素を組み合わせることもできる。

【0012】

Ceは発光中心元素として機能するものである。発光中心元素としては、Ceに加えて、Tb、Eu、およびMnからなる群から選択される元素を併用することもできる。

【0013】

上記一般式(1)に示されるように、金属元素Mの少なくとも一部は発光中心元素であるCeにより置換されている。本実施形態による蛍光体は、発光中心元素Ceを含有することによって、250~500nmの波長範囲内にピークを有する光で励起した際、黄緑色から橙色にわたる領域の発光、すなわち500~600nmの波長範囲内にピークを有する発光を示す。このとき金属元素Mの少なくとも0.1モル% ($x = 0.001$) が発光中心元素Ceで置換されていれば、十分な発光効率を得ることができる。一方、金属元素Mの全量が発光中心元素Ceで置き換えられてもよい ($x = 1$)。しかし、発光確率の低下(濃度消光とも呼ばれる)抑制するために、発光中心元素Ceによる置換率を50モル% ($x = 0.5$) 以下とすることが好ましい。したがって、 $0 < x \leq 1$ であることが必須であり、 $0.001 \leq x \leq 0.5$ であることが好ましい。

【0014】

yは、結晶欠陥を抑制し、効率の低下を防止するために、0.8以上であり、0.85以上であることが好ましい。一方、過剰なアルカリ土類金属が異相として析出して発光効率が低下することを防ぐために、1.1以下であることが必須であり、1.06以下であることが好ましい。したがって、 $0.8 \leq y \leq 1.1$ であることが必要であり、 $0.85 \leq y \leq 1.06$ があることが好ましい。

【0015】

過剰なSiが異相として析出することによる発光特性の低下を防ぐために、zは2以上であることが必要であり、2.5以上であることが好ましい。一方、zが3.5を越えると、過剰なAlが異相として析出することによる発光特性の低下を防ぐために、zは3.5以下であることが必要であり、3.3以下であることが好ましい。したがって、 $2 \leq z \leq 3.5$ であることが必要であり、 $2.5 \leq z \leq 3.3$ であることが好ましい。

【0016】

結晶欠陥増加に伴う発光効率の低下を抑制するために、uは1以下であることが必要であり、0.8以下であることが好ましい。一方、所望の結晶構造を維持し、発光スペクト

10

20

30

40

50

ルの波長を適切に維持するためには 0.001 以上であることが好ましい。したがって、 $u = 1$ であることが必要であり、 $0.001 \leq u \leq 0.8$ であることが好ましい。

【0017】

実施形態による蛍光体が、所望の結晶構造を維持するため、また蛍光体の製造時における異相の発生を抑制するために、 $z - u$ は 1.8 以上であることが必要であり、 2.0 以上であることが好ましい。また、同様の理由により $13 \leq u + w \leq 15$ であることが必要であり、 $13 \leq u + w \leq 14.2$ であることが好ましい。

【0018】

上述した条件を全て備えていることにより、本実施形態にかかる蛍光体は、 $250 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、演色性に優れた黄色光を高い効率で発光することができる。しかも、本実施形態にかかる黄色発光蛍光体は、温度特性も良好である。

【0019】

本発明の実施形態による黄色発光蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ をベースとして、その構成元素である Sr 、 Si 、 Al 、 O 、または N が他の元素で置き換わったり、 Ce などのほかの金属元素が固溶したりしたものであるということもできる。このような置き換え等によって、結晶構造が若干変化することがある。しかし、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる原子位置は、骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることは少ない。

【0020】

本発明の実施形態による蛍光体は、 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ と実質的に同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とし、その構成元素 M の一部が発光中心イオン Ce に置換されたものであり、各元素の組成が所定の範囲内に規定されている。このときに高効率かつ発光半値幅が広く、温度特性に優れるという好ましい特性を示す。

【0021】

また、本発明の実施形態による黄色発光蛍光体は、発光波長の領域における吸光係数が低いものである。具体的には、波長 560 nm の光に対する吸光係数 $\epsilon_{560 \text{ nm}}$ が 4×10^{-5} 以下であることが必要であり、 2×10^{-5} 以下であることがより好ましい。 560 nm における光吸収は、主に Ce^{4+} によるものと考えられ、それが少ないということは Ce^{4+} の含有量が相対的に低いことを意味する。また、 Ce^{3+} の含有量が多いと、青色領域における吸収が多くなる傾向にある。このため、波長 430 nm の光に対する吸光係数 $\epsilon_{430 \text{ nm}}$ が大きいことが好ましく、また、 $\epsilon_{560 \text{ nm}}$ と $\epsilon_{430 \text{ nm}}$ の比 $\epsilon_{560 \text{ nm}} / \epsilon_{430 \text{ nm}}$ が小さいことが好ましい。具体的には、 $\epsilon_{560 \text{ nm}} / \epsilon_{430 \text{ nm}}$ が 5.5 以下であることが好ましく、 4.5 以下であることがより好ましい。

【0022】

なお、蛍光体の吸光係数は、下式から求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{光吸光係数} &= \text{光散乱係数} \times \text{吸収率}^2 / 2 / \text{反射率} \\ &= 3.96 / \text{粒径} / \text{密度} \times \text{吸収率}^2 / (1 - \text{吸収率}) \end{aligned}$$

【0023】

式中、光散乱係数は粒径と密度の測定値により算出することができ、吸収率は分光光度計により測定することができ、また粒径 d は粒度分布計や走査性電子顕微鏡観察、蛍光顕微鏡観察により測定することができる。

【0024】

このように発光領域である 560 nm 近傍の光吸収が少ないことによって、いわゆる再吸収が低減されるため、発光効率が改善される。

【0025】

蛍光体中に含まれる全 Ce のうち Ce^{4+} が占める割合は、 $550 \sim 580 \text{ nm}$ のいずれかをピーク波長とする光に対する吸収率 R_y 、 800 nm をピーク波長とする光に対する吸収率 R_r 、蛍光体の粒径 d および密度 ρ を用いて、以下の式により測定することができる。

10

20

30

40

50

$$C e^{4+} / C e = 3.96 / d / \times \{ R y^2 / (1 - R y) - R r^2 / (1 - R r) \} \times 10^4$$

【0026】

ここで $R y$ 、 $R r$ 、粒径は前記したのと同様の方法で測定することができる。

【0027】

このような方法で $C e^{4+}$ の比率を測定できるのは本発明の蛍光体の $C e^{3+}$ による吸収以外の可視光吸収成分として、全波長を均等に吸収する着色 ($R r$) と $C e^{4+}$ による黄色成分の選択吸収 ($R y$) が挙げられるためである。

【0028】

また、本発明においては $C e^{4+}$ の含有量を光吸収と関連付けるものであるが、結晶中の欠陥と結びつけて考えることもできる。すなわち、結晶中に欠陥、特に窒素欠陥が多いと、 $C e^{4+}$ が多くなる傾向にある。本発明の実施形態にかかる蛍光体は多元系蛍光体であるため、化粧の欠陥 (常磁性欠陥) が発生しやすい。このような欠陥は $C e$ を酸化する傾向があるので、欠陥が多い結晶では $C e^{4+}$ の含有量が多くなる傾向にある。したがって、実施形態による蛍光体において結晶欠陥が少ないことが好ましい。

【0029】

このような結晶欠陥は、E S Rを用いて、常磁性欠陥密度として測定することができる。具体的には、試料にマイクロ波を照射しながら、磁場を掃引して行う。E S Rは、不対電子が磁場中に置かれた時に生じる、準位間の遷移を観測する分光分析であるため、磁場が大きくなるに従って増大する準位間のエネルギー間隔と、マイクロ波のエネルギーとが、等しくなった時に吸収が観測される。E S Rスペクトルは通常微分曲線で得られ、この微分曲線を一回積分すると吸収曲線、二回積分すると信号強度が得られる。

【0030】

本実施形態にかかる黄色発光蛍光体は、任意の方法により製造することができる。しかしながら、前記した通り結晶中に含まれる $C e^{4+}$ の含有量が蛍光体の特性に大きく影響するため、それを制御することが重要となる。

【0031】

具体的には、本発明の実施形態による蛍光体は、各元素を含む原料粉体を混合し、焼成することによって製造することができるが、その際に、特定の原料を用いたり、焼成雰囲気制御することが好ましい。

【0032】

M原料は、Mの窒化物および炭化物から選択することができる。Al原料は、Alの窒化物、酸化物および炭化物から選択することができ、Si原料は、Siの窒化物、酸化物および炭化物から選択することができる。発光中心元素 $C e$ の原料は、 $C e$ の酸化物、窒化物、塩化物および炭酸塩から選択することができる。

【0033】

なお、窒素は、窒化物原料もしくは窒素を含む雰囲気中における焼成から与えることができ、酸素は、酸化物原料および窒化物原料の表面酸化皮膜から与えることができる。

【0034】

例えば、 $S r_3 N_2$ 、 $S i_3 N_4$ 、 $A l_2 O_3$ および $A l N$ 、ならびに $C e O_2$ を、目的の組成となるような仕込み組成で混合する。 $S r_3 N_2$ の代わりに $S r_2 N$ あるいは $S r N$ 等、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。均一な混合粉体を得るために、質量の少ない原料粉体から順に乾式混合することが望まれる。

【0035】

原料は、例えばグローブボックス中で乳鉢を用いて混合することができる。混合粉体をるつぼ内に収容し、所定の条件で焼成することによって、本実施形態にかかる蛍光体を得られる。るつぼの材質は特に限定されず、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、カーボン、窒化アルミニウム、サイアロン、酸化アルミニウム、モリブデン、およびタングステン等から選択することができる。

【0036】

10

20

30

40

50

混合粉体の焼成は、大気圧以上の圧力で行なうことが望ましい。大気圧以上の圧力で焼成が行なわれると、窒化ケイ素が分解しにくい点で有利となる。窒化ケイ素の高温での分解を抑制するためには、圧力は5気圧以上であることがより好ましく、焼成温度は1500～2000の範囲が好ましい。こうした条件であれば、材料または生成物の昇華といった不都合を引き起こさずに、目的の焼結体が得られる。焼成温度は、1800～2000がより好ましい。

【0037】

AlNの酸化を避けるためには、窒素雰囲気中で焼成を行なうことが望まれる。雰囲気中には、90atm.%程度までの水素が含まれていてもよい。なお、焼成雰囲気の還元性が高すぎると、蛍光体結晶中に窒素欠陥が発生し、蛍光体中における Ce^{4+} の生成が抑制されやすくなる。このような傾向は、一般に用いられるカーボン製のヒーターおよび断熱材を備える加熱炉を用いる場合にはさらに強くなる。このため、原料を焼成する際に焼成雰囲気を調整する必要がある。例えば雰囲気中の水素等の還元性気体の割合を調整したり、原料混合物を蓋付きのつぼに入れたり、さらに原料の入ったつぼを、鞘などのさらなる外套容器に入れてから焼成したりすることができる。ここで、つぼや外套容器は必ずしも密閉する必要はなく、それらの内外で酸化性気体や還元性気体が自由に入れ替わることを制限できれば、それによって Ce^{4+} の生成を制御することができる。

【0038】

上述した温度で0.5～4時間焼成した後、焼成物をつぼから取り出して解砕し、再度、同様の条件で焼成することが好ましい。こうした取り出し・解砕・焼成の一連の工程を0～10回程度繰り返すことによって、結晶粒子同士の融着が少なく、組成および結晶構造が均一な粉体が生成し易いという利点を得られる。

【0039】

焼成後には、必要に応じて洗浄等の後処理を施して、一実施形態にかかる蛍光体を得られる。洗浄としては、例えば純水洗浄、酸洗浄などを採用することができる。酸としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ化水素酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸、またはこれらの混合酸等を用いることができる。

【0040】

酸洗浄後には、必要に応じてポストアニール処理を施してもよい。ポストアニール処理は、例えば窒素と水素とを含む還元雰囲気で行なうことができ、こうしたポストアニール処理を施すことによって結晶性および発光効率が向上する。

【0041】

一実施形態にかかる発光装置は、前述の蛍光体を含む蛍光発光層と、前述の蛍光体を励起する発光素子とを具備する。図2は、一実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図である。

図2に示す発光装置においては、基材200の上に、リード201、202およびパッケージカップ203が配置されている。基材200およびパッケージカップ203は樹脂性である。パッケージカップ203は、上部が底部より広い凹部205を有しており、この凹部の側面は反射面204として作用する。

【0042】

凹部205の略円形底面中央部には、発光素子206がAgペースト等によりマウントされている。用い得る発光素子206は、400～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発するものである。例えば、発光ダイオード、およびレーザダイオード等が挙げられる。具体的には、GaN系等の半導体発光素子などが挙げられるが、特に限定されない。

【0043】

発光素子206のp電極およびn電極(図示せず)は、Auなどからなるボンディングワイヤー207および208によって、リード201およびリード202にそれぞれ接続されている。リード201および202の配置は、適宜変更することができる。

【0044】

発光素子 206 としては、n 電極と p 電極とを同一面上に有するフリップチップ型のもを用いることもできる。この場合には、ワイヤーの断線や剥離、ワイヤーによる光吸収等のワイヤーに起因した問題を解消して、信頼性の高い高輝度な半導体発光装置が得られる。また、n 型基板を有する発光素子を用いて、次のような構成とすることもできる。発光素子の n 型基板の裏面に n 電極を形成し、基板上に積層された p 型半導体層の上面上には p 電極を形成する。n 電極はリード上にマウントし、p 電極はワイヤーにより他方のリードに接続する。

【0045】

パッケージカップ 203 の凹部 205 内には、一実施形態にかかる蛍光体 210 を含有する蛍光発光層 209 が配置される。蛍光発光層 209 においては、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層 211 中に、5 ~ 60 質量%の量で蛍光体 210 が含有される。上述したように、本実施形態にかかる蛍光体は $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{13}\text{N}_3$ を母材としており、こうした酸窒化物は共有結合性が高い。このため、本実施形態にかかる蛍光体は疎水性であり、樹脂との相容性が極めて良好である。したがって、樹脂層と蛍光体との界面での散乱が著しく抑制されて、光取出し効率が向上する

【0046】

本実施形態にかかる黄色発光蛍光体は、温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を高い効率で発光できる。400 ~ 500 nm の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と組み合わせることによって、発光特性の優れた白色発光装置が得られる。

【0047】

発光素子 206 のサイズや種類、凹部 205 の寸法および形状は、適宜変更することができる。

【0048】

一実施形態にかかる発光装置は、図 2 に示したようなパッケージカップ型に限定されず、適宜変更することができる。具体的には、砲弾型 LED や表面実装型 LED の場合も、実施形態の蛍光体を適用して同様の効果を得ることができる。

【0049】

図 3 は、他の実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図を示す。図示する発光装置においては、放熱性の絶縁基板 301 の所定の領域には p 電極および n 電極（図示せず）が形成され、この上に発光素子 302 が配置されている。放熱性の絶縁基板の材質は、例えば AlN とすることができる。

【0050】

発光素子 302 における一方の電極は、その底面に設けられており、放熱性の絶縁基板 301 の n 電極に電気的に接続される。発光素子 302 における他方の電極は、金ワイヤー 303 により放熱性の絶縁基板 301 上の p 電極（図示せず）に接続される。発光素子 302 としては、400 ~ 500 nm の波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光ダイオードを用いる。

【0051】

発光素子 302 上には、ドーム状の内側透明樹脂層 304、蛍光発光層 305、および外側透明樹脂層 306 が順次形成される。内側透明樹脂層 304 および外側透明樹脂層 306 は、例えばシリコン等を用いて形成することができる。蛍光発光層 205 においては、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層 308 中に、本実施形態の黄色発光蛍光体 307 が含有される。

【0052】

図 3 に示した発光装置においては、本実施形態にかかる黄色発光蛍光体を含む蛍光発光層 305 は、真空印刷もしくはディスペンサによる滴下塗布といった手法を採用して、簡便に作製することができる。しかも、かかる蛍光発光層 305 は、内側透明樹脂層 304 と外側透明樹脂層 306 とによって挟まれているので、取り出し効率が向上するという効果が得られる。

【0053】

なお、本実施形態にかかる発光装置の蛍光発光層中には、本実施形態の黄色発光蛍光体とともに、青色光での励起により緑色発光する蛍光体、および青色光での励起により赤色発光する蛍光体が含有されていてもよい。この場合には、演色性がより優れた白色発光装置が得られる。

【0054】

本実施形態にかかる黄色発光蛍光体を250～400nmという紫外領域の光で励起した場合にも、黄色発光が得られる。したがって、本実施形態にかかる蛍光体と、例えば紫外光での励起により青色発光する蛍光体、および紫外発光ダイオード等の発光素子とを組み合わせ、白色発光装置を構成することもできる。こうした白色発光装置における蛍光発光層中には、本実施形態の黄色発光蛍光体とともに、紫外光での励起により他の波長範囲内にピークを有する光を発する蛍光体が含有されてもよい。例えば、紫外光での励起により赤色発光する蛍光体、および紫外光での励起により緑色発光する蛍光体などが挙げられる。

【0055】

上述したように、本実施形態の蛍光体は、温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を高い効率で発光できる。こうした本実施形態の黄色発光蛍光体を、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光を発する発光素子と組み合わせることによって、少ない種類の蛍光体を用いて、発光特性の優れた白色発光装置を得ることができる。

【0056】

本発明の実施形態による蛍光体および発光装置の具体例を示すと以下の通りである。

【0057】

実施例 1

Sr原料、Ce原料、Si原料、およびAl原料として、 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 、およびAlNを用意し、バキュームグローブボックス中でそれぞれ秤量した。 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 およびAlNの配合質量は、それぞれ2.993g、0.155g、5.262g、および1.537gとした。配合された原料粉体を、遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

【0058】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつばに収容し、厚さ10mm以上の窒化ホウ素製の蓋付き容器(以下、簡単のために鞘という)の中に配置し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1800℃で1時間焼成した。焼成物をるつばから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつばに収容して、窒化ホウ素製の鞘内に配置し、1800℃で10時間焼成した。その後、さらに取り出し、解砕、および焼成の工程をもう一回繰り返すことによって、実施例1の蛍光体を得た。

【0059】

得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。

【0060】

比較例 1

各焼成において、窒化ホウ素製の鞘を用いずに焼成を行ったほかは実施例1と同様の操作を行い、比較例1の蛍光体を得た。

【0061】

得られた蛍光体は、体色が黄色の粉体であり、ブラックライトで励起したところ黄色発光が確認された。

【0062】

組成の評価

得られた蛍光体の組成分析を行ったところ、以下の通りであった。

10

20

30

40

【表 1】

表1

	Sr	Al	Si	O	N	C	Ce
実施例1	7.50	9.75	29.0	1.60	52.0	0.09	0.16
比較例1	7.24	9.86	29.0	1.50	52.0	0.14	0.16

【0063】

常磁性欠陥の評価

得られた蛍光体の常磁性欠陥を測定したところ、実施例1および比較例1の蛍光体について、それぞれ $1.8 \times 10^{-5} \text{ spins/g}$ および $4.3 \times 10^{-5} \text{ spins/g}$ であった。

10

【0064】

発光特性の評価

これらの蛍光体を発光波長 450 nm に分光したキセノンランプで励起した場合の発光スペクトルを図4に示す。図4中、 450 nm 近傍の半値幅の狭い発光は、励起光の反射であり、蛍光体の発光ではない。 554 nm をピーク波長として高い発光強度が確認され、実施例1の蛍光体は比較例1の蛍光体よりも高い発光強度が観測された。また、瞬間マルチチャンネル分光計により求めた半値幅は 115 nm であった。半値幅は発光装置から発せられる白色光の演色性の指標のひとつとなり、一般的に半値幅が広いほど演色性の高い白色光が得られやすい。半値幅が 115 nm であるので、実施例1の蛍光体を用いることで演色性に優れた白色光が得られやすいことが示される。

20

【0065】

これらの蛍光体の吸収係数スペクトルを図5に示す。吸収係数は以下の式により算出した。

$$\begin{aligned} \text{光吸収係数} &= \text{光散乱係数} \times \text{吸収率}^2 / 2 / \text{反射率} \\ &= 3.96 / \text{粒径} / \text{密度} \times \text{吸収率}^2 / (1 - \text{吸収率}) \end{aligned}$$

【0066】

図5中、 430 nm 近傍にピークを有する吸収は Ce^{3+} によるものである。 Ce は結晶中で3価または4価を取り得るが、青色を黄色に変換するのは3価のセリウムであるため、 Ce はすべて3価で存在することが望ましい。図6を見ると実施例1の蛍光体のほうが比較例1のそれよりも Ce^{3+} による吸収係数が高いことがわかる。図5の長波長側を拡大した図が図6である。 $500 \sim 600 \text{ nm}$ の波長域に対する吸収係数が実施例1の方が比較例1を下回っている。実施例1および比較例1の蛍光体についての 430 nm および 560 nm における吸収係数 $_{430 \text{ nm}}$ および $_{560 \text{ nm}}$ をまとめると以下の通りである。

30

【表 2】

表2

	$\alpha_{430 \text{ nm}}$	$\alpha_{560 \text{ nm}}$	$\alpha_{560 \text{ nm}} / \alpha_{430 \text{ nm}}$
実施例1	0.081	3.6×10^{-5}	4.4×10^{-4}
比較例1	0.073	4.4×10^{-5}	6.0×10^{-4}

40

【0067】

これらより特に波長 560 nm の光に対する吸収係数 $_{560 \text{ nm}}$ は 4×10^{-5} 以下であることがわかる。また、実施例1による蛍光体は比較例1の蛍光体に対して、 Ce^{4+} の含有量が多いことがわかる。

【0068】

$500 \sim 600 \text{ nm}$ の波長域で光吸収があるということは、蛍光体からの黄色の発光を蛍光体自身が吸収することを意味し、量子効率の低下をもたらすことから、この波長域に

50

対する吸収はゼロであることが望ましい。この波長域に対する吸収は Ce^{4+} に起因すると考えられ、BN鞘を使用することにより、 Ce^{4+} の生成が抑制されたと考えられる。
430nmの吸収係数の増加も Ce^{4+} の減少、即ち Ce^{3+} の増加に起因するとして、理解することができる。

【0069】

本発明の実施形態によれば、温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を高い効率で発光できる蛍光体が提供される。本実施形態の黄色発光蛍光体を青色LEDと組み合わせた際には、発光特性の良好な白色発光装置を得ることができる。

【0070】

本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行なうことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

【符号の説明】

【0071】

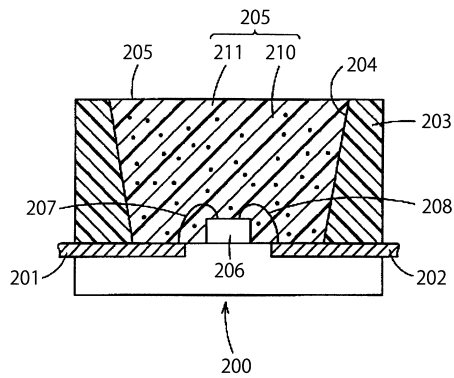
- 101 Sr原子またはCe原子
- 102 Si原子またはAl原子
- 103 O原子またはN原子
- 200 基材
- 201 リード
- 202 リード
- 203 パッケージカップ
- 204 反射面
- 205 凹部
- 206 発光チップ
- 207、108 ボンディングワイヤー
- 209 蛍光発光層
- 210 蛍光体
- 211 樹脂層
- 301 絶縁基板
- 302 発光素子
- 303 ボンディングワイヤー
- 304 内側透明樹脂層
- 305 蛍光発光層
- 306 外側透明樹脂層
- 307 蛍光体
- 308 樹脂層。

10

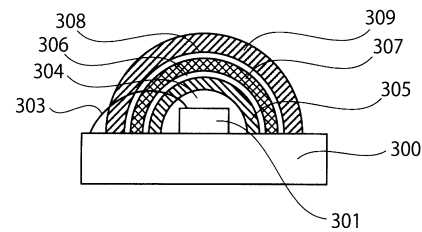
20

30

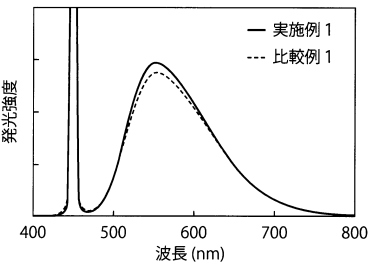
【図 2】



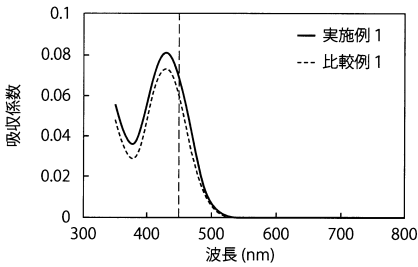
【図 3】



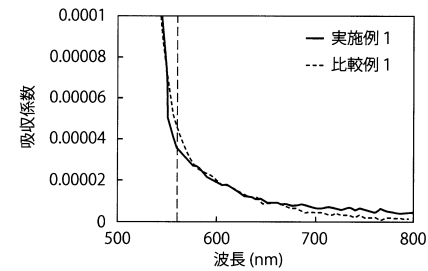
【図 4】



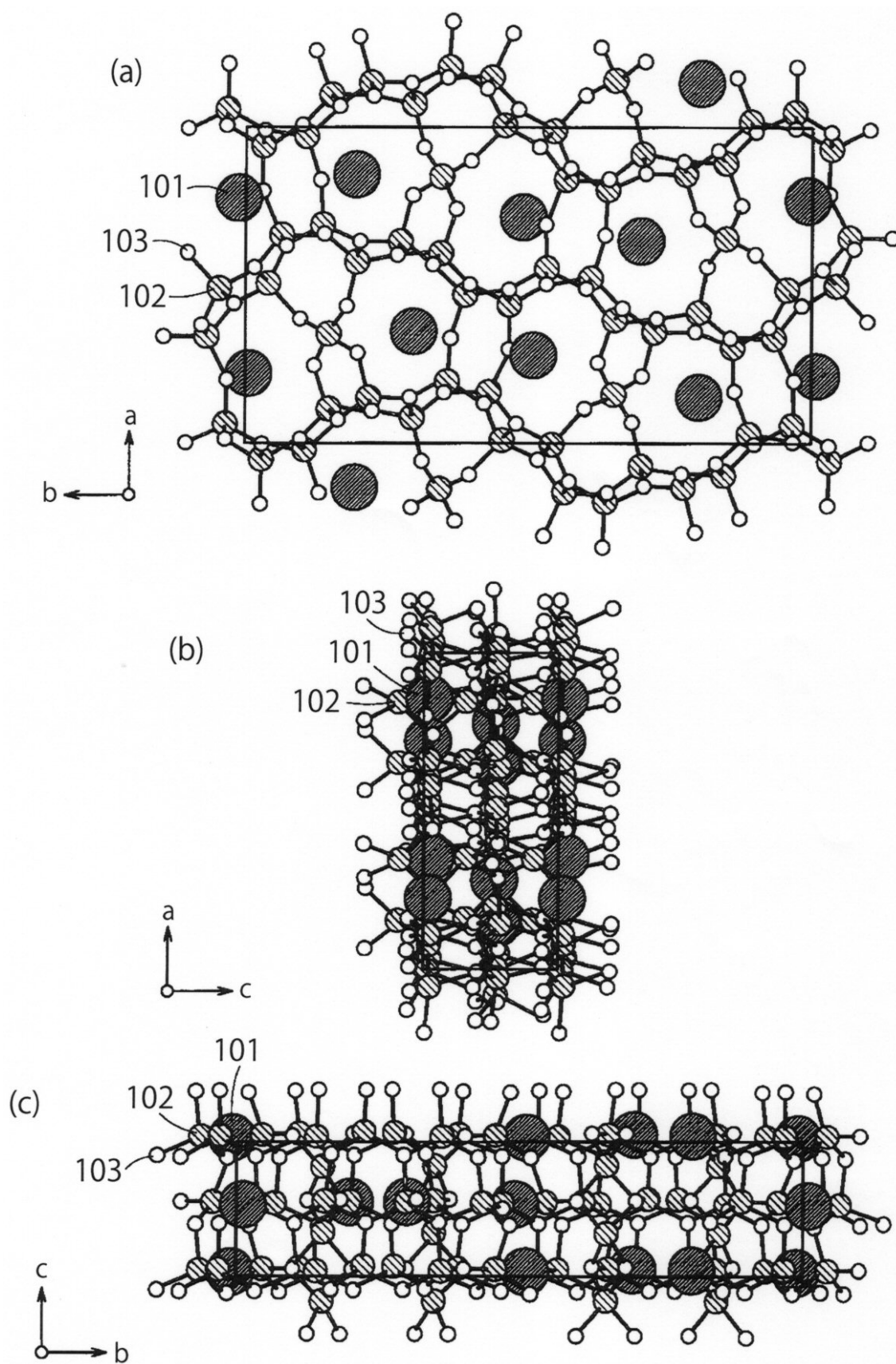
【図 5】



【図 6】



【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 松 田 直 寿
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 国際公開第2007/037059(WO,A1)
国際公開第2011/024296(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C09K 11/00 - 11/89