

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-258484

(P2010-258484A)

(43) 公開日 平成22年11月11日(2010.11.11)

(51) Int.Cl.

H01L 33/50 (2010.01)

F1

H01L 33/00 410

テーマコード(参考)

5F041

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2010-185494 (P2010-185494)
 (22) 出願日 平成22年8月20日(2010.8.20)
 (62) 分割の表示 特願2007-134305 (P2007-134305)
 の分割
 原出願日 平成8年11月27日(1996.11.27)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100094488
 弁理士 平石 利子
 (72) 発明者 長谷 堯
 神奈川県小田原市成田1060番地 化成
 オプトニクス株式会社内
 Fターム(参考) 5F041 AA11 CA33 CA34 CA40 CA44
 DA18 DA44 DA46 DA47 DA58
 DB01

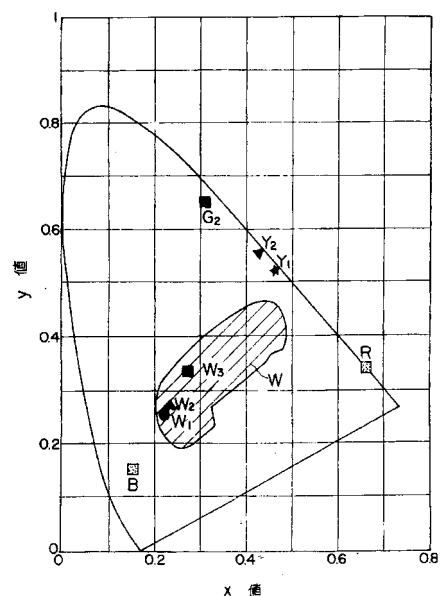
(54) 【発明の名称】 白色発光素子

(57) 【要約】

【課題】 青色又は青紫色発光ダイオードを用い、高輝度でコンパクトな白色発光素子を提供しようとするものである。

【解決手段】 青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードの発光色と前記蛍光体の発光色とが互いに補色の関係になり、図1の色度座標中のWで示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択した白色発光素子である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する 1 種又は 2 種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色が加色して互いに補色の関係になるように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする白色発光素子。

【請求項 2】

前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色を加色して、図 1 の色度座標中の W で示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする請求項 1 記載の白色発光素子。

【請求項 3】

前記白色発光素子の発光色の発光色度点 (x、y) が $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の白色発光素子。

【請求項 4】

前記蛍光体の励起光として、前記発光ダイオードの 400～500 nm の波長の光を用いることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の白色発光素子。

【請求項 5】

前記蛍光体が (Zn, Cd)S:Ag, Cl 蛍光体、(Zn, Cd)S:Ag, Al 蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Al 蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Cl 蛍光体、(Zn, Cd)S:Cu, Au, Al 蛍光体及び (Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce, Eu 蛍光体の群から選択される少なくとも一種の蛍光体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の白色発光素子。

【請求項 6】

前記発光ダイオードが (In_x, Al_y, Ga_{1-x-y})N (但し、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y \leq 1$)、SiC、BN 及び Zn(S, Se) の群から選択される少なくとも一種のものであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の白色発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、屋内、屋外、さらに水中などにおける表示や、光源またはディスプレイ用バックライトとして利用することができる、高輝度で耐候性及び寿命特性に優れた白色発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、可視発光ダイオードとしては緑色から赤色発光の素子しか実用化されていなかったが、近年、青色発光ダイオードが実用に供され始め、それに伴い、青色、緑色、赤色の各色発光素子を一つの画素として組み合わせたフルカラーの大型ディスプレイが実現している。

【0003】

これに対し、ダイオード単独で白色に発光する白色発光素子を得るためには、青色、緑色、赤色の各色発光素子を同時に発光させ、混色して白色化させることはできるが、小型の白色ディスプレイ、光源又は液晶ディスプレイ等のバックライト等を得るために、前記の各色発光素子を組み合わせると、画素自身が大きくなりすぎ、また、各色の駆動条件が異なると、駆動制御が煩雑になるという欠点があった。

【0004】

他方、特許文献 1、特許文献 2 等には、(Ga, Al)N 青色発光ダイオードと、蛍光顔料又は蛍光物質を組み合わせた発光素子が記載されているが、発光ダイオードと蛍光物質とを組み合わせ白色発光を得ることについては何も記載はされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【0005】

【特許文献1】特開平5-152609号公報

【特許文献2】特開平7-99345号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明では、青色又は青紫色発光ダイオードを用い、高輝度でコンパクトな白色発光素子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、青色又は青紫色発光の発光ダイオードが高輝度でバンド巾の狭いシャープな青色発光を呈することに着目し、この青色又は青紫色発光で励起され得る蛍光体を調べ、前記ダイオードの発光色と前記蛍光体の発光色を混色するとき、加色混合して白色光を呈する蛍光体を見出し、高輝度でコンパクトな白色発光素子の提供を可能にした。

【0008】

即ち、本発明の構成は以下のとおりである。

(1) 青色又は青紫色の発光ダイオードと、該発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する1種又は2種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子において、前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色が加色して互いに補色の関係になるように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする白色発光素子。

(2) 前記発光ダイオードと前記蛍光体の発光色を加色して、図1の色度座標中のWで示した領域内の発光色度点を有する白色に発光するように、前記蛍光体を選択したことを特徴とする上記(1)に記載の白色発光素子。

【0009】

(3) 前記白色発光素子の発光色の発光色度点 (x, y) が $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲にあることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の白色発光素子。

(4) 前記蛍光体の励起光として、前記発光ダイオードの400～500nmの波長の光を用いることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の白色発光素子。

【0010】

(5) 前記蛍光体が $(Zn, Cd)S:Ag, Cl$ 蛍光体、 $(Zn, Cd)S:Ag, Al$ 蛍光体、 $(Zn, Cd)S:Cu, Al$ 蛍光体、 $(Zn, Cd)S:Cu, Cl$ 蛍光体、 $(Zn, Cd)S:Cu, Au, Al$ 蛍光体及び $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体の群から選択される少なくとも一種の蛍光体であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の白色発光素子。

(6) 前記発光ダイオードが $(In_x, Al_y, Ga_{1-x-y})N$ (但し、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$)、 SiC 、 BN 及び $Zn(S, Se)$ の群から選択される少なくとも一種のものであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の白色発光素子。

【発明の効果】

【0011】

本発明は、上記の構成を採用することにより、従来の青色、緑色及び赤色発光ダイオードの組み合わせや、青色及び黄色発光ダイオードの組み合わせでは得られなかった、コンパクトで安価で簡便な白色発光素子を得ることができ、表示の多色化多様化に大きく寄与するものである。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の白色発光素子の発光色の範囲Wの色度座標で示した図である。

【図2】本発明の白色発光素子の構造を例示した概略断面図である。

【図3】本発明の白色発光素子に用いる青色発光ダイオードの1例であるGaNダイオー

10

20

30

40

50

ドの発光スペクトルである。

【図 4】本発明で用いる $\text{ZnS}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体の励起スペクトルである。

【図 5】本発明で用いる $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al 蛍光体の励起スペクトルである。

【図 6】本発明で用いる $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体の励起スペクトルである。

【図 7】本発明で用いる $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Eu 蛍光体の励起スペクトルである。

【図 8】本発明で用いる $(\text{Y}_{0.8}, \text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体の励起スペクトルである。

【図 9】本発明で用いる $\text{ZnS}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体を 450nm の光で励起するときの発光スペクトルである。

10

【図 10】本発明で用いる $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al 蛍光体を 450nm の光で励起するときの発光スペクトルである。

【図 11】本発明で用いる $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体を 450nm の光で励起するときの発光スペクトルである。

【図 12】本発明で用いる $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Eu 蛍光体を 450nm の光で励起するときの発光スペクトルである。

【図 13】本発明で用いる $(\text{Y}_{0.8}, \text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を 450nm の光で励起するときの発光スペクトルである。

【図 14】実施例において、 GaN 青色発光ダイオードと $(\text{Y}_{0.8}, \text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 蛍光体を組み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

20

【図 15】実施例において、 GaN 青色発光ダイオードと、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al 蛍光体及び $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体とを組み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

【図 16】実施例において、 GaN 青色発光ダイオードと、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, Eu 蛍光体及び $(\text{Zn}_{0.15}, \text{Cd}_{0.85})\text{S}:\text{Ag}$, Cl 蛍光体を組み合わせた白色発光素子の発光スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明は、青色又は青紫色の発光ダイオードと 1 種又は 2 種類以上の蛍光体とを組み合わせた白色発光素子であって、発光ダイオードの発光を吸収して可視域に発光する蛍光体を選択し、かつ、発光ダイオードと蛍光体の発光色を加色するときに互いに補色の関係になるような蛍光体を選択することにより、高輝度の白色発光を可能にした。

30

【0014】

図 2 は、本発明の白色発光素子の 1 例である断面構造を示した模式図である。フレーム 3 の上に青色又は青紫色発光ダイオードチップ 4 をセットし、その上に蛍光体を塗布し、全体を透明樹脂モールドで被覆し、チップからの電極端子 5、6 を引き出して素子を形成したものである。

【0015】

本発明で使用する青色又は青紫色発光ダイオードとしては、 $(\text{In}_x, \text{Al}_y, \text{Ga}_{1-x-y})\text{N}$ (但し、 $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$)、 SiC 、 BN 及び $\text{Zn}(\text{S}, \text{Se})$ などを挙げることができ、それらを組み合わせて用いることもできる。図 3 は、 GaN 発光ダイオードの発光スペクトル図を示したものである。この発光スペクトルの発光ピーク波長は、ほぼ 450nm 付近にある。本発明の蛍光体は、前記発光ダイオードの発光の一部を用いて励起される。その結果、発光ダイオードの発光色と励起された蛍光体の発光色が混色する。両者が補色の関係にあるときには、混色により白色発光を呈する。

40

【0016】

本発明で使用する蛍光体は、青色又は青紫色発光ダイオードの発光の一部を励起光として発光する、ほぼ $400 \sim 500\text{nm}$ の範囲に励起波長を有する蛍光体であって、発光ダイオードの発光色と蛍光体の発光色が補色の関係にあり、混色により白色を呈するような蛍光体を選択される。具体的には、発光ダイオードの発光を吸収して自ら青色ないし赤色

50

の可視光に発光する、以下の組成式で表される蛍光体を挙げることができる。

【0017】

青色発光する $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Cl$ 蛍光体 (但し $0 \leq x \leq 0.07$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Al$ 蛍光体 (但し $0 \leq x \leq 0.07$) 等。緑色発光する $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Al$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq x \leq 0.15$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Cl$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq x \leq 0.20$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Cl$ 蛍光体 (但し、 $0.07 \leq x \leq 0.50$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Al$ 蛍光体 (但し、 $0.07 \leq x \leq 0.50$)、 $ZnS:Au, Cu, Al$ 蛍光体等。

【0018】

黄色発光する $(Y_{1-u}, Gd_u)_3(Al_{1-v}, Ga_v)_5O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体 (但し、 $0 \leq u \leq 0.3$ 、 $0 \leq v \leq 0.5$) 等。橙色又は赤色発光する $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Al$ 蛍光体 (但し、 $0.15 \leq x \leq 0.30$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Cu, Cl$ 蛍光体 (但し、 $0.20 \leq x \leq 0.30$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Cl$ 蛍光体 (但し、 $0.50 \leq x \leq 0.90$)、 $(Zn_{1-x}, Cd_x)S:Ag, Al$ 蛍光体 (但し、 $0.50 \leq x \leq 0.90$) 等。

【0019】

本発明の蛍光体は、 $400 \sim 500 \text{ nm}$ の範囲に励起波長を有し、これらの蛍光体の1種もしくは2種以上の中から、同時に用いる青色又は青紫色発光ダイオードと組み合わせて使用した時、その発光色の発光色度点 (x, y) が $0.21 \leq x \leq 0.48$ 、 $0.19 \leq y \leq 0.45$ の範囲に入り、図1の色度座標中の領域W内に入りほぼ白色の発光を呈するように蛍光体の組み合わせを選択したものである。

【0020】

なお、発光ダイオードと組み合わせて用いる蛍光体の種類や混合蛍光体の混合比により、上記 x, y, u 及び v の値が上記範囲を外れると、得られる白色発光素子の色度及び輝度において本発明の特性が得られなくなる。

【0021】

本発明の白色発光素子の製造は、予め所定量秤取した蛍光体を、アセトンやトルエン等有機溶剤等に希釈したアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の透明な樹脂と混合し、例えば、注射器のような細いノズルから発光ダイオードチップ上に数十 μg 滴下して塗布する。また、上記の樹脂の代わりに水溶性樹脂を用いたり、アルカリ珪酸塩を用いても良い。

【0022】

蛍光体を塗布した発光ダイオードチップは乾燥後、エポキシ樹脂等の透明樹脂又はガラス製キャップを発光チップの蛍光体塗布部分に取り付けて白色発光素子を完成する。本発明の発光素子には、最大 5 V 、 30 mA までの定格直流負荷を加え発光させて白色発光を得ることができる。

【0023】

図4～8は、本発明で使用する蛍光体の主発光を与えるための励起スペクトルを例示したものであり、図4は $ZnS:Ag, Cl$ 蛍光体、図5は $ZnS:Cu, Al$ 蛍光体、図6は $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体、図7は $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体、図8は $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体の励起スペクトルを例示したものである。

【0024】

図9～13は、市販の GaN 青色発光ダイオードの発光ピークである 450 nm で、上記各蛍光体を励起した時の発光スペクトルを示したものであり、図9は $ZnS:Ag, Cl$ 蛍光体、図10は $ZnS:Cu, Al$ 蛍光体、図11は $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 蛍光体、図12は $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ 蛍光体、図13は $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 蛍光体の発光スペクトルを示したものである。

【0025】

図14～16は、 GaN 青色発光ダイオードと組み合わせた本発明の白色発光素子の発

10

20

30

40

50

光スペクトルを示したものであり、図14で使用した蛍光体は $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 、図15で使用した蛍光体は $ZnS:Cu, Al$ 及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 、図16で使用した蛍光体は $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu$ 及び $(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ である。

【実施例】

【0026】

〔実施例1〕

エポキシ樹脂（日東電工社製、NT8014） 1 g r

酸無水物系硬化剤 1 g r

蛍光体 $(Y_{0.8}, Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 2 m g

10

上記の蛍光体と樹脂との混合液を注射器を用いて、450 nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ（0.4 mm角）上に50 μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。

この白色発光素子は図14の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_3 は $x = 0.275$ 、 $y = 0.335$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は Y_1 であった。

【0027】

〔実施例2〕

アクリル樹脂（日本カーバイト工業製、ニッカゾール、固形分50%） 1 g r

脱イオン水 5 g r

蛍光体 $ZnS:Cu, Al$ 1 m g

20

$(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 0.5 m g

上記の蛍光体と樹脂との混合液を注射器を用いて、450 nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ（0.4 mm角）上に50 μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。この白色発光素子は図15の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_2 は $x = 0.237$ 、 $y = 0.274$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は G_2 と R であった。

【0028】

〔実施例3〕

水ガラス（東京応化社製、オーカシールA） 1 g r

酢酸バリウム 10 g r

30

蛍光体 $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Eu_{0.001}$ 1 m g

$(Zn_{0.15}, Cd_{0.85})S:Ag, Cl$ 0.5 m g

上記の蛍光体と水ガラスの混合液を注射器を用いて、450 nmに発光ピークを有するGaN青色発光ダイオードチップ（4 mm角）上に30 μリットル滴下し、乾燥した後、更に半円形の透明なエポキシ樹脂キャップで被覆して白色発光素子を得た。

この白色発光素子は図16の発光スペクトルを示し、その発光色度 W_1 は $x = 0.223$ 、 $y = 0.253$ であった。なお、上記蛍光体の発光色度は Y_2 と R であった。

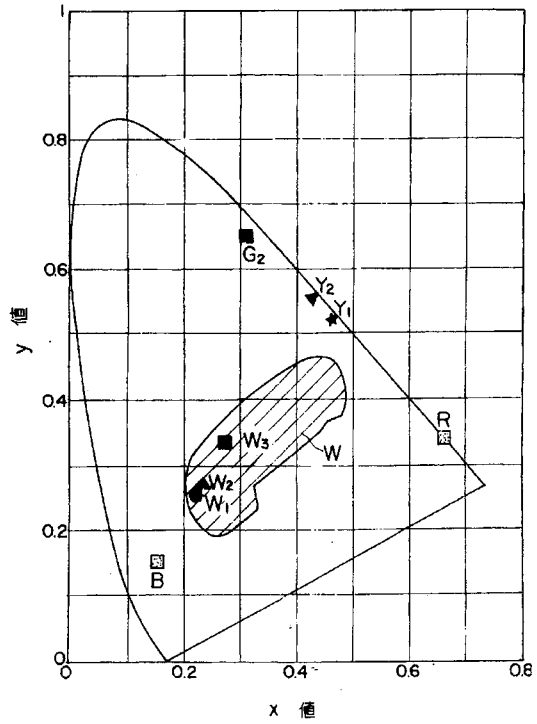
【符号の説明】

【0029】

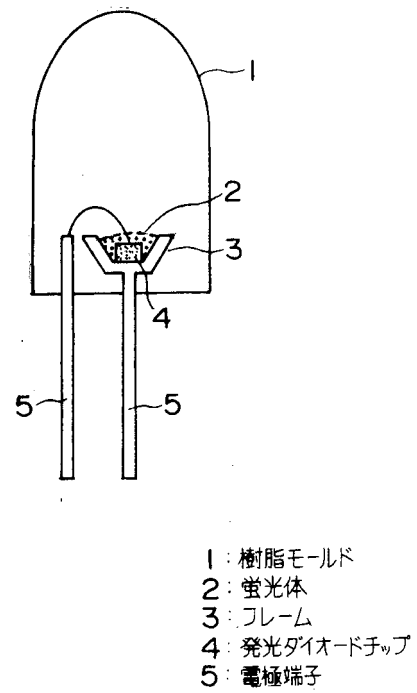
40

1. 樹脂モールド
2. 蛍光体
3. フレーム
4. 発光ダイオードチップ
5. 電極端子

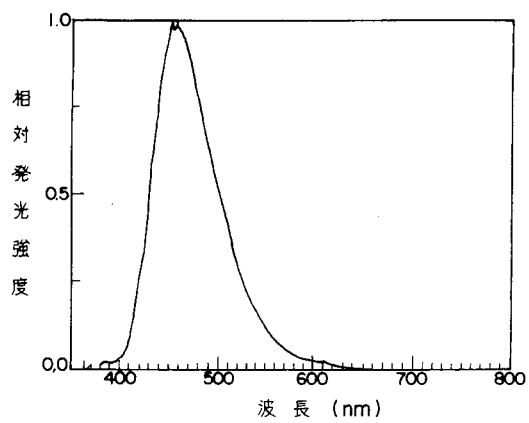
【図 1】



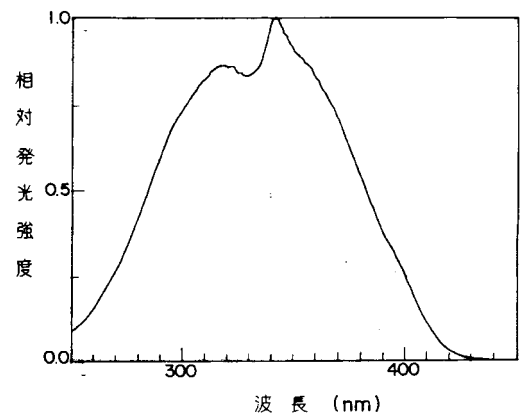
【図 2】



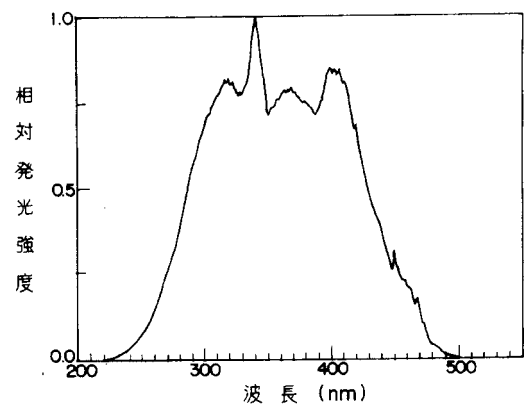
【図 3】



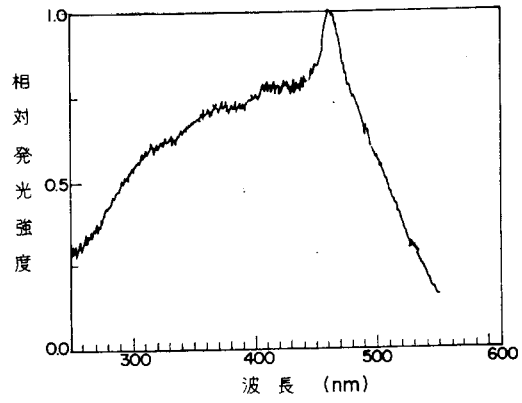
【図 4】



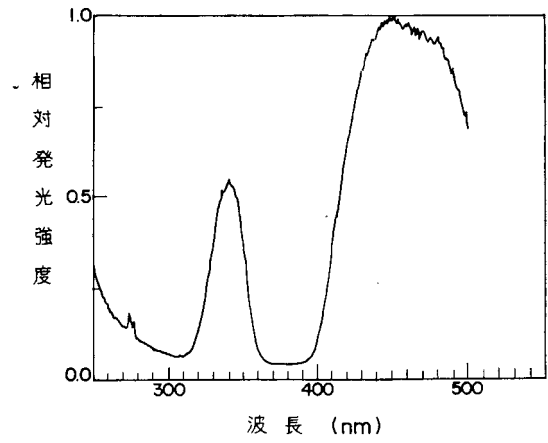
【図 5】



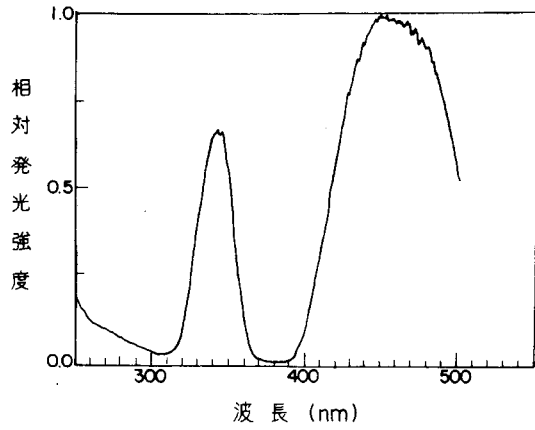
【図 6】



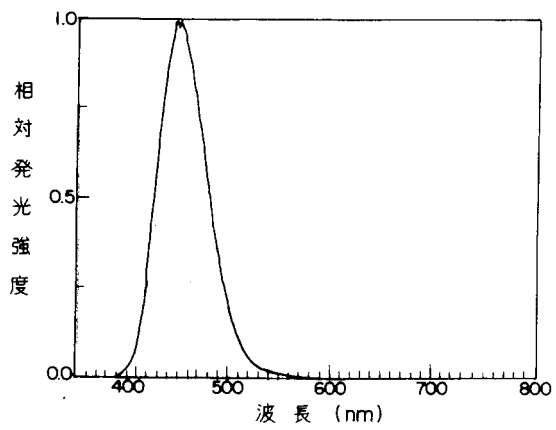
【図 8】



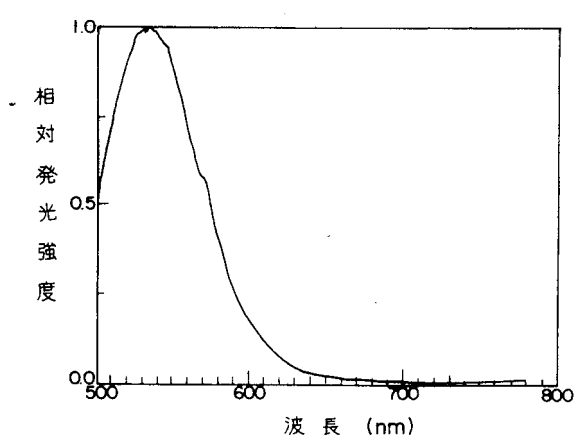
【図 7】



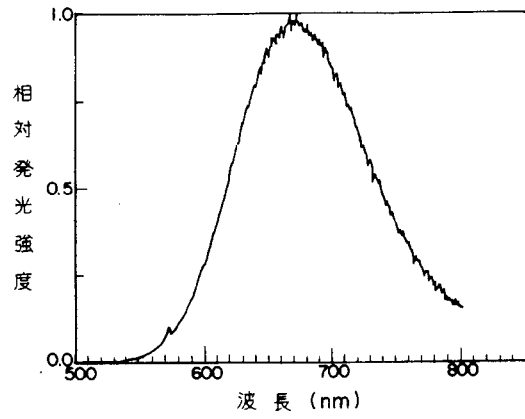
【図 9】



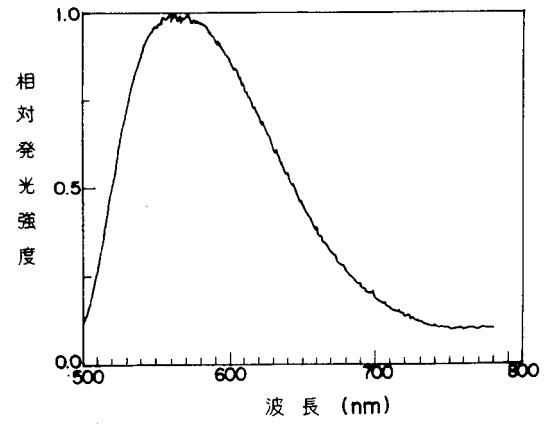
【図 10】



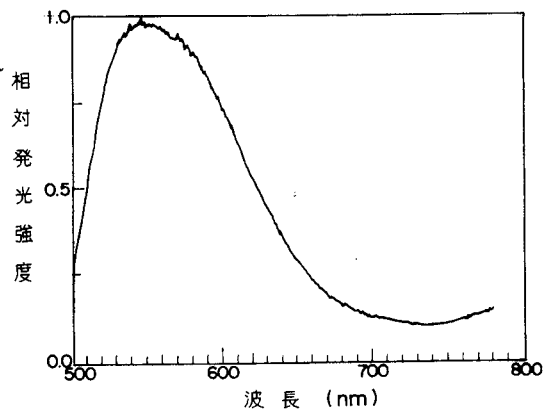
【図 1 1】



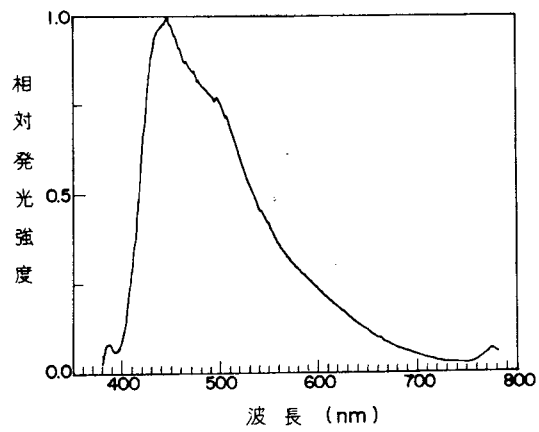
【図 1 3】



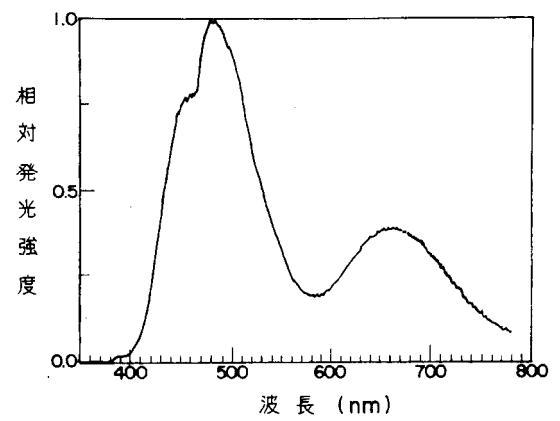
【図 1 2】



【図 1 4】



【図 1 5】



【図 16】

