

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6201848号
(P6201848)

(45) 発行日 平成29年9月27日 (2017.9.27)

(24) 登録日 平成29年9月8日 (2017.9.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/73 (2006.01)

C O 9 K 11/73 C P X

C O 9 K 11/08 (2006.01)

C O 9 K 11/08 G

H O 1 L 33/50 (2010.01)

H O 1 L 33/50

請求項の数 10 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-60414 (P2014-60414)
 (22) 出願日 平成26年3月24日 (2014.3.24)
 (65) 公開番号 特開2015-183085 (P2015-183085A)
 (43) 公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
 審査請求日 平成29年2月23日 (2017.2.23)

(73) 特許権者 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 大塚 礼治
 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱
 化学株式会社内
 (72) 発明者 立田 仁孝
 神奈川県小田原市成田1060番地 三菱
 化学株式会社内

審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、蛍光体含有組成物、発光装置、照明装置及び液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式[1]で表される蛍光体であって、

Y、La、Lu及びGdからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素（以下「被覆元素」という。）を含む化合物（以下「被覆物質」という。）で被覆されていることを特徴とする、蛍光体。



(式[1]中、a、b、c及びdは、それぞれ下記の範囲の値である。

$$1 \leq a \leq 9.68$$

$$0.02 < b \leq 3$$

$$0.3 \leq c \leq 2$$

$$a + b + c = 10$$

【請求項2】

前記被覆物質が、酸化物、水酸化物、炭酸塩及び磷酸塩からなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

2種以上の前記被覆物質で被覆されていることを特徴とする、請求項1又は2に記載の蛍光体。

【請求項4】

前記被覆物質が、蛍光体100重量部に対して、前記被覆元素の酸化物換算量で、0

、3重量部以上5重量部以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項5】

下記式(I)を満たすことを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の蛍光体。

$$I_{430} / I_{380} = 0.35 \quad (I)$$

(上記式(I)中、

I_{430} は、励起スペクトルにおいて、励起波長430nmでの発光強度を表し

I_{380} は、励起スペクトルにおいて、励起波長380nmでの発光強度を表す。)

【請求項6】

重量メジアン径(d_{50})が10 μ m以上30 μ m以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか一項に記載の蛍光体と、液体媒体とを含有することを特徴とする、蛍光体含有組成物。

【請求項8】

380nmから430nmの波長域の光を放出する半導体発光素子と、蛍光体とを含み、該半導体発光素子が放出する光を該蛍光体で波長変換した光を発生させる、蛍光体変換型の発光装置において、該蛍光体が、請求項1～6のいずれか一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9】

請求項8に記載の発光装置を光源として含むことを特徴とする、照明装置。

【請求項10】

請求項8に記載の発光装置を光源として含むことを特徴とする、液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、380nmから430nmの波長の紫外線あるいは紫光による励起で発光し、粉体輝度が高い蛍光体、及びこの蛍光体を含む蛍光体含有組成物と、この蛍光体を紫外～紫LEDと組み合わせてなる、発光効率が高く演色性が長期に亘って良好な発光装置、並びに照明装置及び液晶表示装置に存する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体発光素子(LED)として種々の発光ダイオードやレーザーダイオードが開発されている。特に、紫外域から可視光域の短波長側で効率よく発光可能なLEDチップとして窒化物半導体を用いたLEDチップが開発されている。

【0003】

このLEDチップ上に、LEDチップからの1次光の一部を吸収して発光する蛍光体を配置して、白色をはじめとする種々の発光色を発するLEDが開発されている。

【0004】

白色LEDの代表的なものとしては、青色発光するLEDチップと黄色蛍光体(例えば、イットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体:YAG蛍光体)とを組み合わせたLEDが挙げられる。しかしながら、該LEDでは、青色発光と黄色発光の2色で白色発光させる為、青白い発光であり、演色性が十分ではなく、更なる改良が求められていた。

【0005】

演色性を向上させるには、光の3原色である青、緑、赤の混色によって、より自然光に近い白色光を得ることが考えられる。この構成として、例えば、紫外域から可視光域の1次光を発するLEDチップと、該1次光によって励起して、赤色、青色、緑色を各々発光する蛍光体との組み合わせが挙げられる。

【0006】

ＬＥＤチップでは、近年、３８０ｎｍから４３０ｎｍに発光ピークを有するチップが開発されている。その為、このＬＥＤチップと、赤色、青色、緑色蛍光体とを組み合わせた白色ＬＥＤが開発されている。

【０００７】

この白色ＬＥＤに用いられる青色蛍光体としては、種々開発されており、例えば、特許文献１では、 Eu^{2+} 付活アルミン酸バリウムマグネシウム系蛍光体や Eu^{2+} 付活アルカリ土類クロロリン酸塩系蛍光体を用いることが開示されている。

また、白色ＬＥＤ用ではなく、液晶ディスプレイなどのバックライトとして使用した場合、色再現範囲が広がる冷陰極蛍光ランプ用の青色発光蛍光体として特許文献２では、 Eu^{2+} 付活アルカリ土類クロロリン酸塩系蛍光体について開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２０１３－１２７１１号公報

【特許文献２】国際公開第２００７／０７４９３５号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

しかしながら、特許文献１及び２に記載の蛍光体は、３８０ｎｍから４３０ｎｍの励起波長域における励起強度が低い場合があった。この為、特許文献１に記載の蛍光体を、３

20

８０ｎｍから４３０ｎｍに発光ピークを有するＬＥＤチップと組み合わせた発光装置では、十分な発光効率が得られない場合があった。

また、本発明者等は、特許文献１及び２に記載の蛍光体を、波長３８０ｎｍから４３０

ｎｍに発光ピークを有するＬＥＤチップを含む発光装置に用いた際、経時的な発光色のカラーシフトが生じたり、発光装置の光束維持率が十分でない場合があることを見出した。

更に、 Eu^{2+} 付活アルカリ土類クロロリン酸塩系蛍光体は、粉体輝度が十分ではなく、これを用いた発光装置の発光効率が十分でないことも見出した。

【００１０】

尚、特許文献２は、冷陰極蛍光ランプで用いられる蛍光体に関して、水銀の吸着による光束低下や紫外線によって生じるカラーシフトが課題であることが開示されている。

30

つまり、特許文献２に記載のアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体は、その用途が、従来の蛍光ランプより励起波長がより短波長の紫外線（例えば波長１８５ｎｍの紫外線）で励起することを考慮した冷陰極蛍光ランプである為、付活剤であるユーロピウム（ Eu ）濃度は、最大でも０．２７モルである。

一方、本発明の蛍光体は、主に、上記蛍光ランプより長波長の紫外線又は紫光を発するＬＥＤチップで励起されるアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体であり、その Eu 濃度は少なくとも０．３モル以上である。

尚、従来において、 Eu 濃度が、０．３モル以上であるアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体において、そのＬＥＤ光束維持率や経時的なカラーシフトを抑制することについて検討した例はない。

40

つまり、該文献には、アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体を、励起光が短波長の紫外線（例えば波長１８５ｎｍの紫外線）を含まないＬＥＤに用いた場合における課題は存在しない。

【００１１】

本発明は、上述の事情に鑑みてなされたものであり、３８０～４３０ｎｍでの励起波長域における励起強度が高く、また粉体時の輝度が高い、青色発光のアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体を提供することを課題とする。

本発明はまた、本発明の蛍光体と、３８０ｎｍから４３０ｎｍに発光ピークを有するＬＥＤチップとを用いて、経時的な発光色のカラーシフトが生じにくく、光束維持率が良好な発光装置を提供することを課題とする。

50

更に、本発明は、この発光装置を用いて、高品質の照明装置および液晶表示装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特定元素を被膜成分として含むアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体とすることで、上記課題を解決し得ることを見出して、本発明に到達した。

【0013】

即ち、本発明の要旨は、下記式[1]で表される蛍光体であって、Y、La、Lu及びGdからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素(以下「被覆元素」という。)を含む化合物(以下「被覆物質」という。)で被覆されていることを特徴とする蛍光体、に存する。



(式[1]中、a、b、c及びdは、それぞれ下記の範囲の値である。

$$1 \leq a \leq 9.68$$

$$0.02 < b \leq 3$$

$$0.3 \leq c \leq 2$$

$$a + b + c = 10$$

【0014】

本発明の要旨はまた、上記本発明の蛍光体と、液体媒体とを含有することを特徴とする蛍光体含有組成物、

380nmから430nmの波長域の光を放出する半導体発光素子と、蛍光体とを含み、該半導体発光素子が放出する光を該蛍光体で波長変換した光を発生させる、蛍光体変換型の発光装置において、該蛍光体が、上記本発明の蛍光体であることを特徴とする発光装置、

上記本発明の発光装置を光源として含むことを特徴とする照明装置、並びに

上記本発明の発光装置を光源として含むことを特徴とする液晶表示装置、に存する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、380～430nmでの励起波長域における励起強度が高く、また粉末時の輝度が高い、青色発光のアルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体を提供することが可能となる。

また、本発明によれば、本発明の蛍光体を含むことで、380nmから430nmに発光ピークを有するLEDチップを含む発光装置に用いた際、経時的な発光色のカラーシフトが生じにくく、光束維持率が良好である発光装置を提供することが可能となる。

更に、本発明によれば、高品質の該発光装置を有する照明装置および液晶表示装置を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の発光装置の一実施例を示す模式的斜視図である。

【図2】図2(a)は、本発明の砲弾型発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、図2(b)は、本発明の表面実装型発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明の照明装置の一実施例を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明について実施形態や例示物を示して説明するが、本発明は以下の実施形態や例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

また、本明細書中の蛍光体の組成式において、各組成式の区切りは読点(、)で区切って表す。また、カンマ(、)で区切って複数の元素を列記する場合には、列記された元素のうち一種又は二種以上を任意の組み合わせ及び組成で含有していてもよいことを示している。例えば、「 $(Ca, Sr, Ba)Al_2O_4:Eu$ 」という組成式は、「 $CaAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $SrAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $BaAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $Ca_{1-x}Sr_xAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $Sr_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $Ca_{1-x}Ba_xAl_2O_4:Eu$ 」と、「 $Ca_{1-x-y}Sr_xBa_yAl_2O_4:Eu$ 」とを全て包括的に示しているものとする(但し、前記式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)。

【0018】

10

[蛍光体の組成]

本発明の蛍光体は、下記式[1]で表される組成を有し、後述の被覆物質で被覆されていることを特徴とする。



(式[1]中、a、b、c及びdは、それぞれ下記の範囲の値である。

$$1 \leq a \leq 9.68$$

$$0.02 < b \leq 3$$

$$0.3 \leq c \leq 2$$

$$a + b + c = 10$$

【0019】

20

前記式[1]において、「Sr」はストロンチウム元素を表し、「Ba」はバリウム(Ba)元素を表す。

尚、Sr及びBaは、各々、一部その他の元素、例えば、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)元素等を含有していてもよい。

【0020】

前記式[1]において、「Eu」は、ユウロピウム元素を表す。なお、Euは、一部その他の元素、例えば、イットリウム(Y)、ランタン(La)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)等の希土類元素の1種又は2種以上を含有していてもよい。

30

【0021】

前記式[1]において、「P」はリン元素を表す。なお、Pは、一部その他の元素、例えば、ケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)等の元素を含有していてもよい。

【0022】

前記式[1]において、「O」は、酸素元素を表し、「Cl」は塩素元素を表す。O、Clは、それぞれ、一部その他の元素、例えば、フッ素(F)、臭素(Br)等の他の元素を含有していてもよい。

【0023】

40

また、本発明の蛍光体は、上述した各構成元素の他に、本発明の効果に影響を与えない範囲内で他の元素を含有していてもよい。

【0024】

前記式[1]において、aは、通常 $1 \leq a \leq 9.68$ を満たす数であり、その下限値は、好ましくは2、より好ましくは3、またその上限値は、好ましくは9.5、より好ましくは9である。

bは、通常 $0.02 < b \leq 3$ を満たす数であり、その下限値は、好ましくは0.05、より好ましくは0.1、またその上限値は、好ましくは2.7、より好ましくは2.5である。

cは、通常 $0.3 \leq c \leq 2$ を満たす数であり、その下限値は、好ましくは0.5、より

50

好ましくは 0.7、またその上限値は、好ましくは 1.7、より好ましくは 1.5 である。

尚、 a 、 b 、 c は、 $a + b + c = 10$ を満たす。

a 、 b 、 c が上記範囲内であると、得られる蛍光体が、青色から緑色発光を有し、且つ発光輝度が良好な点で好ましい。

【0025】

[蛍光体の被覆物質]

本発明の蛍光体において、前記式 [1] で表される蛍光体（即ち、後述のコア蛍光体）は、イットリウム（ Y ）、ランタン（ La ）、ルテチウム（ Lu ）およびガドリニウム（ Gd ）からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素（以下、「被覆元素」という。）を含む化合物（以下、「被覆物質」という。）で被覆されている。

中でも被覆物質は、イットリウム元素及び / 又はランタン元素を含むことが好ましい。即ち、被覆元素は Y 及び / 又は La であることが好ましい。

【0026】

なお、本発明において、「被覆」とは、必ずしも蛍光体の全表面を覆うことを意味するものではなく、蛍光体の表面の少なくとも一部に被覆物質が付着した状態を「被覆」という。

【0027】

被覆物質としては、前記イットリウム（ Y ）、ランタン（ La ）、ルテチウム（ Lu ）およびガドリニウム（ Gd ）の他に、蛍光体の発光特性に影響を与えない範囲内でユウロピウム（ Eu ）、テルビウム（ Tb ）、セリウム（ Ce ）、プラセオジウム（ Pr ）、ネオジウム（ Nd ）、サマリウム（ Sm ）、ジスプロシウム（ Dy ）、ホルミウム（ Ho ）、エルビウム（ Er ）、ツリウム（ Tm ）、イッテルビウム（ Yb ）等の他の元素の 1 種又は 2 種以上を含有していてもよい。

【0028】

被覆物質としては、公知のものを用いることができ、 Y 、 La 、 Lu 及び Gd の 1 種又は 2 種以上を含む酸化物、水酸化物、炭酸塩、蔞酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、弗化物や有機錯体などが挙げられるが、反射率が高く反応性が低く安定で、被覆効果に優れる点で、 Y 、 La 、 Lu 及び Gd の 1 種又は 2 種以上を含む酸化物、水酸化物、炭酸塩及び蔞酸塩の群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることが好ましい。また、これは、 Y 、 La 、 Lu 及び Gd 以外に含まれていてもよい上記の元素についても同様である。

尚、これら酸化物、水酸化物、炭酸塩及び蔞酸塩は、復塩や水和物であってもよい。

【0029】

Y を含む被覆物質の具体例としては、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、水酸化イットリウム（ $Y(OH)_3$ ）、炭酸イットリウム（ $Y_2(CO_3)_3$ ）、蔞酸イットリウム（ $Y_2(C_2O_4)_3$ ）、弗化イットリウム（ YF_3 ）、ホウ酸イットリウム（ YBO_3 ）、リン酸イットリウム（ YPO_4 ）などが挙げられ、またこれらの複塩や水和物でもよい。さらにはイットリウムの有機錯体でも構わない。中でも、水酸化イットリウム（ $Y(OH)_3$ ）と酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）が好ましい。

【0030】

La を含む被覆物質の具体例としては、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、水酸化ランタン（ $La(OH)_3$ ）、炭酸ランタン（ $La_2(CO_3)_3$ ）、蔞酸ランタン（ $La_2(C_2O_4)_3$ ）、弗化ランタン（ LaF_3 ）、ホウ酸ランタン（ $LaBO_3$ ）、リン酸ランタン（ $LaPO_4$ ）などが挙げられる。またこれらの複塩や水和物でもよい。さらにはランタンの有機錯体でも構わない。中でも、水酸化ランタン（ $La(OH)_3$ ）と酸化ランタン（ La_2O_3 ）が好ましい。

【0031】

Lu を含む被覆物質の具体例としては、酸化ルテチウム（ Lu_2O_3 ）、水酸化ルテチウム（ $Lu(OH)_3$ ）、炭酸ルテチウム（ $Lu_2(CO_3)_3$ ）、蔞酸ルテチウム（ $Lu_2(C_2O_4)_3$ ）、弗化ルテチウム（ LuF_3 ）、ホウ酸ルテチウム（ $LuBO_3$ ）

、リン酸ルテチウム (LuPO_4) などが挙げられる。またこれらの複塩や水和物でもよい。さらにはルテチウムの有機錯体でも構わない。中でも、水酸化ルテチウム ($\text{Lu}(\text{OH})_3$) と酸化ルテチウム (Lu_2O_3) が好ましい。

【0032】

Gdを含む被覆物質の具体例としては、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、水酸化ガドリニウム ($\text{Gd}(\text{OH})_3$)、炭酸ガドリニウム ($\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$)、稼酸ガドリニウム ($\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)、弗化ガドリニウム (GdF_3)、ホウ酸ガドリニウム (GdBO_3)、リン酸ガドリニウム (GdPO_4) などが挙げられる。またこれらの複塩や水和物でもよい。さらにはガドリニウムの有機錯体でも構わない。中でも、酸化ガドリニウム ($\text{Gd}(\text{OH})_3$) と酸化ガドリニウム (Gd_2O_3) が好ましい。

10

【0033】

上記の被覆物質の中でも、水酸化イットリウム ($\text{Y}(\text{OH})_3$) と酸化イットリウム (Y_2O_3) が特に好ましい。

【0034】

上記被覆物質は、同一被覆元素のものにおいて、1種を単独で用いてもよく、また異なる2種以上を併用してもよい。例えば、Yを含む被覆物質として、酸化イットリウムと水酸化イットリウムを併用してもよい。

また、異なる被覆元素の被覆物質を用いる場合、各々1種の被覆物質でもよく、異なる2種以上の被覆物質を併用してもよい。例えば、被覆元素として、YとLaを含む場合、酸化イットリウムと水酸化ランタンとの組合せであってもよく、酸化イットリウム及び水酸化イットリウムと水酸化ランタンなどの組み合わせであってもよい。

20

【0035】

更に、被覆物質により蛍光体に形成される被膜は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。2層以上の場合、同一被覆元素を含む異なる被覆物質であってもよく、異なる被覆元素を含む被覆物質で多層を形成してもよい。

例えば、蛍光体を、先ず酸化イットリウムで被覆後、酸化ランタンで更に被覆してもよい。

【0036】

尚、上記した被覆物質の具体例は、これらに限定されるものではなく、本発明の効果を損なわない限り、任意の組み合わせを用いてもよい。

30

異なる2種以上の被覆物質を用いる場合、その混合割合は、本発明の効果を損なわない限り任意である。

【0037】

被覆物質による被覆量は、被覆元素の酸化物換算の重量で、被覆物質で被覆する前の蛍光体 (即ち、後述のコア蛍光体) 100重量部あたり、通常0.3重量部以上5重量部以下であり、その下限値は、好ましくは0.4重量部、より好ましくは0.5重量部、またその上限値は、好ましくは4重量部、より好ましくは3重量部である。

被覆物質による被覆量が上記範囲内であると、得られる蛍光体の発光効率を低下させることなく、発光装置に用いた場合の発光効率や発光色の経時的な変化が少なくなる点で好ましい。

40

なお、被覆物質による被覆量は、後述のコア蛍光体への被覆物質による被覆処理に用いた被覆物質ないしは被覆元素化合物の使用量から算出することができる。

【0038】

[蛍光体の発光スペクトル・励起スペクトル]

< 励起スペクトル >

本発明の蛍光体の励起スペクトルの発光ピークは、通常200nm以上、好ましくは250nm以上、より好ましくは380nm以上、また、通常430nm以下、好ましくは420nm以下、より好ましくは410nm以下の波長範囲に存在する。

即ち、本発明の蛍光体は、通常波長200~430nm、好ましくは380~430nm、より好ましくは380~420nm、最も好ましくは380~410nmの紫外線が

50

ら紫色領域の光で励起される。

また、その励起スペクトルの発光ピーク波長は、通常 430 nm 以下、好ましくは 350 nm 以下にある。

【0039】

< 励起強度比 >

本発明の蛍光体は、好ましくは下記式 (I) を満たす (以下、式 (I) で算出される値を「励起強度比」と称す場合がある。)。

$$I_{430} / I_{380} = 0.35 \quad (I)$$

(上記式 (I) 中、

I_{430} は、励起スペクトルにおいて、励起波長 430 nm での発光強度を表し

I_{380} は、励起スペクトルにおいて、励起波長 380 nm での発光強度を表す。)

式 (I) の下限値は、好ましくは 0.37、より好ましくは 0.4 である。

式 (I) で算出される励起強度比が上記下限以上であると、紫外線または紫光で励起した時に高い発光輝度が得られるため好ましい。

なお、励起強度比の上限値については、励起強度比が大きいほど蛍光体が紫外線あるいは紫光でより励起されやすくなるため、特に制限はないが、通常 1 である。

【0040】

< 発光スペクトル >

本発明の蛍光体は、波長 405 nm の光で励起した場合における発光スペクトルの発光ピークが、通常 420 nm 以上、好ましくは 430 nm 以上、また好ましくは 500 nm 以下、より好ましくは 490 nm 以下の波長範囲に存在する。即ち、本発明の蛍光体は青色から青緑色の発光色を有するものである。

【0041】

[蛍光体のその他の特性・物性]

< CIE 色度座標 >

本発明の蛍光体の CIE 色度座標の x 値は、通常 0.120 以上、好ましくは 0.130 以上、より好ましくは 0.140 以上であり、通常 0.200 以下、好ましくは 0.180 以下、より好ましくは 0.160 以下である。

また、本発明の蛍光体の CIE 色度座標の y 値は、通常 0.028 以上、好ましくは 0.07 以上であり、通常 0.300 以下、好ましくは 0.250 以下である。

上記範囲内であると、画像表示装置に用いた場合、色再現範囲が広がる点で、また照明装置に用いた場合、演色性が高くなる点で、好ましい。

【0042】

< 粒径 >

本発明の蛍光体の重量メジアン径 (d_{50}) は、通常 10 μm 以上、中でも 11 μm 以上、また、通常 30 μm 以下、中でも 25 μm 以下の範囲であることが好ましい。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

なお、蛍光体の重量メジアン径 (d_{50}) は、例えば、レーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0043】

[蛍光体の製造方法]

本発明の蛍光体は、前記式 [1] の組成となるように、各蛍光体原料を混合し、得られた蛍光体原料混合物を焼成して、被覆物質による被覆前の蛍光体 (以下、「コア蛍光体」と称す場合がある。) を製造し、このコア蛍光体に被覆物質による被覆処理を施すことによって製造することができる。

【0044】

蛍光体原料としては、金属化合物、金属などを用いる。

例えば、前記式 [1] で表される組成を有する蛍光体を製造する場合、Sr 元素の原料

(以下適宜「Sr源」という)、Ba元素の原料(以下適宜「Ba源」という)、P元素の原料(以下適宜「P源」という)、O元素の原料(以下適宜「O源」という)、Cl元素の原料(以下適宜「Cl源」という)、Eu元素の原料(以下適宜「Eu源」という)から必要な組み合わせを混合し(混合工程)、得られた混合物を焼成し(焼成工程)、得られた焼成物を、必要に応じて、分散・分級や洗浄し(後処理工程)、得られたコア蛍光体を被覆物質で表面処理(被覆工程)することにより製造することができる。

尚、蛍光体原料混合物を焼成する工程において、後述のようにアルカリ土類金属(例えばSr、Ba)およびClを前記式[1]の組成比率より過剰に存在させることで、本発明の蛍光体が得られやすい点で好ましい。

【0045】

10

以下に、本発明の蛍光体の製造方法の一例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0046】

(蛍光体原料)

本発明の蛍光体の製造方法において使用される蛍光体原料としては、公知のものを用いることができる。

【0047】

上記Sr源の具体例としては、酸化ストロンチウム(SrO)、炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、硝酸ストロンチウム($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、水酸化ストロンチウム($\text{Sr}(\text{OH})_2$)、蔞酸ストロンチウム(SrC_2O_4)、塩化ストロンチウム($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、リン酸水素ストロンチウム(SrHPO_4)、ピロリン酸ストロンチウム($\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_7$)、リン酸ストロンチウム($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$)などが挙げられる。中でも、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、リン酸水素ストロンチウムが好ましい。

20

【0048】

上記Ba源の具体例としては、酸化バリウム(BaO)、水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2$)、蔞酸バリウム(BaC_2O_4)、塩化バリウム(BaCl_2)、リン酸水素バリウム(BaHPO_4)、硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)、ピロリン酸バリウム($\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$)、リン酸バリウム($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$)などが挙げられる。中でも、炭酸バリウム、塩化バリウム、リン酸水素バリウムが好ましい。

30

【0049】

上記Eu源の具体例としては、酸化ユウロピウム(Eu_2O_3)、水酸化ユウロピウム($\text{Eu}(\text{OH})_3$)、蔞酸ユウロピウム($\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$)、塩化ユウロピウム(EuCl_3)、リン酸ユウロピウム(EuPO_4)などが挙げられる。中でも、酸化ユウロピウムが好ましい。

【0050】

つまり、これらの炭酸塩や水酸化物、金属、塩化物、リン酸塩など、熱処理を経た後に酸化物、塩化物、リン酸塩になりうる化合物であれば原料として用いることができる。

【0051】

上記P源の具体例としては、リン酸水素アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$)、五酸化二燐(P_2O_5)、リン酸水素ストロンチウム(SrHPO_4)、リン酸水素バリウム(BaHPO_4)、リン酸ユロピウム(EuPO_4)、リン酸ストロンチウム($\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$)、ピロリン酸ストロンチウム($\text{Sr}_2\text{P}_4\text{O}_7$)、リン酸バリウム($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$)、ピロリン酸バリウム($\text{Ba}_2\text{P}_4\text{O}_7$)などのSr源、Ba源、Eu源のリン酸塩などが挙げられる。中でもリン酸水素ストロンチウムが好ましい。

40

【0052】

上記Cl源の具体例としては、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、塩化ストロンチウム($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化バリウム(BaCl_2)、塩化ユウロピウム(EuCl_3)などのSr源、Ba源、Eu源の塩化物などが挙げられる。中でも塩化ストロンチウ

50

ム、塩化バリウムが好ましい。

【0053】

なお、前記式[1]におけるO源(酸素)は、Sr源、Ba源、Eu源、P源、Cl源から供給されてもよいし、焼成雰囲気から供給されてもよい。また、各原料には、不可避免の不純物が含まれていてもよい。

【0054】

<混合工程>

本発明の蛍光体を製造する際には、通常、目的組成が得られるように蛍光体原料を秤量し、ボールミル等を用いて十分に混合し、蛍光体原料混合物を得る(混合工程)。

【0055】

上記混合手法としては、特に限定はされないが、具体的には、下記(A)及び(B)の手法が挙げられる。

(A)例えばハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、例えばリボンブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを組み合わせ、前述の蛍光体原料を粉碎混合する乾式混合法。

(B)前述の蛍光体原料に水等の溶媒又は分散媒を加え、例えば粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等を用いて混合し、溶液又はスラリーの状態とした上で、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。

【0056】

蛍光体原料の混合は、上記湿式混合法又は乾式混合法のいずれでもよいが、水分による蛍光体原料の汚染を避けるために、乾式混合法や非水溶性溶媒を使った湿式混合法がより好ましい。

【0057】

<フラックスの添加>

本発明の蛍光体を製造する際には、蛍光体原料を焼成する工程で、アルカリ土類金属化合物(例えばSr、Baの炭酸塩)および塩素化合物を存在させることが好ましい。ここで、用いられるアルカリ土類金属化合物および塩素化合物は、フラックス(成長補助剤)として用いられ、従って、前記式[1]の組成比率より過剰にアルカリ土類金属元素および塩素元素が存在することになる。

その為、本発明におけるアルカリ土類金属化合物および塩素化合物は、フラックスとしての効果を有するものではあれば特に制限はなく、有機物、無機物のいずれでもよいが、好ましくは焼成時にアルカリ土類金属塩化物の形に変化する物質が好ましい。

【0058】

このようなものとしては、アルカリ土類金属塩化物が好ましく、具体的には、塩化ストロンチウム($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、塩化バリウム(BaCl_2)が好ましい。また塩化アンモニウム(NH_4Cl)と炭酸ストロンチウム(SrCO_3)や炭酸バリウム(BaCO_3)などの混合物、などが特に好ましい。

【0059】

上記したアルカリ土類金属化合物および塩素化合物は、各々、1種を単独で用いてもよく、また異なる2種以上を併用して用いてもよい。

これらは水和物の形になっていてもよい。

【0060】

本発明の製造方法で用いられるフラックスの使用量は、蛍光体原料100重量部に対し、1重量部以上、50重量部以下であり、より好ましくは、5重量部以上、30重量部以下である。

更に、フラックスとして過剰に添加するアルカリ土類金属化合物と塩素化合物の使用比率は、フラックスとして過剰に添加するアルカリ土類化合物と塩素化合物中に含まれる全塩素の元素量(モル量)に対する全アルカリ土類金属元素量(モル量)の比率(アルカリ土類金属元素/塩素元素)は、通常1.5以上、好ましくは1.8以上、また通常2.

10

20

30

40

50

5 以下、好ましくは 2 . 2 以下である。

上記範囲内であると、本発明の蛍光体が得られやすく、得られる蛍光体の発光輝度が高い点で好ましい。

【 0 0 6 1 】

尚、アルカリ土類金属化合物および塩素化合物を含むフラックスは、蛍光体原料を焼成する際に存在すればよく、添加時期や方法などについては、本発明の効果を損なわない限り特に制限はないが、本発明の効果が得られやすい点で、焼成前の蛍光体原料にボールミル等を用いて十分に混合するのが好ましい。

【 0 0 6 2 】

混合手法としては、特に限定はされないが、具体的には、蛍光体原料の混合と同様であり上記 (A) 及び (B) の手法が挙げられる。また、蛍光体原料の混合の際にフラックスを添加し混合してもよい。

【 0 0 6 3 】

< 焼成工程 >

蛍光体原料混合物の焼成温度は、通常 8 0 0 以上、1 5 0 0 以下の温度範囲で、組成により適宜設定すればよい。焼成温度としては 8 5 0 以上が好ましく、また、1 4 0 0 以下が好ましい。

焼成工程における焼成雰囲気は、本発明の蛍光体が得られる限り任意であるが、通常は、中性から還元性雰囲気である。具体的には、窒素ガス雰囲気、水素ガス含有窒素ガス雰囲気が挙げられ、中でも水素ガス含有窒素ガス雰囲気が好ましい。水素ガス含有窒素ガス雰囲気中の水素ガス含有量は、通常 1 体積 % 以上、1 0 体積 % 以下の濃度範囲で、組成により適宜設定すればよい。水素ガス含有量は、3 体積 % 以上が好ましく、また、8 体積 % 以下が好ましい。

なお、焼成雰囲気の酸素ガス含有量は、供給するガスの露点で管理され、通常露点 3 0 以下、好ましくは 1 0 以下にするとよい。

【 0 0 6 4 】

また、焼成時の昇温速度は、通常 2 / 分以上、好ましくは 3 / 分以上、また、通常 2 0 / 分以下、好ましくは 1 5 / 分以下である。昇温速度がこの範囲を下回ると、焼成時間が長くなる可能性がある。また、昇温速度がこの範囲を上回ると、焼成装置、容器等が破損する場合がある。

【 0 0 6 5 】

焼成時間は、焼成時の温度や雰囲気等によっても異なるが、通常 1 0 分間以上、好ましくは 1 時間以上、また、通常 4 8 時間以下、好ましくは 3 6 時間以下、特に好ましくは 2 4 時間以下である。

【 0 0 6 6 】

また焼成工程で得られた蛍光体を、焼成時に結晶中に生じた結晶欠陥や不純物の除去あるいは不安定な相を熱分解させるために、さらに焼成温度より低い温度で熱処理してもよい。

【 0 0 6 7 】

< 後処理工程 >

(洗浄工程)

前記蛍光体原料混合物を焼成する工程の後に、焼成物を洗浄する工程 (洗浄工程) を有するのが好ましい。

特に、本発明の蛍光体とする際に、フラックスとして前記式 [1] の組成比率より過剰にアルカリ土類金属化合物および塩素化合物を用いた場合、焼成物中に、フラックスの焼成残留分を主とする不純物や原料の未反応分が蛍光体中に残留したり、副反応分などが蛍光体中に生成する傾向にある。

特性向上のためには、フラックスや原料の残留分や焼成時に生成した不純物をできる限り除去する必要がある。

【 0 0 6 8 】

焼成物の洗浄方法は、不純物を除去することができれば特に制限はない。洗浄には例えば、塩酸や硝酸、あるいは水酸化ナトリウム水溶液、あるいは温水を用いることができるが、本発明の蛍光体が酸に対して可溶性であること、フラックスや生成する不純物が水に対して易溶性であることを考慮すると水、好ましくは純水を用いて洗浄することが好ましい。

【0069】

洗浄に用いる水（以下、「洗浄水」と称す場合がある。）のpHは、通常4以上、好ましくは4.5以上であり、より好ましくは5.2以上であり、また、通常10以下、好ましくは9以下である。

上記範囲内であると、蛍光体中のフラックスや原料の残留分や焼成時に生成した不純物を効率よく除去することができる。

10

【0070】

蛍光体の洗浄を行う際の洗浄水の重量は、用いる洗浄水のpHにもよるが、通常蛍光体重量の1倍以上、通常3倍以上、好ましくは5倍以上、通常100倍以下好ましくは50倍以下である。

ここで、洗浄操作としては、上記の洗浄水中に蛍光体を浸漬して洗浄する方法が挙げられるが、この浸漬中、静置しても構わないが、作業効率の観点から、洗浄時間を短縮することができる程度に攪拌することが好ましい。また、通常、室温（25程度）で作業を行うが、必要に応じて洗浄水を加熱すると不純物の溶解度が高くなり洗浄時間や回数を削減できるのでより好ましい。

20

洗浄工程において、洗浄水に蛍光体を浸漬して洗浄する作業を行った後、濾過を行うことが好ましい。

【0071】

<分散工程>

得られる焼成物は、粒状又は塊状となる。これをボールミルや振動ミル、ジェットミル等の一般的な分散機を使用して所定の粒度に分散する。分散機の選択は焼成物の硬さに応じて選定されるが分散の強さから水分散ボールミルを用いるのが好ましく、分散媒として用いるボールはアルミナやジルコニアといった蛍光体を着色させない材質のものを選定するのがより好ましい。

【0072】

30

分散を、溶媒を用いた分散（湿式分散）で行うか、乾式で行うかは、用いる分散機に適した方法が選択される。分散する強度を強くし過ぎたり、分散機の運転時間を長くし過ぎると、焼成物が過度に粉碎され光を散乱しやすい微粒子を生成するだけでなく、粒子表面に結晶欠陥を生成し、発光効率の低下を引き起こす可能性がある。

焼成物は分散する前に篩を通過させ粒径を揃えることで、分散後の発光効率の低下を抑えることができるのでより好ましい。

なお分散工程を経ずに、焼成物を目開き48μm程度の篩分級処理し、篩を通過した粉末を次工程に供しても構わない。

【0073】

<分級工程>

40

焼成工程で得られた焼成物は、必要に応じてボールミル等による分散と目開き15～60μmの篩や、水簸による分級によって、粗大粒子や微細粒子を除去する分級操作を組み合わせ、所望の粒径および粒度分布になるように調整する。蛍光体は、その重量メジアン径 d_{50} が30μm以下、特に10～30μmとなるように処理するのが好ましい。

【0074】

以上の工程を経て、被覆物質による被覆処理に供するコア蛍光体を得ることができる。

【0075】

<被覆工程>

本発明の蛍光体の製造においては、上述の各工程を経て得られたコア蛍光体を、前述の被覆物質で被覆する処理を行う。

50

【0076】

被覆方法については特に限定されないが、好ましくは次のような(i)~(iii)の方法が挙げられる。

なお、以下の(i)~(iii)において、スラリーの調製に用いる溶媒としては水が取扱い上好ましいが、例えばエタノールなどのアルコールやアセトンなどの有機溶媒を使用してもよい。

- (i) 蛍光体（即ち、コア蛍光体）と所定量の被覆物質の微粉末を溶媒中で混合して蛍光体スラリーとし、このスラリーを十分に混合した後、脱水、乾燥する。
- (ii) 蛍光体（即ち、コア蛍光体）スラリー中に、化学反応により被覆物質を生成し得る被覆元素イオンを含有する溶液を投入して十分に混合した後、脱水、乾燥する。
- (iii) 蛍光体（即ち、コア蛍光体）スラリー中に、被覆元素化合物の水溶液を投入して十分に混合し、更に、該被覆元素イオンと化学反応して被覆物質を生成し得るに十分な対イオンを含む水溶液を添加し、必要に応じてスラリーのpHを調整することで被覆物質を蛍光体表面に沈積、付着させた後、脱水、乾燥する。

10

【0077】

上記(i)の方法において、被覆物質として、金属水酸化物等の微粉末を使用する場合、その粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロンの大きさであることが、コア蛍光体に対して剥離しにくい被覆層を形成し易く、また、被覆物質をコア蛍光体に均一に付着させやすい、といった点から好ましい。

具体的には、蛍光体の平均粒子径（ここでは、重量メジアン径 d_{50} ）に対し、付着した被覆物質の平均粒子径が、 $1/10$ 以下であることが好ましく、また下限としては $1/50$ 以上の範囲であることが好ましい。

20

【0078】

被覆物質の付着量については、前述の被覆物質の被覆量の通りである。

【0079】

また、前述の通り、本発明の蛍光体は、被覆物質により多層に被覆されていてもよく、また2種以上の被覆物質の混合物で被覆されていてもよい。多層に被覆する方法や混合被覆する方法は、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、好ましくは、前記と同様の方法、具体的には被覆物質の微粉末スラリーや化学反応で被覆物質を蛍光体に沈積、付着させる方法が挙げられる。

30

【0080】

尚、異なる2種以上の被覆物質による被覆を順番に行うことにより「層状被覆」された本発明の蛍光体を製造することができる。例えば、被覆物質Aで被覆した後、被覆物質Bで被覆を行うことで、層状被覆となる。

また、異なる2種以上の被覆物質の付着を同時に行うことにより「混合被覆」された本発明の蛍光体を製造することができる。例えば、被覆物質Aと被覆物質Bを同時に付着させると、混合被覆となる。

さらに、これらの付着方法を組み合わせることで「層状被覆」と「混合被覆」が組み合わさった蛍光体を製造することができる。

【0081】

[蛍光体含有組成物]

本発明の蛍光体は、液体媒体と混合して用いることもできる。特に、本発明の蛍光体を発光装置等の用途に使用する場合には、これを液体媒体中に分散させた形態で用いることが好ましい。本発明の蛍光体を液体媒体中に分散させたものを、適宜「本発明の蛍光体含有組成物」と呼ぶものとする。

【0082】

< 蛍光体 >

上記蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体の種類に制限は無く、任意に選択することができる。また、蛍光体含有組成物に含有させる本発明の蛍光体は、1種のみであってもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。更に、蛍光体含有

40

50

組成物には、本発明の効果を著しく損なわない限り、本発明の蛍光体以外の蛍光体を含有させてもよい。

【0083】

<液体媒体>

本発明の蛍光体含有組成物に使用される液体媒体としては、該蛍光体の性能を目的の範囲で損なわない限りにおいて特に限定されない。例えば、所望の使用条件下において液状の性質を示し、本発明の蛍光体を好適に分散させるとともに、好ましくない反応を生じないものであれば、任意の無機系材料及び／又は有機系材料が使用できる。

これら、無機材料及び有機材料の具体例としては、例えば、特開2007-291352号公報の「蛍光体含有組成物」<液体媒体>の項に記載のものが挙げられる。

尚、液体媒体及び蛍光体の含有率も、上記公報に記載の態様が挙げられる。

【0084】

[発光装置]

本発明の発光装置（以下、適宜「発光装置」という）は、380nmから430nmの波長域の光を放出する半導体発光素子と、本発明の蛍光体とを含み、該半導体発光素子が放出する光を該蛍光体で波長変換して光を発生させる蛍光体変換型の発光装置であるが、より具体的には、第1の発光体（励起光源）としての、波長380～430nmの範囲に発光ピークを有する半導体発光素子と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する第2の発光体とを有し、該第2の発光体として本発明の蛍光体の1種以上を、第1の蛍光体として含有するものである。ここで、本発明の蛍光体は、何れか1種を単独で

【0085】

上記第1の発光体の第1の蛍光体として用いる本発明の蛍光体としては、例えば、励起光源からの光の照射下において、青色から青緑色領域の蛍光を発する蛍光体を使用する。この青色から青緑色領域の蛍光を発する蛍光体としては、420nm～500nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

【0086】

この場合、本発明の発光装置は、例えば、次の（a）又は（b）の態様とすることができる。

（a） 第1の発光体として、380nm以上430nm以下の波長範囲に発光ピークを有する半導体発光素子を用い、第2の発光体の第2の蛍光体として、530nm以上620nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体を用いる。

（b） 第1の発光体として、380nm以上430nm以下の波長範囲に発光ピークを有する半導体発光素子を用い、第2の発光体の第2の蛍光体として、500nm以上580nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体と、570nm以上780nm以下の波長範囲に発光ピークを有する少なくとも1種の蛍光体とを用いる。

【0087】

本発明の蛍光体を使用することにより、本発明の発光装置は、紫外から紫色領域までの発光を有する励起光源（第1の発光体）、即ち、波長380～430nmの範囲に発光ピークを有する半導体発光素子に対して高い発光効率、及び高い耐久性を示し、更には、照明装置、液晶ディスプレイ用光源等の白色発光装置に使用した場合に優れた発光装置となる。

【0088】

また、本発明の発光装置に用いられる本発明の蛍光体の好ましい具体例としては、前述の本発明の蛍光体の項で例示した本発明の蛍光体や、後述の「実施例」の欄の各実施例に用いた蛍光体が挙げられる。

【0089】

本発明の発光装置は、第1の発光体（励起光源）として波長380～430nmの範囲に発光ピークを有する半導体発光素子を有し、且つ、第2の発光体として少なくとも本発明の蛍光体を使用している他は、その構成は制限されず、公知の装置構成を任意にとるこ

とが可能である。装置構成の具体例については後述する。

【0090】

本発明の発光装置の発光スペクトルにおける黄色領域の発光ピークとしては、530 nm ~ 620 nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、橙色ないし赤色領域の発光ピークとしては、570 nm ~ 780 nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、青色領域の発光ピークとしては、420 nm ~ 500 nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましく、緑色領域の発光ピークとしては、500 nm ~ 580 nmの波長範囲に発光ピークを有するものが好ましい。

【0091】

なお、発光装置の発光スペクトルは、気温 25 ± 1 に保たれた室内において、オーシ
ヤン オプティクス社製の色・照度測定ソフトウェア及びUSB2000シリーズ分光器
(積分球仕様)を用いて20 mA通電して測定を行なうことができる。この発光スペクトル
の380 nm ~ 780 nmの波長領域のデータから、JIS Z 8701で規定される
XYZ表色系における色度座標として色度値(x, y, z)を算出できる。この場合、
 $x + y + z = 1$ の関係式が成立する。本明細書においては、前記XYZ表色系をXY表色系
と称している場合があり、通常(x, y)で表記している。

10

【0092】

また、発光効率は、前述のような発光装置を用いた発光スペクトル測定の結果から全光
束を求め、そのルーメン(lm)値を消費電力(W)で割ることにより求められる。消費
電力は、20 mAを通電した状態で、Fluke社のTrue RMS Multime
ters Model 187 & 189を用いて電圧を測定し、電流値と電圧値の積で求
められる。

20

【0093】

本発明の発光装置のうち、特に白色発光装置として、具体的には、第1の発光体の励起
光源として、波長380 ~ 430 nmの範囲に発光ピークを有する半導体発光素子を用い
、上述のような本発明の蛍光体の他、後述するような赤色の蛍光を発する蛍光体(以下、
適宜「赤色蛍光体」という)、青色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「青色蛍光体」と
いう)、緑色の蛍光を発する蛍光体(以下、適宜「緑色蛍光体」という)、黄色の蛍光を
発する蛍光体(以下、適宜「黄色蛍光体」という)等の公知の蛍光体を任意に組み合わせ
て使用し、公知の装置構成をとることにより得られる。

30

【0094】

ここで、該白色発光装置の白色とは、JIS Z 8701により規定された、(黄み
の)白、(緑みの)白、(青みの)白、(紫みの)白及び白の全てを含む意であり、この
うち好ましくは白である。

【0095】

[発光装置の構成(発光体)]

<第1の発光体>

本発明の発光装置における第1の発光体は、後述する第2の発光体を励起する光を発光
するものである。

【0096】

40

第1の発光体の発光波長は、後述する第2の発光体の吸収波長と重複するものであれば
、特に制限されず、幅広い発光波長領域の発光体を使用することができる。通常は、紫外
領域から青色領域までの発光波長を有する発光体を使用され、近紫外領域から紫色領域ま
での発光波長を有する発光体を使用することが特に好ましい。

第1の発光体の発光ピーク波長の具体的数値としては、通常200 nm以上が望ましい。
このうち、近紫外光を励起光として用いる場合には、通常300 nm以上、好ましくは
330 nm以上、より好ましくは360 nm以上、また、通常430 nm以下の発光ピー
ク波長を有する発光体を使用することが望ましい。これは、発光装置の色純度の観点から
である。

本発明において、第1の発光体としては、波長380 ~ 430 nmの範囲に発光ピーク

50

を有する半導体発光素子が用いられ、具体的には発光LEDや半導体レーザーダイオード (semiconductor laser diode。以下、適宜「LD」と略称する。)等が使用できる。

中でも、第1の発光体としては、GaN系化合物半導体を使用したGaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を発するSiC系LED等 に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、本発明の蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系LEDやLDはSiC系の100倍以上の発光ピーク強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、 Al_xGa_yN 発光層(ここでx、yは、AlとGaの組成比率を表す。)、GaN発光層又は In_wGa_zN 発光層(ここでw、zは、InとGaの組成比率を表す。)を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中でも In_xGa_yN 発光層を有するものは発光ピーク強度が非常に強いので特に好ましく、GaN系LEDにおいては、 In_xGa_yN 層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光ピーク強度は非常に強いので特に好ましい。

10

【0097】

なお、上記においてx+yの値は通常0.8~1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーブしたものやドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。

【0098】

GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、及び基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型の Al_xGa_yN 層、GaN層、又は In_xGa_yN 層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが、発光効率が高く好ましく、更にヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが、発光効率が更に高いため、より好ましい。

20

【0099】

なお、第1の発光体は、1個のみを用いてもよく、2個以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0100】

<第2の発光体>

本発明の発光装置における第2の発光体は、上述した第1の発光体からの光の照射によって可視光を発する発光体であり、第1の蛍光体として前述の本発明の蛍光体を含有するとともに、その用途等に応じて適宜、後述する第2の蛍光体(赤色蛍光体、青色蛍光体、緑色蛍光体、橙色蛍光体、黄色蛍光体等)を含有する。ここで、本発明の蛍光体としては、本発明の蛍光体特有の組成と物性ないし特性を満足すればよく、発光色については特に制限はない。また、例えば、第2の発光体は、第1及び第2の蛍光体を封止材料中に分散させて構成される。

30

【0101】

上記第2の発光体中に用いられる、本発明の蛍光体以外の蛍光体の組成には特に制限はないが、その例を挙げると、結晶母体となる、 Y_2O_3 、 YVO_4 、 Zn_2SiO_4 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Sr_2SiO_4 等に代表される金属酸化物、 $Sr_2Si_5N_8$ 等に代表される金属窒化物、 $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 等に代表されるリン酸塩及びZnS、SrS、CaS等に代表される硫化物、 Y_2O_2S 、 La_2O_2S 等に代表される酸硫化物等にCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb等の希土類金属のイオンやAg、Cu、Au、Al、Mn、Sb等の金属のイオンを付活元素又は共付活元素として組み合わせたものが挙げられる。

40

【0102】

(第1の蛍光体)

本発明の発光装置における第2の発光体は、第1の蛍光体として、少なくとも上述の本発明の蛍光体を含有する。本発明の蛍光体は、何れか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第1の蛍光体としては、本発明の蛍光体以外にも、本発明の蛍光体と同色の蛍光を発する蛍光体(同色併用蛍光体)を用いてもよい。例えば、本発明の蛍光体が青色蛍光体である場合、第1の蛍光体として、

50

本発明の蛍光体と共に他種の青色蛍光体を併用することができる。

【0103】

他種の青色蛍光体としては、 $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類マグネシウムアルミネート系蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_6(PO_4)_3(Cl, F)_2:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類ハロホスフェート系蛍光体、 $(Ca, Sr, Ba)_2B_5O_9Cl:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類クロロボレート系蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba)Al_2O_4:Eu$ 又は $(Sr, Ca, Ba)_4Al_{14}O_{25}:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類アルミネート系蛍光体等からなる群より選ばれる1種又は2種以上の青色蛍光体が好ましい。

10

【0104】

(第2の蛍光体)

本発明の発光装置における第2の発光体は、その用途に応じて、上述の第1の蛍光体以外にも蛍光体(即ち、第2の蛍光体)を1種以上含有していてもよい。この第2の蛍光体は、第1の蛍光体とは発光ピーク波長が異なる蛍光体である。通常、これらの第2の蛍光体は、第2の発光体の発光の色調を調節するために使用されるため、第2の蛍光体としては第1の蛍光体とは異なる色の蛍光を発する蛍光体を使用することが多い。

例えば、第1の蛍光体が青色蛍光体である場合、第2の蛍光体としては、例えば橙色ないし赤色蛍光体、緑色蛍光体、黄色蛍光体等の青色蛍光体以外の蛍光体が用いられる。

【0105】

本発明の発光装置に使用される第2の蛍光体の重量メジアン径は、通常 $10\mu m$ 以上、中でも $12\mu m$ 以上、また、通常 $30\mu m$ 以下、中でも $25\mu m$ 以下の範囲であることが好ましい。重量メジアン径が小さ過ぎると、輝度が低下し、蛍光体粒子が凝集してしまう傾向がある。一方、重量メジアン径が大き過ぎると、塗布ムラやディスペンサー等の閉塞が生じる傾向がある。

20

【0106】

<橙色ないし赤色蛍光体>

第2の蛍光体として橙色ないし赤色蛍光体を使用する場合、当該橙色ないし赤色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、橙色ないし赤色蛍光体の発光ピーク波長は、通常 $570nm$ 以上、好ましくは $580nm$ 以上、より好ましくは $585nm$ 以上、また、通常 $780nm$ 以下、好ましくは $700nm$ 以下、より好ましくは $680nm$ 以下の波長範囲にあることが好適である。

30

【0107】

このような橙色ないし赤色蛍光体としては、例えば、 $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$ 、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ や $SrAlSi_4N_7:Eu$ で表されるユウロピウム賦活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体、赤色領域の発光を行なう $(Y, La, Gd, Lu)_2O_2S:Eu$ で表されるユウロピウム賦活希土類オキシカルコゲナイド系蛍光体等が挙げられる。

これら橙色ないし赤色蛍光体は、いずれか1種を単独で使用してもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0108】

<緑色蛍光体>

第2の蛍光体として緑色蛍光体を使用する場合、当該緑色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、緑色蛍光体の発光ピーク波長は、通常 $500nm$ 以上、好ましくは $505nm$ 以上、より好ましくは $510nm$ 以上、また、通常 $580nm$ 以下、好ましくは $570nm$ 以下、より好ましくは $560nm$ 以下、更に好ましくは $550nm$ 以下の波長範囲にあることが好適である。

このような緑色蛍光体としては、 $(Lu, Y, La, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Ba, Sr)_3Si_6O_{12}N_2:Eu$ 、 $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 、 $CaSc_2O_4:Ce$ 、 $(Ca, Sr)_8(Mg, Z$

50

$n)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、及び $(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}$ 等が挙げられる。

これら緑色蛍光体は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0109】

<黄色蛍光体>

第 2 の蛍光体として黄色蛍光体を使用する場合、当該黄色蛍光体は本発明の効果を著しく損なわない限り任意のものを使用することができる。この際、黄色蛍光体の発光ピーク波長は、通常 530 nm 以上、好ましくは 540 nm 以上、より好ましくは 550 nm 以上、また、通常 620 nm 以下、好ましくは 600 nm 以下、より好ましくは 580 nm 以下の波長範囲にあることが好適である。

【0110】

このような黄色蛍光体としては、各種の酸化物系、窒化物系、酸窒化物系、硫化物系、酸硫化物系等の蛍光体が挙げられる。

特に、 $\text{RE}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ （ここで、RE は、Y、Tb、Gd、Lu、La 及び Sm からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を表し、M は、Al、Ga、及び Sc からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類の元素を表す。）で表されるガーネット構造を有するガーネット系蛍光体等が挙げられる。

【0111】

これら黄色蛍光体は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0112】

<第 2 の蛍光体の選択>

上記第 2 の蛍光体としては、1 種類の蛍光体を単独で使用してもよく、2 種以上の蛍光体を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。また、第 1 の蛍光体と第 2 の蛍光体との比率も、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。従って、第 2 の蛍光体の使用量、並びに、第 2 の蛍光体として用いる蛍光体の組み合わせ及びその比率等は、発光装置の用途等に応じて任意に設定すればよい。

【0113】

本発明の発光装置において、以上説明した第 2 の蛍光体（橙色ないし赤色蛍光体、黄色蛍光体等）の使用の有無及びその種類は、発光装置の用途に応じて適宜選択すればよい。

【0114】

一方、本発明の発光装置を白色発光の発光装置として構成する場合には、所望の白色光が得られるように、第 1 の発光体と、第 1 の蛍光体（本発明の蛍光体）と、第 2 の蛍光体を適切に組み合わせればよい。

【0115】

また、本発明の蛍光体は、他の蛍光体と混合（ここで、混合とは、必ずしも蛍光体同士が混ざり合っている必要はなく、異種の蛍光体が組み合わせられていることを意味する。）して用いることができる。特に、上記に記載の組み合わせで蛍光体を混合すると、好ましい蛍光体混合物が得られる。なお、混合する蛍光体の種類やその割合に特に制限はない。

【0116】

<封止材料>

本発明の発光装置において、上記第 1 及び / 又は第 2 の蛍光体は、通常、封止材料である液体媒体に分散させて用いられる。

該液体媒体としては、前述の <蛍光体含有組成物> の項で記載したのと同様のものが挙げられる。

【0117】

また、該液体媒体は、封止材料の屈折率を調整するために、高い屈折率を有する金属酸化物となり得る金属元素を含有させることができる。高い屈折率を有する金属酸化物を与

10

20

30

40

50

える金属元素の例としては、S i、A l、Z r、T i、Y、N b、B 等が挙げられる。これらの金属元素は単独で使用されてもよく、2 種以上が任意の組み合わせ及び比率で併用されてもよい。

【0118】

このような金属元素の存在形態は、封止部材の透明度を損なわなければ特に限定されず、例えば、メタロキサン結合として均一なガラス層を形成していてもよく、封止部材中に粒子状で存在していてもよい。粒子状で存在している場合、その粒子内部の構造はアモルファス状であっても結晶構造であってもよいが、高屈折率を与えるためには結晶構造であることが好ましい。また、その粒子径は、封止部材の透明度を損なわないために、通常は、半導体発光素子の発光波長以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下、特に好ましくは30nm以下である。例えばシリコン系材料に、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化ニオブ等の粒子を混合することにより、上記の金属元素を封止部材中に粒子状で存在させることができる。

10

【0119】

また、上記液体媒体としては、更に、拡散剤、フィラー、粘度調整剤、紫外線吸収剤等公知の添加剤を含有していてもよい。

なお、これらの添加剤は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0120】

20

<発光装置の構成（その他）>

本発明の発光装置は、上述の第1の発光体及び第2の発光体を備えていれば、そのほかの構成は特に制限されないが、通常は、適当なフレーム上に上述の第1の発光体及び第2の発光体を配置してなる。この際、第1の発光体の発光によって第2の発光体が励起されて（即ち、第1及び第2の蛍光体が励起されて）発光を生じ、且つ、この第1の発光体の発光及び/又は第2の発光体の発光が、外部に取り出されるように配置されることになる。この場合、第1の蛍光体と第2の蛍光体とは必ずしも同一の層中に混合されなくてもよく、例えば、第1の蛍光体を含有する層の上に第2の蛍光体を含有する層が積層する等、蛍光体の発色毎に別々の層に蛍光体を含有するようにしてもよい。

【0121】

30

また、本発明の発光装置では、上述の励起光源（第1の発光体）、蛍光体（第2の発光体）及びフレーム以外の部材を用いてもよい。その例としては、前述の封止材料が挙げられる。該封止材料は、発光装置において、蛍光体（第2の発光体）を分散させる目的以外にも、励起光源（第1の発光体）、蛍光体（第2の発光体）及びフレーム間を接着する目的で用いたりすることができる。

【0122】

<発光装置の実施形態>

以下、本発明の発光装置について、具体的な実施の形態を挙げて、より詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

40

【0123】

本発明の発光装置の一例における、励起光源となる第1の発光体と、蛍光体を有する蛍光体含有部として構成された第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の符号1は蛍光体含有部（第2の発光体）、符号2は励起光源（第1の発光体）としての面発光型Ga N系LD、符号3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、励起光源（LD）2と蛍光体含有部（第2の発光体）1とそれぞれ別個に作製し、それらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させてもよいし、励起光源（LD）2の発光面上に蛍光体含有部（第2の発光体）を製膜（成型）させてもよい。これらの結果、励起光源（LD）2と蛍光体含有部（第2の発光体）1とを接触した状態とすることができる。

50

【 0 1 2 4 】

このような装置構成をとった場合には、励起光源（第 1 の発光体）からの光が蛍光体含有部（第 2 の発光体）の膜面で反射されて外にしみ出るといった光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

【 0 1 2 5 】

図 2（a）は、一般的に砲弾型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源（第 1 の発光体）と蛍光体含有部（第 2 の発光体）とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。該発光装置 4 において、符号 5 はマウントリード、符号 6 はインナーリード、符号 7 は励起光源（第 1 の発光体）、符号 8 は蛍光体含有樹脂部、符号 9 は導電性ワイヤ、符号 10 はモールド部材をそれぞれ指す。

10

【 0 1 2 6 】

また、図 2（b）は、表面実装型と言われる形態の発光装置の代表例であり、励起光源（第 1 の発光体）と蛍光体含有部（第 2 の発光体）とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。図中、符号 22 は励起光源（第 1 の発光体）、符号 23 は蛍光体含有部（第 2 の発光体）としての蛍光体含有樹脂部、符号 24 はフレーム、符号 25 は導電性ワイヤ、符号 26 及び符号 27 は電極をそれぞれ指す。

【 0 1 2 7 】

< 発光装置の用途 >

本発明の発光装置の用途は特に制限されず、通常の発光装置が用いられる各種の分野に使用することが可能であるが、色再現範囲が広く、且つ、演色性も高いことから、中でも

20

照明装置や画像表示装置、特に液晶表示装置の光源として、とりわけ好適に用いられる。

また、本発明の発光装置は、リモートフォスファーなどにも好適に用いられる。

【 0 1 2 8 】

[照明装置]

本発明の発光装置を照明装置に適用する場合には、前述のような発光装置を公知の照明装置に適宜組み込んで用いればよい。例えば、図 3 に示されるような、前述の発光装置 4 を組み込んだ面発光照明装置 11 を挙げることができる。

【 0 1 2 9 】

図 3 は、本発明の照明装置の一実施形態を模式的に示す断面図である。この図 3 に示すように、該面発光照明装置 11 は、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース 12 の底面に、多数の発光装置 13（前述の発光装置 4 に相当）を、その外側に発光装置 13 の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース 12 の蓋部に相当する箇所、乳白色としたアクリル板等の拡散板 14 を発光の均一化のために固定してなる。

30

【 0 1 3 0 】

そして、面発光照明装置 11 を駆動して、発光装置 13 の励起光源（第 1 の発光体）に電圧を印加することにより光を発光させ、その発光の一部を、蛍光体含有部（第 2 の発光体）としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板 14 を透過して、図面上方に出射され、保持ケース 12 の拡散板 14 面内において均

40

【 0 1 3 1 】

[液晶表示装置]

本発明の発光装置をカラー液晶表示素子を利用した液晶表示装置の光源として用いる場合には、その液晶表示装置の具体的構成に制限は無いが、カラーフィルターとともに用いることが好ましい。例えば、カラー液晶表示装置とする場合は、上記発光装置をバックライトとし、液晶を利用した光シャッターと赤、緑、青の画素を有するカラーフィルターとを組み合わせることにより液晶表示装置を形成することができる。

【 実施例 】

【 0 1 3 2 】

50

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0133】

[励起スペクトル及び発光スペクトルの測定方法]

励起スペクトル及び発光スペクトルは蛍光分光光度計 F P 6 5 0 0 (日本分光社製)で測定した。

発光スペクトルは、ピーク波長 4 0 5 n m の紫光 (紫 L E D) で励起して測定し、ピーク波長を求めた。

また、励起スペクトルにおけるピーク波長を確認すると共に、励起波長 4 3 0 n m、3 8 0 n m における発光強度をそれぞれ I_{430} 、 I_{380} とし、励起強度比 I_{430} / I_{380} を算出した。

10

【0134】

[発光輝度・色度の測定方法]

x、y 表色系 (C I E 1 9 3 1 表色系) の色度座標は、上述の方法で得られたピーク波長 4 0 5 n m の励起光の発光スペクトルから、J I S Z 8 7 2 4 に準じた方法で、J I S Z 8 7 0 1 で規定される X Y Z 表色系における色度座標 x と y として算出した。なお、輝度は、発光スペクトルにおいて、比較例 1 の蛍光体の X Y Z 表色系における Y 値を 1 0 0 とした際の相対値で表した。

【0135】

[重量メジアン径 d_{50} の測定方法]

20

レーザー回折 / 散乱式粒度分布測定装置を用いて蛍光体の重量メジアン径 d_{50} を測定した。

【0136】

[白色 L E D の光束維持率の評価方法]

作製した白色 L E D に 2 0 m A の電流を印加して 1 0 0 0 時間連続して点灯し、1 0 0 0 時間点灯後の光束を測定し、その光束の点灯直後における光束に対する割合 (光束維持率) を下記式で算出した。

$$\text{光束維持率} = (\text{1 0 0 0 時間点灯後の光束} / \text{点灯直後における光束}) \times 1 0 0$$

【0137】

[実施例 1]

30

< 蛍光体の合成 >

(蛍光体原料)

S r H P O ₄	: 1 . 5 5 5 3 m o l
E u ₂ O ₃	: 0 . 1 2 8 8 m o l
S r C O ₃	: 0 . 2 4 7 2 m o l
B a C O ₃	: 0 . 2 5 7 5 m o l
S r C l ₂ · 6 H ₂ O	: 0 . 2 5 7 5 m o l
B a C l ₂	: 0 . 2 5 7 5 m o l

蛍光体原料として上記原料を十分に混合して得た蛍光体原料混合物を、坩堝に充填し、蓋をして、乾燥した水素ガス含有窒素ガス雰囲気中で最高温度 9 6 5 で昇降温時間を含めて 1 2 時間かけて焼成した。

40

次いで、焼成粉を分散、純水による洗浄、乾燥、篩分の処理を行い、その組成式が (S r_{0.8} B a_{0.1} E u_{0.1})₁₀ (P O₄)₆ C l₂ で表される E u²⁺ 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体 (以下、「コア蛍光体 1」という。) を得た。

【0138】

次に蔞酸 0 . 0 1 g を純水 4 0 0 m l 中に投入して十分に攪拌し、その後 2 8 重量 % のアンモニア水を添加し p H を 9 に調整した。p H 9 に調整した蔞酸アンモニウム水溶液に、コア蛍光体 1 を 1 0 0 g 投入してコア蛍光体 1 のスラリー (以下、「コア蛍光体スラリー 1」という。) を調製した。

【0139】

50

コア蛍光体スラリー 1 とは別に、酸化イットリウム 1 g を 150 ml の純水に分散させ、69 重量%の硝酸 3.3 ml を添加して硝酸イットリウムの酸性水溶液を作製した。この硝酸イットリウム水溶液に 28 重量%アンモニア水 6.7 ml を滴下し、pH が 9 になるように調整して、160 ml の水酸化イットリウムのスラリーを作製した。

次に、コア蛍光体スラリー 1 中に水酸化イットリウムのスラリーを全量 (160 ml) 添加し、さらにこのスラリーを十分に攪拌してから静置して、上澄み液を除去、水洗後、脱水を行って乾燥し、コア蛍光体 1 の 100 重量部に対して酸化イットリウム換算で 1 重量部のイットリウム化合物が表面に付着した実施例 1 の Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体を得た。

【0140】

10

この実施例 1 の蛍光体に波長 405 nm の紫光を照射したときの発光スペクトルのピーク波長は 454 nm で、CIE 表色系による発光色度 (x, y) は $x = 0.146$ 、 $y = 0.141$ であり、青色発光蛍光体として実用的な発光色であった。

この実施例 1 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 350 nm 以下にあり、励起強度比 (I_{430} / I_{380}) は約 0.60 であった。

この実施例 1 の蛍光体に波長 405 nm の紫光を照射したときの発光輝度を測定したところ、相対輝度は 194 であった。

また、実施例 1 の蛍光体の重量メジアン径 d_{50} は $11.3 \mu\text{m}$ であった。

【0141】

< 白色 LED の製造 >

20

青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体を用い、 Eu^{2+} 付活アルカリ土類シリコンナイトライド系蛍光体 ($(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}$) (赤色蛍光体) 及び Eu^{2+} 付活アルミノシリコンオキシナイトライド系蛍光体 ($-(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16} : \text{Eu}$) (緑色蛍光体) を所定の混合比で混合してなる混合物を、シリコーン樹脂 ND 113D (三菱化学社製) 100 重量部に対し 10 重量部添加して分散させることにより蛍光体含有組成物を調製した。

なお、実施例 1 の青色蛍光体と $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}$ 赤色蛍光体と $-(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16} : \text{Eu}$ 緑色蛍光体は、得られる白色 LED の発光色度 (x, y) が $x = 0.43$ 、 $y = 0.40$ になるように、その混合比を調製した。

350 μm 角の InGaN 系の近紫外 LED チップ (発光ピーク波長 406 nm) 1 個を 3528 SMD 型 PPA 樹脂パッケージに実装し、この蛍光体含有組成物で封止することにより実施例 1 の白色 LED を得た。

30

この実施例 1 の白色 LED の光束維持率を求めたところ、光束維持率は 98% であった。

【0142】

[実施例 2]

実施例 1 と同様にして製造したコア蛍光体 1 の 100 g を純水 400 ml 中に投入して十分に攪拌してスラリー (以下、「コア蛍光体スラリー 2」という。) を調製した。

コア蛍光体スラリー 1 の代りにコア蛍光体スラリー 2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてコア蛍光体 1 に対して酸化イットリウム換算で 1 重量%のイットリウム化合物が表面に付着した実施例 2 の Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体を得た。

40

【0143】

この実施例 2 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 350 nm 以下にあり、発光スペクトルのピーク波長、CIE 表色系による発光色度 (x, y)、相対輝度、励起強度比、 d_{50} は表 1 に示す通りであった。

次に、青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体の代りに実施例 2 の蛍光体を用いること以外は実施例 1 と同様にして、その発光色度 (x, y) が $x = 0.43$ 、 $y = 0.40$ である実施例 2 の白色 LED を製造した。

この実施例 2 の白色 LED の光束維持率は表 1 に示す通りであった。

50

【 0 1 4 4 】

[実施例 3]

実施例 1 と同様にして製造したコア蛍光体 1 の 1 0 0 g と炭酸水素アンモニウム 2 . 0 g を純水 4 0 0 m l 中に投入して十分に攪拌してスラリー（以下、「コア蛍光体スラリー 3」という。）を調製した。

コア蛍光体スラリー 3 とは別に、酸化イットリウム 2 g を 1 6 0 m l の純水に分散させ、6 9 重量 % の硝酸 3 . 3 m l を添加して硝酸イットリウムの酸性水溶液を作製した。この硝酸イットリウム水溶液に重量 2 8 % アンモニア水 6 . 7 m l を滴下し p H が 9 になるように調整して、1 6 0 m l の水酸化イットリウムのスラリーを作製した。

次に、コア蛍光体スラリー 3 中に上記の水酸化イットリウムのスラリーを全量（1 6 0 m l ）添加し、さらにこの蛍光体スラリーを十分に攪拌してから静置して、上澄み液を除去、水洗後、脱水を行って乾燥し、コア蛍光体 1 に対して酸化イットリウム換算で 1 重量 % のイットリウム化合物が表面に付着した実施例 3 の Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体を得た。

10

【 0 1 4 5 】

この実施例 3 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 3 5 0 n m 以下にあり、発光スペクトルのピーク波長、C I E 表色系による発光色度（ x , y ）、相対輝度、励起強度比、 d_{50} は表 1 に示す通りであった。

次に、青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体の代りに実施例 3 の蛍光体を用いること以外は実施例 1 と同様にして、その発光色度（ x , y ）が $x = 0 . 4 3$ 、 $y = 0 . 4 0$ である実施例 3 の白色 L E D を製造した。

20

この実施例 3 の白色 L E D の光束維持率は表 1 に示す通りであった。

【 0 1 4 6 】

[実施例 4]

酸化ランタン 1 g を 1 5 0 m l の純水に分散させ、酸化ランタンが溶解するまで 6 9 重量 % の硝酸を添加して硝酸ランタンの酸性水溶液を作製した。この硝酸ランタン水溶液に 2 8 重量 % アンモニア水を滴下し p H が 9 になるように調整して、水酸化ランタンのスラリーを作製した。

次に、実施例 2 と同様にして調製したコア蛍光体スラリー 2 中に上記の水酸化ランタンのスラリーを全量添加し、さらにこの蛍光体スラリーを十分に攪拌してから静置して、上澄み液を除去、水洗後、脱水を行って乾燥し、コア蛍光体 1 に対して酸化ランタン換算で 1 重量 % のランタン化合物が表面に付着した実施例 4 の Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体を得た。

30

【 0 1 4 7 】

この実施例 4 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 3 5 0 n m 以下にあり、発光スペクトルのピーク波長、C I E 表色系による発光色度（ x , y ）、相対輝度、励起強度比、 d_{50} は表 1 に示す通りであった。

次に、青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体の代りに実施例 4 の蛍光体を用いること以外は実施例 1 と同様にして、その発光色度（ x , y ）が $x = 0 . 4 3$ 、 $y = 0 . 4 0$ である実施例 4 の白色 L E D を製造した。

40

この実施例 4 の白色 L E D の光束維持率は表 1 に示す通りであった。

【 0 1 4 8 】

[実施例 5 ~ 1 9]

蛍光体原料として後掲の表 2 に示すものを表 2 に示す割合で用いたこと以外はそれぞれ実施例 1 と同様にして、その組成式が表 1 で表される Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロリン酸塩蛍光体を得た。

【 0 1 4 9 】

得られた蛍光体をそれぞれコア蛍光体として、実施例 2 と同様にしてコア蛍光体スラリーを調製し、実施例 2 と同様の操作を行って、それぞれコア蛍光体に対して酸化イットリウム換算で 1 重量 % のイットリウム化合物が表面に付着した実施例 5 ~ 1 9 の Eu^{2+} 付

50

活ストロンチウムバリウムクロロ燐酸塩蛍光体を得た。

これら実施例 5 ~ 19 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 350 nm 以下にあり、発光スペクトルのピーク波長、CIE 表色系による発光色度 (x, y)、相対輝度、励起強度比、 d_{50} は表 1 に示す通りであった。

次に、青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体の代りに実施例 5 ~ 19 の蛍光体をそれぞれ用いること以外は実施例 1 と同様にして、その発光色度 (x, y) が $x = 0.43$ 、 $y = 0.40$ である実施例 5 ~ 19 の白色 LED を製造した。

この実施例 5 ~ 19 の白色 LED の光束維持率は表 1 に示す通りであった。

【0150】

[比較例 1 ~ 10]

10

蛍光体原料として後掲の表 2 に示すものを表 2 に示す割合で用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、その組成式が表 1 で表される Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムカルシウムマグネシウムクロロ燐酸塩蛍光体、 Eu^{2+} 付活ストロンチウムクロロ燐酸塩蛍光体、又は Eu^{2+} 付活ストロンチウムバリウムクロロ燐酸塩蛍光体である比較例 1 ~ 10 の蛍光体を得た。

【0151】

これら比較例 1 ~ 10 の蛍光体の励起スペクトルのピーク波長は 350 nm 以下にあり、発光スペクトルのピーク波長、CIE 表色系による発光色度 (x, y)、相対輝度、励起強度比、 d_{50} は表 1 に示す通りであった。

次に、青色蛍光体として実施例 1 の蛍光体の代りに比較例 1 ~ 10 の蛍光体をそれぞれ用いること以外は実施例 1 と同様にして、その発光色度 (x, y) が $x = 0.43$ 、 $y = 0.40$ である比較例 1 ~ 10 の白色 LED を製造した。

20

この比較例 1 ~ 10 の白色 LED の光束維持率は表 1 に示す通りであった。

【0152】

【表 1】

	被覆 元素	蛍光体組成	色度		相対 輝度	発光 ピーク 波長 (nm)	I_{430}/I_{380}	d_{50} (μm)	光束 維持率 (%)
			x	y					
実施例1	Y	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.141	194	454	0.60	11.3	98
実施例2	Y	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.141	192	454	0.60	11.3	96
実施例3	Y	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.141	192	454	0.60	11.3	97
実施例4	La	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.141	192	454	0.60	11.3	97
実施例5	Y	$(\text{Sr}_7\text{Ba}_2\text{Eu})_1(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.149	0.220	263	475	0.57	11.3	>95
実施例6	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{1.1}\text{Eu}_{0.9})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.145	198	454	0.60	11.7	>95
実施例7	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{1.3}\text{Eu}_{0.7})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.145	196	454	0.60	10.2	>95
実施例8	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{1.5}\text{Eu}_{0.5})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.147	0.134	175	453	0.45	9.4	>95
実施例9	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{1.7}\text{Eu}_{0.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.148	0.116	146	451	0.37	10.4	>95
実施例10	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{0.7}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.145	0.129	182	453	0.71	13.1	>95
実施例11	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{1.5})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.145	0.119	163	453	0.76	15.5	>95
実施例12	Y	$(\text{Sr}_8\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{1.7})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.145	0.103	140	453	0.79	16.0	>95
実施例13	Y	$(\text{Sr}_{6.7}\text{Ba}_2\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.151	0.239	290	478	0.67	14.0	>95
実施例14	Y	$(\text{Sr}_7\text{Ba}_{1.7}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.149	0.220	269	466	0.68	13.5	>95
実施例15	Y	$(\text{Sr}_{7.2}\text{Ba}_{1.5}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.148	0.202	253	461	0.67	12.5	>95
実施例16	Y	$(\text{Sr}_{7.4}\text{Ba}_{1.3}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.147	0.185	240	458	0.68	12.6	>95
実施例17	Y	$(\text{Sr}_{7.7}\text{Ba}_1\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.159	216	455	0.70	13.3	>95
実施例18	Y	$(\text{Sr}_{8.2}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.145	0.111	163	453	0.73	13.5	>95
実施例19	Y	$(\text{Sr}_{8.4}\text{Ba}_{0.3}\text{Eu}_{1.3})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.145	0.089	137	452	0.73	12.9	>95
比較例1	無	$(\text{Sr}_{0.690}\text{Ba}_{0.195}\text{Ca}_{0.100}\text{Mg}_{0.005}\text{Eu}_{0.010})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.153	0.129	100	450	0.22	6.8	<89
比較例2	無	$(\text{Sr}_{0.8}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.1})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.146	0.141	192	454	0.60	11.3	86
比較例3	無	$(\text{Sr}_{6.38}\text{Ba}_{2.97}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.155	0.157	108	450	0.20	6.8	<89
比較例4	無	$(\text{Sr}_{5.35}\text{Ba}_4\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.158	0.200	121	454	0.20	7.5	<89
比較例5	無	$(\text{Sr}_{5.1}\text{Ba}_{3.75}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_1\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.162	0.214	119	454	0.18	7.7	<89
比較例6	無	$(\text{Sr}_{8.2}\text{Ba}_{1.15}\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.150	0.074	69	450	0.28	6.1	<89
比較例7	無	$(\text{Sr}_{9.9}\text{Eu}_{0.1})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.152	0.026	33	448	0.34	6.7	<89
比較例8	無	$(\text{Sr}_{6.9}\text{Ba}_{1.975}\text{Eu}_{0.075}\text{Ca}_1\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.153	0.118	90	449	0.21	8.3	<89
比較例9	無	$(\text{Sr}_{6.9}\text{Ba}_2\text{Eu}_{0.05}\text{Ca}_1\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.153	0.107	69	448	0.19	7.3	<89
比較例10	無	$(\text{Sr}_{6.9}\text{Ba}_{2.025}\text{Eu}_{0.025}\text{Ca}_1\text{Mg}_{0.05})(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	0.154	0.097	50	447	0.18	7.2	<89

【 0 1 5 3 】

【表 2】

	SrHPO ₄	Eu ₂ O ₃	BaCO ₃	BaHPO ₄	SrCO ₃	MgCO ₃	CaCO ₃	BaCl ₂	SrCl ₂ ·6H ₂ O
実施例1	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例2	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例3	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例4	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例5	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.515	0
実施例6	1.555	0.116	0.026	0	0.505	0	0	0.515	0
実施例7	1.555	0.090	0.077	0	0.505	0	0	0.515	0
実施例8	1.555	0.064	0.129	0	0.505	0	0	0.515	0
実施例9	1.555	0.039	0.180	0	0.505	0	0	0.515	0
実施例10	1.555	0.167	0.180	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例11	1.555	0.193	0.129	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例12	1.555	0.219	0.077	0	0.247	0	0	0.258	0.258
実施例13	1.555	0.167	0.258	0	0.170	0	0	0.515	0
実施例14	1.555	0.167	0.180	0	0.247	0	0	0.515	0
実施例15	1.555	0.167	0.129	0	0.299	0	0	0.515	0
実施例16	1.555	0.167	0.077	0	0.350	0	0	0.515	0
実施例17	1.555	0.167	0.258	0	0.170	0	0	0.258	0.258
実施例18	1.555	0.167	0.129	0	0.299	0	0	0.258	0.258
実施例19	1.555	0.167	0.077	0	0.350	0	0	0.258	0.258
比較例1	1.555	0.013	0.245	0	0.222	0.013	0.258	0.515	0
比較例2	1.555	0.129	0.258	0	0.247	0	0	0.258	0.258
比較例3	1.555	0.013	0.507	0	0.088	0.013	0.129	0.258	0.258
比較例4	1.298	0.013	0.515	0.258	0.080	0.013	0.129	0.258	0.258
比較例5	1.298	0.013	0.451	0.258	0.015	0.013	0.258	0.258	0.258
比較例6	1.555	0.013	0.039	0	0.556	0.013	0.129	0.258	0.258
比較例7	1.555	0.013	0	0	0.736	0	0	0.258	0.258
比較例8	1.555	0.010	0.251	0	0.221	0.013	0.258	0.258	0.258
比較例9	1.555	0.006	0.258	0	0.221	0.013	0.258	0.258	0.258
比較例10	1.555	0.003	0.264	0	0.221	0.013	0.258	0.258	0.258

【0154】

以上の結果から以下のことが分かる。

比較例1の蛍光体の励起強度比 (I_{430}/I_{380}) は0.22で、380nmから430nmの波長の紫外線あるいは紫光で励起した時に粉体の輝度が低く、紫外LEDや紫LEDなどの光変換部材とともに使用する場合に十分な発光効率を得られない。この蛍光体を用いた白色LEDの光束維持率は89%以下と光束維持率は悪かった。

実施例1～4の蛍光体のコア蛍光体に相当する比較例2の蛍光体の相対輝度は192であったが、この蛍光体を用いた白色LEDの光束維持率は86%と悪かった。

比較例3～10の蛍光体も青色蛍光体として実用的な発光色であるが、励起強度比 (I_{430}/I_{380}) は0.35未満で、380nmから430nmの波長の紫外線あるいは紫光で励起した時に粉体の輝度が低く、紫外LEDや紫LEDなどの光変換部材とともに使用する場合に十分な発光効率を得られない。また、これらの蛍光体を用いた白色LEDの光束維持率は89%以下と光束維持率は悪かった。

【0155】

これに対して、実施例 1 ~ 4 の蛍光体に波長 405 nm の紫光を照射したときの発光スペクトルのピーク波長は 454 nm で、CIE 表色系による発光色度 (x, y) は $x = 0.146$ 、 $y = 0.141$ であり、青色蛍光体として実用的な発光色であり、また、励起スペクトルのピーク波長は、350 nm 以下にあり、励起強度比 (I_{430} / I_{380}) は 0.60 と大きく、高い相対輝度を示す。また、これらの蛍光体を用いた白色 LED の光束維持率は 96 ~ 98 % であり、比較例 2 の蛍光体を用いた白色 LED に比べて光束維持率は向上した。

実施例 5 ~ 19 の蛍光体も青色蛍光体として実用的な発光色であり励起強度比 (I_{430} / I_{380}) は 0.35 以上で、380 nm から 430 nm の波長の紫外線あるいは紫光で励起した時に粉体の輝度が高く、紫外 LED や紫 LED などの光変換部材とともに使用する場合に高い発光効率となる。また、これらの蛍光体を用いた白色 LED の光束維持率は 95 % 以上と比較例 2 の白色 LED に比べて光束維持率は向上した。

10

【符号の説明】

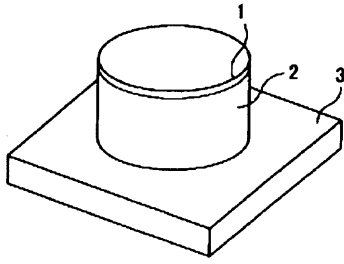
【0156】

- 1 蛍光体含有部 (第 2 の発光体)
- 2 励起光源 (第 1 の発光体) (LD)
- 3 基板
- 4 発光装置
- 5 マウントリード
- 6 インナーリード
- 7 励起光源 (第 1 の発光体)
- 8 蛍光体含有樹脂部
- 9 導電性ワイヤ
- 10 モールド部材
- 11 面発光照明装置
- 12 保持ケース
- 13 発光装置
- 22 励起光源 (第 1 の発光体)
- 23 蛍光体含有部 (第 2 の発光体)
- 24 フレーム
- 25 導電性ワイヤ
- 26 電極
- 27 電極

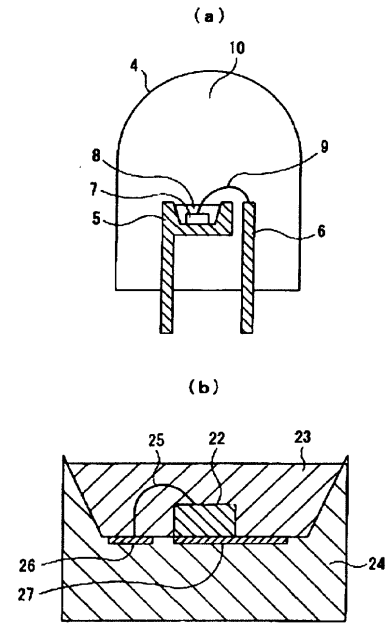
20

30

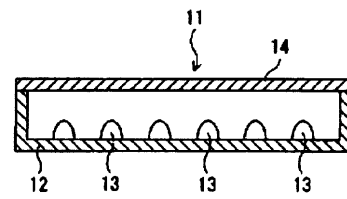
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-068001(JP,A)
特開2011-225822(JP,A)
米国特許出願公開第2012/0212123(US,A1)
国際公開第2014/020897(WO,A1)
国際公開第2007/074935(WO,A1)
特開2009-030042(JP,A)
米国特許出願公開第2011/0182072(US,A1)
特開2003-226872(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/73
C09K 11/08
H01L 33/50
CAplus/REGISTRY(STN)