

(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2020-84107  
(P2020-84107A)

(43) 公開日 令和2年6月4日(2020.6.4)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09K 11/73</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/73		4H001
<b>C09K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/08	J	5F142
<b>C09K 11/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/80		
<b>C09K 11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/64		
<b>C09K 11/61</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/61		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-223685 (P2018-223685)  
(22) 出願日 平成30年11月29日(2018.11.29)

(71) 出願人 000226057  
日亜化学工業株式会社  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
(74) 代理人 110000707  
特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所  
(72) 発明者 吉田 雅人  
徳島県阿南市上中町岡491番地100  
日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロリン酸塩蛍光体及び発光装置

(57) 【要約】

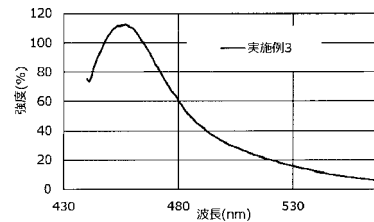
【課題】耐久性を改善したハロリン酸塩蛍光体及び発光装置を提供する。

【解決手段】下記式(I)で表される組成を含む、ハロリン酸塩蛍光体である。



(式(I)中、x、yは、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0 < y \leq 0.2$ を満たす数である。)

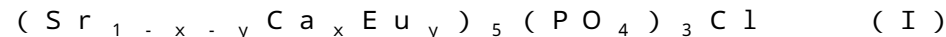
【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記式 (I) で表される組成を含む、ハロリン酸塩蛍光体。



(式 (I) 中、 $x$ 、 $y$  は、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.04 < y \leq 0.2$  を満たす数である。)

## 【請求項 2】

前記式 (I) 中、 $x$  が、 $0.22 \leq x \leq 0.4$  を満たす数である、請求項 1 に記載のハロリン酸塩蛍光体。

## 【請求項 3】

前記式 (I) 中、 $y$  が、 $0.06 \leq y \leq 0.15$  を満たす数である、請求項 1 又は 2 に記載のハロリン酸塩蛍光体。

## 【請求項 4】

発光スペクトルが 450 nm 以上 470 nm 以下の範囲内に発光ピーク波長を有する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のハロリン酸塩蛍光体。

## 【請求項 5】

前記請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のハロリン酸塩蛍光体を含む蛍光部材と、380 nm 以上 450 nm 以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子を含む発光装置。

## 【請求項 6】

前記蛍光部材が、500 nm 以上 600 nm 以下の範囲内に発光ピーク波長を有する第二蛍光体をさらに含み、

前記第二蛍光体が、サイアロン系蛍光体、希土類アルミン酸塩蛍光体、ハロゲンケイ酸塩蛍光体、アルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体、及び硫化物系蛍光体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の蛍光体である、請求項 5 に記載の発光装置。

## 【請求項 7】

前記蛍光部材が、620 nm 以上 670 nm 以下の範囲内に発光ピーク波長を有する第三蛍光体をさらに含み、

前記第三蛍光体が、フッ化物系蛍光体、ゲルマン酸塩蛍光体、窒化物系蛍光体、及び硫化物系蛍光体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の蛍光体である、請求項 5 又は 6 に記載の発光装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ハロリン酸塩蛍光体及び発光装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

発光素子と蛍光体とを組み合わせ、白色や電球色、橙色等に発光する発光装置が開発されている。例えば、紫外光から可視光に相当する短波長側の光を発する発光素子と、発光素子からの励起光により赤色、緑色、青色の光を発する各蛍光体とを組み合わせ、光の 3 原色である赤色、緑色、青色が混合されて、白色系の混色光を発する発光装置がある。このような発光装置では、照射物の色の見え方（以下、「演色性」と呼ぶ。）にさらなる改善の余地がある。

## 【0003】

特許文献 1 には、演色性の改善を目的として、紫外線から青色光を発光する発光素子と、青色蛍光体と、緑色蛍光体と、赤色蛍光体と、赤色蛍光体の主発光ピークよりも長波長領域に主発光ピークを有する深赤色蛍光体を含む白色発光ランプが開示されている。また、特許文献 1 には、青色蛍光体がユウロピウムで賦活されたハロリン酸塩蛍光体からなることが開示されている。

## 【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2011/033910号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載されている発光装置について、ハロリン酸塩蛍光体は、耐久性が低く、外部環境によって、ハロリン酸塩蛍光体の劣化が進み、発光装置の色度ずれを生じる場合や光束が低下する場合がある。

そこで、耐久性を改善したハロリン酸塩蛍光体及び発光装置を提供することを目的とする。

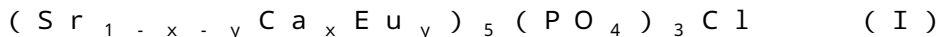
10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の態様を包含する。

本発明の第一の態様は、下記式(I)で表される組成を含む、ハロリン酸塩蛍光体である。



(式(I)中、x、yは、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.04 < y \leq 0.2$ を満たす数である。)

【0007】

20

本発明の第二の態様は、前記ハロリン酸塩蛍光体を含む蛍光部材と、380nm以上450nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子を含む発光装置である。

【発明の効果】

【0008】

上述の態様により、耐久性を改善したハロリン酸塩蛍光体及び発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、発光装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は、実施例3のハロリン酸塩蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

30

【図3】図3は、実施例3のハロリン酸塩蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

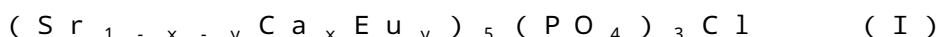
以下、本開示に係るハロリン酸塩蛍光体及び発光装置を実施形態に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための例示であって、本発明は、以下の蛍光体、その製造方法、及び発光装置に限定されない。なお、色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係等は、JIS Z 8110に従う。

【0011】

ハロリン酸塩蛍光体

ハロリン酸塩蛍光体は、下記式(I)で表される組成を含み、下記式(I)で表される組成を有することが好ましい。

40



(式(I)中、x、yは、 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.04 < y \leq 0.2$ を満たす数である。)

【0012】

式(I)中、変数xと5の積は、式(I)で表される組成におけるCaのモル比を表す。式(I)中の変数xは、 $0.2$ 以上 $0.5$ 以下の範囲内( $0.2 \leq x \leq 0.5$ )、好ましくは $0.22$ 以上 $0.4$ 以下の範囲内( $0.22 \leq x \leq 0.4$ )、より好ましくは $0.23$ 以上 $0.38$ 以下の範囲内( $0.23 \leq x \leq 0.38$ )、さらに好ましくは $0.24$ 以上 $0.36$ 以下の範囲内( $0.24 \leq x \leq 0.36$ )を満たす数である。式(I)中の

50

変数  $x$  が  $0.2$  以上  $0.5$  以下の範囲内 ( $0.2 \leq x \leq 0.5$ ) を満たす数であれば、式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体は、発光素子からの励起光によって所望の波長範囲内に発光ピーク波長を有する発光スペクトルが得られる。また、式 (I) 中の変数  $x$  が  $0.2$  以上  $0.5$  以下の範囲内を満たす数であれば、式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体の耐久性を向上させることができる。ハロリン酸塩蛍光体を構成する元素が式 (I) で表される組成に含まれる元素と異なる場合には、ハロリン酸塩蛍光体の発光スペクトルにおける発光ピークの波長範囲が異なる。例えば、同族元素であっても、式 (I) で表される組成において、Ca を Ba に変えた場合には、ハロリン酸塩蛍光体は、発光スペクトルにおける発光ピークの波長範囲が異なる。「モル比」は、蛍光体に含まれる化学組成の 1 モル中の各元素のモル量を示す。

10

## 【0013】

式 (I) 中の変数  $x$  が  $0.2$  以上  $0.5$  以下の範囲を満たす数であることによって、式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体の耐久性が向上する理由は明らかではない。式 (I) で表される組成において、変数  $x$  が  $0.2$  以上  $0.5$  以下の範囲内を満たす数となるように、結晶構造を構成する Sr を、原子量がより小さく、イオン半径のより小さい同族元素である Ca に置き換えることによって、蛍光体の結晶構造に入る賦活元素の量を多くしても、結晶構造を安定に維持することができ、蛍光体の耐久性が改善されると推測される。

## 【0014】

式 (I) 中、変数  $y$  と 5 の積は、式 (I) で表される組成を含む蛍光体の賦活元素である Eu のモル比を表す。式 (I) 中の変数  $y$  は、 $0.04$  を超えて  $0.2$  以下の範囲内 ( $0.04 < y \leq 0.2$ )、好ましくは  $0.05$  以上  $0.18$  以下の範囲内 ( $0.05 \leq y \leq 0.18$ )、より好ましくは  $0.06$  以上  $0.15$  以下の範囲内 ( $0.06 \leq y \leq 0.15$ )、さらに好ましくは  $0.07$  以上  $0.12$  以下の範囲内 ( $0.07 \leq y \leq 0.12$ ) を満たす数である。式 (I) 中、変数  $y$  が  $0.04$  を超えて  $0.2$  以下の範囲内を満たす数であれば、式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体は、発光素子からの励起光によって所望の波長範囲内に発光ピーク波長を有する光を発することができる。

20

## 【0015】

式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体は、ハロリン酸塩蛍光体の発光スペクトルにおいて  $450 \text{ nm}$  以上  $470 \text{ nm}$  以下の範囲内に発光ピーク波長を有することが好ましく、 $452 \text{ nm}$  以上  $465 \text{ nm}$  以下の範囲内に発光ピーク波長を有することがより好ましく、 $453 \text{ nm}$  以上  $460 \text{ nm}$  以下の範囲内に発光ピーク波長を有することがさらに好ましい。式 (I) で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体は、発光スペクトルにおいて、 $450 \text{ nm}$  以上  $470 \text{ nm}$  以下の範囲内に発光ピーク波長を有することによって、式 (I) で表される組成を有するハロリン酸塩蛍光体を発光装置に用いた場合に、発光装置の発光スペクトルにおいて、基準光源の発光スペクトルから差がある部分のスペクトルを補足し、発光装置の発光スペクトルを基準光源の発光スペクトルに近づけることによって、発光装置の演色性を向上させることができる。

30

## 【0016】

## 蛍光体の製造方法

ハロリン酸塩蛍光体の製造方法は、ハロリン酸塩の組成を構成する各元素を含む化合物を原料とし、化合物中の各元素が式 (I) で表される組成となるように各化合物を混合した原料混合物を焼成することによって、式 (I) で表される組成を含む蛍光体を製造することができる。原料は、例えば Sr を含む化合物、Ca を含む化合物、Eu を含む化合物、P を含む化合物、Cl を含む化合物が挙げられる。化合物は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、リン酸水素塩、リン酸塩、塩化物が挙げられる。化合物は、水和物の形態であってもよい。空気中での安定性がよく、加熱により容易に分解し、目的とする組成以外の元素が残留しにくく、残留不純物元素による発光強度の低下を抑制しやすいため、Sr を含む化合物、Ca を含む化合物、Eu を含む化合物は、酸化物、炭酸塩が好ましい。また、ハロリン酸塩の組成を構成する元素で構成されている

40

50

化合物であることから、Caを含む化合物、Caを含む化合物、Euを含む化合物は、塩化物、リン酸塩であってもよい。

【0017】

Srを含む化合物は、SrO、SrCO<sub>3</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、SrC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、SrCl<sub>2</sub>、SrHPO<sub>4</sub>、Sr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、Sr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等が挙げられる。中でも、SrO、SrCO<sub>3</sub>、SrCl<sub>2</sub>、Sr<sub>2</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、又はSr<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>であることが好ましい。

【0018】

Caを含む化合物は、CaO、CaCO<sub>3</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、CaHPO<sub>4</sub>、Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>等が挙げられる。中でも、CaO、CaCO<sub>3</sub>、Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、CaCl<sub>2</sub>、又はCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が好ましい。

10

【0019】

Euを含む化合物は、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu(OH)<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、EuCl<sub>3</sub>、Eu(OCOH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>等が挙げられる。金属ユウロピウムの単体でもよい。中でも、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はEuCl<sub>3</sub>が好ましい。

【0020】

リン(P)を含む化合物は、前記Sr及びCaのうち少なくとも一方を含むリン酸水素塩又はリン酸塩の他に、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等が挙げられる。空気中での安定性がよく、目的とする組成以外の元素が残留しにくいことから、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>又はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が好ましい。

20

【0021】

塩素(Cl)を含む化合物は、前記Sr、Ca及びEuからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む塩化物の他に、NH<sub>4</sub>Cl等が挙げられる。

【0022】

原料混合物に含まれる各化合物は、ハロリン酸塩蛍光体の化学組成1モル中のリン(P)のモル比を3としたときに、Caのモル比が0.2以上0.5以下の範囲内の変数xと5の積であり、Euのモル比が0.04を超えて0.2以下の範囲内の変数yと5の積であり、Srのモル比が1から変数xと変数yの合計を差し引いた数と5の積であり、得られるハロリン酸塩蛍光体中の塩素(Cl)のモル比が1となるように調節して各化合物を秤量して混合することが好ましい。塩素(Cl)は、焼成時に飛散することから、目的とするハロリン酸塩蛍光体の組成1モル中に含まれる塩素のモル比が1となるように多めに配合することが好ましい。ハロリン酸塩蛍光体の化学組成1モル中の塩素のモル比を1とする場合は、原料混合物中の塩素(Cl)のモル比が1.5以上2.0以下の範囲内となるように各化合物を秤量することが好ましい。得られるハロリン酸塩蛍光体の結晶構造の安定性の観点から、変数xは、好ましくは0.22以上0.4以下の範囲内の数であり、より好ましくは0.23以上0.38以下の範囲内の数であり、さらに好ましくは0.24以上0.36以下の範囲内の数である。得られるハロリン酸塩蛍光体の結晶構造の安定性の観点から、変数yは、好ましくは0.05以上0.18以下の範囲内の数であり、より好ましくは0.06以上0.15以下の範囲内の数であり、さらに好ましくは0.07以上0.12以下の範囲内の数である。

30

40

【0023】

秤量した各化合物は、混合機を用いて湿式又は乾式で混合し、原料混合物を得る。混合機は工業的に通常用いられているボールミルの他、振動ミル、ロールミル、ジェットミル等の粉砕機を用いることもできる。原料は、粉砕することによって比表面積を大きくすることができる。また、原料は、粒子の比表面積を一定範囲とするために、工業的に通常用いられている沈降槽、ハイドロサイクロン、遠心分離器等の湿式分離機、サイクロン、エアセパレータ等の乾式分級機を用いて分級することもできる。

【0024】

50

## フラックス

原料混合物は、フラックスを含んでいてもよい。原料混合物がフラックスを含むことで、原料間の反応がより促進され、さらには固相反応がより均一に進行するために粒径が大きい焼成物を製造することができる。例えば、焼成物を得るための熱処理が1000以上1300以下の温度範囲であり、この範囲の温度でフラックスとしてハロゲン化物等を用いた場合には、ハロゲン化物の液相の生成温度とほぼ同じであるため、原料間の固相反応がより均一に進行すると考えられる。フラックスとして用いるハロゲン化物としては、希土類金属、アルカリ金属の塩化物、フッ化物等を利用できる。フラックスは、フラックスに含まれる陽イオンの元素比率を得たい焼成物の組成になるように調節して蛍光体の原料の一部としてフラックを加えることもできるし、得たい焼成物の組成になるように各原料を加えた後、さらに添加する形でフラックスを加えることもできる。

10

### 【0025】

原料混合物がフラックスを含む場合、フラックス成分は反応性を促進するが、多すぎると、得られる蛍光体の発光効率が低下する虞がある。そのため、フラックスの含有量は、原料混合物中に例えば10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

### 【0026】

## 焼成

原料混合物は、SiC、石英、アルミナ、BN等の坩堝やボートに載置して、炉内で焼成する。原料混合物を焼成することによって、焼成物の粉末が得られる。

20

### 【0027】

焼成温度は、1000以上1300以下の範囲であることが好ましく、1100以上1250以下の範囲であることがより好ましい。焼成温度が1000以上1300以下の範囲であれば、焼成温度が高すぎて焼成物が分解することなく、式(I)で表される組成を含む焼成物が得られる。焼成は、一次焼成を行った後に二次焼成を行ってもよく、複数回の焼成を行ってもよい。

### 【0028】

一回の焼成時間は、1時間以上30時間以内であることが好ましい。一回の焼成時において、温度を段階的に変化させて焼成することも可能である。例えば800以上1000以下で一段階目の焼成を行い、徐々に昇温して1000以上1300以下で二段階目の焼成を行う二段焼成(多段階焼成)を行なってもよい。

30

### 【0029】

原料混合物の焼成は、還元性雰囲気であることが好ましい。具体的には、窒素雰囲気、窒素及び水素の混合雰囲気、アンモニア雰囲気、又はそれらの混合雰囲気(例えば、窒素とアンモニアの混合雰囲気)中で行うことが好ましい。還元性雰囲気は、原料混合物の反応性がよくなるため、還元力の高い窒素及び水素の混合雰囲気であることが好ましい。還元性雰囲気は、大気雰囲気中で固体カーボンを用いた雰囲気であってもよい。

### 【0030】

還元力の高い雰囲気中で焼成された焼成物は、焼成物に含まれる $Eu^{2+}$ の含有割合が増大するために発光強度を高くすることができる。2価のEuは酸化されて3価のEuとなりやすいが、還元力の高い還元雰囲気中で原料混合物を焼成することにより、焼成物に含まれる $Eu^{3+}$ が $Eu^{2+}$ に還元される。このため、焼成物に含まれる $Eu^{2+}$ の含有割合が増大し、高い発光強度を有する蛍光体を製造することができる。

40

### 【0031】

## 焼成後の後処理

焼成物は、粉碎、分散、固液分離、乾燥等の後処理を行ってもよい。固液分離は濾過、吸引濾過、加圧濾過、遠心分離、デカンテーションなどの工業的に通常用いられる方法により行うことができる。乾燥は、真空乾燥機、熱風加熱乾燥機、コニカルドライヤー、ロータリーエバポレーターなどの工業的に通常用いられる装置により行うことができる。焼成物に必要な応じて後処理を行い、粉末状の蛍光体を製造することができる。

50

## 【0032】

## 発光装置

ハロリン酸塩を含む蛍光部材を利用した発光装置について説明する。本開示に係る発光装置は、式(I)で表される組成を含むハロリン酸蛍光体を含む蛍光部材と、380nm以上450nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子を含む。

## 【0033】

発光装置の一例を図面に基づいて説明する。図1は、発光装置の一例を示す概略断面図である。

## 【0034】

発光装置100は、凹部を有する成形体40と、光源となる発光素子10と、発光素子10を被覆する蛍光部材50とを備える。成形体40は、第1のリード20及び第2のリード30と、熱可塑性樹脂又熱硬化性樹脂を含む樹脂物42とが一体的に成形されてなるものである。成形体40は、凹部の底面を構成する第1のリード20及び第2のリード30が配置され、凹部の側面を構成する樹脂部42が配置されている。成形体40の凹部の底面に、発光素子10が載置されている。発光素子10は、一对の正負の電極を有しており、その一对の正負の電極は、第1のリード20及び第2のリード30とそれぞれワイヤ60を介して電氣的に接続されている。発光素子10は、蛍光部材50により被覆されている。蛍光部材50は、発光素子10を波長変換する蛍光体70を含む。蛍光体70は、式(I)で表される組成を含むハロリン酸蛍光体を第一蛍光体71として含み、第一蛍光体と波長範囲の異なる発光ピーク波長を有する第二蛍光体72及び第三蛍光体73を含んでいてもよい。蛍光部材50は、波長変換部材としてだけでなく、発光素子10、第一蛍光体71、第二蛍光体72及び第三蛍光体73を外部環境から保護するための部材としても機能する。発光装置100は、第1のリード20及び第2のリードを介して、外部からの電力の供給を受けて発光する。

## 【0035】

## 発光素子

光源には発光素子を用いることができる。発光素子は、蛍光体を効率よく励起するために、発光ピーク波長が、好ましくは390nm以上440nm以下の範囲内であり、より好ましくは400nm以上430nm以下の範囲内である。発光素子を励起光源として用いることにより、発光素子からの光と蛍光体からの蛍光との所望の色温度又は色調を有する混色光を発する発光装置を構成することができる。

## 【0036】

発光素子の発光スペクトルにおける発光ピークの半値幅は、例えば、30nm以下とすることができる。発光素子には半導体発光素子を用いることが好ましい。光源として半導体発光素子を用いることによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的衝撃にも強い安定した発光装置を得ることができる。半導体発光素子としては、例えば、窒化物系半導体( $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ )を用いた半導体発光素子を用いることができる。発光素子、蛍光体の半値幅は、発光スペクトルにおいて最大発光強度の50%の発光強度を示す発光スペクトルの波長幅を意味する。

## 【0037】

## 蛍光部材

## 第一蛍光体

蛍光部材は、式(I)で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体を第一蛍光体とし、この第一蛍光体とは発光ピークの波長範囲がそれぞれ異なる第二蛍光体及び第三蛍光体を含んでいてもよい。第一蛍光体は、380nm以上450nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子から発せられる光によって、発光スペクトルにおいて450nm以上470nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する青色光に変換された光を放出する。蛍光部材中に含まれる式(I)で表される組成を含むハロリン酸塩蛍光体は、発光装置の発光スペクトルにおいて、発光装置から発せられる混色光の発光スペクトルを基準光源の発

10

20

30

40

50

光スペクトルに近づけることによって、発光装置の演色性を向上させることができる。

【0038】

発光装置に含まれる第一蛍光体の量は、蛍光部材に含まれる樹脂100質量部に対して、2質量部以上250質量部以下とすることができ、10質量部以上200質量部以下でもよく、10質量部以上180質量部以下であることが好ましい。

【0039】

蛍光部材は第一蛍光体とは発光ピーク波長の範囲がそれぞれ異なる第二蛍光体及び第三蛍光体を含んでいてもよい。これにより、高い演色性を有する混色光を発することができ

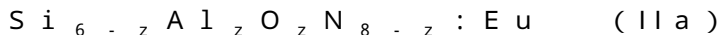
【0040】

第二蛍光体

蛍光部材は、500nm以上600nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する第二蛍光体をさらに含むことが好ましい。第二蛍光体は、サイアロン系蛍光体、希土類アルミン酸塩蛍光体、ハロゲンケイ酸塩蛍光体、アルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体、及び硫化物系蛍光体からなる群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体であることが好ましい。蛍光部材は、500nm以上600nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する2種以上の第二蛍光体を含んでいてもよい。第二蛍光体は、380nm以上450nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子から発せられる光によって、発光スペクトルにおいて500nm以上600nmの範囲内に発光ピーク波長を有する緑色光に変換された光を放出する。蛍光部材中に含まれる第二蛍光体によって、発光装置の演色性を向上させることができる。

【0041】

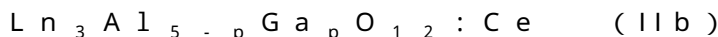
サイアロン系蛍光体は、下記式(IIa)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(IIa)中、zは、 $0 < z < 4.2$ を満たす数である。)蛍光体を表す組成中、コロン(:)の前は母体結晶を表し、コロン(:)の後は賦活元素を表す。

【0042】

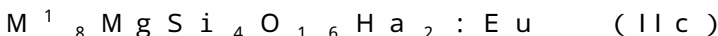
希土類アルミン酸塩蛍光体は、下記式(IIb)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(IIb)中、Lnは、Y、Lu、Gd及びTbからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、pは、 $0 < p < 3$ を満たす数である。)

【0043】

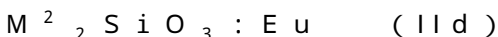
ハロゲンケイ酸塩蛍光体は、下記式(IIc)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(IIc)中、 $M^1$ は、Ca、Sr、Ba及びZnからなる選択される少なくとも1種の元素であり、Haは、F、Cl、Br及びIからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)

【0044】

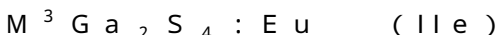
アルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体は、下記式(II d)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(II d)中、 $M^2$ は、Ba、Sr、Ca及びMgからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)

【0045】

硫化物系蛍光体は、下記式(II e)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(II e)中、 $M^3$ は、Ba、Sr及びCaからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)

10

20

30

40

50



## 【0046】

蛍光部材に含まれる第二蛍光体の量は、蛍光部材に含まれる樹脂100質量部に対して、1質量部以上150質量部以下とすることができ、1質量部以上100質量部以下でもよく、2質量部以上50質量部以下が好ましい。

## 【0047】

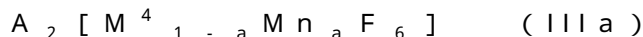
## 第三蛍光体

蛍光部材は、620nm以上670nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する第三蛍光体をさらに含むことが好ましい。第三蛍光体は、フッ化物系蛍光体、ゲルマン酸塩蛍光体、窒化物系蛍光体、及び硫化物系蛍光体からなる群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体であることが好ましい。蛍光部材は、620nm以上670nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する2種以上の第三蛍光体を含んでいてもよい。第三蛍光体は、380nm以上450nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子から発せられる光によって、発光スペクトルにおいて620nm以上670nmの範囲内に発光ピーク波長を有する赤色光に変換された光を放出する。蛍光部材中に含まれる第二蛍光体によって、発光装置の演色性を向上させることができる。

10

## 【0048】

フッ化物系蛍光体は、下記式(IIIa)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。

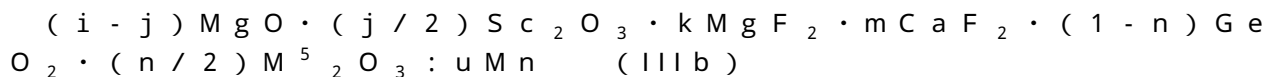


(式(IIIa)中、Aは、アルカリ金属及びアンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素又はイオンであり、 $M^4$ は、第4族元素及び第14族元素からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、aは、 $0.01 < a < 0.2$ を満たす数である。)

20

## 【0049】

ゲルマン酸塩蛍光体は、下記式(IIIb)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。

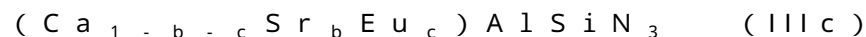


(式(IIIb)中、 $M^5$ は、Al、Ga及びInからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、i、j、k、m、n及びvは、 $2 \leq i \leq 4$ 、 $0 < k < 1.5$ 、 $0 < u < 0.05$ 、 $0 \leq j < 0.5$ 、 $0 \leq m < 1.5$ 、及び $0 < n < 0.5$ を満たす数である。)

30

## 【0050】

窒化物系蛍光体は、下記式(IIIc)で表される組成を含む蛍光体、下記式(IIId)で表される組成を含む蛍光体、及び下記式(IIIe)で表される組成を含む蛍光体からなる群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体が挙げられる。

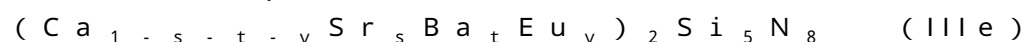


(式(IIIc)中、b及びcは、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 < c < 1.0$ 、及び $b + c < 1.0$ を満たす数である。)



(式(IIId)中、 $M^6$ は、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群より選択される少なくとも1種の元素であり、 $M^7$ は、Li、Na及びKからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $M^8$ は、Eu、Ce、Tb及びMnからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、d、e、f、g及びhは、それぞれ $0.80 \leq d \leq 1.05$ 、 $0.80 \leq e \leq 1.05$ 、 $0.001 < f < 0.1$ 、 $0 \leq g \leq 0.5$ 、 $3.0 \leq h \leq 5.0$ を満たす数である。)

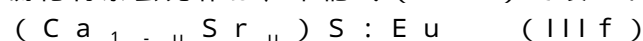
40



(式(IIIe)中、s、t及びvは、それぞれ $0 \leq s \leq 1.0$ 、 $0 \leq t \leq 1.0$ 、 $0 < v < 1.0$ 、及び $s + t + v \leq 1.0$ を満たす数である。)

## 【0051】

硫化物系蛍光体は、下記式(III f)で表される組成を含む蛍光体が挙げられる。



(式(III f)中、uは、 $0 \leq u \leq 1.0$ を満たす数である。)

50

## 【0052】

発光装置に含まれる第三蛍光体の量は、最終的に得たい色に応じて適宜選択することができる。蛍光部材に含まれる第三蛍光体の含有量は、蛍光部材に含まれる樹脂100質量部に対して、1質量部以上150質量部以下とすることができ、1質量部以上100質量部以下もでもよく、2質量部以上50質量部以下が好ましい。

## 【0053】

蛍光部材中の蛍光体の総含有量は、例えば、樹脂100質量部に対して5質量部以上300質量部以下とすることができ、10質量部以上250質量部以下が好ましく、15質量部以上230質量部以下がより好ましく、15質量部以上200質量部以下がさらに好ましい。蛍光部材中の蛍光体の総含有量が、上記範囲内であると、発光装置における発光効率の低下を抑制することができる。

10

## 【0054】

蛍光部材を構成する樹脂としては、例えば、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ変性シリコン樹脂、変性シリコン樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。

## 【0055】

蛍光部材は、樹脂及び蛍光体に加えて、光拡散材をさらに含んでもよい。光拡散材を含むことで、発光素子からの指向性を緩和させ、視野角を増大させることができる。光拡散材としては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、アルミナ等を挙げることができる。蛍光部材が光拡散材を含む場合、光拡散材の含有量は、例えば、樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下とすることができ、

20

## 【実施例】

## 【0056】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

## 【0057】

## 実施例1

原料として、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ を用いた。これらの原料を仕込み量として、リン(P)のモル比を3として、各元素のモル比が $\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Eu}:\text{P}:\text{Cl}=3.4:1.2:0.4:3:1.85$ になるように、秤量した。塩素(Cl)は、焼成時に飛散するため、得られるハロリン酸塩蛍光体の組成1モルにおける塩素のモル比が1となるように多めに調節して原料を秤量した。各原料を、アルミナボールを媒体(メディア)としたボールミルで混合して原料混合物を得た。この原料混合物をるつぽに充填した後、還元雰囲気中で、1100、2.5時間の焼成を行い、化学組成式が $(\text{Sr}_{0.68}\text{Ca}_{0.24}\text{Eu}_{0.08})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ で表される焼成物が得られた。得られた焼成物は、粒子同士が焼結等しているため、アルミナビーズで粉碎し、湿式分散し、その後、粗大粒子や微粒子を取り除くふるい分級を行って、化学組成式が表1で表されるハロリン酸塩蛍光体の粉末を得た。

30

## 【0058】

## 実施例2から3及び比較例1

実施例1と同様の原料を用いて、これらの原料の仕込み量として、Pのモル比を3として、Sr、Ca、Eu、Pの各元素のモル比が表1に示す化学組成式中の各元素のモル比となるように秤量したこと以外は、実施例1と同様にして、各実施例及び比較例のハロリン酸塩蛍光体の粉末を得た。

40

## 【0059】

## 評価

## 発光スペクトルの測定

得られたハロリン酸塩蛍光体について、発光特性を測定した。蛍光体の発光特性は、分光蛍光光度計(製品名:QE-2000、大塚電子株式会社製)を用いて、励起光として波長420nmの光を各蛍光体に照射し、室温(25±5)における発光スペクトルを測定した。図2は、実施例3のハロリン酸塩蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

50

得られた発光スペクトルから、発光ピーク波長  $\lambda_p$  (nm) を求めた。

【0060】

励起スペクトルの測定

実施例3及び比較例1のハロリン酸塩蛍光体について、蛍光分光光度計（製品名：F-4500、株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、各蛍光体のそれぞれの発光ピーク波長にて、室温（25 ± 5）で350nm以上430nm以下の範囲で励起スペクトルを測定した。図3は、実施例3のハロリン酸塩蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図3は、最大強度を100%として、各波長における相対強度（%）を示す励起スペクトルを示した。

【0061】

組成分析

得られたハロリン酸塩蛍光体について、組成分析を行ったハロリン酸塩蛍光体のSr、Ca、Eu及びOの各元素は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES：Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry）（製品名：Optima 8300、株式会社池田理化製）を用いて各元素のモル比を測定した。また、ハロリン酸塩蛍光体のCl元素は、電位差滴定装置（製品名：AT-5000、京都電子工業株式会社製）を用いて元素のモル比を測定した。蛍光体の組成において、Pのモル比3を基準として、各元素のモル比を算出した。その結果を「分析モル比」として、以下の表1に示した。

【0062】

【表1】

表1

	組成	発光ピーク波長 $\lambda_p$ (nm)
実施例1	(Sr <sub>0.68</sub> Ca <sub>0.24</sub> Eu <sub>0.08</sub> ) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	453
実施例2	(Sr <sub>0.62</sub> Ca <sub>0.30</sub> Eu <sub>0.08</sub> ) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	455
実施例3	(Sr <sub>0.58</sub> Ca <sub>0.34</sub> Eu <sub>0.08</sub> ) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	457
比較例1	(Sr <sub>0.08</sub> Ca <sub>0.84</sub> Eu <sub>0.08</sub> ) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl	460

【0063】

実施例1から3のハロリン酸塩蛍光体は、式(I)で表される組成を含み、420nmに発光ピーク波長を有する励起光によって、455nmに発光ピーク波長を有していた。一方、比較例1のハロリン酸塩蛍光体は、式(I)において変数xと5の積で表されるCaのモル比において、変数xが0.84と大きく、発光ピーク波長が実施例1から3のハロリン酸塩蛍光体よりも長波長側にずれていた。

【0064】

図2に示すように、実施例3のハロリン酸塩蛍光体は、発光ピーク波長が450nm以上470nm以下の範囲内であった。

【0065】

図3に示すように、実施例3のハロリン酸塩蛍光体は、350nm以上420nm以下の範囲内の励起スペクトルの強度が高く、例えば350nm以上420nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する励起光源からの光によって効率よく発光する。

【0066】

実施例4から6及び比較例2

第一蛍光体は、実施例4から6及び比較例2の発光装置において、表2に示す実施例1

から3及び比較例1のハロリン酸塩蛍光体のうちいずれかを用いた。

第二蛍光体は、式(IIe)で表される組成を有し、式(IIe)中、HaがClを含むハロゲンケイ酸塩蛍光体と、式(IIb)で表される組成を有し、式(IIb)中、LnがLuを含む希土類アルミン酸塩蛍光体(以下、「LAG蛍光体」ともいう。)を用いた。

第三蛍光体は、式(IIIc)で表される組成を有する窒化物系蛍光体(以下、「SCASN蛍光体」ともいう。)と、式(IIIb)で表されるゲルマン酸塩蛍光体(以下、「MGF蛍光体」ともいう。)を用いた。

CIE(国際照明委員会:Commission international de l'éclairage)1931表色系における色度座標でxが0.346、yが0.355付近となるように第一蛍光体71、第二蛍光体72及び第三蛍光体73を配合した蛍光体70と、シリコン樹脂とを混合分散した後、さらに脱泡することにより蛍光部材用樹脂組成物を得た。蛍光部材用樹脂組成物中の蛍光体総量は樹脂100質量部に対して190質量部であった。また、蛍光部材用樹脂組成物中の樹脂100質量部に対して第一蛍光体71は160質量部、第二蛍光体72の合計量は21質量部、第三蛍光体73の合計量は9質量部であった。次に図1に示すような凹部を有する成形体40を準備し、凹部の底面に発光ピーク波長が420nmであり、窒化ガリウム系化合物半導体を有する発光素子をリードフレーム20に配置した後、蛍光部材料樹脂組成物を、発光素子10の上に注入、充填し、さらに加熱することで樹脂組成物を硬化させた。このような工程により実施例4から6及び比較例2の発光装置を作製した。

【0067】

耐久性評価

得られた発光装置は、25又は85の環境試験機内にて電流100mAで連続点灯させ、1500時間経過させて、耐久性試験を行った。耐久性試験前の発光装置の色度座標におけるx値、y値を初期値とし、これらの初期値から耐久性試験後の発光装置のx値、y値の差分の絶対値をx、yとした。また、耐久性試験前の各発光装置の光束を100とし、耐久性試験後の各発光装置の相対光束維持率(%)を測定した。結果を表2に示す。

【0068】

【表2】

表2

	第1蛍光体 ハロリン酸塩蛍光体	耐久性試験 (1500hr、温度25℃)			耐久性試験 (1500hr、温度85℃)		
		$\Delta x$	$\Delta y$	相対光束 維持率 (%)	$\Delta x$	$\Delta y$	相対光束 維持率 (%)
実施例4	実施例1	0.001	0.000	97	0.000	0.001	97
実施例5	実施例2	0.000	0.001	98	0.000	0.001	97
実施例6	実施例3	0.000	0.001	97	0.000	0.001	98
比較例2	比較例1	0.000	0.001	92	0.000	0.002	95

【0069】

実施例4から6の発光装置は、特に85の耐久性試験において、xが0.000、yが0.001であり、色度座標におけるx値、y値の初期値からの変化が比較例2の発光装置よりも小さく、蛍光体の劣化が抑制されていた。また、実施例4から6の発光装置は、25又は85の耐久性試験において、比較例2の発光装置よりも相対光束維持率が大きく、耐久性が改善されていた。一方、比較例2の発光装置は、特に85の高温の耐久性試験において、yが0.002と色度が実施例4から6の発光装置よりも大き

く変化しており、相対光束維持率も実施例 4 から 6 の発光装置の相対光束維持率よりも低くなった。

【産業上の利用可能性】

【0070】

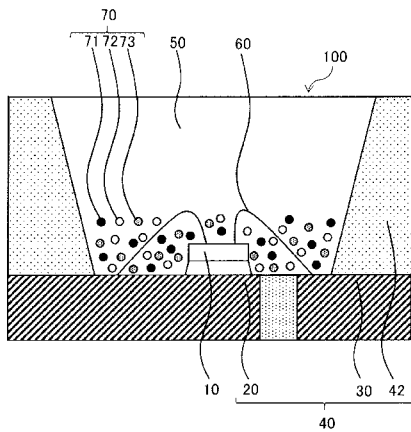
本開示のハロリン酸塩蛍光体は、発光装置に用いた場合に、優れた耐久性を有する。特に発光ダイオードを励起光源とする発光特性に極めて優れた照明用光源、LEDディスプレイ、液晶用バックライト光源、信号機、照明式スイッチ、各種センサ、各種インジケータ、及び小型ストロボ等に好適に利用できる。

【符号の説明】

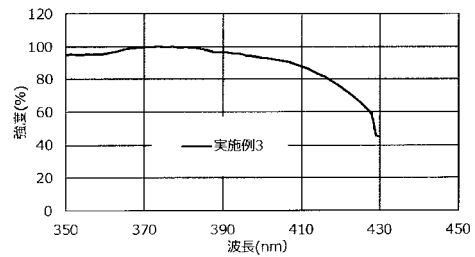
【0071】

10：発光素子、20：第1のリード、30：第2のリード、40：成形体、50：蛍光部材、60：ワイヤ、70：蛍光体、71：第一蛍光体、72：第二蛍光体、73、第三蛍光体、100：発光装置。

【図1】



【図3】



【図2】

