

(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2006-206892

(P2006-206892A)

(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/84 (2006.01)	CO9K 11/84	4H001
CO9K 11/08 (2006.01)	CO9K 11/08 J	5F041
HO1L 33/00 (2006.01)	CO9K 11/08 B	
	HO1L 33/00 C	
	HO1L 33/00 N	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-374136 (P2005-374136)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成17年12月27日 (2005.12.27)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2004-378674 (P2004-378674)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成16年12月28日 (2004.12.28)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体及びその製造方法並びにランプ

(57) 【要約】

【課題】 励起光を紫外域から可視光領域付近まで拡張して、入手の容易なLEDを励起光源として使用すると共に、黄色から赤色まで広範囲に発光する蛍光体を提供する。

【解決手段】 母体成分に酸化ガリウム、付活剤にユーロピウムを含有する蛍光体であって、希土類元素の酸化物もしくはオキシ硫化物のうちの1種以上、アルカリ土類金属の酸化物もしくは硫化物のうちの1種以上、硫黄もしくは硫黄化合物のうちの1種以上を含有してなる蛍光体とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

母体成分に酸化ガリウム、付活剤にユーロピウムを含有する蛍光体であって、希土類元素の酸化物もしくはオキシ硫化物のうちの 1 種以上、アルカリ土類金属の酸化物もしくは硫化物のうちの 1 種以上、硫黄もしくは硫黄化合物のうちの 1 種以上を含有してなることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

前記希土類元素が、ランタン、ガドリニウム、イッテルビウム、及びイットリウムのうちいずれか 1 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】

前記酸化ガリウムの Ga の一部が Al, In, Ge, Si のうちいずれか 1 種以上で置換されてなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

ユーロピウムの含有量が、ガリウムと希土類元素の合計 100 原子に対して 0.5 ~ 10 原子であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 5】

硫黄 (S) の含有量が、3 ~ 20 質量%であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 6】

X 線回折において、主たる回折ピークとして d 値が 2.74, 2.51, 1.64, 3.07 の複合酸化物のピークを有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 7】

波長 300 nm から波長 500 nm の励起光により、波長 530 nm から波長 560 nm にピークを有する発光スペクトルが得られることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 8】

波長 440 nm から波長 600 nm の励起光により、波長 630 nm から波長 640 nm にピークを有する発光スペクトルが得られることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体。

【請求項 9】

酸化ガリウム、希土類元素の酸化物、酸化ユーロピウム、アルカリ土類金属の化合物をモル比がそれぞれ (2 ~ 4) : (1 ~ 3) : (0.025 ~ 0.5) : (1 ~ 12) となるように混合した後、熱処理することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 10】

さらに、前記モル比においてアルカリ金属化合物を 0 ~ 2 モル (0 を含まない) のモル比率で添加することを特徴とする請求項 9 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 11】

熱処理が、還元性雰囲気で行われることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 12】

熱処理が、還元性雰囲気です熱処理した後、さらに不活性ガス雰囲気です熱処理するものであることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 13】

熱処理が、還元性雰囲気です熱処理した後、硫化水素 0 ~ 1 vol%、水素を 0 ~ 2 vol%、残部が不活性ガスである雰囲気中で熱処理するものであることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 14】

還元性雰囲気が、硫化水素および水素を含み、残部が不活性ガスからなることを特徴とする請求項 11 乃至請求項 13 のいずれか 1 項に記載の蛍光体の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

アルカリ土類金属化合物が、MgO、CaO、SrO、BaOのうちいずれか1種以上である請求項9乃至請求項14のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 16】

請求項9乃至請求項15のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法により製造された蛍光体。

【請求項 17】

請求項16に記載の蛍光体と、該蛍光体を励起する光源として紫外から緑色の発光を示す発光ダイオードとを備えたランプ。

【請求項 18】

上記蛍光体を励起する光源の発光波長が300nmから600nmであることを特徴とする請求項17に記載のランプ。

【請求項 19】

上記蛍光体を励起する光源である発光ダイオードが窒化ガリウム系化合物半導体からなるものであることを特徴とする請求項17または請求項18に記載のランプ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光励起が可能な蛍光体に関し、さらに詳しくは白色LEDの高輝度化を行うことを可能にする蛍光体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、発光ダイオードを用いた高輝度で長寿命の照明が提案されている。また、発光ダイオード利用の大きな利点には、省エネルギー化がなされる可能性も含まれている。白色発光ダイオードとしては、一つには青色域にピークを持つ発光ダイオードチップと、その領域に吸収帯を持ち黄色域に発光ピークを持つ蛍光体を組み合わせ、発光ダイオードチップからの青色と蛍光体の発する黄色を混合させて白色とする構造が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

従来、蛍光体としては、赤色は $Y_2O_3 : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 、緑色は $LaPO_4 : Tb : Ce$ 、 $ZnS : Cu$ 、Al、青色はBAM、即ちバリウム・マグネシウム・アルミン酸塩、そして $ZnS : Ag$ 等がある（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、何れもエネルギーの高い紫外線や電子線励起で発光するものが多く、エネルギーの低い可視光線で発光するものは極めて少ない。

この中に、アルカリ土類元素・ガリウム、アルミニウム、インジウムの硫化物にユーロピウム（Eu）で付活したものが提案されている（例えば、特許文献3，特許文献4等参照。）。

しかし母体全体を硫化物にすると母体の体色が強くなる場合があり、発光に使われないエネルギーの吸収が生じたりするので、必ずしも発光性が好ましいものではない。

その中で、YAG : Ceは青色LED励起により黄色発光するので白色LEDに利用されているが、励起波長が460nm付近の青色域に限られる。

【特許文献1】特開平11-31845号公報

【特許文献2】特開平8-085787号公報

【特許文献3】特表2004-505167号公報

【特許文献4】特表2004-505172号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来、紫外線励起で青色、緑色、黄色、橙色、赤色を発光する蛍光体は多くある。しかし、可視光線で励起して発光するものは限られる。その中で、青色光励起により黄色発光

10

20

30

40

50

し白色化し得る蛍光体に上記の Y A G : C e がある。但し、Y A G : C e の励起波長は 4 6 0 n m 付近に限られ幅広い励起域を有するものではなく、且つ赤色成分の発光も少ない。

本発明は、この励起域を紫外から近紫外に、更には 4 0 0 n m から 6 0 0 n m の可視光領域付近まで拡張させるとともに、約 6 3 0 n m の赤色発光を得ることを課題とする。

本発明は、励起光域を紫外線域から 4 0 0 ~ 6 0 0 n m の可視光域にまで拡張させることにより、励起光源を幅広く選択して使用できるようにすると共に、発光色を約 5 5 0 n m 付近の黄色域だけでなく、赤色を付加した黄色、橙色、さらに 6 3 0 n m 付近の赤色に変化させることにより、演色性を向上させることを課題としている。

すなわち、本発明は、可視光励起により黄色、橙色、さらに赤色に発光する蛍光体の提供を目的の一つとする。 10

本発明によれば、この励起光源として例えば青色 L E D をはじめ各種波長を発光する L E D が使用可能となり、入手の容易な L E D を励起光源として赤色の発光あるいは赤味を付加した暖色系白色光を得ることができるようになる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、以下の各発明を含んでいる。すなわち、

(1) 母体成分に酸化ガリウム、付活剤にユーロピウムを含有する蛍光体であって、希土類元素の酸化物もしくはオキシ硫化物のうちの1種以上、アルカリ土類金属の酸化物もしくは硫化物のうちの1種以上、硫黄もしくは硫黄化合物のうちの1種以上を含有してなる蛍光体、 20

(2) 前記希土類元素が、ランタン、ガドリニウム、イッテルビウム、及びイットリウムのうちいずれか1種以上である(1)に記載の蛍光体、

(3) 前記酸化ガリウムの G a の一部が A l , I n , G e , S i のうちいずれか1種以上で置換されてなる(1)または(2)に記載の蛍光体、

(4) ユーロピウムの含有量が、ガリウムと希土類元素の合計 1 0 0 原子に対して 0 . 5 ~ 1 0 原子である(1)乃至(3)のいずれか1つに記載の蛍光体、

(5) 硫黄 (S) の含有量が、3 ~ 2 0 質量%である(1)乃至(4)のいずれか1つに記載の蛍光体、 30

(6) X 線回折において、主たる回折ピークとして d 値が 2 . 7 4 , 2 . 5 1 , 1 . 6 4 , 3 . 0 7 の複合酸化物のピークを有する(1)乃至(5)のいずれか1つに記載の蛍光体、

(7) 波長 3 0 0 n m から波長 5 0 0 n m の励起光により、波長 5 3 0 n m から波長 5 6 0 n m にピークを有する発光スペクトルが得られる(1)乃至(6)のいずれか1つに記載の蛍光体、

(8) 波長 4 4 0 n m から波長 6 0 0 n m の励起光により、波長 6 3 0 n m から波長 6 4 0 n m にピークを有する発光スペクトルが得られる(1)乃至(6)のいずれか1つに記載の蛍光体、

(9) 酸化ガリウム、希土類元素の酸化物、酸化ユーロピウム、アルカリ土類金属の化合物をモル比がそれぞれ (2 ~ 4) : (1 ~ 3) : (0 . 0 2 5 ~ 0 . 5) : (1 ~ 1 2) となるように混合した後、熱処理する蛍光体の製造方法、 40

(10) さらに、前記モル比においてアルカリ金属化合物を 0 ~ 2 モル (0 を含まない) のモル比率で添加する(9)に記載の蛍光体の製造方法、

(11) 熱処理が、還元性雰囲気で行われる(9)または(10)に記載の蛍光体の製造方法、

(12) 熱処理が、還元性雰囲気で行われた後、さらに不活性ガス雰囲気で行われる(9)または(10)に記載の蛍光体の製造方法、

(13) 熱処理が、還元性雰囲気で行われた後、硫化水素 0 ~ 1 v o l % 、水素を 0 ~ 2 v o l % 、残部が不活性ガスである雰囲気中で熱処理するものである(9)または(50

10)に記載の蛍光体の製造方法、

(14)還元性雰囲気、硫化水素および水素を含、残部が不活性ガスからなる(11)乃至(13)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法、

(15)アルカリ土類金属化合物が、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうちいずれか1種以上である(9)乃至(14)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法、

(16)(9)乃至(15)のいずれか1つに記載の蛍光体の製造方法により製造された蛍光体、

(17)(16)に記載の蛍光体と、該蛍光体を励起する光源として紫外から緑色の発光を示す発光ダイオードとを備えたランプ、

(18)上記蛍光体を励起する光源の発光波長が300nmから600nmである(17)に記載のランプ、

(19)上記蛍光体を励起する光源である発光ダイオードが窒化ガリウム系化合物半導体からなるものである(17)または(18)に記載のランプ、の各発明である。

【発明の効果】

【0006】

本発明の好ましい実施形態における蛍光体は、励起波長として300nmの紫外域から400~600nmの可視光域まで幅広い波長が使用でき、しかも発光波長を黄色から赤色まで変化させることができるので、高輝度且つ、演色性に優れた白色LEDの作成に用いることができるものとなる。

この様に多様性に富むため、ディスプレイ、液晶バックライト、白色LED、照明用LEDに利用することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の好ましい実施態様における蛍光体は、母体成分に酸化ガリウム、付活剤にユーロピウムを含有する蛍光体であって、希土類元素の酸化物もしくはオキシ硫化物のうちの1種以上、アルカリ土類金属の酸化物もしくは硫化物のうちの1種以上、硫黄もしくは硫黄化合物のうちの1種以上を含有してなる蛍光体である。

本発明の好ましい実施態様における蛍光体は、希土類元素の酸化物(R_2O_3 : Rは希土類元素)と酸化ガリウム(Ga_2O_3)の複合酸化物、その他の酸化物、オキシ硫化物を含んでなる蛍光体であって、発光剤として2価のユーロピウムイオン(Eu^{+2})で付活させ、硫黄イオン(S^{-2})で励起波長を拡張したものである。

本発明の好ましい実施態様における蛍光体は、 $bB \cdot cGa_2O_3 \cdot dR_2O_3 : Eu : S$ で示される。ここで、Bはアルカリ土類金属の酸化物、RはEuを除く希土類元素、Euはユーロピウム、Sは硫黄を示し、 $b : c : d$ の値はモル比で(1~12):(2~4):(1~3)である。

本発明の好ましい実施態様における蛍光体においては、主母体である Ga_2O_3 のGa一部をAl、In、Ge、Siのいずれか1種以上の元素の酸化物で置換したものも使用できる。このような酸化物を使用することにより、発光特性が改善される。さらに蛍光体製造時の熱処理で焼結し難くなると共に、以後の蛍光体を粉末加工する際の粉体の取り扱いが容易となる場合がある。

希土類元素の酸化物としては、発光剤であるEuを除く希土類元素のうち、La、Gd、Yb、Yの酸化物が使用できる。そして赤色付加あるいは赤色発光させるためには、Y及びGdの酸化物がより好ましい。

【0008】

アルカリ土類金属の化合物としては、Mg, Ca, Sr, Baの酸化物あるいは炭酸塩のいずれも使用可能である。アルカリ土類金属の酸化物Bは発光の色調を変えるため好ましく使用される。例えば黄色光を得るにはCaOが最も好ましく、青緑色を帯びた黄色光を得るにはBaOを使用し、緑色を帯びた黄色光を得るにはMgOが使用できる。

母体として使用される酸化物の種類や比率によって、発光する波長を幅広く変化させることが可能となる。

10

20

30

40

50

蛍光体製造工程で形成される希土類元素のオキシ硫化物や、アルカリ土類金属の硫化物、その他の硫化物も母体として使用される。ここで希土類元素のオキシ硫化物とは R_2O_2S の形をなすもので、原料の硫化処理工程で希土類元素の酸化物が一部硫化したものである。

【0009】

本発明の蛍光体においては、アルカリ金属化合物を添加することも可能であり、例えば Li , Na , K の酸化物あるいは炭酸塩が使用できる。例えば Li_2O は、緑色系の発光性を改良するのに効果があるが、必ずしも必須成分ではなく発色波長に応じて添加すればよい。

【0010】

ユーロピウム (Eu) は発光剤として作用する。本発明の好ましい実施形態における蛍光体では、 Eu の一部を Sm , Tm , Yb , Ce の希土類元素のいずれか1種以上で置換したものであっても良い。従来の酸化物系蛍光体では、陰イオンは酸素であり紫外線により励起しても可視光域にエネルギー吸収帯を有さないため、可視光線で励起して発光するものは極めて少なかった。本発明の好ましい実施態様ではこの励起域を可視域まで広げるため、ユーロピウムを2価に還元しつつ、母体酸化物をほとんど硫化することなくユーロピウムイオンまたは該イオンの近傍を部分硫化する。

蛍光体に含まれる発光剤である Eu は、その一部または全部が2価イオンとなっていることが好ましく、かなりの比率で還元されて2価イオンとなっていることが、求める発光波長を得るためにさらに好ましい。2価のユーロピウムを発光剤として使うことで、3価のユーロピウムを発光剤とした場合に比較して、ブロードで演色性の良い発光を得ることができる。発光剤として Eu を使用すると共に、ユーロピウムイオンまたは該イオンの近傍を部分硫化することにより、励起波長域を紫外域から近紫外、さらに可視域の青色部まで拡張させることができ、青色LEDなどの可視光励起光源の使用が可能となり、より多様な色調の発光が得られるようになるために好ましい。

このような効果を発揮する Eu の含有量は、ガリウムと希土類元素の合計100原子に対して0.5~10原子が好ましく、1~4原子の範囲がより好ましい。

【0011】

上述の通り硫黄 (S) は、励起域を可視光部にまで拡張するために有効である。

アルカリ土類金属の酸化物、希土類元素の酸化物、あるいは酸化ガリウムの存在下で S を含むガスを流すと、 S と親和力の大きなアルカリ土類金属と2価状態の Eu が優先的に反応し、且つ希土類元素の酸化物の一部がオキシ硫化物になると考えられる。このように発光剤である Eu 周辺の酸化物の酸素とイオンが一部置換されて発光部を部分硫化することによって、蛍光体を励起するための吸収波長を可視領域へ長波長化させるとともに、発光色を黄色から赤色まで変化させることが可能となる。

この部分硫化処理による反応生成物は、X線回折によっても d 値が 2.74 , 2.51 , 1.64 , 3.07 などの希土類元素とガリウムの複合酸化物のピークであることが確認されている。しかし、例えば d 値が 3.20 , 3.00 , 1.85 , 2.82 などの硫化ガリウム Ga_2S_3 の結晶性のピークは認められない。このような状態をもたらす S の含有量は、3~20wt% が好ましく、より好ましくは5~15wt% 程度である。この硫黄の分析は、例えば炭素・硫黄分析装置 (LECO社製) で測定することができる。

【0012】

このように Ga_2O_3 および R_2O_3 の複合酸化物、その他の希土類元素の酸化物、オキシ硫化物等が母体を構成する蛍光体であって、2価のユーロピウムイオンで付活させ、硫黄イオンでユーロピウムイオンの近傍を部分硫化することにより、励起波長域を300nmの紫外域から可視光域の600nmまで拡張させるとともに、青色LEDなどの可視光励起光源を使用して波長530nmから640nmの発光までが得られるようになる。

【0013】

次に、本発明の好ましい実施態様における黄色蛍光体の製造方法について説明する。

10

20

30

40

50

本発明の好ましい実施態様における蛍光体の製造方法は、酸化ガリウム、希土類元素酸化物、酸化ユーロピウム及びアルカリ土類金属の酸化物あるいは炭酸塩を、モル比がそれぞれ(2~4):(1~3):(0.025~0.5):(1~12)となるように混合した後、硫黄を含む還元性雰囲気中で800以上で熱処理する。酸化ガリウムに代えて Al_2O_3 、 In_2O_3 、 GeO_2 、 SiO_2 のいずれか1種以上を加えることもできる。

前記アルカリ土類金属の酸化物としては MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO のうちいずれか1種以上、あるいはアルカリ土類金属の炭酸塩($MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等)のうちいずれか1種以上を使用することができる。青色LED励起で黄色発光をさせて白色光を得るには CaO を使用するのが最も好ましい。 BaO あるいは MgO は青緑味を帯びた白色になる。黄色発光を得るための好ましい CaO 量は、上記モル比で2~4モルである。

必要により原料として酸化リチウム(Li_2O)等のアルカリ金属の酸化物を2モル以下の範囲で添加することもできる。

【0014】

この蛍光体の構成成分はX線回折により $3R_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ の複合酸化物を主成分とし、その他 R_2O_2S 、 R_2O_3 、 $CaGa_2S_4$ などのピークが顕れる。なお、ガリウムの硫化物、例えば Ga_2S_3 のd値(3.20、3.00、1.85)は認められない。

このようにして得られた蛍光体は、波長300nmから波長500nmの励起光により、波長530nmから波長560nmのピーク波長を有する発光スペクトルが得られる。

【0015】

硫化処理の硫黄源としては、粉末硫黄、二硫化炭素、硫化ナトリウムのいずれも使用可能であるが、好ましくは硫化水素を用いる。この時、母体全体を硫化物、或はオキシ硫化物にする必要はなく、主母体である酸化希土と酸化ガリウムの複合酸化物の結晶相を変化させない程度の部分硫化を行うことが好ましく、たとえば、ユーロピウムの近傍に存在する酸素原子の一部を硫黄原子で置換する程度とすることがさらに好ましい。

この硫化処理は、アルゴンガス或は、窒素ガス等の不活性ガスに、硫化水素と水素ガスを混合した還元性ガスを使用して、Euを2価のイオンに還元する処理と同時に硫化処理を行うことが好ましい。

還元・硫化処理の場合の硫化水素ガスの濃度は、2~20Vol%、好ましくは5~10Vol%である。この混合ガス中に、0.5~10Vol%の水素ガスを添加するとさらに好ましい。

この場合の熱処理時間は800~1200、好ましくは900~1100で行う。熱処理時間は1~10時間程度が好ましく、より好ましくは1~5時間程度である。

【0016】

次に、本発明の好ましい実施態様における赤色蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の好ましい実施態様における蛍光体の製造方法は、酸化ガリウム、希土類酸化物、酸化ユーロピウム及び酸化カルシウムをモル比がそれぞれ(2~4):(1~3):(0.025~0.5):(2~12)となるように混合した後、硫黄または硫黄化合物を含む還元性雰囲気中で900以上に熱処理する。赤色発光の蛍光体を得るには、アルカリ土類金属として酸化カルシウムあるいは炭酸カルシウムを用いるのが好ましい。酸化カルシウム量は上記モル比で4~10モルであると特に好ましい。

次に、上記方法により得られた蛍光体を不活性ガス雰囲気にて、温度800~1200、より好ましくは900~1100で3~10時間熱処理する。この不活性ガス中に水素ガスを2vol%以下、および硫化水素ガスを1vol%以下添加しても良い、なお0~5vol%の空気を添加しても差し支えない。この空気の量が多すぎると、発光剤の2価Euイオンが3価Euイオンに酸化され、さらに部分硫化された発光部も酸化物状態に変わるので、赤色発光は失活する傾向がある。

この熱処理により蛍光体中の硫黄含有量は減少し、黄色発光は消失する。そして代わり

10

20

30

40

50

に波長約630nmの赤色発光強度が増加する。この赤色蛍光体の励起波長は440~600nmである。

【0017】

得られた赤色蛍光体の構成成分はX線回折により、 $3R_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 複合酸化物を主成分とし、その他 R_2O_2S 、 R_2O_3 、 CaS などのピークが顕れる。なおガリウムの硫化物、例えば Ga_2S_3 のd値(3.20、3.00、1.85、2.82)は認められない。このことから、結晶性の Ga_2S_3 の含有はないか、含有されていても微量であると考えられる。

このようにして得られた蛍光体は、波長440nmから波長600nmの励起光により、波長630nmから波長640nmのピーク波長の発光スペクトルを有する。

10

【0018】

この蛍光体は構成成分を同じとし、酸化カルシウムの配合量および熱処理時のガス濃度および温度を調節する事により、黄色、赤味付加した黄色、更に赤色まで発光色を変化できる。よって求める色調の蛍光体に合った処理条件、処理段階で随時硫化反応を終了させれば目的の発光色を得ることができる。

さらに、蛍光体の構成成分が同じなので、黄色蛍光体又は赤色蛍光体を任意の割合で混合して、色調を調整することができる。例えば、黄色蛍光体に赤色蛍光体を5~20wt%混合すれば赤色が付加された白色光が得られる。さらに白色点に近い暖色系白色光を得るには、10wt%程度の混合率がより好ましい。なお、母体構成成分が同じなので、混合してもお互いの発光が阻害し合って発光強度が大きく低下するような現象は認められない。

20

【0019】

次に、ランプ等の発光装置について説明する。

本発明の好ましい実施態様における蛍光体を使用してランプ等の発光装置を形成する場合には、300nmから600nmの波長域に発光する半導体発光素子を組み合わせることで発光装置を構成することが可能である。半導体発光素子は、発光スペクトルが250nmから600nmに発光可能なものであれば際限なく使用可能であり、例えばZnSeやIII族窒化物半導体などが使用できる。III族窒化物半導体は、 $InAlGa_{1-x}N$ (但し、0、0、+1)で表されるものである。この中で効率の点から窒化ガリウム系化合物半導体が好ましく用いられる。これらはMOCVD法やHVPE法等により発光素子として基板上に形成される。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構造のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

30

【0020】

半導体発光素子上に設ける蛍光体層は、少なくとも1種以上の蛍光体を単層又は複数層として層状に積層配置しても良いし、複数の蛍光体を単一の層内に混合して配置しても良い。上記発光素子上に蛍光体層を設ける形態としては、発光素子の表面を被覆するコーティング部材に蛍光体を混合する形態、モールド部材に蛍光体を混合する形態、或いはモールド部材に被せる被覆体に蛍光体を混合する形態、更にはLEDランプの投光側前方に蛍光体を混合した透光可能なプレートを配置する形態等が挙げられる。

40

また、上記蛍光体は発光素子上のモールド部材に少なくとも1種以上の蛍光体を添加しても良い。更に、上記蛍光体の1種以上の蛍光体層を、発光素子の外側に設けても良い。発光素子の外側に設ける形態としては、発光素子のモールド部材の外側表面に蛍光体を層状に塗布する形態、或いは蛍光体をゴム、樹脂、エラストマー、低融点ガラス等に分散させた成形体(例えばキャップ状)を作製し、これを発光素子に被覆する形態、又は前記成形体を平板状に加工し、これを発光素子の前方に配置する形態等が挙げられる。

蛍光体を樹脂に混ぜる場合には、樹脂に対する蛍光体の仕込み比として、例えば0.001質量%から50質量%の範囲を用いることができるが必ずしもこれに限定されるもの

50

ではない。最適な仕込み比は、蛍光体の効率、粒径、比重、樹脂の粘性などによって異なり、これらに応じた仕込み比を決定するのが一般的である。

【実施例】

【0021】

(実施例1)

炭酸カルシウムを8.0g、酸化ガリウムを22.5g、酸化イットリウムを18.0gr、酸化ユーロピウムを1.41gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツポに入れアルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、925で3時間硫化処理をした。得られた蛍光体中のイオウ含有量は12wt%であった。X線回折測定で確認したところ主成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 複合酸化物のd値：2.74、3.07、2.51に一致した。この蛍光体の構成成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 、 Y_2O_2S 、 Y_2O_3 、 $CaGa_2S_4$ ：Eu：Sで示されるもので、ピーク波長が約553nmの黄色蛍光体であった。この蛍光体は、ブラックライト、近紫外LED、青色LED励起により黄色発光した。この蛍光体の励起発光スペクトルを図1に示す。図1の発光スペクトルは励起波長460nmの場合を示す。

10

【0022】

(実施例2)

炭酸カルシウムを8.0g、酸化ガリウムを22.5g、酸化ガドリニウムを29.0gr、酸化ユーロピウムを1.41gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツポに入れアルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、925で3時間硫化処理をした。得られた蛍光体をX線回折測定で確認したところ主成分は $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 複合酸化物のd値：2.77、3.09、2.53に一致した。

20

この蛍光体の構成成分は、 $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 、 Gd_2O_2S 、 $CaGa_2S_4$ ：Eu：Sで示されるもので、ピーク波長が約553nmの黄色蛍光体であった。この蛍光体は、ブラックライト、近紫外LED、青色LED励起により黄色発光した。

引き続きこの黄色蛍光体を緩やかに赤色化処理した。すなわち、硫化水素ガスと水素ガスの添加を中止し、アルゴンガス雰囲気中で925の温度で1時間熱処理した。この処理によりメインピーク波長が553nmで、サブピーク波長が630nmの赤味が付加された黄色蛍光体を得られた。この蛍光体の励起発光スペクトルを図2に示す。図2の発光スペクトルは励起波長460nmの場合を示す。

30

【0023】

(実施例3)

炭酸カルシウムを8.0g、酸化ガリウムを22.5g、酸化ガドリニウムを29.0gr、酸化ユーロピウムを1.41gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツポに入れアルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、925で3時間硫化処理をした。この黄色蛍光体を引き続きアルゴンガス雰囲気にて950で3時間熱処理をして赤色蛍光体を得た。得られた蛍光体の硫黄含有量は約5wt%であった。この蛍光体の構成成分は $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 、 Gd_2O_2S 、 CaS ：Eu：Sで示されるもので、ピーク波長が約635nmの赤色蛍光体であった。この蛍光体は青色LED励起により赤色発光した。

40

【0024】

(実施例4)

炭酸カルシウムを24.0g、酸化ガリウムを22.5g、酸化イットリウムを18.0gr、酸化ユーロピウムを2.82gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツポに入れアルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、950で4時間硫化処理をした。引き続きアルゴンガス雰囲気にて950で4時間熱処理をした。得られた蛍光体中のイオウ含有量は12wt%であった。X線回折測定で確認したところ主成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 複合

50

酸化物のd値：2.74、3.07、2.51 に一致した。

この蛍光体の構成成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 、 Y_2O_2S 、 $CaS : Eu : S$ で示されるもので、ピーク波長が約630nmの赤色蛍光体であった。この蛍光体は青色LED励起により赤色発光した。

この蛍光体の励起発光スペクトルを図3に示す。図3の発光スペクトルは励起波長460nmの場合を示す。

【0025】

(実施例5)

炭酸ストロンチウムを23.6g、酸化ガリウムを22.5g、酸化イットリウムを18.0gr、酸化ユーロピウムを1.41gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツボに入れアルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、950で3時間硫化処理をした。得られた蛍光体はオレンジ色の体色を示し、X線回折測定で確認したところ主成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 複合酸化物のd値：2.74、3.07、2.51 に一致した。

10

この蛍光体は近紫外LED、青色LED励起によって橙味を帯びた黄色を発光した。

この蛍光体を引き続きアルゴンガス雰囲気にて1000で3時間熱処理をしたが発光色は変わらず、赤色発光は得られなかった。この蛍光体の構成成分は $3Y_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ 、 Y_2O_2S 、 $SrS : Eu : S$ で示される。

【0026】

(実施例6)

炭酸マグネシウムを20.2g、酸化ガリウムを22.5g、酸化イットリウムを18.0gr、酸化ユーロピウムを2.82gの量で秤量し、充分混合した。それをアルミナルツボに入れ、アルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、925で3時間硫化処理をした。得られた蛍光体は黄緑色の体色を示した。この蛍光体を引き続きアルゴンガス雰囲気にて1000で3時間熱処理をしたが発光色は変わらず、赤色発光は得られなかった。

20

【0027】

(実施例7)

炭酸バリウムを23.7g、酸化ガリウムを11.2g、酸化イットリウムを9.0gr、酸化ユーロピウムを1.41gを秤量し、充分混合した。これをアルミナルツボに入れ、アルゴンガス中に硫化水素を7Vol%、水素ガスを5Vol%添加して調整された還元性反応ガスを流しつつ、950で3時間硫化処理をした。得られた蛍光体は青緑色の体色を示した。この蛍光体を引き続きアルゴンガス雰囲気にて1000で3時間熱処理をしたが発光色は変わらず、赤色発光は得られなかった。

30

【0028】

(実施例8)

実施例1の黄色蛍光体10.0grに実施例4の赤色蛍光体1.0grを添加し充分混合した。得られた混合蛍光体は460nm発光の青色LEDで励起すると、赤味を帯びた暖色系白色光を発した。使用した黄色及び赤色蛍光体は、構成成分がほとんど同じなのでお互いの発光が阻害されることは無く、良好な演色性を有する暖色系の白色合成光が発光することが確認された。

40

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明の蛍光体を利用すれば、白色LEDまたは照明用LED用の蛍光体として、産業上の利用価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【0030】

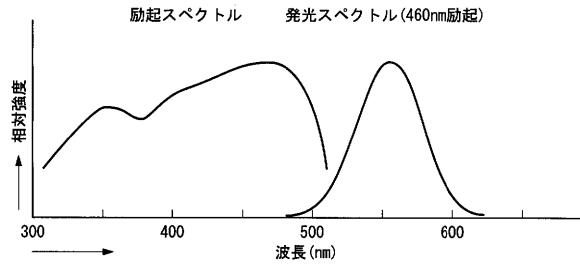
【図1】黄色蛍光体の励起発光スペクトル図である。

【図2】赤色付加黄色蛍光体の励起発光スペクトル図である。

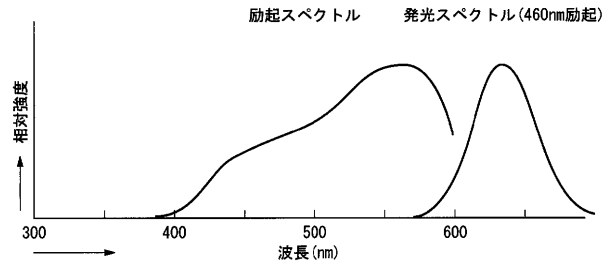
【図3】赤色蛍光体の励起発光スペクトル図である。

50

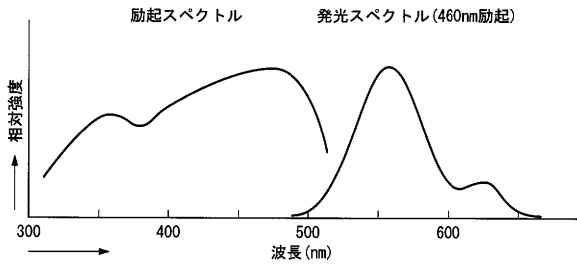
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 宮下 成徳

埼玉県秩父市大字下影森 1 1 5 7 5 0 1 号室

Fターム(参考) 4H001 CA05 CA07 CF02 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA16 XA20

XA31 XA32 XA38 XA39 XA49 XA56 XA57 XA64 XA70 YA16

YA63

5F041 AA11 CA40 EE25