

(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2016-60845

(P2016-60845A)

(43) 公開日 平成28年4月25日(2016.4.25)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C09K	11/64	(2006.01)	C09K	11/64	C Q D	4 H 0 0 1	
C09K	11/08	(2006.01)	C09K	11/08	J	5 F 1 4 2	
H01L	33/50	(2010.01)	C09K	11/08	B		
			H01L	33/00	4 1 0		

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-190416 (P2014-190416)
 (22) 出願日 平成26年9月18日 (2014.9.18)

(71) 出願人 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100107582
 弁理士 関根 毅
 (74) 代理人 100118876
 弁理士 鈴木 順生
 (74) 代理人 100187159
 弁理士 前川 英明
 (72) 発明者 福田 由美
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社
 東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体、蛍光体の製造方法、およびそれを用いた発光装置

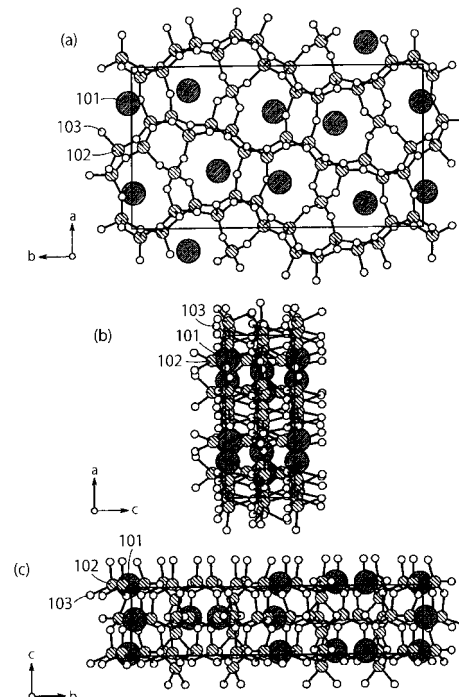
(57) 【要約】

【課題】 温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を発光できる量子効率の高い蛍光体の提供。

【解決手段】 250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、黄色光を発光する、 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ の結晶構造と実質的に同じ結晶構造を有する蛍光体であって、

リートベルト解析により求められる前記蛍光体の平均結晶構造において、結晶構造を空間群Pna21に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェアSTRUCTURE TIDYを用いて表記したときの、Sr原子、M原子、またはCe原子の1番目の座標に対応する座標にある原子と、O原子またはN原子の14番目の座標に対応する座標にある原子との距離が2.0～2.6であることを特徴とする蛍光体。

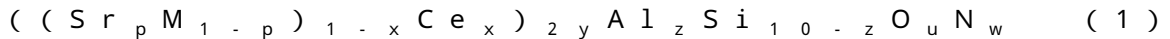
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～600nmの波長範囲内に発光ピークを示し、下記一般式(1)：



(ここで、

Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくともひとつであり、

$$0 < p < 1,$$

$$0 < x < 1,$$

$$0.8 < y < 1.1,$$

$$2.0 < z < 3.5,$$

$$0 < u < 1,$$

$$1.8 < z - u < 2.0,$$

$$1.3 < u + w < 1.5$$

である)

で表わされる蛍光体であって、

前記蛍光体の平均結晶構造において、結晶構造を空間群Pna21に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェアSTRUCTURE TIDYを用いて表記したときの、Sr原子、M原子、またはCe原子の1番目の座標に対応する座標にある原子と、O原子またはN原子の14番目の座標に対応する座標にある原子との距離が2.0～2.6であることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】

MがBa、Ca、およびMgから選ばれる少なくとも一種である、請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

前記距離が2.3～2.58であることを、請求項1または2に記載の蛍光体。

【請求項4】

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

【請求項5】

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

【請求項6】

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

【請求項7】

請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光体の製造方法であって、

Srの窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択されるSr含有原料と、Mの窒化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択されるM含有原料と、Alの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるAl含有原料と、Siの窒化物、酸化物および炭化物から選択されるSi含有原料と、Ceの塩化物、酸化物、窒化物、および炭酸塩から選択されるCe含有原料とを混合して混合物を得る工程と、

前記混合物を焼成する工程と

を具備することを特徴とする製造方法。

【請求項8】

10

20

30

40

50

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

【請求項9】

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

【請求項10】

前記焼成後、焼成物を冷却する際、雰囲気温度が1300になるまでの冷却速度が10/分未満である、請求項7～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

焼成後に焼成物を洗浄する工程をさらに具備する、請求項7～10のいずれか1項に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

白色発光装置は、例えば青色光での励起により赤色発光する蛍光体、青色光での励起により緑色発光する蛍光体、および青色LEDを組み合わせて構成される。これに対して、青色光での励起によって黄色光を発光する蛍光体を用いれば、より少ない種類の蛍光体によって白色発光装置を構成することができる。こうした青色励起黄色発光蛍光体としては、例えばEu付活オルソシリケート蛍光体が知られている。

20

【0003】

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

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開2007/037059号公報

30

【非特許文献】

【0005】

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

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

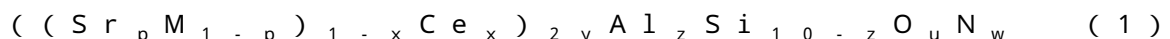
本発明が解決しようとする課題は、温度特性が良好であるとともに、演色性に優れた黄色光を発光できる量子効率の高い蛍光体を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の実施形態による蛍光体は、250～500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500～600nmの波長範囲内に発光ピークを示し、下記一般式(1)：



(ここで、

Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくともひとつであり、

0 ≤ p ≤ 1、

0 < x ≤ 1、

50

0.8 y 1.1、
 2 z 3.5、
 0 < u 1、
 1.8 z - u、および
 1.3 u + w 1.5

である)

で表わされる蛍光体であって、

前記蛍光体の平均結晶構造において、結晶構造を空間群 $Pn\bar{a}2_1$ に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェア $STRUCTURE\ TIDY$ を用いて表記したときの、Sr 原子、M 原子、または Ce 原子の 1 番目にあるサイトにある原子と、O 原子または N 原子の 14 番目のサイトにある原子との距離が 2.0 ~ 2.6 であることを特徴とするものである。

10

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ の結晶構造を示す図。

【図2】一実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

【図3】他の実施形態にかかる発光装置の構成を表わす概略図。

【図4】実施例1~4および比較例1の蛍光体の発光スペクトルを示す図。

【図5】実施例1の蛍光体のX線回折スペクトル。

【図6】実施例2の蛍光体のX線回折スペクトル。

20

【図7】実施例3の蛍光体のX線回折スペクトル。

【図8】実施例4の蛍光体のX線回折スペクトル。

【図9】比較例1の蛍光体のX線回折スペクトル。

【図10】Sr 原子等とO 原子等との距離を求める手順を示すフローチャート。

【図11】実施例1の結晶中における原子は位置を示す図。

【図12】発光効率と原子間距離の関係を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施形態を具体的に説明する。

【0010】

30

一実施形態にかかる蛍光体は、250 ~ 500 nm の波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、500 ~ 600 nm の波長範囲内に発光ピークを示すので、黄緑色から橙色にわたる領域の光を発光できる蛍光体である。この蛍光体は主として黄色の領域の光を発することから、以下においては本実施形態にかかる蛍光体を黄色発光蛍光体と称することがある。

【0011】

かかる蛍光体は、 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ の結晶構造と実質的に同じ結晶構造を有する母体を含み、この母体はCeなどの発光中心元素で付活されている。本実施形態にかかる黄色発光蛍光体の組成は、下記一般式(1)で表わされる。



40

(ここで、

MはBa、Sr、Ca、Mg、Li、Na、およびKからなる群から選択されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくともひとつであり、

0 < p < 1、好ましくは0.85 < p < 1であり、

0 < x < 1、好ましくは0.001 < x < 0.5、

0.8 < y < 1.1、好ましくは0.85 < y < 1.06、

2.0 < z < 3.5、好ましくは2.2 < z < 3.0、

0 < u < 1、好ましくは0.001 < u < 0.8、

1.8 < z - u、好ましくは1.9 < z - u、

1.3 < u + w < 1.5、好ましくは1.3 < u + w < 1.4、2、

50

である)

【0012】

上記一般式(1)に示されるように、発光中心元素Ceは蛍光体結晶を構成する金属元素の一部を置換する。Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の少なくとも一つであり、好ましくは、Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na、およびKからなる群から選択される少なくとも一種であり、より好ましくはBa、Ca、およびMgから選ばれる少なくとも一種である。なお、蛍光体の発光特性の最適化のために、pが1であることが望ましい場合もあるが、そのような場合であっても不可避不純物として、SrまたはCe以外の金属が含まれる場合がある。このような場合には、一般に本発明の効果が十分に発揮される。Ceは発光中心元素として機能するものである。発光中心元素としては、Ceに加えて、Tb、Eu、およびMnからなる群から選択される元素を併用することもできる。

10

【0013】

Sr、M、およびCeの合計の0.1モル%以上がCeであれば、十分な発光効率を得ることができる。SrおよびMを含まなくてもよい($x=1$)が、 x が0.5未満の場合には、発光効率の低下(濃度消光)を極力抑制することができる。したがって、 x は0.001以上0.5以下が好ましい。発光中心元素Ceが含有されることによって、本実施形態にかかる蛍光体は、250~430nmの波長範囲内にピークを有する光で励起した際、黄色領域の発光、すなわち500~600nmの波長範囲内にピークを有する発光を示す。なお、Ceの一部が、不可避不純物的な他の金属元素に置換されていても所望の特性が損なわれることはない。このような不可避不純物としては、例えば、Tb、Eu、およびMnなどが挙げられる。具体的には、Ceと不可避不純物の合計に対する不可避不純物の割合が15モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましい。

20

【0014】

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

【0015】

過剰なSiが異相として析出することによる発光特性の低下を防ぐために、 z は2以上であることが必要であり、2.2以上であることが好ましい。一方、 z が3.5を越えると、過剰なAlが異相として析出することによる発光特性の低下を防ぐために、 z は3.5以下であることが必要であり、3.0以下であることが好ましい。したがって、 $2.0 < z < 3.5$ であることが必要であり、 $2.2 < z < 3.0$ であることが好ましい。

30

【0016】

結晶欠陥増加に伴う発光効率の低下を抑制するために、 u は1以下であることが必要であり、0.8以下であることが好ましい。一方、所望の結晶構造を維持し、発光スペクトルの波長を適切に維持するためには0.001以上であることが好ましい。したがって、 $u < 1$ であることが必要であり、 $0.001 < u < 0.8$ であることが好ましい。

40

【0017】

実施形態による蛍光体が、所望の結晶構造を維持するため、また蛍光体の製造時における異相の発生を抑制するために、 $z-u$ は1.8以上であることが必要であり、1.9以上であることが好ましい。また、同様の理由により $1.3 < u+w < 1.5$ であることが必要であり、 $1.3 < u+w < 1.4$ であることが好ましい。

【0018】

本実施形態にかかる蛍光体は、上述した好ましい条件を全て備えているので、250~500nmの波長範囲内に発光ピークを有する光で励起した際に、演色性に優れた黄色光を高い効率で発光することができる。しかも、本実施形態にかかる黄色発光蛍光体は、後述する結晶構造の特徴をも兼ね備えることによって、高効率かつ発光半値幅が広く、温度

50

特性も良好であるという特徴を有する。

【0019】

本発明の実施形態による黄色発光蛍光体は、 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ と実質的に同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とし、その構成元素Srの一部が発光中心イオンCeに置換されたものである。そして、その蛍光体は、 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ をベースとして、その構成元素であるSiとAlとが、またはOとNとが相互に置き換わったり、Ceなどのほかの金属元素が固溶したものであるということもできる。本発明において、このような結晶を $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 属結晶とよぶ。このような原子の置き換え等によって、結晶構造が若干変化することがあるものの、骨格原子間の化学結合が切れるほどに原子位置が大きく変わることは少ない。原子位置は、結晶構造と原子が占めるサイトとその座標によって与えられる。なお、 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 結晶は単斜晶系、特に斜方晶系に属し、格子定数は、 $a = 11.7$ 、 $b = 21.4$ 、 $c = 4.96$ である。また、空間群Pna21に属する。

10

【0020】

本実施形態による黄色発光蛍光体は、特徴的な結晶構造を有する。 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 属結晶において、1個のSr原子は、複数のOまたはN原子と結合している。ここで、複数のOまたはN原子は、1個のSr原子の周囲に、Sr原子を包囲するように配置されている。一般的な $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 属結晶におけるこれらの原子の相対的な位置は、基本となる $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 結晶と概ね一致する。ここで、Sr原子を包囲するように配置されているO原子またはN原子は、本実施形態においては、Sr原子に結合しているものとみなしている。

20

【0021】

しかし、本実施形態による蛍光体においては、1個のSr原子に結合しているOまたはN原子の位置に対して、それらと結合している1個のSr原子の位置だけが基本結晶構造と異なる。この結果、本実施形態による蛍光体において、複数のOまたはN原子のうち特定の1個とSr原子との距離が、上述の基本となる $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 結晶における対応する特定のSr原子と特定のOまたはN原子との距離より顕著に短い。

【0022】

このような結晶構造中における結合距離は、単結晶XRD回折や粉末データのリートベルト解析により算出することができる。リートベルト解析は、粉末XRD回折データや粉末中性子線回折データをもとにして、結晶の格子定数、または原子座標位置などを算出する解析方法である。通常、結晶構造の解析には単結晶を用いることが多いが、リートベルト解析においては、粉末試料を用いるものである。粉末試料を用いた場合、一般的には回折ピークが複雑に重なり合うのでピークの分離が困難となるが、リートベルト解析においては、最初に基準結晶構造を設定したうえで解析を行うことで精密な結晶構造を決定する。ここで基準結晶構造は、標準的な結晶構造をもとに設定されるが、本実施形態においては、典型的な $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 結晶をもとにして設定される。そして、それに対して試料の粉末XRD回折データなどを元にして、基準結晶構造との差異などを算入しながら、試料の平均結晶構造を決定する。なお、この試料の平均結晶構造は、試料中に含まれる結晶構造の平均値であり、基準結晶構造とは全く別のものである。このようなリートベルト解析の具体的な手法は、種々の文献にも記載されており、本発明においてはそれらの方法を利用することができる。また、各種のX線回折装置に付随する解析ソフトウェアを用いることで、容易にリートベルト解析を行うことができる。

30

40

【0023】

なお、ここではSr原子とOまたはN原子との距離について説明したが、本実施形態による蛍光体においては、Sr原子の一部が、Ce原子またはM原子により置換されているので、距離の平均値の算出にはCe原子と、OまたはN原子との距離、ならびにM原子とOまたはN原子との距離も含めて計算される。

【0024】

本実施形態による蛍光体は、このようにして算出される、平均結晶構造において、特定

50

の Sr 原子、M 原子、または Ce 原子と、特定の O 原子または N 原子との間の距離が 2.0 ~ 2.6 であり、好ましくは 2.3 ~ 2.58 である。ここで、特定の Sr 原子、M 原子、または Ce 原子は、蛍光体の結晶構造を空間群 $Pna2_1$ に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェア STRUCTURE TIDY を用いて表記したときに、Sr 原子、M 原子、または Ce 原子の 1 番目にあるサイトにある原子である。また、特定の O 原子または N 原子は、同様に、蛍光体の結晶構造を空間群 $Pna2_1$ に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェア STRUCTURE TIDY を用いて表記したときに、O 原子または N 原子の 14 番目のサイトにある原子である。

【0025】

なお、前記されたように特定された Sr 原子、M 原子、または Ce 原子と、特定の O 原子または N 原子との間の距離が 2.0 未満であると、結晶構造が保たれず、結晶が $Sr_2Si_7Al_3ON_{13}$ 属結晶でなくなるため、優れた発効性能が維持できない。

【0026】

本実施形態にかかる黄色発光蛍光体は、任意の方法で製造することができる。具体的には、本発明の実施形態による蛍光体は、各元素を含む原料粉体を混合し、焼成することによって製造することができる。その際に、特定の原料を用いたり、焼成雰囲気を制御することが好ましい。

【0027】

Sr 含有原料は、Sr の窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択することができる。M 含有原料は、M の窒化物、珪化物、炭化物、炭酸塩、水酸化物、および酸化物から選択することができる。Al 含有原料は、Al の窒化物、酸化物および炭化物から選択することができる。Si 含有原料は、Si の窒化物、酸化物、および炭化物から選択することができる。Ce 含有原料は、Ce の塩化物、酸化物、窒化物、および炭酸塩から選択することができる。

【0028】

なお、窒素は、窒化物原料から、または窒素を含む雰囲気中で焼成することによって雰囲気から与えることができ、酸素は、酸化物原料から、または窒化物原料の表面酸化皮膜から与えることができる。

【0029】

例えば、 Sr_3N_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN 、ならびに $CeCl_3$ を、目的の組成となるような仕込み組成で混合する。 Sr_3N_2 の代わりに Sr_2N あるいは SrN 、 $SrSi_2$ 等、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。均一な混合粉体を得るために、質量の少ない原料粉体から順に乾式混合することが望ましい。

【0030】

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

【0031】

混合粉体の焼成は、大気圧以上の圧力で行なうことが望ましい。大気圧以上の圧力で焼成が行なわれると、窒化ケイ素が分解しにくい点で有利となる。窒化ケイ素の高温での分解を抑制するためには、圧力（絶対圧）は 5 気圧以上であることがより好ましく、焼成温度は 1500 ~ 2000 の範囲が好ましい。こうした条件であれば、材料または生成物の昇華といった不都合を引き起こさずに、目的の焼結体を得られる。後述するように焼成工程が複数ある場合には、その焼成工程の一部またはすべてを加圧条件下に行うことが好ましい。焼成温度は、1800 ~ 2000 がより好ましい。

【0032】

また、本実施形態において、焼成後に冷却する場合に温度条件を制御することが好ましい。一般に、蛍光体を焼成によって製造する場合、焼成後の生成物は加熱炉中などで放冷

10

20

30

40

50

されるが、その温度の低下速度は10 /分程度である。本実施形態においては、温度の低下速度は10 /分未満であることが好ましく、5 /分以下であることがより好ましく、3 /分以下であることが特に好ましい。このような温度制御は、雰囲気温度が1300 程度まで冷却されるまでの間に行えばよい。なお、ここで冷却速度とは焼成物そのものの冷却速度ではなく、雰囲気冷却速度をいう。

【0033】

また、焼成の雰囲気は、いずれの焼成工程においても、酸素含有率が低いことが好ましい。これは、AlNなどの原料の酸化を避けるためであり、具体的には、窒素雰囲気、高圧窒素雰囲気、脱酸素雰囲気中で焼成を行なうことが望まれる。また、雰囲気中には、50 vol %程度までの水素分子が含まれていてもよい。

10

【0034】

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

【0035】

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

20

【0036】

酸洗浄の前または後には、必要に応じてポストアニール処理を施してもよい。ポストアニール処理と酸洗浄の順番は目的に応じて適宜変更可能である。ポストアニール処理は、例えば窒素と水素とを含む還元雰囲気中に行なうことができ、こうしたポストアニール処理を施すことによって結晶性および発光効率が向上する。

【0037】

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

図2に示す発光装置においては、基材200の上に、リード201、202およびパッケージカップ203が配置されている。基材200およびパッケージカップ203は樹脂性である。パッケージカップ203は、上部が底部より広い凹部105を有しており、この凹部の側面は反射面204として作用する。

30

【0038】

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

【0039】

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

40

【0040】

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

50

ドに接続する。

【0041】

パッケージカップ203の凹部205内には、一実施形態にかかる蛍光体210を含有する蛍光発光層209が配置される。蛍光発光層209においては、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層211中に、5~60質量%の量で蛍光体210が含有される。上述したように、本実施形態にかかる蛍光体は $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ を母材としており、こうした酸窒化物は共有結合性が高い。このため、本実施形態にかかる蛍光体は疎水性であり、樹脂との相容性が極めて良好である。したがって、樹脂層と蛍光体との界面での散乱が著しく抑制されて、光取出し効率が向上する。

【0042】

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

【0043】

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

【0044】

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

【0045】

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

【0046】

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

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

10

20

30

40

50

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

【0051】

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

10

【0052】

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

【実施例1】

【0053】

原料として、 Sr_3N_2 、 $CeCl_3$ 、 Si_3N_4 、およびAlNを用意し、それぞれ秤量した。 Sr_3N_2 、 $CeCl_3$ 、 Si_3N_4 およびAlNの配合質量は、それぞれ2.963g、0.222g、5.402g、および1.414gとした。配合された原料粉体は、窒素雰囲気グローブボックス内で遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

20

【0054】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1700℃で1時間保持し、1300℃まで2℃/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、1850℃で4時間保持し、1300℃まで2℃/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。この取り出し・解砕・焼成といった一連の工程をさらに二回繰り返すことによって、実施例1の蛍光体を得られた。

【0055】

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

30

【実施例2】

【0056】

原料として、 $SrSi_2$ 、 $CeCl_3$ 、 Si_3N_4 、およびAlNを用意し、それぞれ秤量した。 $SrSi_2$ 、 $CeCl_3$ 、 Si_3N_4 およびAlNの配合質量は、それぞれ4.416g、0.185g、3.085g、および1.414gとした。配合された原料粉体は、窒素雰囲気グローブボックス内で遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

【0057】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1700℃で1時間保持し、1300℃まで2℃/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、1850℃で4時間保持し、1300℃まで2℃/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。この取り出し・解砕・焼成といった一連の工程をさらに二回繰り返すことによって、実施例2の蛍光体を得られた。

40

【0058】

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

【実施例3】

【0059】

50

原料として、 SrSi_2 、 CeCl_3 、 Si_3N_4 、および AlN を用意し、それぞれ秤量した。 SrSi_2 、 CeCl_3 、 Si_3N_4 および AlN の配合質量は、それぞれ4.416g、0.185g、3.085g、および1.414gとした。配合された原料粉体は、窒素雰囲気グローブボックス内で遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

【0060】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850で10時間保持し、1300まで5/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、1850で10時間保持し、1300まで5/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。この取り出し・解砕・焼成といった一連の工程をさらに二回繰り返すことによって、実施例3の蛍光体を得られた。

10

【0061】

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

【実施例4】

【0062】

原料として、 SrSi_2 、 CeCl_3 、および Si_3N_4 を用意し、まず中間生成物を合成した。 SrSi_2 、 CeCl_3 、および Si_3N_4 の配合質量は、それぞれ4.206g、0.185g、および0.856gとした。配合された原料粉体は、窒素雰囲気グローブボックス内で遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

20

【0063】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、1気圧の水素/窒素雰囲気中、1500で4時間焼成した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、同様に1500で4時間焼成し中間生成物を得られた。

【0064】

こうして得られた中間生成物2.152gと Si_3N_4 0.631gおよび AlN 0.471gをそれぞれ秤量し、遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

【0065】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1850で10時間保持し、1300まで5/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、1850で10時間保持し、1300まで5/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。この取り出し・解砕・焼成といった一連の工程をさらに二回繰り返すことによって、実施例4の蛍光体を得られた。

30

【0066】

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

【比較例1】

【0067】

原料として、 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、および AlN を用意し、それぞれ秤量した。 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、および AlN の配合質量は、それぞれ2.851g、0.103g、4.911g、および1.467gとした。配合された原料粉体は、窒素雰囲気グローブボックス内で遊星ボールミルを用いて乾式混合した。

40

【0068】

得られた混合物を窒化ホウ素(BN)るつぼに収容し、7.5気圧の窒素雰囲気中、1700で1時間保持し、1300まで10/分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。焼成物をるつぼから取り出し、めのう乳鉢で解砕した。解砕された焼成物を再びるつぼに収容して、1850で4時間保持し、1300まで10/

50

分の冷却速度で温度を制御しながら冷却した後に、炉冷した。この取り出し・解砕・焼成といった一連の工程をさらに二回繰り返すことによって、比較例の蛍光体が得られた。

【0069】

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

【0070】

組成の評価

得られた実施例1～4および比較例1の蛍光体の組成分析を行ったところ、表1の通りであった。

【表1】

表1

	Sr	Ce	Al	Si	O	N
実施例1	7.29	0.25	8.92	29.4	1.3	53
実施例2	7.38	0.20	8.95	29.6	1.1	52
実施例3	7.20	0.21	9.06	29.4	1.5	52
実施例4	7.39	0.24	9.55	29.6	1.2	52
比較例1	7.21	0.24	12.70	26.6	3.8	49

単位:モル濃度(%)

10

【0071】

発光特性の評価

これらの蛍光体を発光波長450nmに分光したキセノンランプで励起した場合の発光スペクトルは図4に示す通りであった。図4中、450nm近傍の半値幅の狭い発光は、励起光の反射であり、蛍光体の発光ではない。実施例1～4の蛍光体はいずれも554～559nmをピーク波長として高い発光強度が確認され、比較例1の蛍光体よりも高い発光強度が観測された。また、瞬間マルチチャンネル分光計により求めた半値幅は119～121nmであった。半値幅は発光装置から発せられる白色光の演色性の指標のひとつとなり、一般的に半値幅が広いほど演色性の高い白色光が得られやすい。半値幅が119～121nmであるので、実施形態による蛍光体を用いることで演色性に優れた白色光が得られやすいことが示される。図4に示した450nm励起の発光スペクトルから得られる450nm励起における吸収率、量子効率、発光効率は表2に示す通りであった。

20

30

【0072】

【表2】

表2

	吸収率	量子効率	発光効率
実施例1	0.795	0.894	0.711
実施例2	0.829	0.832	0.690
実施例3	0.860	0.823	0.708
実施例4	0.785	0.828	0.650
比較例1	0.638	0.807	0.515

40

【0073】

粉末X線回折およびそのリートベルト解析

X線回折スペクトル測定には、銅のK線を線源に用いたモノクロメータ付き回折装置(Rint2100(商品名)、株式会社リガク製)を使用した。測定の前に、X線源と回折系の位置の修正とゴニオメータの微妙な変位を修正するために、装置に付属した自動セッティングを行なった後、標準シリコン(Si)のX線回折プロファイルを測定し、修正が出来たことを確認した。回折スペクトルの測定範囲は、2θで10°～120°、ステップ幅は0.01°、計測時間は1ステップあたり1秒とした。この条件は、リートベルト構造解析では標準的なものである。実施例1～4および比較例の粉末X線回折スペクトルは図5～9に示す通りであった。

50

【 0 0 7 4 】

実施例および比較例の構造解析には、リートベルト構造解析プログラムとして、統合粉末X線解析ソフトウェアPDXL2（株式会社リガク社製）のみを用いた。解析に先立ち、結晶構造の初期値データとして、表3に示される基準結晶構造データを用いた。また、基準結晶構造におけるa軸長は11.6767、b軸長は21.3910、c軸長は4.9620とした。空間群はPna21であった。

【 0 0 7 5 】

なお、表3は単位格子全体の1/4のサイトを示した部分座標(fractional coordinate)である。すなわち、単位格子の各元素の座標は表3の部分座標を空間群Pna21に属するものとして空間群の対称性に従って展開(以下展開という)することにより求めることができる。

10

【 0 0 7 6 】

そして、この展開した単位格子の座標を用いて、特定のSr原子、M原子、またはCe原子と、特定のO原子またはN原子との距離を求めることができる。ここで、特定のSr原子、M原子、またはCe原子とは、蛍光体の結晶構造を空間群Pna21に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェアSTRUCTURE TIDYを用いて表記し、Sr原子、M原子、またはCe原子の1番目のサイトにある原子と、この1番目のサイトに係る部分座標を展開した後に得られるサイトにある原子(すなわち部分座標の等価位置にある原子)である。これらの原子の座標を「1番目の座標に対応する座標」とする。

20

【 0 0 7 7 】

同様に、特定のO原子またはN原子は、同様に、蛍光体の結晶構造を空間群Pna21に属するものとして解析し、結晶構造データ標準化ソフトウェアSTRUCTURE TIDYを用いて表記したときに、O原子またはN原子の14番目のサイトにある原子と、この14番目のサイトに係る部分座標を展開した後に得られるサイトにある原子(すなわち部分座標の等価位置にある原子)である。これらの原子の座標を「14番目の座標に対応する座標」とする。

【 0 0 7 8 】

そして、特定のSr原子、M原子、またはCe原子と、特定のO原子またはN原子の距離は、このようにして求められた原子のサイトの組み合わせから求めることができる。

30

【 0 0 7 9 】

具体的な手順の例を図10に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 3】

表3

元素	サイト	x	y	z
Sr/M/Ce1	4a	0.27857(6)	0.49070(3)	0.31162(19)
Sr/M/Ce2	4a	0.35525(6)	0.69834(3)	0.7914(3)
Si/AI1	4a	0.35788(16)	0.27697(9)	0.7909(7)
Si/AI2	4a	0.07865(16)	0.70029(8)	0.7915(7)
Si/AI3	4a	0.19194(16)	0.63952(8)	0.3041(7)
Si/AI4	4a	0.00358(16)	0.54352(8)	0.2927(7)
Si/AI5	4a	0.55677(16)	0.46692(8)	0.2985(7)
Si/AI6	4a	0.39467(17)	0.34711(9)	0.2903(7)
Si/AI7	4a	0.16173(16)	0.56553(8)	-0.1922(7)
Si/AI8	4a	0.47243(16)	0.60941(8)	0.2992(8)
Si/AI9	4a	0.1546(3)	0.34817(13)	0.5289(6)
Si/AI10	4a	0.1553(3)	0.34966(14)	0.0231(6)
O/N1	4a	0.0664(5)	0.3167(3)	0.280(2)
O/N2	4a	0.2530(5)	0.3749(3)	0.283(2)
O/N3	4a	0.2131(5)	0.2983(3)	0.773(2)
O/N4	4a	0.1015(5)	0.3996(3)	-0.235(2)
O/N5	4a	0.4050(6)	0.2731(3)	0.4571(16)
O/N6	4a	0.3621(6)	0.2067(3)	0.9695(17)
O/N7	4a	0.4919(6)	0.3985(3)	0.4519(17)
O/N8	4a	0.4389(6)	0.3335(3)	0.9582(16)
O/N9	4a	0.3356(5)	0.6342(3)	0.3472(15)
O/N10	4a	0.0545(6)	0.5193(3)	-0.0253(17)
O/N11	4a	0.1600(6)	0.6423(3)	-0.0419(16)
O/N12	4a	0.1259(6)	0.5734(3)	0.4586(17)
O/N13	4a	0.4887(6)	0.5338(3)	0.4528(17)
O/N14	4a	0.7036(5)	0.4688(3)	0.331(2)

10

20

【 0 0 8 1 】

図 5 の X 線回折スペクトルからリートベルト解析により得られた実施例 1 の平均結晶構造の a 軸長は 1 1 . 6 9 8 4 、 b 軸長は 2 1 . 3 4 9 4 、 c 軸長は 4 . 9 5 4 5 であり、原子座標は表 4 に示す通りであった。

30

【表 4】

表4

元素	サイト	x	y	z
Sr/M/Ce1	4a	0.2803	0.4912	0.3259
Sr/M/Ce2	4a	0.3537	0.6982	0.8080
Si/A11	4a	0.4768	0.6067	0.2856
Si/A12	4a	0.1521	0.3514	0.5250
Si/A13	4a	0.1559	0.3487	0.0184
Si/A14	4a	0.3643	0.2758	0.7638
Si/A15	4a	0.0811	0.6981	0.7552
Si/A16	4a	0.1976	0.6410	0.2937
Si/A17	4a	0.0022	0.5447	0.2761
Si/A18	4a	0.5609	0.4659	0.3130
Si/A19	4a	0.3938	0.3443	0.2919
Si/A110	4a	0.1669	0.5648	-0.2134
O/N1	4a	0.2085	0.2996	0.7649
O/N2	4a	0.4014	0.2732	0.4564
O/N3	4a	0.4292	0.3364	0.9434
O/N4	4a	0.3751	0.2091	0.9405
O/N5	4a	0.2538	0.3871	0.2740
O/N6	4a	0.0761	0.3202	0.2781
O/N7	4a	0.1038	0.3981	-0.2286
O/N8	4a	0.4972	0.3954	0.4807
O/N9	4a	0.0485	0.5183	-0.0090
O/N10	4a	0.1680	0.6389	-0.0112
O/N11	4a	0.1249	0.5732	0.4646
O/N12	4a	0.3455	0.6371	0.3647
O/N13	4a	0.5022	0.5339	0.4812
O/N14	4a	0.7078	0.4718	0.3401

10

20

【 0 0 8 2 】

表 4 の原子座標から得られる Sr / M / Ce の配位環境を図 1 1 に示す。図 1 1 は結晶構造を a 軸に沿って見た図である。この結晶構造の空間群 P n a 2 1 は c 軸方向に二回螺旋軸を有することから、すべての単位格子中の原子は c 軸周りに 1 8 0 ° 回転させ c 軸方向に c 軸長の 1 / 2 並進させると、元の原子と移動先の原子が重なるような配置を取っている。図 1 1 中に赤丸で示した N 1 4 は、表 4 中の原子座標を示す O / N 1 4 を c 軸周りに 1 8 0 ° 回転させ c 軸方向に 1 / 2 並進した位置にあたる。図 1 1 中で Sr / M / Ce 1 に近接している O / N 1 4 の座標は、表 4 中の O / N 1 4 の x、y、z 座標を以下の式で変換した座標にあたる。

30

$$(x_1, y_1, z_1) = (-x, -y, z + 1/2) + (1, 1, -1)$$

【 0 0 8 3 】

この Sr / M / Ce 1 と O / N 1 4 の (x_1, y_1, z_1) の間の距離はピタゴラスの定理によって算出することができ、実施例 1 ~ 4 と比較例の Sr / M / Ce 1 - O / N 1 4 間距離は表 5 に示す通りであった。

40

【表 5】

表5

	Sr/M/Ce1-O/N14
実施例1	2.54
実施例2	2.51
実施例3	2.53
実施例4	2.57
比較例1	2.64

【 0 0 8 4 】

50

表 2 と表 5 から得られる、発光効率と Sr / M / Ce 1 - O / N 1 4 間距離の関係は図 1 2 に示す通りであった。図 1 2 から Sr / M / Ce 1 - O / N 1 4 間距離が 2 . 0 ~ 2 . 6 の範囲内にある場合に、高い発光効率を得られることがわかった。

【 0 0 8 5 】

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

10

【符号の説明】

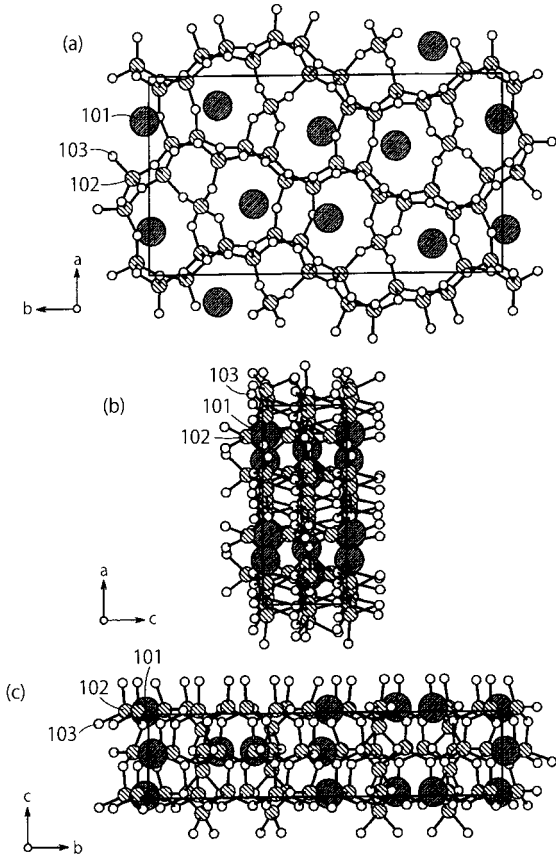
【 0 0 8 6 】

- 1 0 1 Sr 原子または Ce 原子
- 1 0 2 Si 原子または Al 原子
- 1 0 3 O 原子または N 原子
- 2 0 0 基材
- 2 0 1 リード
- 2 0 2 リード
- 2 0 3 パッケージカップ
- 2 0 4 反射面
- 2 0 5 凹部
- 2 0 6 発光チップ
- 2 0 7、1 0 8 ボンディングワイヤー
- 2 0 9 蛍光発光層
- 2 1 0 蛍光体
- 2 1 1 樹脂層
- 3 0 1 絶縁基板
- 3 0 2 発光素子
- 3 0 3 ボンディングワイヤー
- 3 0 4 内側透明樹脂層
- 3 0 5 蛍光発光層
- 3 0 6 外側透明樹脂層
- 3 0 7 蛍光体
- 3 0 8 樹脂層

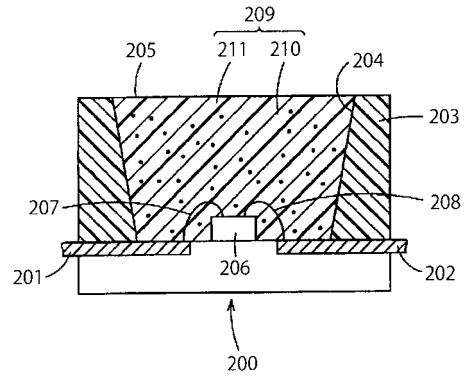
20

30

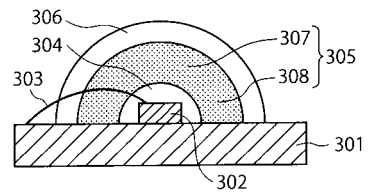
【 図 1 】



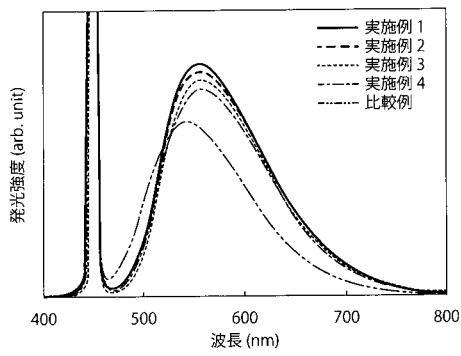
【 図 2 】



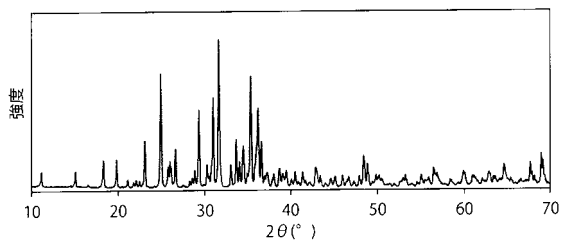
【 図 3 】



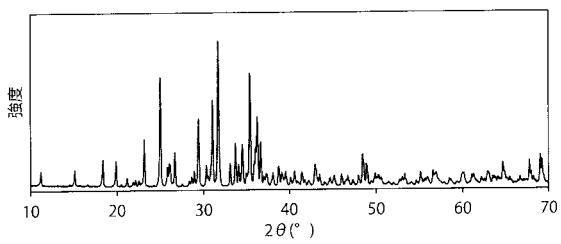
【 図 4 】



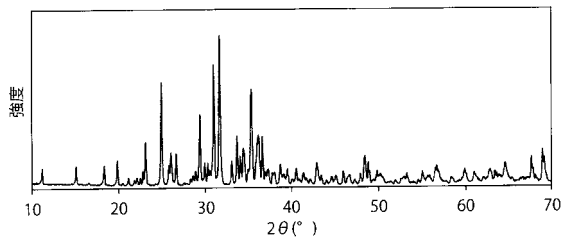
【 図 6 】



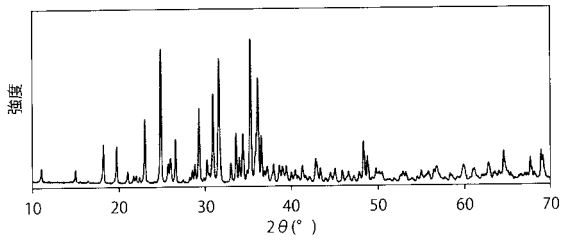
【 図 5 】



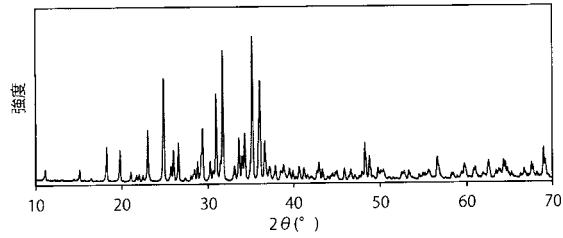
【 図 7 】



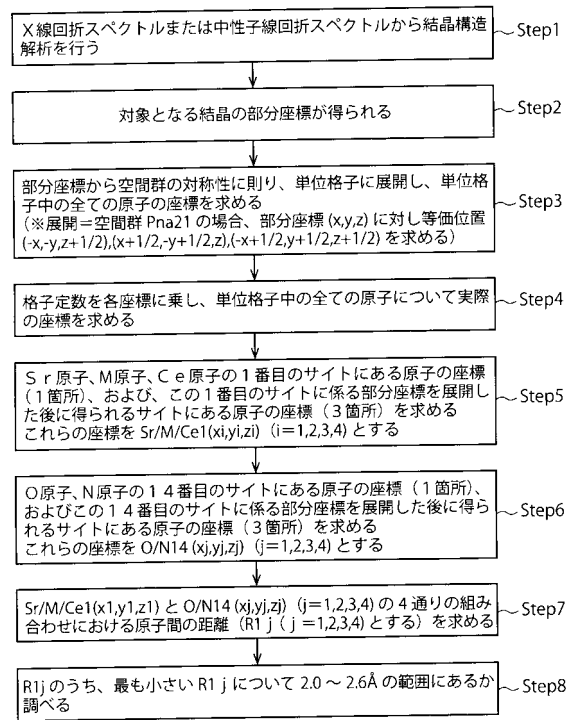
【 図 8 】



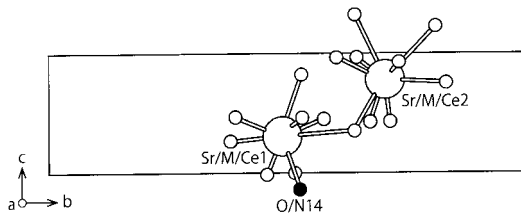
【 図 9 】



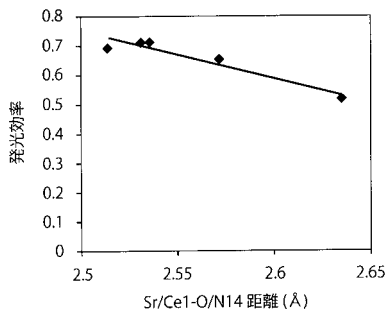
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 雅礼

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CF02 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA20
XA38 XA56 YA58
5F142 AA25 BA02 BA32 CA02 CA03 CA11 CA13 CC04 CC26 CD02
CD16 CE03 CE16 CG05 CG26 DA02 DA12 DA23 DA32 DA44
DA54 DA65 DA66 DA73 HA01