



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1906269 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200580001443. 1

H01L 33/00(2006. 01)

(22) 申请日 2005. 07. 12

C09K 11/08(2006. 01)

(30) 优先权数据

206509/2004 2004. 07. 13 JP

235945/2004 2004. 08. 13 JP

(56) 对比文件

JP 200467837 A, 2004. 03. 04, 表 1 实施例 10, 第 0029, 0063 段.

US 20030168643 A1, 2003. 09. 11, 全文.

JP 2004186278 A, 2004. 07. 02, 第 0180 段 [2].

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006. 05. 24

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2005/012809 2005. 07. 12

US 2003030368 A1, 2003. 02. 13, 全文.

JP 2002363554 A, 2002. 12. 18, 全文.

JP 2003124527 A, 2003. 04. 25, 全文.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/006582 JA 2006. 01. 19

J. W. H. van Krevel, et al. Luminescence Properties of Terbium-, Cerium- or Europium-Doped α -Sialon Materials. Journal of Solid-State Chemistry 165. 2002, 16519-24.

(73) 专利权人 株式会社藤仓

地址 日本东京都

专利权人 独立行政法人物质·材料研究机构

Rong-Jun Xie, et al. Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α -SiAlON Ceramics. Journal of the American Ceramic Society 85 (5). 2003, 85(5), 1229-1234.

(72) 发明人 佐久间健 大道浩儿 木村直树

大桥正和 田中大一郎 广崎尚登

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 樊卫民

审查员 狄延鑫

(51) Int. Cl.

C09K 11/64(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 32 页

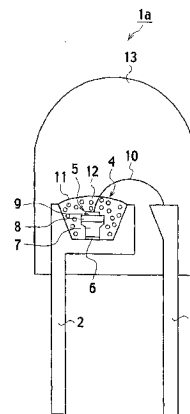
(54) 发明名称

荧光体及使用该荧光体的发出电灯色光的电灯色光发光二极管灯

= 0. 4348, y = 0. 4185、和 x = 0. 4214, y = 0. 3887 表示的 4 点的四边形表示的电灯色的范围内。

(57) 摘要

本发明的电灯色光发光二极管灯具备:具有发光中心波长为 400nm ~ 480nm 的半导体蓝色光发光二极管元件 (5); 和用于吸收从其发出的光的一部分, 发出与该光波长不同的荧光的荧光体 (11)。该荧光体 (11) 用通式 $M_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ 表示、主相具有 α -塞隆结构。M 为 Ca、Y、Mg、Li、Sc、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Sr 中的至少一种, 满足 $0. 75 \leq p \leq 1. 0$ 且 $0. 02 < q < 0. 09$ 。从该二极管灯发出的光的色度范围, 收纳于连接 XYZ 表色系色度图上的坐标 $x = 0. 4775, y = 0. 4283, x = 0. 4594, y = 0. 3971, x$



1. α -塞隆荧光体，其是用通式 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ 表示的氧氮化物，所述氧氮化物是将 m 和 n 设为满足 $m+n < 12$ 且大于 0 的任意数值， $m = 2 \times p + 3 \times q$ ， $n = (2 \times p + 3 \times q) / 2$ ，以得到设计组成 $\text{Ca}_p\text{Eu}_q\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 的混合比将由 α -氮化硅粉末、碳酸钙粉末、氮化铝粉末及氧化铈粉末构成的起始原料粉末进行混练、焙烧而得到，主相是 α -塞隆结构，其特征在于，

$0.75 \leq p \leq 1.0$ 且 $0.02 < q < 0.09$ 。

2. 权利要求 1 记载的荧光体，其特征在于，所述通式中， $0.03 \leq q \leq 0.08$ 。

3. 电灯色光发光二极管灯，其特征在于，具备：

具有发光中心波长在 $400\text{nm} \sim 480\text{nm}$ 的范围内的半导体蓝色光发光二极管元件；和用于吸收从所述半导体蓝色光发光二极管元件发出的一部分光，并发出与该光波长不同的荧光的 α -塞隆荧光体；

所述 α -塞隆荧光体是权利要求 1 记载的荧光体，通过将所述半导体蓝色光发光二极管元件发出的光和从所述 α -塞隆荧光体发出的荧光混色而发出的光的色度范围，在由连接 XYZ 表色系色度图上的坐标 $x = 0.4775$ ， $y = 0.4283$ ； $x = 0.4594$ ， $y = 0.3971$ ； $x = 0.4348$ ， $y = 0.4185$ ；和 $x = 0.4214$ ， $y = 0.3887$ 表示的 4 点的四边形表示的电灯色的范围内。

4. 权利要求 3 记载的电灯色光发光二极管灯，其特征在于，所述通式中， $0.03 \leq q \leq 0.07$ 。

5. 权利要求 4 记载的电灯色光发光二极管灯，其特征在于，所述 α -塞隆荧光体是粒径为 $45 \mu\text{m}$ 以下的粉末状，以分散于树脂的状态进行安装。

6. 权利要求 5 记载的电灯色光发光二极管灯，其特征在于，所述 α -塞隆荧光体是粒径为 $20 \mu\text{m}$ 以下的粉末状。

7. 权利要求 6 记载的电灯色光发光二极管灯，其特征在于，所述 α -塞隆荧光体的粒径为 $2 \mu\text{m}$ 以下的粒子的比例为 10% 以下。

荧光体及使用该荧光体的发出电灯色光的电灯色光发光二极管灯

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光体及使用该荧光体的发出电灯色光的电灯色光发光二极管灯。

背景技术

[0002] 在照明技术领域，固体照明、特别是使用有半导体发光二极管的白色照明倍受期待，一直在进行广泛的研究开发。

[0003] 白色光发光二极管灯作为代替现有的白炽灯和荧光灯的下一代高效照明装置倍受瞩目，其研究开发日益盛行。现在白色光发光二极管灯已经具有和白炽灯同等以上的发光效率而且还在进一步完善，在不久的将来，作为节能照明设备将广泛普及。

[0004] 另外，除了作为节能照明设备之外，还具有不含有水银等环境负荷高的物质的优点。

[0005] 而且，由于元件自身的尺寸小，因此还具有其应用范围广泛的优点。例如，白色光发光二极管灯作为液晶显示用背光灯，可以组装入计算机用显示器、电视或手提电话等中。

[0006] 上述白色光发光二极管灯使用的白色光发光二极管，具备：发出蓝色光等短波长光的发光二极管元件；和通过吸收该光的一部分或全部进行激发，发出更长波长的黄色等荧光的荧光物质。亦即，白色光是通过混合作为发光源的蓝色光发光二极管发出的蓝色光和荧光体发出的黄色光得到的。

[0007] 例如，存在由化合物半导体蓝色光发光二极管元件、和用吸收蓝色发出作为蓝色补色的黄色荧光的铈活化的钇铝石榴石系荧光体构成的白色光发光二极管（例如，参照日本专利第 2,900,928 号公报、日本专利第 2,927,279 号公报、日本专利第 3,364,229 号公报、美国专利公报第 5,998,925 号、美国专利公报第 6,069,440 号、美国专利公报第 6,614,179 号、美国专利公报第 6,592,780 号、S.Nakamura, “Present Performance of InGaN based blue/green/yellow LEDs,” Proc.SPIE 3002, pp.26-35(1997)、K.Bando, K.Sakano, Y.Noguchi and Y.Shimizu, “Development of High-bright and Pure-white LED Lamps,” J.Light&Vis.Env.Vol.22, No.1(1998), pp.2-5)。

[0008] 另外，使用钇铝石榴石系荧光体的白色光发光二极管，存在有由红色成分不足带来的演色性的改善困难、电灯色等色温低的白色难以实现等问题。

[0009] 为了解决该问题，存在将 2 种包含红色发光的荧光体的荧光体混合以实现白色光发光二极管灯的技术（例如，参照特开 2003-273,409 号公报、特开 2003-321,675 号公报、美国专利公报第 6,680,569 号、R.Mueller-Mach, G.O.Mueller, M.R.Krames and T.Trottier, IEEE J.Selected Topics Quantum Electron., Vol.8, No.2, pp.339-345(2002)、及 M.Yamada, T.Naitou, K.Izuno, H.Tamaki, Y.Murazaki, M.Kameshima and T.Mukai, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.42(2003) pp.L20-L23)。

[0010] 另外，近年来，作为具有比现有的硫化物荧光体和氧化物荧光体寿命长

的高可靠性的荧光体材料，氧氮化物荧光体及氮化物荧光体正在受到关注（例如参照 R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu and Y.Akimune, J.Am.Ceram.Soc., 85[5]1229-1234(2002)）。

[0011] 另外，在这些之中，在作为高温高强度材料开发的氧氮化物的 α -塞隆中由稀土元素活化的 α -塞隆荧光体有望作为白色LED用荧光体（例如，参照特开2002-363,554号公报、特开2003-336,059号公报、特开2003-124,527号公报、特开2004-067,837号公报、美国专利公报第6,632,379号、美国公开公报2003/0168,643号、美国专利公报第6,657,379号、R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu and Y.Akimune, J.Am.Ceram.Soc., 85[5]1229-1234(2002)、J.W.H.van Krevel, J.W.T.vanRutten, H.Mandal, H.T.Hintzen, and R.Metselaar, J.Solid State Chem., 165, 19-24(2002)、G.Z Cao and R.Metselaar, Chem. Mater., 1991, 3, 242-252、Z.J.Shen, M.Nygren, and U.Halenius, J.Mater.Sci.Lett., 16, pp, 263-266(1997)、Joost Willem Hendrik van Krevel, “On new rare-earthdoped M-Si-Al-O-N materials: Luminescence Properties and oxidationresistance,” Technische Universiteit Eindhoven, 2000, ISBN90-386-2711-4、H.Mandal and M.J.Hoffmann, “Preparation of Multiple-Cation α -SiAlON Ceramics Containing Lanthanum,” J. Am.Ceram, Soc., 82[1]229-32(1999)）。

[0012] 荧光灯的光源色分类（色度范围）是在JIS Z 9112-1990通过荧光灯的光源色及演色性的分类（Classification of Fluorescent Lamps by Chromaticity and Colour Rendering Property）中规定的。电灯色依照在此规定的分类。

[0013] 另外，作为色温低的光源的2700K灯の色度范围，规定于ANSI C78.376-2001, “Specifications for the Chromaticity of Fluorescent Lamps,” American National Standards Lighting Group-National Electrical Manufacturers Association 中。

发明内容

[0014] 但是，现有的各种照明设备由于含有水银等环境负荷大的物质，因此废弃困难，而且，有必要进一步改善电力效率。

[0015] 期待半导体照明设备、特别是白色光发光二极管灯解决这些问题，但是，现在成为主流的蓝色光发光二极管元件和用铈活化的钇铝石榴石系荧光体组合成的白色光发光二极管灯，不能发出由红色成分不足导致的电灯色光等色温低的光。因而，不能满足近年来日益增大的对于发出色温低的光的照明设备的需要。

[0016] 作为上述问题的解决方法，例如可以举出：在荧光体中混合红色荧光体，但不存在具有高发光强度的适当的红色荧光体，现有的红色荧光体光的转换效率会降低。

[0017] 另外，为了实现色温低的光，有必要大量混合上述的发光效率差的荧光体，这样一来，不仅混合后的发光效率降低，而且，自将荧光体分散于树脂中制作而成的白色光发光二极管灯发出光的效率也大大降低。

[0018] 另外，长波长侧的荧光体的激发波长带和短波长侧的荧光体的发光波长较大重叠，也成为损失的原因。

[0019] 另外，现有的硫化物荧光体和氧化物荧光体，色度和发光强度的温度稳定性不充分，希望进行更进一步的改善。

[0020] 有希望满足上述要求、无害且可靠性优良、发光强度高的荧光体，是氧氮化物荧光体或氮化物荧光体，其中， α -塞隆荧光体尤其可以期待（例如，参照特开 2002-363,554 号公报）。

[0021] 但是，这些还处于材料开发中或应用研究的初级阶段，为了使用这些实现实用的白色光发光二极管灯，必须进行进一步研究开发。

[0022] 例如，上述的特开 2002-363,554 号公报公开了可以合成 α -塞隆荧光体的组成区域，同时根据 Eu 浓度发光波长大大偏移，但伴随 Eu 浓度的变化，发光强度也发生很大变化，难以既选择适当的发光波长又实现高发光强度。

[0023] 另外，上述特开 2003-124,527 号公报公开的是，用 Eu^{2+} 置换 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}$ 组成中的 1 ~ 10% 的 Ca 而得到的物质中得到高量子效率，另外，峰值发光波长在 580 ~ 590nm 的范围变化，另外，用 Eu^{2+} 置换 $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}$ 组成中的 Ca 的 10 ~ 15% 而得到的物质中得到高量子效率的同时，发光波长向短波长侧偏移等。

[0024] 但是，为了将该特开 2003-124,527 号公报中记载的 α -塞隆荧光体单独应用于照明用白色光发光二极管，必须进一步改善发光强度。另外，该公报在实施方式中，将重点放在了与现有公知的氧化物荧光体混合用于色度调整的事例上，对其照明用白色光发光二极管进行说明。

[0025] 另外，在其它专利文献和非专利文献中，其技术内容正在研究开发之中，根据白色光发光二极管灯的要求方式，能够决定用于其中的 α -塞隆荧光体的组成这样详细的技术信息在此没有提及。

[0026] 因此，必须进一步通过详细的研究进行发光强度的改善和发光强度的微调的技术。

[0027] 另外，为了提高这样的波长变换型白色光发光二极管灯的效率，不只要改善作为光源的蓝色光发光二极管元件，还必须提高荧光体的变换效率。 α -塞隆荧光体是适合这种白色光发光二极管的荧光体，但是，要求进一步提高效率、提高发光强度。

[0028] 将这些问题进行整理可知，在电力效率优良、不含有环境负荷大的物质的固体照明设备领域中，必须在进一步改善现有公知的 α -塞隆荧光体的发光强度的同时，通过确立其发光波长的微调技术，以高效率实现具有温度稳定性优良的色度的色温低的电灯色光发光二极管灯。

[0029] 本发明的目的在于，提供荧光体，其具有高的发光强度及温度稳定性，用于发光二极管灯时可以实现色温低的电灯色光。另外，本发明的目的还在于，提供使用该荧光体、环境负荷低、发光强度高、发出色温低的电灯色光的电灯色光发光器件。

[0030] 为了实现上述目的，本发明的第 1 方式提供 α -塞隆荧光体，其用通式 $\text{M}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ 表示、主相是 α -塞隆结构，上述通式中， $0.75 \leq p \leq 1.0$ 、 $0.02 < q < 0.09$ 。在此，M 为 Ca、Y、Mg、Li、Sc、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Sr 中的至少任一种物质。

[0031] 本发明的第 2 方式提供根据第 1 方式的荧光体，其中前述通式中 q 在 0.03 至 0.08 的范围。只要是在该范围，就能有特别良好的结果。

[0032] 本发明的第 3 方式提供根据第 1 方式或第 2 方式的荧光体，其中 M 包含前述 Ca、Y 中的至少任一种物质。

[0033] 本发明的第 4 方式提供根据第 1 方式~第 4 方式任一项的荧光体, 其中 Si 和 Al 之比及 O 和 N 之比用通式 $M_2M_3Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ 表示, M_2 是 2 价的阳离子, M_3 是 3 价的阳离子, 设 $2 \times j + 3 \times k$ 为 m 、 $(2 \times j + 3 \times k) / 2$ 为 n 进行了组成设计。

[0034] 本发明的第 5 方式提供根据第 1 方式~第 5 方式任一项的荧光体, 其如下制造: 将起始原料粉末进行湿式混练, 使其干燥后, 只选择粒径为一定尺寸以下的凝集体, 不进行加压成形, 直接以体积密度为 20% 以下的粉末状态收纳于烧结炉内, 在氮气环境中进行焙烧。

[0035] 本发明的第 6 方式提供根据第 5 方式的荧光体, 其中只选择粒径为 $45 \mu m$ 以下的凝集体。粒径为 $45 \mu m$ 以下的粉末状的荧光体, 可以分散于树脂中。另外, 该荧光体优选粒径为 $20 \mu m$ 以下的粉末状, 而且, 更优选粒径为 $2 \mu m$ 以下的粒子的比例为 10% 以下。

[0036] 本发明的第 7 方式提供根据第 5 方式或第 6 方式的荧光体, 其是在氮气环境中在 2 气压以上的压力下进行气体加压焙烧而得到的。

[0037] 本发明的第 8 方式提供根据第 5 方式~第 7 方式任一项的荧光体, 其是在 $1650^\circ C \sim 1750^\circ C$ 的温度下焙烧而得到的。

[0038] 本发明的第 9 方式提供根据第 8 方式的荧光体, 其是通过在前述温度保持 20 小时以上焙烧而得到的。

[0039] 本发明的第 10 方式提供根据第 5 方式~第 9 方式任一项的荧光体, 其是将包含氮化硅粉末、碳酸钙粉末、氮化铝粉末及氧化铕粉末的起始原料粉末进行混练而得到的。

[0040] 本发明的第 11 方式提供根据第 5 方式~第 10 方式任一项的荧光体, 其中以正己烷为溶剂进行混练。

[0041] 本发明的第 12 方式提供根据第 5 方式~第 11 方式任一项的荧光体, 其是通过收纳于氮化硼制的带盖容器内、连同前述带盖容器一起在焙烧炉内焙烧而得到的。

[0042] 本发明的第 13 方式提供电灯色光发光二极管灯, 其具备: 发光中心波长在 $400nm \sim 480nm$ 的范围内的半导体蓝色光发光二极管元件; 和吸收从前述半导体蓝色光发光二极管元件发出的一部分光, 发出不同于该光波长的荧光的 α -塞隆荧光体。在该发光二极管灯中, α -塞隆荧光体是第 1 方式~第 12 方式任一项的荧光体, 该发光二极管灯发出通过将半导体蓝色光发光二极管元件发出的光和从前述 α -塞隆荧光体发出的荧光混色而产生的发光色的光。其色度范围, 收纳于由连接 XYZ 表色系色度图上的坐标 $x = 0.4775$ 、 $y = 0.4283$; $x = 0.4594$ 、 $y = 0.3971$; $x = 0.4348$ 、 $y = 0.4185$; $x = 0.4214$ 、 $y = 0.3887$ 表示的 4 点的四边形表示的电灯色的范围内。

[0043] 上述半导体蓝色光发光二极管元件的发光中心波长, 优选在 $430nm \sim 470nm$ 的范围, 另外, 该发光中心波长也可以在 $433nm \sim 462nm$ 的范围。

[0044] 本发明的第 14 方式提供根据第 13 方式的电灯色光发光二极管灯, 其中前述通式中, q 在 0.03 至 0.07 的范围。。

[0045] 本发明的第 15 方式提供根据第 14 方式的电灯色光发光二极管灯, 其进一步具有覆盖上述半导体蓝色光发光二极管元件的树脂, 在此, 前述 α -塞隆荧光体是具有 $45 \mu m$ 以下的粒径的粉末状, 并且分散于树脂中。

[0046] 本发明的第 16 方式提供根据第 15 方式的电灯色光发光二极管灯, 其中 α -塞隆荧光体是具有 $20\ \mu\text{m}$ 以下的粒径的粉末状。

[0047] 本发明的第 17 方式提供根据第 16 方式的电灯色光发光二极管灯, 其中 α -塞隆荧光体中, 粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 以下粒子的比例为 10% 以下。

[0048] 另外, 本发明的其它方式可以提供发光器件, 其至少含有半导体光源元件和波长变换材料, 所述波长变换材料是用通式 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ 表示、主相是 α -塞隆结构的荧光体, 上述通式中 $0.75 \leq p \leq 1.0$ 且 $0.02 < q < 0.09$ 。

[0049] 在该发光器件中, 通过使用 α -塞隆荧光体作为波长变换材料, 可以实现更明亮的发光器件。另外, 上述通式中 $0.03 \leq q \leq 0.07$ 时, 可以得到特别良好的特性。

[0050] 而且, 上述半导体元件是发光中心波长半导体发光二极管元件, 上述发光器件更适于照明用途的白色光发光二极管灯。

[0051] 根据本发明, 可以提供具有高发光效率和适当色度的电灯色光发光二极管灯。另外, 可以提供波长变换效率及发光强度改良的荧光体。而且, 通过使用上述荧光体, 可以提供更明亮的发光器件。

附图说明

[0052] [图 1] 图 1 是表示用于第 1 实验的 α -塞隆荧光体试样的设计组成和原料的混合组成的图表。

[0053] [图 2] 图 2 是表示图 1 所示的各试样的光学测定结果的图表。

[0054] [图 3] 图 3 是表示试样 3 的激发光谱及发光光谱的图。

[0055] [图 4] 图 4 是表示图 1 所示的试样中主要试样的激发光谱中的主波长的图表。

[0056] [图 5] 图 5 是表示主要试样的激发波长 460nm 处的发光光谱的图。

[0057] [图 6] 图 6 是表示主要试样的激发波长 460nm 处的发光光谱的图。

[0058] [图 7] 图 7 是表示用于第 2 实验的 α -塞隆荧光体试样的设计组成和原料的混合组成的图表。

[0059] [图 8] 图 8 是表示图 7 所示的各试样的光学测定结果的图表。

[0060] [图 9] 图 9 是表示荧光体的峰值发光波长处的发光强度与 Eu 浓度的关系的图。

[0061] [图 10] 图 10 是表示荧光体的荧光主波长与 Eu 浓度的关系的图。

[0062] [图 11] 图 11 是表示试样 F4 的激发光谱及发光光谱的图。

[0063] [图 12] 图 12 是表示 CIE1931 的 XYZ 表色系色度、黑体辐射轨迹、JIS Z 9112 规定的昼光色、昼白色、白色、温白色、电灯色的色度范围及与从发光波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件发出的光对应的色度坐标的图。

[0064] [图 13] 图 13 是图 12 的一部分的放大图。

[0065] [图 14] 图 14 是表示第 3 实验中使用的 α -塞隆荧光体试样的设计组成和原料的混合组成的图表。

[0066] [图 15] 图 15 是表示第 3 实验中使用的 α -塞隆荧光体试样的光学测定结果的图表。

[0067] [图 16] 图 16 是表示图 14 所示的试样的荧光主波长与 Ca 浓度的关系的图。

[0068] [图 17] 图 17 是表示图 14 所示的试样的峰值发光波长处的发光强度与 Ca 浓度的

关系的图。

[0069] [图 18] 图 18 是表示试样 Y6 的激发光谱及发光光谱的图。

[0070] [图 19] 图 19 是图 12 的部分放大图。

[0071] [图 20] 图 20 是扩大图 13 及图 19，显示每个荧光体的色度坐标的图。

[0072] [图 21] 图 21 是表示本发明的第 1 实施方式的炮弹型发光二极管灯的剖面图。

[0073] [图 22] 图 22 是表示图 21 的炮弹型发光二极管灯的立体图。

[0074] [图 23] 图 23 是表示试样 Y6 的激发光谱及发光光谱和市售荧光体的激发光谱及发光光谱的图。

[0075] [图 24] 图 24 是在 CIE1931 的 XYZ 表色系色度图上表示荧光体分散的树脂的涂敷量不同的多个发光二极管灯的发光色度的图。

[0076] [图 25] 图 25 是表示图 21 及图 22 的炮弹型发光二极管灯的发光色度在 JIS 的电灯色的范围内且在 ANSI 的 2700K 灯的色度范围内的图。

[0077] [图 26] 图 26 是表示图 21 及图 22 的炮弹型发光二极管灯的发光光谱的图。

[0078] [图 27] 图 27 是表示本发明的第 2 实施方式的发光二极管灯的发光光谱和用于比较的市售发光二极管灯的发光光谱的图。

[0079] [图 28] 图 28 是表示本发明的第 3 实施方式的炮弹型发光二极管灯的剖面图。

[0080] [图 29] 图 29 是表示图 28 的炮弹型发光二极管灯的立体图。

[0081] [图 30] 图 30 是表示本发明的第 4 实施方式的芯片型发光二极管灯的剖面图。

[0082] [图 31] 图 31 是表示图 30 的芯片型发光二极管灯的立体图。

[0083] [图 32] 图 32 是表示本发明的第 5 实施方式的白色发光二极管灯的整体图。

具体实施方式

[0084] 下面，一边参照附图，一边对适于本发明的荧光体及使用该荧光体的电灯色光发光二极管灯的优选实施方式进行详细说明。

[0085] 本发明涉及具有高发光效率和适当色度的电灯色光发光二极管灯，这可以利用本发明的荧光体来实现。因而，在对电灯色光发光二极管灯进行说明前，对本发明的荧光体进行详细说明。

[0086] 发明者为了解决上述课题，参考现有公开的技术信息，对具有最适合和蓝色光发光二极管灯组合使用的称为黄色、黄红色或橙色的发光色度的 2 价镭活化的 α -塞隆荧光体专心致志地进行了进一步的研究开发，结果可以得到很多新发现。下面，对该 α -塞隆荧光体和蓝色光发光二极管元件的详细情况进行说明。

[0087] <1. 关于荧光体的组成 -1->

[0088] 特开 2002-363,554 号公报中公开的是，荧光体的组成用通式 $\text{Me}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 表示。Me 是 Ca、Mg、Y 或除 La 和 Ce 的镧系金属和作为置换其一部分的发光中心的镧系金属的 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Er 及作为其共活化剂的 Dy，金属 Me 是 2 价时 $0.6 < m < 3.0$ 且 $0 \leq n < 1.5$ 、金属 Me 是 3 价时 $0.9 < m < 4.5$ 且 $0 \leq n < 1.5$ 的组成范围。所谓镧系金属是指 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的 15 元素。

[0089] 另外，特开 2003-124,527 号公报中公开的是，荧光体的组成用通式 $\text{M}_{m/2}\text{Si}_{12-(m+n)}$

$\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}$ 表示。M 表示单独的 Ca 或和金属 Sr 或 Mg 的至少一种组合的 Ca, n 为 0 ~ 2.5, m 为 0.5 ~ 3。

[0090] 另外, 特开 2004-067,837 号公报中公开的是, 荧光体的组成用通式 $\text{M}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 表示。M 是 Li、Mg、Ca、Y 或除 La 及 Ce 的稀土元素, $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ 。另外, 所谓稀土元素是指 Sc、Y 和前述镧系金属的 17 元素。

[0091] 另外, R.J.Xie, M.Mitomo, K.Uheda, F.F.Xu and Y.Akimune, J.Am.Ceram.Soc., 85[5]1229-1234(2002) 中公开的是, 使 Eu、Tb、Pr 和 Ca 一起固溶而成的 α -塞隆荧光体。

[0092] 另外, Joost Willem Hendrik van Kreveld, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials: Luminescence Properties and oxidation resistance," Technische Universiteit Eindhoven, 2000, ISBN90-386-2711-4 中公开的是, 使 Tb、Ce、Eu 和 Ca 或 Y 一起固溶而成的 α -塞隆荧光体。

[0093] 另外, Z.J.Shen, M.Nygren, and U.Halenius, J.Mater.Sci.Lett., 16, pp.263-66(1997) 中, 公开有使 Nd、Sm、Tb、Dy、Er、Yb、Y 固溶而成的 α -塞隆, 同时公开有使 Eu 固溶而成的氧氮化物结晶包含 α -塞隆相。

[0094] 另外, H.Mandal and M.J.Hoffmann, "Preparation of Multiple-Cation α -SiAlON Ceramics Containing Lanthanum," J.Am.Ceram.Soc., 82[1]229-232(1999) 中, 公开有通过 Ca 或 Y 一起进行固溶, La 也可以固溶在 α -塞隆上。

[0095] 在可以用以上的组成范围合成的 α -塞隆中, 通过活化 2 价的铕, 可以合成适于色温低的白色光发光二极管的 α -塞隆荧光体。

[0096] 下面, 对固溶元素的比例进行说明。 α -塞隆具有 α 型氮化硅的 Si-N 键的一部分用 Al-N 键或 Al-O 键置换而成的结构, 金属元素通过在晶格间进行间隙式固溶而稳定化。成为发光中心的 Eu, 单独时不固溶在 α -塞隆上, 通过和金属钙共同添加可以固溶, 成为由 α -塞隆结构的单一相构成的氧氮化物荧光体。在可以合成 α -塞隆的组成范围中, 对各种金属的固溶量和作为发光中心的用于活化的稀土元素的固溶量进行研究。

[0097] 在此, 在进行公知技术的比较时, 为了易于理解, 考虑以固溶金属只为 Ca、以活化元素只为 Eu, 对通式 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ 的 p 和 q 的范围进行比较研究。

[0098] 特开 2002-363,554 号公报中公开的组成范围相当于 $0.3 < p+q < 0.75$ 且 $0.01 < q < 0.7$, 特开 2003-336,059 号公报中公开的组成范围相当于 $0.05 < p+q < 0.3$ 且 $0.02 < p < 0.27$ 且 $0.03 < q < 0.3$, 特开 2003-124,527 号公报中公开的固溶量 p 的范围相当于 0.25 ~ 1.5、特别是 1 ~ 1.5, 权利要求中没有提及 q。

[0099] 另外, 在特开 2003-124,527 号公报的实施方式中, 存在将 $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_3\text{Al}_3\text{N}_{16}$ 的 1 ~ 10 摩尔%的 Ca 用 Eu 置换的事例, 这相当于 $p+q = 1.5$ 且 $0.015 \leq q \leq 0.15$ 。

[0100] 另外, 还存在将 $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}$ 中的 10 ~ 15 摩尔%、特别是 10 ~ 15 摩尔%用 Eu 置换的事例, 这相当于 $p+q = 1$ 且 $0.1 \leq q \leq 0.25$ 、特别是 $0.1 \leq q \leq 0.15$ 。

[0101] 另外, 特开 2004-067,837 号公报中公开的组成范围相当于 $0.15 \leq p+q \leq 1.5$ 。特别是 $0.30 \leq p+q \leq 0.75$ 且 $0.015 \leq q \leq 0.3$ 。

[0102] 对于这些现有公知的技术, 发明者在类似的但与目前报告过的有若干不同的制造工序中, 重新研究了金属元素的固溶量 p 及用于活化的铕的固溶量 q 的最佳范围。

[0103] 在第 1 实验中, 以下述的广泛组成范围合成 α -塞隆荧光体, 测定其发光特性。 α -塞隆荧光体是用 2 价的铕 (Eu) 活化的钙 (Ca) 固溶的 α -塞隆荧光体, 用通式 $\text{Ca}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}_q$ 或 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}_{2+}^q$ 表示, 主相具有 α -塞隆结晶结构。

[0104] 在该第 1 实验中, 合成图 1 所示的 23 种组成不同的试样及没有示于本说明书的另外多个不同组成的试样, 进行其光学特性的评价。

[0105] 首先, 对组成设计进行说明。最初, 决定表示 $\text{Ca}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}_q$ 的 Ca 含量的 p 值和表示 Eu 含量的 q 值。试样 1~试样 23 的各试样的 p、q 值如图 1 所示。其次, 设 $2\times p+3\times q$ 为 m、 $(2\times p+3\times q)/2$ 为 n。这时, 根据原料中使用的 Eu_2O_3 以 Eu 为 3 价进行组成设计。其中, 在焙烧后的成品中, 由于 Eu 被还原成 2 价, 因此 m 及 n 的值会随之发生一些变化。

[0106] 起始原料使用以下化学试剂: α 氮化硅 ($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$)、氮化铝 (AlN)、碳酸钙 (CaCO_3)、氧化铕 (Eu_2O_3)。

[0107] 依照前述组成设计算出的各原料的质量比如图 1 所示。根据该质量比, 称量、混合前述原料粉末。混合中使用正己烷, 利用湿式行星式球磨机混合 2 小时。

[0108] 然后, 用旋转蒸发器使其干燥, 在干燥过的粉末状态下用乳钵充分揉开, 收纳于氮化硼制的带盖容器中。

[0109] 通过在 1600°C 的氮气环境中、压力为 0.1MPa 的条件下保持 8 小时进行焙烧。焙烧后, 在研钵上稍微施加力, 将在从装置取出的阶段形成一个固块的物质分解成粉末状。

[0110] 对于这样合成的 23 种粉末荧光体试样, 用荧光分光光度计进行激发光谱及发光光谱的测定。

[0111] 用该荧光分光光度计的测定结果如图 2 所示。由图 2 所示结果可知, 该 α -塞隆荧光体是在广泛的组成区域范围显示大的荧光强度的良好荧光体, 其中, 在 $0.75\leq p\leq 1.0$ 且 $0.04\leq q\leq 0.25$ 的组成区域范围中, 可以显示特别良好的特性。

[0112] 图 3 是表示用荧光分光光度计测定的试样 3 的激发光谱及发光光谱的图。激发光谱测定时的发光监测波长及发光光谱测定时的激发波长分别为图 2 所示的发光峰值波长 (582nm) 和激发峰值波长 (410nm)。

[0113] 该荧光体适于各种发光装置和显示装置, 其中, 最适于照明用白色光发光二极管灯的波长变换材料。

[0114] 白色光发光二极管灯有近紫外光激发型和蓝色激发型等种类, 在此, 以现在为主流的蓝色激发型为例进行说明。

[0115] 蓝色激发型白色光发光二极管灯是将波长为 400~480nm 的半导体蓝色光发光二极管元件和由该元件的发光波长激发而发出作为其补色的黄色光的荧光材料组合使用。特别是波长为 450~470nm 的蓝色光发光二极管元件中特性良好的元件有市售, 优选使用该元件。

[0116] 下述图 4 中, 显示了将图 2 中发光强度大的主要试样在 450nm、460nm、470nm 激发时的发光主波长 (主波长)。另外, 图 5 及图 6 表示激发波长为 460nm 时主要试样的发光光谱。由这些测定结果可知, 该荧光体适于蓝色激发型白色光发光二极管灯。

[0117] 如图 3 的激发光谱所表明, 由于该荧光体即使用近紫外光也能以高效率进行激发, 因此, 通过和其它荧光体混合, 也可以适合作为近紫外光激发型白色光发光二极管灯的黄色光成分使用。

[0118] 另外, 在第 2 实验中, 在荧光体制造工序进行一些改善后, 以能够进一步改善发光强度和控制发光波长为目的, 进行了进一步详细的研究。荧光体制造工序的改善项目后述。

[0119] 上述 α -塞隆荧光体的起始原料是如前所述的 α 氮化硅 (α Si_3N_4)、氮化铝 (AlN)、碳酸钙 (CaCO_3)、氧化铕 (Eu_2O_3)。就组成设计而言, 最初, 决定表示通式 $\text{Ca}_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}^{2+}_q$ 中的 Ca 含量的 p 值和表示 Eu 含量的 q 值。其次, 设 $2 \times p + 3 \times q$ 为 m、 $(2 \times p + 3 \times q) / 2$ 为 n。这时, 根据原料中使用 Eu_2O_3 以 Eu 为 3 价进行组成设计。其中, 在焙烧后的成品中, 由于 Eu 被还原成 2 价, 因此 m 及 n 的值会随之发生一些变化。图 7 表示组成设计、依照其算出的各原料的质量比、上述 m 及 n 的值。

[0120] 根据图 7 所示的质量比, 称量、混合各原料粉末。混合中使用正己烷, 利用湿式行星式球磨机混合 2 小时。然后, 用旋转蒸发器使其干燥, 在干燥的粉末状态下用乳钵充分揉开。然后, 用以 JIS Z 8801 为标准的公称网孔 $63 \mu\text{m}$ 或 $125 \mu\text{m}$ 的不锈钢制试验用网眼筛以适当的粒径进行造粒, 收纳于氮化硼制的带盖容器中。这时, 对于各试样使用 4 个容器。以后称为试样 A1 ~ 试样 A4。“1”表示造粒到 $63 \mu\text{m}$ 以下的试样, “2”至“4”表示造粒到 $125 \mu\text{m}$ 以下的试样。该原料粉末的凝集体造粒时的粒径, 即使经过焙烧也几乎没有变化。

[0121] 通过在氮气环境中、0.1MPa、1700°C 保持 8 小时进行焙烧。焙烧后, 在从装置取出的阶段, 在研钵上对固结在一起的物质稍微用力, 使其溃散成粉末状。由于因试样不同导致其溃散程度有些许不同, 因此, 根据试样也用乳钵及研棒施加强力将其研碎。

[0122] 这时, 可能会因力等的加减导致荧光体粉末的表面附近的有些劣化、结晶性变坏、发光强度下降。可以认为: 通过手工作业进行这样的试样的粉末化, 是造成每个试样的发光强度存在偏差的原因之一。

[0123] 如上所述进行操作, 合成 10 种 40 个试样的粉末状的 α -塞隆荧光体试样。亦即, 作为 Eu 组成比 (q) 达到 0.02 ~ 0.11 的 10 种 (试样 A ~ 试样 J), 每个组成合成了 4 个试样。对合计 40 个试样, 用荧光分光光度计进行激发光谱的测定。在进行激发光谱的测定时, 使用了用若丹明 B 法及制造者提供的标准光源进行光谱补偿的日立制作所制分光荧光光度计 F-4500。

[0124] 另外, 利用荧光分光光度计对这些 40 个试样也进行分光光谱的测定。估计由蓝色光发光二极管元件引起的激发, 将激发波长设定为 450nm。另外, 在该测定中, 使用用现有公知的 3 价铈活化的钇铝石榴石系荧光体中的 P46-Y3 荧光体作为比较参照用标准荧光体试样。通过将该标准荧光体的激发波长 460nm 时的波长 568nm 的发光强度设为 1 进行标准化, 得到各试样的发光峰值波长处的发光强度。

[0125] 在荧光分光强度测定中, 发光强度即得到的发光光谱图表的纵轴是任意单位, 通常进行不同波长的强度比较是困难的, 但在图 8 的数据中, 由于当使用进行过光谱补偿的分光荧光光度计进行测定时, 各试样的发光光谱宽、且发光峰值波长没有多少不同, 因此即使进行这样的比较, 可以说其强弱关系的判断也无误。

[0126] 图 8 是表示测定结果的图表。另外，图 9 是以 Eu 为横轴、以标准化峰值强度比（发光强度）为纵轴，将图 8 所示的测定值作图得到的图表。图 9 是将发光强度的平均值、最小值、最大值作图。该发光强度的偏差，由于焙烧后粉碎成粉末的工序不是十分稳定，因此，可以认为在该工序发生的粉末表面的状态的劣化会对发光强度带来影响。

[0127] 由图 9 可知，该 α -塞隆荧光体是在进行研究的广泛组成范围 ($0.02 < q < 0.11$) 中显示大的荧光强度的良好荧光体。具体来讲， α -塞隆荧光体在 $0.02 < q < 0.09$ 时具有高效率和提高的发光强度。尤其是在 $0.03 \leq q \leq 0.08$ 的组成区域范围中，可以得到更良好的特性。可以认为：由于在 $q \leq 0.02$ 的范围 Eu 离子含量少，而且，由于在 $q \geq 0.09$ 的范围会引起浓度淬灭，因此，发光强度稍微下降。

[0128] 但是，对于在该范围哪种组成最佳，发光强度没有大的差别，可以根据其色度进行选择。图 10 表示根据以下图 8 所示结果导出的发光主波长（主波长）与 Eu 量的关系图。由图 10 可知，表示 Eu 量的 q 值在 $0.02 \sim 0.11$ 范围内时，发光主波长在 $578 \sim 583\text{nm}$ 的范围内几乎呈直线变化，可以通过塞隆荧光体的组成精确控制发光主波长。

[0129] 图 11 表示用荧光分光光度计测定的试样 F4 的激发光谱及发光光谱图。激发光谱测定时的发光监测波长为 585nm ，发光光谱测定时的激发波长为 450nm 。

[0130] 由图 8 的结果可知， α -塞隆荧光体的色度可以通过其组成精确控制，基于此，对适合于色温低的电灯色的白色光发光二极管灯的 α -塞隆荧光体的组成范围进行详细研究。

[0131] 图 12 表示 CIE1931 的 XYZ 表色系色度图的光谱轨迹 / 黑体辐射轨迹图。

[0132] 黑体辐射轨迹上画的 5 个矩形，以利用荧光灯的光源色及演色性区分 (JIS Z 9112) 标准化的荧光灯的光源色及演色性区分，从色温高的一方开始，分别表示昼光色、昼白色、白色、温白色、电灯色的色度范围。

[0133] 左下的白圈是对应于激发波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件的发光的色度坐标。本发明关注于电灯色。电灯色的灯的色度范围，在由将 $x = 0.4775$, $y = 0.4283$ 、 $x = 0.4594$, $y = 0.3971$ 、 $x = 0.4348$, $y = 0.4185$ 、 $x = 0.4214$, $y = 0.3887$ 的 4 点连接成的四边形表示的范围内。

[0134] 2 根点线中的第 1 直线 A，是通过激发波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件的色度坐标和电灯色色度范围的顶点中的 1 个即 $x = 0.4594$, $y = 0.3971$ 的直线。

[0135] 另外一方的第 2 直线 B，是通过激发波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件的色度坐标和电灯色色度范围的顶点中的另 1 个即 $x = 0.4348$, $y = 0.4185$ 的直线。

[0136] 可以认为：通常，由蓝色光发光二极管元件和作为其补色的黄色荧光体构成的白色光发光二极管灯的色度，和连接蓝色的色度点和黄色的色度点的直线上的色度点一致，其位置可以通过使荧光体分散于树脂中时的荧光体浓度或分散了荧光体的树脂的涂敷量来控制。

[0137] 亦即，由于当组合具有由第 1 直线 A 和第 2 直线 B 夹成的范围内的色度坐标的荧光体、和激发波长为 450 的蓝色光发光二极管元件时，该发光二极管灯的色度因为形成由图 12 的第 1 直线 A 和第 2 直线 B 和光谱轨迹围成的扇形范围内的色度，因此通过后面适当控制荧光体浓度或树脂的涂敷量，可以实现色度在电灯色色度范围内的白色光发光二极管灯。

[0138] 图 13 是在放大图 12 的同时记载图 8 记载的各荧光体的色度点的图。

[0139] 在第 1 直线 A 和第 2 直线 B 之间用白圈表示的荧光体，其组成范围为：表示 Eu 量的 q 值为 $0.02 \leq q \leq 0.08$ 。

[0140] 另一方面，用黑圈表示的 $0.09 \leq q \leq 0.11$ 的荧光体，在由第 1 直线 A 和第 2 直线 B 构成的范围之外，即使将其和 450nm 的蓝色光发光二极管元件一起使用制作发光二极管灯，其色度也在电灯色的色度范围之外。由于如前所述 $q = 0.02$ 时发光强度下降，从发光强度的侧面考虑，希望 $0.03 \leq q \leq 0.08$ ，因此，从高发光强度和适当色度两方面考虑，优选 $0.03 \leq q \leq 0.08$ 。

[0141] 第 3 实验是确认 α -塞隆荧光体的光学特性与 Ca 浓度的关系。其设计组成和以此算出的各原料的质量比如图 14 所示。合成程序、测定程序与第 2 实验大致相同。测定结果如图 15、图 16、图 17 所示。

[0142] 由第 3 实验的结果可知， α -塞隆荧光体的主波长及发光强度对于 Ca 的浓度变化不那么敏感。由此可知，Ca 的浓度范围在在第 1 实验规定的范围内即可，重要的是精确地控制 Eu 的浓度。

[0143] 即使使用 Y、Mg、Li、Sc、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sr 中的至少任一种物质替代 Ca，也可以达到同样效果。作为活化元素的 Eu 元素的浓度适当在决定光学特性方面是最重要的，另外，同时用于可以将 Eu 元素固溶于母相中的共添加元素的添加量适当也是重要的。

[0144] <2. 关于发光中心波长 >

[0145] 用于本发明的蓝色光发光二极管元件的发光中心波长，正如由图 11 及图 18 (详细情况后述) 的激发光谱表明，和激发光谱的峰值波长一致的 450nm 最合适。更详细地来讲，例如图 18 所示的试样 Y6 的激发光谱中，激发峰值波长为 449.0nm。峰值的 95% 的发光强度得到的激发波长带为 433.6 ~ 461.8nm，90% 的发光强度得到的激发波长带为 415.6 ~ 469.2nm。

[0146] 就试样 Y6 而言，使用前述的 400 ~ 480nm 的激发带时，即使用 400nm 激发或 480nm 激发，同样可以得到相对于峰值为 83% 的充分高的发光强度。

[0147] <3. 关于荧光体的组成 -2->

[0148] 继续前述的说明，进一步研究用于实现电灯色的色度范围的优选 α -塞隆荧光体的组成。图 19 和图 13 大致相同，不同的是：由替代第 1 直线及第 2 直线的第 3 直线 C 和第 4 直线 D 来限定其色度范围。

[0149] 第 3 直线 C，是通过 450nm 的蓝色光发光二极管元件的色度坐标和电灯色色度范围的顶点中的 1 个 $x = 0.4214$ ， $y = 0.3887$ 的直线。

[0150] 另外一方的第 4 直线 D，是通过 450nm 的蓝色光发光二极管元件的色度坐标和电灯色色度范围的顶点中的另 1 个 $x = 0.4775$ ， $y = 0.4283$ 的直线。

[0151] 对于图 13 所示的范围，当调节荧光体浓度或荧光体分散树脂的涂敷量使发光二极管灯的色度和黑体辐射轨迹上一致时，有时会脱离电灯色的色度范围，但是如果在图 19 所示的更狭窄的范围时，使其和黑体辐射轨迹上一致时，则一定可以实现电灯色的色度范围。

[0152] 图 19 中用白圈表示的荧光体，其组成范围为：表示 Eu 量的 q 值为 $0.03 \leq q \leq 0.07$ 。

[0153] 另一方面,用黑点表示的 $q \leq 0.02$ 或 $0.08 \leq q$ 的荧光体,在由第 3 直线 C 和第 4 直线 D 构成的范围之外。

[0154] 考虑安装工序的制造耐受度时,白圈的荧光体优选,用黑圈表示的荧光体不优选。

[0155] 图 20 是进一步扩大图 13 及图 19,表示荧光体的每个组成的色度坐标的详细情况的图。

[0156] <4. 关于荧光体的组成 -3->

[0157] 利用 2 价的铈活化的 α -塞隆荧光体,优选其主要的固溶金属元素为 Ca 或 Y。

[0158] 正如迄今为止所知道的, Eu^{2+} 的离子半径大,难于进行间隙式固溶,即使使其单独固溶,也制不成 α -塞隆单晶的结晶。

[0159] 为了掺杂 Eu^{2+} 得到纯度高的 α -塞隆结晶,优选以具有使 α -塞隆结构稳定化作用的 Ca 或 Y、或以其两者作为主要的固溶金属元素而形成 α -塞隆,在其中掺杂微量 Eu^{2+} 。

[0160] <5. 关于荧光体的组成 -4->

[0161] 在用于得到 α -塞隆结晶的组成区域中,如本发明所述,使用 CaCO_3 和 Eu_2O_3 等氧化物等作为固溶金属元素的起始原料,在 Si 和 Al 之比及 O 和 N 之比中,用通式 $\text{M}_2\text{M}_3\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 表示其组成时, M2 是 2 价的阳离子, M3 是 3 价的阳离子,优选:以 $2 \times j + 3 \times k$ 为 m、 $(2 \times j + 3 \times k) / 2$ 为 n 进行组成设计。

[0162] 为了得到不同组成而使 m 及 n 为不同于该式的值时,必须使用 Ca 的氮化物、Eu 的氮化物等作为起始原料。

[0163] 以上述氮化物为起始原料合成 α -塞隆荧光体,可以得到特性良好的荧光体,但是,由于氧化物等起始原料粉末是可以易于购入的廉价的粉末,因此,具有可以降低制造成本的优点。

[0164] <6. 关于荧光体的制造方法 -1->

[0165] 将 α -塞隆荧光体安装于白色光发光二极管灯上时,使其分散于透明树脂中、并将该树脂适量涂敷、固化。在此,当粉末的粒径大时,在树脂没有固化的阶段产生荧光体的沉淀,无法进行均匀安装。

[0166] 在本发明中,对于焙烧后溃散成粉末的 α -塞隆荧光体粉,通过使用以 JIS Z 8801 为标准的公称网孔 $45 \mu\text{m}$ 的不锈钢制试验用网眼筛,仅将 $45 \mu\text{m}$ 以下的进行分级使用。

[0167] 其结果,可以充分均匀地安装荧光体,得到特性良好的电灯色光发光二极管灯。

[0168] 将 $45 \mu\text{m}$ 以下的进行分级时的中心粒径为约 $20 \sim$ 约 $25 \mu\text{m}$ 。当进行粒径分布的测定时,使用激光散射式粒度分布仪。

[0169] <7. 关于荧光体的制造方法 -2->

[0170] 另外,进一步使用以 JIS Z 8801 为标准的公称网孔 $20 \mu\text{m}$ 的不锈钢制试验用网眼筛和乙醇溶液,仅将 $20 \mu\text{m}$ 以下的进行湿式分级、干燥并使用时,更加不易在树脂中发生沉淀,可以更均匀地安装荧光体,进一步改善电灯色光发光二极管灯的色度的配光特性。

[0171] 将 $20\ \mu\text{m}$ 以下的进行分级时的中心粒径为 $10\ \mu\text{m}$ 左右。当进行粒径分布的测定时，使用激光散射式粒度分布仪。

[0172] <8. 关于荧光体的粒径 >

[0173] 通常，粉末荧光体的发光效率在粒子大时高，另一方面，粒子小时涂敷性优良。

[0174] 另外，可以认为，在荧光体的表面，存在比内部发光效率低的层，粒子小时，由于激发光通过低效率层的次数增多，因此，发光效率下降。

[0175] 关于用于白色光发光二极管的荧光体的粒径，迄今为止进行了如下所示的研究。

[0176] 首先，在专利第 3,364,229 号公报中，发光物质颜料具有 $\leq 20\ \mu\text{m}$ 的粒径及 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 的 d_{50} 值，而且 d_{50} 值优选 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。

[0177] 另外，在特开 2003-124,527 号公报中，从 $0.5\sim 5\ \mu\text{m}$ 中选择平均粒径。

[0178] 另外，在特开 2004-067,837 号公报中，为了得到良好的涂敷性，粉末的重量平均粒径优选 $0.5\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ ，更优选 $2\ \mu\text{m}$ 至 $10\ \mu\text{m}$ 。

[0179] 在荧光体的粒径小的情况下，在专利第 3,364,229 号公报中，记载有“特别是 $d_{50}\leq 5\ \mu\text{m}$ 的发光物质颜料粉末存在显著的凝集作用的倾向”的缺陷，没有特别提及凝集作用以外的缺陷。另外，没有看到其它提及粒径下限的公知文献。

[0180] 但是，本发明者进行了将荧光体粉末用行星式球磨机进一步粉碎成微细的粉末后制作白色光发光二极管的实验，结果发现，当荧光体粉末为粒径从亚微米到 $1\ \mu\text{m}$ 左右的微小物质时，白色光发光二极管的发光强度显著下降。制作炮弹型白色光发光二极管，测定发光二极管前方的辉度时，其大约下降至 $1/5$ 。

[0181] 荧光体的粒径为亚微米时发光强度下降的原因之一，可以认为是由于球磨机粉碎造成了荧光体粉末表面状态劣化，从而导致激发效率下降。另一方面也可以认为，由于荧光体的粒径大致和可见光波长为同一程度，因此，使其有可能发生米式散射。

[0182] 在此，表示光的粒子散射特征的参数 x ，用 $x = \pi D/\lambda$ (D : 粒径， λ : 光的波长) 表示， x 为一位数字时，表示米式散射的散射特性。考虑 $400\sim 700\text{nm}$ 为可见光波长域时，粒子散射参数 x 为 $1\sim 9$ 的粒径 D 的范围为 $0.13\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 。

[0183] 记述米式散射的式子，是将作为电磁波的光和粒子的相互作用用电磁学来解释的式子，可以适用于一般的粉体分散体系。米式散射时，激发光不侵入荧光体粒子的内部，在粒子表面反射。这时的结果是，荧光体没有充分发挥作为波长变换材料的作用，而且没有波长变换的激发光不透过而向各个方向散射。

[0184] 关于由荧光体引起的散射，专利第 3,364,229 号公报提到，“无机发光物质 YAG:Ce，特别是具有约 1.84 的折射率的非可溶性色素颜料具有特别的优点。这样一来，除了波长变换之外，发生分散及散射效果，由此可以较好地进行蓝色的二极管光束和黄色的变换光束的混合”，只报道有散射效果的优点。

[0185] 但是，当发生复杂的散射时，可以认为，从蓝色光发光二极管元件发出的应该透过荧光体分散树脂的蓝色光、从荧光体发出的黄色光，经过非常复杂的路径到达发光二极管外部，其间由各种部件的吸收等（也考虑荧光体自身的非发光吸收）导致发光强度下降，最终导致光的产生效率下降。

[0186] 发明者将分级成 $45\ \mu\text{m}$ 以下的 α -塞隆荧光体进一步分散于试剂特级乙醇中，利用沉降速度的不同分选粒径较大的和较小的。当以只分级到 $45\ \mu\text{m}$ 以下的为试样尺寸“中”、以沉降分级后粒径大的为试样尺寸“大”、粒径小的为试样尺寸“小”时，结果发现，用分光荧光光度计测定的发光强度是，试样尺寸大的最大，接下来是试样尺寸中的、试样尺寸小的最小。

[0187] 在此关注的值，所谓试样尺寸大是指从试样尺寸中除去试样尺寸小后残留的。换言之，只是通过选择性地除去微小的粒径的粒子，就可以提高粉末荧光体的发光效率。

[0188] 由于除了选择除去微小粒子以外什么也没做，因此，可知有助于试样尺寸大的发光的各粒子只不过是和试样尺寸中的相同，且选择除去形成试样尺寸小的微小粒子的存在使发光效率（或发光后的光向外部的各的产生效率）下降。

[0189] 而且，发明者用这些试样尺寸大、试样尺寸中、试样尺寸小分别制作炮弹型发光白色二极管，从发光二极管前方进行辉度的测定、比较。

[0190] 使用有试样尺寸大的白色光发光二极管和使用有试样尺寸中的白色光发光二极管相比，不仅作为荧光体的发光的黄色的强度提高，同时蓝色的透过光的强度也提高了。

[0191] 这意味着通过从粉末荧光体中选择除去粒径为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 左右以下的小的粒子的物质，在发光二极管中可见光的产生效率得到显著地提高。

[0192] 另一方面，使用有试样尺寸小的白色光发光二极管和使用有试样尺寸中的白色光发光二极管相比，不仅作为荧光体的发光的黄色的强度下降，同时蓝色的透过光的强度也下降了。

[0193] 为了提高白色光发光二极管灯的发光效率，利用安装设计的改善来提高光的产生效率的研究是不可少的，根据在此已进行说明的结果，在 α -塞隆荧光体粉末中，优选将可以引起米氏散射的粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 以下的粒子的比例除去降低至 10% 以下。

[0194] <9. 关于荧光体的制造方法 -3->

[0195] 为了得到高发光效率的荧光体粉末，重要的是烧结后没有必要进行机械粉碎工序。因此，优选将原料粉末不用临时成形为粒状，而是直接以粉末状态装入气体加压烧结炉中，不通过热压而进行气体加压焙烧，粉末状直接烧结，得到粉末状的烧结体。

[0196] 这可以通过以下操作来实现：使起始原料粉末进行湿式混练、干燥后，用试验用网眼筛等进行造粒，只分选粒径为一定尺寸以下的凝集体，不进行加压成形，以体积密度为 20% 以下的粉末状态直接收集于容器中，收纳于烧结炉内，在氮气环境中进行气体加压烧结。

[0197] 从装置中取出的粉末烧结体，固结在一起，但可以通过在研钵上稍微用力使其溃散成粉末。

[0198] 通过采用这样的方法，可以不利用机械粉碎手段施加导致表面劣化类的大的外力而得到 α -塞隆粉末荧光体。

[0199] 由此得到的荧光体，与成形为粒状、烧结后用机械手段进行粉碎得到的物质相比，发光强度优良。

[0200] <10. 关于荧光体的制造方法 -4->

[0201] 使烧结后的固化物溃散成粉末的 α -塞隆荧光体粉末的粒径，从事前用试验用网眼筛等进行造粒时的凝集体的粒径以多少变大的程度变化，形成几乎继承以前粒径的物质。

[0202] 由于为了使该 α -塞隆荧光体粉末最终分散于树脂中安装于白色光发光二极管中，优选将其粒径控制在 $45\ \mu\text{m}$ 以下、进一步为 $20\ \mu\text{m}$ 以下，因此，优选：在将起始原料粉末进行湿式混练、干燥后，用试验用网眼筛等进行造粒时，只分选粒径为 $45\ \mu\text{m}$ 以下的凝集体。

[0203] 另外，如果可能更优选造粒为 $20\ \mu\text{m}$ 以下，在使用试验用网眼筛进行干式造粒的装置中，公称网孔 $20\ \mu\text{m}$ 的情况下，因原料粉末的凝集几乎不通过筛子。可以认为，这并不是因为原料粉末的一次粒径大，而是由湿气或静电造成的。

[0204] <11. 关于荧光体的制造方法 -5->

[0205] 在进行烧结时，优选在氮气环境中进行气体加压烧结。为了防止烧结中的氧化和分解，不仅设定氮气环境而且进行加压是重要的。这时，认为可以施加比大气压高的压力，为了更确实地进行烧结，优选设定其为 2 大气压以上。

[0206] <12. 关于荧光体的制造方法 -6->

[0207] 进行上述烧结的温度，优选为 1700°C 左右。为了求得最合适的烧结温度条件，在 1500°C 、 1600°C 、 1700°C 、 1800°C 进行了 α -塞隆荧光体的焙烧，在 1500°C 焙烧而得到的物质发光强度弱，而且进行粉末 X 光衍射测定时，可以看到起始原料粉末的多个峰值，焙烧不充分，在 1600°C 以上焙烧的物质，由粉末 X 光衍射测定结果可知，是 α -塞隆结晶相单相。

[0208] 另外，分别测定其发光强度， 1700°C 的发光强度最强。与 1600°C 的相比， 1700°C 的发光强度高， 1800°C 的相反却比 1700°C 的发光强度下降。因此，优选 1700°C 左右为焙烧温度。

[0209] <13. 关于荧光体的制造方法 -7->

[0210] 在焙烧温度下的保持时间，优选为 20 小时以上。试验进行 2 小时、8 小时、24 小时、50 小时的焙烧，结果表明，8 小时的比 2 小时的、24 小时的比 8 小时的发光强度高。24 小时的和 50 小时的几乎没有什么差别。因而，可以认为保持时间在 24 小时是充分的，另外，进一步研究结果表明，在 20 小时以上是充分的。

[0211] <14. 关于荧光体的制造方法 -8->

[0212] 除 α 氮化硅 ($\alpha\ \text{Si}_3\text{N}_4$)、氮化铝 (AlN) 以外，优选使用碳酸钙 (CaCO_3)、氧化铕 (Eu_2O_3) 作为原料粉末。

[0213] 也可以使用氮化物原料，但碳酸钙 (CaCO_3)、氧化铕 (Eu_2O_3) 的粉末原料比较廉价且可以容易地购入，可以降低制造成本。

[0214] 另外，关于 Ca、Eu 以外的固溶金属元素，同样，氧化物原料多数也可以容易地得到。

[0215] <15. 关于荧光体的制造方法 -9->

[0216] 在将作为起始原料的 α 氮化硅 ($\alpha\ \text{Si}_3\text{N}_4$)、氮化铝 (AlN)、碳酸钙 (CaCO_3)、氧化铕 (Eu_2O_3) 用行星式球磨机进行湿式混练的工序中，和起始原料粉末及氮化硅制球一起投入氮化硅制容器中的溶剂，优选正己烷。

[0217] 当使用乙醇等具有羟基的溶剂进行混练时，氮化铝会发生分解，不能可靠地合成 α -塞隆荧光体。

[0218] <16. 关于荧光体的制造方法 -10->

[0219] 为了利用气体加压烧结装置在氮气环境中进行烧结，必须将烧结炉内的空气置换成氮气，这时使用真空泵。

[0220] 由于粉末被真空排气系统吸引，在此有时会发生筛孔堵塞，因此，通常粉末不投入真空装置。

[0221] 在本发明中，通过将原料粉末装入带盖的白色氮化硼制容器中、将该氮化硼容器装入烧结炉，以此避免上述筛孔堵塞问题。

[0222] 容器的材料，只要是在烧结温度区域和原料粉末不反应的物质即可，除氮化硼以外，也可以使用各种陶瓷材料。

[0223] 其中，由于当材料是具有深颜色的物质时，该容器的碎片等混入荧光体粉末时会对荧光体的特性等带来不良影响，因此，希望材料是白色的。

[0224] <17. 关于色度的稳定性的实验 >

[0225] 在特开 2003-124,527 号公报中提到： α -塞隆荧光体的量子效率即使在加热到 80℃ 时也不下降。这次发明者对使用有 α -塞隆荧光体的发光二极管灯的色度的温度稳定性进行验证，确认了使用 α -塞隆荧光体的发光二极管灯相对于使用现有的氧化物荧光体的发光二极管灯的进步性。

[0226] 该实验中使用的 α -塞隆荧光体，是和图 1 的试样 8 同一组成的物质，将其在 1700℃、氮气环境 0.5MPa、保持时间 24 小时的条件下进行气体加压烧结而得到的。

[0227] 使用该 α -塞隆荧光体，制作和图 21 及图 22 所示的炮弹型发光二极管灯 1a 同样的炮弹型发光二极管灯。这时，使分散了荧光体的树脂的涂敷量多于适当的量。制成的发光二极管灯的色度，在室温下为 $x = 0.503$ ， $y = 0.463$ ，利用热风加热至 200℃ 时，变成 $x = 0.509$ ， $y = 0.464$ 。该变化量在 CIE1931 色度图上的距离不过是 0.006。

[0228] 另外，为了比较，同样进行操作，用现有公知的市售荧光体 P46-Y3 制作发光二极管灯。就其而言，使分散了荧光体的树脂的涂敷量也多于适当的量。制成的发光二极管灯的色度，在室温下为 $x = 0.393$ ， $y = 0.461$ ，利用热风加热至 200℃ 时，变成 $x = 0.383$ ， $y = 0.443$ 。该变化量在 CIE1931 色度图上的距离达到 0.021。

[0229] 根据以上结果可知，使用 α -塞隆荧光体的发光二极管灯的色度变化的温度依赖性比使用现有的氧化物荧光体的发光二极管灯小 1/3，可以确认使用 α -塞隆荧光体的发光二极管灯的温度稳定性优良。

[0230] 另外， α -塞隆的热性质及机械性质优良，可以抑制引起激发能失去的热弛豫现象。因而，本发明的荧光体随着温度上升发光强度的减少率变小，因此，可以使用的温度域比迄今为止的荧光体广。

[0231] 而且，由于 α -塞隆的化学稳定性优良，因此，本发明的荧光体的耐光性优良。

[0232] 如上所述，本发明的荧光体适合用于各种发光装置、显示装置的发光材料，其中，优选作为照明用发光二极管灯、尤其是色温低的电灯色光发光二极管灯的波长变换材料。

[0233] 下面,对本发明的优选实施方式进行说明。这些实施方式终究是用于说明本发明的,并不限制本发明的范围。因而,本领域的普通技术人员可以采用包含这些的各要素或全要素的各种实施方式,这些实施方式也包含在本发明的范围内。

[0234] 另外,在为了说明以下的实施方式的全图中,同一要素赋予同一符号,将省略相关的反复说明。

[0235] (第1实施方式)

[0236] 图21是本发明的第1实施方式(实施方式1)的炮弹型发光二极管灯1a的剖面图,图22是该炮弹型发光二极管灯1a的立体图。

[0237] 首先,对图中的荧光体11进行说明。

[0238] 荧光体11的设计组成和试样F同样,为 $\text{Ca}_{0.875}\text{Si}_{9.06}\text{Al}_{2.94}\text{O}_{0.98}\text{N}_{15.02}:\text{Eu}^{2+}_{0.07}$ 。

[0239] 称量作为起始原料的 α 氮化硅($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$)65.78重量%、氮化铝(AlN)18.71重量%、碳酸钙(CaCO_3)13.59重量%、氧化铕(Eu_2O_3)1.91重量%,和作为溶剂的正己烷和氮化硅球一起装入氮化硅容器中,用行星式球磨机以每分钟150转湿式混练2小时。

[0240] 然后,用旋转蒸发器使其干燥,在干燥的粉末状态下用乳钵充分揉开,用以JIS Z 8801为标准的公称网孔125 μm 的不锈钢制试验用网眼筛造粒到125 μm 以下,收纳于氮化硼制的带盖容器中。

[0241] 将其用气体加压烧结装置在1700 $^\circ\text{C}$ 、氮气环境0.5MPa保持50小时的条件下进行烧结。

[0242] 烧结后,在从装置取出的阶段,将固结在一起的物质通过在研钵上稍微用力而使其溃散成粉末状。用以JIS Z 8801为标准的公称网孔45 μm 的不锈钢制试验用网眼筛只分选45 μm 以下的作为 α -塞隆荧光体试样Y6。

[0243] 图18表示该试样Y6的激发光谱及发光光谱图。

[0244] 分别设定激发光谱测定时的发光监测波长为585nm、发光光谱测定时的激发波长为450nm。另外,激发峰值波长为449.0nm。

[0245] 发光峰值波长为586.0nm,发光主波长为581.2nm,色度坐标为 $x = 0.517$, $y = 0.476$ 。

[0246] 这些尽管是极微小的情况,但与前述试样F1~F4比较,向长波长侧偏移,可以认为是将烧结时间从8小时延长至50小时造成的影响。斯托克斯偏移为 5210cm^{-1} ,比现有 α -塞隆荧光体报告的值小。

[0247] 图23表示将试样Y6的激发光谱及发光光谱和市售钇铝榴石系荧光体进行比较的结果。用于比较的市售荧光体,具有用通式 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 表示的组成。图23中,线 I_a 及 I_s 分别表示试样Y6的激发光谱及发光光谱。试样Y6的发光光谱及激发光谱和图18同样。

[0248] 另一方面,图23中的线 L_e 及 L_s 分别表示用于比较的荧光体的激发光谱及发光光谱。测定激发光谱 L_e 时的发光监测波长为568nm,发光光谱 L_s 是通过使用具有波长460nm的激发光进行测定的。

[0249] 如图23所示,试样Y6和市售钇铝暗红色系荧光体相比,具有非常高的荧光强度,而且激发带从紫外光区域到蓝色光区域非常宽,是优良的荧光体。

[0250] 下面,对炮弹型发光二极管灯1a的构成进行说明。

[0251] 如图 21 及图 22 所示, 炮弹型发光二极管灯 1a 的上部是形成透镜状球面的大致圆筒形状, 换言之, 具有与炮弹相似的形状, 其由引线 2 以及 3、发出蓝色光的蓝色光发光二极管元件 5、接合线 10、上述荧光体 11、树脂 12 及 13 构成。引线 2 以及 3 的下部露出。

[0252] 蓝色光发光二极管元件 5, 由下部电极 6、SiC 衬底 7、InCaN 发光层 8、上部电极 9 构成, 发光中心波长为 454nm。

[0253] 在引线 2 的上端部, 设置凹部 4, 在该凹部 4 安装蓝色光发光二极管元件 5, 下部电极 6 与凹部 4 的底面通过导电胶进行电连接, 上部电极 9 和引线 3 通过接合线 10 电连接。

[0254] 另外, 包含凹部 4 的蓝色光发光二极管元件 5 的附近, 利用树脂 12 密封, 该树脂 12 中分散 25wt% (重量百分比) 量的荧光体 11。

[0255] 另外, 上述引线 2 及 3、蓝色光发光二极管元件 5、接合线 10、树脂 12 利用树脂 13 密封。

[0256] 树脂 12 及 13 都是透明的, 是相同的环氧树脂。

[0257] 下面, 展示上述炮弹型发光二极管灯 1a 的制作程序。

[0258] 在第 1 工序, 用导电胶将蓝色光发光二极管元件 5 管芯焊接在凹部 4。

[0259] 在第 2 工序, 用接合线 10 将蓝色光发光二极管元件 5 和另一引线 3 丝焊。

[0260] 在第 3 工序, 用分散有荧光体 11 的树脂 12 预浸渍凹部 4, 以使其覆盖蓝色光发光二极管元件 5, 使树脂 12 固化。

[0261] 在第 4 工序, 将引线 2 及 3 的上部、蓝色光发光二极管元件 5、树脂 12 用树脂 13 包围、固化。该第 4 工序通常是利用流延来进行的。

[0262] 另外, 引线 2 及 3 可以作成一体, 这时, 这些具有连结其下部的形状。使用这样作成一体的引线时, 工序 4 后除去连结引线 2 及 3 的部分, 将引线 2 及 3 作为单独的部件设置第 5 工序。

[0263] 图 24 是在 CIE1931 的 XYZ 表色系色度图上表示变化分散有荧光体 11 的树脂 12 的涂敷量制作而成的多个炮弹型发光二极管灯 1a 的发光色度的图。以该实验结果为基础, 来决定树脂 12 的适宜涂敷量。

[0264] 如图 25 所示, 通过适宜设定荧光体 11 的涂敷量, 可以使炮弹型发光二极管灯 1a 的发光色度坐标和黑体辐射轨迹基本一致。

[0265] 另外可知, 除了在用 JIS Z 9112 标准化的电灯色的色度范围中之外, 还在由 ANSI C78.386 规定的 2700K 灯的色度界限范围中。

[0266] 图 26 表示其发光光谱图, 色度坐标为 $x = 0.457$, $y = 0.412$, 色温为 2750K。另外, 发光效率是 13.2lm/W, 是色温低的发光二极管灯, 换言之, 是高效率发出电灯色光的发光二极管灯。

[0267] (第 2 实施方式)

[0268] 下面, 对第 2 实施方式 (实施方式 2) 的发光二极管灯进行说明。该发光二极管灯, 除了以下方面之外, 具有和第 1 实施方式的炮弹型发光二极管灯同样的构成。亦即, 在第 2 实施方式的发光二极管灯中, 使用比第 1 实施方式的炮弹型发光二极管灯中的蓝色光发光二极管元件发光效率高的蓝色光发光二极管元件, 利用蓝色光发光二极管元

件的安装工序中的些许改善提高光的产生效率。使用的荧光体，不言而喻，是第 1 实施方式的炮弹型发光二极管灯中使用的试样 Y6。

[0269] 图 27 表示第 2 实施方式的发光二极管灯的发光光谱 J。该发光二极管灯具有可见度效率 36.3lm/W(流明每瓦特)及色温 2780K。另外，其发出的光的色度，根据 CIE1931 色度图上的色度坐标 (x, y)，用 (0.456, 0.414) 表示，相当于由 JIS Z 9112-1990 “荧光灯的光源色及演色性的区分”规定的昼光色、昼白色、白色、温白色、电灯色中的电灯色。为了进行比较，从市售的各种白色光发光二极管灯中选择具有同样的电灯色的白色光发光二极管灯，测定发光光谱。其结果如图 27 同时所示(发光光谱 M)。具体来讲，用于比较的市售的白色光发光二极管灯具有可见度效率 22.5lm/W(流明每瓦特)及色温 2800K。其发出的光的色度，根据 CIE1931 色度图上的色度坐标 (x, y)，用 (0.455, 0.415) 表示。

[0270] 由如图 27 所示可知，第 2 实施方式的发光二极管灯和市售的发光二极管灯相比，非常明亮，具有换算成可见度效率约 1.6 倍的明亮度。

[0271] (第 3 实施方式)

[0272] 图 28 表示本发明的第 3 实施方式(实施方式 3)的炮弹型发光二极管灯 1b 的剖面图。图 29 表示该炮弹型发光二极管灯 1b 的立体图。

[0273] 在图 21 及图 22 所示的炮弹型发光二极管灯 1a 中，表示的是荧光体 11 分散于蓝色光发光二极管元件 5 附近即树脂 12 中的情况，但并不限于此，也可以是如本实施方式一样由荧光体 11 分散于树脂 13 即全部树脂中的构成。

[0274] 制作上述炮弹型发光二极管灯 1b 时，不进行树脂 12 的固化，在树脂 13 中分散荧光体 11、并固化。

[0275] (第 4 实施方式)

[0276] 图 30 表示本发明的第 4 实施方式(实施方式 4)的芯片型发光二极管灯 14 的剖面图。图 31 表示该芯片型发光二极管灯 14 的立体图。

[0277] 芯片型发光二极管灯 14 由蓝色光发光二极管元件 5、氧化铝陶瓷衬底 15、电极图形 16 及 17、引线 18 及 19、侧面部件 20、接合线 22、树脂 23 及 24 构成。

[0278] 氧化铝陶瓷衬底 15 呈四方形，可见光的反射率高。

[0279] 在该氧化铝陶瓷衬底 15 的表面上，利用溅射形成 2 片电极图形 16 及 17。该电极图形 16 及 17 的厚度为数 μm 左右，其与氧化铝陶瓷衬底 15 之间几乎不存在台阶。

[0280] 另外，在电极图形 16 上通过高熔点焊料等连接引线 18，电极图形 17 通过同样的高熔点焊料等连接在引线 19 上。

[0281] 电极图形 16 的端部位于氧化铝陶瓷衬底 15 的中央部，其上安装、固定发光中心波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件 5。

[0282] 这时，下部电极 6 和电极图形 16 通过导电胶电连接。

[0283] 另外，上部电极和另一个电极图形 17 通过接合线 22 电连接。

[0284] 另外，荧光体 11 分散于树脂 23 中，该树脂 23 密封蓝色光发光二极管元件 5 整体。

[0285] 另外，在氧化铝陶瓷衬底 15 上，可以固定在中央设有空间部 21 的侧面部件 20。

[0286] 该空间部 21 用于收纳蓝色光发光二极管元件 5 和分散有 α -塞隆荧光体 11 的树

脂 23, 内壁面呈倾斜状。其是用于在前方引出光的反射面, 其曲面形状考虑光的反射方向而决定。

[0287] 另外, 至少构成反射面的面是由白色或具有金属光泽的可见光反射率高的材料制成的。在本实施方式中, 侧面部件 20 由白色硅树脂制作而成。

[0288] 另外, 树脂 24 填充在空间部 21, 密封蓝色光发光二极管元件 5, 进一步密封树脂 23。

[0289] 树脂 23 及 24 都是透明的, 是相同的环氧树脂。

[0290] (第 5 实施方式)

[0291] 下面, 对第 5 实施方式(实施方式 5)的白色光发光二极管灯进行说明。图 32 表示炮弹型发光二极管灯的构成图。

[0292] 该发光二极管灯 301 主要包括由导电材料构成的第 1 引线 302、和第 2 引线 303、蓝色光发光二极管元件 304、分散了荧光体 305 的第 1 树脂 306、和第 2 树脂 307。

[0293] 在第 1 引线 302 的一端部, 形成凹部 308, 在该凹部 308 安装蓝色光发光二极管元件 304。蓝色光发光二极管元件 304, 例如可以是波长为 430 ~ 470nm 的 InGaN 类蓝色光发光二极管元件。

[0294] 该蓝色光发光二极管元件 304 的一方电极与凹部 308 的底面通过导电胶电连接, 另一方电极和第 2 引线 303 通过金属细线 309 电连接。

[0295] 而且, 蓝色光发光二极管元件 304, 由以规定比例分散有本发明的荧光体 305 的透明的第 1 树脂 306 覆盖其整体。第 1 树脂 306 例如可以是环氧类树脂等。

[0296] 包含凹部 308 的第 1 引线 302 及第 2 引线 303 的一端部、蓝色光发光二极管元件 304、分散了荧光体 305 的第 1 树脂 306, 进一步利用透明的第 2 树脂 307 将其整体覆盖、密封。

[0297] 第 2 树脂 307 是发光时可得所希望的指向性的形状, 例如整体是大致圆形状, 在其前端部形成凸形的曲面, 通称为炮弹型。第 2 树脂 307 例如可以是环氧类树脂等。

[0298] 第 1 引线 302 及第 2 引线 303 的另一端部向第 2 树脂 307 的外部突出, 突出的部分, 例如焊接在衬底上, 与外部连接。通过从外部向第 1 引线 302 及第 2 引线 303 之间供给电力, 蓝色光发光二极管元件 304 进行发光。

[0299] 上述白色光发光二极管灯 301, 其蓝色光发光二极管元件 304 发出蓝色光作为蓝色光源, 该蓝色光通过荧光体 305 进行波长变换, 照射白色光。亦即, 该白色光发光二极管灯 301 发出的白色光, 是通过光的混色得到的, 是作为发光源的蓝色光发光二极管元件 4 发出的蓝色光和荧光体 305 发出的黄色光进行混合而成的。

[0300] 通过使用如上所述的本发明的 α -塞隆荧光体作为荧光体 305, 该白色光发光二极管灯 301 成为色温低的温暖的二极管灯。另外, 该白色光发光二极管灯 301 与使用现有 α -塞隆荧光体的白色光发光二极管相比, 发光强度高, 更明亮。

[0301] 在上述说明中, 使用蓝色光发光二极管元件作为发光元件, 但是, 本发明的 α -塞隆荧光体, 由于可以利用近紫外光以高效率激发, 因此, 通过和其它荧光体混合, 可以用作近紫外激发发色型白色光发光二极管灯的黄色光成分。

[0302] 紫外光激发时, 在使用紫外发光二极管元件的同时, 荧光体使用将 2 种 ~ 5 种左右的荧光体粉末混合而成的物质, 其中一种为本发明的荧光体。

[0303] 和本发明的荧光体混合的荧光体，没有特别限制，可以根据需要使用公知的各种荧光体。

[0304] 以上对本发明的荧光体将使用它的发光器件进行了说明，但本发明并不限于此，在不脱离本发明的主要精神的范围内，可以适当进行变更。

[0305] 例如，在上述说明中，作为使用荧光体的发光器件，以炮弹型发光二极管灯为例进行了说明，但炮弹型以外的发光二极管灯和发光二极管灯以外的发光器件，也可以使用本发明的荧光体。

[0306] 下面，使用试样 F4 作为 α -塞隆荧光体，制作图 32 所示的炮弹型白色光发光二极管灯。其制作程序如下。

[0307] 引线使用的是一组引线（第 1 引线和第 2 引线）成形为一体的引线。

[0308] 首先，在第 1 工序中，在第 1 引线的一方端部的凹部，安装发光峰值波长为 450nm 的蓝色光发光二极管元件，其一方的电极和第 1 引线通过使用导电胶的管芯焊接电连接。

[0309] 在第 2 工序中，蓝色光发光二极管元件的另一方的电极和第 2 引线通过使用金属细线的丝焊进行电连接。

[0310] 在第 3 工序中，将分散有混合的荧光体粉末 25 重量%的第 1 树脂，适量涂敷于元件安装用凹部中，以使其覆盖蓝色光发光二极管元件，使其预浸渍、固化。第 1 树脂使用环氧树脂。另外，这时的第 1 树脂的涂敷量，调整为预先由实验决定的适宜的涂敷量。

[0311] 在第 4 工序中，通过流延法进行涂敷使得用第 2 树脂包围蓝色光发光二极管元件及第 1 树脂，并使其固化。第 2 树脂和第 1 树脂使用同样的环氧树脂。

[0312] 最后，在第 5 工序，切掉连结第 1 引线和第 2 引线之间的部分。

[0313] 如上操作制作而成的白色光发光二极管元件，利用蓝色光发光二极管元件的发光（波长 450nm 附近）和荧光体的发光（波长 580nm 附近）生成白色光。

[0314] 在使用中心发光波长 450nm 的蓝色光发光二极管元件和试样 F4 的 α -塞隆荧光体的实施方式中，可以实现色温低的温暖的白色光发光二极管灯，其发光强度比使用现有的 α -塞隆荧光体的白色光发光二极管更明亮。

[0315] 产业应用性

[0316] 根据本发明，可以提供发光二极管灯，其是环境负荷低的节能型，同时可以发出色温低的温暖的发光色。

试样	设计组成		混合组成(单位:质量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
#1	0.875	0.02	68.20	17.48	13.76	0.55
#2	0.875	0.04	67.23	17.98	13.69	1.10
#3	0.875	0.0833	65.14	19.03	13.56	2.27
#4	0.875	0.25	57.49	22.91	13.05	6.55
#5	0.875	0.5	47.02	28.20	12.36	12.42
#6	0.75	0.02	72.14	15.32	11.99	0.56
#7	0.75	0.04	71.11	15.83	11.94	1.12
#8	0.75	0.0833	68.96	16.92	11.81	2.30
#9	0.75	0.25	61.04	20.94	11.36	6.66
#10	0.75	0.5	50.23	26.42	10.75	12.60
#11	1	0.02	64.41	19.58	15.47	0.54
#12	1	0.04	63.46	20.05	15.41	1.08
#13	1	0.0833	61.44	21.08	15.25	2.23
#14	1	0.25	54.04	24.82	14.69	6.45
#15	1	0.5	43.90	29.93	13.92	12.24
#16	1.25	0.02	57.16	23.58	18.74	0.52
#17	1.25	0.04	56.27	24.02	18.66	1.05
#18	1.25	0.0833	54.38	24.97	18.48	2.17
#19	1.25	0.25	47.46	28.46	17.81	6.27
#20	1.25	0.5	37.93	33.26	16.92	11.89
#21	0.5	0.04	79.31	11.32	8.22	1.16
#22	0.5	0.0833	76.98	12.50	8.14	2.38
#23	0.5	0.25	68.49	16.81	7.82	6.88

图1

试样	发光峰值波长 [nm]	激发峰值波长 [nm]	荧光强度 [任意单位]
#1	571	392	2570
#2	570	400	2897
#3	582	410	3981
#4	586	435	2839
#5	587	449	2345
#6	573	401	1926
#7	574	396	2892
#8	582	404	2919
#9	586	440	2720
#10	584	450	2078
#11	570	394	2109
#12	577	397	2948
#13	582	406	3140
#14	591	438	2442
#15	592	449	2051
#16	571	400	1639
#17	578	407	1881
#18	579	410	2190
#19	595	446	1736
#20	596	449	1747
#21	574	400	2362
#22	582	404	2889
#23	582	431	2112

图2

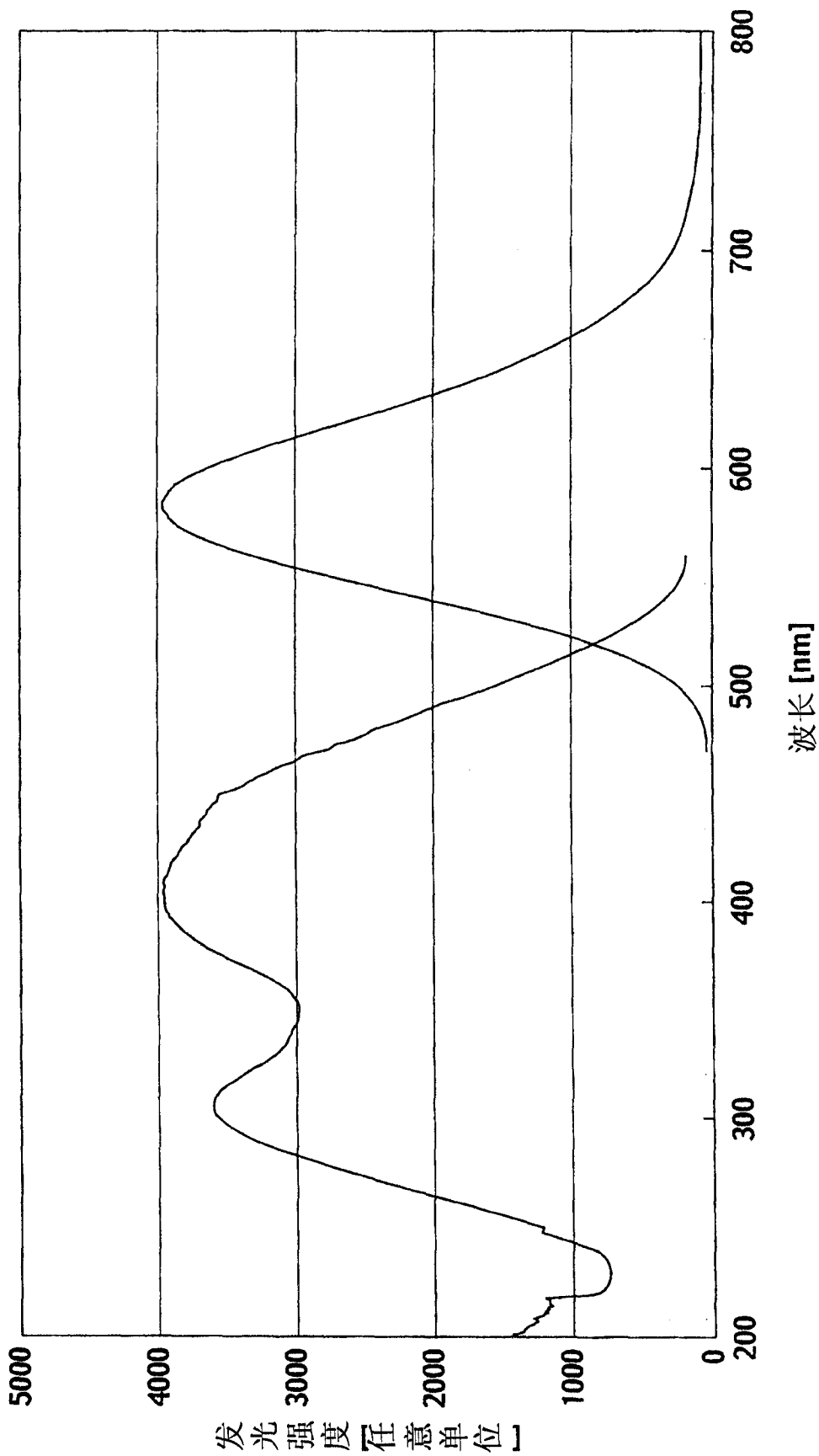


图3

试样	450nm 激发	460nm 激发	470nm 激发
#2	577.7	578.3	579.2
#3	580.5	580.9	581.5
#4	581.9	582.3	582.8
#7	578.1	578.7	579.4
#8	580.2	580.6	581.2
#9	581.0	581.4	582.0
#12	577.8	578.4	579.2
#13	580.2	580.6	581.2
#14	583.0	583.3	583.7

图4

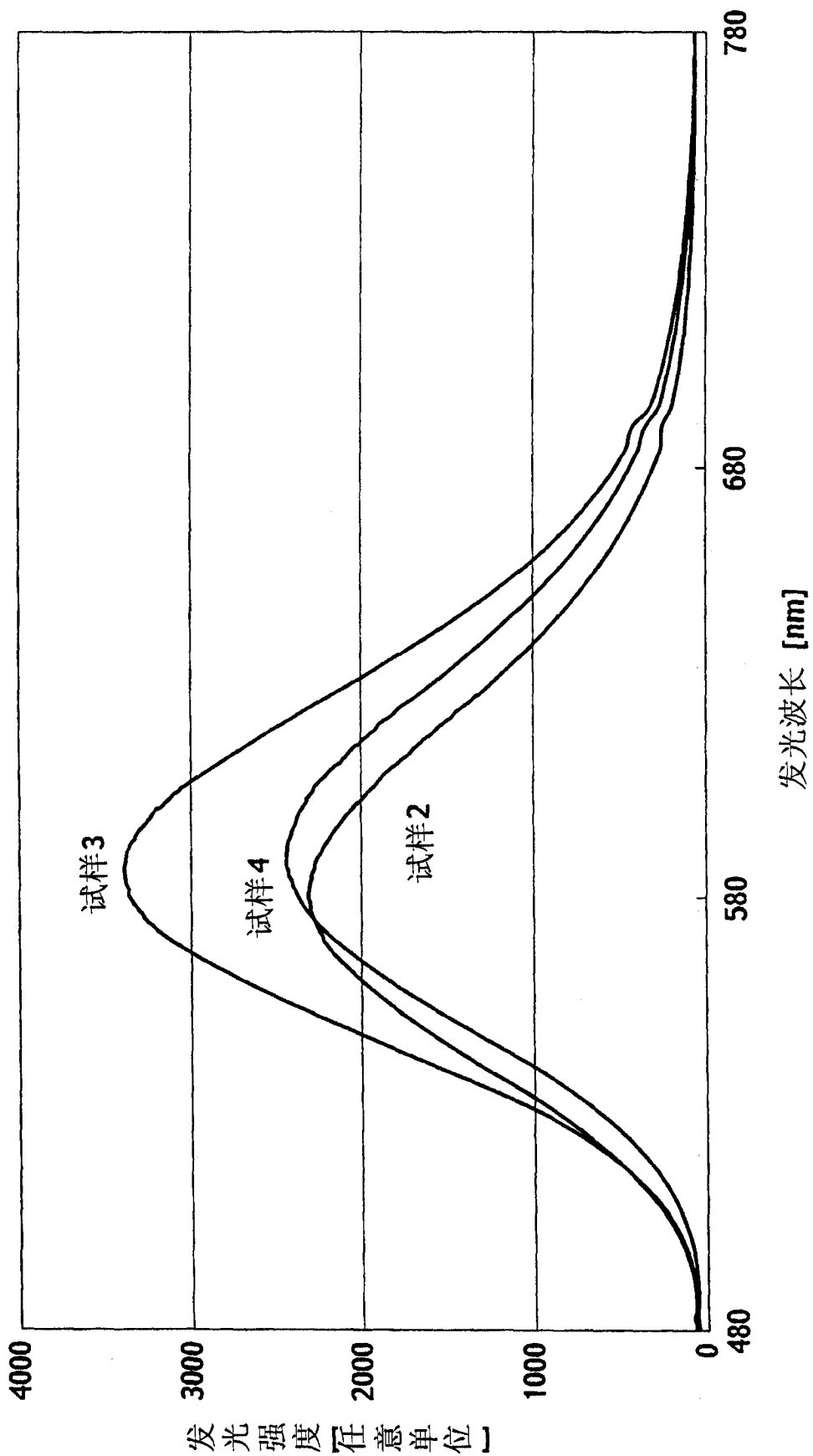


图5

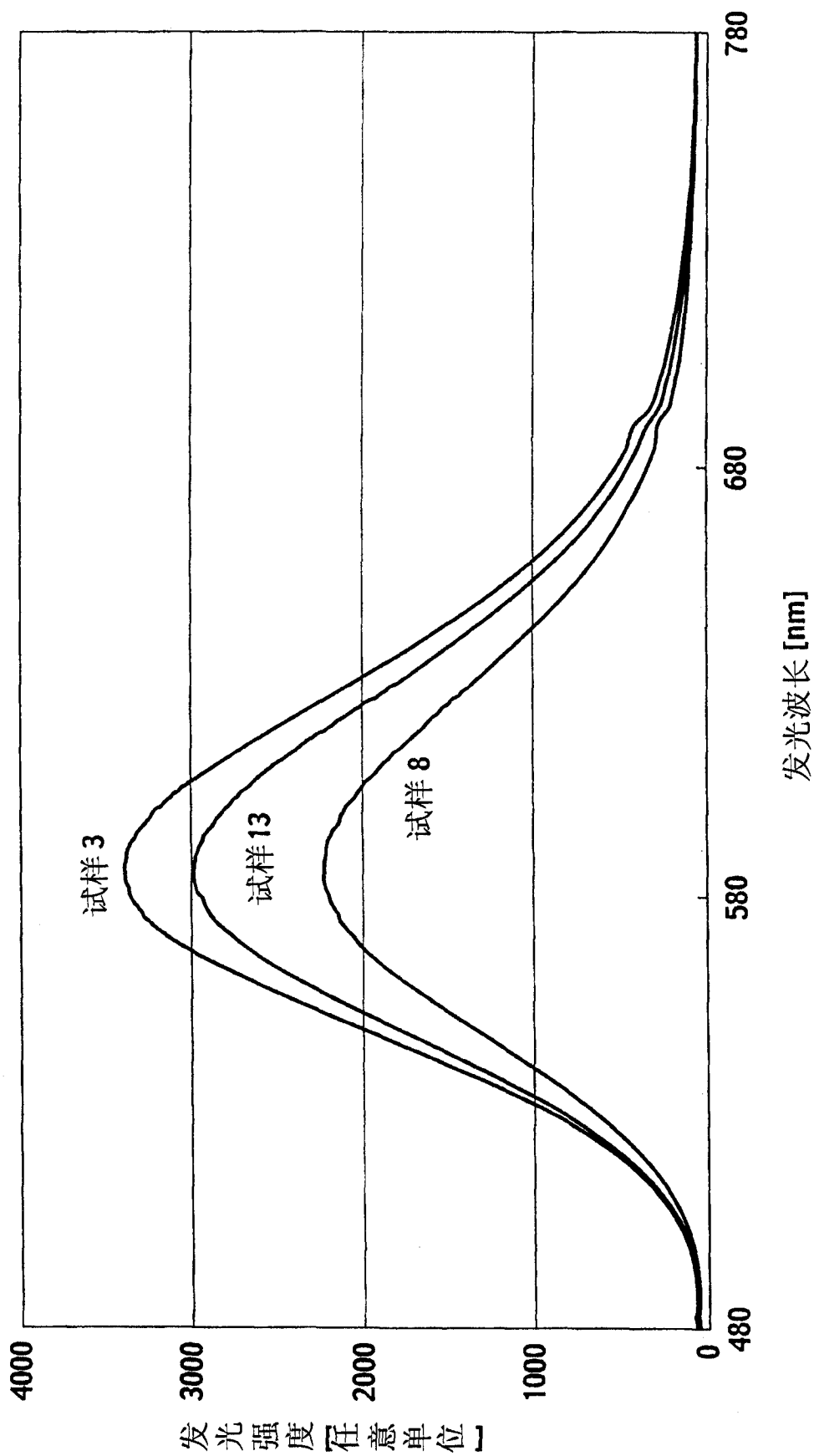


图6

试样	设计组成				混合组成(单位:质量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	m	n	α -Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
A	0.875	0.02	1.81	0.905	68.20	17.48	13.76	0.55
B	0.875	0.03	1.84	0.920	67.71	17.73	13.73	0.83
C	0.875	0.04	1.87	0.935	67.23	17.98	13.69	1.10
D	0.875	0.05	1.90	0.950	66.75	18.23	13.66	1.37
E	0.875	0.06	1.93	0.965	66.26	18.47	13.62	1.65
F	0.875	0.07	1.96	0.980	65.78	18.71	13.59	1.91
G	0.875	0.08	1.99	0.995	65.30	18.96	13.56	2.18
H	0.875	0.09	2.02	1.010	64.83	19.20	13.53	2.45
I	0.875	0.10	2.05	1.025	64.36	19.44	13.50	2.71
J	0.875	0.11	2.08	1.040	63.88	19.67	13.47	2.98

图7

试样	Eu量 (q)	峰值 强度比	峰值 波长 [nm]	主波长 [nm]	色度 x	色度 y
A1	0.02	0.74	578.6	577.70	0.4879	0.4924
A2		0.64	577.2	577.92	0.4882	0.4899
A3		0.75	577.2	577.91	0.4896	0.4914
A4		0.83	577.2	578.04	0.4912	0.4914
B1	0.03	0.82	581.2	578.64	0.4955	0.4880
B2		0.99	581.0	578.87	0.4984	0.4879
B3		1.07	580.2	578.88	0.4990	0.4883
B4		1.04	580.8	578.86	0.4987	0.4883
C1	0.04	0.91	583.4	579.33	0.5009	0.4846
C2		0.99	584.2	579.65	0.5038	0.4833
C3		1.06	580.8	579.67	0.5043	0.4835
C4		1.02	580.8	579.69	0.5043	0.4833
D1	0.05	0.94	584.2	579.80	0.5046	0.4822
D2		0.91	582.2	579.96	0.5054	0.4810
D3		0.97	583.4	580.11	0.5070	0.4806
D4		0.99	584.4	580.09	0.5070	0.4808
E1	0.06	0.88	583.6	580.13	0.5067	0.4801
E2		1.03	584.0	580.37	0.5093	0.4795
E3		1.04	584.8	580.24	0.5084	0.4802
E4		0.99	583.8	580.33	0.5087	0.4795
F1	0.07	0.94	585.0	580.50	0.5097	0.4783
F2		0.94	585.2	580.70	0.5110	0.4771
F3		0.96	585.6	580.80	0.5121	0.4768
F4		1.03	584.4	580.54	0.5106	0.4786
G1	0.08	0.87	586.0	581.34	0.5150	0.4730
G2		0.96	586.0	581.51	0.5168	0.4725
G3		1.00	586.6	581.59	0.5179	0.4724
G4		1.04	586.4	581.39	0.5166	0.4736
H1	0.09	0.91	587.4	582.01	0.5202	0.4695
H2		0.88	587.0	582.04	0.5202	0.4692
H3		0.97	586.6	582.00	0.5205	0.4698
H4		0.87	586.6	581.96	0.5195	0.4695
I1	0.10	0.87	588.8	582.08	0.5204	0.4689
I2		0.81	587.8	582.28	0.5211	0.4672
I3		0.89	587.2	582.29	0.5222	0.4679
I4		0.88	587.2	582.25	0.5218	0.4680
J1	0.11	0.85	591.2	582.84	0.5254	0.4643
J2		0.83	588.8	583.06	0.5269	0.4630
J3		0.85	590.0	582.92	0.5263	0.4640
J4		0.86	590.0	582.86	0.5259	0.4644

图8

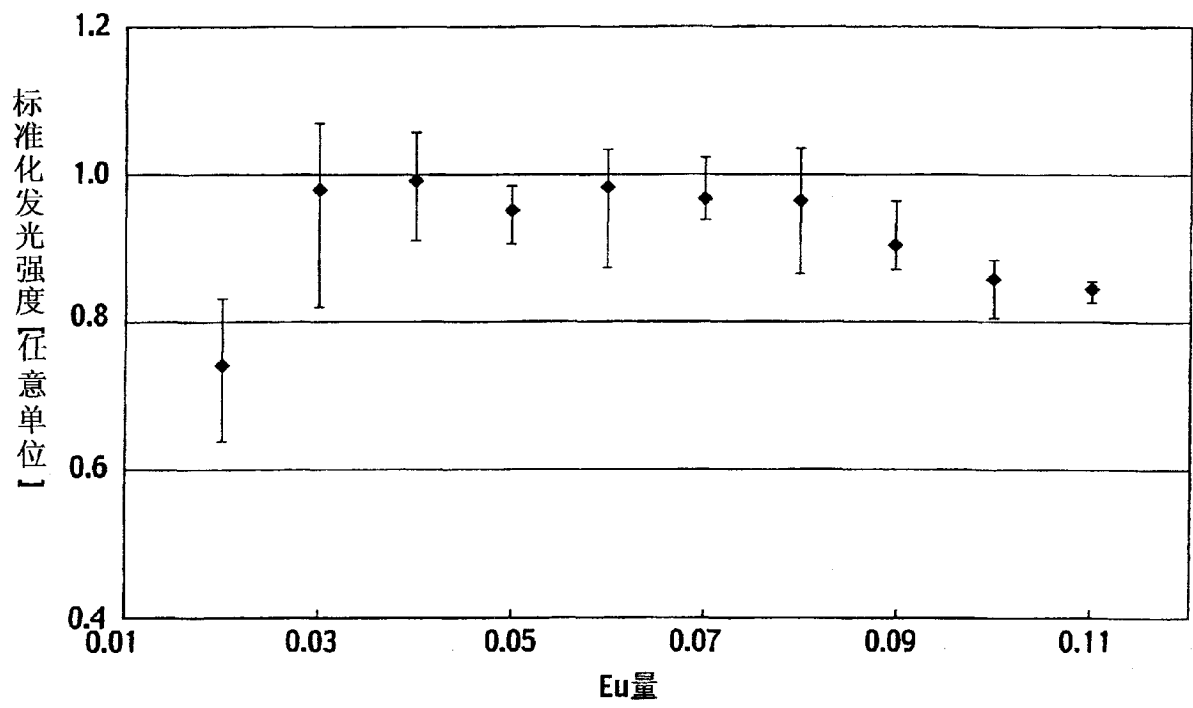


图9

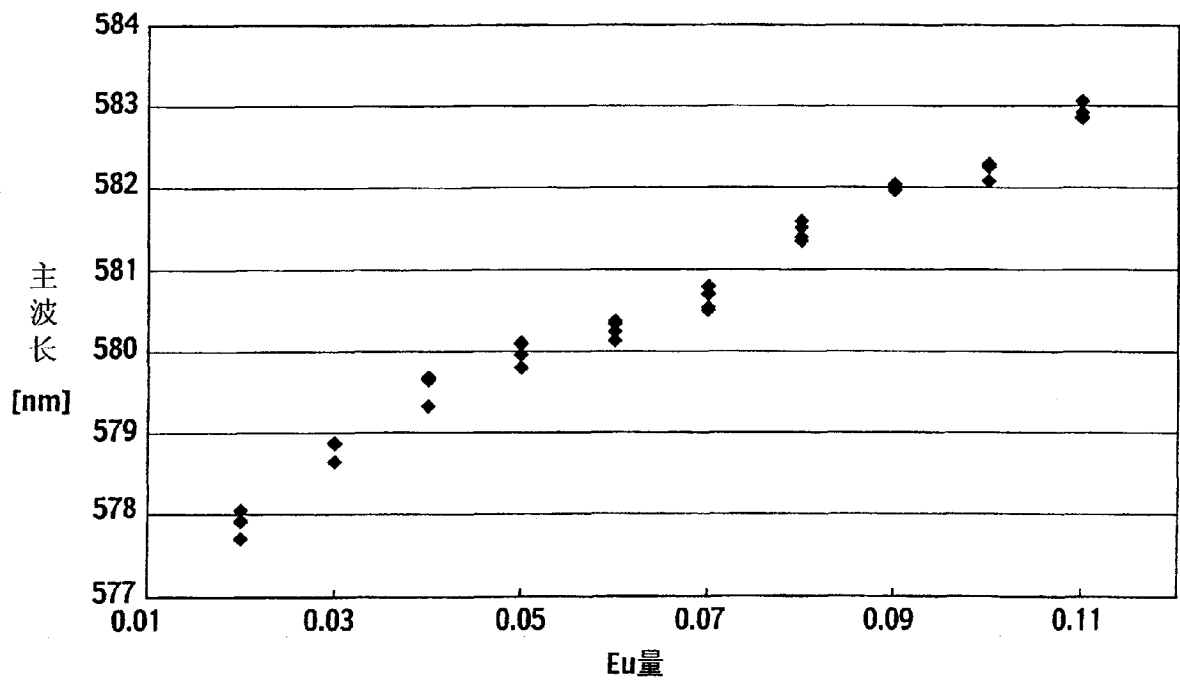


图10

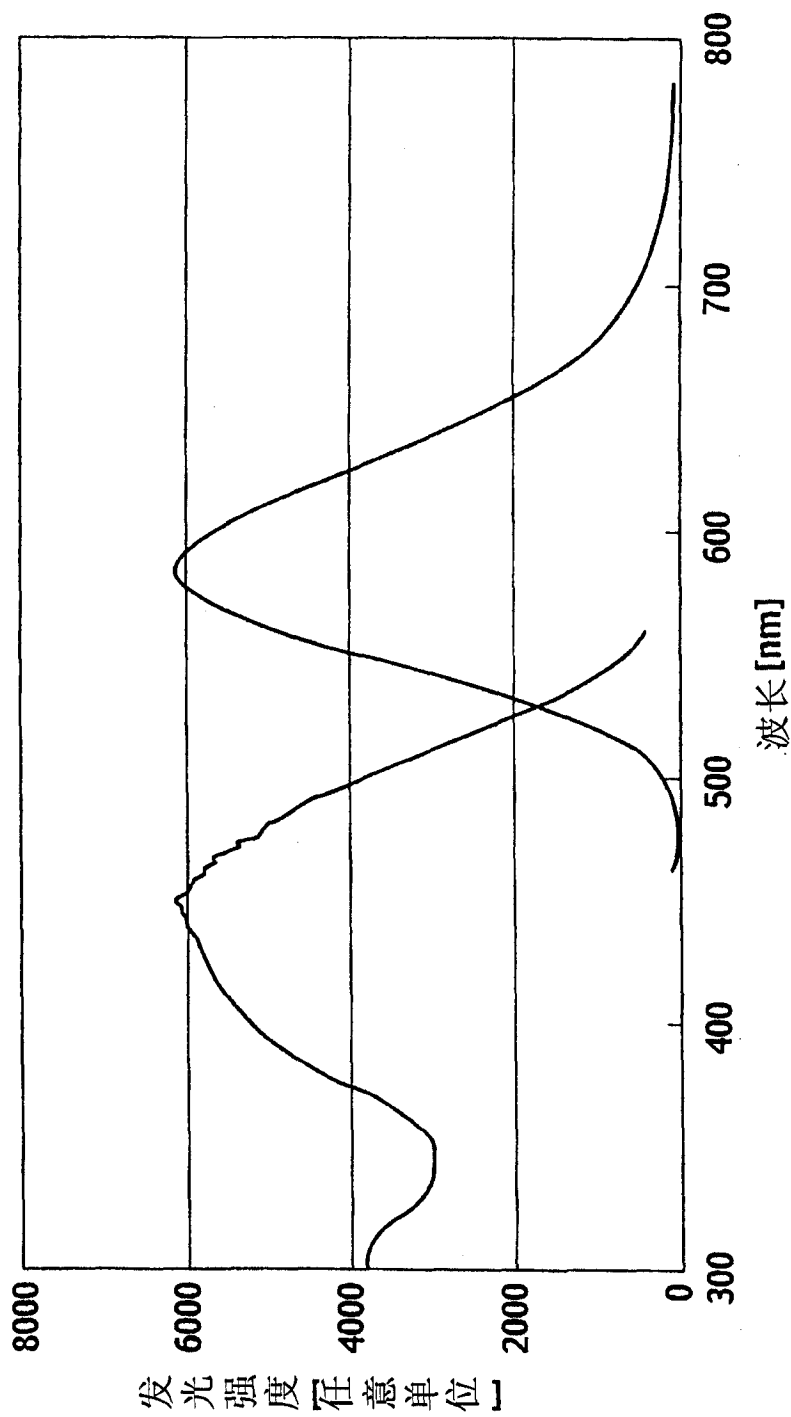


图11

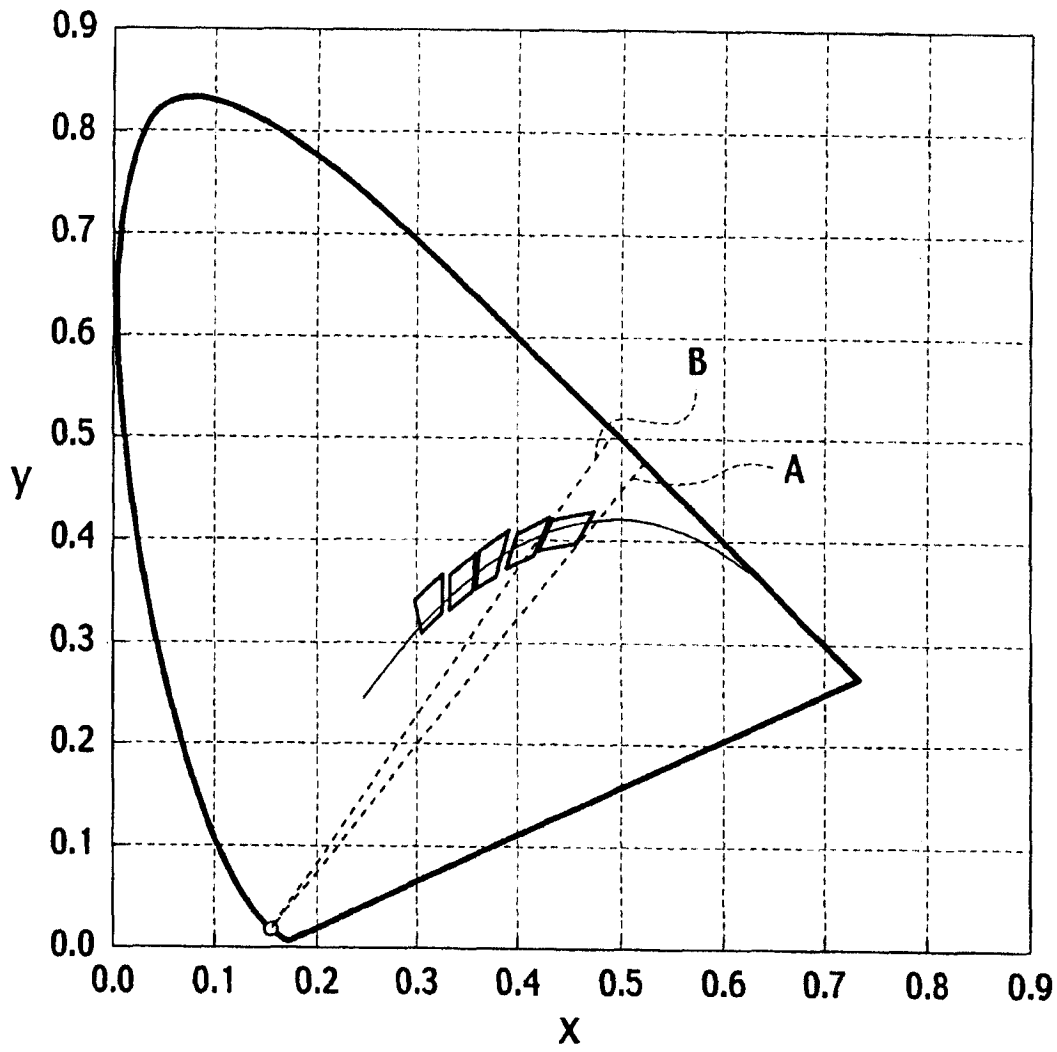


图12

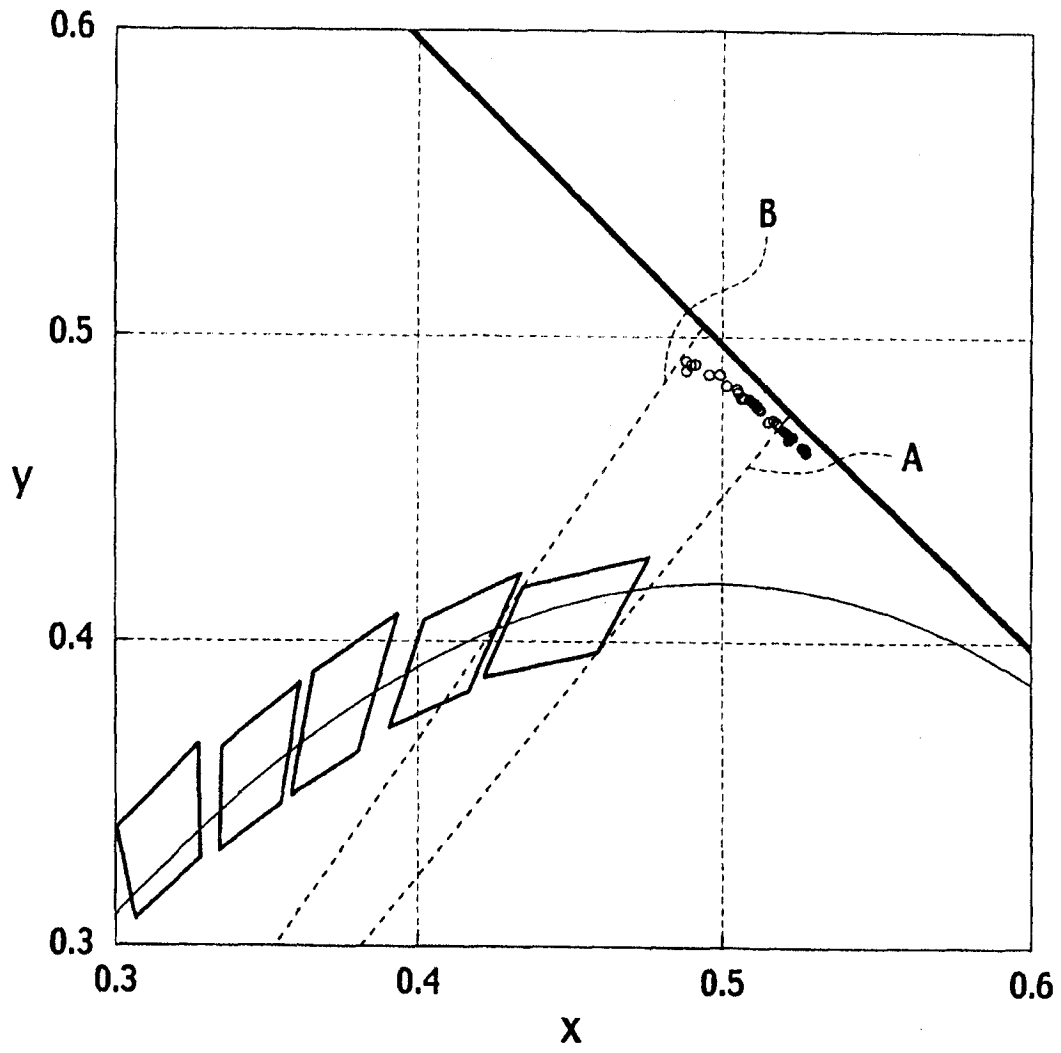


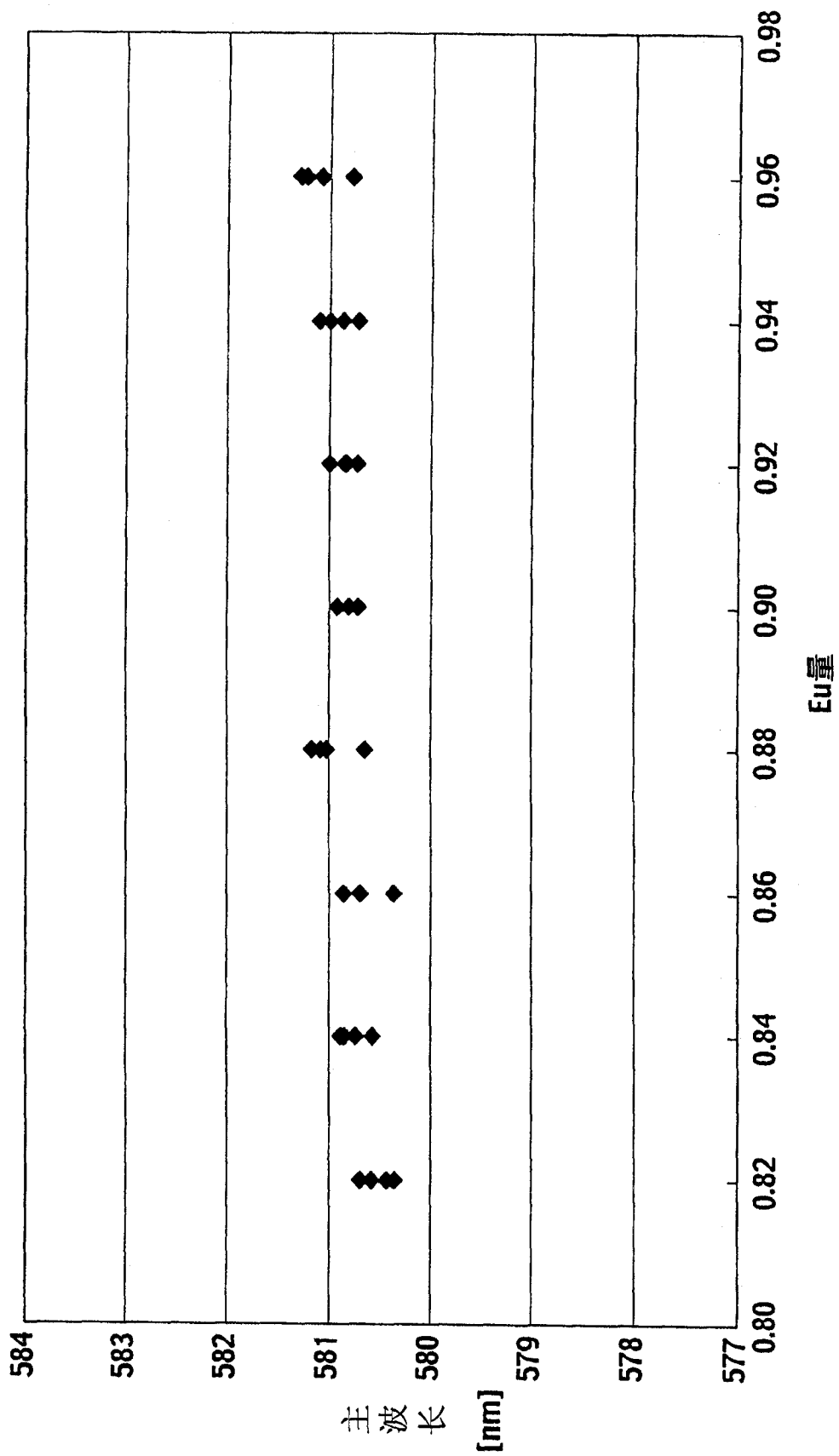
图13

试样	设计组成				混合组成(单位:质量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	m	n	α -Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
K	0.82	0.07	1.85	0.925	67.46	17.79	12.83	1.92
L	0.84	0.07	1.89	0.945	66.84	18.12	13.12	1.92
M	0.86	0.07	1.93	0.965	66.23	18.46	13.39	1.92
N	0.88	0.07	1.97	0.985	65.62	18.80	13.67	1.91
O	0.90	0.07	2.01	1.005	65.02	19.13	13.94	1.91
P	0.92	0.07	2.05	1.025	64.42	19.46	14.22	1.90
Q	0.94	0.07	2.09	1.045	63.83	19.78	14.49	1.90
R	0.96	0.07	2.13	1.065	63.24	20.12	14.76	1.89

图14

试样	峰值 强度比	峰值 波长 [nm]	主波长 [nm]	色度 x	色度 y
K1	0.75	583.6	580.33	0.5067	0.4778
K2	0.88	584.6	580.41	0.5089	0.4787
K3	0.91	585.6	580.67	0.5108	0.4772
K4	0.81	585.2	580.57	0.5095	0.4773
L1	0.79	584.6	580.55	0.5086	0.4768
L2	0.92	583.6	580.72	0.5112	0.4770
L3	0.91	585.2	580.84	0.5119	0.4762
L4	0.94	586.0	580.88	0.5126	0.4763
M1	0.69	583.8	580.34	0.5058	0.4769
M2	0.89	585.2	580.68	0.5107	0.4770
M3	0.86	584.0	580.84	0.5114	0.4758
M4	0.83	583.4	580.85	0.5116	0.4758
N1	0.81	583.2	580.63	0.5093	0.4765
N2	0.96	585.8	581.07	0.5140	0.4752
N3	0.99	585.0	581.16	0.5148	0.4748
N4	0.93	585.4	581.01	0.5135	0.4755
O1	0.74	585.8	580.70	0.5090	0.4754
O2	0.84	585.2	580.79	0.5110	0.4760
O3	0.90	584.8	580.91	0.5124	0.4758
O4	0.87	584.8	580.70	0.5107	0.4768
P1	0.74	585.4	580.71	0.5091	0.4754
P2	0.85	584.2	580.85	0.5113	0.4756
P3	0.93	585.0	581.00	0.5132	0.4754
P4	0.91	584.4	580.82	0.5117	0.4763
Q1	0.75	583.8	580.71	0.5103	0.4764
Q2	0.90	585.6	581.10	0.5137	0.4747
Q3	0.93	585.8	580.99	0.5132	0.4755
Q4	0.94	585.6	580.86	0.5124	0.4763
R1	0.78	585.2	580.77	0.5099	0.4754
R2	1.01	585.4	581.08	0.5144	0.4754
R3	1.00	586.6	581.28	0.5156	0.4741
R4	0.96	585.0	581.22	0.5149	0.4743

图15



Eu量

图16

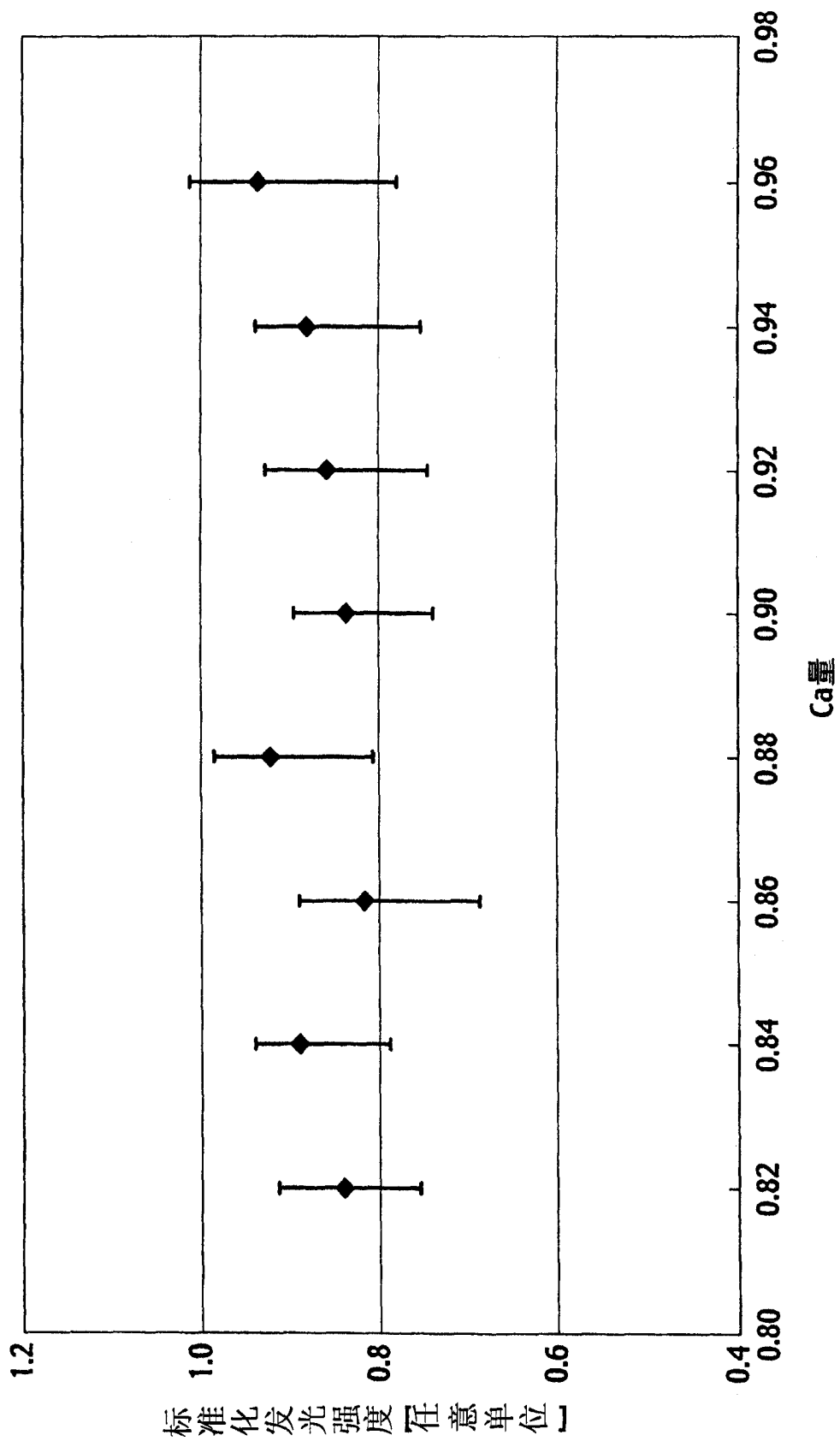


图17

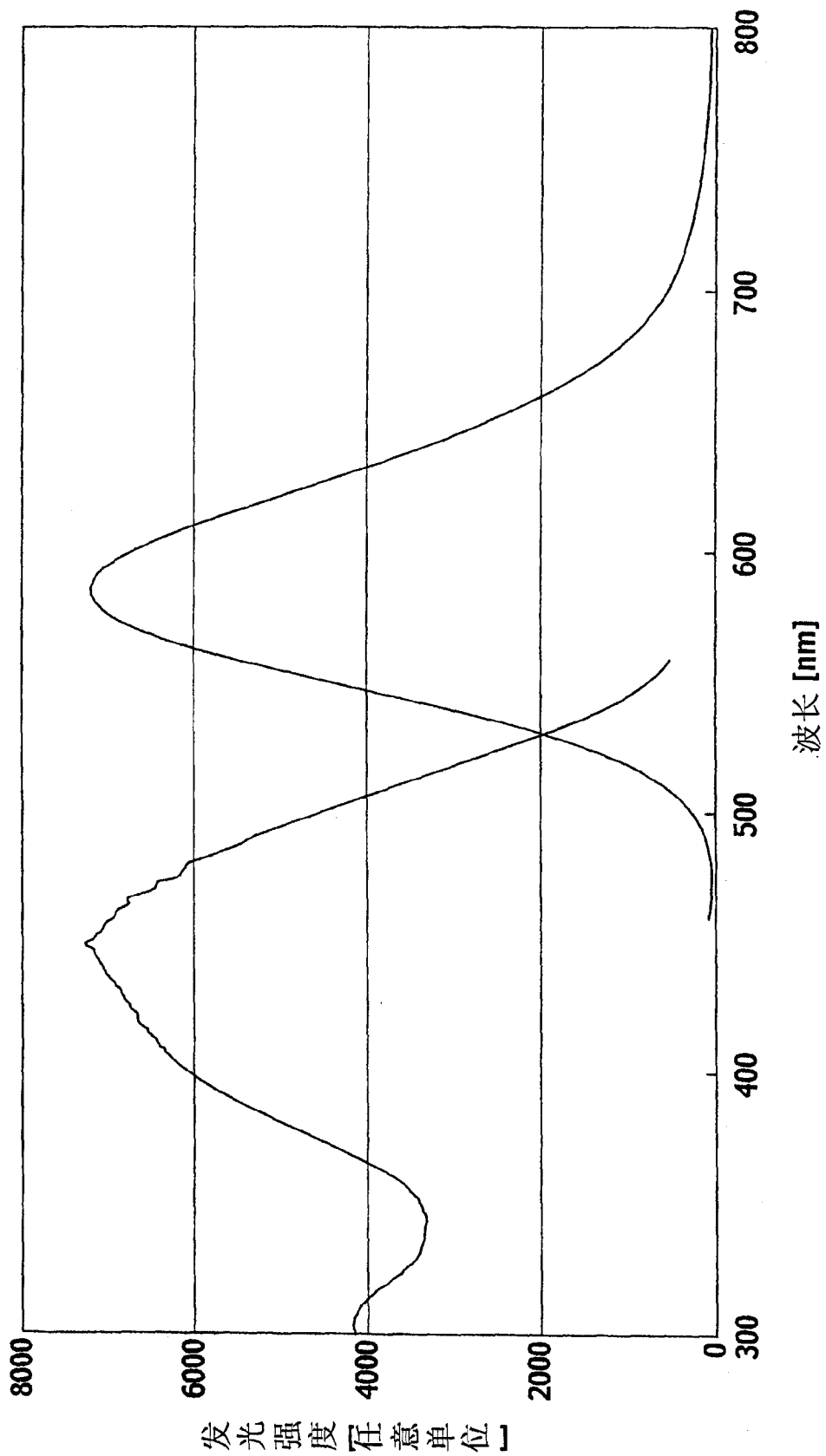


图18

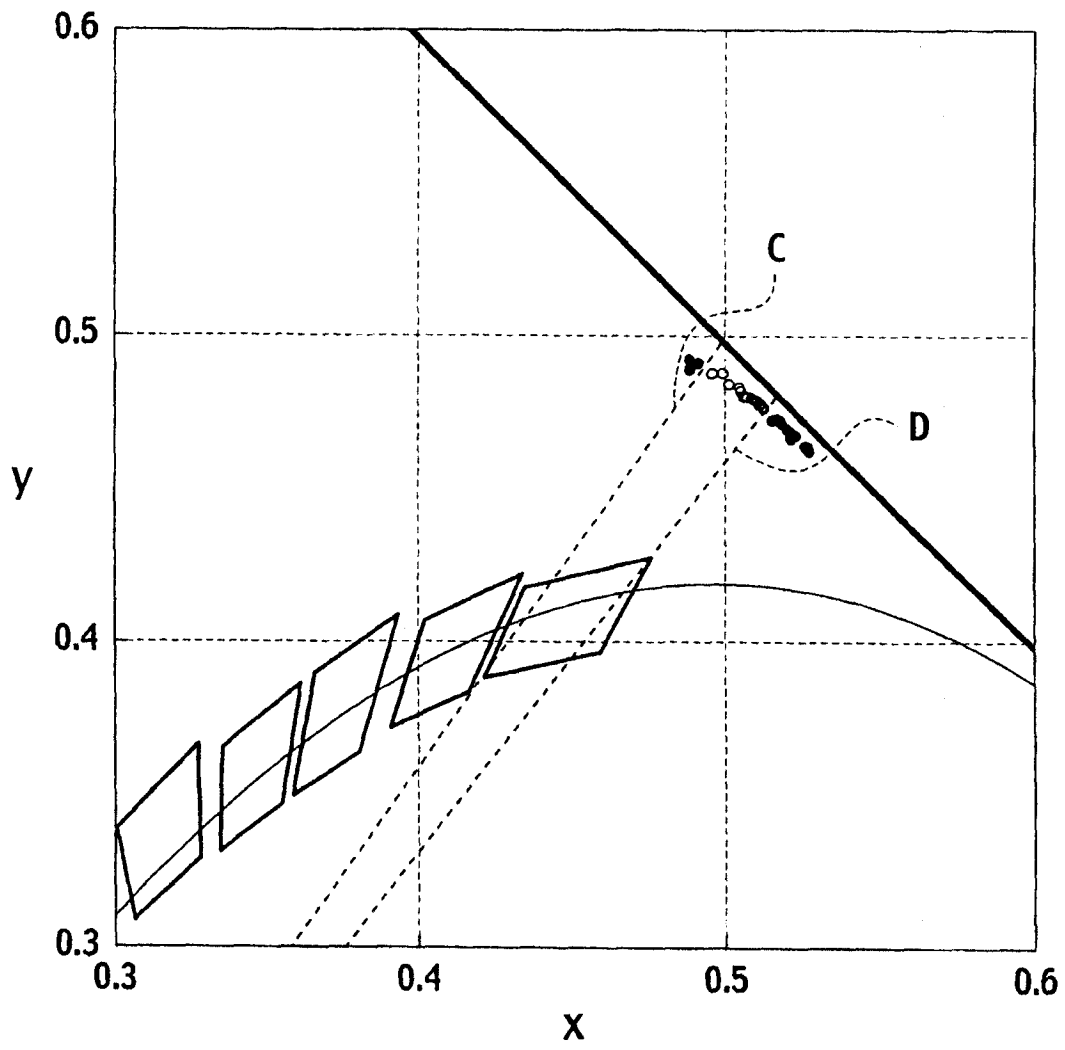


图19

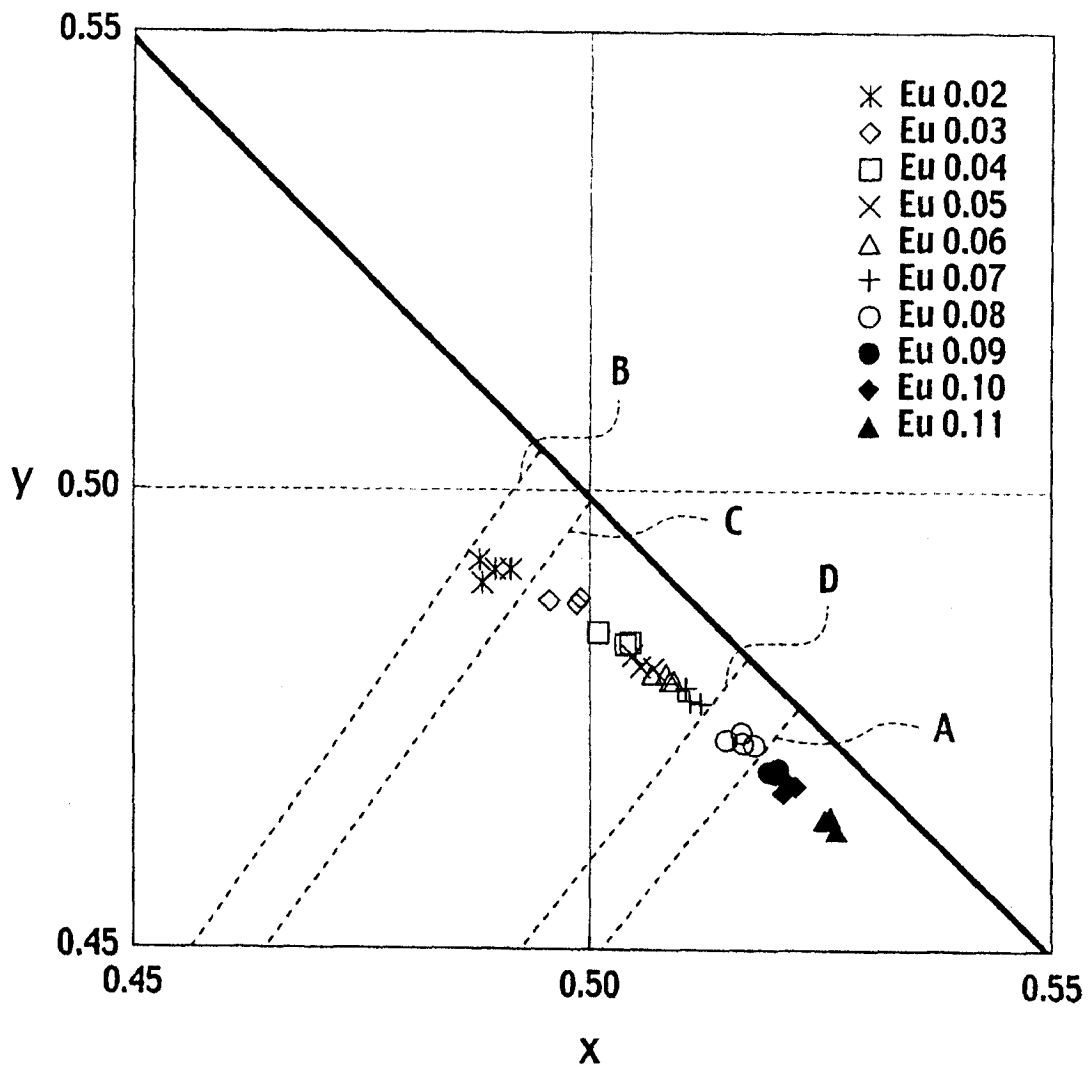


图20

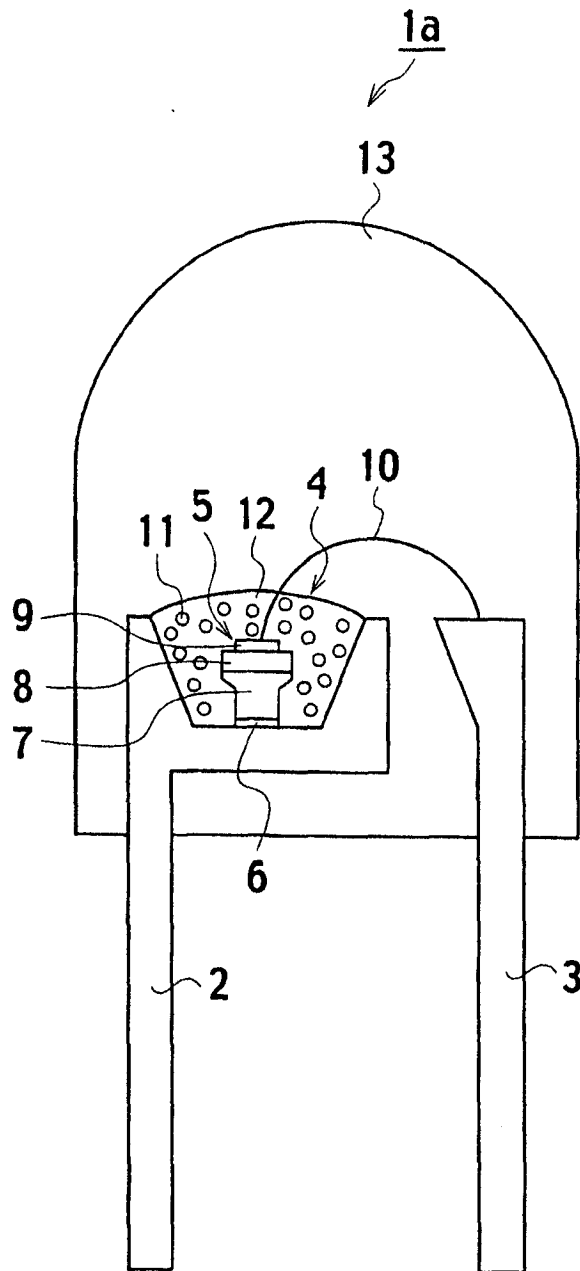


图21

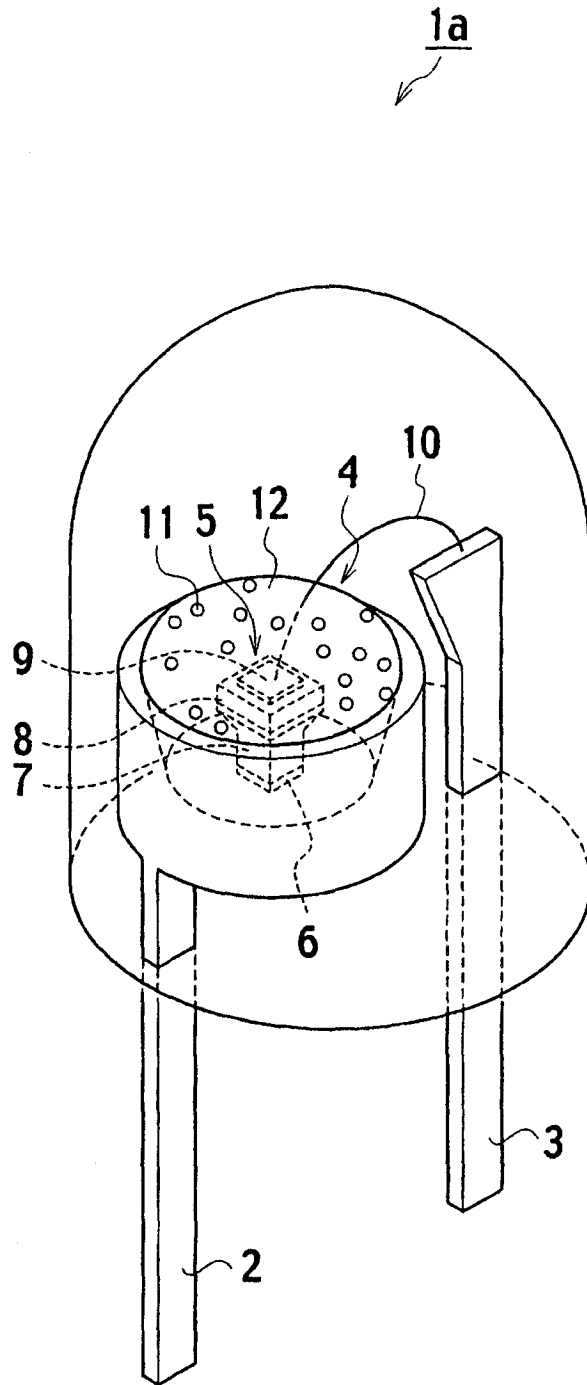


图22

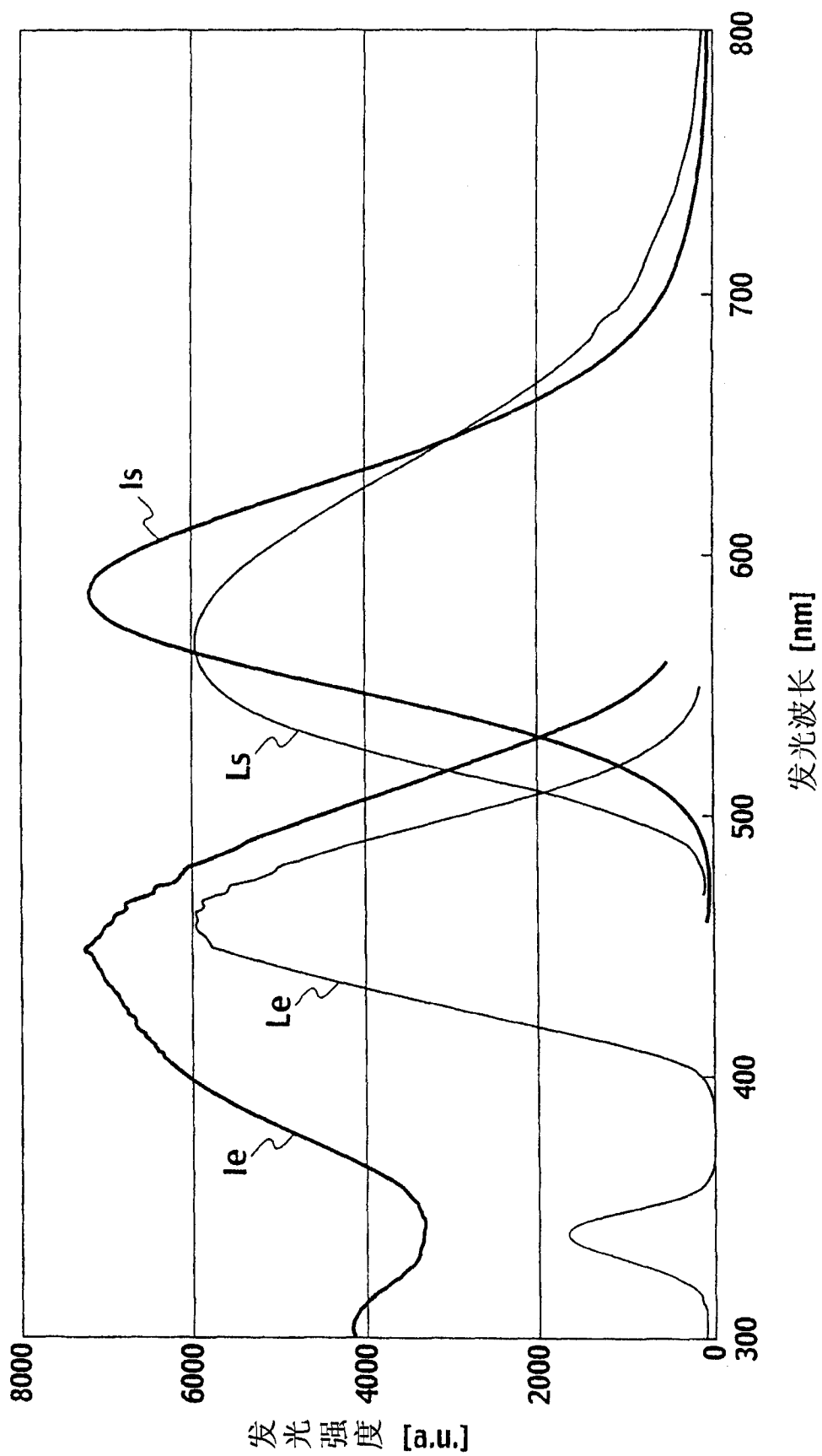


图23

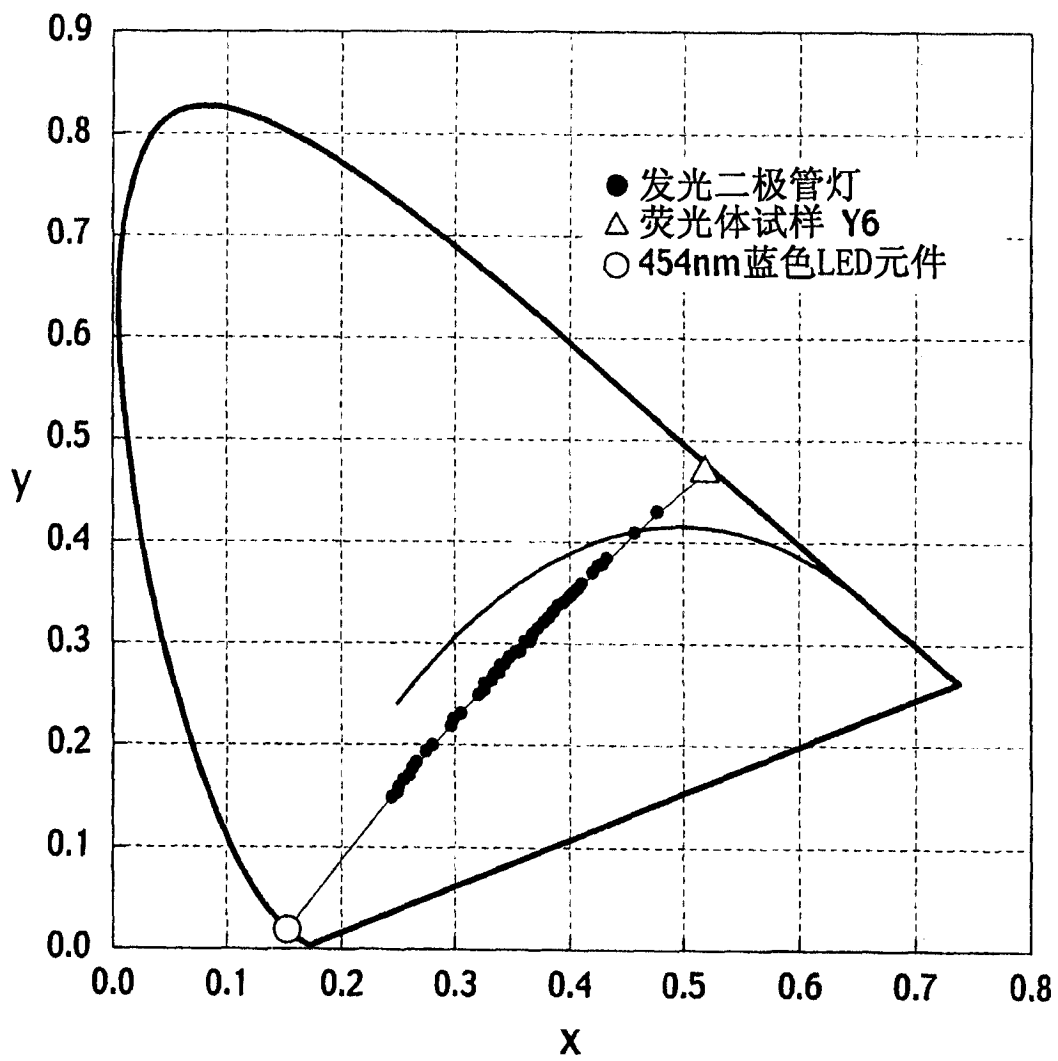


图24

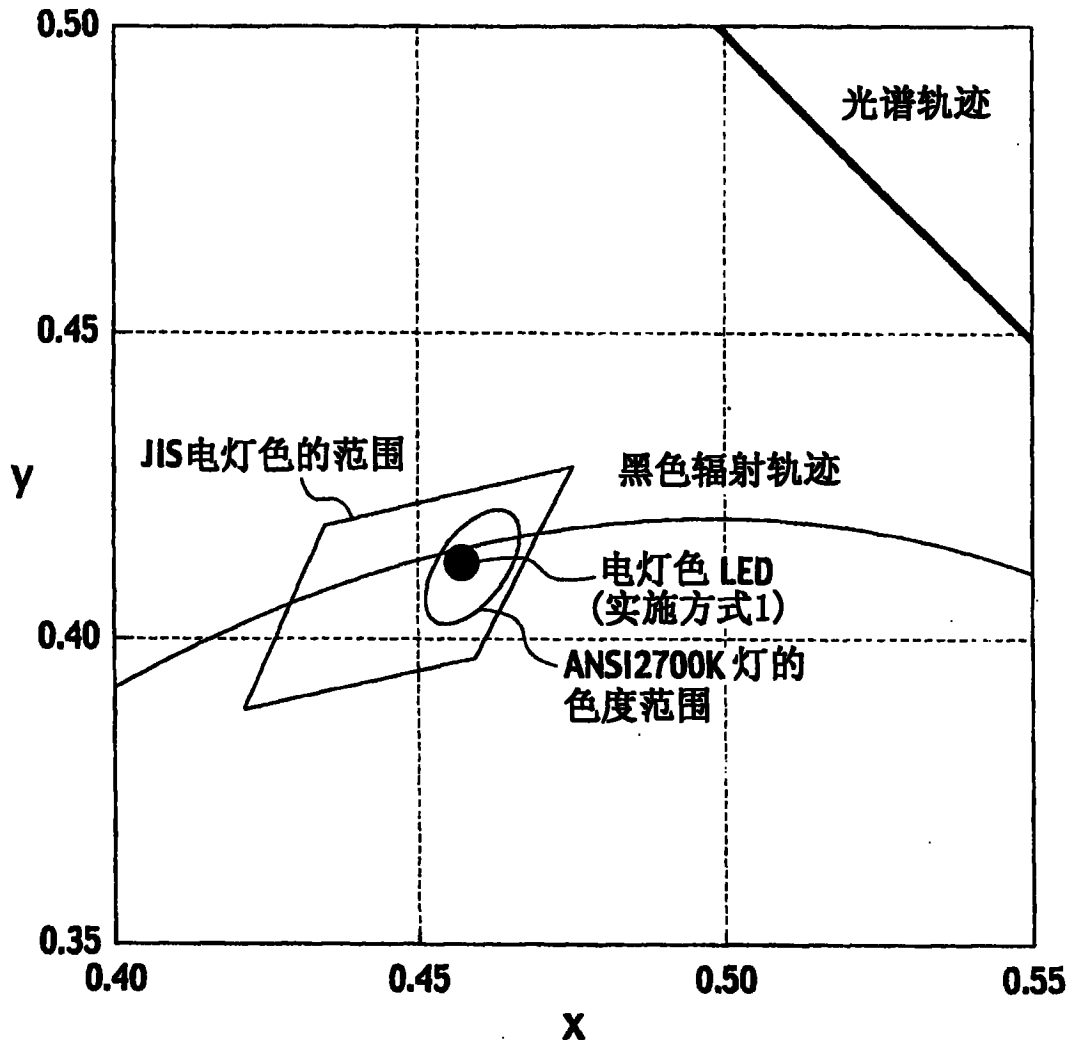


图25

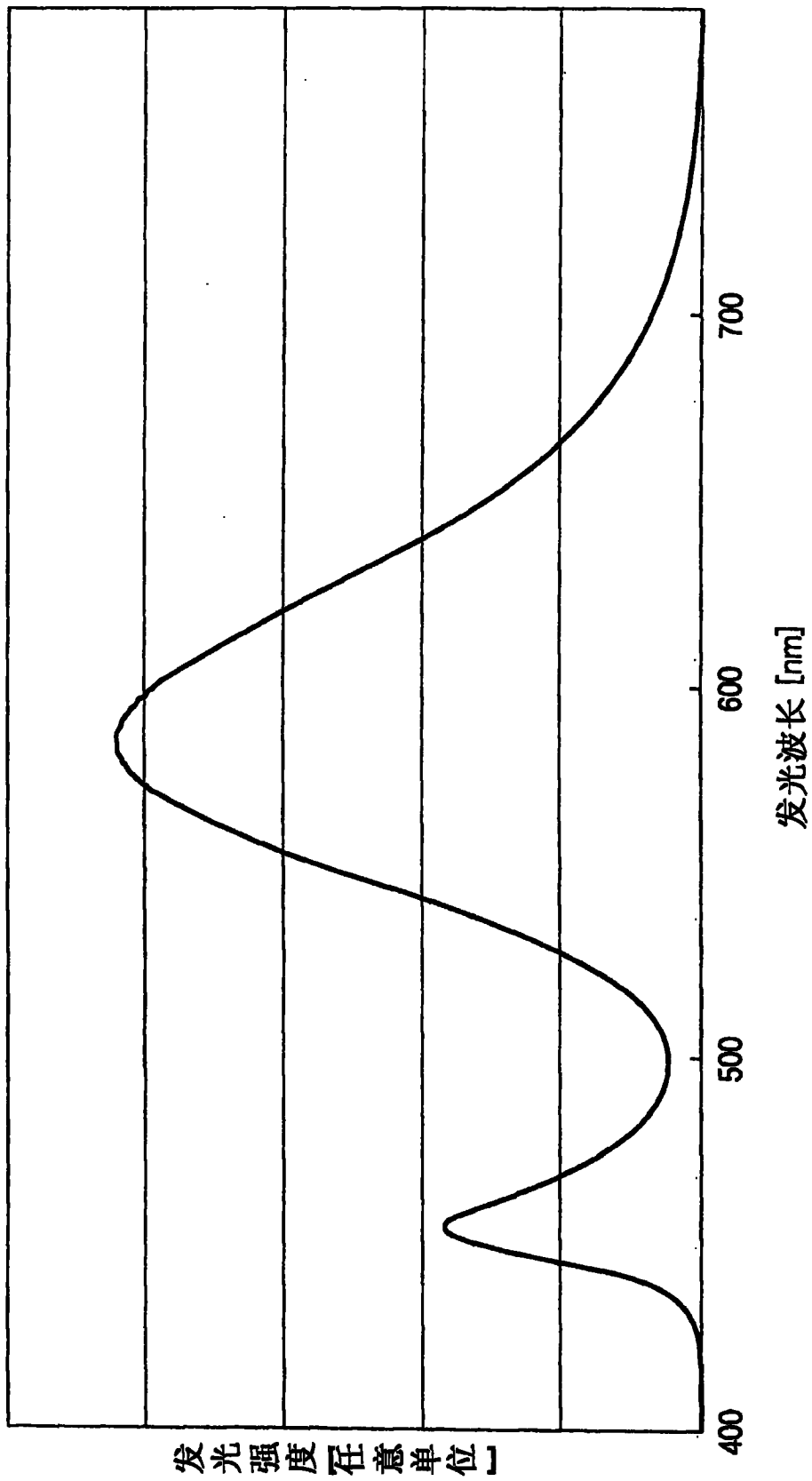


图26

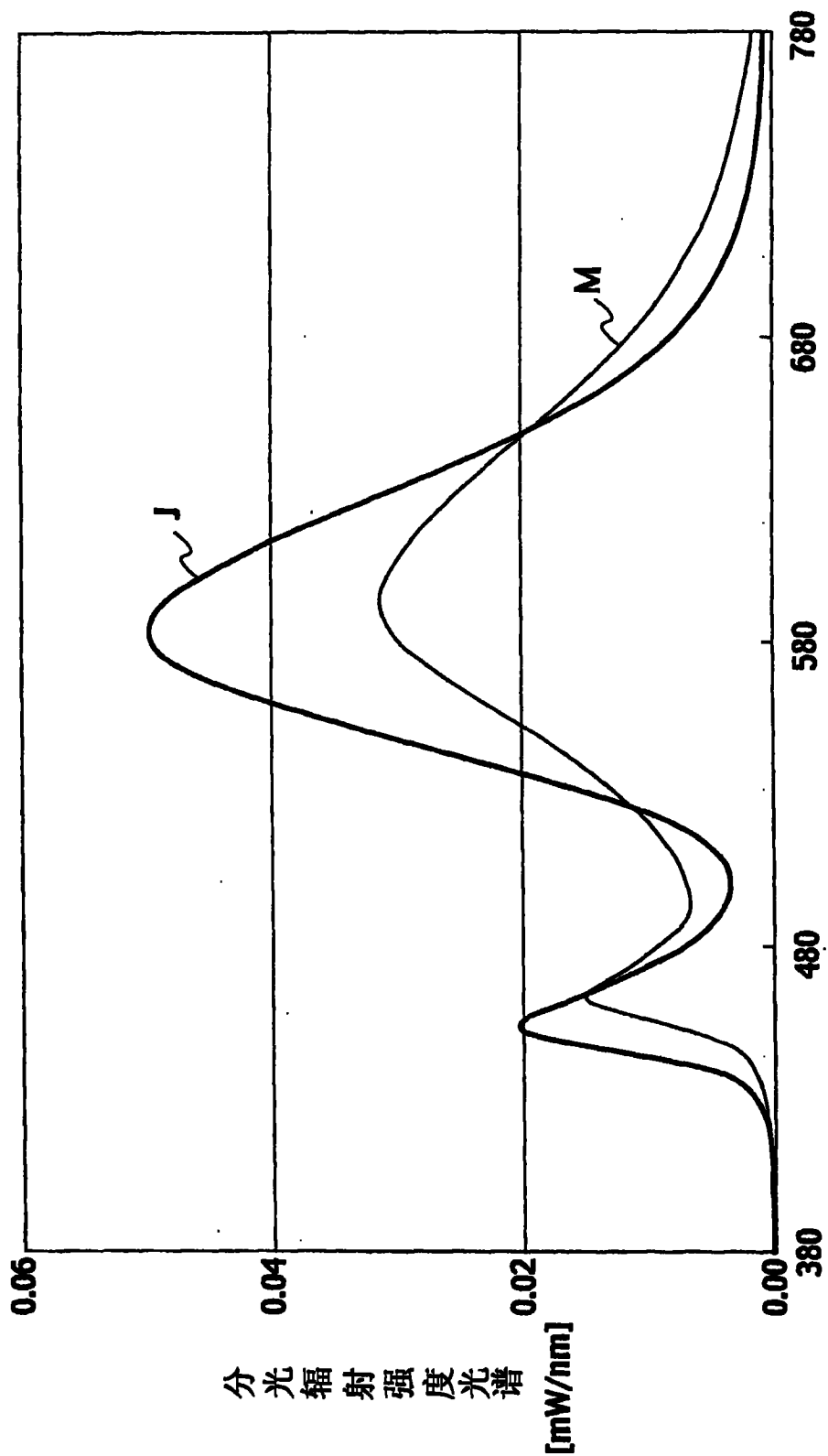


图27

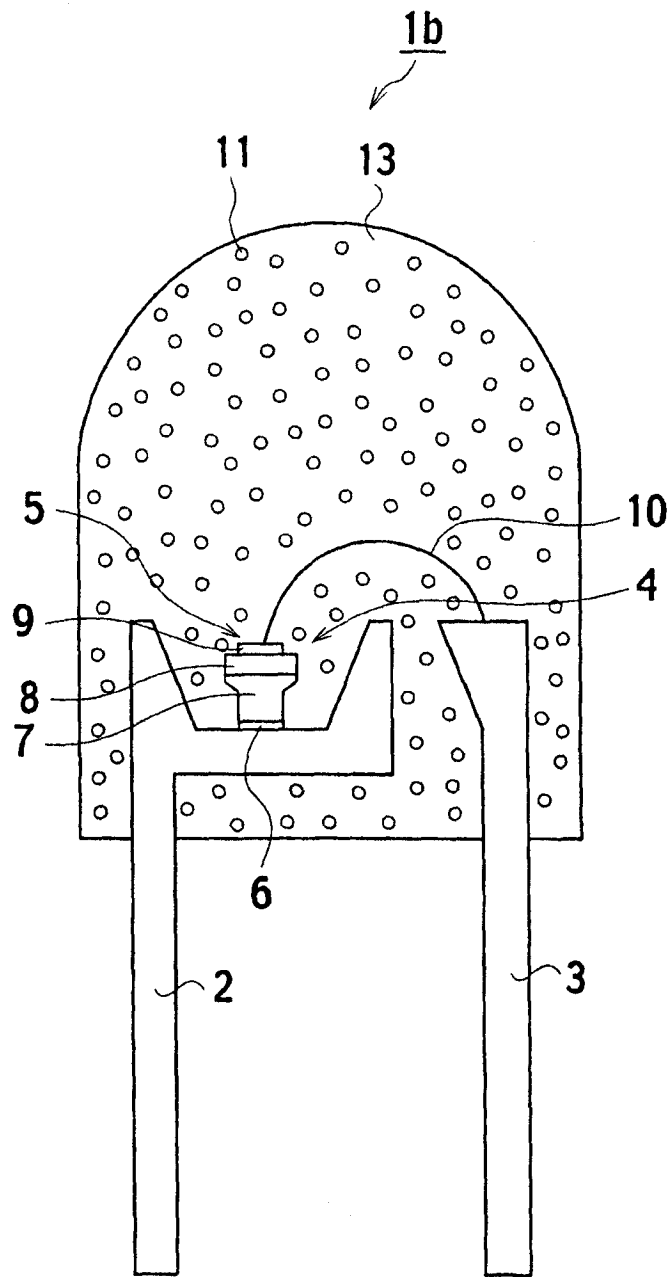


图28

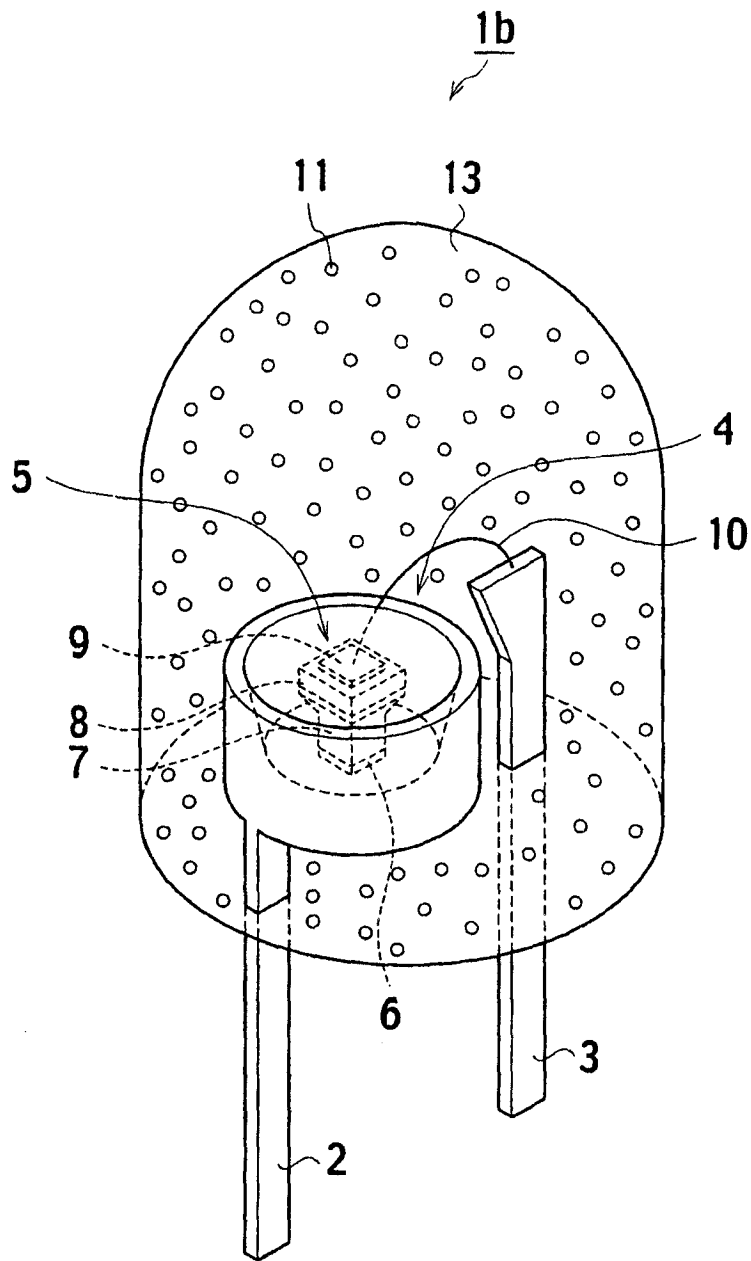


图29

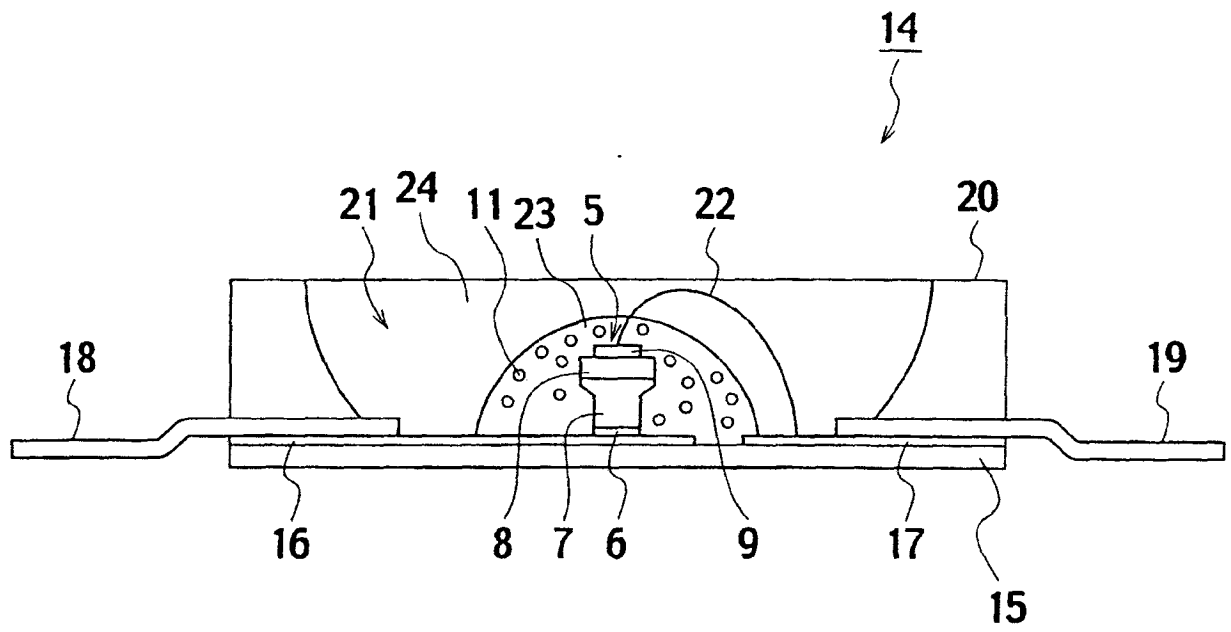


图30

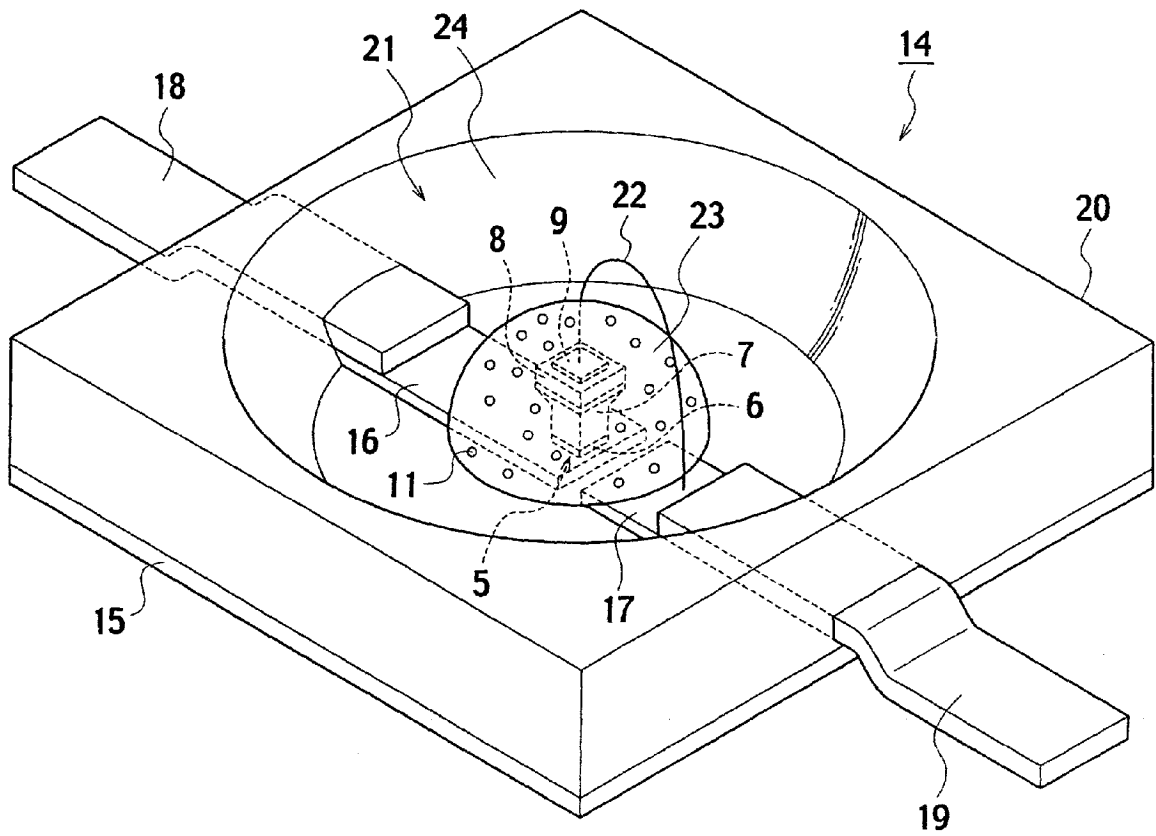


图31

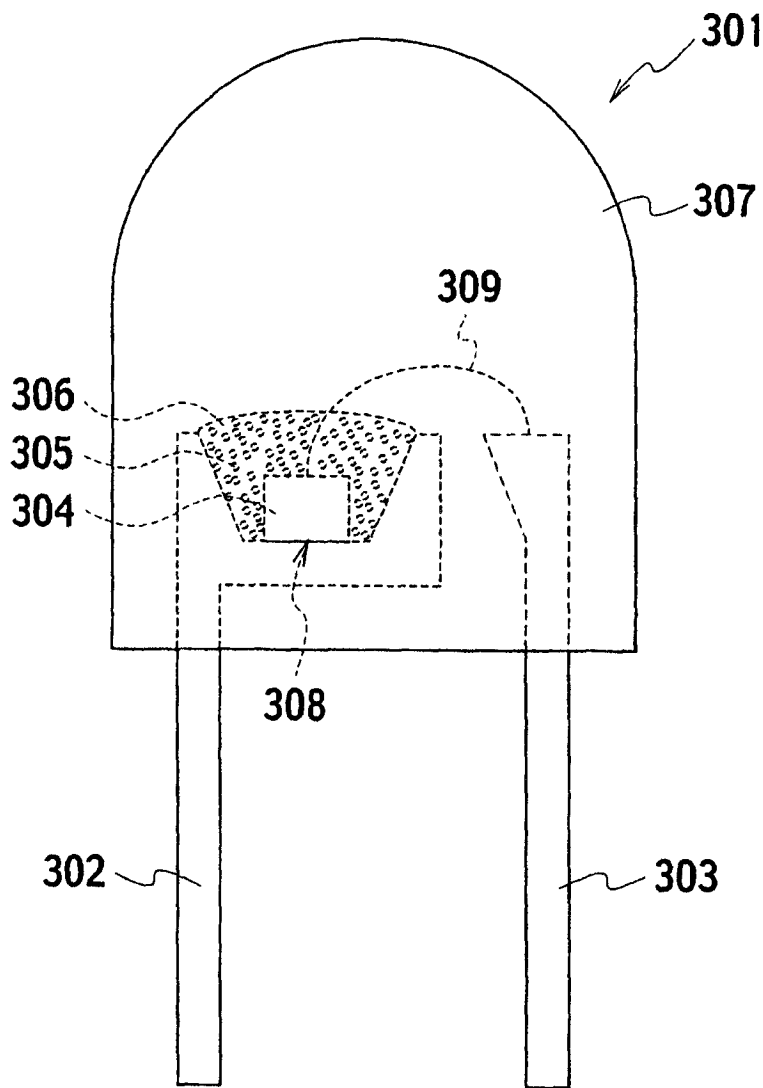


图32