

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6667026号
(P6667026)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月26日(2020.2.26)

(51) Int.Cl.		F I	
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	B
G02B 5/20	(2006.01)	G02B 5/20	

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2019-69106 (P2019-69106)	(73) 特許権者	000003296 デンカ株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号
(22) 出願日	平成31年3月29日(2019.3.29)	(74) 代理人	100110928 弁理士 速水 進治
審査請求日	令和1年5月29日(2019.5.29)	(72) 発明者	野見山 智宏 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内
早期審査対象出願		(72) 発明者	武田 雄介 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内
		(72) 発明者	▲高▼村 麻里奈 福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体粒子、複合体、発光装置および蛍光体粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

E u を含有する 型サイアロン蛍光体粒子であって、
前記 型サイアロン蛍光体粒子の表面に少なくとも1つの微小凹部が形成されており、
前記微小凹部を横切る一断面において、深さが5 nm以上500 nm以下であり、
前記 型サイアロン蛍光体粒子は、一般式： $(M1_x, M2_y, Eu_z)(Si_{1-z}Al_{m+n})(O_nN_{1.6-n})(ただし、M1は1価のLi元素であり、M2は2価のCa元素である)$ で示されるEu元素を含有する 型サイアロン蛍光体で構成され、前記一般式において、 $x = 0、0 < y < 2.0、0 < z \leq 0.5、0 < x + y、0.3 \leq x + y + z \leq 2.0、0 < m \leq 4.0、0 < n \leq 3.0$ である、蛍光体粒子。

【請求項2】

最大径が50 nm以上2000 nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む請求項1に記載の蛍光体粒子。

【請求項3】

最大径が1000 nmを超え2000 nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含み、かつ、

最大径が500 nmを超え1000 nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む請求項2に記載の蛍光体粒子。

【請求項4】

最大径が50 nm以上500 nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む請求項2

たは 3 に記載の蛍光体粒子。

【請求項 5】

複数の前記微小凹部が隣接している微小凹部群を有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の蛍光体粒子。

【請求項 6】

前記蛍光体粒子の表面において前記微小凹部が占めている領域の面積比率が 10% 以上 25% 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の蛍光体粒子。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を封止する封止材と、

を備える複合体。

【請求項 8】

励起光を発する発光素子と、

前記励起光の波長を変換する請求項 7 に記載の複合体と、

を備える発光装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の蛍光体粒子の製造方法であって、

Eu を含有する 型サイアロン蛍光体粒子を構成する元素を含む原料を混合する混合工程と、

原料の混合物を加熱し、 型サイアロン蛍光体を得る加熱工程と、

前記加熱工程で得られた 型サイアロン蛍光体を粉碎し、 型サイアロン蛍光体粒子を得る粉碎工程と、

前記粉碎工程で得られた 型サイアロン蛍光体粒子に酸処理を実施することにより、前記 型サイアロン蛍光体粒子の表面に微小凹部を形成する工程と、

を備える蛍光体粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体粒子、複合体、発光装置および蛍光体粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

窒化物、酸窒化物蛍光体として、特定の希土類元素が賦活された 型サイアロン蛍光体は、有用な蛍光特性を有することが知られており、白色LED等に適用されている。 型サイアロン蛍光体は、 型窒化ケイ素結晶の Si - N 結合が部分的に Al - N 結合と Al - O 結合で置換され、電気的中性を保つために、結晶格子間に特定の元素 (Ca、並びに Li、Mg、Y、又は La と Ce を除くランタニド金属) が格子内に侵入固溶した構造を有している。侵入固溶する元素の一部を発光中心となる希土類元素とすることにより蛍光特性が発現する。中でも、Ca を固溶させ、その一部を Eu で置換した 型サイアロン蛍光体は、紫外～青色領域の幅広い波長域で比較的効率よく励起され、黄～橙色発光を示す。このような 型サイアロン蛍光体の蛍光特性をさらに向上させる試みとして、たとえば、分級処理によって、特定の平均粒径を有する 型サイアロン蛍光体を選別することが提案されている (特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2009 - 96882 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者は、 型サイアロン蛍光体の蛍光特性の向上について鋭意検討したところ、

10

20

30

40

50

型サイアロン蛍光体の蛍光特性が 型サイアロン蛍光体粒子の表面形状によって変化することを見出した。さらに、どのような表面形状が 型サイアロン蛍光体の蛍光特性に資するのか、検討を進めた結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、 型サイアロン蛍光体粒子の蛍光特性のさらなる向上を実現する技術を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、Euを含有する 型サイアロン蛍光体粒子であって、前記 型サイアロン蛍光体粒子の表面に少なくとも1つの微小凹部が形成されており、前記微小凹部を横切る一断面において、深さが5nm以上500nm以下であり、前記 型サイアロン蛍光体粒子は、一般式： $(M1_x, M2_y, Eu_z)(Si_{12-(m+n)}Al_{m+n})(O_nN_{16-n})$ （ただし、M1は1価のLi元素であり、M2は2価のCa元素である）で示されるEu元素を含有する 型サイアロン蛍光体で構成され、前記一般式において、 $x=0$ 、 $0 < y < 2.0$ 、 $0 < z \leq 0.5$ 、 $0 < x+y$ 、 $0.3 \leq x+y+z \leq 2.0$ 、 $0 < m \leq 4.0$ 、 $0 < n \leq 3.0$ である、蛍光体粒子が提供される。

10

【0006】

また、本発明によれば、上述した蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を封止する封止材と、を備える複合体が提供される。

【0007】

また、本発明によれば、励起光を発する発光素子と、前記励起光の波長を変換する上述の複合体と、を備える発光装置が提供される。

20

【0008】

また、本発明によれば、上述した蛍光体粒子の製造方法であって、Euを含有する 型サイアロン蛍光体粒子を構成する元素を含む原料を混合する混合工程と、原料の混合物を加熱し、 型サイアロン蛍光体を得る加熱工程と、前記加熱工程で得られた 型サイアロン蛍光体を粉砕し、 型サイアロン蛍光体粒子を得る粉砕工程と、前記粉砕工程で得られた 型サイアロン蛍光体粒子に酸処理を実施することにより、前記 型サイアロン蛍光体粒子の表面に微小凹部を形成する工程と、を備える蛍光体粒子の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、 型サイアロン蛍光体粒子の蛍光特性を向上させることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1(a)は、 型サイアロン蛍光体粒子の表面に設けられた微小凹部の模式図である。図1(b)は、図1(a)のA-A線に沿った断面における微小凹部の模式図である。

【図2】実施形態に係る発光装置の構造を示す概略断面図である。

【図3】実施例1の 型サイアロン蛍光体粒子のSEM像である。

【図4】実施例2の 型サイアロン蛍光体粒子のSEM像である。

【図5】図5(a)は、実施例1の 型サイアロン蛍光体粒子の微小凹部の解析に用いた領域のSEM像である。図5(b)は、実施例1の 型サイアロン蛍光体粒子の微小凹部の解析に用いた領域の2値化画像である。

40

【図6】図6(a)は、実施例2の 型サイアロン蛍光体粒子の微小凹部の解析に用いた領域のSEM像である。図6(b)は、実施例2の 型サイアロン蛍光体粒子の微小凹部の解析に用いた領域の2値化画像である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

【0012】

実施形態に係る蛍光体粒子は、賦活物質としてEuを含有する 型サイアロン蛍光体粒

50

子からなる。当該 型サイアロン蛍光体粒子の表面に少なくとも1つの微小凹部が形成されている。

ここで微小凹部とは、 型サイアロン蛍光体粒子の表面に形成されたクレータ状（ただし、凹部の縁が盛り上がっていることを要しない）の凹部であり、その径がミクロンからサブミクロンレベル、深さがサブミクロンレベルであるものをいう。

なお、実施形態に係る蛍光体粒子を含む集合体（粉末）においては、表面に上述の微小凹部が形成されていない 型サイアロン蛍光体粒子を含んでもよい。

【0013】

本実施形態の 型サイアロン蛍光体粒子によれば、従来の 型サイアロン蛍光体粒子が持つ励起波長域および蛍光波長域を保持しつつ、その蛍光特性を向上させることができるため、結果として、 型サイアロン蛍光体粒子を用いた発光装置の発光特性を向上させることができる。

10

この理由として、詳細なメカニズムは定かでないが、たとえば、 型サイアロン蛍光体粒子の表面に形成された微小凹部は、蛍光に寄与しない異相が除去された痕跡として特徴的な凹部構造であり、このような微小凹部が形成された 型サイアロン蛍光体粒子では、微小凹部が形成された領域以外の 型サイアロン蛍光体粒子の表面においても、蛍光に寄与しない異相が広範囲にわたり、除去されていると推察される。この結果、 型サイアロン蛍光体粒子の表面において、蛍光に寄与する蛍光体の母結晶の割合が増大することで 型サイアロン蛍光体粒子の蛍光特性が向上することが考えられる。

これに加えて、微小凹部内に入射した光が、 型サイアロン蛍光体粒子の内部に取り込まれ、効率的に取り出された結果、 型サイアロン蛍光体粒子の蛍光特性が向上することが考えられる。

20

【0014】

（ 型サイアロン蛍光体粒子）

Euを含有する 型サイアロン蛍光体粒子は、以下に説明する 型サイアロン蛍光体で構成される。

型サイアロン蛍光体は、一般式： $(M1_x, M2_y, Eu_z)(Si_{12-(m+n)}, Al_{m+n})(O_n N_{16-n})($ ただし、M1は1価のLi元素であり、M2はMg、Ca及びランタニド元素（LaとCeを除く）からなる群から選ばれる1種以上の2価の元素）で示されるEu元素を含有する 型サイアロン蛍光体である。

30

【0015】

型サイアロン蛍光体の固溶組成は、上記一般式におけるx、y、z及びそれに付随するSi/Al比やO/N比により決まるmとnで表され、 $0 < x < 2.0$ 、 $0 < y < 2.0$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < x + y < 2.0$ 、 $0.3 < x + y + z < 2.0$ 、 $0 < m < 4.0$ 、 $0 < n < 3.0$ である。特にM2として、Caを使用すると、幅広い組成範囲で 型サイアロン蛍光体が安定化し、その一部を発光中心となるEuで置換することにより、紫外から青色の幅広い波長域の光で励起され、黄から橙色の可視発光を示す蛍光体を得られる。

【0016】

一般に、 型サイアロン蛍光体は、当該 型サイアロン蛍光体とは異なる第二結晶相や不可避免的に存在する非晶質相のため、組成分析等により固溶組成を厳密に規定することができない。 型サイアロン蛍光体の結晶相としては、 型サイアロン単相が好ましく、他の結晶相として窒化アルミニウム又はそのポリタイポイド等を含んでいてもよい。

40

【0017】

型サイアロン蛍光体粒子では、複数の等軸状の一次粒子が焼結して塊状の二次粒子を形成する。本実施形態における一次粒子とは、電子顕微鏡等で観察可能な単独で存在することができる最小粒子をいう。

【0018】

型サイアロン蛍光体粒子の平均粒径の下限は、 $1 \mu m$ 以上が好ましく、 $5 \mu m$ 以上がより好ましく、 $10 \mu m$ 以上がさらに好ましい。また、 型サイアロン蛍光体粒子の平均粒径の上限は、 $30 \mu m$ 以下が好ましく、 $20 \mu m$ 以下がより好ましい。 型サイアロン

50

蛍光体粒子の平均粒径は上記二次粒子における寸法である。型サイアロン蛍光体粒子の平均粒径を $5\ \mu\text{m}$ 以上とすることにより、後述する複合体の透明性をより高めることができる。一方、型サイアロン蛍光体粒子の平均粒径を $30\ \mu\text{m}$ 以下とすることにより、ダイサー等で複合体を切断加工する際に、チップングが生じることを抑制することができる。

【0019】

ここで、型サイアロン蛍光体粒子の平均粒径とは、JIS R1629:1997に準拠したレーザー回折散乱法による体積基準の積算分率におけるメジアン径 (D_{50})を意味する。

【0020】

型サイアロン蛍光体粒子の形状は特に限定されず、球状体、立方体、柱状体、不定形などが挙げられる。

【0021】

(型サイアロン蛍光体粒子の表面に形成される微小凹部)

型サイアロン蛍光体粒子の表面には、少なくとも1つの微小凹部が形成されている。

型サイアロン蛍光体粒子の表面における微小凹部の有無は、たとえば、走査型電子顕微鏡 (SEM) により確認することができる。微小凹部の径については、SEMにより得られた像を用いて測定することができる。微小凹部の深さについては、走査型原子間力顕微鏡 (AFM) により測定することができる。

【0022】

図1(a)は、型サイアロン蛍光体粒子の表面に設けられた微小凹部の模式図である。図1(a)に示すように、微小凹部20は、型サイアロン蛍光体粒子10の表面に形成されたクレータ状の凹部である。

【0023】

図1(b)に示すように、微小凹部20の径 W は、型サイアロン蛍光体粒子10の表面における、微小凹部20の開口幅である。微小凹部20の径 W は、特定の微小凹部20において径を測る線をどこに取るかにより異なりうる。微小凹部20の最大径 W_{max} は、微小凹部20の径 W のうち、最大となる値である。型サイアロン蛍光体粒子10は、最大径 W_{max} が $50\ \text{nm}$ 以上 $2000\ \text{nm}$ 以下の微小凹部20を少なくとも1つ含むことが好ましい。最大径 W_{max} の下限は、 $100\ \text{nm}$ 以上がより好ましく、 $150\ \text{nm}$ 以上がさらに好ましい。最大径 W_{max} の上限は、 $1500\ \text{nm}$ 以下がより好ましく、 $1000\ \text{nm}$ 以下がさらに好ましい。

微小凹部20の幅 W_{max} の下限を上記範囲とすることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

また、微小凹部20の最大径 W_{max} の上限を上記範囲とすることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の強度を損なうことなく、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

【0024】

特定の型サイアロン蛍光体粒子10において、その表面に最大径 W_{max} の異なる複数の微小凹部20が形成されていてよい。具体的には、特定の型サイアロン蛍光体粒子10は、最大径 W_{max} が $1000\ \text{nm}$ を超え $2000\ \text{nm}$ 以下の微小凹部を少なくとも1つ含み、かつ、最大径 W_{max} が $500\ \text{nm}$ を超え $1000\ \text{nm}$ 以下の微小凹部を少なくとも1つ含むことが好ましい。

これによれば、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

【0025】

また、上記に加えて、最大径 W_{max} が $50\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下の微小凹部を少なくとも1つ含むことが好ましい。

これによれば、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0026】

微小凹部20の深さDは、微小凹部20を横切る一断面における、型サイアロン蛍光体粒子10の表面から、微小凹部20の底部までの長さである。微小凹部20の深さDは、特定の微小凹部20における断面により異なりうる。

【0027】

微小凹部20を横切る一断面において、微小凹部20の深さDの下限は、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。一方、微小凹部20の深さDの上限は、500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下がさらに好ましい。

微小凹部20を横切る一断面において、深さDの下限を上記範囲とすることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

10

また、微小凹部20の深さDの上限を上記範囲とすることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の強度を損なうことなく、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができる。

【0028】

型サイアロン蛍光体粒子10は、その表面に複数の微小凹部20同士が隣接している微小凹部群22を有することが好ましい。

「微小凹部20同士が隣接している」ことは、異なる微小凹部20同士の間隔が、いずれか一方の微小凹部20の最大径 W_{max} の $1/2$ 以下である場合をいう。異なる微小凹部20同士の間隔が実質的に無いに等しく、2つの微小凹部20が連結しているような形態も「微小凹部20同士が隣接している」ことに含まれる。

20

型サイアロン蛍光体粒子10の表面に微小凹部群22が形成されることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の蛍光特性をより一層向上させることができると考えられる。

【0029】

型サイアロン蛍光体粒子10の表面において複数の微小凹部20が占めている領域の面積比率、すなわち、型サイアロン蛍光体粒子10の表面の面積に対する、複数の微小凹部20の占める合計面積の比率の下限は、10%以上が好ましく12%以上がより好ましく15%以上がさらに好ましい。一方、複数の微小凹部20の占める合計面積の比率の上限は、25%以下が好ましく、23%以下がより好ましく、20%以下がさらに好ましい。

30

複数の微小凹部20が占める合計面積の比率の下限が上記範囲であることにより、蛍光特性がより一層向上すると考えられる。一方、複数の微小凹部20が占める合計面積の比率の上限が上記範囲であることにより、型サイアロン蛍光体粒子10の強度が損なわれることを抑制することができる。

【0030】

以上説明した蛍光体粒子によれば、粒子表面に微小凹部を有することにより、蛍光特性の向上を図ることができる。

【0031】

(蛍光体粒子の製造方法)

本実施形態の型サイアロン蛍光体粒子の製造方法について説明する。型サイアロン蛍光体粒子では、合成過程において、主として原料粉末の一部が反応して液相が形成され、その液相を介して各元素が移動することにより、固溶体形成と粒成長が進む。

40

まず、Euを含有する型サイアロン蛍光体粒子を構成する元素を含む原料を混合する。カルシウム原料として、窒化カルシウムを使用して合成した酸素含有率の低い型サイアロン蛍光体粒子では、カルシウムが高濃度に固溶される。特にCa固溶濃度が高い場合、酸化物原料を使用した従来組成よりも高波長側(590nm以上)に発光ピーク波長を有する蛍光体を得られる。具体的には前記一般式において、 $1.5 < x + y + z < 2.0$ が好ましい。Caの一部をLi、Mg、Sr、Ba、Y及びランタニド元素(LaとCeを除く。)に置換し、発光スペクトルの微調整を行うこともできる。

【0032】

50

上記以外の原料粉末としては、窒化ケイ素、窒化アルミニウム及びEu化合物が挙げられる。Eu化合物としては、酸化ユーロピウム、加熱後に酸化ユーロピウムになる化合物、及び、窒化ユーロピウムがあり、好ましくは、系内の酸素量を減らすことができる窒化ユーロピウムが好ましい。

【0033】

予め合成した型サイアロン蛍光体粒子を適量原料粉末に添加すると、これが粒成長の基点となり、比較的短軸径の大きな型サイアロン蛍光体粒子を得ることができ、添加する型サイアロン粒子の形態を変えることで粒形状を制御することができる。

【0034】

前記した各原料を混合する方法としては、乾式混合する方法、原料各成分と実質的に反応しない不活性溶媒中で湿式混合した後に溶媒を除去する方法がある。混合装置としては、V型混合機、ロッキングミキサー、ボールミル、振動ミルがある。大気中で不安定な窒化カルシウムの混合については、その加水分解や酸化が合成品特性に影響するため、不活性雰囲気グローブボックス内で行うことが好ましい。

【0035】

混合して得た粉末（以下、単に原料粉末という）を、原料及び合成される蛍光体と反応性の低い材質の容器、たとえば窒化ホウ素製容器内に充填し、窒素雰囲気中で、所定時間加熱することにより型サイアロン蛍光体を得る。加熱処理の温度は、1650以上1950以下とすることが好ましい。

【0036】

加熱処理の温度を1650以上とすることにより、未反応生成物の残存する量を抑制し、十分に一次粒子を成長させることができ、1950以下とすることにより、顕著な粒子間の焼結を抑制できる。

【0037】

原料粉末の容器内への充填は、加熱中に粒子間焼結を抑制する観点から、嵩高くすることが好ましい。具体的には、原料粉末の容器に充填する際に嵩密度を 0.6 g/cm^3 以下とすることが好ましい。

【0038】

加熱処理における加熱時間は、未反応物が多く存在したり、一次粒子が成長不足であったり、粒子間の焼結が生じてしまったりという不都合が生じない時間範囲として、2時間以上24時間以下が好ましい。

【0039】

上述の工程によって外形がインゴット状の型サイアロン蛍光体が生成される。このインゴット状の型サイアロン蛍光体を、クラッシャー、乳鉢粉碎、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等の粉碎機による粉碎工程と、これらの粉碎処理後の篩分級工程とによって、二次粒子の D_{50} 粒径が調整された型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を得ることができる。また、水溶液中に分散させて粒子径が小さく沈降しにくい二次粒子を除去する工程を行うことで、二次粒子の D_{50} 粒径を調整することができる。

【0040】

本実施形態に係る型サイアロン蛍光体粒子は、上述した工程を実施した後、酸処理工程を実施することにより作製することができる。

酸処理工程では、たとえば、酸性水溶液中に型サイアロン蛍光体粒子が浸漬される。酸性水溶液としては、フッ酸、硝酸、塩酸などの酸から選ばれる1種の酸を含む酸性水溶液、または上記の酸から2種以上を混合して得られる混酸水溶液が挙げられる。この中でも、フッ酸を単独で含むフッ酸水溶液およびフッ酸と硝酸を混合して得られる混酸水溶液がより好ましい。酸性水溶液の原液濃度は、用いる酸の強さによって適宜設定されるが、たとえば、0.7%以上100%以下が好ましく、0.7%以上40%以下がより好ましい。また、酸処理を実施する際の温度は60以上90以下が好ましく、反応時間（浸漬時間）としては15分以上80分以下が好ましい。

型サイアロン蛍光体粒子の表面に形成される微小凹部の数、分布の仕方、径および深

10

20

30

40

50

さは、酸処理に用いる酸性水溶液の原液濃度、酸処理時の温度、反応時間などを最適に調節することにより制御することができる。たとえば、後述する豊富な実施例を参考に、実施例で使用した酸性水溶液の原液濃度、酸処理時の温度、反応時間の組み合わせに近似する条件を採用し酸処理を実施することにより、型サイアロン蛍光体粒子の表面に所望の数、分布の仕方、径および深さの微小凹部を形成することができる。

【0041】

(複合体)

実施形態に係る複合体は、上述した蛍光体粒子と、当該蛍光体粒子を封止する封止材と、を備える。本実施形態に係る複合体では、上述した蛍光体粒子が封止材中に複数分散されている。封止材としては、周知の樹脂やガラスなどの材料を用いることができる。封止材に用いる樹脂としては、たとえば、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂などの透明樹脂が挙げられる。

10

【0042】

複合体を作製する方法としては、液体状の樹脂またはガラスに型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を加え、均一に混合した後、加熱処理により硬化させて作製する方法が挙げられる。

【0043】

(発光装置)

図2は、実施形態に係る発光装置の構造を示す概略断面図である。図2に示すように、発光装置100は、発光素子120、ヒートシンク130、ケース140、第1リードフレーム150、第2リードフレーム160、ボンディングワイヤ170、ボンディングワイヤ172および複合体40を備える。

20

【0044】

発光素子120はヒートシンク130上面の所定領域に実装されている。ヒートシンク130上に発光素子120を実装することにより、発光素子120の放熱性を高めることができる。なお、ヒートシンク130に代えて、パッケージ用基板を用いてもよい。

【0045】

発光素子120は、励起光を発する半導体素子である。発光素子120としては、たとえば、近紫外から青色光に相当する300nm以上500nm以下の波長の光を発生するLEDチップを使用することができる。発光素子120の上面側に配設された一方の電極(図示せず)が金線などのボンディングワイヤ170を介して第1リードフレーム150の表面と接続されている。また、発光素子120の上面に形成されている他方の電極(図示せず)は、金線などのボンディングワイヤ172を介して第2リードフレーム160の表面と接続されている。

30

【0046】

ケース140には、底面から上方に向かって孔径が徐々に拡大する略漏斗形状の凹部が形成されている。発光素子120は、上記凹部の底面に設けられている。発光素子120を取り囲む凹部の壁面は反射板の役目を担う。

【0047】

複合体40は、ケース140によって壁面が形成される上記凹部に充填されている。複合体40は、発光素子120から発せられる励起光をより長波長の光に変換する波長変換部材である。複合体40として、本実施形態の複合体が用いられ、樹脂などの封止材30中に本実施形態の蛍光体粒子1が分散されている。発光装置100は、発光素子120の光と、この発光素子120の光を吸収し励起される蛍光体粒子1から発生する光との混合色を発する。発光装置100は、発光素子120の光と蛍光体粒子1から発生する光との混色により白色を発光することが好ましい。

40

【0048】

本実施形態の発光装置100では、上述したように、蛍光体粒子1として表面に微小凹部が形成されている型サイアロン蛍光体粒子を用いることにより、蛍光体粒子1および複合体40の蛍光特性が向上し、ひいては、発光装置100の発光強度の向上を図ること

50

ができる。

【0049】

なお、図2では、表面実装型の発光装置が例示されているが、発光装置は表面実装型に限定されず、砲弾型やCOB（チップオンボード）型、CSP（チップスケールパッケージ）型であってもよい。

【0050】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

以下、参考形態の例を付記する。

1. 10
Euを含有する型サイアロン蛍光体粒子であって、
前記型サイアロン蛍光体粒子の表面に少なくとも1つの微小凹部が形成されている、
蛍光体粒子。
2. 10
前記微小凹部を横切る一断面において、深さが5nm以上500nm以下である1.に
記載の蛍光体粒子。
3. 20
最大径が50nm以上2000nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む1.また
は2.に記載の蛍光体粒子。
4. 20
最大径が1000nmを超え2000nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含み、か
つ、
最大径が500nmを超え1000nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む3.に
記載の蛍光体粒子。
5. 20
最大径が50nm以上500nm以下の前記微小凹部を少なくとも1つ含む3.または
4.に記載の蛍光体粒子。
6. 30
複数の前記微小凹部が隣接している微小凹部群を有する1.乃至5.のいずれか1つに
記載の蛍光体粒子。
7. 30
前記蛍光体粒子の表面において前記微小凹部が占めている領域の面積比率が10%以上
25%以下である1.乃至6.のいずれか1つに記載の蛍光体粒子。
8. 30
1.乃至7.のいずれか1つに記載の蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子を封止する封止材
と、
を備える複合体。
9. 40
励起光を発する発光素子と、
前記励起光の波長を変換する8.に記載の複合体と、
を備える発光装置。
10. 40
1.乃至7.のいずれか1つに記載の蛍光体粒子の製造方法であって、
Euを含有する型サイアロン蛍光体粒子を構成する元素を含む原料を混合する混合工
程と、
原料の混合物を加熱し、型サイアロン蛍光体を得る加熱工程と、
前記加熱工程で得られた型サイアロン蛍光体を粉碎し、型サイアロン蛍光体粒子を
得る粉碎工程と、
前記粉碎工程で得られた型サイアロン蛍光体粒子に酸処理を実施することにより、前
記型サイアロン蛍光体粒子の表面に微小凹部を形成する工程と、
50

を備える蛍光体粒子の製造方法。

【実施例】

【0051】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0052】

(実施例1)

グローブボックス内で、原料粉末の配合組成として、窒化ケイ素粉末(宇部興産株式会社製、E10グレード)を62.4質量部、窒化アルミニウム粉末(トクヤマ株式会社製、Eグレード)を22.5質量部、酸化ユーロピウム粉末(信越化学工業社製RUグレード)を2.2質量部、窒化カルシウム粉末(高純度化学研究所社製)を12.9質量部とし、原料粉末をドライブレンド後、目開き250 μ mのナイロン製篩を通して原料混合粉末を得た。その原料混合粉末120gを、内部の容積が0.4リットルの蓋付きの円筒型窒化ホウ素製容器(デンカ株式会社製、N-1グレード)に充填した。

10

【0053】

この原料混合粉末を容器ごとカーボンヒーターの電気炉で大気圧窒素雰囲気中、1800で16時間の加熱処理を行った。原料混合粉末に含まれる窒化カルシウムは、空气中で容易に加水分解しやすいので、原料混合粉末を充填した窒化ホウ素製容器はグローブボックスから取り出した後、速やかに電気炉にセットし、直ちに真空排気し、窒化カルシウムの反応を防いだ。

20

【0054】

合成物は乳鉢で軽く解砕し、目開き150 μ mの篩を全通させ、蛍光体粉末を得た。この蛍光体粉末に対して、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定(X-ray Diffraction)により、結晶相を調べたところ、存在する結晶相はEu元素を含有するCa-型サイアロン(Caを含む型サイアロン)であった。

【0055】

次に、50%フッ酸1.2mlと、70%硝酸2.8mlとを混合して混合原液とした。混合原液に蒸留水396mlを加え、混合原液の濃度を1%に希釈し、混酸水溶液400mlを調製した。この混酸水溶液に、上述の型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末30gを添加し、混酸水溶液の温度を80に保ち、マグネチックスターラを用いて回転速度450rpmで攪拌しながら、30分浸漬する酸処理を実施した。酸処理後の粉末は、蒸留水にて十分に酸を洗い流して濾過し、乾燥させた後、目開き45 μ mの篩を通して実施例1の型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

30

【0056】

(実施例2)

実施例1で用いた混酸水溶液に代えて、50%フッ酸2.0mlと、70%硝酸2.0mlとを混合した混合原液に蒸留水396mlを加え、原液濃度1.0%の混酸水溶液を調製したことを除いて、実施例1と同様な手順で実施例2の型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

40

【0057】

(実施例3)

実施例1で用いた混酸水溶液に代えて、50%フッ酸50mlと、70%硝酸50mlとを混合した混合原液に蒸留水300mlを加え、原液濃度25%の混酸水溶液を調製したこと、および混酸水溶液の温度を80に保ちながら蛍光体粉末を60分浸漬したことを除いて、実施例1と同様な手順で実施例3の型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

【0058】

(実施例4)

50

実施例 1 で用いた混酸水溶液に代えて、50%フッ酸 3.2 ml と、70%硝酸 0.8 ml とを混合した混合原液に蒸留水 396 ml を加え、原液濃度 1.0% の混酸水溶液を調製したことを除いて、実施例 1 と同様な手順で実施例 4 の 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

【0059】

(実施例 5)

実施例 1 で用いた混酸水溶液に代えて、50%フッ酸 100 ml (原液) に蒸留水 300 ml を加え、原液濃度 25% のフッ酸水溶液を調製したことを除いて、実施例 1 と同様な手順で実施例 5 の 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

【0060】

(比較例 1)

実施例 1 で用いた混酸水溶液に代えて、50%フッ酸 1.0 ml と、70%硝酸 1.0 ml とを混合した混合原液に蒸留水 398 ml を加え、原液濃度 0.5% の混酸水溶液を用いたこと、および混酸水溶液の温度を 80 に保ち、マグネチックスターラを用いて回転速度 300 rpm で攪拌しながら、30分浸漬する酸処理を実施したことを除き、実施例 1 と同様な手順で比較例 1 の 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を作製した。

比較例 1 の 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末の作製方法では、酸処理に用いる混酸水溶液の原液濃度を従来実施していた水準とした。

【0061】

(特性評価)

[発光特性]

得られた各 型サイアロン蛍光体からなる粉末に関して、吸収率、内部量子効率、外部量子効率を、分光光度計(大塚電子株式会社製 MCPD-7000)により測定し、以下の手順で算出した。

実施例、比較例の 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を凹型セルの表面が平滑になるように充填し、積分球を取り付けた。この積分球に、発光光源(Xeランプ)から 455 nm の波長に分光した単色光を、光ファイバーを用いて導入した。この単色光を励起源として、蛍光体の試料に照射し、試料の蛍光スペクトル測定を行った。

試料部に反射率が 99% の標準反射板(Lab sphere 社製スペクトラロン)を取り付けて、波長 455 nm の励起光のスペクトルを測定した。その際、450 nm 以上 465 nm 以下の波長範囲のスペクトルから励起光フォトン数(Q_{ex})を算出した。

試料部に 型サイアロン蛍光体粒子からなる粉末を取り付けて、得られたスペクトルデータから励起反射光フォトン数(Q_{ref})及び蛍光フォトン数(Q_{em})を算出した。励起反射光フォトン数は、励起光フォトン数と同じ波長範囲で、蛍光フォトン数は、465 nm 以上 800 nm 以下の範囲で算出した。

$$\text{吸収率} = (Q_{ex} - Q_{ref}) / Q_{ex} \times 100$$

$$\text{内部量子効率} = (Q_{em} / (Q_{ex} - Q_{ref})) \times 100$$

$$\text{外部量子効率} = (Q_{em} / Q_{ex}) \times 100$$

上記の測定方法を用い、株式会社サイアロンより販売している標準試料 NSG1301 を測定した場合、外部量子効率は 55.6%、内部量子効率 74.8% となった。この試料を標準として装置を校正した。

【0062】

[粒度測定]

粒度は Microtrac MT3300EX II (マイクロトラック・ベル株式会社) を用い、JIS R1629:1997 に準拠したレーザー回折散乱法により測定した。イオン交換水 100 cc に 型サイアロン蛍光体粒子 0.5 g を投入し、そこに Ultrasonic Homogenizer US-150E (株式会社日本精機製作所、チップサイズ 20 mm、Amplitude 100%、発振周波数 19.5 KHz、振幅約 31 μ m) で 3 分間、分散処理を行い、その後、MT3300EX II で粒度測定を行った。得られた粒度分布からメジアン径 D_{50} を求めた。

10

20

30

40

50

【0063】

[微小凹部の確認]

走査型電子顕微鏡（SEM）により、型サイアロン蛍光体粒子の表面に微小凹部が形成されているか否かを確認した。図3、図4は、それぞれ、実施例1、実施例2の型サイアロン蛍光体粒子のSEM像である。図3、図4に示すように、実施例1、実施例2では、型サイアロン蛍光体粒子の表面に微小凹部が形成されていることが確認された。より詳しくは、実施例1、2ともに、孤立した微小凹部に加え、微小凹部同士が隣接した微小凹部群が分布していることが確認された。

また、実施例3～5の型サイアロン蛍光体粒子についても、実施例1、2と同様に、表面に微小凹部が形成されていることが確認された。

10

これに対して、比較例1では、蛍光体粒子の表面に微小凹部が存在しないことが確認された。

【0064】

[微小凹部の面積および寸法測定]

実施例1の型サイアロン蛍光体粒子のSEM画像のうち、図5(a)に示す解析領域（ $4.4\mu\text{m} \times 6.4\mu\text{m}$ ）を2値化し、微小凹部を抽出した（図5(b)参照）。図5(b)に示すように、抽出された各微小凹部をナンバリングし、解析ソフト（日鉄住金テクノロジー社製、Version 3.5）を用いて、各微小凹部の最大径、最小径、円相当径、面積および面積率を算出した。

同様に、実施例2の型サイアロン蛍光体粒子のSEM画像のうち、図6(a)に示す解析領域（ $4.4\mu\text{m} \times 6.4\mu\text{m}$ ）を2値化し、微小凹部を抽出した（図6(b)参照）。図6(b)に示すように、抽出された各微小凹部をナンバリングし、上述した解析ソフトを用いて、各微小凹部の最大径、最小径、円相当径、面積および解析領域（ $4.4\mu\text{m} \times 6.4\mu\text{m}$ ）を基準領域とする面積比率を算出した。さらに、解析領域（ $4.4\mu\text{m} \times 6.4\mu\text{m}$ ）を基準領域として当該基準領域中において微小凹部が占めている領域の面積比率、すなわち、型サイアロン蛍光体粒子の表面の面積に対する、微小凹部の占める合計面積の比を算出した。実施例1、2の型サイアロン蛍光体粒子について得られた結果をそれぞれ表2、表3に示す。

20

【0065】

[微小凹部の深さの測定]

実施例1、実施例2の型サイアロン蛍光体粒子について、図5(b)および図6(b)でナンバリングされた微小凹部の深さを走査型原子間力顕微鏡（AFM）を用いて計測した。実施例1、2の型サイアロン蛍光体粒子について、得られた結果をそれぞれ表2、表3に示す。

30

【0066】

【 表 1 】

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
酸処理	50%フッ酸(ml)	1.2	2.0	50	3.2	100	1.0
	70%硝酸(ml)	2.8	2.0	50	0.8	0	1.0
	液比(フッ酸の量:硝酸の量)	3:7	5:5	5:5	8:2	10:0	5:5
	蒸留水(ml)	396	396	300	396	300	398
	原液濃度(%)	1.0	1.0	25	1.0	25	0.5
反応条件	温度(°C)	80	80	80	80	80	80
	時間(分)	30	30	60	30	30	30
粒度	D ₅₀ (μm)	14.5	16.2	16.3	15.6	14.3	15.6
表面形状	微小凹部の有無	あり	あり	あり	あり	あり	なし
	吸収率(%)	88.4	89.3	87.7	88.9	88.2	89.1
発光特性	内部量子効率(%)	80.3	79.5	77.1	79.9	80.2	73.7
	外部量子効率(%)	71.0	71.1	67.6	71.0	70.7	65.7

【 0 0 6 7 】

【表 2】

表 2

微小凹部 No.	面積(μm^2)	面積率(%)	最大径 (nm)	最小径 (nm)	円相当径 (nm)	AFM:深さ(nm)
1	0.085	0.30	440.4	291.2	329.2	120.6
2	0.926	3.29	1616.3	778.6	1085.6	344.9
3	0.710	2.52	1157.6	982.4	950.4	313.4
4	0.114	0.41	549	300.3	380.8	48.6
5	0.170	0.60	605.4	387.7	464.6	154.7
6	0.115	0.41	566.4	281.8	383.3	146.4
7	0.479	1.70	1134.4	609.3	781.1	279.1
8	0.002	0.01	68.1	47.2	55.2	7.8
9	0.059	0.21	436.8	226.5	274	87.5
10	0.469	1.67	1209.4	641.1	772.4	225.3
11	0.012	0.04	176.1	87.4	125.3	35.3
12	0.007	0.02	125.2	81	94.5	28.6
13	0.121	0.43	776.3	254	392.4	86.6
14	0.394	1.40	833	654.7	708.2	227.8
15	0.053	0.19	290.7	236.1	259.9	94.6
16	0.021	0.07	185.4	155	161.6	28.7
17	0.005	0.02	105.6	75.3	82.8	13.2
18	0.606	2.15	1586.5	545.8	878.2	392.5
19	0.031	0.11	254.3	187.4	200.1	324.9
20	0.071	0.25	572.9	230.6	299.6	33.7
21	0.099	0.35	481.1	286.7	354.4	162.7
最小値	0.002	0.01	68.1	47.2	55.2	7.8
最大値	0.926	3.29	1616.3	982.4	1085.6	392.5
合計	4.548	16.18				

【 0 0 6 8 】

10

20

30

【表 3】
表3

微小凹部 No.	面積(μm^2)	面積率(%)	最大径 (nm)	最小径 (nm)	円相当径 (nm)	AFM: 深さ(nm)
1	0.448	1.59	1072.3	706	755.6	-
2	0.115	0.41	575.1	336.5	382.7	-
3	0.331	1.18	900	640.5	648.7	-
4	0.635	2.26	1186.6	829.4	898.9	42.7
5	0.107	0.38	456.8	300.5	369.1	-
6	0.133	0.47	472.4	382.1	411.7	23.5
7	0.118	0.42	418.1	374.1	387.1	25.4
8	0.054	0.19	293.9	244.6	262.5	11.9
9	0.029	0.10	226	163.1	193.5	3.5
10	0.069	0.25	342.4	261.8	297.4	8.9
11	0.840	2.99	1669.5	932.1	1033.9	119.6
12	0.031	0.11	221.2	193	200	4.0
13	0.112	0.40	419.9	361.1	376.9	22.1
14	0.181	0.65	627.7	377	480.6	41.9
15	0.230	0.82	597.8	506.7	540.9	30.4
16	0.137	0.49	452.1	399.2	417.4	19.7
17	0.073	0.26	362.3	286.3	305.4	15.9
18	2.075	7.38	2057.6	1637.7	1625.5	220.2
19	0.124	0.44	474.2	350.7	396.7	17.5
20	0.034	0.12	249	200.4	208	3.1
21	0.144	0.51	601.6	334	428.6	10.0
22	0.155	0.55	547.9	391.9	443.5	31.8
23	0.270	0.96	891.4	444.7	586.3	19.8
24	0.100	0.36	409.2	339.7	356.9	13.1
25	0.031	0.11	218.1	184.5	197.4	5.6
26	0.082	0.29	347.9	313.3	323.9	12.8
27	0.071	0.25	360.4	236.1	301.5	16.2
最小値	0.029	0.10	218.1	163.1	193.5	3.1
最大値	2.075	7.38	2057.6	1637.7	1625.5	220.2
合計	6.729	23.94				

* No.1~3および5については傾斜があるためAFMでの深さ測定は不可能

表 1 に示すように、表面に微小凹部が形成された実施例 1 ~ 5 の各 型サイアロン蛍光体粒子では、比較例 1 に比べて、内部量子効率および外部量子効率がともに高まり、蛍光特性が向上することが確認された。また、実施例 1、2 の 型サイアロン蛍光体粒子は、以下のような微小凹部を有することで、蛍光特性が向上することが確認された。

- ・微小凹部を横切る一断面において、深さが 5 nm 以上 500 nm 以下である。
- ・最大径が 50 nm 以上 2000 nm 以下の微小凹部を少なくとも 1 つ含む。
- ・最大径が 1000 nm 超え 2000 nm 以下の前記微小凹部を少なくとも 1 つ含む、かつ、最大径が 500 nm 超え 1000 nm 以下の前記微小凹部を少なくとも 1 つ含む。
- ・最大径が 50 nm 以上 500 nm 以下の前記微小凹部を少なくとも 1 つ含む。

【符号の説明】

【0069】

1 蛍光体粒子

10 型サイアロン蛍光体粒子

20 微小凹部

10

20

30

40

50

- 2 2 微小凹部群
- 3 0 封止材
- 4 0 複合体
- 1 0 0 発光装置
- 1 2 0 発光素子
- 1 3 0 ヒートシンク
- 1 4 0 ケース
- 1 5 0 第1リードフレーム
- 1 6 0 第2リードフレーム
- 1 7 0 ボンディングワイヤ
- 1 7 2 ボンディングワイヤ

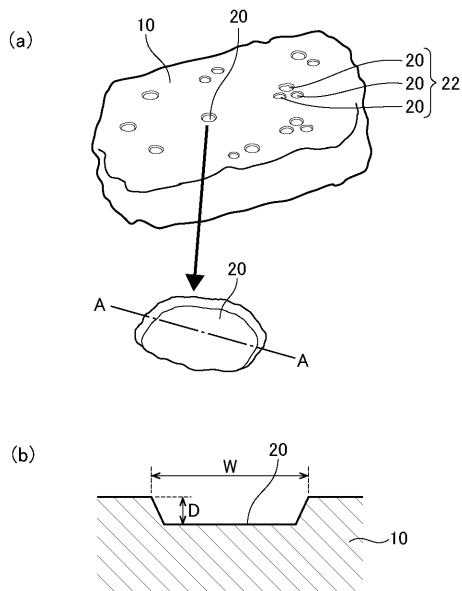
【要約】

【課題】蛍光体粒子の蛍光特性を向上させる。

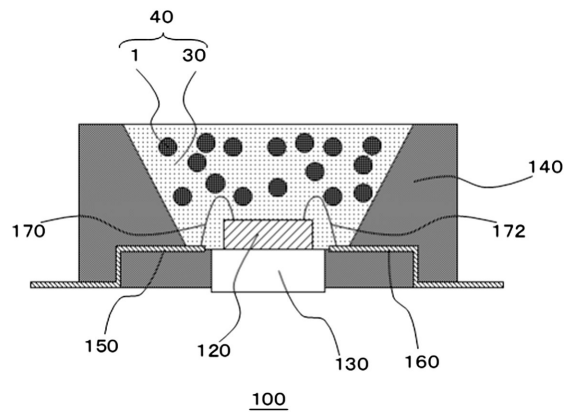
【解決手段】本発明のある態様は蛍光体粒子である。当該蛍光体粒子は、Euを含有する型サイアロン蛍光体粒子10であって、当該型サイアロン蛍光体粒子10の表面に少なくとも1つの微小凹部20が形成されている。

【選択図】図1

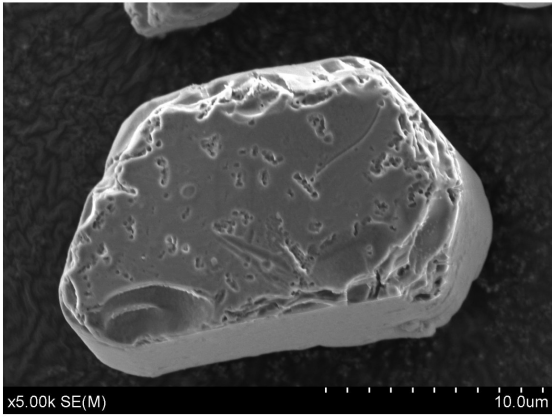
【図1】



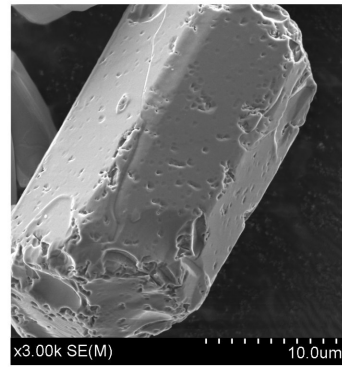
【図2】



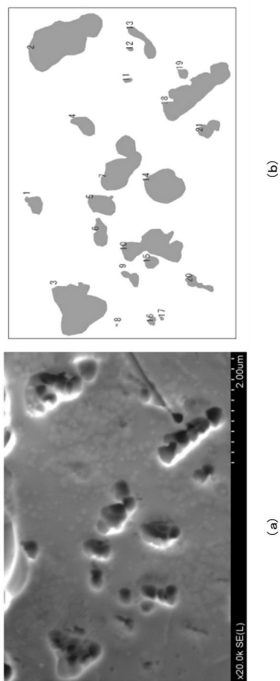
【 図 3 】



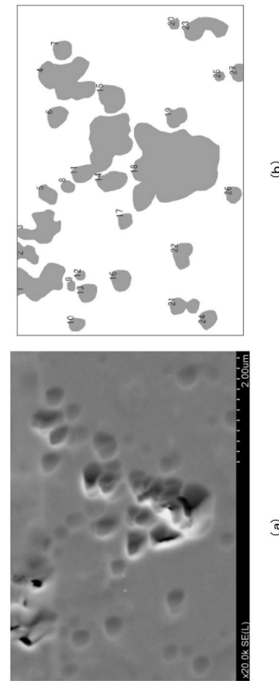
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 奥園 達也
福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内
- (72)発明者 宮崎 勝
福岡県大牟田市新開町1 デンカ株式会社 大牟田工場内
- (72)発明者 渡邊 真太郎
東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内

審査官 鳥居 敬司

- (56)参考文献 国際公開第2010/018873(WO, A1)
国際公開第2014/077240(WO, A1)
特開2016-050208(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/00-11/89
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)
CAplus/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS(STN)
WPIDS/WPIX(STN)