

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5398778号
(P5398778)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl. F I
 C O 9 K 11/64 (2006.01) C O 9 K 11/64 C Q D
 C O 9 K 11/08 (2006.01) C O 9 K 11/08 B
 H O 1 L 33/50 (2010.01) H O 1 L 33/00 4 I O

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-103135 (P2011-103135)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成23年5月2日(2011.5.2)		株式会社東芝
(62) 分割の表示	特願2008-197685 (P2008-197685) の分割		東京都港区芝浦一丁目1番1号
原出願日	平成20年7月31日(2008.7.31)	(74) 代理人	100117787
(65) 公開番号	特開2011-153319 (P2011-153319A)		弁理士 勝沼 宏仁
(43) 公開日	平成23年8月11日(2011.8.11)	(74) 代理人	100091487
審査請求日	平成23年5月2日(2011.5.2)		弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(74) 代理人	100111730
			弁理士 伊藤 武泰
		(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

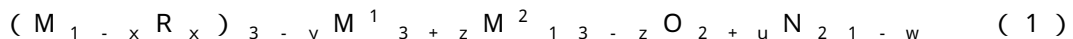
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

斜方晶系に属し、下記一般式(1)：



(式中、MはCaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素であり、

M¹はAlであり、

M²はSiであり、

RはEuであり、

0 < x 1、

- 0.1 y 0.15、

- 1 z 1、

- 1 < u - w 1である)

で表わされる組成を有するSr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁属結晶を含む蛍光体であって、前記Sr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁属結晶は、その結晶構造における格子定数および原子座標から計算されたM¹-NおよびM²-Nの化学結合の長さが、Sr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁の格子定数と原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さに比べて、それぞれ±15%以内である蛍光体の製造方法であって、

前記元素Mの窒化物または炭化物、前記元素M¹の窒化物、酸化物、または炭化物、前記元素M²の窒化物、酸化物、または炭化物、および前記発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を原料として用い、これらを混合してから焼成することを特徴とする、

蛍光体の製造方法。

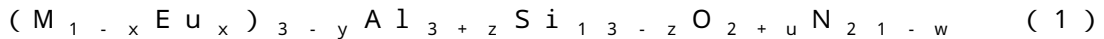
【請求項 2】

焼成を、5気圧以上の圧力下、1500～2000で行う、請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3】

CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Mの窒化物または炭化物、Alの窒化物、酸化物、または炭化物、Siの窒化物、酸化物、または炭化物、およびEuの酸化物、窒化物、または炭酸塩

を原料として用い、これらを混合してから5気圧以上の圧力下、焼成して、下記一般式(1)： 10



(式中、

0 < x < 1、

- 0.1 < y < 0.15、

- 1 < z < 1、

- 1 < u - w < 1である)

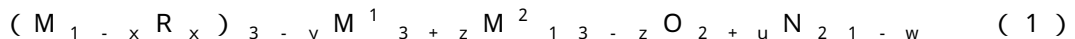
で表わされる組成を有し、波長250～500nmの光で励起した際に波長490～580nmの間にピークを有する発光を示す蛍光体を製造することを特徴とする、蛍光体の製造方法。 20

【請求項 4】

焼成を、1500～2000で行う、請求項3に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

斜方晶系に属し、下記一般式(1)：



(式中、MはCaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素であり、

M¹はAlであり、

M²はSiであり、

RはEuであり、

0 < x < 1、

- 0.1 < y < 0.15、

- 1 < z < 1、

- 1 < u - w < 1である)

で表わされる組成を有するSr₃Al₃Si_{1.3}O₂N_{2.1}属結晶を含む蛍光体であって、前記Sr₃Al₃Si_{1.3}O₂N_{2.1}属結晶は、そのXRDプロファイルの回折ピークのうちの回折強度の強い10本のピーク位置が、Sr₃Al₃Si_{1.3}O₂N_{2.1}のXRDプロファイルの回折ピークのピーク位置と一致する蛍光体の製造方法であって、

前記元素Mの窒化物または炭化物、前記元素M¹の窒化物、酸化物、または炭化物、前記元素M²の窒化物、酸化物、または炭化物、および前記発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を原料として用い、これらを混合してから焼成することを特徴とする、蛍光体の製造方法。 40

【請求項 6】

焼成を、5気圧以上の圧力下、1500～2000で行う、請求項5に記載の蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光体の製造方法に関するものである。特に、電界放出型ディスプレイ等のディスプレイ、および青色発光ダイオードまたは紫外発光ダイオードを光源とする発光装置に用いるのに適した蛍光体の製造方法に関するものである。 50

【背景技術】

【0002】

発光ダイオードを用いたLEDランプは、携帯機器、PC周辺機器、OA機器、各種スイッチ、バックライト用光源、および表示板などの各種表示装置に用いられている。これらLEDランプは高効率化が強く望まれており、加えて一般照明用途には高演色化、バックライト用途には高色域化の要請がある。高効率化には、蛍光体の高効率化が必要であり、高演色化あるいは高色域化には青色光で励起された場合に緑色の発光を示す蛍光体が有用である。

【0003】

また、高負荷LEDは駆動により発熱し、蛍光体の温度が100～200程度まで上昇することが一般的である。このような温度上昇が起こると蛍光体の発光強度は一般に低下する。このため蛍光体は、温度が上昇した場合であっても発光強度の低下が少ないことが望まれている。

10

【0004】

かかるLEDランプに用いるのに適当な、青色光で励起された場合に緑色の発光を示す蛍光体の例としてEu付活サイアロン蛍光体が挙げられる。この蛍光体は450nm励起で効率がよいとされ、450nm励起では、吸収率65%、内部量子効率53%、発光効率35%程度の性能を有するものである。

【0005】

また、昨今、フラットパネルディスプレイ装置に関する開発はが精力的に行われ、その開発はPDP(プラズマディスプレイ)やLCD(液晶ディスプレイ)に重点が置かれている。しかしながら、より鮮明な画像を提供するという点でPDPやLCDを凌駕するものとして、電界放出型ディスプレイが期待されている。

20

【0006】

電界放出型ディスプレイは、赤色、緑色、および青色の蛍光体が配列されたスクリーンと、このスクリーンに対してCRTよりも狭い間隔で対向するカソードを備えている。カソードには電子源がエミッタ素子として複数配置され、その近傍に配置されたゲート電極との電位差に応じて電子を放出する。放出された電子は蛍光体側のアノード電圧(加速電圧)により加速されて蛍光体に衝突して、これにより蛍光体が発光し、鮮明な画像を表示することができる。

30

【0007】

かかる構成の電界放出型ディスプレイに使用される蛍光体としては、十分に高い発光効率を有し、高電流密度の励起において飽和に至った際にも、十分に高い発光効率を示すことが要求される。このような点のみに着目すれば、これまでCRT用蛍光体に用いられてきた硫化物系蛍光体(ZnS:Cu、ZnS:Agなど)も、この候補と考えられる。しかしながら、低エネルギー陰極線ディスプレイスクリーンの励起条件下では、ZnSのような硫化物系蛍光体は分解することが報告されている。この分解物は電子線を放出する熱フィラメントを著しく劣化させてしまうという問題点がある。特に、従来用いられているZnS系青色蛍光体は、赤色蛍光体および緑色蛍光体に比して輝度劣化が著しい傾向があるため、カラー画面の表示色が経時変化してしまうという問題が生じている。

40

【特許文献1】特開2005-255895号公報

【非特許文献1】International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, T. Hahn編, Springer(オランダ国)発行

【非特許文献2】N. Hiroasakiら、Extended Abstracts (The 53th Spring Meeting); The Japan Society of Applied Physics and Related Societies、25p-ZR-11(2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

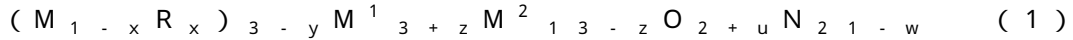
【0008】

本発明は、前記したような従来の問題点に鑑みて、量子効率が高く、かつ温度特性の良好な蛍光体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一実施態様による蛍光体の製造方法は、
斜方晶系に属し、下記一般式(1)：



(式中、MはCaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素であり、

M¹はAlであり、

M²はSiであり、

RはEuであり、

0 < x < 1、

0 < y < 0.15、

0 < z < 1、

-1 < u - w < 1である)

で表わされる組成を有するSr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁属結晶を含む蛍光体であって、前記Sr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁属結晶は、その結晶構造における格子定数および原子座標から計算されたM¹-NおよびM²-Nの化学結合の長さが、Sr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁の格子定数と原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さに比べて、それぞれ±15%以内である蛍光体の製造方法であって、

前記元素Mの窒化物または炭化物、前記元素M¹の窒化物、酸化物、または炭化物、前記元素M²の窒化物、酸化物、または炭化物、および前記発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を原料として用い、これらを混合してから焼成することを特徴とするものである。

【0010】

また、本発明のほかの一実施態様による蛍光体の製造方法は、

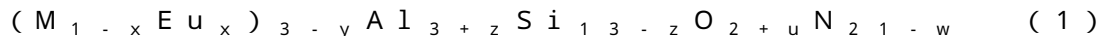
CaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素Mの窒化物または炭化物、

Alの窒化物、酸化物、または炭化物、

Siの窒化物、酸化物、または炭化物、および

Euの酸化物、窒化物、または炭酸塩

を原料として用い、これらを混合してから5気圧以上の圧力下、焼成して、下記一般式(1)：



(式中、

0 < x < 1、

0 < y < 0.15、

0 < z < 1、

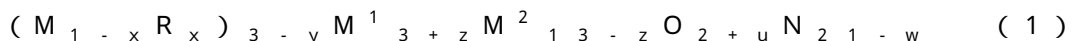
-1 < u - w < 1である)

で表わされる組成を有し、波長250~500nmの光で励起した際に波長490~580nmの間にピークを有する発光を示す蛍光体を製造することを特徴とするものである。

【0011】

さらに、本発明のほかの一実施態様による蛍光体の製造方法は、

斜方晶系に属し、下記一般式(1)：



(式中、MはCaおよびSrから選択される少なくとも1種の元素であり、

M¹はAlであり、

M²はSiであり、

RはEuであり、

0 < x < 1、

10

20

30

40

50

- 0.1 y 0.15、
- 1 z 1、
- 1 < u - w 1である)

で表わされる組成を有する $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 属結晶を含む蛍光体であって、前記 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 属結晶は、そのXRDプロファイルの回折ピークのうちの回折強度の強い10本のピーク位置が、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ のXRDプロファイルの回折ピークのピーク位置と一致する蛍光体の製造方法であって、

前記元素Mの窒化物または炭化物、前記元素M¹の窒化物、酸化物、または炭化物、前記元素M²の窒化物、酸化物、または炭化物、および前記発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を原料として用い、これらを混合してから焼成することを特徴とするものである。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、量子効率が高く、発光強度の高い蛍光体を製造することができる方法が提供される。この方法により製造された蛍光体を用いた発光装置は、温度が上昇した場合であっても発光強度の低下が抑制された蛍光体を用いたものであり、実用性がきわめて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】一実施形態にかかる蛍光体を用いる発光装置の構成を表わす概略図。

20

【図2】 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶構造を有する蛍光体(実施例1)のXRDプロファイル。

【図3】 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶構造を示す図。(a)はa軸方向への投影図、(b)はb軸方向への投影図、(c)はc軸方向への投影図をそれぞれ示す。

【図4】実施例1乃至3の蛍光体の458nm光励起における発光スペクトル。

【図5】実施例4乃至8の蛍光体の460nm光励起における発光スペクトル。

【図6】実施例9~12の蛍光体の460nm光励起における発光スペクトル。

【図7】実施例1、比較例1の蛍光体の457nm光励起における発光強度の温度特性を表わすグラフ図。

【図8】実施例13の発光装置の構成を表す概略図。

30

【図9】実施例13~16の発光装置の発光スペクトル。

【図10】実施例17の発光装置の構成を表す概略図。

【図11】実施例17の発光装置の発光スペクトル。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明者らは、結晶構造および組成を限定した酸窒化物化合物に発光中心元素を添加することによって、量子効率が高く温度特性の良好な蛍光体が得られることを見出した。本発明における蛍光体は、金属元素Mと、3価の元素群から選ばれる元素M¹と、4価の元素群から選ばれる元素M²と、OおよびNの一方または両方を含む組成を有し、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ と同一の結晶構造を有する無機化合物を基本とする。そして、本発明による蛍光体は、その無機化合物を基本とし、その結晶構造を構成する元素Mの一部が、発光中心元素Rにより置換されている。

40

【0015】

金属元素Mは、Li、Na、およびK等のIA族(アルカリ金属)元素、Mg、Ca、Sr、およびBa等のIIA族(アルカリ土類金属)元素、B、Ga、およびIn等のIIIA族元素、Y、およびSc等のIIIB族元素、Gd、La、およびLu等の希土類元素、ならびにGe等のIVA族元素から選ばれるものが好ましい。金属元素Mは、一種類の元素であっても、または2種類以上の元素が組み合わされていてもよい。

【0016】

元素M¹は、元素Mとは異なるものであり、3価の元素群から選択される。3価の元素

50

は、IIIA族およびIIB族から選ばれるものが好ましく、具体的には、Al、B、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、およびLu等が挙げられる。元素M¹は、一種類の元素であっても、または2種類以上の元素が組み合わされていてもよい。

【0017】

元素M²は、元素Mとは異なるものであり、4価の元素群から選択される。4価の元素は、IVA族およびIVB族から選ばれるものが好ましく、具体的には、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、およびHf等が挙げられる。元素M²は、一種類の元素であっても、または2種類以上の元素が組み合わされていてもよい。

【0018】

ここで、金属元素Mと元素M¹またはM²には、同一の元素が包含されているが、本発明における蛍光体においては、M¹およびM²は、Mとは異なる元素が選択される。

10

【0019】

本発明における蛍光体は、これらの元素M、M¹、M²、ならびにO、および/またはNを基本とする結晶構造を有するが、Mの一部が発光中心元素Rに置換されていることが必要である。

【0020】

発光中心元素Rとしては、例えば、Eu、Ce、Mn、Tb、Yb、Dy、Sm、Tm、Pr、Nd、Pm、Ho、Er、Cr、Sn、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、およびFeなどが挙げられる。発光波長の可変性等を考慮すると、これらのうち、EuおよびMnの少なくとも1種を用いることが好ましい。

20

【0021】

発光中心元素Rは、元素Mの少なくとも0.1モル%を置換することが望まれる。置換量が0.1モル%未満の場合には、十分な発光効果を得ることが困難となる。発光中心元素Rは、元素Mの全量を置き換えてもよいが、置換量が50モル%未満の場合には、発光確率の低下(濃度消光)を極力抑制することができる。そして、本発明による蛍光体は、この発光中心元素の存在によって、波長250~500nmの光で励起した際、青緑色から黄緑色にわたる領域の発光、すなわち波長490~580nmの間にピークを有する発光を示すものである。

【0022】

本発明による蛍光体は、Sr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁をベースとして、その構成元素であるSr、Si、Al、O、またはNが他の元素で置き換わったり、Eu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。このような置き換え等によって、格子定数は変化し、結晶構造が若干変化することがある。しかし、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原子位置は、骨格原子間の化学結合が切れるほどには大きく変わることは少ない。本発明の蛍光体は、基本的な結晶構造が変化しない範囲で本発明の効果を奏することができる、このような基本的な結晶構造が変化しない範囲は以下のように定義することができる。すなわち、本発明においては、X線回折や中性子線回折により求めた格子定数および原子座標から計算されたM¹-NおよびM²-Nの化学結合の長さ(近接原子間距離)が、表1に示すSr₃Al₃Si₁₃O₂N₂₁の格子定数と原子座標から計算されたAl-NおよびSi-Nの化学結合の長さに比べて、それぞれ±15%以内であるときに結晶構造が変化していないと定義する。本発明による蛍光体はこのような結晶構造を有することを必須とする。この範囲を超えて化学結合の長さが変化すると、その化学結合が切れて別の結晶となり、本発明による効果を得ることができなくなる。

30

40

【0023】

【表1】

表1

	サイト	占有率	x	y	z
Sr1	4a	1	0.2500	0.0000	0.3762(9)
Sr2	4a	1	0.7667(11)	0.1679(10)	0.1312(8)
Sr3	4a	1	0.7667(11)	0.1679(10)	0.6312(8)
Si1	4a	0.5	0.0857(6)	0.5274(3)	0.2435(3)
Si2	4a	0.5	0.4143(6)	0.4726(3)	0.2435(3)
Si3	4a	0.5	0.0667(7)	0.4709(4)	0.2788(4)
Si4	4a	0.5	0.4333(7)	0.5291(4)	0.2788(4)
Si5	4a	1	0.1015(3)	0.4497(2)	0.0665(2)
Si6	4a	1	0.3985(3)	0.5503(2)	0.0665(2)
Si7	4a	1	0.9397(3)	0.3398(2)	0.2221(2)
Si8	4a	1	0.5603(3)	0.6602(2)	0.2221(2)
Si9	4a	1	0.0866(3)	0.1586(2)	0.2440(2)
Si10	4a	1	0.4134(3)	0.8414(2)	0.2440(2)
Si11	4a	1	0.9007(3)	0.1506(2)	0.4277(2)
Si12	4a	1	0.5993(3)	0.8494(2)	0.4277(2)
Si13	4a	1	0.9038(3)	0.3520(19)	0.4313(2)
Si14	4a	1	0.5962(3)	0.6480(19)	0.4313(2)
Si15	4a	1	0.1025(3)	0.0525(19)	0.0691(2)
Si16	4a	1	0.3975(3)	0.9475(19)	0.0691(2)
Si17	4a	1	0.6052(3)	0.2491(2)	0.4346(2)
Si18	4a	1	0.8948(3)	0.7509(8)	0.4346(2)
N1	4a	1	0.9936(9)	0.3559(8)	0.3289(6)
N2	4a	1	0.5064(9)	0.6441(8)	0.3289(6)
N3	4a	1	0.2500	0.5000	0.2960(1)
N4	4a	1	0.0171(10)	0.4419(5)	0.1733(6)
N5	4a	1	0.4829(10)	0.5581(5)	0.1733(6)
N6	4a	1	0.7456(8)	0.6671(7)	0.2049(6)
N7	4a	1	0.7544(8)	0.3329(7)	0.2049(6)
N8	4a	1	0.2110(2)	0.5458(11)	0.0630(1)
N9	4a	1	0.4760(18)	0.4535(14)	0.0120(1)
N10	4a	1	0.5322(19)	0.5488(11)	0.4870(1)
N11	4a	1	0.5320(2)	0.7498(14)	0.4870(1)
N12	4a	1	0.7943(18)	0.2494(11)	0.4400(1)
N13	4a	1	0.4706(19)	0.8488(11)	0.0100(1)
N14	4a	1	0.7901(18)	0.8475(16)	0.4500(1)
N15	4a	1	0.5442(19)	0.1508(12)	0.4920(1)
N16	4a	1	0.0407(11)	0.0624(6)	0.1785(6)
N17	4a	1	0.4593(11)	0.9376(6)	0.1785(6)
N18	4a	1	0.0514(12)	0.6421(7)	0.1812(7)
N19	4a	1	0.0316(12)	0.2506(7)	0.1742(6)
N20	4a	1	0.7881(19)	0.6483(12)	0.4380(1)
N21	4a	1	0.7897(17)	0.4504(10)	0.4460(1)
N22	4a	1	0.4486(12)	0.3579(7)	0.1812(7)
N23	4a	1	0.4684(12)	0.7494(7)	0.1742(6)

10

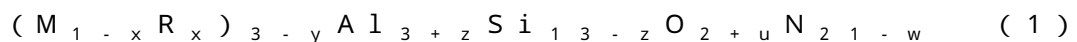
20

30

40

【0024】

このような、本発明による蛍光体のひとつは、下記組成式(1)で示されるものである。



式中、MおよびRは前記したとおりであり、

0 < x < 1、好ましくは0.001 < x < 0.5、

0 < y < 1、好ましくは0.09 < y < 0.07、

0 < z < 1、好ましくは0.2 < z < 1、

50

- 1 < u - w 1、好ましくは - 0.1 u - w 0.3、である。

【0025】

本発明による蛍光体は、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 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、その構成元素の一部が発光元素に置換されたものであり、各元素の組成が所定の範囲内に規定されていることによって、良好な量子効率を示す。

【0026】

$Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶は斜方晶系で、格子定数は、 $a = 9.037(6)$ 、 $b = 14.734(9)$ 、 $c = 14.928(10)$ であり、図2に示すXRDプロファイルを呈する。この結晶は空間群 $P2_12_12_1$ (非特許文献1に示された空間群のうちの19番目)に属する。なお、結晶の空間群は単結晶XRDにより決定することができ、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶の結晶構造は図3に示す通りである。

【0027】

本発明による蛍光体は、X線回折や中性子回折により同定することができる。すなわち、ここで示される $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ のXRDプロファイルと同一のプロファイルを示す物質の他に、構成元素が他の元素と入れ替わることにより格子定数が一定範囲で変化したものも、本発明による蛍光体に包含されるものである。ここで、構成元素が他の元素で置き換わるものとは、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 結晶中のSrが元素Mおよび/または発光中心元素Rで、元素Siの位置が4価の元素からなる群、例えばGe、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で、Alの位置が3価の元素からなる群、例えばB、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、Luからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で、OまたはNの位置がO、N、Cからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素で置換された結晶のことである。また、AlがSiに互いに置き換わると同時に、OとNが置き換わった、例えば $Sr_3Al_2Si_4ON_{22}$ 、 $Sr_3AlSi_{15}N_{23}$ 、 $Sr_3Al_4Si_{12}O_3N_{20}$ 、 $Sr_3Al_5Si_{11}O_4N_{19}$ 、 $Sr_3Al_6Si_{10}O_5N_{18}$ 等も $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 属結晶である。

【0028】

さらに、固溶量が小さい場合には、 $Sr_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ 属結晶の簡便な判定方法として次の方法がある。新たな物質について測定したXRDプロファイルの回折ピーク位置が主要ピークについて一致した時に、当該結晶構造が同じものと特定することができる。主要ピークとしては、回折強度の強い10本程度で判断すると良い。

【0029】

実施形態にかかる蛍光体は、例えば、元素Mの窒化物、またはその他シアナミド等の炭化物、Alなどの元素 M^1 やSiなどの元素 M^2 の、窒化物、酸化物、または炭化物、および発光中心元素Rの酸化物、窒化物、または炭酸塩を出発原料として用いて、合成することができる。より具体的には、元素MとしてSrを含有し、発光中心元素RとしてEuを含有する蛍光体を目的とする場合には、 Sr_3N_2 、AlN、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 およびEuNを出発原料として用いることができる。 Sr_3N_2 の代わりに Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Sr_2N あるいはSrN等、もしくはこれらの混合物を用いてもよい。これらを所望の組成になるように秤量混合し、得られた混合粉末を焼成することによって、目的の蛍光体が得られる。混合に当たっては、例えば、グローブボックス中で乳鉢混合するといった手法が挙げられる。また、るつぼの材質は、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、モリブデンあるいはタンゲステン等としてもよい。

【0030】

これらの出発原料の混合物を所定時間焼成して、目的の組成を有する蛍光体を得ることができる。焼成は、大気圧以上の圧力で行なうことが望ましい。窒化ケイ素の高温での分解を抑制するためには、5気圧以上がより好ましい。焼成温度は1500~2000の範囲が好ましく、より好ましくは1800~2000である。焼成温度が1500未満の場合には、目的とする蛍光体の形成が困難となることがある。一方、2000を越

10

20

30

40

50

えると、材料あるいは生成物の昇華のおそれがある。また、原料の AlN が酸化されやすいことから、N₂ 雰囲気中で焼成することが望まれるが、窒素および水素の混合雰囲気でもよい。

【0031】

焼成後の粉体に洗浄等の後処理を必要に応じて施して、実施形態にかかる蛍光体が得られる。洗浄を行う場合には、例えば純水洗浄、酸洗浄により行なうことができる。

【0032】

実施形態にかかる蛍光体は、緑色の発光を示す LED だけではなく、白色 LED にも適用することができる。具体的には、前記した蛍光体に、ほかの波長の光を発光する複数種の蛍光体を組み合わせて用いることにより、白色光を得ることができる。例えば、紫外光によりそれぞれ赤色、黄色（または緑色）、青色に発光する複数種の蛍光体を組み合わせて用いることができる。あるいは、青色光により黄色に発光する蛍光体と、必要に応じて赤色に発光する蛍光体を組み合わせ、励起光である青色光と組み合わせることで白色発光を得ることもできる。

10

【0033】

本発明による蛍光体は、従来知られている任意の発光装置に用いることができる。図 1 は、本発明の一実施形態にかかる発光装置の断面を示すものである。

【0034】

図 1 に示された発光装置においては、樹脂ステム 200 はリードフレームを成形してなるリード 201 およびリード 202 と、これに一体成形されてなる樹脂部 203 とを有する。樹脂部 203 は、上部開口部が底面部より広い凹部 205 を有しており、この凹部の側面には反射面 204 が設けられる。

20

【0035】

凹部 205 の略円形底面中央部には、発光チップ 206 が Ag ペースト等によりマウントされている。発光チップ 206 としては、例えば発光ダイオード、レーザダイオード等を用いることができる。さらには、紫外光を放射するものを用いることができ、特に限定されるものではない。紫外光以外にも、青色や青紫、近紫外光などの波長の光を発光可能なチップも使用可能である。例えば、GaN 系等の半導体発光素子等を用いることができる。発光チップ 206 の電極（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。なお、リード 201 および 202 の配置は、適宜変更することができる。

30

【0036】

樹脂部 203 の凹部 205 内には、蛍光層 209 が配置される。この蛍光層 209 は、本発明の実施形態にかかる蛍光体 210 を、例えばシリコン樹脂からなる樹脂層 211 中に 5 重量% から 50 重量% の割合で分散、もしくは沈降させることによって形成することができる。実施形態にかかる蛍光体には、共有結合性の高い酸窒化物が母体として用いられている。このため、本発明による蛍光体は一般に疎水性であり、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。

【0037】

発光チップ 206 としては、n 型電極と p 型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可能である。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、発光チップ 206 に n 型基板を用いて、次のような構成とすることもできる。具体的には、n 型基板の裏面に n 型電極を形成し、基板上の半導体層上面には p 型電極を形成して、n 型電極または p 型電極をリードにマウントする。p 型電極または n 型電極は、ワイヤーにより他方のリードに接続することができる。発光チップ 206 のサイズ、凹部 205 の寸法および形状は、適宜変更することができる。

40

【0038】

本発明の実施形態にかかる発光装置は、図 1 に示したようなパッケージカップ型に限定

50

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。

【0039】

以下、諸例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

【0040】

実施例1

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.676g、0.398g、6.080g、0.680g、0.683gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850 で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ である蛍光体を合成した。

10

【0041】

焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0042】

実施例2

出発原料として Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.408g、0.136g、0.398g、6.080g、0.680g、0.683gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850 で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.828}Ca_{0.092}Eu_{0.08})_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ である蛍光体を合成した。

20

【0043】

焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0044】

実施例3

出発原料として Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.141g、0.273g、0.398g、6.080g、0.680g、0.683gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850 で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.736}Ca_{0.184}Eu_{0.08})_3Al_3Si_{13}O_2N_{21}$ である蛍光体を合成した。

30

【0045】

焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0046】

実施例1乃至3の黄緑色粉体について、解砕した後に458nmのピーク波長を有する発光ダイオードを光源に用いて励起した。得られた発光スペクトルは、図4に示す通りであった。図4において、458nmにピークを示すバンドは、励起光の反射によるものである。いずれの黄緑色粉体からも、515乃至530nmにピーク波長を有する単一バンドの発光が得られた。

40

【0047】

実施例4

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.408g、0.358g、5.893g、0.306g、0.492gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850 で2時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_2Si_{14}ON_{22}$ である蛍光体を合成した。焼成後

50

の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0048】

実施例 5

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.408g、0.358g、5.683g、0.459g、0.553gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_{2.5}Si_{1.3}O_{1.5}N_{2.1.5}$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

10

【0049】

実施例 6

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.408g、0.358g、5.262g、0.765g、0.676gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_{3.5}Si_{1.2}O_{2.5}N_{2.0.5}$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

20

【0050】

実施例 7

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.408g、0.358g、5.388g、0.673g、0.639gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_{3.2}Si_{1.2}O_{2.2}N_{2.0.8}$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

30

【0051】

実施例 8

出発原料として Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.356g、0.448g、5.472g、0.612g、0.615gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850で4時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.9}Eu_{0.1})_3Al_3Si_{1.3}O_2N_{2.1}$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0052】

実施例4乃至8の黄緑色粉体について、解砕した後に460nmのピーク波長を有する発光ダイオードを光源に用いて励起した。得られた発光スペクトルは図5に示す通りであった。図5において、460nmにピークを示すバンドは、励起光の反射によるものである。いずれの黄緑色粉体からも、515乃至525nmにピーク波長を有する単一バンドの発光が得られた。

40

【0053】

実施例 9

出発原料として Sr_2N 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々2.350g、0.358g、5.472g、0.612g、0.615gをバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BNるつぽに充填し、7.5気圧の N_2 雰囲気中、1850で4時間焼成して、設計組成が $(S$

50

$(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_3Si_{13}O_2N_2$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

【0054】

実施例10

出発原料として Sr_2N と Sr_3N_2 が 1 : 1 の混合物、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々 2.379 g、0.358 g、5.472 g、0.612 g、0.615 g をバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BN りつばに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、1850 で 4 時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.92}Eu_{0.08})_3Al_3Si_{13}O_2N_2$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

10

【0055】

実施例11

出発原料として Sr_2N 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々 2.325 g、0.403 g、5.472 g、0.612 g、0.615 g をバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BN りつばに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、1850 で 4 時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.91}Eu_{0.09})_3Al_3Si_{13}O_2N_2$ である蛍光体を合成した。焼成後の蛍光体は、体色が黄緑色の粉体であり、ブラックライトで励起した結果、緑色発光が観察された。

20

【0056】

実施例12

出発原料として Sr_2N 、 EuN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 および AlN を用意した。これら各々 2.299 g、0.448 g、5.472 g、0.612 g、0.615 g をバキュームグローブボックス中で秤量後、めのう乳鉢内で乾式混合したものを、BN りつばに充填し、7.5 気圧の N_2 雰囲気中、1850 で 4 時間焼成して、設計組成が $(Sr_{0.9}Eu_{0.1})_3Al_3Si_{13}O_2N_2$ である蛍光体を合成した。

【0057】

実施例 9 乃至 12 の黄緑色粉体について、解砕した後に 460 nm のピーク波長を有する発光ダイオードを光源に用いて励起した。得られた発光スペクトルは図 6 に示す通りであった。図 6 において、460 nm にピークを示すバンドは、励起光の反射によるものである。いずれの黄緑色粉体からも、515 乃至 525 nm にピーク波長を有する単一バンドの発光が得られた。

30

【0058】

実施例 1、5 および 7 の黄緑色粉体の化学分析を行なった結果は下記表 2 に示す通りであった。下記表 2 には、前記一般式 (1) における x、y、z、u、w および u-w の値を示した。

【0059】

実施例 1 乃至 12 の黄緑色粉体の 458 nm もしくは 460 nm 励起における吸収率、量子効率、および発光効率の値を、下記表 3 にまとめて示す。表 2 および 3 より本発明の蛍光体は高い量子効率を示すことが判る。特に z が 0.2 以上の場合には高い吸収率も同時に得られ、より好ましいことが判る。

40

【0060】

【表 2】

表2

	Sr	Eu	Sr+Eu	y	Al	Si	Al+Si	z	O	u	N	w	u-w
実施例1	2.63	0.24	2.87	0.13	2.91	13.1	16.0	-0.09	2.2	0.2	21	0	0
実施例5	2.84	0.25	3.08	-0.08	3.51	12.5	16.0	0.51	2.7	0.7	21	0	1
実施例7	2.70	0.24	2.94	0.06	3.24	12.8	16.0	0.24	2.3	0.3	21	0	0

50

【 0 0 6 1 】

【 表 3 】

表3

	ピーク波長 (nm)	吸収率	量子効率	発光効率
実施例1	516	0.82	0.72	0.59
実施例2	517	0.87	0.67	0.58
実施例3	524	0.83	0.65	0.54
実施例4	516	0.78	0.65	0.50
実施例5	518	0.85	0.65	0.55
実施例6	518	0.80	0.67	0.54
実施例7	515	0.87	0.70	0.61
実施例8	521	0.88	0.68	0.60
実施例9	522	0.86	0.68	0.58
実施例10	520	0.89	0.65	0.58
実施例11	520	0.85	0.69	0.59
実施例12	522	0.87	0.66	0.57

10

【 0 0 6 2 】

上記表3に示されるように、実施例1乃至12の黄緑色粉体は、いずれも波長250～500nmの光で励起した際、490～580nmの間に発光波長を有する蛍光体である。これらの蛍光体の吸収率、量子効率、および発光効率は、例えば(Ba、Sr)₂SiO₄:Eu等の従来の黄緑色蛍光体と同等以上である。

20

【 0 0 6 3 】

なお、特許文献1には、Eu付活サイアロンの発光効率は、450nm励起で吸収率65%、内部量子効率53%、発光効率35%であることが記載されている。非特許文献2にも、同様の記載がある。こうした従来の蛍光体の発光効率と本実施形態の蛍光体の発光効率とを同一条件の励起波長で比較すると、本実施形態の緑色蛍光体の方が優れた特性を示すことがわかる。

【 0 0 6 4 】

励起波長を254nm、365nm、および390nm、および460nmに変更した場合も、同様の波長範囲にピークを有する発光が確認された。励起波長が短すぎるとストークスシフトによる損失が大きくなり、励起波長が長過ぎると励起効率が低下することから、本発明による蛍光体を発光素子に用いる場合には励起波長は、380nm以上460nm以下であることが好ましい。また、発光のピーク波長は560nm以下であることが望まれる。

30

【 0 0 6 5 】

比較例1

出発原料としてSrCO₃、AlN、Si₃N₄およびEu₂O₃を準備した。これらを各々16.298g、4.919g、26.659gおよび1.689g秤量し、脱水イソプロパノール(以下、IPAという)中で2hボールミル混合した。マントルヒーターで乾燥を行なうことにより、IPAを揮発・除去させた。その後、目開き300μmの篩を通して、原料粉を作製した。得られた原料粉を、目開き500～1000μmの篩より自然落下させて、窒化ホウ素るつばに充填した。るつばに充填された原料粉は、7気圧のN₂雰囲気中、1850℃で6時間焼成して蛍光体を合成した。

40

【 0 0 6 6 】

焼成後の蛍光体は、体色の異なる2種類の焼結粉体の混合物であり、白色の焼結粉体と黄緑色の焼結粉体とが確認された。ブラックライトで励起した結果、白色粉体からは青色発光が観察され、黄緑色粉体からは緑色発光が観察された。

【 0 0 6 7 】

比較例2

出発原料としてSrCO₃、AlN、Si₃N₄およびEu₂O₃を準備した。これら

50

を各々14.940g、4.509g、28.296gおよび1.548g秤量し、脱水IPA中で2hボールミル混合した。マントルヒーターで乾燥を行なうことにより、IPAを揮発・除去させた。その後、目開き300 μ mの篩を通して、原料粉を作製した。得られた原料粉を、目開き500~1000 μ mの篩より自然落下させて、窒化ホウ素るつばに充填した。るつばに充填された原料粉は、7気圧のN₂雰囲気中、1800で16時間焼成して蛍光体を合成した。

【0068】

焼成後の蛍光体は、体色の異なる2種類の焼結粉体の混合物であり、白色の焼結粉体と黄緑色の焼結粉体とが確認された。ブラックライトで励起した結果、白色粉体からは青色発光が観察され、黄緑色粉体からは緑色発光が観察された。

10

【0069】

比較例3

出発原料としてSrCO₃、AlN、Si₃N₄およびEu₂O₃を準備した。これらを各々25.097g、8.198g、46.77gおよび5.279g秤量し、脱水IPA中で2hボールミル混合した。マントルヒーターで乾燥を行なうことにより、IPAを揮発・除去させ、得られた原料粉を、カーボンるつばに充填した。るつばに充填された原料粉は、7気圧のN₂雰囲気中、1750で36時間焼成して蛍光体を合成した。

【0070】

焼成後の蛍光体は、体色の異なる3種類の焼結粉体の混合物であり、白色の焼結粉体、赤色の焼結粉体、および黄緑色の焼結粉体が観察された。ブラックライトで励起した結果、白色粉体、赤色粉体、および黄緑色粉体からは、それぞれ青色発光、赤色発光、および緑色発光が観察された。

20

【0071】

比較例4

出発原料としてSrCO₃、AlN、Si₃N₄およびEu₂O₃を準備した。これらを各々25.097g、8.198g、46.77gおよび5.279g秤量し、脱水IPA中で2hボールミル混合した。マントルヒーターで乾燥を行なうことにより、IPAを揮発・除去させ、得られた原料粉を、カーボンるつばに充填した。るつばに充填された原料粉は、7気圧のN₂雰囲気中、1750で48時間焼成して蛍光体を合成した。

【0072】

焼成後の蛍光体は、体色の異なる3種類の焼結粉体の混合物であり、白色の焼結粉体、赤色の焼結粉体、および黄緑色の焼結粉体が観察された。ブラックライトで励起した結果、白色粉体、赤色粉体、および黄緑色粉体からは、それぞれ青色発光、赤色発光、および緑色発光が観察された。

30

【0073】

比較例1乃至4の黄緑色粉体の化学分析を行なった結果は下記表4に示す通りであった。下記表4には、前記一般式(1)におけるx、y、zおよびuの値を示した。いずれも本発明において特定された組成範囲を逸脱していることが判る。

【0074】

【表4】

40

表4

	Sr	Eu	Sr+Eu	y	Al	Si	Al+Si	z	O	u	N	w	u-w
比較例1	2.75	0.24	2.81	0.19	2.96	13.0	16.0	-0.04	2.4	0.4	26	5	-5
比較例2	2.38	0.22	2.60	0.40	2.38	13.6	16.0	-0.62	1.6	-0.4	23	2	-2
比較例3	2.37	0.45	2.82	0.18	3.08	12.9	16.0	0.08	2.8	0.8	20	1	0
比較例4	2.39	0.42	2.81	0.19	3.08	12.9	16.0	0.08	2.5	0.5	21	0	1

【0075】

比較例1乃至4の黄緑色粉体の457nm励起における吸収率、量子効率、および発光効率の値は下記表5に示す通りであった。いずれも本発明の量子効率を下回っており、本発明が量子効率の向上に顕著な効果があることが判る。

50

【 0 0 7 6 】

【表 5】

表5

	ピーク波長 (nm)	吸収率	量子効率	発光効率
比較例1	520	0.95	0.63	0.60
比較例2	520	0.85	0.60	0.51
比較例3	513	0.86	0.41	0.35
比較例4	523	0.89	0.34	0.30

【 0 0 7 7 】

実施例 1 および比較例 1 の蛍光体を、室温から 200 までヒーターにより試料温度を上昇させながら励起して、発光スペクトル変化を測定した。励起には、457nm のピーク波長を有する発光ダイオードを用いた。各温度における発光スペクトルのピーク強度の温度依存性は図 7 に示すとおりであった。

【 0 0 7 8 】

実施例 1 の蛍光体は比較例 1 の蛍光体に比べ、200 の高温条件下でも、発光強度の低下が小さいことが図 7 のグラフに示されている。この結果から、本発明の実施形態にかかる蛍光体は、温度特性が顕著に改良されたものであることがわかる。図 7 のグラフには、実施例 1 の蛍光体についての結果を示したが、他の実施例にかかる蛍光体においても、同様に比較例を上回る良好な温度特性が得られた。

【 0 0 7 9 】

また、実施例 1 の蛍光体を用いて、図 1 に示した発光装置を製造した。得られた発光装置を、室温から 150 の温度範囲で動作させ、効率の温度変化を測定したところ、この温度範囲で効率の低下が殆ど起こらなかった。このことから、実施形態にかかる蛍光体を用いた発光装置は、良好な温度特性を有することが確認された。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 3

発光ピーク波長 449nm の発光ダイオードを、8mm 角の AlN パッケージ上に半田を用いて接合し、金ワイヤーを介して電極に接続した。この発光ダイオード上にドーム状に透明樹脂を塗布し、その上にピーク波長 585nm の赤色発光蛍光体 ($Ba_{0.1}Sr_{0.8}Ca_{0.1})_2SiO_4:Eu^{2+}$) を 40 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布し、その上に実施例 1 の蛍光体を 30 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布して、図 8 に示された構造を有する発光装置を製造した。この発光装置を積分球内に設置し、20mA、3.1V で駆動させたところ、色度 (0.333, 0.334)、色温度 5450K、光束効率 63.4lm/W、Ra = 83 であった。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 4

発光ピーク波長 449nm の発光ダイオードを、8mm 角の AlN パッケージ上に半田を用いて接合し、金ワイヤーを介して電極に接続した。この発光ダイオード上にドーム状に透明樹脂を塗布し、その上にピーク波長 585nm の赤色発光蛍光体 ($Ba_{0.1}Sr_{0.8}Ca_{0.1})_2SiO_4:Eu^{2+}$) を 60 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布し、その上に実施例 1 の蛍光体を 30 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布して、発光装置を製造した。この発光装置を積分球内に設置し、20mA、3.1V で駆動させたところ、色度 (0.423, 0.399)、色温度 3200K、光束効率 60.0lm/W、Ra = 70 であった。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 5

発光ピーク波長 449nm の発光ダイオードを、8mm 角の AlN パッケージ上に半田を用いて接合し、金ワイヤーを介して電極に接続した。この発光ダイオード上にドーム状に透明樹脂を塗布し、その上にピーク波長 585nm の赤色発光蛍光体 ($Ba_{0.1}Sr$

10

20

30

40

50

$(\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ を 40 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布し、その上に実施例 1 の蛍光体を 20 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布して、発光装置を製造した。この発光装置を積分球内に設置し、20 mA、3.1 V で駆動させたところ、色度 (0.354, 0.329)、色温度 4520 K、光束効率 61.6 lm/W、Ra = 81 であった。

【0083】

実施例 16

発光ピーク波長 449 nm の発光ダイオードを、8 mm 角の AlN パッケージ上に半田を用いて接合し、金ワイヤーを介して電極に接続した。この発光ダイオード上にドーム状に透明樹脂を塗布し、その上にピーク波長 585 nm の赤色発光蛍光体 ($\text{Ba}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.1})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ を 30 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布し、その上に実施例 1 の蛍光体を 30 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布して、発光装置を製造した。この発光装置を積分球内に設置し、20 mA、3.1 V で駆動させたところ、色度 (0.298, 0.305)、色温度 7800 K、光束効率 62.2 lm/W、Ra = 86 であった。

10

【0084】

実施例 17

発光ピーク波長 449 nm の発光ダイオードを、8 mm 角の AlN パッケージ上に半田を用いて接合し、金ワイヤーを介して電極に接続した。この発光ダイオード上にドーム状に透明樹脂を塗布し、その上にピーク波長 600 nm の赤色発光蛍光体 ($\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ を 40 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布し、その上に透明樹脂を層状に塗布し、その上に、実施例 1 の蛍光体を 40 重量% 混入させた透明樹脂を層状に塗布して、図 10 に示される構造を有する発光装置を製造した。この発光装置を積分球内に設置し、20 mA、3.1 V で駆動させたところ、色度 (0.337, 0.372)、色温度 5330 K、光束効率 62.2 lm/W、Ra = 87 であった。

20

【符号の説明】

【0085】

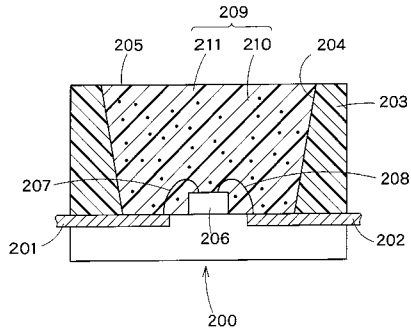
- 200 樹脂システム
- 201 リード
- 202 リード
- 203 樹脂部
- 204 反射面
- 205 凹部
- 206 発光チップ
- 207 ボンディングワイヤー
- 208 ボンディングワイヤー
- 209 蛍光層
- 210 蛍光体
- 211 樹脂層
- 301 Sr
- 302 Si または Al
- 303 O または N
- 304 Si または Al の占有率 0.5 のサイト
- 1701 AlN パッケージ
- 1702 発光ダイオード
- 1703 ボンディングワイヤー
- 1704 透明樹脂層
- 1705 赤色蛍光体層
- 1706 中間透明樹脂層
- 1707 緑色蛍光体層

30

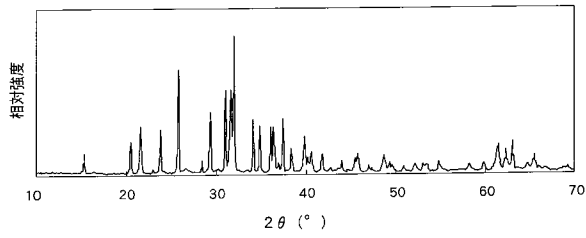
40

50

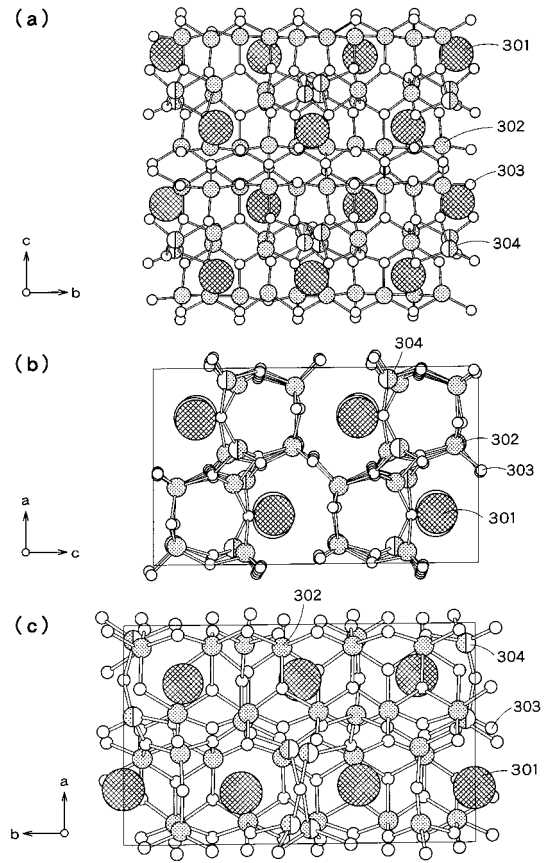
【 図 1 】



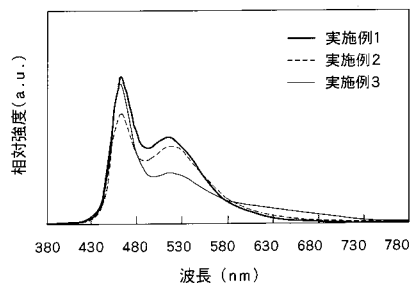
【 図 2 】



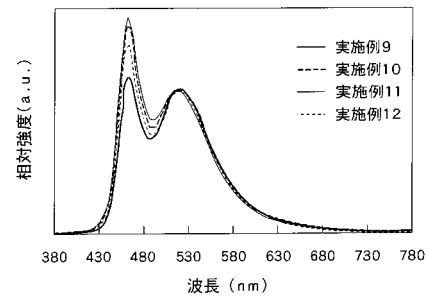
【 図 3 】



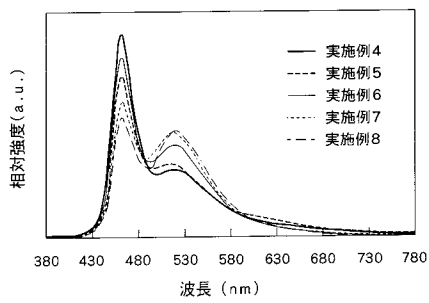
【 図 4 】



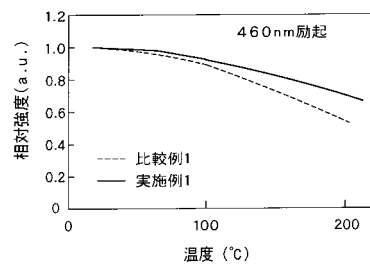
【 図 6 】



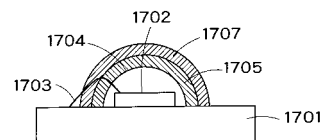
【 図 5 】



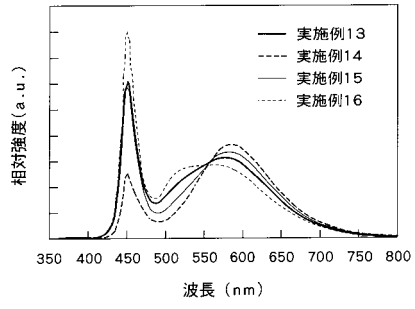
【 図 7 】



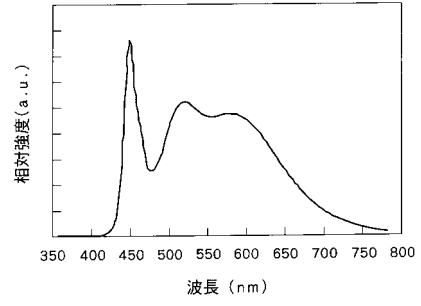
【 図 8 】



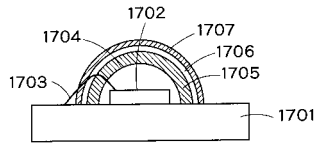
【图 9】



【图 11】



【图 10】



フロントページの続き

(72)発明者 浅井博紀
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開2009-286995(JP,A)
国際公開第2006/093298(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/00 - 11/89