(19) **日本国特許庁(JP)**

HO1L 33/50

CO9K 11/08

(51) Int. Cl.

(12) 特 許 公 報(B2)

HO1L 33/00

CO9K 11/08

410

東芝内

東芝内

櫯

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社

最終頁に続く

三 石

(72) 発明者

FL

(11)特許番号

特許第5398657号 (P5398657)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(2010.01)

(2006, 01)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

QQQ1(11700	(Ecocion)	11/00
CO9K 11/64	(2006.01) CO9K	11/64 C P D
CO9K 11/84	(2006.01) CO9K	11/64 CPM
	CO9K	11/84 CQD
		請求項の数 2 (全 8 頁)
(21) 出願番号	特願2010-154032 (P2010-154032)	(73) 特許権者 000003078
(22) 出願日	平成22年7月6日(2010.7.6)	株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2012-18977 (P2012-18977A)	東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成24年1月26日 (2012.1.26)	(74) 代理人 100117787
審査請求日	平成23年9月20日 (2011.9.20)	弁理士 勝沼 宏仁
審判番号	不服2012-22811 (P2012-22811/J1)	(74) 代理人 100091487
審判請求日	平成24年11月19日(2012.11.19)	弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人 100107342
		弁理士 横田 修孝
		(72)発明者 松 田 直 寿
		東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社

(54) 【発明の名称】発光デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ピーク波長が380~410nmの近紫外光を放出する半導体発光素子と、

がこの順に積層され、白色の発光を放出することを特徴とする発光デバイス。

【請求項2】

前記半導体発光素子が、近紫外光発光ダイオードである、請求項 1 に記載の発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[00001]

本発明の実施形態は、発光ダイオード(以下、LEDと称する)などの半導体発光素子を用いた白色発光デバイスに関するものである。

【背景技術】

[0002]

近年、青色LEDなどの半導体発光素子とそのLEDから放射される光により蛍光を放射する蛍光体とを組み合わせた、白色光を発するデバイスが照明光源などとして多用されるようになっている。このような白色発光デバイスは、青色LEDを励起源として用いるものと近紫外LEDを励起源として用いるものに大別できる。

[0003]

青色LEDを励起源として用いる白色発光デバイスは、青色LEDと黄色発光蛍光体との組み合わせ、あるいは青色LEDと緑色発光蛍光体と赤色発光蛍光体との組み合わせにより白色光を発生する。しかし、青色LEDの発光の一部がデバイスから放射される白色光を構成する成分として用いられるため、青色LEDの特性ばらつきの影響を受けやすいことや蛍光体によって発光スペクトルを制御できる波長域が限られるため、そのデバイスを照明光源として用いた場合の演色性の制御が難しいため改良の余地があった。一方波長400nm付近の近紫外LEDを励起源として用いる白色発光デバイスは、青色発光、緑色発光、および赤色発光の三種類の蛍光体の組み合わせにより白色光を構成できるため、発光スペクトルの制御も比較的容易であり、照明用途に用いた場合に演色性の高い光源も得やすいという長所がある。

[0004]

近紫外LEDを励起源として用いる場合、青色発光蛍光体として使用可能なものの例としては、BaMgA 1_{10} О $_{17}$: Eu、(Ba,Sr,Ca,Mg) $_{10}$ (PО $_4$)。 С 1_2 : Euなどの2価のユーロピウム(Eu 2 +)で付活した蛍光体が知られている。また、緑色発光蛍光体の例としては、(Sr,Ba) $_2$ SiО $_4$: Eu、SrGa $_2$ S $_4$: Eu、SrGa $_2$ S $_4$: Eu、SrGa $_2$ S $_4$: Eu、SnСа $_2$ S $_4$: Eu、Ba $_3$ S $_1$ $_6$ O $_1$ $_2$ N $_2$: Eu、Sr $_3$ S $_1$ $_1$ $_3$ A $_1$ $_3$ O $_2$ N $_2$: Euなどの $_2$ 価のユーロピウム(Eu $_2$ +)で付活した蛍光体が知られている。さらに、赤色発光蛍光体としては、CaA $_1$ S $_1$ N $_3$: Eu、(Sr,Ca) $_2$ S $_1$ $_5$ N $_8$: EuなどのEu $_2$ + で付活した蛍光体、およびLa $_2$ O $_2$ S : Euなどの $_3$ 価のユーロピウム(Eu $_3$ +)で付活した蛍光体が知られている。これらのうち、Eu $_2$ + で付活した赤色発光蛍光体は、近紫外LEDにより励起した場合でも高い発光効率を示すものが多いが、可視光域で強い吸収を示すために、白色発光デバイスから照射される光が赤味を帯びた色に着色することや所望のスペクトルを得ようとするときの塗布量などの設計が難しいという改良の余地がある。

[0005]

一方、 Eu^3 † 付活した赤色発光蛍光体と Eu^2 † 付活した赤色発光蛍光体とは図1に示される通り、全く異なった発光スペクトルを示す。 Eu^3 † で付活した赤色発光蛍光体の発光スペクトルは、600 ~ 630 n m の波長範囲内に発光エネルギーの大部分が集中するという特徴を有している。このためにこの赤色発光蛍光体は、この波長範囲より長波長側の視感度の低い波長範囲における発光成分が少ないため、発光エネルギーの総計が Eu^2 † 付活した赤色蛍光体と同等であったとしても視感度的に有利な発光スペクトルを実現することができる。このような理由から、従来も蛍光ランプやカラー陰極線管に用いられる主要な赤色発光蛍光体として、 Y_2O_3 : Eu や Y_2O_2 S: Eu などの Eu^3 † 付活の赤色発光蛍光体が用いられている。さらに Eu^3 † 付活赤色発光蛍光体は可視光域での光吸収が小さいため、スペクトル設計が比較的容易であり、 Eu^2 † 付活赤色発光蛍光体を用いた場合に顕著な白色発光デバイスの着色も軽減できる。しかし、 Eu^2 † で付活した赤色発光蛍光体に比べて一般に近紫外励起光に対する吸収が弱く、白色発光デバイスの発光効率も劣ってしまうことが問題であった。

[0006]

複数の蛍光体を用いる白色発光デバイスの構造は一種類ではなく、いくつかが知られている。例えば、最も簡単な構造は、同一の層内に複数の蛍光体が混合した形で樹脂中に分散した蛍光体層を用いるものである。また、より高い発光効率を達成するため、長波長の蛍光体ほど励起LEDから遠い側に配置した

10

20

30

40

三層構造蛍光体層を用いた白色発光デバイスも提案されている。さらには、励起源の上に、赤色発光蛍光体を含む第 1 層と、緑色発光蛍光体および青色発光蛍光体を含む第 2 層とを積層した二層構造蛍光体層を用いた白色発光デバイスも提案されている。しかし、従来知られているいずれの白色発光デバイスも、蛍光体による再吸収などにより十分な発光効率が達成されておらず、より高い発光効率を達成することが望まれていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0007]

【特許文献1】特開2005-277127号公報

【特許文献2】特開2009-59896号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[00008]

本発明は、より高い発光効率を実現できる白色光源を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

[0009]

本発明の実施形態による発光デバイスは、

ピーク波長が380~410nmの近紫外光を放出する半導体発光素子と、

前記近紫外光により青色に発光する青色発光蛍光体と、前記紫外光により赤色に発光す

る、3価のユーロピウムで付活した赤色発光蛍光体とを含む第1蛍光体層と、

前記近紫外光により緑色に発光する緑色発光蛍光体を含む第2蛍光体層と、

がこの順に積層され、白色の発光を放出することを特徴とするものである。

【図面の簡単な説明】

[0010]

【図1】赤色発光蛍光体の代表的な発光スペクトルを示す図。

- 【図2】単一の蛍光体層からなる白色発光デバイスの断面構造を示す模式図。
- 【図3】三つの蛍光体層からなる白色発光デバイスの断面構造を示す模式図。
- 【図4】本発明の実施形態による白色発光デバイスの断面構造を示す模式図。
- 【図5】比較例1の白色発光デバイスの断面図。
- 【図6】比較例1の白色発光デバイスの発光スペクトルを示す図。

【図7】実施例1の白色発光デバイスの断面図。

【図8】実施例1の白色発光デバイスの発光スペクトルを示す図。

【発明を実施するための形態】

[0011]

本発明の実施形態による白色発光デバイスは、励起源として近紫外光を放出する半導体発光素子を具備している。用いられる半導体発光素子は、 Eu^3 + 付活赤色発光蛍光体の励起が可能であり、かつ高い発光効率の達成を可能とするため、ピーク波長が $380 \sim 410$ n mの範囲にあるものが選択される。このような半導体発光素子としては近紫外光発光ダイオード(近紫外 L E D)が好ましいものであるが、そのほかにこの波長域で発振する半導体レーザダイオードを用いることも可能である。

[0012]

青色発光蛍光体および緑色発光蛍光体は前記の半導体発光素子から放出される近紫外光によって励起され、青色または緑色の光を放出するものであれば任意のものを用いることができ、特に限定されない。

[0013]

このような青色発光蛍光体の例としては B a M g A 1 $_0$ O $_1$ $_7$: E u 、(B a , S r , C a , M g) $_1$ $_0$ (P O $_4$) $_6$ C 1 $_2$: E u などが挙げられる。

[0014]

また、緑色発光蛍光体の例としては、(Sr,Ba) $_2$ SiO $_4$:Eu、SrGa $_2$ S $_4$:Eu、Ba $_3$ Si $_6$ O $_1$ $_2$ N $_2$:Eu、Sr $_3$ Si $_1$ $_3$ Al $_3$ O $_2$ N $_2$:Eu、B

10

20

30

40

a M g A l $_1$ $_0$ O $_1$ $_7$: E u , M n 、(S r ,C a ,B a)(A l ,G a) $_2$ S $_4$: E u 、 Z n S :C u ,A l などが挙げられる。これらのうち、E u 2 ⁺ 付活した緑色発光蛍光体が好ましい。

[0015]

さらに、本発明の実施形態において用いることができる赤色発光蛍光体は、 E u 3 $^+$ 付活した蛍光体である。このような蛍光体のうち好ましいものは、ユーロピウム付活希土類オキシ硫化物蛍光体であり、より好ましいのはユーロピウム付活ランタンオキシ硫化物蛍光体である。これらが好ましいのは、近紫外光に対する励起効率が高いためである。このような蛍光体の具体例は、 L a $_2$ O $_2$ S : E u 、 Y $_2$ O $_2$ S : E u 、 Y $_2$ O $_3$ S : E u などであり、これらのうち L a $_2$ O $_2$ S : E u が最も好適である。また、赤色発光蛍光体は、 E u 3 $^+$ 付活したものを含むのであれば、必要に応じてそれ以外のイオンを含んでもよい。例えば Y $_2$ O $_2$ S : E u 3 $^+$,B i 3 $^+$ 、 Y V O $_4$: E u 3 $^+$,B i 3 $^+$ などの E u 3 $^+$ 以外の付活イオンを含むものを用いてもよい。

[0016]

なお、本発明において、青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、および赤色発光蛍光体とは、励起されたときに放出する光の波長ピークが、それぞれ430~490nm、490~580nm、および590~630nmの間にあるものをいう。また、本発明において白色とは、黒体輻射軌跡に近い発光色をいう。具体的には、JISZ9112に定められた電球色ないし昼光色の色区分で規定される色度範囲にあるものを本発明において白色という。

[0017]

本発明の実施形態による白色発光デバイスは、前記した近紫外光を放出する半導体発光素子と、第1の蛍光体層と、第2の蛍光体層とがこの順に積層されたものである。そして、第1の蛍光体層にはEu³+付活赤色発光蛍光体と青色発光蛍光体とが含まれ、第2の蛍光体層には緑色発光蛍光体が含まれる。

[0018]

それぞれの蛍光体層は透明樹脂、例えばエポキシ樹脂やシリコーン樹脂の溶液または溶融物に所定の蛍光体粉体を分散させ、半導体発光素子が配置された基板上などに塗布した後、硬化させることで形成することができる。このような方法によれば、単位面積あたりの蛍光体の塗布量は、樹脂に対する蛍光体の配合量および蛍光体層の塗布層厚を変えることで制御できる。

[0019]

なお、本発明の実施形態による白色発光デバイスは、第1の蛍光体層および第2の蛍光体層のほかに、必要に応じて他の層を設けることもできる。すなわち第1の蛍光体層に半導体発光素子から放出される光を均一に拡散させるための層や、デバイスの表面を保護するための層など、任意の層を追加することができる。これらの層は、半導体発光素子と第1の蛍光体層との間、第1および第2の蛍光体操の間、または第2の蛍光体層の表面などに形成される。

[0020]

このような構造を有する、本発明の実施形態による白色発光デバイスは、従来の発光デバイスに比較して高い発光効率を達成するものである。その理由は以下のように推定されている。

[0021]

最も簡単な構造である単層構造を有する発光デバイスの構造は、図2に示されるとおりである。すなわち、単一の層中に、青色発光蛍光体B、緑色発光蛍光体G、および赤色発光蛍光体Rが混在している。そして、それぞれの発光体は、励起源からの近紫外光により励起されてそれぞれの色の発光をする。しかし、例えば青色発光蛍光体Bから放出される光は、近い位置に存在する緑色発光蛍光体Gや赤色発光蛍光体Rに吸収されることがある。すなわち、短波長の光を放出する蛍光体からの発光は、長波長の光を発光する蛍光体に再吸収される確率が高い。通常、蛍光体に吸収された光エネルギーの一部は熱エネルギー

10

20

30

40

などに変換されるため、再吸収が繰り返されると発光効率の低下が著しくなってしまう傾向にある。

[0022]

このような発光効率低下を防ぐ方法として、各蛍光体を独立した層に分離した多層構造も知られている。その多層構造発光デバイスの模式図は図3に示すとおりである。しかし、そのような方法によっても十分に高い発光効率が達成できないことが本発明者らの検討によって見出された。この理由は以下のように考えられる。蛍光体が励起されて発光する場合、蛍光は指向性を有しないため、蛍光の約半分は発光を取り出す面に放出されるが、約半分は反対側に放出される。例えば、図3において、緑色発光蛍光体Gが励起されて発光した場合、その発光の半分は青色発光蛍光体層へ、残りの半分は赤色発光蛍光体層へかって放出される。青色発光蛍光体Bは、緑色発光を吸収しないので、ほぼそのまま光デバイスから放出される。しかし、赤色発光蛍光体RがEu²+付活したものであると、可視光域に光吸収を示すので、再吸収が起こってしまう。この結果、デバイス全体の発光効率の改善はあまり大きくない。

[0023]

一方、赤色発光蛍光体 R として E u ³ ⁺ 付活のものを用いた場合には、可視光域における光吸収が少ないので、緑色発光蛍光体 G からの発光を赤色発光蛍光体 R が吸収することは少ないが、励起光である近紫外光に対する吸収が少ないために赤色発光が弱くなってしまう。この結果、全体の発光効率の改良効果を十分に大きくすることができない。

[0024]

本発明者らは、このような問題点に対して、本発明の実施形態である白色発光デバイスは、 E u ³ + 付活赤色発光蛍光体を用い、さらに従来とは全く異なった層構成にすることによって白色発光デバイスの発光効率向上が達成できることを見出したのである。すなわち、本発明の実施形態による白色発光デバイスの模式図は図4に示すとおりであり、近紫外光を放出する半導体発光素子401、第1の蛍光体層402、および第2の蛍光体層403が、この順で積層されている。このような構造によって高い発光効率が達成できる理由は十分に解明されていないが、蛍光体が2層に分離されていることにより再吸収が低減されると同時に、第2の蛍光体層に含まれる緑色蛍光体Gが半導体発光素子からの近紫外光によって発光したとき、その発光が青色発光蛍光体Bと赤色発光蛍光体Rとを含む第1の蛍光体層の表面で反射されることによるものと考えられる。

[0025]

本発明の実施形態による白色発光デバイスは、従来知られている任意の形状の発光デバイスとすることができる。例えば、ドーム型、砲弾型、パッケージカップ型、あるいは表面実装型のいずれの発光デバイスとすることもできる。また、これらの白色発光デバイスは、各種の照明装置、あるは携帯機器、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ることができる。

[0026]

以下に図面を参照しながら本発明の具体例を詳細に説明する。

比較例1

[0027]

10

20

30

実施例1

次に、実施例1として、図7に示される断面構造を有するドーム型発光デバイスを作成 した。比較例1と同様に近紫外LEDチップ501を、蛍光体を含まない透明シリコーン 樹脂503で半球状に覆い、この上に青色発光蛍光体BaMgAlヵ。Oヵヵ:Euと赤 色発光蛍光体La₂ O₂ S: Euとをシリコーン樹脂に混合分散させ塗布硬化させて得ら れた第1の蛍光体層701と、緑色発光蛍光体Sr₃Si₁₃Al₃О₂N₂₁:Euを シリコーン樹脂に混合分散させ塗布硬化させて得られた第2の蛍光体層702を順次形成 して白色発光デバイスを作製した。蛍光体混合比とそれぞれの蛍光体層の厚みを変えて試 作を行ったところ、青色発光蛍光体と赤色発光蛍光体の混合比が37:63、これらの蛍 光体を含む第1の蛍光体層の塗布厚が比較例1の蛍光体層の70%の厚み、シリコーン樹 脂に対する蛍光体の混合量を比較例1の場合の1/10として緑色蛍光体を樹脂に分散し 、緑色蛍光体を含む第2の蛍光体層の厚みを比較例1の蛍光体層の70%の厚みとした場 合、比較例 1 と同様の(0 . 3 5 , 0 . 3 5)の色度で図 8 に示す発光スペクトルを示す 実施例1の白色発光デバイスが得られた。この白色発光デバイスの発光輝度は比較例1の 107%と高い値が得られた。

[0028]

比較例2

比較のため、半導体発光素子、赤色発光蛍光体のみを含む蛍光体層(第1層)、および 緑色発光蛍光体と青色発光蛍光体とを含む蛍光体層(第2層)を、この順で積層した白色 発光デバイスを作製した。第1層の厚みを比較例1の蛍光体層の30%の厚みとし、緑色 発光蛍光体と青色発光蛍光体の混合比を6:94、第2層の厚みを比較例1の蛍光体層の 6 7 % とした時に比較例 1 と同様の(0.35,0.35)の色度の発光が得られ、この 白色発光デバイスを比較例2とした。この白色発光デバイスの発光輝度は比較例1の10 3%であった。

[0029]

参考例1および2

赤色発光蛍光体として、Eu²⁺で付活されたCaAlSiN。: Euを用いて、比較 例1と同様の単層構造を有する発光デバイスを作製した。これを参考例1の発光デバイス とした。さらに、Eu²⁺で付活されたCaAlSiN₃:Euを用いて、実施例1と同 様の二層構造を有する発光デバイスを作製した。これを参考例2の発光デバイスとした。 参考例2の発光デバイスの発光輝度は、参考例1に対して47%しかなかった。このこと から、本発明において特定された構造の発光デバイスに、本発明の範囲外の赤色発光蛍光 体を用いても本発明の効果が得られないことが明らかになった。

[0030]

以上の結果より、発光デバイスの構造を、半導体発光素子、赤色発光蛍光体および青色 発光蛍光体を含む第1の蛍光体層、および緑色発光蛍光体をこの順で積層したものとし、 さらに赤色発光蛍光体として E u ³ + で付活したものを用いることによって、より高い発 光効率を実現する白色発光デバイスを得ることができる。

【符号の説明】

[0031]

401 近紫外光を放出する半導体発光素子

402 第1の蛍光体層

403 第2の蛍光体層

500 パッケージ

近紫外LEDチップ 5 0 1

502 金ワイヤー

503 透明樹脂層

5 0 4 青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体、および赤色発光蛍光体を含む蛍光体層

701 第1の蛍光体層

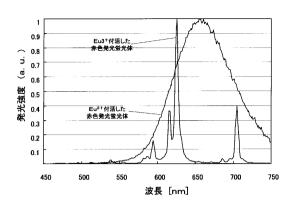
702 第2の蛍光体層

10

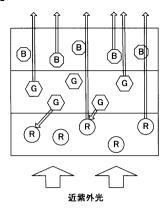
20

30

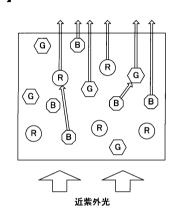
40



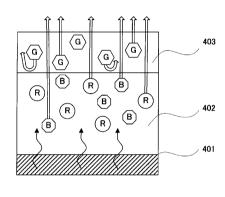
【図3】



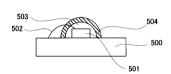
【図2】



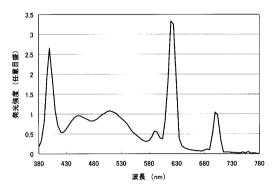
【図4】



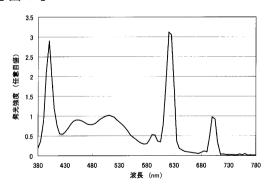
【図5】



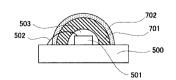
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

合議体

審判長 吉野 公夫

審判官 鈴木 秀幹

審判官 藤本 義仁

(56)参考文献 特開2010-121068(JP,A)

特開2010-129698(JP,A)

特開2010-87267(JP,A)

特開2009-245981(JP,A)

特開2004-71357(JP,A)

特開2009-81288(JP,A)

特開2000-183408(JP,A)

特開2005-277127(JP,A)

特開2009-59896(JP,A)

特開2007-31503(JP,A)

特開2006-41547(JP,A)

特開2004-335579(JP,A)

特開2008-150549(JP,A)

特開2009-76656(JP,A)

特表2000-509912(JP,A)

国際公開第2006/33239(WO,A1)

特開2005-228996(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

H01L 33/50

C09K 11/00 - 11/89