

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-78285

(P2018-78285A)

(43) 公開日 平成30年5月17日(2018.5.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 33/50 (2010.01)	HO 1 L 33/50	4 H 0 0 1
CO 9 K 11/64 (2006.01)	CO 9 K 11/64	5 F 1 4 2
CO 9 K 11/02 (2006.01)	CO 9 K 11/02	Z

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2017-203604 (P2017-203604)
 (22) 出願日 平成29年10月20日 (2017.10.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-212988 (P2016-212988)
 (32) 優先日 平成28年10月31日 (2016.10.31)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000226057
 日亜化学工業株式会社
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100138863
 弁理士 言上 恵一
 (74) 代理人 100131808
 弁理士 柳橋 泰雄
 (74) 代理人 100145104
 弁理士 膝舘 祥治
 (72) 発明者 鈴木 茂之
 徳島県阿南市上中町岡491番地100
 日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【要約】

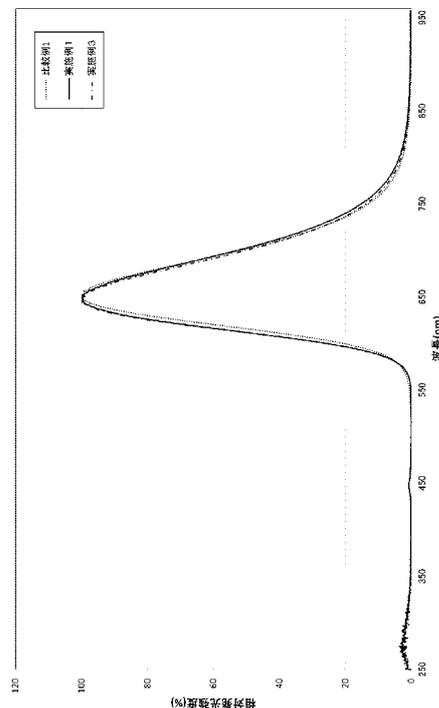
【課題】 高光束の赤色発光が可能な発光装置を提供する。

【解決手段】 400 nm以上500 nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、630 nm以上670 nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、下記式 (I) で表される組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、CIE 1931における色度座標のx値が0.640以上である光を発する発光装置である。



(式 (I) 中、s、t、u、v、wおよびxは、0.25 ≤ s ≤ 0.5、0.4 ≤ t ≤ 0.75、0.01 ≤ u ≤ 0.04、0.8 ≤ s+t+u ≤ 1.1、0.8 ≤ v ≤ 1.2、0.8 ≤ w ≤ 1.2、1.8 ≤ v+w ≤ 2.2、2.5 ≤ x ≤ 3.2を満たす。)

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

400 nm 以上 500 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、
630 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有し、下記式 (I) で表され
る組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、

CIE 1931 における色度座標の x 値が 0.640 以上である光を発する発光装置。



(式 (I) 中、s、t、u、v、w および x は、0.25 ≤ s ≤ 0.5、0.4 ≤ t ≤ 0.75、0.01 ≤ u ≤ 0.04、0.8 ≤ s+t+u ≤ 1.1、0.8 ≤ v ≤ 1.2、0.8 ≤ w ≤ 1.2、1.8 ≤ v+w ≤ 2.2、2.5 ≤ x ≤ 3.2 を満たす。)

10

【請求項 2】

400 nm 以上 500 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、
630 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有し、下記式 (I) で表され
る組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、

CIE 1931 の色度図において色度座標 (x, y) が、(0.500, 0.280)、
(0.540, 0.340)、(0.625, 0.375)、(0.735, 0.262) 及び (0.600, 0.200) である各点をこの順に直線で連結して囲まれる色度
範囲に含まれる光を発する発光装置。



(式 (I) 中、s、t、u、v、w および x は、0.25 ≤ s ≤ 0.5、0.4 ≤ t ≤ 0.75、0.01 ≤ u ≤ 0.04、0.8 ≤ s+t+u ≤ 1.1、0.8 ≤ v ≤ 1.2、0.8 ≤ w ≤ 1.2、1.8 ≤ v+w ≤ 2.2、2.5 ≤ x ≤ 3.2 を満たす。)

20

【請求項 3】

前記蛍光部材は、樹脂を含み、前記樹脂に対する前記蛍光体の含有率が 40 重量% 以上
80 重量% 以下である請求項 1 又は 2 に記載の発光装置。

【請求項 4】

前記発光素子の発光ピーク波長における発光強度が、最大発光強度に対して 0.2% 以上
2% 以下である発光スペクトルを有する請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の発光装
置。

【請求項 5】

前記式 (I) において、t が w に対して 0.45 以上 0.6 以下である請求項 1 から 4
のいずれか一項に記載の発光装置。

30

【請求項 6】

波長 450 nm の光に対する前記蛍光体の反射率が、10% 以下である請求項 1 から 5
のいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項 7】

前記蛍光体の体積平均粒径が、5 μm 以上 50 μm 以下である請求項 1 から 6 のいずれ
か一項に記載の発光装置。

【請求項 8】

前記蛍光部材は、樹脂を含み、前記発光素子の直上において前記蛍光体を含む層の厚み
が 180 μm 以下である請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、省エネルギー性に優れた発光素子として、発光ダイオード (Light Emitting Diode: 以下「LED」ともいう。) が広く利用されている。例えば、赤色の単色光を発光する LED は車載分野においてストップランプ等に用いられている。一方で、単色光を発光

50

するLEDに代えて、例えば特許文献1には、紫外線から青色光を発する発光素子と、この発光素子からの光を吸収して波長変換を行う蛍光体とを備え、赤色に発光する発光装置が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2014/125714号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、発光素子と蛍光体とを組み合わせた赤色発光の発光装置においては、光束の更なる向上が求められている。

【0005】

本開示に係る一実施形態は、高光束の赤色発光が可能な発光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示に係る第一態様は、400nm以上500nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、630nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、下記式(I)で表される組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、CIE1931における色度座標のx値が0.640以上である光を発する発光装置である。



式(I)中、s、t、u、v、wおよびxは、0.25 ≤ s ≤ 0.5、0.4 ≤ t ≤ 0.75、0.01 ≤ u ≤ 0.04、0.8 ≤ s+t+u ≤ 1.1、0.8 ≤ v ≤ 1.2、0.8 ≤ w ≤ 1.2、1.8 ≤ v+w ≤ 2.2、2.5 ≤ x ≤ 3.2を満たす。

【0007】

本開示に係る第二態様は、400nm以上500nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、630nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、上記式(I)で表される組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、CIE1931の色度図において色度座標(x, y)が、(0.500, 0.280)、(0.540, 0.340)、(0.625, 0.375)、(0.735, 0.262)及び(0.600, 0.200)の各点をこの順に直線で連結して囲まれる色度範囲に含まれる光を発する発光装置である。

【発明の効果】

【0008】

本開示に係る一実施形態によれば、高光束の赤色発光が可能な発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本実施形態に係る発光装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】本実施形態に係る蛍光体の波長に対する反射率を示す反射スペクトルの例である。

【図3】本実施形態に係る発光装置の波長に対する相対発光強度を示す発光スペクトルの例である。

【図4】比較例1に係る発光装置の断面の一部を示す拡大画像である。

【図5】実施例1に係る発光装置の断面の一部を示す拡大画像である。

【図6】実施例2に係る発光装置の断面の一部を示す拡大画像である。

【図7】実施例3に係る発光装置の断面の一部を示す拡大画像である。

【図8】実施例4に係る発光装置の断面の一部を示す拡大画像である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0010】

以下、本開示に係る発光装置を、実施の形態に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための発光装置を例示するものであって、本発明を以下のものに限定しない。なお、色名と色度座標との関係、光の波長範囲と単色光の色名との関係等は、JIS Z 8110に従う。また組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

【0011】

[発光装置]

本実施形態に係る発光装置は、400nm以上500nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、630nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、下記式(I)で表される組成を有する蛍光体を含む蛍光部材と、を備え、CIE 1931における色度座標のx値が0.640以上である光を発する。



式(I)中、s、t、u、v、wおよびxは、0.25 ≤ s ≤ 0.5、0.4 ≤ t ≤ 0.75、0.01 ≤ u ≤ 0.04、0.8 ≤ s+t+u ≤ 1.1、0.8 ≤ v ≤ 1.2、0.8 ≤ w ≤ 1.2、1.8 ≤ v+w ≤ 2.2、2.5 ≤ x ≤ 3.2を満たす。

【0012】

特定の波長範囲に発光ピーク波長を有する特定組成の蛍光体を、発光装置の発光色が特定の色度座標のx値を有するように含む蛍光部材を備えることで、高光束な赤色発光の発光装置を構成することができる。また発光装置は、色純度の高い赤色光を発することができる。

【0013】

発光装置は高光束の赤色光を発することができる。発光装置が発する光は、CIE 1931における色度座標のx値が0.640以上であり、0.660以上又は0.670以上とすることができる。x値の上限は、例えば0.720以下である。また色度座標のy値は例えば、0.300以上0.340以下又は0.310以上0.330以下とすることができる。

【0014】

発光装置は、CIE 1931の色度図において色度座標(x, y)が、(0.500, 0.280)である第一点、(0.540, 0.340)である第二点、(0.625, 0.375)である第三点、(0.735, 0.262)である第四点及び(0.600, 0.200)である第五点の各点をこの順に直線で連結し、さらに第五点と第一点を直線で連結して囲まれる色度範囲に含まれる光を発する発光装置であってもよい。特定の波長範囲に発光ピーク波長を有する特定組成の蛍光体を、発光装置の発光色が特定の色度座標を有するように含む蛍光部材を備えることで、高光束な赤色発光の発光装置を構成することができる。発光装置において、第五点の色度座標は(0.650, 0.220)であってもよい。

【0015】

本実施形態に係る発光装置は、波長に対する発光強度を示す発光スペクトルが、少なくとも実質的に単一ピーク形状であり(以下、「主発光ピーク」ともいう)、最大発光強度(発光装置の発光ピーク強度)の発光ピーク波長が630nm以上670nm以下、640nm以上660nm以下、又は645nm以上655nm以下の範囲にあり、主発光ピークの半値幅が例えば、100nm以下又は95nm以下である。また主発光ピークの半値幅は例えば75nm以上又は80nm以上である。ここで主発光ピークは主として蛍光体の発光に由来するピークであり、発光素子自体の発光によるピーク部分は含まない。

【0016】

発光装置の発光スペクトルは、最大発光強度(発光装置の発光ピーク強度)に対する発光素子の発光ピーク波長における発光強度の強度比率が例えば、2%以下であり、1.9%以下又は1.8%以下とすることができる。強度比率は例えば、0.2%以上であり、

10

20

30

40

50

0.25%以上又は0.3%以上である。強度比率が上記上限値以下であると色純度がより向上する傾向があり、上記下限値以上であると発光効率が向上してより高光束を達成できる傾向がある。

【0017】

本実施形態に係る発光装置100を図1に基づいて詳細に説明する。発光装置100は、表面実装型発光装置の一例である。発光装置100は、可視光の短波長側（例えば、380nm以上500nm以下の範囲）の光を発し、発光ピーク波長が400nm以上500nm以下の範囲内にある窒化ガリウム系化合物半導体の発光素子10と、発光素子10を載置する成形体40とを有する。成形体40は、第1のリード20および第2のリード30と、樹脂部42とが一体的に成形されてなるものである。成形体40は底面と側面を持つ凹部を形成しており、凹部の底面に発光素子10が載置されている。発光素子10は一对の正負の電極を有しており、その一对の正負の電極はそれぞれ第1のリード20および第2のリード30とワイヤ60を介して電気的に接続されている。発光素子10は蛍光部材50により被覆されている。蛍光部材50は例えば、発光素子10からの光を波長変換する蛍光体70と樹脂とを含有してなる。

10

【0018】

図1では、蛍光体70は蛍光部材50中において発光素子10側に偏在している。すなわち図1では、蛍光部材50が蛍光体70を含み、発光素子10に近接する第一層（「堆積層」ともいう）と、第一層上に形成され、蛍光体70を実質的に含まない第二層（「樹脂層」ともいう）とを含んで構成されている。このように発光素子10に接近して蛍光体70が配置されることにより、発光素子10からの光を効率よく波長変換することができ、発光効率の優れた発光装置とすることができる。なお、蛍光部材50における蛍光体70と発光素子10との配置は、それらを接近して配置させる形態に限定されることなく、蛍光体70への発光素子10からの熱の影響を考慮して、蛍光部材50中で発光素子10と蛍光体70との間隔を空けて配置することもできる。また、蛍光体70を蛍光部材50の全体にほぼ均一の割合で混合することによって、色ムラがより抑制された光を得るようにすることもできる。

20

【0019】

発光装置100では、蛍光部材50が式(I)で表される組成を有する蛍光体とは異なる組成を有する蛍光体を含む場合に比べて、発光素子の直上における蛍光体70を含む第一層の厚みが薄く形成できる。これにより発光装置100の光束がより大きくなる傾向がある。第一層の厚みは例えば180 μ m以下、好ましくは170 μ m以下、より好ましくは150 μ m以下、更に好ましくは140 μ m以下であり、下限値は例えば30 μ m以上である。また、発光素子の直上における蛍光部材の厚みに対する第一層の厚みの比率（第一層の厚み/蛍光部材の厚み）は、例えば75%以下、好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下であり、また下限値は例えば30%以上である。なお、発光素子の直上における第一層及び第二層の厚みは、発光装置の断面観察において、蛍光体の存在が確認できる部分の厚みを第一層の厚みとし、蛍光体の存在が確認できない部分の厚みを第二層の厚みとし、第一層と第二層の厚みの和を蛍光部材の厚みとする。

30

【0020】

また発光装置100は、発光素子の直上における蛍光部材の厚みに対する第一層の厚みの比率（第一層の厚み/蛍光部材の厚み）が、例えば80%以上、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上となるように蛍光部材50が構成されていてもよい。すなわち、蛍光部材50における樹脂の含有量が、蛍光体70の含有量に比べて少なくなるように構成されていてもよい。

40

【0021】

蛍光部材50は、例えば蛍光体70と樹脂とを含む材料を、成形体40の凹部に配置して発光素子10を被覆することで形成することができる。一般に蛍光体70と樹脂との間には比重差があるため、成形体40の底面方向に重力がかかる状態とすることで蛍光体70を底面方向に沈降させて蛍光部材50中に蛍光体70の堆積層を形成することができる

50

。また遠心力等の加速度を底面方向に加えることで、蛍光体70を沈降させることもできる。蛍光部材50を構成する樹脂は、熱硬化性樹脂であってもよく、蛍光体70を沈降させた後に熱処理して硬化させることで、蛍光体70が偏在した状態の蛍光部材50を形成することができる。

【0022】

発光素子

発光素子10の発光ピーク波長は、400nm以上500nm以下の範囲内にあり、400nm以上460nm以下の範囲内にあることが好ましい。

【0023】

発光素子10の発光スペクトルの半値幅は例えば、30nm以下とすることができる。発光素子10として、例えば、窒化物系半導体($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、ここでXおよびYは、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $X + Y < 1$ を満たす)を用いた半導体発光素子を用いることが好ましい。励起光源として半導体発光素子を用いることによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的衝撃にも強い安定した発光装置を得ることができる。

10

【0024】

蛍光部材

蛍光部材50は、少なくとも蛍光体70を含み、必要に応じてその他の蛍光体、樹脂、光拡散材等を含むことができる。蛍光体70は、CaおよびSrを含むアルカリ土類金属と、Alと、Euとを組成に含むシリコンナイトライドを含み、630nm以上670nm以下の範囲に蛍光のピーク波長を有する窒化物蛍光体の少なくとも1種を含む。シリコンナイトライドの組成はSrの含有率がCaの含有率以上であることが好ましい。

20

【0025】

蛍光体70は、実質的に下記式(I)で表される組成を有する。



式(I)中、s、t、u、v、wおよびxは、 $0.25 < s < 0.5$ 、 $0.4 < t < 0.75$ 、 $0.01 < u < 0.04$ 、 $0.8 < s + t + u < 1.1$ 、 $0.8 < v < 1.2$ 、 $0.8 < w < 1.2$ 、 $1.8 < v + w < 2.2$ 、 $2.5 < x < 3.2$ を満たす。

【0026】

sは例えば、wに対して0.3以上0.45以下、又は0.33以上0.42以下とすることができる。tは例えば、wに対して0.45以上0.6以下、又は0.46以上0.57以下とすることができる。uは例えば、wに対して0.01以上0.025以下、又は0.012以上0.022以下とすることができる。s + t + uは例えば、wに対して0.85以上1以下、又は0.87以上0.95以下とすることができる。vは例えば、wに対して1以上1.1以下、又は1.01以上1.07以下とすることができる。

30

【0027】

蛍光体70の組成は、その他の成分としてBa、Mg、Ge、B、Ce、MnおよびTbからなる群から選択される少なくとも1種の元素を発光特性、特に発光強度と発光色相に影響を与えない程度に含んでいてもよい。

【0028】

蛍光体70は、組成にフッ素原子を含んでいてもよい。フッ素原子は、例えば蛍光体70の製造方法に由来して含有され得る。蛍光体70がフッ素原子を含む場合、その含有量は例えば、アルミニウムに対して6モル%以下であり、 1×10^{-3} モル%以上6モル%以下が好ましく、 3×10^{-3} モル%以上4モル%以下がより好ましく、 5×10^{-3} モル%以上1.5モル%以下が更に好ましい。フッ素原子の含有量が前記範囲内であると発光効率が向上する傾向がある。

40

【0029】

蛍光体70は、酸素成分を含んでいてもよい。酸素成分は例えば、蛍光体70の組成に含まれていてもよいし、アルカリ土類金属、アルミニウム、ケイ素等の酸化物、酸窒化物等の不純物として含まれていてもよい。蛍光体70が酸素成分を含む場合、その含有量は

50

例えば、アルミニウムに対する酸素原子として5モル%以上50モル%以下であり、6モル%以上40モル%以下であることが好ましく、7モル%以上30モル%以下であることがより好ましく、7モル%以上15モル%以下が更に好ましく、7モル%以上12モル%以下が更に好ましい。酸素原子の含有量が前記範囲内であると発光効率が向上する傾向がある。

【0030】

蛍光体70の組成は、蛍光X線分析(XRF)、イオンクロマトグラフィー(IC)、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)等を用いて常法により測定することができる。

【0031】

蛍光体70の発光ピーク波長は630nm以上670nm以下であるが、好ましくは640nm以上660nm以下、又は645nm以上655nm以下である。蛍光体70の比重は、例えば 3.3 g/cm^3 以上、 3.6 g/cm^3 以上又は 3.7 g/cm^3 以上であり、また例えば 4.3 g/cm^3 以下、 4.1 g/cm^3 以下又は 3.9 g/cm^3 以下である。蛍光体の比重が前記下限値以上であると、蛍光部材中で蛍光体を沈降させる場合の生産性が向上し、蛍光体の堆積層をより緻密に構成することができる。これにより蛍光体の堆積層における散乱損失を抑制することができる。

【0032】

蛍光体70の反射率は例えば、波長450nmにおいて10%以下であり、8%以下が好ましく、7%以下がより好ましい。反射率が前記上限値以下であると、発光素子の発光を効率よく吸収することができ、所望の発光特性を得るのに要する蛍光体量を低減することができる。反射率の下限値は例えば、3%以上である。なお、蛍光体70の反射率は、固体試料について分光光度計を用いて測定される。反射率の基準としてはリン酸水素カルシウム(CaHPO_4)を用いる。すなわち、蛍光体70の反射率は、リン酸水素カルシウムを基準試料とした相対反射率として求められる。

【0033】

蛍光体70の体積平均粒径は例えば、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上又は $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすることができ、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下又は $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。体積平均粒径が前記下限値以上であると蛍光体からの発光強度が向上する傾向があり、前記上限値以下であると発光装置を製造する際の作業性が向上する傾向がある。体積平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(MARVERN(マルバーン)社製、MASTER SIZER(マスターサイザー)3000)を用いて、求められる数値であり、小径側からの体積累積頻度が50%に達する平均粒径(D_m :メジアン径)である。

【0034】

蛍光部材における蛍光体70の含有量は例えば、樹脂に対して40重量%以上80重量%以下であり、40重量%以上75重量%以下が好ましく、50重量%以上75重量%以下がより好ましく、55重量%以上72重量%以下が更に好ましい。含有量が前記下限値以上であると、色純度のより高い発光が得られる傾向がある。また含有量が前記上限値以下であると、蛍光体による光の散乱損失が減少し、より高光束を達成できる傾向がある。

【0035】

蛍光体70は、例えば、Eu源と、CaおよびSrを含むアルカリ土類金属源と、Al源と、Si源とを含む原料混合物を熱処理することを含む製造方法で製造される。原料混合物はアルカリ土類金属フッ化物を更に含むことが好ましい。アルカリ土類金属フッ化物を含む原料混合物を用いることで、より高い発光効率を有する蛍光体を製造することができる。

【0036】

Eu源としては、ユウロピウム化合物、ユウロピウム金属単体、ユウロピウム合金等が挙げられる。ユウロピウム化合物としては、ユウロピウムを含む酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物等を挙げることができる。ユウロピウム化合物として具

10

20

30

40

50

体的には、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、窒化ユウロピウム (EuN)、フッ化ユウロピウム (EuF_3) 等を挙げることができる。窒化ユウロピウム (EuN) は、目的とする蛍光体組成の元素のみで構成されているため、不純物の混入をより効果的に抑制できる。また、酸化ユウロピウム (Eu_2O_3)、フッ化ユウロピウム (EuF_3) はフラックスとして作用することがあり、好ましく用いられる。ユウロピウム化合物は1種単独でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0037】

Eu源は、スカンジウム (Sc)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、サマリウム (Sm)、ガドリニウム (Gd)、テルビウム (Tb)、ジスプロシウム (Dy)、ホルミウム (Ho)、エルビウム (Er)、ツリウム (Tm)、イッテルビウム (Yb)、ルテチウム (Lu) 等の希土類元素を含んでいてもよい。

10

【0038】

アルカリ土類金属源としては、アルカリ土類金属化合物、アルカリ土類金属単体、アルカリ土類金属を含む合金等が挙げられる。アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属を含む水素化物、酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、塩化物、アミド化合物、イミド化合物等を挙げることができ、水素化物、窒化物等が好ましい。またアルカリ土類金属源は、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al) 等を含んでいてもよい。

【0039】

Al源としては、アルミニウム化合物、アルミニウム金属単体、アルミニウム合金等を挙げることができる。アルミニウム化合物としては、アルミニウムを含む酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物等を挙げることができる。アルミニウム化合物として具体的には、窒化アルミニウム (AlN)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等を挙げることができ、これらからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、窒化アルミニウムがより好ましい。窒化アルミニウムは目的とする蛍光体組成の元素のみで構成されているため、不純物の混入をより効果的に抑制できる。窒化アルミニウムは、例えば、酸素や水素を含むアルミニウム化合物と比較して、それらの元素の影響を少なくすることができ、金属単体と比較して窒化反応が不要である。アルミニウム化合物は1種単独でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

20

30

【0040】

Al源は、ガリウム、インジウム、バナジウム、クロム、コバルト等の第III族元素を含んでいてもよい。

【0041】

Si源としては、ケイ素化合物、ケイ素単体等を挙げることができる。ケイ素化合物としては、ケイ素を含む酸化物、水酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物、塩化物等を挙げることができる。ケイ素化合物として具体的には、酸化ケイ素、酸窒化ケイ素、窒化ケイ素、ケイ酸塩等を挙げることができ、これらからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが好ましく、窒化ケイ素がより好ましい。窒化ケイ素は目的とする蛍光体組成の元素のみで構成されているため、不純物の混入をより効果的に抑制できる。窒化ケイ素は、例えば、酸素や水素を含むケイ素化合物と比較して、それらの元素の影響を少なくすることができ、金属単体と比較して窒化反応が不要である。ケイ素化合物は1種単独でも、2種以上を組合せて用いてもよい。

40

【0042】

Si源は、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の第IV族元素を含んでいてもよい。

【0043】

原料混合物は、アルカリ土類金属フッ化物の少なくとも1種を含んでいてもよい。アルカリ土類金属フッ化物に含まれるアルカリ土類金属は、マグネシウム (Mg)、カルシウ

50

ム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびバリウム (Ba) からなる群から選択される少なくとも1種であり、少なくともSrとMg、CaおよびBaからなる群から選択される少なくとも1種とを含むことが好ましく、SrおよびCaの少なくとも一方を含むことがより好ましい。原料混合物がアルカリ土類金属フッ化物を含む場合、その含有量は例えば、Alに対してフッ素原子が2モル%以上25モル%以下となる量であり、3モル%以上18モル%以下が好ましく、4モル%以上13モル%以下がより好ましい。前記モル含有比を前記下限値以上とすることにより、フラックスとしての効果を十分に得ることができる。ある程度の量のフラックスを含むと、フラックスの効果が飽和してしまいそれ以上の量を含んでも効果が見込めないの、前記上限値以下とすることにより、フラックスを必要以上含ませることなくフラックスの効果をj得ることができる。

10

【0044】

原料混合物は、アルカリ金属土類フッ化物に加えて、それ以外のハロゲン化物等のフラックスを更に含んでもよい。ハロゲン化物としては、希土類、アルカリ金属等の塩化物、フッ化物等が挙げられる。原料混合物がフラックスを含む場合、その含有量はアルカリ金属土類フッ化物に対して、例えば20質量%以下であり、10質量%以下が好ましく、1質量%以下がより好ましい。

【0045】

原料混合物は、原料混合物を構成する各成分を所望の配合比になるように秤量した後、ボールミルなどを用いる混合方法、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダーなどの混合機を用いる混合方法、乳鉢と乳棒を用いる混合方法などにより各成分を混合することで得ることができる。混合は、乾式混合で行うこともできるし、溶媒等を加えて湿式混合で行うこともできる。

20

【0046】

得られた原料混合物を熱処理することで、高い発光強度を有する蛍光体70を得ることができる。原料混合物の熱処理温度は、例えば1200以上であり、1500以上が好ましく、1900以上がより好ましい。また熱処理温度は、例えば2200以下であり、2100以下が好ましく、2050以下がより好ましい。前記下限値以上の温度で熱処理することで、Euが結晶中に入り込み易く、所望の蛍光体70が効率よく形成される。また熱処理温度が前記上限値以下であると形成される蛍光体70の分解が抑制される傾向がある。原料混合物の熱処理は、単一の熱処理温度で行ってもよく、2以上の熱処理温度を含む多段階で行ってもよい。

30

【0047】

原料混合物の熱処理における雰囲気は、窒素ガスを含む雰囲気が好ましく、実質的に窒素ガス雰囲気であることがより好ましい。窒素ガスを含む雰囲気とすることにより、原料に含まれ得るケイ素を窒化させることもできる。また、窒化物である原料や蛍光体70の分解を抑制することができる。

【0048】

原料混合物の熱処理における圧力は、生成する蛍光体70の分解を抑制する観点から、圧力は高い方が好ましく、例えば、常圧から200MPaとすることができる。生成する蛍光体70の分解を抑制する観点から、圧力は高い方が好ましく、0.1MPa以上200MPa以下が好ましく、0.6MPa以上1.2MPa以下が工業的な設備の制約も少なく、より好ましい。

40

【0049】

原料混合物の熱処理においては所定温度での保持時間を設けてもよい。保持時間は、例えば0.5時間以上48時間以下であり、1時間以上30時間以下が好ましく、2時間以上20時間以下であることがより好ましい。保持時間を前記下限値以上とすることにより均一な粒子成長をより促進することができる。また、保持時間を前記上限値以下とすることにより蛍光体70の分解をより抑制することができる。

【0050】

原料混合物の熱処理は、例えばガス加圧電気炉を用いて行うことができる。原料混合物

50

の熱処理は、例えば原料混合物を、黒鉛等の炭素材質又は窒化ホウ素（BN）材質のルツボ、ポート等に充填して用いて行うことができる。

【0051】

原料混合物の熱処理後には、熱処理で得られる蛍光体に解砕、粉碎、分級操作等の処理を組合せて行う整粒工程を含んでいてもよい。整粒工程により所望の粒径の粉末を得ることができる。具体的には、蛍光体を粗粉碎した後に、ボールミル、ジェットミル、振動ミルなどの一般的な粉碎機を用いて所定の粒径に粉碎することができる。ただし、過剰な粉碎を行うと蛍光体粒子表面に欠陥が生じて、発光強度の低下を引き起こすこともある。粉碎で生じた粒径の異なるものが存在する場合には、分級を行い、粒径を整えることもできる。

10

【0052】

蛍光部材は、式（I）で表される蛍光体以外のその他の蛍光体を必要に応じて含んでいてもよい。その他の蛍光体としては、 $(Sr, Ca)LiAl_3N_4:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)S:Eu$ 、 $K_2(Si, Ti, Ge)F_6:Mn$ 、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn$ 等を挙げることができる。

【0053】

蛍光部材50は、蛍光体70に加えて少なくとも1種の樹脂を含むことができる。樹脂は、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などを挙げることができる。

【0054】

蛍光部材50は、蛍光体70に加えてその他の成分を必要に応じて含んでいてもよい。その他の成分としては、シリカ、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等のフィラー、光安定化剤、着色剤等を挙げることができる。蛍光部材50が例えば、その他の成分として、フィラーを含む場合、その含有量は樹脂に対して、0.01重量%以上20重量%以下とすることができる。

20

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0056】

（蛍光体）

発光装置の製造に先立ち、蛍光体として下表に示す赤色発光の蛍光体1から5をそれぞれ準備し、以下に示す評価方法で評価した。

30

【0057】

<発光特性>

後述する方法により得られた蛍光体1から5について以下の発光特性を測定した。量子効率測定装置（大塚電子株式会社製、QE-2000）を用いて、波長450nmの励起光を各蛍光体に照射し、室温（25 ± 5）における発光スペクトルを測定した。各蛍光体について、発光強度が最大となる波長を発光ピーク波長（nm）として求めた。結果を表1に示す。

40

【0058】

<反射率>

後述する方法により得られた蛍光体1から5について、反射率および反射スペクトルを分光蛍光光度計F-4500（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて測定した。波長450nmにおけるCaHPO₄を基準とした反射率（%）を表1に示す。また蛍光体1、2および4の反射スペクトルを、波長に対する、CaHPO₄を基準とした反射率（%）として図2に示す。

【0059】

<体積平均粒径>

後述する方法により得られた蛍光体1から5について、レーザー回折式粒度分布測定装

50

置 (MARVERN (マルバーン) 社製、MASTER SIZER (マスターサイザー) 3000) を用いて、小径側からの体積累積頻度が 50% に達する体積平均粒径 (Dm: メジアン径) を測定した。結果を表 1 に示す。

【0060】

< 組成分析 >

後述する方法により得られた蛍光体 1 から 5 について、ICP-AES 装置 (Perkin Elmer 製)、イオンクロマトグラフィシステム (DIONE X 日本製)、及び酸素・窒素分析装置 (HORIBA 製) を用いて組成を分析し、Al を 0.9 又は 1 とした各構成元素のモル比を表 2 に示す。

なお、蛍光体 1 から 3 についてはフッ素原子が検出されなかったが、蛍光体 4 および 5 についてはフッ素原子がアルミニウムに対して 6 モル% 以下の含有量で検出された。

【0061】

(蛍光体 1)

上記式 (I) で示される組成 $Ca_s Sr_t Eu_u Si_v Al_w N_x$ において、 $s = 0.9925$ 、 $t = 0$ 、 $u = 0.0075$ 、 $v = 1.1$ 、 $w = 0.9$ を設計値とし、 $Ca_3 N_2$ 、 $Sr N_n$ ($n = 2/3$ 相当)、 $Al N$ 、 $Si_3 N_4$ および $Eu_2 O_3$ を原料として用い、これらの原料を設計値になるようになるように、不活性雰囲気グローブボックス内で計量、混合して原料混合物を得た。この際、 x はそれぞれの陽イオンの設計値をもとにすると $x = 3$ となるように設定し、原料に含まれる酸素の影響は考慮から除外した。原料混合物をルツボに充填し、 N_2 ガス雰囲気下、ガス圧 $0.92 MPa$ (ゲージ圧)、 1950 で 3 時間、熱処理した。この蛍光体を蛍光体 1 とした。

得られた蛍光体 1 は、各構成元素のモル比が表 2 に示される化合物であることを確認した。また、蛍光体 1 の体積平均粒径は $17.0 \mu m$ 、発光ピーク波長は $652 nm$ であり、 $450 nm$ における反射率は 16.1% であった。

【0062】

(蛍光体 2)

上記式 (I) で示される組成 $Ca_s Sr_t Eu_u Si_v Al_w N_x$ において、 $s = 0.4$ 、 $t = 0.6$ 、 $u = 0.015$ 、 $v = 1$ 、 $w = 1$ を設計値とした。すなわち、Eu のモル比および Sr のモル比を大きくして、本蛍光体の発光ピーク波長を蛍光体 1 の発光ピーク波長に近づける設定値とした。それ以外は、蛍光体 1 の場合と同様にして原料混合物を得た。温度を 2000 、熱処理の時間を 1 時間としたこと以外は蛍光体 1 の場合と同様に熱処理して蛍光体 2 を製造した。

得られた蛍光体 2 は、各構成元素のモル比が表 2 に示される化合物であることを確認した。また、蛍光体 2 の体積平均粒径は $18.6 \mu m$ 、発光ピーク波長は $649 nm$ であり、 $450 nm$ における反射率は 6.8% であった。また、蛍光体 1 の発光強度を 100% とした蛍光体 2 の相対発光強度は 95.6% であった。

【0063】

(蛍光体 3)

上記式 (I) で示される組成 $Ca_s Sr_t Eu_u Si_v Al_w N_x$ において、 $s = 0.35$ 、 $t = 0.65$ 、 $u = 0.02$ 、 $v = 1$ 、 $w = 1$ を設計値とした。すなわち、蛍光体 2 よりも Eu のモル比および Sr のモル比を大きくして、本蛍光体の発光ピーク波長を蛍光体 1 の発光ピーク波長に近づける設定値とした。それ以外は、蛍光体 1 の場合と同様にして原料混合物を得た。原料混合物を蛍光体 2 の場合と同様に熱処理して蛍光体 3 を製造した。

蛍光体 3 の体積平均粒径は $18.2 \mu m$ 、発光ピーク波長は $651 nm$ であり、 $450 nm$ における反射率は 5.7% であった。また、蛍光体 1 の発光強度を 100% とした蛍光体 3 の相対発光強度は 93.0% であった。

【0064】

(蛍光体 4)

原料混合物の組成を蛍光体 2 と同じ設計値とし、Ca 源である $Ca_3 N_2$ の 7 重量%分

10

20

30

40

50

をCaF₂に変更し、Eu源のEu₂O₃をEuNに変更したこと以外は、蛍光体2の場合と同様にして原料混合物を得た。原料混合物を蛍光体2の場合と同様に熱処理して蛍光体4を製造した。

蛍光体4の体積平均粒径は17.1μm、発光ピーク波長は649nmであり、450nmにおける反射率は6.8%であった。また、蛍光体1の発光強度を100%とした蛍光体4の相対発光強度は104.2%であった。

【0065】

(蛍光体5)

原料混合物の組成を蛍光体3と同じ設計値とし、Ca源であるCa₃N₂の8重量%分をCaF₂に変更し、Eu源のEu₂O₃をEuNに変更したこと以外は、蛍光体3の場合と同様にして原料混合物を得た。原料混合物を蛍光体2の場合と同様に熱処理して蛍光体5を製造した。

蛍光体5の体積平均粒径は17.3μm、発光ピーク波長は651nmであり、450nmにおける反射率は6.1%であった。また、蛍光体1の発光強度を100%とした蛍光体5の相対発光強度は102.7%であった。

【0066】

【表1】

	体積平均粒径 Dm (μm)	相対発光強度 Ip (%)	発光ピーク波長 λp (nm)	反射率 (%) at 450nm	比重 (g/cm ³)
蛍光体1	17.0	100	652	16.1	3.24
蛍光体2	18.6	95.6	649	6.8	3.74
蛍光体3	18.2	93.0	651	5.7	3.80
蛍光体4	17.1	104.2	649	6.8	3.75
蛍光体5	17.3	102.7	651	6.1	3.85

【0067】

蛍光体1と比較し、蛍光体2から5は体積平均粒径および発光波長は、ほぼ同等であるが、波長が450nmの反射率が大幅に低くなっており、波長が450nm付近の光の吸収が高まっていると考えられる。図2に示される反射スペクトルをみると、短波長側での反射率が、蛍光体1に比べて蛍光体2および4は低くなっていることが分かる。また蛍光体2から5は、蛍光体1と比較して比重が大きくなっている。

【0068】

【表2】

	Ca	Sr	Eu	Si	Al	N	O	Sr+Ca+Eu
蛍光体1	0.900	0	0.005	1.098	0.9	2.88	0.06	0.91
蛍光体2	0.404	0.475	0.014	1.052	1	2.89	0.09	0.89
蛍光体3	0.353	0.515	0.018	1.022	1	2.85	0.10	0.89
蛍光体4	0.403	0.511	0.015	1.047	1	2.90	0.07	0.93
蛍光体5	0.355	0.556	0.020	1.047	1	2.98	0.07	0.93

【0069】

組成分析から、設計値にほぼ対応する組成の蛍光体を得られており、蛍光体2から5は、上述の式(I)を満たしていることが分かる。

【0070】

(比較例1、実施例1から4)

発光装置の作製

発光波長454nmの青色発光LED(発光素子)に、表3に示す蛍光体を組み合わせ

て、以下の様にして発光装置を作製した。

発光装置が発する光の色度座標が $x = 0.675$ 、 $y = 0.315$ 付近となるように、蛍光体をシリコン樹脂に添加し、混合分散した後、更に脱泡することにより蛍光体含有樹脂組成物を得た。次にこの蛍光体含有樹脂組成物を発光素子の上に注入、充填した。次いで加熱することで樹脂組成物を硬化させた。このような工程により発光装置をそれぞれ作製した。

【0071】

比較例1、実施例1および3に係る発光装置の、波長に対する相対発光強度を示す発光スペクトルを図3に示す。図3は各発光装置における最大発光強度を基準(100%)とした相対発光強度を用いた発光スペクトルである。比較例1および実施例1から4に係る発光装置について、成形体40の底面に直交する断面の一部を拡大した画像を、それぞれ図4から8に示す。図4から8では、成形体40の底面上に配置された発光素子10と、発光素子10を被覆する蛍光体の堆積層54と、堆積層54上に配置される樹脂層52とが示され、発光素子10の直上における蛍光体の堆積層54の厚みが両矢印線で示されている。

10

【0072】

各発光装置について、蛍光部材中の樹脂に対する蛍光体の重量比率(%)、色度座標、比較例1の発光装置の光束を基準(100.0%)とした場合の光束比(%)、発光スペクトルの最大発光強度を100%とした場合の454nm(発光素子の発光ピーク波長)における発光強度の強度比率(%)および発光装置の主発光ピークの半値幅を表3に示す。ここで比較例1は、蛍光体1を使って表3に示す色度座標を得るための最小限の重量の蛍光体を含む発光装置である。また比較例1および実施例1から4に係る発光装置の光束は、積分球を使用した全光束測定装置を用いて測定した。また図4から図8における蛍光体の堆積層54及び樹脂層52の厚みを発光素子の直上においてそれぞれ測定し、樹脂層52と堆積層54の厚みの和(蛍光部材厚み)に対する堆積層54の厚み比率(%)を算出した。結果を表4に示す。なお、堆積層54の厚みは、成形体40の底面と直交する直線における発光素子10の上面との交点から、蛍光部材50中の蛍光体70の堆積層54及び樹脂層52の界面との交点までの距離として計測し、樹脂層52の厚みは前記直線における堆積層54及び樹脂層52の界面との交点から、蛍光部材の表面との交点までの距離として計測した。また厚みの計測は任意に選択した成形体40の底面と直交する1つの直線上において行った。

20

30

【0073】

【表3】

	蛍光体		色度座標		光束比 (%)	強度比率 (%) at 454nm	半値幅 (nm)
	種類	重量比率 (%)	x	y			
比較例1	蛍光体1	110.0	0.676	0.314	100.0	0.69	86
実施例1	蛍光体2	70.0	0.678	0.315	104.2	0.72	91
実施例2	蛍光体3	60.0	0.679	0.313	102.1	0.71	91
実施例3	蛍光体4	65.0	0.678	0.314	110.4	0.68	88
実施例4	蛍光体5	60.0	0.678	0.313	112.1	0.81	89

40

【0074】

【表 4】

	堆積層厚み (μm)	蛍光部材厚み (μm)	厚み比率 (%)
比較例1	196	225	87
実施例1	168	260	65
実施例2	159	242	66
実施例3	131	242	54
実施例4	131	242	54

10

【0075】

表3に示されるように実施例1から4の発光装置においては、比較例1の発光装置と比べて、蛍光体の重量比率が60重量%から70重量%と比較例1の110重量%より少なくなっており、蛍光体の重量をより少なくしても色度座標が同等の赤色発光が得られている。これは例えば、蛍光体2から5では蛍光体による青色光の吸収が大きくなっているためと考えられ、このことは例えば表1に示されるように蛍光体2から5では450nmにおける反射率が蛍光体1よりも低くなっていることと関連している。また、いずれの発光装置でも、CIE1931における色度座標のx値が0.640以上となっており、実用に耐え得る色純度の赤色発光である。また発光装置の発光色は、色度座標(x, y)が、(0.500, 0.280)、(0.540, 0.340)、(0.625, 0.375)、(0.735, 0.262)及び(0.600, 0.200)である各点をこの順に直線で連結して囲まれる色度範囲内に含まれている。

20

【0076】

発光素子の発光ピーク波長454nmにおける発光強度は、発光スペクトルの最大発光強度を100%とした場合に、0.2%以上2.0%以下の強度比率であり、発光素子に由来する青色発光の比率は少ない。また発光の強度比率が0.2%以上であると、蛍光体量が適度に抑えられて、光の散乱損失が減少することにより発光効率がより向上する。本実施形態では、蛍光体の重量比率を所定範囲に制御し、発光素子に由来する発光強度を所定の範囲に制御することで発光効率が高い赤色発光装置とすることができる。実施例1から4の発光装置の主発光ピークの半値幅は、88nmから91nmであり、赤色発光LEDの一般的な発光スペクトルの半値幅より大きく、蛍光体1から5の発光スペクトルの半値幅と略同じである。

30

【0077】

実施例1および2に対して実施例3および4では、蛍光体の製造時にCaF₂を添加した蛍光体を用いた。実施例3および4では、実施例1および2に比べて更に6%から10%向上している。実施例3および4では蛍光体の製造時に、CaF₂を添加したことにより、例えば、得られる蛍光体の結晶状態が改善されることで光束が大きくなったと考えられる。

【0078】

表4に示されるように実施例1から4の発光装置では、比較例1の発光装置と比べて発光素子の直上における蛍光体の堆積層の厚みが薄くなっている。このことは実施例1から4の発光装置の方が比較例1の発光装置よりも光束が高いことと関連していると考えられる。これは例えば以下のように考えることができる。実施例1から4に用いられた蛍光体2から5は、比較例1の蛍光体1よりも比重が大きいため、蛍光部材の形成工程において蛍光体粒子が沈降しやすくなる。これにより蛍光体の堆積層がより緻密になり、厚みを比較的薄く形成し易くなる。蛍光体の堆積層の厚みが薄いと蛍光部材中における光の散乱損失が抑制され、発光装置の光束が高くなると考えることができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0079】

50

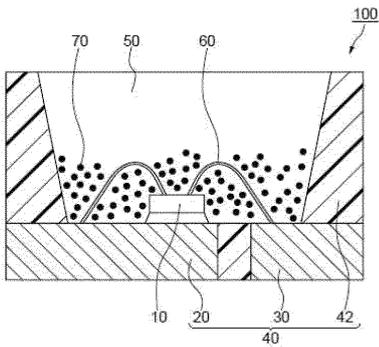
本開示に係る発光装置は、青色発光ダイオードを光源とする発光特性に極めて優れた赤色発光装置であり、車載ストップランプや、照明用光源、ディスプレイ、バックライト光源、警告灯等に好適に利用できる。

【符号の説明】

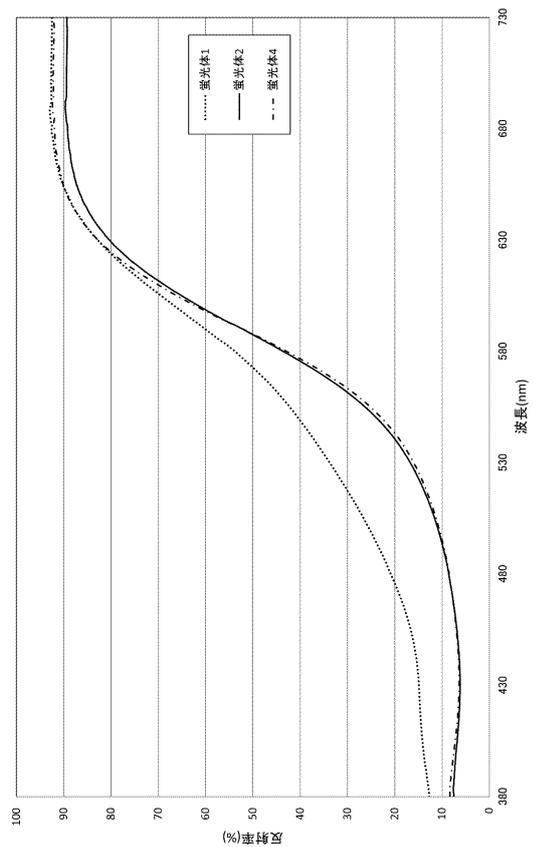
【0080】

10：発光素子、40：成形体、50：蛍光部材、70：蛍光体、100：発光装置

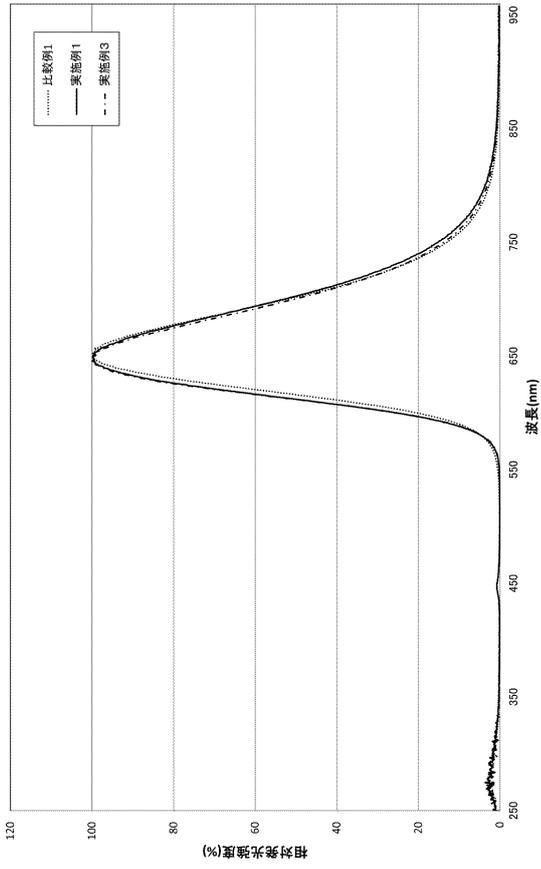
【図1】



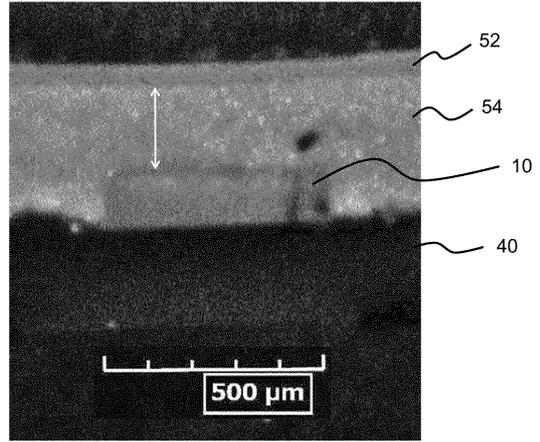
【図2】



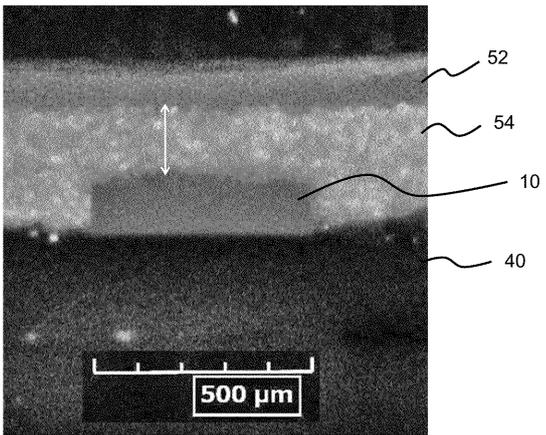
【 図 3 】



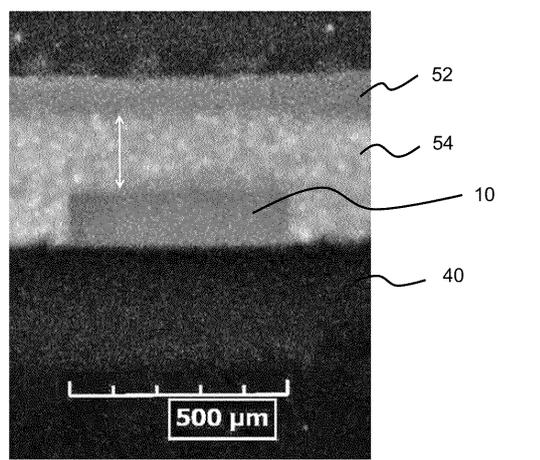
【 図 4 】



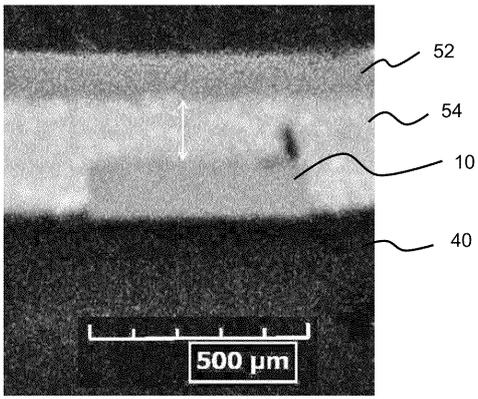
【 図 5 】



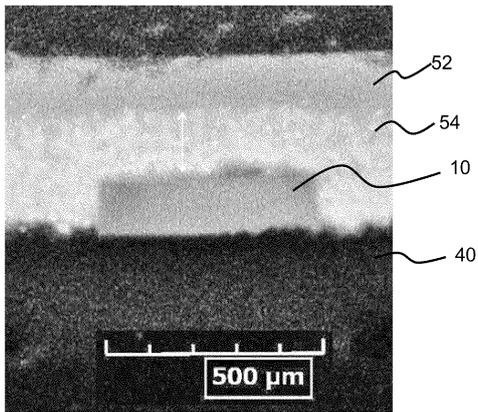
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 浩之

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 細川 昌治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4H001 CA02 XA07 XA13 XA14 XA20 XA38 YA63

5F142 AA02 BA24 CA02 CC26 CG04 CG05 CG24 DA03 DA12 DA43

DA53 DA55 DA56 DA62 DA63 DA66 DA73 FA28 GA01 GA11

GA21 GA28 HA01