

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4779384号
(P4779384)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.		F I		
CO9K 11/80	(2006.01)	CO9K 11/80	CPM	
CO9K 11/08	(2006.01)	CO9K 11/08	B	
HO1L 33/00	(2010.01)	HO1L 33/00		

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-53940 (P2005-53940)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成17年2月28日 (2005.2.28)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2006-233158 (P2006-233158A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年9月7日 (2006.9.7)	(74) 代理人	100094488
審査請求日	平成20年2月12日 (2008.2.12)		弁理士 平石 利子
		(74) 代理人	100072844
			弁理士 萩原 亮一
		(74) 代理人	100123331
			弁理士 石川 祐子
		(72) 発明者	長谷 堯
			神奈川県小田原市成田1060番地 化成
			オプトニクス株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 秀雄
			神奈川県小田原市成田1060番地 化成
			オプトニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体及びこれを用いた発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式が $(Ln_{1-x-y-z}Ce_xTb_yM_z)_2O_3 \cdot n(Al_{1-p-q}Ga_pB_q)_2O_3 \cdot mX$ で表され、かつ、10 ~ 500 ppmの炭素(C)を含有することを特徴とするCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

(但し、LnはY、La、Gd、及びLuの中の少なくとも1種の希土類元素を表し、MはEu、Sm、Tm、Pr、Mn及びCrの中の少なくとも1種の元素を表し、XはF、Cl、Br及びIの中の少なくとも1種のハロゲン元素を表し、また、n、m、x、y、z、p及びqはそれぞれ $1.8 \leq n \leq 1.5$ 、 $0 \leq m \leq 5 \times 10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 2 \times 10^{-1}$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq p \leq 0.6$ 及び $0 \leq q \leq 0.05$ なる条件を満たす数である)。

【請求項2】

蛍光体原料混合物の中の炭素もしくは炭素を含有する化合物と、それ以外の前記蛍光体原料混合物とを接触させた状態で、水素含有窒素ガス雰囲気下において焼成することによって製造されることを特徴とする請求項1に記載のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

【請求項3】

波長域600 ~ 700 nmにおける発光量が、波長域470 ~ 780 nmにおける発光量の25%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

【請求項4】

10

20

近紫外ないし青色波長域に発光スペクトルのピーク波長を有する励起用光源と、該励起用光源からの発光を吸収し得る位置に配置されて、該励起用光源からの発光の少なくとも一部を吸収して、該励起用光源とは異なるピーク波長の発光を呈する1種以上の蛍光体とを具備する発光素子であって、前記蛍光体が請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光体を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項5】

前記蛍光体が、前記励起用光源により緑色波長域に発光する蛍光体及び赤色波長域に発光する蛍光体のうち少なくとも1種以上の蛍光体を含有する混合蛍光体であることを特徴とする請求項4に記載の発光素子。

【請求項6】

前記緑色波長域に発光する蛍光体が Eu^{2+} 付活アルカリ土類硫化ガリウム酸塩系蛍光体、 Cu 及び Al 共付活硫化亜鉛蛍光体、 Cu 及びハロゲン共付活硫化亜鉛蛍光体及び Ce 付活アルカリ土類スカンジウム珪酸塩蛍光体の中の1種であり、前記赤色波長域に発光する蛍光体が Eu^{2+} 付活アルカリ土類窒化珪素化物系蛍光体、及びユーロピウムタングステン酸塩系蛍光体の中の1種であることを特徴とする請求項5に記載の発光素子。

【請求項7】

前記励起用光源の発光スペクトルのピーク波長が $400 \sim 500 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項8】

前記励起用光源が発光ダイオード (LED)、半導体レーザーの中の少なくとも1種であることを特徴とする請求項4～7のいずれか1項に記載の発光素子。

【請求項9】

前記励起用光源が $(Ga_{1-x-y}, In_x, Al_y)N$ (但し、 x, y は $0 < x, 0 < y, x + y < 1$) からなることを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は近紫外ないし青色波長域の励起光により励起されて発光する Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、及び該蛍光体との組み合わせにより白色系の種々の発光色の発光を呈し、照明用、液晶バックライト用、車載用、各種ディスプレイ用等の光源として用いられる発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体の代表的な用途の1つとして蛍光ランプが知られており、古くから照明やディスプレイとして実用されている。周知のように蛍光ランプはガラス管の内壁に形成された蛍光体からなる蛍光膜が、水銀蒸気を封入したガラス管内において、水銀蒸気の放電で発生する紫外線により励起されて発光することを利用し、照明用等の光源として用いられている。

【0003】

ところで、近年、環境問題や省電力の観点から水銀を使用しない、より消費電力の少ない照明用の光源として、発光ダイオード (LED) や半導体レーザー (LD) を励起用光源として用い、これと蛍光体とを組合せて、LED や LD からの発光によって蛍光体を励起して発光させ、その時出る光を光源として用いる方法が開発されている。

例えば、特許文献1～4には、LEDチップが発する青色系の可視光と、このLEDチップの青色系の発光の一部を吸収して発光する Ce 付活、もしくは Ce 、 Tb 共付活希土類アルミン酸塩系蛍光体 (以下、これらを総称して「 Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体」という) からの黄色系の発光との加色混合によって全体として白色系の発光を呈する発光ダイオードが開示されており、このタイプの発光ダイオードは携帯電話用液晶バックライト、表示灯、信号機、及び一部車載用光源等に利用されている。

【0004】

10

20

30

40

50

しかしながら、LED等の励起用光源と蛍光体とを組合わせた前記タイプの光源は、表示ディスプレイや液晶のバックライト、車載用、一般照明用光源として利用するには、照明用光源としての明るさの観点からより一層の高輝度化、特にそこで用いられる蛍光体のより一層の高効率化が望まれ、さらに照明用光源としての赤味発光成分が不足するため、照明下での好ましい色の再現性、すなわち演色性が不十分でありその改良も望まれている。

【0005】

近年、このような問題を解決するため、蛍光体として、Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体に、同じくLEDチップからの発光で励起されて赤色波長域に発光する窒化物蛍光体を加えた混合蛍光体を励起用光源のLEDと組合わせて用いることによって、LEDチップが発する青色系の可視光と、このLEDチップの青色系の発光の一部を吸収して発光するCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体からの黄色系の発光及び窒化物蛍光体からの赤色域の発光を混合することによって演色性を向上させる方法が提案されている（特許文献5及び6等参照）。

10

また前記のような、青色系発光と黄色系発光との2色の発光の加色混合によって全体として白色系の発光を呈する発光ダイオードの演色性を改善する方法として、近紫外線発光LEDを励起光源にして、それぞれ緑、青及び赤色に発光する3色の混合蛍光体を該近紫外線発光LEDと組合わせて用いる発光ダイオードも紹介されている（特許文献7及び8）。ここで使用されている混合蛍光体は、緑色発光蛍光体としては $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}, \text{Mn}$ 、青色発光蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 等が、また赤色発光蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ または $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}, \text{Bi}$ が例示されている。

20

【0006】

これら発光色の異なる3色蛍光体の混合による方法は、その光源照明下で映り出される物体の色の再現はかなり改善してきている。しかしながら成分として用いられている個々の蛍光体自身の発光輝度が不足する場合は、その光源の照明下で映り出される物体の色再現性は良好であっても、白色としての発光輝度が十分でない。

特許文献5及び6に開示のような従来の白色系発光ダイオードでは、特に黄色系発光蛍光体に混合される赤色発光蛍光体の輝度が不足するため、白色合成する（発光を白色系にする）ためのバランス上の制約から、明るさに寄与する黄色や緑色蛍光体を増やすことが出来ず、輝度の低い赤色蛍光体の混合割合が多くなり、その結果、白色としては満足な輝度を有することができておらず、使用される各蛍光体の更なる高輝度化が望まれている。

30

また、それに加えて、励起用光源である青色発光LEDはその発光スペクトルや発光強度に製品バラツキが多く、発光色も駆動電流や温度に依存して変わるため、黄色蛍光体と組合わせた時、非常に歩留まりが悪いのが現状である

【0007】

【特許文献1】特許第2927279号明細書

【特許文献2】特許第3065258号明細書

【特許文献3】特許第3503139号明細書

【特許文献4】特開平10-163535号公報

【特許文献5】特開2003-277746号公報

40

【特許文献6】特開2003-336050号公報

【特許文献7】米国特許第6294800号明細書

【特許文献8】米国特許第6255670号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記状況に鑑みてなされたものであり、発光輝度及び発光色の改善された黄色系の発光を呈するCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を提供することを課題とする。

また、本発明は高輝度で青色LED等の青色系の発光光源と組み合わせた時に、より赤み成分を増した白色を呈する演色性の改善された光源を提供することができ、かつ、製造

50

時の歩留まりの向上した発光素子の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記課題解決のため、Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の付活剤や母体組成について鋭意検討の結果、特定組成の希土類アルミン酸塩系蛍光体に特定量の炭素(C)を含有させることによって、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体よりも高輝度で、また、より赤色成分の多い発光を呈し、かつ、励起スペクトルの450~500nmの波長域におけるピークの半値幅が広く、その発光特性の改善された蛍光体を得られ、この蛍光体、または、必要に応じてこの蛍光体と他の蛍光体との混合蛍光体を青色系の発光を呈するLED等の励起用光源と合わせて発光素子とすれば、高輝度で、さらに赤味の向上した白色系の発光を呈する、歩留まりの改善された発光素子とすることが可能となることを見い出した。

10

【0010】

本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体及び発光素子は下記の構成を有する。

(1) 組成式が $(Ln_{1-x-y-z}Ce_xTb_yM_z)_2O_3 \cdot n(Al_{1-p-q}Ga_pB_q)_2O_3 \cdot mX$ で表され、かつ、10~500ppmの炭素(C)を含有することを特徴とするCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

(但し、LnはY、La、Gd、及びLuの中の少なくとも1種の希土類元素を表し、MはEu、Sm、Tm、Pr、Mn及びCrの中の少なくとも1種の元素を表し、XはF、Cl、Br及びIの中の少なくとも1種のハロゲン元素を表し、また、n、m、x、y、z、p及びqはそれぞれ $1.8 \leq n \leq 1.5$ 、 $0 \leq m \leq 5 \times 10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 2 \times 10^{-1}$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq p \leq 0.6$ 及び $0 \leq q \leq 0.05$ なる条件を満たす数である)。

20

(2) 蛍光体原料混合物の中の炭素もしくは炭素を含有する化合物と、それ以外の前記蛍光体原料混合物とを接触させた状態で、水素含有窒素ガス雰囲気下において焼成することによって製造されることを特徴とする前記(1)に記載のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

(3) 波長域600~700nmにおける発光量が、波長域470~780nmにおける発光量の25%以上であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体。

30

【0011】

(4) 近紫外ないし青色波長域に発光スペクトルのピーク波長を有する励起用光源と、該励起用光源からの発光を吸収し得る位置に配置されて、該励起用光源からの発光の少なくとも一部を吸収して、該励起用光源とは異なるピーク波長の発光を呈する1種以上の蛍光体とを具備する発光素子であって、前記蛍光体が前記(1)~(3)に記載の蛍光体を含有することを特徴とする発光素子。

(5) 前記蛍光体が、前記励起用光源により緑色波長域に発光する蛍光体及び赤色波長域に発光する蛍光体のうち少なくとも1種以上の蛍光体を含有する混合蛍光体であることを特徴とする前記(4)に記載の発光素子。

(6) 前記緑色波長域に発光する蛍光体がEu²⁺付活アルカリ土類硫化ガリウム酸塩系蛍光体、Cu及びAl共付活硫化亜鉛蛍光体、Cu及びハロゲン共付活硫化亜鉛蛍光体、Eu²⁺及びMn共付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体及びCe付活アルカリ土類スカンジウム珪酸塩蛍光体の中の1種であり、前記赤色波長域に発光する蛍光体がEu²⁺付活アルカリ土類窒化珪素化合物系蛍光体、及びユーロピウムタングステン酸塩系蛍光体の中の1種であることを特徴とする前記(5)に記載の発光素子。

40

(7) 前記励起用光源の発光スペクトルのピーク波長が400~500nmであることを特徴とする前記(4)~(6)のいずれかに記載の発光素子。

(8) 前記励起用光源が発光ダイオード(LED)、半導体レーザーの中の少なくとも1種であることを特徴とする前記(4)~(7)のいずれかに記載の発光素子。

(9) 前記励起用光源が $(Ga_{1-x-y}In_xAl_y)N$ (但し、x、yは0 < x、0

50

y、 $x + y = 1$)からなることを特徴とする前記(4)~(8)のいずれかに記載の発光素子。

【発明の効果】

【0012】

本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体は、特に青色波長域の励起用光源により励起すると、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体に比べてより高輝度であり、また、より赤色成分の多い黄色系発光を呈する。そして励起特性については、その励起スペクトルの半値幅がより増大するため励起可能な波長範囲が広がる。

また、本発明の発光素子は、蛍光体として本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を用いたため、従来の発光素子に比べてより高輝度で、例えば照明用光源として用いた場合に色再現性及び演色性の良好な白色系の発光を呈し、その上、蛍光体の励起スペクトルの半値幅が従来の蛍光体よりも広いことから、該蛍光体と組合わされる励起用光源の許容発光波長範囲をより広くできるため、励起用光源の発光波長のばらつきによる発光素子の歩留まりの低下をより低減することができる。

さらに、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体と発光色の異なる複数の蛍光体との混合蛍光体を用いることによっても、高輝度で色再現性、演色性に優れた発光素子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体は、次のようにして製造される。

まず、蛍光体原料として、蛍光体の各構成金属元素が化学量論的に $(Ln_{1-x-y-z}Ce_xTb_yM_z)_2O_3 \cdot n(Al_{1-p-q}Ga_pB_q)_2O_3 \cdot mX$ で表され、かつ、炭素(C)の含有量が蛍光体に対して $10 \sim 500 \text{ ppm}$ (但し、LnはY、La、Gd、及びLuの中の少なくとも1種の希土類元素を表し、MはEu、Sm、Tm、Pr、Mn及びCrの中の少なくとも1種の元素を表し、XはF、Cl、Br及びIの中の少なくとも1種のハロゲン元素を表し、また、n、m、x、y、z、p及びqはそれぞれ $1.8 \leq n \leq 1.5$ 、 $0 \leq m \leq 5 \times 10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 2 \times 10^{-1}$ 、 $0 \leq y \leq 0.6$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq p \leq 0.6$ 及び $0 \leq q \leq 0.05$ なる条件を満たす数である。以下、同様)となる割合で、蛍光体の各構成元素である、1) Ln、Al、Ga、B、Ce、Tb及びMの酸化物、もしくは前記各元素の硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩等の化合物と、2)例えばハロゲン化アンモニウム、アルカリ金属ハロゲン化物等の分解してハロゲンが発生可能な化合物や、前記1)の蛍光体構成元素のハロゲン化物と、3)カーボン粉末、蔗糖、椰子殻活性炭、球状炭素粒、炭素ブロック、SiC粉等の炭素含有化合物もしくは単体とを秤取する。

【0014】

次に、この蛍光体原料を水などの溶媒とともに湿式で混合するか、又は乾式ボールミルで十分に混合して原料混合物を得る。このようにして得られた原料混合物をルツボ等の耐熱容器に充填し、還元性雰囲気中で $500 \sim 1700$ にて $1 \sim 12$ 時間1回以上焼成する。焼成は最低1回は 1000 以上の焼成を行い、焼成を終えた焼成物を粉碎し、希塩酸等の濃度の低い鉍酸水溶液で洗浄したのち水洗を行う。洗浄を終えた焼成物は、更にボールミル等による分散処理を施した後、不要な微細な粒子や大粒子を除くため、分級処理を加えた後、乾燥し、篩いにかけることにより本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を得られる。このようにして得られた蛍光体は、更に必要に応じ耐久性の改善のため低温でのアニール焼成や無機物又は有機物による表面処理を施してもよい。

【0015】

なお、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体組成に炭素を含有させるには、前記のように、炭素もしくは炭素を含有する化合物を予め蛍光体原料混合物中に混合して焼成してもよいが、耐熱性容器内に充填された蛍光体原料混合物の周囲、表層部又は容器の底部に炭素もしくは炭素を含有する化合物を配置して、該蛍光体原料混合物と接触させた

状態で焼成する方法が好ましい。また、焼成に際し、ガス組成中に炭素原子を含有する、二硫化炭素等のガス雰囲気中で焼成しても良い。

【0016】

また、前記の蛍光体原料混合物中には、蛍光体母体の結晶成長や発光センター拡散の目的で、更にアルカリ金属やフッ化バリウム等、アルカリ土類金属のフッ化物等を微量添加しておくことで発光特性向上に効果がある。希土類構成元素に関しては、これらを予め共沈等の操作で各々を均質に混合させておいてから他の原料と混合するようにしておけば特性のより良好な蛍光体が得られるので好ましい。

【0017】

図1は上述のようにして製造された本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、及び従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体をそれぞれ465nmの青色光を照射して励起した時の発光を分光して得た発光スペクトルを例示するグラフである。

図1において、aは炭素を22ppm含有し、組成が $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ である、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の発光スペクトルである。

この蛍光体は574nm付近に発光ピークを持つ黄色波長域に発光を呈し、その発光色度は $x = 0.485$ 、 $y = 0.506$ の赤味を有した黄色系の発光であった。また、bは炭素を含有しない以外は前記図1のaに例示の本発明の蛍光体と同一組成の、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を同一条件で測定した発光スペクトルを例示したもので、572nmに発光ピークを持った黄色系の発光を呈し、その発光色度は $x = 0.448$ 、 $y = 0.533$ の発光であった。

【0018】

図1からわかるように、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体(図1のa)は従来の蛍光体(図1のb)よりも発光スペクトルのピーク波長が長波長側にシフトしている。

なお、図4は炭素を含有する本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の1つである、 $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ にLEDからの465nmの青色光を照射して発光させ、日立蛍光分光光度計850を用いて測定して、さらにこれを分光感度補正した発光スペクトルを例示するものであるが、前記組成の蛍光体を含め、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体について、それぞれの蛍光体の分光感度補正された後の発光スペクトルにおける、470~780nmの波長域での面積($S_1 + S_2$)に対する600~700nmの波長域でのスペクトルの面積(S_2)の面積比の百分率(こ面積比の百分率を、「赤色成分の積分発光強度比」と定義することにする)を測定したところ、この赤色成分の積分発光強度比はいずれも25%以上であり、この値は同様にして測定された、炭素を含有しない従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体よりも大きく、前述のように、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体は、炭素を含有しない従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体よりも、より赤色成分の多い黄色系発光を呈することがわかる。

【0019】

前記の面積($S_1 + S_2$)及び面積(S_2)は、それぞれ各蛍光体の発光の470~780nmの波長域での発光量及び600~700nmの波長域での発光量に比例する。従って、本発明において、波長域600~700nmにおける発光量が波長域470~780nmにおける発光量の25%以上であるとは、その蛍光体の分光感度補正された発光スペクトルにおける、前記定義の赤色成分の積分発光強度比が25%以上であることを意味する。

【0020】

また図2は本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、及び従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の励起スペクトルを例示するグラフで、曲線aは、炭素を22ppm含有し、組成が $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ である、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体(図1のaの発光スペクトルの測定に用いた蛍光体)の574nm(この蛍光体の発光スペクトルのピーク波長)の発光を得るための励起スペクトルであ

10

20

30

40

50

り、465 nmに励起波長の主ピークを有している。一方、曲線bは炭素を含有しない以外はこれと同一組成である、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体(図1のbの発光スペクトルの測定に用いた蛍光体)の572 nm(この蛍光体の発光スペクトルのピーク波長)の発光を得るための励起スペクトルで、同じく465 nmに励起波長の主ピークを有している。

【0021】

図2からわかるように、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体(図2のa)と、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体(図2のb)とを比較すると、本発明の蛍光体では明らかに励起スペクトルの半値幅が広がっており、そのため、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を発光させるための励起可能波長域が従来の蛍光体より広く、例えばこの蛍光体を青色発光LED(励起用光源)と組合わせてその発光により励起しようとする場合には、従来の蛍光体と組合わせた場合よりも青色発光LED(励起用光源)の発光波長に対する裕度が大きいことがわかる。

10

【0022】

図3は、組成が $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ であるCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の炭素(C)の含有量と、発光輝度との関係を例示するグラフである。図3において、横軸の炭素(C)の含有量は各蛍光体の重量に対する含有炭素(C)の割合(ppm)であり、それぞれの蛍光体を高周波加熱炉内で融解抽出し、酸素雰囲気中で発生したガスをキャリアガスにより検出器に導き、赤外線検出器で検出(ガスフュージョン分析法)することによって定量した。

20

なお、炭素又はその化合物を含まない蛍光体原料を用い、これを炭素を含むガス雰囲気中で焼成しなかった場合でも、得られる蛍光体が空気中のCO₂ガス吸着等の影響を受けて、蛍光体の炭素含有量を定量した際、分析値としては数ppmの炭素が検出される場合がある。

また、縦軸の発光輝度はそれぞれの蛍光体にLEDから発する波長が465 nmの光を照射して励起した時の発光輝度を、炭素(C)を含有しない蛍光体の発光輝度に対する相対値で示したものである。

【0023】

図3からわかるように、Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体に対しておよそ1ppm以上の炭素を含有させることにより、青色波長域(465 nm)の励起光で励起した時の発光輝度は上昇し、この発光輝度の上昇は炭素の含有量がおよそ10ppmより多くなると顕著になり、およそ500ppmより炭素の含有量を多くすると逆に発光輝度が炭素を含有しない蛍光体よりも低下する。

30

なお、図3には、蛍光体として、組成が $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ であるCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体について例示したが、この組成以外の $(Ln_{1-x-y-z}Ce_xTb_yM_z)_2O_3 \cdot n(Al_{1-p-q}Ga_pB_q)_2O_3 \cdot mX$ で表されるCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体についても、炭素の含有量と発光輝度との間には図3とほぼ同様な相関があり、発光輝度の点でおよそ10~400ppmの炭素を含有するCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体は炭素を含有しない従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体よりも高輝度となることが確認された。

40

【0024】

次に本発明の発光素子について説明する。

本発明の発光素子は、近紫外ないし青色波長域に発光スペクトルのピーク波長を有する励起用光源と、該励起用光源からの発光の少なくとも一部吸収してそれとは異なる発光色を呈する蛍光体とを、該励起用光源からの発光を吸収し得る位置に対峙させて配置し、必要に応じてこれら励起用光源と蛍光体とを外囲器内に収容してなる。

【0025】

本発明の発光素子の構成要素の1つである蛍光体として、少なくとも本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体からなる蛍光体層が用いられ、励起用光源として近紫外ないし青色波長域の中、青色発光波長域にピーク波長を有する励起用光源(青色系発光の励起

50

用光源)を用いた場合には、該励起用光源から発する青色系の発光と前記蛍光体(蛍光体層)からの黄色系の発光との加色混合により白色系の発光を呈する発光素子とすることができる。このような構成を有する本発明の発光素子は、青色波長域の励起光に対するエネルギー吸収効率が高く、高輝度が得られ易く、かつ、励起スペクトルの半値幅が広い本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を青色系発光の励起用光源と組合せて用いているため、励起可能な波長域がより広がり、そのために、従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を用いた発光素子に比べて、より高輝度で、より色再現性や演色性の改善された白色系発光を呈する上、励起用光源の発光波長のばらつきによる発光素子の特性の変動が少なく、発光素子生産時の歩留まりが向上する。

【0026】

なお、本発明の発光素子に用いる蛍光体として、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体に、 $ZnS:Cu, Al$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ 、 $Ca_2MgSi_2O_7:Eu$ 、 $SrGa_2S_4:Eu$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)Ga_2S_4:Eu$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 等のCe付活アルカリ土類スカンジウム珪酸塩系蛍光体、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 Tb 、 Eu^{2+} 及び Mn 共付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体等の緑色波長域に発光する蛍光体、 $Eu_2W_2O_9 \cdot 0.05NbO_{5/2}$ 、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $M_1(Eu, Sm)W_2O_8$ (ただし、 M_1 は Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs の中の1種以上を表す)、 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2GeO_2:Mn$ 、 $M_2Si_5N_8:Eu$ (ただし、 $M=Ca, Sr$ 及び Ba の中の1種以上を表す)、 $CaSiAlN_3:Eu$ 等の Eu^{2+} 付活アルカリ土類窒化珪素化物系蛍光体等の赤色波長域に発光する蛍光体の中の少なくとも1種以上の蛍光体とを混合してなる混合蛍光体を用いれば、混合する蛍光体の種類や混合比を適宜選択することによって、より発光輝度が高く、色再現性の優れた白色発光もしくは好みの発光色を呈する発光素子を得ることが出来る。

【0027】

この場合、本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体と混合される蛍光体としては、前記緑色波長域に発光する蛍光体が Eu^{2+} 付活アルカリ土類硫化ガリウム酸塩系蛍光体、 Cu 及び Al 共付活硫化亜鉛蛍光体、 Cu 及びハロゲン共付活硫化亜鉛蛍光体、 Eu^{2+} 及び Mn 共付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体及びCe付活アルカリ土類スカンジウム珪酸塩系蛍光体の中の1種であり、前記赤色波長域に発光する蛍光体が Eu^{2+} 付活アルカリ土類窒化珪素化物系蛍光体及びユーロピウムタングステン酸塩蛍光体の中の1種を用いるのが演色性を向上させる点でより好ましい。

【0028】

一方、本発明の発光素子の構成要素の1つである励起用光源としては、近紫外～青色発光波長域に発光する発光素子が用いられる。本発明の発光素子の励起用光源として用いられる発光素子は、比較的入手し易く、しかも発光効率が高く、蛍光体をより高輝度に発光させ得る点で、その発光ピークの波長が $300 \sim 500 \text{ nm}$ で、より好ましくは $400 \sim 480 \text{ nm}$ である($Ga_{1-x-y}In_xAl_yN$ (但し、 x, y は $0 < x, y < 1$ 、 $x+y=1$)等の窒化物系化合物半導体からなる発光ダイオード(LED)や半導体レーザー(LD)を使用するのが好ましい。

【0029】

図5は本発明の発光素子の一実施例を示す概略断面図であり、ステム1上には励起用光源となる半導体発光素子チップ3が電氣的に接続されており、一方、半導体発光素子チップ3の他方の電極とリード2の1つとがリード線4により電氣的に接続されている。

このステム1には透明樹脂、低融点ガラス、透明なラバー等からなる、透明もしくは半透明なドーム状の被覆蓋体5が固着される。そして、この被覆蓋体5の内面には、少なくとも本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を含む蛍光体を分散させた結合剤が塗布され蛍光体層6が形成されている。透明樹脂からなる被覆蓋体5では、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリスチレンなどの樹脂やガラス等の光に対して透明な材料で構成され、半導体発光素子チップ3の気密封止用キャップの役割を兼ねてステム1に

10

20

30

40

50

固着されている。リード線 2 に通電することによって半導体発光素子チップ 3 が発光し、この発光光が空間層を介して被覆層 5 の内壁面に形成されている蛍光体層 6 面に照射され、蛍光体層 6 がこの半導体発光素子チップ 3 からの発光を吸収して励起されて半導体発光素子チップ 3 とは異なる発光波長で発光し、この発光と半導体発光素子チップ 3 からの発光の一部との加色混合による白色系の発光を呈する。

【 0 0 3 0 】

また、図 6 は本発明の発光素子の別の実施例を示す構造断面図の図であり、本例の発光素子はヘッダー 1 1 上に励起用光源である半導体発光素子チップ 1 3 をマウントし、リード 1 2 に電氣的に接続されている。また、半導体発光素子チップ 1 3 を覆うように、少なくとも本発明の Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体を含む蛍光体を混入した透明樹脂又は低融点ガラスで被覆して、蛍光体層 1 6 を形成し、該蛍光体層 1 6 の上に透明樹脂をモールドして凸レンズ状の樹脂レンズ 1 5 を形成する。金線 1 4 は半導体発光素子チップ 1 3 と電極とを電氣的に接続するリード線である。リード 1 2 を通じて通電して半導体発光素子チップ 1 3 を発光させ、この発光を吸収した蛍光体層 1 6 が励起されて半導体発光素子チップ 1 3 とは異なる波長の発光を示し、この発光と半導体発光素子チップ 1 3 の発光との加色混合による発光を呈する。

【 0 0 3 1 】

なお、樹脂レンズ 1 5 と蛍光体層 1 6 とは一体化し、本発明の蛍光体を含む蛍光体を分散含有させた透明樹脂、光を透過させることができる低融点ガラス、ラバー等で半導体発光素子チップ 1 3 の上をモールドしておいても良い。また更にカップ型のマウント部を有するリードフレームを作製し、底部に発光体チップを配置し、カップ状マウント部に本発明の蛍光体を含む蛍光体を樹脂又は低融点ガラスと共に注入充填しても良い。また、これら図 5 及び図 6 に例示したような点光源状の発光素子を線状もしくは面状に集積してアレイ状に配列して、線状または面状の光源あるいは導光板と組合わせた面光源とすることもできる。

【 実施例 】

【 0 0 3 2 】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に例示した実施の態様に限定されるものではない。

【 実施例 1 】

Y ₂ O ₃	7 . 1 2 g
Gd ₂ O ₃	4 . 4 8 g
CeO ₂	0 . 6 3 g
Al ₂ O ₃	7 . 7 7 g
BaF ₂ (融剤)	1 . 3 4 g
炭素ブロック	2 . 4 g

上記蛍光体原料の中、炭素ブロックを除いた原料を十分に混合した原料混合物をアルミナルツボに充填し、充填された蛍光体原料の混合物の上に炭素ブロックを乗せて、水素含有窒素ガスを通気しながら還元雰囲気中において 1 4 5 0 で 2 時間焼成した。得られた焼成物を粉碎処理、水洗処理を施し、乾燥し実施例 1 の蛍光体を得た。

このようにして製造された蛍光体の結晶の組成を調べたところ、炭素を 2 2 p p m 含有する、(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})₃Al₅O₁₂であることを確認した。

この蛍光体に LED から発する 4 6 5 n m の励起光を照射して発光させたところ、この蛍光体の発光は図 1 の a に例示するようにピーク波長がおおよそ 5 7 4 n m の発光スペクトルを有していて、発光色度 (x / y) が 0 . 4 8 5 / 0 . 5 0 6 である黄色発光を示し、5 8 0 n m の発光を得るための励起スペクトルは、図 2 の a に例示したとおりであり、半値幅の大きな励起スペクトルを示した。

【 0 0 3 3 】

また、この実施例 1 の蛍光体に LED から発する 4 6 5 n m の励起光を照射して励起して発光させたときの発光輝度は、組成が同じく (Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})₃Al₅O₁₂で

あり、炭素を含有しない下記の比較例 1 の蛍光体に対して 120%であった。

そして、実施例 1 の蛍光体の発光スペクトルから求めた、先に定義の赤色成分の積分発光強度比は 43% であって、炭素を含有しない下記比較例 1 の蛍光体の赤色成分の積分発光強度比 35% に比べて赤色成分の多い黄色発光を示した。

【0034】

〔比較例 1〕

蛍光体原料の 1 つとして炭素ブロックを用いなかった（蛍光体原料混合物の上に炭素ブロックを載置しなかった）以外は実施例 1 の蛍光体と同様にして、その組成が $(Y_{0.69}Gd_{0.27}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$ である、比較例 1 の蛍光体を製造した。なお、分析の結果、この蛍光体からは 2 ppm の炭素が検出された。

この比較例 1 の蛍光体に LED から発する 465 nm の励起光を照射して発光させた時の発光スペクトルは図 1 b に例示のとおりであり、発光色度 (x/y) は 0.448/0.533 である黄色発光を示した。また、この比較例 1 の蛍光体の励起スペクトルは図 2 b のとおりであって、励起スペクトルの半値幅は 22 ppm の炭素を含有する実施例 1 の蛍光体よりも小さかった。

この蛍光体の発光スペクトルから求めた、この比較例 1 の蛍光体の先に定義による赤色成分の積分発光強度比は 35% であり、炭素を含有する実施例 1 の蛍光体よりも赤色成分の積分発光強度比は小さく、赤みの少ない黄色系発光をていしていた。

なお、実施例 1 の蛍光体を含め、以下の各実施例蛍光体の発光輝度は、これと同一条件で測定されたそれぞれの比較例 (1~9) の蛍光体の発光輝度を 100 としたときの相対値で示す。

【0035】

〔実施例 2〕

Y_2O_3	8.27 g
Tb_4O_7	1.71 g
CeO_2	0.96 g
Al_2O_3	7.77 g
BaF_2 (融剤)	1.34 g
炭素粉末	2.0 g

上記蛍光体原料の中、炭素粉末を除いた原料を十分に混合した原料混合物をアルミナルツボに充填し、充填された蛍光体原料の混合物の上に炭素粉末を乗せて、水素含有窒素ガスを通気しながら還元雰囲気中において 1500 で 2 時間焼成した。得られた焼成物を粉碎処理、水洗処理を施し、乾燥し乾燥して実施例 2 の蛍光体を製造した。

このようにして製造された蛍光体の結晶の組成を調べたところ、その組成が炭素を 50 ppm 含有する、 $(Y_{0.8}Ce_{0.1}Tb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ であることを確認した。

この蛍光体に LED から発する 465 nm の励起光を照射して発光させたところ、発光色度 (x/y) が 0.450/0.553 である黄色発光を示し、半値幅の大きな励起スペクトルを示した。

【0036】

また、この実施例 2 の蛍光体に LED から発する 465 nm の励起光を照射して励起して発光させたときの発光輝度は、組成が同じく $(Y_{0.8}Ce_{0.1}Tb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ であり、炭素を含有しない比較例 2 の蛍光体に対して 20% 向上した。

そして、実施例 2 の蛍光体の発光スペクトルから求めた、先に定義の赤色成分の積分発光強度比は 40% であって、炭素を含有しない以外は同一組成の下記比較例 2 の蛍光体の赤色成分の積分発光強度比 34% に比べて赤色成分の多い黄色発光を示した。

【0037】

〔比較例 2〕

蛍光体原料として炭素粉末を用いなかった以外は実施例 2 と同様にして、その組成が $(Y_{0.8}Ce_{0.1}Tb_{0.1})_3Al_5O_{12}$ である比較例 2 の蛍光体を製造した。なお、分析の結果、この蛍光体からは 3 ppm の炭素が検出された。

この比較例 2 の蛍光体に LED から発する 465 nm の励起光を照射して発光させた時発光色度 (x / y) は 0.435 / 0.546 である黄色発光を示した。

【0038】

〔実施例 3 ~ 9、比較例 3 ~ 9〕

融剤の BaF₂ を除き各蛍光体構成金属元素 (Ln、Ce、Tb、Pr、M、Al、Ga 及び B) の酸化物からなる蛍光体原料を、それぞれの蛍光体原料中の金属元素が化学量論的に下記表 1 の各蛍光体組成の欄に示す組成となるように配合した以外は実施例 1 の蛍光体と同様にして下記表 1 の組成を有する実施例 3 ~ 9 の蛍光体を製造した。

このようにして得られた実施例 3 ~ 9 の蛍光体について、各蛍光体の組成と炭素含有量、実施例 1 および 2 と同様にして測定した相対発光輝度、発光色度、および先に定義の赤色成分の積分発光強度比を実施例 1 および 2 の蛍光体の場合とともに表 1 に示す。

10

【0039】

また、蛍光体原料として炭素ブロックを用いなかった以外はそれぞれ実施例 3 ~ 9 と同様にして、下記表 1 の組成を有する比較例 3 ~ 9 の蛍光体を製造した。

このようにして得られた比較例 3 ~ 9 の蛍光体について、各蛍光体の組成と分析の結果検出された炭素含有量、実施例 1 および 2 と同様にして測定した相対発光輝度、発光色度、および先に定義の赤色成分の積分発光強度比を実施例 1 および 2 の蛍光体の場合とともに表 1 に示す。

【0040】

【 表 1 】

表 1

実施例 (比較例)	蛍光体組成	炭素含有量 (ppm)	相対発光輝 度 (%)	赤色成分の 積分発光強 度比 (%)	発光色度 (x/y)
実施例 1	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	22	120	43	0.485/0.506
比較例 1	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	2	100	35	0.448/0.533
実施例 2	(Y _{0.80} Tb _{0.10} Ce _{0.10}) ₃ Al ₅ O ₁₂	50	120	40	0.450/0.533
比較例 2	(Y _{0.80} Tb _{0.10} Ce _{0.10}) ₃ Al ₅ O ₁₂	3	100	34	0.435/0.546
実施例 3	(Y _{0.96} Tb _{0.01} Ce _{0.03}) ₃ Al ₅ O ₁₂	210	120	33	0.434/0.540
比較例 3	(Y _{0.96} Tb _{0.01} Ce _{0.03}) ₃ Al ₅ O ₁₂	2	100	28	0.412/0.551
実施例 4	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Pr _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	75	120	41	0.474/0.516
比較例 4	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Pr _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	2	100	34	0.449/0.536
実施例 5	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Tm _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	48	113	41	0.471/0.518
比較例 5	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Tm _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	4	100	34	0.450/0.535
実施例 6	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ (Al _{0.99} B _{0.01}) ₅ O ₁₂	52	111	41	0.471/0.518
比較例 6	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ (Al _{0.99} B _{0.01}) ₅ O ₁₂	2	100	33	0.450/0.536
実施例 7	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ (Al _{0.99} Sc _{0.01}) ₅ O ₁₂	45	111	41	0.471/0.518
比較例 7	(Y _{0.69} Gd _{0.27} Ce _{0.04}) ₃ (Al _{0.99} Sc _{0.01}) ₅ O ₁₂	4	100	33	0.450/0.535
実施例 8	{Y _{0.68} Gd _{0.27} Ce _{0.04} (Ca, Mn) _{0.01} }Al ₅ O ₁₂	55	114	41	0.472/0.517
比較例 8	{Y _{0.68} Gd _{0.27} Ce _{0.04} (Ca, Mn) _{0.01} }Al ₅ O ₁₂	4	100	33	0.449/0.535
実施例 9	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Eu _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	48	113	41	0.473/0.516
比較例 9	(Y _{0.68} Gd _{0.27} Eu _{0.01} Ce _{0.04}) ₃ Al ₅ O ₁₂	2	100	33	0.449/0.536

【 0 0 4 1 】

表 1 からわかるように、22 ppm 以上の炭素を含有する実施例 1 ~ 9 の本発明の Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体は、炭素含有量がこれら本発明の蛍光体とは少なく、2 ~ 4 ppm である以外は、これと同一組成である、比較例 1 ~ 9 の Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体（従来の Ce 付活希土類アルミン酸塩系蛍光体）と比較すると発光輝度の

10

20

30

40

50

向上と、赤色発光成分の増加に伴う色調が改善され、本発明の蛍光体をLED発光素子などの励起用光源と組合わせて発光素子とした場合、その明るさ、演色性がより向上する。

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、およびこの蛍光体を近紫外線や青色の発光を呈するLED等の、近紫外ないし青色波長域に発光する励起用光源と組合わせてなる本発明の発光素子は、高輝度で色再現性、演色性に優れ、構成要素として水銀などの有害物質を使用しない、蛍光ランプに代わる省消費電力の照明、ディスプレイ、液晶バックライト用等の光源として利用できる。

【図面の簡単な説明】

10

【0043】

【図1】本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、および従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の発光スペクトルを例示するグラフである。

【図2】本発明のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体、および従来のCe付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の励起スペクトルを例示するグラフである。

【図3】Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の炭素含有量と発光輝度との相関を例示するグラフである。

【図4】Ce付活希土類アルミン酸塩系蛍光体の発光における、赤色成分の発光面積比について説明するためのグラフである。

【図5】本発明の発光素子の一実施例を示す概略断面図である。

20

【図6】本発明の他の実施例を示す概略断面図である。

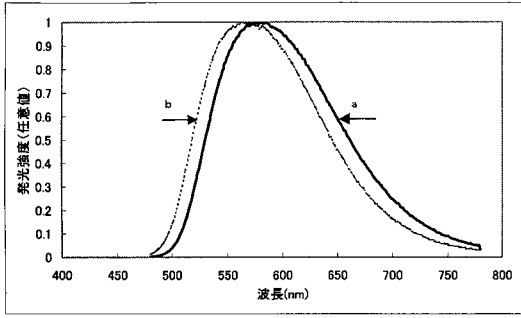
【符号の説明】

【0044】

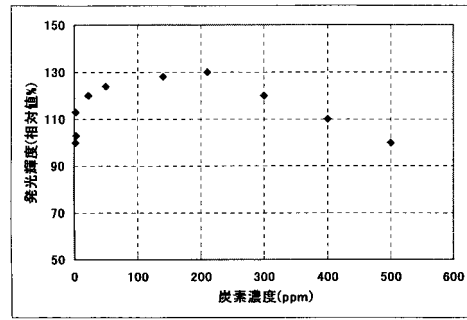
- 1 ステム
- 2 リード線
- 3 半導体発光素子チップ (LED)
- 4 金線
- 5 被覆蓋体
- 6 蛍光体層
- 11 ヘッダー
- 12 リード
- 13 半導体発光素子チップ (LED)
- 14 金線
- 15 樹脂レンズ
- 16 蛍光体層

30

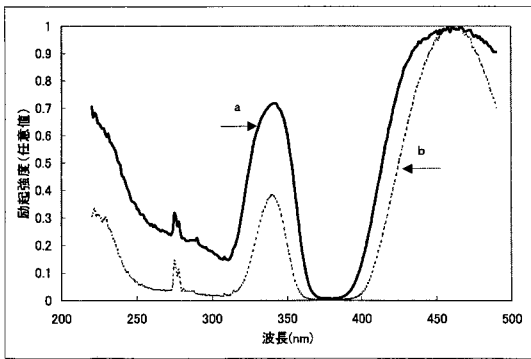
【図1】



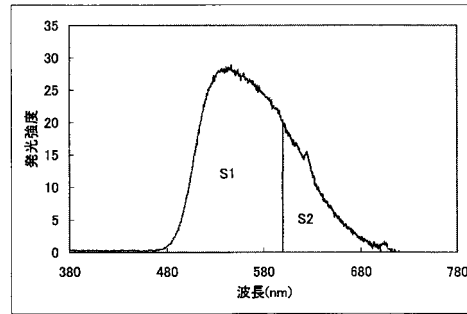
【図3】



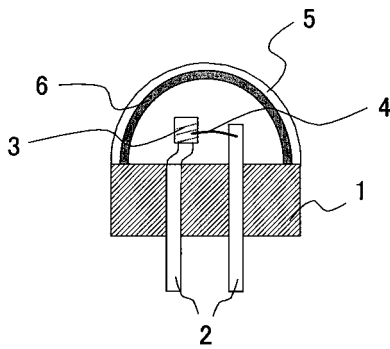
【図2】



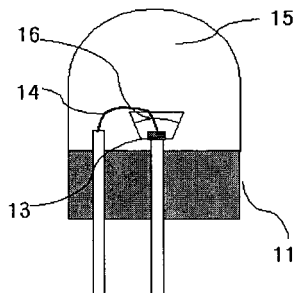
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 泉 雅絵

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社内

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特表2003-505582(JP,A)

特表2004-529252(JP,A)

特開平02-300286(JP,A)

特開平08-283712(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/00 - 11/89