

(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2007-317807

(P2007-317807A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 H O 1 L 33/00 (2006.01) H O 1 L 33/00 N 5 F O 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-144704 (P2006-144704)	(71) 出願人	000131430 シチズン電子株式会社 山梨県富士吉田市上暮地1丁目23番1号
(22) 出願日	平成18年5月24日(2006.5.24)	(71) 出願人	000166948 シチズンミヨタ株式会社 長野県北佐久郡御代田町大字御代田4107番地5
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		(72) 発明者	堀内 恵 山梨県富士吉田市上暮地1丁目23番1号 シチズン電子株式会社内
		(72) 発明者	多田 耕三 長野県北佐久郡御代田町大字御代田4107番地5 シチズンミヨタ株式会社内 最終頁に続く

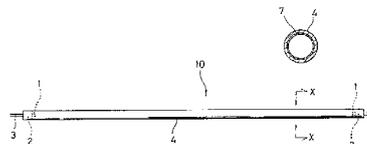
(54) 【発明の名称】 発光装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機系蛍光体を気密に封止するに当たって、その耐熱温度に充分耐えられる気密封止法を提案することによって、色ばらつきの少ない白色LEDを実現できる発光装置およびその製造方法を提供する。

【解決手段】ガラス管の内面に有機系蛍光体を塗布し、このガラス管の片側または両側に、発光素子が実装された無機材料で形成された基板を配して気密封止した発光装置とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス管の内面に有機系蛍光体を塗布し、このガラス管の片側または両側に、発光素子が実装された基板を配して気密封止したことを特徴とする発光装置。

【請求項 2】

前記発光素子は、近紫外光を発光する近紫外 LED である請求項 1 の発光装置。

【請求項 3】

前記ガラス管と基板との間に、半田材料を付与して、封止を行った請求項 1 または 2 の発光装置。

【請求項 4】

前記基板とガラス管を圧入により気密封止した請求項 1 ~ 3 のいずれかの発光装置。

【請求項 5】

前記発光素子とガラス管の間には、導光部材が設けられている請求項 1 ~ 4 のいずれかの発光装置。

【請求項 6】

前記ガラス管の内面には、微細加工が施されている請求項 1 ~ 5 いずれかの発光装置。

【請求項 7】

前記ガラス管の内部には、透光性の充填材が充填されている請求項 1 ~ 6 のいずれかの発光装置。

【請求項 8】

前記ガラス管の端面は、溶融処理または研磨処理が施されている請求項 1 ~ 7 のいずれかの発光装置

【請求項 9】

前記半田材料は、SnCu合金から形成されている請求項 3 ~ 8 のいずれかの発光装置。

【請求項 10】

前記有機系蛍光体は、赤色蛍光体錯体である請求項 1 ~ 9 のいずれかの発光装置。

【請求項 11】

前記赤色蛍光体錯体は、Eu のジケトンまたはカルボン酸錯体である請求項 10 の発光装置。

【請求項 12】

前記有機系蛍光体に加え、さらに、青および / または緑色の蛍光体を用いる請求項 1 ~ 11 のいずれかの発光装置。

【請求項 13】

ガラス管の内面に有機系蛍光体を塗布し、このガラス管の片側または両側に、発光素子を実装した基板を配し、前記ガラス管と前記基板との少なくとも一方の接合部分に半田材料を付与し、常温で圧入することによって気密封止したことを特徴とする発光装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光装置およびその製造方法、特に、白色 LED が実現できる発光装置およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、発光装置としては、リードフレームや絶縁基板（ガラエポ、セラミック、MID）上に、LED素子をAgペースト等で実装し、ワイヤーボンドで接続し、これをエポキシ樹脂やシリコン樹脂で封止してLEDランプとしていた。白色LEDの場合は、GaN系青色素子を使い、上記樹脂中にYAG蛍光体を混合してLEDランプを構成し、励起光としての黄色とYAG蛍光体を透過した青色とで擬似白色を実現していた（特許文献1）。

しかし、上記YAG蛍光体は何れも無機系蛍光体であるため励起スペクトルが広く、液晶

10

20

30

40

50

カラーフ

フィルターとのマッチングが悪く、効率、クロストーク、等の課題があった。

そこで、色再現性を広げる為に上記樹脂中のYAG蛍光体に加え、赤色蛍光体を加えたり、赤色LEDを付加したりしていた。

これらの中で、特許文献2、3等に提案されているジケトン、或いは、特許文献4等に提案のカルボン酸を配位子とするEu錯体は、発光強度が高く、かつ、演色性に優れ、色再現性に優れた赤色発光物質である。

しかし、これらの錯体は、酸素や湿度に敏感であり、気密封止を必要とする。

従来、このような封止を行う方法として、発光素子の外部キャップの内部の内壁に蛍光体層を塗布により、形成して、内部を真空または不活性ガスの雰囲気にして気密封止をすることが提案されている(特許文献5)。しかし、この提案では、キャップの材質や何程度の温度で封着するのか等についての開示は一切なく、現実に行ったものではない。

10

その他、有機高分子錯体を発光体として用いることに関する提案もある(特許文献6)が、具体的な封止方法に関する点については一切開示されていない。

【特許文献1】特開2006-49657号公報

【特許文献2】特開2005-252250号公報

【特許文献3】特開2003-81986号公報

【特許文献4】特開2005-8872号公報

【特許文献5】特開2004-352928号公報

20

【特許文献6】特開2002-163902号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

有機系蛍光体は、耐熱温度が低く、例えば、200以上には、封止の際の温度を上げることはできない。

従って、本発明の目的は、有機系蛍光体を気密に封止するに当たって、その耐熱温度に充分耐えられる気密封止法を提案することによって、色ばらつきの少ない白色LEDを実現できる発光装置およびその製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

このような目的は、ガラス管の内面に有機系蛍光体を塗布し、このガラス管の片側または両側に、発光素子が実装された基板を配して気密封止したことを特徴とする発光装置によって実現する。

この場合、前記発光素子は、近紫外光を発光する近紫外LEDであることが好ましい。

また、前記ガラス管と基板との間に、半田材料を付与して、封止を行うことが好ましい

また、前記基板とガラス管を圧入により気密封止することも好ましい。

そして、前記発光素子とガラス管の間には、導光部材が設けられていることが好ましい。

40

そして、前記ガラス管の内面には、微細加工が施されていることも好ましい。

また、前記ガラス管の内部には、透光性の充填材が充填されていることが好ましい。

そして、前記ガラス管の端面は、溶融処理または研磨処理が施されていることも好ましい

これらの場合、前記半田材料は、SnCu合金から形成されていることが好ましい。

さらに、前記有機系蛍光体は、赤色蛍光体錯体であることが好ましい。

そして、前記赤色蛍光体錯体は、Euのジケトンまたはカルボン酸錯体であることが好ましい。

そして、前記有機系蛍光体に加え、緑、青色の蛍光体を含むことが好ましい。

この場合、前記ガラス管の端面は、溶融処理または研磨処理が施されていることが好ましい。

50

また、前記LEDとガラス管の間には、導光部材が設けられていることが好ましい。

そして、前記ガラス管の内面には、微細加工が施されていることも好ましい。

この場合、ガラス管の内面に有機系蛍光体を塗布し、このガラス管の片側または両側に

、
発光素子を実装した基板を配し、前記ガラス管と前記基板との少なくとも一方の接合部分に半田材料を付与し、常温で圧入することによって気密封止して発光装置を製造することが好ましい。

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、有機系蛍光体の特性劣化を伴うことなく、有機系蛍光体の塗布量並びに位置が制御できるので、色ばらつきが少ない白色LEDが実現できる。また、近紫外LEDから照射される近紫外の光を蛍光体によって励起光に変換しているため、温度や長期劣化による色座標のズレが生じない。また、有機系蛍光体の励起光は鋭いので、色再現性および彩度の高い白色LEDを実現できる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本実施形態における発光装置10は、ガラス管4の内面に有機系蛍光体を塗布して、このガラス管4の一方または両方に、近紫外域のLEDの発光素子1を実装した1つまたは2つのステム基板2が圧入され、気密封止した点に特徴がある。基本的な構成は、図1に示されるように、発光装置10は、基板としてはステム基板2を用い、このステム基板2に実装される発光素子1とを有する。そして、この発光装置10には、ガラス管4が設けられている。ガラス管4の内面には、有機系蛍光体7が塗布により設けられている。なお、図1に示される例では、外部と一体化されている例を示したが、両者は別体であってもよいことは言うまでもない。また、ステム基板2と発光素子1はワイヤー8を介して電氣的に接続されている(図2、3参照)。

20

この場合、気密に封止するとは、真空であっても窒素、Ar、F等の不活性ガス雰囲気中に封止したものであってもよく、酸素ガス濃度が100ppm以下、好ましくは、20ppm以下の雰囲気中に気密に封止することが好ましい。

【0007】

ガラス管4は、可視域で透明で、強度の高いものが好ましく、所謂、冷陰極管(CCFL)として、従来採用されているガラス管をそのまま採用することができる。

30

このため、ガラス管のサイズは、外径1~6mmの中から、採用すればよい。また、長さは、例えば、ディスプレイの線状光源として使用する場合には、ディスプレイのサイズに合わせるなど、任意に設定すればよい。

ガラス管4の材質のヤング率としては、50~80MPa程度、密度としては、2~3g/cm³、屈折率としては、1.4~1.6程度、軟化点としては、600~1600の任意の範囲にあればよい。なお、可視域の透過率は、400nm以上で、80%以上、特に、85%以上あることが好ましい。

そして、350nm以下の近紫外域における透過率は、40%以下であることが好ましい。

40

このようなガラス材料としては、アルミノホウ珪酸ガラスが好ましい。

アルミノホウ珪酸ガラスとしては、例えば、SiO₂ 50~70%、Al₂O₃ 10~20%、B₂O₃ 3~10%、Na₂O, KO₂の総計1%以下、MgO, CaOの総計15~30%ものが好ましい。

【0008】

このようなガラス管4を用いて両者を封着するには、紫外線硬化樹脂等の接着剤を用いることもできるが、本発明では、特に、図2、3に示されるように、半田材料5をメッキによって付与し、圧入することが好ましい。本実施形態では、ステム基板2の側面のみ半田メッキを施しているが、ガラス管4内周面の端部にも、半田メッキを施す場合もある。このような圧入による封止によれば、常温にて気密封止できる。

50

半田メッキに使用する半田材料としては、SnCu系合金が好ましく、合金組成については、特に制限はなく、好ましくは、Cuが1~10%、より好ましくは2~3%のものが好ましい。

【0009】

このような圧入封止を行うためのより効率的な方法を示す。

図2、3に示される例では、真空雰囲気、或いは、不活性ガス雰囲気下で、ガラス管4両端に、ステム基板2が圧入され封止されている。このような場合には、先ず、ガラス管4の内側に、有機系蛍光体7を塗布する。有機系蛍光体7は、例えば、シリケート樹脂等に分散させてペーストを調製した後、一旦、このペーストをガラス管4の内部に注入し、注入した後に排出させる。すると、有機系蛍光体7が分散された例えばシリケート樹脂等の膜が、ガラス管内周面に形成される。その後、例えば、150程度以下の温度で加熱することにより、蛍光体を内周面に固着させる。

10

ペーストを調製する材料としては、上記のシリケート樹脂の他に、シリコン樹脂、あるいはポリビニルアルコール等を用いることができる。上記のシリケート樹脂の他には、シリコン樹脂、あるいはポリビニルアルコール等を各種透光性の充填材を用いることができる。この場合も加熱温度は、蛍光体が溶けない温度の150程度以下の温度が好ましい。

【0010】

次に、ステム基板2の側面に半田を付与しておく。

また、ガラス管4の両端部分の内周にも半田を付与しておく場合には、あらかじめガラス管4の半田付与部分に、金属を蒸着させた後に半田を付与する。そして、ガラス管4の両端に、LED発光素子1を実装したステム基板2を所定の圧力で圧入する。

20

なお、発光素子1が実装されたステム基板2を、ガラス管の一端のみに圧入する場合の上記との相違点は、ガラス管4の他端に、封止部材が圧入される点のみあるので、他の説明は省略する。

【0011】

続いて、圧入封止を行うためのより効率的な他の方法を示す。

図4、5、6に示すように、発光装置10は、ガラス管4の内周面に有機系蛍光体7を塗布して、このガラス管4の一方または両方を、枠体6が一体に設けられたステム基板9に圧入して、気密封止した点に特徴がある。特に、基本的な構成は、図4、5、6に示すように、発光装置10は、ステム基板9に実装される発光素子1を有する。そして、発光装置10には、ガラス管4が設けられている。ガラス管4の内周面には、有機系蛍光体7が塗布により設けられ、ガラス管4の両端部をステム基板9に、常温の下、所定の圧力でこれを圧入すればよい。この際、ステム基板9の枠体6の内周面、或いは、ガラス管4の端部には、予め、メッキ等により、半田材料5を塗設しておく。なお、ガラス管に半田メッキを施す場合には、予めガラス管端部に、Cr、Ni、Agの金属の多層蒸着を行う。なお、枠体6は必ずしもステム基板9と一体でなくてもよく、別体であってもよい。

30

【0012】

なお、本実施形態の上記のガラス管4の端面には、予め、溶融処理や研磨処理を施しておいて、端面のエッジ部をガラス管4の径と同度の曲率半径を持つように、所謂、R加工を行っておくことが好ましい。これにより、圧入時の端面の割れが防止される。

40

また、ガラス管4の内周面、或いは、外周面には、磨りガラス構造等の表面微細加工を施しておき、導光性の均一性を高めておくことが好ましい。

さらに、発光装置10の発光素子1とガラス管4の間には、光を効率よく導くための導光部材、例えば、凸レンズ状の構造を設けておくことも好ましい。この場合、焦点距離は、発光素子1が実装されたステム基板2を、一端のみに圧入している場合にはガラス管4の長さとし、両端に圧入されている場合にはガラス管の半分程度の長さで設定する。

そして、ガラス管4の内部には、透光性の充填材である、例えばシリコン樹脂等を充填しておくことも好ましい。これにより、発光効率が向上する。

【0013】

50

次に、有機系蛍光体について説明する。

本発明では、蛍光体として、有機系蛍光性錯体が用いられる。その他、各種蛍光体部分を主鎖中に含むポリマー等本の有機系蛍光体も用いることができる。蛍光性錯体としては、特に限定されないが、通常、1種または2種以上の配位子アニオンと3価の希土類元素のイオンとの錯体である希土類イオン錯体を使用される。希土類元素としては、Sm、Eu、Tb、Er、Tm等が挙げられる。なかでも、赤色蛍光体としてはEu（ユーロピウム）元素、青色蛍光体としてはTm（ツリウム）元素、緑色蛍光体としては、Tb（テルビウム）元素のイオン錯体が好ましい。

このような蛍光性錯体としては、特開2005-8872号公報、特開2004-356358号公報、特開2004-352928号公報、特開2005-41941号公報、特開2005-41942号公報、特開2005-112923号公報、特開2005-252250号公報、特開2003-81986号公報、特許第3668966号公報、特開2003-147346号公報、国際公開第2004/104136号パンフレット、国際公開第2004/107459号パンフレット、国際公開第2005/75598号パンフレット等に記載されているものを例示することができる。

10

【0014】

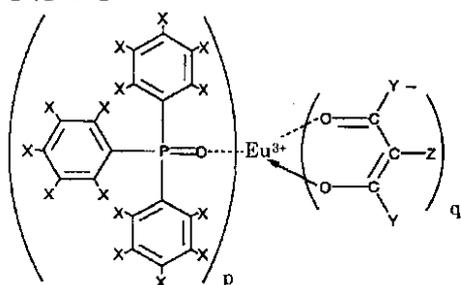
特に、赤色蛍光性錯体であるユーロピウム錯体が好ましく用いられる。本発明においては、主鎖に蛍光体物質を含むポリマーを用いることもできるが、発光効率の点では、赤色蛍光体としてジケトン、或いは、カルボン酸を配位子とするユーロピウム錯体を用いることが好ましい。

20

このような錯体の好ましい例としては、まず、下記式(1)で表される特定のジケトンのアニオンを配位子とする錯体が挙げられる。

【0015】

【化1】



(1)

30

【0016】

式(1)において、pは1または2であり、qは1、2、3または4である。Xは各々同一であっても異なってもよく、水素原子、重水素原子、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、炭素数1～20の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、またはメルカプト基を表す。Yは各々同一であっても異なってもよく、炭素数1～20の基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、またはメルカプト基を表す。Zは水素原子または重水素原子を表す。

40

【0017】

炭素数1～20の基としては；

直鎖または分枝を有するアルキル基（ C_nH_{2n+1} ； $n=1\sim 20$ ）、およびパーフルオロアルキル基（ C_nF_{2n+1} ； $n=1\sim 20$ ）、パークロロアルキル基（ C_nCl_{2n+1} ； $n=1\sim 20$ ）などの直鎖または分枝を有するパーハロゲン化アルキル基；

直鎖または分枝を有するアルケニル基（ビニル基、アリル基、ブテニル基）、およびパーフルオロアルケニル基（パーフルオロビニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基）、パークロロアルケニル基などの直鎖または分枝を有するパーハロゲン化アルケニル基；

50

シクロアルキル基 ($C_n H_{2n-1}$; $n = 3 \sim 20$)、およびパーフルオロシクロアルキル基 ($C_n F_{2n-1}$; $n = 3 \sim 20$)、パークロロアルキル基 ($C_n Cl_{2n-1}$; $n = 3 \sim 20$) などの直鎖または分枝を有するパーハロゲン化アルキル基;

シクロアルケニル基 (シクロペンテン-イル基、シクロヘキセン-イル基等)、およびパーフルオロシクロアルケニル基、パークロロアルケニル基などのパーハロゲン化アケニル基;

フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の芳香族基、およびパーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロビフェニル基、パークロロフェニル基、パークロロナフチル基、パークロロビフェニル基などのパーハロゲン化芳香族基;

ピリジル基等のヘテロ芳香族基、およびパーフルオロピリジル基等のパーハロゲン化ヘテロ芳香族基;

10

ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、およびパーフルオロベンジル基などのパーハロゲン化アラルキル基;

等を挙げることができる。

【0018】

XおよびYで表される炭素数1~20の基は、必要に応じて重水素原子、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基などの置換基で置換されているもよい。

また、炭素数1~20の基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-を一個または複数個介在させて、エーテル、エステル、ケトン構造としてもよい。

20

【0019】

XおよびYがアルケニル基である式(1)のユーロピウム錯体を、必要に応じてエチレン、プロピレンなどのオレフィンおよびハロゲン化オレフィン重合させて高分子ユーロピウム錯体としてもよい。

【0020】

式(1)で表される化合物において、Yとしては、前記のものが使用可能であるが、特に、ユーロピウム錯体あるいはユーロピウム錯体を含む固体担体の安定性および発光強度の点を考慮すると、炭素数1~4のアルキル基、パーハロゲン化アルキル基、芳香族基、パーハロゲン化芳香族基、ヘテロ芳香族基、パーハロゲン化ヘテロ芳香族基が好ましく、なかでもパーフルオロアルキル基、芳香族基、ヘテロ芳香族基が最も好ましい。

30

【0021】

pは1または2であるが、好ましくは2である。qは1~4のいずれかであるが、好ましくは3である。

【0022】

式(1)で表される錯体であってZが重水素原子Dであるものは、Zが水素原子である式(1)で表される錯体と重水素化剤を重水素置換反応することにより得られる。用いられる重水素化剤は、重水素を含むプロトン性化合物、具体的には、重水、重水素化メタノール、重水素化エタノールなどの重水素化アルコール、重塩化水素、重水素化アルカリなどが挙げられる。反応を促進させるためにトリメチルアミン、トリエチルアミンなどの塩基剤や添加剤を加えてもよい。重水素置換反応は、Zが水素原子である式(1)で表される錯体と重水素化剤を混合することにより得られるが、反応時に非プロトン性の溶媒を加えてもよい。非プロトン性溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒、ジメチルスルオキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)等が挙げられる。中でも、式(1)が溶解可溶性溶媒が好ましい。

40

【0023】

また、用いる重水素化剤の量としては、式(1)で表される錯体の総量(1質量部とする)に対して1~100質量部程度が例示され、好ましくは1~20質量部程度である。

【0024】

50

混合する方法としては特に限定されず、室温から150の温度で、好ましくは30から100の温度で、必要に応じて攪拌下、0.1~100時間、好ましくは0.1~20時間混合すればよい。

【0025】

攪拌後、重水素化剤および溶媒を留去することにより、重水素化錯体を得られる。また、必要に応じて、再結晶、カラムクロマト、昇華等の方法によりさらに精製可能である。

【0026】

式(1)で表される錯体の具体例としては、式(1)の表記に従って示すと、

$X = H$, $Y = CF_3$, $Z = H$, $p = 2$, $q = 3$ の組合せで示されるもの(錯体化合物1-1)、

$X = H$, $Y = CF_3$, $Z = D$, $p = 2$, $q = 3$ の組合せで示されるもの(錯体化合物1-2)、

などが挙げられる。

【0027】

また、ユーロピウム錯体の好ましい例としては、芳香族環を含む置換基を有する-ジケトンのアニオン、あるいは芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体が挙げられる。

【0028】

芳香族環を含む置換基を有する-ジケトンのアニオンを配位子とする錯体としては、例えば、下記式(2)、(3)または(4)で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。



式(2)、(3)および(4)において、 R_1 は芳香族環を含む置換基を有する-ジケトンのアニオンであり、 R_2 はルイス塩基からなる補助配位子であり、 R_3^+ は4級アンモニウムイオンである。

【0029】

式(2)、(3)および(4)における芳香族環を含む置換基を有する-ジケトンとしては、少なくとも1つの芳香族基を有することが好ましく、さらに、この芳香族基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素化合物または芳香族複素環(ヘテロ環)化合物から誘導される基が挙げられる。

芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン等が挙げられる。芳香族複素環化合物としては、フラン、チオフェン、ピラゾリン、ピリジン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン等の酸素、窒素、硫黄原子を含む複素環化合物が挙げられる。

【0030】

また、これらの芳香族炭化水素化合物または芳香族複素環化合物の置換基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロメチル等のフルオロアルキル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；ベンジル、フェネチル等のアリアルオキシ基；ヒドロキシル基；アリル基；アセチル、プロピオニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリアルオキシカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、プロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの置換基は、互いに結合して環を形成してもよい。

【0031】

10

20

30

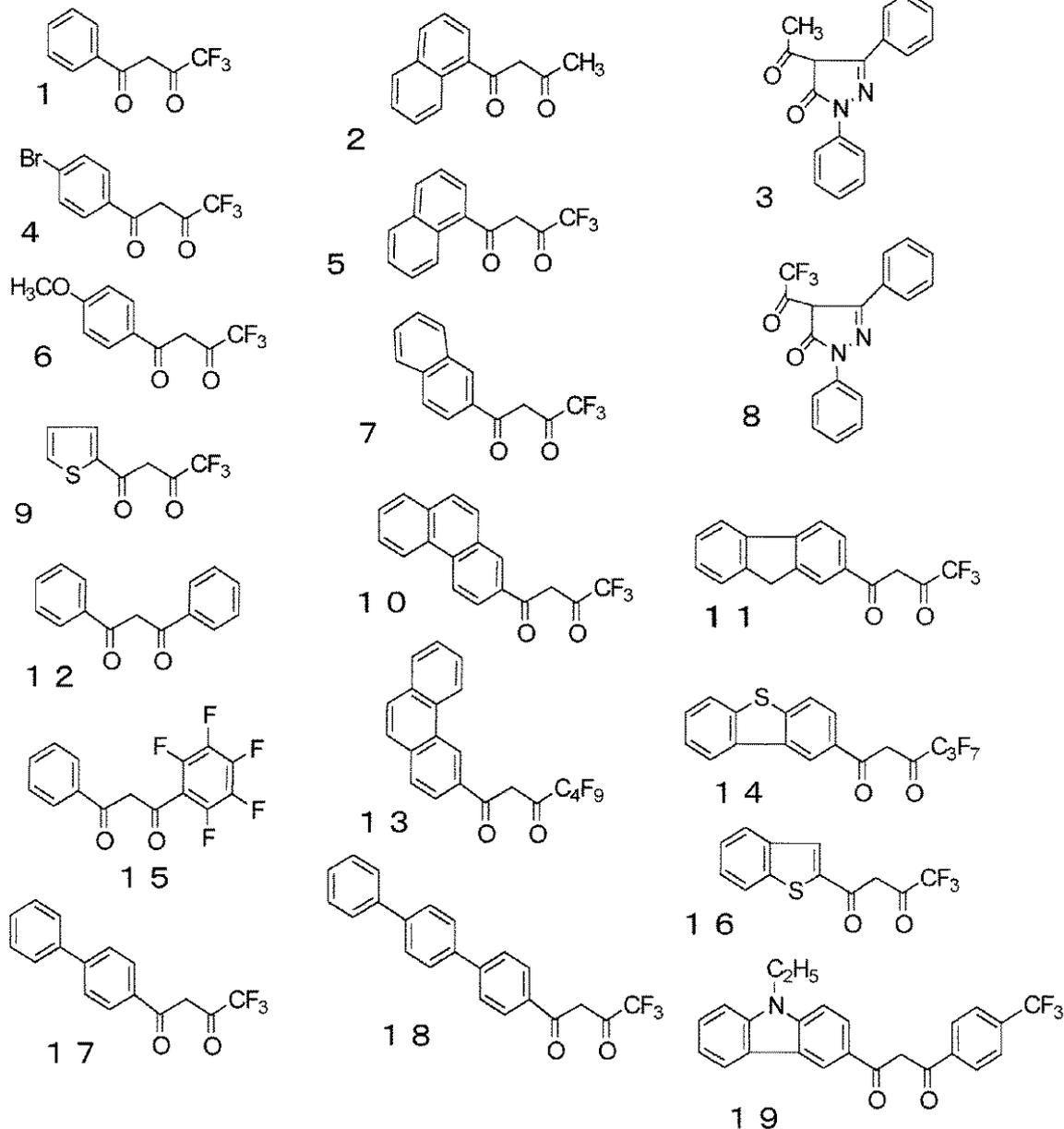
40

50

- ジケトンを構成する芳香族基以外の置換基としては、前述した芳香族炭化水素化合物または芳香族複素環化合物の置換基と同様な置換基（但し、ハロゲン基は除く）が挙げられる。芳香族環を含む置換基を有する - ジケトンの具体例（1～19）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【化2】

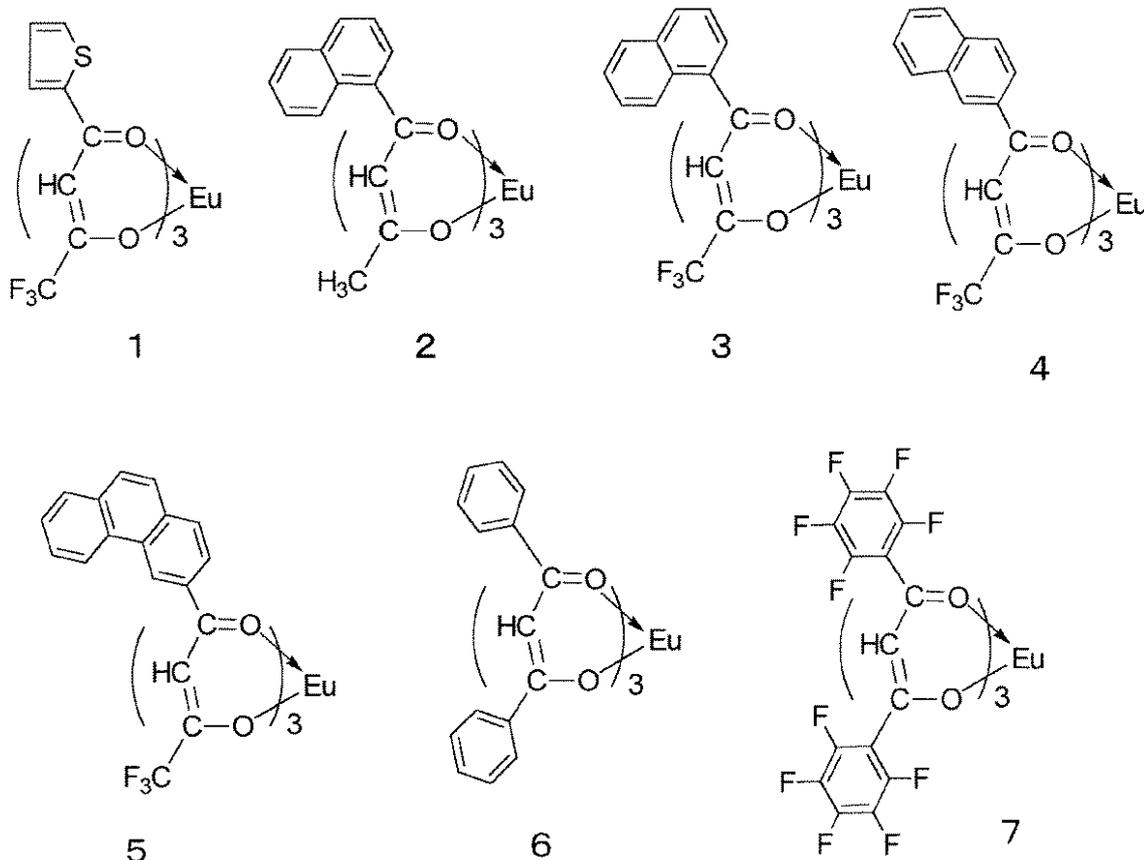


【0033】

式（2）で表されるユーロピウム錯体の具体例（1～7）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化3】



10

20

【0035】

次に、式(3)で表されるユーロピウム錯体について説明する。式(3)におけるルイス塩基からなる補助配位子(R_2)としては特に限定されないが、通常、ユーロピウムイオンに配位可能な窒素原子または酸素原子を有するルイス塩基化合物から選択される。それらの例としては、置換基を有していてもよいアミン、アミノキシド、ホスフィンオキシド、スルホキシド等が挙げられる。補助配位子として使用される2個のルイス塩基化合物は、それぞれ異なる化合物でもよく、また、2個の化合物で1つの化合物を形成していてもよい。

30

【0036】

具体的には、例えば、アミンとしては、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、フェナントリジン、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン等が挙げられる。アミノキシドとしては、ピリジン-N-オキシド、2,2'-ビピリジン-N,N'-ジオキシド等の上記アミンのN-オキシドが挙げられる。ホスフィンオキシドとしては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリメチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等が挙げられる。スルホキシドとしては、ジフェニルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド等が挙げられる。これらに置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリーロキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

40

【0037】

これらのルイス塩基化合物の中でも、ビピリジンやフェナントロリン等のように、分子内に配位する原子、例えば窒素原子等の2個存在する場合は、1つのルイス塩基化合物で2個の補助配位子と同様な働きをさせてもよい。なお、これらのルイス塩基化合物に置換する置換基としては、前述した置換基が例示される。中でも、特に、アルキル基、アリール基、アルコシキル基、アラルキル基、アリーロキシ基、ハロゲン基等が好ましい。

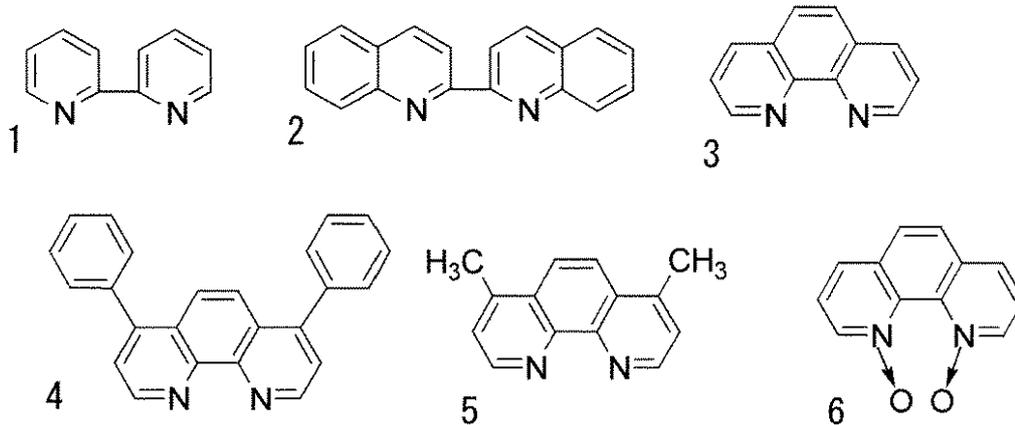
50

【0038】

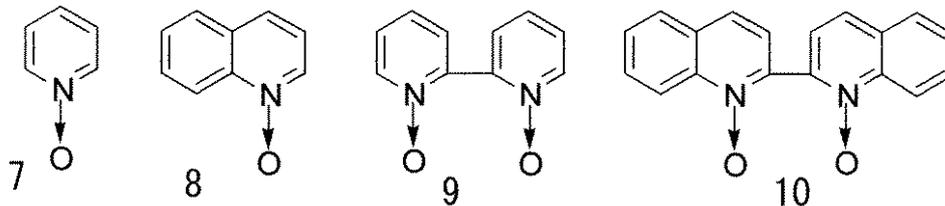
補助配位子として使用するルイス塩基化合物 (R_2) の具体例 (1 ~ 23) を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

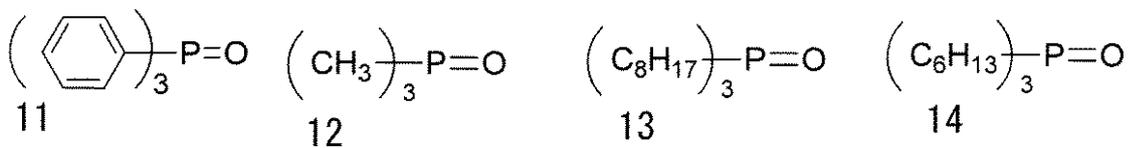
【化4】



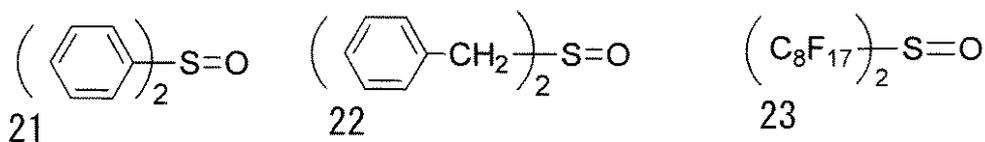
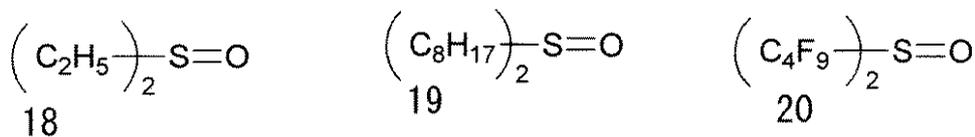
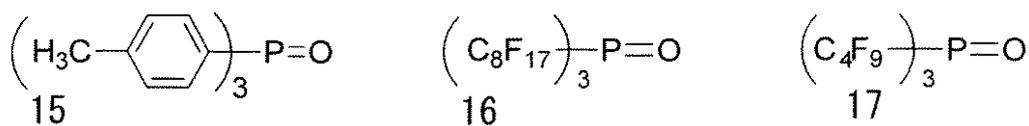
10



20



30



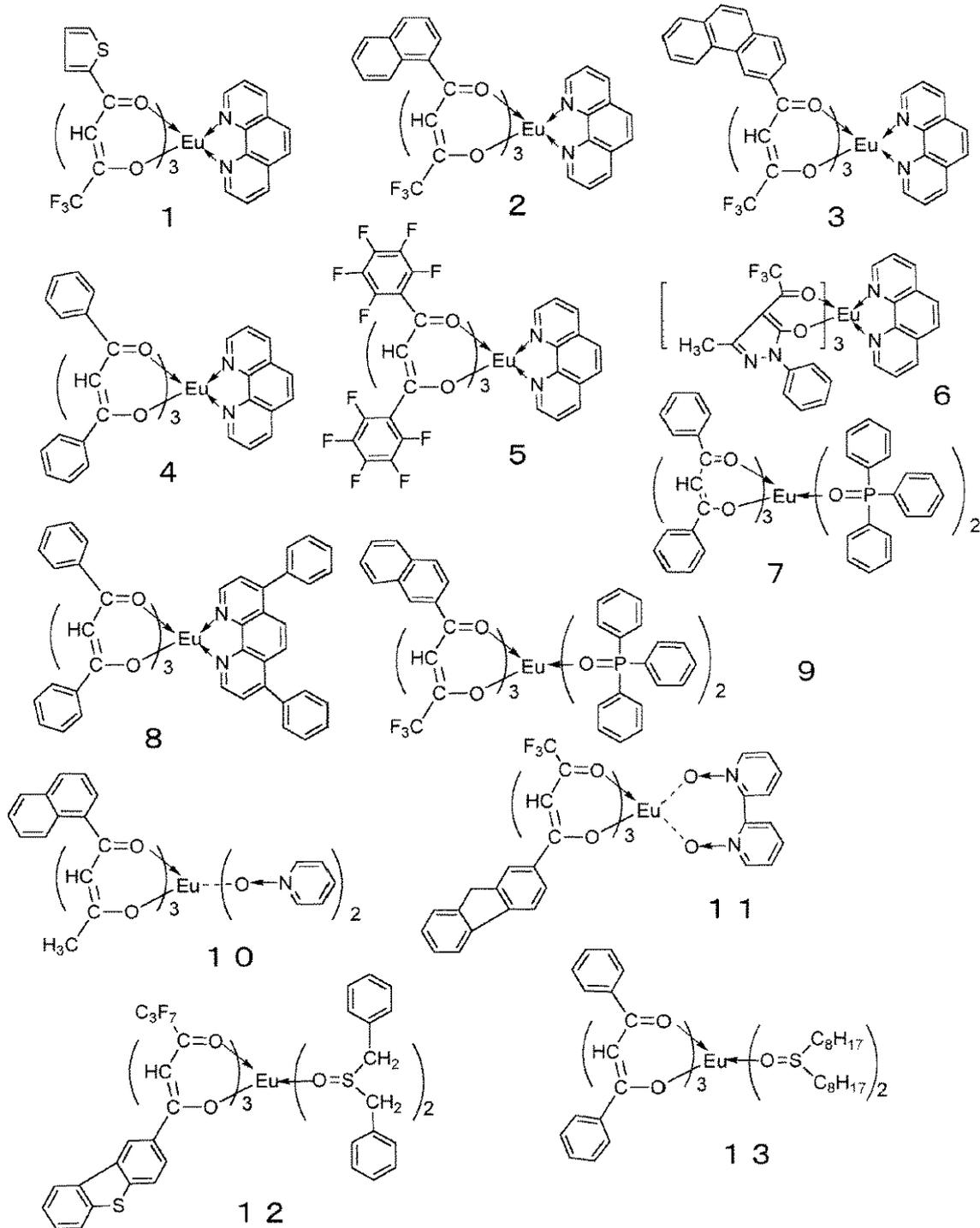
40

【0040】

式(3)で表されるユーロピウム錯体の具体例(1 ~ 13)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】

【化 5】



10

20

30

40

【0042】

次に、式(4)で表されるユーロピウム錯体について説明する。式(4)におけるアンモニウムイオンとしては、アルキルアミン、アリールアミン、アラルキルイオンから誘導される4級アンモニウム塩が挙げられる。アミンの置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等のアルキル基；ヒドロキシエチル、メトキシエチル等の置換アルキル基；フェニル、トリル等のアリール基；ベンジル、フェネチル基等のアリールアルキル基等が挙げられる。

【0043】

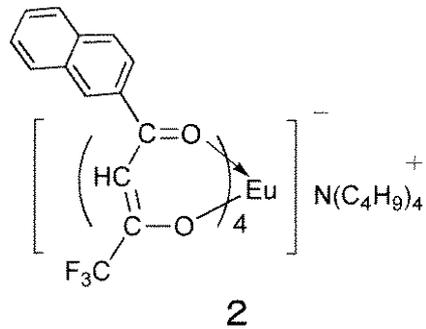
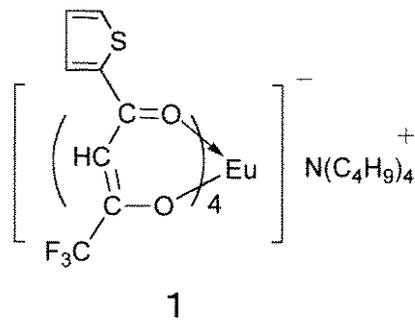
式(4)で表されるユーロピウム錯体の具体例(1~5)を以下に示すが、本発明はこ

50

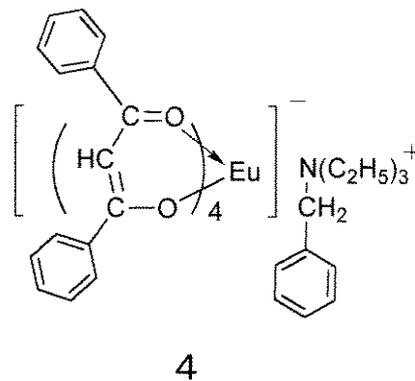
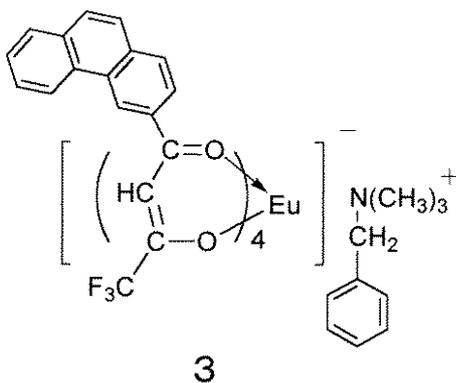
れらに限定されるものではない。

【0044】

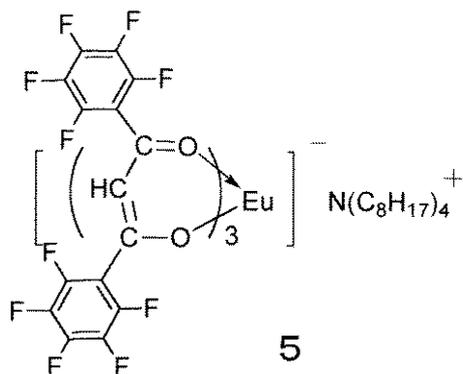
【化6】



10



20



30

【0045】

一方、芳香族基を含む置換基を有するカルボン酸イオンを配位子とする錯体としては、

40

例えば、式(5)で表されるユーロピウム錯体が挙げられる。



式(5)において、 R_4 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環または芳香族複素環を少なくとも1つ含む基であり、 X_1 は2価の連結基であり、 n は0または1であり、 R_5 は、ルイス塩基からなる補助配位子である。

【0046】

式(5)で表される配位子は、芳香族環を少なくとも1つ含み、電子を8個以上有し、電子共役系を構成するカルボン酸イオンを配位子として用いることが、吸収波長域の点から好ましい。また、芳香族環の個数は、カルボン酸イオンの母体化合物の三重項エネ

50

ルギーが、ユーロピウムイオン励起状態エネルギーレベルよりも高いものであれば特に制限されないが、通常、3環式以下の芳香族または芳香族複素環を用いることが好ましい。芳香族環の個数が4環以上の場合は、例えば、芳香族環を4環以上有するピレン等の化合物は、半導体発光素子等からの光を吸収して励起された三重項エネルギーが低くなり、ユーロピウム錯体が発光しなくなるおそれがある。

【0047】

式(5)中の R_4 は、置換基を有していてもよい3環式以下の芳香族環、または複素芳香族環から誘導される1価の基であることが好ましい。芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、インデン、ピフェニレン、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、テトラリン、インダン、インデン等の芳香族単環式炭化水素または芳香族縮合多環式炭化水素；ベンゾキノ、ナフトキノ、アントラキノ等の芳香族炭化水素から誘導される化合物等が挙げられる。複素(ヘテロ)芳香族環としては、フラン、ピロール、チオフェン、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピリジン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、クマリン、ベンゾピラン、カルバゾール、キサントレン、キノリン、トリアジン等の芳香族単環式複素環または芳香族縮合多環式複素環等が挙げられる。

10

【0048】

また、 R_4 が有していてもよい置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル等のフルオロアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；エチニル基；フェニルエチニル、ピリジルエチニル、チエニルエチニル等のアリールエチニル基；メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基；フェニル、ナフチル等のアリール基；ベンジル、フェネチル等のアラルキル基；フェノキシ、ナフトキシ、ピフェニルオキシ等のアリールオキシ基；ヒドロキシル基；アシル基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル、トルオイル、ピフェニルカルボニル等のアシル基；アセトキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等のアシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル等のアリールオキシカルボニル基；カルボキシル基；カルバモイル基；アミノ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、アセチルメチルアミノ等の置換アミノ基；メチルチオ、エチルチオ、フェニルチオ、ベンジルチオ等の置換チオ基；メルカプト基；エチルスルフォニル、フェニルスルフォニル基等の置換スルフォニル基；シアノ基；フルオロ、クロロ、ブロモ、ヨード等のハロゲン基等が挙げられる。これらの中でも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アラルキル基、エチニル基、ハロゲン基が好ましい。なお、 R_4 においては、これらの置換基に限定されるものではない。また、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

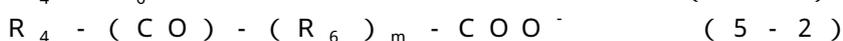
20

30

【0049】

次に、式(5)におけるカルボン酸イオンは、2価の連結基である X_1 を有しない場合($n=0$)と、有する場合($n=1$)とに分けられる。更に、2価の連結基である X_1 を有する場合($n=1$)、 X_1 は、カルボニル基を有する場合と、有しない場合との2種類に分けられる。このため、式(5)におけるカルボン酸イオンは、さらに、カルボニル基を有しない式(5-1)と、カルボニル基を有する式(5-2)とで表される。ユーロピウム錯体は、これらのカルボン酸イオンを配位子とする錯体構造のいずれであってもよい。

40



【0050】

式(5-1)および式(5-2)において、 R_6 は、2価の連結基となるものであればよいが、例えば、アルキレン基、環集合炭化水素から誘導される2価の連結基、脂肪族環、芳香族環、複素環から誘導される2価の連結基等が挙げられる。また、式(5-2)において、 m は0または1である。 R_6 の、アルキレン基としては、メチレン、エチレン等

50

が挙げられる。環集合炭化水素としては、ビフェニル、テルフェニル、ビナフチル、シクロヘキシルベンゼン、フェニルナフタレン等が挙げられる。脂肪族環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、ノルボルナン、ビスシクロヘキシル等が挙げられる。芳香族環としては、前述した芳香族環の具体例と同様な化合物が挙げられる。複素環としては、前述した芳香族複素環の他に、ピラゾリン、ピペラジン、イミダゾリジン、モルホリン等の脂肪族複素環が挙げられる。その他、 $-SCH_2-$ 等のチオアルキレン； $-OCH_2-$ 等のオキシャルキレン；ビニレン($-C=C-$)等が挙げられる。なお、 R_6 は、これらの2価の置換基に限定されるものではない。また、これらの2価の置換基はさらに置換基を有していてもよい。

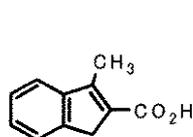
【0051】

10

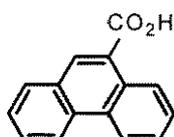
式(5)におけるカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。式(5)においてnが0の場合の化合物は、以下のカルボン酸(1~10)が挙げられる。

【0052】

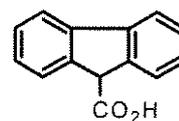
【化7】



1

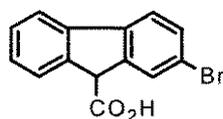


2

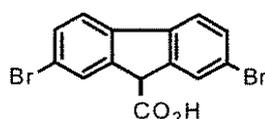


3

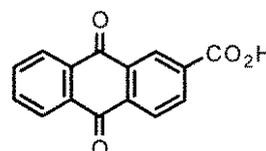
20



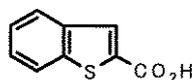
4



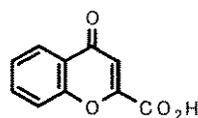
5



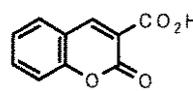
6



7

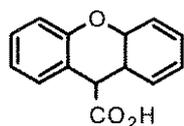


8



9

30



10

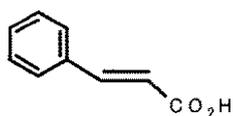
40

【0053】

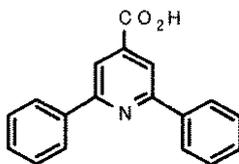
式(5)においてnが1であり、Xが R_6 である場合(式(5-1))の化合物は、以下のカルボン酸(11~15)が挙げられる。

【0054】

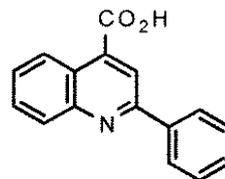
【化8】



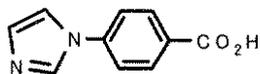
11



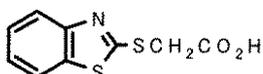
12



13



14



15

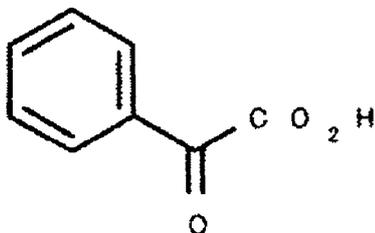
10

【0055】

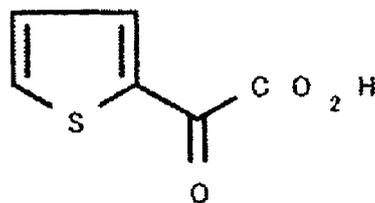
式(5-2)において、 m が0の場合の化合物は、以下のカルボン酸(16, 17)が 20
挙げられる。

【0056】

【化9】



16



17

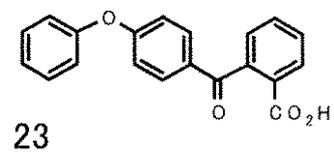
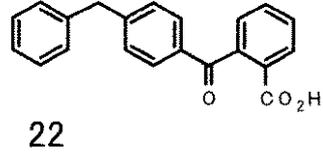
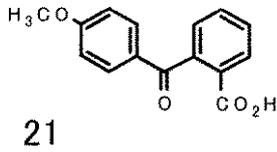
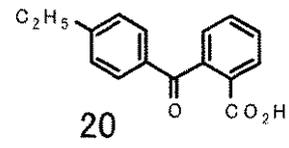
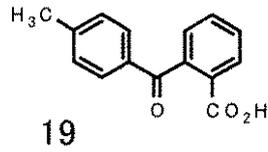
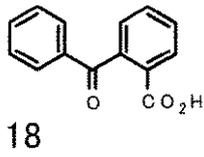
30

【0057】

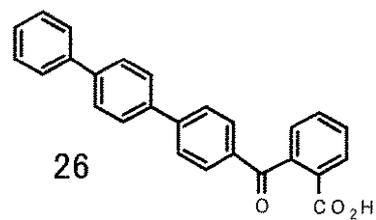
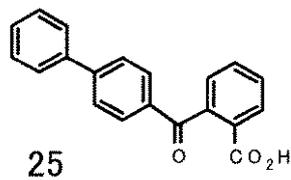
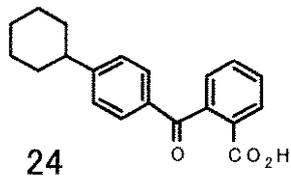
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がフェニル基、 R_6 がフェニル基
の場合の化合物は、以下のカルボン酸(18~30)が挙げられる。

【0058】

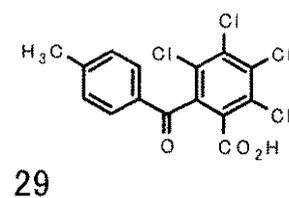
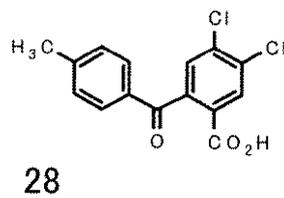
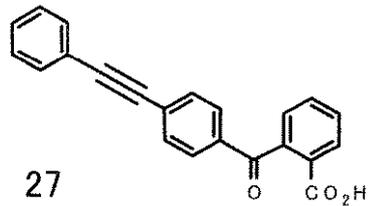
【化10】



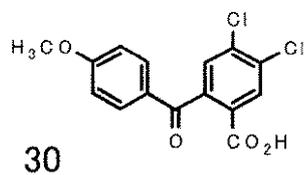
10



20



30

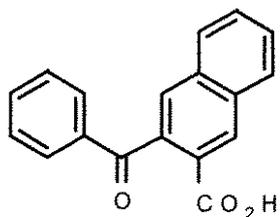


【0059】

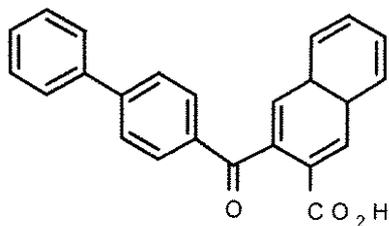
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がフェニル基、 R_6 がナフチル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(31~34)が挙げられる。

【0060】

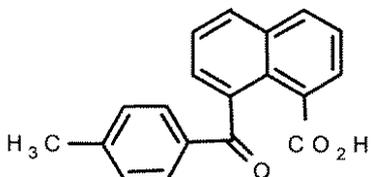
【化 1 1】



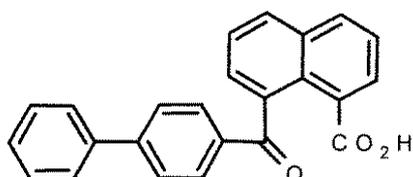
31



32



33



34

10

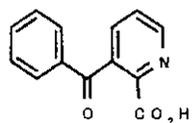
20

【0061】

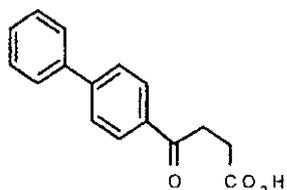
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がフェニル基、 R_6 がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(35~37)が挙げられる。

【0062】

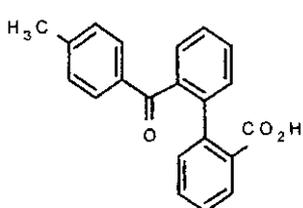
【化 1 2】



35



36



37

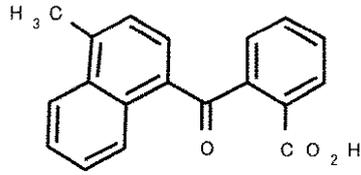
30

【0063】

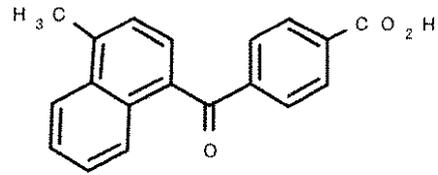
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がナフチル基、 R_6 が芳香族環の場合の化合物は、以下のカルボン酸(38~41)が挙げられる。

【0064】

【化13】

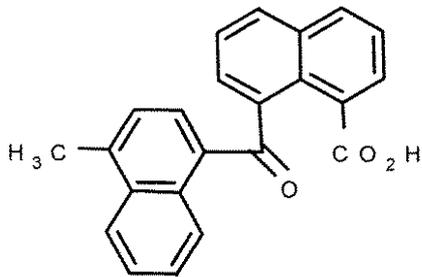


38

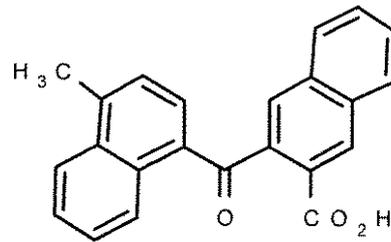


39

10



40



41

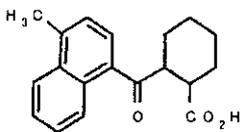
20

【0065】

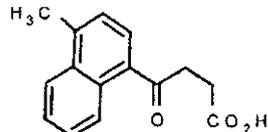
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がナフチル基、 R_6 がその他の基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(42~44)が挙げられる。

【0066】

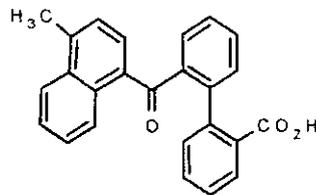
【化14】



42



43



44

30

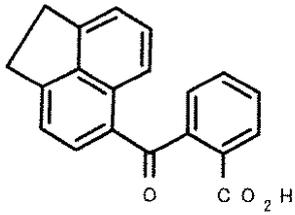
【0067】

式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がアセナフチル基、 R_6 がフェニル基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸(45~48)が挙げられる。

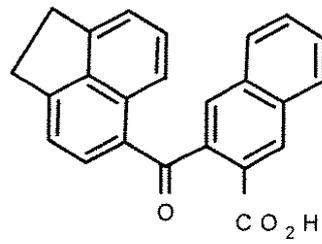
【0068】

40

【化15】

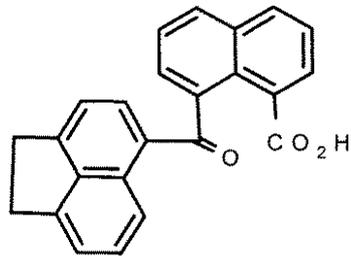


45

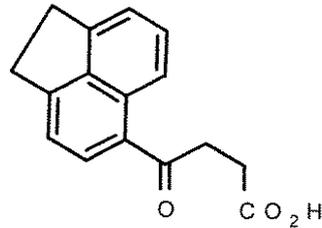


46

10



47



48

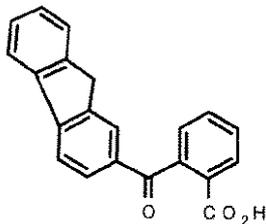
20

【0069】

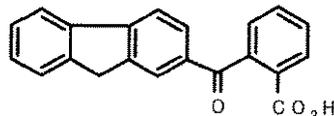
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がフルオレニル基、 R_6 がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(49~55)が挙げられる。

【0070】

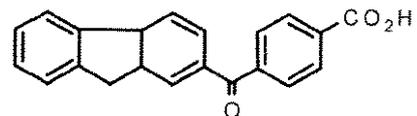
【化16】



49

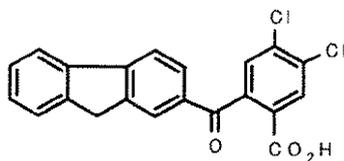


50

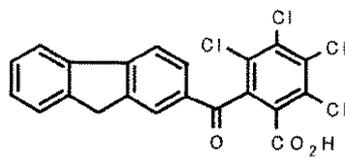


51

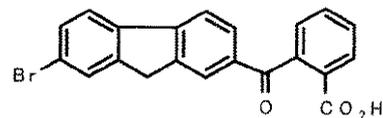
30



52

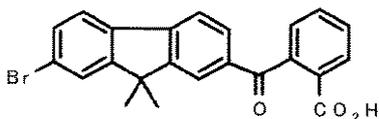


53



54

40



55

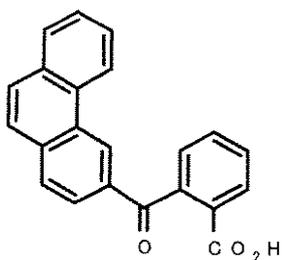
【0071】

式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 がフェナントレニル基、 R_6 がフェニル基その他の場合の化合物は、以下のカルボン酸(56~59)が挙げられる。

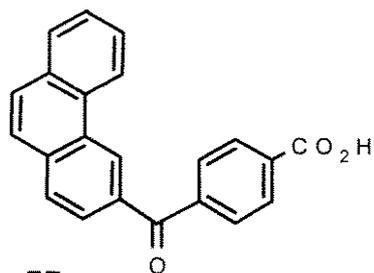
50

【 0 0 7 2 】

【 化 1 7 】

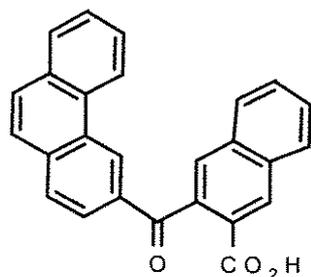


56

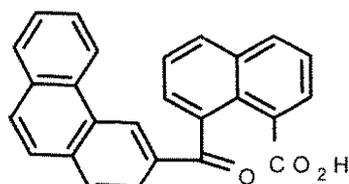


57

10



58



59

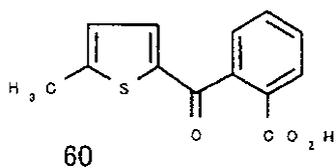
20

【 0 0 7 3 】

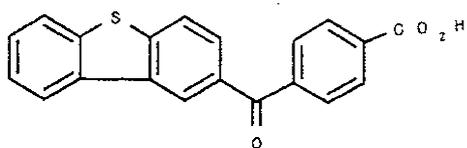
式(5-2)において、 m が1の場合であって、 R_4 が複素環基、 R_6 がフェニル基の場合の化合物は、以下のカルボン酸(60, 61, I-1~I-21)が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 8 】



60

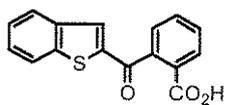


61

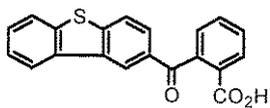
30

【 0 0 7 5 】

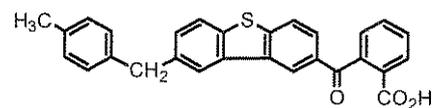
【化 1 9】



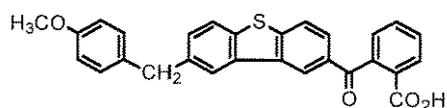
I-1



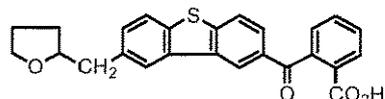
I-2



I-3

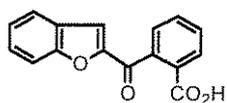


I-4

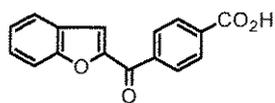


I-5

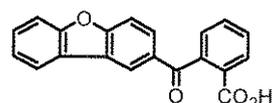
10



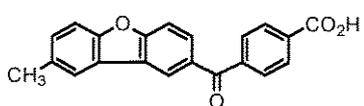
I-6



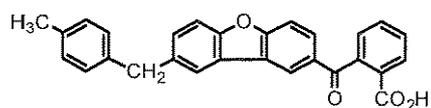
I-7



I-8



I-9

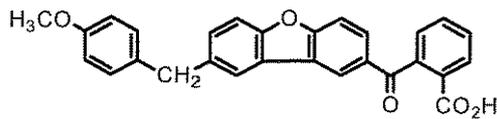


I-10

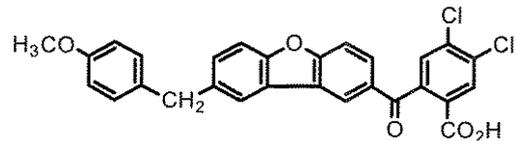
20

【 0 0 7 6 】

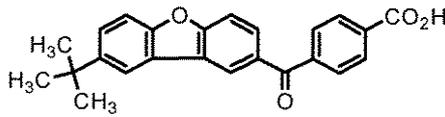
【化 2 0】



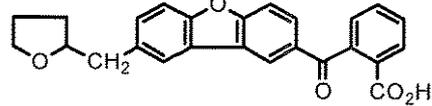
I-11



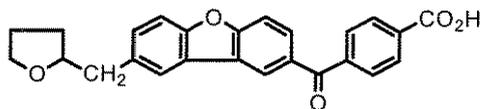
I-12



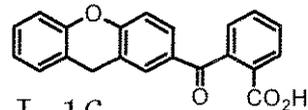
I-13



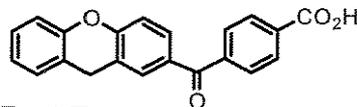
I-14



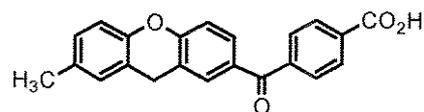
I-15



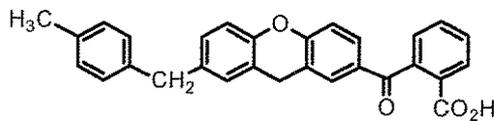
I-16



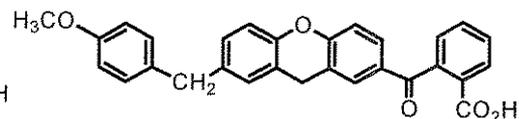
I-17



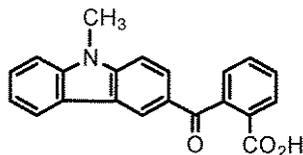
I-18



I-19



I-20



I-21

10

20

30

【0077】

式(5)における配位子としてのカルボン酸イオンが誘導されるカルボン酸は、公知の合成方法により合成することができる。合成法については、例えば、新実験化学講座第14巻「有機化合物の合成と反応(II)」第921頁(1977)日本化学会編、または、第4版実験化学講座第22巻「有機合成IV」第1頁(1992)日本化学会編等に記載されている。代表的な合成法としては、対応する第1アルコールやアルデヒドの酸化反応、エステルやニトリルの加水分解反応、酸無水物によるフリーデル・クラフツ反応等が挙げられる。

40

【0078】

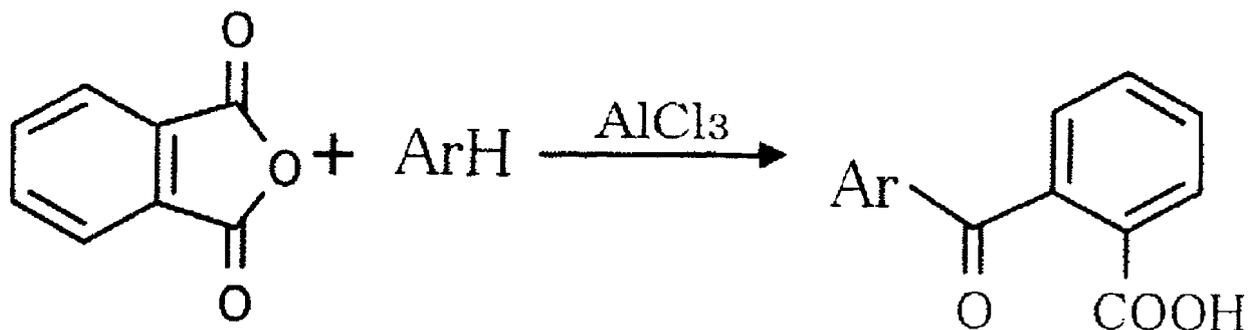
特に、無水フタル酸、ナフタル酸無水物、無水こはく酸、ジフェン酸無水物、1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、2,3-ピリダジンジカルボン酸無水物等のジカルボン酸の環状無水物を用いたフリーデル・クラフツ反応では、分子内にカルボニル基を有するカルボン酸が合成できる。例えば、芳香族炭化水素または芳香族複素環と無水フタル酸とを用いたフリーデル・クラフツ反応によれば、下記反応式に示すように、ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸が容易に合成できる。ベンゼン環のオルト位にカルボニル基が結合したカルボン酸は、パラ位置換体に比べ輝度が高い錯体が得られ

50

やすいことから好ましい。なお、式中、Arは、芳香族炭化水素または芳香族複素環を表す。

【0079】

【化21】



【0080】

式(5)におけるルイス塩基からなる補助配位子(R₅)としては、前述した式(3)におけるルイス塩基からなる補助配位子(R₂)と同様な化合物が挙げられる。

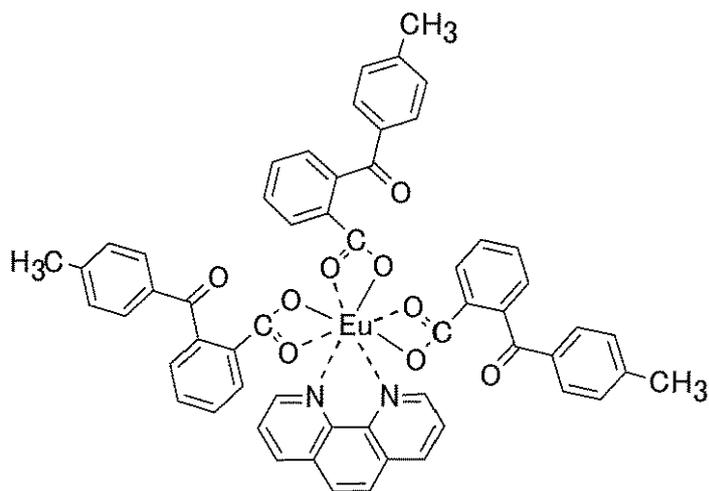
【0081】

このようなカルボン酸を配位したユーロピウム錯体としては以下のものを例示すること

20

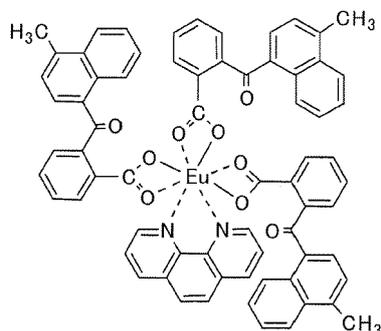
【0082】

【化22】



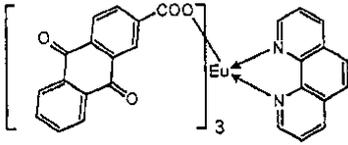
【0083】

【化23】



【 0 0 8 4 】

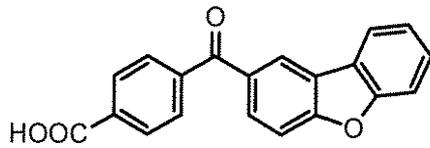
【 化 2 4 】

Eu(AQ2CA)₃Phen

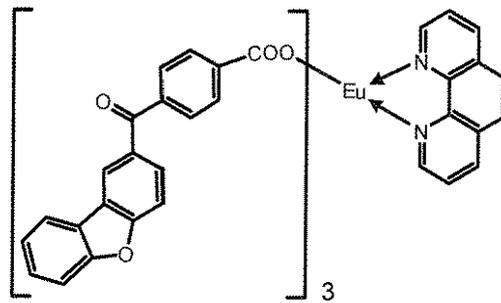
10

【 0 0 8 5 】

【 化 2 5 】



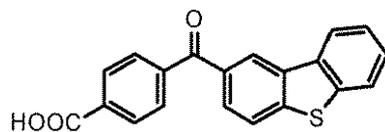
p-DBFBA

Eu(p-DBFBA)₃Phen

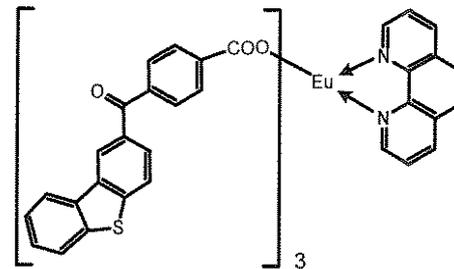
20

【 0 0 8 6 】

【 化 2 6 】



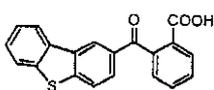
p-DBTBA

Eu(p-DBTBA)₃Phen

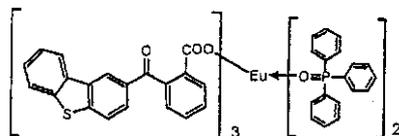
30

【 0 0 8 7 】

【 化 2 7 】



o-DBTBA

Eu(o-DBTBA)₃(TPPO)₂

40

【 0 0 8 8 】

50

本発明においては、赤色蛍光性錯体であるユーロピウム錯体とともに用いられる青色蛍光体と緑色蛍光体としては、前記の蛍光性錯体の他、公知の蛍光体を使用することができる。このような蛍光体としては、例えば、青色蛍光体として、 $ZnS : Ag$ 、 $Sr_5(P O_4)_3 Cl : Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 等の無機蛍光体が挙げられる。また、緑色蛍光体としては、 $ZnS : Cu$ 、 $ZnS : CuAl$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 Mn 等の無機蛍光体が挙げられる。

白色光を発光させるには、これらの蛍光体を組み合わせて使用すればよい。

【0089】

本発明に用いるLED（発光ダイオード）は、近紫外LEDであり、発光ピーク波長としては、360nmから470nmの範囲にあることが好ましく、特に、380nmから470nmにピーク波長を有することが好ましい。とりわけ、 405 ± 10 nmの発光ピーク波長を有するLEDを用いることが好ましい。

10

ピーク波長が過度に短波長側にあると、錯体等の有機化合物が光劣化しやすくなり、ピーク波長が過度に長波長側にある場合は、蛍光性錯体の発光に必要な光励起エネルギーが得られず、蛍光体が発光できなくなる。

【実施例1】

【0090】

昭和電工株式会社製の近紫外LED GU35S400T（中心波長400nm）を実装したステム基板2に、ガラス管4を装着した。

ガラス管4は、日本電気硝子社製のアルミノホウ珪酸ガラス（硼珪酸ガラスBFK）を用いた。内径5mm、外径6mm、長さ300mmのものを用い、その内周面には、表面微細加工を施した。また、その端面には、曲率半径6mmのRを設けた。この内周面に、窒素中の雰囲気中で、前述のユーロピウム錯体化合物1-1〔式(1)において、 $X = H$ 、 $Y = CF_3$ 、 $Y = H$ 、 $p = 2$ 、 $q = 3$ の組合せのもの〕を配置した。ステム基板2の外周面の半田メッキには、Sn系半田であるSnCu系のCu2.5%の半田メッキを用い、ガラス管4にステム基板2を常温の下、所定の圧力で圧入して気密封止した（図2、3参照）。

20

気密性をレッド液で検査した。この液に浸漬して、6時間後、外観検査で判断した。その結果、気密性に優れることがわかった。

その結果、高い色再現性を持った赤色発光が観察された。

30

【実施例2】

【0091】

実施例1と同様のガラス管4を用い、この内周面に、窒素中の雰囲気中で、前述のユーロピウム錯体化合物1-1〔式(1)において、 $X = H$ 、 $Y = CF_3$ 、 $Y = H$ 、 $p = 2$ 、 $q = 3$ の組合せのもの〕を配置した。使用する基板は、ステム基板2に枠体6が一体に形成されたステム基板9を用いている。枠体6の内周面は、実施例1と同様に半田メッキされており、ガラス管4にステム基板9を常温の下、所定の圧力で圧入し、気密封止した（図4、5、6参照）。

気密性をレッド液で検査した。この液に浸漬して、6時間後、外観検査で判断した。その結果、気密性に優れることがわかった。

40

その結果、高い色再現性を持った赤色発光が観察された。

【実施例3】

【0092】

実施例1、2において、注入するペーストとして、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ （青色蛍光体）、 $ZnS : Cu$ （緑色蛍光体）、および実施例1と同じユーロピウム錯体化合物1-1（赤色蛍光体）の混合物をポリビニルアルコールに分散させたものを用いるほかは同様の操作を行い、実施例1、2と同様にして発光装置を組み立てたところ、高い色再現性を持った白色発光が観察された。

【実施例4】

【0093】

50

実施例1～3において、ユーロピウム錯体（赤色蛍光体）を、前述の各種例示化合物にかえるほかは、同様の操作を行ったところ、同様に、良好な結果が得られた。

また、上記の本実施形態および本実施例1～3で述べた発光装置によって、白色光を発光させれば、液晶ディスプレイで用いられる線状光源として有用である。

【産業上の利用可能性】

【0094】

白色LED、特に色ばらつきの少ない白色LEDを実現できる発光装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】発光装置の実施形態の構成を示す正面図である。

10

【図2】発光装置の製造方法を説明するための構成図である。

【図3】発光装置の製造方法を説明するための構成図である。

【図4】発光装置の実施形態の他の構成を示す正面図である。

【図5】発光装置の他の製造方法を説明するための構成図である。

【図6】発光装置の他の製造方法を説明するための構成図である。

【符号の説明】

【0096】

1 発光素子

10 発光装置

2、9 ステム基板

3 リード

4 ガラス管

5 半田材料

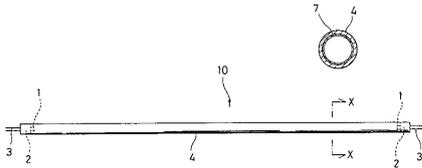
6 枠体

7 有機系蛍光体

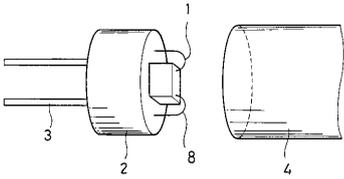
8 ワイヤ

20

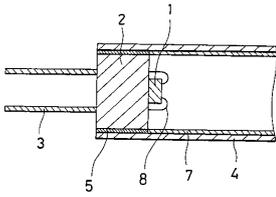
【 図 1 】



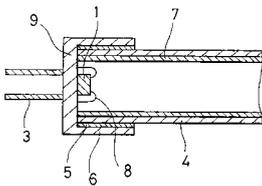
【 図 2 】



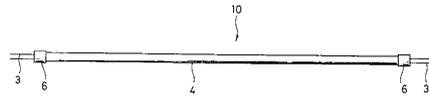
【 図 3 】



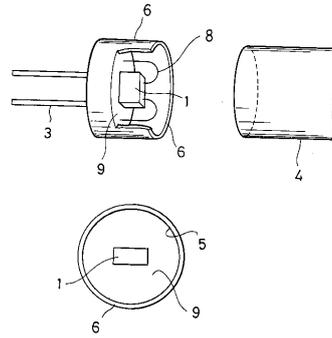
【 図 6 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA11 AA14 AA31 DA61 DA81 DB09 DC26 DC66 DC81 EE25
FF11