

(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2005-232305
(P2005-232305A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/64	C09K 11/64	4H001
C09K 11/80	C09K 11/80 CPM	5F041
H01L 33/00	H01L 33/00 N	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-42909 (P2004-42909)	(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
(22) 出願日	平成16年2月19日 (2004.2.19)	(72) 発明者	村崎 嘉典 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 XA08 XA13 XA20 XA30 XA38 XA56 XA58 XA65 YA58 YA65 5F041 AA11 CA05 CA34 CA57 CA65 CA82 CA88 CA92 DA07 DA42 DA78 FF11

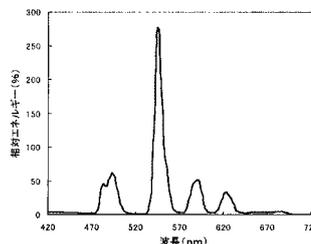
(54) 【発明の名称】 アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びそれを用いた発光装置

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、長波長紫外線により効率よく励起され緑色発光する耐光性の良いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を提供することであり、さらには、その蛍光体を用いて発光特性の優れた発光装置を提供することである。

【解決手段】カルシウム、アルミニウム、セリウム、テルビウム及び酸素を基本構成元素とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するアルミニウムのモル数の比が1.0以上、10.0以下の範囲である本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、長波長紫外線により効率よく励起され緑色発光する発光輝度の高い蛍光体であって、耐光性にも優れる。また、それを用いた発光装置は発光効率が高く、優れた発光特性を有する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルシウム、アルミニウム、セリウム、テルビウム及び酸素を基本構成元素とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するアルミニウムのモル数の比が 1.0 以上、10.0 以下の範囲であることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

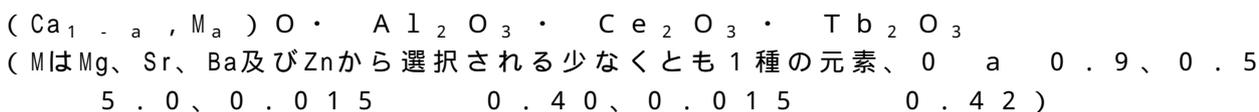
【請求項 2】

前記カルシウムの一部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウム及び亜鉛から選択される少なくとも 1 種の元素で置換する請求項 1 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

10

【請求項 3】

一般式が次式で表されることを特徴とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。



【請求項 4】

波長が少なくとも 310 ~ 390 nm の範囲にある長波長紫外線により励起され発光する請求項 1 乃至 3 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を用いた発光装置。

20

【請求項 6】

発光層が半導体である発光素子と、該発光素子によって発光された光の一部を吸収して、吸収した光の波長と異なる波長を有する光を発光するフォトルミネセンス蛍光体とを備えた発光装置において、

a) 前記発光素子は、その発光層が Al 及び / 又は In を含む窒化ガリウム系半導体で、その発光スペクトルのピーク波長が少なくとも 310 ~ 390 nm の範囲にある長波長紫外線を放射する LED チップであり、

b) 前記フォトルミネセンス蛍光体は、発光スペクトルのピーク波長が少なくとも 543 ~ 547 nm の範囲にあり、且つ励起スペクトルのピーク波長が少なくとも 310 ~ 390 nm の範囲にある請求項 1 乃至 4 に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を含むことを特徴とする発光装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長波長紫外線により効率よく励起され緑色発光するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体及びそれを用いた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体発光素子として種々の発光ダイオードやレーザーダイオードが開発されている。このような半導体発光素子は低電圧駆動、小型、軽量、薄型、長寿命で信頼性が高く低消費電力という長所を生かして、ディスプレイやバックライト、インジケータなど種々の光源として電球や冷陰極管の一部を置き換えつつある。特に、紫外域から可視域の短波長側で効率よく発光可能な発光素子として窒化物半導体を用いたものが開発され、窒化物半導体（例えば、InGaN 混晶）を活性（発光）層とした量子井戸構造で 10 カンデラ以上の青色、緑色 LED が製品化されつつある。さらに、このような窒化物半導体発光素子と蛍光体を組合せた種々の発光色の LED が特開平 9 - 153645 号などに開示されているが、より広い分野において様々な波長域に発光する LED が高輝度に求められている現在では、十分ではなく、更なる改良が求められている。

40

【0003】

窒化物半導体発光素子と蛍光体を組合せた白色 LED については、(1) 青色 LED で

50

黄色発光の蛍光体を励起する方式と、(2)紫色、紫外LEDでR・G・B蛍光体を励起する方式があり、いずれも白色光源として適しているが、光束が弱く、改善が必要とされている。例えば、(2)の方式について、照明学会誌85(2001)273に、励起源として紫外LEDを用い、赤色蛍光体に $Y_2O_2S:Eu$ 、緑色蛍光体に $ZnS:Cu, Al$ 、青色蛍光体に $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$ を用いた白色LEDが開示されているが、光束が十分でなかった。また、緑色蛍光体として用いられている $ZnS:Cu, Al$ 蛍光体は耐光性が悪いため、直射日光などから長時間耐えることが要求されるLED発光装置に使用するには問題があった。

【0004】

【特許文献1】特開平9-153645号公報

10

【非特許文献1】照明学会誌85(2001)273

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の目的は、長波長紫外線により効率よく励起され緑色発光する耐光性の良いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を提供することであり、さらには、その蛍光体を用いて発光特性の優れた発光装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

20

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の組成を有するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は長波長紫外線励起による発光輝度が高く、この蛍光体を用いた発光ダイオードなどの発光装置は発光特性が優れていることを新たに見だし本発明を完成させるに至った。

【0007】

(1)本発明の蛍光体は、カルシウム、アルミニウム、セリウム、テルビウム及び酸素を基本構成元素とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するアルミニウムのモル数の比が1.0以上、10.0以下の範囲であることを特徴とする。このモル数の比は2.0以上、8.4以下の範囲がより好ましく、3.0以上、6.6以下の範囲がさらに好ましい。また、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するセリウムのモル数の比は、0.03以上、0.80以下の範囲が好ましく、0.046以上、0.60以下の範囲がより好ましく、0.076以上、0.40以下の範囲がさらに好ましい。蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するテルビウムのモル数の比は、0.030以上、0.84以下の範囲が好ましく、0.046以上、0.62以下の範囲がより好ましく、0.074以上、0.40以下の範囲がさらに好ましい。

30

【0008】

(2)本発明の蛍光体は、前記カルシウムの一部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウム及び亜鉛から選択される少なくとも1種の元素で置換する(1)に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。蛍光体中に含まれるカルシウム元素と置換元素の総モル数に対する置換元素のモル数の比が0以上、0.90以下の範囲が好ましく、0以上、0.60以下の範囲がより好ましく、0以上、0.30以下の範囲がさらに好ましい。

40

【0009】

(3)本発明の蛍光体は、一般式が次式で表されることを特徴とする。



(MはMg、Sr、Ba及びZnから選択される少なくとも1種の元素、 $0 < a < 0.9$ 、 $0.5 < a < 0.9$ 、 $0.015 < a < 0.40$ 、 $0.015 < a < 0.42$)

【0010】

a値は $0 < a < 0.60$ の範囲がより好ましく、 $0 < a < 0.30$ の範囲がさらに好ましい。a値は $1.0 > a > 4.2$ の範囲がより好ましく、 $1.5 > a > 3.3$ の範囲がさ

50

らに好ましい。また、値は0.023～0.30の範囲がより好ましく、0.038～0.20の範囲がさらに好ましい。の値は、0.023～0.31の範囲がより好ましく、0.037～0.20の範囲がさらに好ましい。

【0011】

(4) 本発明の蛍光体は、波長が少なくとも310～390nmの範囲にある長波長紫外線により励起され発光する(1)乃至(3)に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、励起源に紫外LEDを用いたLED発光装置や、365nm紫外線が主要励起源である高圧水銀ランプに、また、コンクリートやガラス等に混入して装飾板などの発光スクリーンにも好適に用いることができる。

【0012】

(5) 本発明の発光装置は、(1)乃至(4)に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を用いた発光装置であって、LED発光装置や高圧水銀ランプなどの発光装置である。

10

【0013】

(6) 本発明の発光装置は、発光層が半導体である発光素子と、該発光素子によって発光された光の一部を吸収して、吸収した光の波長と異なる波長を有する光を発光するフォトルミネッセンス蛍光体とを備えた発光装置において、

a) 前記発光素子は、その発光層がAl及び/又はInを含む窒化ガリウム系半導体で、その発光スペクトルのピーク波長が少なくとも310～390nmの範囲にある長波長紫外線を放射するLEDチップであり、

20

b) 前記フォトルミネッセンス蛍光体は、発光スペクトルのピーク波長が少なくとも543～547nmの範囲にあり、且つ励起スペクトルのピーク波長が少なくとも310～390nmの範囲にある(1)乃至(4)に記載のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を含有することを特徴とする。

【0014】

このように、長波長紫外線を放射するLEDチップと、これにより励起され緑色発光するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を含有するフォトルミネッセンス蛍光体とを備えたLED発光装置は、種々の発光色を呈し、優れた発光特性を有する。特に、この緑色発光アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体に加えて、青色発光蛍光体及び赤色発光蛍光体を有する白色LED発光装置は、高い発光効率を有する。

30

【0015】

また、上記アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体に加えて、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3(Cl, Br):Eu, Mn$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 等のハロゲン酸塩蛍光体、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 等の珪酸塩蛍光体、 $(Ca, Ba, Sr)_2B_5O_9Cl:Eu, Mn$ 等のホウ酸塩蛍光体、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $CaAl_2O_4:Eu, Mn$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ 等のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 等の希土類アルミン酸塩蛍光体、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Gd_2O_2S:Eu$ 等の希土類酸硫化物蛍光体、 $ZnS:Cu$ 等の硫化亜鉛蛍光体、 $Zn_2GaO_4:Mn$ 等のガリウム酸塩蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Ga_2S_4:Eu$ 等の硫化物蛍光体、 $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 等の窒化物蛍光体から選択される少なくとも1種の蛍光体を有するLED発光装置は、種々の発光色を呈し、優れた発光特性を有する。

40

【発明の効果】

【0016】

カルシウム、アルミニウム、セリウム、テルビウム及び酸素を基本構成元素とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するアルミニウムのモル数の比が1.0以上、10.0以下の範囲である本発明のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体は、長波長紫外線により効率よく励起され緑色発光する発

50

光輝度の高い蛍光体であって、耐光性にも優れる。また、それを用いた発光装置は発光効率が高く、優れた発光特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面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及び発光装置用蛍光体を例示するものであって、本発明は発光装置及び発光装置用蛍光体を以下のものに特定しない。

【0018】

また、本明細書は特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。特に実施の形態に記載されている構成部品の寸法、材質、形状、その相対的配置等は特に特定の記載がない限りは、本発明の範囲をそれのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例にすぎない。なお、各図面が示す部材の大きさや位置関係等は、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに以下の説明において、同一の名称、符号については同一もしくは同質の部材を示しており、詳細説明を適宜省略する。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよいし、逆に一の部材の機能を複数の部材で分担して実現することもできる。

【0019】

図1は発光装置の概略断面図を示す。図1の発光装置では、パッケージ1中央の凹部に半導体発光素子2を取り付け、発光素子2の電極とパッケージ1の電極はワイヤー4で接続されている。パッケージ1中央の凹部には、蛍光体を分散させたバインダを所定の量だけ封入し、蛍光体層3を形成している。半導体発光素子2の発光は一部は蛍光体層3を透過し、一部は蛍光体層3によってより長波長の光に変換され、透過光と変換光が混色されて半導体発光装置の発光となる。蛍光体層3の調整により、白色を初めとする種々の色度の半導体発光装置が形成される。

【0020】

[発光素子]

励起光源としては、発光素子が利用できる。本明細書において発光素子とは、発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)等の半導体発光素子の他、真空放電による発光、熱発光からの発光を得るための素子も含む。本発明では半導体発光素子が好ましく、以下に詳述する。

【0021】

(半導体発光素子)

本発明において半導体発光素子は、蛍光体を効率よく励起可能な発光波長を発光できる発光層を有する半導体発光素子が好ましい。このような半導体発光素子の材料として、BN、SiC、ZnSeやGaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BAlGaN、BInAlGaNなど種々の半導体を挙げることができる。同様に、これらの元素に不純物元素としてSiやZnなどを含有させ発光中心とすることもできる。蛍光体を効率良く励起できる紫外領域から可視光の短波長を効率よく発光可能な発光層の材料として、特に、窒化物半導体(例えば、AlやGaを含む窒化物半導体、InやGaを含む窒化物半導体として $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ ($0 < x, 0 < y, x + y < 1$))がより好適に挙げられる。本発明では、主発光ピークが310~390nmの範囲になるようにAl又はIn量を調製して得られる窒化ガリウム系半導体発光素子が、好ましく用いられる。

【0022】

また、半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが好適に挙げられる。半導体層の材料やその混晶比によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。

10

20

30

40

50

【0023】

窒化物半導体を使用した場合、半導体用基板にはサファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を利用することが好ましい。このサファイヤ基板上にHVPE法やMOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。サファイヤ基板上にGaN、AlN、GaAlN等の低温で成長させ非単結晶となるバッファ層を形成しその上にpn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

【0024】

窒化物半導体を使用したpn接合を有する紫外領域を効率よく発光可能な発光素子例として、バッファ層上に、サファイヤ基板のオリフラ面と略垂直にSiO₂をストライプ状に形成する。ストライプ上にHVPE法を用いてGaNをELOG(Epitaxial Lateral Over Growth GaN)成長させる。続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムの井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムの障壁層を複数積層させた多重量子井戸構造とされる活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成などの構成が挙げられる。活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

10

【0025】

窒化物半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化物半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせることが好ましい。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけではp型化しにくいいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。サファイヤ基板をとらない場合は、第1のコンタクト層の表面までp型側からエッチングさせ各コンタクト層を露出させる。各コンタクト層上にそれぞれ電極形成後、半導体ウエハーからチップ状にカットさせることで窒化物半導体からなる発光素子を形成させることができる。

20

30

【0026】

また、本発明で用いられる半導体発光素子は、不純物濃度 $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ で形成されるn型コンタクト層のシート抵抗と、透光性p電極のシート抵抗とが、 R_p / R_n の関係となるように調節されている。n型コンタクト層は、例えば膜厚3~10 μm 、より好ましくは4~6 μm に形成されると好ましく、そのシート抵抗は10~15 Ω / \square と見積もられることから、このときの R_p は前記シート抵抗値以上のシート抵抗値を有するように薄膜に形成されるとよい。また、透光性p電極は、膜厚が150 μm 以下の薄膜で形成されていてもよい。

【0027】

また、透光性p電極が、金及び白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種他の元素とから成る多層膜または合金で形成される場合、透光性p電極のシート抵抗の調節は、含有されている金または白金族元素の含有量によって成されると安定性及び再現性が向上されるという点でよい。また、金または白金族元素は、本発明の半導体発光素子の波長領域における吸収係数が高いので、透光性p電極に含まれる金又は白金族元素の量は少ないほど透過性がよくなる。従来の半導体発光素子はシート抵抗の関係が R_p / R_n であったが、本発明では R_p / R_n であるので、透光性p電極は従来のものと比較して薄膜に形成されることとなるが、このとき金または白金族元素の含有量を減らすことで薄膜化が良好に行える。

40

【0028】

本発明で用いられる半導体発光素子は、n型コンタクト層のシート抵抗 R_n / \square と、

50

透光性 p 電極のシート抵抗 R_p / ρ とが、 R_p R_n の関係を成している。半導体発光素子として形成した後に R_n を測定するのは難しく、 R_p と R_n との関係を知るのは実質上不可能であるが、発光時の光強度分布の状態からどのような R_p と R_n との関係になっているのかを知ることができる。

【0029】

また、p 側台座電極と n 電極を素子の辺々の中央に配置してもよく、またそれぞれを素子の向かい合う隅部に配置してもよい。

【0030】

透光性 p 電極と n 型コンタクト層とが R_p R_n の関係であるとき、前記透光性 p 電極上に接して延長伝導部を有する p 側台座電極を設けると、さらなる外部量子効率の向上が見込まれる。延長伝導部の形状及び方向に制限はなく、延長伝導部が衛線上である場合、光を遮る面積が減るので好ましいが、メッシュ状でもよい。また形状は、直線状以外に、曲線状、格子状、枝状、鉤状でもよい。このとき p 側台座電極の総面積に比例して遮光効果が増大するため、遮光効果が発光増強効果を上回らないように延長導電部の線幅及び長さを設計するのがよい。

10

【0031】

また、蛍光体は有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のバインダーにて付着させることができる。バインダーとして有機物を使用する場合、具体的材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透明樹脂が好適に用いられる。特にシリコンを用いると信頼性に優れ且つ蛍光体の分散性を向上させることができ好ましい。

20

【0032】

また、バインダーとして無機物を使用することもできる。具体的方法として、沈降法やゾル-ゲル法等を用いることができる。例えば、蛍光体、シラノール ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、スラリーをノズルから吐出させた後、300℃にて3時間加熱してシラノールを SiO_2 とし、蛍光体を所望の場所に固着させることができる。特に、窓部に蛍光体を付着させる場合、窓部の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体を良好に窓部に密着させることができ好ましい。

【0033】

また、無機物である結着剤をバインダーとして用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり且つ紫外から可視領域のふく射線に対して吸収が少なくバインダー中にて極めて安定であることが好ましく、沈殿法により得られた細かい粒子であるアルカリ土類のホウ酸塩が適している。

30

【0034】

また、大きい粒径を有する蛍光体を付着させる場合、融点が高くても粒子が超微粉体である結着剤、例えば、シリカ、アルミナ、あるいは沈殿法で得られる細かい粒度のアルカリ土類金属のピロりん酸塩、正りん酸塩などを使用することが好ましい。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。

【0035】

ここで、結着剤の塗布方法について述べる。結着剤は、結着効果を十分に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎してスラリー状にして結着剤スラリーとして用いることが好ましい。ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イオン水に少量の粘結剤を溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを 1 wt % 含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。

40

【0036】

このようにして得られた結着剤スラリーに蛍光体を含有させて塗布液を作製する。塗布液中のスラリーの添加量は、塗布液中の蛍光体量に対してスラリー中の結着剤の総量が 1 ~ 3 % wt 程度とすることができる。光束維持率の低下を抑制するため、結着剤の添加量が少ない方が好ましい。このような塗布液を前記窓部の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最後に 400 ~ 700 の温度でベーキングを行い

50

、ビヒクルを飛散させることにより所望の場所に蛍光体層が結着剤にて付着される。

【0037】

(拡散剤)

更に、本発明において、蛍光体に加えて拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光装置が得られる。

【0038】

ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が1nm以上5 μ m未満のものをいう。1 μ m以上5 μ m未満の拡散剤は、蛍光体からの光を良好に乱反射させ、大きな粒径の蛍光体を用いることにより生じやすい色ムラを抑制することができ好ましい。一方、1nm以上1 μ m未満の拡散剤は、発光素子からの光波長に対する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることができる。これにより、ポッティング等により蛍光体含有樹脂などを配置させる場合、シリンジ内において樹脂中の蛍光体をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光体を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせて用いることができる。

10

【0039】

(フィラー)

更に、本発明において、色変換部材中に蛍光体に加えてフィラーを含有させても良い。具体的な材料は拡散剤と同様であるが、拡散剤と中心粒径が異なり、本明細書においてフィラーとは中心粒径が5 μ m以上100 μ m以下のものをいう。このような粒径のフィラーを透光性樹脂中に含有させると、光散乱作用により発光装置の色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができる。これにより高温下での使用においても、発光素子と外部電極とを電氣的に接続しているワイヤーの断線や前記発光素子底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができる信頼性の高い発光装置が得られる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする場所内に封止部材を形成することができ歩留まり良く量産することが可能となる。

20

【0040】

また、フィラーは蛍光体と類似の粒径及び/又は形状を有することが好ましい。ここで本明細書では、類似の粒径とは、各粒子のそれぞれの中心粒径の差が20%未満の場合をいい、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円形度(円形度=粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ/粒子の投影の周囲長さ)の値の差が20%未満の場合をいう。このようなフィラーを用いることにより、蛍光体とフィラーが互いに作用し合い、樹脂中にて蛍光体を良好に分散させることができ色ムラが抑制される。

30

【0041】

[蛍光体]

蛍光体は、発光素子から放出された光を他の発光波長に変換する。吸収光の波長より長波長の光を放出する波長変換材料として蛍光体を使用し、発光素子の発光と蛍光体の変換光の混色により所望の光を外部に放出させることができる。蛍光体は、励起光源として例えばLEDの半導体発光層から発光された光で励起されて発光する。

40

【0042】

本発明の蛍光体は、カルシウム、アルミニウム、セリウム、テルビウム及び酸素を基本構成元素とするアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であって、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するアルミニウムのモル数の比が1.0以上、10.0以下の範囲が好ましい。このモル数の比は2.0以上、8.4以下の範囲がより好ましく、3.0以上、6.6以下の範囲がさらに好ましい。1.0未満でも、10.0を越えても長波長紫外線励起による発光輝度は低下してしまう。また、蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するセリウムのモル数の比は、0.030以上、0.80以下の範囲が好ましく、0.046以上、0.60以下の範囲がより好ましく、0.076以上、0.40以下の範

50

囲がさらに好ましい。0.030未満でも、0.80を越えても長波長紫外線励起による発光輝度は低下してしまう。蛍光体中に含まれるカルシウムのモル数に対するテルビウムのモル数の比は、0.030以上、0.82以下の範囲が好ましく、0.046以上、0.62以下の範囲がより好ましく、0.074以上、0.40以下の範囲がさらに好ましい。0.030未満でも、0.84を越えても長波長紫外線励起による発光輝度は低下してしまう。

【0043】

本発明の蛍光体の発光スペクトルのピーク波長は少なくとも543～547nmの範囲にあり、且つ励起スペクトルのピーク波長は少なくとも310～390nmの範囲にある。

10

【0044】

本発明の蛍光体として好ましくは、前記蛍光体のカルシウムの一部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウム及び亜鉛から選択される少なくとも1種の元素で置換するアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。このような2価金属元素でカルシウムの一部を置換した場合も発光輝度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得られる。蛍光体中に含まれるカルシウム元素と置換元素の総モル数に対する置換元素のモル数の比が0以上、0.90以下の範囲が好ましく、0以上、0.60以下の範囲がより好ましく、0以上、0.30以下の範囲がさらに好ましい。0.90を越えると長波長紫外線励起による発光輝度は低下してしまう。

【0045】

本発明の蛍光体として好ましくは、一般式が次式で表されるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体である。

20



(MはMg、Sr、Ba及びZnから選択される少なくとも1種の元素、 $0 < a < 0.9$ 、 $0.5 < a < 0.9$ 、 $0.015 < a < 0.40$ 、 $0.015 < a < 0.42$)

【0046】

a値は $0 < a < 0.60$ の範囲がより好ましく、 $0 < a < 0.30$ の範囲がさらに好ましい。値は $1.0 < a < 4.2$ の範囲がより好ましく、 $1.5 < a < 3.3$ の範囲がさらに好ましい。また、値は $0.023 < a < 0.30$ の範囲がより好ましく、 $0.038 < a < 0.20$ の範囲がさらに好ましい。の値は、 $0.023 < a < 0.31$ の範囲がより好ましく、 $0.037 < a < 0.20$ の範囲がさらに好ましい。このような組成範囲において、長波長紫外線励起による発光輝度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得ることができる。

30

【0047】

次に、上記特性について図を用いて説明する。本発明の実施例1の蛍光体の365nm励起による発光スペクトルをそれぞれ図2に、励起スペクトルを図3に示す。図2から、本発明の蛍光体は、発光スペクトルのピーク波長が543～547nmの範囲にあって、長波長紫外線励起により緑色発光することがわかる。また、図3から、本発明の蛍光体は、励起スペクトルのピーク波長が310～390nmの範囲にあって、長波長紫外線により効率よく励起されることがわかる。

40

【0048】

$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0.07Ce_2O_3 \cdot 0.07Tb_2O_3$ 蛍光体を実施例1と同様に製造し、値を $0 < a < 6.0$ の範囲で変化させたときの365nm励起による蛍光体の相対輝度(%)と値の関係を図4に示す。ここで、相対輝度(%)は、実施例1の蛍光体の365nm励起による輝度を100%にしたときの相対値を示す。この図から、値の増加とともに輝度は高くなり、値が2.2付近で最も輝度が高く、それを越えると低下することがわかる。365nm励起による輝度は70%以上が実用上好ましく、 $0.5 < a < 5.0$ の範囲が好ましいことがわかる。また、輝度は $1.0 < a < 4.2$ の範囲で85%以上、 $1.5 < a < 3.3$ の範囲で100%以上となっており、さらに好ましいことがわかる。

50

【0049】

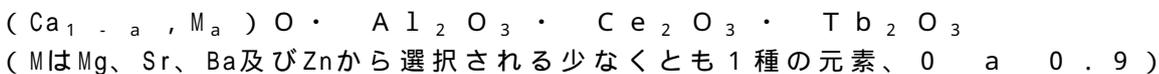
図5に、 $\text{CaO} \cdot 2.2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.07 \text{Tb}_2\text{O}_3$ 蛍光体において、 x 値を $0 < x < 0.5$ の範囲で変化させたときの 365nm 励起による相対輝度 (%) と x 値の関係を示す。この図から、 x 値の増加とともに輝度は高くなり、 x 値が 0.07 付近で最も輝度が高く、それを越えると低下することがわかる。 365nm 励起による輝度は 70% 以上が実用上好ましく、 $0.015 < x < 0.40$ の範囲が好ましいことがわかる。また、輝度は $0.023 < x < 0.30$ の範囲で 85% 以上、 $0.038 < x < 0.20$ の範囲で 100% 以上となっており、さらに好ましいことがわかる。

【0050】

図6に、 $\text{CaO} \cdot 2.2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.07 \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$ 蛍光体において、 x 値を $0 < x < 0.5$ の範囲で変化させたときの 365nm 励起による相対輝度 (%) と x 値の関係を示す。この図から、 x 値の増加とともに輝度は高くなり、 x 値が 0.07 付近で最も輝度が高く、それを越えると低下することがわかる。 365nm 励起による輝度は 70% 以上が実用上好ましく、 $0.015 < x < 0.42$ の範囲が好ましいことがわかる。また、輝度は $0.023 < x < 0.31$ の範囲で 85% 以上、 $0.037 < x < 0.20$ の範囲で 100% 以上となっており、さらに好ましいことがわかる。

【0051】

x 、 y 及び z の好ましい範囲は、一般式が次式で表されるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体においても同様に、 $0.5 < x < 5.0$ 、 $0.015 < y < 0.40$ 及び $0.015 < z < 0.42$ の範囲であって、この範囲において長波長紫外線励起による発光輝度の高いアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体を得られる。



【0052】

本発明の蛍光体に加えて他の蛍光体を混合して使用することもできる。例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{Cl}, \text{Br}) : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}$ 等の八口りん酸塩蛍光体、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 等の珪酸塩蛍光体、 $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_2 \text{B}_5\text{O}_9 \text{Cl} : \text{Eu}, \text{Mn}$ 等のホウ酸塩蛍光体、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{Eu}, \text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}, \text{Mn}$ 等のアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 等の希土類アルミン酸塩蛍光体、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 等の希土類酸硫化物蛍光体、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 等の硫化亜鉛蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{GaO}_4 : \text{Mn}$ 等のガリウム酸塩蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等の硫化物蛍光体、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 \text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 等の窒化物蛍光体などが好ましい。本発明の蛍光体に加えてこれらの蛍光体のうちの少なくとも1種の蛍光体を有するLED発光装置は、種々の発光色を呈し、優れた発光特性を有する。

【0053】

蛍光体には、必要に応じて表面にコーティングを施しても良い。これによって、蛍光体が熱、湿度、紫外線等の外的要因によって劣化することがさらに防止される。また、蛍光体表面からイオンが溶出し、半導体発光素子の他の部材に悪影響を及ぼすことも抑止される。

【0054】

本発明の蛍光体は次のようにして得られる。蛍光体原料として、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、セリウム化合物、テルビウム化合物を用い、又はこれらの化合物に加えてマグネシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、亜鉛化合物から選択される少なくとも1種の化合物を用い、各化合物について、例えば一般式 $(\text{Ca}_{1-a}, \text{M}_a) \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$ (MはMg、Sr、Ba及びZnから選択される少なくとも1種の元素、 $0 < a < 0.9$ 、 $0.5 < x < 5.0$ 、 $0.015 < y < 0.40$)

40、0.015 (0.42)の割合になるように秤取し、混合するか、又はこれら蛍光体原料にフラックスを加えて混合し、原料混合物を得る。この原料混合物をルツボに充填後、還元性雰囲気中、800~1500で焼成し、冷却後、分散処理することにより、前記一般式で表される本発明の蛍光体を得る。

【0055】

蛍光体原料として、酸化物又は熱分解により酸化物となる炭酸塩、水酸化物等の化合物が好ましく用いられる。また、蛍光体原料として、蛍光体を構成する各金属元素を全部又は一部含む共沈物を用いることもできる。例えば、これらの元素を含む水溶液にアルカリ、炭酸塩等の水溶液を加えると共沈物が得られるが、これを乾燥又は熱分解して用いることができる。また、フラックスとしてはフッ化物、ホウ酸塩等が好ましく、蛍光体原料100重量部に対し0.01~1.0重量部の範囲で添加する。焼成雰囲気は還元性雰囲気が好ましく、水素を数%含有する水素・窒素の混合ガス雰囲気がより好ましい。焼成温度は800~1500が好ましく、目的の中心粒径の蛍光体を得ることができる。より好ましくは900~1400である。

【0056】

本発明の蛍光体の中心粒径は1~100 μm の範囲が好ましく、より好ましくは5~50 μm の範囲であり、さらに好ましくは5~15 μm の範囲である。1 μm より小さい蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。これに対し、5~50 μm の粒径範囲の蛍光体は、光の吸収率及び変換効率が高く、発光層も形成しやすい。このように、光学的に優れた特徴を有する粒径の大きな蛍光体を含有させることにより、発光装置の量産性も向上する。ここで、中心粒径とは、体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値であり、体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるもので、具体的には、気温25、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置(SALD-2000A)により、粒径範囲0.03 μm ~700 μm で測定することにより得られる。また、上記中心粒径値を有する蛍光体が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20%~50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光体を用いることにより、より色ムラが抑制され良好な色調を有する発光装置が得られる。

【0057】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【実施例】

【0058】

[実施例1]

<蛍光体>

蛍光体原料として、

CaCO_3 1.00 mol (100.0 g)

Al_2O_3 2.19 mol (223.2 g)

CeO_2 0.125 mol (21.5 g)

$\cdot\text{Tb}_4\text{O}_7$ 0.0313 mol (23.4 g)

を混合し、さらにこれにフラックスとして、 H_3BO_3 0.9 gを添加して十分に混合し、アルミナ坩堝に充填し、水素・窒素の混合ガス雰囲気において、室温から1250まで300 / hrで昇温し、1250で3時間焼成する。得られる焼成品を水中でボールミルし、水洗、分離、乾燥して、篩を通し、中心粒径が10 μm の $\text{CaO} \cdot 2.19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0625\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0625\text{Tb}_2\text{O}_3$ 蛍光体を得る。蛍光体の組成を表1に示す。この蛍光体は、365 nm紫外線励起により、545 nmに発光ピークを有し、発光色は緑色で、色度座標値は $x = 0.340$ 、 $y = 0.553$ である。また、励起スペクトルのピーク波長は366 nmである。これらの測定結果を表2に示す。

【0059】

【表 1】

	蛍光体組成	焼成温度 (°C)
実施例 1	$\text{CaO} \cdot 2.19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0625\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0625\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 2	$\text{CaO} \cdot 1.90\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0217\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0217\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 3	$\text{CaO} \cdot 2.24\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0705\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0705\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 4	$\text{CaO} \cdot 2.50\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.107\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.107\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 5	$\text{CaO} \cdot 2.06\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0588\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0294\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 6	$\text{CaO} \cdot 2.33\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0667\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.100\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 7	$\text{CaO} \cdot 2.08\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0476\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0476\text{Tb}_2\text{O}_3$	1400
実施例 8	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 9	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Ba}_{0.3})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 10	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Mg}_{0.3})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 11	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 12	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.1})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 13	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.1})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250
実施例 14	$(\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.05})\text{O} \cdot 1.76\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 0.0975\text{Tb}_2\text{O}_3$	1250

10

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	色度座標値		相対輝度 (%)
	x	y	
実施例 1	0.340	0.553	100
実施例 2	0.340	0.551	79
実施例 3	0.340	0.552	114
実施例 4	0.340	0.553	111
実施例 5	0.337	0.554	84
実施例 6	0.342	0.556	96
実施例 7	0.339	0.553	131

20

【 0 0 6 1 】

次に、この蛍光体を用いて LED 発光装置を作製する。

30

< 発光装置 >

LEDチップは、発光層として発光ピークが紫外域にある 365 nm の InAlGaN 半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より具体的には LEDチップは、洗浄させたサファイア基板の上に TMG (トリメチルガリウム) ガス、TMI (トリメチルインジウム) ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させることができる。ドーパントガスとして SiH_4 と Cp_2Mg を切り替えることによって n 型窒化物半導体や p 型窒化物半導体となる層を形成させる。

【 0 0 6 2 】

LEDチップの素子構造としては、サファイア基板の上に、アンドープの n 型 GaN 層、アンドープ GaN よりなる下地層、組成傾斜 AlGaN 層、Si をドーブした AlGaN よりなる n 型クラッド層兼 n 型コンタクト層を形成させ、次に発光層として Si をドーブした AlGaN よりなる障壁層とアンドープの InGaN よりなる井戸層を 1 セットとし 3 セット積層させた多重量子井戸構造としてある。発光層上には Mg をドーブした AlGaN よりなる p 型クラッド層と p 型コンタクト層を順次積層させた構成としてある (なお、サファイア基板には低温で GaN 層を形成させバッファ層とさせてある。また、p 型半導体は、成膜後 400 以上でアニールさせてある)。

40

【 0 0 6 3 】

詳細に記載すると、2 インチ、(0001) C 面を主面とするサファイア基板の上に、500 以上にて GaN よりなるバッファ層を 200 以上にて成長させた後、温度を 10

50

500 にしてアンドープ GaN 層を 5 μm の膜厚にて成長させる。尚、この成長させる膜厚は、5 μm に限定されるものではなく、バッファ層よりも厚い膜厚で成長させて、10 μm 以下の膜厚に調整することが望ましい。次に、このアンドープ GaN 層の成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、この GaN 層の表面に、ストライプ状のフォトリソマスクを形成し、CVD 装置によりストライプ幅 15 μm、ストライプ間隔（窓部）5 μm の SiO₂ よりなるマスクを 0.1 μm の膜厚で形成する。マスクを形成後、ウェーハを再度反応容器内にセットし、1050 で、アンドープ GaN を 10 μm の膜厚に成長させる。アンドープ GaN 層の結晶欠陥は $10^{10} / \text{cm}^2$ 以上であるが、GaN 層の結晶欠陥は $10^6 / \text{cm}^2$ 以上である。

【0064】

10

（n 型窒化ガリウム系化合物半導体層）

次に、以下の下地層及び組成傾斜層を介して、n 型クラッド層兼 n 型コンタクト層を形成する。

【0065】

（下地層）

バッファ層：続いて、水素雰囲気中、510 でアンモニアと TMG（トリメチルガリウム）を用い、基板上に GaN よりなるバッファ層を約 200 の膜厚で成長させる。

高温成長層：バッファ層成長後、TMG のみを止めて、温度を 1050 まで上昇させ、1050 になったら、原料ガスに TMG、アンモニアを用い、アンドープ GaN よりなる高温成長の窒化物半導体を 5 μm の膜厚で成長させる。

20

【0066】

（組成傾斜層）

組成傾斜層：高温成長層成長後、さらに同様の温度で、原料ガスに TMG、TMA、アンモニアを用い、組成傾斜 AlGaIn 層を 0.4 μm の膜厚で成長させる。この組成傾斜層は、高温成長層と n 型クラッド層との格子不整合を緩和させるためのもので、アンドープの GaN から Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 Al_{0.07}Ga_{0.93}N まで Al の混晶比と Si のドープ量とを徐々に大きくして形成する。

【0067】

（n 型クラッド層兼 n 型コンタクト層）

次に、1050 で TMG、TMA、アンモニア、シランを用い、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした n 型 Al_{0.07}Ga_{0.93}N よりなる n 型クラッド層兼 n 型コンタクト層を 2.5 μm の膜厚で形成する。

30

【0068】

（活性層）

次に、温度を 900 にして、原料ガスに TMI（トリメチルインジウム）、TMG、TMA を用い、Si を $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ドープした Al_{0.09}Ga_{0.91}N よりなる障壁層、その上にアンドープの In_{0.01}Ga_{0.99}N よりなる井戸層を、障壁層 A / 井戸層 A / 障壁層 B / 井戸層 B / 障壁層 C / 井戸層 C / 障壁層 D の順に積層する。この時、障壁層 A と B と C と D をそれぞれ 200、井戸層 A と B と C をそれぞれ 60 の膜厚で形成する。障壁層 D のみアンドープとする。

40

【0069】

（p 型クラッド層）

次に、水素雰囲気中、1050 で TMG、TMA、アンモニア、Cp₂Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした Al_{0.38}Ga_{0.62}N よりなる p 型クラッド層を 270 の膜厚で成長させる。

【0070】

（p 型コンタクト層）

続いて、p 型クラッド層上に、TMG、TMA、アンモニア、Cp₂Mg を用いて、Mg を $4 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープした Al_{0.07}Ga_{0.93}N よりなる第 1 の p 型コンタクト層を 0.1 μm の膜厚で成長させ、その後、ガスの流量を調整して Mg を 1×1

50

$0.20 / \text{cm}^3$ ドープした $\text{Al}_{0.07} \text{Ga}_{0.93} \text{N}$ よりなる第 2 の p 型コンタクト層を $0.02 \mu\text{m}$ の膜厚で成長させた。

【0071】

成長終了後、窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、 700°C でアニーリングを行い、p 型層をさらに低抵抗化する。

【0072】

次に、エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn 各コンタクト層表面を露出させる。具体的には、ウェーハを反応容器から取り出し、表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE (反応イオンエッチング) 装置にて p 型窒化ガリウム系化合物半導体層側からエッチングを行い、n 型コンタクト層の表面を露出させる。

10

【0073】

(透光性 p 電極、台座電極、n 電極)

各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させる。なお、p 型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。具体的には、エッチング後、p 型層のほぼ全面を覆うように、膜厚 110 \AA の透光性 p 電極 ($\text{Ni} / \text{Au} = 60 / 50$) と、その p 電極の上に膜厚 $0.5 \mu\text{m}$ の Au よりなり、延長導線部を 3 本有する台座電極を発光素子の角部に辺に沿って形成する。一方、エッチングにより露出させた n 側コンタクト層の表面には、前記台座電極と対向するように W と Al を含む n 電極を形成する。出来上がった半導体ウェーハにスクライブラインを引いた後、外力により分割させ半導体発光素子である LED チップを形成させる。

20

【0074】

一方、発光装置の筐体として中央部に凹部有し且つ凹部の両側にコパール製のリード電極が絶縁的に気密絶縁的に挿入固定されたベース部とからなるコパール製パッケージを用いる。前記パッケージ及びリード電極の表面には Ni / Ag 層が設けられている。このようにして構成されたパッケージの凹部内に、 $\text{Ag} - \text{Sn}$ 合金にて LED チップをダイボンドする。次に、ダイボンドされた LED チップの各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極とをそれぞれ Ag ワイヤにて電気的導通を取り、図 1 に示すような LED 発光装置を作製する。

【0075】

この発光装置に電流を流すと、発光素子 2 からピーク波長が 365 nm の紫外線が放射される。この紫外線を励起源として、発光素子 2 を覆う蛍光体層 3 が緑色発光し、その結果、色度座標値が $x = 0.341$ 、 $y = 0.552$ の緑色 LED 発光装置が得られる。

30

【0076】

[実施例 2 ~ 7]

表 1 に示した蛍光体組成の割合で原料を混合し、表 1 に示した焼成温度で焼成する以外は実施例 1 と同様にして蛍光体を作製する。これらの蛍光体の測定結果を表 2 に示す。表 2 に示した相対輝度 (%) は、実施例 1 の蛍光体の 365 nm 励起による輝度を 100% にしたときの相対値を示す。

【0077】

[実施例 8 ~ 14]

蛍光体原料として、 CaCO_3 に加えて、 MgCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 ZnO から選択される少なくとも 1 種の化合物を用い、表 1 に示した蛍光体組成の割合で原料を混合する以外は実施例 1 と同様にして蛍光体を作製する。

40

【0078】

[実施例 15]

緑色蛍光体として実施例 1 で得られる蛍光体、青色蛍光体として ($\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$)₅ (PO_4)₃ (Cl, Br): Eu 蛍光体、及び赤色蛍光体として ($\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)₂ $\text{Si}_5 \text{N}_8$: Eu 蛍光体を用い、励起光源として発光スペクトルのピーク波長が 365 nm の窒化物半導体発光素子を用いて、実施例 1 と同様にして、色度座標

50

値が $x = 0.313$ 、 $y = 0.321$ の白色 LED 発光装置を作製する。

【0079】

[実施例16]

緑色蛍光体として実施例1で得られる蛍光体、青色蛍光体として $(Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3(Cl, Br):Eu$ 蛍光体、及び赤色蛍光体として $Gd_2O_2S:Eu$ 蛍光体を用い、励起光源として発光スペクトルのピーク波長が 365nm の窒化物半導体発光素子を用いて、実施例1と同様にして、色度座標値が $x = 0.322$ 、 $y = 0.330$ の白色 LED 発光装置を作製する。

【0080】

[実施例17]

緑色蛍光体として実施例1で得られる蛍光体、青色蛍光体として $(Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3(Cl, Br):Eu$ 蛍光体、及び赤色蛍光体として $(Mg, Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 蛍光体と $Gd_2O_2S:Eu$ 蛍光体を用い、励起光源として発光スペクトルのピーク波長が 365nm の窒化物半導体発光素子を用いて、実施例1と同様にして、色度座標値が $x = 0.320$ 、 $y = 0.327$ の白色 LED 発光装置を作製する。

【0081】

表1及び表2から、実施例1～14で得られる本発明の蛍光体は、一般式が次式で表されるアルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体であり、長波長紫外線励起による発光輝度が高いことがわかる。



(MはMg、Sr、Ba及びZnから選択される少なくとも1種の元素、 $0 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.5 \leq a \leq 0.015$ 、 $0.40 \leq a \leq 0.015$ 、 $0.42 \leq a \leq 0.015$)

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明は、照明用光源、LEDディスプレイ、携帯電話機等のバックライト光源、信号機、照明式スイッチ、車載用ストップランプ、各種センサ及び各種インジケータ等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の実施の形態に係る発光装置を示した模式的断面図の一例である。

【図2】実施例1の蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例1の蛍光体の励起スペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の蛍光体の相対輝度(%)と λ 値の関係を示す図である。

【図5】本発明の蛍光体の相対輝度(%)と λ 値の関係を示す図である。

【図6】本発明の蛍光体の相対輝度(%)と λ 値の関係を示す図である。

【符号の説明】

【0084】

- 1 発光装置パッケージ
- 2 半導体発光素子
- 3 蛍光体層ワイヤー
- 4 ワイヤー

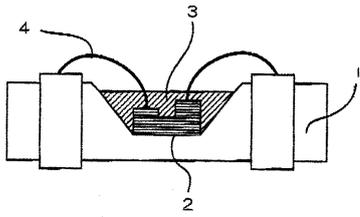
10

20

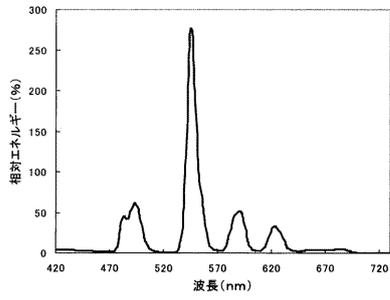
30

40

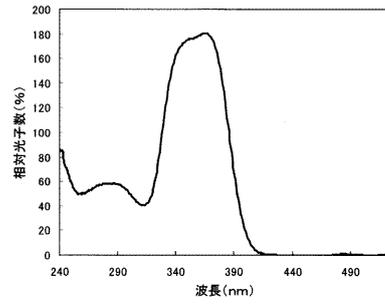
【図1】



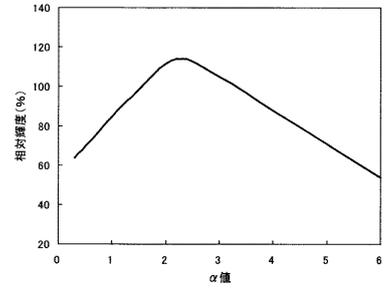
【図2】



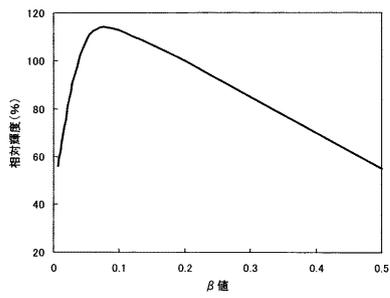
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

