

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6583201号  
(P6583201)

(45) 発行日 令和1年10月2日(2019.10.2)

(24) 登録日 令和1年9月13日(2019.9.13)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>HO 1 L 33/50</b>	<b>(2010.01)</b>	HO 1 L 33/50	
<b>CO 9 K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 K 11/08	J
<b>CO 9 K 11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 K 11/64	

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-191374 (P2016-191374)	(73) 特許権者	000226057
(22) 出願日	平成28年9月29日 (2016.9.29)		日亜化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-53128 (P2018-53128A)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(43) 公開日	平成30年4月5日 (2018.4.5)	(74) 代理人	110000707
審査請求日	平成29年10月23日 (2017.10.23)		特許業務法人竹内・市澤国際特許事務所
		(74) 代理人	100125793
			弁理士 川田 秀美
		(72) 発明者	細川 昌治
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内
		(72) 発明者	西俣 和哉
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

430nm以上470nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、  
510nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、平均粒径が12.0μm以上30.0μm以下であり、下記組成式(I)で表され、450nmにおける光の反射率が84%以下である第一の蛍光体と、

620nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体と、を含み、発光スペクトルにおいて510nm以上525nm以下の範囲における最大発光強度を100%とした場合に、500nmにおける相対発光強度が25%以下であり、520nmにおける相対発光強度が90%以上であり、540nmにおける相対発光強度が60%以下である発光装置。

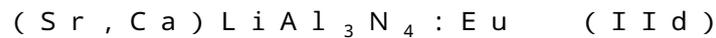
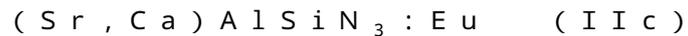
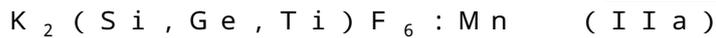
$$X_1 a M g_b M n_c A l_d O_{a+b+c+1.5d} \quad (I)$$
  
(式(I)中、X1は、Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、a、b、c、dは、0.5 ≤ a ≤ 1.0、0.0 ≤ b ≤ 0.7、0.3 ≤ c ≤ 0.7、8.5 ≤ d ≤ 13.0を満たす数である。)

【請求項2】

前記第二の蛍光体が、フッ化物系蛍光体、マグネシウムフルオロゲルマネート系蛍光体、窒化物系蛍光体及び硫化物蛍光体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の発光装置。

【請求項3】

前記第二の蛍光体が、下記組成式 ( I I a ) 乃至 ( I I e ) で表される蛍光体からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項 1 又は 2 に記載の発光装置。



【請求項4】

前記組成式 ( I ) 中、X1がBaを含み、aが0.6 a 1.0を満たす数である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の発光装置。

10

【請求項5】

前記組成式 ( I ) 中、cが0.4 c < 0.6を満たす数である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項6】

前記第一の蛍光体の平均粒径が12.0 μm以上28.0 μm以下である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の発光装置。

【請求項7】

CIE 1931に規定されるxy色度座標において、xが0.22以上0.34以下且つyが0.16以上0.40以下の範囲である光を発する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の発光装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

青色光を発する発光ダイオード (Light emitting diode: LED) と、この青色光に励起されて緑色に発光する蛍光体と、赤色に発光する蛍光体を組み合わせることにより、白色系の混色光を放出可能な発光装置が開発されている。液晶表示装置等の画像表示装置に発光装置を用いる場合には、光束が大きく、色度座標上において広範囲の色を再現することのできる発光装置が求められている。

30

色再現範囲の評価は、例えばNTSC (National Television System Committee) で規格化されたテレビの色空間であるNTSC比が挙げられる。NTSC比は、CIE (国際照明委員会: Commission internationale de l'Éclairage) 1931に規定されるxy色座標上の色度 (x, y) として、赤 (x = 0.67、y = 0.33)、緑 (x = 0.21、y = 0.71)、青 (x = 0.41、y = 0.08) を結ぶ三角形を基準とし、画像表示装置における、赤、緑、青の色度を結んで得られる三角形を比較した面積比で色再現性を評価することができる。

【0003】

例えば、特許文献1には、NTSC比95%以上の色再現性が求められる液晶表示装置に用いられる発光装置として、390nm以上550nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、緑色に発光するサイアロン系蛍光体と、CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu等で示される赤色に発光する蛍光体を備えた発光装置が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-303331号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

50

液晶表示装置は、それぞれ赤色光、緑色光、青色光を透過するカラーフィルターを備え、発光装置からの光の一部を透過させることによって、赤、緑、青の三原色を組み合わせ、ここで、発光装置からの光が、赤、緑、青の各波長領域に半値幅が狭い発光スペクトルを有するものであれば、色再現性が良好となる。特に、緑色光の波長領域は、赤色光と青色光の波長領域に挟まれているので、緑色光の色純度に影響を与える520nm以上525nm以下の波長領域に半値幅が狭い発光ピークを有する光源を用いれば、赤色光および青色光の波長領域と緑色光の波長領域との間の影響も少なくなり、色再現性に優れた液晶表示装置を構成することができる。

特許文献1に記載の発光装置に用いたサイアロン系蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が比較的広く、発光ピーク波長が上記波長範囲よりも長波長側にあり、すなわち発光色が緑色よりも黄緑色に近い。そのため、サイアロン系蛍光体を用いた発光装置を、より広い色再現性が求められる高精度の液晶表示装置の光源として用いることは困難である。

そこで、本発明の一実施形態は、液晶表示装置に用いた場合に、広範囲な色再現性を実現できる発光装置を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

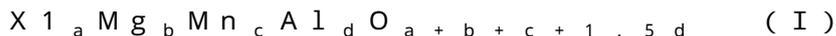
#### 【0006】

前記課題を解決するための手段は、以下の通りであり、本発明は、以下の態様を包含する。

本発明の第一の実施形態は、430nm以上470nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、

510nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、平均粒径が10.0μm以上30.0μm以下であり、下記組成式(I)で表される第一の蛍光体と、

620nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体と、を含む発光装置。



(式(I)中、X1は、Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、a、b、c、dは、0.5 ≤ a ≤ 1.0、0.0 ≤ b ≤ 0.7、0.3 ≤ c ≤ 0.7、8.5 ≤ d ≤ 13.0を満たす数である。)

#### 【発明の効果】

#### 【0007】

本発明の一実施形態によれば、液晶表示装置に用いた場合に、広範囲な色再現性を実現できる発光装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0008】

【図1】図1は、発光装置の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は、発光装置の他の例を示す概略断面図である。

【図3】図3は、実施例及び比較例の発光装置に用いた蛍光体について、波長に対する相対発光強度を示す発光スペクトルである。

【図4】図4は、実施例及び比較例の発光装置について、波長に対する相対発光強度を示す発光スペクトルである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

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

#### 【0010】

〔発光装置〕

10

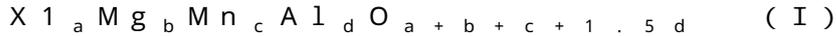
20

30

40

50

本発明の一実施形態の発光装置は、430nm以上470nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子と、510nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、平均粒径が10.0μm以上30.0μm以下であり、下記組成式(I)で表される第一の蛍光体と、620nm以上670nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体と、を含む発光装置である。



(式(I)中、X1は、Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、a、b、c、dは、0.5 ≤ a ≤ 1.0、0 ≤ b ≤ 0.7、0 ≤ c ≤ 0.7、8.5 ≤ d ≤ 13.0を満たす数である。)

#### 【0011】

これにより、発光スペクトルにおける青緑色領域、黄緑色の発光成分が一定量以下となる。つまり、発光装置の発光スペクトルにおいて、青色、緑色及び赤色それぞれの波長領域における各色の発光が強調された発光スペクトルを得ることができるので、液晶表示装置に用いた場合に、色再現性の範囲を拡大することができる。

従来の発光装置を用いた液晶表示装置が、NTSC比100%を正確に満たすCIE色度座標上の三角形の面積を示すことが困難であったのに対し、本実施形態の発光装置を用いた液晶表示装置は、NTSC比100%を超える範囲まで色再現性の範囲を拡大することができる。

#### 【0012】

本実施形態の発光装置の一例を図面に基づいて詳細に説明する。図1は、本実施形態の発光装置100を示す概略断面図である。

#### 【0013】

発光装置100は、成形体40と、発光素子10と、蛍光部材50とを備える。成形体40は、第1のリード20及び第2のリード30と、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂を含む樹脂部42を含み、これらが一体的に成形されてなるものである。成形体40は凹部を有しており、その凹部の底面に発光素子10が載置されている。発光素子10は一对の正負の電極を有しており、その一对の正負の電極はそれぞれ第1のリード20及び第2のリード30とそれぞれワイヤ60を介して電氣的に接続されている。発光素子10は蛍光部材50により被覆されている。蛍光部材50は、例えば、発光素子10からの光を波長変換する蛍光体70と樹脂を含む。更に蛍光体70は、第一の蛍光体71と第二の蛍光体72とを含む。発光素子10の正負一对の電極に接続された第1のリード20及び第2のリード30は、発光装置100を構成するパッケージの外方に向けて、第1のリード20及び第2のリード30の一部が樹脂部42から露出されている。これらの第1のリード20及び第2のリード30を介して、外部から電力の供給を受けて発光装置100を発光させることができる。

#### 【0014】

第一の蛍光71体及び第二の蛍光体72(以下、併せて単に「蛍光体70」ともいう)は、封止材料とともに発光素子を被覆する蛍光部材50を構成する。蛍光部材50を構成する封止材料としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂等を用いて形成されていることが好ましい。蛍光部材50は、発光素子10を覆うように発光装置100の凹部に充填されている。

#### 【0015】

蛍光部材50中の蛍光体70の総含有量は、例えば、樹脂(100質量部)に対して50質量部以上300質量部以下とすることができ、50.5質量部以上250質量部以下が好ましく、51質量部以上230質量部以下がより好ましい。蛍光部材50中の蛍光体の総含有量が、上記範囲内であると、発光素子10から発した光を蛍光体70で効率よく波長変換することができる。

#### 【0016】

蛍光部材50は、封止材料である樹脂及び蛍光体70に加えて、フィラー、光拡散材等を更に含んでいてもよい。例えば、光拡散材を含むことで、発光素子10からの指向性を

10

20

30

40

50

緩和させ、視野角を増大させることができる。フィラーとしては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、アルミナ等を挙げることができる。蛍光部材50がフィラーを含む場合、フィラーの含有量は、例えば、樹脂(100質量部)に対して1質量部以上20質量部以下とすることができる。

#### 【0017】

蛍光部材50は、蛍光体70を含む波長変換部材としてだけでなく、発光素子10や第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72を外部環境から保護するための部材としても機能する。

図1において、本実施形態の発光装置100の一例として、第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72は、発光素子10の近傍に偏在している。すなわち、第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72は、蛍光部材50中において、成形体40の上面近傍に近い蛍光部材50中よりも、発光装置100の凹部の底面を構成する発光素子10が載置された第一のリード20及び第二のリード30に近い蛍光部材50中に多く配置される。このように発光素子10に近接して第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72を配置することにより、発光素子10からの光を効率よく波長変換することができ、発光効率の優れた発光装置とすることができる。なお、蛍光部材50中の第一の蛍光体71と第二の蛍光体72の配置位置は、発光素子10に近接して配置する形態だけではなく、例えば、第一の蛍光体71と第二の蛍光体72への発光素子10からの熱の影響が少なくなるように、蛍光部材50中で、発光素子10から間隔をあけて第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72を配置することもできる。また、発光装置100からの光の色ムラが抑制されるように、蛍光部材50中の全体に第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72を略均一に分散させて配置することもできる。

図1に示す発光装置100は、第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72は、発光素子10の近傍に、第一の蛍光体71及び第二の蛍光体72を混合された状態で配置している。

#### 【0018】

図2は、本実施形態の発光装置100の他の例として、蛍光部材50中において、第一の蛍光体71を発光素子10の近傍に配置し、第二の蛍光体72を第一の蛍光体71の上側、すなわち、発光装置100の外側により近い箇所に配置している。これにより、第一の蛍光体71が発光素子10から発せられた光に効率よく励起されて、発光される。一方、蛍光部材50中において、発光素子10の近傍に第二の蛍光体72が配置され、その上に第一の蛍光体71が配置された場合は、上側に配置された第一の蛍光体の励起が第二の蛍光体により妨げられ、その結果、第一の蛍光体の発光が得られ難くなるおそれがある。

#### 【0019】

(発光素子)

発光素子10は、可視光の短波長側(例えば380nm以上485nm以下の範囲)に発光スペクトルを有する光を発し、発光ピーク波長が430nm以上470nm以下の範囲内であり、より好ましくは440nm以上460nm以下の範囲内である。この波長範囲に発光ピーク範囲を有する発光素子を励起光源として用いることにより、発光素子からの光と第一の蛍光体及び第二の蛍光体からの蛍光の混色光を発する発光装置を得ることができる。

発光素子は、窒化ガリウム系半導体( $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ 、 $0 < X$ 、 $0 < Y$ 、 $X + Y < 1$ )を用いた半導体発光素子を用いることが好ましい。半導体発光素子を用いることによって、高効率で入力に対する出力のリニアリティが高く、機械的衝撃にも強い安定した発光装置を得ることができる。発光素子の発光スペクトルの半値幅は、例えば、30nm以下とすることができる。

#### 【0020】

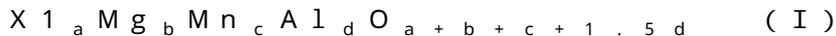
(蛍光体)

蛍光体70は、発光素子10から発せられる光の少なくとも一部を吸収し、発光素子10から発せられる光の波長とは異なる波長に変換する。蛍光体70は、緑色に発光する第一の蛍光体71と、赤色に発光する第二の蛍光体72を用いることが好ましい。

## 【0021】

(第一の蛍光体)

発光装置100は、510nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、平均粒径が10.0μm以上30.0μm以下であり、下記組成式(I)で表される第一の蛍光体71(以下、「第一の蛍光体(I)」と称する場合がある。)を含む。



式(I)中、X1は、Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも一種の元素であり、a、b、c、dは、0.5 ≤ a ≤ 1.0、0 ≤ b ≤ 0.7、0 ≤ c ≤ 0.7、8.5 ≤ d ≤ 13.0を満たす数である。

## 【0022】

発光装置100に含まれる第一の蛍光体(I)は、組成式(I)中、X1がBaを含むことが好ましい。第一の蛍光体(I)は、Baを含むことにより、反射率を比較的低下して、発光強度を高くすることができる。

## 【0023】

組成式(I)において、aは、Ba、Sr及びCaからなる群より選択される少なくとも一種の元素の合計モル組成比である。また、組成式(I)で表される第一の蛍光体において、aが、0.5 ≤ a ≤ 1.0を満たさない場合は、第一の蛍光体(I)の結晶構造が不安定となる場合があり、発光強度が低下する虞がある。aは、好ましくは0.6 ≤ a ≤ 1.0、より好ましくは0.8 ≤ a ≤ 1.0を満たす数である。また、aは、0.99以下であってもよい。

## 【0024】

組成式(I)において、bは、Mgのモル組成比であり、bが0 ≤ b ≤ 0.7を満たす数ではない場合は、Mgのモル組成比が高くなり、相対的に賦活元素となるMnの量が少なくなり、相対発光強度が低下する。前記bは、好ましくは0.05 ≤ b ≤ 0.65、より好ましくは0.10 ≤ b ≤ 0.60を満たす数である。組成式(I)において、bが0 ≤ b ≤ 0.7を満たす数であると、近紫外から青色領域の光励起による発光スペクトルが510nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有し、反射率が比較的低下し、相対発光強度が大きい第一の蛍光体(I)を備えた発光装置となる。この発光装置を液晶表示装置に用いた場合に、NTSC比100%を超える広い色再現性を実現することができる。

## 【0025】

組成式(I)において、cは、Mnのモル組成比であり、Mnは、第一の蛍光体(I)の賦活元素である。なお、賦活剤として、Mnに加えてEuやCeも含んでいてもよい。組成式(I)において、cが0 ≤ c ≤ 0.7を満たす数ではない場合には、例えば近紫外から青色領域の光で励起された場合に、反射率が高くなり、相対発光強度が小さくなる場合がある。組成式(I)において、cが0.3未満の場合には、Mnの賦活量が少なく、第一の蛍光体(I)は、近紫外から青色領域の光で励起された場合に、光の吸収が小さく、反射率が高くなり、相対発光強度を大きくすることができない。組成式(I)において、cが0.7を超えると、Mnの賦活量が多くなりすぎ、第一の蛍光体(I)は、濃度消光が起こり、相対発光強度が小さくなる。

組成式(I)において、cは、好ましくは0.40 ≤ c ≤ 0.65、より好ましくは0.40 ≤ c ≤ 0.60、さらに好ましくは0.45 ≤ c ≤ 0.60を満たす数である。

## 【0026】

組成式(I)において、dは、Alのモル組成比であり、dは、8.5 ≤ d ≤ 13.0を満たす数ではない場合には、結晶構造が不安定となり、第一の蛍光体(I)は、近紫外から青色領域の光で励起された場合に、相対発光強度が低下する場合がある。

組成式(I)において、dは、好ましくは9.0 ≤ d ≤ 13.0、より好ましくは9.0 ≤ d ≤ 12.0、さらに好ましくは9.0 ≤ d ≤ 11.0を満たす数である。

## 【0027】

第一の蛍光体(I)は、原料として反応性を高めるためにハロゲン化物等のフラックス

10

20

30

40

50

を用いて製造されることがある。この場合、アルカリ金属を含むフラックスを用いると、蛍光体から微量のアルカリ金属元素が検出される場合がある。このような場合であっても、主成分が組成式(Ⅰ)を満たす場合には、第一の蛍光体(Ⅰ)に該当する。第一の蛍光体(Ⅰ)に含まれるアルカリ金属元素は、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは990ppm以下であり、好ましくは100ppm以上、より好ましくは200ppm以上、さらに好ましくは300ppm以上である。第一の蛍光体(Ⅰ)にアルカリ金属元素が含まれる場合には、第一の蛍光体(Ⅰ)中のアルカリ金属元素のモル組成比は、好ましくは0.05モル以下、より好ましくは0.04モル以下である。また、第一の蛍光体(Ⅰ)にハロゲン元素が含まれる場合には、第一の蛍光体(Ⅰ)のハロゲン元素のモル組成比は、好ましくは0.12モル以下、より好ましくは0.1モル以下である。

10

フラックスとしては、アルカリ金属フッ化物、アルカリ金属塩化物等を用いることができ、好ましくはフッ化ナトリウム(NaF)、フッ化カリウム(KF)であり、より好ましくはNaFである。

**【0028】**

第一の蛍光体(Ⅰ)は、発光ピーク波長が430nm以上470nm以下の範囲内である発光素子10から発する光を吸収して、515nm以上525nm以下の範囲に発光ピーク波長を有する。第一の蛍光体(Ⅰ)は、例えば、発光ピーク波長が450nmである発光素子から発する光によって励起された発光スペクトルの半値幅が、好ましくは45nm以下、より好ましくは40nm以下、さらに好ましくは35nm以下、よりさらに好ましくは30nm以下である。

20

第一の蛍光体(Ⅰ)は、430nm以上470nm以下の範囲内に発光ピーク波長を有する発光素子によって励起された緑色の発光スペクトルの半値幅が狭い発光スペクトルを有するものであり、第一の蛍光体(Ⅰ)を用いた発光装置を液晶表示装置に用いた場合は、色再現性を広くすることができる。

**【0029】**

第一の蛍光体(Ⅰ)は、450nmにおける光の反射率が84%以下であることが好ましい。第一の蛍光体(Ⅰ)は、450nmにおける光の反射率が、より好ましくは83%以下、さらに好ましくは82%、よりさらに好ましくは81%以下、特に好ましくは80%以下である。本実施形態の発光装置に含まれる第一の蛍光体(Ⅰ)の450nmにおける光の反射率が84%以下であれば、反射率が84%超える場合よりも光の吸収を増加させ、第一の蛍光体(Ⅰ)の発光強度を大きくすることができ、この第一の蛍光体(Ⅰ)を備えた発光装置の光束を大きくすることができる。第一の蛍光体の反射率は、分光蛍光度計を用いて特定の波長の光に対する反射光を測定することができる。

30

**【0030】**

第一の蛍光体(Ⅰ)は、平均粒径が10.0 $\mu$ m以上30.0 $\mu$ m以下である。第一の蛍光体(Ⅰ)の平均粒径が10.0 $\mu$ m未満であると、第一の蛍光体(Ⅰ)の光の吸収が低下し、第一の蛍光体(Ⅰ)の発光強度を大きくすることができない。また、平均粒径が30.0 $\mu$ mを超える第一の蛍光体(Ⅰ)は、発光装置の色ばらつきを発生させる懸念がある。

第一の蛍光体(Ⅰ)の平均粒径は、好ましくは10.5 $\mu$ m以上29.0 $\mu$ m以下、より好ましくは11.0 $\mu$ m以上28.5 $\mu$ m以下、さらに好ましくは12.0 $\mu$ m以上28.0 $\mu$ m以下である。

40

本明細書において、蛍光体の平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定装置(例えばMALVERN社製MASTER SIZER3000)により測定される小径側からの体積累積頻度が50%に達する体積平均径(メジアン径)をいう。

**【0031】**

本実施形態の発光装置に備えられる緑色に発光する蛍光体は、組成式(Ⅰ)で表される第一の蛍光体のみを用いる必要はなく、その他の緑色に発光する蛍光体をさらに備えていてもよい。

**【0032】**

50

本実施形態の発光装置において、所望の色再現性を得る観点から、緑色に発光する蛍光体は、蛍光部材 50 において、樹脂 100 質量部に対して、50 質量部以上 250 質量部以下含まれることが好ましく、60 質量部以上 220 質量部以下含まれることが好ましく、70 質量部以上 200 質量部以下含まれることがより好ましい。

### 【0033】

組成式 (I) で表される第一の蛍光体を含む緑色に発光する蛍光体 (以下、「緑色蛍光体」ともいう。) と、620 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体を含む赤色に発光する蛍光体 (以下、「赤色蛍光体」ともいう。) との比 (緑色蛍光体 : 赤色蛍光体) が 5 : 95 以上 99 : 1 以下であることが好ましい。前記緑色蛍光体と赤色蛍光体の比 (緑色蛍光体 : 赤色蛍光体) は、より好ましくは 20 : 80 以上 98 : 2 以下、さらに好ましくは 30 : 70 以上 97 : 3 以下、よりさらに好ましくは 40 : 60 以上 96 : 4 以下、特に好ましくは 50 : 50 以上 95 : 5 以下である。

蛍光部材 50 中に、第一の蛍光体 (I) を含む緑色蛍光体と 630 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体 72 を含む赤色蛍光体を前記範囲で含むことによって、色再現性の範囲を広くすることができる。

### 【0034】

(第二の蛍光体)

発光装置 100 は、620 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する第二の蛍光体 72 を含む。

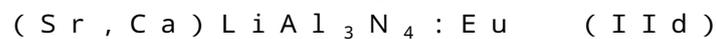
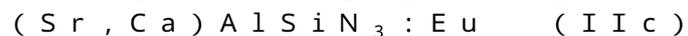
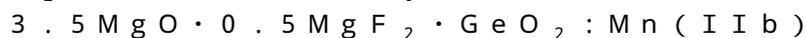
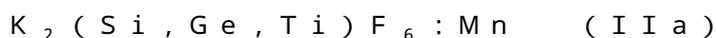
第二の蛍光体は、620 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有するものであれば、一種の蛍光体を単独で使用してもよく、二種以上を併用してもよい。

### 【0035】

第二の蛍光体 72 は、フッ化物系蛍光体、マグネシウムフルオロゲルマネート系蛍光体、窒化物系蛍光体及び硫化物系蛍光体からなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましい。第二の蛍光体 72 が、これらの種類の蛍光体から選択される少なくとも一種であると、発光装置の色再現性の範囲を広くすることができる。

### 【0036】

第二の蛍光体 72 は、下記組成式 (II a) 乃至 (II e) で表される蛍光体からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。組成式 (II a) 乃至 (II e) で表される蛍光体からなる群から選択される少なくとも一種の第二の蛍光体 72 を含むことによって、発光装置の色再現性の範囲を広くすることができる。



### 【0037】

第二の蛍光体 72 は、430 nm 以上 470 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する発光素子 10 から発する光を吸収して、620 nm 以上 670 nm 以下の範囲に発光ピーク波長を有する。第二の蛍光体 72 は、例えば、発光ピーク波長が 450 nm である発光素子 10 から発する光によって励起された発光スペクトルの半値幅が、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 80 nm 以下、さらに好ましくは 70 nm 以下、よりさらに好ましくは 65 nm 以下である。

### 【0038】

第二の蛍光体 72 の平均粒径は、発光効率の観点から、好ましくは 2.0 μm 以上 50.0 μm 以下、より好ましくは 5.0 μm 以上 45.0 μm 以下、さらに好ましくは 7.0 μm 以上 42.0 μm 以下である。

### 【0039】

発光装置 100 において、所望の色再現性を得る観点から、赤色に発光する第二の蛍光体 72 は、蛍光部材 50 において、樹脂 100 質量部に対して、0.5 質量部以上 100

10

20

30

40

50

質量部以下含まれることが好ましく、1質量部以上90質量部以下含まれることが好ましく、3質量部以上80質量部以下含まれることがより好ましい。

【0040】

本実施形態の発光装置は、発光スペクトルにおいて510nm以上525nm以下の範囲における最大発光強度を100%とした場合に、500nmにおける相対発光強度が30%以下であり、520nmにおける相対発光強度が85%以上であり、540nmにおける相対発光強度が75%以下であることが好ましい。より好ましくは、500nmにおける相対発光強度が25%以下であり、520nmにおける相対発光強度が90%以上であり、540nmにおける相対発光強度が60%以下である。

相対発光強度が前記範囲内であることにより、発光装置の発光スペクトルにおいて、青色光と赤色光の波長領域と、それらに挟まれて色再現性に強く影響する緑色の波長領域に、青色、緑色及び赤色それぞれの発光が強調されるので、液晶表示装置の色再現範囲を拡大することができる。

【0041】

本実施形態の発光装置は、発光素子の光と第一の蛍光体と第二の蛍光体が発する光との混色光を発光し、その混色光の色度は、CIE1931に規定されるx y色度座標において、xが0.22以上0.34以下且つyが0.16以上0.34以下の範囲であることが好ましく、xが0.22以上0.33以下且つyが0.17以上0.33以下の範囲に含まれることがより好ましい。

【0042】

(その他の蛍光体)

蛍光部材50は、第一の蛍光体(I)及び第二の蛍光体72以外のその他の蛍光体を必要に応じて含んでいてもよい。その他の蛍光体としては、例えば(Y, Gd, Tb, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce、Ca<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce、CaSc<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Ce、(La, Y)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce、(Ca, Sr, Ba)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>:Eu、(Ca, Sr, Ba)<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub>:Eu、(Ba, Sr, Ca)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu、(Ba, Sr, Ca)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu、(Ba, Sr, Ca)Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu等が挙げられる。発光装置がその他の蛍光体を含む場合、その含有量は、目的等に応じて適宜選択することができ、例えば第一の蛍光体及び第二の蛍光体の総量に対して、その他の蛍光体の含有量は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下

【実施例】

【0043】

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

【0044】

(蛍光体)

実施例及び比較例の発光装置の製造に先立ち、緑色に発光する蛍光体及び赤色に発光する蛍光体をそれぞれ準備した。

緑色に発光する蛍光体として、第一の蛍光体(I)及びその他の蛍光体を準備した。第一の蛍光体(I)として、表1に示す蛍光体A-1から蛍光体A-5、その他の緑色に発光する蛍光体として、蛍光体A-6から蛍光体A-10、蛍光体B、蛍光体C及び蛍光体Dを準備した。

【0045】

(蛍光体A-1)

蛍光体A-1は、組成の一般式がX<sub>1-a</sub>Mg<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>Al<sub>d</sub>O<sub>a+b+c+1.5d</sub>で表される蛍光体について、X<sub>1</sub>としてBaを選択し、aが1.0、bが0.5、cが0.5、dが10.0となるようにモル組成比を設定したものである。すなわち、蛍光体A-1は、組成式がBa<sub>1.0</sub>Mg<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>10.0</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料のモル比を設定した。BaCO<sub>3</sub>、MgO、MnCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>を原料とし

10

20

30

40

50

て用いて、フラックスとしてNaFを用いた。これらの原料をBaCO<sub>3</sub> : MgO : MgF<sub>2</sub> : MnCO<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : NaFがモル比で1.0 : 0.4 : 0.1 : 0.5 : 10.0 : 0.1になるように計量、混合して混合物を得た。この混合物をアルミナルツボに充填し、H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> = 3 / 97 (体積比)の混合ガス雰囲気下、1500 で5時間、熱処理した。

得られた粉末について試料水平型多目的X線回折装置(製品名:Ultima IV、株式会社リガク)を用い、CuK $\alpha$ 線を用いてX線回折スペクトル(XRD)を測定した。このX線回折スペクトルが、国際回折データセンター(International Center for Diffraction)におけるICDDデータNo. 00-026-0163に示されるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>についてのCuK $\alpha$ 線を用いて測定したX線回折パターンと比較し、同一の角度(2 $\theta$ 値)位置にピークがでてい

10

## 【0046】

(蛍光体A-2)

得られる蛍光体の組成式がBa<sub>1.0</sub>Mg<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、原料中のMgO : MgF<sub>2</sub> : NaFのモル比が0.5 : 0.1 : 0.1となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして、

20

## 【0047】

(蛍光体A-3)

得られる蛍光体の組成式がBa<sub>1.0</sub>Mg<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、原料中のMgO : MgF<sub>2</sub> : NaFのモル比が0.3 : 0.1 : 0.1となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして、

## 【0048】

(蛍光体A-4)

得られる蛍光体の組成式がBa<sub>1.0</sub>Mg<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、フラックスとしてKFを用い、原料中のBaCO<sub>3</sub> : MgO : MgF<sub>2</sub> : MnCO<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : KFのモル比が1.00 : 0.40 : 0.10 : 0.50 : 10.00 : 0.05となるようにしたこと以外は、

30

## 【0049】

(蛍光体A-5)

得られる蛍光体の組成式がBa<sub>1.0</sub>Mn<sub>0.5</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料の仕込み組成を設定した。得られる蛍光体の組成式(I)におけるbは0.0である。また、原料としてBaCO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlF<sub>3</sub>として用い、フラックスとしてNaFを用い、原料中のBaCO<sub>3</sub> : MnCO<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : AlF<sub>3</sub> : NaFのモル比が1.000 : 0.500 : 9.933 : 0.067 : 0.050となるように

40

## 【0050】

(蛍光体A-6)

得られる蛍光体の組成式がBa<sub>1.0</sub>Mg<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、原料としてBaCO<sub>3</sub>、MgO、MnCO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgF<sub>2</sub>を用い、フラックスとしてNaFを用いることなく、BaCO<sub>3</sub> : MgO : MgF<sub>2</sub> : MnCO<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比が1.0 : 0.7 : 0.1 : 0.2 : 10.0となるようにしたこと以外は、

50

得た。

【0051】

(蛍光体A-7)

得られる蛍光体の組成式が  $Ba_{1.0}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{1.0}O_{1.7}$  で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、フラックスとして  $NaF$  を用いることなく、原料中の  $MgO : MgF_2 : MnCO_3$  のモル比が  $0.5 : 0.1 : 0.4$  となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして蛍光体A-7を得た。

【0052】

(蛍光体A-8)

得られる蛍光体の組成式が  $Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{1.0}O_{1.7}$  で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、フラックスとして  $NaF$  を用いることなく、原料中の  $MgO : MgF_2 : MnCO_3$  のモル比が  $0.4 : 0.1 : 0.5$  となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして蛍光体A-8を得た。

10

【0053】

(蛍光体A-9)

得られる蛍光体の組成式が  $Ba_{1.0}Mg_{0.9}Mn_{0.1}Al_{1.0}O_{1.7}$  で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、原料中の  $MgO : MgF_2 : MnCO_3$  のモル比が  $0.8 : 0.1 : 0.1$  となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして蛍光体A-9を得た。

【0054】

(蛍光体A-10)

得られる蛍光体の組成式が  $Ba_{1.0}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{1.0}O_{1.7}$  で表されるように原料の仕込み組成を設定した。また、原料中の  $MgO : MgF_2 : MnCO_3$  のモル比が  $0.7 : 0.1 : 0.2$  となるようにしたこと以外は、蛍光体A-1と同様にして蛍光体A-10を得た。

20

【0055】

(蛍光体B)

蛍光体A-1と同様にして測定した発光ピーク波長が  $535\text{nm}$  であり、 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} : Eu$  ( $z$ が $0.12$ ) で表される蛍光体(以下、「サイアロン蛍光体」と称する。)を用いた。

30

【0056】

(蛍光体C)

蛍光体A-1と同様にして測定した発光ピーク波長が  $522\text{nm}$  であり、 $Ca_8MgSi_4O_{16}C_{1.2} : Eu$  で表される蛍光体(以下、「クロロシリケート蛍光体」と称する。)を用いた。

【0057】

(蛍光体D)

蛍光体A-1と同様にして測定した発光ピーク波長が  $535\text{nm}$  であり、 $SrGa_2S_4 : Eu$  で表される蛍光体(以下、「チオガレート蛍光体」と称する。)を用いた。

【0058】

(第二の蛍光体)

第二の蛍光体72として、蛍光体A-1と同様にして測定した発光ピーク波長が  $631\text{nm}$  であり、赤色に発光する  $K_2SiF_6 : Mn$  で表される蛍光体(以下、「KSF蛍光体」と称する。)を用いた。

40

【0059】

各蛍光体について、以下の測定を行った。

【0060】

<平均粒径( $\mu\text{m}$ )>

蛍光体A-1からA-10について、レーザー回折式粒度分布測定装置(MARVERN(マルバーン)社製、MASTER SIZER(マスターサイザー)3000)を用

50

いて、小径側からの体積累積頻度が50%に達する体積平均粒径(D<sub>m</sub>:メジアン径)を測定した。結果を表1に示す。

【0061】

< 相対発光強度(%) >

蛍光体A-1からA-10について、量子効率測定装置(大塚電子株式会社製、QE-2000)を用いて、励起波長450nmの光を各蛍光体に照射し、室温(25 ± 5)における発光スペクトルを測定した。得られた発光スペクトルの発光ピーク波長における発光強度を測定し、蛍光体A-3の発光強度を100%として、各蛍光体の発光強度を相対発光強度(%)として表した。結果を表1に示す。

【0062】

< 反射率(%) >

蛍光体A-1からA-10について、分光蛍光光度計(株式会社日立ハイテクノロジー製、F-4500)を用いて、励起波長450nmの光に対する反射光を室温(25 ± 5)で測定した。基準としてCaHPO<sub>4</sub>を用い、CaHPO<sub>4</sub>の反射率を100%とした場合の相対値として、反射率(%)を表した。結果を表1に示す。

【0063】

< 発光特性の評価 >

蛍光体A-1からA-10、蛍光体B、蛍光体C、及び蛍光体Dについて、発光特性を測定した。得られた発光スペクトルの半値幅を測定した。結果を表1に示す。また、蛍光体A-1、蛍光体A-5、蛍光体B、蛍光体C、及び蛍光体Dの発光スペクトルを図3に示す。

【0064】

< 組成分析 >

蛍光体A-1からA-10について、誘導結合プラズマ発光分析装置(Perkin Elmer(パーキンエルマー)社製)を用いて、ICP発光分析法により、組成分析を行ない、蛍光体中のBa、Mg、Mn、Al、O、Na、K、Fの各元素のモル量(組成比)を求めた。結果を表2に示す。表2に示すモル量(組成比)の数値は、Alの組成比を10.00として分析結果から算出した値である。

【0065】

【表1】

表1

	設計した組成式	平均粒径 (D <sub>m</sub> ) (μm)	相対発光強度 (%)	反射率 (%)	半値幅 (nm)
蛍光体A-1	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	15.7	154	76.9	28
蛍光体A-2	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	16.4	149	81.2	28
蛍光体A-3	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.4</sub> Mn <sub>0.6</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	16.7	100	76.0	28
蛍光体A-4	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	21.3	166	76.4	28
蛍光体A-5	Ba <sub>1.0</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	15.8	126	76.8	37
蛍光体A-6	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	9.6	77	90.4	28
蛍光体A-7	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	9.4	104	86.7	28
蛍光体A-8	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	9.2	112	84.7	29
蛍光体A-9	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	18.3	77	88.4	27
蛍光体A-10	Ba <sub>1.0</sub> Mg <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.2</sub> Al <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	17.1	110	86.1	27
蛍光体B	Si <sub>6-z</sub> Al <sub>z</sub> N <sub>8-z</sub> :Eu(z=0.12)	—	—	—	52
蛍光体C	Ca <sub>6</sub> MgSi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> :Eu	—	—	—	63
蛍光体D	SrGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	—	—	—	48

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

	設計した組成式	分析した組成(モル量)							
		Ba	Mg	Mn	Al	O	Na	K	F
蛍光体A-1	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	0.97	0.47	0.48	10.00	17.15	0.04	—	0.07
蛍光体A-2	$Ba_{1.0}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$	0.98	0.59	0.38	10.00	17.03	0.04	—	0.08
蛍光体A-3	$Ba_{1.0}Mg_{0.4}Mn_{0.6}Al_{10}O_{17}$	0.98	0.39	0.56	10.00	17.18	0.04	—	0.07
蛍光体A-4	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	0.99	0.47	0.48	10.00	17.13	—	0.01	0.06
蛍光体A-5	$Ba_{1.0}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	0.92	0.00	0.48	10.00	16.95	0.04	—	0.10
蛍光体A-6	$Ba_{1.0}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$	0.99	0.76	0.18	10.00	17.12	0.00	—	0.08
蛍光体A-7	$Ba_{1.0}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$	0.99	0.56	0.38	10.00	17.21	0.00	—	0.09
蛍光体A-8	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	0.99	0.47	0.47	10.00	17.27	0.00	—	0.08
蛍光体A-9	$Ba_{1.0}Mg_{0.9}Mn_{0.1}Al_{10}O_{17}$	0.98	0.87	0.09	10.00	17.23	0.03	—	0.07
蛍光体A-10	$Ba_{1.0}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$	0.98	0.79	0.19	10.00	17.10	0.03	—	0.06

表2

【 0 0 6 7 】

表 2 に示すように、蛍光体 A - 1 から A - 5 は、組成式 ( I ) において、M g の組成比

10

20

30

40

50

bが0.0 b 0.7を満たす数であり、Mnの組成比cが0.3 c 0.7を満たす数であった。また、表1に示すように、蛍光体A-1からA-5は、平均粒径が10.0 μm以上30.0 μm以下であった。蛍光体A-1からA-5は、相対発光強度が100%を超えており、かつ450 nmにおける光の反射率が84%以下、具体的には反射率が82%以下と低かった。この結果から、蛍光体A-1からA-5は、450 nmにおける光の反射率が小さく、励起波長450 nmの光を比較的良好に吸収して、相対発光強度を大きくすることができた。また、蛍光体A-1からA-5は、発光スペクトルの半値幅が45 nm以下、具体的には30 nm以下であり、蛍光体B、C及びDよりも半値幅が狭いことが分かる。

#### 【0068】

表2に示すように、蛍光体A-6、A-9、A-10は、組成式(I)におけるMgの組成比bが0.7より大きく、0.0 b 0.7を満たす数ではなかった。また、同様に、Mnの組成比cが0.3よりも小さく、0.3 c 0.7を満たす数ではなかった。また、蛍光体A-7、A-8は、組成式(I)におけるMgの組成比bが0.0 b 0.7、Mnの組成比cが0.3 c 0.7を満たす数であるものの、表1に示すように、平均粒径が10.0 μm以下であった。蛍光体A-6からA-10は、450 nmにおける光の反射率が84%を超えており、蛍光体A-1からA-5よりも反射率が大きく、励起波長450 nmの光の吸収が小さいことが確認できた。また、蛍光体A-6、A-7、A-9、A-10は、相対発光強度が蛍光体A-1、A-2、A-4、A-5よりも小さくなった。

#### 【0069】

表1に示すように、蛍光体B、蛍光体C、蛍光体Dは、半値幅が45 μmを超えており、蛍光体A-1からA-10よりも広がった。図3に示すように、蛍光体B、蛍光体C、蛍光体Dは、蛍光体A-1及びA-5と比較して、半値幅が広く、蛍光体B及び蛍光体Cは、発光ピーク波長が蛍光体A-1及びA-5よりも長波長側にあった。

#### 【0070】

(実施例1から5、比較例1から8)

表3に示す配合比となるように、第一の蛍光体71を含む緑色蛍光体、第二の蛍光体72としてKSFを含む赤色蛍光体、シリコン樹脂を混合分散し、脱泡して蛍光部材50用の組成物を得た。表3中、樹脂100質量部に対する緑色蛍光体及び赤色蛍光体の比を「蛍光体/樹脂(%)」として表した。また、表3中、緑色蛍光体及び赤色蛍光体の合計量100%に対する緑色蛍光体と赤色蛍光体の含有量(質量%)を記載した。蛍光部材用の組成物は、製造する発光装置が発する混色光がCIE 1931に規定されるxy色度座標において、xが0.26、yが0.22(x=0.26、y=0.22)付近となるように緑色蛍光体及び赤色蛍光体の配合比を調整した。発光ピーク波長が455 nmである青色発光LED(発光素子)を第1のリード20上に実装した後、青色発光LED10上に、表3に示す配合比の蛍光部材50用の組成物を充填し、硬化させて、蛍光部材50を形成し、各実施例及び比較例について、図1に示されるような発光装置100を製造した。

#### 【0071】

各発光装置について以下の測定を行った。

#### 【0072】

<相対NTSC比>

積分球を使用した全光束測定装置を用いて測定した実施例1から5及び比較例1から8の各発光装置の発光スペクトルデータと、任意のカラーフィルターの透過率曲線のデータとを用いて、シミュレーションにより、液晶表示装置として表示した際のNTSC比を求めた。基準として、実施例3の発光装置の発光スペクトルデータと、カラーフィルターの透過率曲線のデータを用いて前記シミュレーションにより解析した液晶表示装置として表示した際のNTSC比を100%とし、このNTSC比に対する相対値として、各発光装置の相対NTSC比を求めた。結果を表4に示す。

10

20

30

40

50

なお、実施例3の発光装置は、前記青色発光LEDとYAG:Ce蛍光体を用いた発光装置に適用した場合にNTSC比が70%程度になる一般的なカラーフィルターを用いた場合に、このカラーフィルターの透過率曲線のデータと、実施例3の発光スペクトルデータから前記シミュレーションを用いて解析した液晶表示装置として表示した際のNTSC比が103%であった。実施例3の発光装置は、一般的なカラーフィルターの透過率曲線のデータを用いてシミュレーションした結果、NTSC比が100%を超える広い色再現性を示していた。各実施例及び比較例において、相対NTSC比は、この広い色再現性を有する発光装置のNTSC比を基準とした。

【0073】

< 相対光束 >

実施例1から5及び比較例1から8の発光装置について、積分球を使用した全光束測定装置を用いて、光束を測定した。実施例3の発光装置の光束を100%として、他の実施例及び比較例の発光装置の相対光束を算出した。結果を表4に示す。

【0074】

< 色度 x、y >

実施例1から5及び比較例1から8の各発光装置の発光スペクトルデータと、カラーフィルターの透過率曲線のデータを用いて、シミュレーションにより、液晶表示装置として表示した際の光の色度(x、y)を、CIE1931に規定されるxy色度座標における数値(x、y)として求めた。結果を表4に示す。

【0075】

< 発光スペクトル >

実施例1から5及び比較例1から8の発光装置について、相対光束の測定と同様の装置を用いて、波長に対する相対強度を示す発光スペクトルを測定した。各発光装置の発光スペクトルにおける510nm以上525nm以下の範囲における最大発光強度を100%とし、この発光強度に対する500nm、520nm、及び540nmにおける発光強度を算出した。結果を表4に示す。また、図4に、実施例1及び5の発光装置の発光スペクトルと、比較例1から3の発光装置の発光スペクトルを示す。

【0076】

10

20

【表 3】

表3

	緑色蛍光体		赤色蛍光体	蛍光体／樹脂	緑色蛍光体 (%)	赤色蛍光体 (%)
実施例1	蛍光体A-1	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	KSF ( $K_2SiF_6:Mn$ )	135.7	93.1	6.9
実施例2	蛍光体A-2	$Ba_{1.0}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$		167.9	94.4	5.6
実施例3	蛍光体A-3	$Ba_{1.0}Mg_{0.4}Mn_{0.6}Al_{10}O_{17}$		183.8	95.1	4.9
実施例4	蛍光体A-4	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$		165.6	93.1	6.9
実施例5	蛍光体A-5	$Ba_{1.0}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$		117.6	92.9	7.1
比較例1	蛍光体B	$Si_{6-z}Al_zN_{8-z}:Eu(z=0, 12)$		13.5	34.4	65.6
比較例2	蛍光体C	$Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2:Eu$		17.7	12.4	87.6
比較例3	蛍光体D	$SrGa_2S_4:Eu$		13.7	5.3	94.7
比較例4	蛍光体A-6	$Ba_{1.0}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$		185.0	98.0	2.0
比較例5	蛍光体A-7	$Ba_{1.0}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al_{10}O_{17}$		128.5	94.3	5.7
比較例6	蛍光体A-8	$Ba_{1.0}Mg_{0.5}Mn_{0.5}Al_{10}O_{17}$	107.1	93.2	6.8	
比較例7	蛍光体A-9	$Ba_{1.0}Mg_{0.9}Mn_{0.1}Al_{10}O_{17}$	185.0	96.0	4.0	
比較例8	蛍光体A-10	$Ba_{1.0}Mg_{0.8}Mn_{0.2}Al_{10}O_{17}$	185.0	98.0	2.0	

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【 表 4 】

表4

	发光装置	相对NTSC比 (%)	相对光束 (%)	色度座標		相对发光強度 (%)		
				x	y	500nm	520nm	540nm
	綠色螢光体							
実施例1	螢光体A-1	100.3	136.7	0.263	0.223	19.6	92.3	33.5
実施例2	螢光体A-2	100.3	127.6	0.262	0.223	20.4	92.0	32.5
実施例3	螢光体A-3	100.0	100.0	0.262	0.223	19.5	94.6	34.3
実施例4	螢光体A-4	100.2	155.2	0.262	0.223	19.9	93.1	33.3
実施例5	螢光体A-5	97.3	145.3	0.262	0.223	22.5	98.3	54.0
比較例1	螢光体B	87.7	—	0.263	0.223	16.1	71.9	98.8
比較例2	螢光体C	88.7	—	0.262	0.223	76.2	99.9	80.4
比較例3	螢光体D	90.6	—	0.262	0.223	20.5	77.3	96.4
比較例4	螢光体A-6	—	—	0.212	0.166	22.2	89.2	30.5
比較例5	螢光体A-7	100.1	83.8	0.262	0.223	20.4	92.5	33.6
比較例6	螢光体A-8	99.9	92.4	0.262	0.223	20.0	93.0	34.3
比較例7	螢光体A-9	—	—	0.244	0.112	30.4	84.7	27.5
比較例8	螢光体A-10	—	—	0.199	0.135	23.4	87.2	29.1

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

50

表4に示すように、実施例1から5の発光装置は、実施例3を基準として得られた相対NTSC比が100%を超えた値であるか、100%に近い97.3%となっており、色再現性の範囲が同程度かそれ以上に広がっていることが確認できた。

また、実施例1から5の発光装置は、実施例3の発光装置の光束を基準とした相対光束が100%を超えており、光束が大きいことができた。

また、実施例1から5の発光装置について、CIE1931に規定されるxy色度座標における数値は、xが0.262から0.263、yが0.223となっており、設定されたとおりの混色光であることが確認できた。

さらに、実施例1から5の発光装置は、表4に示すように、発光スペクトルにおいて510nm以上525nm以下の範囲における最大発光強度を100%とした場合に、500nmにおける相対発光強度が25%以下であり、520nmにおける相対発光強度が90%以上であり、540nmにおける相対発光強度が60%以下である。このことより、発光装置の発光スペクトルにおいて、青色と赤色の波長領域に挟まれて色再現性に強く影響する緑色の波長領域に、スペクトルの幅が狭い発光ピークを有しており、他の波長領域の発光との影響が少ないと考えられるので、このような発光ピークによって色再現性が拡大されていることが確認できた。

図4に示すように、実施例1及び5の発光装置は、発光スペクトルにおいて、青色光と赤色光の波長領域に挟まれて色再現性に強く影響する緑色領域である500nmから540nmの波長範囲に、スペクトルの幅が狭い発光ピークを有し、他の波長領域の発光との影響が少なくなり、広範囲の色を再現することができることが確認できた。

#### 【0079】

一方、緑色蛍光体としてサイアロン蛍光体を使用した比較例1の発光装置、クロロシリケート蛍光体を使用した比較例2の発光装置、チオガレート蛍光体を使用した比較例3の発光装置は、表4に示すように、相対NTSC比が低く、色再現性の範囲は広がっていなかった。また、比較例1及び比較例3の発光装置は、520nmにおける相対発光強度が85%未満であり、540nmにおける相対発光強度が60%を超えており、色再現性に強く影響する緑色領域における発光ピークのスペクトルの幅が広く、他の波長領域の発光との影響を強く受けると考えられるので、広範囲の色の再現は難しいことが確認できた。また、比較例2の発光装置は、500nmにおける相対発光強度が30%を超えており、540nmにおける相対発光強度が75%を超えており、比較例1と同様に、広範囲の色の再現は難しいことが確認できた。

#### 【0080】

比較例4、7、8の発光装置に用いた蛍光体A-6、A-9、A-10は、組成式(I)において、Mgの組成比bが0.7を超えており、0.0 < b < 0.7を満たす数ではなく、また、Mnの組成比cが0.3より小さく、0.3 < c < 0.7を満たす数ではない。比較例4、7、8の発光装置は、CIE1931に規定されるxy色度座標における数値について、表4に示されるように、設定したx=0.26、y=0.22から実施例1から5よりも大きくずれており、所望の混色光が得られていないことが確認できた。

#### 【0081】

比較例5、6の発光装置は、組成式(I)で表される組成を満たす蛍光体A-7、A-8を使用しているが、その蛍光体A-7、A-8の平均粒径が表1に示されるように10.0μm未満であり、相対NTSC比は100%に近い値となっていたものの、相対光束値が実施例1から5よりも小さかった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0082】

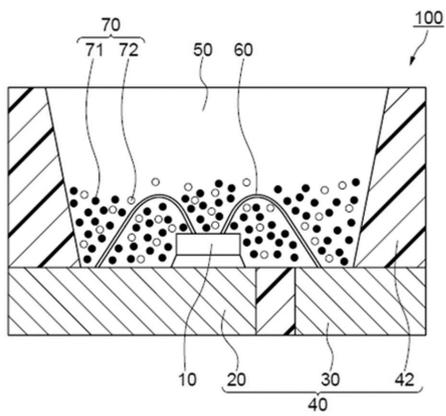
本発明の一実施形態に係る発光装置は、発光ダイオードを励起光源とし、ディスプレイ、バックライト用の光源、一般照明、車載照明等の幅広い分野での使用することができる。本発明の一実施形態に係る発光装置は、広範囲の色再現性を実現できるので、RGBの各色を深く鮮やかに再現することが望まれるモニター、スマートフォン等の液晶表示装置のバックライト用の光源として好適に利用できる。

【符号の説明】

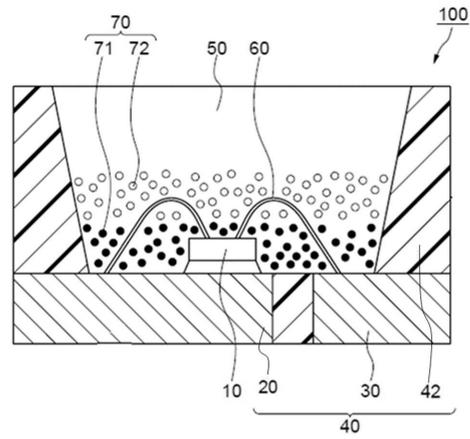
【0083】

10：発光素子、40：成形体、42：樹脂部、50：蛍光部材、71：第一の蛍光体、72：第二の蛍光体、100：発光装置。

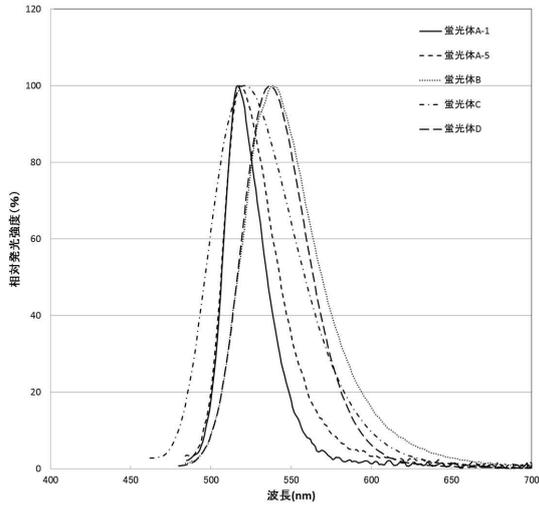
【図1】



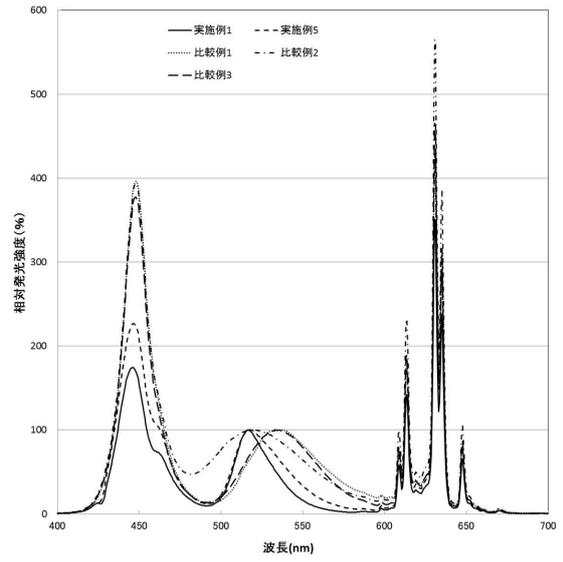
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

(72)発明者 吉田 智一

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

審査官 大和田 有軌

- (56)参考文献 特表2002-531956(JP,A)  
特開2007-049114(JP,A)  
特開2016-119448(JP,A)  
特開2016-042579(JP,A)  
国際公開第2009/107535(WO,A1)  
特開2007-116116(JP,A)  
特開2006-008721(JP,A)  
特開2005-132870(JP,A)  
特開2004-172091(JP,A)  
特開2004-155907(JP,A)  
特開平10-001666(JP,A)  
米国特許出願公開第2014/0111082(US,A1)  
米国特許出願公開第2010/0132789(US,A1)  
米国特許第06466135(US,B1)  
特許第6460141(JP,B2)  
Shinji Okamoto, et al., "Photoluminescence Properties of BaMgAl10017 Doped with High Concentration of Mn<sup>2+</sup> for Blue-LED-Based Solid-State Lighting", Journal of The Electrochemical Society, 2011年10月 5日, Vol.158, No.11, p.J363-J367

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L	33/00	-	33/64
C09K	11/00	-	11/89
F21V	9/00	-	9/45
G02B	5/20	-	5/28