

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4442101号
(P4442101)

(45) 発行日 平成22年3月31日(2010.3.31)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.		F I		
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/59	C Q H	
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	J	
H01L 33/44	(2010.01)	H01L 33/00	3 O O	
H01L 33/50	(2010.01)	H01L 33/00	4 I O	
H01J 61/44	(2006.01)	H01J 61/44	N	

請求項の数 14 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2003-70043 (P2003-70043)
 (22) 出願日 平成15年3月14日(2003.3.14)
 (65) 公開番号 特開2004-277547 (P2004-277547A)
 (43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)
 審査請求日 平成18年2月13日(2006.2.13)

(73) 特許権者 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
 (72) 発明者 高島 優
 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 亀島 正敏
 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 玉置 寛人
 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 中西 祐子

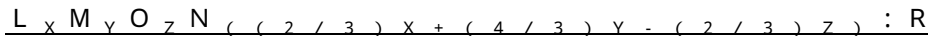
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸窒化物蛍光体及びそれを用いた発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の一般式で表され、



(Lは、Baである。Mは、Siである。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、Euである。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、1.5 < Z < 2.5である。)

前記Lの一部は、前記Rで置換されており、前記Lと前記Rとの混合量に対して、前記Rの量は、

(前記Lと前記Rとの混合量) : (前記Rの量) = 1 : 0.01乃至1 : 0.05のモル比で表され、

斜方晶系の結晶構造を持つことを特徴とする酸窒化物蛍光体。

【請求項2】

前記X、前記Y、前記Zは、X = 1、Y = 2、Z = 2であることを特徴とする請求項1に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項3】

前記酸窒化物蛍光体は、360nm以上420nm以下、若しくは、450nm以上470nm以下に発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 4】

前記酸窒化物蛍光体は、青緑色から緑色領域に発光ピーク波長を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の少なくともいずれか一項に記載の酸窒化物蛍光体。

【請求項 5】

励起光源と、
該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体と、
を有する発光装置であって、
前記蛍光体は、請求項 1 乃至 4 の少なくともいずれか一項に記載の酸窒化物蛍光体を有することを特徴とする発光装置。

【請求項 6】

前記蛍光体は、前記酸窒化物蛍光体と共に用いられる第 2 の蛍光体が含有されており、
該第 2 の蛍光体は、前記励起光源からの光、及び、前記酸窒化物蛍光体からの光、の少なくとも一部を波長変換し、可視光領域に発光ピーク波長を有していることを特徴とする請求項 5 に記載の発光装置。

【請求項 7】

前記第 2 の蛍光体は、青色系領域から、緑色系、黄色系、赤色系領域までに少なくとも 1 以上の発光ピーク波長を有していることを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 8】

前記発光装置は、
前記励起光源からの光の一部と、
前記酸窒化物蛍光体からの光と、
前記第 2 の蛍光体からの光と、
のうち少なくとも 2 以上の光が混合されて放出されることを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 9】

前記発光装置は、前記励起光源の有する発光ピーク波長から、前記酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長若しくは第 2 の蛍光体の有する発光ピーク波長までの、中間の発光色を有することを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 10】

前記中間の発光色は、白色系の発光をすることを特徴とする請求項 9 に記載の発光装置

【請求項 11】

前記発光装置は、少なくとも、430～500nm、500～730nm に 1 以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する請求項 6 に記載の発光装置。

【請求項 12】

前記励起光源は、発光素子であることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の発光装置。

【請求項 13】

前記発光素子の発光層は、In を含む窒化物半導体を有することを特徴とする請求項 1 2 に記載の発光装置。

【請求項 14】

前記第 2 の蛍光体は、希土類アルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする請求項 6 に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光、電子線、X線などの電磁波や、熱などにより励起され発光する蛍光体に関し、特に、蛍光ランプ等の一般照明、車載照明、液晶用バックライト、ディスプレイ等の発光装置に関する。特に、半導体発光素子を用いる白色系及び多色系の発光装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光素子を用いた発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色の発光をする。また、該発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、LED (Light Emitting Diode)、LD (Laser Diode) などの半導体発光素子を用いる発光装置は、各種の光源として利用されている。

【0003】

発光素子の光の一部、若しくは全てを蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

10

【0004】

これら発光装置のうち、蛍光灯等の照明、車載照明、ディスプレイ、液晶用バックライト等の幅広い分野で、白色系に発光する発光装置（以下、「白色系発光装置」という。）が求められている。また、半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせることにより、パステルカラーなどの色味の発光装置が求められている。

【0005】

白色系の半導体発光素子を用いた発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起光源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

20

【0006】

例えば、発光素子に青色系に発光する発光素子（以下、「青色系発光素子」という。）を用い、該青色系発光素子表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該発光素子は、InGaN系材料を使った青色系発光素子である。また、蛍光体は、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

【0007】

また、近年、可視光の短波長領域の発光素子を用い、青色系に発光する蛍光体と、黄色系に発光するYAG系蛍光体と、を組み合わせる白色系発光装置が報告されている。この場合、黄色系に発光するYAG系蛍光体は、可視光の短波長領域の光でほとんど励起されず、発光が行われない。そのため、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、青色系に発光させる。次に、該青色系の光によりYAG系蛍光体が励起され、黄色系に発光させる。これにより、青色系蛍光体の青色光と、YAG系蛍光体の黄緑色から黄色光との混色により、白色系に発光させている。

30

【0008】

当該発光装置に使用される蛍光体は、種々のものが開発されている。

【0009】

例えば、希土類元素を発光中心に用いた酸化物系蛍光体は、従来から広く知られており、一部は、実用化されている。しかし、窒化物蛍光体や酸窒化物蛍光体については、あまり研究されておらず、酸化物系蛍光体に比べて、わずかの研究報告しかなされていない。例えば、Si-O-N、Mg-Si-O-N、Ca-Al-Si-O-N等で表されるオキシ窒化物ガラスの蛍光体がある（特許文献1参照）。また、Euが賦活されたCa-Al-Si-O-Nで表されるオキシナイトライドガラスの蛍光体がある（特許文献2参照）。

40

【0010】

【特許文献1】

特開2001-214162号公報

【特許文献2】

特開2002-76434号公報

50

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかし、従来の蛍光体は、発光輝度が低く、発光装置に用いるには不十分である。励起光源として紫外領域の発光素子を用いる発光装置においては、該発光素子により青色系蛍光体を励起し、該励起光により Y A G 系蛍光体を励起する二段階励起であるため、高効率の白色光を得難い。そのため可視光の短波長領域の光により直接、波長変換され緑色から黄色を発する蛍光体が求められている。

【 0 0 1 2 】

また、可視光の短波長領域の発光素子と、蛍光体とを用いる白色系発光装置は、適当な蛍光体が製造されておらず、実用に耐える発光装置は市販されていない。そのため、可視光の短波長領域で効率よく発光する蛍光体が求められている。

10

【 0 0 1 3 】

また、上記特許文献 1 及び 2 の酸窒化物蛍光体等は、発光輝度が低く、発光装置に用いるには不十分である。また、オキシ窒化物ガラスの蛍光体は、ガラス体であるため、一般に加工し難いものである。

【 0 0 1 4 】

さらに、発光輝度の高い、所望の色調に発光する発光装置が求められている。

【 0 0 1 5 】

従って、本発明は、紫外から可視光領域の励起光源により励起され、波長変換される青緑色系から黄色系に発光色を有する蛍光体を用いる発光装置を提供することを目的とする。特に、色調の調整が容易な蛍光体を用いる発光装置を提供することを目的とする。

20

【 0 0 1 6 】

【 課題を解決するための手段 】

上記課題を解決するため、本発明は、賦活剤 R に希土類元素を用いており、B e、M g、C a、S r、B a、Z n からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 I I 族元素と、C、S i、G e、S n、T i、Z r、H f からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上である第 I V 族元素と、を少なくとも含有する酸窒化物蛍光体であって、前記 R の添加量を制御することを特徴とする酸窒化物蛍光体に関する。励起光源からの光により励起される蛍光体は、賦活剤 R の添加量を制御することにより、発光ピーク波長を短波長若しくは長波長側にシフトし、併せて、色調を調整することができる。

30

【 0 0 1 7 】

前記酸窒化物蛍光体に含まれる第 I I 族元素の一部は、前記賦活剤 R で置換されており、前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量に対して、前記賦活剤 R の量は、(前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量) : (前記賦活剤 R の量) = 1 : 0 . 0 0 1 乃至 1 : 0 . 8 のモル比で表される酸窒化物蛍光体であることが好ましい。該範囲にすることにより、高い発光輝度を保持しつつ、色調を変化することができる。前記第 I I 族元素に S r を用いた場合、特に、4 0 0 n m 近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤 R の添加量は、(前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量) : (前記賦活剤 R の量) = 1 : 0 . 0 1 乃至 1 : 0 . 2 であることが好ましい。また、4 6 0 n m 近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤 R の添加量は、(前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量) : (前記賦活剤 R の量) = 1 : 0 . 0 2 乃至 1 : 0 . 2 6 であることが好ましい。前記第 I I 族元素に C a を用いた場合、特に、4 0 0 n m 近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤 R の添加量は、(前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量) : (前記賦活剤 R の量) = 1 : 0 . 0 1 乃至 1 : 0 . 5 であることが好ましい。また、4 6 0 n m 近傍の励起光源を用いて、本発明に係る酸窒化物蛍光体を照射する場合は、賦活剤 R の添加量は、(前記第 I I 族元素と前記賦活剤 R との混合量) : (前記賦活剤 R の量) = 1 : 0 . 0 1 乃至 1 : 0 . 7 であることが好ましい。該範囲にすることにより、高い発光効率を有する酸窒化物蛍光体を提供することができるからである。また、色度座標において、賦活剤 R の含有量を増やすことにより、色調 x は右方向にシフトし、色調 y は下

40

50

方向にシフトする。これにより色調を変化することができる。

【0018】

前記酸窒化物蛍光体は、組成にOとNとを含み、該Oと該Nの重量比が、Oの1に対し、Nが0.2~2.1であることを特徴とする酸窒化物蛍光体に関する。これにより、励起光源からの光により励起され、緑色から黄色系領域に発光色を有する蛍光体を提供することができる。

【0019】

前記酸窒化物蛍光体は、一般式、 $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)}$: R、又は、 $L_x M_y Q_t O_z N_{((2/3)x + (4/3)y + t - (2/3)z)}$: R (Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、0 < T < 0.5、1.5 < Z < 2.5である。)で表される。該酸窒化物蛍光体は、紫外から可視光の短波長領域の励起光により励起され、緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を有する。また、該酸窒化物蛍光体は、YAG系蛍光体と比べて、同等以上の安定性を有する。さらに、該酸窒化物蛍光体は、ガラス体(非晶質)でなく、発光部は結晶性を有する粉体、粒体であるため、製造及び加工し易い。前記X、Y、Zは、上記範囲にすることにより、発光効率の良い蛍光体を提供することができる。すなわち上記範囲内では、実質的に発光性を有する結晶層が形成される。それに対し、上記範囲外になると、発光効率の低下を生じる。

【0020】

前記組成は、 $L_x M_y O_z N_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z -)}$: R、又は、 $L_x M_y Q_t O_z N_{((2/3)x + (4/3)y + t - (2/3)z -)}$: R (0 < 1である。)で表されることもある。酸窒化物蛍光体は、窒素が欠損する場合もあるからである。但し、は0に近いほど、結晶性が良くなり、発光輝度が高くなる。

【0021】

前記X、前記Y、前記Zは、X = 1、Y = 2、Z = 2であることが好ましい。当該組成の時に、結晶性が良くなり、発光効率が高くなるからである。

【0022】

前記Rは、50重量%以上がEuであることが好ましい。前記Rである希土類元素は、高い発光効率を有することから、Euであることが好ましい。該範囲のEu量を用いることにより、高い発光効率を有することができるからである。

【0023】

前記酸窒化物蛍光体は、360nm乃至490nmに発光ピーク波長を有する励起光源からの光により励起され、前記発光ピーク波長よりも長波長側に発光ピーク波長を有することを特徴とする酸窒化物蛍光体に関する。当該範囲の励起光源を用いることにより、発光効率の高い蛍光体を提供することができるからである。特に、240~480nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましく、そのうち更に、350~410nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましい。

【0024】

前記酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光ピーク波長を有する。前記酸窒化物蛍光体は、青緑色から黄赤色領域に発光を有する。黄色系に発光ピーク波長を有するYAG系蛍光体では、紫外から可視光の短波長領域の励起光を用いて発光させても、ほとんど発光しないが、本発明に係る酸窒化物蛍光体は、該領域の励起光により、高い発光効率を示す。そのほか、励起光源に青色系の光を用いる場合も、高い発光効率を示す。

【0025】

青緑色から黄赤色系領域は、485~610nmの範囲をいう。

【0026】

10

20

30

40

50

前記酸窒化物蛍光体は、50重量%以上が結晶構造を有することを特徴とする酸窒化物蛍光体に関する。前記結晶構造は、斜方晶系であることが好ましい。前記酸窒化物蛍光体は、少なくとも50重量%以上、好ましくは80重量%以上が結晶構造を有している。これは、発光性を有する結晶相の割合を示し、50重量%以上、該結晶相を有しておれば、実用に耐え得る発光が得られる。結晶相が多いほど良い。これにより、発光輝度を高くすることができ、かつ、酸窒化物蛍光体の製造及び加工を、し易くすることができる。

【0027】

前記酸窒化物蛍光体は、500nm近傍よりも370nm近傍の方が、高い強度を有する励起スペクトルを持っていることが好ましい。これにより、青色領域よりも紫外線領域の方が、より高い輝度を示す。つまり、青色領域の発光素子を用いるよりも、紫外線領域領域の発光素子を用いる方が、高い発光効率を示すことができる。

10

【0028】

本発明は、励起光源と、該励起光源からの光の少なくとも一部を波長変換する蛍光体と、を有する発光装置であって、前記蛍光体は、請求項1乃至12の少なくともいずれか一項に記載の酸窒化物蛍光体を有することを特徴とする発光装置に関する。請求項1乃至12に記載の酸窒化物蛍光体を用いることにより、発光ピーク波長及び色調が異なる所望の色調の発光装置を提供することができる。また、発光効率の高い発光装置を提供することができる。黄色系に発光ピーク波長を有するYAG系蛍光体では、紫外の励起光を照射して発光させても、ほとんど発光しないが、本発明に係る酸窒化物蛍光体は、紫外から可視光の短波長領域の励起光を照射することにより、発光し、高い発光効率を示す。

20

【0029】

請求項1乃至12に記載の酸窒化物蛍光体は、紫外から可視光の短波長領域の励起光源によって励起され、励起光源の光の一部を吸収する。該励起され、吸収された酸窒化物蛍光体は、波長変換を行う。該波長変換された光は、緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を持っている。これにより、酸窒化物蛍光体は、発光素子からの光の一部を吸収し、緑色から黄色系領域に発光ピーク波長を持っている発光スペクトルを有している。また、該酸窒化物蛍光体は、高い発光効率を有しており、発光素子からの光を極めて効率よく、光放出することができる。更に、発光素子からの光と、酸窒化物蛍光体の光と、の混色により、発光素子の発光色から酸窒化物蛍光体の発光色までの中間色を発する発光装置を提供することができる。

30

【0030】

ここで、紫外から可視光の短波長領域は、特に限定されないが240nm~500nmの領域をいう。特に、290nm~470nmの範囲が好ましい。より好ましくは、340nm~410nmの範囲である。

【0031】

前記励起光源は、紫外から可視光の短波長領域に少なくとも1以上の発光ピーク波長があることが好ましい。当該範囲の励起光源を用いることにより、発光効率の高い蛍光体を提供することができるからである。特に、240nm~470nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましく、そのうち更に、350nm~470nmに発光ピーク波長を有する励起光源を用いることが好ましい。

40

【0032】

前記励起光源は、発光素子であることが好ましい。発光素子は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、該発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため、発光素子と酸窒化物蛍光体とを組み合わせる発光装置であることが好ましい。

【0033】

前記発光素子の発光層は、Inを含む窒化物半導体を有することが好ましい。これにより、発光素子は、350nm~410nm付近に発光ピーク波長を有する光を放出し、該発光素子からの光により、前記酸窒化物蛍光体が励起され、所定の発光色を示す発光装置を

50

得ることができる。前記酸窒化物蛍光体は、350nm～410nm近傍でも強く発光するためである。この場合には、可視光領域に発光ピーク波長を有する励起光源を使用する場合と異なり、励起光源が実質的に発光装置の色調変化に影響を与えない発光スペクトルを放出することができる。また半導体素子を使用するため、発光スペクトル幅を狭くさせることが可能であることから、酸窒化物蛍光体を効率よく励起することができ、発光効率の良い発光装置を得ることができる。

【0034】

前記蛍光体は、前記酸窒化物蛍光体と共に用いられる第2の蛍光体が含有されており、該第2の蛍光体は、前記励起光源からの光、及び、前記酸窒化物蛍光体からの光、の少なくとも一部を波長変換し、可視光領域に発光ピーク波長を有していることが好ましい。これにより、励起光源からの光と、酸窒化物蛍光体の光と、第2の蛍光体の光と、の混色により、可視光領域に発光色を有する発光装置を提供することができる。該発光装置は、励起光源の発光色から、酸窒化物蛍光体の発光色、又は第2の蛍光体の発光色までの波長域であれば、所望の発光色を放出することができる。

10

【0035】

前記第2の蛍光体は、青色系領域から、緑色系、黄色系、赤色系領域までに少なくとも1以上の発光ピーク波長を有している蛍光体を含む発光装置に関する。これにより、発光装置は、所望の発光色を示すことができるからである。特に、紫外から可視光の短波長領域に発光ピーク波長を有する励起光源により励起された酸窒化物蛍光体の緑色と、第2の蛍光体の青色、及び、赤色の三原色を組み合わせることにより、種々の発光色を実現することができるからである。但し、緑色と赤色、緑色と黄色等の、2種類の色の組合せからなる発光装置でもよい。

20

【0036】

前記第2の蛍光体は、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に賦活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。これにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の高い発光装置を提供することができるからである。また、演色性の良好な発光装置を提供することができる。但し、第2の蛍光体は、上記に限られず、種々の色味に発光する蛍光体を使用することができる。

30

【0037】

前記発光装置は、前記励起光源からの光の一部と、前記酸窒化物蛍光体からの光と、前記第2の蛍光体からの光と、のうち少なくとも2以上の光が混合されて放出されることが好ましい。これにより、発光装置の発光色を調整し、所望の発光色を放出することができる。特に、紫外線領域で発光する発光素子を用いる場合、人間の目は、ほとんど紫外線領域の発光色を見ることができない。そのため、酸窒化物蛍光体からの光と、第2の蛍光体の光と、の混合による発光色を示す。該発光色は、蛍光体のみによって、発光色が定まるため、発光色の調整が極めて行いやすい。ここで、第2の蛍光体として表現しているが、第2の蛍光体は、1種類のみに限られず、数種類の蛍光体が含まれていても良い。数種類の蛍光体を含むことにより、より微妙な色度調整が可能となるからである。また、特に、紫外線若しくは可視光の短波長域の発光素子を用いる場合、該発光素子からの光は、人間の目に色味を感じることが少ないため、製造バラツキによる色度ずれが少ない。

40

【0038】

前記発光装置は、前記励起光源の有する発光ピーク波長から、前記酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長若しくは第2の蛍光体の有する発光ピーク波長までの、中間の発光色を有することができる。励起光源の有する発光スペクトルは、酸窒化物蛍光体、若しくは、第2の蛍光体よりも、短波長にあり、高いエネルギーを有している。この高いエネルギー

50

領域から酸窒化物蛍光体及び第2の蛍光体の低いエネルギー領域までの発光色を放出することができる。特に、発光素子の有する発光ピーク波長から、酸窒化物蛍光体の有する第1の発光ピーク波長若しくは第2の蛍光体の有する第2の発光ピーク波長までの、発光色を示している。例えば、発光素子の発光ピーク波長が青色領域にあり、励起された第1の蛍光体の発光ピーク波長が緑色にあり、励起された第2の蛍光体の発光ピーク波長が赤色にある場合、3色の混色により白色系の発光色を示すことが可能である。異なる例として、発光素子の発光ピーク波長が紫外領域にあり、励起された第1の蛍光体の発光ピーク波長が緑色にあり、励起された第2の蛍光体の発光ピーク波長が黄色と赤色にある場合、やや黄色みがかかった白色系及び多色系の発光色を示すことが可能である。酸窒化物蛍光体と、第2の蛍光体の配合量を変化させることにより、酸窒化物蛍光体の発光色に近い色味から、第2の蛍光体の発光色に近い色味までの発光色を示すことができる。さらに、第2の蛍光体が、2以上の発光ピーク波長を有する場合は、励起光源の有する発光ピーク波長と、酸窒化物蛍光体の有する発光ピーク波長と、第2の蛍光体の有する2以上の発光ピーク波長との間の発光色を示す発光装置である。第2の蛍光体は、1種類だけでなく、2種類以上組み合わせることもできる。白色系に発光する発光装置だけでなく、パステルカラーなどの種々の色味に発光する発光装置も求められている。緑色系に発光する酸窒化物蛍光体と、赤色系に発光する蛍光体と、青色系に発光する蛍光体とを、種々組み合わせることにより所望の色味の発光装置を提供することができる。色味が異なる発光装置は、蛍光体の種類を変更する方法だけでなく、組み合わせる蛍光体の配合比を変更する方法や、励起光源に蛍光体を塗布する塗布方法を変更する方法や、励起光源の点灯時間を調整する方法などがある。

【0039】

前記中間の発光色は、白色系の発光をすることが好ましい。特に、黒体輻射の軌跡付近の白色系の発光をすることが好ましい。これにより、照明用、液晶のバックライト、ディスプレイ等の種々の用途に用いることができるからである。

【0040】

前記発光装置は、少なくとも、430nm～500nm、500nm～730nmに1以上の発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する発光装置であることが好ましい。青色光と緑色光と赤色光等を組み合わせることにより所望の色味に発光する発光装置を提供することができる。このため、蛍光体をいくつか組み合わせるなどにより、演色性の向上が図られる。同じ白色系の発光であっても、黄色みがかかった白色もあれば、青みがかかった白色も存在する。そこで、上記範囲に発光ピーク波長がある発光スペクトルを有する以上のように、本発明に係る発光装置は、紫外から可視光領域の発光素子により励起され、波長変換される酸窒化物蛍光体を用いる発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。該酸窒化物蛍光体は、高い発光効率を有しており、安定で、再現性の高い蛍光体である。また、発光素子と酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体とを組み合わせることにより所望の発光色を有する発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る発光装置、及び該発光装置に用いられる酸窒化物蛍光体、並びにその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0042】

本発明に係る発光装置は、発光素子と、該発光素子からの光の少なくとも一部を波長変換する第1の蛍光体及び/又は第2の蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。ここで、色名と色度座標との関係は、JIS Z 8110を参照している。

【0043】

(励起光源)

励起光源は、紫外から可視光の短波長側に発光ピーク波長を有するものを使用する。該範

10

20

30

40

50

囲に発光ピーク波長を有する励起光源であれば、特に限定されない。励起光源としてランプや半導体発光素子等があるが、半導体発光素子を用いることが好ましい。

【0044】

(発光装置)

実施の形態1の発光装置は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体層2とから構成される発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

10

【0045】

サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層(図示しない)が設けられており、この発光層から出力される発光ピーク波長は、紫外から青色領域の500nm以下近傍の発光スペクトルを有する。

【0046】

この発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンド(接着)する。ダイボンド後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンドし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンドする。

20

【0047】

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、あらかじめ所望の割合に均一に混合しておく。

【0048】

蛍光体11注入後、あらかじめモールド部材15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図1に示すような砲弾型の発光装置とする。

【0049】

(発光装置)

上記の実施の形態1の発光装置と異なる実施の形態2の発光装置についての具体的構成について詳述する。図2は、本発明に係る発光装置を示す図である。実施の形態2の発光装置は、表面実装型の発光装置を形成する。発光素子101は、紫外光励起の窒化物半導体発光素子を用いることができる。また、発光素子101は、青色光励起の窒化物半導体発光素子も用いることもできる。ここでは、紫外光励起の発光素子101を例にとって、説明する。発光素子101は、発光層として発光ピーク波長が約370nmのInGaN半導体を有する窒化物半導体発光素子を用いる。より具体的なLEDの素子構造としてサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、窒化物半導体であるn型AlGaN層、次に発光層を構成するInGaN層の単一量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温で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。)。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。露出されたn型コンタクト層の上にn電極を帯状に形成し、切除されずに残ったp型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄膜から成る透光性p電極が形成され、さらに透光性p電極の上にはn電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

30

40

【0050】

50

次に、中央部に凹部を有し、且つ前記凹部の両側にコパール製のリード電極102が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105を用いる。前記パッケージ105及びリード電極102の表面にはNi/Ag層が設けられている。パッケージ105の凹部内に、Ag-Sn合金にて上述の発光素子101をダイボンドする。このように構成することにより、発光装置の構成部材を全て無機物とすることができ、発光素子101から放出される発光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であったとしても飛躍的に信頼性の高い発光装置が得られる。

【0051】

次に、ダイボンドされた発光素子101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102とをそれぞれAgワイヤ104にて電氣的導通を取る。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部107を有するコパール製リッド106にて封止しシーム溶接を行う。ガラス窓部には、あらかじめニトロセルロース90wt%とアルミナ10wt%からなるスラリーに対してCaSi₂O₂N₂:Eu、(Y_{0.8}Gd_{0.2})₃Al₅O₁₂:Ce等の蛍光体108を含有させ、リッド106の透光性窓部107の背面に塗布し、220にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成してある。こうして形成された発光装置を発光させると白色が高輝度に発光可能な発光ダイオードとすることができる。これによって色度調整が極めて簡単で量産性、信頼性に優れた発光装置とすることができる。以下、本発明の各構成について詳述する。

【0052】

以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0053】

(蛍光体11、108)

蛍光体11、108は、酸窒化物蛍光体が含まれている。また、蛍光体11、108は、酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体とを組み合わせたものも使用することができる。本発明に係る酸窒化物蛍光体は、賦活剤に希土類元素を用いており、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素と、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素と、を少なくとも含有する。該元素の組合せは任意であるが、以下の組成のものを使用することが好ましい。該酸窒化物蛍光体は、L_xM_yO_zN_{((2/3)x + (4/3)y - (2/3)z)}:R、又は、L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)x + (4/3)y + t - (2/3)z)}:R(Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第III族元素である。Oは、酸素元素である。Nは、窒素元素である。Rは、希土類元素である。0.5 < X < 1.5、1.5 < Y < 2.5、0 < T < 0.5、1.5 < Z < 2.5である。)の一般式で表される。前記X、前記Y、前記Zは、該範囲で高い輝度を示す。そのうち特に、一般式中、前記X、前記Y、前記Zが、X=1、Y=2、Z=2で表される酸窒化物蛍光体は高い輝度を示すため特に好ましい。但し、上記範囲に限定されず、任意のものも使用できる。具体的にはCaSi₂O₂N₂:Eu、SrSi₂O₂N₂:Eu、BaSi₂O₂N₂:Eu、ZnSi₂O₂N₂:Eu、CaGe₂O₂N₂:Eu、SrGe₂O₂N₂:Eu、BaGe₂O₂N₂:Eu、ZnGe₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.5}Sr_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.5}Ba_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.5}Zn_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.5}Be_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Sr_{0.5}Ba_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.8}Mg_{0.2}Si₂O₂N₂:Eu、Sr_{0.8}Mg_{0.2}Si₂O₂N₂:Eu、Ca_{0.5}Mg_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、Sr_{0.5}Mg_{0.5}Si₂O₂N₂:Eu、CaSi₂B_{0.1}O₂N₂:Eu、SrSi₂B_{0.1}O₂N₂:Eu、BaSi₂B_{0.1}O₂N₂:Eu、ZnSi₂B_{0.1}O₂N₂:Eu、CaGe₂B_{0.01}O₂N₂:Eu、SrGe₂G

10

20

30

40

50

$a_{0.01}O_{2.0}N_{2.0} : Eu, BaGe_2In_{0.01}O_{2.0}N_{2.0} : Eu, ZnGe_2Al_{0.05}O_{2.0}N_{2.0} : Eu, Ca_{0.5}Sr_{0.5}Si_2B_{0.3}O_{2.0}N_{2.0} : Eu, CaSi_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, SrSi_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, BaSi_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{0.5}Ba_{0.5}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{0.5}Sr_{0.5}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{1.5}Si_{2.5}O_{2.5}N_{2.7} : Eu, Sr_{1.5}Si_{2.5}O_{2.5}N_{2.7} : Eu, Ba_{1.5}Si_{2.5}O_{2.5}N_{2.7} : Eu, Ca_{1.0}Ba_{0.5}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{1.0}Sr_{0.5}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{0.5}Si_{1.5}O_{1.5}N_{1.7} : Eu, Sr_{0.5}Si_{1.5}O_{1.5}N_{1.7} : Eu, Ba_{0.5}Si_{1.5}O_{1.5}N_{1.7} : Eu, Ca_{0.3}Ba_{0.2}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu, Ca_{0.2}Sr_{0.3}Si_{2.5}O_{1.5}N_{3.0} : Eu$

等で表される酸窒化物蛍光体を使用することができる。また、ここで示すように、本酸窒化物蛍光体は、OとNとの比を変化させることで、色調や輝度を調節することができる。また、 $(L+M)/(O+N)$ で示す陽イオンと陰イオンのモル比を変化させることでも、発光スペクトルや強度を調整することも可能である。これは、例えば、真空などの処理を施し、NやOを脱離させること等により可能であるが、この方法には、限定されない。この酸窒化物蛍光体の組成中には、Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Auの少なくとも1種以上含有されていてもよい。これらを添加することにより輝度、量子効率等の発光効率を調整することができるからである。また、その他の元素も特性を損なわない程度に入っていることも良い。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

10

20

【0054】

前記酸窒化物蛍光体に含まれる第II族元素の一部は、前記賦活剤Rで置換される。前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量に対して、前記賦活剤Rの量は、(前記第II族元素と前記賦活剤Rとの混合量) : (前記賦活剤Rの量) = 1 : 0.001乃至1 : 0.8のモル比であることが好ましい。

【0055】

Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。つまり、Ca、Sr等を単体で用いてもよいが、CaとSr、CaとBa、SrとBa、CaとMg等、種々組合せを変えることもできる。SrとCaとの混合物は、所望により配合比を変えることができる。特に、Lは、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群から選ばれるCa、Sr、Baのいずれかを必須とする少なくとも1種以上である第II族元素であることが好ましい。

30

【0056】

Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第IV族元素である。Mも、Si、Ge等を単体で用いてもよいが、SiとGe、SiとC等、種々組合せを変えることもできる。該元素を用いることができるが、特にSi、Geを用いることが好ましい。これにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができるからである。特に、Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Hfからなる群から選ばれるSiを必須とする少なくとも1種以上である第IV族元素であることが好ましい。

40

【0057】

Rは、希土類元素である。具体的には、Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luである。これら希土類元素のうち、Euが好ましい。また、Euと、希土類元素から選ばれる少なくとも1以上の元素と、を含んでいるものも使用することができる。特に、賦活剤Rは、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選ばれるEuを必須とする少なくとも1種以上である希土類元素であることが好ましい。Eu以外の元素は、共賦活剤として、作用するためである。Rは、Euが50重量%以上含有されていることが好ましい。

【0058】

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。本発明では、Euのみを用いて

50

説明するが、これに限定されず、Euと共付活させたものも使用することができる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を賦活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、一般に3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。

【0059】

母体材料として、主成分のL、Mも、それぞれの化合物を使用することができる。これら主成分のL、Mは、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。また、あらかじめ主成分のL、Mの元素を混合し、使用してもよい。

【0060】

Qは、B、Al、Ga、Inからなる群から選ばれる少なくとも1種以上である第II族元素である。Qも、金属、酸化物、イミド、アミド、窒化物及び各種塩類などを用いることができる。例えば、 B_2O_6 、 H_3BO_3 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 AlN 、 GaCl_3 、 InCl_3 等である。

【0061】

Lの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物を母体材料として、混合する。該母体材料中に、Euの酸化物を賦活剤として混入する。これらを所望量計り、均一になるまで混合する。特に、該母体材料のLの窒化物、Mの窒化物、Mの酸化物は、 $0.5 < \text{Lの窒化物} < 1.5$ 、 $0.25 < \text{Mの窒化物} < 1.75$ 、 $2.25 < \text{Mの酸化物} < 3.75$ 、のモル比で混合されていることが好ましい。これらの母体材料を、 $\text{L}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}((2/3)x + y - (2/3)z)$: R又は $\text{L}_x\text{M}_y\text{Q}_t\text{O}_z\text{N}((2/3)x + y + t - (2/3)z)$: Rの組成比となるように、所定量を秤量して混合する。

【0062】

(酸窒化物蛍光体の製造方法)

次に、本発明に係る酸窒化物蛍光体、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Euの製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。図3は、酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

【0063】

まず所定配合比となるように、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を混合する。

【0064】

あらかじめSrの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物を準備する。これら原料は、精製したものをを用いる方が良いが、市販のものをを用いても良い。具体的には、以下の方法により酸窒化物蛍光体を製造する。

【0065】

原料のSrに窒化物 Sr_3N_2 を使用する。原料のSrは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物、 SrO などの化合物を使用することもできる。また原料Srは、B、Gaなどを含有するものでもよい。

【0066】

Srの窒化物 Sr_3N_2 を粉砕する(P1)。Srは、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

【0067】

原料にSiの窒化物 Si_3N_4 を使用する。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC などである。原料のSiの純度は、3N以上のものが好ましいが、B、Gaなどが含有されていてもよい。

【0068】

Siの窒化物 Si_3N_4 を粉砕する(P2)。Siの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。

【0069】

原料にSiの酸化物 SiO_2 を使用する。ここでは、市販のものをを用いる(和光純薬製 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072)。

10

20

30

40

50

【0070】

Siの酸化物SiO₂を粉砕する(P3)。

【0071】

原料にEuの酸化物Eu₂O₃を使用する。原料は、Euの単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。特に、酸化ユウロピウムの他、窒化ユウロピウムを使用することが好ましい。これは、生成物中に酸素、又は、窒素が含まれているからである。

【0072】

Euの酸化物Eu₂O₃を粉砕する(P4)。

【0073】

上記の原料Srの窒化物Sr₃N₂、Siの窒化物Si₃N₄、Siの酸化物SiO₂、Euの酸化物Eu₂O₃を秤量して、混合する(P5)。上記原料を、所定の配合比になるように、所定のモル量を秤量する。

【0074】

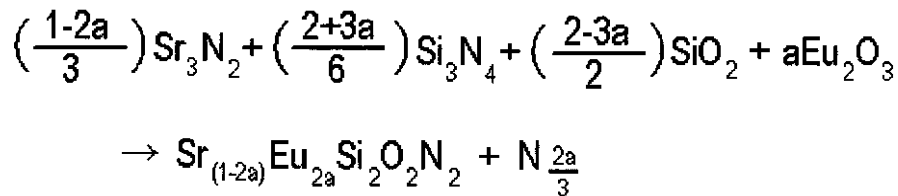
次に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Euの酸化物の混合物を焼成する(P6)。当該混合物を坩堝に投入し、焼成を行う。

【0075】

混合及び焼成により、SrSi₂O₂N₂:Euで表される酸窒化物蛍光体を得ることができる(P7)。この焼成による酸窒化物蛍光体の反応式を、化1に示す。

【0076】

【化1】



ただし、この組成は、配合比率より推定される代表組成であり、その比率の近傍では、実用に耐える十分な特性を有する。また、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

【0077】

焼成は、管状炉、箱型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、特に限定されないが、1200から2000の範囲で焼成を行うことが好ましく、1400から2000の焼成温度が、さらに好ましい。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素(BN)材質の坩堝、ポートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質の坩堝の他に、アルミナ(Al₂O₃)材質の坩堝を使用することもできる。

【0078】

また、焼成は、還元雰囲気中で行うことが好ましい。還元雰囲気は、窒素雰囲気、窒素-水素雰囲気、アンモニア雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気等である。

【0079】

以上の製造方法を使用することにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得ることが可能である。

【0080】

なお、Sr_xSi_yB_zO_zN_{((2/3)x + y + z - (2/3)z)}:Euで表される酸窒化物蛍光体は、以下のようにして製造することができる。

【0081】

あらかじめ、Euの酸化物に、Bの化合物H₃BO₃を乾式混合する。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、前述の他の構成元素と同様、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。このほか、原料のEuは、イミド化合物、アミド

10

20

30

40

50

化合物を用いることもできる。酸化ユウロピウムは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。Bの化合物を乾式混合するが、湿式混合することもできる。

【0082】

Bの化合物 H_3BO_3 を例にとって、酸窒化物蛍光体の製造方法を説明するが、B以外の成分構成元素には、Li、Na、K等があり、これらの化合物、例えば、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $TiOSO_4 \cdot H_2O$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $HfCl_4$ 、 MnO_2 、 $ReCl_5$ 、 $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 、 $AgNO_3$ 、 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 GeO_2 、 $Sn(CH_3COO)_2$ 等を使用することができる。

10

【0083】

EuとBの混合物を粉砕する。粉砕後のEuとBの混合物の平均粒径は、約 $0.1 \mu m$ から $15 \mu m$ であることが好ましい。

【0084】

上記粉砕を行った後、前述の $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ の製造工程とほぼ同様に、Srの窒化物、Siの窒化物、Siの酸化物、Bを含有するEuの酸化物、を混合する。該混合後、焼成を行い、目的の酸窒化物蛍光体を得ることができる。

【0085】

(第2の蛍光体11、108)

20

蛍光体11、108中には、酸窒化物蛍光体と共に、第2の蛍光体が含まれている。第2の蛍光体としては、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類ケイ酸塩、希土類酸硫化物、アルカリ土類硫化物、アルカリ土類チオガレート、アルカリ土類窒化ケイ素、ゲルマン酸塩、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に付活される希土類アルミン酸塩、希土類ケイ酸塩、又は、Eu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体等から選ばれる少なくともいずれか1以上であることが好ましい。具体例として、下記の蛍光体を使用することができるが、これに限定されない。

【0086】

30

Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に付活されるアルカリ土類ハロゲンアパタイト蛍光体には、 $M_5(PO_4)_3X : R$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

【0087】

アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体には、 $M_2B_5O_9X : R$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

40

【0088】

アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体には、 $SrAl_2O_4 : R$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : R$ 、 $CaAl_2O_4 : R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{12} : R$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : R$ (Rは、Eu、Mn、EuとMn、のいずれか1以上である。)などがある。

【0089】

希土類酸硫化物蛍光体には、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 、 $Gd_2O_2S : Eu$ などがある。

【0090】

Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩蛍光体には、 Y_3Al

50

$5 O_{12} : Ce$ 、 $(Y_{0.8} Gd_{0.2})_3 Al_5 O_{12} : Ce$ 、 $Y_3 (Al_{0.8} Ga_{0.2})_5 O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Gd)_3 (Al, Ga)_5 O_{12}$ の組成式で表されるYAG系蛍光体などがある。

【0091】

その他の蛍光体には、 $ZnS : Eu$ 、 $Zn_2 GeO_4 : Mn$ 、 $MGa_2 S_4 : Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。Xは、F、Cl、Br、Iから選ばれる少なくとも1種以上である。) などがある。また、 $M_2 Si_5 N_8 : Eu$ 、 $MSi_7 N_{10} : Eu$ 、 $M_{1.8} Si_5 O_{0.2} N_8 : Eu$ 、 $M_{0.9} Si_7 O_{0.1} N_{10} : Eu$ (Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種以上である。) などもある。

10

【0092】

上述の第2の蛍光体は、所望に応じてEuに代えて、又は、Euに加えてTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti等から選択される1種以上を含有させることもできる。

【0093】

また、上記蛍光体以外の蛍光体であって、同様の性能、効果を有する蛍光体も使用することができる。

【0094】

これらの第2の蛍光体は、発光素子10、101の励起光により、黄色、赤色、緑色、青色に発光スペクトルを有する蛍光体を使用することができるほか、これらの中間色である黄色、青緑色、橙色などに発光スペクトルを有する蛍光体も使用することができる。これらの第2の蛍光体を第1の蛍光体と組み合わせて使用することにより、種々の発光色を有する発光装置を製造することができる。

20

【0095】

例えば、第1の蛍光体である緑色から黄色に発光する $CaSi_2 O_2 N_2 : Eu$ 、又は $SrSi_2 O_2 N_2 : Eu$ と、第2の蛍光体である青色に発光する $(Sr, Ca)_5 (PO_4)_3 Cl : Eu$ 、赤色に発光する $(Ca, Sr)_2 Si_5 N_8 : Eu$ と、からなる蛍光体11、108を使用することによって、演色性の良好な白色に発光する発光装置を提供することができる。これは、色の三原色である赤・青・緑を使用しているため、第1の蛍光体及び第2の蛍光体の配合比を変えることのみで、所望の白色光を実現することができる。特に、励起光源に460nm近傍の光を用いて、酸窒化物蛍光体と第2の蛍光体に照射させたとき、酸窒化物蛍光体が500nm近傍の光を発光する。これにより、演色性に優れた白色系発光装置を提供することができる。

30

【0096】

上記蛍光体11、108の粒径は、 $1 \mu m \sim 20 \mu m$ の範囲が好ましく、より好ましくは $2 \mu m \sim 8 \mu m$ である。特に、 $5 \mu m \sim 8 \mu m$ が好ましい。 $2 \mu m$ より小さい粒径を有する蛍光体は、凝集体を形成しやすい傾向にある。一方、 $5 \mu m \sim 8 \mu m$ の粒径範囲の蛍光体は、光の吸収率及び変換効率が低い。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、発光装置の量産性が向上する。

【0097】

ここで粒径は、空気透過法で得られる平均粒径を指す。具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、 $1 cm^3$ 分の試料を計り取り、専用の管状容器にパッキングした後、一定圧力の乾燥空気を流し、差圧から比表面積を読みとり、平均粒径に換算した値である。本発明で用いられる蛍光体の平均粒径は $2 \mu m \sim 8 \mu m$ の範囲であることが好ましい。また、この平均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い。また、粒度分布も狭い範囲に分布しているものが好ましく、特に、微粒子 $2 \mu m$ 以下の少ないものが好ましい。このように粒径、及び粒度分布のパ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。

40

【0098】

発光装置2における蛍光体108の配置場所は発光素子101との位置関係において種々

50

の場所に配置することができる。例えば、発光素子101を被覆するモールド材料中に、蛍光体108を含有させることができる。また、発光素子101と蛍光体108とを、間隙において配置しても良いし、発光素子101の上部に蛍光体108を、直接載置しても良い。

【0099】

(コーティング部材12、109)

蛍光体11、108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コーティング部材(バインダー)を用いて、付着させることができる。コーティング部材12、109は、蛍光体11、108を発光素子10、101や窓部107等に固着させるためのバインダーとしての役割を有することもある。コーティング部材(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11、108の分散性を向上させることができ好ましい。

10

【0100】

また、コーティング部材(バインダー)12、109として、窓部107の熱膨張率と近似である無機物を使用すると、蛍光体108を良好に前記窓部107に密着させることができ好ましい。具体的方法として、沈降法やゾル-ゲル法、スプレー法等を用いることができる。例えば、蛍光体11、108に、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、該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。

20

【0101】

また、無機物である結着剤をコーティング部材(バインダー)12、109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輻射線に対して吸収が少なく、コーティング部材(バインダー)12、109中にて極めて安定であることが好ましい。

【0102】

また、粒径の大きな蛍光体をコーティング部材(バインダー)12、109に付着させる場合、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リン酸塩、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。

30

【0103】

ここで、上記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。前記ビヒクルとは、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1wt%含有させることにより、有機系ビヒクルが得られる。

【0104】

このようにして得られた結着剤スラリーに、蛍光体11、108を含有させて塗布液を製作する。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。

40

【0105】

前記塗布液を前記窓部107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、前記ビヒクルを飛散させる。これにより所望の場所に蛍光体層が結着剤にて付着される。

【0106】

(発光素子10、101)

本発明において発光素子10、101は、蛍光体を効率よく励起可能な発光波長を発光で

50

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、BiInAlGaN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11、108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 $In_x Al_y Ga_{1-x-y} N$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $x + y < 1$ ）がより好適に挙げられる。

【0107】

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

【0108】

発光素子10、101に、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ア、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ア基板を利用することが好ましい。このサファイア基板の上に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。サファイア基板の上に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。

20

【0109】

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、サファイア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 Grows 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。

30

【0110】

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。サファイア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型側からエンチングさせ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、半導体ウェ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。

40

【0111】

本発明の発光装置において、量産性よく形成させるためには、蛍光体11、108を発光素子10、101に固着する際に、樹脂を利用して形成することが好ましい。この場合、蛍光体11、108からの発光波長と透光性樹脂の劣化等を考慮して、発光素子10、101は紫外域に発光スペクトルを有し、その発光ピーク波長は、360nm以上420nm

50

m以下のものや、450nm以上470nm以下のものを使用することが好ましい。

【0112】

ここで、本発明で用いられる半導体発光素子10、101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ことが好ましい。n型コンタクト層は、例えば膜厚 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ に形成されると好ましく、そのシート抵抗は $10 \sim 15 \Omega$ 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するとよい。また、透光性p電極は、膜厚が $150 \mu\text{m}$ 以下の薄膜で形成されていてもよい。

【0113】

また、透光性p電極が、金および白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種の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には、含有されている金または白金族元素の含有量により透光性p電極のシート抵抗の調整をすると安定性および再現性が向上される。金または金属元素は、本発明に使用する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容易に行える。

【0114】

上述のように、本発明で用いられる半導体発光素子10、101は、n型コンタクト層のシート抵抗 R_n / Ω と、透光性p電極のシート抵抗 R_p / Ω とが、 $R_p = R_n$ の関係を成していることが好ましい。半導体発光素子10、101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。

【0115】

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を図ることができる。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。

【0116】

(発光素子10、101)

発光素子10、101は、上述の紫外発光の発光素子と異なる青色系に発光する発光素子を使用することもできる。青色系に発光する発光素子10、101は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10、101は、例えばサファイア基板1上にGa₂Nバッファ層を介して、Siがアンドープのn型Ga₂N層、Siがドープされたn型Ga₂Nからなるn型コンタクト層、アンドープGa₂N層、多重量子井戸構造の発光層(GaN障壁層/InGa₂N井戸層の量子井戸構造)、Mgがドープされたp型Ga₂Nからなるp型Ga₂Nからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型Ga₂Nからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子も使用できる。

【0117】

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極が形成される。

【0118】

また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層からアンドープGa₂N層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

10

20

30

40

50

【0119】

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGa_nNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドーパされたGa_nNを利用しても良い。

【0120】

また、発光素子10、101の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピーク波長を変更することができる。また、発光ピーク波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360nm～550nmに発光ピーク波長を有しているものを使用することができる。

【0121】

(コーティング部材12、109)

コーティング部材12(光透光性材料)は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

【0122】

(リードフレーム13)

リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。

【0123】

マウントリード13aは、発光素子10を配置させるものである。マウントリード13aの上部は、カップ形状になっており、カップ内に発光素子10をダイボンドし、該発光素子10の外周面を、カップ内を前記蛍光体11と前記コーティング部材12とで覆っている。カップ内に発光素子10を複数配置しマウントリード13aを発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子10などによりマウントリード13aとダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、Agペースト、カーボンペースト、金属バンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

【0124】

インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された発光素子10の電極3から延びる導電性ワイヤ14との電氣的接続を図るものである。インナーリード13bは、マウントリード13aとの電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード13a上に複数の発光素子10を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0125】

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ14は、発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0126】

(モールド部材)

モールド部材15は、発光素子10、蛍光体11、コーティング部材12、リードフレー

10

20

30

40

50

ム 1 3 及び導電性ワイヤ 1 4 などを外部から保護するために設けられている。モールド部材 1 5 は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子 1 0 からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材 1 5 は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材 1 5 の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、シリカゾル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材 1 5 には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光体を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材 1 2 との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

10

【 0 1 2 7 】

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【 0 1 2 8 】

なお、温度特性は、2 5 の発光輝度を 1 0 0 % とする相対輝度で示す。粒径は、前述の平均粒径を示し、F . S . S . S . N o . (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

【 0 1 2 9 】

【実施例】

20

以下、本発明の実施例について詳述する。

【 0 1 3 0 】

(蛍光体)

(実施例 1 乃至 2 6)

表 1 は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例 1 乃至 2 6 の特性を示す。

【 0 1 3 1 】

また、図 4 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、4 0 0 n m 近傍の光である。図 5 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、4 6 0 n m 近傍の光である。図 6 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による色調変化を示す C I E 色度図である。図 7 は、図 6 を拡大した C I E 色度図である。図 8 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 4 0 0 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 9 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 4 6 0 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 1 0 は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図 1 1 は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図 1 2 (a) は、実施例 6 の酸窒化物蛍光体を 1 0 0 0 倍で撮影した S E M (走査電子顕微鏡) 写真である。図 1 2 (b) は、実施例 6 の酸窒化物蛍光体を 5 0 0 0 倍で撮影した S E M 写真である。図 1 2 (c) は、実施例 6 の酸窒化物蛍光体を 1 0 0 0 0 倍で撮影した S E M 写真である。

30

【 0 1 3 2 】

40

【表 1】

	Euの配合比 x	Ex=400nm					Ex=460nm				
		色調 x	色調 y	発光輝度 Y (%)	エネルギー効率 E (%)	量子効率 Q (%)	色調 x	色調 y	発光輝度 Y (%)	エネルギー効率 E (%)	量子効率 Q (%)
実施例1	0.01	0.333	0.614	81.0	81.7	81.0	0.334	0.623	59.6	57.4	55.0
実施例2	0.015	0.340	0.612	87.2	87.8	87.3	0.339	0.620	67.0	64.6	62.2
実施例3	0.02	0.341	0.612	95.1	95.5	94.9	0.340	0.621	81.5	78.0	75.0
実施例4	0.025	0.345	0.608	97.3	97.5	96.9	0.343	0.618	83.2	79.8	77.0
実施例5	0.03	0.349	0.608	97.7	98.1	97.9	0.347	0.616	84.3	81.0	78.1
実施例6	0.035	0.356	0.604	100.0	100.0	100.0	0.352	0.614	94.1	89.8	86.7
実施例7	0.04	0.356	0.604	97.9	98.4	98.5	0.354	0.612	91.2	87.4	84.5
実施例8	0.045	0.363	0.600	97.4	97.7	97.9	0.358	0.610	96.3	92.2	89.2
実施例9	0.05	0.367	0.598	95.4	95.8	96.2	0.363	0.607	96.6	92.7	89.9
実施例10	0.07	0.378	0.590	89.0	90.1	91.2	0.375	0.597	97.1	94.0	92.0
実施例11	0.08	0.387	0.584	89.6	91.1	92.4	0.380	0.593	97.7	95.0	93.0
実施例12	0.1	0.394	0.579	87.3	89.5	91.4	0.390	0.586	97.4	95.4	94.2
実施例13	0.12	0.405	0.571	85.5	88.1	90.4	0.400	0.578	100.0	98.5	97.9
実施例14	0.14	0.416	0.562	84.8	88.8	91.5	0.408	0.571	99.6	99.1	98.7
実施例15	0.16	0.422	0.558	84.6	89.5	92.4	0.414	0.566	99.4	100.0	100.0
実施例16	0.18	0.425	0.556	79.9	84.3	87.0	0.417	0.564	95.2	95.9	96.0
実施例17	0.2	0.430	0.552	72.5	76.5	79.5	0.424	0.559	89.3	90.2	90.8
実施例18	0.22	0.438	0.546	71.7	76.3	79.5	0.430	0.555	91.5	93.4	94.2
実施例19	0.24	0.442	0.543	68.8	73.7	77.0	0.434	0.551	87.0	89.1	90.1
実施例20	0.26	0.446	0.539	61.1	66.2	69.2	0.438	0.547	78.2	81.0	82.1
実施例21	0.28	0.450	0.536	57.7	62.9	66.1	0.441	0.545	73.9	77.0	78.3
実施例22	0.3	0.449	0.537	48.3	52.9	55.4	0.441	0.545	61.4	63.8	64.6
実施例23	0.4	0.462	0.526	38.8	43.4	45.9	0.453	0.535	53.3	56.3	57.7
実施例24	0.5	0.471	0.519	31.0	35.7	38.0	0.460	0.529	43.7	46.9	48.4
実施例25	0.6	0.476	0.514	23.0	26.9	28.7	0.466	0.524	33.6	36.6	37.8
実施例26	0.7	0.482	0.506	16.6	20.2	21.8	0.471	0.518	23.4	26.5	27.6

実施例1乃至26は、 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ である。400nm近傍の励起光源を用いて実施例1乃至26を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例6を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm近傍の励起光源を用いて実施例1乃至26を照射したとき、発光輝度の最も高い実施例13を基準にして、他の実施例の発光輝度は、その相対値で示す。また、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例15を基準にして、他の実施例のエネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

【0133】

まず、原料は、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1~3.0 μm に粉碎した。粉碎後、実施例1乃至26は、所定の数量となるように秤量を行った。 Sr の一部は、 Eu で置換されるため、 $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ ($0 < x < 1$)である。

【0134】

上記数量を秤量した後、所定の数量の Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、均一になるまで混合した。

【0135】

実施例5において、原料の混合比率(モル比)は、 $Sr_3N_2 : Si_3N_4 : SiO_2 : Eu_2O_3$ が $Sr : Si : O : Eu = 0.97 : 2 : 2 : 0.03$ である。この混合比率になるように、 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を秤量し、混合を行った。実施例1乃至26は、所定のモル比になるように、 $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ の Sr 濃度及び Eu の配合比を変化させた。表における Eu の配合比は、 Eu のモル比を示す。

【0136】

上記化合物を混合し、アンモニア雰囲気中で、窒化ホウ素坩堝に投入し、約1500で約5時間、焼成を行った。

【0137】

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の原料配合比からの理論組成は、 $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ ($0 < x < 1$)である。

【0138】

実施例5の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが15.3重量

10

20

30

40

50

%、Nが10.1重量%含まれていた。OとNの重量比は、O : N = 1 : 0.66である。

【0139】

実施例に係る酸窒化物蛍光体は、窒化ホウ素材質の坩堝を用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。坩堝に、金属製の坩堝を使用することはあまり好ましいとはいえない。例えば、Mo製の坩堝を使用した場合、該坩堝が浸食され、発光特性の低下を引き起こすことが考えられるからである。従って、アルミナなどのセラミックス製の坩堝を使用することが好ましい。

【0140】

実施例1乃至26の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ1~5 μ mであった。

【0141】

実施例1乃至26の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290nmから490nmで強く励起される。

【0142】

$E_x = 400$ nmで実施例1乃至26の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例1の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.333$ 、色調 $y = 0.614$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例6の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.356$ 、色調 $y = 0.604$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。発光輝度は、Euの配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、実施例6のときに、発光輝度が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率も、Euの配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、実施例6のときに、量子効率が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、実施例1乃至17は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

【0143】

$E_x = 460$ nmで実施例1乃至26の酸窒化物蛍光体を励起した。 $E_x = 460$ nmは、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例1の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.334$ 、色調 $y = 0.623$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Euの配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。実施例13の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.400$ 、色調 $y = 0.578$ の黄緑色領域に発光色を有する。また、Euの配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度が高くなり、実施例13のときに、発光輝度が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。一方、量子効率も、Euの配合比を増やしていくと、徐々に量子効率が高くなり、実施例15のときに、量子効率が最も高くなった。さらにEuの配合比を増やしていくと、量子効率が低下していく。ここで、実施例2乃至21は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

【0144】

また、実施例1乃至26の酸窒化物蛍光体の温度特性は、極めて良好であった。温度特性は、25 μ mの発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F.S.S.S.No.(Fisher Sub Sieve Sizer's No.)という空気透過法による値である。実施例1乃至26の温度特性は、100 μ mのとき、85%以上である。200 μ mのとき、55%以上であった。

【0145】

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

【0146】

10

20

30

40

50

(実施例 27 乃至 40)

表 2 は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例 27 乃至 40 の特性を示す。

【0147】

また、図 13 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、400 nm 近傍の光である。図 14 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、460 nm 近傍の光である。図 15 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による色調変化を示す CIE 色度図である。図 16 は、図 15 を拡大した CIE 色度図である。図 17 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 18 は、酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 19 は、酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図 20 は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【0148】

【表 2】

	Euの配合比 x	Ex=400nm						
		発光ピーク (nm)	色調 x	色調 y	ピーク強度 (nm)	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 E(%)	量子効率 Q(%)
		実施例27	0.01	558	0.422	0.549	99.3	99.4
実施例28	0.02	559	0.428	0.546	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例29	0.03	559	0.433	0.543	94.3	94.1	94.6	95.0
実施例30	0.06	565	0.444	0.536	76.8	76.5	78.7	79.6
実施例31	0.09	566	0.451	0.530	70.0	69.5	72.7	74.1
実施例32	0.12	564	0.456	0.526	73.1	72.7	77.2	78.8
実施例33	0.15	566	0.460	0.524	74.0	72.9	77.2	79.0
実施例34	0.2	567	0.464	0.522	79.2	77.1	81.7	83.7
実施例35	0.3	567	0.473	0.516	80.3	76.6	82.0	84.3
実施例36	0.4	570	0.485	0.506	71.3	67.8	76.0	79.0
実施例37	0.5	580	0.499	0.494	69.4	65.4	76.2	79.9
実施例38	0.6	572	0.502	0.492	48.7	45.1	51.7	53.9
実施例39	0.7	574	0.500	0.494	49.4	45.8	51.9	54.1
実施例40	0.8	572	0.497	0.496	28.7	26.9	30.2	31.4

	Euの配合比 x	Ex=460nm						
		発光ピーク (nm)	色調 x	色調 y	ピーク強度 (nm)	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 E(%)	量子効率 Q(%)
		実施例27	0.01	562	0.427	0.551	69.5	72.1
実施例28	0.02	563	0.431	0.549	79.3	82.1	78.0	76.4
実施例29	0.03	564	0.435	0.546	78.4	81.1	77.4	76.0
実施例30	0.06	566	0.442	0.541	69.8	72.1	70.0	69.2
実施例31	0.09	566	0.447	0.537	66.3	68.5	67.5	66.9
実施例32	0.12	566	0.450	0.533	72.1	74.6	74.2	73.9
実施例33	0.15	567	0.454	0.531	81.2	83.5	83.0	82.5
実施例34	0.2	567	0.457	0.529	93.6	95.0	94.4	94.0
実施例35	0.3	567	0.464	0.524	100.0	100.0	100.0	100.0
実施例36	0.4	571	0.475	0.514	86.1	86.0	89.6	90.6
実施例37	0.5	572	0.488	0.502	89.0	88.2	94.7	96.5
実施例38	0.6	579	0.492	0.500	60.5	58.3	61.9	63.1
実施例39	0.7	572	0.490	0.501	59.2	56.8	60.1	60.9
実施例40	0.8	572	0.486	0.505	35.8	33.9	35.5	35.9

実施例 27 乃至 40 は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。400 nm 近傍の励起光源を用いて実施例 27 乃至 40 を照射したとき、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例 28 を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460 nm 近傍の励起光源を用いて実施例 27 乃至 40 を照射したとき

、発光輝度、エネルギー効率、量子効率の最も高い実施例 35 を基準にして、他の実施例の発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。

【0149】

原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。これらの原料を実施例 1 と同様な製造方法を用いて実施例 27 乃至 40 の酸窒化物蛍光体の製造を行った。該原料を、所定のモル比となるように製造を行った。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$) である。Ca の一部は、Eu で置換されている。表における Eu の配合比は、Eu のモル比を示す。

【0150】

実施例 28 の酸窒化物蛍光体の O と N との重量 % を測定すると、全量中に O が 19.5 重量 %、N が 17.5 重量 % 含まれていた。O と N の重量比は、O : N = 1 : 0.90 である。

10

【0151】

実施例 27 乃至 40 の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ 1 ~ 8 μm であった。

【0152】

実施例 27 乃至 40 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290 nm から 520 nm で強く励起される。

【0153】

$\text{Ex} = 400 \text{ nm}$ で実施例 27 乃至 40 の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例 28 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.428$ 、色調 $y = 0.546$ の黄緑色領域に発光色を有する。実施例 27 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.422$ 、色調 $y = 0.549$ の黄緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Eu の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、実施例 28 のときが最も高い。ここで、実施例 27 乃至 37 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

20

【0154】

$\text{Ex} = 460 \text{ nm}$ で実施例 27 乃至 40 の酸窒化物蛍光体を励起した。 $\text{Ex} = 460 \text{ nm}$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例 35 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.464$ 、色調 $y = 0.524$ の黄色領域に発光色を有する。色度座標において、Eu の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は下方向にシフトしていく。また、Eu の配合比を増やしていくと、徐々に発光輝度、エネルギー効率、量子効率が高くなり、実施例 35 のときに、発光輝度が最も高くなった。さらに Eu の配合比を増やしていくと、発光輝度が低下していく。ここで、実施例 27 乃至 39 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

30

【0155】

これら上記酸窒化物蛍光体の X 線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

40

【0156】

(実施例 41 乃至 48)

表 3 は、本発明に係る酸窒化物蛍光体の実施例 41 乃至 48 の特性を示す。

【0157】

また、図 21 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化によるピーク強度の変化を示す図である。励起光源は、400 nm と 460 nm 近傍の光である。図 22 は、酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。励起光源は、 $\text{Ex} = 400 \text{ nm}$ である。図 23 は、酸窒化物蛍光体を $\text{Ex} = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 24 は、酸窒化物蛍光体を $\text{Ex} = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図 25 は、酸窒

50

化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。図 2 6 は、酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【 0 1 5 8 】

【 表 3 】

	Euの配合比 x	Ex=400nm							Ex=480nm	
		発光ピーク (nm)	色調 x	色調 y	ピーク強度 (nm)	発光輝度 Y(%)	エネルギー効率 E(%)	量子効率 Q(%)	発光ピーク (nm)	ピーク強度
実施例41	0.01	495	0.090	0.458	100.3	90.8	96.6	96.0	495	95.2
実施例42	0.02	496	0.101	0.485	100.0	100.0	100.0	100.0	496	100.0
実施例43	0.03	497	0.116	0.507	90.1	102.3	96.0	96.5	498	94.2
実施例44	0.04	498	0.113	0.504	89.2	95.7	92.1	92.6	498	96.7
実施例45	0.05	499	0.132	0.521	83.6	102.9	92.9	94.1	499	93.3
実施例46	0.1	498	0.247	0.477	22.5	54.4	42.3	45.0	500	28.2
実施例47	0.15	518	0.289	0.556	8.4	40.3	23.7	25.5	504	9.1
実施例48	0.2	531	0.317	0.599	5.7	27.7	14.2	15.3	536	4.0

実施例 4 1 乃至 4 8 は、 $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ である。400nm 近傍の励起光源を用いて実施例 4 1 乃至 4 8 を照射したとき、実施例 4 2 を基準にして、他の実施例のピーク強度、発光輝度、エネルギー効率、量子効率は、その相対値で示す。460nm 近傍の励起光源を用いて実施例 4 1 乃至 4 8 を照射したとき、実施例 4 2 を基準にして、他の実施例のピーク強度は、その相対値で示す。

【 0 1 5 9 】

原料は、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。これらの原料を実施例 1 と同様な製造方法を用いて実施例 4 1 乃至 4 8 の酸窒化物蛍光体の製造を行った。該原料を、所定のモル比となるように製造を行った。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $Ba_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ ($0 < X < 1$) である。Ba の一部は、Eu で置換されている。表における Eu の配合比は、Eu のモル比を示す。

【 0 1 6 0 】

実施例 4 2 の酸窒化物蛍光体の O と N との重量 % を測定すると、全量中に O が 11.3 重量 %、N が 10.6 重量 % 含まれていた。O と N の重量比は、O : N = 1 : 0.94 である。

【 0 1 6 1 】

実施例 4 1 乃至 4 8 の焼成品は、いずれも、結晶性の粉体若しくは粒体である。粒径は、ほぼ 1 ~ 8 μm であった。

【 0 1 6 2 】

実施例 4 1 乃至 4 8 の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを測定した。測定の結果、290nm から 480nm より長波長領域まで強く励起される。

【 0 1 6 3 】

$Ex = 400nm$ で実施例 4 1 乃至 4 8 の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例 4 2 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.101$ 、色調 $y = 0.485$ の緑色領域に発光色を有する。実施例 4 5 の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.132$ 、色調 $y = 0.521$ の緑色領域に発光色を有する。色度座標において、Eu の配合比を増やしていくと、色調 x は右方向に、色調 y は上方向にシフトしていく。発光輝度は、実施例 4 5 のときが最も高く、エネルギー効率、量子効率は、実施例 4 2 のときが最も高い。ここで、実施例 4 1 乃至 4 5 は、高い発光輝度及び高い量子効率を維持しつつ、所望の色調を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。

【 0 1 6 4 】

$Ex = 460nm$ で実施例 4 1 乃至 4 8 の酸窒化物蛍光体を励起した。 $Ex = 460nm$ は、青色系発光素子でよく使われる波長域であるため、該波長域で励起を行った。その結果、実施例 4 2 の酸窒化物蛍光体は、最も高いピーク強度を有する。

【 0 1 6 5 】

また、実施例 4 1 乃至 4 8 の酸窒化物蛍光体の温度特性は、極めて良好であった。実施例

10

20

30

40

50

41乃至48の温度特性は、100 のとき、90%以上である。200 のとき、65%以上であった。

【0166】

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

【0167】

<実施例49>

図27は、実施例49の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図28は、実施例49の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。図29は、実施例49の酸窒化物蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図30は、実施例49の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図31(a)は、実施例49の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真である。図31(b)は、実施例49の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

10

【0168】

実施例49は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。

【0169】

まず、原料は、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Eu_2O_3 を使用した。該原料を、それぞれ0.1~3.0 μm に粉碎した。粉碎後、実施例49は、下記の数量の原料を使用した。

20

$\text{Ca}_3\text{N}_2 : 6.01 \text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 5.99 \text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 7.36 \text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.66 \text{ g}$

上記数量を秤量した後、実施例1乃至26と同様の製造方法により、製造を行った。実施例49のEuの配合比は、0.43mol%である。

【0170】

実施例49において、原料の混合比率(モル比)は、 $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 1.05 : 3.02 : 0.046$ である。

30

【0171】

これにより、目的とする酸窒化物蛍光体を得た。得られた酸窒化物蛍光体の理論組成は、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ である。

【0172】

実施例49の酸窒化物蛍光体のOとNとの重量%を測定すると、全量中にOが18.8重量%、Nが17.1重量%含まれていた。OとNの重量比は、 $O : N = 1 : 0.94$ である。

【0173】

$E_x = 400 \text{ nm}$ で実施例49の酸窒化物蛍光体を励起した。実施例49の酸窒化物蛍光体は、色調 $x = 0.434$ 、色調 $y = 0.543$ の黄緑色領域に発光色を有する。また、温度特性は、極めて良好であった。

40

【0174】

これら上記酸窒化物蛍光体のX線回折像を測定したところ、いずれもシャープな回折ピークを示し、得られた蛍光体が、規則性を有する結晶性の化合物であることが明らかとなった。この結晶構造は、斜方晶であった。

【0175】

<発光装置>

上述の酸窒化物蛍光体を用いて、実施例1の発光装置を製造した。励起光源として、400nmの発光スペクトルを有する発光素子を使用する。蛍光体は、実施例49の $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ と、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ と、($\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}$

50

$0.02)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ を使用する。図1は、本発明に係る発光装置を示す。図18は、本発明に係る発光素子を示す平面図である。図33は、本発明に係る発光素子のA-A'を示す断面図である。図34は、発光装置1の発光スペクトルを示す図である。図35は、本発明に係る発光装置1の色度座標を示す色度図(JIS Z 8110)である。

【0176】

(発光素子)

サファイア(C面)よりなる基板201をMOVPEの反応容器内にセットし、水素を流しながら、基板201の温度を約1050℃まで上昇させ、基板201のクリーニングを行う。

10

【0177】

ここで、本実施例では、基板201に、サファイア基板を用いているが、基板201として窒化物半導体と異なる異種基板、AlN、AlGa_xN、Ga_xN等の窒化物半導体基板を用いてもよい。異種基板としては、例えば、C面、R面及びA面のいずれかを主面とするサファイア、スピネル(MgAl₂O₄のような絶縁性基板、SiC(6H、4H、3Cを含む)、ZnS、ZnO、GaAs、Si及び窒化物半導体と格子整合する酸化物基板等、窒化物半導体を成長させることが可能であり、窒化物半導体と異なる基板材料を用いることができる。好ましい異種基板としては、サファイア、スピネルが挙げられる。また、異種基板は、オフアングルしていてもよく、この場合、ステップ状にオフアングルしたものをを用いると窒化ガリウムからなる下地層202の成長が結晶性よく成長するため好ましい。更に、異種基板を用いる場合には、異種基板上に素子構造形成前の下地層202となる窒化物半導体を成長させた後、異種基板を研磨などの方法により除去して、窒化物半導体の単体基板として素子構造を形成してもよく、また、素子構造形成後に、異種基板を除去する方法でも良い。Ga_xN基板の他に、AlN等の窒化物半導体の基板を用いても良い。

20

【0178】

(バッファ層)

続いて、基板201の温度を510℃まで下げ、キャリアガスに水素、原料ガスにアンモニアとTMG(トリメチルガリウム)とを用い、基板201上にGa_xNよりなるバッファ層(図示しない)を約1000Åの膜厚で成長させる。

30

【0179】

(下地層)

バッファ層成長後、TMGのみ止めて、基板201の温度を1050℃まで上昇させる。1050℃になったら、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガスを用い、アンドープGa_xN層を2μmの膜厚で成長させる。

【0180】

(n型層)

続いて1050℃で、同じく原料ガスにTMG、アンモニアガス、不純物ガスにシランガスを用い、Siを $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ ドープしたGa_xNよりなるn型層203を、n型層としてn側電極211aを形成するn側コンタクト層として、厚さ3μmで成長させる。

40

【0181】

(活性層)

SiドープGa_xNよりなる障壁層を500Åの膜厚で成長させ、続いて温度を800℃にして、TMG、TMI、アンモニアを用いアンドープIn_{0.1}Ga_{0.7}Nよりなる井戸層を500Åの膜厚で成長させる。そして障壁+井戸+障壁+井戸・・・+障壁の順で障壁層を4層、井戸を3層、交互に積層して、総膜厚3500Åの多重量子井戸構造よりなる活性層204を成長させる。

【0182】

(p側キャリア閉込め層)

50

次に、TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg （シクロペンタジエニルマグネシウム）を用い、 Mg を $5 \times 10^{19} / cm^3$ ドープした $Al_{0.3}Ga_{0.7}N$ よりなるp側キャリア閉込め層205を、膜厚100オングストロームで成長させる。

【0183】

（第1p型層）

続いて、TMG、アンモニア、 Cp_2Mg を用い、p型不純物をドープしたGaNよりなる第1p型層206を、膜厚0.1 μm で成長させる。

【0184】

（第2p型層）

第2p型層として、表面にp側電極210を形成するp側コンタクト層208を形成する。p側コンタクト層208は、電流拡散層207の上に、 Mg を $1 \times 10^{20} / cm^3$ ドープしたp型GaNを150オングストロームの膜厚で成長させる。p側コンタクト層208は、p側電極210を形成する層であるので、 $1 \times 10^{17} / cm^3$ 以上の高キャリア濃度とすることが望ましい。 $1 \times 10^{17} / cm^3$ よりも低いと電極と好ましいオーミックを得るのが難しくなる傾向にある。さらにコンタクト層の組成をGaNとすると、電極材料と好ましいオーミックが得られやすくなる。

10

【0185】

以上の素子構造を形成する反応を終了した後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェハを反応容器内において、700でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化する。素子構造を形成したウェハを装置から取り出し、以下に説明する電極形成工程を実施する。

20

【0186】

アニーリング後、ウェハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層208の表面に所定のマスクを形成し、RIE（反応性イオンエッチング）装置でp側コンタクト層208側からエッチングを行い、n側コンタクト層の表面を露出させて、電極形成面を形成する。

【0187】

p側電極210として、Ni、Auを順に積層して、Ni/Auよりなるp側電極210を形成する。また、このp側電極210は、第2p型層、p側コンタクト層208にオーミック接触させたオーミック電極となる。このとき、形成された電極枝210aは、ストライプ状の発光部209の幅を約5 μm 、ストライプ状の電極枝210aの幅を約3 μm とし、ストライプ状の発光部209と電極枝210aを交互に形成する。また、p側パット電極が形成される領域には、p側電極210を一部だけ形成し、p側パット電極の上にわたって形成して、電氣的に導通させる。このとき、p側パット電極が形成される領域には、p側電極210を一部だけ形成し、p側パット電極210bを、p側コンタクト層208の表面上に形成して、一部をp側電極210の上にわたって形成して、電氣的に導通させる。このとき、p側パット電極210bが設けられるp側コンタクト層208の表面は、p側電極210とp側コンタクト層208とはオーミック接触させずに、ショットキー障壁が両者の間に形成されて、p側パット電極210bの形成部からは、直接素子内部に電流が流れずに、電氣的に接続された電極枝210aを通過して、電流を素子内部に注入する構造となる。

30

40

【0188】

続いて、n型層203を露出させた露出面203aに、n側電極211aを形成する。n側電極211aは、Ti、Alを積層して形成する。

【0189】

ここで、n側電極211aは、n型層203の露出面203aにオーミック接触させたオーミック電極となる。オーミック用のp側電極210、n側電極211aを形成した後、熱処理でアニールして、各電極をオーミック接触させる。この時得られるp側のオーミック電極は、活性層204の発光をほぼ透過しない不透光性膜となる。

【0190】

50

続いて、上記 p 側電極 2 1 0、n 側電極 2 1 1 a の一部、若しくは全部を除く表面全体に、すなわち、n 型層 2 0 3 の露出面 2 0 3 a 及び該露出面 2 0 3 a の側面などの素子表面全体に、SiO₂ よりなる絶縁膜を形成する。絶縁膜形成後、絶縁膜から露出した p 側電極 2 1 0、n 側電極 2 1 1 a の表面に、それぞれボンディング用のパット電極を形成して、各オーミック用の電極に電氣的に導通させる。p 側パット電極 2 1 0 b、n 側パット電極 2 1 1 b は、各オーミック用の電極の上に、Ni、Ti、Au を積層してそれぞれ形成する。

【0191】

最後に、基板 2 0 1 を分割して、一辺の長さが 3 0 0 μm の発光素子を得る。

【0192】

得られた発光素子は、発光ピーク波長が約 4 0 0 nm である。

【0193】

発光装置 1 の特性を表 4 に示す。

【0194】

【表 4】

	電流 If(mA)	電圧 Vf(V)	放射分析 Radiometric(mW)	光度測定 Photometric(lm)	ピーク波長 Peak(nm)
発光装置	20	3.4	6.2	1.84	464

色調 x	色調 y	色温度 Tcp(K)	平均演色性 Ra	ランプ効率 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

これより、実施例 1 の発光装置は、白色域に発光色を示す。実施例 1 の発光装置は、3 6 0 ~ 4 3 0 nm、4 3 0 ~ 5 0 0 nm、5 0 0 ~ 7 3 0 nm に発光ピーク波長がある発光スペクトルを示している。より具体的には、3 9 0 ~ 4 1 0 nm、4 5 5 ~ 4 7 5 nm、5 5 0 ~ 6 0 0 nm に発光ピーク波長がある発光スペクトルを示す。4 0 0 nm 励起の発光素子により励起された蛍光体は、実施例 1 の CaSi₂O₂N₂:Eu は緑色系領域に、Ca₂Si₅N₈:Eu は黄色から赤色系領域に、(Ca_{0.93},Eu_{0.05},Mn_{0.02})₁₀(PO₄)₆Cl₂ は青色系と黄赤色領域に、それぞれ発光ピーク波長を有する。これらの蛍光体による光の混色により、白色系領域に発光色を示す。これらの蛍光体の配合量を変更することにより、種々の色味の白色光を発する。従って、励起光源として、紫外光を用いて所定の白色光を有する発光装置を製造する場合、蛍光体の種類、配合比等を変更するだけで、発光色を変更することができる。

【0195】

< 発光装置 >

実施例 2 の発光装置は、励起光源に発光ピーク波長が 4 6 0 nm の発光素子を用いた白色系発光装置に関する。図 1 は、本発明に係る発光装置を示す図である。

【0196】

実施例 2 の発光装置は、サファイア基板 1 上に n 型及び p 型の GaN 層の半導体層 2 が形成され、該 n 型及び p 型の半導体層 2 に電極 3 が設けられ、該電極 3 は、導電性ワイヤ 1 4 によりリードフレーム 1 3 と導電接続されている。発光素子 1 0 の上部は、蛍光体 1 1 及びコーティング部材 1 2 で覆われ、リードフレーム 1 3、蛍光体 1 1 及びコーティング部材 1 2 等の外周をモールド部材 1 5 で覆っている。半導体層 2 は、サファイア基板 1 上に n⁺GaN:Si、n-AlGa_{0.9}N:Si、n-GaN、GaInN QWs、p-GaN:Mg、p-AlGa_{0.9}N:Mg、p-GaN:Mg の順に積層されている。該 n⁺GaN:Si 層の一部はエッチングされて n 型電極が形成されている。該 p-GaN:Mg 層上には、p 型電極が形成されている。リードフレーム 1 3 は、鉄入り銅を用いる。マウントリード 1 3 a の上部には、発光素子 1 0 を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子 1 0 がダイボンドされている。導電性ワイヤ 1

10

20

30

40

50

4には、金を用い、電極3と導電性ワイヤ14を導電接続するためのパンプ4には、Niメッキを施す。蛍光体11には、実施例49の蛍光体とYAG系蛍光体とを混合する。コーティング部材12には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体11を所定の割合で混合したものをを用いる。モールド部材15は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置1は、モールド部材15の半径2~4mm、高さ約7~10mmの上部が半球の円筒型である。

【0197】

実施例2の発光装置に電流を流すと、ほぼ460nmに発光ピーク波長がある青色系発光素子10が発光する。この青色光を、半導体層2を覆う蛍光体11が色調変換を行う。その結果、白色に発光する実施例2の発光装置を提供することができる。

10

【0198】

本発明に係る実施例2の発光装置の蛍光体11は、実施例1の窒化物蛍光体と、 $CaSrSi_5N_8:Eu$ で表される窒化物蛍光体と、を混合した蛍光体11を用いる。該蛍光体11は、コーティング部材12と一緒に混合されている。

【0199】

実施例2の発光装置は、発光素子10の光の一部が透過する。また、発光素子10の光の一部が蛍光体11を励起し、該蛍光体11は、波長変換を行い、窒化物蛍光体の緑色と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色との光を発する。これらの発光素子10からの青色光と、窒化物蛍光体からの緑色光と、窒化物蛍光体の黄赤から赤色光と、の光の混色により、白色に発光する発光装置を提供することができる。

20

【0200】

<発光装置>

図36は、本発明に係るキャップタイプの発光装置を示す図である。

【0201】

実施例3の発光装置は、実施例1の発光装置における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。発光素子10は、400nmに発光ピーク波長を有する発光素子を使用する。

【0202】

実施例3の発光装置は、実施例1の発光装置のモールド部材15の表面に、蛍光体(図示しない)を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被せることにより構成される。

30

【0203】

マウントリード13aの上部に、発光素子10を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子10がダイボンドされている。実施例1の発光装置では、該カップの上部に発光素子10を覆うように、蛍光体11が設けられているが、実施例3の発光装置では、特に設けなくてもよい。該発光素子10の上部に蛍光体11を設けないことにより、発光素子10から発生する熱の影響を直接受けないからである。

【0204】

キャップ16は、蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含有する光透過性樹脂を、発光装置1のモールド部材15の形状に嵌合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的な材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。キャップ16

40

50

に使用される蛍光体は、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ の窒化物蛍光体と、 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の蛍光体とを使用する。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、実施例3の酸窒化物蛍光体を用いる。しかし、カップ16に蛍光体を用いるため、酸窒化物蛍光体をカップ16に含有し、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみでもよい。

【0205】

このように構成された発光装置は、発光素子10から放出される光の一部は、蛍光体11の酸窒化物蛍光体を励起し、緑色に発光する。また、発光素子10から放出される光の一部、若しくは酸窒化物蛍光体から放出される光の一部がカップ16の蛍光体を励起し、青色と黄色から赤色に発光する。これにより、酸窒化物蛍光体の緑色光と、カップ16の蛍光体の青色と黄色から赤色光とが混合し、結果として、カップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

【0206】

【発明の効果】

以上のことから、本発明は、紫外から可視光の短波長領域の励起光源と、該励起光源からの光により励起される、緑色から黄色系領域に発光色を示す蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。該発光装置は、鮮やかな発光色を示す。特に、紫外光を有する発光素子からの光により、酸窒化物蛍光体は、緑色から黄色系領域の発光色を示す。また、発光効率の高い、再現性に優れた発光装置である。特に、Euの配合比を変えることにより、色調を変えることができる。また、Euの配合比を変えることにより、優れた発光輝度、量子効率を有する酸窒化物蛍光体を提供することができる。従って、本発明は、上述のような発光装置を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る砲弾型の発光装置1を示す図である。

【図2】 (a)本発明に係る表面実装型の発光装置を示す平面図である。(b)本発明に係る表面実装型の発光装置の断面図である。

【図3】 酸窒化物蛍光体の製造方法を示す工程図である。

【図4】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

【図5】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

【図6】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による色調変化を示すCIE色度図である。

【図7】 図6の拡大したCIE色度図である。

【図8】 酸窒化物蛍光体を $\text{Ex} = 400\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図9】 酸窒化物蛍光体を $\text{Ex} = 460\text{nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図10】 酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

【図11】 酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図12】 (a)実施例6の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真である。(b)実施例6の酸窒化物蛍光体を5000倍で撮影したSEM写真である。(c)実施例6の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

【図13】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

【図14】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

【図15】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤Rの含有量の変化による色調変化を示すCIE色度図である。

【図16】 図15を拡大したCIE色度図である。

【図17】 酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図18】 酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図19】 酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

【図20】 酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図21】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化によるピーク強度の変化を示す図である。

【図22】 酸窒化物蛍光体の組成に含まれる賦活剤 R の含有量の変化による発光効率の変化を示す図である。

10

【図23】 酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図24】 酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図25】 酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

【図26】 酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図27】 実施例49の酸窒化物蛍光体を $E_x = 400 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

【図28】 実施例49の酸窒化物蛍光体を $E_x = 460 \text{ nm}$ で励起したときの発光スペクトルを示す図である。

20

【図29】 実施例49の酸窒化物蛍光体の規格化した励起スペクトルを示す図である。

【図30】 実施例49の酸窒化物蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図31】 (a) 実施例49の酸窒化物蛍光体を1000倍で撮影したSEM写真である。(b) 実施例49の酸窒化物蛍光体を10000倍で撮影したSEM写真である。

【図32】 本発明に係る発光素子を示す平面図である。

【図33】 本発明に係る発光素子のA-A'を示す断面図である。

【図34】 本発明に係る発光装置1の発光スペクトルを示す図である。

【図35】 本発明に係る発光装置1の色度座標を示す色度図である。

【図36】 本発明に係るキャップタイプの発光装置3を示す図である。

30

【符号の説明】

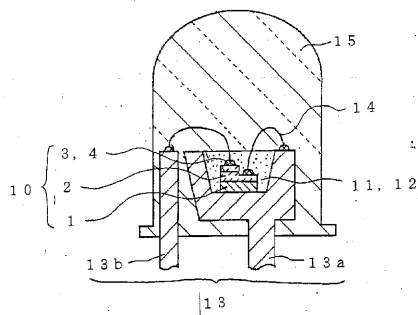
- 1 基板
- 2 半導体層
- 3 電極
- 4 バンプ
- 10 発光素子
- 11 蛍光体
- 12 コーティング部材
- 13 リードフレーム
- 13a マウントリード
- 13b インナーリード
- 14 導電性ワイヤ
- 15 モールド部材
- 101 発光素子
- 102 リード電極
- 103 絶縁封止材
- 104 導電性ワイヤ
- 105 パッケージ
- 106 リッド
- 107 窓部
- 108 蛍光体

40

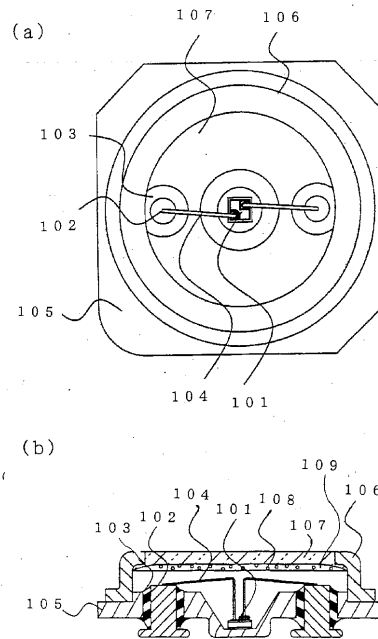
50

- 1 0 9 コーティング部材
- 2 0 1 基板
- 2 0 2 下地層
- 2 0 3 n 型層
- 2 0 3 a 露出面
- 2 0 4 活性層
- 2 0 5 p 側キャリア閉込め層
- 2 0 6 第 1 p 型層
- 2 0 7 電流拡散層
- 2 0 8 p 側コンタクト層
- 2 0 9 発光部
- 2 1 0 p 側電極
- 2 1 0 a 電極枝
- 2 1 0 b p 側パット電極
- 2 1 1 a n 側電極
- 2 1 1 b n 側パット電極

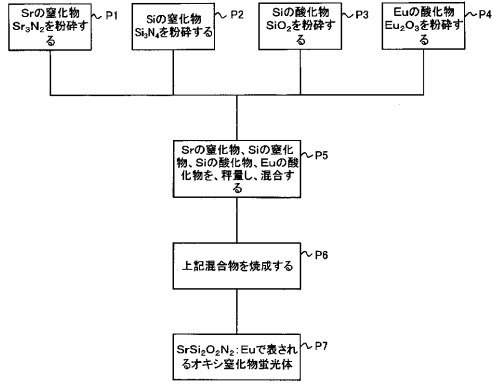
【図 1】



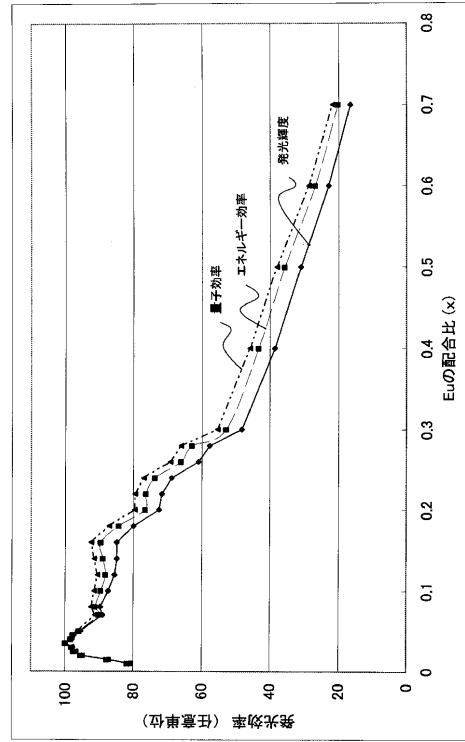
【図 2】



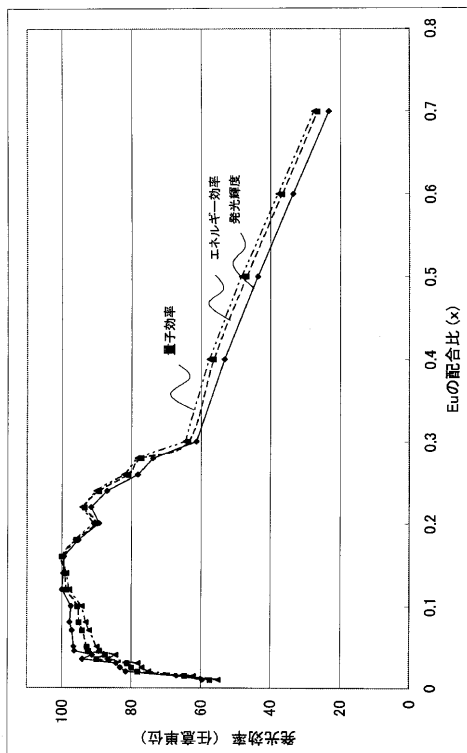
【図3】



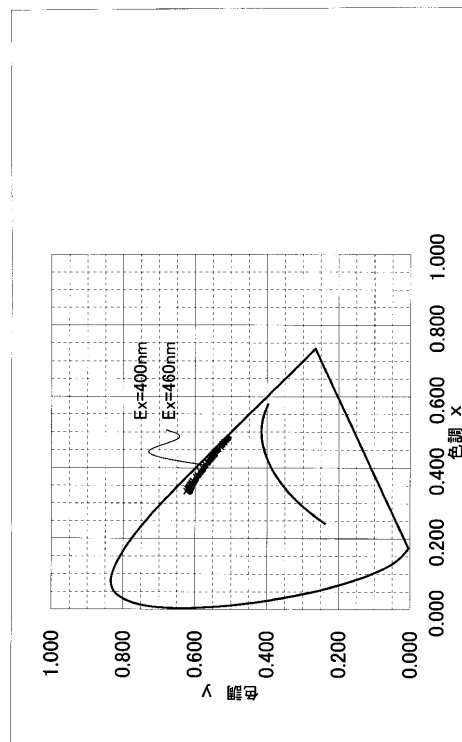
【図4】



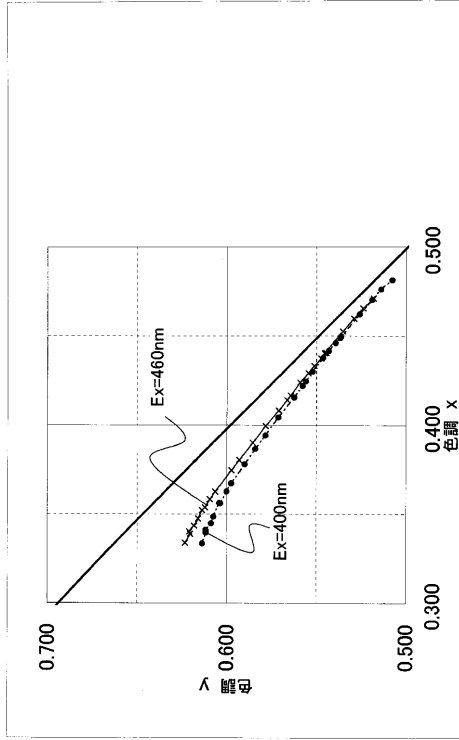
【図5】



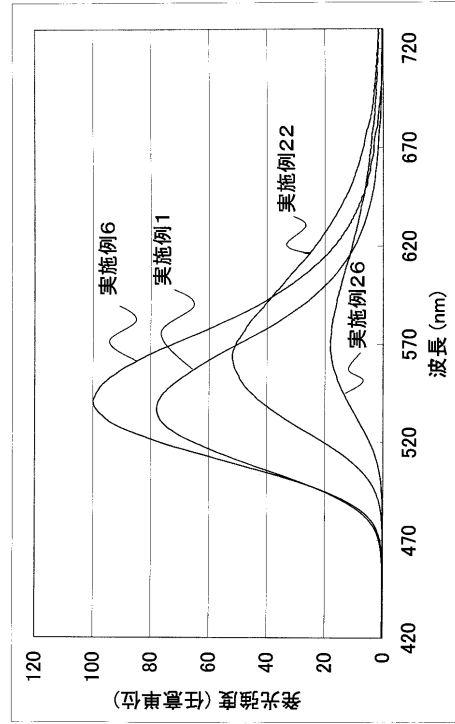
【図6】



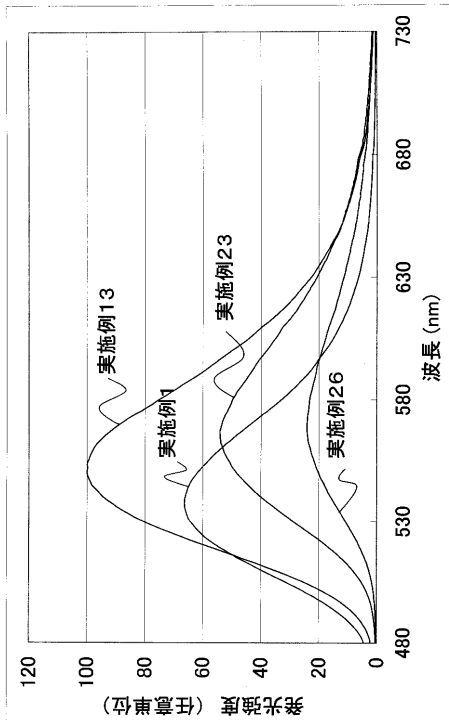
【 図 7 】



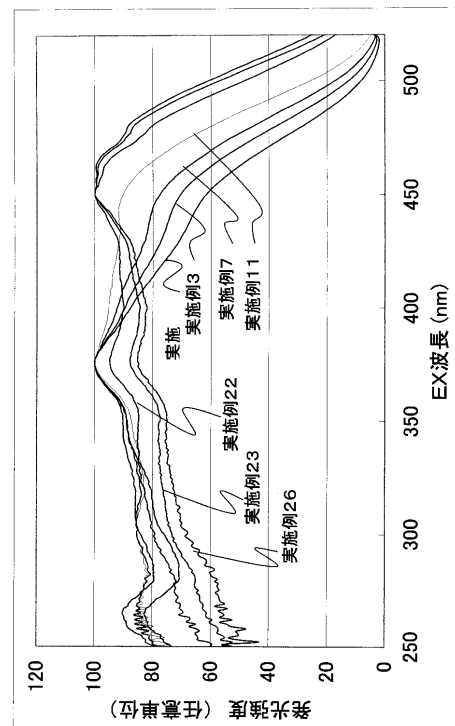
【 図 8 】



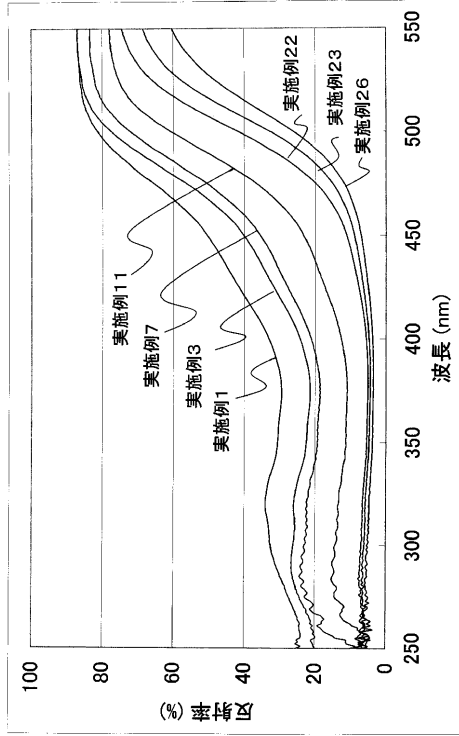
【 図 9 】



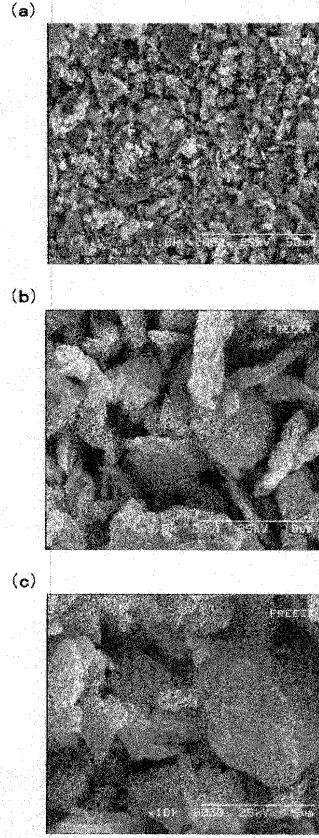
【 図 10 】



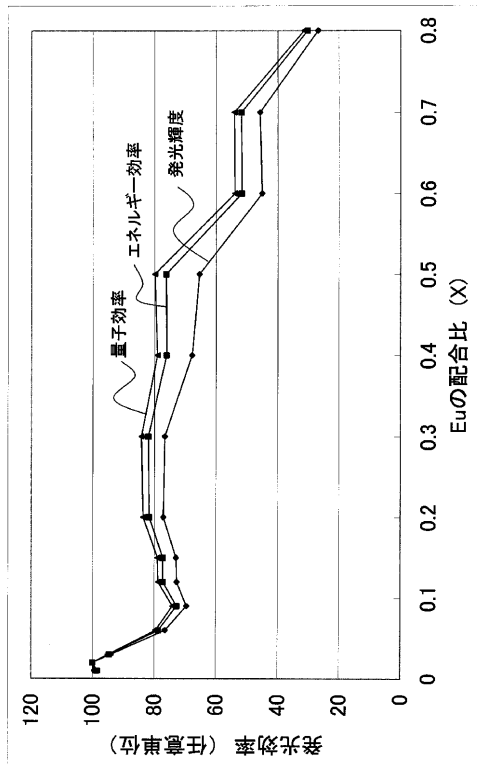
【図 1 1】



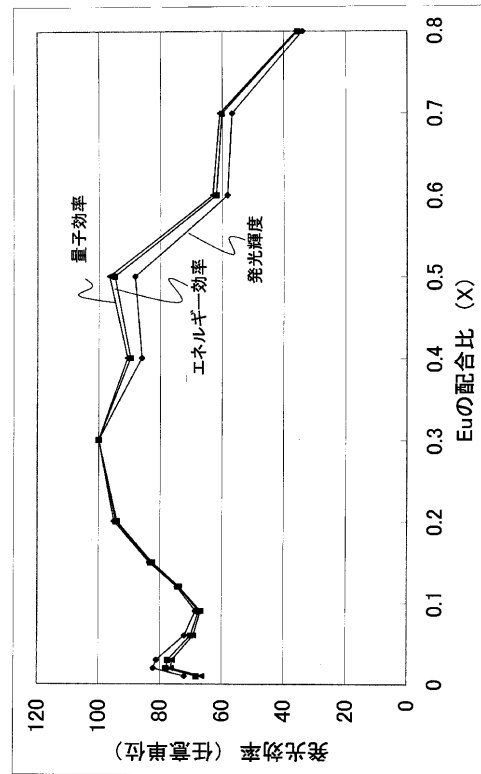
【図 1 2】



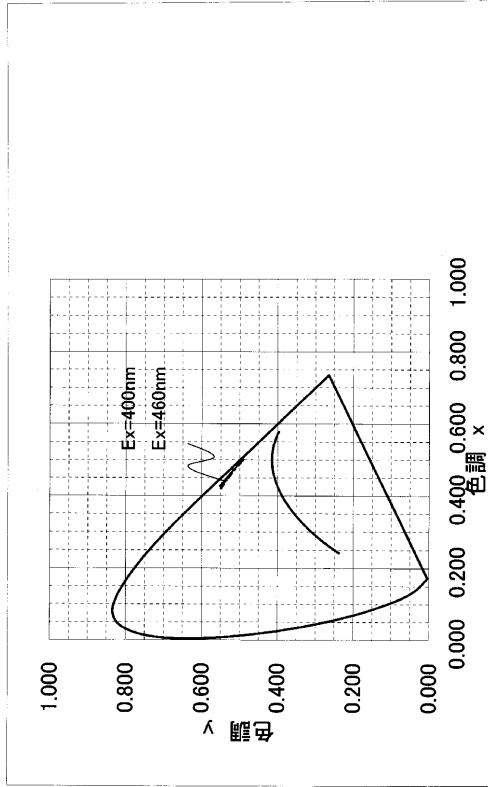
【図 1 3】



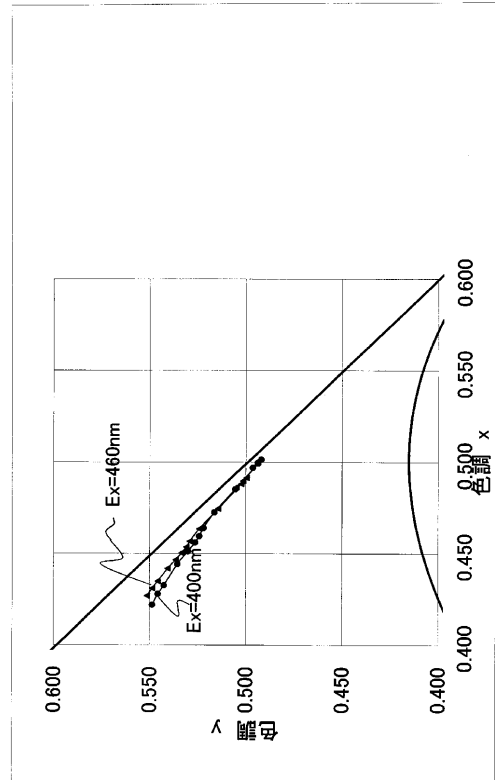
【図 1 4】



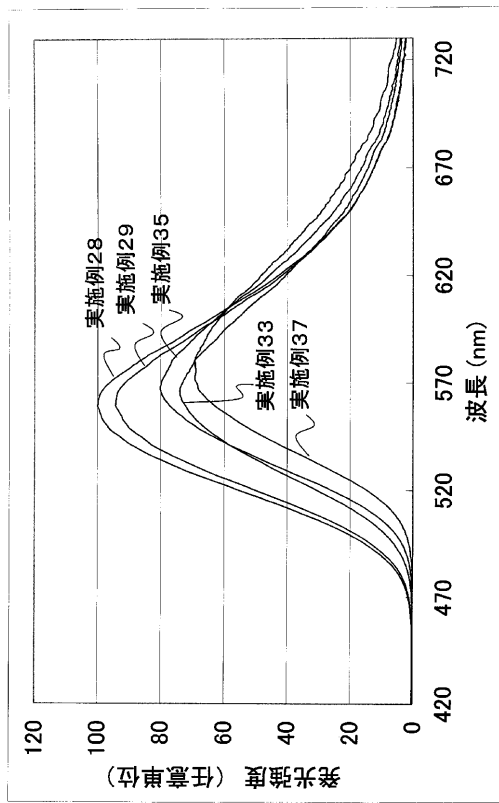
【 図 1 5 】



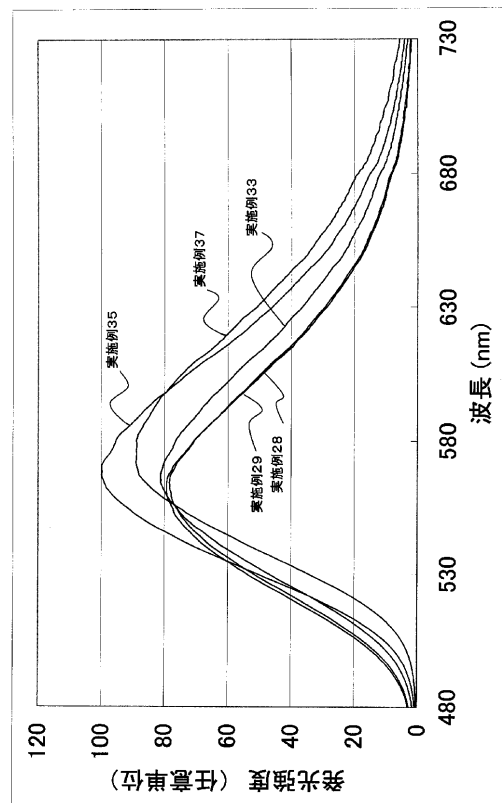
【 図 1 6 】



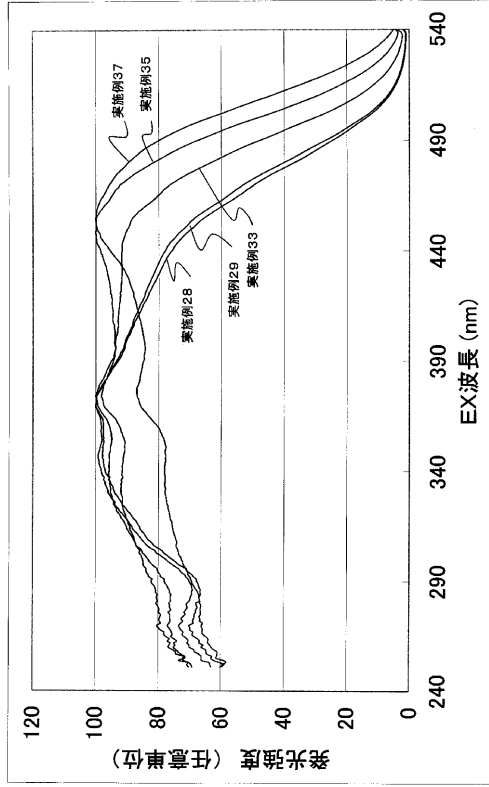
【 図 1 7 】



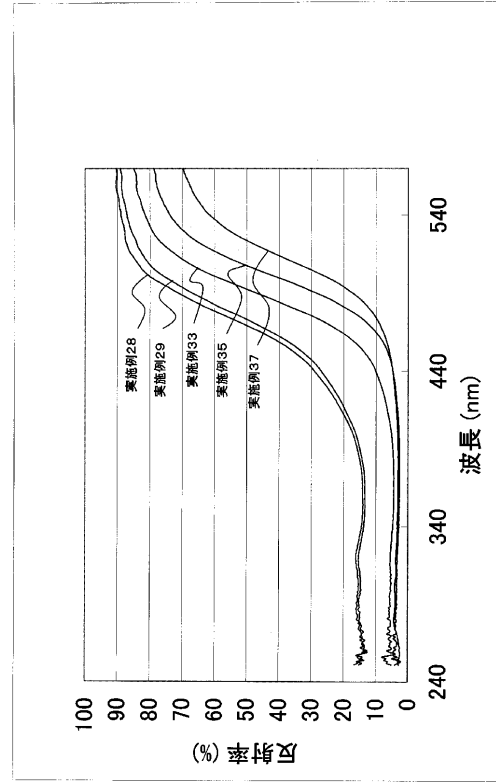
【 図 1 8 】



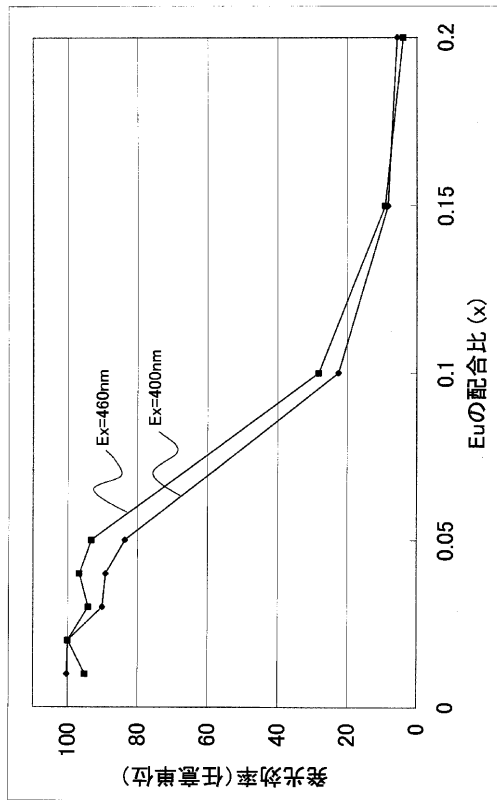
【図19】



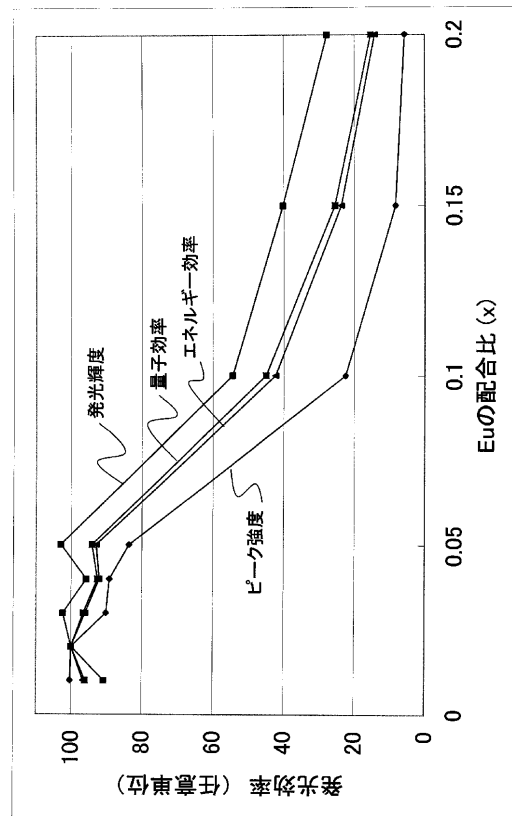
【図20】



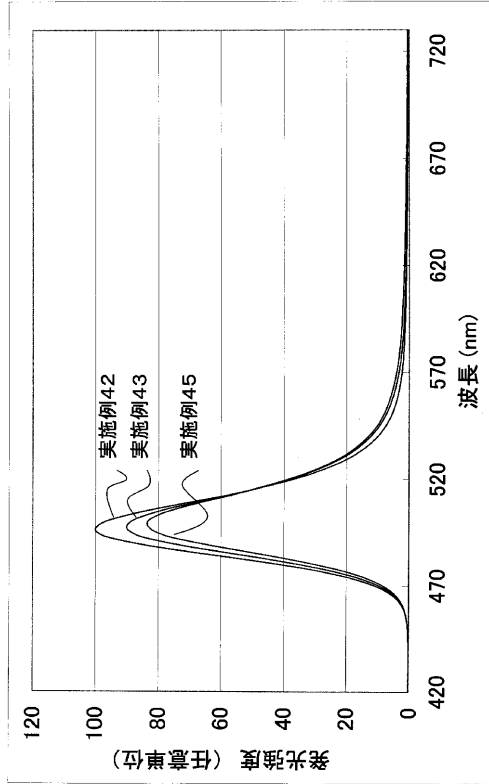
【図21】



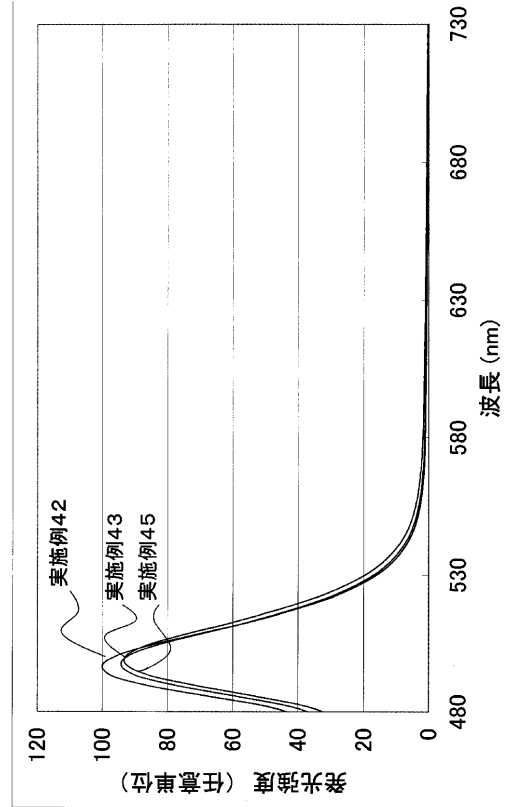
【図22】



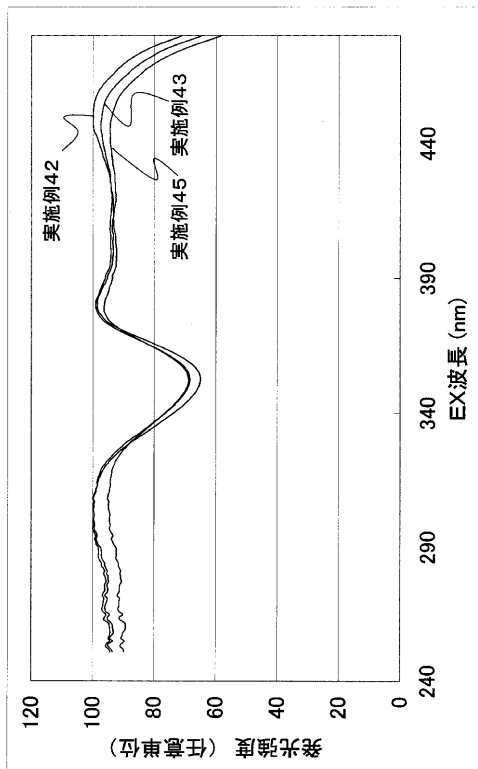
【 図 2 3 】



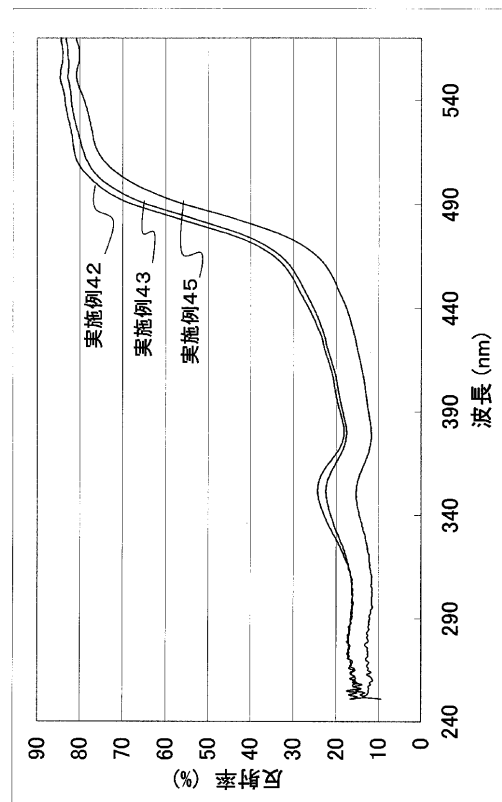
【 図 2 4 】



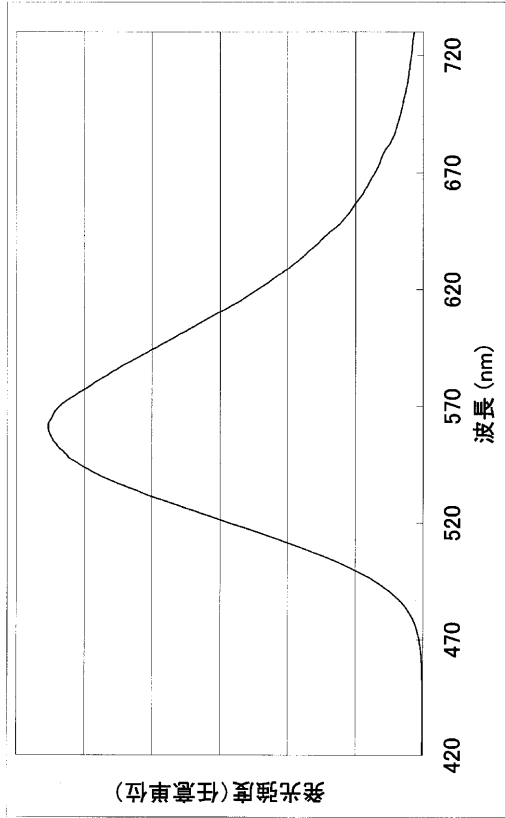
【 図 2 5 】



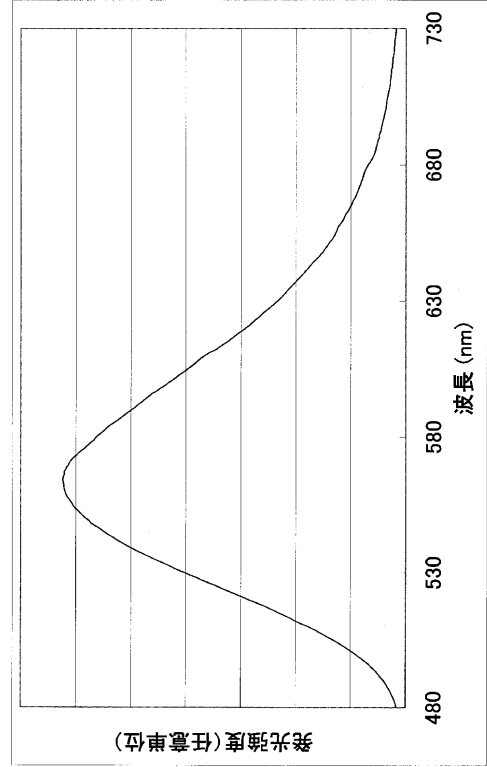
【 図 2 6 】



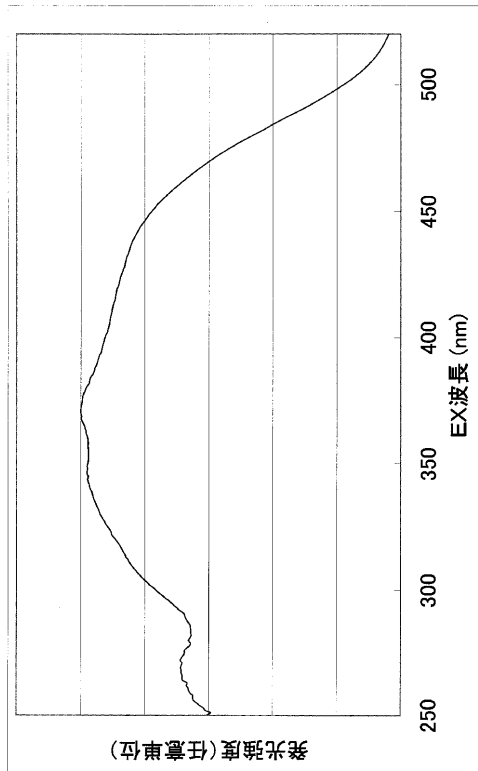
【 図 2 7 】



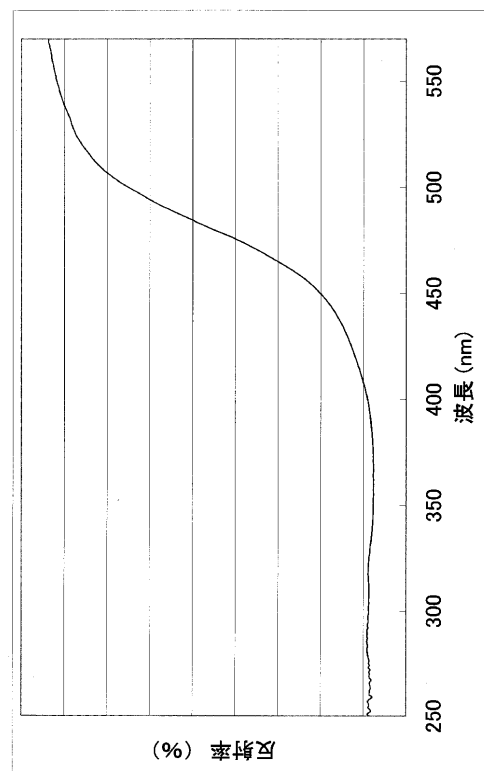
【 図 2 8 】



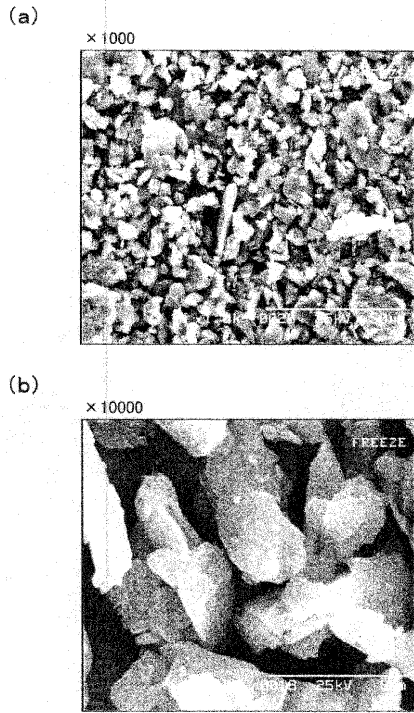
【 図 2 9 】



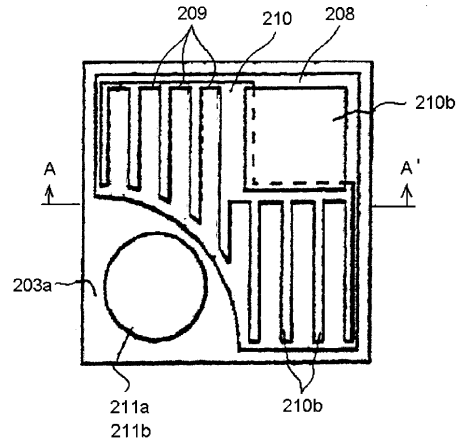
【 図 3 0 】



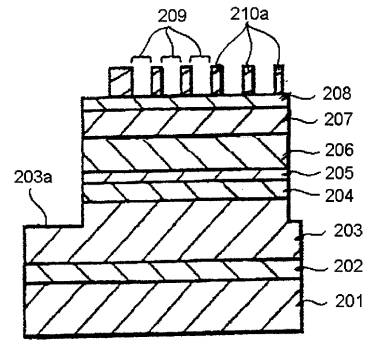
【図 3 1】



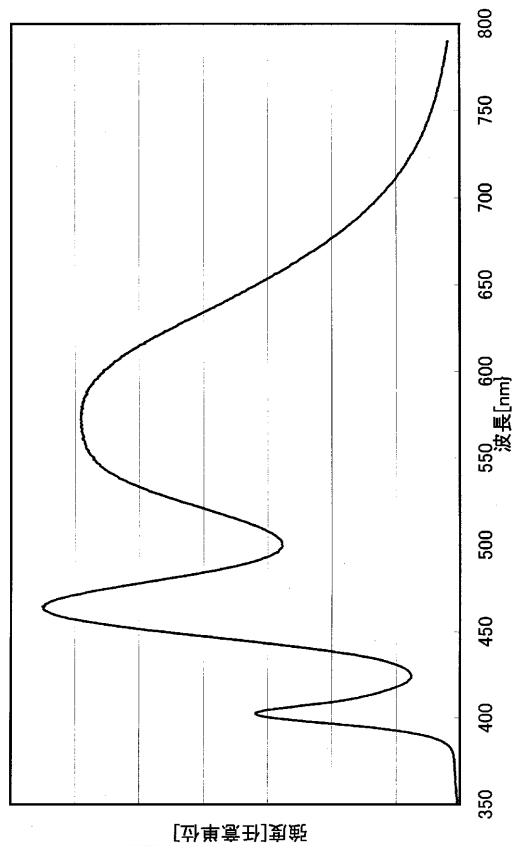
【図 3 2】



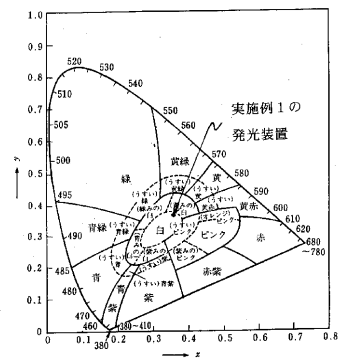
【図 3 3】



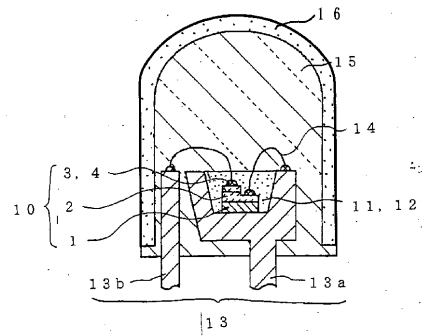
【図 3 4】



【図 3 5】



【図 3 6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-363554(JP,A)
特開2002-076434(JP,A)
特開2001-214162(JP,A)
特開2003-203504(JP,A)
特開2003-124527(JP,A)
特開2004-189996(JP,A)
特開2004-189997(JP,A)
特表2006-503431(JP,A)
特表2005-530917(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89、CA/REGISTRY(STN)