

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年1月19日 (19.01.2006)

PCT

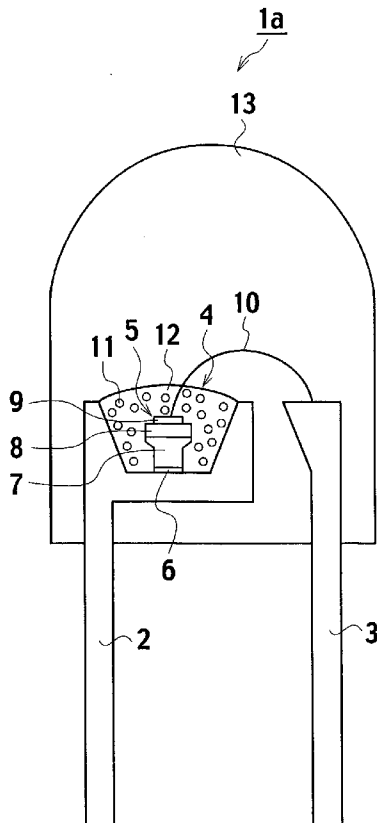
(10) 国際公開番号
WO 2006/006582 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012809
- (22) 国際出願日: 2005年7月12日 (12.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-206509 2004年7月13日 (13.07.2004) JP
特願2004-235945 2004年8月13日 (13.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP). 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐久間 健 (SAKUMA, Ken). 大道 浩児 (OMICHI, Koji). 木村 直樹 (KIMURA, Naoki). 大橋 正和 (OHASHI, Masakazu). 田中 大一郎 (TANAKA, Daiichiro). 広崎 尚登 (HIROSAKI, Naoto).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: FLUORESCENT SUBSTANCE AND LIGHT BULB COLOR LIGHT EMITTING DIODE LAMP USING THE FLUORESCENT SUBSTANCE AND EMITTING LIGHT BULB COLOR LIGHT

(54) 発明の名称: 蛍光体及びその蛍光体を用いた電球色光を発する電球色光発光ダイオードランプ



(57) Abstract: A light bulb color light emitting diode lamp comprising a semiconductor blue light emitting diode element (5) having a light emission central wavelength of 400nm-480nm, and fluorescent substances (11) that absorb part of light emitted from this and emit fluorescence different in wavelength from this light. The fluorescent substances (11) is expressed by a general formula $M_p(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu^{2+}_q$ and its principle phase has an alpha-sialon structure. M is at least one of Ca, Y, Mg, Li, Sc, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, and $0.75 \leq p \leq 1.0$ and $0.02 < q < 0.09$ are satisfied. The chromaticity of light from this diode lamp falls within the range of a light bulb color represented by a quadrangle formed by connecting four points given by, on the XYZ colorimetric system chromaticity diagram coordinates, $x=0.4775, y=0.4283$; $x=0.4594, y=0.3971$; $x=0.4348, y=0.4185$; $x=0.4214, y=0.3887$.

(57) 要約: 本発明に係る電球色光発光ダイオードランプは、発光中心波長400nm乃至480nmを有する半導体青色光発光ダイオード素子(5)と、これから発せられた光の一部を吸収し、この光とは異なる波長の蛍光を発する蛍光体(11)とを備える。この蛍光体(11)は、一般式 $M_p(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu^{2+}_q$ で表され、主相がアルファサイアロン構造を有する。Mは、Ca, Y, Mg, Li, Sc, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Srのうち少なくとも1つであり、 $0.75 \leq p \leq 1.0$ 且つ $0.02 < q < 0.09$ が満たされる。このダイオードランプからの光の色度範囲は、XYZ表色系色度図上の座標で $x=0.4775, y=0.4283$ と、 $x=0.4594, y=0.3971$ と、 $x=0.4348, y=0.4185$ と、 $x=0.4214, y=0.3887$ とを示す4点を結ぶ四辺形により表される電球色の範囲内に収まる。

WO 2006/006582 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LI, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

蛍光体及びその蛍光体を用いた電球色光を発する電球色光発光ダイオードランプ

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体及びその蛍光体を用いた電球色光を発する電球色光発光ダイオードランプに関する。

背景技術

[0002] 照明技術分野においては、固体照明、特に半導体発光ダイオードを用いた白色照明に期待が集まっており、広く精力的な研究開発が続けられている。

[0003] 白色光発光ダイオードランプは、従来の白熱電球や蛍光灯にかわる次世代高効率照明装置として注目を集め、その研究開発が盛んに進められている。現在では、白色光発光ダイオードランプは、すでに白熱電球と同等以上の発光効率を有しているもののさらに改善の途上にあり、近い将来には、省エネルギー照明機器として広く普及するものと考えられている。

[0004] また、省エネルギー照明機器であることに加え、水銀等の環境負荷の高い物質を含まないことも大きな利点である。

[0005] さらに、素子自体の寸法が小さいことから、その応用範囲が広いことも大きな利点である。例えば、白色光発光ダイオードランプは、液晶ディスプレイ用のバックライトとして、コンピュータ用ディスプレイ、テレビ又は携帯電話などに組み込まれている。

[0006] 上記の白色光発光ダイオードランプに用いられる白色光発光ダイオードは、青色光等の短波長光を発する発光ダイオード素子と、この光の一部または全部を吸収することにより励起され、より長波長の黄色等の蛍光を発する蛍光物質とを備える。すなわち白色光は、発光源としての青色光発光ダイオードが発する青色光と、蛍光体が発する黄色光とを混合することにより得られる。

[0007] 例えば、化合物半導体青色光発光ダイオード素子と、青色を吸収し青色の補色である黄色の蛍光を発するセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とからなる白色光発光ダイオードが存在する(例えば、日本国特許第2,900,9

28号公報、日本国特許第2,927,279号公報、日本国特許第3,364,229号公報、米国特許公報第5,998,925号、米国特許公報第6,069,440号、米国特許公報第6,614,179号、米国特許公報第6,592,780号、S. Nakamura, “Present Performance of InGaN based blue/green/yellow LEDs,” Proc. SPIE 3002, pp.26-35(1997)、及びK. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi and Y. Shimizu, “Development of High-bright and Pure-white LED Lamps,” J. Light & Vis. Env. Vol.22, No.1(1998), pp.2-5を参照)。

[0008] また、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いた白色光発光ダイオードでは、赤色成分の不足により演色性の改善が困難であること、電球色など色温度の低い白色の実現が困難であることなどの問題があった。

[0009] この点を解決するためのものとしては、赤色で発光する蛍光体を含む2種の蛍光体を混合して白色光発光ダイオードランプを実現する技術が存在する(例えば、特開2003-273,409号公報、特開2003-321,675号公報、米国特許公報第6,680,569号、R. Mueller-Mach, G.O. Mueller, M.R. Krames and T. Trottier, IEEE J. Selected Topics Quantum Electron., Vol.8, No.2, pp.339-345(2002)、及びM. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42(2003) pp.L20-L23を参照)。

[0010] また、近年、従来の硫化物蛍光体や酸化物蛍光体よりも長寿命であり、高い信頼性を有する蛍光体材料として、酸窒化物蛍光体及び窒化物蛍光体が注目されつつある(例えば、R.J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85[5] 1229-1234 (2002)を参照)。

[0011] また、これらのなかでも、高温高強度材料として開発された酸窒化物のアルファサイアロンに希土類元素により賦活されたアルファサイアロン蛍光体は、白色LED用蛍光体として有望である(例えば、特開2002-363,554号公報、特開2003-336,059号公報、特開2003-124,527号公報、特開2004-067,837号公報、米国特許公報第6,632,379号、米国公開公報2003/0168,643号、米国特許公報第6,657,379号、R.J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85 [5] 1229-1234 (2002)、J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H. Mandal, H.T. Hintzen, and R.Metselaar, J. Solid State Chem.,165, 19-24 (2002)、G.Z.

Cao and R. Metselaar, Chem. Mater., 1991, 3, 242-252、Z.J. Shen, M. Nygren, and U. Halenius, J. Mater. Sci. Lett., 16, pp.263-266 (1997)、Joost Willem Hendrik van Krevel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials: Luminescence Properties and oxidation resistance," Technische Universiteit Eindhoven, 2000, ISBN 90-386-2711-4、H. Mandal and M.J. Hoffmann, "Preparation of Multiple-Cation α -SiAlON Ceramics Containing Lanthanum," J.Am.Ceram.Soc., 82 [1] 229-32 (1999)を参照)。

[0012] なお、蛍光ランプの光源色区分(色度範囲)は、JIS Z 9112-1990 蛍光ランプの光源色及び演色性による区分(Classification of Fluorescent Lamps by Chromaticity and Colour Rendering Property)において規定されている。電球色は、ここで規定される区分に従う。

[0013] また、色温度の低い光源としての2700Kランプの色度範囲は、ANSI C78.376-2001, "Specifications for the Chromaticity of Fluorescent Lamps," American National Standards Lighting Group - National Electrical Manufacturers Associationにおいて規定されている。

発明の開示

[0014] しかしながら、従来の各種照明器具は、水銀などの環境負荷の大きい物質を含んでいるため廃棄が困難であり、さらに電力効率のさらなる改善が必要とされている。

[0015] 半導体照明装置、特に白色光発光ダイオードランプはこれらの問題を解決するものとして期待されているが、現在主流となっている青色光発光ダイオード素子とセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とを組み合わせた白色光発光ダイオードランプは、赤色成分の不足により電球色光などの色温度の低い光を発することができない。したがって、近年高まっている色温度の低い光を発する照明装置への需要を満たすことができない。

[0016] 上記の点の解決方法としては、蛍光体に赤色の蛍光体を混合することが挙げられるが、高い発光強度を有する適切な赤色蛍光体が存在せず、既存の赤色蛍光体では光の変換効率が低下してしまう。

[0017] また、色温度の低い光を実現するためには、上記の発光効率において劣る蛍光体

を多量に混合する必要が生じ、上記のように混合後の発光効率が低下するだけでなく、樹脂に蛍光体を分散させて作製した白色光発光ダイオードランプからの光の取り出し効率も大きく低下する。

[0018] また、長波長側にある蛍光体の励起波長帯域が短波長側にある蛍光体の発光波長帯域と大きく重なることも損失の原因となる。

[0019] また、従来の硫化物蛍光体や酸化物蛍光体では、色度や発光強度の温度安定性が十分とは言えず、より一層の改善が求められている。

[0020] 上記の要求を満たす、無害且つ信頼性に優れ、高い発光強度が得られる有望な蛍光体は、酸窒化物蛍光体あるいは窒化物蛍光体であり、なかでもアルファサイアロン蛍光体は特に期待できる(例えば、特開2002-363,554号公報を参照)。

[0021] しかしながら、これらは材料開発の途上あるいは応用検討の初期段階にあり、これを用いて実用的な白色光発光ダイオードランプを実現するためにはさらなる研究開発が必要である。

[0022] 例えば、上記の特開2002-363,554号公報では、アルファサイアロン蛍光体を合成できる組成領域とともにEu濃度に応じて発光波長が大きくシフトすることが示されているが、Eu濃度の変化に伴って発光強度も大きく変化することが示されており、適切な発光波長の選択と高い発光強度の実現との両立は困難である。

[0023] また、上記の特開2003-124,527号公報においては、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}$ の組成でCaの1~10%を Eu^{2+} で置き換えたものにおいて高い量子効率が得られ、またピーク発光波長が580~590nmの範囲で変化したこと、また $\text{Ca}_{10}\text{Si}_2\text{Al}_{16}\text{N}_{16}$ の組成でCaの10~15%を Eu^{2+} で置き換えたものにおいて高い量子効率が得られるとともに発光波長が短波長側にシフトしたことなどが開示されている。

[0024] しかしながら、この特開2003-124,527号公報に記載のサイアロン蛍光体を単独で照明用白色光発光ダイオードに適用するためにはより一層の発光強度の改善を必要とする。また、この公報は、実施形態において、従来公知の酸化物蛍光体と混合して色度調整に使用する事例に重点を置いて、その照明用白色光発光ダイオードを説明している。

[0025] また、他の特許文献や非特許文献においても、その技術内容は研究開発の途上

にあるものであり、白色光発光ダイオードランプの要求仕様から、これに使用するアルファサイアロン蛍光体の組成を決定できるというほどの詳細な技術情報はこれまでに開示されていない。

[0026] このため、さらなる詳細な研究による発光強度の改善と、発光波長の微調整を行う技術とが必要とされている。

[0027] また、このような波長変換型の白色光発光ダイオードの高効率化のためには、光源である青色光発光ダイオード素子の改善のみならず、蛍光体も変換効率が高いものとなるよう改善する必要がある。アルファサイアロン蛍光体は、この種の白色光発光ダイオードに適した蛍光体であるが、より一層の高効率化、発光強度の向上が求められていた。

[0028] 以上の点を整理すると、電力効率にすぐれ環境負荷の大きい物質を含まない固体照明装置の分野において、従来公知のアルファサイアロン蛍光体の発光強度をさらに改善するとともに、その発光波長の微調整技術を確立することにより、高効率で温度安定性に優れた色度を有する色温度の低い電球色光発光ダイオードランプを実現する必要があるといえる。

[0029] 本発明の目的は、高い発光強度及び温度安定性を有し、発光ダイオードランプに適用したときに色温度の低い電球色光を実現できる蛍光体を提供することにある。また、本発明の他の目的は、当該蛍光体を用いた、環境負荷が低く、発光強度が高く、色温度の低い電球色光を発する電球色光発光デバイスを提供することにある。

[0030] 上記の目的を達成するために、本発明の第1の態様は、一般式 $M_p(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : Eu_q^{2+}$ で表され、主相がアルファサイアロン構造であるアルファサイアロン蛍光体であって、上記一般式中、 $0.75 \leq p \leq 1.0$ であり、 $0.02 < q < 0.09$ である蛍光体を提供する。ここで、Mは、Ca, Y, Mg, Li, Sc, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Srのうちの少なくともいずれか1種類の物質である。

[0031] 本発明の第2の態様は、上記一般式においてqが0.03以上0.08以下の範囲にある第1の態様に係る蛍光体を提供する。この範囲であれば、特に良好な結果になる。

[0032] 本発明の第3の態様は、Mは、Ca, Yのうちの少なくともいずれか1種類の物質を含

む、第1又は第2の態様に係る蛍光体を提供する。

[0033] 本発明の第4の態様は、SiとAlの比及びOとNの比が一般式 $M_2 M_3 Si_j Al_k O_{12-(m+n)} N_n$ で表され、M2は2価のカチオン、M3は3価のカチオンであり、 $2 \times j + 3 \times k$ をm、 $(2 \times j + 3 \times k) / 2$ をnとして組成設計された、第1から第4の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

[0034] 本発明の第5の態様は、出発原料粉末を湿式混練し、乾燥させた後に、粒径が一定の寸法以下の凝集体のみを選別し、加圧成形することなく、かさ密度20%以下の粉末の状態のままで焼結炉内に収容され、窒素雰囲気中で焼成された、第1から第5の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

[0035] 本発明の第6の態様は、粒径が $45 \mu m$ 以下の凝集体のみが選別された第5の態様に係る蛍光体を提供する。粒径が $45 \mu m$ 以下の粉末状の蛍光体は、樹脂に分散されることができる。また、この蛍光体は、粒径が $20 \mu m$ 以下の粉末状であることが好ましい。さらに、この蛍光体は、粒径が $2 \mu m$ 以下の粒子の割合が10%以下であることが更に好ましい。

[0036] 本発明の第7の態様は、窒素雰囲気において2気圧以上の圧力でガス加圧焼成された、第5又は第6の態様に係る蛍光体を提供する。

[0037] 本発明の第8の態様は、 $1650^\circ C$ 乃至 $1750^\circ C$ の温度で焼成された、第5から第7の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

[0038] 本発明の第9の態様は、前記の温度で20時間以上保持されることにより焼成された、第8の態様に係る蛍光体を提供する。

[0039] 本発明の第10の態様は、窒化珪素粉末、炭酸カルシウム粉末、窒化アルミニウム粉末及び酸化ユーロピウム粉末を含む出発原料粉末を混練して得られた、第5から第9の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

[0040] 本発明の第11の態様は、ノルマルヘキサンを溶媒として混練された、第5から第10の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

[0041] 本発明の第12の態様は、窒化ホウ素製の蓋付き容器に収められ、蓋付容器ごと焼結炉内で焼成された、第5から第11の態様のいずれか一つに係る蛍光体を提供する。

- [0042] 本発明の第13の態様は、発光中心波長が400nm乃至480nmの範囲内にある半導体青色光発光ダイオード素子と、前記半導体青色光発光ダイオード素子から発せられた光の一部を吸収し、この光とは異なる波長の蛍光を発するアルファサイアロン蛍光体とを備える電球色光発光ダイオードランプを提供する。この発光ダイオードランプにおいて、アルファサイアロン蛍光体は、第1から第12の態様のいずれか一つに係る蛍光体である。この発光ダイオードランプは、半導体青色光発光ダイオード素子から発せられた光と、上記のアルファサイアロン蛍光体から発せられた蛍光との混色により生じた発光色を有する光を発する。その色度範囲は、XYZ表色系色度図上の座標で $x=0.4775$ 、 $y=0.4283$ と、 $x=0.4594$ 、 $y=0.3971$ と、 $x=0.4348$ 、 $y=0.4185$ と、 $x=0.4214$ 、 $y=0.3887$ とを示す4点を結ぶ四辺形により表される電球色の範囲内に収まる。
- [0043] なお、上記の半導体青色光発光ダイオード素子の発光中心波長は、430nmから470nmの範囲にあると好ましい。また、この発光中心波長は、433nmから462nmの範囲にあってもよい。
- [0044] 本発明の第14の態様は、上記の一般式において q が0.03以上0.07以下の範囲に収まる、第13の態様に係る電球色光発光ダイオードを提供する。
- [0045] 本発明の第15の態様は、上記の半導体青色光発光ダイオード素子を覆う樹脂を更に有する第14の態様に係る電球色光発光ダイオードを提供し、ここで、上記のアルファサイアロン蛍光体は、 $45\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末状であり、樹脂に分散されている。
- [0046] 本発明の第16の態様は、アルファサイアロン蛍光体が $20\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粉末状である、第15の態様に係る電球色光発光ダイオードランプを提供する。
- [0047] 本発明の第17の態様は、アルファサイアロン蛍光体において、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が10%以下である、第16の態様に係る電球色光発光ダイオードランプを提供する。
- [0048] また、本発明の他の態様は、少なくとも半導体光源素子と波長変換材料とを含み、上記波長変換材料が、一般式 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}^{2+}_q$ で表され、主相がアルファサイアロン構造であるアルファサイアロン蛍光体であって、上記一般式中、0.

$75 \leq p \leq 1.0$ であり、 $0.02 < q < 0.09$ である発光デバイスを提供することができる。

[0049] この発光デバイスにおいて、波長変換材料として、アルファサイアロン蛍光体を用いることで、より明るい発光デバイスを実現することができる。また、上記一般式中、 $0.03 \leq q \leq 0.07$ であるときに、特に良好な特性が得られる。

[0050] さらに、上記半導体素子が、発光中心波長半導体発光ダイオード素子であり、上記発光デバイスが、照明用途の白色光発光ダイオードランプであるときに、より好適である。

[0051] 本発明によれば、高い発光効率と適切な色度とを有する電球色光発光ダイオードランプを提供することが可能となる。また、波長変換効率及び発光強度を向上させた蛍光体を提供することができる。さらに、上記蛍光体を用いることによって、より明るい発光デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]図1は、第1の実験に用いたアルファサイアロン蛍光体試料の設計組成と原料の混合組成とを示す図表である。

[図2]図2は、図1に示す各試料の光学的測定結果を示す図表である。

[図3]図3は、試料3の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

[図4]図4は、図1に示す試料のうち主要な試料の励起スペクトルにおけるドミナント波長を示す図表である。

[図5]図5は、主な試料の励起波長460nmにおける発光スペクトルを示す図である。

[図6]図6は、主な試料の励起波長460nmにおける発光スペクトルを示す図である。

[図7]図7は、第2の実験に用いたアルファサイアロン蛍光体試料の設計組成と原料の混合組成とを示す図表である。

[図8]図8は、図7に示す各試料の光学的測定結果を示す図表である。

[図9]図9は、蛍光体のピーク発光波長における発光強度のEu濃度依存性を示す図である。

[図10]図10は、蛍光体の蛍光ドミナント波長のEu濃度依存性を示す図である。

[図11]図11は、試料F4の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

[図12]図12は、CIE1931のXYZ表色系色度、黒体輻射軌跡、JIS Z 9112に定

められた昼光色・昼白色・白色・温白色・電球色の色度範囲及び発光波長が450nmの青色光発光ダイオード素子から発せられた光に対応する色度座標を示す図である。

[図13]図13は、図12の一部を拡大した図である。

[図14]図14は、第3の実験で用いたアルファサイアロン蛍光体試料の設計組成と原料の混合組成とを示す図表である。

[図15]図15は、第3の実験で用いたアルファサイアロン蛍光体試料の光学的測定結果を示す図表である。

[図16]図16は、図14に示す試料の蛍光ドミナント波長のCa濃度依存性を示す図である。

[図17]図17は、図14に示す試料のピーク発光波長における発光強度のCa濃度依存性を示す図である。

[図18]図18は、試料Y6の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

[図19]図19は、図12の一部を拡大した図である。

[図20]図20は、図13及び図19を拡大し、蛍光体ごとの色度座標を示す図である。

[図21]図21は、本発明の第1の実施形態に係る砲弾型発光ダイオードランプの断面図である。

[図22]図22は、図21の砲弾型発光ダイオードランプの斜視図である。

[図23]図23は、試料Y6の励起スペクトル及び発光スペクトルと、市販の蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルとを示す図である。

[図24]図24は、蛍光体の分散された樹脂の塗布量が異なる複数の発光ダイオードランプの発光色度をCIE1931のXYZ表色系色度図上に示した図である。

[図25]図25は、図21及び図22の砲弾型発光ダイオードランプの発光色度がJISの電球色の範囲内にあり、且つANSIの2700Kランプの色度範囲内にあることを示す図である。

[図26]図26は、図21及び図22の砲弾型発光ダイオードランプの発光スペクトルを示す図である。

[図27]図27は、本発明の第2の実施形態に係る発光ダイオードランプの発光スペクトル

ルと、比較のための市販の発光ダイオードランプの発光スペクトルとを示す図である。

[図28]図28は、本発明の第3の実施形態に係る砲弾型発光ダイオードランプの断面図である。

[図29]図29は、図28の砲弾型発光ダイオードランプの斜視図である。

[図30]図30は、本発明の第4の実施形態に係るチップ型発光ダイオードランプの断面図である。

[図31]図31は、図30のチップ型発光ダイオードランプの斜視図である。

[図32]図32は、本発明の第5の実施形態に係る白色発光ダイオードランプを示す全体図である。

発明を実施するための最良の形態

[0053] 以下、添付図面を参照しながら、本発明を適用した蛍光体及びそれを用いた電球色光発光ダイオードランプの好適な実施の形態について詳細に説明する。

[0054] 本発明は、高い発光効率と適切な色度とを有する電球色光発光ダイオードに関するが、これは本発明の蛍光体により実現されている。したがって、電球色光発光ダイオードについての説明を行う前に本発明の蛍光体について詳細に説明する。

[0055] 発明者らは、上記の課題を解決するために、青色光発光ダイオード素子と組み合わせて使用するのに最適な黄色、黄赤色、あるいは橙色と呼ばれる発光色度を有する2価のユーロピウムにより賦活されたアルファサイアロン蛍光体について、従来開示された技術情報を参考にしてさらなる研究開発を鋭意実施し、その結果、新規性ある多くの知見を得ることができた。以下、このアルファサイアロン蛍光体と青色光発光ダイオード素子の詳細について説明する。

[0056] <1. 蛍光体の組成について－1－>

特開2002-363,554号公報においては、蛍光体の組成が一般式 $\text{Me Si}_p \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ で表されている。なお、Meは、Ca、Mg、Y、又はLaとCeを除くランタニド金属と、その一部を置換する発光中心のランタニド金属であるCe、Pr、Eu、Tb、Yb、Er及びその共賦活剤としてのDyであり、金属Meが2価のとき $0.6 < m < 3.0$ かつ $0 \leq n < 1.5$ 、金属Meが3価のとき $0.9 < m < 4.5$ 且つ $0 \leq n < 1.5$ である組成範囲が開示されている。ランタニド金属とはLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、T

b、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの15元素である。

[0057] また、特開2003-124,527号公報においては、蛍光体の組成が一般式 $M_{m/2} Si_{12} Al_{m+n} O_n N_{16-n} : Eu^{2+}$ で表されている。なお、Mは、Ca単独又は金属Sr又はMgの少なくとも1つと組み合わせたCaを表し、nは0~2.5であり、mは0.5~3である。

[0058] また、特開2004-067,837号公報においては、蛍光体の組成が一般式 $M_p Si_{12-(m+n)} Al_{m+n} O_n N_{16-n}$ で表されている。なお、Mは、Li、Mg、Ca、Y、又はLa及びCeを除く希土類元素であり、 $1.8 \leq m/n \leq 2.2$ である。また、希土類元素とは、Sc、Yと前記ランタニド金属の17元素である。

[0059] また、R.J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu and Y. Akimune, J. Am. Ceram. Soc., 85[5]1229-1234(2002)には、CaとともにEu、Tb、Prを固溶させたアルファサイアロン蛍光体が開示されている。

[0060] また、Joost Willem Hendrik van Krevel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials: Luminescence Properties and oxidation resistance," Technische Universiteit Eindhoven, 2000, ISBN 90-386-2711-4には、CaあるいはYとともにTb、Ce、Euを固溶させたアルファサイアロン蛍光体が開示されている。

[0061] また、Z.J. Shen, M. Nygren, and U. Halenius, J. Mater. Sci. Lett., 16, pp.263-66(1997)には、Nd、Sm、Tb、Dy、Er、Yb、Yを固溶させたアルファサイアロンが開示されるとともに、Euを固溶させた酸窒化物結晶がアルファサイアロン相を含むことが開示されている。

[0062] また、H. Mandal and M.J. Hoffmann, "Preparation of Multiple-Cation α -SiAlON Ceramics Containing Lanthanum," J. Am. Ceram. Soc., 82[1]229-232(1999)には、CaまたはYとともに固溶することによりLaもアルファサイアロンに固溶可能であることが開示されている。

[0063] 以上の組成範囲で合成可能であるアルファサイアロンに、2価のユーロピウムを賦活することで色温度の低い白色光発光ダイオード用として好適なアルファサイアロン蛍光体を合成可能である。

[0064] 次に、固溶元素の割合について説明する。アルファサイアロンは、アルファ型窒化

珪素のSi-N結合の一部がAl-N結合またはAl-O結合で置換された構造を有し、金属元素が結晶格子間に侵入型固溶することにより安定化される。発光中心となるEuは、単独ではアルファサイアロンに固溶しないが、金属Caと共添加することで固溶可能となり、アルファサイアロン構造の単一相から構成される酸窒化物蛍光体となる。アルファサイアロンが合成可能な組成範囲のなかで、各種金属の固溶量と発光中心として賦活する希土類元素の固溶量とについて検討する。

[0065] ここでは、公知の技術の比較をするにあたり、理解を容易にするために固溶金属をCaのみ、賦活元素をEuのみとして考え、一般式 $\text{Ca}_p(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}_q^{2+}$ のpとqの範囲について比較検討する。

[0066] なお、特開2002-363,554号公報で開示されている組成範囲は、 $0.3 < p+q < 0.75$ 且つ $0.01 < q < 0.7$ に相当し、特開2003-336,059号公報で開示されている組成範囲は、 $0.05 < p+q < 0.3$ 且つ $0.02 < p < 0.27$ 且つ $0.03 < q < 0.3$ に相当し、特開2003-124,527号公報で開示されている固溶量pの範囲は、 $0.25 \sim 1.5$ 、特に $1 \sim 1.5$ に相当し、qについては請求項では言及されていない。

[0067] また、特開2003-124,527号公報の実施形態では、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_3\text{Al}_3\text{N}_{16}$ のCaの1~10モル%をEuに置き換えた事例があり、これは $p+q=1.5$ 且つ $0.015 \leq q \leq 0.15$ に相当する。

[0068] また、 $\text{CaSi}_{10}\text{Al}_2\text{N}_{16}$ でCaの10~15モル%、特に10~15モル%をEuに置き換えた事例もあり、これらは $p+q=1$ 且つ $0.1 \leq q \leq 0.25$ 、特に $0.1 \leq q \leq 0.15$ に相当する。

[0069] また、特開2004-067,837号公報で開示されている組成範囲は、 $0.15 \leq p+q \leq 1.5$ に相当する。特に $0.30 \leq p+q \leq 0.75$ 且つ $0.015 \leq q \leq 0.3$ である。

[0070] これらの従来公知の技術に対し、発明者らは、類似した、しかし従来報告されたものとは若干異なる製造工程においてあらためて金属元素の固溶量p及び賦活するユーロピウムの固溶量qの最適範囲を検討した。

[0071] 第1の実験においては、下記の広い組成範囲でアルファサイアロン蛍光体を合成し、その発光特性を測定した。アルファサイアロン蛍光体は、2価のユーロピウム(Eu)で賦活されたカルシウム(Ca)固溶アルファサイアロン蛍光体であり、一般式 $\text{Ca}_p\text{Si}_{12-}$

$\text{Al}_{(m+n)} \text{O}_{(m+n)} \text{N}_n : \text{Eu}^{2+}_q$ あるいは $\text{Ca}_p (\text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} (\text{O}, \text{N})_{16-n} : \text{Eu}^{2+}_q$ で表され、主相がアルファサイアロン結晶構造を有する。

- [0072] この第1の実験においては、図1に示す23種類の組成の異なる試料及び本明細書に示さないさらに多数の異なる組成の試料を合成し、その光学特性の評価を実施した。
- [0073] まず組成設計について説明する。最初に、 $\text{Ca}_p \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_{(m+n)} \text{N}_n : \text{Eu}^{2+}_q$ のCa含有量を示すpの値と、Eu含有量を示すqの値とを決定する。これは、試料1～試料23のそれぞれについて図1に示す値とした。次に、 $2 \times p + 3 \times q$ をm、 $(2 \times p + 3 \times q) / 2$ をnとした。この際、原料に Eu_2O_3 を用いることからEuを3価として組成設計を行っている。ただし、焼成後の成果物ではEuは還元されて2価となるので、m及びnの値はそれに伴って若干変化している可能性がある。
- [0074] 出発原料としては、以下の化学試薬、アルファ窒化珪素($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$)、窒化アルミニウム(AlN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を用いた。
- [0075] 前記組成設計に従って算出した各原料の質量比は図1に示したとおりである。この質量比に応じて、前記の原料粉末を秤量・混合した。混合にはn-ヘキサンを用いて、湿式遊星ボールミルにより2時間混合した。
- [0076] その後、ロータリーエバポレータで乾燥させ、乾燥した粉末の状態では十分にほぐし、窒化ホウ素製の蓋付き容器に収めた。
- [0077] 焼結は、 1600°C の窒素雰囲気において圧力0.1MPaで8時間保持することにより行った。焼結後、装置から取り出した段階では一つの固まりのようになっているものを乳鉢上でわずかな力を加え、粉末状にくずした。
- [0078] このようにして合成した23種類の粉末蛍光体試料について、蛍光分光光度計を用いて励起スペクトル及び発光スペクトルの測定を実施した。
- [0079] この蛍光分光光度計での測定結果を図2に示す。図2に示す結果より、このアルファサイアロン蛍光体は、広い組成領域範囲で大きな蛍光強度を示す良好な蛍光体であり、なかでも $0.75 \leq p \leq 1.0$ 且つ $0.04 \leq q \leq 0.25$ の組成領域範囲において特に良好な特性を示すことが明らかとなった。
- [0080] 図3は、蛍光分光光度計で測定した試料3の励起スペクトル及び発光スペクトルを

示す図である。なお、励起スペクトル測定時の発光モニタ波長及び発光スペクトル測定時の励起波長はそれぞれ図2に示した発光ピーク波長(582nm)と励起ピーク波長(410nm)である。

- [0081] この蛍光体は、各種発光装置や表示装置に好適であるが、なかでも照明用白色光発光ダイオードランプの波長変換材料に最適である。
- [0082] 白色光発光ダイオードランプには、近紫外光励起型や青色励起型等の種類があるが、ここでは現在主流である青色励起型を例として説明する。
- [0083] 青色励起型白色光発光ダイオードランプでは、波長400nm乃至480nmの半導体青色光発光ダイオード素子と、この素子の発光波長により励起され、その補色である黄色光を発光する蛍光材料とを組み合わせ用いる。特に、波長450~470nmの青色光発光ダイオード素子で特性の良いものが市販されており、これを用いることが好ましい。
- [0084] 下記の図4に、図2で発光強度が大きかった主な試料を450nm、460nm、470nmで励起した場合の発光主波長(ドミナント波長)を示す。また、図5及び図6に、励起波長が460nmである際の主な試料の発光スペクトルを示す。これらの測定結果から、この蛍光体が青色励起型白色光発光ダイオードに好適であることがわかる。
- [0085] なお、図3の励起スペクトルから明らかなように、この蛍光体は近紫外光によっても高効率で励起できるため、他の蛍光体と混合することにより近紫外光励起型白色光発光ダイオードランプの黄色光成分としても好適に利用できる。
- [0086] また、第2の実験においては、蛍光体製造工程の若干の改善の後に、発光強度のさらなる改善と発光波長の制御を可能にすることを目的とし、さらに詳細な検討を実施した。なお、蛍光体製造工程の改善項目については後述する。
- [0087] 上記アルファサイアロン蛍光体の出発原料は、前述の通り、アルファ窒化珪素(α Si₃N₄)、窒化アルミニウム(AlN)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、酸化ユーロピウム(Eu₂O₃)である。組成設計に関しては、最初に、一般式Ca_pSi_{12-(m+n)}}Al_(m+n)O_nN_{16-n}:Eu_q²⁺において、Ca含有量を示すpの値と、Eu含有量を示すqの値とを決定した。次に、2×p+3×qをm、(2×p+3×q)/2をnとした。このとき、原料にEu₂O₃を用いることからEuを3価として組成設計を行っている。ただし、焼成後の成果物ではEuは

還元されて2価となるので、m及びnの値はそれに伴って若干変化している可能性がある。図7に、組成設計と、これに従って算出した各原料の質量比と、上記のm及びnの値とを示す。

[0088] 図7に示す質量比に応じて、各原料粉末を秤量・混合した。混合にはn-ヘキサンを用いて、湿式遊星ボールミルにより2時間混合した。次にロータリーエバポレータで乾燥させ、乾燥した粉末の状態では乳鉢を用いて十分にほぐした。そして、JIS Z 8801に準拠した公称目開き63 μ mあるいは125 μ mのステンレス製の試験用網ふるいを用いて適切な粒径に造粒し、窒化ホウ素のふたつき容器におさめた。このとき、各試料について容器4個を用いた。以後、試料A1～試料A4というように呼ぶ。なお、「1」は63 μ m以下に造粒した試料であり、「2」ないし「4」は125 μ m以下に造粒した試料を意味する。この原料粉末の凝集体の造粒時の粒径は、焼結を経てもほとんど変化しない。

[0089] 焼結は、窒素雰囲気下、1.0MPa、1700°Cで8時間保持することにより行った。焼結後、装置から取り出した段階では一つの固まりのようにになっているものを乳鉢上でわずかな力を加え、粉末状にくずした。試料によって崩れやすさに多少の違いがあるため、試料によっては乳鉢及び乳棒で強く力を加えてすりつぶすこともした。

[0090] なお、この際、力等の加減により蛍光体粉末の表面付近の状態が若干劣化し結晶性が悪くなり、発光強度が低下する懸念がある。このように試料の粉末化が手作業により行われていることは、試料ごとの発光強度のばらつきの原因の一つとなっていると考えられる。

[0091] 以上のようにして、10種40試料の粉末状のアルファサイアロン蛍光体試料を合成した。すなわち、Eu組成比(q)を0.02～0.11までの10種類(試料A～試料J)とし、組成毎に4つの試料が合成された。合計40試料について、蛍光分光光度計を用いて励起スペクトルの測定を実施した。スペクトルの測定にあたっては、ローダミンB法及びメーカー提供の標準光源を用いてスペクトル補正した日立製作所製の分光蛍光光度計F-4500を用いた。

[0092] また、これら40試料について蛍光分光光度計による発光スペクトルの測定も行った。励起波長は、青色光発光ダイオード素子による励起を想定して、450nmとした。ま

た、この測定においては、比較参照用標準蛍光体試料として、従来公知の3価のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体であるP46-Y3蛍光体を用いた。この標準蛍光体における励起波長460nmのときの波長568nmの発光強度を1として規格化することにより、各試料の発光ピーク波長における発光強度を得た。

[0093] なお、蛍光分光強度測定においては、発光強度すなわち得られた発光スペクトルグラフの縦軸は任意単位であり、一般に異なる波長の強度比較をすることは困難であるが、図8のデータにおいては、スペクトル補正済みの分光蛍光光度計を用いて測定していることと、各試料の発光スペクトルがブロードなものであり且つ発光ピーク波長がそれほど変わらないことから、このような比較をしてもその強弱関係の判断を誤ることはないと言える。

[0094] 図8は、測定の結果を示す図表である。また、図9は、Eu量を横軸に、規格化ピーク強度比(発光強度)を縦軸にとり、図8に示す測定値をプロットして得たグラフである。なお、図9には、発光強度の平均値、最小値、最大値をプロットした。この発光強度のばらつきは、焼結後に粉末に粉砕する工程が十分安定したものではないため、該工程で生じる粉末表面の状態の劣化が発光強度に影響を与えたものであると考えられる。

[0095] 図9から、当該アルファサイアロン蛍光体は、検討を行った広い組成範囲($0.02 < q < 0.11$)で大きな発光強度を示す良好な蛍光体であることが分かる。具体的には、アルファサイアロン蛍光体は、 $0.02 < q < 0.09$ のときに、高い効率と、向上した発光強度を有することがわかる。とりわけ、 $0.03 \leq q \leq 0.08$ の組成領域範囲において、更に良好な特性が得られることが明らかとなった。なお、 $q \leq 0.02$ の範囲ではEuイオン含有量が少ないため、また、 $q \geq 0.09$ の範囲では濃度消光が起きているため、発光強度がわずかに低下していると考えられる。

[0096] ところで、この範囲においてどの組成を最良とするかについては、発光強度に大きな差は無く、その色度によって選択すればよい。図10は、以下の図8に示す結果から導出される発光主波長(ドミナント波長)のEu量依存性を示す図である。図10に示すとおり、Eu量を示すqの値が0.02~0.11の範囲内にあるとき、発光主波長は57

8~583nmの範囲内でほぼ直線的に変化しており、サイアロン蛍光体の組成によって発光主波長の精密制御が可能であることが明らかとなった。

[0097] 図11は、蛍光分光光度計で測定した試料F4の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。なお、励起スペクトル測定時の発光モニタ波長は585nmであり、発光スペクトル測定時の励起波長は450nmである。

[0098] アルファサイアロン蛍光体の色度がその組成により精密に制御可能であることは図8の結果から明らかであり、これをもとに、色温度の低い電球色の白色光発光ダイオードランプに好適なアルファサイアロン蛍光体の組成範囲を詳細に検討する。

[0099] 図12は、CIE1931のXYZ表色系色度図のスペクトル軌跡・黒体輻射軌跡を示す図である。

黒体輻射軌跡上に書かれた5つの矩形は、蛍光ランプの光源色及び演色性による区分(JIS Z 9112-1990)に標準化された蛍光ランプの光源色の区分であり、色温度の高い方からそれぞれ昼光色・昼白色・白色・温白色・電球色の色度範囲を表している。

[0100] 左下の白丸は励起波長が450nmの青色光発光ダイオード素子の発光に対応する色度座標である。本発明では、電球色に注目する。電球色のランプの色度範囲は、 $x=0.4775$, $y=0.4283$ と、 $x=0.4594$, $y=0.3971$ と、 $x=0.4348$, $y=0.4185$ と、 $x=0.4214$, $y=0.3887$ の4点を結ぶ四辺形によって示される範囲である。

[0101] 2本の点線のうちの第1の直線Aは、励起波長が450nmの青色光発光ダイオード素子の色度座標と電球色色度範囲の頂点のうちの1つである $x=0.4594$, $y=0.3971$ とを通る直線である。

[0102] もう一方の第2の直線Bは、励起波長が450nmの青色光発光ダイオード素子の色度座標と電球色色度範囲の頂点のうちの他の1つである $x=0.4348$, $y=0.4185$ とを通る直線である。

[0103] 一般に、青色光発光ダイオード素子とその補色である黄色蛍光体とから成る白色光発光ダイオードランプの色度は、青色の色度点と黄色の色度点とを結ぶ直線上の色度点と一致すると考えられており、その位置は蛍光体を樹脂に分散させる際の蛍光体濃度あるいは蛍光体を分散させた樹脂の塗布量によって制御可能である。

[0104] つまり、第1の直線Aと第2の直線Bとによってはさまれた範囲内における色度座標を有する蛍光体と励起波長が450の青色光発光ダイオード素子とを組み合わせれば、この発光ダイオードランプの色度は、図12の第1の直線Aと第2の直線Bとスペクトル軌跡とによって囲まれた扇形の範囲内の色度となるので、あとは蛍光体濃度または樹脂の塗布量を適切に制御してやることにより色度が電球色の色度範囲内にある白色光発光ダイオードランプを実現することができる。

[0105] 図13は、図12を拡大するとともに、図8に記載の各蛍光体の色度点を記載した図である。

第1の直線Aと第2の直線Bとの間にある白丸で表した蛍光体は、その組成範囲がEuの量を表すqの値が $0.02 \leq q \leq 0.08$ である。

[0106] 他方、黒丸で表した $0.09 \leq q \leq 0.11$ の蛍光体は、第1の直線Aと第2の直線Bとからなる範囲の外にあり、これを450nmの青色光発光ダイオード素子とともに用いて発光ダイオードランプを製作しても、その色度は電球色の色度範囲外となる。前述したように $q=0.02$ では発光強度の低下がみられ、発光強度の側面からは $0.03 \leq q \leq 0.08$ であることが望ましいので、高い発光強度と適切な色度との両方の側面から考えて $0.03 \leq q \leq 0.08$ であることが好適である。

[0107] 第3の実験として、アルファサイアロン蛍光体の光学特性のCa濃度に対する依存性を確認した。設計組成と、これに従って算出した各原料の質量比は図14に示したとおりである。合成手順・測定手順は第2の実験と略同一である。測定結果を図15、図16、図17に示す。

[0108] 第3の実験の結果からは、アルファサイアロン蛍光体の主波長及び発光強度はCaの濃度変化に対してそれほど敏感でないことが明らかとなった。よって、Caの濃度範囲は第1の実験で定めた範囲内であれば良く、Euの濃度を精密に制御することが重要であることがわかった。

[0109] なお、Caの代わりに、Y, Mg, Li, Sc, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Srのうちの少なくともいずれか1種類の物質を用いても同様の効果を奏する。付活元素であるEu元素の濃度が適切であることが光学特性を決定する上で最も重要であり、また同時にEu元素を母相に固溶可能にするための共添加元素

の添加量が適切であることが重要である。

[0110] <2. 発光中心波長について>

本発明に用いる青色光発光ダイオード素子の発光中心波長は、図11及び図18(詳細は後述)の励起スペクトルから明らかなように、励起スペクトルのピーク波長に一致した450nmが最適である。より詳しくは、例えば図18に示した試料Y6の励起スペクトルでは、励起ピーク波長は449.0nmである。ピークに対して95%の発光強度が得られる励起波長帯域は433.6~461.8nmであり、90%の発光強度が得られる励起波長帯域は415.6~469.2nmである。

[0111] なお、試料Y6について前述した400~480nmの励起帯域を適用した場合に、400nm励起あるいは480nm励起でも同様にピークに対して83%と十分に高い発光強度を得ることが可能である。

[0112] <3. 蛍光体の組成について-2->

前記の説明に引き続いて、電球色の色度範囲を実現するのに最適なアルファサイアロン蛍光体の組成をさらに検討する。図19は、図13とほぼ同様のものであるが、第1の直線及び第2の直線に代えて第3の直線C及び第4の直線Dによってその色度範囲を限定していることが異なっている。

[0113] 第3の直線Cは、450nmの青色光発光ダイオード素子の色度座標と電球色色度範囲の頂点のうちの一つである $x=0.4214$, $y=0.3887$ とを通る直線である。

[0114] もう一方の第4の直線Dは、450nmの青色光発光ダイオード素子の色度座標と電球色色度範囲の頂点のうちの一つである $x=0.4775$, $y=0.4283$ とを通る直線である。

[0115] 図13に示した範囲の場合、蛍光体濃度あるいは蛍光体分散樹脂の塗布量を調節して発光ダイオードランプの色度を黒体輻射軌跡上に一致させると電球色の色度範囲を逸脱してしまう場合があるが、図19で示したより狭い範囲であれば黒体輻射軌跡上に一致させた場合に必ず電球色の色度範囲を実現していることになる。

[0116] 図19に白丸で示した蛍光体は、その組成範囲がEuの量をあらわす q の値で表示して $0.03 \leq q \leq 0.07$ である。

[0117] 他方、黒丸で表した $q \leq 0.02$ あるいは $0.08 \leq q$ の蛍光体は、第3の直線Cと第4の

直線Dとからなる範囲の外にある。

[0118] 実装工程の製造トレランスを考慮した場合、白丸の蛍光体が最適であり黒丸で表した蛍光体は好ましくない。

[0119] 図20は、図13及び図19をさらに拡大し、蛍光体の組成ごとの色度座標の詳細を示したものである。

[0120] <4. 蛍光体の組成について-3->

2価のユーロピウムにより賦活されたアルファサイアロン蛍光体は、固溶金属元素の主たるものがCaであるかあるいはYであることが好ましい。

[0121] これまでに知られているように、 Eu^{2+} はイオン半径が大きく、侵入型固溶しづらく、単独で固溶させようとしてもアルファサイアロン単相の結晶をつくれぬ。

[0122] Eu^{2+} をドープして純度の高いアルファサイアロン結晶を得るためには、アルファサイアロン構造を安定化させる作用を有するCaあるいはY、またはその両方を主たる固溶金属元素としてアルファサイアロンを形成し、そこに微量の Eu^{2+} をドープすることが好ましい。

[0123] <5. 蛍光体の組成について-4->

アルファサイアロン結晶を得られる組成領域のうち、本発明のように固溶金属元素の出発原料として CaCO_3 や Eu_2O_3 などの酸化物等を用いたものでは、SiとAlの比及びOとNの比において、組成を一般式 $\text{M}_2\text{M}_3\text{Si}_j\text{Al}_k\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ で表した際に、 M_2 は2価のカチオン、 M_3 は3価のカチオンとして、 $2 \times j + 3 \times k$ を m 、 $(2 \times j + 3 \times k) / 2$ を n として組成設計することが好ましい。

[0124] 異なった組成を得るために m 及び n をこの式と異なる値にする場合には、出発原料としてCaの窒化物、Euの窒化物等を用いる必要がある。

[0125] 上記の窒化物を出発原料としてアルファサイアロン蛍光体を合成しても特性の良い蛍光体を得られるが、酸化物等の出発原料粉末は安価な粉末が容易に購入可能であるため、製造コストを低減できるメリットがある。

[0126] <6. 蛍光体の製造方法について-1->

アルファサイアロン蛍光体を白色光発光ダイオードランプに実装するにあたっては、透明樹脂に分散させ、その樹脂を適量塗布し、硬化させる。ここで、粉末の粒径が

大きいと、樹脂が硬化しきらない段階で蛍光体の沈殿が生じ、均一に実装することができない。

[0127] 本発明においては、焼結後に粉末に崩したアルファサイアロン蛍光体粉に対してJIS Z 8801に準拠した公称目開き $45\mu\text{m}$ のステンレス製の試験用網ふるいを用いることによって $45\mu\text{m}$ 以下のものだけを分級して使用した。

[0128] その結果、十分均一に蛍光体を実装することができ、特性の良い電球色光発光ダイオードランプが得られた。

[0129] なお、 $45\mu\text{m}$ 以下のものを分級した場合の中央粒径は $20\sim 25\mu\text{m}$ 程度である。なお、粒径分布の測定にあたっては、レーザ散乱式粒度分布計を用いた。

[0130] <7. 蛍光体の製造方法について-2->

また、さらに、JIS Z 8801に準拠した公称目開き $20\mu\text{m}$ のステンレス製の試験用網ふるいとエタノール溶液とを用いて $20\mu\text{m}$ 以下のものだけを湿式分級して乾燥させて使用したところ、さらに樹脂中での沈殿が起きにくく、より均一に蛍光体を実装することができ、電球色光発光ダイオードランプの色度の配光特性がさらに改善された。

[0131] なお、 $20\mu\text{m}$ 以下のものを分級した場合の中央粒径は $10\mu\text{m}$ 程度である。なお、粒径分布の測定にあたっては、レーザ散乱式粒度分布計を用いた。

[0132] <8. 蛍光体の粒径について>

一般に粉末蛍光体の発光効率、粒子が大きい方が高く、その一方で粒子が小さい方が塗布性に優れる。

[0133] また、蛍光体の表面には、内部に比べて発光効率の低い層が存在し、小粒子の場合、励起光が低効率層を通過する回数が多くなるため、発光効率が低下すると考えられている。

[0134] 白色光発光ダイオードに用いる蛍光体の粒径に関しては、これまでに以下のような検討がなされている。

[0135] まず、特許第3,364,229号公報には、発光物質顔料が $\leq 20\mu\text{m}$ の粒子径および $\leq 5\mu\text{m}$ の d_{50} 値を有すること、さらには d_{50} 値が $1\sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましいとされている。

[0136] また、特開2003-124,527号公報では、平均粒度を0.5~5 μ mの間から選択するとしている。

[0137] また、特開2004-067,837号公報では、良好な塗布性を得るためには粉末の重量平均粒径が0.5 μ m以上50 μ m以下であることが好ましく、2 μ m以上10 μ m以下であるとさらに好ましいとしている。

[0138] 蛍光体の粒径が小さい場合について、特許第3,364,229号公報では、「特に $d_{50} \leq 5\mu$ mの発光物質顔料粉末は著しくアグロメレーション作用の傾向がある」とデメリットを記載しており、アグロメレーション作用以外のデメリットについては特に言及していない。また、他に粒径の下限について言及している公知文献は見当たらない。

[0139] しかし、発明者らは、蛍光体粉末を遊星ボールミルでさらに微細な粉末に粉碎した後で白色光発光ダイオードを製作するという実験を実施した結果、蛍光体粉末が粒径サブ μ mから1 μ m前後の微小なものになると、白色光発光ダイオードの発光強度が著しく低下するとの知見を得た。砲弾型白色光発光ダイオードを製作し、発光ダイオード前方にて輝度を測定したところ、これがおよそ1/5にまで低下した。

[0140] 蛍光体の粒径がサブ μ mになった際に発光強度が低下する原因の一つとしては、ボールミル粉碎により蛍光体粉末の表面状態が劣化して励起効率が低下したことが考えられる。他方、蛍光体の粒径がほぼ可視光波長と同程度であることから、ミー散乱が原因となっている可能性も考えられる。

[0141] ここで、光の粒子散乱の特徴を表すパラメータ χ は、 $\chi = \pi D / \lambda$ (D :粒子径、 λ :光の波長)であらわされ、 χ が一桁の数字である際にミー散乱の散乱特性を示すとされている。可視光波長域として400~700nmを考えた時、粒子散乱パラメータ χ が1~9となる粒子径 D の範囲は0.13~2.0 μ mである。

[0142] ミー散乱を記述する式は、電磁波として光と粒子との相互作用を電磁気学的に解いたものであり、一般の粉体分散系に適用できる。ミー散乱の時、励起光は蛍光体粒子の内部には侵入せず、粒子表面で反射してしまうことになる。この場合、蛍光体は波長変換材料としての役割を十分に果たさず、また波長変換されなかった励起光は透過するのではなくに様々な方角へ散乱される結果となる。

[0143] 蛍光体による散乱について、特許第3,364,229号公報には、「無機発光物質YA

G:Ceは、特に、約1.84の屈折率を持つ非可溶性の色素顔料であるという特別の長所を持つ。これにより波長変換の他に分散及び散乱効果が生じ、これにより青色のダイオードビームと黄色の変換ビームとの混合が良くなる。」とあり、散乱効果は長所であるとのみ報告されている。

- [0144] しかし、複雑な散乱が発生した場合には、青色光発光ダイオード素子から発せられ、蛍光体分散樹脂を透過するべき青色光も、蛍光体から発せられた黄色光も、発光ダイオード外部に至るまでに非常に複雑な経路を経ることとなり、その間には各種部材による吸収等(蛍光体自身の非発光吸収も考えられる)により発光強度が低下し、最終的には光の取り出し効率の低下に寄与することが考えられる。
- [0145] 発明者らは、45 μ m以下に分級したアルファサイロン蛍光体を、さらに試薬特級エタノール中に分散させ、沈降速度の違いを利用して粒径の比較的大きなものと比較的小さなものとに選別した。45 μ m以下に分級しただけのものを試料サイズ「中」、沈降分級後の粒径が大きい方を試料サイズ「大」、小さい方を試料サイズ「小」とすると、分光蛍光光度計で測定した発光強度は試料サイズ大が一番大きく、続いて試料サイズ中であり、試料サイズ小のものが一番小さい結果となった。
- [0146] ここで注目に値するのは、試料サイズ大とは試料サイズ中から試料サイズ小を除去した残りだということである。言い換えれば、微小な粒径の粒子を選択的に除去することのみにより、粉末蛍光体の発光効率を向上させることができる。
- [0147] 微小な粒子を選択除去すること以外には何もしていないため、試料サイズ大の発光に寄与している各粒子は試料サイズ中のもと同じものにすぎないのであって、試料サイズ小へと選択除去したような微小な粒子の存在が発光効率(あるいは発光後の外部への光の取り出し効率)を低下させていることが明らかとなった。
- [0148] さらに、発明者らは、これら試料サイズ大、試料サイズ中、試料サイズ小を用いて砲弾型の発光白色ダイオードをそれぞれ製作し、発光ダイオード前方から輝度の測定を実施し比較した。
- [0149] 試料サイズ大を使用した白色光発光ダイオードでは、試料サイズ中を使用した白色光発光ダイオードと比較して、蛍光体の発光である黄色の強度が向上しただけでなく、同時に青色の透過光の強度も向上していた。

- [0150] これは、粉末蛍光体から粒径が2~3 μm 程度以下の小さな粒子のものを選択除去することにより、発光ダイオードにおいて光の取り出し効率が有意な向上をみせることを意味している。
- [0151] 一方で、試料サイズ小を使用した白色光発光ダイオードでは、試料サイズ中を使用した白色光発光ダイオードと比較して、蛍光体の発光である黄色の強度が低下しただけでなく、同時に青色の透過光の強度も低下していた。
- [0152] 白色光発光ダイオードランプの発光効率向上をはかるためには、実装設計の改善による光の取り出し効率の向上の検討が不可欠であり、ここで説明した結果より、アルファサイアロン蛍光体粉末中において、ミー散乱の原因となり得る粒径2 μm 以下の粒子の割合を10%以下にまで除去低減することが好ましい。
- [0153] <9. 蛍光体の製造方法について-3->
高発光効率の蛍光体粉末を得るためには、焼結後に機械的な粉砕工程を必要としないことが重要である。そのためには、原料粉末をペレット状に仮成形せずに粉末状態のままガス加圧焼結炉に入れ、ホットプレスによるのではなくガス加圧焼結して、粉末状のまま焼結し、粉末状の焼結体を得ることが好ましい。
- [0154] これは、出発原料粉末を湿式混練し、乾燥させた後に、試験用網ふるいなどを用いて造粒し、粒径が一定の寸法以下の凝集体のみを選別し、加圧成形することなく、かさ密度20%以下の粉末の状態のまま容器に収め、焼結炉内に収容し、窒素雰囲気中でガス加圧焼結することにより可能である。
- [0155] 装置から取り出した粉末焼結体は、一つの固まりのようになっているが、乳鉢を用いて人力で粉末にくずすことが可能である。
- [0156] このような方法をとることにより、機械的粉砕手段により表面の劣化を招くような大きな外力を加えることなくアルファサイアロン粉末蛍光体を得ることができるようになる。
- [0157] これにより得られた蛍光体は、ペレット状に仮成形し、焼結後に機械的手段を用いて粉砕したものよりも発光強度に優れる。
- [0158] <10. 蛍光体の製造方法について-4->
焼結後の固まりを粉末にくずしたアルファサイアロン蛍光体粉末の粒径は、事前に試験用網ふるいなどを用いて造粒した際の凝集体粒径から若干大きくなる程度の変

化で、ほぼ粒径を引き継いだものとなる。

[0159] このアルファサイアロン蛍光体粉末を最終的に樹脂に分散させ白色光発光ダイオードに実装するためには、その粒径を $45\ \mu\text{m}$ 以下、さらには $20\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましいので、出発原料粉末を湿式混練し、乾燥させた後に、試験用網ふるいなどを用いて造粒するに際しては、粒径が $45\ \mu\text{m}$ 以下の凝集体のみを選別することが好ましい。

[0160] また、可能であれば $20\ \mu\text{m}$ 以下に造粒することがさらに好ましいが、試験用網ふるいを用いて乾式で造粒する手段においては公称目開き $20\ \mu\text{m}$ では原料粉末の凝集によりほとんどふるいを通過しなかった。これは、原料粉末の一次粒径が大きいわけではなく、湿気あるいは静電気によるものと考えられる。

[0161] <11. 蛍光体の製造方法について-5->

焼結を行うにあたっては、窒素雰囲気におけるガス加圧焼結が好適である。焼結中の酸化や分解を防止するため、窒素雰囲気にするだけでなく加圧することが重要である。なお、これに際しては、大気圧よりも高い圧力が加えられていれば良いと考えられるが、より確実に焼結を行うためには2気圧以上とすることが好ましい。

[0162] <12. 蛍光体の製造方法について-6->

上記の焼成を行う温度は、 1700°C 前後であることが好ましい。最適な焼成温度条件を求めるために 1500°C 、 1600°C 、 1700°C 、 1800°C でアルファサイアロン蛍光体の焼成を実施したところ、 1500°C で焼成したものは発光強度も弱く、また粉末X線回折測定を行ったところ、出発原料粉末のピークが多数観測され、焼成が不十分であり、 1600°C 以上で焼成したものは、粉末X線回折測定の結果からアルファサイアロン結晶相単相であることがわかった。

[0163] また、それぞれの発光強度を定したところ、 1700°C のものが一番発光強度が強かった。 1600°C のものよりも 1700°C のものの方が発光強度が強く、 1800°C では逆に 1700°C のものよりも発光強度は低下した。よって 1700°C 前後が焼成温度として最適である。

[0164] <13. 蛍光体の製造方法について-7->

焼成温度での保持時間は、20時間以上であることが好ましい。2時間、8時間、24

時間、50時間の焼成を試み、2時間のものよりは8時間のもの、8時間のものよりは24時間のものの方が発光強度が強かった。24時間のものとは50時間のものとはそれほど差はみられなかった。したがって、保持時間は24時間で十分と考えられ、また、さらなる検討の結果、20時間以上でも十分であることが判明した。

[0165] <14. 蛍光体の製造方法について-8->

原料粉末としては、アルファ窒化珪素($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$)、窒化アルミニウム(AlN)の他に、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を用いることが好ましい。

[0166] 窒化物原料も用いることが可能であるが、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)の粉末原料は、比較的安価且つ容易に購入可能であり、製造コストの低減に寄与する。

[0167] また、Ca、Eu以外の固溶金属元素についても、同様に窒化物原料が容易に入手可能である場合が多い。

[0168] <15. 蛍光体の製造方法について-9->

出発原料であるアルファ窒化珪素($\alpha\text{Si}_3\text{N}_4$)、窒化アルミニウム(AlN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を遊星ボールミルにより湿式混練する工程においては、窒化珪素製容器の中に出発原料粉末及び窒化珪素製ボールとともに投入する溶媒がノルマルヘキサンであることが好ましい。

[0169] エタノールなど水酸基を有する溶媒を用いて混練を実施すると、窒化アルミニウムの分解が生じ、アルファサイアロン蛍光体を確実に合成することができない。

[0170] <16. 蛍光体の製造方法について-10->

ガス加圧焼結装置により窒素雰囲気中で焼結を実施するためには、焼結炉内の空気を窒素に置換する必要がある、これには真空ポンプを用いる。

[0171] なお、粉末が真空排気系に吸引され、ここで目詰りがおこる場合があるため、通常、粉末は真空装置に投入されない。

[0172] 本発明においては、原料粉末を蓋付きの白色の窒化ホウ素製の容器に入れ、その窒化ホウ素容器を焼結炉に入れることで上記の目詰まりの問題を回避する。

[0173] なお、容器の材料としては、焼結温度域で原料粉末と反応しないものであれば、窒化ホウ素以外にも様々なセラミックス材料が使用可能である。

[0174] ただし、材料が濃い色を有するものであると、この容器の破片等が蛍光体粉末に混入した際に蛍光体の特性等に悪影響を及ぼす場合もあるため、材料は白色であることが望ましい。

[0175] <17. 色度の安定性に関する実験>

特開2003-124,527号公報では、アルファサイアロン蛍光体の量子効率が80°Cまで加熱しても低下しないことが報告されている。今回発明者らは、アルファサイアロン蛍光体を使用した発光ダイオードランプの色度の温度安定性について検証し、従来の酸化物蛍光体を用いた発光ダイオードランプに対するアルファサイアロン蛍光体を用いた発光ダイオードランプの進歩性を確認した。

[0176] この実験で使用したアルファサイアロン蛍光体は、図1の試料8と同一組成のものであり、これを1700°C、窒素雰囲気0.5MPa、保持時間24時間の条件でガス加圧焼結したものである。

[0177] これを用いて、図21及び図22に示した砲弾型発光ダイオードランプ1aと同様の砲弾型発光ダイオードランプを製作した。この時、蛍光体を分散させた樹脂の塗布量を適切な量よりも多くした。できあがった発光ダイオードランプの色度は室温で $x=0.503$ 、 $y=0.463$ であり、熱風を利用して200°Cまで加熱したところ $x=0.509$ 、 $y=0.464$ に変化した。この変化量は、CIE1931色度図上の距離で0.006にすぎない。

[0178] また、比較のために、同様にして従来公知の市販の蛍光体P46-Y3を用いた発光ダイオードランプを製作した。これについても、蛍光体を分散させた樹脂の塗布量を適切な量よりも多量とした。できあがった発光ダイオードランプの色度は室温で $x=0.393$ 、 $y=0.461$ であり、熱風を利用して200°Cまで加熱したところ $x=0.383$ 、 $y=0.443$ に変化した。この変化量は、CIE1931色度図上の距離で0.021にもなった。

[0179] 以上の結果から、アルファサイアロン蛍光体を用いた発光ダイオードランプの色度変化の温度依存性は従来の酸化物蛍光体を用いた発光ダイオードランプと比較して1/3よりも小さいものであり、アルファサイアロン蛍光体を用いた発光ダイオードランプが温度安定性に優れたものであることが確認された。

[0180] また、アルファサイアロンは、熱的性質及び機械的性質に優れ、励起エネルギーが

失われる原因となる熱的緩和現象を抑えることができる。従って、本発明の蛍光体は、温度上昇にともなう発光強度の減少率が小さくなり、このため、使用可能な温度域は、これまでの蛍光体に比べ広がる。

[0181] さらに、アルファサイアロンは化学的安定性にも優れるため、本発明の蛍光体は、耐光性に優れたものとなる。

[0182] 以上説明したように、本発明の蛍光体は、各種発光装置・表示装置の発光材料に用いられて好適であるが、なかでも照明用発光ダイオードランプ、とりわけ、色温度の低い電球色発光ダイオードランプの波長変換材料として最適である。

[0183] 次に、本発明の好適な実施形態について説明する。これらの実施形態は、あくまでも本発明の説明のためのものであり、本発明の範囲を制限するものではない。したがって、当業者であれば、これらの各要素又は全要素を含んだ各種の実施形態を採用することが可能であるが、これらの実施形態も本発明の範囲に含まれる。

また、以下の実施形態を説明するための全図において、同一の要素には同一の符号を付与し、これに関する反復説明は省略する。

[0184] (第1の実施形態)

図21は、本発明の第1の実施形態(実施形態1)に係る砲弾型発光ダイオードランプ1aの断面図であり、図22は、この砲弾型発光ダイオードランプ1aの斜視図である。

まず、図中の蛍光体11について説明する。

蛍光体11の設計組成は、試料Fと同じ $\text{Ca}_{0.875} \text{Si}_{9.06} \text{Al}_{2.94} \text{O}_{0.96} \text{N}_{15.02} : \text{Eu}^{2+}_{0.07}$ とした。

[0185] 出発原料であるアルファ窒化珪素($\alpha \text{Si}_3\text{N}_4$)65.78重量%、窒化アルミニウム(AlN)18.71重量%、炭酸カルシウム(CaCO_3)13.59重量%、酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)1.91重量%を秤量し、溶媒のノルマルヘキサンと窒化珪素ボールとともに窒化珪素容器に入れ、遊星ボールミルを用いて毎分150回転で2時間湿式混練した。

[0186] その後、ロータリーエバポレータで乾燥させ、乾燥した粉末の状態では乳鉢をもちいて十分にほぐし、JIS Z 8801に準拠した公称目開き $125 \mu\text{m}$ のステンレス製の試験用網ふるいを用いて $125 \mu\text{m}$ 以下に造粒し、窒化ホウ素製の蓋付き容器に収めた

- 。
- [0187] これをガス加圧焼結装置を用いて1700℃、窒素雰囲気0.5MPaで50時間保持して焼結した。
- [0188] 焼結後、装置から取り出した段階では一つの固まりのようになっているものを乳鉢上でわずかな力を加え、粉末状にくずした。その後JIS Z 8801に準拠した公称目開き45 μmのステンレス製の試験用網ふるいを用いて45 μm以下のもののみ選別し、アルファサイアロン蛍光体試料Y6とした。
- [0189] 図18は、この試料Y6の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。
励起スペクトル測定時の発光モニタ波長は585nmに、発光スペクトル測定時の励起波長は450nmにそれぞれ設定した。また、励起ピーク波長は449.0nmである。
- [0190] 発光ピーク波長は586.0nm、発光主波長は581.2nmであり、色度座標は $x=0.517$ 、 $y=0.476$ である。
- [0191] これらは、ごくわずかではあるが前述の試料F1～F4と比較して長波長側にシフトしており、焼結時間を8時間から50時間に延ばしたことが影響しているものと考えられる。ストークスシフトは 5210cm^{-1} であり、従来アルファサイアロン蛍光体について報告されている値よりも小さいものであった。
- [0192] 図23に、試料Y6の励起スペクトルと発光スペクトルとを、市販のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体と比較した結果を示す。比較に用いた市販の蛍光体は、一般式 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ で表される組成を有する。図23において、線I_s及びI_eは、それぞれ試料Y6の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す。試料Y6の発光スペクトルと励起スペクトルは図18と同一のものである。一方、図23における線L_s及びL_eは、それぞれ比較に用いた蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す。励起スペクトルL_eを測定する際の発光モニタ波長は568nmであり、発光スペクトルL_sは、波長460nmを有する励起光を用いることにより測定された。
- [0193] 図23に示したように、試料Y6は、市販のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体と比較しても大変高い蛍光強度を有しており、また励起帯域は紫外光領域から青色光領域にかけて非常に広く、優れた蛍光体である。
- [0194] 次に、砲弾型発光ダイオードランプ1aの構成について説明する。

図21及び図22に示すように、砲弾型発光ダイオードランプ1aは、上部がレンズ状の球面となっている略円筒形状、換言すれば砲弾と類似した形状を有し、リードワイヤ2及び3、青色の光を発する青色発光ダイオード素子5、ボンディングワイヤ10、上記の蛍光体11、樹脂12及び13からなり、リードワイヤ2及び3の下部は露出している。

- [0195] 青色発光ダイオード素子5は、下部電極6と、SiC基板7、InGaN発光層8、上部電極9からなり、発光中心波長は454nmである。
- [0196] リードワイヤ2の上端部には、凹部4が設けられ、この凹部4に青色発光ダイオード素子5が載置され、下部電極6と凹部4の底面とが導電性ペーストにより電氣的に接続され、上部電極9とリードワイヤ3とがボンディングワイヤ10により電氣的に接続されている。
- [0197] また、凹部4を含む青色発光ダイオード素子5の近傍は樹脂12により封止され、この樹脂12中には25wt% (重量パーセント) 量の蛍光体11が分散されている。
- [0198] また、上記のリードワイヤ2及び3、青色発光ダイオード素子5、ボンディングワイヤ10、樹脂12は、樹脂13により封止されている。
- [0199] なお、樹脂12及び13はともに透明であり、同一のエポキシ樹脂である。
- [0200] 次に、上記の砲弾型発光ダイオードランプ1aの作製手順を示す。
第1の工程では、凹部4に青色発光ダイオード素子5を導電性ペーストを用いてダイボンディングする。
- [0201] 第2の工程では、青色発光ダイオード素子5ともう一方のリードワイヤ3とをボンディングワイヤ10でワイヤボンディングする。
- [0202] 第3の工程では、蛍光体11を分散させた樹脂12で青色発光ダイオード素子5を被覆するように凹部4にプレデップし、樹脂12を硬化させる。
- [0203] 第4の工程では、リードワイヤ2及び3の上部、青色発光ダイオード素子5、樹脂12を樹脂13で包囲させ硬化させる。なお、この第4の工程は一般にキャストイングにより実施される。
- [0204] また、リードワイヤ2及び3は、一体的に作製することが可能であり、この場合、これらはその下部が連結された形状を有している。このような一体的に作製されたリードワイ

ヤを用いるにあたっては、工程4の後にリードワイヤ2及び3を連結する部分を除去し、リードワイヤ2及び3を別個の部材とする第5の工程が設けられる。

[0205] 図24は、蛍光体11を分散させた樹脂12の塗布量を変化させて製作した複数の砲弾型発光ダイオードランプ1aの発光色度をCIE1931のXYZ表色系色度図上に表したものである。この実験結果をもとに、樹脂12の適切な塗布量を決定した。

[0206] 図25に示すとおり、蛍光体11の塗布量を適切にすることにより、砲弾型発光ダイオードランプ1aの発光色度座標は黒体輻射軌跡にほぼ一致している。

[0207] また、JIS Z 9112で標準化されている電球色の色度範囲におさまっている他、ANSI C78. 386に定められた2700Kランプの色度限界範囲にもおさまっていることがわかる。

[0208] 図26は、その発光スペクトルを示す図であり、色度座標 $x=0.457$ 、 $y=0.412$ 、色温度2750Kであった。また、発光効率は 13.2 lm/W であり、色温度の低い発光ダイオードランプ、換言すれば電球色光を発する発光ダイオードランプとしては高効率である。

[0209] (第2の実施形態)

次いで、第2の実施形態(実施形態2)に係る発光ダイオードランプについて説明する。この発光ダイオードランプは、以下の点を除き、第1の実施形態の砲弾型発光ダイオードランプと同一の構成を有する。すなわち、第2の実施形態に係る発光ダイオードランプにおいては、第1の実施形態の砲弾型発光ダイオードランプにおける青色光発光ダイオード素子に比べて発光効率の高い青色光発光ダイオード素子が使用され、青色光発光ダイオード素子の実装工程における若干の改善により光の取り出し効率の向上が実現されている。なお、使用される蛍光体は、言うまでもなく、第1の実施形態の砲弾型発光ダイオードで使用された試料Y6である。

[0210] 図27に第2の実施形態の発光ダイオードランプの発光スペクトルを示す。この発光ダイオードランプは、視感度効率 36.3 lm/W (ルーメン毎ワット)及び色温度2780Kを有する。また、その発光光の色度は、CIE1931色度図上の色度座標(x, y)によれば(0.456, 0.414)で表され、JIS Z 9112-1990「蛍光ランプの光源色及び演色性における区分」に定められた昼光色、昼白色、白色、温白色、電球色のうちの

電球色に該当する。比較のため、市販の各種の白色光発光ダイオードランプの中から同じく電球色を有する白色光発光ダイオードランプを選択し、発光スペクトルを測定した。その結果を図27に併せて示す(発光スペクトルM)。具体的には、比較のための市販の白色光発光ダイオードランプは、視感度効率22.5lm/W(ルーメン毎ワット)及び色温度2800Kを有し、その発光光の色度は、CIE1931色度図上の色度座標(x, y)によれば(0.455, 0.415)で表される。

[0211] 図27に示す通り、第2の実施形態の発光ダイオードランプは、市販の発光ダイオードランプに比べ、大変明るく、視感度効率に換算して約1.6倍の明るさを有していることが分かった。

[0212] (第3の実施形態)

図28は、本発明の第3の実施形態(実施形態3)に係る砲弾型発光ダイオードランプ1bの断面図であり、図29は、この砲弾型発光ダイオードランプ1bの斜視図である。

[0213] 図21及び図22に示した砲弾型発光ダイオードランプ1aにおいては、蛍光体11が青色光発光ダイオード素子5の近傍、つまり樹脂12中に分散されている場合を示したが、これに限定されず、本実施形態のように樹脂13中、つまり樹脂全体に蛍光体11を分散させた構成とすることも可能である。

[0214] なお、上記の砲弾型発光ダイオードランプ1bを作製するにあたっては、樹脂12の硬化は行われず、樹脂13中に蛍光体11を分散させ、硬化させる。

[0215] (第4の実施形態)

図30は、本発明の第4の実施形態(実施形態4)に係るチップ型発光ダイオードランプ14の断面図であり、図31は、このチップ型発光ダイオードランプ14の斜視図である。

チップ型発光ダイオードランプ14は、青色光発光ダイオード素子5、アルミナセラミックス基板15、電極パターン16及び17、リードワイヤ18及び19と、側面部材20、ボンディングワイヤ22、樹脂23及び24からなる。

[0216] アルミナセラミックス基板15は、四角形であり、可視光線の反射率が高い。

[0217] このアルミナセラミックス基板15の表面上には、スパッタリングにより2本の電極パタ

ーン16及び17が形成されている。この電極パターン16及び17の厚さは数 μ m程度であり、これらとアルミナセラミックス基板15との間に段差はほとんど存在しない。

[0218] また、電極パターン16にはリードワイヤ18が高融点ハンダ等により接続され、電極パターン17はリードワイヤ19に同じく高融点ハンダ等により接続されている。

[0219] 電極パターン16の端部はアルミナセラミックス基板15の中央部に位置しており、その上に発光中心波長が450nmの青色光発光ダイオード素子5が載置され、固定されている。

[0220] これにあたっては、下部電極6と電極パターン16とが導電性ペーストにより電氣的に接続される。

[0221] また、上部電極ともう一方の電極パターン17とがボンディングワイヤ22により電氣的に接続されている。

[0222] また、蛍光体11は、樹脂23中に分散され、この樹脂23は、青色光発光ダイオード素子5全体を封止している。

[0223] また、アルミナセラミックス基板15上には中央に空間部21が設けられた側面部材20が固定されている。

[0224] この空間部21は、青色光発光ダイオード素子5及びアルファサイアロン蛍光体11が分散された樹脂23を収容するためのものであり、内壁面は傾斜している。これは、光を前方に取り出すための反射面であって、曲面形状は光の反射方向を考慮して決定される。

[0225] また、少なくとも反射面を構成する面は、白色または金属光沢を持った可視光線反射率が高い材料製となっている。なお、本実施形態では、側面部材20を白色のシリコーン樹脂によって作製した。

[0226] また、樹脂24は、空間部21に充填され、青色光発光ダイオード素子5を封止している樹脂23をさらに封止している。

なお、樹脂23及び24はともに透明であり、同一のエポキシ樹脂である。

[0227] (第5の実施形態)

つぎに、第5の実施形態(実施形態5)に係る白色光発光ダイオードランプについて説明する。図32は、砲弾型発光ダイオードランプの構成を示す図である。

- [0228] この発光ダイオードランプ301は、主として、導電材からなる第1のリードワイヤ302と、第2のリードワイヤ303と、青色光発光ダイオード素子304と、蛍光体305を分散した第1の樹脂306と、第2の樹脂307とから構成される。
- [0229] 第1のリードワイヤ302の一端部には凹部308が形成されており、この凹部308に青色光発光ダイオード素子304が載置されている。青色光発光ダイオード素子304としては、例えば波長430～470nmのInGaN系の青色光発光ダイオード素子が挙げられる。
- [0230] 当該青色光発光ダイオード素子304の一方の電極は、導電性ペーストによって凹部308の底面と電氣的に接続され、他方の電極は、金属細線309によって第2のリードワイヤ303と電氣的に接続されている。
- [0231] そして、青色光発光ダイオード素子304は、その全体を、本発明の蛍光体305が所定の割合で分散された、透明な第1の樹脂306で被覆されている。第1の樹脂306としては、例えばエポキシ系樹脂等が挙げられる。
- [0232] 凹部308を含む第1のリードワイヤ302及び第2のリードワイヤ303の一端部、青色光発光ダイオード素子304、蛍光体305を分散した第1の樹脂306は、さらにその全体を、透明な第2の樹脂307によって被覆、封止されている。
- [0233] 第2の樹脂307は、発光に所望の指向性が得られるような形状、例えば全体が略円形状であり、その先端部が凸形状の曲面に形成されていて、砲弾型と通称されている。第2の樹脂307としては、例えばエポキシ系樹脂等が挙げられる。
- [0234] 第1のリードワイヤ302及び第2のリードワイヤ303の他端部は、第2の樹脂307の外へ突出しており、突出している部分は、例えば基板に半田付けされて、外部に接続される。第1のリードワイヤ302と第2のリードワイヤ303との間に外部から電力が供給されることにより、青色光発光ダイオード素子304が発光する。
- [0235] 上記の白色光発光ダイオードランプ301は、青色光発光ダイオード素子304が青色光源として青色光を発光し、この青色光が蛍光体305によって波長変換されて白色光を照射する。すなわち、この白色光発光ダイオードランプ301が発光する白色光は、光の混色により得られものであり、発光源である青色光発光ダイオード4が発する青色光と、蛍光体305が発する黄色光とが混合したものである。

- [0236] 蛍光体305として上述したような本発明のアルファサイアロン蛍光体を用いることで、この白色光発光ダイオードランプ301は、色温度の低い温かみのあるものとなる。また、この発光ダイオードランプ301は、従来のアルファサイアロン蛍光体を用いた白色光発光ダイオードよりも発光強度が強く、より明るいものとなる。
- [0237] なお、上述した説明では、発光素子として青色光発光ダイオード素子を用いたが、本発明のアルファサイアロン蛍光体は、近紫外光によっても高効率で励起できるため、他の蛍光体と混合することにより近紫外励起発色型白色光発光ダイオードランプの黄色光成分としても好適に利用できる。
- [0238] 紫外光励起の場合には紫外発光ダイオード素子を用いるとともに、蛍光体は2種ないし5種程度の蛍光体粉末を混合したものをいい、そのうちの1種を本発明の蛍光体とする。
- [0239] 本発明の蛍光体と混合される蛍光体としては、特に限定されるものではなく、公知の各種蛍光体を必要に応じて適宜用いることができる。
- [0240] 以上、本発明の蛍光体及びそれを用いた発光デバイスについて説明してきたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更することができる。
- [0241] 例えば、上述した説明では、蛍光体を用いた発光デバイスとして、砲弾型の発光ダイオードランプを例に挙げて説明したが、砲弾型以外の発光ダイオードランプや、発光ダイオードランプ以外の発光デバイスにも、本発明の蛍光体を用いることができる。
- [0242] つぎに、アルファサイアロン蛍光体として試料F4を用いて、図32に示すような砲弾型の白色光発光ダイオードランプを作製した。製造手順を示す。
- [0243] リードワイヤは一組のリードワイヤ(第1のリードワイヤと第2のリードワイヤ)が一体に成形されたものを用いた。
- [0244] まず第1の工程では、第1のリードワイヤの一方の端部にある凹部に、発光ピーク波長450nmの青色光発光ダイオード素子を載置し、その一方の電極と第1のリードワイヤとを導電性ペーストを用いたダイボンディングにより電氣的に接続した。
- [0245] 第2の工程では、青色光発光ダイオード素子の他方の電極と第2のリードワイヤとを金細線を用いたワイヤボンディングにより電氣的に接続した。

- [0246] 第3の工程では、混合した蛍光体粉末を25重量%で分散させた第1の樹脂を、青色光発光ダイオード素子を被覆するように素子載置用の凹部に適量塗布してプレデックアップし硬化させた。第1の樹脂にはエポキシ樹脂を用いた。また、このときの第1の樹脂の塗布量は、あらかじめ実験によって決定した適切な塗布量に調整した。
- [0247] 第4の工程では、青色光発光ダイオード素子及び第1の樹脂を第2の樹脂で包囲するようにキャスト法により塗布し硬化させた。第2の樹脂には、第1の樹脂と同一のエポキシ樹脂を用いた。
- [0248] 最後に第5の工程で、第1のリードワイヤと第2のリードワイヤの間をつないでいる部分を切り落とした。
- [0249] 以上のようにして作製された白色光発光ダイオードは、青色光発光ダイオード素子の発光(波長450nm近傍)と、蛍光体の発光(波長580nm近傍)とによって生成される白色光となる。
- [0250] 中心発光波長450nmの青色光発光ダイオード素子と試料F4のアルファサイアロン蛍光体とを用いた実施形態では、色温度の低い温かみのある白色光発光ダイオードランプが実現でき、その発光強度は従来のアルファサイアロン蛍光体を用いた白色光発光ダイオードよりもさらに明るいものとなった。

産業上の利用可能性

- [0251] 本発明によれば、環境負荷が低く、省エネルギー型であるとともに、色温度の低い温かみのある発光色を発する発光ダイオードランプを提供することができる。

請求の範囲

- [1] 一般式 $M_p (Si, Al)_{12} (O, N)_{16} :Eu^{2+}_q$ で表され、主相がアルファサイアロン構造であるアルファサイアロン蛍光体であり、前記Mは、Ca, Y, Mg, Li, Sc, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Srのうちの少なくともいずれか1種類の物質であり、 $0.75 \leq p \leq 1.0$ 且つ $0.02 < q < 0.09$ であることを特徴とする蛍光体。
- [2] 前記一般式中、 $0.03 \leq q \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。
- [3] 前記Mは、前記Ca、前記Yのうちの少なくともいずれか1種類の物質を含んでいることを特徴とする請求項1または2に記載の蛍光体。
- [4] 前記アルファサイアロン蛍光体は、SiとAlの比及びOとNの比が一般式 $M_2 M_3 Si_j Al_k O_n N_{16-n}$ で表され、M2は2価のカチオンであり、M3は3価のカチオンであり、 $2 \times j + 3 \times k$ をm、 $(2 \times j + 3 \times k) / 2$ をnとして組成設計されたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [5] 前記アルファサイアロン蛍光体は、出発原料粉末を湿式混練し、乾燥させた後に、粒径が一定の寸法以下の凝集体のみを選別し、加圧成形することなく、かさ密度20%以下の粉末状態のまま焼結炉内に收容され、窒素雰囲気中で焼成されたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [6] 粒径が45 μm 以下の凝集体のみが選別されたことを特徴とする請求項5に記載の蛍光体。
- [7] 前記アルファサイアロン蛍光体は、窒素雰囲気において2気圧以上の圧力でガス加圧焼結されたことを特徴とする請求項5乃至6のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [8] 前記アルファサイアロン蛍光体は、1650℃乃至1750℃の温度で焼成されたことを特徴とする請求項5乃至7のいずれか1項に記載の蛍光体。
- [9] 前記アルファサイアロン蛍光体は、前記温度で20時間以上保持されることにより焼成されたことを特徴とする請求項8に記載の蛍光体。
- [10] 前記アルファサイアロン蛍光体は、窒化珪素粉末、炭酸カルシウム粉末、窒化アルミニウム粉末及び酸化ユーロピウム粉末を含む出発原料粉末を混練したものであるこ

とを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1項に記載の蛍光体。

[11] 前記アルファサイアロン蛍光体は、ノルマルヘキサンを溶媒として混練されたことを特徴とする請求項5乃至10のいずれか1項に記載の蛍光体。

[12] 前記アルファサイアロン蛍光体は、窒化ホウ素製の蓋付き容器に収められ、前記蓋付き容器ごと焼結炉内で焼成されたことを特徴とする請求項5乃至11のいずれか1項に記載の蛍光体。

[13] 発光中心波長が400nm乃至480nmの範囲内にある半導体青色光発光ダイオード素子と、前記半導体青色光発光ダイオード素子から発せられた光の一部を吸収し、この光とは異なる波長の蛍光を発するアルファサイアロン蛍光体とを備え、

前記アルファサイアロン蛍光体は請求項1乃至12のいずれか1項に記載の蛍光体であり、前記半導体青色光発光ダイオード素子から発せられた光と、前記アルファサイアロン蛍光体から発せられた蛍光とが混色することにより発せられる光の色度範囲がXYZ表色系色度図上の座標で $x=0.4775$ 、 $y=0.4283$ と、 $x=0.4594$ 、 $y=0.3971$ と、 $x=0.4348$ 、 $y=0.4185$ と、 $x=0.4214$ 、 $y=0.3887$ とを示す4点を結ぶ四辺形により表される電球色の範囲内にあることを特徴とする電球色光発光ダイオードランプ。

[14] 前記一般式中、 $0.03 \leq q \leq 0.07$ であることを特徴とする請求項13に記載の電球色光発光ダイオードランプ。

[15] 前記アルファサイアロン蛍光体は、粒径が $45 \mu\text{m}$ 以下の粉末状であり、樹脂に分散された状態で実装されていることを特徴とする請求項14に記載の電球色光発光ダイオードランプ。

[16] 前記アルファサイアロン蛍光体は、粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下の粉末状であることを特徴とする請求項15に記載の電球色光発光ダイオードランプ。

[17] 前記アルファサイアロン蛍光体は、粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が10%以下であることを特徴とする請求項16に記載の電球色光発光ダイオードランプ。

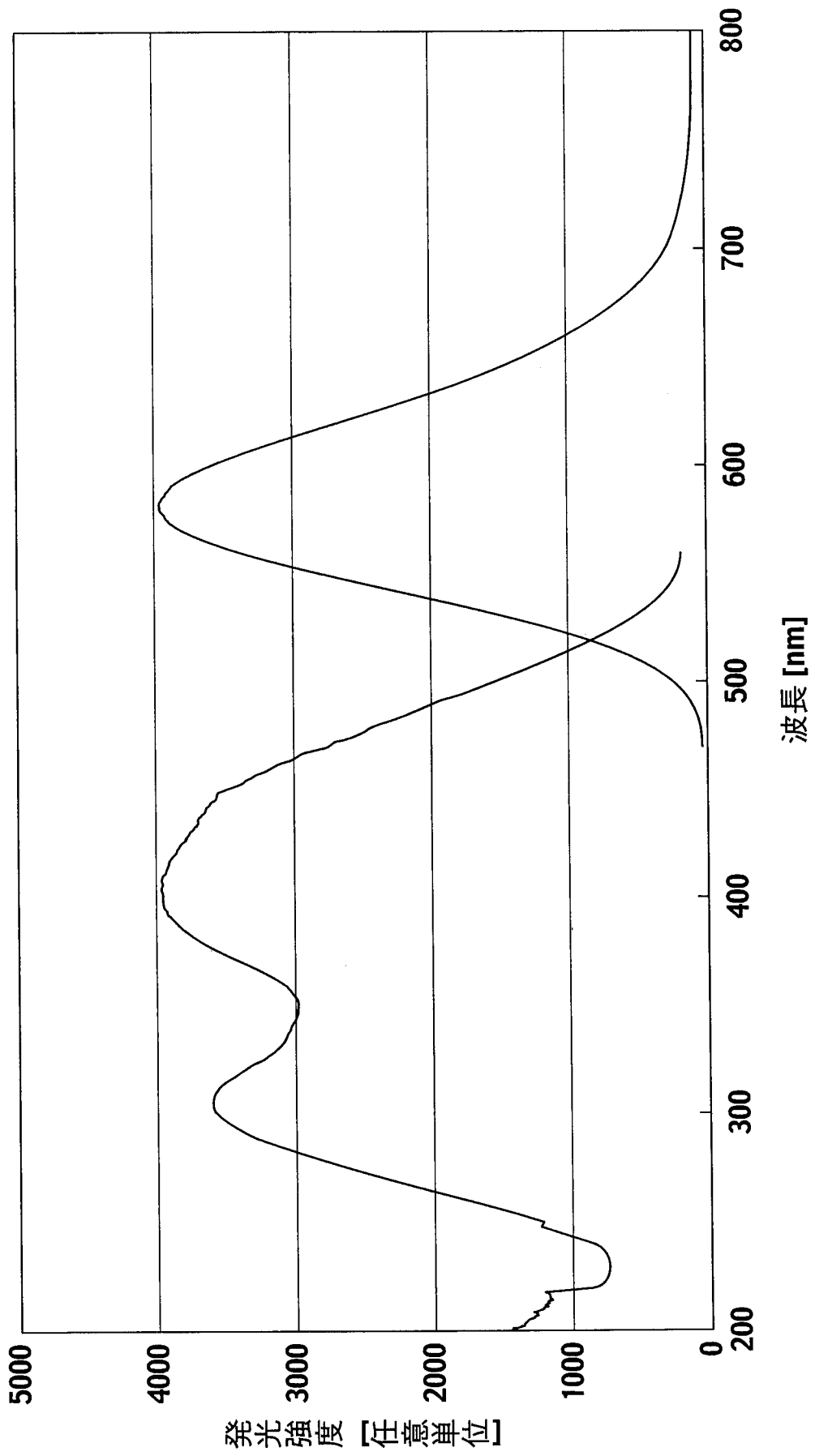
[図1]

試料	設計組成		混合組成 (単位:質量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
#1	0.875	0.02	68.20	17.48	13.76	0.55
#2	0.875	0.04	67.23	17.98	13.69	1.10
#3	0.875	0.0833	65.14	19.03	13.56	2.27
#4	0.875	0.25	57.49	22.91	13.05	6.55
#5	0.875	0.5	47.02	28.20	12.36	12.42
#6	0.75	0.02	72.14	15.32	11.99	0.56
#7	0.75	0.04	71.11	15.83	11.94	1.12
#8	0.75	0.0833	68.96	16.92	11.81	2.30
#9	0.75	0.25	61.04	20.94	11.36	6.66
#10	0.75	0.5	50.23	26.42	10.75	12.60
#11	1	0.02	64.41	19.58	15.47	0.54
#12	1	0.04	63.46	20.05	15.41	1.08
#13	1	0.0833	61.44	21.08	15.25	2.23
#14	1	0.25	54.04	24.82	14.69	6.45
#15	1	0.5	43.90	29.93	13.92	12.24
#16	1.25	0.02	57.16	23.58	18.74	0.52
#17	1.25	0.04	56.27	24.02	18.66	1.05
#18	1.25	0.0833	54.38	24.97	18.48	2.17
#19	1.25	0.25	47.46	28.46	17.81	6.27
#20	1.25	0.5	37.93	33.26	16.92	11.89
#21	0.5	0.04	79.31	11.32	8.22	1.16
#22	0.5	0.0833	76.98	12.50	8.14	2.38
#23	0.5	0.25	68.49	16.81	7.82	6.88

[図2]

試料	発光ピーク波長 [nm]	励起ピーク波長 [nm]	蛍光強度 [任意単位]
#1	571	392	2570
#2	570	400	2897
#3	582	410	3981
#4	586	435	2839
#5	587	449	2345
#6	573	401	1926
#7	574	396	2892
#8	582	404	2919
#9	586	440	2720
#10	584	450	2078
#11	570	394	2109
#12	577	397	2948
#13	582	406	3140
#14	591	438	2442
#15	592	449	2051
#16	571	400	1639
#17	578	407	1881
#18	579	410	2190
#19	595	446	1736
#20	596	449	1747
#21	574	400	2362
#22	582	404	2889
#23	582	431	2112

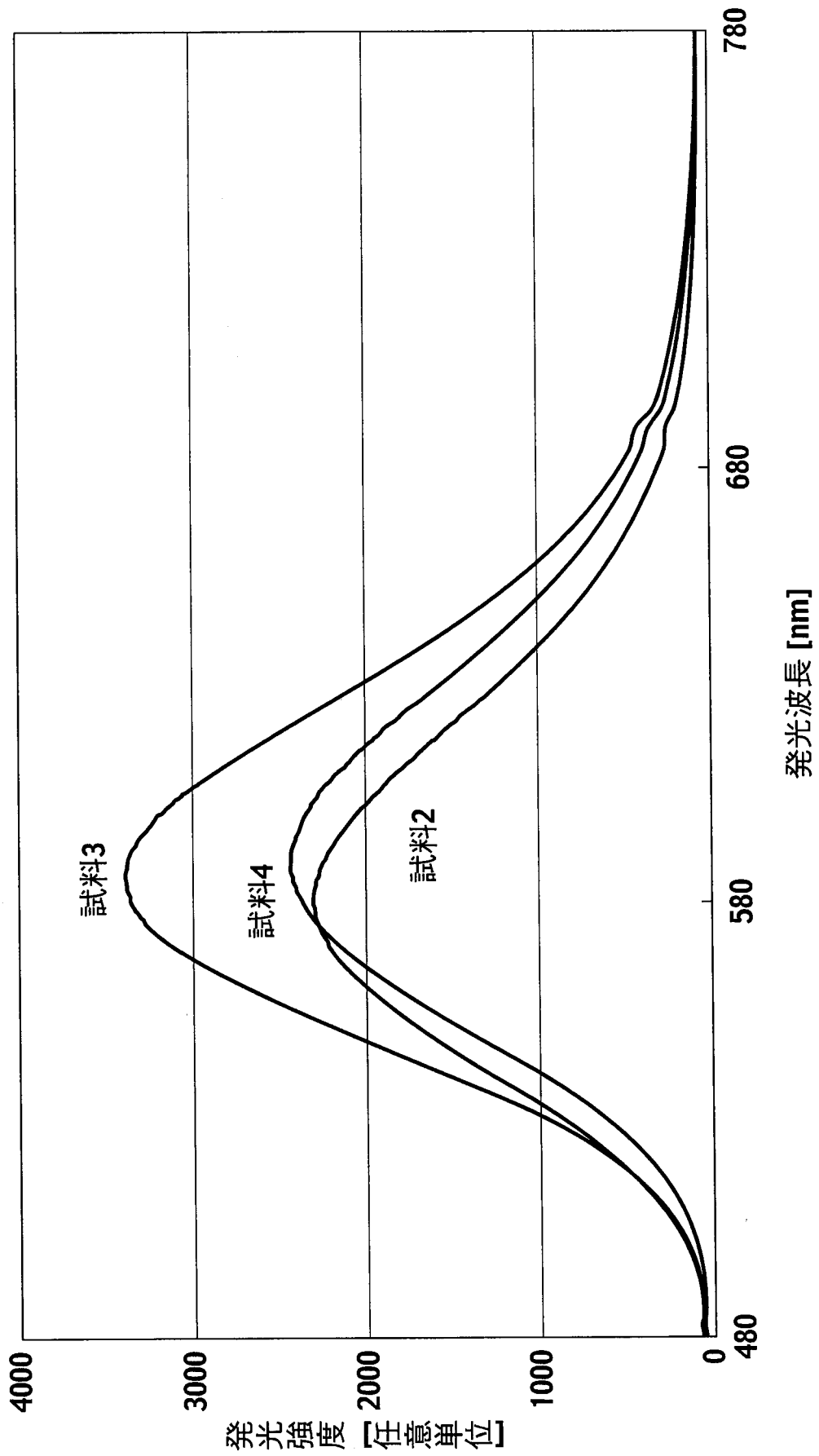
[図3]



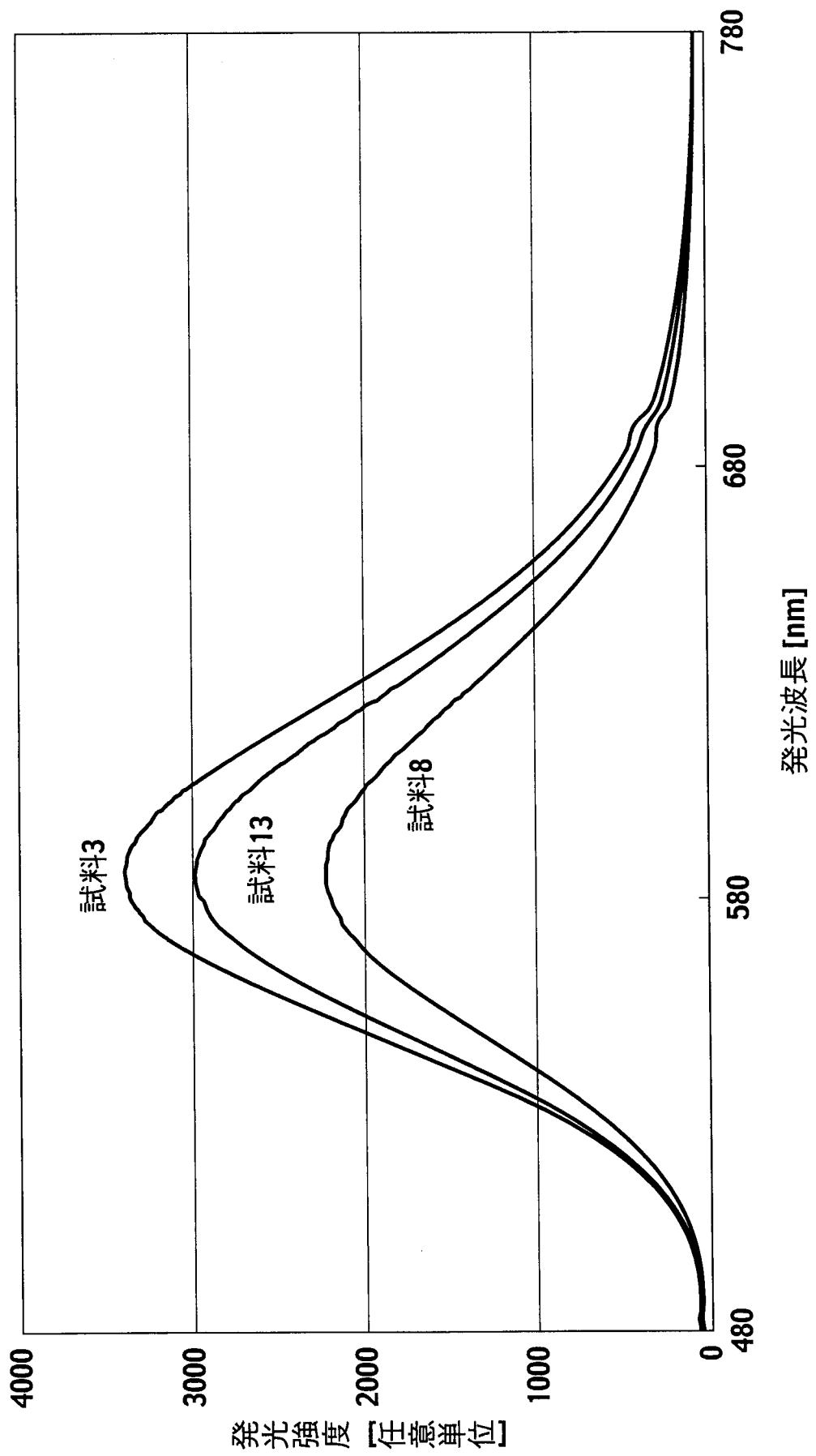
[図4]

試料	450nm 励起	460nm 励起	470nm 励起
#2	577.7	578.3	579.2
#3	580.5	580.9	581.5
#4	581.9	582.3	582.8
#7	578.1	578.7	579.4
#8	580.2	580.6	581.2
#9	581.0	581.4	582.0
#12	577.8	578.4	579.2
#13	580.2	580.6	581.2
#14	583.0	583.3	583.7

[図5]



[図6]



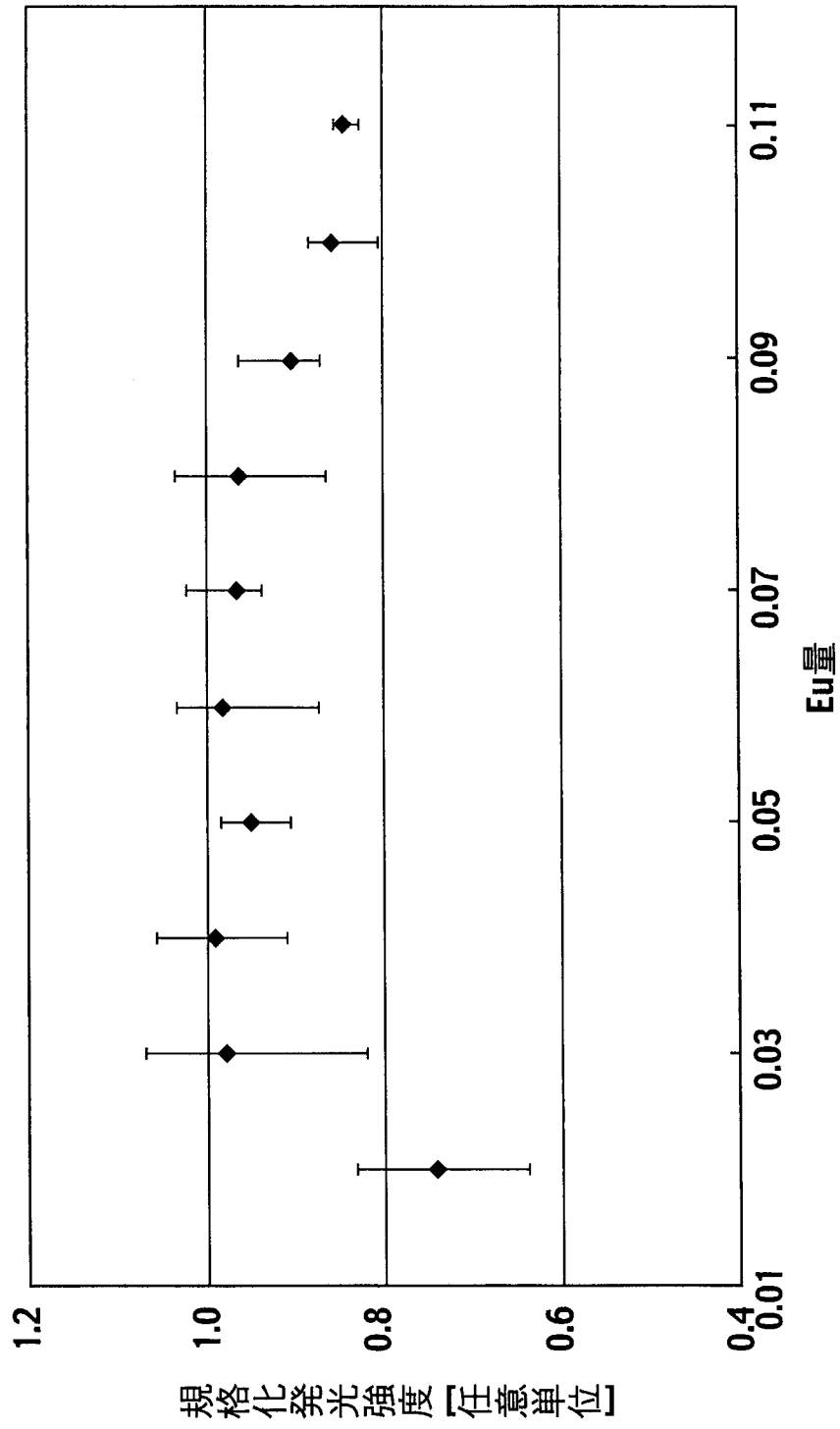
[図7]

試料	設計組成				混合組成 (単位:質量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	m	n	α -Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
A	0.875	0.02	1.81	0.905	68.20	17.48	13.76	0.55
B	0.875	0.03	1.84	0.920	67.71	17.73	13.73	0.83
C	0.875	0.04	1.87	0.935	67.23	17.98	13.69	1.10
D	0.875	0.05	1.90	0.950	66.75	18.23	13.66	1.37
E	0.875	0.06	1.93	0.965	66.26	18.47	13.62	1.65
F	0.875	0.07	1.96	0.980	65.78	18.71	13.59	1.91
G	0.875	0.08	1.99	0.995	65.30	18.96	13.56	2.18
H	0.875	0.09	2.02	1.010	64.83	19.20	13.53	2.45
I	0.875	0.10	2.05	1.025	64.36	19.44	13.50	2.71
J	0.875	0.11	2.08	1.040	63.88	19.67	13.47	2.98

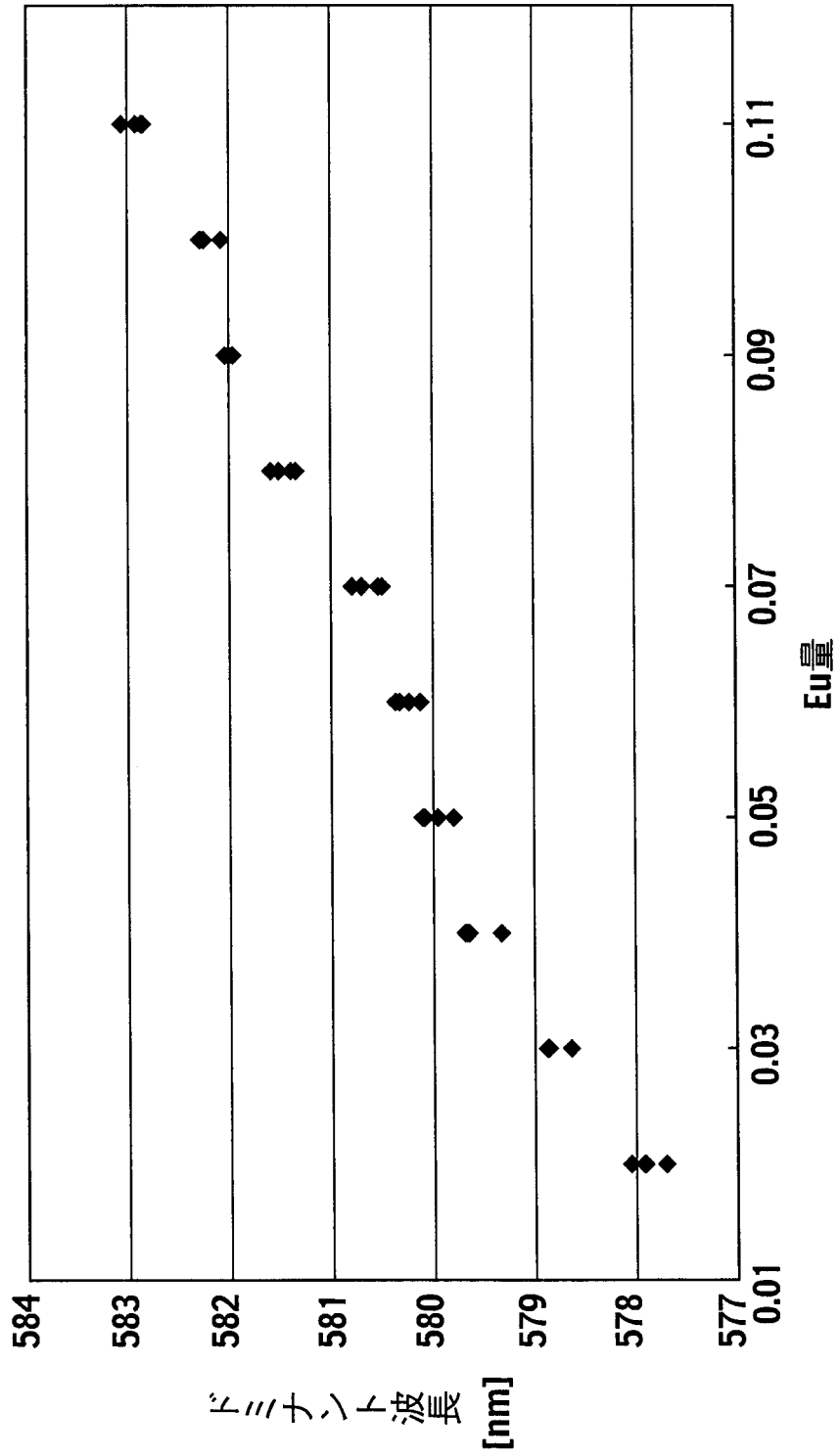
[図8]

試料	Eu量 (q)	ピーク 強度比	ピーク 波長 [nm]	主波長 [nm]	色度 x	色度 y
A1	0.02	0.74	578.6	577.70	0.4879	0.4924
A2		0.64	577.2	577.92	0.4882	0.4899
A3		0.75	577.2	577.91	0.4896	0.4914
A4		0.83	577.2	578.04	0.4912	0.4914
B1	0.03	0.82	581.2	578.64	0.4955	0.4880
B2		0.99	581.0	578.87	0.4984	0.4879
B3		1.07	580.2	578.88	0.4990	0.4883
B4		1.04	580.8	578.86	0.4987	0.4883
C1	0.04	0.91	583.4	579.33	0.5009	0.4846
C2		0.99	584.2	579.65	0.5038	0.4833
C3		1.06	580.8	579.67	0.5043	0.4835
C4		1.02	580.8	579.69	0.5043	0.4833
D1	0.05	0.94	584.2	579.80	0.5046	0.4822
D2		0.91	582.2	579.96	0.5054	0.4810
D3		0.97	583.4	580.11	0.5070	0.4806
D4		0.99	584.4	580.09	0.5070	0.4808
E1	0.06	0.88	583.6	580.13	0.5067	0.4801
E2		1.03	584.0	580.37	0.5093	0.4795
E3		1.04	584.8	580.24	0.5084	0.4802
E4		0.99	583.8	580.33	0.5087	0.4795
F1	0.07	0.94	585.0	580.50	0.5097	0.4783
F2		0.94	585.2	580.70	0.5110	0.4771
F3		0.96	585.6	580.80	0.5121	0.4768
F4		1.03	584.4	580.54	0.5106	0.4786
G1	0.08	0.87	586.0	581.34	0.5150	0.4730
G2		0.96	586.0	581.51	0.5168	0.4725
G3		1.00	586.6	581.59	0.5179	0.4724
G4		1.04	586.4	581.39	0.5166	0.4736
H1	0.09	0.91	587.4	582.01	0.5202	0.4695
H2		0.88	587.0	582.04	0.5202	0.4692
H3		0.97	586.6	582.00	0.5205	0.4698
H4		0.87	586.6	581.96	0.5195	0.4695
I1	0.10	0.87	588.8	582.08	0.5204	0.4689
I2		0.81	587.8	582.28	0.5211	0.4672
I3		0.89	587.2	582.29	0.5222	0.4679
I4		0.88	587.2	582.25	0.5218	0.4680
J1	0.11	0.85	591.2	582.84	0.5254	0.4643
J2		0.83	588.8	583.06	0.5269	0.4630
J3		0.85	590.0	582.92	0.5263	0.4640
J4		0.86	590.0	582.86	0.5259	0.4644

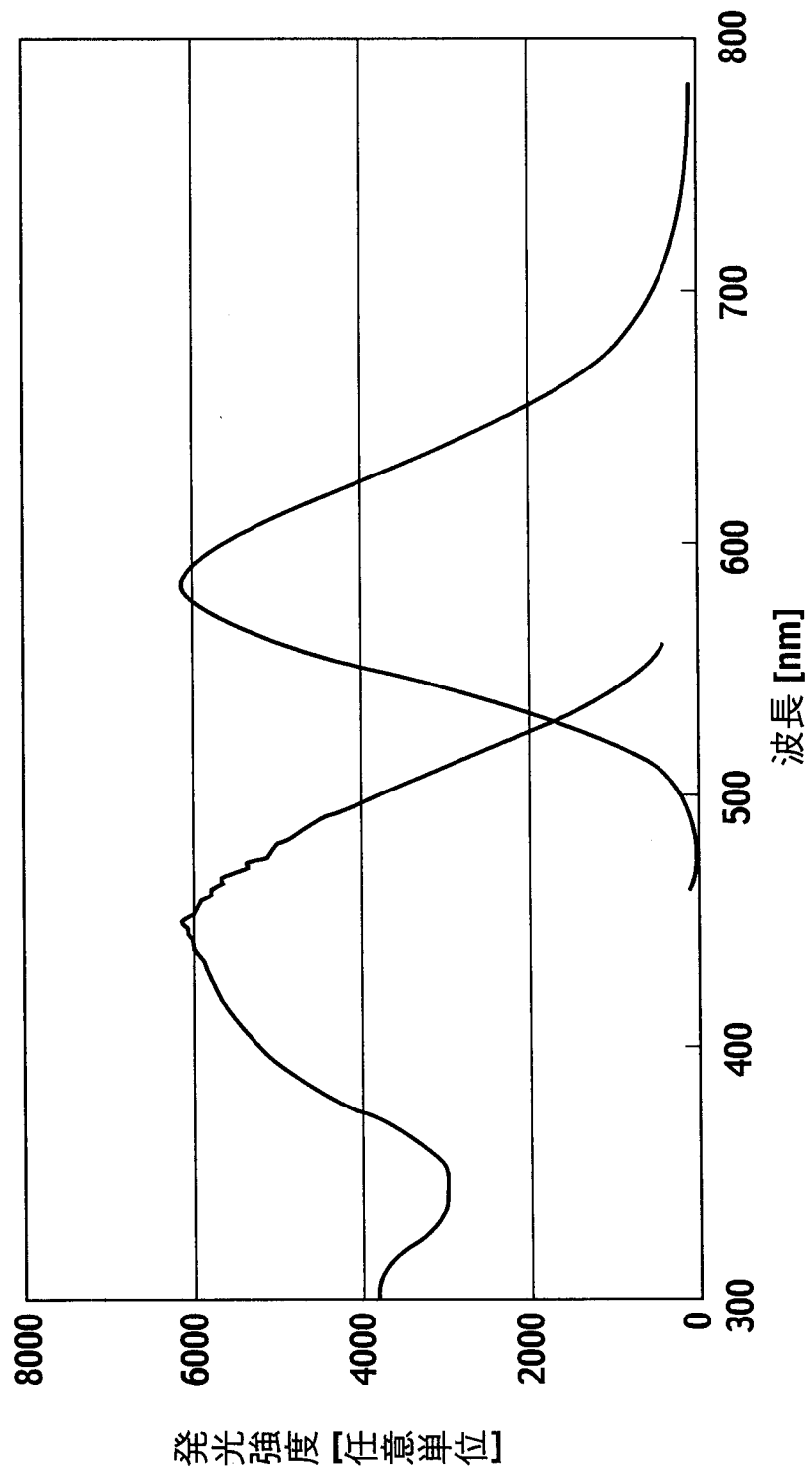
[図9]



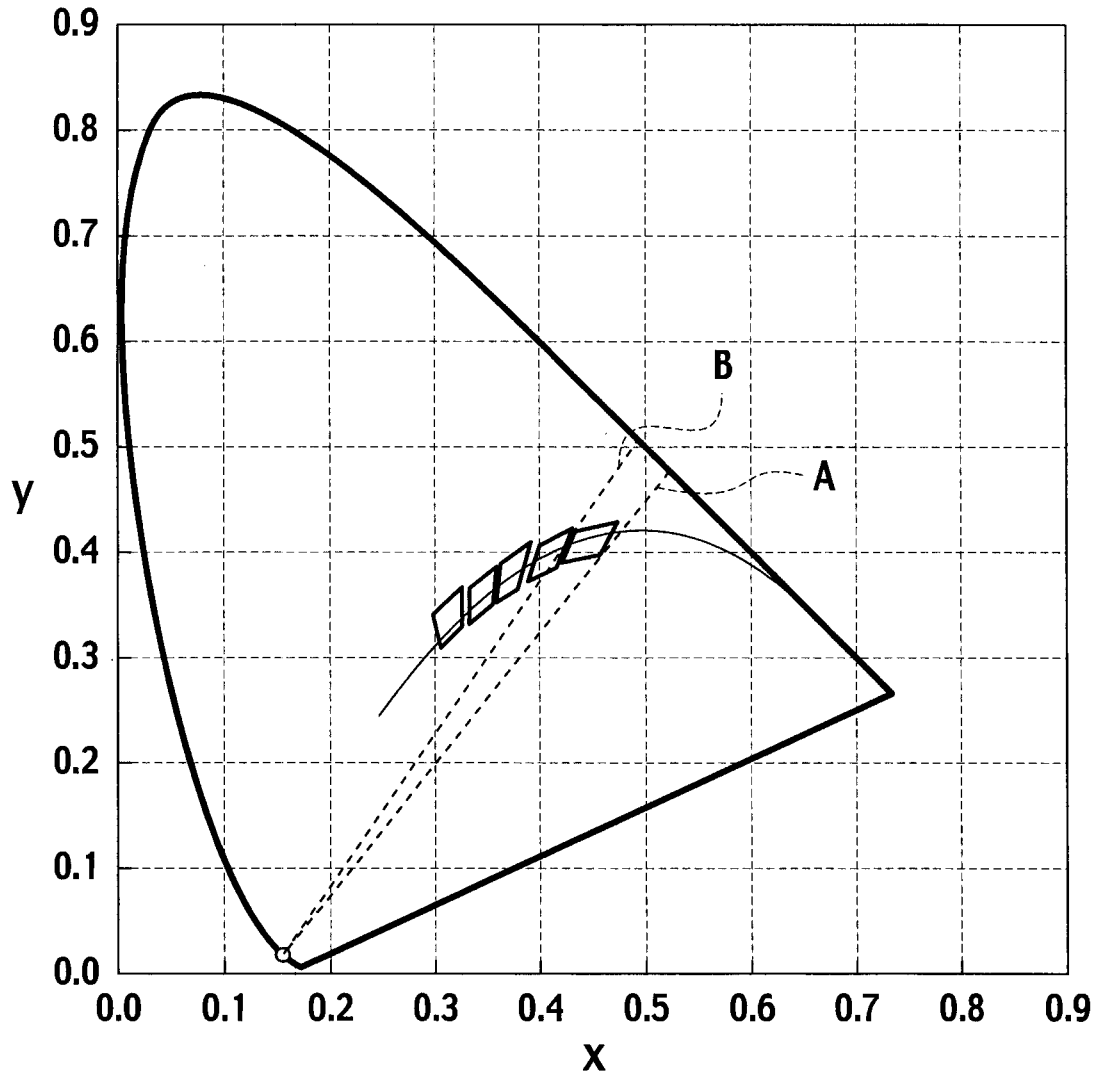
[図10]



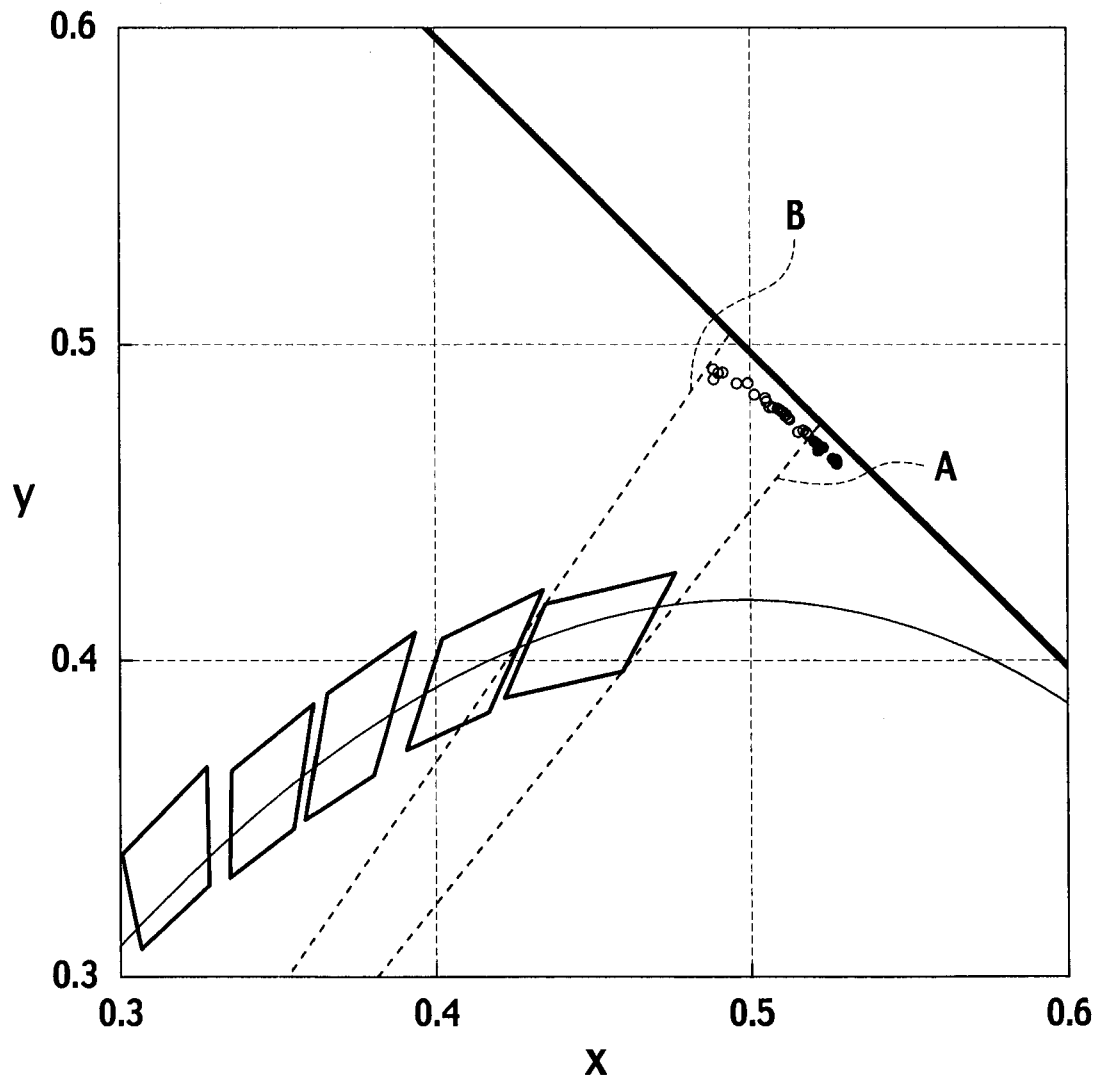
[図11]



[図12]



[図13]



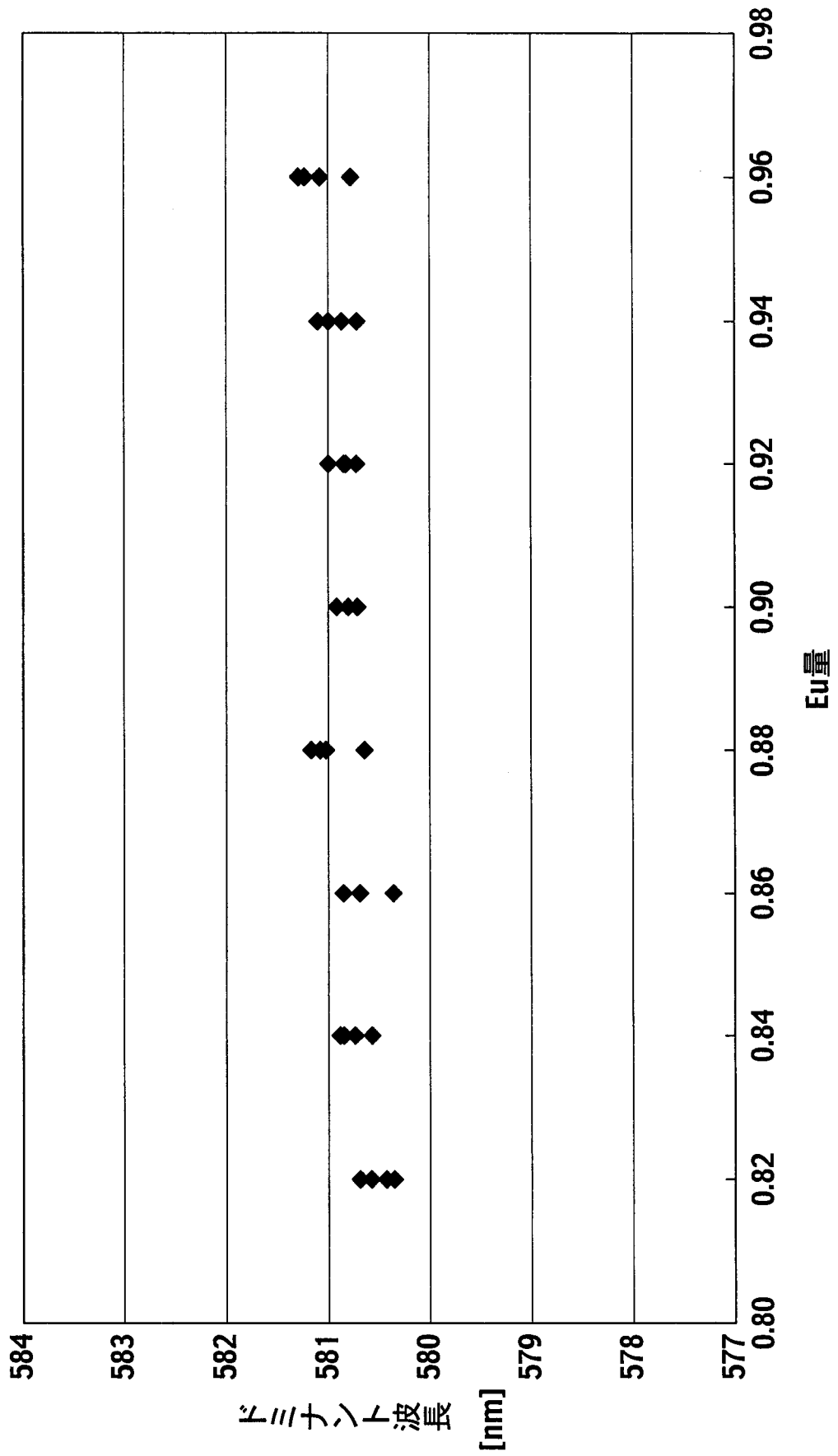
[図14]

試料	設計組成				混合組成 (単位:質量%)			
	p (Ca)	q (Eu)	m	n	α -Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	Eu ₂ O ₃
K	0.82	0.07	1.85	0.925	67.46	17.79	12.83	1.92
L	0.84	0.07	1.89	0.945	66.84	18.12	13.12	1.92
M	0.86	0.07	1.93	0.965	66.23	18.46	13.39	1.92
N	0.88	0.07	1.97	0.985	65.62	18.80	13.67	1.91
O	0.90	0.07	2.01	1.005	65.02	19.13	13.94	1.91
P	0.92	0.07	2.05	1.025	64.42	19.46	14.22	1.90
Q	0.94	0.07	2.09	1.045	63.83	19.78	14.49	1.90
R	0.96	0.07	2.13	1.065	63.24	20.12	14.76	1.89

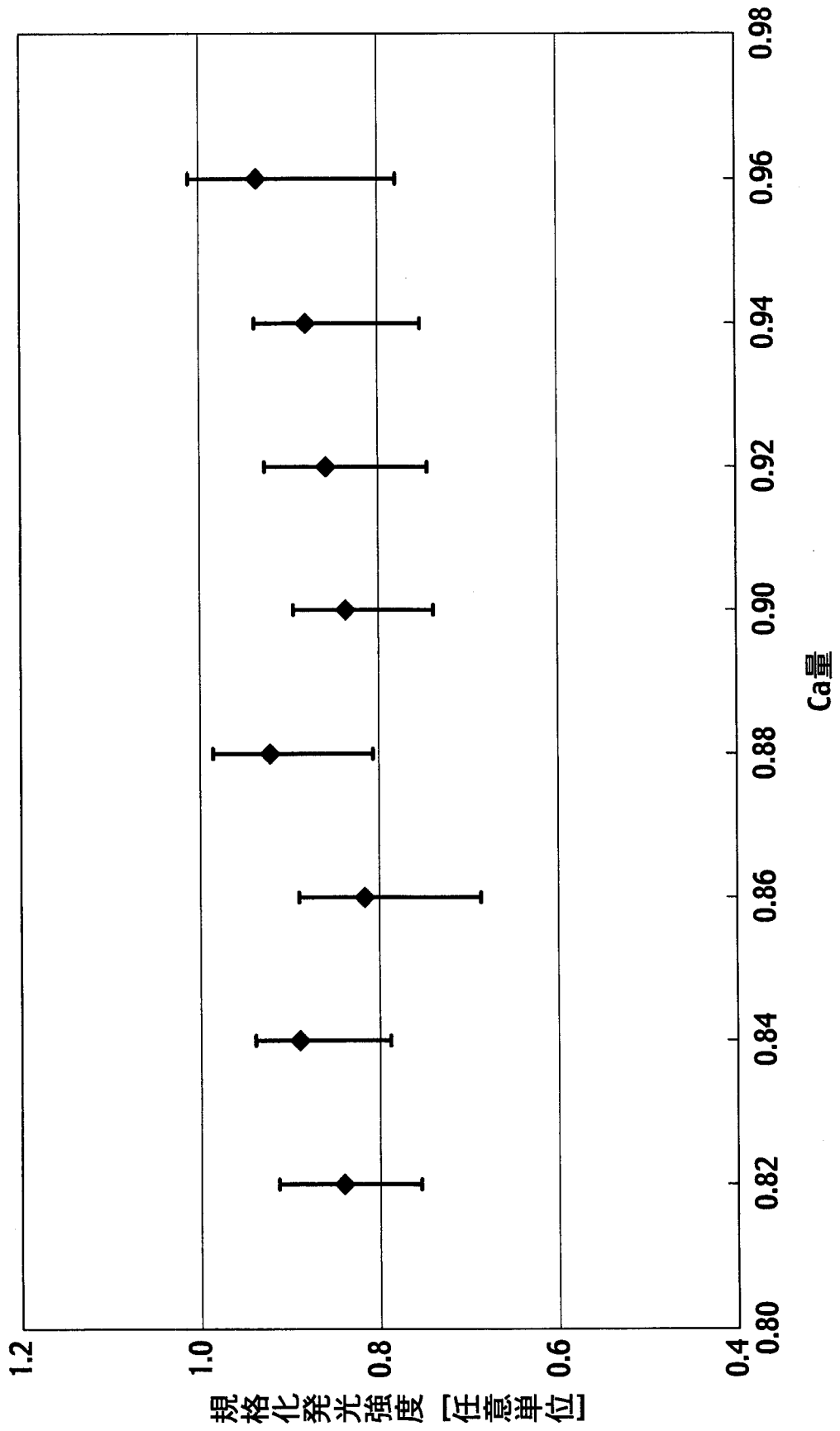
[図15]

試料	ピーク 強度比	ピーク 波長 [nm]	主波長 [nm]	色度 x	色度 y
K1	0.75	583.6	580.33	0.5067	0.4778
K2	0.88	584.6	580.41	0.5089	0.4787
K3	0.91	585.6	580.67	0.5108	0.4772
K4	0.81	585.2	580.57	0.5095	0.4773
L1	0.79	584.6	580.55	0.5086	0.4768
L2	0.92	583.6	580.72	0.5112	0.4770
L3	0.91	585.2	580.84	0.5119	0.4762
L4	0.94	586.0	580.88	0.5126	0.4763
M1	0.69	583.8	580.34	0.5058	0.4769
M2	0.89	585.2	580.68	0.5107	0.4770
M3	0.86	584.0	580.84	0.5114	0.4758
M4	0.83	583.4	580.85	0.5116	0.4758
N1	0.81	583.2	580.63	0.5093	0.4765
N2	0.96	585.8	581.07	0.5140	0.4752
N3	0.99	585.0	581.16	0.5148	0.4748
N4	0.93	585.4	581.01	0.5135	0.4755
O1	0.74	585.8	580.70	0.5090	0.4754
O2	0.84	585.2	580.79	0.5110	0.4760
O3	0.90	584.8	580.91	0.5124	0.4758
O4	0.87	584.8	580.70	0.5107	0.4768
P1	0.74	585.4	580.71	0.5091	0.4754
P2	0.85	584.2	580.85	0.5113	0.4756
P3	0.93	585.0	581.00	0.5132	0.4754
P4	0.91	584.4	580.82	0.5117	0.4763
Q1	0.75	583.8	580.71	0.5103	0.4764
Q2	0.90	585.6	581.10	0.5137	0.4747
Q3	0.93	585.8	580.99	0.5132	0.4755
Q4	0.94	585.6	580.86	0.5124	0.4763
R1	0.78	585.2	580.77	0.5099	0.4754
R2	1.01	585.4	581.08	0.5144	0.4754
R3	1.00	586.6	581.28	0.5156	0.4741
R4	0.96	585.0	581.22	0.5149	0.4743

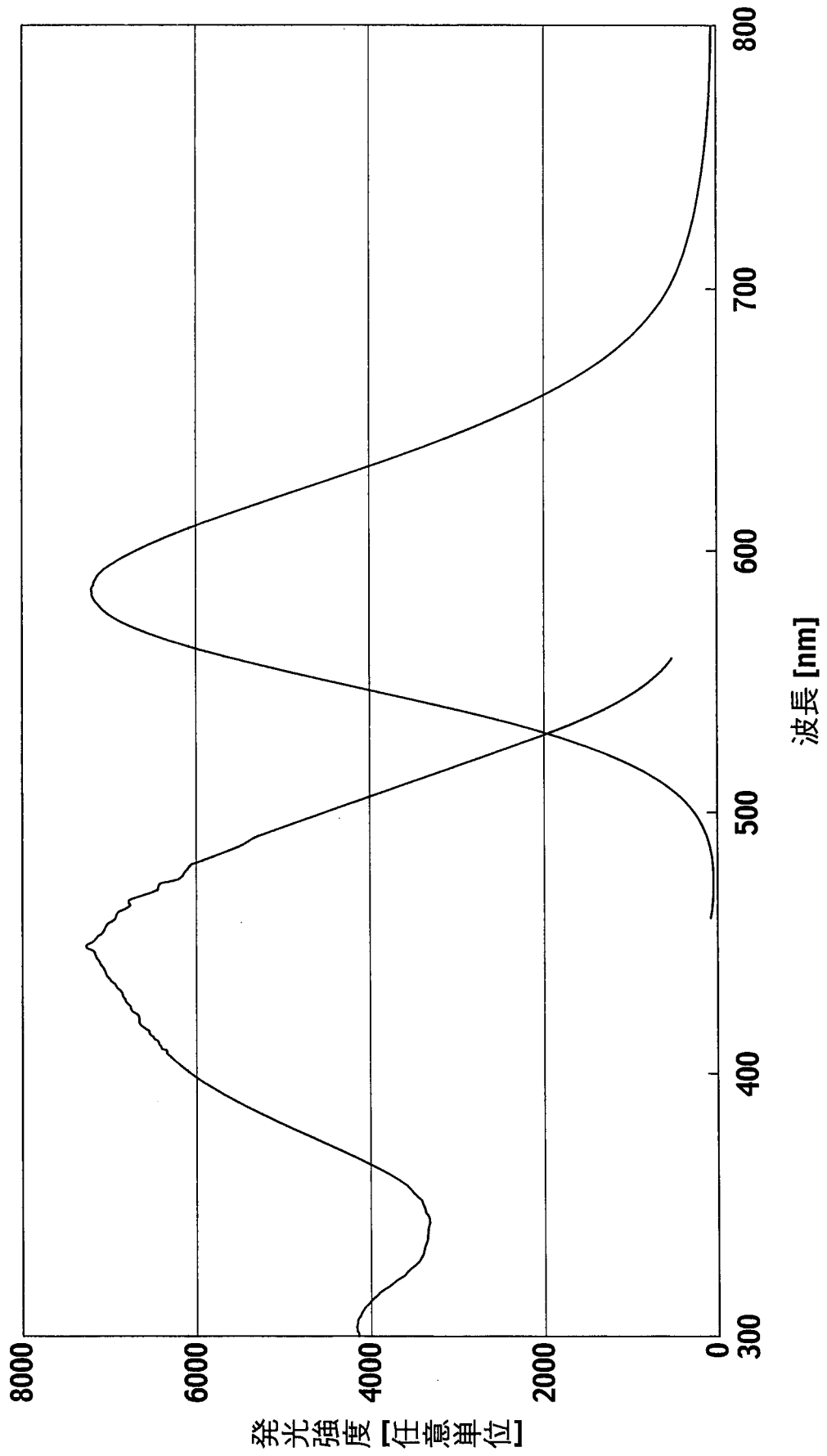
[図16]



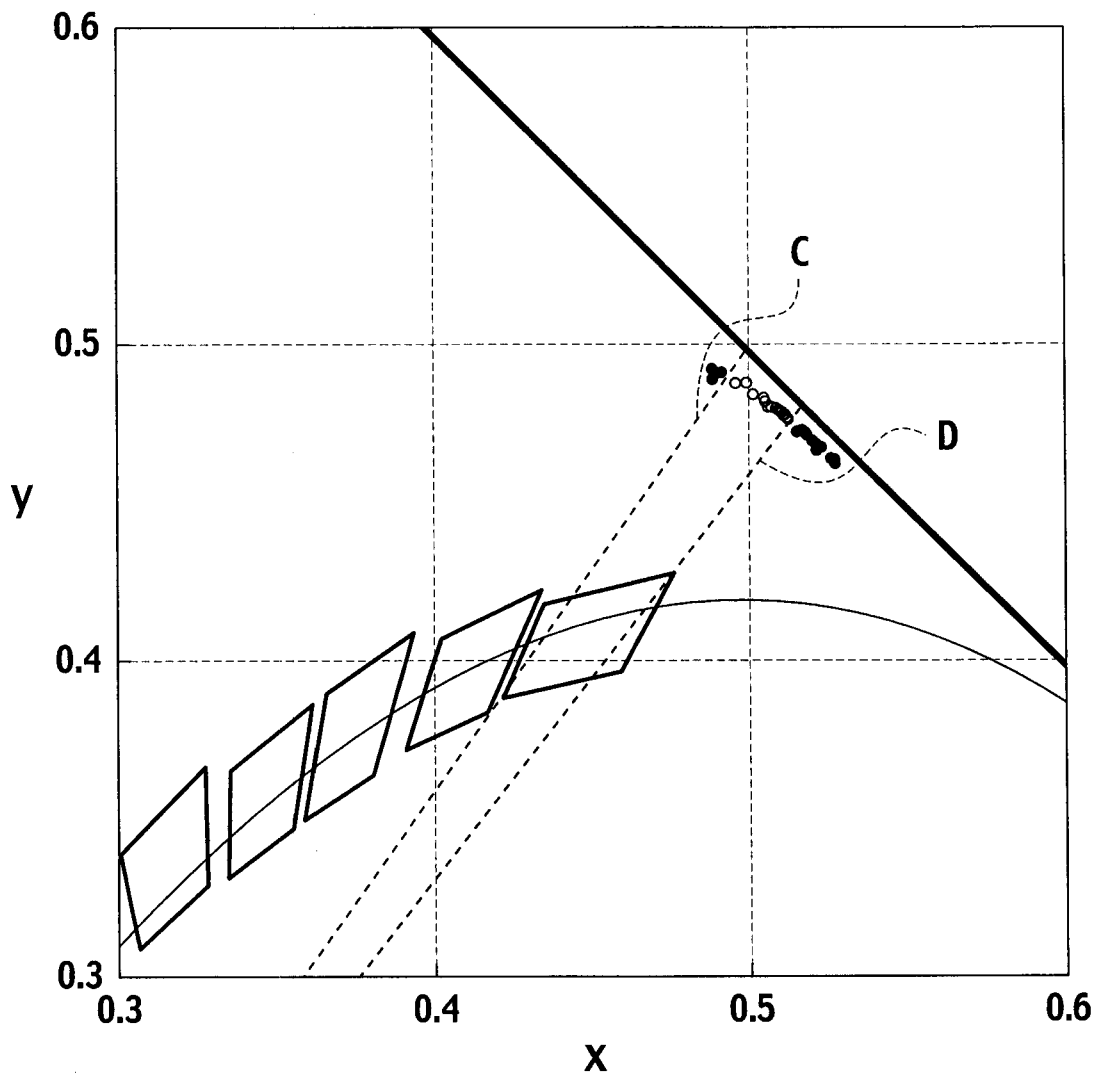
[図17]



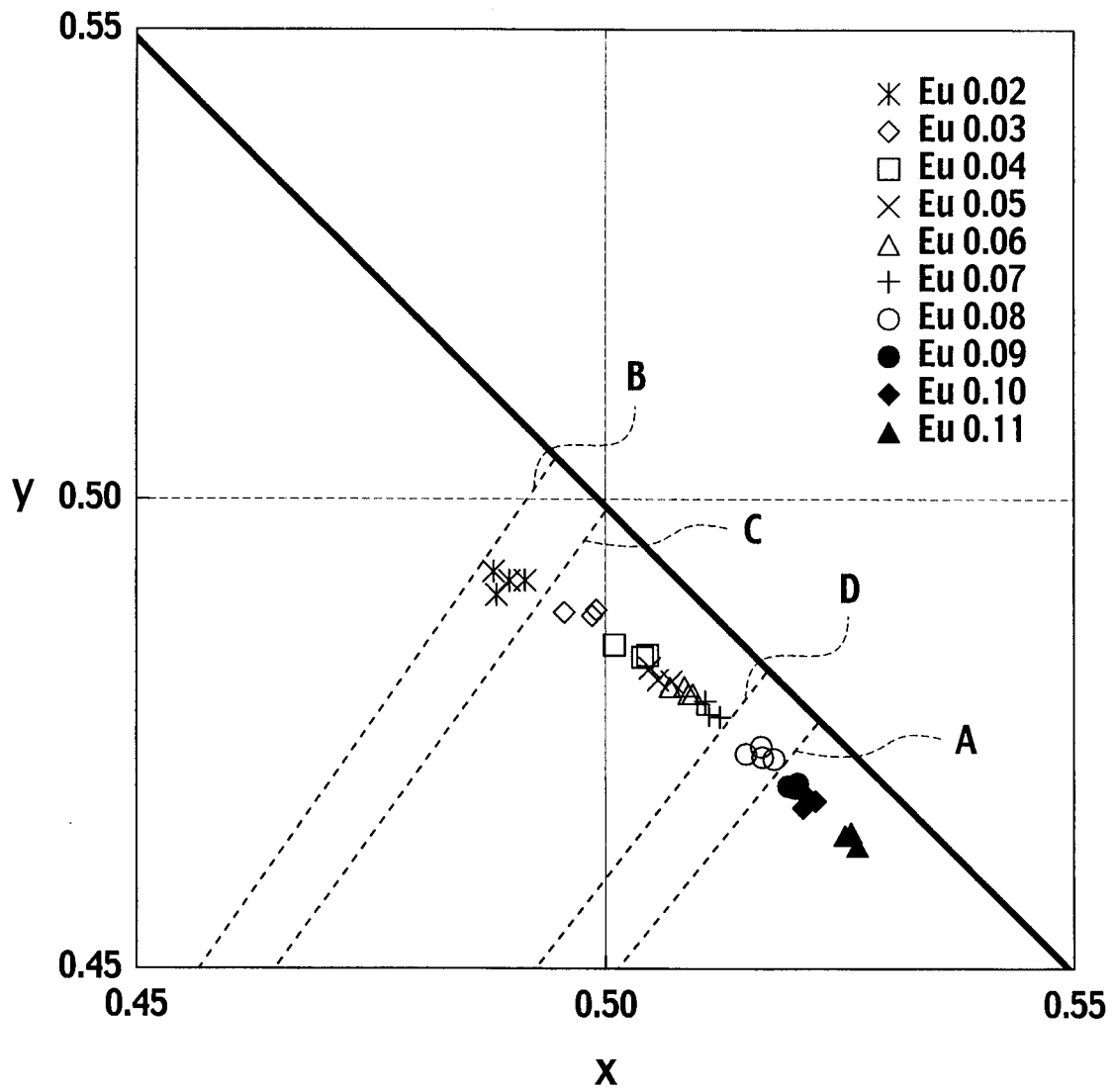
[図18]



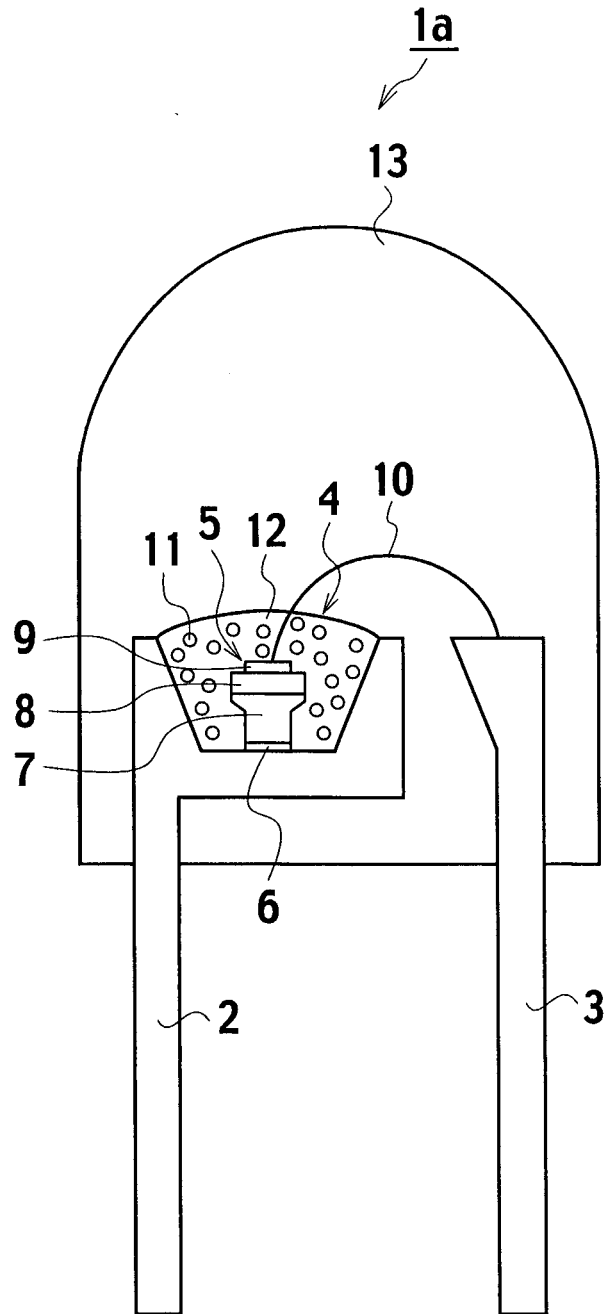
[図19]



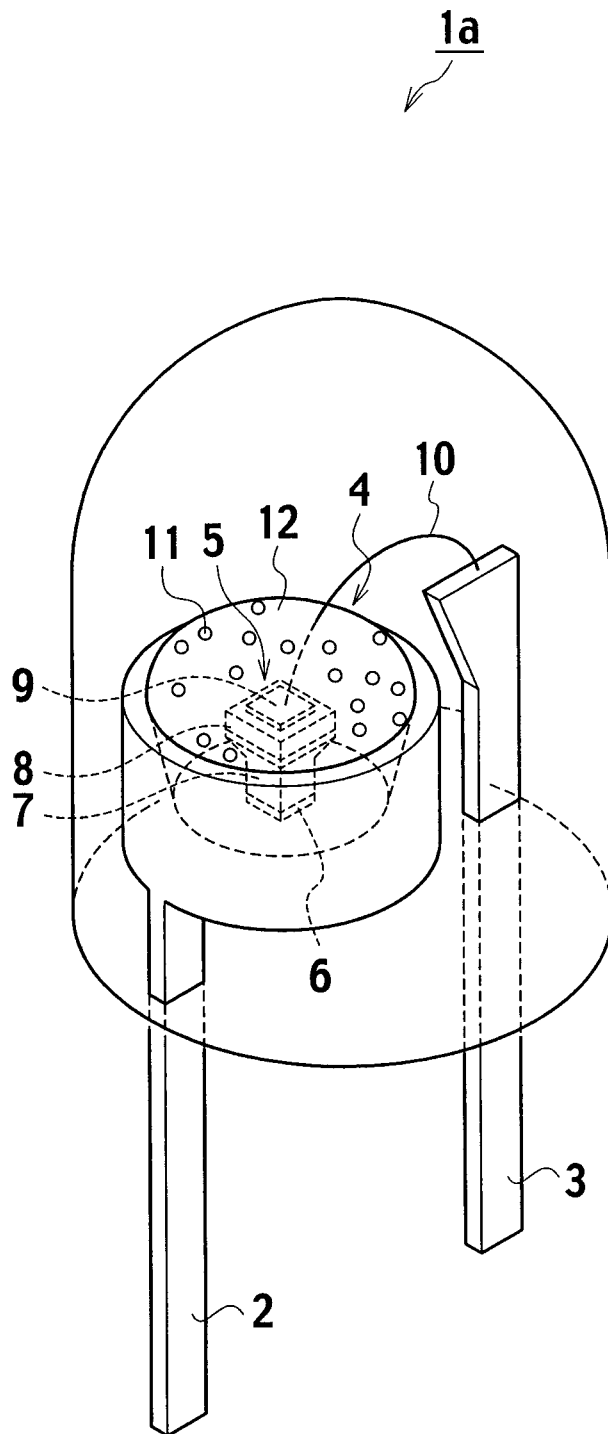
[図20]



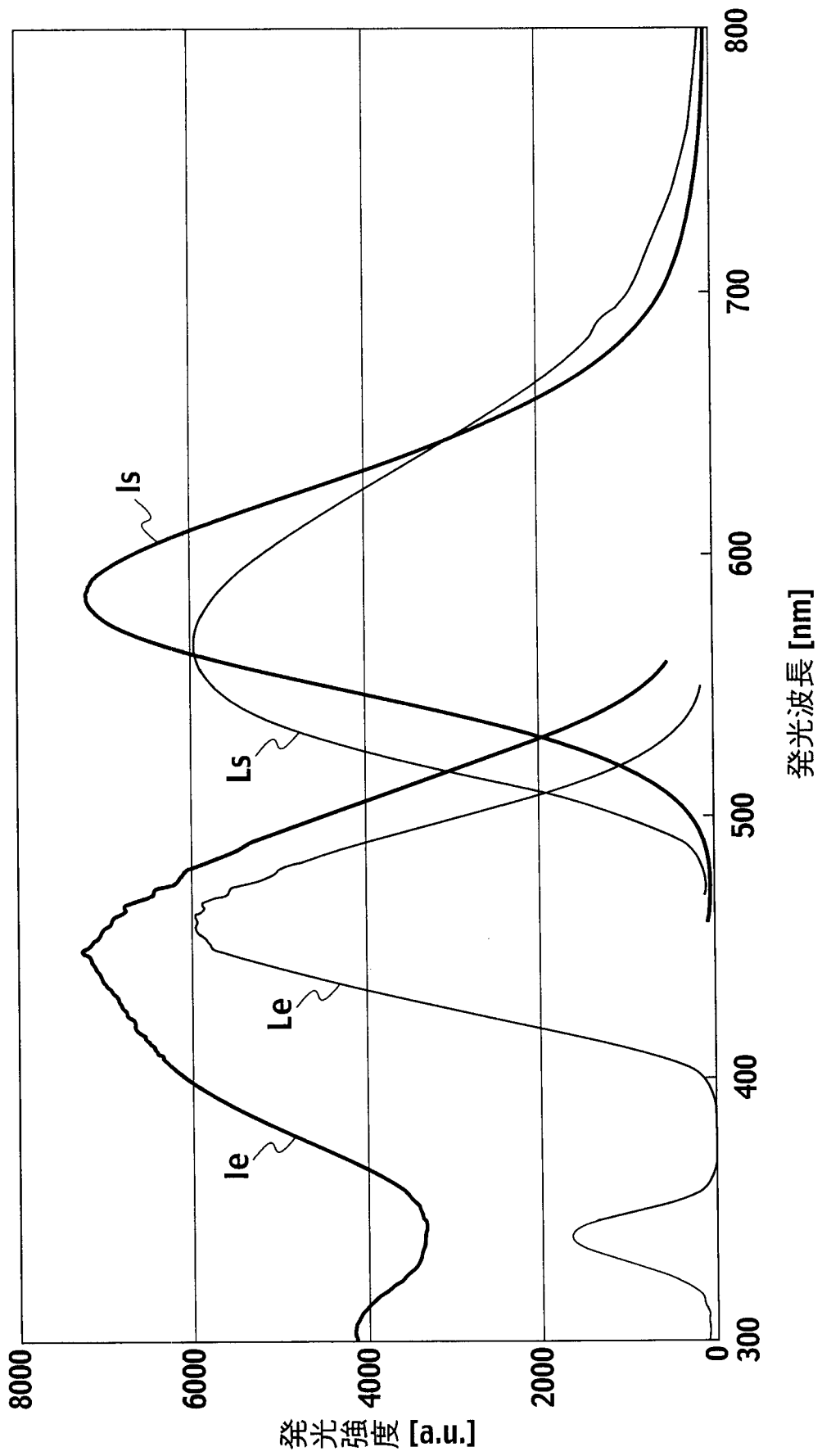
[図21]



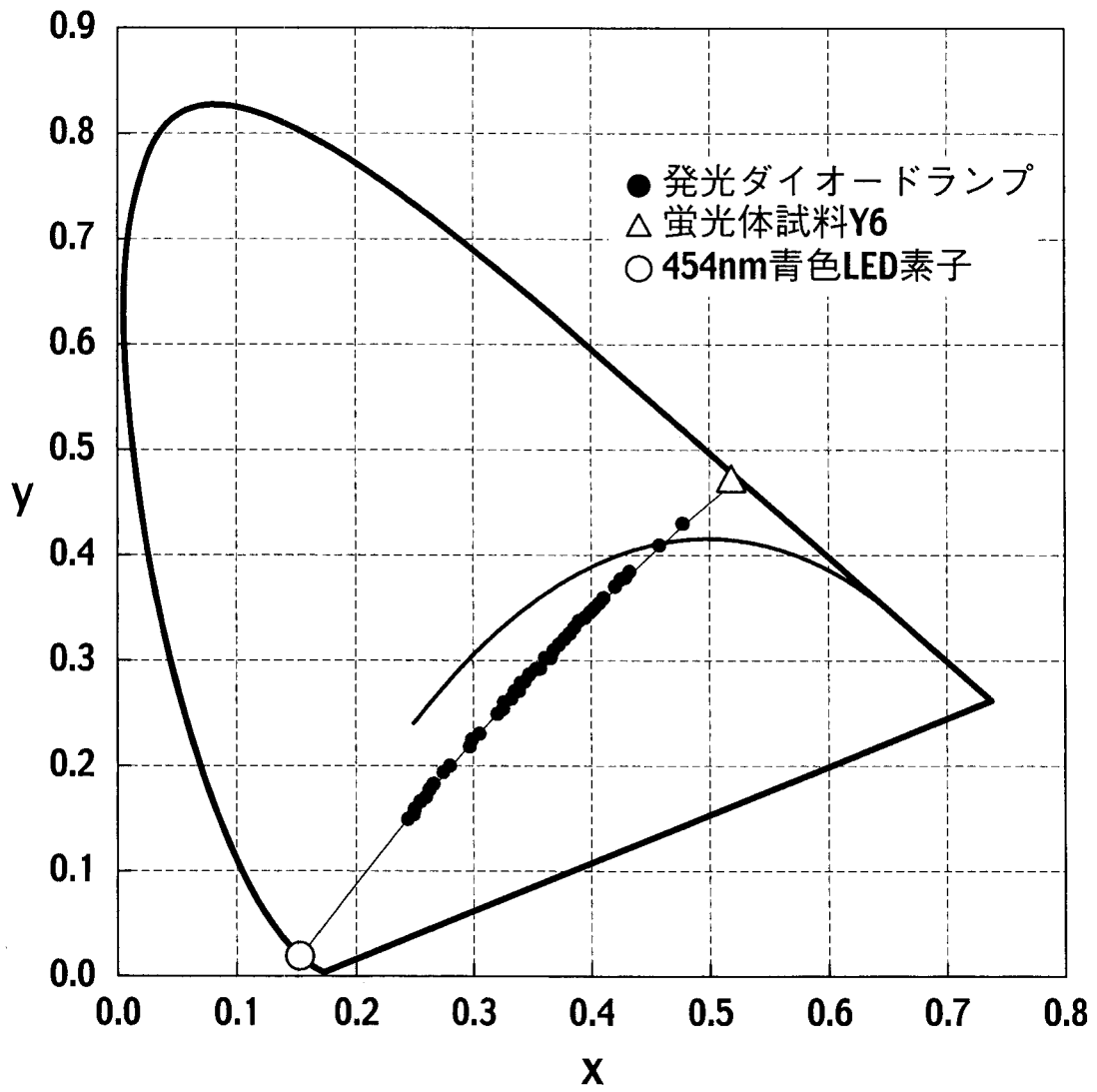
[図22]



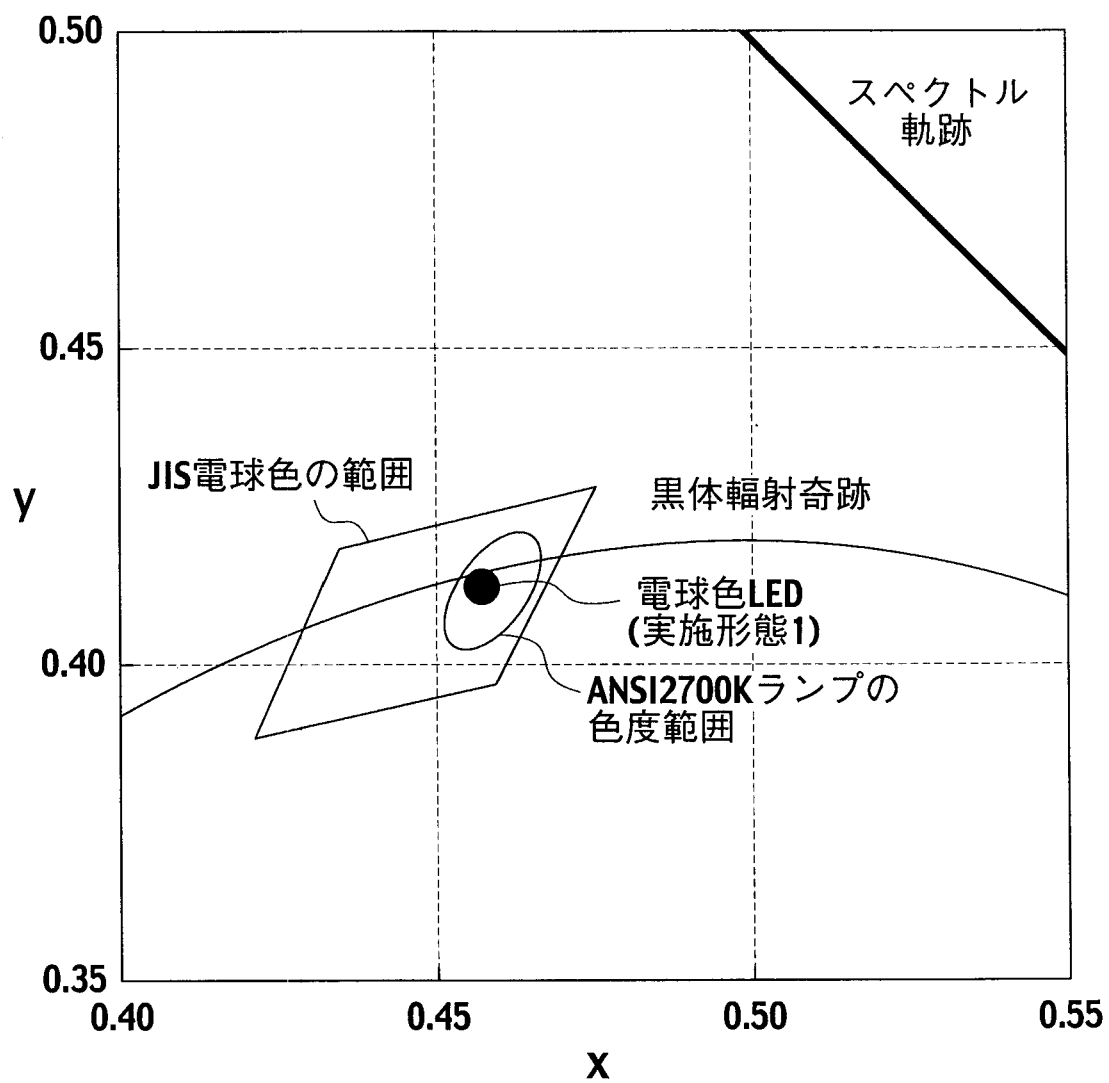
[図23]



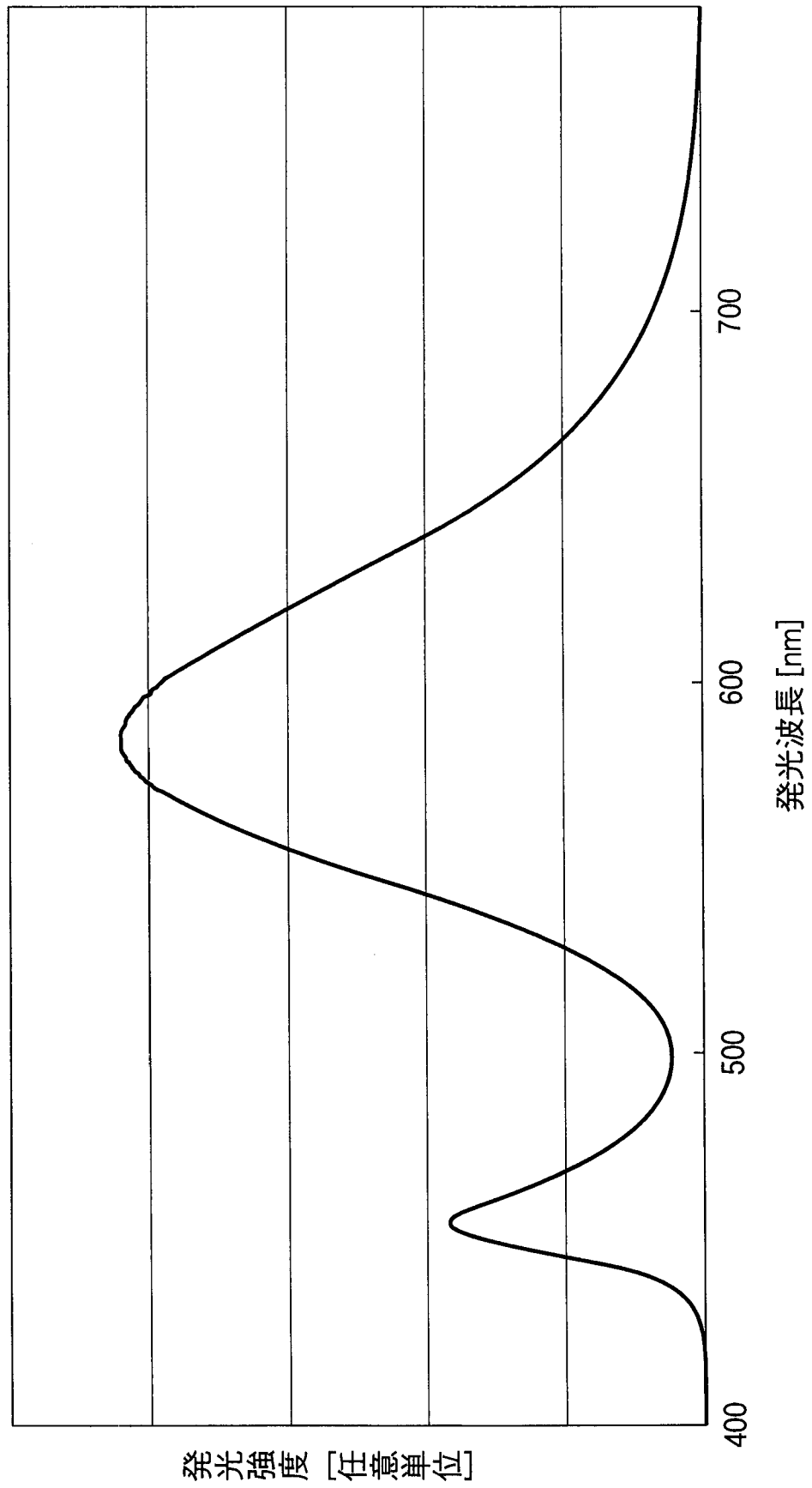
[図24]



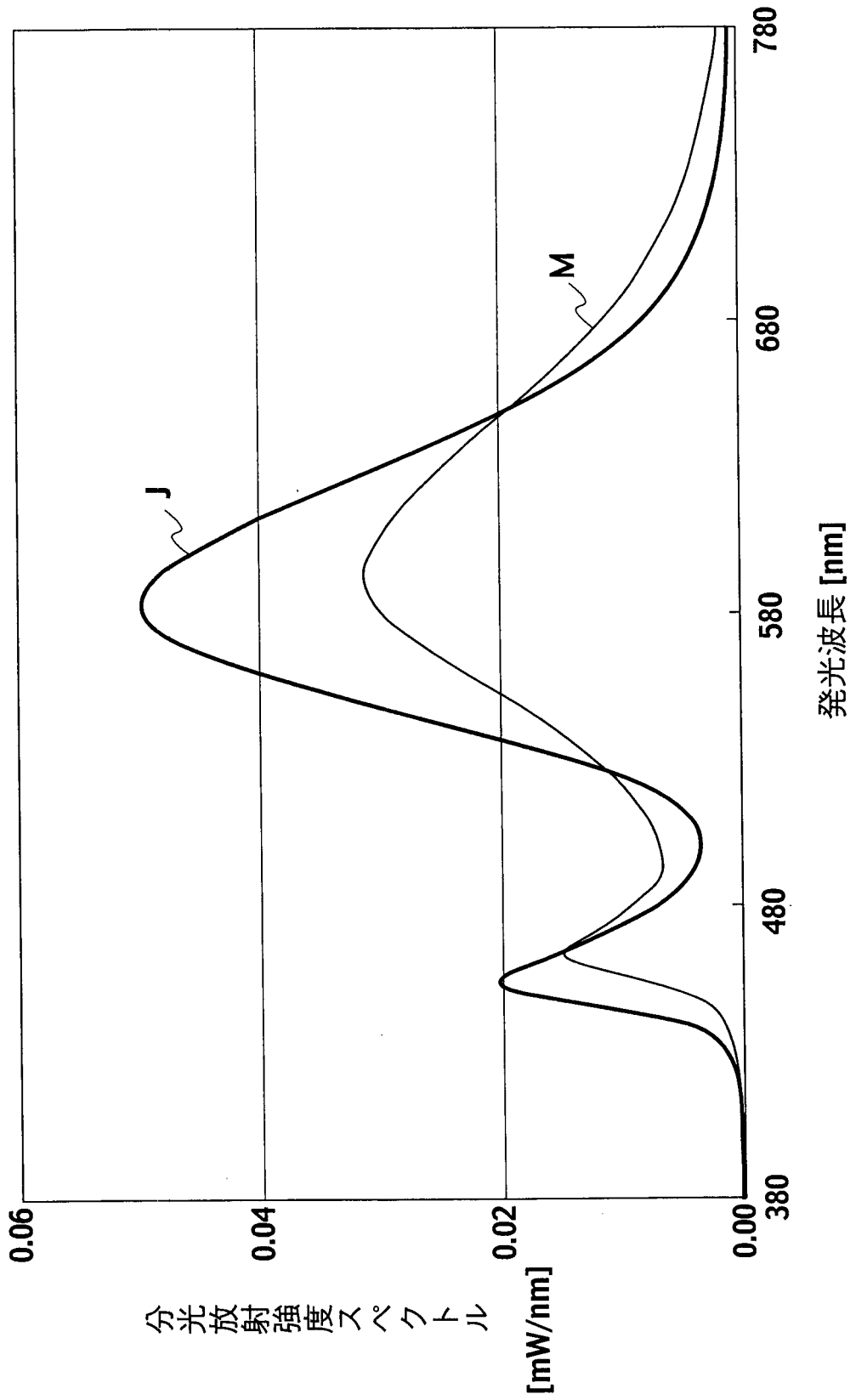
[図25]



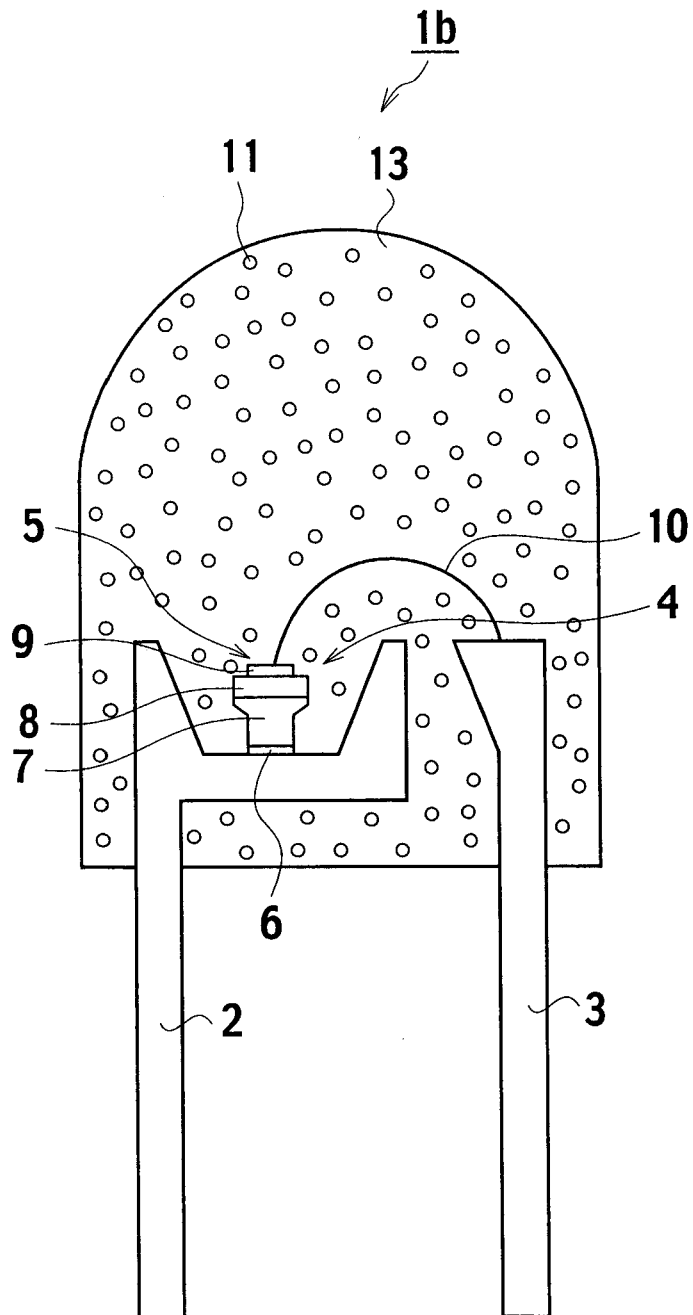
[図26]



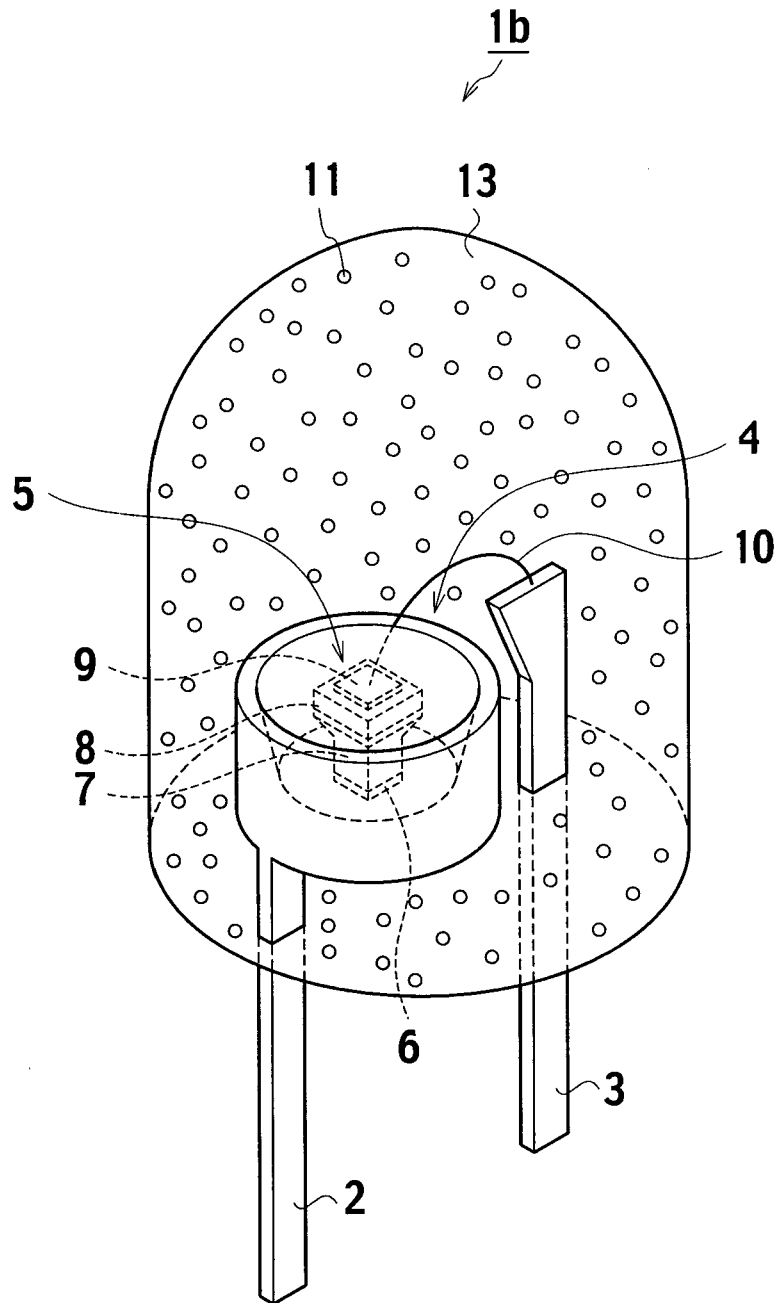
[図27]



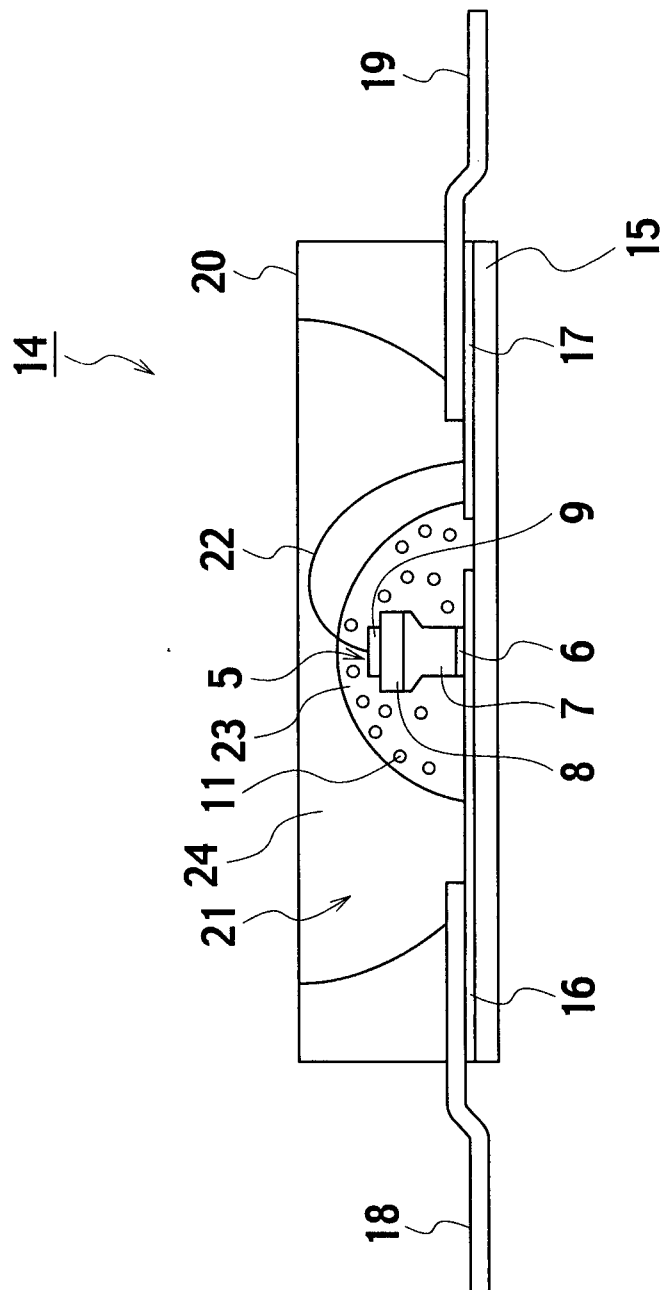
[図28]



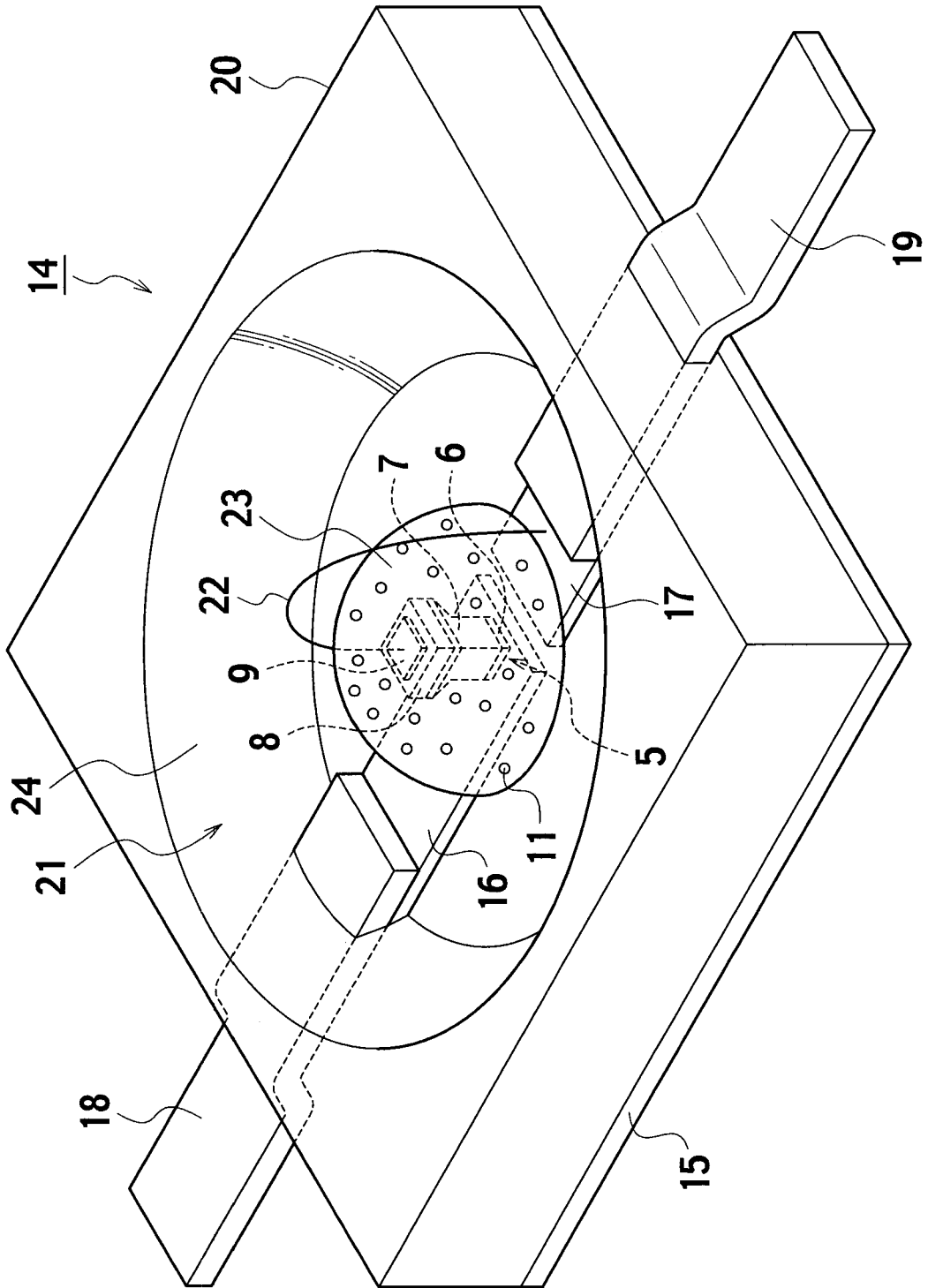
[図29]



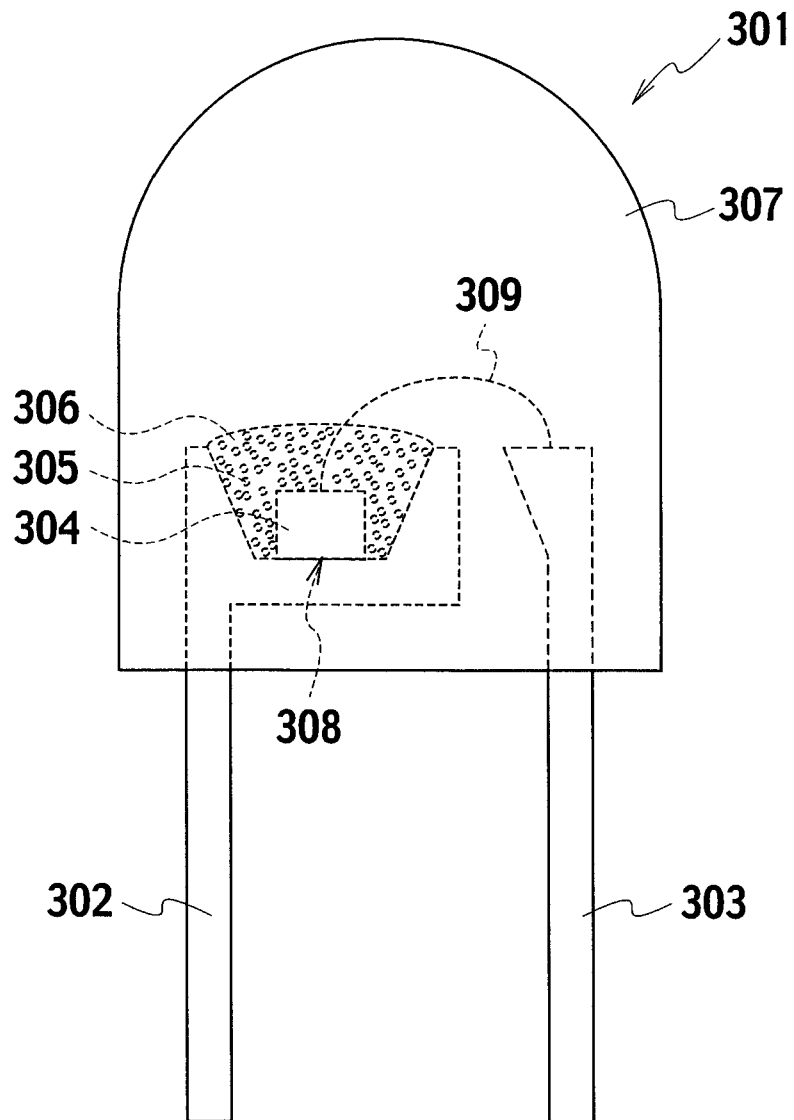
[図30]



[図31]



[図32]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012809

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K11/64</i> (2006.01), <i>C09K11/08</i> (2006.01), <i>H01L33/00</i> (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C09K11/64</i> (2006.01), <i>C09K11/08</i> (2006.01), <i>H01L33/00</i> (2006.01)</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims 1, 4, 9; Par. Nos. [0006], [0017] to [0033] & EP 1278250 A1 & US 2003/30368 A1</td> <td>1-16 17</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3, 5; Par. Nos. [0018], [0022] to [0073] (Family: none)</td> <td>1-16 17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims 1, 4, 9; Par. Nos. [0006], [0017] to [0033] & EP 1278250 A1 & US 2003/30368 A1	1-16 17	X Y	JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3, 5; Par. Nos. [0018], [0022] to [0073] (Family: none)	1-16 17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X Y	JP 2003-124527 A (Patent Treuhand Gesellschaft fur elektrische Gluhlampen mbH.), 25 April, 2003 (25.04.03), Claims 1, 4, 9; Par. Nos. [0006], [0017] to [0033] & EP 1278250 A1 & US 2003/30368 A1	1-16 17									
X Y	JP 2004-67837 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims 1 to 3, 5; Par. Nos. [0018], [0022] to [0073] (Family: none)	1-16 17									
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.											
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 05 October, 2005 (05.10.05)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 25 October, 2005 (25.10.05)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012809

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-363554 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 18 December, 2002 (18.12.02), Claims 1 to 4, 6; Par. Nos. [0001], [0030] to [0045] & US 2003/30038 A1 & US 2003/168643 A1	1-16 17
X Y	JP 2004-186278 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Claims 1 to 8, 11; Par. Nos. [0094], [0178] to [0184], [0214] to [0228] & US 2005/1225 A1	1-16 17
X Y	Van Krevel JWH, "Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped α -Sialon Materials", Journal of Solid State Chemistry, 165, 19 to 24 (2002)	1-16 17
X Y	Xie R-J, "Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α -SiAlON Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 85(5), 1229-34 (2002)	1-16 17
Y	JP 2003-179269 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 June, 2003 (27.06.03), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0058] to [0061] & WO 2002/59982 A1 & EP 1357610 A1 & US 2003/80341 A1	17

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01)</p>		
<p>B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.⁷ C09K11/64 (2006.01), C09K11/08 (2006.01), H01L33/00 (2006.01)</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p>		
<p>国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA(STN), REGISTRY(STN)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-124527 A (パテントートロイハントーゲゼルシヤフト フ ユール エレクトリツシエ グリユーラムペン ミット ベシコレ ンクテル ハフツング) 2003.04.25, 請求項1, 4, 9、【0006】 【0017】 - 【0033】 & EP 1278250 A1 & US 2003/30368 A1	1-16 17
X	JP 2004-67837 A (株式会社豊田中央研究所) 2004.03.04, 請求項1 ~3, 5、【0018】【0022】 - 【0073】 (ファミリーな し)	1-16 17
Y		
Y		
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日	05.10.2005	国際調査報告の発送日 25.10.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JJP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政克 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3344

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-363554 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2002.12.18, 請求項1~4, 6、【0001】【0030】-【0045】 & US	1-16
Y	2003/30038 A1 & US 2003/168643 A1	17
X	JP 2004-186278 A (豊田合成株式会社) 2004.07.02, 請求項1~8, 11、【0094】【0178】-【0184】【0214】-【02	1-16
Y	28】 & US 2005/1225 A1	17
X	van Krevel JWH, 「Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped α -Sialon Materials」, Journal of Solid State	1-16
Y	Chemistry,165,19-24 (2002)	17
X	Xie R-J, 「Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α -SiAlON	1-16
Y	Ceramics」, Journal of the American Ceramic Society,85(5),1229-34 (2002)	17
Y	JP 2003-179269 A (日亜化学工業株式会社) 2003.06.27, 請求項1、 【0001】【0058】-【0061】 & WO 2002/59982 A1 & EP 1357610 A1 & US 2003/80341 A1	17