

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年1月22日 (22.01.2009)

PCT

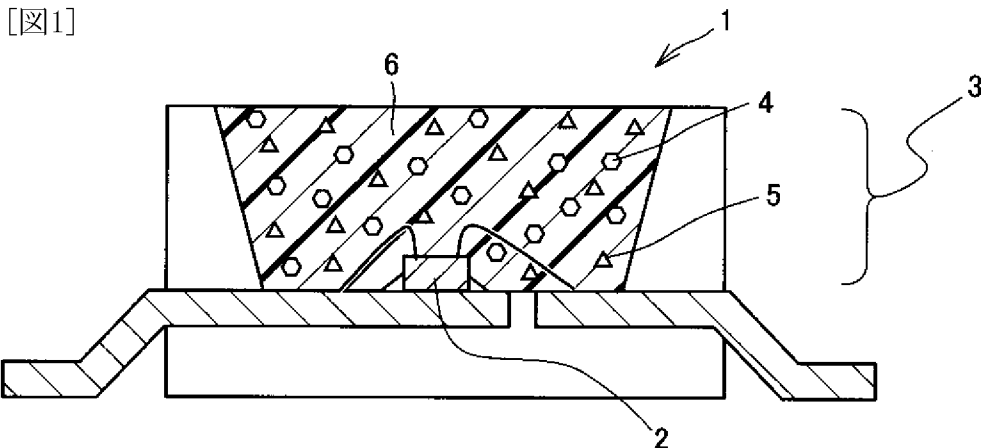
(10) 国際公開番号  
WO 2009/011205 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 33/00* (2006.01)      *C09K 11/73* (2006.01)  
*C09K 11/08* (2006.01)      *C09K 11/79* (2006.01)  
*C09K 11/64* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/061432
- (22) 国際出願日: 2008年6月24日 (24.06.2008)
- (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2007-188349 2007年7月19日 (19.07.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 増田 昌嗣 (MASUDA, Masatsugu). 寺島 賢二 (TERASHIMA, Kenji).
- (74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号中之島セントラルタワー22階 深見特許事務所 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,

[ 続葉有 ]

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光装置



(57) Abstract: This invention provides a light emitting device comprising a luminescent element (2), which is a gallium nitride semiconductor, and a wavelength conversion part (3) which absorbs a part of primary light emitted from the luminescent element (2) and emits secondary light having a longer wavelength than the wavelength of primary light. The wavelength conversion part (3) comprises a divalent europium-activated nitride red-type luminescent phosphor substantially represented by  $(M_{1-a}Eu_a)MIISiN_3$  as a red-type luminescent phosphor, and any one of phosphors selected from divalent europium-activated oxynitride green-type luminescent phosphors substantially represented by  $Eu_bSi_cAl_dO_eN_f$ , divalent europium-activated oxynitride yellow-type luminescent phosphors substantially represented by  $MIII_gEu_hSi_iAl_jO_kN_l$ , and trivalent cerium-activated silicate green-type luminescent phosphors substantially represented by  $MIV_3(MV_{1-m}Ce_m)_2(SiO_4)_3$  as a green-type or yellow-type luminescent phosphor. A light emitting device (1) comprising the luminescent element (2), in which the forward current applied to the luminescent element (2) is not less than 25 mA, has excellent service life properties, is highly reliable and highly efficient, and has excellent color rendering properties or color reproduction.

(57) 要約: 窒化ガリウム系半導体である発光素子 (2) と、発光素子 (2) から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部 (3) とを備え、上記波長変換部 (3) は、赤色系発光蛍光体として  $(M_{1-a}Eu_a)MIISiN_3$  で実質的に表される2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑

[ 続葉有 ]

WO 2009/011205 A1



MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,  
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

色系または黄色系発光蛍光体として  $\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$  で実質的に表される 2 価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体、 $\text{M}_i\text{I}_j\text{I}_g\text{Eu}_h\text{Si}_i\text{Al}_j\text{O}_k\text{N}_l$  で実質的に表される 2 価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体、ならびに、 $\text{M}_i\text{V}_3(\text{M}_{1-m}\text{Ce}_m)_2(\text{SiO}_4)_3$  で実質的に表される 3 価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体から選ばれるいずれかであり、発光素子 (2) に印加する順電流が 25 mA 以上である発光装置 (1) によって、ライフ特性の優れた、信頼性の高い高効率かつ高演色性または色再現性の優れた発光装置が提供される。

## 明 細 書

## 発光装置

## 技術分野

[0001] 本発明は、極めて優れた信頼性を有する発光装置に関する。

## 背景技術

[0002] 半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせた発光装置は、低消費電力、小型化、高輝度、広範囲な色再現性、さらには高演色性が期待される次世代の発光装置として注目され、活発に研究、開発が行われている。発光素子から発せられる一次光は、通常、長波長の紫外線から青色の範囲、すなわち380～480nmのものが用いられる。また、この用途に適合した様々な蛍光体を用いた波長変換部も提案されている。

[0003] さらには、最近この種の発光装置に対して変換効率(明るさ)のみならず、入力エネルギーをより高くし、さらに明るくしようとする試みがなされている。入力エネルギーを高くした場合、波長変換部を含めた発光装置全体の効率的な放熱が必要となってくる。このために、発光装置全体の構造、材質などの開発も進められているが、動作時における発光素子および波長変換部の温度上昇は避けられないのが現状である。また、一次光である長波長の紫外線または青色光に対する耐光性、化学的安定性も重要になってきている。

[0004] 現在白色の発光装置としては、青色発光の発光素子(ピーク波長:450nm前後)とその青色により励起され黄色発光を示す3価のセリウムで付活された $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$  蛍光体または2価のユーロピウムで付活された $2(Sr, Ba, Ca)O \cdot SiO_2$  蛍光体との組み合わせが主として用いられている。

[0005] しかしながら、特に2価のユーロピウムで付活された $2(Sr, Ba, Ca)O \cdot SiO_2$  蛍光体(たとえば、米国特許第6809347号明細書(特許文献1)、米国特許第6943380号明細書(特許文献2)などに開示)においては、吸湿性(水に対する溶解性)が高く、そのために、長期間発光装置を稼働させたときに、樹脂中の水分と化学的に反応し、特性が大きく低下するという技術課題を有している。したがって、この種の発光装置に対して、用いられる蛍光体の化学的安定性の向上が急務となっている。

[0006] またこの種の発光装置において、たとえば特開2002-60747号公報(特許文献3)では、演色性を高めるために、主として緑色蛍光体として $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、赤色蛍光体として $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ を用いることが記載されている。しかしながら、チオガレートおよび硫化物は化学的に不安定であり、特に、硫化物は紫外線照射下では分解しやすい性質を有している。

[0007] また、たとえば特表平11-500584号公報(特許文献4)には、発光物質顔料粉末として、少なくとも1つの、希土類をドープしたチオ没食子酸塩または希土類をドープしたアルミン酸塩または希土類をドープしたオルトケイ酸塩を用いることが記載されている。しかしながら、チオ没食子酸塩(チオガレート)は上述したように化学的に不安定であり、また遊離したSが金属と反応し、発光装置の特性を著しく損なうという技術課題を有している。

[0008] さらに、たとえば米国特許第6812500号明細書(特許文献5)には、無機発光物質として、希土類をドープしたガーネット(garnets doped with rare earths)、希土類をドープしたアルカリ土類金属硫化物(alkaline earth metal sulfides doped with rare earths)、希土類をドープしたチオガレート(thiogallates doped with rare earths)、希土類をドープしたアルネート(aluminates doped with rare earths)および希土類をドープしたオルトケイ酸塩(orthosilicates doped with rare earths)から選ばれる少なくとも1種が記載されている。しかしながら、上述したようにチオガレートは化学的に不安定であり、また遊離したSが金属と反応し、発光装置の特性を著しく損ない、かつ硫化物も化学的に不安定であり、紫外線照射下では分解しやすい性質を有するという技術課題を有している。

特許文献1:米国特許第6809347号明細書

特許文献2:米国特許第6943380号明細書

特許文献3:特開2002-60747号公報

特許文献4:特表平11-500584号公報

特許文献5:米国特許第6812500号明細書

発明の開示

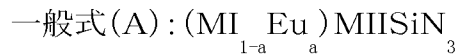
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、ライフ特性の優れた、信頼性の高い高効率かつ高演色性または色再現性(NTSC比)の優れた発光装置を提供することである。

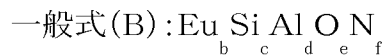
#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上述した技術課題を十分調査、検討および開発を行った結果、窒化物および酸窒化物蛍光体は化学的に安定であり、また一次光である長波長の紫外線または青色光に対する耐光性、化学的安定性にも優れていることを幾多の実験から確認し、それらの蛍光体を波長変換部に用いた発光装置は長期間の動作中においても、発光装置の特性の安定性が優れていることを見出した。すなわち、本発明は以下のとおりである。

[0011] 本発明の発光装置は、窒化ガリウム系半導体である発光素子と、発光素子から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部とを備えた発光装置であって、上記波長変換部は、赤色系発光蛍光体および緑色系または黄色系発光蛍光体を含み、上記赤色系発光蛍光体が、



(上記一般式(A)中、MIIはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MIIIはAl、Ga、In、Sc、Y、La、GdおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0.001 \leq a \leq 0.10$ である。)で実質的に表される2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体であり、上記緑色系または黄色系発光蛍光体が、

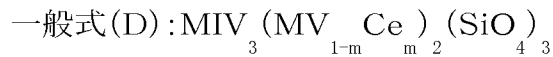


(上記一般式(B)中、 $0.005 \leq b \leq 0.4$ 、 $c+d=12$ 、 $e+f=16$ である。)で実質的に表される $\beta$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体

、



(上記一般式(C)中、MIIIはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < g \leq 3.0$ 、 $0.005 \leq h \leq 0.4$ 、 $i+j=12$ 、 $k+l=16$ である。)で実質的に表される $\alpha$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体、ならびに、



(上記一般式(D)中、MIVはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MVはAl、Ga、In、Sc、Y、La、GdおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0.005 \leq m \leq 0.5$ である。)で実質的に表される3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体から選ばれるいずれかであり、発光素子に印加する順電流が25mA以上であることを特徴とする(以下、このような発光装置を「第1の局面の発光装置」と呼称する。)

[0012] 本発明はまた、窒化ガリウム系半導体である発光素子と、発光素子から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部とを備えた発光装置であって、上記波長変換部は、



(上記一般式(C)中、MIIIはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < g \leq 3.0$ 、 $0.005 \leq h \leq 0.4$ 、 $i+j=12$ 、 $k+l=16$ である。)で実質的に表される $\alpha$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体を含み、発光素子に印加する順電流が25mA以上である発光装置についても提供する(以下、このような発光装置を「第2の局面の発光装置」と呼称する。)

[0013] 上述した本発明の第1の局面の発光装置、第2の局面の発光装置は、以下の(1)または(2)であることが好ましい。

[0014] (1)発光素子が発する一次光のピーク波長が430~480nmである、  
(2)発光素子が発する一次光のピーク波長が380~420nmであり、前記波長変換部が、

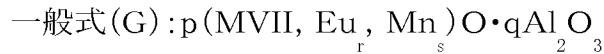


(上記一般式(E)中、MVIはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)で実質的に表される2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体、



(上記一般式(F)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種

の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ である。)で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体、または、



(上記一般式(G)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ 、 $r > 0$ 、 $s > 0$ 、 $0.001 \leq s/r \leq 0.2$ である。)で実質的に表される2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体である青色系発光蛍光体をさらに含む。

[0015] また上述した本発明の第1の局面の発光装置、第2の局面の発光装置は、発光素子を2個以上備えることが、好ましい。

[0016] 上述した本発明の第1の局面の発光装置は、上記一般式(A)中、MIIがAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素である、2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を用いてなることが、好ましい。

[0017] また、上述した本発明の第1の局面の発光装置、第2の局面の発光装置は、上記一般式(D)中、MVがGa、In、ScおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素である、3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体を用いてなることが、好ましい。

### 発明の効果

[0018] 本発明の発光装置は、発光素子からの発光を効率よく吸収し、ライフ特性の優れた、信頼性の高い高効率かつ高演色性または色再現性(NTSC比)の優れた白色光を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の好ましい一例の発光装置1を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の好ましい他の例の発光装置11を模式的に示す断面図である。

### 符号の説明

[0020] 1, 11 発光装置、2 発光素子、3, 12 波長変換部、4 赤色系発光蛍光体、5 緑色系または黄色系発光蛍光体、6 封止剤、13 黄色系発光蛍光体。

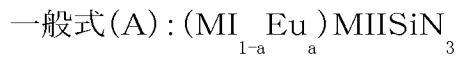
### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明の第1の局面の発光装置は、窒化ガリウム(GaN)系半導体である発光素子

と、発光素子から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部とを基本的に備える。本発明の発光装置における波長変換部は、赤色系発光蛍光体として以下の(A)2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑色系または黄色系発光蛍光体として以下の(B)β型SiAlONである2価のユーロピウム付活窒化物緑色系発光蛍光体、(C)α型SiAlONである2価のユーロピウム付活窒化物黄色系発光蛍光体、または、(D)3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体を含む。

[0022] (A)2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体

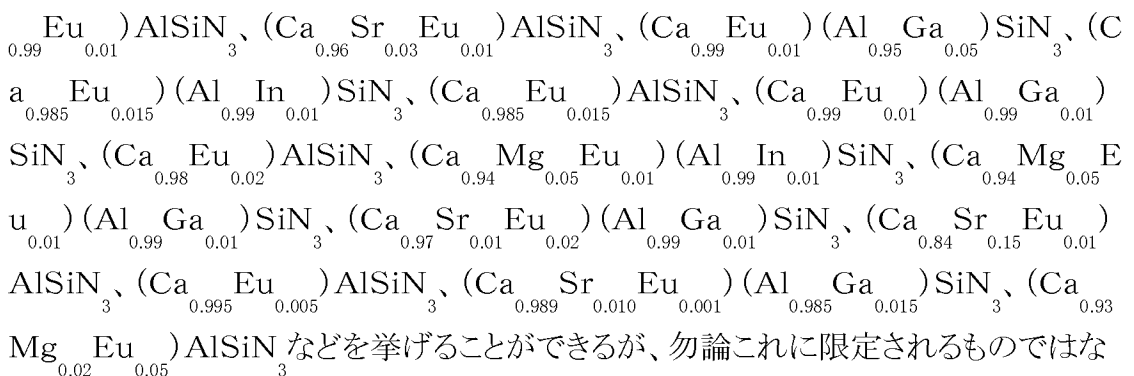
当該2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。一般式(A)中、MIはMg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)およびBa(バリウム)から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。また、一般式(A)中、MIIはAl(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)、Sc(スカンジウム)、Y(イットリウム)、La(ランタン)、Gd(ガドリニウム)およびLu(ルテチウム)から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、中でも、特性面ではAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましく、Alが最も好ましい。なお、一般式(A)において、Euはユーロピウム、Siはケイ素、Nは窒素を表している。

[0023] また一般式(A)中、Euの組成比(濃度)を表すaの値は $0.001 \leq a \leq 0.10$ であり、好ましくは $0.005 \leq a \leq 0.02$ である。aの値が0.001未満である場合には、十分な明るさが得られないためであり、またaの値が0.10を超える場合には、濃度消光などにより、明るさが大きく低下するためである。

[0024] 当該2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体としては、具体的には、(Ca



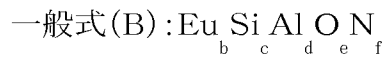
などを挙げることができるが、勿論これに限定されるものではない。



い。

[0025] 当該2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が3~10 μ mの範囲内であることが好ましく、4~7 μ mの範囲内であることがより好ましい。赤色系発光蛍光体の平均粒度が3 μ m未満であると、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞がある。また、平均粒度が10 μ mを超える赤色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく、実用的でない。

[0026] (B) β型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体  
 当該2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。なお、一般式(B)において、Euはユーロピウム、Siはケイ素、Alはアルミニウム、Oは酸素、Nは窒素を表している。一般式(B)中、Euの組成比(濃度)を表すbの値は $0.005 \leq b \leq 0.4$ である。bの値が0.005未満である場合には、十分な明るさが得られないためであり、またbの値が0.4を超える場合には、濃度消光などにより、明るさが大きく低下するためである。なお、粉体特性の安定性、母体の均質性から、上記式中のbの値は、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ であるのが好ましい。また、一般式(B)において、Siの組成比(濃度)を表すcおよびAlの組成比(濃度)を表すdは、 $c + d = 12$ を満足する数であり、Oの組成比(濃度)を表すeおよびNの組成比(濃度)を表すfは、 $e + f = 16$ を満足する数である。

[0027] 当該β型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体とし

ては、具体的には、 $\text{Eu}_{0.01} \text{Si}_{11.80} \text{Al}_{0.20} \text{O}_{0.04} \text{N}_{15.96}$ 、 $\text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{11.50} \text{Al}_{0.50} \text{O}_{0.05} \text{N}_{15.95}$ 、 $\text{Eu}_{0.10} \text{Si}_{11.00} \text{Al}_{1.00} \text{O}_{0.10} \text{N}_{15.90}$ 、 $\text{Eu}_{0.30} \text{Si}_{9.80} \text{Al}_{2.20} \text{O}_{0.30} \text{N}_{15.70}$ 、 $\text{Eu}_{0.15} \text{Si}_{10.00} \text{Al}_{2.00} \text{O}_{0.20} \text{N}_{15.80}$ 、 $\text{Eu}_{0.01} \text{Si}_{11.60} \text{Al}_{0.40} \text{O}_{0.01} \text{N}_{15.99}$ 、 $\text{Eu}_{0.005} \text{Si}_{11.70} \text{Al}_{0.30} \text{O}_{0.03} \text{N}_{15.97}$ などを挙げることができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0028] 当該2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が3~10 μ mの範囲内であることが好ましく、4~7 μ mの範囲内であることがより好ましい。酸窒化物緑色系発光蛍光体の平均粒度が3 μ m未満である場合には、結晶成長が不十

分であり、明るさが大きく低下する虞がある。一方、平均粒度が10 μ mを超える酸窒化物緑色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく、実用的でない。

[0029] (C) α型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体  
当該2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。一般式(C)中、MIIIは、Li(リチウム)、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Rb(ルビジウム)、Cs(セシウム)、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、中でも特性面から、Li、Ca、Srから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましい。なお、一般式(C)において、Euはユーロピウム、Siはケイ素、Alはアルミニウム、Oは酸素、Nは窒素を表している。

[0030] 一般式(C)中、MIIIの組成比(濃度)を表すgの値は、 $0 < g \leq 3.0$ であり、好ましくは $0.1 \leq g \leq 1.5$ である。gの値が3.0を超える場合には、明るさが大きく低下するためである。また一般式(C)中、Euの組成比(濃度)を表すhの値は、 $0.005 \leq h \leq 0.4$ である。hの値が0.005未満である場合には、十分な明るさが得られないためであり、また、hの値が0.4を超える場合には、濃度消光などにより、明るさが大きく低下するためである。なお、粉体特性の安定性、母体の均質性から、上記式中のhの値は、 $0.01 \leq h \leq 0.2$ であるのが好ましい。また、一般式(C)において、Siの組成比(濃度)を表すiおよびAlの組成比(濃度)を表すjは、 $i + j = 12$ を満足する数であり、Oの組成比(濃度)を表すkおよびNの組成比(濃度)を表すlは、 $k + l = 16$ を満足する数である。

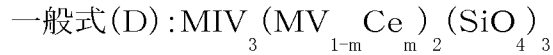
[0031] 当該α型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体としては、具体的には、 $\text{Ca}_{0.70} \text{Li}_{0.05} \text{Eu}_{0.025} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{O}_{0.75} \text{N}_{15.25}$ 、 $\text{Ca}_{0.40} \text{Mg}_{0.10} \text{Eu}_{0.03} \text{Si}_{10.00} \text{O}_{1.10} \text{N}_{14.90}$ 、 $\text{Ca}_{0.75} \text{Eu}_{0.01} \text{Si}_{9.75} \text{Al}_{2.25} \text{O}_{0.76} \text{N}_{15.24}$ 、 $\text{Ca}_{0.50} \text{Li}_{0.10} \text{Eu}_{0.01} \text{Si}_{11.50} \text{Al}_{0.50} \text{O}_{0.20} \text{N}_{15.80}$ 、 $\text{Ca}_{1.00} \text{Sr}_{0.10} \text{Eu}_{0.20} \text{Si}_{10.00} \text{Al}_{2.00} \text{O}_{0.30} \text{N}_{15.70}$ 、 $\text{Ca}_{0.35} \text{Li}_{0.20} \text{Eu}_{0.05} \text{Si}_{10.60} \text{Al}_{1.40} \text{O}_{1.25} \text{N}_{14.75}$ などを挙げるができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0032] 当該2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が4~12 μ mの範囲内であることが好ましく、6~9 μ mの範囲内であることがより好ましい。酸窒

化物黄色系発光蛍光体の平均粒度が4 μ m未満である場合には、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞がある。また、平均粒度が12 μ mを超える酸窒化物黄色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく実用的でない。

[0033] (D)3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体

当該3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。一般式(D)中、MIVは、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。また一般式(D)中、MVは、Al、Ga、In、Sc、Y、La、GdおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、特性面から、Ga、In、ScおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましく、Scが最も好ましい。なお、一般式(D)中、Ceはセリウム、Siはケイ素、Oは酸素を表している。

[0034] 一般式(D)中、Ceの組成比(濃度)を表すmの値は、 $0.005 \leq m \leq 0.5$ であり、好ましくは $0.01 \leq m \leq 0.2$ である。mの値が0.005未満である場合には、十分な明るさが得られないためであり、また、mの値が0.5を超える場合には、濃度消光などにより、明るさが大きく低下するためである。

[0035] 当該3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体としては、具体的には、 $(\text{Ca}_{0.98} \text{Mg}_{0.02})_3 (\text{Sc}_{0.90} \text{Ce}_{0.10})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.99} \text{Mg}_{0.01})_3 (\text{Sc}_{0.79} \text{Y}_{0.01} \text{Ce}_{0.20})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.97} \text{Mg}_{0.03})_3 (\text{Sc}_{0.85} \text{Ce}_{0.15})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $\text{Ca}_3 (\text{Sc}_{0.85} \text{Ce}_{0.15})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.9} \text{Mg}_{0.1})_3 (\text{Sc}_{0.70} \text{Ga}_{0.15} \text{Ce}_{0.15})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.9} \text{Mg}_{0.1})_3 (\text{Sc}_{0.80} \text{Ce}_{0.20})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.85} \text{Mg}_{0.15})_3 (\text{Sc}_{0.50} \text{Y}_{0.20} \text{Ce}_{0.30})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $\text{Ca}_3 (\text{Sc}_{0.98} \text{In}_{0.01} \text{Ce}_{0.01})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.99} \text{Sr}_{0.01})_3 (\text{Sc}_{0.84} \text{In}_{0.10} \text{Y}_{0.01} \text{Ce}_{0.05})_2 (\text{SiO})_{43}$ 、 $(\text{Ca}_{0.95} \text{Mg}_{0.05})_3 (\text{Sc}_{0.80} \text{Ce}_{0.20})_2 (\text{SiO})_{43}$ などを挙げるができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0036] 当該3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が5~12 μ mの範囲内であることが好ましく、7~10 μ mの範囲内であることがより好ましい。ケイ酸塩緑色系発光蛍光体の平均粒度が5 μ m未満であると、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞がある。一方、平均粒度が12 μ mを超えるケイ酸塩緑色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく実用的でない。

[0037] 本発明の第1の局面の発光装置における波長変換部は、赤色系発光蛍光体として上述した(A)2個のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑色系または黄色系発光蛍光体として上述した(B)  $\beta$ 型SiAlONである2個のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体、(C)  $\alpha$ 型SiAlONである2個のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体、または、(D)3個のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体を含む。本発明の第1の局面の発光装置において、赤色系発光蛍光体と、緑色系または黄色系発光蛍光体との混合比率は特に制限されないが、緑色系または黄色系発光蛍光体に対し、赤色系発光蛍光体を重量比で1~35%の範囲内の混合比率で混合することが好ましく、5~25%の範囲内の混合比率で混合することがより好ましい。

[0038] 本発明の第1の局面の発光装置は、赤色系発光蛍光体として上述した(A)2個のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑色系または黄色系発光蛍光体として、蛍光スペクトルの半値幅の狭い(B)  $\beta$ 型SiAlONである2個のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体を含む場合には、色再現性の良好な、白色光を放出する発光装置を実現することができる。また本発明の第1の局面の発光装置は、赤色系発光蛍光体として上述した(A)2個のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑色系または黄色系発光蛍光体として(C)  $\alpha$ 型SiAlONである2個のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体を含む場合には、電球色の白色光を放出する発光装置を実現できる。また、本発明の第1の局面の発光装置は、赤色系発光蛍光体として上述した(A)2個のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を含み、緑色系または黄色系発光蛍光体として、蛍光スペクトルの半値幅の広い(D)3個のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体を含む場合には、高演色性の白色光を放出する発光装置を実現できる。

[0039] 第1の局面の発光装置は、発光素子に印加する順電流(IF)が25mA以上であることもその特徴とする。発光素子に印加する順電流が25mA未満である場合には、本発明の第1の局面の発光装置により奏される良好なライフ特性の効果が顕著に現れないためである。さらには、後述する実施例においては、35mAでの条件にて連続点灯して評価を行ったが、25mAおよび30mAでの条件で連続点灯した場合におい

でも同様の効果が得られる。発光素子に印加する順電流は、好ましくは25～35mAの範囲内である。

[0040] また、本発明の第2の局面の発光装置は、窒化ガリウム(GaN)系半導体である発光素子と、発光素子から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部とを基本的に備え、波長変換部が、上述した(C)  $\alpha$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体を含むことを特徴とする。このような第2の局面の発光装置においても、発光素子に印加する順電流(IF)は25mA以上である。発光素子に印加する順電流が25mA未満である場合には、本発明の第2の局面の発光装置により奏される良好なライフ特性の効果が顕著に現れない虞があるためである。さらには、後述する実施例においては、35mAでの条件にて連続点灯して評価を行ったが、25mAおよび30mAでの条件で連続点灯した場合においても同様の効果が得られる。発光素子に印加する順電流は、好ましくは25～35mAの範囲内である。

[0041] 上述した本発明の第1の局面の発光装置、第2の局面の発光装置(以下、これらを総称する場合には「本発明の発光装置」と呼称する。)には、発光素子として、ピーク波長が430～480nm(より好適には440～480nm)の青色領域の一次光を発する窒化ガリウム(GaN)系半導体を好適に用いることができる。ピーク波長が430nm未満の発光素子を用いた場合には、青色光成分の寄与が小さくなって演色性が悪くなり、実用的でなくなる虞があるためであり、また、ピーク波長が480nmを超える発光素子を用いた場合には、白色での明るさが低下し、実用的でなくなる虞があるためである。

[0042] また上述した本発明の発光装置に用いられる発光素子として、ピーク波長が380～420nm(より好適には390～405nm)の青紫色領域の一次光を発する窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いるようにしてもよい。ピーク波長が380nm未満の発光素子を用いた場合には、封止剤として用いた樹脂の劣化が無視できず、実用的でなくなる虞があるためであり、また、ピーク波長が420nmを超える発光素子を用いた場合には、青色系発光蛍光体(後述)の明るさが低下するためである。

[0043] 上述したピーク波長が380～420nmの一次光を発する発光素子を用いる場合、本

発明の発光装置の波長変換部は、青色系発光蛍光体として、(E)2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体、(F)2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体、または、(G)2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体をさらに含む。

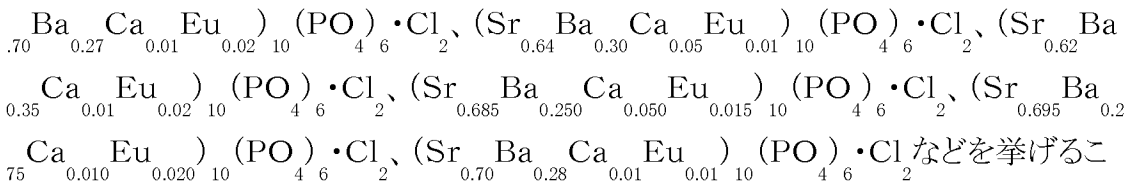
[0044] (E)2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体

当該2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。一般式(E)中、MVIは、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。なお、一般式(E)において、Euはユーロピウム、Pはリン、Oは酸素、Clは塩素を表している。

[0045] 当該2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体は、具体的には、(Sr<sub>0</sub>



などを挙げることができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0046] 当該2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が4~10 μmの範囲内であることが好ましい。ハロリン酸塩青色系発光蛍光体の平均粒度が4 μm未満である場合には、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞がある。一方、平均粒度が10 μmを超えるハロリン酸塩青色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく実用的でない。

[0047] (F)2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体

当該2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体は、



で実質的に表される。一般式(F)中、MVIIは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZn(亜鉛)から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、特性面から、Mg、Sr、Baから選ばれる少なくとも1種の元素が好ましい。なお、一般式(F)において、Euはユーロピウム、Alはアルミニウム、Oは酸素を表している。

[0048] また一般式(F)中、p、qは、 $p > 0$ 、 $q > 0$ であり、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ を満足する数である。p/qが0.1未満または1.0を超える場合には、明るさが著しく低下するためである。

[0049] 当該2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体としては、具体的には、 $(\text{Ba}_{0.70}\text{Eu}_{0.30})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.65}\text{Eu}_{0.35})(\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01})\text{Al}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.55}\text{Sr}_{0.10}\text{Eu}_{0.35})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.80}\text{Eu}_{0.20})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.82}\text{Sr}_{0.03}\text{Eu}_{0.15})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.15}\text{Eu}_{0.10})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.60}\text{Eu}_{0.15})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.30}\text{Eu}_{0.20})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.20}\text{Eu}_{0.20})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.70}\text{Sr}_{0.15}\text{Eu}_{0.15})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Ba}_{0.30}\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.20})\text{MgAl}_2\text{O}_7$ などを挙げることができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0050] 当該2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が2~7  $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。平均粒度が2  $\mu\text{m}$ 未満の2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体を用いた場合には、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞があるためであり、また、平均粒度が7  $\mu\text{m}$ を超える2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体を用いた場合には、異常成長した粗大粒子が生成しやすく実用的でない。

[0051] (G)2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体  
 当該2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体は、  
 一般式(G) :  $p(\text{MVII}, \text{Eu}_r, \text{Mn}_s)\text{O} \cdot q\text{Al}_2\text{O}_3$   
 で実質的に表される。一般式(G)中、MVIIIは、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、特性面からは、Mg、Sr、Baから選ばれる少なくとも1種の元素であることが好ましい。なお、一般式(G)において、Euはユーロピウム、Mnはマンガン、Alはアルミニウム、Oは酸素を表している。

[0052] 一般式(G)中、p、qは、 $p > 0$ 、 $q > 0$ であり、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ を満足する数である。p/qが0.1未満または1.0を超える場合には、明るさが著しく低下するためである。また、一般式(G)中、r、sは、 $r > 0$ 、 $s > 0$ であり、 $0.001 \leq s/r \leq 0.2$ を満足する数である。s/rが0.001未満である場合には、Mnの発光の寄与が不十分であるためであり、s/rが0.2を超える場合には、Mnの発光が強すぎ、白色での明るさが

低下するためである。

[0053] 当該2価のユーロピウムおよびマンガ付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体としては、具体的には、 $(\text{Ba}_{0.74}\text{Sr}_{0.01}\text{Eu}_{0.25}) (\text{Mg}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}) \text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}_{0.86}\text{Eu}_{0.14}) (\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}) \text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}_{0.40}\text{Sr}_{0.50}\text{Eu}_{0.10}) (\text{Mg}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}) \text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}_{0.50}\text{Sr}_{0.30}\text{Eu}_{0.20}) (\text{Mg}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}) \text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.40}\text{Eu}_{0.15}) (\text{Mg}_{0.9985}\text{Mn}_{0.0015}) \text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $(\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.20}\text{Eu}_{0.15}) (\text{Mg}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}) \text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ などを挙げることができるが、勿論これに限定されるものではない。

[0054] 当該2価のユーロピウムおよびマンガ付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体は、その平均粒度については特に制限されるものではないが、通気法により測定された平均粒度が2~7 $\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。平均粒度が2 $\mu\text{m}$ 未満の2価のユーロピウムおよびマンガ付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体を用いた場合には、結晶成長が不十分であり、明るさが大きく低下する虞がある。また、平均粒度が7 $\mu\text{m}$ を超える2価のユーロピウムおよびマンガ付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体は、異常成長した粗大粒子が生成しやすく実用的でない。

[0055] 波長変換部に青色系発光蛍光体をさらに含む場合、その混合比率は特に制限されないが、赤色系発光蛍光体および緑色系または黄色系発光蛍光体(第1の局面の発光装置の場合)、または黄色系発光蛍光体(第2の局面の発光装置の場合)に対し、重量比で0.2~50%の範囲内の混合比率にて混合することが好ましく、10~40%の範囲内の混合比率にて混合することがより好ましい。

[0056] このようにピーク波長が380~420nmの発光素子を用い、波長変換部が青色系発光蛍光体をさらに含むように実現された第1の局面の発光装置、第2の局面の発光装置は、色再現性、高演色性の白色光を発する発光装置に、上述した(E)~(G)の青色系発光蛍光体を組み合わせて青色の発光スペクトル部分を補正するもので、青色領域の演色性、色再現性を修正するための蛍光体を組み合わせた発光装置である。

[0057] 上述した本発明の発光装置はまた、発光素子を2個以上備えることが好ましい。発光素子が1個で順電流が20mAの場合、本発明の発光装置により奏される良好なライフ特性の効果が顕著に現れない虞があるためである。なお、発光素子を2個以上



備える場合、発光素子に印加する順電流は、トータルで25mA以上であることが好ましい。

[0058] 上述した本発明の発光装置は、発光素子からの発光を効率よく吸収し、ライフ特性の優れた、信頼性の高い高効率かつ高演色性または色再現性(NTSC比)の優れた白色光を得ることができる。ここで、ライフ特性に優れることは、明るさについては、たとえば、60°C、相対湿度90%の恒温槽中において35mAの順電流を印加して500時間発光装置を点灯した後、20mAの順電流を印加した場合の光出力(光電流)を測定し、初期値と500時間経過後の値とを比較することで確認することができる。また、ライフ特性に優れることは、色度(x, y)については、明るさの場合と同様にして500時間発光装置を点灯した後、MCPD-2000(大塚電子(株)製)を用いて色度を測定し、初期値と500時間経過後の値とを比較することで確認することができる。

[0059] 本発明の発光装置は、上述した特徴を備えているのであれば、その他の構成については特に制限されるものではない。ここで、図1は、本発明の好ましい一例の発光装置1を模式的に示す断面図である。図1には、本発明の第1の局面の発光装置の一例として、発光素子2と波長変換部3とを基本的に備え、波長変換部3が赤色系発光蛍光体4および緑色系または黄色系発光蛍光体5を含む場合の発光装置1が示されている。図1には、発光素子2および赤色系発光蛍光体4および緑色系または黄色系発光蛍光体5が封止剤6中に封止され、発光素子2から発せられる一次光の一部を吸収して、一次光の波長以上の長さの波長を有する二次光を発し得るように波長変換部3が実現された例を示している。また、図2は、本発明の好ましい他の例の発光装置11を模式的に示す断面図である。図2には、本発明の第2の局面の発光装置の一例として、発光素子2と波長変換部12とを基本的に備え、波長変換部12が黄色系発光蛍光体13を含む場合の発光装置11が示されている。図2には、発光素子2および黄色系発光蛍光体13が封止剤6中に封止され、発光素子2から発せられる一次光の一部を吸収して、一次光の波長以上の長さの波長を有する二次光を発し得るように波長変換部12が実現された例を示している。封止剤6としては、透光性を有する樹脂材料であるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、尿素樹脂などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、波長変換部3, 12には、上述した

蛍光体および封止剤以外に、本発明の効果を阻害しない範囲で、適宜の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などの添加剤が含有されていても勿論よい。

[0060] なお、本発明の発光装置に用いられる上述した赤色系発光蛍光体、緑色系または黄色系発光蛍光体および青色系発光蛍光体は、いずれも公知のものであり、従来公知の適宜の手法で製造するか、または製品として入手することが可能である。

[0061] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0062] <実施例1>

以下のようにして図1に示した例の発光装置1を作製した。発光素子2として、450nmにピーク波長を有する窒化ガリウム(GaN)系半導体を用い、波長変換部3には、赤色系発光蛍光体4として $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{AlSi}_3\text{N}_3$ なる組成を有する赤色系発光蛍光体(平均粒度(通気法): $6.2\mu\text{m}$ )を用い、緑色系または黄色系発光蛍光体5として $\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{11.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{0.05}\text{N}_{15.95}$ ( $\beta$ 型SiAlON)(平均粒度(通気法): $4.0\mu\text{m}$ )なる組成を有する緑色系発光蛍光体を用いた。前記緑色系発光蛍光体を82重量%、赤色系発光蛍光体を18重量%の割合で混合し、その混合物を所定の割合にてシリコーン樹脂中に分散し、波長変換部を作製した。この波長変換部を組み込んだ発光装置について、その特性(明るさおよび色度)を評価した。

[0063] なお、評価にあたっては、まず、順電流(IF)20mAにて点灯し、発光装置からの光出力(光電流)を初期値として測定した。また、 $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度90%の恒温槽中において順電流(IF)35mAにて500時間点灯し、その後、室温( $25^\circ\text{C}$ 前後)において順電流(IF)20mAにて点灯し、発光装置からの光出力(光電流)を測定した。また、同様に、色度(x, y)については、発光装置からの白色光をMCPD-2000(大塚電子(株)製)にて初期値および500時間点灯後の値を測定した。結果を表1に示す。

[0064] <比較例1>

$2(\text{Sr}_{0.80}\text{Ba}_{0.16}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.03})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (平均粒度: $8.5\mu\text{m}$ )なる組成を有する黄色系発光蛍光体を用いたこと以外は実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性を評価した。結果を表1に示す。

[0065] [表1]

	明るさ (初期値)	明るさ (500時間後)	初期		500時間後	
			x	y	x	y
実施例1	98.8%	90.3%	0.307	0.321	0.306	0.319
比較例1	100.0%	74.5%	0.308	0.321	0.288	0.286

[0066] 表1から、本発明の発光装置は、従来品と比較して、ライフ特性(信頼性)(光度および色度の変動)が非常に優れていることが分かる。

[0067] <実施例2>

以下のようにして図1に示した例の発光装置1を作製した。発光素子2として、460nmにピーク波長を有する窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いた。波長変換部3には、赤色系発光蛍光体4として(Ca<sub>0.96</sub>Sr<sub>0.03</sub>Eu<sub>0.01</sub>)AlSiN<sub>3</sub>なる組成を有する赤色系発光蛍光体(平均粒度(通気法):5.7μm)を用い、緑色系または黄色系発光蛍光体5として(Ca<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>)<sub>3</sub>(Sc<sub>0.90</sub>Ce<sub>0.10</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>なる組成を有する緑色系発光蛍光体(平均粒度(通気法):7.1μm)を用いた。前記緑色系発光蛍光体を73.7重量%、赤色系発光蛍光体を26.3重量%の割合にて混合し、その混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして発光装置を作製し、同様にその特性を評価した。結果を表2に示す。

[0068] <比較例2>

2(Sr<sub>0.72</sub>Ba<sub>0.25</sub>Ca<sub>0.01</sub>Eu<sub>0.02</sub>)O·SiO<sub>2</sub>(平均粒度:8.8μm)なる組成を有する黄色系発光蛍光体を用いたこと以外は実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性を評価した。結果を表2に示す。

[0069] [表2]

	明るさ (初期値)	明るさ (500時間後)	初期		500時間後	
			x	y	x	y
実施例2	97.9%	88.6%	0.296	0.308	0.294	0.305
比較例2	100.0%	74.0%	0.297	0.309	0.276	0.273

[0070] 表2から、本発明の発光装置は、従来品と比較して、ライフ特性(信頼性)(光度および色度の変動)が非常に優れていることが分かる。

[0071] <実施例3~10、比較例3~10>

種々の蛍光体の組み合わせについて、実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性の評価を行った。用いた蛍光体の組成および平均粒度、発光素子のピーク波長を表3に、評価結果を表4に示す。

[0072] [表3]

	蛍光体組成	平均粒度	発光素子のピーク波長
実施例3	赤色： $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})(Al_{0.95}Ga_{0.05})SiN_3$	5.5 $\mu m$	445nm
	黄色： $Ca_{0.70}Li_{0.05}Eu_{0.025}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$	4.3 $\mu m$	
比較例3	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.7 $\mu m$	445nm
実施例4	赤色： $(Ca_{0.985}Eu_{0.015})(Al_{0.99}In_{0.01})SiN_3$	6.8 $\mu m$	470nm
	緑色： $Eu_{0.01}Si_{11.80}Al_{0.20}O_{0.04}N_{15.96}$	3.8 $\mu m$	
比較例4	$2(Sr_{0.77}Ba_{0.20}Eu_{0.03})O \cdot SiO_2$	10.2 $\mu m$	470nm
実施例5	赤色： $(Ca_{0.98}Eu_{0.02})AlSiN_3$	5.8 $\mu m$	430nm
	緑色： $(Ca_{0.99}Mg_{0.01})_3(Sc_{0.79}Y_{0.01}Ce_{0.20})_2(SiO_4)_3$	7.9 $\mu m$	
比較例5	$2(Sr_{0.750}Ba_{0.205}Ca_{0.010}Eu_{0.035})O \cdot SiO_2$	9.0 $\mu m$	430nm
実施例6	赤色： $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})(Al_{0.99}Ga_{0.01})SiN_3$	5.1 $\mu m$	480nm
	黄色： $Ca_{0.40}Mg_{0.10}Eu_{0.03}Si_{10.00}Al_{2.00}O_{1.10}N_{14.90}$	5.7 $\mu m$	
比較例6	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.064}Ca_{0.001}Eu_{0.035})O \cdot SiO_2$	8.8 $\mu m$	480nm
実施例7	赤色： $(Ca_{0.985}Eu_{0.015})AlSiN_3$	5.1 $\mu m$	460nm
	緑色： $(Ca_{0.97}Mg_{0.03})_3(Sc_{0.85}Ce_{0.15})_2(SiO_4)_3$	5.7 $\mu m$	
比較例7	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.6 $\mu m$	460nm
実施例8	赤色： $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})AlSiN_3$	5.3 $\mu m$	455nm
	緑色： $Eu_{0.005}Si_{11.70}Al_{0.30}O_{0.03}N_{15.97}$	5.0 $\mu m$	
比較例8	$2(Sr_{0.795}Ba_{0.176}Ca_{0.004}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	11.0 $\mu m$	455nm
実施例9	黄色： $Ca_{0.70}Li_{0.05}Eu_{0.025}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$	4.3 $\mu m$	445nm
比較例9	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.7 $\mu m$	445nm
実施例10	黄色： $Ca_{0.40}Mg_{0.10}Eu_{0.03}Si_{10.00}Al_{2.00}O_{1.10}N_{14.90}$	5.7 $\mu m$	480nm
比較例10	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.064}Ca_{0.001}Eu_{0.035})O \cdot SiO_2$	8.8 $\mu m$	480nm

[0073] [表4]

	明るさ (初期値)	明るさ (500時間後)	初期		500時間後	
			x	y	x	y
実施例3	98.3%	89.3%	0.451	0.419	0.449	0.416
比較例3	100.0%	74.6%	0.450	0.420	0.431	0.384
実施例4	98.0%	88.8%	0.325	0.340	0.324	0.337
比較例4	100.0%	74.1%	0.324	0.339	0.303	0.305
実施例5	98.5%	88.8%	0.288	0.296	0.286	0.293
比較例5	100.0%	74.3%	0.288	0.294	0.266	0.258
実施例6	98.9%	89.3%	0.420	0.405	0.419	0.402
比較例6	100.0%	73.9%	0.419	0.406	0.400	0.369
実施例7	98.6%	89.6%	0.311	0.327	0.309	0.325
比較例7	100.0%	73.7%	0.310	0.328	0.291	0.292
実施例8	98.8%	89.7%	0.305	0.317	0.304	0.315
比較例8	100.0%	74.1%	0.305	0.316	0.285	0.279
実施例9	98.5%	89.8%	0.441	0.409	0.439	0.406
比較例9	100.0%	74.4%	0.440	0.410	0.421	0.373
実施例10	98.8%	89.5%	0.420	0.408	0.419	0.405
比較例10	100.0%	73.7%	0.419	0.409	0.400	0.372

[0074] 表4から、本発明の発光装置は、従来品と比較して、ライフ特性(信頼性)(光度および色度の変動)が非常に優れていることが分かる。

[0075] <実施例11>

発光素子として、390nmにピーク波長を有する窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いた。波長変換部には、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{AlSiN}_3$ なる組成を有する赤色系発光蛍光体(平均粒度(通気法): $6.2\mu\text{m}$ )と $\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{11.50}\text{Al}_{0.50}\text{O}_{0.05}\text{N}_{15.95}$ ( $\beta$ 型SiAlON)(平均粒度(通気法): $4.0\mu\text{m}$ )なる組成を有する緑色系発光蛍光体と $(\text{Ba}_{0.70}\text{Eu}_{0.30})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ なる組成を有する青色系発光蛍光体(平均粒度(通気法): $3.2\mu\text{m}$ )を用いた。前記緑色系発光蛍光体を43.7重量%、赤色系発光蛍光体を16.3重量%、青色系発光蛍光体を40.0重量%の割合にて混合し、その混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性を評価した。結果を表5に示す。

[0076] <比較例11>

$2(\text{Sr}_{0.80}\text{Ba}_{0.16}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.03})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ (平均粒度(通気法): $8.5\mu\text{m}$ )なる組成を有する黄色系発光蛍光体を用い、発光素子として、460nmにピークを有する窒化ガリウム(GaN)系半導体を用いたこと以外は実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性を評価した。結果を表5に示す。

[0077] [表5]

	明るさ (初期値)	明るさ (500時間後)	初期		500時間後	
			x	y	x	y
実施例11	94.5%	86.4%	0.306	0.320	0.305	0.317
比較例11	100.0%	74.3%	0.307	0.319	0.288	0.283

[0078] 表5から、本発明の発光装置は、従来品と比較して、ライフ特性(信頼性)(光度および色度の変動)が非常に優れていることが分かる。

[0079] <実施例12~19、比較例12~19>

種々の蛍光体の組み合わせについて、実施例1と同様にして発光装置を作製し、その特性の評価を行った。用いた蛍光体の組成および平均粒度、発光素子のピーク波長を表6に、評価結果を表7に示す。

[0080] [表6]

	蛍光体組成	平均粒度	発光素子のピーク波長
実施例 12	赤色: $(Ca_{0.96}Sr_{0.03}Eu_{0.01})AlSiN_3$	5.7 $\mu m$	410nm
	緑色: $(Ca_{0.98}Mg_{0.02})_3(Sc_{0.90}Ce_{0.10})_2(SiO_4)_3$	7.1 $\mu m$	
	青色: $(Ba_{0.55}Eu_{0.35})(Mg_{0.99}Mn_{0.01})Al_{10}O_{17}$	3.7 $\mu m$	
比較例 12	$2(Sr_{0.72}Ba_{0.25}Ca_{0.01}Eu_{0.02})O \cdot SiO_2$	8.8 $\mu m$	450nm
実施例 13	赤色: $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})(Al_{0.95}Ga_{0.05})SiN_3$	5.5 $\mu m$	380nm
	黄色: $Ca_{0.70}Li_{0.05}Eu_{0.025}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$	4.3 $\mu m$	
	青色: $(Sr_{0.70}Ba_{0.27}Ca_{0.01}Eu_{0.02})_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl_2$	5.3 $\mu m$	
比較例 13	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.7 $\mu m$	440nm
実施例 14	赤色: $(Ca_{0.985}Eu_{0.015})(Al_{0.99}In_{0.01})SiN_3$	6.8 $\mu m$	405nm
	緑色: $Eu_{0.01}Si_{11.80}Al_{0.20}O_{0.04}N_{15.96}$	3.8 $\mu m$	
	青色: $(Ba_{0.55}Sr_{0.10}Eu_{0.35})MgAl_{10}O_{17}$	3.3 $\mu m$	
比較例 14	$2(Sr_{0.77}Ba_{0.20}Eu_{0.03})O \cdot SiO_2$	10.2 $\mu m$	470nm
実施例 15	赤色: $(Ca_{0.98}Eu_{0.02})AlSiN_3$	5.8 $\mu m$	420nm
	緑色: $(Ca_{0.99}Mg_{0.01})_3(Sc_{0.79}Y_{0.01}Ce_{0.20})_2(SiO_4)_3$	7.9 $\mu m$	
	青色: $(Ba_{0.74}Sr_{0.01}Eu_{0.25})(Mg_{0.999}Mn_{0.001})MgAl_{10}O_{17}$	4.1 $\mu m$	
比較例 15	$2(Sr_{0.750}Ba_{0.205}Ca_{0.010}Eu_{0.035})O \cdot SiO_2$	9.0 $\mu m$	455nm
実施例 16	赤色: $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})(Al_{0.99}Ga_{0.01})SiN_3$	5.1 $\mu m$	395nm
	黄色: $Ca_{0.40}Mg_{0.10}Eu_{0.03}Si_{10.00}Al_{2.00}O_{1.10}N_{14.90}$	5.7 $\mu m$	
	青色: $(Sr_{0.80}Ba_{0.15}Ca_{0.02}Eu_{0.03})_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl_2$	4.8 $\mu m$	
比較例 16	$2(Sr_{0.990}Ba_{0.064}Ca_{0.001}Eu_{0.035})O \cdot SiO_2$	8.8 $\mu m$	460nm
実施例 17	赤色: $(Ca_{0.985}Eu_{0.015})AlSiN_3$	5.1 $\mu m$	400nm
	緑色: $(Ca_{0.97}Mg_{0.03})_3(Sc_{0.85}Ce_{0.15})_2(SiO_4)_3$	5.7 $\mu m$	
	青色: $(Ba_{0.70}Sr_{0.15}Eu_{0.15})MgAl_{10}O_{17}$	3.0 $\mu m$	
比較例 17	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.6 $\mu m$	475nm
実施例 18	赤色: $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})AlSiN_3$	5.3 $\mu m$	385nm
	緑色: $Eu_{0.005}Si_{11.70}Al_{0.30}O_{0.03}N_{15.97}$	5.0 $\mu m$	
	青色: $(Ba_{0.70}Sr_{0.05}Eu_{0.25})(Mg_{0.995}Mn_{0.005})MgAl_{10}O_{17}$	3.4 $\mu m$	
比較例 18	$2(Sr_{0.795}Ba_{0.176}Ca_{0.004}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	11.0 $\mu m$	450nm
実施例 19	黄色: $Ca_{0.70}Li_{0.05}Eu_{0.025}Si_{9.75}Al_{2.25}O_{0.75}N_{15.25}$	4.3 $\mu m$	380nm
	青色: $(Sr_{0.70}Ba_{0.27}Ca_{0.01}Eu_{0.02})_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl_2$	5.3 $\mu m$	
比較例 19	$2(Sr_{0.900}Ba_{0.070}Ca_{0.005}Eu_{0.025})O \cdot SiO_2$	9.7 $\mu m$	465nm

[0081] [表7]

	明るさ (初期値)	明るさ (500時間後)	初期		500時間後	
			x	y	x	y
実施例12	92.2%	83.5%	0.296	0.309	0.293	0.306
比較例12	100.0%	74.1%	0.296	0.310	0.274	0.273
実施例13	94.3%	85.6%	0.451	0.420	0.449	0.417
比較例13	100.0%	74.7%	0.450	0.420	0.430	0.385
実施例14	93.9%	85.2%	0.324	0.340	0.322	0.337
比較例14	100.0%	74.0%	0.325	0.339	0.305	0.303
実施例15	95.0%	85.7%	0.288	0.295	0.286	0.291
比較例15	100.0%	74.3%	0.288	0.296	0.266	0.259
実施例16	94.8%	85.6%	0.420	0.405	0.418	0.402
比較例16	100.0%	73.7%	0.421	0.405	0.400	0.368
実施例17	95.5%	86.8%	0.311	0.326	0.309	0.323
比較例17	100.0%	73.9%	0.310	0.326	0.290	0.291
実施例18	94.8%	86.1%	0.304	0.316	0.302	0.313
比較例18	100.0%	74.4%	0.305	0.317	0.285	0.280
実施例19	94.3%	85.5%	0.440	0.410	0.438	0.407
比較例19	100.0%	74.5%	0.440	0.409	0.420	0.374

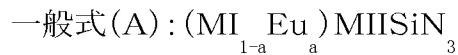
[0082] 表7から、本発明の発光装置は、従来品と比較して、ライフ特性(信頼性)(光度および色度の変動)が非常に優れていることが分かる。

[0083] 今回開示された実施の形態および実施例は、全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

## 請求の範囲

- [1] 窒化ガリウム系半導体である発光素子(2)と、発光素子(2)から発せられた一次光の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部(3)とを備えた発光装置(1)であつて、上記波長変換部(3)は、赤色系発光蛍光体(4)および緑色系または黄色系発光蛍光体(5)を含み、

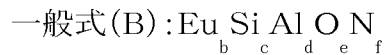
上記赤色系発光蛍光体(4)が、



(上記一般式(A)中、MIはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MIIはAl、Ga、In、Sc、Y、La、GdおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0.001 \leq a \leq 0.10$ である。)

で実質的に表される2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体であり、

上記緑色系または黄色系発光蛍光体(5)が、



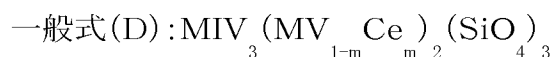
(上記一般式(B)中、 $0.005 \leq b \leq 0.4$ 、 $c+d=12$ 、 $e+f=16$ である。)

で実質的に表される $\beta$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物緑色系発光蛍光体、



(上記一般式(C)中、MIIIはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < g \leq 3.0$ 、 $0.005 \leq h \leq 0.4$ 、 $i+j=12$ 、 $k+l=16$ である。)

で実質的に表される $\alpha$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸窒化物黄色系発光蛍光体、ならびに、



(上記一般式(D)中、MIVはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、MVはAl、Ga、In、Sc、Y、La、GdおよびLuから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0.005 \leq m \leq 0.5$ である。)

で実質的に表される3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体から選ばれるいずれかであり、発光素子(2)に印加する順電流が25mA以上である、発光装置(1)。



[2] 発光素子(2)が発する一次光のピーク波長が430～480nmである、請求の範囲第1項に記載の発光装置(1)。

[3] 発光素子(2)が発する一次光のピーク波長が380～420nmであり、前記波長変換部(3)が、



(上記一般式(E)中、MVIはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

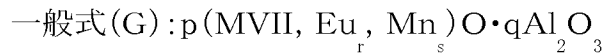
で実質的に表される2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体、



(上記一般式(F)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ である。)

で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体、または

、



(上記一般式(G)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ 、 $r > 0$ 、 $s > 0$ 、 $0.001 \leq s/r \leq 0.2$ である。)

で実質的に表される2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体である青色系発光蛍光体をさらに含む、請求の範囲第1項に記載の発光装置(1)。

[4] 発光素子(2)を2個以上備える、請求の範囲第1項に記載の発光装置(1)。

[5] 上記一般式(A)中、MIIがAl、GaおよびInから選ばれる少なくとも1種の元素である、2価のユーロピウム付活窒化物赤色系発光蛍光体を用いたことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の発光装置(1)。

[6] 上記一般式(D)中、MVがGa、In、ScおよびYから選ばれる少なくとも1種の元素である、3価のセリウム付活ケイ酸塩緑色系発光蛍光体を用いたことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の発光装置(1)。

[7] 窒化ガリウム系半導体である発光素子(2)と、発光素子(2)から発せられた一次光

の一部を吸収して、一次光の波長よりも長い波長を有する二次光を発する波長変換部(12)とを備えた発光装置(11)であって、上記波長変換部(12)は、

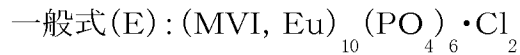


(上記一般式(C)中、MIIIはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $0 < g \leq 3$ 、 $0.005 \leq h \leq 0.4$ 、 $i + j = 12$ 、 $k + l = 16$ である。)

で実質的に表される $\alpha$ 型SiAlONである2価のユーロピウム付活酸素化物黄色系発光蛍光体(13)を含み、発光素子(2)に印加する順電流が25mA以上である、発光装置(11)。

[8] 発光素子(2)が発する一次光のピーク波長が430～480nmである、請求の範囲第7項に記載の発光装置(11)。

[9] 発光素子(2)が発する一次光のピーク波長が380～420nmであり、前記波長変換部(12)が、



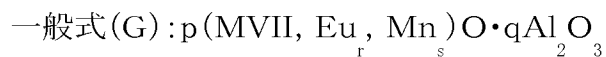
(上記一般式(E)中、MVIはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示す。)

で実質的に表される2価のユーロピウム付活ハロリン酸塩青色系発光蛍光体、



(上記一般式(F)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ である。)

で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体、または、



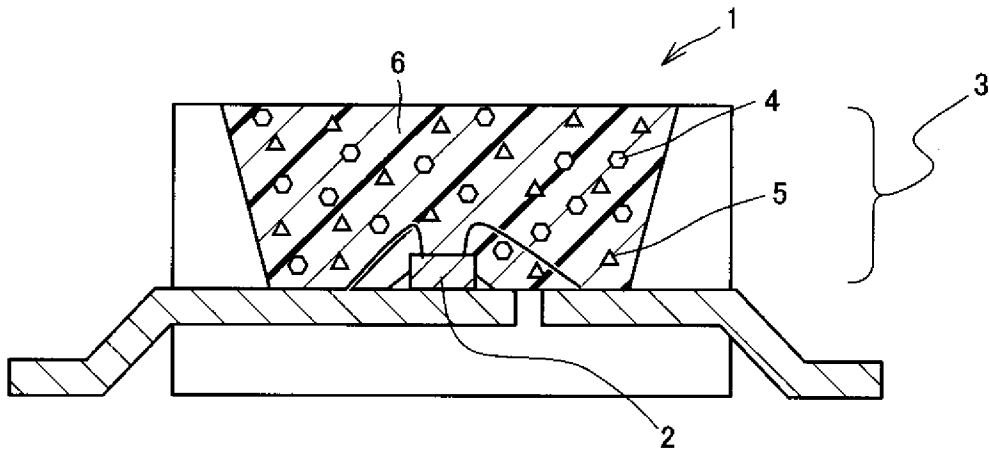
(上記一般式(G)中、MVIIはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $0.1 \leq p/q \leq 1.0$ 、 $r > 0$ 、 $s > 0$ 、 $0.001 \leq s/r \leq 0.2$ である。)

で実質的に表される2価のユーロピウムおよびマンガン付活アルミン酸塩青色系発光蛍光体である青色系発光蛍光体をさらに含む、請求の範囲第7項に記載の発光装

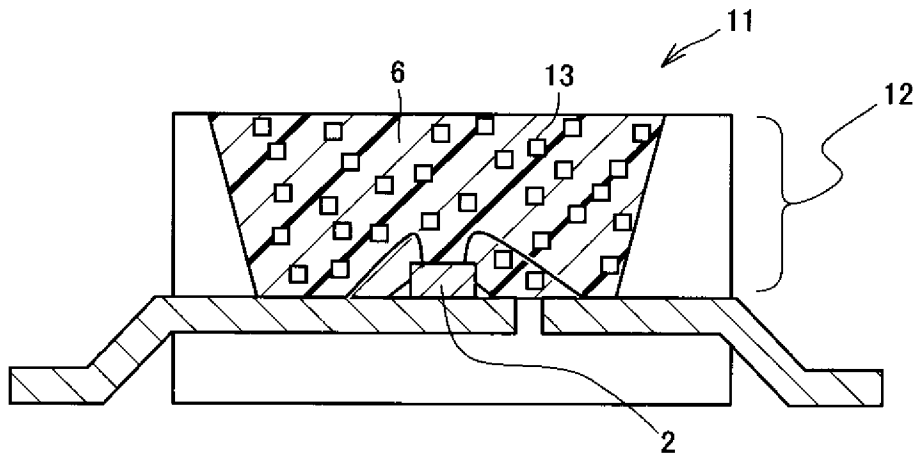
置(11)。

[10] 発光素子(2)を2個以上備える、請求の範囲第7項に記載の発光装置(11)。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/061432

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C09K11/73(2006.01)i, C09K11/79(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01L33/00, C09K11/08, C09K11/64, C09K11/73, C09K11/79

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-49799 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 February, 2006 (16.02.06), Par. Nos. [0030] to [0049]; Figs. 1 to 5 & US 2007/259206 A1 & EP 1749074 A1 & WO 2005/103199 A1 & KR 10-2007-4101 A & KR 10-2007-87049 A	1-10
Y	JP 2005-286312 A (Fujikura Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Par. No. [0028] & US 2005/194604 A1	1-5, 7-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 July, 2008 (09.07.08)	Date of mailing of the international search report 22 July, 2008 (22.07.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/061432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-137946 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 June, 2006 (01.06.06), Par. No. [0023] & US 2007/257596 A1 & EP 1808471 A1 & WO 2006/41168 A1 & KR 10-2007-64664 A & CN 1031630 A	1-6
Y	JP 2007-134656 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 31 May, 2007 (31.05.07), Par. Nos. [0013] to [0027]; Fig. 1 (Family: none)	3,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L33/00(2006.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(2006.01)i, C09K11/73(2006.01)i, C09K11/79(2006.01)i

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. H01L33/00, C09K11/08, C09K11/64, C09K11/73, C09K11/79

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 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
Y	JP 2006-49799 A (松下電器産業株式会社) 2006.02.16, 段落 0030-0049, 図 1-5 & US 2007/259206 A1 & EP 1749074 A1 & WO 2005/103199 A1 & KR 10-2007-4101 A & KR 10-2007-87049 A	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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

の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

国際調査を完了した日

09.07.2008

国際調査報告の発送日

22.07.2008

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)	2K	3912
角地 雅信		
電話番号 03-3581-1101 内線	3255	

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
Y	JP 2005-286312 A (株式会社フジクラ) 2005. 10. 13, 段落 0028 & US 2005/194604 A1	1-5, 7-10
Y	JP 2006-137946 A (三菱化学株式会社) 2006. 06. 01, 段落 0023 & US 2007/257596 A1 & EP 1808471 A1 & WO 2006/41168 A1 & KR 10-2007-64664 A & CN 1031630 A	1-6
Y	JP 2007-134656 A (豊田合成株式会社) 2007. 05. 31, 段落 0013-0027, 図 1 ファミリーなし	3, 9