

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5080723号
(P5080723)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.	F I		
C09K 11/80	(2006.01)	C09K 11/80	C Q D
C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	J
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	
H01L 33/32	(2010.01)	H01L 33/00	C
H01L 33/48	(2010.01)	H01L 33/00	N

請求項の数 10 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-45009 (P2005-45009)	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成17年2月22日 (2005.2.22)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-232868 (P2006-232868A)		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(43) 公開日	平成18年9月7日 (2006.9.7)	(73) 特許権者	301023238
審査請求日	平成19年7月23日 (2007.7.23)		独立行政法人物質・材料研究機構
審判番号	不服2010-20780 (P2010-20780/J1)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
審判請求日	平成22年9月15日 (2010.9.15)	(74) 代理人	100064746
			弁理士 深見 久郎
		(74) 代理人	100085132
			弁理士 森田 俊雄
		(74) 代理人	100083703
			弁理士 仲村 義平
		(74) 代理人	100096781
			弁理士 堀井 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体発光装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光ピーク波長が 390 nm 以上 420 nm 以下である光を発光する半導体発光素子と

、
前記半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 460 nm 以上 510 nm 以下である第1蛍光体と、を含み、

前記第1蛍光体は、組成式 $M_{1-a}C e_a S i_b A l_c O_d N_e$ で表される酸窒化物蛍光体であって、

前記組成式において、前記MはLaを示すか、またはLaを主成分とし、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を副成分とするものを示し、

Ceの組成比を示す前記aは $0 < a < 1$ を満たす実数であって、

Siの組成比を示す前記bは $b = (6 - z) \times f$ を満たす実数であり、

Alの組成比を示す前記cは $c = (1 + z) \times g$ を満たす実数であり、

Oの組成比を示す前記dは $d = z \times h$ を満たす実数であり、

Nの組成比を示す前記eは $e = (10 - z) \times i$ を満たす実数であって、

前記zは $0 < z < 3$ を満たす実数であり、

前記fは $0 < f < 1.3$ を満たす実数であり、

前記gは $0 < g < 3$ を満たす実数であり、

前記hは $0 < h < 3$ を満たす実数であり、

10

20

前記 i は $0.7 < i < 1.3$ を満たす実数であって、

JEM相を50%以上含む酸窒化物蛍光体であることを特徴とする、半導体発光装置。

【請求項2】

前記第1蛍光体は、式 $M_{1-a}Ce_aAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ で表されるJEM相を前記酸窒化物蛍光体のうち50%以上含むことを特徴とする、請求項1に記載の半導体発光装置。

【請求項3】

前記第1蛍光体には、前記JEM相が70%以上90%以下含まれることを特徴とする、請求項1または2に記載の半導体発光装置。

【請求項4】

前記 d は $1 < d < 2$ を満たす実数であり、前記 e は $8 < e < 9$ を満たす実数であることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の半導体発光装置。

【請求項5】

前記第1蛍光体のCeの組成比 a が $0.8 < a < 1$ であり、前記半導体発光装置からの発光の発光色の色度座標 x が 0.22 以上 0.44 以下であって、色度座標 y が 0.22 以上 0.44 以下であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の半導体発光装置。

【請求項6】

前記半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 510nm 以上 670nm 以下である第2蛍光体を含むことを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の半導体発光装置。

【請求項7】

前記第2蛍光体はSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含むことを特徴とする、請求項6に記載の半導体発光装置。

【請求項8】

前記半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 600nm 以上 670nm 以下である第2蛍光体と、

前記半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 510nm 以上 550nm 以下である第3蛍光体と、を含み、

前記第2蛍光体および前記第3蛍光体の少なくとも一方がSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含むことを特徴とする、請求項1から5のいずれかに記載の半導体発光装置。

【請求項9】

前記半導体発光素子が、InGaN活性層を含むことを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載の半導体発光装置。

【請求項10】

前記半導体発光装置からの発光の発光色の色度座標 x が 0.22 以上 0.44 以下であり色度座標 y が 0.22 以上 0.44 以下であるか、若しくは前記半導体発光装置からの発光の発光色の色度座標 x が 0.36 以上 0.5 以下であり色度座標 y が 0.33 以上 0.46 以下であることを特徴とする、請求項4または6から9のいずれかに記載の半導体発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、JEM相を主成分とする酸窒化物蛍光体と、それを用いた半導体発光装置に関する。具体的には、液晶ディスプレイ、携帯電話若しくは携帯情報端末等のバックライト用光源、室内外広告等に利用されるLED(発光ダイオード)表示装置、各種携帯機器のインジケータ、照明スイッチまたはOA(オフィスオートメーション)機器用光源等に利用される半導体発光装置に関するものであり、特に半導体発光素子からの発光を酸窒化物蛍光体によって波長変換し、光源として利用する半導体発光装置に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

半導体発光装置は、小型で消費電力が少なく高輝度の発光を安定に行なうことができるので、各種表示装置の光源として広く用いられている。また、半導体発光装置は、各種情報処理装置における情報の読み取りおよび/または書き込み用の光源としても利用されている。これまで可視光を発光する半導体発光装置に用いられる半導体発光素子は、使用される発光層の半導体材料の形成条件等によって、赤色から紫色までの光を発光するものが実用化されている。

【0003】

これらの様々な発光色の半導体発光素子を用いて、たとえば、赤色、緑色および青色の三原色の光をそれぞれ発光する発光ダイオード(LED)を利用した画像表示装置が実用化されている。

10

【0004】

さらに、青色から紫色の短波長の可視光を発光する半導体発光素子と蛍光体とを組み合わせることによって、半導体発光素子の発光と蛍光体により波長変換された変換光とを混ぜあわせることにより白色の光を得る半導体発光装置がたとえば特許文献1に開示されている。

【0005】

また、特許文献2には、青色または青紫色の光を発光する半導体発光素子と、1種または2種の蛍光体とを組み合わせさせた半導体発光装置が開示されている。ここでは、上記半導体発光素子の発光色と蛍光体の発光色とが互いに補色の関係になって擬似白色の光を発光するように蛍光体を選択している。

20

【0006】

また、特許文献3には、紫外光および近紫外光を発光する半導体発光素子と、蛍光体とを備える半導体発光装置が開示されている。上記半導体発光素子は、通常は青色の光を発光する半導体発光素子であり、この半導体発光素子にパルス状の大電流を流すことにより紫外光および近紫外光が発光する。ここでは、上記蛍光体の種類を変えることのみによって、単一種類の半導体発光素子を用いて複数色の光を発光させることが開示されている。

【0007】

また、特許文献4には、III族窒化物半導体を用いて形成されてピーク波長が380nmの紫外光を発光する発光層と、この発光層からの紫外光を受光して、赤色、緑色および青色の三原色の光をそれぞれ発光する3種類の蛍光体層を備えたドットマトリックスタイプの表示装置が開示されている。

30

【0008】

さらに特許文献5には、390nm乃至420nmの波長の光を発光する半導体発光素子と、この半導体発光素子からの発光により励起される蛍光体とを用いて、白色の光を発光する半導体発光装置が開示されている。ここで、半導体発光素子は、人の視感度が低い光を発光するため、半導体発光素子の発光強度や発光波長が変動しても色調がほとんど変化しないように感じられる。また、390nm乃至420nmの波長の光は、蛍光体を分散する樹脂などの装置構成部品を損傷し難い。また、一般に紫外光は人体にさまざまな有害な影響を与えるが、390nm以上の波長の光を用いているため、漏れた励起光による有害な影響はない。この場合、390nm乃至420nmの波長の光で励起され発光する蛍光体として、さまざまな酸化物や硫化物の蛍光体を用いられている。

40

【0009】

上記のような用途に用いられる蛍光体としては酸化物や硫化物のほかに、近年、窒化物や窒化物の蛍光体の例が特許文献6や特許文献7に開示されている。これらの蛍光体は390nm乃至420nmの波長の光で励起され高効率の発光が得られるうえ、安定性が高く、また使用温度の変化による発光効率の変動が少ない等の優れた特性を有するものが多い。

【特許文献1】特許第2927279号公報

50

【特許文献2】特開平10-163535号公報

【特許文献3】特開平10-12925号公報

【特許文献4】特開平9-153644号公報

【特許文献5】特開2002-17100号公報

【特許文献6】特開2002-363554号公報

【特許文献7】特開2003-206481号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

例えば390nm乃至420nmの波長の光を発光する半導体発光素子を励起光源として用いる半導体発光装置を実現するためには、青色、緑色および赤色の広い可視光域にわたって高効率に発光する蛍光体が必要である。これまで、390nm乃至420nmの波長の光で励起され発光する蛍光体としては赤色および緑色の発光色を有するものが得られている。しかし、主に波長510nm以下の青色から青紫色の光の発光効率に優れ、かつ十分な安定性を有する蛍光体は見出されていない。

10

【0011】

本発明は、耐環境性と温度安定性に優れた酸窒化物材料を用いて、主に510nm以下の波長の光を高効率で発光可能な酸窒化物蛍光体を用いた半導体発光装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、課題を解決するために M^1 、Si（シリコン）、Al（アルミニウム）、O（酸素）およびN（窒素）の元素を含有する酸窒化物材料について研究を重ねた結果、特定の組成および結晶相を有するものが、有効な蛍光体となることを見出した。特に、組成式が $M^1_{1-a}Ce_aSi_bAl_cO_dN_e$ で表される酸窒化物材料は、紫色から近紫外の波長を有する光によって励起され、一般にサイアロンよりも高い輝度の発光をすることを見出した。なお、上記 M^1 は、La（ランタン）、Ce（セリウム）、Pr（プラセオジウム）、Nd（ネオジウム）、Sm（サマリウム）、Eu（ユーロピウム）、Gd（ガドリニウム）、Tb（テルビウム）、Dy（ジスプロシウム）、Ho（ホルミウム）、Er（エルビウム）、Tm（ツリウム）、Yb（イットルビウム）およびLu（ルテチウム）からなる群から選択される少なくとも1種の元素を示している。

20

30

【0013】

また、JEM相を含む酸窒化物材料は、Jekabs Grinsらにより、希土類元素によって安定化されたサイアロンを調整するプロセスにおいて生成することが確認された物質である（Jekabs Grins 他、“Journal of Materials Chemistry”1995年 第5巻 11月号 2001-2006）。

【0014】

この報告によると、JEM相は、一般的に、式 $M^1Al(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ （ただし、 M^1 はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択される少なくとも1種の元素）で表され、zをパラメータとする組成よりなる特有な原子配列を有する結晶相であって、耐熱性に優れた物質であり、その特徴は、表1に記載されているような特有な原子占有位置（原子配列構造）とその座標によって特徴づけられる結晶構造（Pbcn空間群）と、を持つ物質であると定義される。

40

【0015】

【表 1】

	原子	サイト	座標(x)	座標(y)	座標(z)
(1)	RE	8d	0.0553	0.0961	0.1824
(2)	Al	4c	0	0.427	0.25
(3)	M(1)	8d	0.434	0.185	0.057
(4)	M(2)	8d	0.27	0.082	0.52
(5)	M(3)	8d	0.293	0.333	0.337
(6)	X(1)	8d	0.344	0.32	0.14
(7)	X(2)	8d	0.383	0.21	0.438
(8)	X(3)	8d	0.34	0.485	0.41
(9)	X(4)	8d	0.11	0.314	0.363
(10)	X(5)	8d	0.119	0.523	0.127

空間群: Pbcn

【0016】

なお、表1において、サイトの記号は空間群の対称性を示す記号である。座標はx、y、zの格子に対して0から1の値を取る。またREにはM¹およびCeがそれぞれの組成比の確率で入り、M(1)~M(3)にはSiおよびAlがそれぞれの組成比の確率で入り、X(1)~X(5)にはNおよびOがそれぞれの組成比の確率で入る。表1の値を用いて計算したX線回折データと、測定して得られたX線回折結果を比較することにより、得られた材料がJEM相であるかどうかを同定することができる。

【0017】

このJEM相を含む酸窒化物材料に関しては、耐熱特性についての研究報告が専らであり、蛍光体として使用された具体例はなかった。JEM相を含む酸窒化物材料が紫色から近紫外の波長の光で励起され高い輝度の発光効率を有する蛍光体として使用し得ることについては、本発明者らにおいて初めて具体的に見出されたものである。そしてこの知見を、本発明者らは、さらに発展させ、研究した結果、以下に記載する構成を講ずることによって、特定の波長領域で輝度特性に優れた特有用な発光現象があることがわかった。本発明者らは、上記の知見に基づき波長370nm以上420nm以下、より好ましくは波長390nm以上420nm以下の光によって励起し、効率よく発光する酸窒化物蛍光体とそれを用いた半導体発光装置を提供することに成功した。その構成は以下のとおりである。

【0018】

すなわち、本発明は、発光ピーク波長が370nm以上420nm以下である光を発光する半導体発光素子と、半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が460nm以上510nm以下である第1蛍光体と、を含み、第1蛍光体は、組成式 $M_{1-a}Ce_aSi_bAl_cO_dN_e$ で表される酸窒化物蛍光体であって、この組成式において、MはLa、またはLaを主成分とし、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を副成分とするものを示し、Ceの組成比を示すaは0.1 ≤ a ≤ 1を満たす実数であって、Siの組成比を示すbはb = (6 - z) × fを満たす実数であり、Alの組成比を示すcはc = (1 + z) × gを満たす実数であり、Oの組成比を示す前記dはd = z × hを満たす実数であり、Nの組成比を示すeはe = (10 - z) × iを満たす実数であって、zは0.1 ≤ z ≤ 3を満たす実数であり、fは0.7 ≤ f ≤ 1.3を満たす実数であり、gは0.7 ≤ g ≤ 3を満たす実数であり、hは0.7 ≤ h ≤ 3を満たす実数であり、iは0.7 ≤ i ≤ 1.3を満たす実数であって、JEM相を50%以上含む酸窒化物蛍光体であることを特徴とする半導体発光装置である。なお、本発明において、「Laを主成分」とは上記Mを構成する元素の50%以上がLaであることをいい、「副成分」とは主成分であるL

10

20

30

40

50

aよりもその構成比率が小さい元素のことをいう。

【0019】

ここで、本発明の半導体発光装置において、第1蛍光体は、式 $M_{1-a}C_eAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ で表されるJEM相を酸窒化物蛍光体のうち50%以上含むことが好ましい。なお、本発明において、式 $M_{1-a}C_eAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ 中の「M」が示す元素および「a」の値は、上記の第1蛍光体の組成式 $M_{1-a}C_eSi_bAl_cO_dN_e$ 中の「M」が示す元素および「a」の値とそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0021】

また、本発明の半導体発光装置の第1蛍光体においては、JEM相が70%以上90%以下含まれることが好ましい。

10

【0022】

また、本発明の半導体発光装置の第1蛍光体において、dは $1 < d < 2$ を満たす実数であり、eは $8 < e < 9$ を満たす実数であることが好ましい。

【0024】

ここで、本発明の半導体発光装置においては、第1蛍光体のCeの組成比aが $0.8 < a < 1$ であり、第1蛍光体からの発光の発光色の色度座標xが 0.22 以上 0.44 以下であって、色度座標yが 0.22 以上 0.44 以下であることが好ましい。

【0025】

また、本発明の半導体発光装置は、半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 510nm 以上 670nm 以下である第2蛍光体を含むことが好ましい。

20

【0026】

ここで、本発明の半導体発光装置において、第2蛍光体はSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含むことが好ましい。

【0027】

また、本発明の半導体発光装置は、半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 600nm 以上 670nm 以下である第2蛍光体と、半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が 510nm 以上 550nm 以下である第3蛍光体と、を含み、第2蛍光体および第3蛍光体の少なくとも一方がSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含むことが好ましい。

30

【0028】

また、本発明の半導体発光装置においては、半導体発光素子が、InGaN活性層を含むことが好ましい。

【0030】

また、本発明の半導体発光装置においては、上記の半導体発光装置からの発光の発光色の色度座標xが 0.22 以上 0.44 以下であり色度座標yが 0.22 以上 0.44 以下であるか、若しくは上記の半導体発光装置からの発光の発光色の色度座標xが 0.36 以上 0.5 以下であり色度座標yが 0.33 以上 0.46 以下であることが好ましい。

【発明の効果】

40

【0031】

本発明の酸窒化物蛍光体は、従来のサイアロン蛍光体より高い輝度を示し、特に波長 510nm 以下の光を効率良く発光することができる。また耐熱特性に優れた酸窒化物蛍光体を主体としているので、他の一般的な蛍光材料に比べて光励起に曝された場合の材料劣化や、輝度の低下が少ない。

【0032】

また、本発明の酸窒化物蛍光体は、例えばInGaNからなる活性層を有するLEDやレーザなどの半導体発光素子においてもっとも光電変換効率の高い発光波長である 390nm 以上 420nm 以下の波長を励起波長とした場合に、優れた発光効率を有する。従って本発明の酸窒化物蛍光体を用いた半導体発光装置は、全体として高い発光効率を有する

50

。【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

本発明は、組成式 $M_{1-a}Ce_aSi_bAl_cO_dN_e$ で表され、JEM相を50%以上含むことを特徴とする酸窒化物蛍光体である。ここで、上記組成式中のMはLaを示すか、またはLaを主成分とし、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を副成分とするものを示す。また、上記組成式中のaはCeの組成比を示し、aは $0.1 < a < 1$ を満たす実数である。また、上記組成式中のbはSiの組成比を示し、bは $b = (6 - z) \times f$ を満たす実数である。また、上記組成式中のcはAlの組成比を示し、cは $c = (1 + z) \times g$ を満たす実数である。また、上記組成式中のdはOの組成比を示し、dは $d = z \times h$ を満たす実数である。また、上記組成式中のeはNの組成比を示し、eは $e = (10 - z) \times i$ を満たす実数である。なお、上記zは $0.1 < z < 3$ を満たす実数であり、上記fは $0.7 < f < 1.3$ を満たす実数であり、上記gは $0.7 < g < 3$ を満たす実数であり、上記hは $0.7 < h < 3$ を満たす実数であり、上記iは $0.7 < i < 1.3$ を満たす実数である。すなわち、上記zが $0.1 < z < 3$ を満たす実数であり、上記fが $0.7 < f < 1.3$ を満たす実数であり、上記gが $0.7 < g < 3$ を満たす実数であり、上記hが $0.7 < h < 3$ を満たす実数であり、上記iが $0.7 < i < 1.3$ を満たす実数であることが必須の条件であり、これらの条件を外れた場合にはJEM相の比率が50%未満となり、その結果、酸窒化物蛍光体の発光効率は著しく低くなった。

【0034】

従来、類似の材料では、Ceの組成比aが0.1未満の低い領域で良好な発光特性が得られると考えられていた(特許文献7)。しかし、本発明者らによる詳細な検討の結果、JEM相を主成分として含有する酸窒化物材料においては、Ceの組成比aが0.1以上の場合に高効率の酸窒化物蛍光体となることがわかった。これは、Ceの賦活によりエネルギー準位の構造が変化することや、結晶の完全性が向上する等の材料の本質的な特徴に起因するものであり、全く新規な現象であるといえる。

【0035】

なお、Ceの組成比aは、 $0.2 < a < 0.7$ であることが発光効率を高くする観点から好ましく、 $0.3 < a < 0.5$ であることが発光効率をさらに高くする観点から好ましい。

【0036】

また、本発明の酸窒化物蛍光体は、式 $M_{1-a}Ce_aAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ (ただし、MはLa、またはLaを主成分とし、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を副成分とする) で示されるJEM相を、酸窒化物蛍光体のうち50%以上含むことが好ましい。この組成で特に本発明の酸窒化物蛍光体を多く得ることができる。

【0037】

また、本発明の酸窒化物蛍光体の発光ピーク波長は460nm以上510nm以下であることが好ましい。上記組成式で表される本発明の酸窒化物蛍光体は、特にこの波長領域に発光ピーク波長を有するため、青色から青緑色の光を発光する高効率の蛍光体として用いることができる。

【0038】

また、本発明の酸窒化物蛍光体は、JEM相を70%以上90%以下含むことが好ましい。発光の観点からは、その酸窒化物蛍光体の構成成分たるJEM相は、高純度で極力多く含まれていることが望ましいと考えられるが、本発明者らは、最適値としてはむしろ70%以上90%以下が望ましいことを見出した。

【0039】

また、本発明の酸窒化物蛍光体においては、上記組成式においてOの組成比を示すdは $1 < d < 2$ を満たす実数であり、Nの組成比を示すeは $8 < e < 9$ を満たす実数であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。この組成において、JEM相の理論組成比である $z = 1$ 、すなわち $b = 5$ 、 $c = 2$ 、 $d = 1$ および $e = 9$ の時よりもさらに良好な発光効率を得ることができるためである。

【0040】

また、本発明は、発光ピーク波長が370 nm以上420 nm以下である光を発光する半導体発光素子と、この半導体発光素子から発光した光によって励起され、発光ピーク波長が460 nm以上510 nm以下である第1蛍光体と、を含み、第1蛍光体は上記の本発明の酸窒化物蛍光体である半導体発光装置である。この場合には、良好な青から青緑色の光を発光する半導体発光装置を得ることができる。

【0041】

ここで、本発明の半導体発光装置においては、第1蛍光体のCeの組成比 a が0.8 $a < 1$ であり、第1蛍光体からの発光の発光色の色度座標 x が0.22以上0.44以下であって、色度座標 y が0.22以上0.44以下であることが好ましい。この場合には、単一の第1蛍光体を用いて白色の光を得ることができるため、製造管理が非常に容易になり、半導体発光装置内および半導体発光装置間の発光色のばらつきをいっそう小さくすることができる。

【0042】

また、本発明の半導体発光装置は、発光ピーク波長が370 nm以上420 nm以下である光を発光する半導体発光素子と、半導体発光素子から発光した光によって励起され発光ピーク波長が460 nm以上510 nm以下である第1蛍光体と、半導体発光素子から発光した光によって励起され発光ピーク波長が510 nm以上670 nm以下である第2蛍光体と、を含み、第1蛍光体は上記の本発明の酸窒化物蛍光体であることを特徴とする半導体発光装置である。この場合には、白色など照明に適したスペクトルを有する光を発光する半導体発光装置を得ることができる。また、第2蛍光体はSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含むことが好ましい。この場合には、第1蛍光体および第2蛍光体はともにSiとNとを含み、発光効率の温度依存性を類似させることができるため、例えば0 から100 の範囲において温度依存性の少ない半導体発光装置が得られる。

【0043】

また、本発明の半導体発光装置は、発光ピーク波長が370 nm以上420 nm以下である光を発光する半導体発光素子と、半導体発光素子から発光した光によって励起され発光ピーク波長が460 nm以上510 nm以下である第1蛍光体と、半導体発光素子から発光した光によって励起され発光ピーク波長が600 nm以上670 nm以下である第2蛍光体と、半導体発光素子から発光した光によって励起され発光ピーク波長が510 nm以上550 nm以下である第3蛍光体と、を含み、第1蛍光体は上記のいずれかの本発明の酸窒化物蛍光体であり、第2蛍光体および第3蛍光体の少なくとも一方がSiとNとを合わせた成分をモル比で50%以上含む半導体発光装置である。この場合には、第1蛍光体、第2蛍光体および第3蛍光体はそれぞれSiとNとを含み、発光効率の温度依存性を類似させることができるため、例えば0 から100 の範囲において温度依存性の少ない半導体発光装置が得られる。また、3つの蛍光体を用いているため、色再現性のよい白色光を容易に得ることができる。

【0044】

また、本発明の半導体発光装置においては、半導体発光素子がInGaN活性層を有することが好ましい。InGaN活性層を有する半導体発光素子は、この波長域において小型で振動に強く高効率の光源であるので、本蛍光材料と組み合わせることにより、照明、液晶バックライトなど各種用途の半導体発光装置として適している。

【0045】

また、本発明の半導体発光装置は、半導体発光素子の発光ピーク波長が390 nm以上420 nm以下であることが好ましい。本発明の酸窒化物蛍光体は、このピーク波長に対して高効率で発光するように設計されたものであって、この組み合わせにより良好な発光効率を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0046】

本発明の窒化物蛍光体は、組成により励起スペクトルと発光スペクトルを異ならせることができる。本発明の課題である390nm以上420nm以下の励起波長で高効率な発光を得るためには、LaとCeとを適当な組成で固溶させることが望ましい。Ceの組成比aが0.1以上で励起スペクトル幅が増大するとともに長波長側に広がり、その結果、390nm以上420nm以下の励起波長での発光が急激に増大する。このため、本発明の窒化物蛍光体のCeの組成比aを0.1以上とすることにより、390nm以上420nm以下の波長の光を発光する半導体発光素子を用いた高効率の半導体発光装置を得ることができる。

【0047】

本発明の半導体発光装置は、発光色の色度座標xが0.22以上0.44以下、色度座標yが0.22以上0.44以下の白色もしくは色度座標xが0.36以上0.50以下、色度座標yが0.33以上0.46以下の電球色であることが好ましい。白色または電球色の半導体発光装置は、照明用途として従来の蛍光灯や電球に代わって用いることができ、それにより低消費電力が図れるとともに蛍光灯または電球の取替頻度を大幅に低減することができる。特に本発明に係る青色～青緑色の光を発光する窒化物蛍光体を用いることにより、演色性に優れた照明を実現できる。

【0048】

以下に具体的な実施例を用いて、高効率の本発明の窒化物蛍光体とそれを用いた半導体発光装置の特徴を詳しく説明する。

【実施例】

【0049】

(実施例1～10)

組成式 $La_{1-a}Ce_aSi_5Al_2O_{1.5}N_{8.7}$ で示され、Ceの組成比aが0.1 a 1の範囲でそれぞれ異なる10種類の実施例試料、および別のCeの組成比aを有する4種類の比較例試料を下記のように作製した。

【0050】

平均粒径0.5μm、酸素含有量0.93質量%および型含有量92%の窒化ケイ素粉末と、窒化アルミニウム粉末、酸化ランタン粉末および酸化セリウム粉末を、各々表2に記載の材料比率(質量%)となるように秤量して混合した。この混合粉末を窒化ホウ素製のるつぼに入れ、るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の電気炉に導入した。

【0051】

10

20

30

【表 2】

	Ce組成比	原料組成(モル%)			
		Si ₃ N ₄	La ₂ O ₃	CeO ₂	AlN
実施例1	0.1	48.747	30.57	3.59	17.09
実施例2	0.2	48.653	27.12	7.16	17.06
実施例3	0.3	48.56	23.69	10.7	17.03
実施例4	0.4	48.467	20.26	14.3	17.00
実施例5	0.5	48.374	16.85	17.8	16.96
実施例6	0.6	48.283	13.46	21.3	16.93
実施例7	0.7	48.191	10.07	24.8	16.90
実施例8	0.8	48.099	6.70	28.3	16.87
実施例9	0.9	48.009	3.35	31.8	16.83
実施例10	1	47.918	0.00	35.3	16.80
比較例1	0	48.84	34.03	0.000	17.13
比較例2	0.01	48.831	33.69	0.360	17.12
比較例3	0.025	48.817	33.17	0.898	17.12
比較例4	0.05	48.793	32.30	1.796	17.11

10

20

【0052】

次に、電気炉内を真空ポンプにより排気した後、室温から800℃まで加熱した。ここで純度99.999体積%の窒素ガスを導入し圧力を1MPaとした。さらに、約500℃/時の速さで1700℃まで加熱し2時間保持することにより焼成を行った。焼成後室温にして試料を取り出した。この焼成工程を、10種類の実施例試料および4種類の比較例試料について行った。これらの試料の焼成後の元素組成を表3に示す。

【0053】

【表 3】

	生成物組成(原子%)					
	Si	La	Ce	Al	O	N
実施例 1	27.523	4.9541	0.5505	11.009	8.2569	47.706
実施例 2	27.523	4.4037	1.1009	11.009	8.2569	47.706
実施例 3	27.523	3.8532	1.6514	11.009	8.2569	47.706
実施例 4	27.523	3.3028	2.2018	11.009	8.2569	47.706
実施例 5	27.523	2.7523	2.7523	11.009	8.2569	47.706
実施例 6	27.523	2.2018	3.3028	11.009	8.2569	47.706
実施例 7	27.523	1.6514	3.8532	11.009	8.2569	47.706
実施例 8	27.523	1.1009	4.4037	11.009	8.2569	47.706
実施例 9	27.523	0.5505	4.9541	11.009	8.2569	47.706
実施例 10	27.523	0.0000	5.5046	11.009	8.2569	47.706
比較例 1	27.523	5.5046	0.0000	11.009	8.2569	47.706
比較例 2	27.523	5.4495	0.0550	11.009	8.2569	47.706
比較例 3	27.523	5.3670	0.1376	11.009	8.2569	47.706
比較例 4	27.523	5.2294	0.2752	11.009	8.2569	47.706

【0054】

上記の方法で焼成した焼結体は、以下のような方法で式 $M_{1-a}Ce_aAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ で表される JEM 相 (M は La を示すか、または La を主成分とし、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素を副成分とするものを示し、 $0.1 \leq a \leq 1$ 、 $0.1 \leq z \leq 3$) が主成分であることが判った。まず、焼成した試料を乳鉢で粉末に粉砕し、Cu-K 線による粉末 X 線回折測定を行った。図 1 に代表的な測定結果を示す。これは、実施例 2 の試料の粉末 X 線回折測定結果である。この X 線回折のピークの各々を結晶方位指数と同定する指数付けを行った結果、表 4 に示すような結果が得られた。ただし、表 4 において、h、k および l は結晶指数、 2θ は回折角、d は結晶面間隔、I は回折強度である。

【0055】

10

20

30

40

【表 4】

h	k	l	2θ	d	I
1	1	0	13.052	6.7776	23
1	1	1	16.401	5.4001	22
2	0	0	18.820	4.7113	9
0	0	2	19.854	4.4681	4
0	2	1	20.728	4.2817	5
1	1	2	23.833	3.7304	26
0	2	2	27.040	3.2949	14
2	0	2	27.489	3.2420	23
2	2	1	28.139	3.1686	94
1	2	2	28.679	3.1102	11
1	3	1	30.732	2.9069	100
3	1	1	31.528	2.8353	33
1	1	3	32.815	2.7270	25
2	2	2	33.151	2.7001	38
3	0	2	34.888	2.5695	32
3	2	1	35.415	2.5325	65
1	2	3	36.580	2.4545	32
0	4	0	36.820	2.4390	14
0	4	1	38.218	2.3530	15
2	3	2	39.205	2.2960	16

10

20

【0056】

この結果から得られた格子定数と表 1 に示す原子座標を用いて、リートベルト解析計算プログラム (RIETAN-2000、泉富士夫作、朝倉書店、粉末 X 線回折の実際) により X 線回折図形シミュレーションを行ったところ、主要な X 線ピークは JEM 相に起因し、副次ピークとして サイアロンに起因するものが存在することが明らかとなった。これらの結果より、実施例 2 の試料は、JEM 相が主成分であり、サイアロンが副生成物であることがわかった。さらに JEM 相と サイアロンのピーク強度比率から JEM 相の比率を算出したところ、各実施例の JEM 相の比率は表 5 に示すような値であることがわかった。上記の製法により焼成した化合物は、80% 以上の高い比率で JEM 相を含んでいることが確認された。なお、表 5 に示す JEM 相の比率は下記の式から算出された。

30

JEM 相の比率 (%) = $100 \times (\text{JEM 相の最大ピーク強度}) / (\text{JEM 相の最大ピーク強度} + \text{サイアロンの最大ピーク強度})$

【0057】

40

【表 5】

	JEM相 比率(%)
実施例1	88
実施例2	81
実施例3	86
実施例4	85
実施例5	88
実施例6	85
実施例7	80
実施例8	86
実施例9	82
実施例10	84
比較例1	91
比較例2	86
比較例3	89
比較例4	86

10

20

【0058】

次に、これらの化合物を、紫色から近紫外の発光波長を有するLEDを励起光源とする蛍光体に適用するために、励起スペクトル特性および発光スペクトル特性を調べた。Ceの組成比aを変化させた場合の励起スペクトルを図2に示す。Ceの組成比aを変化させると励起スペクトルは大きく変化する。Ceの組成比aが0.1でピーク波長が約370nmであり、Ceの組成比aを増大させるとスペクトル幅が増大するとともに、長波長側に広がる。その結果、390nm以上420nm以下の波長での励起による発光が急激に増大する。

【0059】

図3に波長405nmの光で励起した場合の代表的なCeの組成比についての発光スペクトルを示す。励起光には、分光したキセノンランプ光源を使用した。これよりCeの組成比aが0.1を超える実施例1、2、5および10の試料の場合、比較例2、3および4の場合に比べ発光強度が非常に高いことが明らかとなった。次にこれらの試料に対して積分球を用いて全光束発光スペクトル測定を行った(参考文献:照明学会誌 第83巻 第2号 平成11年 p87-93、NBS標準蛍光体の量子効率の測定、大久保和明他著)。励起光には同様に波長405nmを有する分光キセノンランプを用いた。図5に実施例1~10および比較例1~4の試料の光吸収率と内部量子効率を示す。Ceの組成比aが増大するに従って光吸収率は増大するが、特にCeの組成比aが0.1未満の試料では光吸収率の低下が大きい。一方、内部量子効率は、Ceの組成比aが0から1に増加するにつれて急激に立ち上がり、本発明の実施例である0.1以上の領域では、Ceの組成比aの増加に伴いやや低下傾向はあるものの大きな値を示す。

30

40

【0060】

試料の発光効率は、励起光の光吸収率と内部量子効率の積に概ね比例する。すなわち、励起光を効率よく吸収するとともに、吸収されたエネルギーが結晶中の吸収準位から発光準位に高効率に伝達し高効率に光変換されることが重要である。実施例試料における光吸収率の高さは、図2に見られるように、吸収スペクトルのCeの組成比aの増大による長波長化に起因するところが大きい。一方、内部量子効率は、励起準位と発光準位の相互作用に関わる。図2からも明らかのように、Ceの組成比aが0.1を超える試料では、励起スペクトルが広がっており、励起準位の構造が、Ceの組成比aが0.1未満の比較例

50

試料の場合と異なっていることが判る。内部量子効率の増大は、このエネルギー準位の変化によるところが大きい。また、内部量子効率の増大は、結晶の完全性の増大にもよるところも大きい。Ceの組成比aを増大させたことにより、焼成時の結晶化が促進され、より結晶性の良いJEM相が形成されたことにも起因している。

【0061】

以上の結果より、本発明の酸窒化物蛍光体によれば、紫色から近紫外の波長の光を青色発光に非常に効率良く変換することが可能であることがわかった。図6に波長405nmの励起光を用いた場合における、実施例試料および比較例試料の発光効率のCeの組成比依存性を示す。Ceの組成比aが0.1以上の試料では高い発光効率を得られていることが判る。

10

【0062】

Ceの組成比aが0.1から1の実施例試料でほぼ同等の高い発光効率を得られた。これは、図5に示したように、Ceの組成比の増大によって光吸収率が増大する一方、内部量子効率が減少しており、両者の変化が相殺したことに起因している。

【0063】

図4に各試料の発光ピーク波長を示す。Ceの組成比aを0.1から1に増やすと20nm以上ピーク波長が長波長になることがわかる。この性質を用いることにより、発光効率を変化させないで波長を自由に設定することが可能である。この性質は、LEDの発光スペクトルの色調を制御するのに好適である。

【0064】

20

従来、類似の材料では、Ceの組成比aは0.1未満の低い領域で良好な発光特性が得られると考えられていた(特許文献7)。しかし、本発明者らによる詳細な検討の結果、JEM相を主成分とする場合、Ceの組成比aが0.1以上の場合に高効率の蛍光体となることがわかった。これは、Ceの賦活によりエネルギー準位の構造が変化することや、結晶の完全性が向上する等の材料の本質的な特徴に起因するものであり、全く新規な現象であるといえる。さらに、このようなCeの組成比の範囲では、他の励起波長においても高い発光効率を有している。

【0065】

図7は励起波長が390nmの場合の発光効率を示し、図8は励起波長が420nmの場合の発光効率を示しており、いずれもCeの組成比aが0.1以上1以下において良好な発光効率を得られている。特に励起波長が390nmの場合はCeの組成比aが0.1以上0.8以下、励起波長が420nmの場合にはCeの組成比aが0.2以上1以下の範囲が適している。したがって、本発明による蛍光体は紫色から近紫外の波長の光を励起光とするLED用に適したものであることがわかった。

30

【0066】

(実施例11)

次に、実施例3の酸窒化物蛍光体を用いた高輝度の本発明の半導体発光装置の実施例を説明する。

【0067】

図9は、本発明の実施例11の半導体発光装置を示す断面図である。図9に示す半導体発光装置は、基体としてのプリント配線基板8上に、活性層としてInGaN層を有し、発光ピーク波長が405nmである半導体発光素子7が配置されている。そして、樹脂枠9の内側に、蛍光体を分散させた透光性のエポキシ樹脂からなるモールド樹脂3を充填して半導体発光素子7を封止している。この樹脂枠9の内側において、プリント配線基板8上の一方の電極部8aと半導体発光素子7下面のN側電極5とを、導電性を有する接着剤15によって接着して電氣的に接続している。一方、半導体発光素子7の上面に設けられたP側電極6は、金属ワイヤ4によってプリント配線基板8上の他方の電極部8bに電氣的に接続している。これらの電極部8a、8bは、プリント配線基板8の上面から実装面である下面まで立体的に引き回されて、プリント配線基板8下面の両端にまでそれぞれ延びている。

40

50

【0068】

モールド樹脂3に分散された蛍光体は、発光色が白色となるように以下の三種類の蛍光体が混合されている。すなわち、実施例3の組成式 $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ で表され青色発光を主発光ピークとする酸窒化物蛍光体からなる第1蛍光体（発光ピーク波長；480nm）、式 $0.5\text{MgF}_2 \cdot 3.5\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{Mn}$ で表され赤色発光を主発光ピークとする第2蛍光体（発光ピーク波長；659nm）および式 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ で表され緑色発光を主発光ピークとする第3蛍光体（発光ピーク波長；521nm）を混合分散している。

【0069】

本実施例による半導体発光装置の発光スペクトルを図10に示す。紫色から近紫外の励起光により高効率の発光を有する上記の緑色および赤色の酸化物蛍光体に加えて、実施例3の青色発光の酸窒化物蛍光体を混合分散することにより、従来にない高輝度の半導体発光装置が得られた。

10

【0070】

（実施例12）

次に、実施例6で作製した酸窒化物蛍光体を用いた高輝度の半導体発光装置の別の実施例を説明する。

【0071】

本実施例の半導体発光装置の断面構造は図9と同様の構造を有する。同様にモールド樹脂に分散された蛍光体は、発光色が白色となるように以下の三種類の蛍光体が混合されている。本実施例では、実施例6の組成式 $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ で表され青色発光を主発光ピークとする酸窒化物蛍光体からなる第1蛍光体（発光ピーク波長；484nm）、式 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ で表される赤色発光を主発光ピークとする第2蛍光体（発光ピーク波長；655nm）、および式 サイアロン： Eu^{2+} で表され緑色発光を主発光ピークとする第3蛍光体（発光ピーク波長；537nm）を混合分散した。

20

【0072】

本実施例による半導体発光装置の発光スペクトルを図11に示す。紫色から近紫外の波長を有する励起光により高効率の発光を有する上記の青色、緑色および赤色の3種の蛍光体を混合分散することにより、従来にない高輝度の半導体発光装置が得られた。特に本実施例では、物理的特質の類似した蛍光体を混合しているため、樹脂中の蛍光体分散濃度が均一であり、半導体発光装置内および半導体発光装置間の発光色ばらつきが小さい。さらに酸窒化物蛍光体の駆動時の温度変化による発光効率の変動が小さいという特質を生かし、0 から100 という広い駆動温度範囲で、色度の変化が従来の酸窒化物蛍光体を用いた白色LEDに比べて1/6～1/4であり、目視上ほとんど色調の変動のない半導体発光装置が得られた。また、この半導体発光装置の発光スペクトルには、青色、緑色および赤色の成分が含まれているため、演色性も良好である。

30

【0073】

（実施例13）

次の実施例では、高輝度を維持しながら自由に発光波長制御できる本発明の酸窒化物蛍光体の特質を生かし、2種類の蛍光体のみを用いて半導体発光装置を作製した例を示す。

40

【0074】

本実施例の半導体発光装置の断面構造は図9と同様の構造を有する。モールド樹脂に分散された蛍光体は、発光色が白色となるように以下の2種類の蛍光体が混合されている。本実施例では、実施例10の組成式 $\text{CeSi}_5\text{Al}_2\text{O}_{1.5}\text{N}_{8.7}$ で表される青緑色発光を主発光ピークとする酸窒化物蛍光体からなる第1蛍光体（発光ピーク波長；495nm）、および式 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ で表される赤色発光を主発光ピークとする第2蛍光体（発光ピーク波長；655nm）を混合分散した。本実施例による半導体発光装置の発光スペクトルを図12に示す。紫色から近紫外の波長を有する励起光により高効率の発光を有する上記の青緑色発光および赤色発光の2種の蛍光体を混合分散することにより従来にない高輝度の半導体発光装置が得られた。少ない種類の蛍光体で白色が得られるため、装

50

置内および装置間の発光色のばらつきを一層小さくすることができた。

【0075】

(実施例14)

次の実施例では、1種類の蛍光体のみを用いてほぼ白色の半導体発光装置を作製した例を示す。

【0076】

本実施例の半導体発光装置の断面構造は図9と同様の構造を有する。モールド樹脂に分散された蛍光体は、発光色が白色となるように、実施例10の組成式 $CeSi_5Al_2O_{1.5}N_{8.7}$ で表される青緑色発光を主発光ピークとする酸窒化物蛍光体を第1蛍光体(発光ピーク波長; 495nm)として、樹脂比率を実施例13より減らして混合分散した。本実施例による半導体発光装置の発光スペクトルを図13に示す。半導体発光装置からの発光の発光色は色度として色度座標 $x = 0.24$ 、色度座標 $y = 0.36$ となり、白色に見える条件である、色度座標 x および y がそれぞれ $0.22 \leq x \leq 0.44$ 、 $0.22 \leq y \leq 0.44$ の範囲に入っている。このように1種類の蛍光体で白色が得られるため、製造管理が非常に容易になり、装置内および装置間の発光色のばらつきをいっそう小さくすることができた。

【0077】

(実施例15)

次の実施例では、電球色の半導体発光装置を作製した例を示す。

【0078】

本実施例の半導体発光装置の断面構造は図9と同様の構造を有する。モールド樹脂に分散された蛍光体は、発光色が電球色となるように、実施例4の組成式 $La_{0.6}Ce_{0.4}Si_5Al_2O_{1.5}N_{8.7}$ で表され青緑色発光を主発光ピークとする酸窒化物蛍光体からなる第1蛍光体(発光ピーク波長; 471nm)、式 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ で表される赤色発光を主発光ピークとする第2蛍光体(発光ピーク波長; 655nm)、および式 $SiAlON:Eu^{2+}$ で表され緑色発光を主発光ピークとする第3蛍光体(発光ピーク波長; 537nm)を混合分散した。

【0079】

本実施例による半導体発光装置の発光スペクトルを図14に示す。半導体発光装置からの発光色は色度として色度座標 $x = 0.46$ 、色度座標 $y = 0.41$ となり、電球色に見える条件である $0.36 \leq x \leq 0.50$ 、 $0.33 \leq y \leq 0.46$ の範囲に入っている。この電球色の半導体発光装置は、従来電球を用いていた場所の照明を置き換えることができ、それにより低消費電力が図れるとともに電球取替頻度を大幅に低減することができる。また、この半導体発光装置のスペクトルには青色、緑色および赤色の成分が含まれているため、演色性も良好である。

【0080】

今回開示された実施の形態および実施例はすべ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特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図1】実施例2の酸窒化物蛍光体のX線回折測定結果である。

【図2】実施例試料および比較例試料の励起波長と発光強度との関係(励起スペクトル)を示す測定結果である。

【図3】実施例試料および比較例試料の発光波長と発光強度との関係(発光スペクトル)を示す測定結果である。

【図4】実施例試料および比較例試料のCeの組成比と発光ピーク波長の関係を示す測定結果である。

【図5】実施例試料および比較例試料のCeの組成比、内部量子効率、および光吸収率の

10

20

30

40

50

関係を示す測定結果である。

【図6】実施例試料および比較例試料のCeの組成比と発光効率との関係を示す測定結果である。

【図7】実施例試料および比較例試料のCeの組成比と、励起波長が390nmにおける発光効率の関係を示す測定結果である。

【図8】実施例試料および比較例試料のCeの組成比と、励起波長が420nmにおける発光効率の関係を示す測定結果である。

【図9】実施例11~14における半導体発光装置の断面図である。

【図10】実施例11の半導体発光装置の発光スペクトルである。

【図11】実施例12の半導体発光装置の発光スペクトルである。

【図12】実施例13の半導体発光装置の発光スペクトルである。

【図13】実施例14の半導体発光装置の発光スペクトルである。

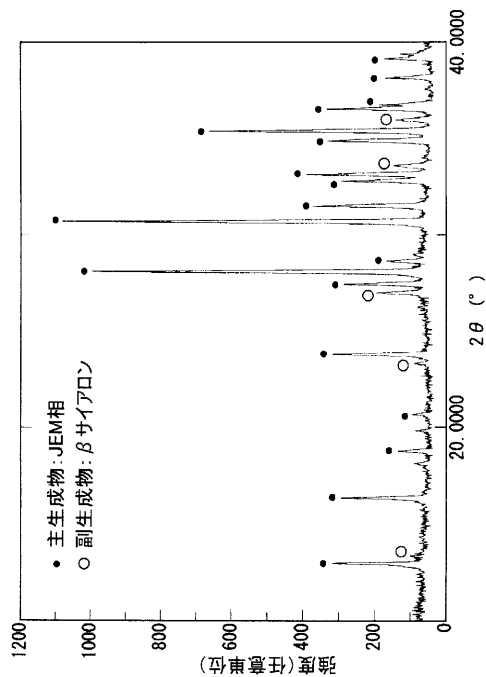
【図14】実施例15の半導体発光装置の発光スペクトルである。

【符号の説明】

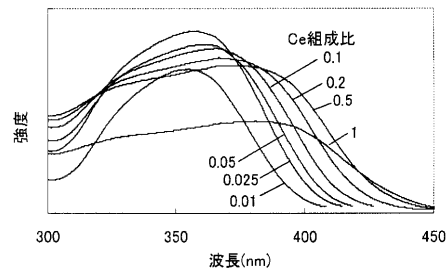
【0082】

3 モールド樹脂、4 金属ワイヤ、5 N側電極、6 P側電極、7 半導体発光素子、8 プリント配線基板、8a, 8b 電極部、9 樹脂枠、15 接着剤。

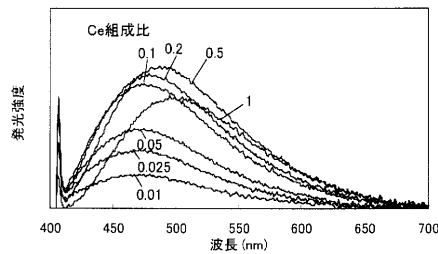
【図1】



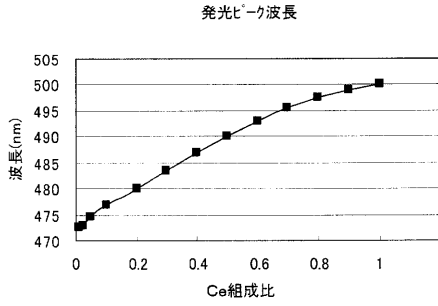
【図2】



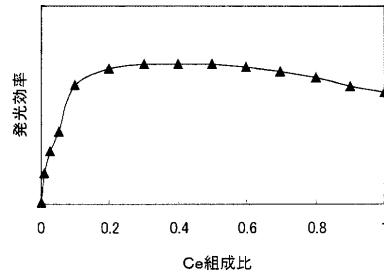
【図3】



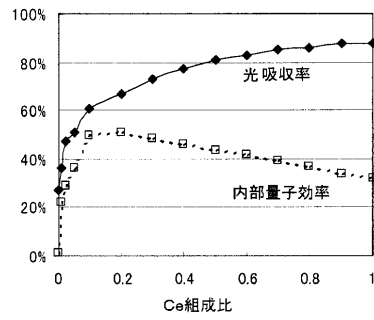
【図4】



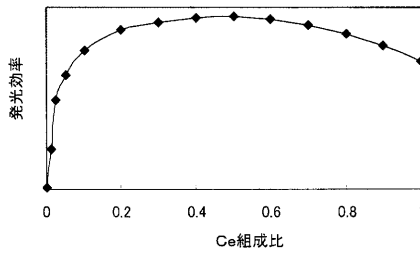
【図6】



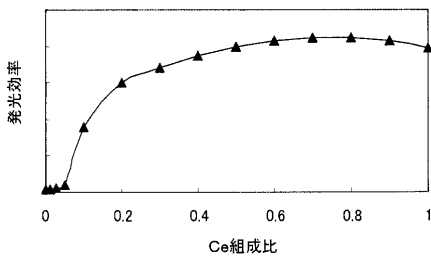
【図5】



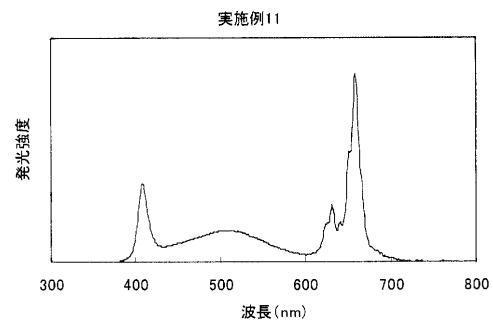
【図7】



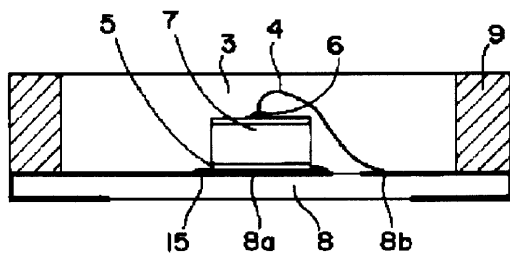
【図8】



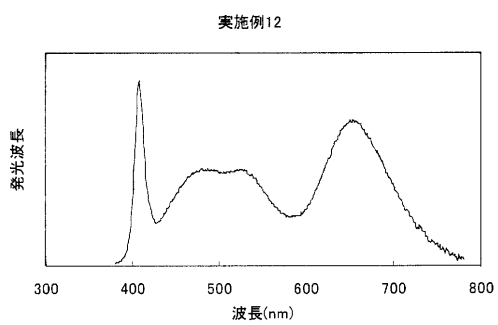
【図10】




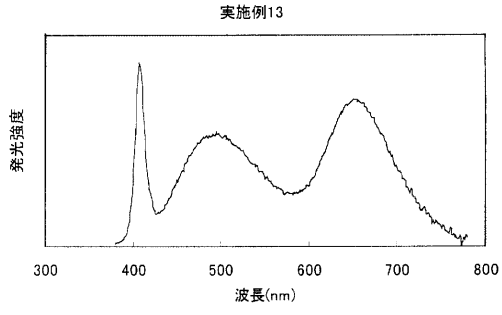
【図9】




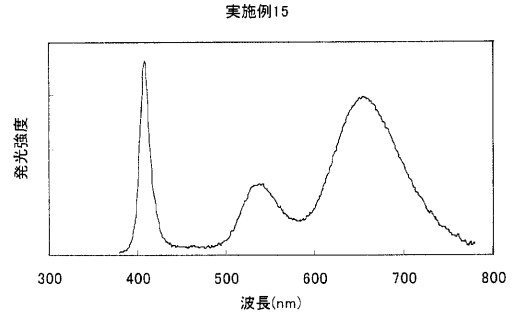
【図11】




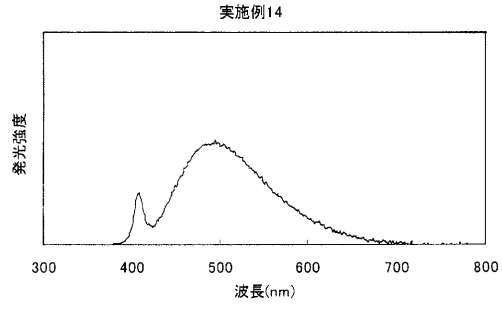
【 1 2】



【 1 4】



【 1 3】



フロントページの続き

(74)代理人 100109162

弁理士 酒井 将行

(72)発明者 高橋 向星

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

(72)発明者 広崎 尚登

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内

合議体

審判長 星野 紹英

審判官 小石 真弓

審判官 新居田 知生

(56)参考文献 国際公開第2005/19376(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89