(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014702 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 33/50 (2010.01) *C09K 11/64* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066230

(22) 国際出願日: 2011 年 7 月 15 日(15.07.2011)

(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 2010-167064 2010 年 7 月 26 日(26.07.2010) 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２２番２２号 Osaka (JP). 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉村 健一 (YOSHIMURA, Kenichi). 高橋 向星 (TAKAHASHI, Kohsei). 福永 浩史 (FUKUNAGA, Hiroshi). 広崎 尚登(HIROSAKI, Naoto).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号 大和南森町ビル 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, CL, 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, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

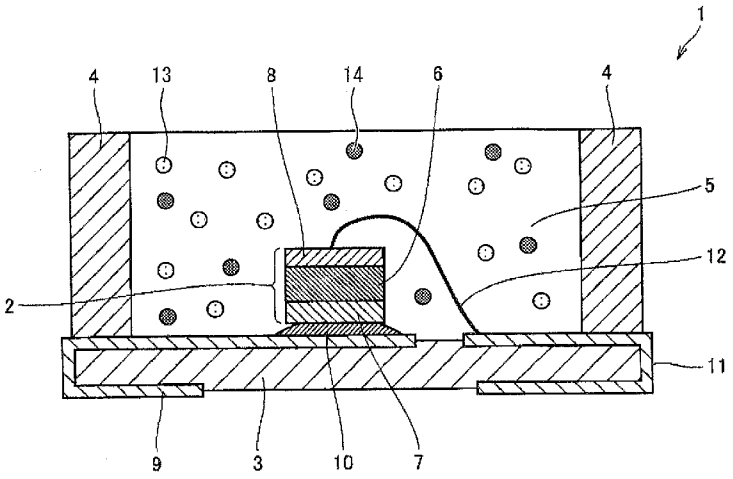
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称 : 発光装置

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is a light-emitting device which has excellent colour rendering properties and which efficiently emits white light in a light bulb colour region. The light-emitting device (1) emits white light in a light bulb colour region and is provided with at least a light-emitting element (2) which emits blue light, orange phosphors (13) which absorb the blue light and emit orange light; and red phosphors (14) which absorb the blue light and emit red light. The orange phosphors (13) are Ce activation $CaAlSiN_3$ phosphors formed from solid solution crystals wherein Ce and oxygen are in a solid solution on a crystal having a composition represented by the formula: $cCaAlSiN_3 \cdot (1\text{-}c)\ LiSi_2N_3$ (wherein $0.2 \leq c \leq 0.8$).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/014702 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率に発する発光装置を実現する。本発明の発光装置（１）は、電球色領域の白色光を発する発光装置（１）であって、青色光を発する発光素子（２）と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体（１３）と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体（１４）とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体（１３）は、下記式　ｃＣａＡｌＳｉＮ$_3$・（１－ｃ）ＬｉＳｉ$_2$Ｎ$_3$（但し、０．２≦ｃ≦０．８）で表される組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなるＣｅ賦活ＣａＡｌＳｉＮ$_3$蛍光体である。

明　細　書

発明の名称 ： 発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、蛍光体を備えた発光装置に関するものである。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ）等の半導体発光素子は、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という利点を有しており、近年白熱灯等の照明器具を、白色光を発するＬＥＤからなる発光装置を用いた照明器具に置き換える動きが進んでいる。白色光を発するＬＥＤとしては、例えば青色ＬＥＤと（Ｙ，Ｇｄ）$_3$（Ａｌ，Ｇａ）$_5$Ｏ$_{12}$:Ｃｅの組成式で示されるＣｅ賦活ＹＡＧ系蛍光体とを組み合わせたものがある。

[0003] 上記構成の発光装置では、ＬＥＤの青色光と蛍光体のＣｅ賦活ＹＡＧ蛍光体とから発せられる黄色光との混色により白色光を実現している。この構成では、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体の発光特性に起因して赤色成分が足りず、家庭用照明器具等で求められる電球色に近い温かみのある白色光を発することには不向きである。

[0004] そこで、青色ＬＥＤとＣｅ賦活ＹＡＧ系蛍光体とに加えて窒化物系の赤色蛍光体を更に組み合わせることにより、赤みを帯びた暖色系の白色を発することが実現可能な発光装置が開示されている（例えば、特許文献１参照）。

[0005] 特許文献１に例示される構成にすることにより、３，２５０Ｋ以下の電球色領域の色温度において、高い演色性評価指数（Ｒａ）を示し、特に赤色の見え方を示す特殊演色評価数（Ｒ９）が優れた値を示す白色光を発する発光装置が可能となることが開示されている。

[0006] また、少なくともＬｉ，Ｃａ，Ｓｉ，Ａｌ，Ｏ，Ｎ，Ｃｅを含むＣａＡｌＳｉＮ$_3$結晶を母体結晶とする蛍光体が近年提案され、青色ＬＥＤと組み合わせて白色ＬＥＤ用途に好適に用いられることが開示されている（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開２００３－３２１６７５号公報（２００３年１１月１４日公開）」

特許文献2：ＷＯ２０１０／１１０４５７Ａ１号公報（２０１０年９月３０日公開）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献１の構成では、発光装置の発光効率が著しく低いという問題が生じる。

[0009] 具体的には、上記特許文献１の構成では、赤色蛍光体がＣｅ賦活ＹＡＧ系蛍光体から発する蛍光を吸収するため、蛍光体間の相互吸収の影響が大きく、発光装置の発光効率が著しく低下してしまう。

また、特許文献２には、赤色蛍光体が橙色蛍光体から発する蛍光を吸収することを抑制することによって演色性に優れた電球色領域の白色光を発することについては何ら開示されておらず、赤色蛍光体が橙色蛍光体から発する蛍光を吸収することを抑制するための構成も開示されていない。そのため、演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率で発することはできない。

[0010] 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率に発する発光装置を実現することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上述のように、発光する光において高い演色性を実現し、且つ発光効率の高い発光装置を提供すべく、蛍光体、及び蛍光体と半導体発光素子とを用いた発光装置の試作を繰り返し行った。その結果、以下に示す組み合わせにより、上記課題を解決する発光装置を提供し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。以下に本発明の詳細な内容について記す。

[0012] 即ち、本発明に係る発光装置は、上記課題を解決するために、電球色領域の白色光を発する発光装置であって、青色光を発する発光素子と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（但し、０．２≦ｃ≦０．８）

で表される組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなるＣｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であることを特徴としている。

[0013] 上記構成によれば、赤色蛍光体と、上記構成の橙色蛍光体とを備えているため、演色性を大幅に悪化させることなく、赤色蛍光体が橙色蛍光体から発する蛍光を吸収することを抑制することができる。このため、演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率に発する発光装置を提供することができるという効果を奏する。

発明の効果

[0014] 本発明に係る発光装置は、以上のように、電球色領域の白色光を発する発光装置であって、青色光を発する発光素子と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（但し、０．２≦ｃ≦０．８）

で表される組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなるＣｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であることを特徴としている。

[0015] このため、演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率に発する発光装置を提供することができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本実施の形態に係る発光装置の概略構成を示す断面図である。

[図2]ＪＩＳ　Ｚ９１１２に規定される電球色の色度点領域を示すグラフである。

[図3]製造例１－１で得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

[図4]製造例１－１で得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフである。

[図5]製造例１－２で得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

[図6]製造例１－２で得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフである。

[図7]製造例１－３で得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

[図8]製造例１－３で得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフである。

[図9]Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶の、発光強度のＬｉ濃度依存性を示すグラフである。

[図10]Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶の、波長４５０ｎｍの光で励起した際における発光スペクトルの半値幅のＬｉ濃度依存性を示すグラフである。

[図11]製造例２で得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

[図12]製造例３で得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフである。

[図13]実施例１で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図14]実施例２で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図15]実施例３で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図16]実施例４で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図17]実施例５で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図18]実施例６で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

[図19]比較例１で作製した発光装置の発光スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。尚、本明細書では、範囲を示す「Ａ～Ｂ」はＡ以上Ｂ以下であることを示す。また、本明細書で挙げられている各種物性は、特に断りの無い限り後述する実施例に記載の方法により測定した値を意味する。

[0018] 図１は、本実施の形態に係る発光装置の概略構成を示す断面図である。

[0019] 本実施の形態に係る発光装置１は、電球色領域の白色光を発する発光装置１であって、青色光を発する発光素子２と、当該青色光を吸収して橙光を発する橙色蛍光体１３と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体１４とを備える。

[0020] 尚、本明細書において、「青色光」とは、波長４２０～４８０ｎｍに発光スペクトルのピークを持つ光を意味し、「緑色光」とは、波長５００～５５０ｎｍに発光スペクトルのピークを持つ光を意味し、「黄色光」とは、波長５５１～５６９ｎｍに発光スペクトルのピークを持つ光を意味し、「橙色光」とは、波長５７０～６３０ｎｍに発光スペクトルのピークを持つ光を意味し、「赤色光」とは、波長６３１ｎｍ～６８０ｎｍに発光スペクトルのピークを持つ光を意味する。

[0021] また、「緑色蛍光体」とは上記緑色光を発光する物質を意味し、「黄色蛍光体」とは上記黄色光を発光する物質を意味し、「橙色蛍光体」とは上記橙色光を発光する物質を意味し、「赤色蛍光体」とは上記赤色光を発光する物質を意味する。

[0022] 更には、「電球色領域の白色光」であるとは、発光する光の相関色温度（ＴＣＰ）が２６００Ｋ～３２５０Ｋの範囲内であり、発光する光の色度点が図２に示すＪＩＳ　Ｚ９１１２に規定される範囲内にあることを意味する。

[0023] 本実施の形態に係る発光装置１は、基体としてのプリント配線基板３上に、半導体発光素子２が載置され、同じくプリント配線基板３上に載置された樹脂枠４の内側に、橙色蛍光体１３及び赤色蛍光体１４を分散させた透光性樹脂からなるモールド樹脂５が充填されて、半導体発光素子２が封止されて

いる。

[0024] 上記半導体発光素子２は、活性層としてＩｎＧａＮ層６を有し、ＩｎＧａＮ層６を挟んで、ｐ側電極７及びｎ側電極８を有しており、このｎ側電極８が、プリント配線基板３の上面から背面にかけて設けられたｎ電極部９に、導電性を有する接着剤１０を介して電気的に接続されている。また、半導体発光素子２のｐ側電極７は、上述したｎ電極部９とは別にプリント配線基板３の上面から背面にかけて設けられたｐ電極部１１と金属ワイヤ１２を介して電気的に接続されている。

[0025] 尚、本実施の形態に係る発光装置１は、図１に示した構造に限定されるものではなく、従来公知の一般的な発光装置の構造を採用することができる。

[0026] （Ｉ）発光素子

本実施の形態では、発光素子として半導体発光素子２を用いており、半導体発光素子２は発光ダイオード（ＬＥＤ）である。しかしながら、上記半導体発光素子２としては発光ダイオード（ＬＥＤ）に限定されず、半導体レーザ、無機ＥＬ（electroluminescence）素子等の青色光を発する従来公知の素子を使用することができる。尚、ＬＥＤは、例えば、Ｃｒｅｅ社製等の市販品を用いることができる。

[0027] 上記半導体発光素子２の発光ピーク波長は特には限定されないが、発光効率の観点から４２０～４８０ｎｍの範囲内であることが好ましい。また、蛍光体の励起効率をより高く、更にはＲａ、Ｒ９値をより高くする観点から、４４０～４７０ｎｍの範囲内であることがより好ましく、４５５ｎｍ以上４７０ｎｍ以下であると特に高い演色性能を示す。

[0028] （II）橙色蛍光体

上記橙色蛍光体１３は、Ｃｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であり、

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（式中、０．２≦ｃ≦０．８である）

の組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶である。尚、上記式中のｃは、０．３≦ｃ≦０．７であることがより好ましい。

[0029] Ｃｅ賦活ＣａＡｌＳｉＮ$_3$蛍光体の中でも、上記固溶体結晶からなる橙色蛍光体は、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体と比較して、より発光スペクトルのピーク波長が長波長であり、且つ半値幅が広くなる。よって、上記固溶体結晶からなる橙色蛍光体を赤色蛍光体と組み合わせる場合、例えば、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体と赤色蛍光体とを組み合わせる場合と比較すると、赤色蛍光体による相互吸収が抑制される。これは、上記固溶体結晶からなる橙色蛍光体の発光色は、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体の発光色と比較して赤色の成分が強いことに起因する。

[0030] よって、電球色領域の白色を示す発光装置を構成する際は、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体を用いるよりも上記固溶体結晶からなる橙色蛍光体を用いることが好ましい。中でも、上記固溶体結晶からなる橙色蛍光体の発光スペクトルの半値幅が１３０ｎｍ以上であることが更に好ましい。橙色蛍光体の発光スペクトルの半値幅の上限は、特には限定されないが、１５０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0031] 発光スペクトルの半値幅を広くする観点から、上記橙色蛍光体におけるＬｉ濃度は１．４重量％以上であることが好ましい。本実施の形態に係る発光装置においては、橙色蛍光体１３の発光スペクトルの半値幅が広い程、高い演色性を有し、発光効率が高い発光装置を実現することが可能となる。

[0032] また、上記橙色蛍光体におけるＬｉ濃度は、発光効率の観点から４重量％以下であることが好ましい。

[0033] 上記Ｃｅ賦活蛍光体を、上記組成を有する結晶にＣｅと酸素とが固溶した固溶体結晶とするためには、例えば、ＣｅＯ$_2$のように構成金属元素の酸化物を少なくとも１種類原料粉末に含有させる必要がある。

[0034] また、半導体発光素子を照明器具等に用いる場合、インジケータ等に用いる場合と比較して大電流を流す必要があり、半導体発光素子の周辺温度は１００℃～１５０℃にも達する。例えば、特開２００３－３２１６７５号公報に例示されるＹＡＧ：Ｃｅ蛍光体は、特開２００８－１２７５２９号公報に開示されるように周辺温度１５０℃の高温環境において室温の５０％まで発

光強度が低下してしまう。このような従来の蛍光体に対し、本願明細書において例示されている酸窒化物系蛍光体は、特に高温環境での発光特性が優れており、例えば非特許文献（Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ ｏｆ Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ８ （２００７）５８８－６００）に例示される蛍光体と同様に、周辺温度１００℃～１５０℃の高温環境においても室温の８５％～９０％程度の発光強度を維持する。

[0035] 本実施の形態に係る発光装置が備える蛍光体も上記非特許文献に例示される蛍光体と同等の高温環境での発光特性を有することが好ましく、そのような観点からは、Ｃｅと酸素とが固溶した上記固溶体結晶におけるＣｅ濃度は、０重量％を超え、６重量％以下が好ましい。

[0036] 上記橙色蛍光体１３の粒径は１μｍ～５０μｍであることが好ましく、５μｍ～２０μｍであることが更に好ましい。また、粒子の形状としては、凝集体の状態よりも単独の粒子であることが好ましく、具体的には比表面積が１ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは０．４ｍ^2／ｇ以下であることが好ましい。このような粒径調整、粒子形状調整には、機械的粉砕、酸処理による粒界相除去、アニール処理等の技術を適宜用いることができる。

[0037] （III）赤色蛍光体

本実施の形態では、青色光を発する発光素子２及び橙色蛍光体１３に加え、赤色蛍光体１４を備える。これにより、電球色領域の白色光を発する発光装置を実現することが可能となる。

[0038] 上記赤色蛍光体１４として、温度特性等の安定性に優れるため、Ｅｕ賦活窒化物系若しくは酸窒化物系蛍光体を好適に用いることができる。

[0039] 上記Ｅｕ賦活窒化物系若しくは酸窒化物系蛍光体として、例えば特開２００６－８７２１号公報に例示されるＥｕ賦活ＭＡｌＳｉＮ$_3$（Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ）蛍光体や、特開２００６－２０６７２９号公報に例示されるＥｕ賦活$M_{2-z}Si_5O_zN_{8-z}$（Ｍ＝Ｂａ，Ｓｒ，Ｃａ）（０＜ｚ＜１）蛍光体が好適に用いられる。これらの中でも、Ｅｕ賦活ＭＡｌＳｉＮ$_3$（Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ）蛍光体が、発光効率が高く、温度特性等の安定性に優れるため特に好ましい。

[0040] 尚、本明細書における「Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ」のような表現における「，」は、「及び／または」を意味する。つまり、「Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ」は、「ＭはＣａ及び／又はＳｒである」ことを意味する。

[0041] また、上記赤色蛍光体１４の発光スペクトルの半値幅は、発光装置のＲａ、Ｒ９を高める観点から、７０ｎｍ以上であることが好ましい。赤色蛍光体１４の発光スペクトルの半値幅の上限は、特には限定されないが、１２０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0042] （IV）緑色蛍光体

本実施の形態に係る発光装置では、上記橙色蛍光体１３と上記赤色蛍光体１４に加え、緑色蛍光体を加えることもできる。

[0043] 上記緑色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が上記橙色蛍光体１３より狭く、具体的には、発光スペクトルの半値幅が７０ｎｍ以下であることが好ましく、５５ｎｍ以下であることがより好ましい。また、上記緑色蛍光体の発光スペクトルの半値幅の下限は、特には限定されないが、１５ｎｍ以上が好ましく、４０ｎｍ以上がより好ましい。

[0044] 緑色蛍光体の発光スペクトルの半値幅が上記範囲であると、橙色蛍光体１３による緑色光の吸収が抑制され、発光効率が更に高い発光装置を実現し得る。

[0045] 上記緑色蛍光体としては、上記要件を満たしていれば特には限定されないが、例えば、安定性が高く温度特性に優れるため、Ｅｕ賦活酸窒化物系蛍光体が好適に用いられる。

[0046] 更には、Ｅｕ賦活酸窒化物系蛍光体の中でも発光効率に優れる、特開２００８－１３８１５６号公報に示されるＥｕ賦活ＢＳＯＮ蛍光体や、特開２００５－２５５８９５号公報に示されるＥｕ賦活βサイアロン蛍光体が好適に用いられる。

[0047] 上記緑色蛍光体として例示した中でも、特にＥｕ賦活βサイアロン蛍光体は、安定性及び温度特性に優れ、また、発光スペクトルの半値幅が特に狭く優れた発光特性を示す。

[0048] 上記Ｅｕ賦活ＢＳＯＮ蛍光体として具体的には、

$Ba_{y'}Eu_{x'}Si_{u'}O_{v'}N_{w'}$

（但し、０≦ｙ’≦３、１．６≦ｙ’＋ｘ’≦３、５≦ｕ’≦７、９＜ｖ’＜１５、０＜ｗ’≦４）

の組成を有する蛍光体が好ましく、上記ｙ’、ｘ’、ｕ’、ｖ’、ｗ’の更に好ましい範囲は、１．５≦ｙ’≦３、２≦ｙ’＋ｘ’≦３、５．５≦ｕ’≦７、１０＜ｖ’＜１３、１．５＜ｗ’≦４である。

[0049] また、上記Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体として具体的には、

$Si_{6-z'}Al_{z'}O_{z'}N_{8-z'}$

（但し、０＜ｚ’＜４．２）

の組成を有するものに、Ｅｕが賦活された蛍光体が好ましく、上記ｚ’の更に好ましい範囲は、０＜ｚ’＜０．５である。

[0050] また、上記Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体は、酸素濃度が０．１～０．６重量％の範囲であるものが好ましく、ＡｌＮ濃度が０．１３～０．８重量％であることがより好ましい。Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体の酸素濃度およびＡｌＮ濃度がこれら範囲内であれば、より発光スペクトルの半値幅が狭くなる傾向がある。

[0051] 尚、国際公開ＷＯ２００８／０６２７８１号に開示されるＥｕ賦活βサイアロン蛍光体は、焼成後に酸処理等の後処理により蛍光体のダメージ相が取り除かれているため、不要な吸収が少なく発光効率が高い。更に、特開２００８－３０３３３１号公報に例示されるＥｕ賦活βサイアロン蛍光体は、酸素濃度が０．１～０．６重量％であるため、より発光スペクトルの半値幅が狭くなり好ましい。

[0052] 上記のような緑色蛍光体として、より具体的には、βサイアロン蛍光体の発光に全く寄与しない波長域であり、且つ上記橙色蛍光体のピーク波長付近である６００ｎｍにおける光の吸収率が１０％以下であるものを好適に用いることができる。

[0053] また、上記緑色蛍光体の粒径は１μｍ～５０μｍであることが好ましく、

５μｍ～２０μｍであることが更に好ましい。また、粒子の形状としては、凝集体であるよりも単独の粒子であることが好ましく、具体的には、比表面積が１ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、０．４ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。このような粒径調整、粒子形状調整には、機械的粉砕、酸処理による粒界相除去、アニール処理等の技術を適宜用いることができる。

[0054] 本実施の形態において用いられる緑色蛍光体がＥｕ賦活酸窒化物系蛍光体であり、且つ橙色蛍光体１３がＣｅ賦活窒化物系蛍光体、又はＣｅ賦活酸窒化物系蛍光体である場合、これら２種類の蛍光体の何れもが窒化物系となるので、２種類の蛍光体の温度依存性、比重、粒径等が近い値となる。

[0055] このため、上記のような発光装置を形成した際に、歩留まり良く製造することが可能で、周囲環境に影響され難い、高い信頼性の発光装置となる。加えて、窒化物系蛍光体は母体結晶の共有結合性が強いため、特に温度依存性が少なく、化学的、物理的ダメージにも強い。

[0056] （Ｖ）モールド樹脂

上記発光装置１において、半導体発光素子２の封止に用いるモールド樹脂５は、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の透光性樹脂に上記橙色蛍光体１３及びを分散させたものである。当該分散方法としては、特には限定されず、従来公知の方法を採用することができる。

[0057] 分散させる、橙色蛍光体１３、赤色蛍光体１４及び緑色蛍光体の混合比率は、特に制限されず、電球色領域の白色光を発するように適宜決定することができる。例えば、橙色蛍光体１３、赤色蛍光体１４及び緑色蛍光体に対する透光性樹脂の重量比（透光性樹脂の重量／（橙色蛍光体１３＋赤色蛍光体１４＋緑色蛍光体））で２～２０の範囲内とすることができる。

[0058] また、発光装置の発光効率を高める観点から、（赤色蛍光体１４）／（赤色蛍光体１４以外の蛍光体）の重量比率は低いことが好ましい。これは、赤色蛍光体が他の蛍光体から発する蛍光を吸収する相互吸収に起因するもので、具体的には、（赤色蛍光体１４）／（赤色蛍光体１４以外の蛍光体）＜０．２の重量比率であれば、上記相互吸収が充分に抑制され、発光効率の高い

発光装置が実現可能となる。また、（赤色蛍光体１４）／（赤色蛍光体１４以外の蛍光体）の重量比率の下限は、０．００１以上であることが好ましい。

[0059] 更には、橙色蛍光体１３に対する緑色蛍光体の重量比率（緑色蛍光体／橙色蛍光体１３の重量比率）は０．０５～１の範囲内とすることができる。

[0060] （VI）その他

本実施の形態に係る発光装置１において、発光素子２、橙色蛍光体１３、赤色蛍光体１４、緑色蛍光体及びモールド樹脂５以外の、プリント配線基板３や接着剤１０、金属ワイヤ１２等については、従来技術（例えば、特開２００３－３２１６７５号公報、特開２００６－８７２１号公報等）と同様の構成を採用することができ、従来技術と同様の方法により製造することができる。

[0061] 尚、以上説明した本発明は、以下のように言い換えることもできる。即ち、

（１）電球色領域の白色光を発する半導体発光装置であって、青色光を発する半導体発光素子と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、Ｃｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であり、

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（但し、０．２≦ｃ≦０．８）

の組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶であることを特徴とする半導体発光装置。

[0062] （２）上記赤色蛍光体と上記赤色蛍光体以外の色蛍光体は、

（赤色蛍光体）／（赤色蛍光体以外の色蛍光体） ＜ ０．２

の重量比率で含有されることを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0063] （３）上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が１４０ｎｍ以上であることを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0064] （４）上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活窒化物系若しくは酸窒化物系蛍光体で

あることを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0065] （５）上記赤色蛍光体の発光スペクトルの半値幅は７０ｎｍ以上であることを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0066] （６）上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活ＭＡｌＳｉN_3蛍光体（Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ）であることを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0067] （７）上記赤色蛍光体及び橙色蛍光体に加えて、緑色蛍光体を含有することを特徴とする、（１）の半導体発光装置。

[0068] （８）上記緑色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が５５ｎｍ以下であることを特徴とする、（７）の半導体発光装置。

[0069] （９）上記緑色蛍光体はＥｕ賦活βサイアロン蛍光体であることを特徴とする、（７）の半導体発光装置。

[0070] （１０）上記Ｅｕ賦活βサイアロンは、酸素濃度が０．１重量％～０．６重量％の範囲であることを特徴とする、（７）の半導体発光装置。

[0071] （１１）上記Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体の６００ｎｍにおける吸収率が１０％以下であることを特徴とする、（７）の半導体発光装置。

[0072] 本願には以下の発明が含まれる。

[0073] 即ち、本発明に係る発光装置は、上記課題を解決するために、電球色領域の白色光を発する発光装置であって、青色光を発する発光素子と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（但し、０．２≦ｃ≦０．８）

で表される組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなるＣｅ賦活ＣａＡｌＳｉN_3蛍光体であることを特徴としている。

[0074] 上記構成によれば、赤色蛍光体と、上記構成の橙色蛍光体とを備えているため、演色性を大幅に悪化させることなく、赤色蛍光体が橙色蛍光体から発する蛍光を吸収することを抑制することができる。このため、演色性に優れた電球色領域の白色光を高効率に発する発光装置を提供することができると

いう効果を奏する。

[0075] 本発明に係る発光装置では、上記赤色蛍光体と上記赤色蛍光体以外の蛍光体との重量比率は、

（赤色蛍光体）／（赤色蛍光体以外の蛍光体） ＜ ０．２

であることが好ましい。

[0076] 上記構成によれば、赤色蛍光体による相互吸収がより抑制され、より発光効率の高い発光装置を提供することができる。

[0077] 本発明に係る発光装置では、上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が１３０ｎｍ以上であることが好ましい。

[0078] 上記構成によれば、赤色蛍光体による相互吸収がより抑制され、より発光効率の高い発光装置を提供することができる。

[0079] 本発明に係る発光装置では、上記橙色蛍光体は、Ｌｉを１．４重量％以上４重量％以下含有することが好ましい。

[0080] 上記構成によれば、後述する実施例に示すように、発光スペクトルの半値幅を増大させることができ、かつ、発光強度を高く保つことができる。それゆえ、高い演色性および高い発光効率を有する発光装置を提供することができる。

[0081] 本発明に係る発光装置では、上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活窒化物系若しくは酸窒化物系蛍光体であることが好ましい。

[0082] 上記構成によれば、温度特性等の安定性に優れた発光装置を提供することができる。

[0083] 本発明に係る発光装置では、上記赤色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が７０ｎｍ以上であることが好ましい。

[0084] 上記構成によれば、より高いＲａ及びＲ９を示す発光装置を提供することができる。

[0085] 本発明に係る発光装置では、上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活ＭＡｌＳｉN_3蛍光体（Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ）であることが好ましい。

[0086] 上記構成によれば、より安定性に優れ、より高い発光効率を示す発光装置

を提供することができる。

[0087] 本発明に係る発光装置では、上記赤色蛍光体及び橙色蛍光体に加えて、緑色蛍光体を含有することが好ましい。

[0088] 上記構成によれば、発光効率がより高く、より高いＲａ及びＲ９を示す発光装置を提供することができる。

[0089] 本発明に係る発光装置では、上記緑色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が５５ｎｍ以下であることが好ましい。

[0090] 上記構成によれば、より高いＲａ及びＲ９を示し、更に他の蛍光体による緑色光の吸収が充分に抑制されるため、より発光効率の高い発光装置を提供することができる。

[0091] 本発明に係る発光装置では、上記緑色蛍光体はＥｕ賦活βサイアロン蛍光体であることが好ましい。

[0092] Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体は、青色光によって効率的に励起され、且つ青色光による励起で本発明の要件を満たす発光を示す。

[0093] 本発明に係る発光装置では、上記Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体は、６００ｎｍにおける光の吸収率が１０％以下であることが好ましい。

[0094] 上記構成によれば、緑色蛍光体による橙色光の不要な吸収が抑制され、より発光効率の高い発光装置を提供することができる。

[0095] 本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。即ち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0096] 以下、実施例及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。

[0097] 〔励起スペクトル及び発光スペクトル〕

励起スペクトル及び発光スペクトルは、Ｆ－４５００（製品名、日立製作所製）によって測定した。励起スペクトルは、発光ピークの強度をスキャン

して測定した。また、各発光スペクトルは、波長４５０ｎｍの光で励起して測定した。

[0098] 〔吸収スペクトル〕

蛍光体粉末の吸収スペクトルは、分光光度計（製品名：ＭＣＰＤ－７０００、大塚電子製）と積分球を組み合わせた測定系を用いて測定した。

[0099] 〔蛍光体粉末のＬｉ濃度及びＣｅ濃度〕

蛍光体粉末のＬｉ濃度及びＣｅ濃度は、ＩＣＰ（製品名：ＩＲＩＳ　Ａｄｖａｎｔａｇｅ、日本ジャーレル・アッシュ社製）により測定した。

[0100] 〔粉末Ｘ線回折測定〕

粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）は、ＣｕのＫα線を用いて測定した。

[0101] 〔蛍光体の作製〕

（製造例１－１：橙色蛍光体の作製１）

０．６ＣａＡｌＳｉN_3・０．４ＬｉＳｉ$_2$$N_3$組成の結晶を母体結晶として、これにＣｅを賦活した蛍光体を得ることを目的として合成を行った。

[0102] 具体的には、$Ce_{0.0017}Li_{0.0664}Ca_{0.0996}Al_{0.0996}Si_{0.2324}O_{0.0025}N_{0.4979}$の理論組成式の化合物を得るべく、$Si_3N_4$：５１．９重量％、ＡｌＮ：１９．５重量％、$Li_3N$：３．７重量％、$Ca_3N_2$：２３．５重量％、$CeO_2$：１．４重量％の組成比率で、全量が２ｇとなるように原料粉末を秤量し、メノウ乳棒と乳鉢で１０分間混合した。その後、得られた混合物を窒化ホウ素製のるつぼに自然落下させて充填した（体積充填率３８％）。尚、粉末の秤量、混合の各工程は全て、水分１ｐｐｍ以下、酸素濃度１ｐｐｍ以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で行った。

[0103] その後、この混合粉末を入れた窒化ホウ素製のるつぼを、黒鉛抵抗加熱方式の電気炉にセットした。焼成の操作は、まず、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から８００℃まで毎時１２００℃の速度で昇温し、８００℃において、純度が９９．９９９体積％の窒素を導入して圧力を０．９２ＭＰａとし、１８００℃の焼成温度まで、毎時６００℃で昇温し、１８００

℃の焼成温度で２時間保持して行った。

[0104] 焼成後、得られた焼成体から余分なLi_3Nを水洗で取り除き、次いで、粗粉砕の後、アルミナ製乳鉢を用いて手で粉砕して、蛍光体粉末を得た。

[0105] 尚、上記蛍光体粉末は、原料粉末に酸化物原料を含むため、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶である。

[0106] ＩＣＰによって得られた、当該蛍光体粉末のＣｅ濃度及びＬｉ濃度、並びに当該Ｌｉ濃度から求めた各蛍光体の組成を表２に示す。ここで、ＩＣＰ測定によるＬｉ濃度は理論組成の２．２０重量％より低い値であるが、これは焼成中におけるＬｉの揮発や、焼成後の水洗による影響であると考えられる。

[0107] 得られた蛍光体粉末について、粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行なったところ、蛍光体粉末は、$CaAlSiN_3$相を主相とする結晶構造を有することが確認された。また、蛍光体粉末に、波長３６５ｎｍの光を発するランプで照射した結果、橙色に発光することが確認された。

[0108] 得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフを図３に示す。当該グラフにおける縦軸は発光強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。図３に示す発光スペクトルの色度座標、ピーク波長、及び半値幅を表３に示す。

[0109] また、得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフを図４に示す。当該グラフにおける縦軸は励起強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。

[0110] （製造例１－２：橙色蛍光体の作製２）

０．２$CaAlSiN_3$・０．８$LiSi_2N_3$組成の結晶を母体結晶として、これにＣｅを賦活した蛍光体を得ることを目的として合成を行った。

[0111] 具体的には、$Ce_{0.017}Li_{0.1328}Ca_{0.0332}Al_{0.0332}Si_{0.2988}O_{0.0025}N_{0.4979}$の理論組成式の化合物を得るべく、$Si_3N_4$、ＡｌＮ、$Li_3N$、$Ca_3N_2$、$CeO_2$の混合比率を表１に示す値に変更したこと以外は製造例１－１と同様の操作を行い、蛍光体粉末を得た。

[0112] 尚、上記蛍光体粉末は、原料粉末に酸化物原料を含むため、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶である。

[0113] ＩＣＰによって得られた、当該蛍光体粉末のＣｅ濃度及びＬｉ濃度、並びに当該Ｌｉ濃度から求めた各蛍光体の組成を表２に示す。ここで、ＩＣＰ測定によるＬｉ濃度は理論組成の４．９０重量％より低い値であるが、これは焼成中におけるＬｉの揮発や、焼成後の水洗による影響であると考えられる。

[0114] 得られた蛍光体粉末について、粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行なったところ、蛍光体粉末は、$CaAlSiN_3$相を主相とする結晶構造を有することが確認できた。また、蛍光体粉末に、波長３６５ｎｍの光を発するランプで照射した結果、橙色に発光することが確認できた。

[0115] 得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフを図５に示す。当該グラフにおける縦軸は発光強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。図５に示す発光スペクトルの色度座標、ピーク波長、及び半値幅を表３に示す。

[0116] また、得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフを図６に示す。当該グラフにおける縦軸は励起強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。

[0117] （製造例１－３：橙色蛍光体の作製３）

$0.3CaAlSiN_3 \cdot 0.7LiSi_2N_3$組成の結晶を母体結晶として、これにＣｅを賦活した蛍光体を得ることを目的として合成を行った。

[0118] 具体的には、$Ce_{0.020}Li_{0.1161}Ca_{0.0497}Al_{0.0497}Si_{0.2819}O_{0.0031}N_{0.4974}$の理論組成式の化合物を得るべく、$Si_3N_4$、ＡｌＮ、$Li_3N$、$Ca_3N_2$、$CeO_2$の混合比率を表１に示す値に変更したこと以外は製造例１－１と同様の操作を行い、蛍光体粉末を得た。

[0119] 尚、上記蛍光体粉末は、原料粉末に酸化物原料を含むため、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶である。

[0120] ＩＣＰによって得られた、当該蛍光体粉末のＣｅ濃度及びＬｉ濃度、並び

に当該Ｌｉ濃度から求めた各蛍光体の組成を表２に示す。ここで、ＩＣＰ測定によるＬｉ濃度は理論組成の４．１６重量％より低い値であるが、これは焼成中におけるＬｉの揮発や、焼成後の水洗による影響であると考えられる。

[0121] 得られた蛍光体粉末について、粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行なったところ、蛍光体粉末は、$CaAlSiN_3$相を主相とする結晶構造を有することが確認できた。また、蛍光体粉末に、波長３６５ｎｍの光を発するランプで照射した結果、橙色に発光することが確認できた。

[0122] 得られた蛍光体粉末の発光スペクトルを示すグラフを図７に示す。当該グラフにおける縦軸は発光強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。図７に示す発光スペクトルの色度座標、ピーク波長、及び半値幅を表３に示す。

[0123] また、得られた蛍光体粉末の励起スペクトルを示すグラフを図８に示す。当該グラフにおける縦軸は励起強度（任意単位）であり、横軸は波長（ｎｍ）である。

[0124] （製造例１－４～１－７：橙色蛍光体の作製４～７）

Si_3N_4、ＡｌＮ、Li_3N、Ca_3N_2、CeO_2の混合比率を表１に示す値に変更したこと以外は製造例１－１と同様の操作を行い、Ｃｅ濃度及びＬｉ濃度を変化させた、Ｃｅと酸素とが固溶した各種固溶体結晶を合成した。ＩＣＰによって得られた、各種固溶体結晶のＣｅ濃度及びＬｉ濃度、並びに当該Ｌｉ濃度から求めた各蛍光体の組成を表２に示す。

[0125] 尚、上記蛍光体粉末は、原料粉末に酸化物原料を含むため、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶である。

[0126] 得られた各種固溶体結晶について、発光強度のＬｉ濃度依存性を示すグラフを図９に示す。図９に示すように、固溶体結晶におけるＬｉ濃度が４重量％以下であれば、発光強度が高くなる傾向にある。ここで、固溶体結晶におけるＣｅ濃度及びＬｉ濃度が上記範囲を外れた場合に発光強度が低下するのは、発光に寄与する元素の濃度が低すぎることや、異相が生成すること等に

起因すると考えられる。

[0127] また、図１０に上記各種固溶体結晶を波長４５０ｎｍの光で励起した際における発光スペクトルの半値幅のＬｉ濃度依存性を示す。図１０より、Ｌｉ濃度が１．５重量％以上であれば、発光スペクトルの半値幅が特に増大する傾向にあることが分かる。

[0128] 尚、本製造例で述べた発光強度はＭＣＰＤ－７０００（大塚電子製）と積分球とを組み合わせた装置を用いて測定した。

[0129] （製造例２：Ｅｕ賦活βサイアロン緑色蛍光体の作製）

$Si_{6-z'}Al_{z'}O_{z'}N_{8-z'}$で表される組成式において、ｚ’＝０．２３のものにＥｕが０．０９ａｔ．％賦活されたＥｕ賦活βサイアロン蛍光体を得るべく、α型窒化ケイ素粉末９５．８２重量％、窒化アルミニウム粉末３．３７重量％及び酸化ユーロピウム粉末０．８１重量％の組成となるように秤量し、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用い、１０分以上混合し粉体凝集体を得た。この粉体凝集体を直径２０ｍｍ、高さ２０ｍｍの大きさの窒化ホウ素製のるつぼに自然落下させて入れた。

[0130] 次に、上記るつぼを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットし、拡散ポンプにより焼成雰囲気を真空とし、室温から８００℃まで毎時５００℃の速度で加熱し、８００℃で純度が９９．９９９体積％の窒素を導入して圧力を１ＭＰａとした後、毎時５００℃で１９００℃まで昇温し、更にその温度で８時間保持して、蛍光体試料を得た。得られた蛍光体試料をメノウ製乳鉢で粉砕し、蛍光体試料を得た。得られた蛍光体試料をメノウ製乳鉢によって粉砕し、更に５０％フッ化水素酸と７０％硝酸の１：１混酸中で処理し、蛍光体粉末を得た。

[0131] 当該蛍光体粉末について、粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行なったところ、当該蛍光体粉末から得られたチャートは全てβ型サイアロン構造であることを示した。また、当該蛍光体粉末に、波長３６５ｎｍの光を発するランプで照射した結果、緑色に発光することを確認した。

[0132] 得られたＥｕ賦活βサイアロン蛍光体の粉末の発光スペクトルを測定した

結果、図１１に示される発光スペクトルが得られた。図１１において縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（ｎｍ）である。図１１に示す発光スペクトルの色度座標、ピーク波長、及び半値幅を表３に示す。

[0133] また、燃焼法による酸素窒素分析計（ＬＥＣＯ社製ＴＣ４３６型）を用いて、これらの合成粉末中に含まれる酸素量を測定したところ、酸素含有量は１．１２重量％であった。また、ＭＣＰＤ－７０００（大塚電子製）を用いて波長６００ｎｍの光の吸収率を測定した結果、９．１％であった。

[0134] （製造例３：Ｅｕ賦活$CaAlSiN_3$赤色蛍光体の作製）

窒化アルミニウム粉末２９．７質量％、α型窒化ケイ素粉末３３．９質量％、窒化カルシウム粉末３５．６質量％及び窒化ユーロピウム粉末０．７質量％を秤量し、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用い、１０分以上混合し粉体凝集体を得た。窒化ユーロピウムは、金属ユーロピウムをアンモニア中で窒化して合成したものを用いた。この粉体凝集体を直径２０ｍｍ、高さ２０ｍｍの大きさの窒化ホウ素製のるつぼに自然落下させて入れた。尚、粉末の秤量、混合、成形の各工程は全て、水分１ｐｐｍ以下、酸素１ｐｐｍ以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中で行なった。

[0135] 次に、当該るつぼを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットし、純度が９９．９９９体積％の窒素を導入して圧力を１ＭＰａとし、毎時５００℃で１８００℃まで昇温し、更に１８００℃で２時間保持して蛍光体試料を得た。得られた蛍光体試料をメノウの乳鉢を用いて粉砕し、蛍光体粉末を得た。当該蛍光体粉末について、ＣｕのＫα線を用いた粉末Ｘ線回折測定（ＸＲＤ）を行なったところ、当該蛍光体粉末は、$CaAlSiN_3$結晶の構造を有することがわかった。また、当該蛍光体粉末に、波長３６５ｎｍの光を発するランプで照射した結果、赤色に発光することを確認した。

[0136] 得られたＥｕ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体の粉末の発光スペクトルを測定した結果、図１２に示される発光スペクトルが得られた。図１２において縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（ｎｍ）である。図１２に示す発光スペクトルの色度座標、ピーク波長、及び半値幅を表３に示す。

[0137] [表1]

製造例	原料粉体混合比率(重量%)				
	CeO_2	Li_3N	Ca_3N_2	AlN	Si_3N_4
1－1	1.4	3.7	23.5	19.5	51.9
1－2	1.5	8.2	8.7	7.2	74.3
1－3	1.8	7.0	12.7	10.5	68.0
1－4	1.3	1.8	29.8	24.8	42.4
1－5	1.4	4.7	20.1	16.7	57.1
1－6	1.4	5.8	16.5	13.7	62.5
1－7	3.1	9.4	4.4	3.7	79.5

[0138] [表2]

製造例	ICP測定結果		蛍光体組成
	Li 重量%	Ce 重量%	
1－1	1.43	1.12	$0.76CaAlSiN_3 \cdot 0.24LiSi_2N_3$
1－2	3.85	1.25	$0.35CaAlSiN_3 \cdot 0.65LiSi_2N_3$
1－3	3.25	1.52	$0.45CaAlSiN_3 \cdot 0.55LiSi_2N_3$
1－4	0.23	1.07	$0.96CaAlSiN_3 \cdot 0.04LiSi_2N_3$
1－5	2.04	1.15	$0.65CaAlSiN_3 \cdot 0.35LiSi_2N_3$
1－6	2.64	1.18	$0.55CaAlSiN_3 \cdot 0.45LiSi_2N_3$
1－7	4.43	2.53	$0.25CaAlSiN_3 \cdot 0.75LiSi_2N_3$

[0139] [表3]

製造例	ピーク波長 (nm)	発光スペクトルの半値幅 (nm)	u'	v'
1－1	579	134	0.244	0.559
1－2	596	147	0.258	0.558
1－3	593	140	0.259	0.558
2	540	53	0.129	0.570
3	650	94	0.455	0.531

[0140] 〔半導体発光装置の作製〕

＜実施例１～６＞

表４に示す各蛍光体を、表５に示す重量比率でシリコーン樹脂（商品名：

ＫＥＲ２５００、信越シリコーン社製）と混合して当該シリコーン樹脂中に分散させたモールド樹脂を用いて、図１に示した構造を有する、実施例１～６の各半導体発光装置を作製した。

[0141] 尚、半導体発光素子として、表４に示す発光ピーク波長を有するＬＥＤ（商品名：ＥＺＲ、Ｃｒｅｅ社製）を用いた。

[0142] ここで、各発光装置の相関色温度は電球色となるようにモールド樹脂との混合比率及びＬＥＤのピーク波長を調整した。図１３～図１８に本実施例で例示する半導体発光装置の発光スペクトルを、表６に各半導体発光装置の諸特性を示す。図１３～図１８において、縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（ｎｍ）である。また、表６においてＴＣＰは相関色温度（単位：Ｋ）、Ｄｕｖは偏差、ｕ’およびｖ’は色度座標を表す。

[0143] 本発明にかかる発光装置は、青色光を発する発光素子から、少なくとも橙色蛍光体および赤色蛍光体に青色光が照射されると、電球色領域の白色光を発光する。実施例１～４では、上記ＬＥＤから橙色蛍光体および赤色蛍光体に、表４に示す波長に発光スペクトルのピークを有する青色光を照射すると、それぞれ図１３～１６に示す発光スペクトルを有する電球色領域の白色光を発した。実施例５，６では、上記ＬＥＤから橙色蛍光体、赤色蛍光体および緑色蛍光体に、表４に示す波長に発光スペクトルのピークを有する青色光を照射すると、それぞれ図１７，１８に示す発光スペクトルを有する電球色領域の白色光を発した。

[0144] ＜比較例１＞

Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体と、製造例３で作製した赤色蛍光体を、（Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体）：（製造例３で作製した赤色蛍光体）：（シリコーン樹脂（商品名：ＫＥＲ２５００、信越シリコーン社製））＝１．０００：０．０８０：０．０４１の重量比率で混合して、当該シリコーン樹脂中に分散させたモールド樹脂を用いて、図１に示した構造と同様の構造を有する、比較例１半導体発光装置を作製した。

[0145] 尚、Ｃｅ賦活ＹＡＧ蛍光体は、商品名「Ｐ４６－Ｙ３」（化成オプトニク

ス社製）を用いた。黄色蛍光体であるＣｅ賦活ＹＡＧ蛍光体は、４６０ｎｍの光で励起した際の発光スペクトルにおけるピーク波長が５５７ｎｍ、半値幅１１７ｎｍであり、色度座標は（ｕ’，ｖ’）＝（０．２１０，０．５６５）であった。

[0146] また、半導体発光素子として、４６０ｎｍに発光ピーク波長を有するＬＥＤ（商品名：ＥＺＲ、Ｃｒｅｅ社製）を用いた。ここで、上記発光装置の相関色温度は電球色となるようにモールド樹脂との混合比率及びＬＥＤのピーク波長を調整し、図１９に示す発光スペクトルが得られ、表６に示す特性が得られた。図１９において、縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（ｎｍ）である。

[0147] 尚、図１３～図１９に例示する半導体発光装置の発光スペクトルは、分光光度計（製品名：ＭＣＰＤ－７０００、大塚電子製）により測定し、表６に示される各指数は測定された発光スペクトルに基づいて計算した。また、半導体発光装置の発光効率（光度）は、分光光度計（製品名：ＭＣＰＤ－７０００、大塚電子製）と積分球とを組み合わせた測定系を用いて測定した。

[0148] 表６に示す結果より、実施例に示す半導体発光装置は、比較例に示す半導体発光装置と比べて発光効率が高いことがわかる。これは、実施例に示す半導体発光装置は何れもＣｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であり、

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（式中、０．２≦ｃ≦０．８である）

の組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなる橙色蛍光体を備え、比較例と比較して、（赤色蛍光体）／（赤色以外の蛍光体）の重量比率が著しく低いことに起因する。

[0149] 尚、実施例に示す半導体発光装置では、Ｒａ及びＲ９の値が比較例に示す半導体発光装置よりも低いが、何れもＲａ＞７０、Ｒ９＞０を満たしており、一般家庭用途や車両用灯具に用いるのには問題ないレベルである。

[0150] また、実施例の中でも実施例１及び２と実施例３～６を比較すると、実施例３～６の半導体発光装置の方が発光効率が高い。これは、実施例３及び４

は橙色蛍光体の発光スペクトルの半値幅が特に広いことに起因し、また、実施例５及び６は橙色蛍光体に加えて緑色蛍光体を備えていることに起因する。

[0151] [表4]

	LEDピーク波長(nm)	橙色蛍光体	赤色蛍光体	緑色蛍光体	黄色蛍光体
実施例１	450	製造例１－１	製造例３	—	—
実施例２	460	製造例１－１	製造例３	—	—
実施例３	450	製造例１－２	製造例３	—	—
実施例４	460	製造例１－２	製造例３	—	—
実施例５	450	製造例１－３	製造例３	製造例２	—
実施例６	460	製造例１－３	製造例３	製造例２	—
比較例１	460	-	製造例３	-	Ce賦活YAG

[0152] [表5]

	蛍光体重量比率					(赤色蛍光体)／(赤色以外の蛍光体)重量比率
	樹脂	橙色蛍光体	赤色蛍光体	緑色蛍光体	黄色蛍光体	
実施例１	1.000	0.152	0.018	—	—	0.12
実施例２	1.000	0.149	0.018	—	—	0.12
実施例３	1.000	0.178	0.006	—	—	0.03
実施例４	1.000	0.165	0.008	—	—	0.05
実施例５	1.000	0.141	0.012	0.018	—	0.08
実施例６	1.000	0.141	0.010	0.017	—	0.06
比較例１	0.041	—	0.080	—	1.000	0.51

[0153] [表6]

	Ra	R9	TCP	Duv	u'	v'	LED相対発光効率(%)
実施例１	74.3	7.1	2797.6	1.21	0.258	0.527	100.00
実施例２	76.5	11.4	2820.1	2.83	0.257	0.529	102.00
実施例３	72.8	2.6	2792.3	-0.27	0.259	0.525	107.90
実施例４	75.8	9.8	2795.4	0.63	0.258	0.526	108.90
実施例５	74.3	10.2	2836.6	-0.43	0.257	0.524	102.10
実施例６	76.2	11.6	2826.5	0.89	0.257	0.526	104.10
比較例１	85.0	49.1	2818.5	0.45	0.257	0.526	87.60

産業上の利用可能性

[0154] 本発明の半導体発光素子は、発光効率が高く、高いＲａ及びＲ９を示す、電球色光を発する。このため、家庭用照明、車両用灯具等の各種照明器具に好適に使用することができる。

符号の説明

[0155]

１	発光装置
２	発光素子
３	プリント配線基板
４	樹脂枠
５	モールド樹脂
６	ＩｎＧａＮ層
７	ｐ側電極
８	ｎ側電極
９	ｎ電極部
１０	接着剤
１１	ｐ電極部
１２	金属ワイヤ
１３	橙色蛍光体
１４	赤色蛍光体

請求の範囲

[請求項1] 電球色領域の白色光を発する発光装置であって、

青色光を発する発光素子と、当該青色光を吸収して橙色光を発する橙色蛍光体と、当該青色光を吸収して赤色光を発する赤色蛍光体とを少なくとも備え、

上記橙色蛍光体は、下記式

$cCaAlSiN_3 \cdot (1-c)LiSi_2N_3$

（但し、０．２≦ｃ≦０．８）

で表される組成を有する結晶に、Ｃｅと酸素とが固溶した固溶体結晶からなるＣｅ賦活$CaAlSiN_3$蛍光体であることを特徴とする発光装置。

[請求項2] 上記赤色蛍光体と上記赤色蛍光体以外の蛍光体との重量比率は、

（赤色蛍光体）／（赤色蛍光体以外の蛍光体） ＜ ０．２

であることを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項3] 上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が１３０ｎｍ以上であることを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項4] 上記橙色蛍光体は、Ｌｉを１．４重量％以上４重量％以下含有することを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項5] 上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活窒化物系若しくは酸窒化物系蛍光体であることを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項6] 上記赤色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が７０ｎｍ以上であることを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項7] 上記赤色蛍光体は、Ｅｕ賦活$MAlSiN_3$蛍光体（Ｍ＝Ｃａ，Ｓｒ）であることを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

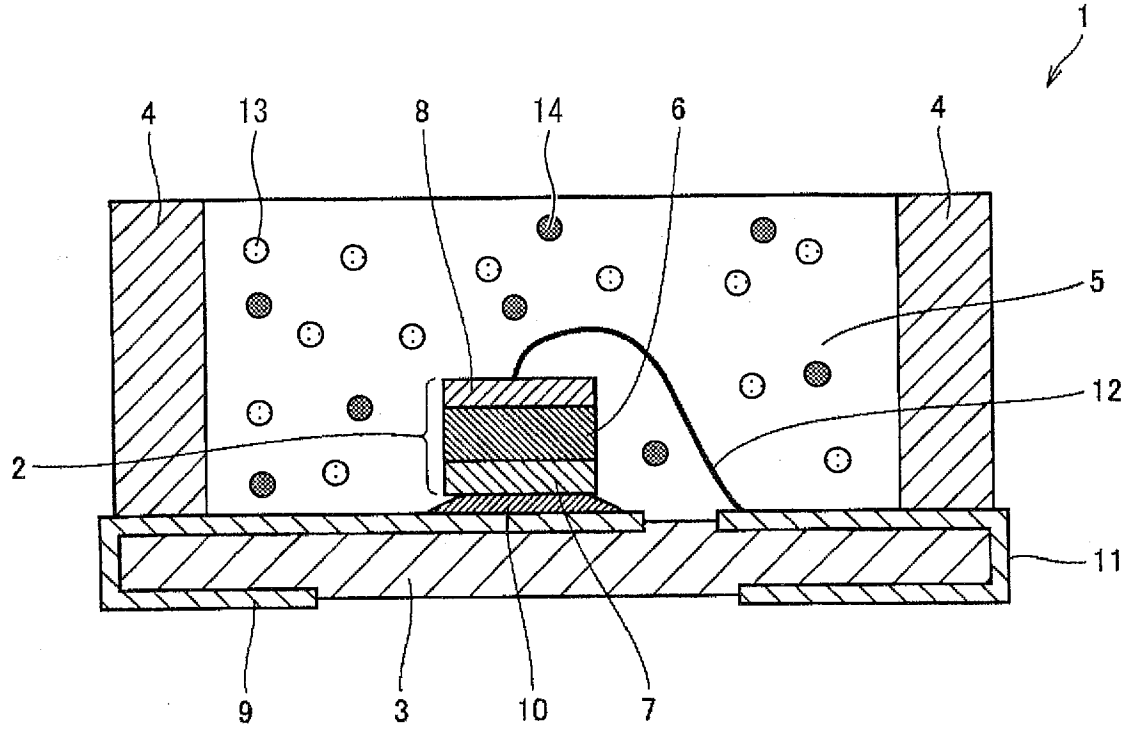
[請求項8] 上記赤色蛍光体及び橙色蛍光体に加えて、緑色蛍光体を含有することを特徴とする請求項１に記載の発光装置。

[請求項9] 上記緑色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が５５ｎｍ以下であることを特徴とする請求項８に記載の発光装置。

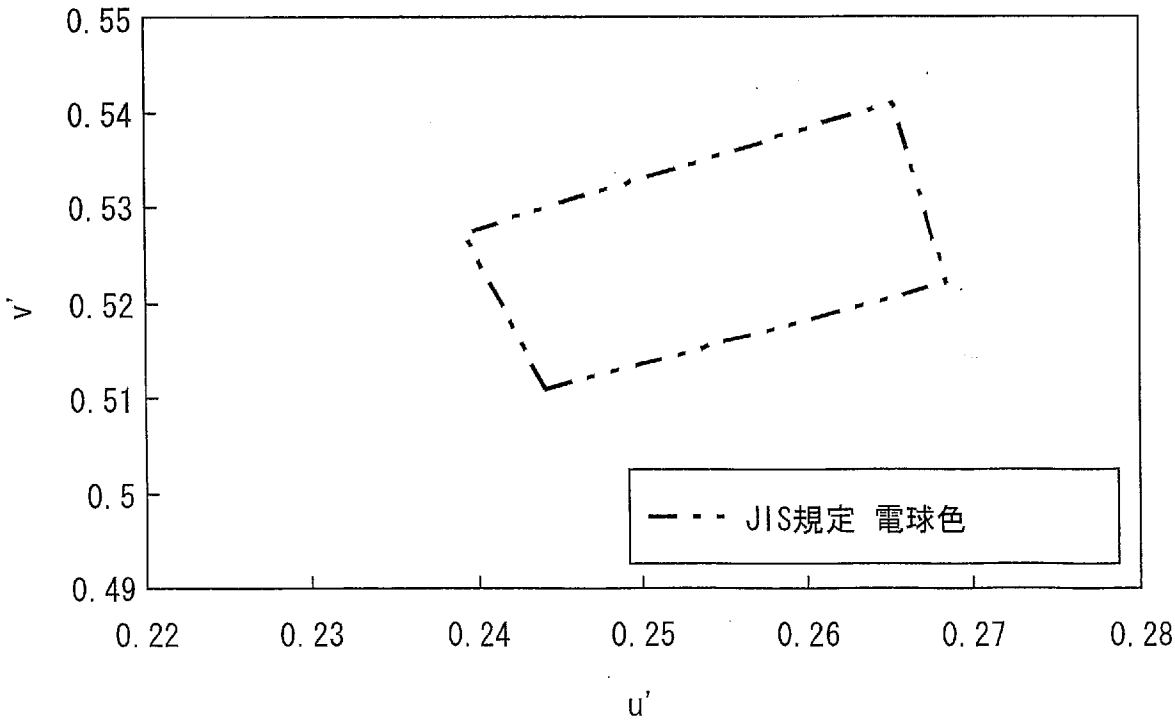
［請求項10］　上記緑色蛍光体はＥｕ賦活βサイアロン蛍光体であることを特徴とする、請求項８に記載の発光装置。

［請求項11］　上記Ｅｕ賦活βサイアロン蛍光体は、６００ｎｍにおける光の吸収率が１０％以下であることを特徴とする請求項１０に記載の発光装置。

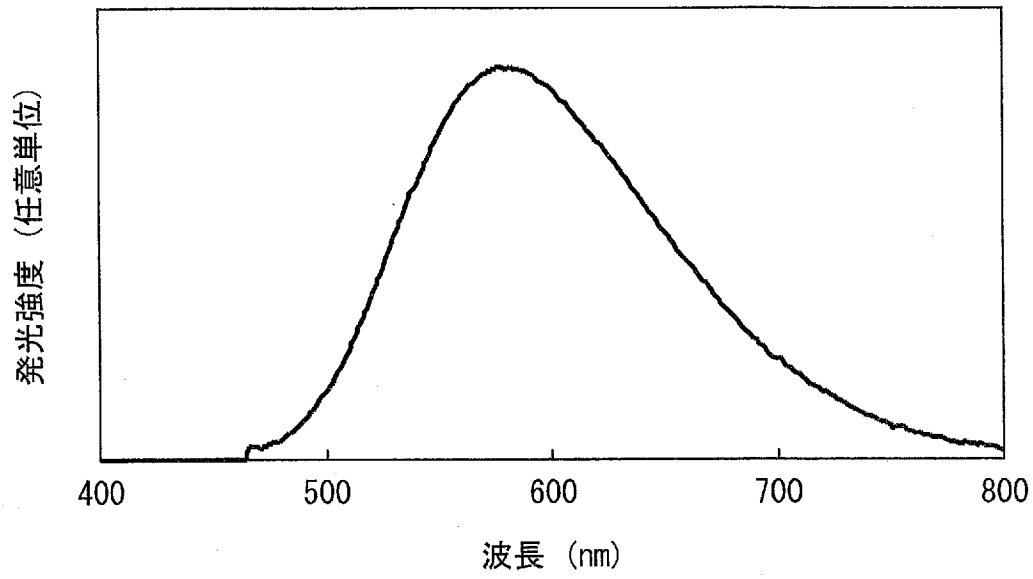
[図1]


1
4
13
8
14
6
4
5
12
2
11
9
3
10
7

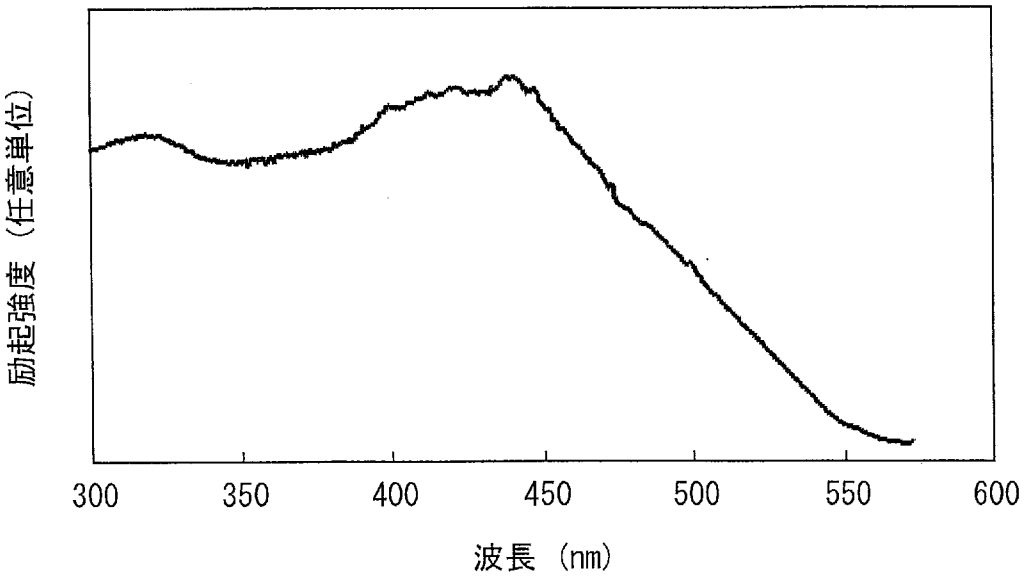
[図2]


0.55
0.54
0.53
0.52
0.51
0.5
0.49
v'
0.22
0.23
0.24
0.25
0.26
0.27
0.28
u'
JIS規定 電球色

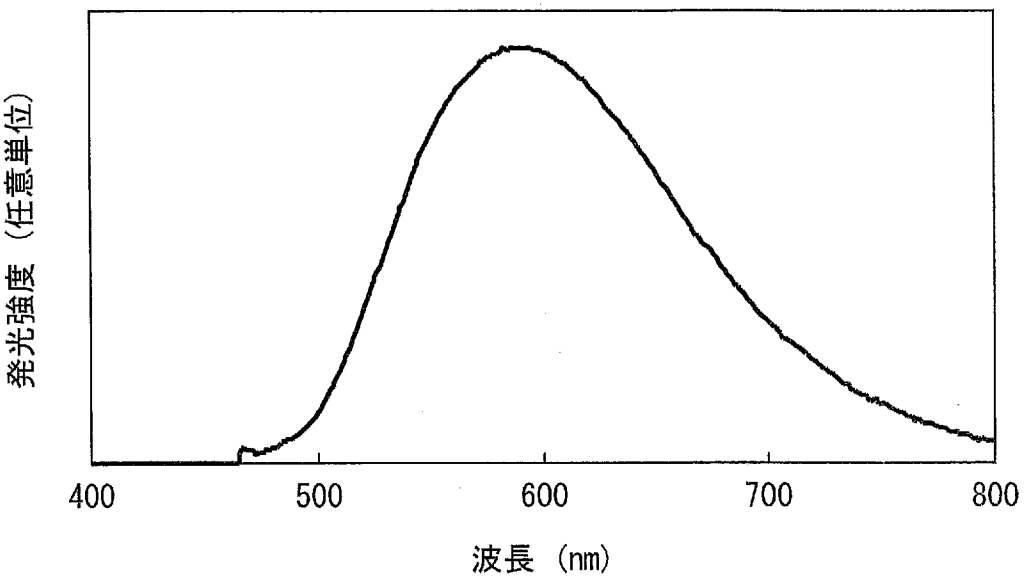
[図3]


発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

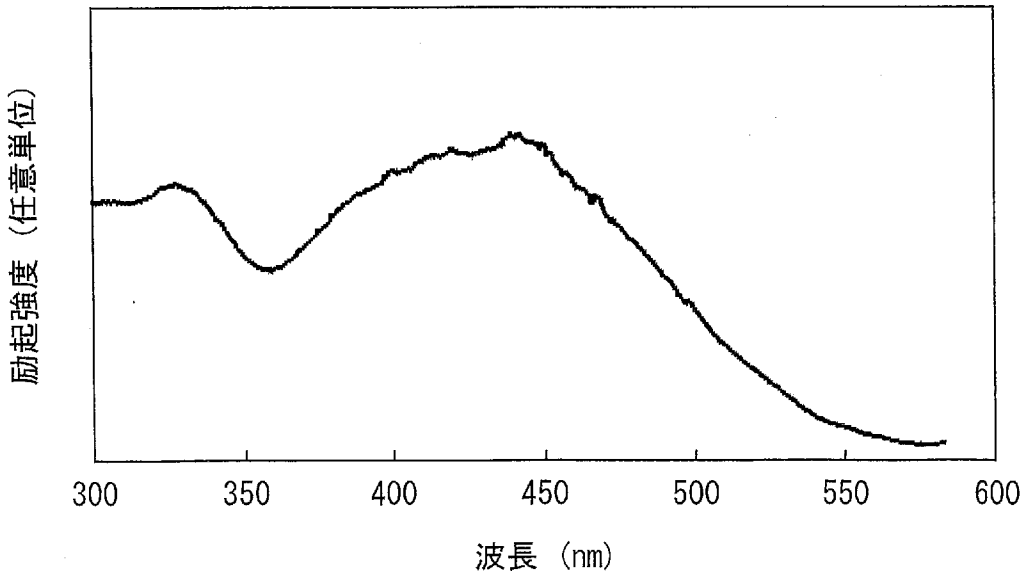
[図4]


励起強度（任意単位）
300
350
400
450
500
550
600
波長（nm）

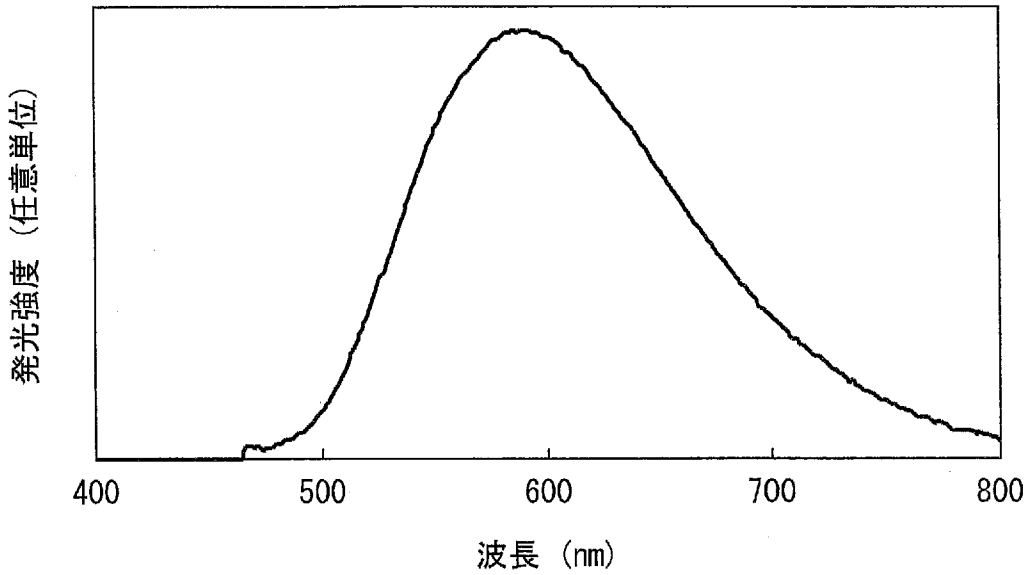
[図5]


発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

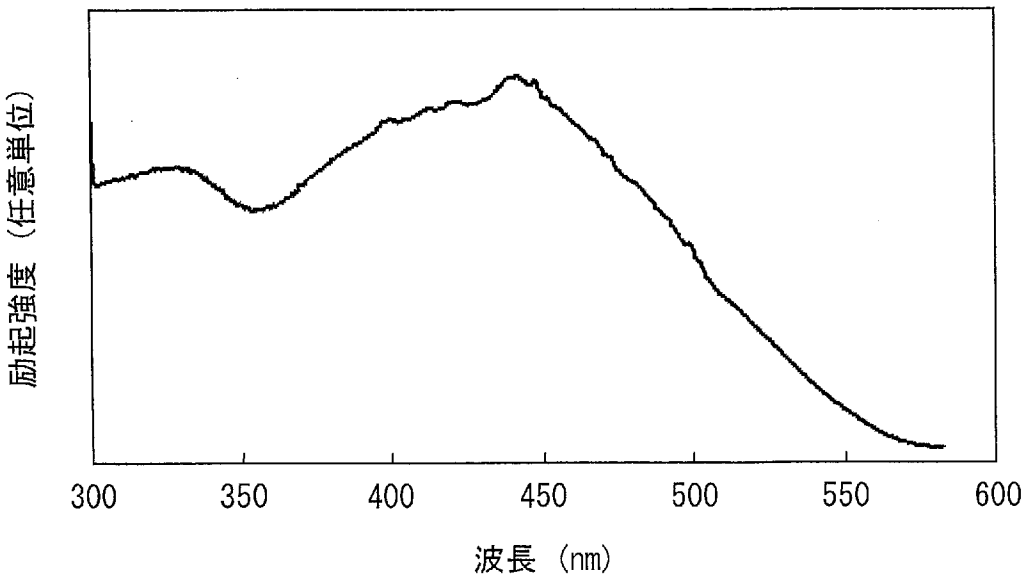
[図6]


励起強度（任意単位）
300
350
400
450
500
550
600
波長（nm）

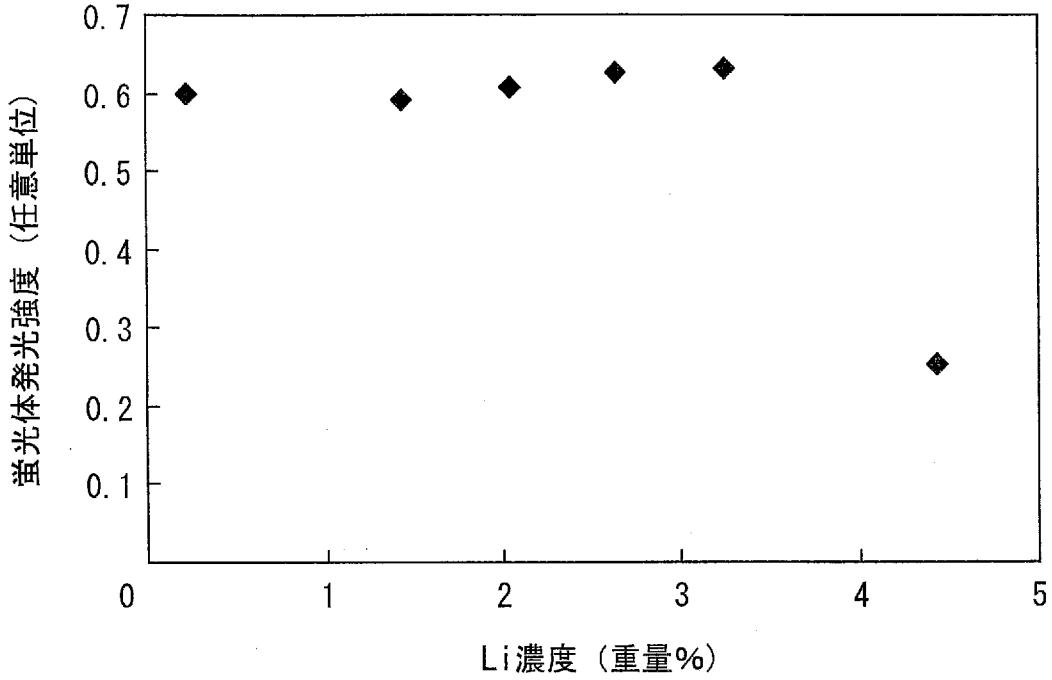
[図7]


発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

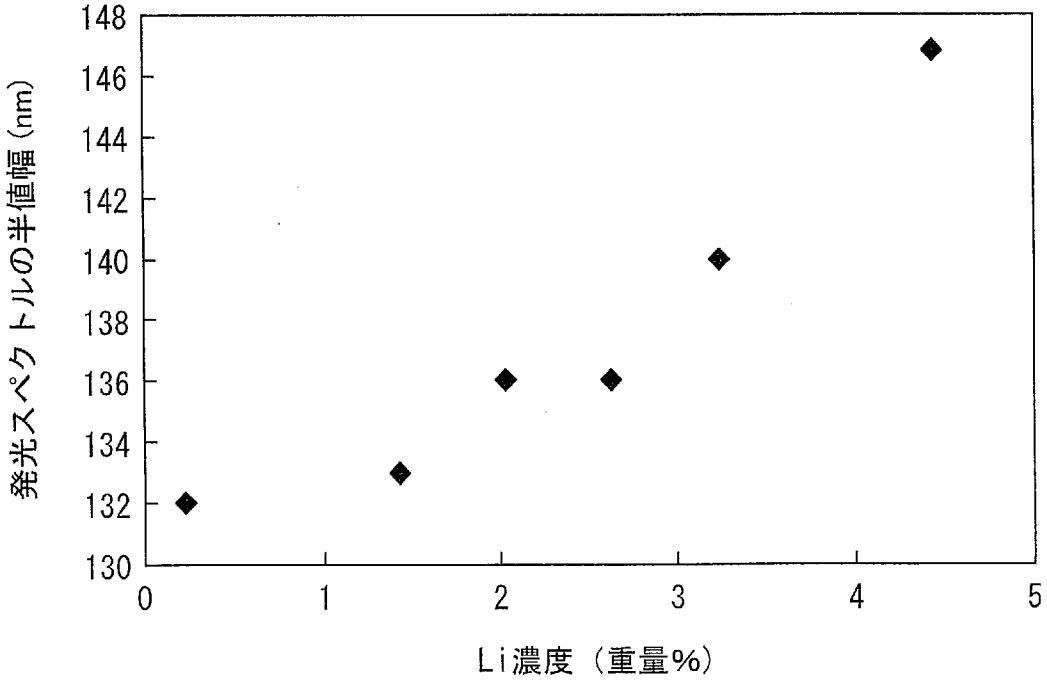
[図8]


励起強度（任意単位）
300
350
400
450
500
550
600
波長（nm）

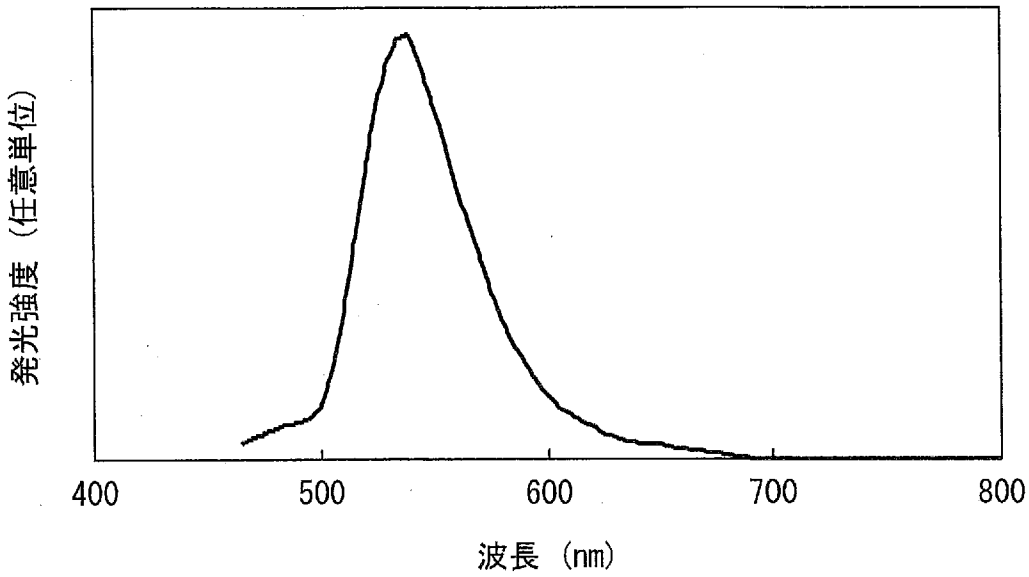
[図9]


0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
蛍光体発光強度（任意単位）
0
1
2
3
4
5
Li濃度（重量%）

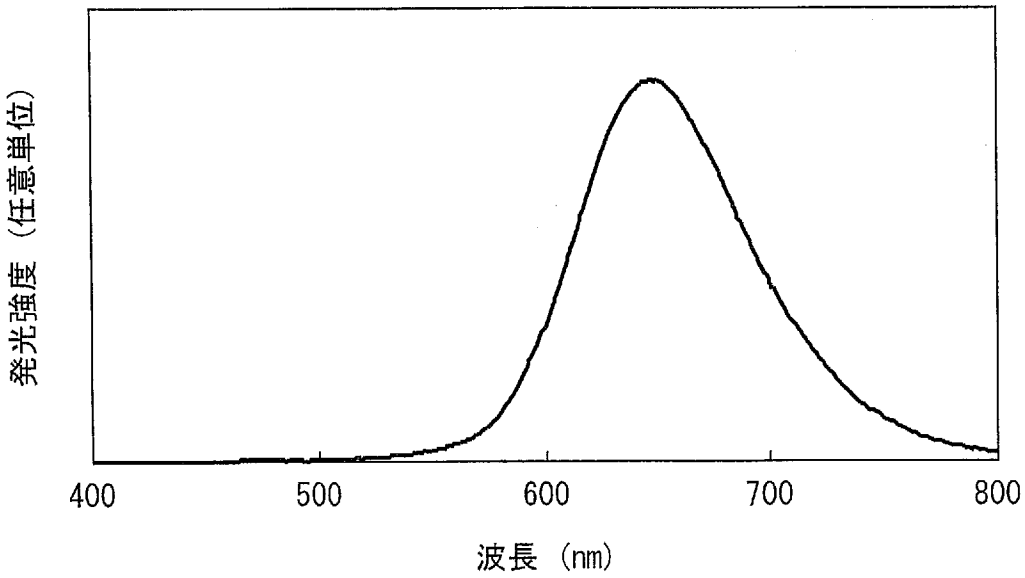
[図10]


148
146
144
142
140
138
136
134
132
130
発光スペクトルの半値幅（nm）
0
1
2
3
4
5
Li濃度（重量%）

[図11]

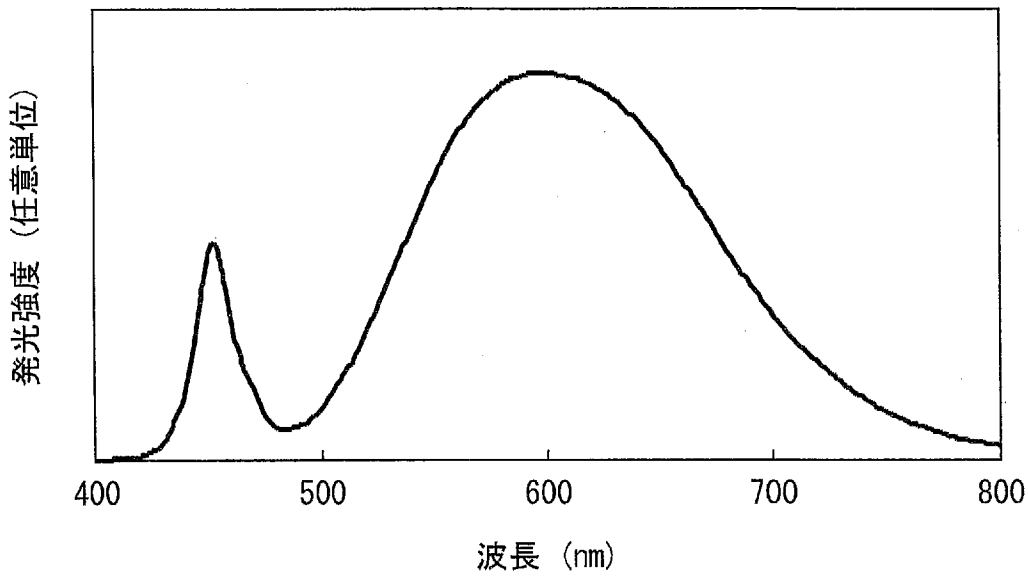


[図12]

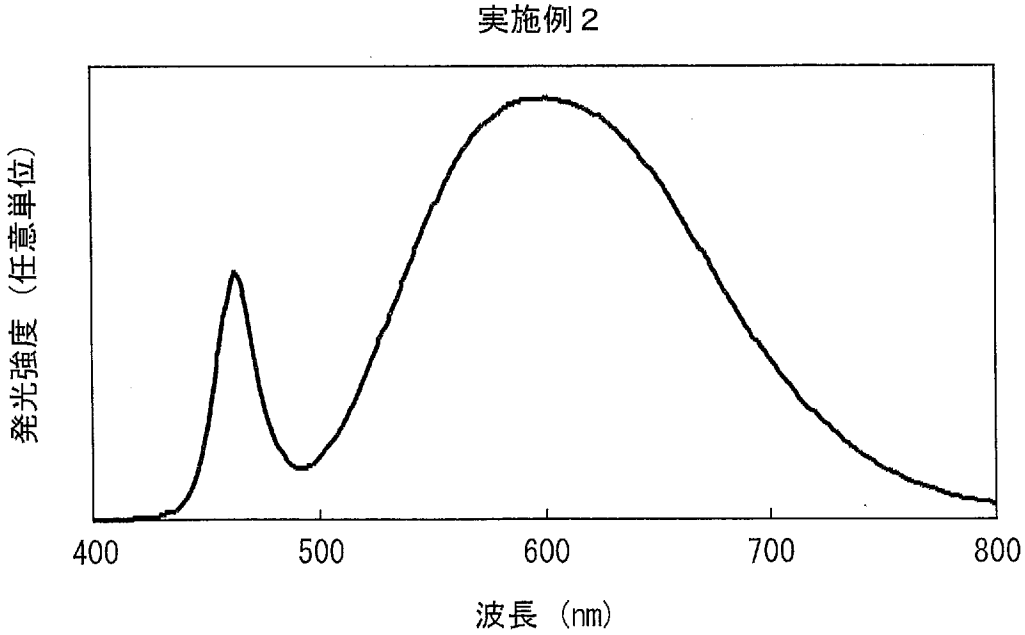


[図13]

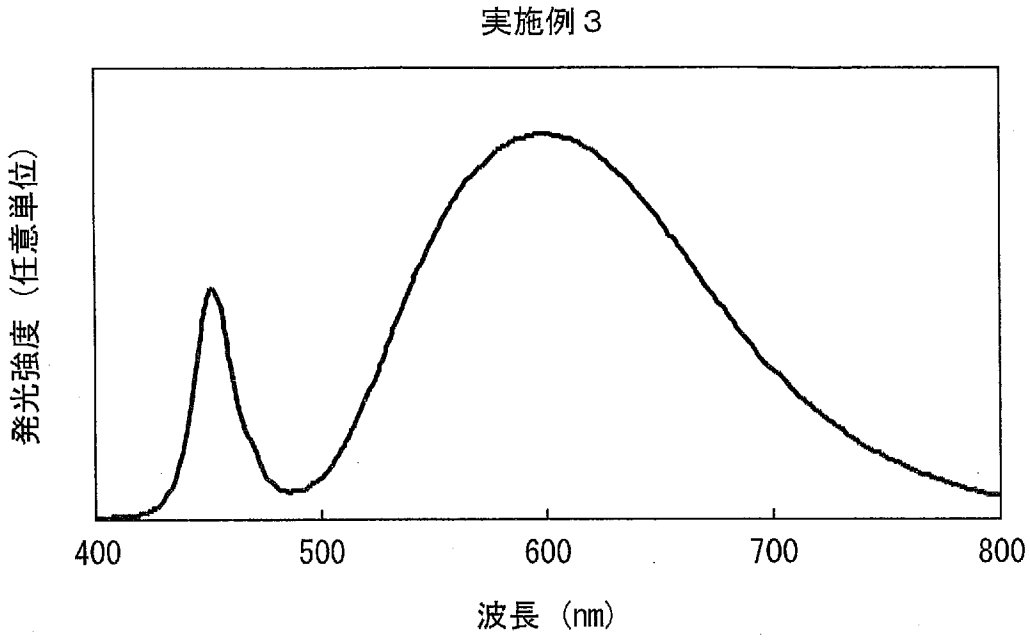
実施例１



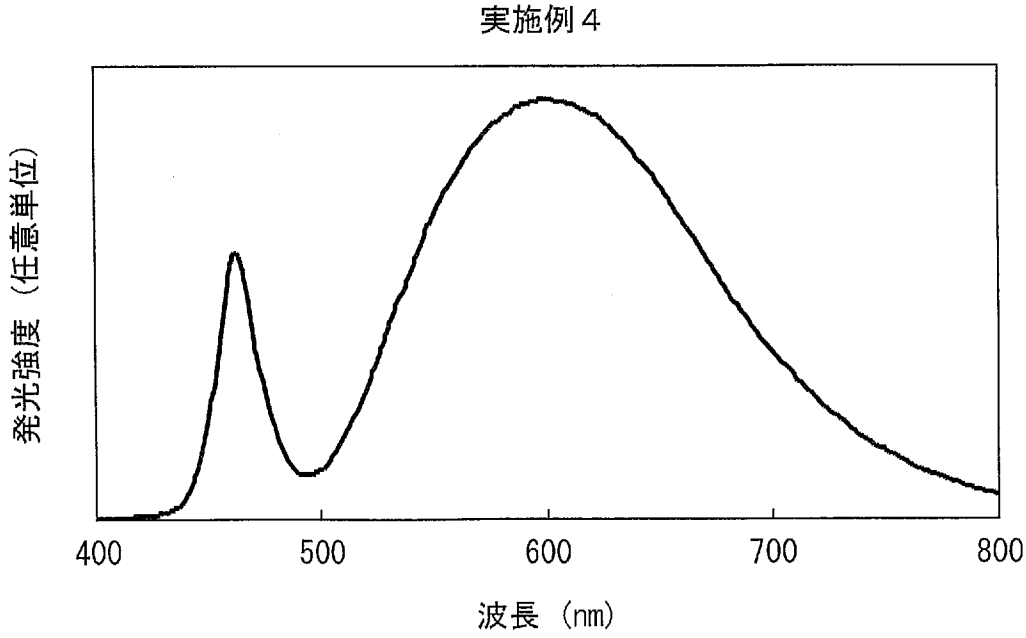
[図14]


実施例２
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

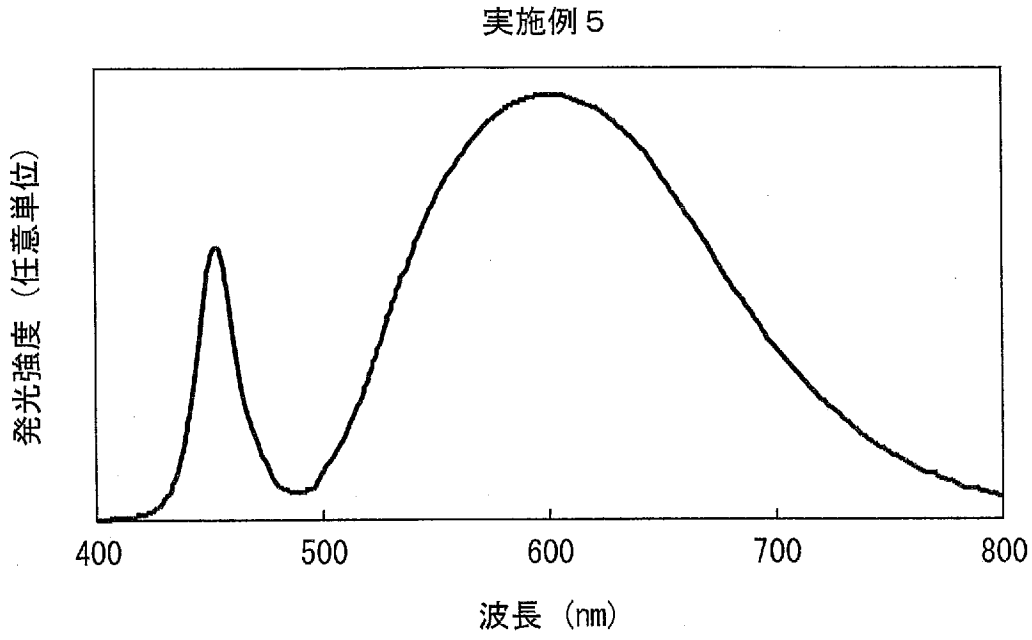
[図15]


実施例３
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

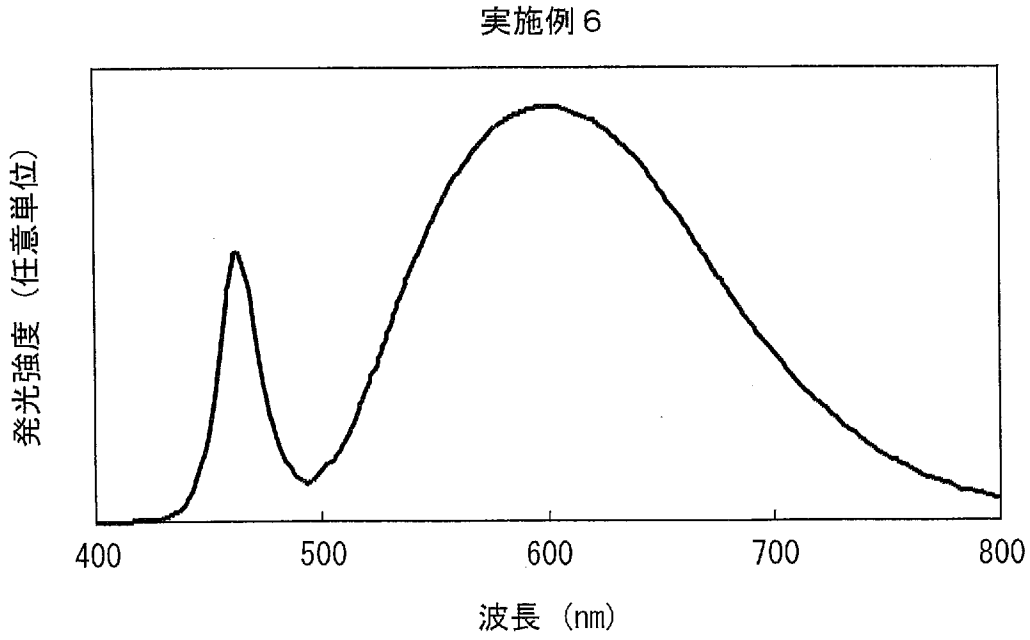
[図16]


実施例４
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

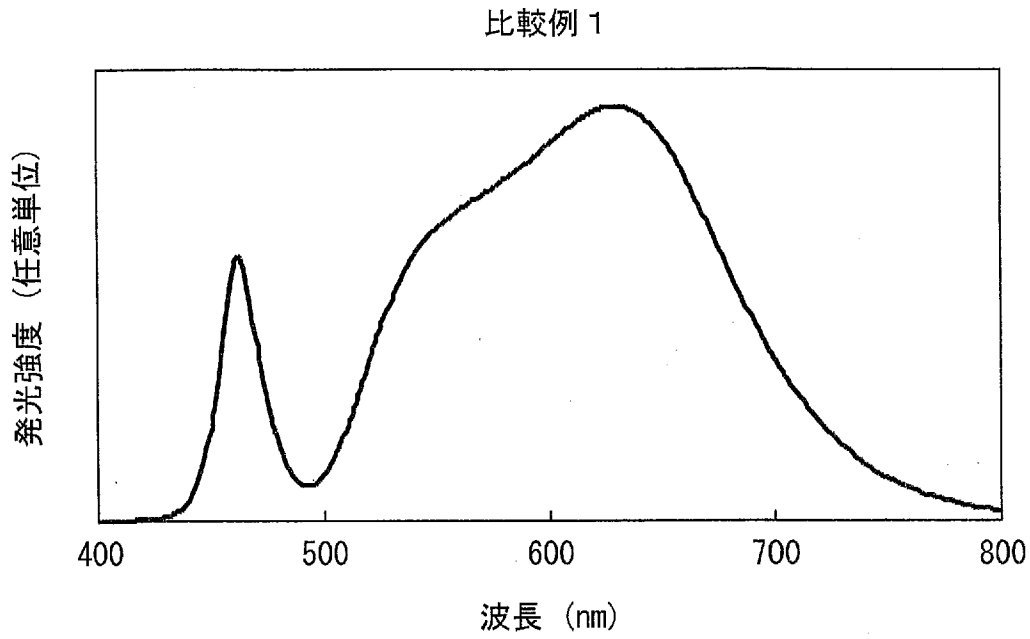
[図17]


実施例５
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

[図18]


実施例６
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

[図19]


比較例１
発光強度（任意単位）
400
500
600
700
800
波長（nm）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/066230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L33/50(2010.01)i, *C09K11/08*(2006.01)i, *C09K11/64*(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)
H01L33/50, C09K11/08, C09K11/64

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X	WO 2006/126567 A1 (Mitsubishi Chemical Corp., Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 30 November 2006 (30.11.2006), claims; paragraphs [0149] to [0162], [0172], [0180], [0183], [0184], [0202] to [0209], [0214]; example IV-1; fig. 13 to 14 & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & EP 1887067 A1	1-11
P,X	WO 2010/110457 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 October, 2011 (12.10.11)	25 October, 2011 (25.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６６２３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L33/50(2010.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/64(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.　H01L33/50, C09K11/08, C09K11/64

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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	関連する請求項の番号
X	WO 2006/126567 A1（三菱化学株式会社、独立行政法人物質・材料研究機構）2006.11.30, 特許請求の範囲、[0149]-[0162]、[0172]、[0180]、[0183]、[0184]、[0202]-[0209]、[0214]、実施例 IV-1、図13-14 & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & EP 1887067 A1	1-11
P,X	WO 2010/110457 A1（独立行政法人物質・材料研究機構）2010.09.30, 特許請求の範囲、実施例等（ファミリーなし）	1-11

☐　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 １２．１０．２０１１	国際調査報告の発送日 ２５．１０．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　４５１０ 馬籠　朋広 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３