

(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
2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125422 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/80 (2006.01)
C04B 35/653 (2006.01) H01L 33/48 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055935
- (22) 国際出願日: 2011年3月14日(14.03.2011)
- (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 2010-081024 2010年3月31日(31.03.2010) JP
特願 2010-081016 2010年3月31日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大坪 英樹(OHTSUBO, Hideki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 坂田 信一(SAKATA,

Shin-ichi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 石飛 信一(ISHITOBI, Shinichi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 市園 泰之(ICHIZONO, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 宮本典史(MIYAMOTO, Norifumi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 射場 久善(IBA, Hisayoshi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 伊丹 勝, 外(ITAMI, Masaru et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台2丁目5番地 村田ビル4A Tokyo (JP).

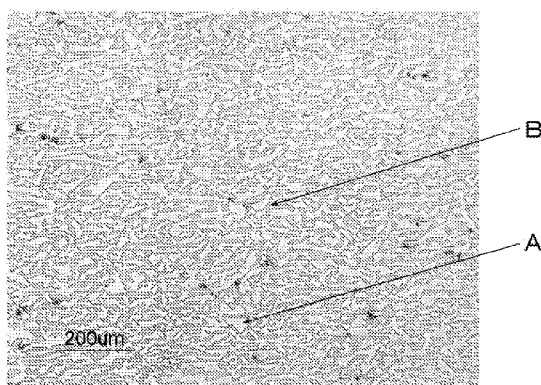
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC COMPOSITES FOR LIGHT CONVERSION, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND LIGHT-EMITTING DEVICES PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: 光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置

[図2]



(57) Abstract: Provided are: ceramic composites for light conversion, which, even when the fluorescence peak wavelength is adjusted to the longer-wavelength side by enhancing the content of Gd or Ce, can ensure high radiation flux; a process for the production of the ceramic composites; and light-emitting devices provided with the ceramic composites. A ceramic composite for light conversion, which is a solidification product consisting of a composition that is represented by a specific formula and that has a structure wherein at least two phases, namely, the first and second oxide phases are continuously and three-dimensionally entangled with each other, characterized in that the first phase is a $Y_3Al_5O_{12}$ phase activated with fluorescent Ce, with the second phase being an Al_2O_3 phase, and the first and second phases account for at least 97% by area of the cross section of the solidification product. A ceramic composite for light conversion as described above, characterized in that the first phase is a $Y_3Al_5O_{12}$ phase activated with Gd and fluorescent Ce, with the second phase being an Al_2O_3 phase, and the first and second phases account for at least 97% by area of the cross section of the solidification product.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/125422 A1



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.

(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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

GdやCeの割合を多くして蛍光のピーク波長を長波長側に調整しても、高い放射束を維持可能な光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置を提供する。少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した特定の式で表わされる組成物からなる凝固体であって、前記第1相は、蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体、又は前記第1相は、Gd及び蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体である。

明 細 書

発明の名称：

光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置 技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイ、照明、及びバックライト光源等に利用できる発光ダイオード等に用いられる光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、青色発光素子を発光源とする白色発光装置の開発研究が盛んに行われている。特に青色発光ダイオード素子を用いた白色発光ダイオードは軽量で、水銀を使用せず、長寿命であることから、今後、需要が急速に拡大することが予測されている。なお、発光素子として発光ダイオード素子を用いた発光装置を発光ダイオードという。青色発光ダイオード素子の青色光を白色光に変換する方法として最も一般的に行なわれている方法は、青色と補色関係にある黄色を混色することにより擬似的に白色を得るものである。例えば特許文献１に記載されているように、青色光を発光する発光ダイオード素子の前面に、青色光の一部を吸収して黄色光を発する蛍光体を含有するコーティング層を設け、その先に光源の青色光と蛍光体からの黄色光を混色するモールド層等を設けることで、白色発光ダイオードを構成することができる。蛍光体としてはセリウムで付活されたＹＡＧ（ $Y_3Al_5O_{12}$ ）（以下ＹＡＧ：Ｃｅと記す）粉末等が用いられる。

[0003] しかし、特許文献１に代表される、現在一般的に用いられている白色発光ダイオードの構造では、蛍光体粉末をエポキシ等の樹脂と混合し塗布するため、蛍光体粉末と樹脂の混合状態の均一性確保、及び塗布膜の厚みの安定化等の制御が難しく、白色発光ダイオードの色むら・バラツキが生じやすいことが指摘されている。また、蛍光体粉末を用いる際に必要となる樹脂は、金属やセラミックに比べ耐熱性に劣るため、発光素子からの熱による変性で透

過率の低下を起こしやすい。そのため、現在求められている白色発光ダイオードの高出力化へのネックとなっている。

[0004] 本発明者らは、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体相と Al_2O_3 相とを含む複数の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている凝固体からなる光変換用セラミック複合体、及び青色発光素子と前記光変換用セラミック複合体を用いて構成される白色発光装置を提案している（特許文献 2）。前記光変換用セラミック複合体は、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体相が均一に分布するため、均質な黄色蛍光を安定して得ることができ、かつセラミックであるため耐熱性に優れる。また、それ自身がバルク体であるため、特許文献 1 のように、白色発光装置の構成に樹脂を必要としない。このため白色発光装置は、色むら・バラツキが小さく、また高出力化に極めて好適である。

[0005] 青色発光ダイオード素子と $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体を用いた白色発光装置において、現在一般的に使用されている青色発光ダイオード素子の光は、ピーク波長が 460 nm 付近の青色（例えば CIE 1931 色度座標（以後、色度座標） $C_x = 0.135$ 、 $C_y = 0.08$ ）である。これは、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体の発光効率がこの波長域で高くなるためである。ところで、発光波長の調整がされていない $\text{YAG}:\text{Ce}$ （以後、無調整 $\text{YAG}:\text{Ce}$ ）蛍光体の蛍光の色は、ピーク波長を 530～545 nm 付近に持つ黄色（例えば、色度座標 $C_x = 0.41$ 、 $C_y = 0.56$ ）である。このため 460 nm 付近の青色発光ダイオード素子からの光と無調整 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体からの光を混色した場合、白色（例えば 6000 K：色度座標 $C_x = 0.32$ 、 $C_y = 0.34$ ）より緑色側に外れてしまう。従って、この構成により白色を得るためには、蛍光のピーク波長がより赤色側（長波長側）にある $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体を用いる必要がある。

[0006] $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体は、付活剤である Ce 量を増加させることで、蛍光波長のピークを長波長側へ移動させることができることが公知技術として知られている（非特許文献 1）。これにより、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 蛍光体の蛍光波長のピークを 560 nm 付近にまで移動させることができる。

[0007] また、YAG:Ce蛍光体は、例えばY元素をGd元素で一部置換することで、蛍光波長のピークを長波長側へシフトさせることができることが、公知技術として知られている（非特許文献2、3）。こうして蛍光波長を長波長側へ調整したYAG:Ce蛍光体と青色発光ダイオード素子を組み合わせて白色発光ダイオードを構成し、白色（CIE色度座標 $C_x=0.33$ 、 $C_y=0.33$ ）を得る方法が特許文献2で提案されている。

[0008] 特許文献2に記載の前記光変換用セラミック複合体においても、本発明者らは、凝固体全体の組成を調整することにより、蛍光波長のピークを550～560nm、又は540～580nmの範囲で調整できることを示している（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2000-208815号公報

特許文献2：WO2004/065324

特許文献3：WO2007/051108

[0010] 非特許文献1：J. Physics and Chemistry of Solids, vol 65 (2004) p 845-850

非特許文献2：マテリアルインテグレーション, vol. 16, No. 7, (2003) p 41-46

非特許文献3：応用物理 第71巻 第12号 (2002) p 1518-1522

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、特許文献3記載の方法により得られた光変換用セラミック複合体は、光変換用セラミック複合体の蛍光波長のピークを長波長側に調整すると、得られる白色光のスペクトルの積分値（全放射束）が小さくなる。

[0012] 全放射束が小さくなる理由として、次の理由が考えられる。光変換用セラ

ミック複合体 1 を構成する酸化物相は、 $YAG:Ce$ 相、 Al_2O_3 相、 $(Y, Ce)AlO_3$ 相、 $(Y, Ce)_4Al_2O_9$ 相、 $CeAl_{11}O_{18}$ 相、 Y_2O_3 相、及び CeO_2 相等のうち少なくとも 2 相であり、 Gd 元素が含まれる場合には、 $YAG:(Gd, Ce)$ 相、 Al_2O_3 相、 $(Y, Gd, Ce)AlO_3$ 相、 $(Y, Gd, Ce)_4Al_2O_9$ 相、 $(Gd, Ce)Al_{11}O_{18}$ 相、 Y_2O_3 相、 Gd_2O_3 相、及び CeO_2 相等のうち少なくとも 2 相であるが、 $YAG:Ce$ 相及び $YAG:(Gd, Ce)$ 相、並びに Al_2O_3 相以外の相は、その連続性が低いことが多く、光を散乱させ、光の透過率を低下させやすい。特に、 $YAG:Ce$ 相の Ce 分率並びに $YAG:(Gd, Ce)$ 相の Gd 及び Ce 分率を大きくすることで、光変換用セラミック複合体の蛍光のピーク波長を長波長側に調整できるが、光変換用セラミック複合体全体の組成において、 Gd や Ce の割合が大きくなり、 Ce を大きな割合で含む $CeAlO_3$ 相及び $CeAl_{11}O_{18}$ 相等並びに Gd 及び／又は Ce を大きな割合で含む $(Gd, Ce)AlO_3$ 相及び $(Gd, Ce)Al_{11}O_{18}$ 相等の体積割合も増大する傾向がある。これにより、白色光のスペクトルの放射束が低下するものと考えられる。

[0013] また、特許文献 2 の実施例 1 には、 $YAG:Ce$ 相、及び Al_2O_3 相のみから構成される光変換用セラミック複合材料が開示されている。この光変換用セラミック複合材料の原料組成は、下記の式 (3) で示される組成式において、 $x' = 0.8200$ 、 $c' = 0.0033$ であるが、製造された凝固体においては、その $YAG:Ce$ 相の Ce 分率が低いために、約 470 nm の青色光の入射によって発する蛍光のピーク波長が 530 nm に留まっている。

[0014] そこで本発明は、 Gd や Ce の割合を多くして蛍光のピーク波長を長波長側に調整しても、高い放射束を維持可能な光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 以上の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、 Y

AG : Ce相及びYAG : (Gd, Ce)相、並びに Al_2O_3 相以外の相の生成を抑制することにより、蛍光のピーク波長を長波長側に調整しても高い放射束を維持する光変換用セラミック複合体を得ることができることを見出した。

[0016] すなわち、本発明は、少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した式(1)で表わされる組成物からなる凝固体であって、前記第1相は、蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体である。

[0017] [数1]

$$x \cdot AlO_{3/2} - y \cdot (a \cdot YO_{3/2} - c \cdot CeO_2) \quad \dots (1)$$

(x、y、a、及びcはモル分率であり、 $0.770 < x < 0.835$ 、 $0.002 \leq c < 0.012$ 、 $x + y = 1$ 、及び $a + c = 1$ である。)

[0018] また、本発明は、少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した式(2)で表わされる組成物からなる凝固体であって、前記第1相は、Gd及び蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体である。

[0019] [数2]

$$x \cdot AlO_{3/2} - y \cdot (a \cdot YO_{3/2} - b \cdot GdO_{3/2} - c \cdot CeO_2) \quad \dots (2)$$

(x、y、a、b、及びcはモル分率であり、 $0.770 < x < 0.835$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.01$ 、 $x + y = 1$ 、及び $a + b + c = 1$ である。)

[0020] また、本発明は、発光素子と前記光変換用セラミック複合体を備えることを特徴とする発光装置である。

[0021] さらに、本発明は、原料酸化物を融解させて、一方向凝固法により融解物

を凝固させて光変換用セラミック複合体を製造する方法であって、前記原料酸化物が式（３）で表わされる組成物であり、かつ前記一方向凝固法の凝固方向に付与される温度低下勾配が $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上、及び凝固方向への移動速度が $25\text{ mm}/\text{時間}$ 以下であることを特徴とする前記光変換用セラミック複合体の製造方法である。

[0022] [数3]

$$x' \cdot \text{AlO}_{3/2} - y' \cdot (a' \cdot \text{YO}_{3/2} - c' \cdot \text{CeO}_2) \quad \dots (3)$$

(x' 、 y' 、 a' 、及び c' はモル分率であり、 $0.770 < x' < 0.835$ 、 $0.004 \leq c' < 0.04$ 、 $x' + y' = 1$ 、 $a' + c' = 1$ である。)

[0023] また、本発明は、原料酸化物を融解させて、一方向凝固法により融解物を凝固させて光変換用セラミック複合体を製造する方法であって、前記原料酸化物が式（４）で表わされる組成物であり、かつ前記一方向凝固法の凝固方向に付与される温度低下勾配が $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上、及び凝固方向への移動速度が $25\text{ mm}/\text{時間}$ 以下であることを特徴とする前記光変換用セラミック複合体の製造方法である。

[0024] [数4]

$$x' \cdot \text{AlO}_{3/2} - y' \cdot (a' \cdot \text{YO}_{3/2} - b' \cdot \text{GdO}_{3/2} - c' \cdot \text{CeO}_2) \quad \dots (4)$$

(x' 、 y' 、 a' 、 b' 、及び c' はモル分率であり、 $0.770 < x' < 0.835$ 、 $0 < b' < 0.3$ 、 $0.001 \leq c' < 0.04$ 、 $x' + y' = 1$ 、及び $a' + b' + c' = 1$ である。)

発明の効果

[0025] 以上のように、本発明によれば、GdやCeの割合を多くして蛍光のピーク波長を長波長側に調整しても、高い放射束を維持可能な光変換用セラミック複合体、その製造方法、及びそれを備えた発光装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] 発光装置の実施形態を示す模式的断面図である。

[図2]実施例1に係る光変換用セラミック複合体の断面の顕微鏡写真である。

[図3]実施例2に係る光変換用セラミック複合体の断面の顕微鏡写真である。

[図4]比較例1に係る光変換用セラミック複合体の断面の顕微鏡写真である。

[図5]実施例7に係る光変換用セラミック複合体の断面の顕微鏡写真である。

[図6]比較例5に係る光変換用セラミック複合体の断面の顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0028] [光変換用セラミック複合体]

本発明に係る光変換用セラミック複合体は、少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した式(1)又は式(2)で表される組成物からなる凝固体である。

「少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織」とは、図2に示されるように、各相間に、アモルファス等の境界相が存在せず、酸化物相同士が直接接して存在している組織である。

[0029] 式(1)中の x 、 y 、 a 、及び c は、次の方法により求めることができる。本発明に係る光変換用セラミック複合体の粉碎物を炭酸ナトリウムとホウ酸で加熱融解させた後、塩酸、及び硫酸を加えて加熱溶解させる。得られた溶解物について、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)を行って、Al、Y、及びCeの相対重量を求め、その結果から、 x 、 y 、 a 、及び c を算出する。

[0030] 式(1)中の x が、0.770以下、又は0.835以上の場合、第1相、又は第2相が粗大化する領域が凝固体の広範囲に生じ、凝固体にクラックが発生しやすくなる。

[0031] 式(1)中の c が、0.002より小さくなる場合は、波長420nm～500nmにピークを有する光を吸収することによって発する蛍光のピーク波長が、例えば550nm未満などの短波長になる。 c が0.012以上になる場合は、第1相及び第2相以外の相である $CeAlO_3$ 相や $CeAl_{11}O$

Al_{18} 相等の複合酸化物相が高い体積割合で存在する。

- [0032] また、式（２）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c は、次の方法により求めることができる。本発明に係る光変換用セラミック複合体の粉碎物を炭酸ナトリウムとホウ酸で加熱融解させた後、塩酸、及び硫酸を加えて加熱溶解させる。得られた溶解物について、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）を行って、 Al 、 Y 、 Gd 、及び Ce の相対重量を求め、その結果から、 x 、 y 、 a 、 b 、及び c を算出する。
- [0033] 式（２）中の x が、 0.770 以下、又は 0.835 以上の場合は、第１相、又は第２相が粗大化する領域が凝固体の広範囲に生じ、凝固体にクラックが発生しやすくなる。
- [0034] 式（２）中の b が、 0.2 以上になる場合は、第１相及び第２相以外の相である $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相や $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で存在する。
- [0035] 式（２）中の c が 0.01 以上になる場合は、第１相及び第２相以外の相である CeAlO_3 相や $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で存在する。
- [0036] 本発明に係る光変換用セラミック複合体は、凝固体の断面の 97 面積%以上が第１相及び第２相であり、 98 面積%以上が第１相及び第２相であることが好ましい。 97 面積%より小さくなると、青色発光素子と本発明に係る光変換用セラミック複合体とから白色発光装置を構成した場合に、白色発光装置から得られる全放射束が小さくなる。
- [0037] 第１相及び第２相以外の酸化物相は、一般的に、 CeAlO_3 相、 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相、及び $(\text{Y}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相の少なくともいずれか一相の複合酸化物相、又は Gd が含まれる場合には、 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相、 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相、及び $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相の少なくともいずれか一相の複合酸化物相である。
- [0038] 凝固体の断面の第１相及び第２相の合計の面積%は、次のように求めることができる。まず、本発明に係る光変換用セラミック複合体の粉碎物の X 線

回折図により、本光変換用セラミック複合体の構成相を同定する。次いで、本発明に係る光変換用セラミック複合体の凝固体に垂直な断面を鏡面状態になるまで研磨する。その断面を走査型電子顕微鏡により撮影する。これにより、構成相の組成の違いが白黒の明るさ（白～黒）の違いで示される反射電子像が得られ、構成相の違いがその明るさによって明確に識別できる。それと同時に、走査型電子顕微鏡に付帯するEDS（Energy Dispersive Spectroscopy）装置による元素分析により、前記反射電子像と同視野の構成元素マッピング図を得る。以上の結果から、反射電子像上で、第1相（YAG：Ce相又はYAG：（Gd，Ce）相）、及び第2相（Al₂O₃相）を明確にする。その上で、反射電子像上の第1相と同定された領域と第2相と同定された領域の面積をそれぞれ測定し、それらと反射電子像全体の面積から、凝固体の断面の第1相及び第2相の面積%を求める。測定は、少なくとも5視野の反射電子像から行い、その平均値を凝固体の断面の第1相及び第2相の面積%とすることができる。

[0039] 本発明に係る光変換用セラミック複合体は、波長420～500nmにピークを有する光（励起光）を吸収することによって、550～565nmにピークを有する蛍光を発することが好ましい。さらに、Gdが含まれる場合には、波長420～500nmにピークを有する光（励起光）を吸収することによって、550～580nmにピークを有する蛍光を発することが好ましい。これにより、黄色蛍光を効率良く得ることができる。励起光が、波長400～419nm、若しくは501～530nmでも効率が低下するものの、本発明に係る光変換用セラミック複合体は、蛍光を発することができる。さらに励起光が、波長300～360nmの近紫外光でも、本発明に係る光変換用セラミック複合体は、蛍光を発することができる。蛍光のピーク波長は、日本分光製FP6500に積分球を組み合わせた固体量子効率測定装置により測定することができる。蛍光補正は副標準光源により補正を行うことができる。蛍光のピーク波長は、用いる測定機器や補正条件等で若干の差を生じることがある。

[0040] 本発明に係る光変換用セラミック複合体の発する蛍光のピーク波長は、一般的には、第1相（YAG：Ce相）のYサイトのCe置換量が多いほど、より長波長側へシフトし、約565nmまでシフトさせることができる。また、Ce置換量は、式（3）中の c' 、つまりCeのモル分率と、後述の製造条件によって調整することができる。さらに、Gdが含まれる場合には、第1相（YAG：（Gd，Ce）相）のYサイトのGd及びCe置換量が多いほど、より長波長側へシフトし、約580nmまでシフトさせることができる。また、Gd及びCe置換量は、式（4）中の b' 及び c' 、つまりGd及びCeのモル分率と、後述の製造条件によって調整することができる。

[0041] 本発明に係る光変換用セラミック複合体は、板状等の適切な形状に加工されたものでもよい。光変換用セラミック複合体の厚み等を変えることにより、発光装置に用いた場合、色調を容易に制御することができ、形状の精度を保つことで、色調のバラツキを容易に小さく抑えることができる。

[0042] 〔光変換用セラミック複合体の製造方法〕

本発明に係る光変換用セラミック複合体は、式（3）又は式（4）で表わされる原料酸化物を融解させて、所定の条件の一方向凝固法により融解物を凝固させることで作製することができる。例えば、所定温度に保持したルツボに仕込んだ原料酸化物の融解物を、冷却温度を制御しながら冷却凝結（凝固）させる簡単な方法で凝固体を得ることができる。一方向凝固法は、固相／液相界面に最適な温度勾配を与え、結晶成長を一方向にコントロールして凝固を行なう方法である。一方向凝固においては、含まれる結晶相は単結晶状態で連続的に成長する。

[0043] 原料酸化物は、少なくとも1つの酸化物相が蛍光体相であり、かつ式（3）又は式（4）で表わされる組成物であれば、本願出願人が先に開示したセラミック複合材料（特開平7-149597号公報、特開平7-187893号公報、特開平8-81257号公報、特開平8-253389号公報、特開平8-253390号公報、及び特開平9-67194号公報、並びにこれらに対応する米国出願（米国特許第5,569,547号、同第5,4

84, 752号、及び同第5, 902, 963号)) を用いることができる。これらの出願及び特許の開示内容はここに参照して、本出願に含めるものである。

[0044] 一方向凝固においては、凝固方向に付与される温度低下勾配、及び凝固方向への移動速度を制御する。温度低下勾配は、 $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上、好ましくは $50^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ 以上である。温度低下勾配が $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ より低いと、 CeAlO_3 相や $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相、 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相や $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で生成し、青色発光素子と本発明に係る光変換用セラミック複合体とから白色発光装置を構成した場合に、白色発光装置から得られる全放射束が小さくなる場合がある。移動速度は、 $25\text{mm}/\text{時間}$ 以下、好ましくは $2\sim 15\text{mm}/\text{時間}$ である。移動速度が $25\text{mm}/\text{時間}$ を超えると、前記と同様に、 CeAlO_3 相や $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相、 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 相や $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相等の複合酸化物相が高い体積割合で生成し、青色発光素子と本発明に係る光変換用セラミック複合体とから白色発光装置を構成した場合に、白色発光装置から得られる全放射束が小さくなる場合がある。

[0045] 温度低下勾配とは、例えば、一方向凝固を、融解物が収容されたルツボの移動、又は溶解物の引上げ、引下げにより行う場合においては、凝固方向に対して平行な方向に一定間隔で設けられた熱電対等で測定された加熱手段の 1cm 毎の温度差である。

[0046] 移動速度とは、例えば、一方向凝固をルツボの移動、又は融解物の引上げ、引下げにより行う場合においては、凝固方向に対して平行な方向にルツボ等が移動する速度である。

[0047] 以上のような原料酸化物の組成と所定の条件の一方向凝固が適切に組み合わせられて、本発明に係る光変換用セラミック複合体の主要構成物である凝固体が製造される。原料酸化物の組成、及び一方向凝固法の条件によっては、凝固体の表皮部分に、本発明に係る光変換用セラミック複合体に含まれない構成物が生成する。この場合、凝固体の表皮部分を除く主要構成物のみが

本発明に係る光変換用セラミック複合体となる。前述のような表皮部分の体積割合は、一般に凝固体全体の10%以内であり、本発明に係る光変換用セラミック複合体としての使用時には、そのすべてを研削や切断等により除去すればよい。表皮部分のみが本発明の光変換用セラミック複合体に含まれない構成物であることは、工業的な問題とはならない。

[0048] 本発明に係る光変換用セラミック複合体は、上述のような表皮部分を含まない。したがって、本発明に係る光変換用セラミック複合体の組成（式（1）及び式（2））とその原料酸化物の組成（式（3）及び式（4））とは必ずしも一致しない。

[0049] 〔発光装置〕

本発明に係る発光装置は、発光素子と本発明に係る光変換用セラミック複合体を備える。発光素子は、波長420nm～500nmにピークを有する光を発する発光素子であることが好ましい。この波長により、光変換用セラミック複合体の第1相（蛍光体相）を励起して蛍光が得られるためである。波長は、440nm～480nmにピークを有することがさらに好ましい。第1相の励起効率がよく、効率よく蛍光が得られ、発光装置の高効率化に好適であるためである。発光素子としては、例えば、発光ダイオード素子、及びレーザー光を発生する素子が挙げられるが、小型で安価であるため、発光ダイオード素子であることが好ましい。発光ダイオード素子としては、青色発光ダイオード素子であることが好ましい。

[0050] 光変換用セラミック複合体は、波長550～565nmにピークを有する蛍光を発する光変換用セラミック複合体、又はGdが含まれる場合には波長550～580nmにピークを有する蛍光を発する光変換用セラミック複合体であることが好ましい。発光装置は、白色発光装置であることが好ましい。

[0051] 本発明に係る発光装置は、発光素子から発する光を光変換用セラミック複合体に照射し、光変換用セラミック複合体を透過した光、及び発光素子から発する光を光変換用セラミック複合体により波長変換された蛍光を利用する

。

[0052] 本発明に係る発光装置としては、例えば、図1に示される発光装置を挙げることができる。発光装置1は、波長550～565nm又は波長550～580nmにピークを有する黄色蛍光を発する光変換用セラミック複合体2と、波長420nm～500nmにピークを有する光を発する発光素子3とを備える。光変換用セラミック複合体2は、平板状に形成されており、その両端を治具4が支持している。発光素子3は、平板状に形成されており、光変換用セラミック複合体2の下、及び治具4の間に、いずれにも接することなく光変換用セラミック複合体2と平行になるように配置されている。発光素子3は、リードワイヤ5を介してリード電極6に接続されている。発光素子3は、紫色～青色の光を発光する素子であり、その波長に合わせて白色が得られるように、発光素子3から発する紫色～青色光を蛍光ピーク波長の調整を行った光変換用セラミック複合体2に入射する。それによって励起された第1相（蛍光体相）からの黄色の蛍光と、第2相（非蛍光体相）からの紫色～青色の透過光が、第1相と第2相とが連続的にかつ三次元的に相互に絡み合い均一に分布した構造の凝固体中を通過することで、光が均質に混合され、色むらが小さい白色を得ることができる。

[0053] 以上のように、本発明に係る光変換用セラミック複合体は、蛍光体相を含む各酸化物相が、単結晶状態で連続的にかつ三次元的に相互に絡み合っている。そのため、本発明に係る光変換用セラミック複合体からは、ピーク波長550～565nm又は550～580nmに調整された均質な黄色蛍光を効率良く安定して得ることができる。また、酸化物セラミックで構成されているため耐熱性・耐久性に優れている。さらに、本発明に係る光変換用セラミック複合体は、連続性が低い第1相（YAG：Ce相又はYAG：（Gd，Ce）相）及び第2相（Al₂O₃相）以外の相が極めて少ないため、光の透過率が高い。そのため、青色発光素子と組み合わせて白色発光装置を構成する場合に、その蛍光波長に関わらず、白色光の全放射束が低下しない。

[0054] 本発明に係る発光装置は、本発明に係る光変換用セラミック複合体を備えているので、青色発光素子と組み合わせて高効率の白色発光装置を得ることができる。また、本発明に係る発光装置は、本発明に係る光変換用セラミック複合体を備えているので、白色に調整可能で、色むら・バラツキが小さく、光変換用セラミック複合体自身がバルク体であり封入樹脂が必要ないことから熱・光による劣化がなく高出力化・高効率化が可能である。

実施例

[0055] (実施例 1)

α - Al_2O_3 粉末 (純度 99.99%) を Al_2O_3 換算で ($x' =$) 0.7975 モル、 Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を Y_2O_3 換算で ($y' =$) 0.2025 $\times$ ($a' =$) 0.996 モル、及び CeO_2 粉末 (純度 99.9%) を ($y' =$) 0.2025 $\times$ ($c' =$) 0.004 モルとなるよう秤量した。これらの粉末をエタノール中、ボールミルによって 16 時間湿式混合した後、エバポレーターを用いてエタノールを脱媒して原料粉末を得た。原料粉末は、真空炉中で予備溶解し一方向凝固の原料とした。

[0056] 次に、この原料をそのままモリブデンルツボに仕込み、上部に溶解保持ゾーンが、下部に上下方向 (凝固方向) に $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配が設定された冷却ゾーンが設けられた一方向凝固装置の溶解保持ゾーンに、モリブデンルツボをセットし、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} Torr) の圧力下で原料を融解した。次に同一の雰囲気において、モリブデンルツボを $7.5 \text{ mm}/\text{時間}$ の速度で下降させて、モリブデンルツボを下部より冷却することで、表皮部分 (モリブデンルツボから取り出した丸棒状の凝固体の直径が 54 mm の場合、表皮から 1 mm 程度内側までの領域) が、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 相、 Al_2O_3 相、 CeAlO_3 相、及び $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相からなり、表皮以外の部分が、 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 相、及び Al_2O_3 相からなる実施例 1 に係る凝固体を得た。

[0057] 凝固体の表皮以外の部分の凝固方向に垂直な断面組織の顕微鏡写真を図 2 に示す。A の黒い部分が第 2 相 (Al_2O_3 相)、B の白い部分が第 1 相 (Y

AG : Ce相)である。

[0058] 以下のようにして、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式(1)中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積(面積%)、蛍光ピーク波長(nm)、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表1に示す。

[0059] 式(1)中の x 、 y 、 a 、及び c :

凝固体の表皮以外の部分の粉碎物を炭酸ナトリウムとホウ酸で加熱融解させた後、塩酸、及び硫酸を加えて加熱溶解させた。得られた溶解物について、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)を行って、Al、Y、及びCeの相対重量を求め、その結果から、 x 、 y 、 a 、及び c を算出した。

[0060] 凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積(面積%) :

本発明に係る光変換用セラミック複合体の粉碎物のX線回折図により、光変換用セラミック複合体の構成相を同定した。次いで、光変換用セラミック複合体の凝固体に垂直な断面を鏡面状態になるまで研磨し、構成相の組成の違いが白黒の明るさ(白~黒)の違いで示される前記断面の反射電子像を走査型電子顕微鏡により撮影した。つまり、構成相の違いがその明るさによって明確に識別できる組織画像を得た。それと同時に、前記走査型電子顕微鏡に付帯するEDS(Energy Dispersive Spectroscopy)装置による元素分析により、前記反射電子像と同視野の構成元素マッピング図を得た。以上の結果から、前記反射電子像上で、YAG : Ce相、 Al_2O_3 相、及びその他の相を明確にした。その上で、その他の相と同定された領域の面積を測定し、それと前記反射電子像全体の面積から、凝固体断面組織画像上の「Ceで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相の面積」と「 Al_2O_3 相の面積」を併せた面積、すなわち第1相及び第2相の合計面積の「凝固体断面全体の面積」に対する割合を算出した。少なくとも5視野の反射電子像から本算出を行い、その平均値を前記それぞれの比とした。以上の結果を、本発明に係る光変換用セラミック複合体の凝固体断面における、第

1相及び第2相の合計面積の「凝固体断面全体の面積」に対する割合（面積％）とした。

[0061] 蛍光ピーク波長：

凝固体の表皮以外の部分から採取した $\phi 16\text{ mm} \times 0.2\text{ mm}$ の円盤状試料について、日本分光製固体量子効率測定装置を用い、励起光の波長を 460 nm として蛍光特性評価を行い、蛍光ピーク波長を測定した。

[0062] C_y 、及び全放射束：

図1に示すような発光装置を作製した。光変換用セラミック複合体2は、凝固体の表皮以外の部分から採取した $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 0.1 \sim 0.8\text{ mm}$ の平板状試料とした。発光素子3は、波長 463 nm の青色光が発せられるLEDとした。LEDを発光させて青色光を平板状試料の底面に照射し、その一部の光を入射させ、平板状試料の底面以外の面から放射する白色光の色度座標、及び全放射束を積分球を用いて測定した。試料厚さの増大とともに色度座標 C_x 、及び C_y の値は大きくなるため、 C_x 、及び C_y を変数にした二軸グラフと、 C_x 及び全放射束を変数にした二軸グラフを作成し、その近似線から $C_x = 0.33$ 時の C_y 、及び全放射束を求めた。 $C_x = 0.33$ 時の C_y が小さいほど、試料の蛍光波長は長波長の傾向にある。全放射束は、後述の比較例2の $C_x = 0.33$ 時の全放射束を100とした場合の値である。

[0063] （実施例2）

原料を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（純度99.99％）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で 0.7857 mol 、 Y_2O_3 粉末（純度99.9％）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で $0.2143 \times 0.993\text{ mol}$ 、及び CeO_2 粉末（純度99.9％）を $0.2143 \times 0.007\text{ mol}$ とし、モリブデンルツボの下降速度を 5 mm/時間 とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2に係る凝固体を得た。凝固体の表皮以外の部分の凝固方向に垂直な断面組織の顕微鏡写真を図3に示す。Aの黒い部分が第2相（ Al_2O_3 相）、Bの白い部分が第1相（YAG： Ce 相）である。

[0064] 実施例 1 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式 (1) 中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積 (面積%)、蛍光ピーク波長 (nm)、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 1 に示す。

[0065] (実施例 3)

原料を、 α - Al_2O_3 粉末 (純度 99.99%) を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で 0.7857 モル、 Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で 0.2143×0.989 モル、及び CeO_2 粉末 (純度 99.9%) を 0.2143×0.011 モルとし、モリブデンルツボの下降速度を 4 mm/時間とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 に係る凝固体を得た。

[0066] 実施例 1 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式 (1) 中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積 (面積%)、蛍光ピーク波長 (nm)、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 1 に示す。

[0067] (実施例 4)

原料を、 α - Al_2O_3 粉末 (純度 99.99%) を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で 0.7857 モル、 Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で 0.2143×0.984 モル、及び CeO_2 粉末 (純度 99.9%) を 0.2143×0.016 モルとし、モリブデンルツボの下降速度を 3 mm/時間とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 4 に係る凝固体を得た。凝固体は、表皮部分が、YAG : Ce 相、 Al_2O_3 相、 CeAlO_3 相、及び $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相からなり、表皮以外の部分が、YAG : Ce 相、 Al_2O_3 相、及び CeAlO_3 相から構成されていた。

[0068] 実施例 1 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式 (1) 中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積 (面積%)、蛍光ピーク波長 (nm)、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 1 に示す。

[0069] (実施例 5)

原料を、 α - Al_2O_3 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.7975モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で0.2025×0.989モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を0.2025×0.011モルとし、モリブデンルツボの下降速度を4.5mm/時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例5に係る凝固体を得た。

[0070] 実施例1と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（1）中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積（面積%）、蛍光ピーク波長（nm）、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表1に示す。

[0071] （実施例6）

原料を、 α - Al_2O_3 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.811モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で0.189×0.984モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を0.189×0.016モルとし、モリブデンルツボの下降速度を3mm/時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、実施例6に係る凝固体を得た。

[0072] 実施例1と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（1）中の x 、 y 、 a 、及び c 、凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積（面積%）、蛍光ピーク波長（nm）、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表1に示す。

[0073] （比較例1）

原料を、 α - Al_2O_3 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.7800モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で0.2200×0.8500モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を0.2200×0.1500モルとし、一方向凝固装置の冷却ゾーンの温度勾配を30°C/cm、及びモリブデンルツボの下降速度を5mm/時間とした以外は、実施例1と同様の方法で、比較例1に係る凝固体を得た。凝固体は、 YAG ： Ce 相、 Al_2O_3 相、及び $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相から構成されていた。

[0074] 凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の顕微鏡写真を図4に示す。Aの黒い

部分が Al_2O_3 相、Bの白い部分がYAG : Ce相、及びCのグレーの部分がCeAl₁₁O₁₈相である。

[0075] 実施例1と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式(1)中のx、y、a、及びc、凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積(面積%)、蛍光ピーク波長(nm)、Cy、並びに全放射束を求めた。結果を表1に示す。

[0076] (比較例2)

原料を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(純度99.99%)を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.8200モル、 Y_2O_3 粉末(純度99.9%)を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で0.1800×0.8750モル、及びCeO₂粉末(純度99.9%)を0.1800×0.1250モルとした以外は、比較例1と同様の方法で、比較例1と同様の相から構成される比較例2に係る凝固体を得た。

[0077] 実施例1と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式(1)中のx、y、a、及びc、凝固体の全断面に占める第1相及び第2相の合計面積(面積%)、蛍光ピーク波長(nm)、Cy、並びに全放射束を求めた。結果を表1に示す。

[0078] (比較例3)

原料組成を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(純度99.99%)を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.8550モル、 Y_2O_3 粉末(純度99.9%)を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で0.1450×0.9900モル、及びCeO₂粉末(純度99.9%)を0.1450×0.0100モルとした以外は、比較例1と同様の方法で、比較例3に係る凝固体を得た。得られた凝固体は、その下部半分程度の領域が、粗大な Al_2O_3 の初晶、及びYAG : Ce相と Al_2O_3 相とからなる共晶領域から構成され、上部半分程度の領域が、YAG : Ce相、 Al_2O_3 相、及びCeAl₁₁O₁₈相から構成されていた。また、得られた凝固体は多結晶化し、複数のクラックを有していた。

[0079] (比較例4)

原料を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末(純度99.99%)を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で0.7

200モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $YO_{3/2}$ 換算で 0.2800×0.9900 モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を 0.2800×0.0100 モルとした以外は、比較例1と同様の方法で、比較例4に係る凝固体を得た。得られた凝固体は、その下部1/3程度の領域が粗大なYAG:Ceの初晶、及びYAG:Ce相と Al_2O_3 相とからなる共晶領域から構成され、上部2/3程度の領域がYAG:Ce相、 Al_2O_3 相、及びCe AlO_3 相から構成されていた。また、得られた凝固体は多結晶化し、複数のクラックを有していた。

[0080] [表1]

	x	y	a	c	(第1相+第2相) /凝固体断面全体 (面積%)	蛍光ピーク 波長 (nm)	Cy (at Cx=0.33)	全放射束 (at x=0.33)
実施例1	0.791	0.209	0.998	0.002	100	551	0.400	125
実施例2	0.777	0.223	0.996	0.004	100	555	0.383	123
実施例3	0.780	0.220	0.994	0.006	100	558	0.376	122
実施例4	0.770	0.230	0.992	0.008	99	562	0.365	119
実施例5	0.788	0.212	0.994	0.006	100	559	0.375	120
実施例6	0.803	0.197	0.992	0.008	99	563	0.363	117
比較例1	0.780	0.220	0.850	0.150	92	558	0.377	85
比較例2	0.821	0.179	0.875	0.125	95	550	0.410	100
比較例3	クラックが多く、品質のパラツキが大きく、光変換部材に適さない							
比較例4	クラックが多く、品質のパラツキが大きく、光変換部材に適さない							

[0081] (実施例7)

$\alpha-Al_2O_3$ 粉末（純度99.99%）を $AlO_{3/2}$ 換算で($x' =$)0.7975モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $YO_{3/2}$ 換算で($y' =$)0.2025($a' =$)0.921モル、 Gd_2O_3 粉末（純度99.9%）を $GdO_{3/2}$ 換算で($y' =$)0.2025($b' =$)0.075モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を($y' =$)0.2025モル($c' =$)0.004となるよう秤量した。これらの粉末をエタノール中、ボールミルによって16時間湿式混合した後、エバポレーターを用いてエタノールを脱媒して原料粉末を得た。原料粉末は、真空炉中で予備溶解し一方向凝固の

原料とした。

[0082] 次に、この原料をそのままモリブデンルツボに仕込み、上部に溶解保持ゾーンが、下部に上下方向（凝固方向）に $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配が設定された冷却ゾーンが設けられた一方向凝固装置の溶解保持ゾーンに、モリブデンルツボをセットし、 $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} Torr) の圧力下で原料を融解した。次に同一の雰囲気において、モリブデンルツボを $7.5 \text{ mm}/\text{時間}$ の速度で下降させて、モリブデンルツボを下部より冷却することで、表皮部分（モリブデンルツボから取り出した丸棒状の凝固体の直径が 54 mm の場合、表皮から 1 mm 程度内側までの領域）が、 $\text{YAG} : (\text{Gd}, \text{Ce})$ 相、 Al_2O_3 相、 $(\text{Gd}, \text{Ce}) \text{AlO}_3$ 相、及び $(\text{Gd}, \text{Ce}) \text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相からなり、表皮以外の部分が、 $\text{YAG} : (\text{Gd}, \text{Ce})$ 相、及び Al_2O_3 相からなる実施例 7 に係る凝固体を得た。

[0083] 凝固体の表皮以外の部分の凝固方向に垂直な断面組織の顕微鏡写真を図 5 に示す。A の黒い部分が第 2 相（ Al_2O_3 相）、B の白い部分が第 1 相（ $\text{YAG} : (\text{Gd}, \text{Ce})$ 相）である。

[0084] 以下のようにして、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（2）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の全断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積（面積％）、蛍光ピーク波長（ nm ）、 C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 2 に示す。

[0085] 式（2）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c は、実施例 1 と同様に、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）を行って、 Al 、 Y 、 Gd 、及び Ce の相対重量を求め、その結果から、 x 、 y 、 a 、 b 、及び c を算出した。蛍光ピーク波長は、実施例 1 と同様に測定した。 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、及び全放射束は、実施例 1 と同様に測定した。ただし、全放射束は、後述の比較例 5 の $C_x = 0.33$ 時の全放射束を 100 とした場合の値である。

[0086] 凝固体の全断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積（面積％）は、実施例 1 と同様にして、反射電子像上で、 $\text{YAG} : (\text{Gd}, \text{Ce})$ 相、 Al_2O_3 相、及びその他の相を明確にし、その上で、その他の相と同定された領域の

面積を測定し、それと前記反射電子像全体の面積から、凝固体断面組織画像上の「 Gd 及び Ce で付活された $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相の面積」と「 Al_2O_3 相の面積」を併せた面積」、すなわち第1相及び第2相の合計面積の「凝固体断面全体の面積」に対する割合を算出した。少なくとも5視野の反射電子像から本算出を行い、その平均値を前記それぞれの比とした。

[0087] (実施例8)

原料を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で（ $x' =$ ）0.7857モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2143×（ $a' =$ ）0.918モル、 Gd_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2143×（ $b' =$ ）0.075モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を（ $y' =$ ）0.2143モル×（ $c' =$ ）0.007とし、ルツボ引下げ速度を6mm/時間とした以外は、実施例7と同様の方法で、実施例8に係る凝固体を得た。

[0088] 実施例7と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（2）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の断面に占める第1相及び第2相の合計面積（面積%）、蛍光ピーク波長（nm）、 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表2に示す。

[0089] (実施例9)

原料を、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で（ $x' =$ ）0.7857モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2143×（ $a' =$ ）0.921モル、 Gd_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2143×（ $b' =$ ）0.13モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を（ $y' =$ ）0.2143モル×（ $c' =$ ）0.01モルとし、ルツボ引下げ速度を4.5mm/時間とした以外は実施例7と同様の方法で、実施例9に係る凝固体を得た。

[0090] 実施例7と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（2）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の断面に占める第1相及び第2相の合計面積（面積%）、蛍光ピーク波長（nm）、 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、並

びに全放射束を求めた。結果を表 2 に示す。

[0091] (比較例 5)

原料を、 α - Al_2O_3 粉末 (純度 99.99%) を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で ($x' =$) 0.8200 モル、 Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で ($y' =$) 0.1800 $\times$ ($a' =$) 0.84 モル、 Gd_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で ($y' =$) 0.1800 $\times$ ($b' =$) 0.10 モル、及び CeO_2 粉末 (純度 99.9%) を ($y' =$) 0.1800 モル $\times$ ($c' =$) 0.06 モルとし、一方向凝固装置の凝固冷却ゾーンの温度勾配を $30^\circ\text{C}/\text{cm}$ として、ルツボ引下げ速度を $5\text{mm}/\text{時間}$ とした以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 に係る凝固体を得た。凝固体は、 $\text{YAG}:(\text{Gd}, \text{Ce})$ 相、 Al_2O_3 相、及び $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相から構成されていた。

[0092] 凝固体の凝固方向に垂直な断面組織の顕微鏡写真を図 6 に示す。A の黒い部分が Al_2O_3 相、B の白い部分が $\text{YAG}:\text{Ce}$ 相、及び C のグレーの部分が $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 相である。

[0093] 実施例 7 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式 (2) 中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積 (面積%)、蛍光ピーク波長 (nm)、 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 2 に示す。

[0094] (比較例 6)

原料を、 α - Al_2O_3 粉末 (純度 99.99%) を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で ($x' =$) 0.8200 モル、 Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で ($y' =$) 0.1800 $\times$ ($a' =$) 0.921 モル、 Gd_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で ($y' =$) 0.1800 $\times$ ($b' =$) 0.20 モル、及び CeO_2 粉末 (純度 99.9%) を ($y' =$) 0.1800 モル $\times$ ($c' =$) 0.03 モルとした以外は、比較例 5 と同様の方法で、比較例 5 と同様の相から構成される比較例 6 に係る凝固体を得た。

[0095] 実施例 7 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式 (2)

中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積（面積％）、蛍光ピーク波長（nm）、 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 2 に示す。

[0096] （比較例 7）

原料を、 α - Al_2O_3 粉末（純度 99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で（ $x' =$ ）0.7800 モル、 Y_2O_3 粉末（純度 99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2200 $\times$ （ $a' =$ ）0.921 モル、 Gd_2O_3 粉末（純度 99.9%）を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2200 $\times$ （ $b' =$ ）0.6 モル、及び CeO_2 粉末（純度 99.9%）を（ $y' =$ ）0.2200 モル $\times$ （ $c' =$ ）0.15 モルとした以外は、比較例 5 と同様の方法で、比較例 5 と同様の相から構成される比較例 7 に係る凝固体を得た。

[0097] 実施例 7 と同様に、得られた凝固体の表皮以外の部分について、式（2）中の x 、 y 、 a 、 b 、及び c 、凝固体の断面に占める第 1 相及び第 2 相の合計面積（面積％）、蛍光ピーク波長（nm）、 $C_x = 0.33$ 時の C_y 、並びに全放射束を求めた。結果を表 2 に示す。

[0098] （比較例 8）

原料を、 α - Al_2O_3 粉末（純度 99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で（ $x' =$ ）0.8550 モル、 Y_2O_3 粉末（純度 99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.1450 $\times$ （ $a' =$ ）0.921 モル、 Gd_2O_3 粉末（純度 99.9%）を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.1450 $\times$ （ $b' =$ ）0.10 モル、及び CeO_2 粉末（純度 99.9%）を（ $y' =$ ）0.1450 モル $\times$ （ $c' =$ ）0.01 モルとした以外は、比較例 5 と同様の方法で、比較例 5 と同様の相から構成される凝固体を得た。得られた凝固体は、その下部半分程度の領域が粗大な Al_2O_3 の初晶、及び $\text{YAG} : \text{Gd}$ 、 Ce 相と Al_2O_3 相とからなる共晶領域から構成され、上部半分程度の領域が $\text{YAG} : \text{Gd}$ 、 Ce 相、 Al_2O_3 相、及び（ Gd 、 Ce ） AlO_3 相から構成されていた。また、得られた凝固体は多結晶化し、複数のクラックを有していた。

[0099] （比較例 9）

原料組成を、 α - Al_2O_3 粉末（純度99.99%）を $\text{AlO}_{3/2}$ 換算で（ $x' =$ ）0.7200モル、 Y_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{YO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2800×（ $a' =$ ）0.921モル、 Gd_2O_3 粉末（純度99.9%）を $\text{GdO}_{3/2}$ 換算で（ $y' =$ ）0.2800×（ $b' =$ ）0.10モル、及び CeO_2 粉末（純度99.9%）を（ $y' =$ ）0.2800モル×（ $c' =$ ）0.01モルした以外は、比較例5と同様の方法で、比較例5と同様の相から構成される凝固体を得た。得られた凝固体は、その下部1/3程度の領域が粗大な $\text{YAG}:\text{Gd}$ 、 Ce の初晶、及び $\text{YAG}:\text{Gd}$ 、 Ce 相と Al_2O_3 相とからなる共晶領域から構成され、上部2/3程度の領域が $\text{YAG}:\text{Gd}$ 、 Ce 相、 Al_2O_3 相、及び（ Gd 、 Ce ） AlO_3 相から構成されていた。また、得られた凝固体は多結晶化し、複数のクラックを有していた。

[0100] [表2]

	x	y	a	b	c	(YAG:Gd, Ce+Al ₂ O ₃)/ 凝固体断面全体 (面積%)	蛍光ピーク 波長(nm)	Cy (at Cx=0.33)	全放射束 (at x=0.33)
実施例7	0.792	0.208	0.943	0.055	0.002	100	561	0.371	134
実施例8	0.781	0.219	0.939	0.057	0.004	100	567	0.36	131
実施例9	0.777	0.223	0.906	0.088	0.006	100	575	0.321	130
比較例5	0.823	0.177	0.84	0.1	0.06	94	563	0.355	100
比較例6	0.818	0.182	0.77	0.2	0.03	95	563	0.357	102
比較例7	0.775	0.225	0.35	0.6	0.15	90	579	0.302	67
比較例8	クラックが多く、品質のパラツキが大きく、光変換部材に適さない								
比較例9	クラックが多く、品質のパラツキが大きく、光変換部材に適さない								

符号の説明

- [0101] 1 発光装置
- 2 光変換用セラミック複合体
- 3 発光素子（発光ダイオード素子）
- 4 治具
- 5 リードワイヤ

6 リード電極

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した式(1)で表わされる組成物からなる凝固体であって、

前記第1相は、蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、
前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、

前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体。

[数1]

$$x \cdot AlO_{3/2} - y \cdot (a \cdot YO_{3/2} - c \cdot CeO_2) \quad \dots (1)$$

(x、y、a、及びcはモル分率であり、 $0.770 < x < 0.835$ 、 $0.002 \leq c < 0.012$ 、 $x+y=1$ 、及び $a+c=1$ である。)

[請求項2] 波長420nm～500nmにピークを有する光を吸収することによって、550nm～565nmにピークを有する蛍光を発することを特徴とする請求項1記載の光変換用セラミック複合体。

[請求項3] 少なくとも第1相及び第2相の2つからなる相の酸化物相が連続的にかつ三次元的に相互に絡み合った組織を有した式(2)で表わされる組成物からなる凝固体であって、

前記第1相は、Gd及び蛍光を発するCeで付活された $Y_3Al_5O_{12}$ 相、前記第2相は、 Al_2O_3 相であり、

前記凝固体の断面の97面積%以上が前記第1相及び前記第2相であることを特徴とする光変換用セラミック複合体。

[数2]

$$x \cdot AlO_{3/2} - y \cdot (a \cdot YO_{3/2} - b \cdot GdO_{3/2} - c \cdot CeO_2) \quad \dots (2)$$

(x、y、a、b、及びcはモル分率であり、 $0.770 < x < 0.835$ 、 $0 < b < 0.2$ 、 $0 < c < 0.01$ 、 $x+y=1$ 、及び $a+b+c=1$ である。)

[請求項4] 波長420nm～500nmにピークを有する光を吸収することによって、550nm～580nmにピークを有する蛍光を発すること

を特徴とする請求項 3 記載の光変換用セラミック複合体。

[請求項5] 発光素子と請求項 1 乃至 4 いずれか記載の光変換用セラミック複合体を備えることを特徴とする発光装置。

[請求項6] 前記発光素子が波長 420 nm～500 nm にピークを有する光を発することを特徴とする請求項 5 記載の発光装置。

[請求項7] 前記発光素子が発光ダイオード素子であることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の発光装置。

[請求項8] 原料酸化物を融解させて、一方向凝固法により融解物を凝固させて光変換用セラミック複合体を製造する方法であって、

前記原料酸化物が式 (3) で表わされる組成物であり、かつ前記一方向凝固法の凝固方向に付与される温度低下勾配が 40℃/cm 以上、及び凝固方向への移動速度が 25 mm/時間以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光変換用セラミック複合体の製造方法。

[数3]

$$x' \cdot \text{AlO}_{3/2} - y' \cdot (a' \cdot \text{YO}_{3/2} - c' \cdot \text{CeO}_2) \quad \dots (3)$$

(x' 、 y' 、 a' 、及び c' はモル分率であり、 $0.770 < x' < 0.835$ 、 $0.004 \leq c' < 0.04$ 、 $x' + y' = 1$ 、 $a' + c' = 1$ である。)

[請求項9] 原料酸化物を融解させて、一方向凝固法により融解物を凝固させて光変換用セラミック複合体を製造する方法であって、

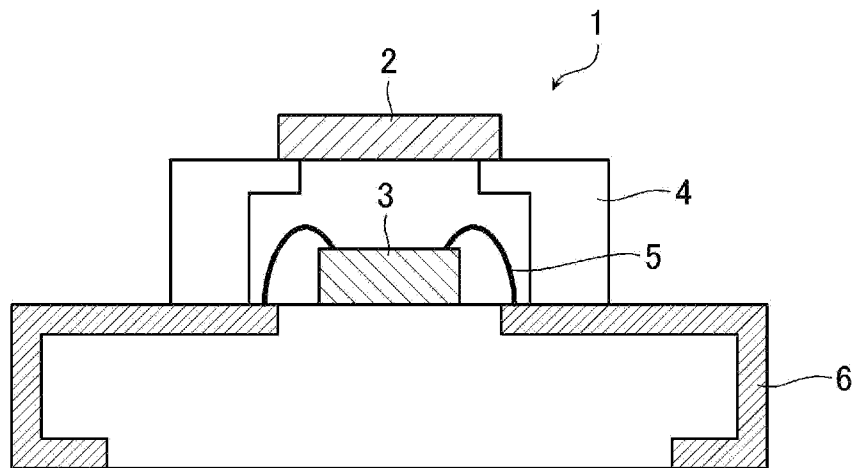
前記原料酸化物が式 (4) で表わされる組成物であり、かつ前記一方向凝固法の凝固方向に付与される温度低下勾配が 40℃/cm 以上、及び凝固方向への移動速度が 25 mm/時間以下であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の光変換用セラミック複合体の製造方法。

[数4]

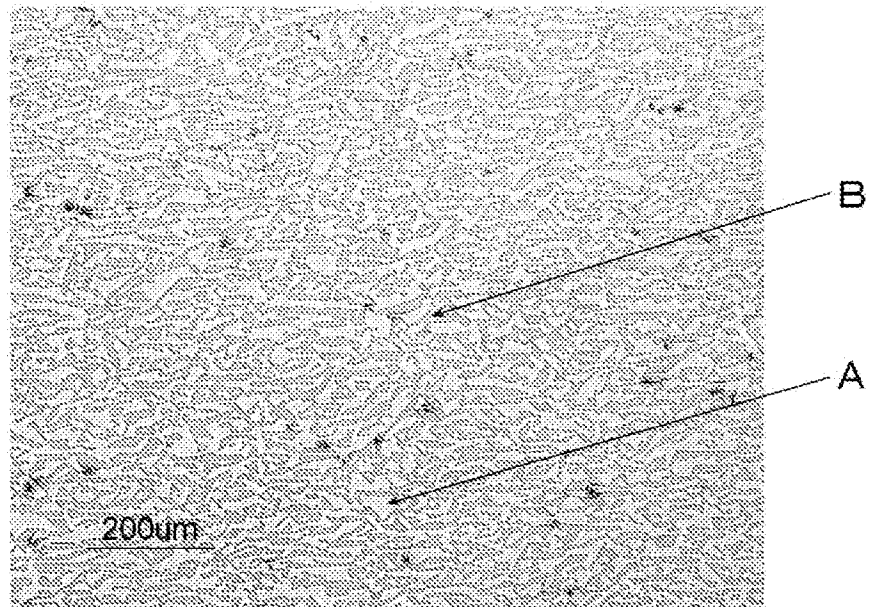
$$x' \cdot \text{AlO}_{3/2} - y' \cdot (a' \cdot \text{YO}_{3/2} - b' \cdot \text{GdO}_{3/2} - c' \cdot \text{CeO}_2) \quad \dots (4)$$

(x' 、 y' 、 a' 、 b' 、及び c' はモル分率であり、 $0.770 < x' < 0.835$ 、 $0 < b' < 0.3$ 、 $0.001 \leq c' < 0.04$ 、 $x' + y' = 1$ 、及び $a' + b' + c' = 1$ である。)

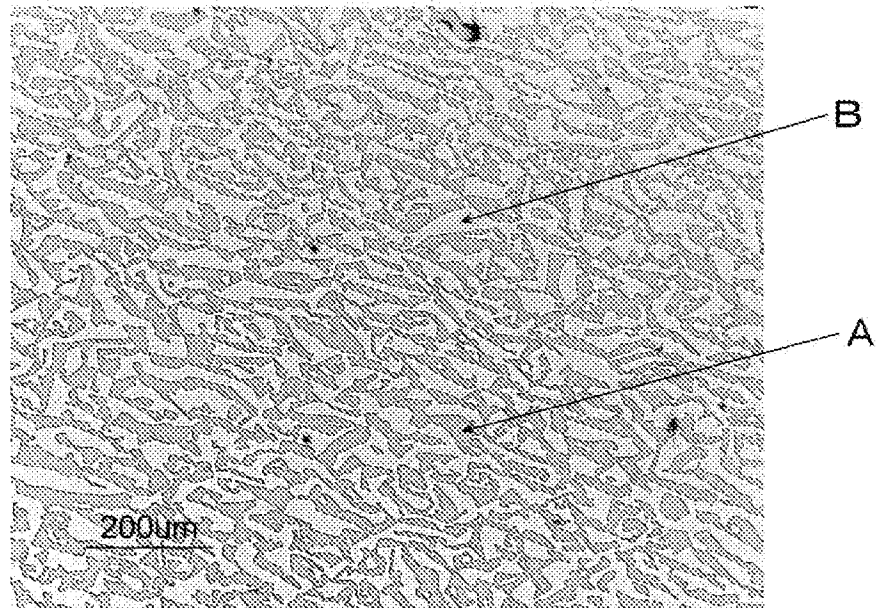
[図1]



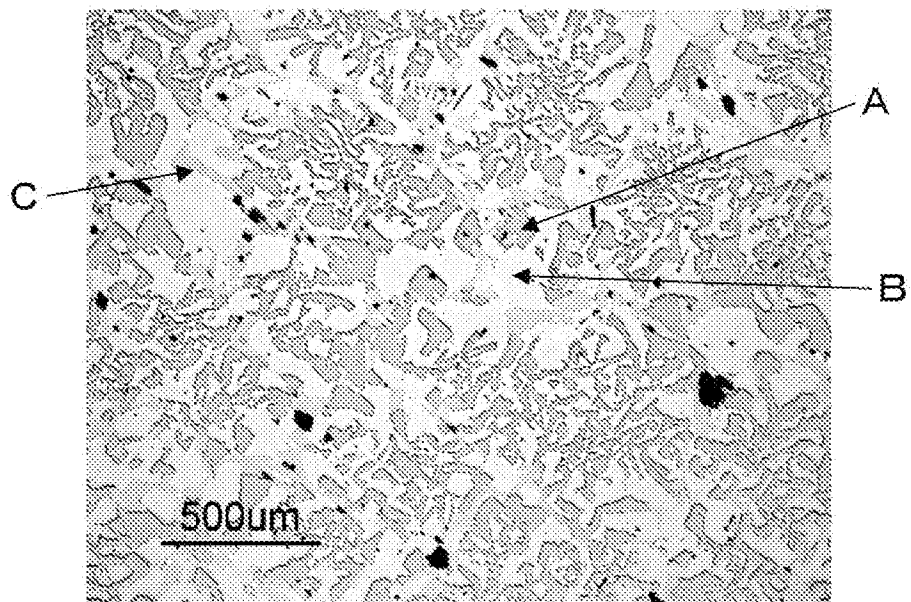
[図2]



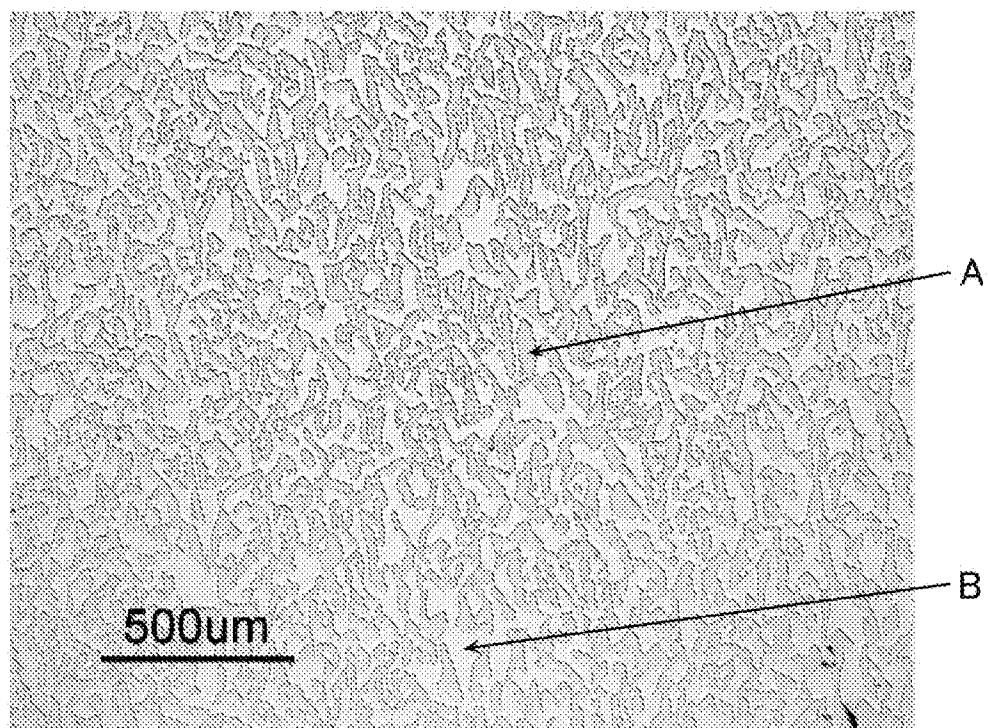
[図3]



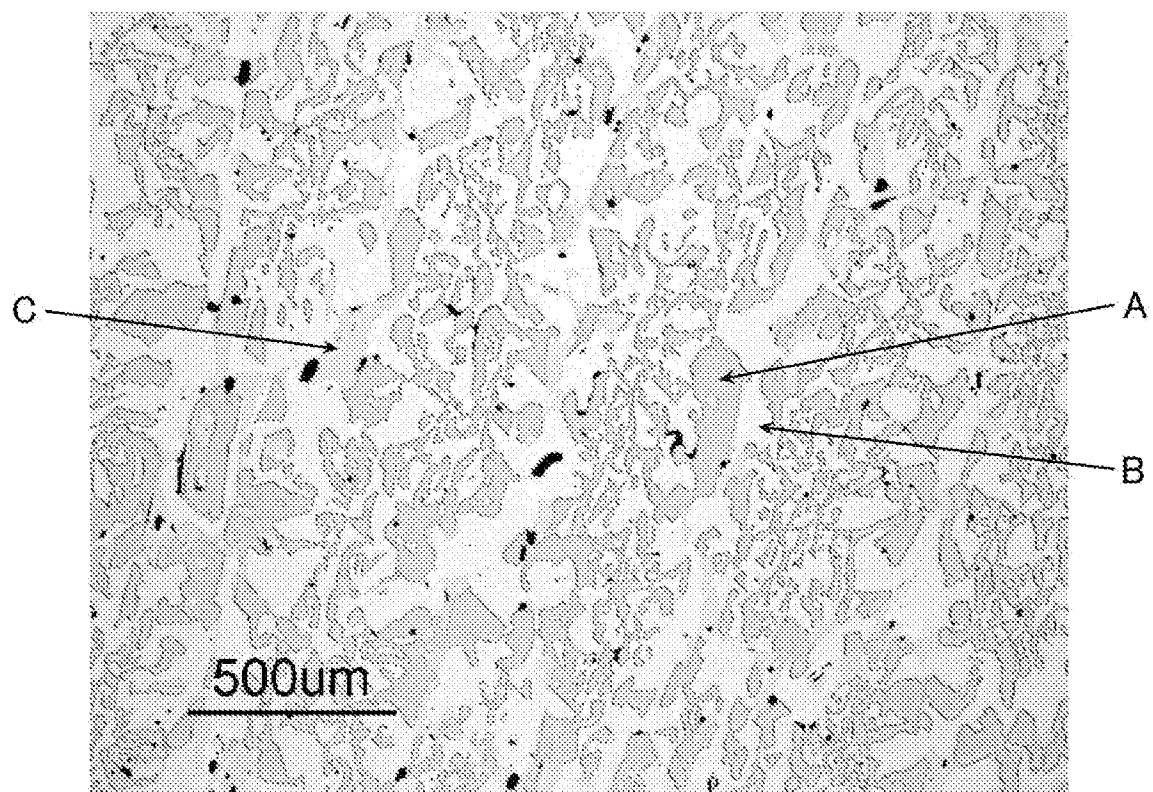
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K11/08(2006.01)i, C04B35/653(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, H01L33/48(2010.01)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)

C09K11/08, C04B35/653, C09K11/80, H01L33/48

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.
A	WO 2004/065324 A1 (Ube Industries, Ltd.), 05 August 2004 (05.08.2004), examples 1 to 2 & US 2006/0124951 A1 & EP 1588991 A1 & KR 10-2005-0093839 A & CN 1738781 A & CN 101555128 A	1-9
A	WO 2008/041566 A1 (Ube Industries, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), examples 1 to 6 & US 2010/0181897 A & EP 2070891 A1	1-9
A	WO 2007/083828 A1 (Ube Industries, Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), examples 1 to 8 & US 2010/0231120 A & EP 1980606 A1 & KR 10-2008-0077403 A & CN 101370908 A	1-9



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
06 June, 2011 (06.06.11)Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055935

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/064930 A1 (Ube Industries, Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), example 1 & US 2007/0257597 A1 & EP 1837921 A1 & KR 10-2007-0086159 A & CN 101080823 A	1-9
A	JP 10-17396 A (Ube Industries, Ltd.), 20 January 1998 (20.01.1998), entire text & US 5981415 A & EP 816537 A3 & EP 816537 A2 & DE 69731506 D & DE 69731506 T & CN 1171379 A	1-9
A	Kanji BANDO, Ken KUSUNOSE, "Shomei Kogen o Mezashita GaN-kei Hakko Diode", Oyo Butsuri, 2002, vol.71, no.12, pages 1518 to 1522	1-9
A	Masatsugu ICHIKAWA, Kanji BANDO, "Kidorui Keikotai o Mochiita Hakushoku LED no Genjo to Shorai", Material Integration, 2003, vol.16, no.7, 41 to 46	1-9
A	Yuexiao PAN, Mingmei WU, Qiang SU, Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, Vol. 65, 845-850	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09K11/08(2006.01)i, C04B35/653(2006.01)i, C09K11/80(2006.01)i, H01L33/48(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. C09K11/08, C04B35/653, C09K11/80, H01L33/48

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	WO 2004/065324 A1（宇部興産株式会社）2004.08.05, 実施例 1 - 2 & US 2006/0124951 A1 & EP 1588991 A1 & KR 10-2005-0093839 A & CN 1738781 A & CN 101555128 A	1-9
A	WO 2008/041566 A1（宇部興産株式会社）2008.04.10, 実施例 1 - 6 & US 2010/0181897 A & EP 2070891 A1	1-9

☒ 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

0 6 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

水島 英一郎

4 H

3 9 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

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 請求項の番号
A	WO 2007/083828 A1 (宇部興産株式会社) 2007.07.26, 実施例 1 - 8 & US 2010/0231120 A & EP 1980606 A1 & KR 10-2008-0077403 A & CN 101370908 A	1-9
A	WO 2006/064930 A1 (宇部興産株式会社) 2006.06.22, 実施例 1 & US 2007/0257597 A1 & EP 1837921 A1 & KR 10-2007-0086159 A & CN 101080823 A	1-9
A	JP 10-17396 A (宇部興産株式会社) 1998.01.20, 全文 & US 5981415 A & EP 816537 A3 & EP 816537 A2 & DE 69731506 D & DE 69731506 T & CN 1171379 A	1-9
A	板東完治、楠瀬健, 照明光源を目指した G a N 系発光ダイオード, 応用物理, 2002, 第 7 1 巻、第 1 2 号, 1 5 1 8 - 1 5 2 2 頁	1-9
A	市川将嗣、板東完治, 希土類蛍光体を用いた白色 L E D の現状と将来, マテリアルインテグレーション, 2003, Vol. 16, No. 7, 41-46	1-9
A	Yuxiao PAN, Mingmei WU, Qiang SU, Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, Vol. 65, 845-850	1-9