

(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



(10) 国際公開番号

WO 2012/014701 A1

PCT

(43) 国際公開日

2012年2月2日(02.02.2012)

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/50 (2010.01) C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066226
- (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 2010-167065 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
2番22号 Osaka (JP). 独立行政法人物質・材料
研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATE-
RIALS 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 (TAKA-
HASHI, Kohsei). 福永 浩史 (FUKUNAGA, Hi-
roshi). 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 & TRADE-

MARK); 〒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).

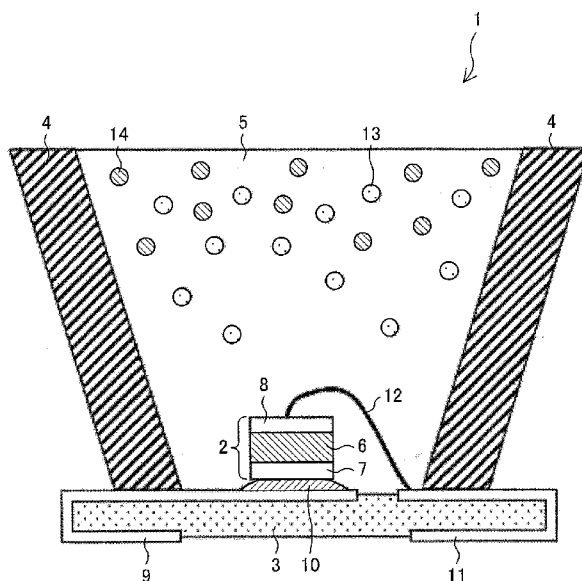
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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. The light-emitting device (1) emits white light 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 green phosphors (14) which absorb the blue light and emit green 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: $c\text{CaAlSiN}_3 \cdot (1-c)\text{LiSi}_2\text{N}_3$ (wherein $0.2 \leq c \leq 0.8$). The orange phosphors (13) include at least 2 weight% Ce.

(57) 要約: 演色性に優れた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、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緑色光を発する緑色蛍光体(14)とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体

(13)は、下記式 $c\text{CaAlSiN}_3 \cdot (1-c)\text{LiSi}_2\text{N}_3$ (但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$) 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からなるCe賦活 CaAlSiN_3 蛍光体であり、上記橙色蛍光体(13)は、Ceを2重量%以上含有している。

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的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。

[0003] 白色光を発するLEDとしては、例えば、青色LEDと（Y，Gd）₃（Al，Ga）₅O₁₂：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。

[0004] 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、青色LEDの発光効率が高い440nm～470nmの波長領域において、Ce賦活YAG蛍光体が高効率に励起されるため、発光装置の発光効率が高い。

[0005] しかしながら、Ce賦活YAG蛍光体は発光スペクトルの半値幅が狭いため、発光装置の赤色成分が足りず、家庭用照明器具等に用いた場合、例えば、人の皮膚の色が不自然に見えてしまう等の不都合が生じる。

[0006] 具体的には、上記発光装置では、照明器具に用いられる昼白色や電球色で定義される色温度領域において、平均演色評価数（Ra）は70程度であり、特に赤色の見え方を示す特殊演色評価数（R9）が-40程度であり、照明器具として用いた際に赤色の見え方が極端に悪くなってしまう。尚、Raとは基準光で見た色を100として、試験光が試験色をどれだけ忠実に再現しているかを示す指標であり、特にR9は赤色の特殊演色評価数である。

[0007] また、上記青色LED及びCe賦活YAG系蛍光体等の黄色蛍光体に加え

て、窒化物系等の赤色蛍光体を更に組み合わせることにより、赤色光の加色によってCe賦活YAG蛍光体の発光スペクトルの半値幅の狭さを補い、蛍光体の発光スペクトルの均一性を高め、半導体発光装置から発する白色光のRa及びR9を向上させる構成が近年提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0008] さらに、少なくともLi, Ca, Si, Al, O, N, Ceを含むCaAlSiN₃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

[0009] 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

[0010] しかしながら、特許文献1に記載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を生じる。具体的には、特許文献1に記載の構成では、黄色蛍光体の発する黄色光を赤色蛍光体が吸収してしまうため、発光装置の発光効率が著しく低くなってしまう。

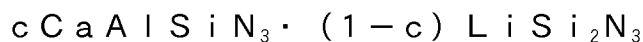
[0011] また、特許文献2に開示の蛍光体では、青色LEDの励起に最適なCeの含有量が特定されていないため、青色LEDの発光効率が高い440nm～470nmの波長領域において高効率に励起される構成とはなっていない。それゆえ、演色性に優れた白色光を高効率で発することはできない。

[0012] 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

[0013] 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。

[0014] 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、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緑色光を発する緑色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式



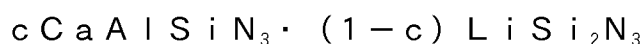
(但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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からなるCe賦活CaAlSiN₃蛍光体であり、上記橙色蛍光体は、Ceを2重量%以上含有していることを特徴とする。

[0015] 上記構成によれば、上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が広く、青色光を発する、LED等の発光素子において一般的に発光効率が高い440nm～470nmの波長領域において高効率に励起される。このため、Ra及びR9が高い白色光を、高い発光効率で発する発光装置が実現可能となる。よって、演色性に優れた白色光を高効率で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

[0016] 本発明に係る発光装置は、以上のように、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緑色光を発する緑色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式



(但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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からなるCe賦活CaAlSiN₃蛍光体であり、上記橙色蛍光体は、Ceを2重量%以上含有していることを特徴としている。

[0017] このため、演色性に優れた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

[0018] [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]製造例1-1で得られた蛍光体粉末のXRD測定結果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XRD測定結果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発光スペクトルを示すグラフである。

[図7]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8]比較製造例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9]比較製造例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10]蛍光体粉末の内部量子効率の励起波長依存性を示すグラフである。

[図11]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12]各種橙色蛍光体を波長450nmの光で励起した際の発光強度の周辺温度依存性を示すグラフである。

[図13]各種橙色蛍光体を波長450nmの光で励起した際の発光強度の周辺温度依存性を示すグラフである。

[図14]各種橙色蛍光体を波長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濃度依存性を示すグラフである。

[図15]製造例2で得られた蛍光体粉末のXRD測定結果を示すグラフである。

[図16]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17]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18]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19]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20]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21]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。

[図22]比較例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。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 本実施の形態に係る発光装置1は、白色光を発する発光装置1であって、青色光を発する半導体発光素子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緑色光を発する緑色蛍光体14とを少なくとも備える。

[0022] そして、上記橙色蛍光体13は、Ce賦活CaAlSiN₃蛍光体であり、
 $c\text{CaAlSiN}_3 \cdot (1-c)\text{LiSi}_2\text{N}_3$
 (但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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り、Ceを

2重量%以上の範囲で含有している。

[0023] 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有する光を意味し、「緑色光」とは、波長500～550nmに発光スペクトルのピークを有する光を意味し、「橙色光」とは、波長570～630nmに発光スペクトルのピークを有する光を意味し、「白色光」とは、色度点がJIS Z9112に規定される「昼光色」、「昼白色」、「白色」、「温白色」、「電球色」のいずれかの範囲内にある光を意味する。

[0024] また、「緑色蛍光体」とは上記青色光により励起されて上記緑色光を発光する物質であり、「橙色蛍光体」とは、上記橙色光を発光する物質を意味する。

[0025] 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及び緑色蛍光体14を少なくとも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。

[0026] 尚、橙色蛍光体13及び緑色蛍光体14の分散状態は特に限定されないが、橙色蛍光体13が、緑色蛍光体14と比べて、半導体発光素子2の近傍により多く分散していることが、蛍光体の相互吸収を抑制する観点から好ましい。

[0027] 上記半導体発光素子2は、活性層としてInGaIn層6を有し、InGaIn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を介して電氣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とは別途プリント配線基板3の上面から背面にかけて設けられたp電極部11に金属ワイヤ12を介して電氣的に接続されている。

[0028] (1) 発光素子

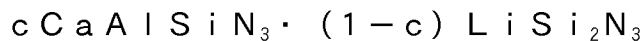
本実施の形態では、発光素子として半導体発光素子 2 を用いており、半導体発光素子 2 は発光ダイオード (LED) である。しかしながら、上記半導体発光素子 2 としては発光ダイオード (LED) に限定されず、半導体レーザ、無機 EL (electroluminescence)

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 社製の市販品を用いることができる。

[0029] 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 440~470 nm 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、更には発光装置が発光する光の Ra 及び R9 値をより高くする観点から、455 nm 以上 470 nm 以下であることがより好ましい。

[0030] (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、



(但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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り、Ce を 2 重量%以上の範囲で含有している。

[0031] 上記 Ce 賦活 CaAlSiN_3 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 種類原料粉末に含ませる必要がある。

[0032] 上記構成によれば、橙色蛍光体 13 の発光スペクトルの半値幅が広くなり、且つ青色 LED の発光効率が高い、440 nm~470 nm の波長領域において橙色蛍光体 13 が高効率で励起される。このため、Ra 及び R9 が高い白色光を高い発光効率で発する発光装置が実現可能となる。

[0033] 更には、上記橙色蛍光体 13 は、内部量子効率の最大値を示す励起波長が 440 nm~470 nm の範囲内であることが好ましい。上記構成によれば、演色性がより高い白色光をより高い発光効率で発する発光装置が実現可能となる。

- [0034] また、本実施の形態に係る発光装置 1 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 2 の周辺温度は 100°C ~ 150°C 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°C 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) に例示されるように、周辺温度 100°C ~ 150°C 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し得る。
- [0035] 本実施の形態に係る発光装置 1 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橙色蛍光体 13 における Ce 濃度は 6 重量% 以下であることが好ましい。
- [0036] また、上記橙色蛍光体 13 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。
- [0037] また、上記橙色蛍光体 13 における Li 濃度は、発光スペクトルの半値幅を広くする観点から 1.5 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 1 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ほど、発光装置が発する光は高い演色性を有し、また、発光効率が高い発光装置を実現することが可能となる。具体的には、橙色蛍光体 13 の発光スペクトルの半値幅は、 120 nm 以上であることが好ましい。また、当該半値幅は 150 nm 以下であることが好ましい。
- [0038] 上記橙色蛍光体 13 の粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ ~ $50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ~ $20\text{ }\mu\text{m}$ 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

$1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 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、機械的粉碎、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。

[0039] 尚、Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体と緑色蛍光体とを組み合わせた発光装置は、特許文献 2（特開 2008-530334 号公報）においても開示されており、特許文献 2 の図 2 には Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体の励起スペクトルが例示されている。しかしながら、本発明に係る構成は、特許文献 2 に記載の発明とは異なる。

[0040] 具体的には、特許文献 2 に開示されている Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体は、本実施の形態に係る Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体と比較して、発光のスペクトルのピーク波長が 615 nm と長波長側にある。このため、特許文献 2 に記載の Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体を用いて発光装置を構成した場合では、発する光の一部が人の視感度から外れてしまい、発光装置の発光効率を著しく低下させる。

[0041] これに対して、本発明に係る構成では、青色 LED と組み合わせた際の好適な発光特性及び吸収特性を有する橙色蛍光体 13 を備えている。特に、最適な発光特性及び吸収特性を実現するための具体的な Ce 賦活 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 蛍光体として、 $c\text{CaAlSi}_3\text{N}_3 \cdot (1-c)\text{LiSi}_2\text{N}_3$ （式中、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ 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り、Ce を 2 重量%以上含有している橙色蛍光体が好適であることを見出している。このため、高い演色性を示す白色光を高効率に発する発光装置を実現することができる。

[0042] (III) 緑色蛍光体

本実施の形態に係る発光装置 1 では、蛍光体として上記橙色蛍光体 13 に加えて、緑色蛍光体 14 を備えている。

[0043] 上記緑色蛍光体 14 は、その発光スペクトルの半値幅が、上記橙色蛍光体 13 の発光スペクトルの半値幅より狭いことが好ましい。具体的には、上記緑色蛍光体 14 は、発光スペクトルの半値幅が 70 nm 以下であることが好

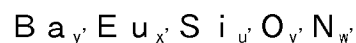
ましく、55 nm以下であることがより好ましい。また、上記緑色蛍光体14の発光スペクトルの半値幅の下限は、特に限定されないが、15 nm以上が好ましく、40 nm以上がより好ましい。

[0044] 緑色蛍光体14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] 上記のような緑色蛍光体14としては、上記要件を満たしていれば特に限定されないが、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。上記緑色蛍光体14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。

[0047] 上記Eu賦活BSON蛍光体として具体的には、



(但し、 $0 \leq y' \leq 3$ 、 $1.6 \leq y' + x' \leq 3$ 、 $5 \leq u' \leq 7$ 、 $9 < v' < 15$ 、 $0 < w' \leq 4$)

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、 $1.5 \leq y' \leq 3$ 、 $2 \leq y' + x' \leq 3$ 、 $5.5 \leq u' \leq 7$ 、 $10 < v' < 13$ 、 $1.5 < w' \leq 4$ である。

[0048] また、上記Eu賦活βサイアロン蛍光体として具体的には、



(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。

[0049] 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、A I 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A I 濃度がこれら範囲内であれば、発光スペクトルの半値幅がより狭くなる傾向がある。

[0050] 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。

[0051] 上記のような緑色蛍光体14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。

[0052] 上記緑色蛍光体14の粒径は1 μ m~50 μ mであることが好ましく、5 μ m~20 μ m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1m²/g以下、より好ましくは0.4m²/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。

[0053] 本実施の形態において用いられる緑色蛍光体14がEu賦活酸窒化物系蛍光体である場合、橙色蛍光体13及び緑色蛍光体14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。このため、上記のような発光装置1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。

[0054] (IV) 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 を分散させたものである。当該分散方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。

[0055] 分散させる蛍光体の混合比率は、特に制限されず、昼白色領域、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。

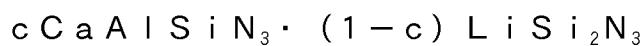
[0056] 例えば、橙色蛍光体 13 に対する透光性樹脂の重量比（透光性樹脂の重量／橙色蛍光体 13 の重量）で 2～20 の範囲内とすることができる。更には、橙色蛍光体 13 に対する緑色蛍光体 14 の重量比（緑色蛍光体 14 の重量／橙色蛍光体 13 の重量）で 0.01～2 の範囲内とすることができる。つまり、（透光性樹脂の重量／緑色蛍光体 14 の重量）で 1～200 の範囲内とすることができる。

[0057] (V) その他

本実施の形態に係る発光装置 1 において、半導体発光素子 2、橙色蛍光体 13、緑色蛍光体 14 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。

[0058] 尚、上述した本発明は、以下のように言い換えることもできる。即ち、

(1) 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を少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、Ce 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体であり、



(但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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り、Ce を 2 重量%以上の範囲で含有していることを特徴とする半導体発光装置。

[0059] (2) 上記橙色蛍光体は 450nm～470nm の範囲に内部量子効率の極大値を有することを特徴とする (1) に記載の半導体発光装置。

[0060] (3) 上記橙色蛍光体は、Liを4重量%以下の範囲で含有することを特徴とする(1)に記載の半導体発光装置。

[0061] (4) 上記橙色蛍光体は、Ceを6重量%以下の範囲で含有することを特徴とする(1)に記載の半導体発光装置。

[0062] (5) 上記橙色蛍光体に加え、緑色蛍光体を含むことを特徴とする(1)に記載の半導体発光装置。

[0063] (6) 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(5)に記載の半導体発光装置。

[0064] (7) 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(5)に記載の半導体発光装置。

[0065] (8) 上記Eu賦活βサイアロン蛍光体は、600nmにおける吸収率が10%以下であることを特徴とする(7)に記載の半導体発光装置。

[0066] 本願には以下の発明が含まれる。

[0067] 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、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緑色光を発する緑色蛍光体とを少なくとも備え、上記橙色蛍光体は、下記式



(但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)

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からなるCe賦活CaAlSiN₃蛍光体であり、上記橙色蛍光体は、Ceを2重量%以上含有していることを特徴とする。

[0068] 上記構成によれば、上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が広く、青色光を発する、LED等の発光素子において一般的に発光効率が高い440nm～470nmの波長領域において高効率に励起される。このため、Ra及びR9が高い白色光を、高い発光効率で発する発光装置が実現可能となる。よって、演色性に優れた白色光を高効率で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。

- [0069] 本発明に係る発光装置では、上記橙色蛍光体は、内部量子効率の最大値を示す励起波長が440nm～470nmの範囲内であることが好ましい。
- [0070] 上記構成によれば、青色光を発する、LED等の発光素子において発光効率が高い波長領域において、橙色蛍光体が高効率に励起されることになるため、より高い演色性の光を高効率で発する発光装置が実現可能となる。
- [0071] 本発明に係る発光装置では、上記橙色蛍光体は、Liを4重量%以下含有することが好ましい。
- [0072] 上記構成によれば、発光効率のより高い発光装置が実現可能となる。
- [0073] 本発明に係る発光装置では、上記橙色蛍光体は、Ceを6重量%以下含有することが好ましい。
- [0074] 上記構成によれば、発光効率がより高く、温度特性に優れる発光装置が実現可能となる。
- [0075] 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120nm以上150nm以下であることが好ましい。
- [0076] 上記構成によれば、上記橙色蛍光体の半値幅が広くなるため、高い演色性を有する光を発し、発光効率が高い発光装置を実現することが可能となる。
- [0077] 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。
- [0078] 上記構成によれば、Ra及びR9がより高い、演色性に優れた白色光を発する発光装置が実現可能となる。
- [0079] 本発明に係る発光装置では、上記緑色蛍光体は、Eu賦活酸窒化物系蛍光体であることが好ましい。
- [0080] 上記構成によれば、Eu賦活酸窒化物系蛍光体は、安定性が高く温度特性に優れるため、温度特性に優れた発光装置が実現可能となる。
- [0081] 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。
- [0082] 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、発光スペクトルの半値幅が特に狭い発光を示す。

[0083] 本発明に係る発光装置では、上記Eu賦活 β サイアロン蛍光体の600nmにおける光の吸収率が10%以下であることが好ましい。

[0084] 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、発光装置の発光効率が向上する。

[0085] 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

[0086] 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。

[0087] [励起スペクトル及び発光スペクトル]

蛍光体の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。

[0088] [内部量子効率]

蛍光体粉末の内部量子効率は、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。

[0089] [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。

[0090] [粉末X線回折測定]

粉末X線回折測定（XRD）は、CuのK α 線を用いて測定した。

[0091] [蛍光体の作製]

（製造例1-1：橙色蛍光体の作製1）

0.3CaAlSiN₃・0.7LiSi₂N₃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。

[0092] 具体的には、 $\text{Ce}_{0.0033}\text{Li}_{0.1157}\text{Ca}_{0.0496}\text{Al}_{0.0496}\text{Si}_{0.281}\text{O}_{0.0050}\text{N}_{0.4959}$ の理論組成式の化合物を得るべく、 Si_3N_4 ：67.3重量%、 AlN ：10.4重量%、 Li_3N ：6.9重量%、 Ca_3N_2 ：12.5重量%、 CeO_2 ：2.92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。この際、Ceの仕込み重量比率は2.4重量%であった。その後、得られた混合物を窒化ホウ素製のるつばに自然落下させて充填した（体積充填率38%）。

[0093] 尚、粉末の秤量、混合の各工程は全て、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った。

[0094] その後、この混合粉末を入れた窒化ホウ素製のるつばを、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。

[0095] 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、粗粉碎の後、アルミナ製乳鉢を用いて手で粉碎して、蛍光体粉末を得た。

[0096] 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。

[0097] 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4.09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。

[0098] 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、図2に示すXRDチャートが得られ、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。

[0099] 図3は、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り、縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（nm）である。また、図4は、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り、縦軸は励起強度（任意単位）、横軸は波長（nm）である。

[0100] 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、並びに、当該蛍光体粉末における、内部量子効率の最大値を示す励起波長（内部量子効率の極大値）を表3に示す。

[0101] （製造例1－2：橙色蛍光体の作製2）

$0.3\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.7\text{LiSi}_2\text{N}_3$ 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、 $\text{Ce}_{0.066}\text{Li}_{0.1148}\text{Ca}_{0.0492}\text{Al}_{0.0492}\text{Si}_{0.2787}\text{O}_{0.0098}\text{N}_{0.4918}$ 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。

[0103] 尚、Ceの仕込み重量比率は4.6重量%であり、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。

[0104] 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4.06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。

[0105] 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、図5に示すXRDチャートが得られ、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。

[0106] 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6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6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、並びに当該蛍光体粉末における、内部量子効率の最大値を示す励起波長（内部量子効率の極大値）を表3に示す。

[0107] 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7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。

[0108] （比較製造例1：橙色蛍光体の作製3）

$0.3\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.7\text{LiSi}_2\text{N}_3$ 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。

[0109] 具体的には、 $\text{Ce}_{0.017}\text{Li}_{0.1162}\text{Ca}_{0.0498}\text{Al}_{0.0498}\text{Si}_{0.2822}\text{O}_{0.0025}\text{N}_{0.4979}$ 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。尚、Ceの仕込み重量比率は1.2重量%であり、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。

[0110] 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4.17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。

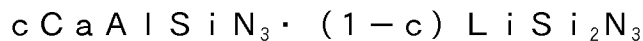
[0111] 得られた蛍光体粉末について、粉末X線回折測定（XRD）を行なったところ、蛍光体粉末は CaAlSiN_3 相を主相とする結晶構造を有することが確認された。また、蛍光体粉末に、波長365nmの光を発するランプで照射した結果、橙色に発光することが確認された。

[0112] 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8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 8 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、並びに当該蛍光体粉末における、内部量子効率の最大値を示す励起波長（内部量子効率の極大値）を表 3 に示す。

[0113] 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 9 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。

[0114] ここで、上記製造例 1-1 及び 1-2、並びに比較製造例 1 において作製された各蛍光体粉末における内部量子効率の励起波長依存性を示すグラフを図 10 に示す。図 10 に示すように、製造例 1-1 及び 1-2 に示す蛍光体粉末は、青色 LED の発光効率が高い 440 nm～470 nm の波長領域において特に高い内部量子効率を有しており、青色 LED 励起用蛍光体として好適であることが分かる。これは、製造例に示す蛍光体粉末は Ce 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体であり、



（但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ ）

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り、Ce を 2 重量%以上の範囲で含有していることに起因する。

[0115] （製造例 1-3、比較製造例 2～7：橙色蛍光体の作製 4～10）

Si₃N₄、AlN、Li₃N、Ca₃N₂、CeO₂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 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。

[0116] 尚、上記各蛍光体粉末は、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からなる橙色蛍光体である。

[0117] 得られた各種橙色蛍光体について、発光強度の Li 濃度依存性を示すグラフを図 11 に示す。図 11 に示すように、橙色蛍光体における 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。

[0118] 次に、得られた各種橙色蛍光体について、波長450nmの光で励起した際の発光強度の周辺温度依存性を示すグラフを図12及び図13に示す。図12及び図13に示すように、橙色蛍光体におけるLi濃度が高くなっても高温環境における発光強度は低下しないが、Ce濃度が高くなると、高温環境における発光強度が低下する傾向にあることが分かり、橙色蛍光体におけるCe濃度は6重量%以下が好ましいことが分かる。ここで、高温環境における発光強度の観点からは、Li濃度は特に限定されないことが分かる。

[0119] また、図14に上記各種橙色蛍光体を波長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14に示すように、Li濃度が1.5重量%以上である場合において、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。

[0120] 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。

[0121] [表1]

	原料粉体混合比率(重量%)				
	CeO ₂	Li ₃ N	Ca ₃ N ₂	AlN	Si ₃ N ₄
製造例1-1	2.92	6.90	12.50	10.40	67.30
製造例1-2	5.66	6.70	12.20	10.10	65.40
製造例1-3	3.07	9.35	4.41	3.66	79.50
比較製造例2	1.30	1.75	29.84	24.75	42.36
比較製造例3	1.37	3.68	23.52	19.51	51.93
比較製造例4	1.40	4.72	20.11	16.68	57.09
比較製造例5	1.44	5.82	16.51	13.70	62.53
比較製造例6	7.59	1.28	25.41	21.07	44.65
比較製造例7	12.03	1.22	24.18	20.06	42.50

[0122]

[表2]

	ICP測定結果		蛍光体組成
	Li 重量%	Ce 重量%	
製造例1-1	3.23	2.40	$0.45\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.55\text{LiSi}_2\text{N}_3$
製造例1-2	3.19	4.66	$0.46\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.54\text{LiSi}_2\text{N}_3$
製造例1-3	4.43	2.53	$0.25\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.75\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例1	3.24	1.21	$0.35\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.65\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例2	0.23	1.07	$0.96\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.04\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例3	1.43	1.12	$0.76\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.24\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例4	2.04	1.15	$0.65\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.35\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例5	2.64	1.18	$0.55\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.45\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例6	0.20	6.22	$0.97\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.03\text{LiSi}_2\text{N}_3$
比較製造例7	0.21	9.91	$0.97\text{CaAlSiN}_3 \cdot 0.03\text{LiSi}_2\text{N}_3$

[0123] [表3]

	ピーク波 長 (nm)	発光スペクト ルの半値幅 (nm)	u'	v'	内部量子効率 の極大値 (nm)
製造例1-1	600	142	0.282	0.556	455
製造例1-2	606	146	0.297	0.554	465
比較製造例1	591	139	0.259	0.558	375

[0124] (製造例2 : Eu賦活 β サイアロン蛍光体の調製1)

$\text{Si}_{6-z'}\text{Al}_{z'}\text{O}_z\text{N}_{8-z'}$ 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ぽに自然落下させて入れた。

[0125] 次に、上記るつぽを、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、焼成粉末試料を得た。得られた焼成粉末試料をメノウ製乳

鉢で粉碎し、再度窒化ホウ素製るつぽに自然落下させて入れ、当該るつぽを大気圧アルゴン雰囲気中 1450℃で8時間処理し、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碎し、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。

[0126] 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、図15に示すXRDチャートが得られ、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。

[0127] 得られたEu賦活βサイアロン蛍光体粉末の発光スペクトルを測定した結果、図16に示される発光スペクトルが得られた。図16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16に示す発光スペクトルの色度座標は(u' , v') = (0.130, 0.568)、発光スペクトルのピーク波長は541nm、発光スペクトルの半値幅は54nmであった。

[0128] 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、8.1%であった。

[0129] [半導体発光装置の作製]

<実施例1~4>

表4に示す橙色蛍光体及び緑色蛍光体を、表5に示す重量比率でそれぞれシリコーン樹脂(商品名:KER2500、信越シリコーン社製)と混合して、橙色蛍光体及び緑色蛍光体をそれぞれ分散させた各モールド樹脂を作製した。次に、橙色蛍光体が分散したモールド樹脂、緑色蛍光体が分散したモールド樹脂の順に樹脂枠内に各モールド樹脂を充填し、図1に示した構造を有する、実施例1~4の各半導体発光装置を作製した。

[0130] 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：E Z R、C r e e社製）を用いた。

[0131] ここで、各発光装置の相関色温度は3, 000 K付近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17～図20に実施例1～4で作製した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17～図20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。

[0132] 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橙色蛍光体および緑色蛍光体に青色光が照射されると、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17～20に示す発光スペクトルを有する白色光を発した。

[0133] <比較例1、2>

表4に示す橙色蛍光体及び緑色蛍光体を、表5に示す重量比率でそれぞれシリコーン樹脂（商品名：KER2500、信越シリコーン社製）と混合して、橙色蛍光体及び緑色蛍光体をそれぞれ分散させた各モールド樹脂を作製した。次に、橙色蛍光体が分散したモールド樹脂、緑色蛍光体が分散したモールド樹脂の順に樹脂枠内に各モールド樹脂を充填し、図1に示した構造を有する、比較例1、2の各半導体発光装置を作製した。

[0134] 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：E Z R、C r e e社製）を用いた。

[0135] ここで、各発光装置の相関色温度は3, 000 K付近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21及び図22に比較例1～2で作製した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21及び図22において、縦軸は発光強度（任意単位）、横軸は波長（nm）である。

[0136]

[表4]

	LEDピーク 波長(nm)	橙色蛍光体	緑色蛍光体
実施例1	450	製造例1-1	製造例2
実施例2	460	製造例1-1	製造例2
実施例3	450	製造例1-2	製造例2
実施例4	450	製造例1-2	製造例2
比較例1	450	比較製造例1	製造例2
比較例2	460	比較製造例1	製造例2

[0137] [表5]

	樹脂／緑色蛍光体 重量比率	樹脂／橙色蛍光体 重量比率
実施例1	23.04	9.61
実施例2	26.98	9.97
実施例3	18.47	9.68
実施例4	20.89	9.88
比較例1	200.27	9.13
比較例2	333.33	9.13

[0138] [表6]

	Ra	R9	TCP	Duv	u'	v'	LED相対発 光効率(%)
実施例1	72.8	2.9	2993.8	0.4	0.251	0.522	100.0
実施例2	76.0	8.9	3032.5	0.4	0.249	0.521	101.2
実施例3	75.1	12.0	3025.9	0.9	0.249	0.522	98.1
実施例4	78.2	17.0	3002.8	0.7	0.250	0.522	98.8
比較例1	70.5	-9.8	3067.9	0.7	0.248	0.521	95.5
比較例2	72.7	-6.5	3006.7	1.4	0.250	0.523	92.8

[0139] 尚、図17～図22に示す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。

[0140] 次に、表6により各発光装置の発光特性を比較する。まず、発光効率（光度）に着目すると、実施例1～4の発光装置は比較例1、2の発光装置と比

べて高い発光効率（光度）を示すことが分かる。これは、実施例１～４で作製した発光装置では、青色ＬＥＤの発光波長域において蛍光体の内部量子効率が高いことに起因する。

[0141] 次に、蛍光体の構成が同じでＬＥＤのピーク波長のみが異なる発光装置を比較すると、ＬＥＤピーク波長が４６０ｎｍである実施例２の発光装置は、ＬＥＤピーク波長が４５０ｎｍである実施例１の発光装置よりも高い演色性を示すことが分かる。本実施例で用いた橙色蛍光体は４４０ｎｍ～４７０ｎｍの範囲で内部量子効率の極大値を有するため、高い演色性と発光効率とを両立させる観点からも、優位性を有する。

[0142] 尚、今回開示された実施の形態及び実施例は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて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及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。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明の発光素子は、発光効率が高く、高いＲ_a及びＲ₉を示す白色光を発する。このため、家庭用照明、医療用照明、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

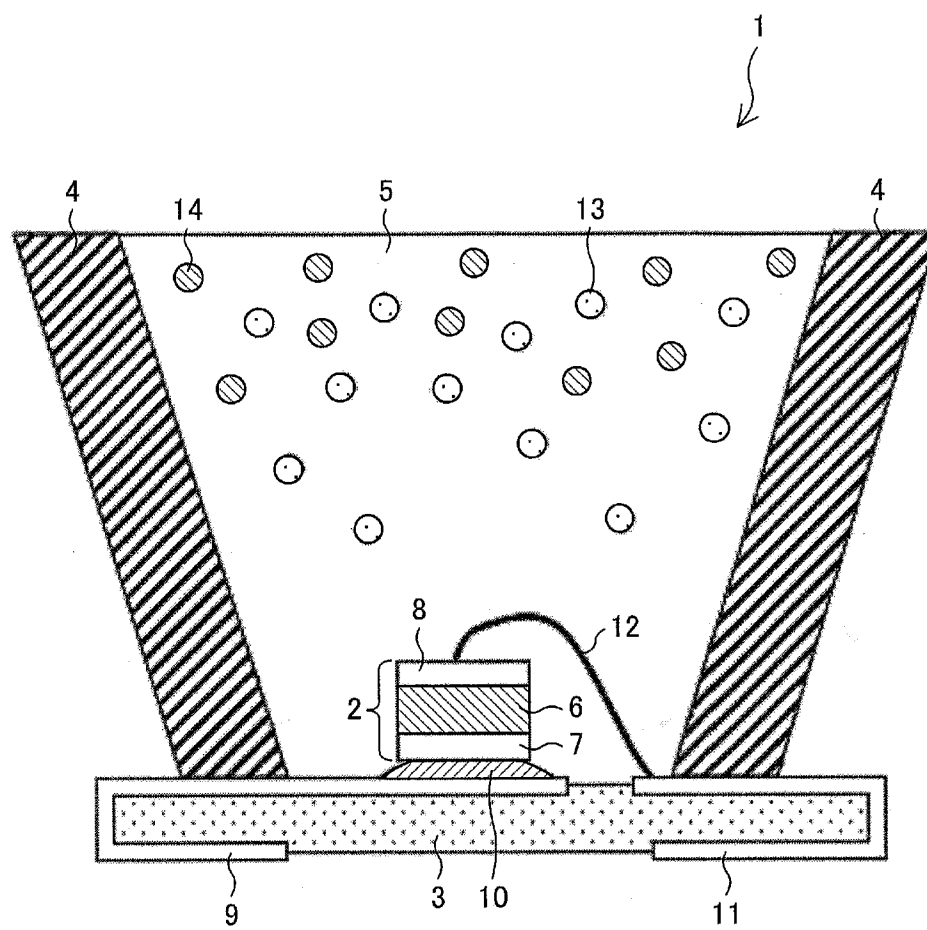
- [0144]
- | | |
|----|---------------|
| 1 | 発光装置 |
| 2 | 半導体発光素子（発光素子） |
| 3 | プリント配線基板 |
| 4 | 樹脂枠 |
| 5 | モールド樹脂 |
| 6 | I n G a N層 |
| 7 | p側電極 |
| 8 | n側電極 |
| 9 | n電極部 |
| 10 | 接着剤 |

- 1 1 p 電極部
- 1 2 金属ワイヤ
- 1 3 橙色蛍光体
- 1 4 緑色蛍光体

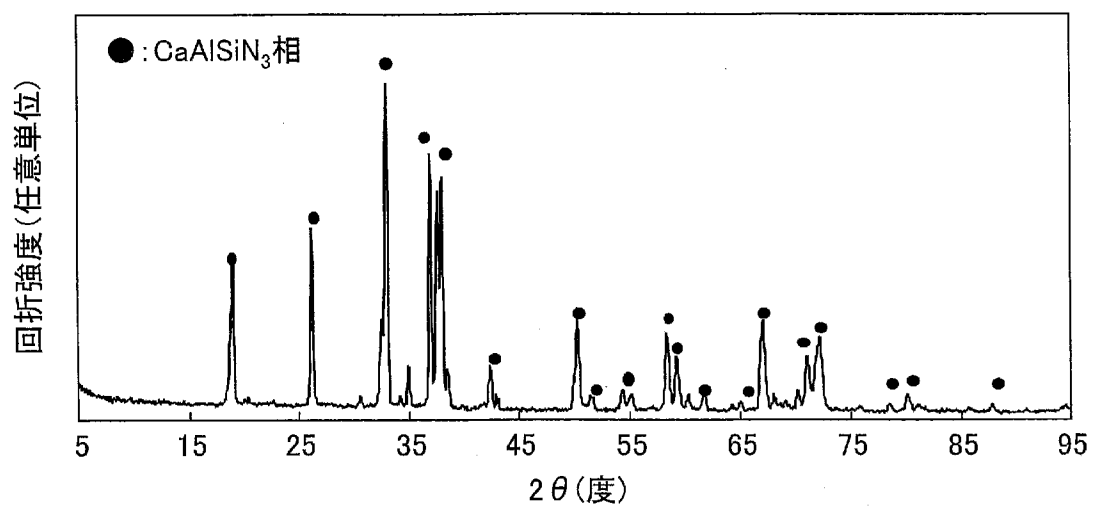
請求の範囲

- [請求項1] 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緑色光を発する緑色蛍光体とを少なくとも備え、
- 上記橙色蛍光体は、下記式
- $$c \text{CaAlSiN}_3 \cdot (1 - c) \text{LiSi}_2\text{N}_3$$
- (但し、 $0.2 \leq c \leq 0.8$)
- 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からなるCe賦活CaAlSiN₃蛍光体であり、
- 上記橙色蛍光体は、Ceを2重量%以上含有していることを特徴とする発光装置。
- [請求項2] 上記橙色蛍光体は、内部量子効率の最大値を示す励起波長が440nm～470nmの範囲内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、Liを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4] 上記橙色蛍光体は、Ceを6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] 上記橙色蛍光体は、発光スペクトルの半値幅が120nm以上150nm以下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1に記載の発光装置。
- [請求項7] 上記緑色蛍光体は、Eu賦活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8] 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1に記載の発光装置。
- [請求項9] 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8に記載の発光装置。

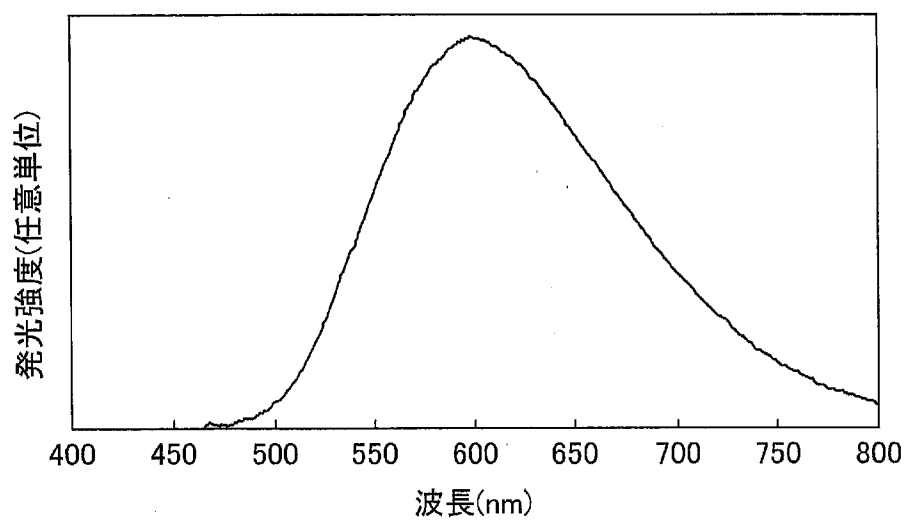
[図1]



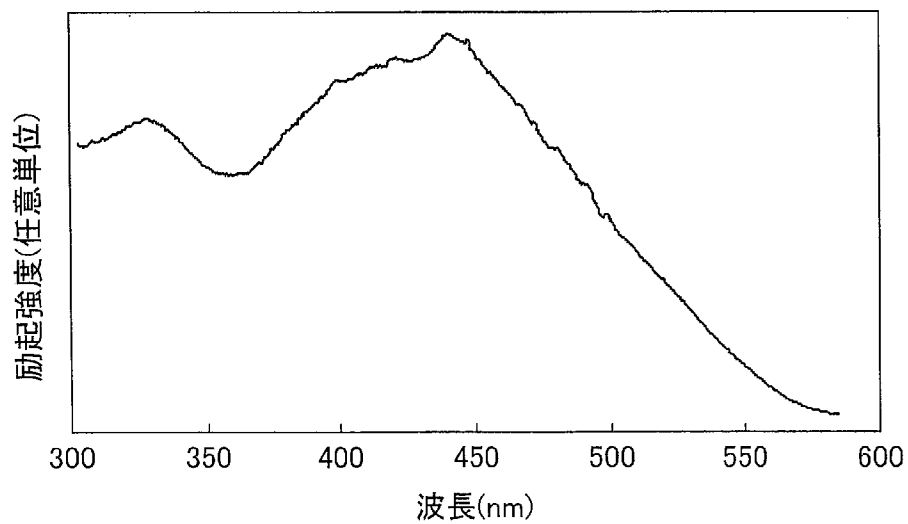
[図2]



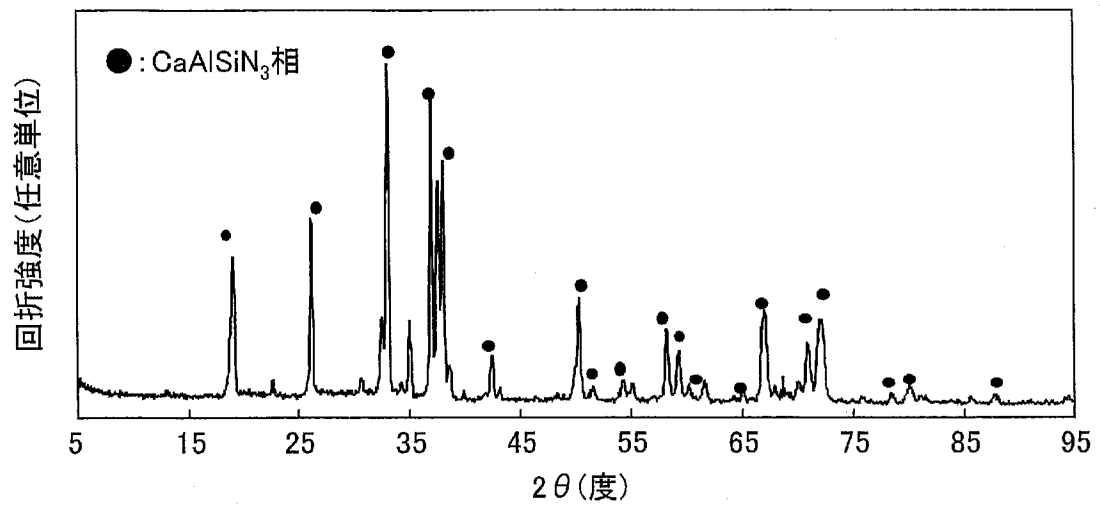
[図3]



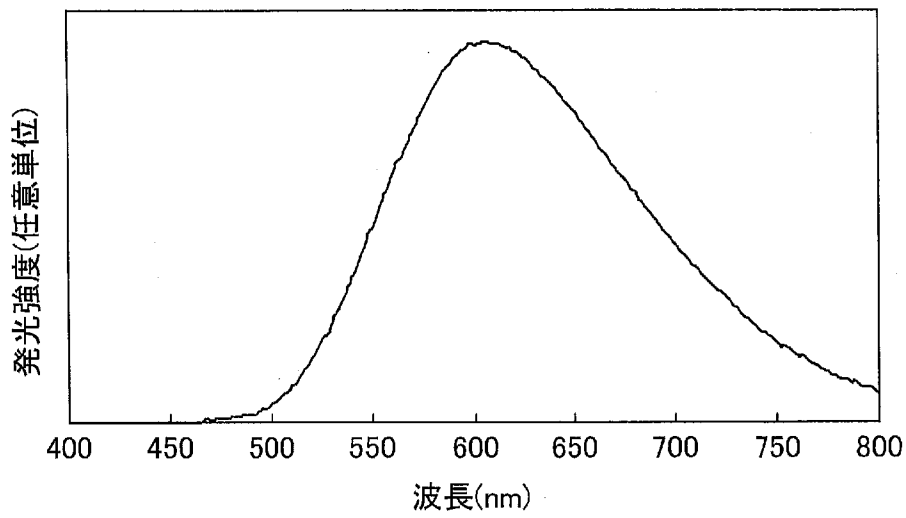
[図4]



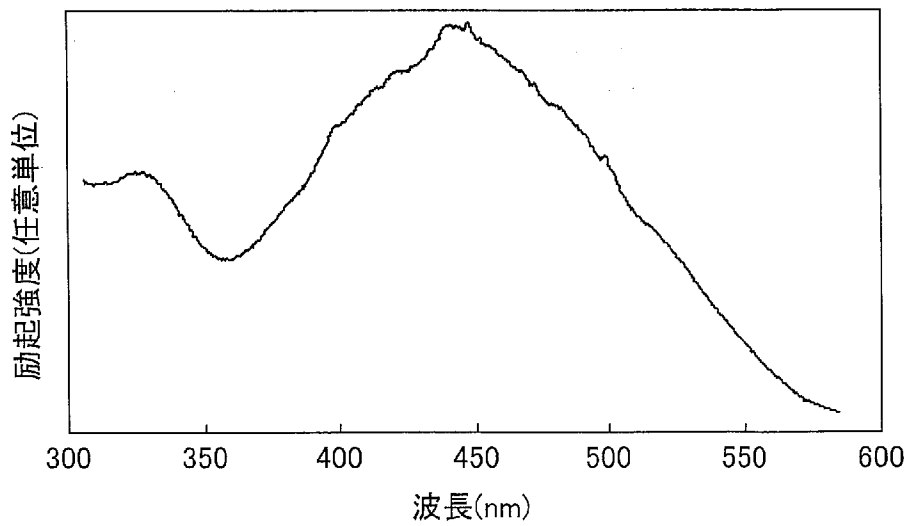
[図5]



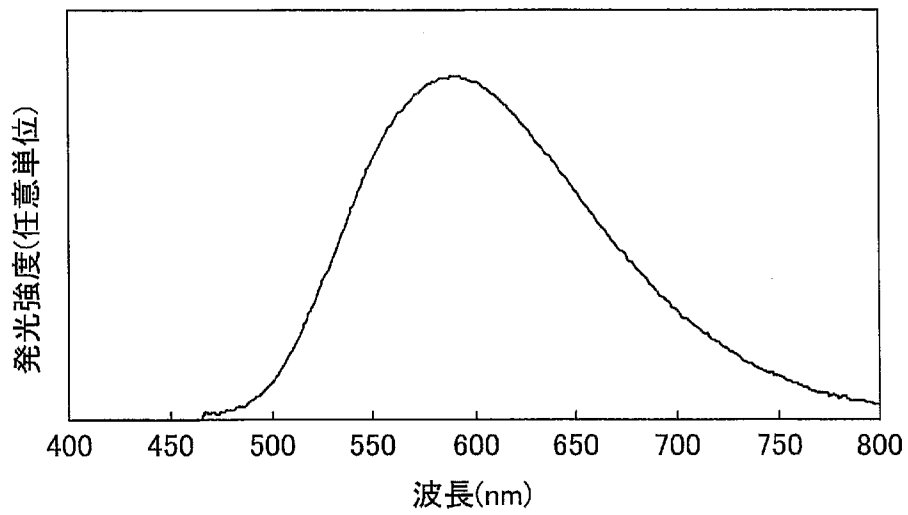
[図6]



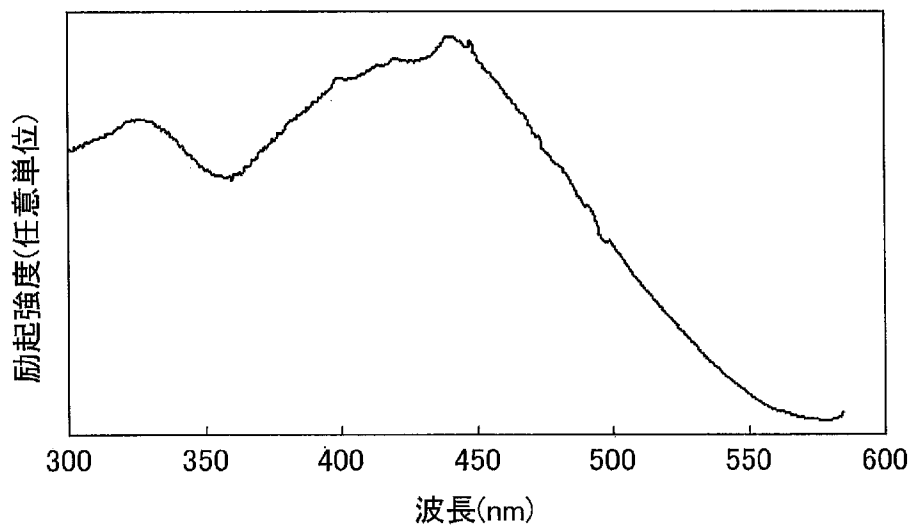
[図7]



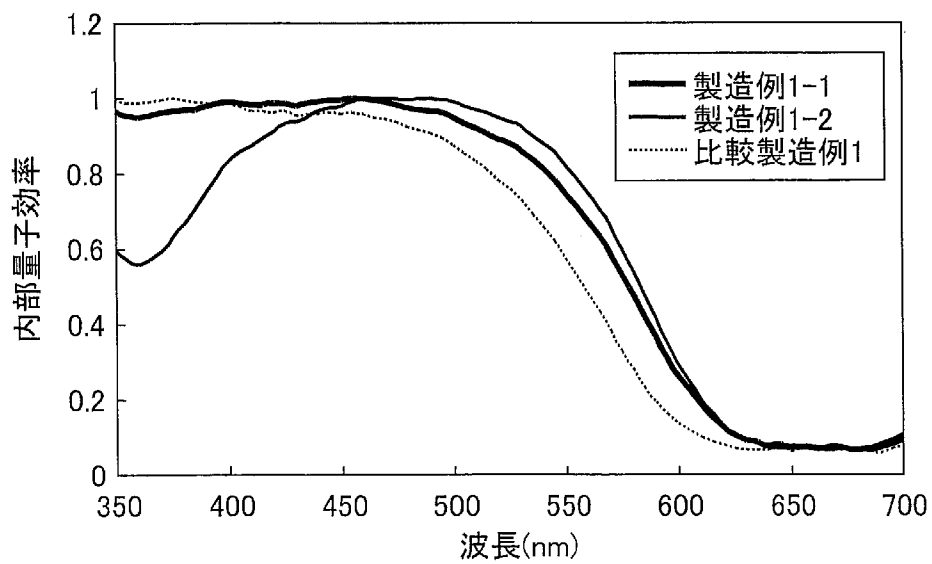
[図8]



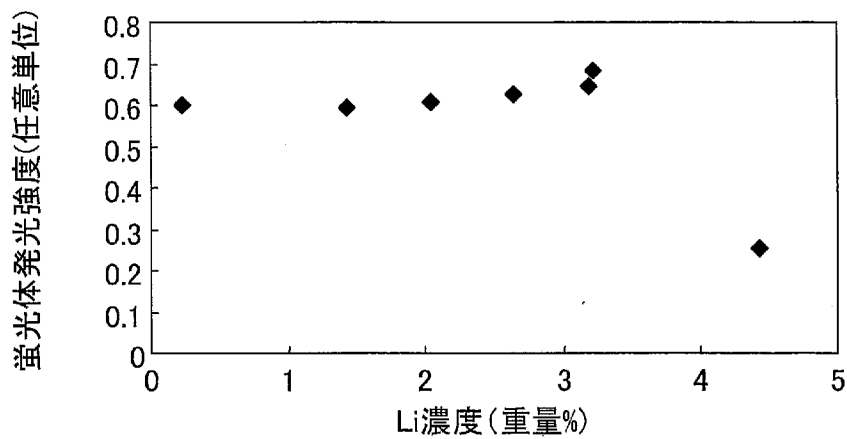
[図9]



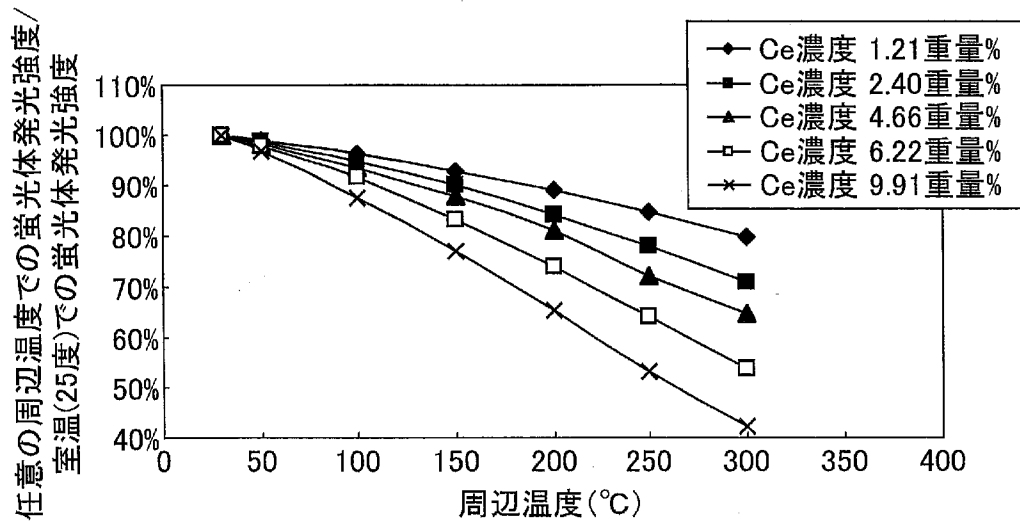
[図10]



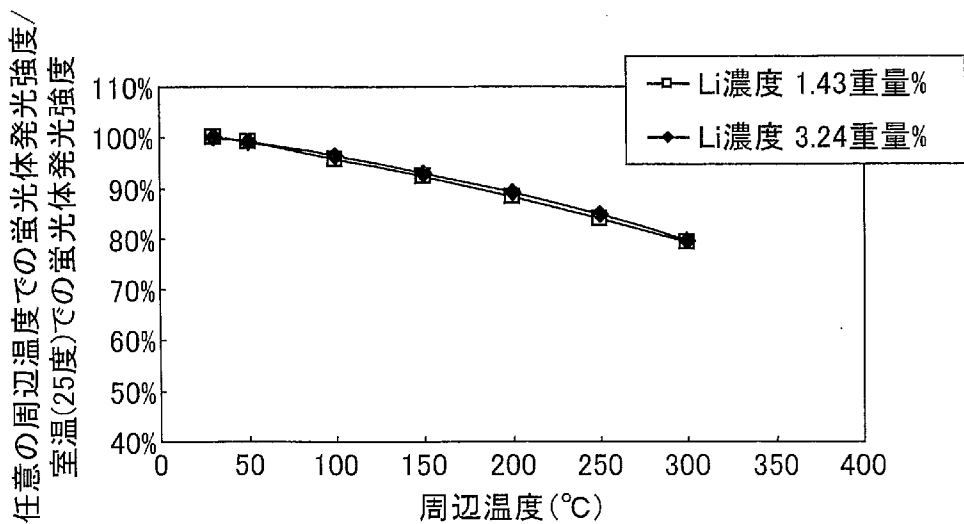
[図11]



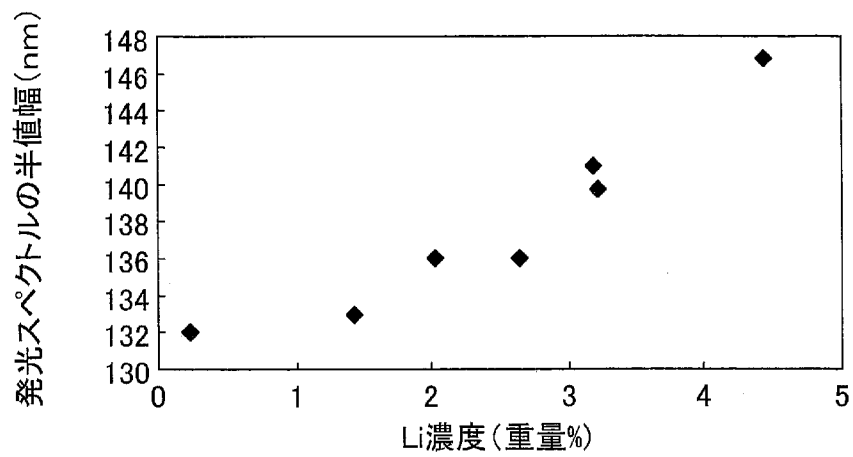
[図12]



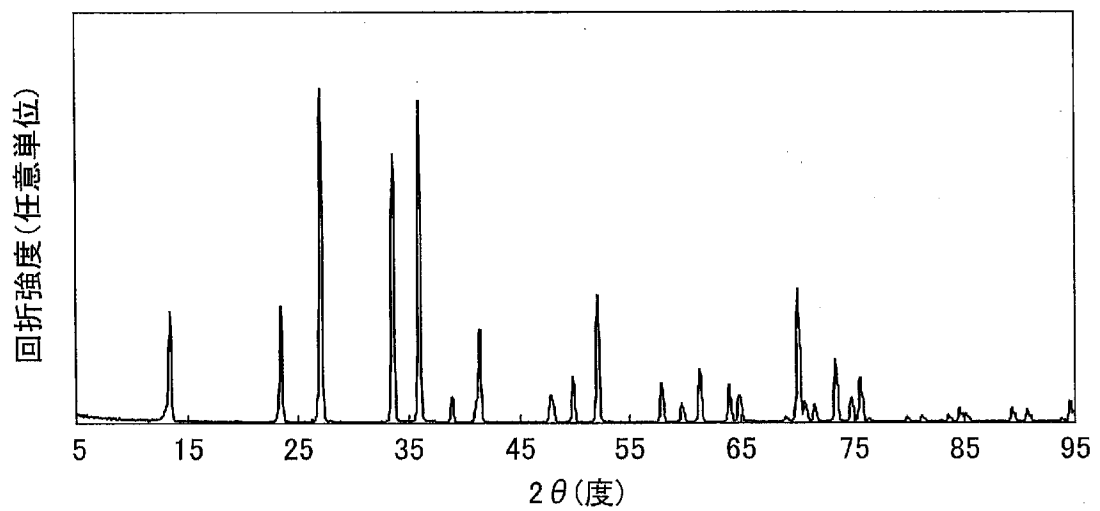
[図13]



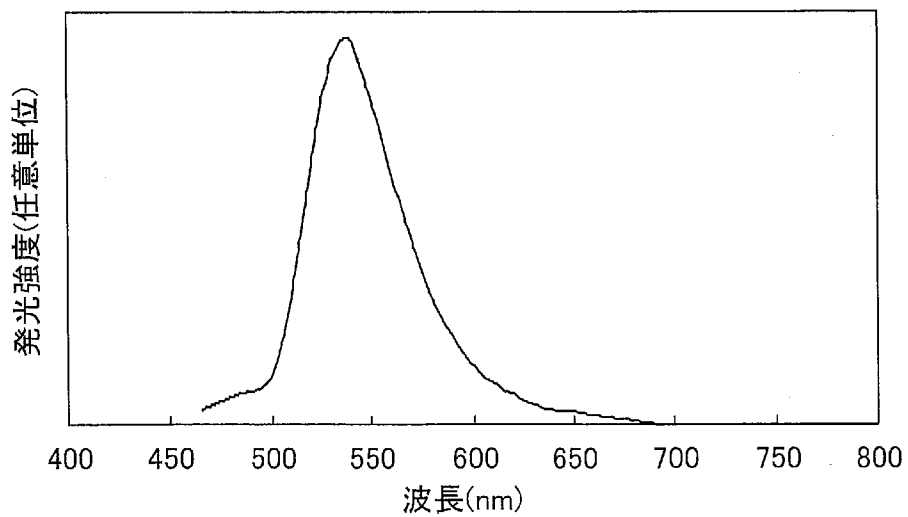
[図14]



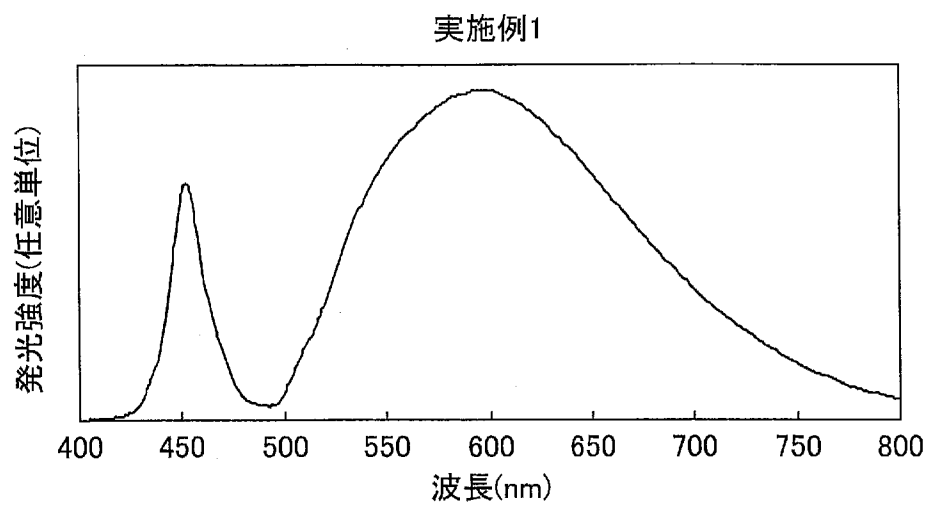
[図15]



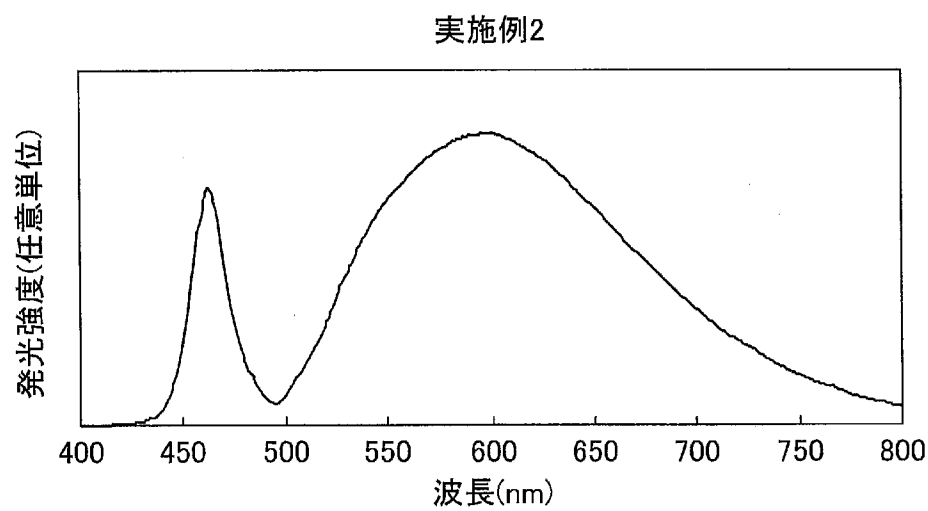
[図16]



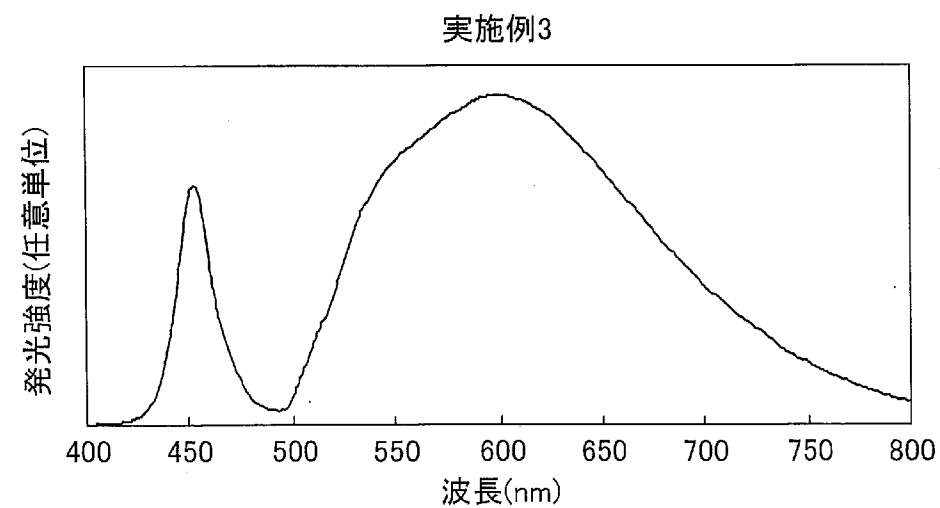
[図17]



[図18]

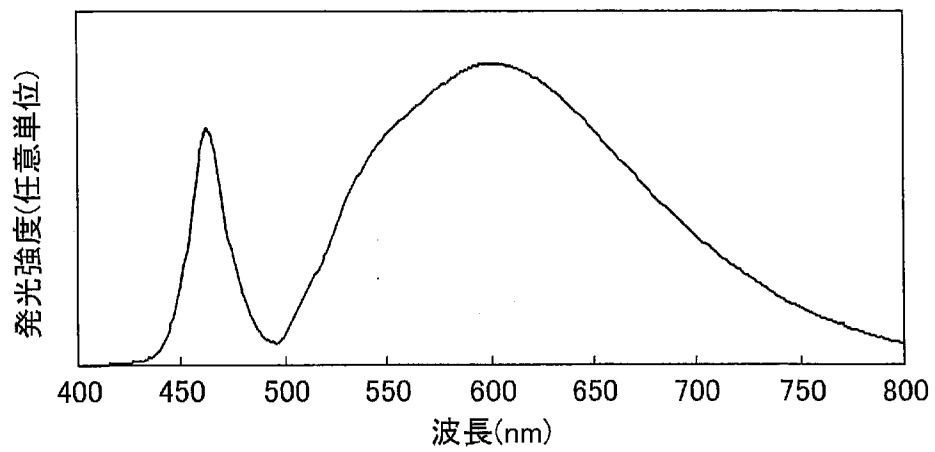


[図19]



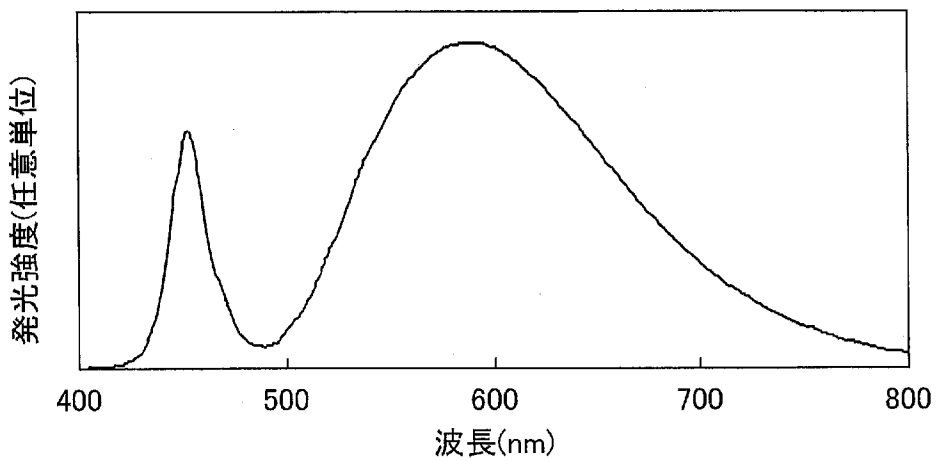
[図20]

実施例4



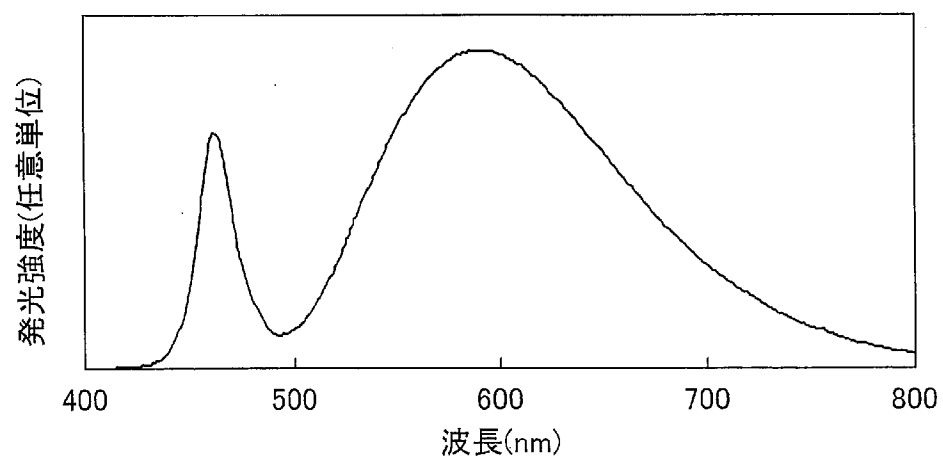
[図21]

比較例1



[図22]

比較例2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/50(2010.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(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, C09K11/59, 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], [0207] to [0209]; example IV-1; fig. 13 to 14 & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & EP 1887067 A1	1-9
P, X	WO 2010/110457 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples (Family: none)	1-9

☐ 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
12 October, 2011 (12.10.11)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/50(2010.01)i, C09K11/08(2006.01)i, C09K11/59(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（I P C））

Int.Cl. H01L33/50, C09K11/08, C09K11/59, 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	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
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]、[0207]-[0209]、実施例 IV-1、図 13-14 等 & JP 2007-231245 A & US 2009/0066230 A1 & EP 1887067 A1	1-9
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）	1-9

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

1 2 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 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）

馬籠 朋広

4 V

4 5 1 0

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