

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002)

PCT

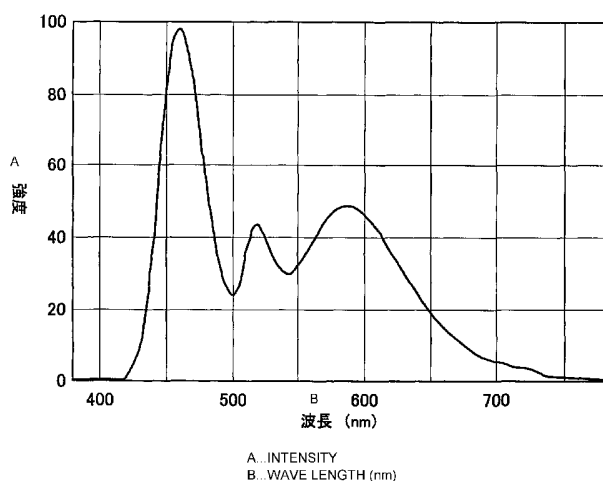
(10) 国際公開番号
WO 02/086978 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **H01L 33/00**, C09K 11/73 774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03901
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 19 日 (19.04.2002)
- (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2001-123457 2001 年 4 月 20 日 (20.04.2001) JP
特願2001-203240 2001 年 7 月 4 日 (04.07.2001) JP
特願2001-288070 2001 年 9 月 21 日 (21.09.2001) JP
特願 2001-320201 2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村崎 嘉典 (MURAZAKI, Yoshinori) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 市原 隆志 (ICHIHARA, Takashi) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 発光デバイス



(57) Abstract: A light emitting device for reducing variations in luminescent color and improving color tone unevenness, comprising a light emitting element and a fluorescent substance excited by the light emitting element, wherein the light emitting element has a luminescence emission spectrum in a short-wavelength area from a ultraviolet area to a visible light area, the fluorescent substance has a luminescence emission spectrum having at least two light emitting peaks, and at least two peaks out of the at least two peaks are in a complementing color relation.

(57) 要約:

発光色のバラツキを小さくしかつ色調むらを改善するために、本発明の発光デバイスは、発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、蛍光物質は2以上の発光ピークを持った発光スペクトルを有し、その2以上のピークのうちの少なくとも2つのピークは補色関係にある。



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

発光デバイス

5 技術分野

本発明は信号灯、照明、ディスプレイ、インジケータや各種光源などに使用可能な、発光素子と蛍光物質を用いた発光デバイスに関し、特に、半導体発光素子の発光により励起され、可視領域に発光スペクトルを有する蛍光物質を用いた白色発光デバイスに関する。

10

背景技術

今日、発光ダイオードやレーザーダイオードなどの種々の半導体発光素子が開発されている。この半導体発光素子は、低電圧駆動が可能で、小型、軽量、薄型、長寿命で信頼性が高く低消費電力という長所を生かして、ディスプレイやバック

15 ライト、インジケータなど種々の光源として電球や冷陰極管の一部を代換えしつつある。

また、近年では、紫外域から可視光の短波長側で効率よく発光可能な発光素子として窒化物半導体を用いたものが開発されている。この発光素子では、窒化物半導体（例えば、InGa_N混晶）を活性（発光）層とした量子井戸構造で10

20 カンデラ以上の青色、緑色LEDが開発されて製品化されつつある。

またさらに、このようなLEDチップ（発光素子）からの光と、その光により励起され蛍光を発する蛍光物質との組合せにより白色を含めた混色表示が可能となった。

このような発光ダイオードは例えば、特開平5-152609号、特開平9-153645号、特開平10-242513号などに開示されている。

25

具体的には、発光素子に紫外線や可視光のうち比較的短波長の青色光を発光させ、この発光素子からの光により、蛍光物質を励起して発光素子の発光よりも長波長の可視光を発光させるものである。発光素子の発光（可視光）と蛍光物質の発光との混色を利用する構成では、構造自体を簡略化できると共に出力向上を行

いやすいという利点があるが、色ずれが生じやすい。他方、紫外線を発光する発
光素子を利用した場合は、R G B（赤色、緑色、青色）が発光可能な蛍光物質を
組み合わせて白色などを発光させるように構成され、蛍光物質から放出された光
のみを利用することになるので比較的簡単に色調整を行うことができる。特に、
5 紫外域の光を発光する発光素子を利用する場合は、可視光を発光する半導体発光
素子を用いた場合に比較して、半導体発光素子の波長などのバラツキをいくらか
吸収し蛍光物質の発光色のみによって色度を決定できるため量産性を向上させる
ことができる。

しかしながら、2以上の種類の蛍光物質を用い、それらの蛍光物質が発光する
10 光の混色により所定の発光色を実現した従来の発光デバイスでは、例えば、励起
光である発光素子の発光波長が変化すると、2つの蛍光物質間における励起ス
ペクトルの違いから2つ蛍光物質の発光強度比が変化する。

したがって、2以上の種類の蛍光物質を用いた従来の発光デバイスにおいても、
発光素子の発光波長がばらつきが発光デバイスの色度に影響を与えることになり、
15 発光デバイスの色度ズレを十分抑制することは困難であった。

また、半導体発光素子の利点を活かし、照明までも含めた光源として利用され
るには、いままでの発光デバイスでは十分でなく、さらなる輝度の向上や量産性
の改良が求められている。

特に、長波長の紫外線領域や可視光の短波長領域で励起することができ、十分
20 な輝度で赤色の発光が可能な蛍光物質は知られていない。

そのため、赤色の蛍光物質の混合割合を多くせざるを得ず相対輝度が低下する
場合がある。また、紫外領域の長波長側で励起した場合には発光素子の波長バラ
ツキにより、蛍光物質を励起する光の波長が変動して赤色蛍光物質の輝度低下を
招き、発光デバイスの色度変化が生ずる場合もある。

したがって、従来の発光デバイスでは、演色性が良好でかつ色度変化を抑える
ことができる発光デバイスを提供することが困難であった。

更に、量産性を向上させるためには発光素子から放出される紫外域から可視光
の短波長側の光で蛍光物質を励起した場合において、蛍光物質の組成によって所
望の色味に調整できることが望まれている。

発明の開示

本発明は、上述のような課題を解決するためになされたものであって、本発明に係る第1の発光デバイスは、発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

5 前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、

前記蛍光物質は、2以上の発光ピークを持った発光スペクトルを有し、その2以上のピークのうちの少なくとも2つのピークは補色関係にあることを特徴とする。

ここで、本発明において、“2つのピークが補色関係にある”とは、その一方のピーク波長の光と他方のピークの波長光を混合した場合に、白色領域の光が得られることをいい、例えば、青色と黄色、青緑色と赤色などである。尚、ここでいう白色領域には、緑みの白、青みの白、紫みの白、赤みの白及び黄みの白を含む。また、本発明においては、補色関係にある2つのピークのうち、一方のピークが380nm～485nmの範囲にあり、他方のピークが575nm～630nmの範囲にあることが好ましい。

また、色度図上において、黒体放射の軌跡に垂直な線上にある色は、色みが異なっても同じ色温度である。従って、黒体放射の軌跡に垂直な方向に関しては色温度の違いにより好ましい範囲の白色域を特定することはできない。しかしながら、同じ色温度においては、黒体放射の軌跡上が最も明るく発光するので、発光効率の観点からは、補色関係にある2つのピーク波長の光の混合色が、黒体放射の軌跡上またはその近傍に位置するように2つのピーク波長を設定することが好ましい。

また、本発明において、“紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有する”とは、340nmから440nm付近の間に発光が観測されることをいう。

以上のように構成された本発明に係る第1の発光デバイスは、半導体発光素子の発光スペクトルが製造バラツキにより変化した場合でも、蛍光物質の発光スペクトルがほとんど変化しないので発光色のバラツキを小さくでき、かつ色調むらを改善することができる。

また、本発明に係る第1の発光デバイスでは、前記発光素子の主発光波長が360nmよりも長波長の紫外領域にあることが好ましく、これにより比較的簡単な構成とでき、量産性よく発光デバイスを製造できる。

5 さらに本発明に係る第1の発光デバイスでは、前記蛍光物質の発光スペクトルの補色関係にある2つのピークにおいて、短波長側にある一方の発光ピークの半値幅が他方の発光ピークの半値幅よりも狭いことが好ましい。

このようにすると、長波長の成分を比較的容易に取り出すことができると共に演色性の優れた発光デバイスとすることができる。

10 またさらに、本発明に係る第1の発光デバイスでは、前記補色関係にある2つの発光ピーク間に発光ピークをもった別の蛍光物質を有していてもよい。

このようにすると、白色の発光が可能であると共に所望の中間色の光が高輝度に発光可能な発光デバイスとできる。

15 また、本発明に係る第1の発光デバイスでは、所望の発光色を実現するように前記補色関係にある2つの発光ピークの強度比を蛍光物質の組成によって調整することができる。

これにより、少しのずれでも人間が敏感に感ずることができる白色領域の発光色を、微調整できる。

本発明に係る第2の発光デバイスは、発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

20 前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、
前記蛍光物質はMg、Ca、Ba、Sr、Znからなる群から選択される1種の元素と、Mn、Fe、Cr、Snからなる群から選択される1種の元素とを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体であることを特徴とする。

25 この本発明に係る第2の発光デバイスによって、白色系が高輝度に発光可能でかつ量産性の良い発光デバイスを実現できる。

本発明に係る第1及び第2の発光デバイスでは、発光素子の発光層として少なくともInとGaを含む窒化物半導体、少なくともGaとAlを含む窒化物半導体を適用できる。これにより、発光素子を長波長の紫外域から可視光の短波長ま

で高輝度に発光させることができる。また、発光素子の発光スペクトル幅を狭くすることが可能であることから、蛍光物質を効率よく励起可能であると共に発光デバイスの色調変化を抑制できる。なお、これらにはInとAlとGaを含む窒化物半導体も含まれることは言うまでもない。

5 また、本発明に係る第1と第2の発光デバイスにおいて、前記発光素子は、n型コンタクト層を含むn型窒化物半導体層と、発光層と、p型コンタクト層を含むp型窒化物半導体層が順次積層されてなり、前記p型コンタクト層のほぼ全面に金および白金族元素からなる群から選択された1種を含む金属からなる透光性p電極を有しており、該透光性p電極のシート抵抗 R_p ($\Omega/\square$)と前記n型コンタクト層のシート抵抗 R_n ($\Omega/\square$)との関係が $R_p \geq R_n$ となるように前記透光性p電極の膜厚と前記n型コンタクト層の膜厚がそれぞれ設定されていることが好ましい。

10 外部量子効率および発光分布は、n型コンタクト層のシート抵抗と透光性p電極とのバランスにより変化するが、特にその関係が $R_p \geq R_n$ となるように形成されていると外部量子効率が比較的良好な発光素子を構成でき、高出力の発光デバイスが得られる。また、各コンタクト層の不純物濃度は、 $10^{17} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ であることが好ましい。

15 また、上述の構成において、前記透光性p電極のシート抵抗は 10 ($\Omega/\square$)以上であることが好ましく、これにより、 $R_p \geq R_n$ となるシート抵抗 R_n を有するn型窒化ガリウム系化合物半導体層が比較的容易に得ることができる。

20 また、前記透光性p電極の膜厚が $50 \text{ \AA}$ 以上 $150 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。これにより、透光性p電極の膜厚が $150 \text{ \AA}$ より厚い時に比べて光の透過性が急によくなり、外部量子効率が飛躍的に向上し高出力の発光デバイスが得られる。

25 また、透光性p電極が、金および白金族元素の群から選択された1種と、少なくとも1種の他の元素とから成る多層膜または合金で形成されているときは、透光性p電極のシート抵抗の調節は、金および白金族元素の含有量によって調節することが好ましい。また、金および白金族元素は、短波長の吸収係数が高いため、その含有量が少ないほど光の透過率がよくなり好ましく、 $20\% \sim 50\%$ 含有さ

せることが好ましい。

このように、本発明に用いられる半導体発光素子は、透光性 p 電極と n 型コンタクト層のシート抵抗との関係を上述のように調節することにより、外部量子効率が良好となり高出力化が実現できる。

5 また、本発明に係る第 1 と第 2 の発光デバイスでは、前記 n コンタクト層上に前記半導体発光素子の少なくとも 1 つの辺に近接して形成された n 電極と、前記透光性 p 電極上の前記 n 電極が近接する辺に対向する辺に近接する位置に形成された台座電極とをさらに有し、前記台座電極には 2 つの線上の延長導電部が接続され、その延長導電部は前記台座電極の両側の前記透光性 p 電極上に前記台座電極が近接する辺に沿って伸びていることが好ましい。

10 この際、台座電極の形状は特に限定されず、略矩形、円形などを好適に用いることができるが、台座電極が小さくなると台座周辺部が強く発光する現象が生じる。そこで、前記構成では、台座電極から線上延長導電部を設け、強発光領域を増加させたものである。また、n 電極は、n 型層を露出させるために行う発光面の切り欠き面積を小さくすることが好ましい。また、延長導電部は 2 本以上つてもよい。

15 また、前記構成では、n 電極を発光素子の少なくとも 1 つの辺の近傍に設け、n 電極が設けられている辺部と対向した辺部の近傍に台座電極が設けられているので、均一な発光分布が得られる。

20 さらに、本発明に係る第 1 と第 2 の発光デバイスでは、前記 n 電極は前記半導体発光素子の 1 つの隅部に 2 つの辺に近接するように設けられ、前記台座電極は前記 1 つの隅部と対角をなす他の隅部に設けられることが好ましい。

 またさらに、前記延長導電部はそれぞれ、前記 n 電極から等距離になるように円弧状に形成されていることが好ましく、より均一な発光分布が得られる。

25 本発明に係る第 2 の発光デバイスでは、前記蛍光物質が少なくとも Mn 及び／又は C 1 を含む E u で附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体であることが好ましい。この蛍光物質は、耐光性や、耐環境性に優れ、かつ窒化物半導体発光素子から放出された光を効率よく吸収することができ、しかも白色領域を発光可能であると共に組成によってその発光スペクトルを調整することがで

きる。また、この蛍光物質は、長波長の紫外領域を吸収して黄色や赤色を高輝度に発光可能である。そのため、演色性に優れた発光デバイスを構成できる。なお、アルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体にはアルカリ土類金属クロルアパタイト蛍光体が含まれることは言うまでもない。

- 5 本発明に係る第2の発光デバイスでは、前記蛍光物質が $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質であってもよい（ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、M'はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。）。
- 10

特に、前記QをClとすると、量産性よく混色光が発光可能な発光デバイスとできる。

- 本発明に係る第1と第2の発光デバイスでは、前記蛍光物質に加えて、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu、Mn、(Sr, Ca, Ba)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Sr, Ca, Ba)₁₀(PO₄)₆Cl₂、SrAl₂O₄:Eu、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu、ZnS:Cu、Zn₂GeO₄:Mn、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu、Mn、Y₂O₂S:Eu、La₂O₂S:Eu、Gd₂O₂S:Eu、からなる群から選択される少なくとも1種の蛍光物質をさらに含んでも良い。
- 15

- 20 これによって、色調の微調整が可能であると共に比較的簡単な構成で演色性の高い白色光の発光が可能な発光デバイスを実現できる。

- 本発明に係る第1と第2の発光デバイスでは、前記蛍光物質に加えて、 $(M_{1-x}Eu_x)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質を含んでもよい（ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。）。
- 25

この場合、特に、前記QがClであると、比較的簡単な構成でより演色性の高い白色光の発光が可能な発光デバイスを実現できる。

本発明に係る第3の発光デバイスは、発光素子とその発光素子により励起され

る蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、

前記蛍光物質はMg、Ca、Ba、Sr、Znからなる群から選択される1種の元素と、Mn、Fe、Cr、Snからなる群から選択される1種の元素とを含むアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体であることを特徴とする。

この第3の発光デバイスにより、量産性良い白色系が高輝度に発光可能な発光デバイスを提供できる。

この第3の発光デバイスでは、前記蛍光物質が、少なくともMn及び／又はClを含むアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体であることが好ましく、これによって、耐光性や、耐環境性に優れた蛍光物質とすることができる。また、この蛍光物質は、窒化物半導体から放出された発光スペクトルを効率よく吸収することができる。

以上のように構成された第1～第3の発光デバイスは、発光素子の利点を活かし、照明までも含めた光源としてよりすぐれた輝度や量産性を有する。

特に、蛍光物質が、比較的広い範囲の波長の光に対して光子数が変化しない励起スペクトルを有するので、変化が半導体発光素子の発光スペクトルのバラツキによって生ずる色調むらを改善することができる。

また、比較的簡単な構成で量産性よく発光デバイスを作製することが可能となる。また、長波長の成分を比較的容易に取り出すことができると共に演色性の優れた発光デバイスとすることができる。

さらに、白色光を発光でき、所望の中間色が高輝度で得られ、微妙な色調を調整も可能な発光デバイスとできる。

また、本発明に係る第4の発光デバイスは、発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

前記発光素子は、紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、前記蛍光物質は、前記発光素子と異なる発光スペクトルを有する第一の蛍光物質と、

前記発光素子及び前記第一の蛍光物質と異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質とを有することを特徴とする。

これにより、前記発光素子の発光スペクトルのバラツキによって生ずる色調むらを改善することができる。

5 本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、前記第二の蛍光物質は、前記発光素子の発光と前記第一の蛍光物質の発光の少なくとも一方の発光により励起されるようにしてもよい。

本構成では、半導体発光素子では励起されないものであっても、第一の蛍光物質の発光により励起され得る蛍光物質を第二の蛍光物質として用いることができる。また、本構成では、半導体発光素子の発光スペクトルのバラツキによる影響を少なくでき、色度ばらつきを抑制でき、色調むらを改善することができる。

10 また、本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、前記第一の蛍光物質及び第二の蛍光物質の少なくとも一方の発光スペクトルは、2以上ピークを有し、その2以上ピークのうちの2つは互いに補色関係にあることが好ましい。

これにより、色ずれの少なく、かつ演色性に優れた発光デバイスとすることができる。

15 本発明に係る第4の発光デバイスでは、前記発光素子のピーク波長と、前記第一及び第二の蛍光物質の少なくとも一方の発光スペクトルにおける1つのピーク波長とが互いに補色となるように調整されていてもよい。

また、本発明に係る第4の発光デバイスでは、前記第一の蛍光物質を、前記第二の蛍光物質の発光スペクトルにおけるピーク波長と補色関係にあるピーク波長
20 を有する発光スペクトルを有するように調整してもよい。

このようにすると、少しのずれでも人間が敏感に感ずる白色領域の光を発光デバイスにおいて、発光色の微調整が可能となる。

また、本発明に係る第4の発光デバイスでは、前記発光素子の主発光波長が360nmよりも長波長の紫外領域に位置するように設定されていることが好ましい。
25 い。

これにより、所望の中間色を高輝度に発光させることができる。

また、本発明に係る第4の発光デバイスでは、第二の蛍光物質としてセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質を用いることもできる。

また、本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、少なく

ともMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される一種の元素と、少なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される一種の元素とを有するEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体であることが好ましい。

この蛍光物質は、耐光性や、耐環境性に優れ、窒化物半導体を用いて構成した
5 発光素子の発光を効率よく吸収することができる。

さらに、この蛍光物質は、白色領域にある光の発光が可能であると共に組成によってその領域を調整することができる。また、長波長の紫外領域の光を吸収して黄色や赤色の光を高輝度に発光できる。そのため、この蛍光物質を用いることにより、演色性に優れた発光デバイスとできる。なお、アルカリ土類金属ハロゲン
10 アパタイト蛍光体例としてアルカリ土類金属クロルアパタイト蛍光体が含まれることは言うまでもない。

本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、以下の(1)～(13)からなる群から選択される1つの蛍光物質とすることが好ましい。

(1) $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
15 ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(2) $(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
20 ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(3) $(M1_{1-a-b}Eu_aMn_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種
25 と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(4) $(M2_{1-a-c}Eu_aBa_c)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
ただし、M2はMg、Ca、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Q
はハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。

$0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.98$ である。

(5) $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ で表される蛍光物質、

ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

5 (6) $M1_{1-a-b}Eu_aMn_bAl_2O_4$ で表される蛍光物質、

ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(7) $M3_{1-a-c}Eu_aCa_cAl_2O_4$ で表される蛍光物質、

10 10 (7) $M3_{1-a-c}Eu_aCa_cAl_2O_4$ で表される蛍光物質、
ただし、M3はMg、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.98$ である。

(8) $M4_{1-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質、

ただし、M4はCa、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

(9) $M4_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質、

15 (9) $M4_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質、
ただし、M4はCa、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

(10) $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質、

ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。

20 (11) ZnS:Cuで表される蛍光物質、

(12) (Zn、Cd)S:Cu、Mnで表される蛍光物質、

(13) $Re_2O_2S:Eu$ で表される蛍光物質、

ただし、ReはSc、Y、La、Gd、Luから選択される少なくとも1種を有する。

25 本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、少なくとも
 $(M1_{1-a-b}Eu_aLl_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質を含むとともに、
この蛍光物質と異なる組成の蛍光物質を1つ以上含むようにし、第二の蛍光物質
はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質としてもよい。ただ
し、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L

1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、 $(M_{1-a-b}Eu_aL_1)_2(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M_{1-a}Eu_b)_2(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質とを含むようにし、第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質としてもよい。ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、 $(M_{1-a-b}Eu_aL_1)_2(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質とを含むようにし、第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質としてもよい。ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、第一の蛍光物質は、少なくとも $(M_{1-a-b}Eu_aL_1)_2(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質と、 $Re_2O_3:Eu$ で表される蛍光物質とを含むようにし、第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質としてもよい。ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有し、ReはSc、Y、La、Gd、Luから選択される少なくとも1種を有

する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

本発明に係る第4の発光デバイスにおいて、発光素子の発光層は、少なくとも In と Ga を含む窒化物半導体であってもよいし、少なくとも Ga と Al を含む窒化物半導体であってもよい。これらの発光層を有する発光素子は、長波長の紫外域から可視光の短波長まで高輝度に発光させることができる。また、この発光素子は、発光スペクトル幅を狭くすることが可能であることから、蛍光物質を効率よく励起できると共に発光デバイスからは色調変化の小さい発光スペクトルの光を放出することができる。なお、これらには In と Al と Ga を含む窒化物半導体も含まれることは言うまでもない。

本発明に係る第4の発光デバイスは、異なる発光スペクトルの蛍光物質を混合させて用いることで、比較的広い範囲の波長の光に対して、光子数が変化しない励起スペクトルとでき、発光素子の発光スペクトルのバラツキによって生ずる色調むらを改善することができる。

特に第二の蛍光物質は、半導体発光素子によって励起された第一の蛍光物質からの光によっても励起されることが可能なものとするにより、より演色性に優れた発光デバイスとする事ができる。また、比較的簡単な構成で量産性の良い発光デバイスを提供できる。本発明に係る第4の発光デバイスは、長波長の成分を比較的容易に取り出すことができると共に演色性の優れた発光デバイスとすることができる。また、白色の発光が可能であると共に所望の中間色が高輝度で発光でき、微妙な色調の調整が可能な発光デバイスとすることもできる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る実施の形態1の発光デバイスから放出される発光スペクトルの一例を示すグラフである。

図2Aは、本発明に係る実施の形態1の発光デバイス（表面実装型発光デバイス）の模式的平面図である。

図2Bは、本発明に係る実施の形態1の発光デバイスの模式的断面図である。

図3は、本発明に係る実施例1，9，17の発光デバイスの色度を示すCIEの色度図である。

図4は、実施例1（破線）及び実施例9（実線）に用いる蛍光物質の365nm励起による発光スペクトルを示すグラフである。

図5は、実施例1（破線）及び実施例9（実線）で用いる蛍光物質の450nm発光に対する励起スペクトルを示すグラフである。

5 図6は、実施例1（破線）及び実施例9（実線）で用いる蛍光物質の590nm発光に対する励起スペクトルを示すグラフである。

図7は、本発明に係る実施の形態1の発光デバイスに用いる半導体発光素子の発光スペクトル例を示したグラフである。

10 図8は、半導体発光素子の波長が変化した場合の蛍光物質の発光スペクトルの変化を模式的に示すグラフである。

図9は、本発明に係る実施の形態2の発光デバイスから放出される発光スペクトルの一例を示すグラフである。

図10は、本発明に係る変形例の発光デバイスの模式的断面図である。

15 図11A～Eは、本発明に係る実施例1に用いる半導体発光素子の製造工程の一部を示す図である。

図12は、本発明に係る実施例1に用いる半導体発光素子の平面図である。

図13は、本発明に係る実施の形態1の半導体発光素子の電極構成を示す平面図である。

20 図14は、実施の形態1の半導体発光素子における図13とは異なる電極構成を示す平面図である。

図15は、実施の形態1の半導体発光素子におけるより好ましい電極構成を示す平面図である。

図16は、実施の形態1の半導体発光素子における図15の変形例の電極構成を示す平面図である。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る実施の形態について説明する。

実施の形態1.

本発明に係る実施の形態1の発光デバイスは、

(1) 紫外領域にある波長の光を発光する半導体発光素子と、

(2) その発光素子からの紫外光により励起され、補色関係にある2つのピークを持った発光スペクトルを有する少なくとも1種類の蛍光物質（第一の蛍光物質）を含む蛍光物質と、

5 を組み合わせる構成されて、蛍光物質により発光された光を出射する。

以上のように構成された実施の形態1の発光デバイスは、後述するように、発光素子の発光波長のバラツキによる影響をほとんど受けることなく、蛍光物質の発光スペクトルのみにより発光色が決定されるので、色度ばらつきを少なくでき、量産性及び信頼性に優れるという従来例に比較して極めて有利な効果を有する。

10 すなわち、本実施の形態1の発光デバイスにおいては、図8に模式的に示すように、第一の蛍光物質が励起光である発光素子の発光波長が $\Delta\lambda$ だけ変化しても、発光スペクトルの強度が全体として変化することはあっても、2つのピーク間の強度比はほとんど変化しないので、色調が変化することが少ない。

したがって、本実施の形態1の発光デバイスでは、発光素子の発光波長がばら15 ついても発光デバイスの色度ズレとして表われることが少ない。

これに対して、発光素子による発光と蛍光物質による発光との混色により所定の発光色を実現している従来の発光デバイスでは、発光素子の発光波長がばらつきが発光デバイスの色度に直接影響を与えることになるので、発光デバイスの色度ズレとして表われることになる。

20 特に、半導体発光素子はMOCVD法などを用いて形成するため、同一ウエハ内においてもバラツキが生じ、そのバラツキは蛍光物質の発光スペクトルの変動（バラツキ）に比較して極めて大きい。そのため、半導体発光素子からの光をそのまま利用する発光デバイスでは極めてバラツキの大きい発光デバイスとなる場合がある。

25 また、本実施の形態1のように、発光素子から放出される発光スペクトルが紫外領域や視感度が極めて低い可視領域（例えば、420nm以下）にある場合、発光素子から放出される発光が直接出力されたとしても、発光デバイスの色度を与える影響は少ない。

以上のように、本発明に係る実施の形態1の発光デバイスは、紫外光により励

起され、補色関係にある2つのピークを持った発光スペクトルを有する第一の蛍光物質を用いて構成されているので、色度ばらつきを極めて小さくできる。

また、実施の形態1の発光デバイスは、発光素子のバラツキを吸収して色度ばらつきを小さくできることから製造歩留まりを高くできる（量産性に優れる）。

5 さらに、実施の形態1の発光デバイスは、発光素子の発光波長が経年変化しても発光デバイスとしての発光波長は変化することがないので、信頼性にも優れている。

10 またさらに、本実施の形態1の発光デバイスでは、後述の実施例により明らかにするように、蛍光物質の組成を目的の色度に応じて調整することが可能であり、発光デバイスの色調調節も簡単である。

また、後述するように、例えば、2つのピーク間にピークのある別の蛍光物質をさらに用いることにより、より所望の色調に近い発光色を実現することもできる。

15 以下、本実施の形態1の発光デバイスの具体的構成について、図2を参照しながら、より詳細に説明する。本実施の形態1の発光デバイスは、図2に示すように表面実装型の発光デバイスである。実施の形態1の発光デバイスでは、発光素子1として、図7に示すように、発光ピーク波長が約370nmとなるように組成が設定されたInGa_N発光層を有する窒化物半導体発光素子（LEDチップ）を用いる。このLEDチップは、サファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_N層、n型電極を形成するためのn型コンタクト層であるSiドープのGa_N層、アンドープの窒化物半導体であるn型Ga_N層、窒化物半導体であるn型AlGa_N層、発光層である単一量子井戸構造のInGa_N層、Mgがドープされたp型クラッド層であるAlGa_N層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGa_N層を順次積層した素子構造を有する。なお、本実施
20 の形態1では、サファイア基板上に、あらかじめ低温で成長されたGa_N層からなるバッファ層を形成し、また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールしてp型化する。また、本LEDチップでは、エッチングによりn型コンタクト層の一部の表面がp型コンタクト層と同一面側に露出され、露出されたn型コンタクト層の上にn電極を帯状に形成し、p型コンタクト層のほぼ全面に、金属薄

膜から成る透光性 p 電極が形成される。さらに透光性 p 電極の上には n 電極と平行に台座電極がスパッタリング法を用いて形成されている。

本実施の形態 1 の発光デバイスにおいて、パッケージ 5 は、中央部に設けられた LED チップ 1 を配置する凹部を有するコバール製のベースと、そのベースの凹部両側に形成された貫通孔 3 に挿入されたコバール製のリード電極 2 により構成される。ここで、リード電極 2 は、ベースの貫通孔 3 において、コバール製のベースと絶縁され、かつ気密性が保たれるように絶縁封止材を介して設けられる。尚、パッケージ 5 とリード電極 2 の表面には Ni / Ag 層が形成されている。以上のように構成されたパッケージ 5 の凹部内に、LED チップ 1 が Ag - Sn 合金によりダイボンドされる。このように構成することにより、発光デバイスの構成部材を全て無機物とすることができ、LED チップ 1 から放出される光が紫外領域或いは可視光の短波長領域であっても飛躍的に信頼性の高い発光デバイスとできる。

ダイボンドされた LED チップ 1 の各電極は、パッケージベースの底面に露出された各リード電極 2 上にそれぞれ Ag ワイヤ 4 により電氣的に接続される。そして、実施の形態 1 の発光デバイスは、中央部にガラス窓部 7 を有するコバール製リッド 6 により封止されている。このコバール製リッド 6 とパッケージベースとは、パッケージ 5 の凹部内の水分を十分に排除した後、シーム溶接により気密封止される。コバール製リッド 6 のガラス窓部 7 の内側には、ニトロセルローズ 90 wt % と γ - アルミナ 10 wt % からなるスラリーに蛍光物質 8 を含有させて塗布した後、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材 80 があらかじめ形成されている。

また、本実施の形態 1 では、後述の種々の蛍光物質を用いることができる。

以上のようにして構成された実施の形態 1 の発光デバイス（発光ダイオード）は、白色でかつ高輝度の発光が可能である。

例えば、本実施の形態 1 において、蛍光物質 8 として、少なくとも Mn を含む Eu で附活されたアルカリ土類金属クロルアパタイト蛍光体（第一の蛍光物質）である $(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ と、 SrAl_2O_4 : Eu 蛍光物質とを用いると、図 1 に示す発光特性が得られる。

図1中約460nm付近のピークと約580nm付近のピークは、 $(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体によるピークであり、その2つのピークは互いに補色関係にある。また、約520nm付近の発光は $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体の発光スペクトルを示す。本例では、2つのピークを有する
5 $(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体により、ほぼ所望の色度とし、より所望の色度に近づけるために、緑色の不足分を緑色の蛍光体である $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体で補うことにより、色度調整をしている。

このように、本例の発光デバイスは、2つのピークを有する第一の蛍光物質を用いることにより色度ばらつきを少なくでき、さらに第二の蛍光物質を用いることにより色度調整が極めて簡単にでき、量産性、信頼性に優れている。
10

以下、本実施の形態1の発光デバイスの各構成について詳述する。

(半導体発光素子)

本発明において半導体発光素子としては、蛍光物質を効率よく励起可能な発光波長を有する光を発光できる発光層を有する半導体発光素子を用いる。

このような半導体発光素子の材料として、BN、SiC、ZnSeやGaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BaAlGaN、BiInAlGaNなど種々の半導体を挙げることができる。また、これらの元素に不純物元素としてSiやZnなどを含有させて発光中心としたものを用いることもできる。蛍光物質を効率良く励起できる紫外領域から可視光の短波長を効率よく発光可能な発光層の材料として、窒化物半導体（例えば、AlやGaを含む窒化物半導体、InやGaを含む窒化物半導体として $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y \leq 1$ ）が特に適している。
15
20

また、半導体発光素子の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体材料はその混晶比を調整することにより発光波長を蛍光物質の励起波長に対応させて設定できる。また、活性層を単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることでより出力を向上させることもできる。
25

窒化物半導体を使用して発光素子を構成する場合、基板としては、サファイヤ、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaAs、GaN等の材料からなる基板を用

いることができる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイヤ基板を利用することが好ましい。このサファイヤ基板にはHVPE法やMOCVD法などを用いて窒化物半導体を形成させることができる。より好ましくはサファイヤ基板にGaN、AlN、GaAlN等の低温で成長させ非単結晶となるバッファ層を形成しその上にpn接合を有する窒化物半導体を形成させる。

窒化物半導体を使用し、紫外領域の光を効率よく発光できる発光素子の一例として、つぎのような手順で作製されるダブルヘテロ構造の発光素子が挙げられる。

まず、サファイヤ基板の上にバッファ層を形成し、そのバッファ層上に、サファイヤ基板のオリフラ面と略垂直にSiO₂をストライプ状に形成する。

次に、ストライプ上にHVPE法を用いてGaNをELOG (Epitaxial Lateral Over Growth GaN) 成長させる。

続いて、MOCVD法により、n型窒化ガリウムからなる第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムからなる第1のクラッド層、窒化インジウム・アルミニウム・ガリウムからなる井戸層と窒化アルミニウム・ガリウムからなる障壁層を複数積層した多重量子井戸構造の活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムからなる第2のクラッド層、p型窒化ガリウムからなる第2のコンタクト層を順に積層する。

そして、p型層側からエッチングしてn型コンタクト層の一部の表面を露出させて、p型及びn型の各コンタクト層上にそれぞれ電極形成した後、個々のチップに分割する。これにより、LEDチップを作製できる。

本構成では、活性層をリッジストライプ形状としガイド層で挟むと共に共振器端面を設け本発明に利用可能な半導体レーザー素子とすることもできる。

また、窒化物半導体は、不純物をドーピングしない状態でn型導電性を示す。しかしながら、所望のキャリア濃度等を所定の値に設定する必要があるので、その場合には、n型窒化物半導体を形成するためには、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成する場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングする。また、この際、窒化物半導体は、p型ドーパントをドーピングした

だけではp型化しにくいいためp型ドーパント導入後に、炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。

また、本発明で用いられる半導体発光素子は、不純物濃度 $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$ で形成されるn型コンタクト層のシート抵抗と、透光性p電極のシート抵抗とが、 $R_p \geq R_n$ の関係となるように調節されていることが好ましい。n型コンタクト層は、例えば膜厚 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ に形成されると好ましく、そのシート抵抗は $10 \sim 15 \Omega / \square$ と見積もられることから、このときの R_p は前記シート抵抗値以上のシート抵抗値を有するように薄膜に形成するとよい。また、透光性p電極は、膜厚が $150 \text{ \AA}$ 以下の薄膜で形成されていてもよい。

また、透光性p電極が、金および白金族元素からなる群から選択された1種と、少なくとも1種の他の元素とから成る多層膜または合金で形成される場合には、含有されている金または白金族元素の含有量により透光性p電極のシート抵抗の調節をすると安定性および再現性が向上される。金または金属元素は、本発明に使用する半導体発光素子の波長領域における吸収係数が高いので、透光性p電極に含まれる金又は白金族元素の量は少ないほど透過性がよくなる。従来の半導体発光素子はシート抵抗の関係が $R_p \leq R_n$ であったが、本発明では $R_p \geq R_n$ であるので、透光性p電極は従来のものと比較して薄く形成されることになるが、このとき金または白金族元素の含有量を減らすことで薄膜化が容易に行える。

上述のように、本発明で用いられる半導体発光素子は、n型コンタクト層のシート抵抗 $R_n \Omega / \square$ と、透光性p電極のシート抵抗 $R_p \Omega / \square$ とが、 $R_p \geq R_n$ の関係を満たしていることが好ましい。半導体発光素子を作製した後に R_n を測定するのは難しく、 R_p と R_n との関係を知るのは事実上不可能であるが、発光時の光強度分布の状態からどのような R_p と R_n との関係になっているのかを知ることができる。

また、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成される透光性p電極上の一部にp側台座電極が形成される。

以下、本発明における各電極の好ましい配置について図13～図16を用いて説明する。

本発明の発光素子において、図 1 3 及び図 1 4 に示すように、n 電極 5 3 は半導体発光素子の少なくとも 1 つの辺に近接するように形成される。図 1 3 及び図 1 4 に示す例では、その 1 つの辺の中央部において、p 型層及び活性層の一部をエッチングにより除去することにより n 型コンタクト層 5 1 が露出した切り欠き部 5 1 a を設け、その切り欠き部 5 1 a に n 電極 5 3 を形成する。

そして、p 側台座電極 5 5 は、透光性 p 電極 5 4 上における前記 n 電極が近接する辺に対向する辺に隣接する位置に形成される。また、p 側台座電極 5 5 には 2 つの線上の延長導電部 5 6 が接続され、その延長導電部 5 6 は台座電極 5 5 の両側の台座電極 5 5 が隣接する辺に沿って伸びている。本発明では、このような位置関係で、p 側台座電極 5 5 と n 電極 5 3 を形成することにより、p 側台座電極 5 5 と n 電極 5 3 間に位置する活性層を効率よく発光させることができ、さらに p 側台座電極 5 5 に接続された延長導電部 5 6 を透光性 p 電極 5 4 上に電氣的に導通するように形成することにより、効果的に p 層全体に電流を拡散させることができ、発光層全体を効率よく発光させることができる。

また、本発明者らの検討によれば、p 側台座電極 5 5 及び延長導電部 5 6 の周辺部において輝度の高い発光が得られることが確認されている。

したがって、本発明では、延長導電部 5 6 の周辺部における輝度の高い発光を効果的に利用することがさらに好ましい。

具体的には、延長導電部 5 6 と、延長導電部 5 6 と延長導電部 5 6 が沿って形成される発光層及び p 層の縁との間に上述の輝度の高い発光が得られる周辺部が確保されるように、その縁と延長導電部 5 6 との間に間隔を空けることが好ましい。尚、n 型コンタクト層 5 1 のシート抵抗 $R_n \Omega/\square$ と、透光性 p 電極 5 4 のシート抵抗 $R_p \Omega/\square$ とが、 $R_p \geq R_n$ の関係を満たしている場合、延長導電部 5 6 と発光層の縁との間隔は、 $20 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であることが好ましい。その間隔が $20 \mu m$ より小さいと輝度の高い発光が得られる周辺部領域が十分確保できない（輝度の高い発光が得られるべき領域が外側にはみ出す）からであり、その間隔が $50 \mu m$ を超えると、隣接辺に沿って発光輝度の低い部分が形成され、全体としての輝度の低下をもたらすからである。

また、前記延長導電部 5 6 はそれぞれ、図 1 3 に示すように、n 電極 5 3 から

等距離になるように円弧状に形成されていることが好ましく、これにより図 1 4 のように直線状に設けた場合に比較して、より均一な発光分布が得られる。

さらに、本発明では、図 1 5 及び図 1 6 に示すように、n 電極 6 3 が前記半導体発光素子の 1 つの隅部に 2 つの辺に近接するように設けられ、前記台座電極は
5 n 電極 6 3 が近接する隅部と対角をなす他の隅部に設けられることがさらに好ましい。

また、n 電極 6 3 と p 側台座電極 6 5 とを対角配置した場合においても、図 1 5 及び図 1 6 に示すように、前記延長導電部 6 6 はそれぞれ、n 電極 6 3 から等距離になるように円弧状に形成されていることが好ましく、これによってより高
10 輝度でかつより均一な発光が得られる。

さらに、前記延長導電部 6 6 と発光層の縁との間隔は、上述したように輝度の高い発光が得られる領域を十分確保するために、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明の発光デバイスにおいて、量産性よく形成させるためには樹脂を利用して形成させることが好ましく、この場合蛍光物質からの発光波長と透光性樹脂の劣化等を考慮して、発光素子は紫外域に発光スペクトルを有し、その主発光波長は 360 nm 以上 420 nm 以下が好ましく、 370 nm 以上 410 nm 以下がより好ましい。発光素子と蛍光物質との励起、発光効率をそれぞれより向上させるためには、 380 nm 以上 400 nm 以下がさらに好ましい。

20 (蛍光物質 8)

本実施の形態 1 の発光デバイスにおいて、蛍光物質は、半導体発光素子の発光により励起され、励起光とは異なる波長の光を効率よく発光できるものを用いるが、本実施の形態 1 においては、蛍光物質は少なくとも励起領域に紫外領域を含むことが好ましい。また、本実施の形態 1 において、蛍光物質は、 360 nm より
25 りも長波長の紫外領域にある半導体発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して、2 以上の発光ピークを持った発光スペクトルの光を発光する第一の蛍光物質を含む。その第一の蛍光物質の 2 以上のピークのうち少なくとも 2 つのピークは互いに補色関係にあることが好ましい。さらに、第一の蛍光物質の発光スペクトルにおいて、補色関係にある 2 つの発光ピークは、その一方が発光スペクトルに

おける最大発光ピークであり、他方がその最大発光ピークの50%以上であることが好ましい。さらにその補色関係にある2つの発光スペクトルのいずれか1つは、赤色の成分を含むことが好ましい。このような条件を満たす具体的な蛍光物質としては、例えば少なくともMn及び／又はClを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体が挙げられる。

この蛍光物質は次に示す方法により作製できる。まず、この蛍光物質の構成元素であるリン酸塩酸化物もしくは熱分解によって酸化物になり得る化合物と塩化アンモニウムとを所定量秤量し、ボールミル等により混合する。次に、その混合原料を坩堝に入れて、N₂、H₂の還元雰囲気において、800℃から1200℃の温度で3～7時間焼成する。そして、得られた焼成品を湿式で粉碎、篩後、脱水、乾燥してアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体を得ることができる。

また、本発明においては、一般式 $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_{10}(PO_4)_6Q_2$ (ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種、M'はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種である。) で表されるアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体を用いることができる。この場合、上記一般式中、第一附活剤Eu元素の組成比xは、 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ の範囲に設定することが好ましい。その理由は、xが0.0001未満では発光輝度が低下し、xが0.5を越えても濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にあるからである。この場合、より好ましくは、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、さらに好ましくは、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ である。

また、上記一般式において、yはMn、Fe、Cr、Snのうちの少なくとも1種の元素の組成比を示すもので、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \leq y \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0.01 \leq y \leq 0.3$ である。yが0.5を越えると濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にある。

この蛍光物質は紫外線から比較的短波長の可視光（たとえば、主波長が440nm以下）の光によって励起されることにより、可視光である青色から白色系（たとえば、JIS Z8110の慣用色における白色、或いは系統色名図の基本色とな

る白色) から赤色の発光色を示す。

特に、上述のアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体は、365 nm程度の比較的長波長の紫外線によっても効率よく励起でき、高輝度に発光させることができ、かつ赤色成分をも十分含むことから、平均演色性指数R_aが80以上の良好な演色性を得ることもできる。

図3のCIEの色度図には、後述する実施例1, 9, 17で用いられる蛍光物質をそれぞれ、365.5 nmの光により励起した時の発光色を示している。この図3から本願発明に用いられる蛍光物質は、その組成比を変えることで、青色系～白色系～赤色系に種々変化させ色調を調整することができることが分かる。

即ち、MがSrの場合、450 nm付近にピークを持つEu²⁺の発光により発光色は青色であるが、M'のMnでyの値を大きくしていくと、Mnの発光により蛍光物質の発光色は青色～白色系～赤色系の発光色を示すようになる。MがCaの場合もEu、Mn量に対応して同様な変化を示すが、MがBaの場合は発光色の変化は少ない。

図4の破線は実施例1に用いられる蛍光物質の365 nm励起による発光スペクトルを示し、図5の破線は実施例1で用いられる蛍光物質の450 nm発光に対する励起スペクトルを示し、図6の破線は実施例1で用いられる蛍光物質の590 nm発光に対する励起スペクトルを示す。この図6から本発明に用いられるこの蛍光物質は長波長紫外線から比較的短波長可視光（例えば、230乃至300 nmから400 nm乃至425 nm）で効率よく励起され、発光色はJIS, Z8110でいうところの基本色名白色の領域に含まれることが分かる。なお、この蛍光物質は紫外線全域で効率よく励起されることから、短波長紫外線用としても有効に利用され得るものとして期待できる。

図4の実線は、後述の実施例9で用いられる蛍光物質の365 nm励起による発光スペクトルを示したものである。実施例9で用いられる蛍光物質は、約460 nmと約600 nmの両方にピークを持った比較的ブロードな発光スペクトルを有することがわかる。

図5の実線は、実施例9で用いられる蛍光物質の460 nm発光に対する励起スペクトルを示し、図6の実線は、実施例9で用いられる蛍光物質の600 nm

発光に対する励起スペクトルを示したものである。

これらの蛍光物質を用いた発光デバイスからは紫外線LEDや紫外線LDで励起されて、約460nm付近のピークと約580nm付近ピークの2つのピークを持った発光スペクトルを有する光を発光することができる。この発光スペクトルにおいて、460nm付近のスペクトル成分と580nm付近のスペクトル成分は互いに補色関係にある。本発明において、より演色性を高くしたい場合には、この少なくともMn及び／又はCeを含むEuで賦活されたアルカリ土類金属ハロゲンapatite蛍光体に緑色を発光する蛍光物質として $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ を加えることによって更に演色性を高めることができる。

さらに、上述の蛍光物質は所望に応じてEuに加えTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Tiから選択される1種を含有させることもできる。

また、蛍光物質の粒径は $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲に調整することが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲に調整する。さらに好ましい範囲は、 $10\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ である。 $10\mu\text{m}$ より小さい粒径を有する蛍光物質は、比較的凝集体を形成しやすい傾向にある。また、上記粒径範囲にすることにより、蛍光物質の光吸収率及び変換効率を高くでき、しかも励起波長の幅を広くできる。このように、光学的に優れた特徴を有する大粒径蛍光物質を含有させることにより、発光素子の主波長周辺の波長の光をも良好に変換し発光することができるとともに、凝集を防止できるので発光デバイスの量産性を向上することもできる。

ここで粒径は、体積基準粒度分布曲線により得られる値で示している。体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるもので、具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000A）により、粒径範囲 $0.03\mu\text{m}\sim 700\mu\text{m}$ にて測定することができる。また、中心粒径とは、この体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値であり、本発明で用いられる蛍光物質の中心粒径は $15\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることでより輝度を高くすることができる。また、本発明においては、この中心粒径値を有する蛍光物質が頻度高く含

有されていることが好ましく、具体的には、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のバラツキが小さい蛍光物質を用いることにより、より色ムラを抑制することができ、良好な色調を有する発光デバイスが得られる。

5 実施の形態2.

以下、本発明に係る実施の形態2の発光デバイスについて説明する。

実施の形態2の発光デバイスは、蛍光物質が実施の形態1と異なる他は、実施の形態1と同様に構成される。

10 本実施の形態2の発光デバイスは、発光素子によって励起されて発光する蛍光物質から発光される光のバラツキ変化幅が、発光素子によって発光された光のバラツキ変化幅より小さくなることを利用して、色ずれの小さい発光デバイスを実現したものである。

15 即ち、半導体発光素子はMOCVD法などを用いて形成されるが、同一ウエハ内においても発光波長のバラツキが生ずる。そのため、半導体発光素子からの光をそのまま利用する発光デバイスでは極めてバラツキの大きい発光デバイスとなる場合がある。これに対して、本実施の形態2の発光デバイスは、発光スペクトルが紫外領域や視感度が極めて低い可視光（例えば、420nm以下）にある発光素子を用いた場合、発光素子から放出される光のスペクトルのバラツキが、後述する蛍光物質によって吸収することができることを見出して完成したものである。

20 具体的には、本実施の形態2の発光デバイスは、半導体発光素子によって励起される第一の蛍光物質と、この第一の蛍光物質及び半導体発光素子の両方と異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質とを有している。これにより発光波長のバラツキを抑制して演色性に優れた発光を得ることができる。すなわち、本実施の形態2の発光デバイスでは、図9に示すように、2つの蛍光物質による発光スペクトルが2以上のピークを有し、蛍光物質自体の色調ズレを小さくでき、発光デバイスの色調ズレを抑制することができる。また、実施の形態2の発光デバイスでは、蛍光物質の2以上のピークのうちの少なくとも2つが互いに補色関係になるようにすることが好ましく、これにより、蛍光物質自体の色調ズレを極め

て小さくでき、発光デバイスの色調ズレを抑制することができる。また、第二の
蛍光物質が第一の蛍光物質の発光によって励起されることで、より色ズレが少な
く、安定した発光を得ることができる。これは半導体発光素子によって励起され、
その励起光よりバラツキ変化の小さい第一の蛍光物質からの光によりさらに第二
5 の蛍光物質が励起されることにより、より色ずれの少ない安定した発光デバイス
とすることができることによると考えられる。

さらに、本実施の形態2のように二種以上の蛍光物質を用いることで、発光デ
バイスの色調調節も簡単となり、例えば、補色関係にある2つのピーク間にさら
に別のピークを有する別の蛍光物質を利用して色調ズレを抑制することができる。

10 以下、本実施の形態2の発光デバイスに使用する蛍光物質について詳細に説明
する。

(蛍光物質)

本実施の形態2の発光デバイスに用いられる蛍光物質は、半導体発光素子から
の発光スペクトルによって効率よく発光可能な第一の蛍光物質と、この第一の蛍
15 光物質及び半導体発光素子と異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質とを
有するものである。また、第二の蛍光物質は、第一の蛍光物質からの発光スペク
トルによって励起されることにより発光できる蛍光物質であってもよい。第一の
蛍光物質及び第二の蛍光物質は、それぞれ単独で用いることも十分可能なもので
あるが、本実施の形態2では、第一及び第二の蛍光物質の両方を用いることでよ
20 り色ずれを少なくし、かつ演色性に優れた発光デバイスを構成している。したが
って、以下に述べる蛍光物質には、単独で用いることも十分可能な蛍光物質も含
んでいる。本実施の形態2の発光デバイスでは、第一及び第二の蛍光物質はそれ
ぞれの励起源となる波長の光を、効率よく用いることができ、しかもそれら2つ
の蛍光物質の発光の混色光を用いているので、演色性に優れた発光デバイスが実
25 現できる。

第一及び第二の蛍光物質は、それぞれ一種類であってもよいし、それぞれが二
種類以上により構成されていてもよい。これにより、発光スペクトルの組み合わ
せが大きく広がり、適切な組み合わせを選択することにより、演色性、発光輝度
などの特性の優れた発光デバイスが実現できる。しかも、それらが互いに補色と

なる場合は、効率よく白色発光させることが可能である。また、第二の蛍光物質が、第一の蛍光物質によって励起される場合であって、第一の蛍光物質を二種類以上用いているときは、それら第一の蛍光物質のすべてが第二の蛍光物質の励起源となっていなくてもよく、第一の蛍光物質うちのいずれかが、第二の蛍光物質を励起させることができればよい。また、第二の蛍光物質は、第一の蛍光物質と半導体発光素子の両方に励起されるものであってもよい。

また、第一及び第二の蛍光物質が、それぞれ一種類であっても二種類以上であっても、第一の蛍光物質と第二の蛍光物質とが補色となるようにすることは可能である。これにより、より演色性に優れた発光デバイスとする事ができる。また、第一及び第二の蛍光物質のどちらかを二種類以上用いて互いに補色となる場合に比べて、色ムラを抑制する事ができる。たとえば、第一の蛍光物質を二種類用い、それらが互いに補色となる場合、どちらかの蛍光物質が熱などにより劣化した場合、色調のバランスが崩れてしまい、色調が経時変化する。これは、第二の蛍光物質を二種類以上用いてそれらが互いに補色となるばあいにおいても同様である。しかしながら、第一の蛍光物質と第二の蛍光物質とが互いに補色の関係にあり、かつ第一の蛍光物質により第二の蛍光物質が励起されるようにした場合には、第一の蛍光物質が劣化した場合は、第二の蛍光物質が励起されにくくなるので、出力や発光効率は低下しても、色ズレは少なくすることができる。

(第一の蛍光物質)

本実施の形態2においては、第一の蛍光物質は少なくとも紫外領域から可視光の短波長に励起領域を有することが好ましい。また、第一の蛍光物質は、360nmよりも長波長の紫外領域及び可視光の短波長領域の発光スペクトルを有する半導体発光素子からの光の少なくとも一部を吸収して発光させることが可能で、その発光スペクトルにおいて、2以上のピークを有し、その少なくとも2つのピークが互いに補色となるものが好ましい。また、第一の蛍光物質自身が、異なる発光スペクトルを有する2つ以上の蛍光物質により構成されていてもよい。これにより、半導体発光素子の光だけでなく、蛍光物質の光を混色させることができる。このような第一の蛍光物質として好ましい蛍光物質として、少なくともMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される一種を含むM1で代表される元素と、少

なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される一種を含むL1で代表される元素とを有するEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体があげられる。

具体的には、

- 5 $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
 $(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
 $(M1_{1-a-c}Eu_aMn_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
 $(M2_{1-a-b}Eu_aBa_c)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質、
 $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ で表される蛍光物質、
10 $M1_{1-a-b}Eu_aMn_bAl_2O_4$ で表される蛍光物質、
 $M3_{1-a-c}Eu_aCa_cAl_2O_4$ で表される蛍光物質、
 $M4_{1-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質、
 $M4_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質、
 $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質、
15 $ZnS:Cu$ で表される蛍光物質、
 $(Zn, Cd)S:Cu, Mn$ で表される蛍光物質、
 $Re_2O_2S:Eu$ で表される蛍光物質があげられる。

ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種、M2はMg、Ca、Sr、Znから選択される少なくとも1種、M3はMg、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種、M4はCa、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種、ReはSc、Y、La、Gd、Luから選択される少なくとも1種であり、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種である。

- 25 上に挙げた一般式中、第一付活剤Eu元素の組成比を示すaは、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ が好ましい。その理由は、aが0.0001未満では発光輝度が低下し、aが0.5を越えても濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にあるからである。また、発光輝度の低下をより効果的に防止するために、aは、より好ましくは、 $0.005 \leq a \leq 0.4$ 、さらに好ましくは、 $0.01 \leq a \leq 0.2$

とする。また、Mn、Fe、Cr、Snのうちの少なくとも1種の元素の組成比を示すbは、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \leq b \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.3$ である。bが0.5を越えると濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にあるからである。

- 5 これらの第一の蛍光物質は、半導体発光素子として400nm付近に主ピークをもつ半導体発光素子を用いて発光させると、

$(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ 、 $M3_{1-a-c}Eu_aCa_cAl_2O_4$ 、 $M4_{1-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}$ は、青色系の発光が、

- 10 また、 $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ 、 $(M2_{1-a-c}Eu_aBa_c)_{10}(PO_4)_6Q_2$ は、青緑色系の発光が、

また、 $M4_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ 、 $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ 、ZnS:Cuは、緑色系の発光が、

また、(Zn、Cd)S:Cu、Mnは黄褐色系の発光が、

$Re_2O_2S:Eu$ は赤色系の発光が、

- 15 また、 $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ 、 $(M1_{1-a-b}Eu_aMn_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ 、 $M1_{1-a-b}Eu_aMn_bAl_2O_4$ は、白色系の発光がそれぞれ得られる。

そして、本実施の形態2の発光デバイスでは、上述の半導体発光素子と第一の蛍光物質とに加えて、第二の蛍光物質を用いる。第二の蛍光物質としてYAG系
20 蛍光体を用いた場合、 $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ は白色系に発光する。

また、第一の蛍光物質として説明した $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ 蛍光物質は、半導体発光素子の発光スペクトルの400nm付近の光によって励起されて、赤色系成分を含む発光スペクトルを含む発光スペクトルを有する。
25 そのため、この第一の蛍光物質と半導体発光素子とによって発光デバイスを構成すると、赤色成分の強い白色系発光となるので、さらにYAG系蛍光体を加えることで、演色性に優れた白色系の発光とする事ができる。

この蛍光物質は次に示す方法で得ることができる。この蛍光物質の構成元素であるリン酸塩酸化物もしくは熱分解によって酸化物になり得る各種化合物と塩化

アンモニウムを所定量秤量し、ボールミルで混合した後、坩堝に入れ、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気において、 $800^{\circ}C$ から $1200^{\circ}C$ の温度で3～7時間焼成する。得られた焼成品を湿式で粉砕、篩後、脱水、乾燥してアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体を得ることができる。

- 5 この蛍光物質は紫外線から比較的短波長の可視光（たとえば、主波長が440 nm以下）の励起により可視光である青色から白色系（たとえば、JIS Z 8110の慣用色における白色、或いは系統色名図の基本色となる白色）から赤色の発光色を示す。

10 特に、400 nm程度の比較的長波長の紫外線によっても効率よく高輝度に発光可能であると共に赤色成分をも十分含むことから、平均演色性指数 R_a が80以上の良好な演色性を得ることもできる。

15 また、実施の形態2の発光デバイスでは、このように半導体発光素子からの発光スペクトルによって発光する第一の蛍光物質と、この第一の蛍光物質及び半導体発光素子と異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質とを用いることで、演色性を高めることができる。

（第二の蛍光物質）

20 本実施の形態2の発光デバイスにおいて、第二の蛍光物質は、半導体発光素子及び第一の蛍光物質のいずれの発光スペクトルとも異なる発光スペクトルを有するものである。励起源は半導体発光素子、あるいは第一の蛍光物質、または、半導体発光素子と第一の蛍光物質の両方であってもよい。

25 第二の蛍光物質が、第一の蛍光物質と同様に、半導体発光素子によって励起されて発光可能なものである場合は、特に第一の蛍光物質と第二の蛍光物質とを区別することはないが、本実施の形態2では、後に述べるように半導体発光素子によって励起されて発光可能な第一の蛍光物質を励起源とすることができる蛍光物質を、第一の蛍光物質と区別するために便宜上名称を変えてある。

半導体発光素子を励起源とする場合、励起源の発光スペクトルの半値幅が狭いためこれを励起源として発光させることができる蛍光物質は限られてくる。しかも、白色発光として照明に用いる場合、演色性に乏しいという欠点がある。すなわち、青色発光が可能な半導体発光素子と、これによって補色となる色調の光

を発光する蛍光物質を用い、発光素子の青色系の発光と蛍光物質の黄色系の発光との混色により、白色系の発光が可能である。このように発光素子の発光と蛍光物質の発光の2つの発光を混色させることで、白色系発光は充分可能であるが、この場合は赤色系の発光成分を有していないため、照明として用いる場合に赤みに欠けた演色性の低い発光となってしまう。

しかしながら、本実施の形態2の発光デバイスでは、第一の蛍光物質に加えて第二の蛍光物質をともに用いることで、演色性を飛躍的に向上させることができる。第二の蛍光物質は、第一の蛍光物質と同様に半導体発光素子からの光によって励起されて効率よく発光可能なものを用いるのが好ましい。また、第一の蛍光物質からの光によって励起されるものも用いることができる。この場合、第一の蛍光物質の主ピークを励起源とすることで効率よく発光させることができる。しかしながら、上述の第一の蛍光物質は、半導体発光素子に比べて広い半値幅を有しているので、半導体発光素子のシャープな発光スペクトルに対して、ブロードな発光スペクトルを有している。したがって、このような第一の蛍光物質の主ピーク以外の波長の光を利用して、その光によって励起されるものであってもよい。

第二の蛍光物質は、半導体発光素子からの発光によって励起されることができるとともに、第一の蛍光物質からの発光によっても励起される。前述したように青色発光可能な半導体発光素子と、これによって励起されるYAG系蛍光体とからなる赤み成分の少ない白色に、第一の蛍光物質として赤色系の発光が可能な蛍光物質、たとえば、 $(\text{CaEuMn})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体を用いると、赤み成分を有し、演色性の優れた白色系発光が得られる。

第二の蛍光物質の具体的な例としては、セリウムで附活されたイットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質が挙げられる。具体的には $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG: Ce)、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Ce}$ 、さらにはこれらの混合物などが挙げられる。さらにまた、Ba、Sr、Mg、Ca、Znの少なくとも一種が含まれていてもよい。また、Siを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることができる。

本明細書において、Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、L

u、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換され、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、Inの何れが又は両方で置換され蛍光作用を有する蛍光体を含む広い意味に使用する。

- 5 更に詳しくは、一般式 $(Y_z Gd_{1-z})_3 Al_5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 < z \leq 1$) で示されるフォトルミネセンス蛍光体や一般式 $(Re_{1-a} Sm_a)_3 Re_5 O_{12} : Ce$ (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re'は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネセンス蛍光体である。

- 10 この蛍光物質は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、励起スペクトルのピークを450nm付近にさせることができる。また、発光ピークも、580nm付近にあり700nmまですそを引くブロードな発光スペクトルを持つ。

- またフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中にGd (ガドリニウム) を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。
- 15 Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネセンスの発光輝度は低下する傾向にある。さらに、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、
- 20 Euらを含むさせることもできる。

しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のYの一部をGdで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

- 25 Yの一部をGdで置換する場合、Gdへの置換を1割未満にし、且つCeの含有(置換)を0.03から1.0にすることが好ましい。Gdへの置換が2割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ceの含有量を増やすことで赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると温度特性が良好となり発光ダイオードの信頼性を向上させ

ることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能な発光デバイスを構成することができる。

このようなフォトルミネセンス蛍光体は、以下の手順で作製できる。まず、Y、Gd、Al、及びCeの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450°Cの温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

本実施の形態2において、第二の蛍光物質として用いるフォトルミネセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体を混合させたものでもよい。

第一及び第二の蛍光物質の粒径の好ましい範囲は、実施の形態1で説明したものと同様であり、その範囲に設定する理由も同様である。

また、粒径の測定方法も実施の形態1と同様である。

尚、本実施の形態2では、リッドのガラス窓部には、あらかじめニトロセルローズ90wt%とγ-Al₂O₃10wt%からなるスラリーに対して、例えば、第一の蛍光物質として(Ca_{0.96}Eu_{0.01}Mn_{0.03})₁₀(PO₄)₆Cl₂と、第二の蛍光物質としてセリウム付活(YAG:Ce)を含有させ、リッドの透光性窓部の背面に塗布し、220°Cにて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を形成する。

変形例.

以上本発明に係る実施の形態の発光デバイスについて説明したが、本発明では以下のような種々の変形が可能である。

本発明において、蛍光物質を配置する場所は発光素子との位置関係及び発光素

子の構成を考慮しながら、種々の場所を選択することができる。

例えば、実施の形態1及び2では、色変換部材80を窓部7の内側に形成したが、図10において符号81で示すように、パッケージ5の凹部の側面に形成するようにしてもよい。この場合、LEDチップ1のp側オーミック電極は透光性を有するものではなく、発光層で発光した光を半導体内に反射させる電極とし、LEDチップ1の側面から光を出射するように構成する。

また、発光素子をダイボンドするダイボンド材料中に蛍光物質を含有させるようにしてもよいし、発光素子を被覆するモールド材料中に含有させても良い。

このように、本発明では、蛍光物質を発光素子から離れて配置しても良いし、直接発光素子に載置してもよい。

また、本実施の形態1及び2では、ニトロセルロースを用いて色変換部材80を形成した。しかしながら、本発明はこれに限られるものではなく、蛍光物質を含む色変換部材は有機材料である樹脂や無機材料であるガラスなど種々のバインダーにより形成することができる。バインダーとして有機物を使用する場合、具体的材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコンなどの耐候性に優れた透明樹脂が適している。特にシリコンを用いると信頼性に優れ且つ蛍光物質の分散性を向上させることができ好ましい。

また、バインダーとして無機物を使用することもできる。この場合、具体的方法として、沈降法やゾルーゲル法等を用いることができる。例えば、蛍光物質、シラノール($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$)、及びエタノールを混合してスラリーを形成し、スラリーをノズルから吐出させた後、 300°C にて3時間加熱することでシラノールを SiO_2 とすることにより、蛍光物質を所望の場所に固着させることができる。特に、窓部に蛍光物質を付着させる場合、窓部の熱膨張率と近似する熱膨張率を有する無機物を使用すると、蛍光物質を良好に窓部に密着させることができ好ましい。

また、無機物である結着剤をバインダーとして用いることもできる。結着剤とは、いわゆる低融点ガラスであり、微細な粒子であり且つ紫外から可視領域のふく射線に対して吸収が少なく極めて安定であることが好ましい。この条件を満たすものとして、沈殿法により得られた細かい粒子であるアルカリ土類のほう酸塩

が適している。

また、大きい粒径を有する蛍光物質を付着させる場合、融点が高く超微粉体
できる結着剤、例えば、シリカ、アルミナ、あるいは沈殿法で得られる細かい粒
度アルカリ土類金属のピロリン酸塩、正リン酸塩などを使用することが好まし
5 い。これらの結着剤は、単独、若しくは互いに混合して用いることができる。

ここで、結着剤の塗布方法について述べる。結着剤としては、結着効果を十分
に高めるため、ビヒクル中に湿式粉碎した結着剤を分散させてスラリー状にした
結着剤スラリーを用いることが好ましい。ビヒクルとは、有機溶媒あるいは脱イ
オン水に少量の粘結剤を溶解して得られる高粘度溶液である。例えば、有機溶媒
10 である酢酸ブチルに対して粘結剤であるニトロセルロースを1wt%含有させる
ことにより、有機系ビヒクルが得られる。

このようにして得られた結着剤スラリーに蛍光物質を含有させて塗布液を作製
する。例えば、塗布液中のスラリーの量は、塗布液中の蛍光物質質量に対してスラ
リー中の結着剤の総量が1～3wt%程度とするが、光束維持率の低下を抑制す
15 るため、結着剤の添加量は少ない方が好ましい。このように調整した塗布液を前
記窓部の背面に塗布する。その後、温風あるいは熱風を吹き込み乾燥させる。最
後に400℃～700℃の温度でベーキングを行い、ビヒクルを飛散させること
により所望の場所に色変換部材である蛍光物質層が結着剤により付着される。

(拡散剤)

20 更に、本発明において、蛍光物質に加えて拡散剤を含有させても良い。具体的
な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪
素等が好適に用いられる。これによって良好な指向特性を有する発光デバイスが
得られる。

ここで本明細書において拡散剤とは、中心粒径が1nm以上5μm未満のもの
25 をいう。1μm以上5μm未満の拡散剤は、蛍光物質からの光を良好に乱反射さ
せ、大きな粒径の蛍光物質を用いることにより生じやすい色ムラを抑制すること
ができる。一方、1nm以上1μm未満の拡散剤は、発光素子からの光波長に対
する干渉効果が低い反面、光度を低下させることなく樹脂粘度を高めることがで
きる。これにより、ポッティング等により蛍光物質含有樹脂などを配置させる場

合、シリンジ内において樹脂中の蛍光物質をほぼ均一に分散させその状態を維持することが可能となり、比較的取り扱いが困難である粒径の大きい蛍光物質を用いた場合でも歩留まり良く生産することが可能となる。このように本発明における拡散剤は粒径範囲により作用が異なり、使用方法に合わせて選択若しくは組み合わせて用いることができる。

(フィラー)

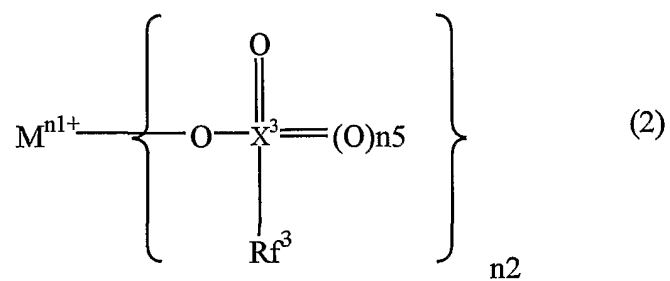
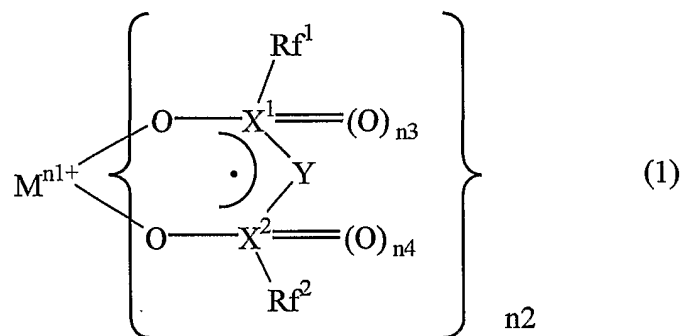
更に、本発明において、色変換部材中に蛍光物質に加えてフィラーを含有させても良い。具体的な材料は拡散剤と同様であるが、拡散剤と中心粒径が異なり、本明細書においてフィラーとは中心粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものをいう。このような粒径のフィラーを透光性樹脂中に含有させると、光散乱作用により発光デバイスの色度バラツキが改善される他、透光性樹脂の耐熱衝撃性を高めることができる。これにより高温下での使用においても、発光素子と外部電極とを電氣的に接続しているワイヤーの断線や前記発光素子底面とパッケージの凹部底面と剥離等を防止することができ、信頼性の高い発光デバイスが得られる。更には樹脂の流動性を長時間一定に調整することが可能となり所望とする場所に封止部材を形成することができ歩留まり良く量産することが可能となる。

また、フィラーは蛍光物質と類似の粒径及び／又は形状を有することが好ましい。ここで本明細書では、類似の粒径とは、各粒子のそれぞれの中心粒径の差が20%未満の場合をいい、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円形度（円形度＝粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ／粒子の投影の周囲長さ）の値の差が20%未満の場合をいう。このようなフィラーを用いることにより、蛍光物質とフィラーが互いに作用し合い、樹脂中にて蛍光物質を良好に分散させることができ色ムラが抑制される。

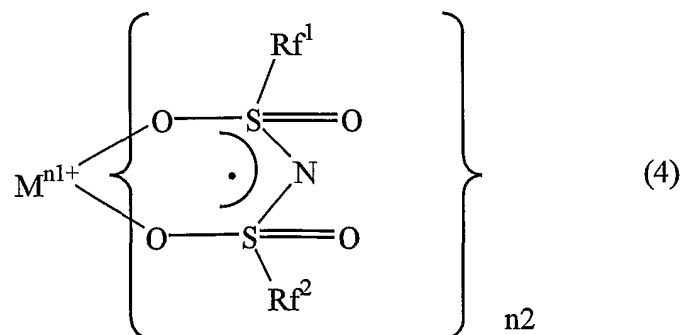
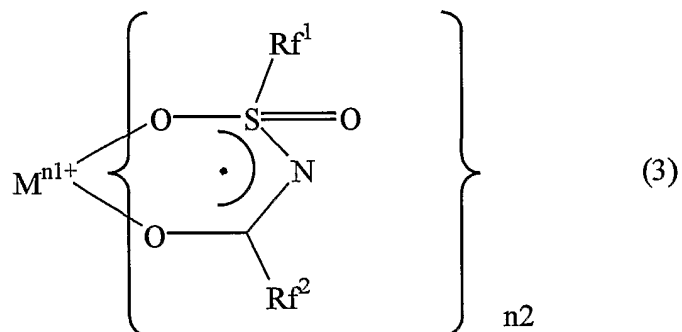
例えば、蛍光物質及びフィラーは、共に中心粒径が $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ とする。このように粒径を調整することにより、各粒子間に好ましい間隔を設けて配置することができる。これにより光の取り出し経路が確保され、フィラー混入による光度低下を抑制しつつ指向特性を改善することができる。

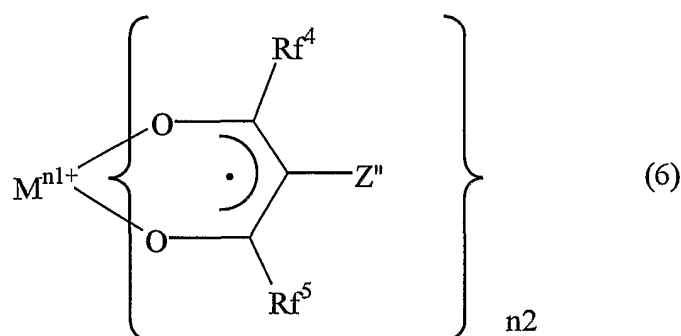
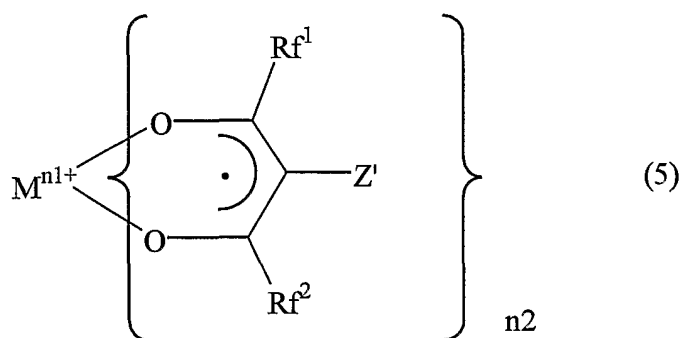
また、本発明では、以下の式（1）～式（6）で表される蛍光物質をさらに含

んでいてもよい。



5





5 ここで、式（１）～式（６）中、Rf1、Rf2、Rf3、Rf4及びRf5は、同一又は異なって水素原子を含まないC1～C22の脂肪族基、水素原子を含まない芳香族基または水素原子を含まないヘテロ環基を示す。

水素原子を含まないC1～C22の脂肪族基としては；

10 パーフルオロアルキル基（ $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ； $n = 1 \sim 22$ ）、パークロロアルキル基（ $\text{C}_n\text{Cl}_{2n+1}$ ； $n = 1 \sim 22$ ）などの直鎖又は分枝を有するパーハロゲン化アルキル基、具体的には、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、ペンタクロロエチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタクロロプロピル、ヘプタフルオロプロピル、ヘプタクロロイソプロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、ノナクロロブチル、ノナフルオロブチル、ノナクロロイソブチル、ノナフルオロイソブチル、ウンデカクロロペンチル、ウンデカフルオロペンチル、ウンデカクロロイソペンチル、ウンデカフルオロイソペンチル、トリデカクロロヘキシル、トリデカフルオロヘキシル、トリデカクロロイソヘキシル、トリデカフルオロイソヘキシル、ペンタデカクロロヘプチル、ペンタデカフルオロヘプチル、ペンタデカクロロイソヘプチル、ペンタデカフルオロイソヘプチル、ヘプタデカクロロオクチル、ヘプ

15

タデカフルオロオクチル、ヘプタデカクロロイソオクチル、ヘプタデカフルオロイソオクチル、ノナデカクロロノニル、ノナデカフルオロノニル、ノナデカクロロイソノニル、ノナデカフルオロイソノニル、ヘンイコサクロロデシル、ヘンイコサフルオロデシル、ヘンイコサクロロイソデシル、ヘンイコサフルオロイソデシル、トリコサクロロウンデシル、トリコサフルオロウンデシル、トリコサクロロイソウンデシル、トリコサフルオロイソウンデシル、ペンタコサクロロドデシル、ペンタコサフルオロドデシル、ペンタコサクロロイソドデシル、ペンタコサフルオロイソドデシル、ヘプタコサクロロトリデシル、ヘプタコサフルオロトリデシル、ヘプタコサクロロイソトリデシル、ヘプタコサフルオロイソトリデシルなど；

パーフルオロアルケニル基（パーフルオロビニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基等）、パークロロアルケニル基などの直鎖又は分枝を有するC2～C22パーハロゲン化アルケニル基、好ましくは、トリフルオロエチニル、トリクロロエチニル、ペンタフルオロプロペニル、ペンタクロロプロペニル、ヘプタフルオロブテニル、ヘプタクロロブテニルなど；

パーフルオロアルキニル基、パークロロアルキニル基などの直鎖又は分枝を有するC2～C22パーハロゲン化アルキニル基；

パーフルオロシクロアルキル基（ C_nF_{2n-1} ； $n=3\sim22$ 、好ましくは3～8、より好ましくは3～6）、パークロロシクロアルキル基（ C_nCl_{2n-1} ； $n=3\sim22$ 、好ましくは3～8、より好ましくは3～6）などのC3～C22パーハロゲン化シクロアルキル基、好ましくは、ペンタクロロシクロプロピル、ペンタフルオロシクロプロピル、ヘプタクロロシクロブチル、ヘプタフルオロシクロブチル、ノナクロロシクロペンチル、ノナフルオロシクロペンチル、ウンデカクロロシクロヘキシル、ウンデカフルオロシクロヘキシル、トリデカクロロシクロヘプチル、トリデカフルオロシクロヘプチル、ペンタデカクロロシクロオクチル、ペンタデカフルオロシクロオクチルなど；

パーフルオロシクロアルケニル基（パーフルオロシクロペンテニル基、パーフルオロシクロヘキセニル基など）、パークロロシクロアルケニル基などのC3～C22、好ましくはC3～C8、より好ましくはC3～C6のパーハロゲン化シクロア

ルケニル基；及び

パーフルオロベンジル基、パーフルオロフェネチル基などのパーハロゲン化アラルキル基が挙げられる。

5 水素原子を含まない芳香族基における芳香族基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリル、ピレニル等を；

水素原子を含まないヘテロ環基におけるヘテロ環基としてはピリジル、チエニル、ピロリル、ピリミジニル、キノリル、イソキノリル、ベンズイミダゾリル、ベンゾピラニル、インドリル、ベンゾフラニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ビフェニルなどが挙げられ、これら芳香族基及びヘテロ環基の全ての水素原子は、
10 フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ基、C1～C4のパーハロゲン化アルキル基（トリフルオロメチル等）、C1～C4のパーハロゲン化アルコキシ基（トリフルオロメトキシ等）、C2～C5のパーハロゲン化アルキルカルボニル基（トリフルオロアセチル等）、C1～C4のパーハロゲン化アルキレンジオキシ基（ジフルオロメチレンジオキシ等）、C2～C5のパーハロゲン化ア
15 ルケニル基（パーハロゲン化ビニル等）、パーハロゲン化フェノキシ基、C2～C22パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシなどの水素原子を含まない置換基で置換されている。水素原子を含まない芳香族基の具体例としては、パーフルオロフェニル基、パークロロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パークロロナフチル基、パーフルオロアントラニル基、パークロロアントラニル基、パーフル
20 オロフェナントリル基、パークロロフェナントリル基が挙げられ、水素原子を含まないヘテロ環基としては、パーハロゲン化2-ピリジル基などが挙げられる。

前記パーハロゲン化芳香族基、パーハロゲン化ヘテロ環基、パーハロゲン化アラルキル基の芳香環又はヘテロ環に結合したハロゲン原子の1または2以上は、シアノ、ニトロ、ニトロソ、C1～C4パーハロゲン化アルコキシ、C2～C5パー
25 ハロゲン化アルコキシカルボニル、C2～C22パーハロゲン化アルキルカルボニルオキシ等の水素原子を含まない置換基で置換されていてもよい。

また、C1～C22パーハロゲン化アルキル基、C2～C22パーハロゲン化アルケニル基、C2～C22パーハロゲン化アルキニル基の任意の位置のC-C単結合の間に-O-、-COO-、-CO-、を1個または複数個介在させて、エーテル、

エステルまたはケトン構造としてもよい。

Mで表される希土類元素としては、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどのランタン系列元素が挙げられ、好ましくはNd、Eu、TbおよびYbが挙げられる。

- 5 X1およびX2は、C、Si、Ge、Sn、PbなどのIVA族原子、P、As、Sb、Biなどの窒素を除くVA族原子、S、Se、Te、Poなどの酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、好ましくはC、S、PまたはSe、より好ましくはCまたはSを示す。

- 10 X3は、Si、Ge、Sn、PbなどのIVA族原子、P、As、Sb、Biなどの窒素を除くVA族原子、S、Se、Te、Poなどの酸素を除くVIA族原子のいずれかを示し、好ましくはSを示す。

YはC-Z' (Z' は前記に同じ)、N、P、As、SbまたはBi、好ましくはC-Z' (Z' は前記に同じ)、NまたはPを示す。

- 15 Z' は重水素、ハロゲン原子または水素原子を含まないC1～C22の脂肪族基、好ましくは重水素または直鎖又は分枝を有するC1～C22のパーハロゲン化アルキル基を示す。

Z'' は、H又はZ' を示す。

n1は2または3、好ましくは3を示す。

n2は2～4、好ましくは2または3、特に3を示す。

- 20 n3、n4、n5は0または1である。特にX1、X2またはX3がSの時、n3、n4またはn5は1が好ましく、X1またはX2がCのとき、n3またはn4は0である。

- この(1)～(6)で表される蛍光物質は、例えば、実施の形態1の発光デバイスにおける蛍光物質としては第一の蛍光物質に加えて用いられ、例えば、実施の形態2の発光素子における蛍光物質としては、第一の蛍光物質又は第二の蛍光物質として用いることができる。
- 25

以下、本発明に係る実施例について詳述する。

実施例1.

実施例1では、図2に示すような表面実装型の発光デバイスを形成する。LE

Dチップ1は、発光層として発光ピークが紫外域にある375nmのInAlGa
aN半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より具体的にはLEDチップ1
は、洗浄したサファイヤ基板の上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI
（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと
5 共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜することにより作製する。この際、
ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgを切り替えることによってn型窒化
物半導体やp型窒化物半導体となる層を形成する。

LEDチップ1の素子構造としてはサファイヤ基板の上に、アンドープの窒化物
半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層
10 となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、n型クラッド
層となるSiが含有されたAlGaN層、次に発光層として井戸層を構成するA
lInGaN層、井戸層よりもAl含有量が多いバリア層となるAlInGaN
層を1セットとし5セット積層させた多重量子井戸構造とする。発光層上にはM
gがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、静電耐圧を高めるGaN
15 層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させて構成
する。なお、サファイヤ基板には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせ
てある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールする。

図11A～Eを用いて、詳細に説明する。図11A～Eは、半導体発光素子の
製造工程を示す図である。半導体発光素子を製造する場合、サファイヤ基板10
20 上には図11Aに示されるようにエッチングマスクとなるSiO₂膜30を成膜
する。

次に、1辺10μmの正三角形のフォトマスクを使用し、正三角形の一辺が
オリフラと垂直になるようにフォトマスクをあわせ、正三角形の各辺をサファイ
アの（1-100）面、（01-10）面、（-1010）面、すなわちM面に
25 ほぼ平行になるようし、図11B、図11Cに示されるようにSiO₂膜30と
サファイヤ基板10をRIEで約1μmエッチングした後、図11Dに示される
ようにSiO₂膜30を除去すると、サファイヤ基板10の表面部分には凹部2
0の繰り返しパターンが形成される。

ここで、上記括弧内におけるバー（-）は、そのバーの直後に位置する数字の

上に付すべきバーを意味する。

次に、このサファイア基板上に、 500°C にてGaNよりなるバッファ層を $200\text{ \AA}$ の膜厚にて成長させた後、温度を 1050°C にしてアンドープGaN層を $5\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚にて成長させる。尚、この成長させる膜厚は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ に限定される
5 ものではなく、バッファ層よりも厚い膜厚で成長させて、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚に調整することが望ましい。次に、このアンドープGaN層の成長後、ウェーハを反応容器から取り出し、このGaN層の表面に、ストライプ状のフォトマスクを形成し、CVD装置によりストライプ幅 $15\text{ }\mu\text{m}$ 、ストライプ間隔（窓部） $5\text{ }\mu\text{m}$ の SiO_2 よりなるマスクを $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で形成する。マスクを形成後、
10 ウェーハを再度反応容器内にセットし、 1050°C で、アンドープGaNを $10\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚に成長させる。アンドープGaN層の結晶欠陥は $10^{10}/\text{cm}^2$ 以上であるが、GaN層の結晶欠格は $10^6/\text{cm}^2$ 以上である。

（n型コンタクト層、n型窒化ガリウム系化合物半導体層）

次に、n型コンタクト層、およびn型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成する。まず、 1050°C で、同じく原料ガスTMG、アンモニアガス、不純物ガス
15 にシランガスを用い、Siを $4.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGaNよりなるn型コンタクト層を $2.25\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚で成長させる。次に、シランガスのみを止め、 1050°C で、TMG、アンモニアガスを用い、アンドープGaN層を $75\text{ \AA}$ の膜厚で成長させ、続いて同温度にてシランガスを追加しSiを $4.5 \times$
20 $10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGaN層を $25\text{ \AA}$ の膜厚で成長させる。このようにして、 $75\text{ \AA}$ のアンドープGaNからなるA層と、SiドープGaN層を有する $25\text{ \AA}$ のB層とからなるペアを成長させる。そしてペアを25層積層して $2500\text{ \AA}$ 厚として、超格子構造の多層膜よりなるn型窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させる。

25 （活性層）

次に、アンドープGaNよりなる障壁層を $250\text{ \AA}$ の膜厚で成長させ、続いて温度を 800°C にして、TMG、TMI、アンモニアを用いアンドープInGa
Nよりなる井戸層を $30\text{ \AA}$ の膜厚で成長させる。そして、障壁+井戸+障壁+井戸+……+障壁の順で障壁層を7層、井戸層を6層、交互に積層して、総膜

厚 $1930 \text{ \AA}$ の多重量子井戸構造よりなる活性層を成長させる。

(p 型層)

次に、p 側多層膜クラッド層及び p 型コンタクト層からなる p 型層を形成する。

まず、温度 1050°C で TMG、TMA、アンモニア、 Cp_2Mg (シクロペン
 5 タジエニルマグネシウム) を用い、Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ よりなる第 3 の窒化物半導体層を $40 \text{ \AA}$ の膜厚で成長させ、続いて
 温度を 800°C にして、TMG、TMI、アンモニア、 Cp_2Mg を用い、Mg
 を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした $\text{In}_{0.03}\text{Ga}_{0.97}\text{N}$ よりなる第 4 の窒化物
 半導体層を $25 \text{ \AA}$ の膜厚で成長させる。そしてこれらの操作を繰り返し、第 3 +
 10 第 4 のい順で交互に 5 層ずつ積層し、最後に第 3 の窒化物半導体層を $40 \text{ \AA}$ の膜
 厚で成長させた超格子構造の多層膜よりなる p 側多層膜クラッド層を $365 \text{ \AA}$ の
 膜厚で成長させる。続いて 1050°C で、TMG、アンモニア、 Cp_2Mg を用
 い、Mg を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ドープした p 型 GaN よりなる p 側コンタクト層
 を $700 \text{ \AA}$ の膜厚で成長させる。

15 反応終了後、温度を室温まで下げ、さらに窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器
 内において、 700°C でアニーリングを行い、p 型層をさらに低抵抗化する。

サファイア基板 10 に対し、 GaN の格子は 30 度ずれて成長するので、サフ
 ァイヤ基板 10 につけた凹部 20 の繰り返しパターンは GaN の A 面 ($11-2$
 0)、($1-210$)、(-2110) 面にほぼ平行の辺を持ち、 GaN の成長
 20 安定面 ($1-100$)、($01-10$)、(-1010) に頂点が在り、 GaN
 の成長安定面 ($1-100$)、($01-10$)、(-1010)、すなわち M 面
 に平行な直線のない多角形になる。

次に、エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、p n
 各コンタクト層表面を露出させる。具体的には、ウェーハを反応容器から取り出
 25 し、表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE (反応イオンエッチング) 装置
 にて p 型窒化ガリウム系化合物半導体層側からエッチングを行い、n 型コンタク
 ト層の表面を露出させる。

(透光性 p 電極、台座電極、n 電極)

各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形

成させる。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。具体的には、エッチング後、p型層のほぼ全面を覆うように、膜厚110 Åの透光性p電極(Ni/Au=60/50)と、そのp電極の上に膜厚0.5 μmのAuよりなり、
5 延長導線部を3本有する台座電極を発光素子の角部に辺に沿って形成する。一方、エッチングにより露出させたn側コンタクト層の表面には、前記台座電極と対向するようにWとAlを含むn電極を形成する。

次にn電極を形成するために、MgドープのGaNからp型半導体層と活性層及びn型半導体層の一部までをエッチングし、SiドープのGaN層を露出させる。
10

次に1辺5 μmの正三角形であって、図12に示すような正三角形が単位面積当たりで最も密に充填されるようなパターニングのフォトマスクを使用し、Ni/Auからなる透光性のp電極を、p型半導体層表面のほぼ全面に正三角形の形状で形成する。

さらに透光性のp電極上において、n型半導体層の露出面と対向する位置にPt/Auからなるpパッド電極を形成し、n型半導体層の露出面にTi/Alからなるn電極およびPt/Auからなるnパッド電極を形成する。
15

最後に四角形状にウエハをチップ化し、半導体発光素子を得る。

これによって得られる半導体発光素子は、p電極の周縁近傍が他の部分よりも強く光という性質から、発光出力が向上した。
20

異なる実施の形態としては、基板の加工及びn型半導体層からp型半導体層までの積層は、上述と同様である。

次にn電極を形成するために、MgドープのGaNからp型半導体層と活性層及びn型半導体層の一部までをエッチングし、SiドープのGaN層を露出させる。
25

次に1辺5 μmの正三角形であって、図12に示すような正三角形が単位面積当たりで最も密に充填されるようなパターニングのフォトマスクを使用し、Rhからなるp電極104を、p型半導体層表面のほぼ全面に正三角形の形状で形成する。

さらにp電極104上において、n型半導体層の露出面と対向する位置にPt/Auからなるpパッド電極105を形成し、n型半導体層の露出面にTi/Auからなるn電極及びPt/Auからなるnパッド電極103を形成する。

最後にウエハをチップ化し、半導体発光素子を得る。この発光素子を上面から
5 見ると図12に示すようになる。

これによって得られる半導体発光素子は、p電極の周縁近傍が他の部分よりも強く光るという性質を利用し、さらに電極に発光波長に対して高反射する材料を用いて電極での光の吸収成分を減少させたことから、さらに発光出力が向上した。

一方、発光デバイスの筐体として中央部に凹部有し且つ凹部の両側にコバール製のリード電極が絶縁的に気密絶縁的に挿入固定されたベース部とからなるコバール製パッケージを用いる。前記パッケージ及びリード電極の表面にはNi/Ag層が設けられている。
10

このようにして構成されたパッケージの凹部内に、Ag-Sn合金にてLEDチップをダイボンドする。次に、ダイボンドされたLEDチップの各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極とをそれぞれAgワイヤにて電気的導通を取る。
15

次に、蛍光物質は原料として SrHPO_4 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い $(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の組成比となるように調整、混合する。 $(\text{SrHPO}_4: 1000\text{g}$ 、 $\text{SrCO}_3:$
20 482.4g 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3: 16.0\text{g}$ 、 $\text{MnCO}_3: 35.2\text{g}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}: 116.5\text{g})$

原料を秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この混合原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気中にて $960^\circ\text{C}/\text{hr}$ で 1200°C まで昇温し、恒温部 1200°C で3時間焼成する。
25 得られた焼成品を水中で粉碎、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得る。

得られた蛍光物質と SiO_2 のフィラー或いは拡散剤をニトロセルロース90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに含有させ、リッドの透光性窓部の背面に塗布し、 220°C にて30分間加熱硬化させることにより色変換部

材を構成する。パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部を有するコバール製リッドにて前記凹部を封止しシーム溶接を行い発光デバイスを形成させることができる。このような発光デバイスの色度座標は $(x, y) = (0.384, 0.332)$ とすることができる。

5 (比較例 1)

本発明の蛍光物質にかえて、同じ色度を出すために発光色が青色の $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、発光色が緑色の $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}:\text{Mn}$ 、発光色が赤色の $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ を混合して、実施例 1 と同じ色度にしたものを 100% とした以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを構成し、発光輝度を比較する。比較例 1 の発光輝度を 100% とすると 400 nm の励起による実施例 1 の発光デバイスでは約 237% となる。365 nm の励起による発光デバイスでは赤みの白色を発光し発光輝度は約 157% となる。

実施例 2～17 では、実施例 1 の蛍光物質を表 1 に示す蛍光物質に代えた以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを作製した。

15 その結果を、表 2 に示す。

表 1

実施例	蛍光物質
1	$(\text{Sr}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
2	$(\text{Sr}_{0.98}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.01})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
3	$(\text{Sr}_{0.97}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
4	$(\text{Sr}_{0.95}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.04})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
5	$(\text{Sr}_{0.94}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.05})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
6	$(\text{Sr}_{0.95}, \text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.03})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
7	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
8	$(\text{Sr}_{0.89}, \text{Eu}_{0.10}, \text{Mn}_{0.01})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
9	$(\text{Ca}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
10	$(\text{Ca}_{0.98}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.01})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
11	$(\text{Ca}_{0.97}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
12	$(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.04})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
13	$(\text{Ca}_{0.94}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.05})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
14	$(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.03})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
15	$(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
16	$(\text{Ca}_{0.89}, \text{Eu}_{0.10}, \text{Mn}_{0.01})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$
17	$(\text{Ba}_{0.96}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$

ここで、実施例 2～8 では、 SrCO_3 、 MnCO_3 及び Eu_2O_3 の量を変えて表 1 に示す組成の蛍光物質になるように調整した。

また、実施例 9～16 では、原料として CaHPO_4 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用いて、表 1 に示す蛍光物質の組成となるように調整した。

例えば、実施例 9 では、 CaHPO_4 : 1000 g、 CaCO_3 : 441.4 g、 Eu_2O_3 : 21.6 g、 MnCO_3 : 47.5 g、 NH_4Cl : 157.3 g となるように、上記原料を秤量してボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。そして、この混合した原料を SiC 、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気中にて $960^\circ\text{C}/\text{hr}$ で 1200°C まで昇温し、恒温部 1200°C で 3 時間焼成する。得られた焼成品を水中で粉砕、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得る。

また、実施例 10～16 では、実施例 9 の CaCO_3 、 MnCO_3 の量を変えた以外は実施例 9 と同様にして蛍光物質を作製した。

さらに、実施例 17 では、原料として BaHPO_4 、 BaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い、表 1 に示した組成になるように調整した。

具体的には、 BaHPO_4 : 1000 g、 BaCO_3 : 507.5 g、 Eu_2O_3 : 12.6 g、 MnCO_3 : 27.7 g、 NH_4Cl : 91.7 g となるように、原料を秤量してボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この混合した原料を SiC 、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気中にて $960^\circ\text{C}/\text{hr}$ で 1200°C まで昇温し、恒温部 1200°C で 3 時間焼成する。得られた焼成品を水中で粉砕、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得る。

表 2

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
1	(0.384, 0.332)	約237%	約157%
2	(0.309, 0.244)	約189%	約125%
3	(0.346, 0.287)	約201%	約133%
4	(0.394, 0.337)	約212%	約142%
5	(0.405, 0.345)	約211%	約132%
6	(0.360, 0.317)	約248%	約157%
7	(0.398, 0.384)	約271%	約172%
8	(0.418, 0.400)	約263%	約165%
9	(0.366, 0.280)	約266%	約182%
10	(0.183, 0.103)	約201%	約157%
11	(0.204, 0.125)	約219%	約162%
12	(0.344, 0.252)	約233%	約175%
13	(0.372, 0.302)	約245%	約171%
14	(0.354, 0.282)	約267%	約188%
15	(0.329, 0.261)	約311%	約201%
16	(0.309, 0.241)	約298%	約220%
17	(0.184, 0.106)	約192%	約125%

ここで、表2に示した、400nm励起輝度は、比較例の400nm励起輝度
 に対する実施例の400nm励起輝度の割合を示し、365nm励起輝度は、比
 較例の365nm励起輝度に対する実施例の365nm励起輝度の割合を示して
 いる。他の実施例の特性を示す表についても同様である。

また、実施例18～25では、実施例1の蛍光物質を表3に示す蛍光物質に代
 えた以外は実施例1と同様にして発光デバイスを作製した。

その結果を、表4に示す。

表 3

実施例	蛍光物質
18	(Sr _{0.70} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.01} , Mn _{0.03}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
19	(Sr _{0.72} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.01} , Mn _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
20	(Sr _{0.71} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.01} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
21	(Sr _{0.69} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.01} , Mn _{0.04}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
22	(Sr _{0.68} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.01} , Mn _{0.05}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
23	(Sr _{0.69} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.02} , Mn _{0.03}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
24	(Sr _{0.67} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂
25	(Sr _{0.63} , Ba _{0.21} , Ca _{0.05} , Eu _{0.10} , Mn _{0.01}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂

ここで、実施例18～25では、原料として SrHPO_4 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用いて、表3の組成になるように蛍光物質を作製した。

具体的には、実施例18の例では、 SrHPO_4 ：1000g、 SrCO_3 ：134.0g、 BaCO_3 ：376.2g、 CaCO_3 ：45.4g、 Eu_2O_3 ：16.0g、 MnCO_3 ：35.2g、 NH_4Cl ：116.5gとなるように、原料を秤量して、ボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。

この混合した原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、 N_2 、 H_2 の還元雰囲気中にて $960^\circ\text{C}/\text{hr}$ で 1200°C まで昇温し、恒温部 1200°C で3時間焼成する。得られた焼成品を水中で粉砕、分散、篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得る。

実施例19～25では、 SrCO_3 、 MnCO_3 の量を変えた以外は実施例18と同様にして蛍光物質を作製した。

表4

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
18	(0.374, 0.313)	約235%	約148%
19	(0.299, 0.222)	約182%	約121%
20	(0.326, 0.259)	約195%	約128%
21	(0.374, 0.327)	約201%	約137%
22	(0.395, 0.332)	約205%	約130%
23	(0.348, 0.302)	約230%	約149%
24	(0.372, 0.370)	約260%	約167%
25	(0.401, 0.392)	約243%	約155%

また、実施例26～29では、実施例1の蛍光物質を表5に示す蛍光物質に代えた以外は実施例1と同様にして発光デバイスを作製した。

その結果を、表6に示す。

表 5

実施例	蛍光物質
26	$(\text{Sr}_{0.70}, \text{Ba}_{0.20}, \text{Ca}_{0.05}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03}, \text{Sn}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
27	$(\text{Sr}_{0.70}, \text{Ba}_{0.20}, \text{Ca}_{0.05}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03}, \text{Fe}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
28	$(\text{Sr}_{0.70}, \text{Ba}_{0.20}, \text{Ca}_{0.05}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03}, \text{Cr}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$
29	$(\text{Sr}_{0.65}, \text{Ba}_{0.20}, \text{Ca}_{0.05}, \text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.03}, \text{Cr}_{0.06})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$

表 6

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
26	(0.384, 0.294)	約230%	約138%
27	(0.392, 0.299)	約242%	約142%
28	(0.402, 0.278)	約222%	約132%
29	(0.410, 0.269)	約198%	約125%

5 ここで、実施例26では、 SrHPO_4 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl 、 SnO_2 を原料として用い、その原料を、表5に示す組成となるように秤量しボールミル等の混合機によって乾式で十分に混合する。この混合した原料をSiC、石英、アルミナなどの坩堝に詰め、N₂、H₂の還元雰囲気中にて昇温し、焼成する。得られた焼成品を水中で粉碎、分散、
10 篩過、分離、水洗、乾燥して目的の蛍光体粉末を得た。

 また、実施例27では、 SrHPO_4 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl 、 Fe_2O_3 を原料として用い、その原料を表5に示す組成となるように秤量して、以下、実施例26と同様にして蛍光物質を得た。

15 また、実施例28では、 SrHPO_4 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl 、 Cr_2O_3 を原料として用い、その原料を表5に示す組成となるように秤量して、以下、実施例26と同様にして蛍光物質を得た。

 また、実施例29では、 SrHPO_4 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、
20 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl 、 Cr_2O_3 を原料として用い、その原料を表

5 に示す組成となるように秤量して、以下、実施例 26 と同様にして蛍光物質を得た。

実施例 30.

5 実施例 30 では、実施例 1 と同じ蛍光物質が 50 wt % 含有されたシリコーンを用いて色変換部材を構成する以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを形成する。

この実施例 30 の発光デバイスは、実施例 1 と比較して時間と共に出力低下が生じやすいものの量産性よく形成することができる。

実施例 31.

10 実施例 31 では、実施例 1 と同じ蛍光物質が 50 wt % 含有されたシリカゲルを塗布して色変換部材を形成する以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを形成する。

この実施例 31 の発光デバイスは、実施例 1 と同様の効果を得ることができる。

15 さらに、実施例 32～43 では、実施例 1 の蛍光物質を表 7 に示す蛍光物質に代えた以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを作製した。

その結果を、表 8 に示す。

表 7

実施例	蛍光物質
32	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Br}_{1.0} \text{Cl}_{1.0}$
33	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Br}_2$
34	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{F}_{1.0}$
35	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$
36	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{I}_{1.0}$
37	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{F}_{0.5} \text{Br}_{0.5}$
38	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{F}_{0.5} \text{I}_{0.5}$
39	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{Br}_{0.5} \text{I}_{0.5}$
40	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{0.5} \text{F}_{0.5} \text{Br}_{0.5} \text{I}_{0.5}$
41	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{0.5} \text{F}_{1.0} \text{Br}_{0.5}$
42	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{0.5} \text{F}_{1.0} \text{I}_{0.5}$
43	$(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{1.0} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_{1.0} \text{F}_{0.4} \text{I}_{0.3} \text{Br}_{0.3}$

20 ここで、実施例 32～43 の蛍光物質は、以下のようにして作製する。

実施例 32 の蛍光物質は、実施例 7 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のう

ち、 NH_4Cl の半分を NH_4Br に変更して調整した。

実施例33の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の全部を NH_4Br に変更し調整した。

5 実施例34の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4F に変更し調整した。

実施例35の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の全部を NH_4F に変更し調整した。

実施例36の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4I に変更し調整した。

10 実施例37の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

実施例38の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

15 実施例39の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

実施例40の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F 、 NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

実施例41の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

20 実施例42の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

実施例43の蛍光物質は、実施例7の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4I と NH_4Br に変更し調整した。

表 8

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
3 2	(0. 3 5 8, 0. 3 2 4)	約 3 0 1 %	約 1 8 2 %
3 3	(0. 3 4 8, 0. 3 1 6)	約 3 2 1 %	約 2 0 3 %
3 4	(0. 3 6 2, 0. 3 5 2)	約 2 9 0 %	約 1 6 6 %
3 5	(0. 3 4 8, 0. 3 1 6)	約 2 9 8 %	約 1 7 3 %
3 6	(0. 3 7 8, 0. 3 6 2)	約 2 8 0 %	約 1 6 3 %
3 7	(0. 3 6 3, 0. 3 3 7)	約 2 9 3 %	約 1 7 5 %
3 8	(0. 3 6 8, 0. 3 4 7)	約 2 6 3 %	約 1 5 8 %
3 9	(0. 3 6 1, 0. 3 3 7)	約 2 9 3 %	約 1 7 8 %
4 0	(0. 3 5 8, 0. 3 3 2)	約 2 9 5 %	約 1 7 8 %
4 1	(0. 3 4 8, 0. 3 2 2)	約 3 1 5 %	約 1 9 8 %
4 2	(0. 3 7 3, 0. 3 4 2)	約 2 7 5 %	約 1 6 8 %
4 3	(0. 3 7 2, 0. 3 4 2)	約 2 8 3 %	約 1 6 8 %

また、実施例 4 4～5 5 では、実施例 1 の蛍光物質を表 9 に示す蛍光物質に代えた以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを作製した。

5 その結果を、表 1 0 に示す。

表 9

実施例	蛍光物質
4 4	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Br _{1.0} Cl _{1.0}
4 5	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Br ₂
4 6	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{1.0} F _{1.0}
4 7	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂
4 8	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{1.0} I _{1.0}
4 9	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{1.0} F _{0.5} Br _{0.5}
5 0	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{1.0} F _{0.5} I _{0.5}
5 1	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{1.0} Br _{0.5} I _{0.5}
5 2	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl _{0.5} F _{0.5} Br _{0.5} I _{0.5}
5 3	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ F _{1.0} Br _{1.0}
5 4	(Ca _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ F _{1.0} I _{1.0}
5 5	(Sr _{0.93} , Eu _{0.05} , Mn _{0.02}) ₁₀ (PO ₄) ₆ I _{1.0} Br _{1.0}

ここで、実施例 4 4～5 5 の蛍光物質は、以下のようにして作製する。

10 実施例 4 4 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、NH₄Cl の全部を NH₄Br に変更し調整した。

実施例 4 6 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4F に変更し調整した。

実施例 4 7 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の全部を NH_4F に変更し調整した。

5 実施例 4 8 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4I に変更し調整した。

実施例 4 9 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

10 実施例 5 0 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

実施例 5 1 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

実施例 5 2 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F 、 NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

15 実施例 5 3 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

実施例 5 4 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

20 実施例 5 5 の蛍光物質は、実施例 1 5 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4I と NH_4Br に変更し調整した。

表 1 0

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
4 4	(0. 3 5 0, 0. 3 2 8)	約 3 4 1 %	約 2 2 2 %
4 5	(0. 3 4 0, 0. 3 2 4)	約 3 6 1 %	約 2 4 3 %
4 6	(0. 3 5 4, 0. 3 4 8)	約 3 3 0 %	約 1 9 6 %
4 7	(0. 3 5 6, 0. 3 2 0)	約 3 3 8 %	約 2 0 3 %
4 8	(0. 3 7 0, 0. 3 5 8)	約 3 2 0 %	約 2 0 7 %
4 9	(0. 3 5 5, 0. 3 3 3)	約 3 2 3 %	約 2 0 5 %
5 0	(0. 3 6 2, 0. 3 4 3)	約 3 0 3 %	約 1 8 8 %
5 1	(0. 3 5 3, 0. 3 4 1)	約 3 3 1 %	約 2 0 8 %
5 2	(0. 3 6 4, 0. 3 3 6)	約 3 3 9 %	約 2 1 4 %
5 3	(0. 3 5 6, 0. 3 2 6)	約 3 4 5 %	約 2 2 8 %
5 4	(0. 3 6 2, 0. 3 3 8)	約 3 1 5 %	約 1 9 8 %
5 5	(0. 3 6 3, 0. 3 5 1)	約 3 1 8 %	約 1 9 5 %

また、実施例 5 6～6 7 では、実施例 1 の蛍光物質を表 1 1 に示す蛍光物質に代えた以外は実施例 1 と同様にして発光デバイスを作製した。

5 その結果を、表 1 2 に示す。

表 1 1

実施例	蛍光物質
5 6	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ B r _{1. 0} C l _{1. 0}
5 7	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ B r ₂
5 8	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{1. 0} F _{1. 0}
5 9	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ F _{2. 0}
6 0	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{1. 0} I _{1. 0}
6 1	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{1. 0} F _{0. 5} B r _{0. 5}
6 2	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{1. 0} F _{0. 5} I _{0. 5}
6 3	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{1. 0} B r _{0. 5} I _{0. 5}
6 4	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ C l _{0. 5} F _{0. 5} B r _{0. 5} I _{0. 5}
6 5	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ F _{1. 0} B r _{1. 0}
6 6	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ F _{1. 0} I _{1. 0}
6 7	(S r _{0. 67} , B a _{0. 21} , C a _{0. 05} , M n _{0. 02}) ₁₀ (P O ₄) ₆ I _{1. 0} B r _{1. 0}

ここで、実施例 56～67 の蛍光物質は、以下のようにして作製する。

実施例 56 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4Br に変更し調整した。

5 実施例 57 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の全部を NH_4Br に変更し調整した。

実施例 58 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4F に変更し調整した。

実施例 59 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の全部を NH_4F に変更し調整した。

10 実施例 60 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の半分を NH_4I に変更し調整した。

実施例 61 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

15 実施例 62 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

実施例 63 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

実施例 64 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl の一部を NH_4F , NH_4Br と NH_4I に変更し調整した。

20 実施例 65 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4Br に変更し調整した。

実施例 66 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4F と NH_4I に変更し調整した。

25 実施例 67 の蛍光物質は、実施例 24 の蛍光物質を作製する際に用いる原料のうち、 NH_4Cl を NH_4I と NH_4Br に変更し調整した。

表 1 2

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
5 6	(0. 3 5 4, 0. 3 2 2)	約 3 1 1 %	約 1 8 8 %
5 7	(0. 3 4 4, 0. 3 1 4)	約 3 3 1 %	約 2 0 9 %
5 8	(0. 3 5 8, 0. 3 5 0)	約 3 0 0 %	約 1 7 2 %
5 9	(0. 3 4 4, 0. 3 1 4)	約 3 0 8 %	約 1 7 9 %
6 0	(0. 3 7 4, 0. 3 6 0)	約 2 9 0 %	約 1 6 9 %
6 1	(0. 3 5 9, 0. 3 3 5)	約 3 0 3 %	約 1 8 1 %
6 2	(0. 3 6 4, 0. 3 4 5)	約 2 7 3 %	約 1 6 4 %
6 3	(0. 3 5 7, 0. 3 3 5)	約 3 0 5 %	約 1 6 4 %
6 4	(0. 3 5 4, 0. 3 3 0)	約 3 0 5 %	約 1 8 4 %
6 5	(0. 3 4 4, 0. 3 2 0)	約 3 2 5 %	約 2 0 4 %
6 6	(0. 3 6 9, 0. 3 4 0)	約 2 8 5 %	約 1 7 2 %
6 7	(0. 3 6 8, 0. 3 4 0)	約 2 9 3 %	約 1 7 4 %

実施例 6 8～7 7では次のようにして、発光デバイスを作製し、それぞれ表 1 3に示す結果が得られる。

5 実施例 6 8.

実施例 6 8では、実施例 9の $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.5}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体に、第 2 の蛍光体として発光色が緑色の $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 蛍光体を加え用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 6 9.

10 実施例 6 9では、実施例 6 8の 2 種類の蛍光体に、第 3 の蛍光体として発光色が青色の $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.5})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体を加え用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 0.

15 実施例 7 0では、実施例 6 9の 3 種類の蛍光体に、第 4 の蛍光体として発光色が赤色の $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 1.

20 実施例 7 1では、実施例 6 8の 2 種類の蛍光体に、第 3 の蛍光体として発光色が青色の $(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.5})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 2.

実施例 7 2 では、実施例 7 1 の 3 種類の蛍光体に、第 4 の蛍光体として発光色が赤色の $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

5 実施例 7 3.

実施例 7 3 では、原料として CaHPO_4 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 、 NH_4Cl を用い $(\text{Ca}_{0.88}, \text{Eu}_{1.0}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ の組成比となるように調整、混合して得られた蛍光体と、第 2 の蛍光体として発光色が青緑色の $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 4.

実施例 7 4 では、実施例 7 3 の 2 種類の蛍光体に、第 3 の蛍光体として $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.5})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

15 実施例 7 5.

実施例 7 5 では、実施例 7 4 の 3 種類の蛍光体に、第 4 の蛍光体として発光色が赤色の $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 6.

20 実施例 7 6 では、実施例 7 3 の 2 種類の蛍光体に、第 3 の蛍光体として発光色が青色の $(\text{Sr}_{0.93}, \text{Eu}_{0.5})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 蛍光体を加え用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

実施例 7 7.

25 実施例 7 7 では、実施例 7 1 の 3 種類の蛍光体に、第 4 の蛍光体として発光色が赤色の $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 蛍光体を加えて用いた以外は同様にして発光デバイスを作製する。

表 1 3

実施例	特性		
	365nm励起色度	400nm励起輝度	365nm励起輝度
6 8	(0. 3 5 7, 0. 3 7 8)	約 3 6 0 %	約 2 3 5 %
6 9	(0. 3 1 2, 0. 3 2 2)	約 3 2 0 %	約 1 7 3 %
7 0	(0. 3 5 3, 0. 3 2 1)	約 3 1 0 %	約 1 6 8 %
7 1	(0. 3 1 3, 0. 3 2 5)	約 3 1 5 %	約 1 7 0 %
7 2	(0. 3 5 6, 0. 3 1 9)	約 3 0 5 %	約 1 6 6 %
7 3	(0. 3 5 3, 0. 3 4 9)	約 3 7 5 %	約 2 4 5 %
7 4	(0. 3 1 5, 0. 3 2 5)	約 3 2 5 %	約 1 6 9 %
7 5	(0. 3 5 3, 0. 3 2 4)	約 3 1 7 %	約 1 7 5 %
7 6	(0. 3 1 5, 0. 3 2 7)	約 3 1 7 %	約 1 7 2 %
7 7	(0. 3 5 4, 0. 3 2 1)	約 3 1 2 %	約 1 7 1 %

実施例 7 8 ～ 1 5 4 は、蛍光物質として、表 1 4 に示す第 1 の蛍光物質と第 2 の 2 種類の蛍光物質を用いて構成した以外は、実施例 1 と同様にして発光デバイスを作製した。尚、実施例 7 8 ～ 1 5 4 において、LED チップは発光波長が 4 0 0 nm になるように、発光層の組成を調整した。

この表 1 4 の第一の蛍光物質の欄において、例えば、実施例 1 と記載されている欄は、実施例 1 と同一の蛍光物質を用いていることを示している。

表 1 4 に示すように、実施例 7 8 ～ 1 5 4 はそれぞれ、実施例 1 ～ 7 7 と同一の蛍光物質を第一の蛍光物質として用い、その第一の蛍光物質に対してさらに、第二の蛍光物質として、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ (YAG : Ce) を用いて構成した発光デバイスである。

また、第二の蛍光物質は、原料酸化物である Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 CeO_2 と、フッ化物などのフラックスを乾式混合して坩堝に詰め、還元雰囲気中で 1 4 0 0 °C で 3 ～ 7 時間焼成して得られる焼成品をボールミルして、洗浄、分離、乾燥工程を経て最後に篩を通して得られる。

また、第二の蛍光物質は、原料として、Y、Gd、Ce の希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させ、これを焼成して得られる共沈酸化物と酸化アルミニウムと混合して混合原料を得、これにフラックスとしてフッ化バリウムを混合して坩堝に詰めて上記と同様の方法で得ることもできる。

実施例 7 8 ～ 1 5 4 では、実施例 1 ～ 7 7 とそれぞれ同様にして作製された第

一の蛍光物質及び上述のようにして作製された第二の蛍光物質と、 SiO_2 からなるフィラー或いは拡散剤とをニトロセルロース90wt%とγ-アルミナ10wt%からなるスラリーに含有させ、リッドの透光性窓部の背面に塗布し、220℃にて30分間加熱硬化させることにより色変換部材を構成する。

- 5 そして、パッケージの凹部内の水分を十分に排除した後、中央部にガラス窓部を有するコバール製リッドにて前記凹部を封止しシーム溶接を行い発光デバイスを作製する。

10 以上のようにして作製された実施例78の発光デバイスは、図9のような発光スペクトルを有し、表14に示すように、色度座標が $(x, y) = (0.360, 0.370)$ の白色系発光であり、20mAで作動時の発光輝度は24 (lm/W) である。

表14には、実施例78～154の各実施例の特性（色度座標と20mAで作動時の発光輝度）を示す。

表 1 4

実施例	第一の蛍光物質	第二の蛍光物質	色度座標 (x, y)	発光輝度 lm/W
78	実施例1	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.360, 0.370	24
79	実施例2	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.275, 0.280	16
80	実施例3	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.325, 0.332	18
81	実施例4	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.367, 0.386	25
82	実施例5	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.370, 0.401	26
83	実施例6	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.363, 0.375	24
84	実施例7	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.355, 0.362	23
85	実施例8	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.349, 0.354	21
86	実施例9	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.362, 0.372	29
87	実施例10	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.277, 0.283	21
88	実施例11	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.327, 0.335	23
89	実施例12	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.365, 0.382	30
90	実施例13	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.370, 0.398	31
91	実施例14	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.361, 0.376	29
92	実施例15	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.358, 0.357	28
93	実施例16	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.351, 0.353	26
94	実施例17	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.263, 0.260	15
95	実施例18	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.356, 0.368	25
96	実施例19	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.278, 0.282	17
97	実施例20	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.326, 0.334	20
98	実施例21	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.362, 0.381	31
99	実施例22	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.369, 0.395	31
100	実施例23	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.371	29
101	実施例24	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.362	28
102	実施例25	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.349, 0.356	25
103	実施例26	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.370, 0.381	27
104	実施例27	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.372, 0.383	27
105	実施例28	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.375, 0.386	28
106	実施例29	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.389, 0.402	29
107	実施例1	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	実施例78と同様	
108	実施例1	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	実施例78と同様	
109	実施例32	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.361	28
110	実施例33	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.363	28
111	実施例34	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.349, 0.357	24
112	実施例35	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.347, 0.353	23
113	実施例36	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.356, 0.361	22
114	実施例37	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.351, 0.361	25
115	実施例38	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.367	23
116	実施例39	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.357, 0.366	25
117	実施例40	$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.348, 0.356	24

1 1 8	実施例 4 1	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.348, 0.356	2 5
1 1 9	実施例 4 2	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.351, 0.358	2 2
1 2 0	実施例 4 3	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.349, 0.358	2 4
1 2 1	実施例 4 4	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.353, 0.363	3 1
1 2 2	実施例 4 5	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.355, 0.361	3 3
1 2 3	実施例 4 6	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.348, 0.357	2 9
1 2 4	実施例 4 7	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.346, 0.352	2 8
1 2 5	実施例 4 8	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.355, 0.362	2 7
1 2 6	実施例 4 9	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.352, 0.363	3 0
1 2 7	実施例 5 0	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.357, 0.364	2 8
1 2 8	実施例 5 1	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.355, 0.364	3 0
1 2 9	実施例 5 2	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.349, 0.357	2 9
1 3 0	実施例 5 3	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.347, 0.358	3 0
1 3 1	実施例 5 4	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.349, 0.359	2 7
1 3 2	実施例 5 5	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.348, 0.356	2 9
1 3 3	実施例 5 6	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.355, 0.362	2 9
1 3 4	実施例 5 7	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.350, 0.357	3 0
1 3 5	実施例 5 8	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.349, 0.358	2 7
1 3 6	実施例 5 9	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.357, 0.363	2 6
1 3 7	実施例 6 0	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.357, 0.366	2 4
1 3 8	実施例 6 1	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.353, 0.360	2 9
1 3 9	実施例 6 2	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.350, 0.361	2 7
1 4 0	実施例 6 3	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.349, 0.356	2 4
1 4 1	実施例 6 4	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.351, 0.362	2 8
1 4 2	実施例 6 5	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.348, 0.353	2 9
1 4 3	実施例 6 6	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.362, 0.370	2 5
1 4 4	実施例 6 7	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.350, 0.358	2 8
1 4 5	実施例 6 8	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.357, 0.363	3 2
1 4 6	実施例 6 9	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.323, 0.332	2 7
1 4 7	実施例 7 0	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.367, 0.373	3 1
1 4 8	実施例 7 1	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.357, 0.363	2 5
1 4 9	実施例 7 2	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.367, 0.370	2 9
1 5 0	実施例 7 3	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.353, 0.362	3 1
1 5 1	実施例 7 4	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.333, 0.345	2 7
1 5 2	実施例 7 5	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.362, 0.370	2 9
1 5 3	実施例 7 6	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.337, 0.348	2 6
1 5 4	実施例 7 7	$Y_3Al_5O_{12} : Ce$	0.362, 0.368	2 8

ここで、実施例 1 0 7 は、実施例 3 0 と同様にして色変換部材を形成し、実施例 1 0 8 は実施例 3 1 と同様にして色変換部材を形成した以外は、実施例 7 8 と同様にして作製した。

以上の実施例 1～154 では、365 nm 励起の時の色度のみを示したが、実施例 1～154 ではそれぞれ、400 nm 励起の場合の色度も、365 nm 励起の時の色度とほぼ同様の値を示した。

5 以上の実施例で説明したように、本発明によれば、演色性が良好でかつ色度変化を抑えることができる発光デバイスを提供できる。

また、本発明によれば、紫外域から可視光の短波長側の光で蛍光物質を励起した場合において、蛍光物質の組成によって所望の色味に調整できる。

産業上の利用の可能性

10 本発明に係る発光デバイスは、半導体発光素子の利点を活かし、照明までも含めた光源として従来のものより優れている。

したがって、本発明によれば、信号灯、照明、ディスプレイ、インジケータや各種光源などに使用可能な優れた発光デバイスを提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、
前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、
5 前記蛍光物質は、2以上の発光ピークを持った発光スペクトルを有し、その2以上のピークのうちの少なくとも2つのピークは補色関係にあることを特徴とする発光デバイス。
2. 前記発光素子は、主発光波長が360nmよりも長波長の紫外光を発することを特徴とする請求項1記載の発光デバイス。
10 3. 前記蛍光物質の発光スペクトルの補色関係にある2つのピークにおいて、短波長側にある一方の発光ピークの半値幅が他方の発光ピークの半値幅よりも狭い請求項1又は2に記載の発光デバイス。
4. 前記補色関係にある2つの発光ピーク間に発光ピークを有する別の蛍光物質をさらに有する請求項1～3のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。
15 5. 前記補色関係にある2つの発光ピークの強度比が所望の発光色を実現するように蛍光物質の組成によって調整された請求項1～4のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。
6. 発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、
20 前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、
前記蛍光物質はMg、Ca、Ba、Sr、Znからなる群から選択される1種の元素と、Mn、Fe、Cr、Snからなる群から選択される1種の元素とを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体である発光デバイス。
25 7. 前記発光素子の発光層は、少なくともInとGaを含む窒化物半導体からなる請求項1又は請求項6に記載の発光デバイス。
8. 前記発光素子の発光層は、少なくともGaとAlを含む窒化物半導体からなる請求項1又は請求項6に記載の発光デバイス。
9. 前記発光素子は、n型コンタクト層を含むn型窒化物半導体層と、発光層と、

- p 型コンタクト層を含む p 型窒化物半導体層が順次積層されてなり、前記 p 型コンタクト層のほぼ全面に金および白金族元素からなる群から選択された 1 種を含む金属からなる透光性 p 電極を有しており、該透光性 p 電極のシート抵抗 R_p ($\Omega/\square$) と前記 n 型コンタクト層のシート抵抗 R_n ($\Omega/\square$) との関係が $R_p \geq R_n$ となるように前記透光性 p 電極の膜厚と前記 n 型コンタクト層の膜厚がそれぞれ設定されたことを特徴とする請求項 1 及び請求項 6～8 のいずれか 1 つに記載の発光デバイス。
10. 前記透光性 p 電極のシート抵抗 R_p が $10 (\Omega/\square)$ 以上である請求項 9 に記載の発光デバイス。
11. 前記透光性 p 電極の膜厚が $150 \text{ \AA}$ 以下である請求項 9 又は 10 に記載の発光デバイス。
12. 前記 n コンタクト層上に前記半導体発光素子の少なくとも 1 つの辺に近接して形成された n 電極と、前記透光性 p 電極上の前記 n 電極が近接する辺に対向する辺に近接する位置に形成された台座電極とをさらに有し、
15. 前記台座電極には 2 つの線上の延長導電部が接続され、その延長導電部は前記台座電極の両側の前記透光性 p 電極上に前記台座電極が近接する辺に沿って伸びた請求項 9～11 のいずれか 1 つに記載の発光デバイス。
13. 前記 n 電極は前記半導体発光素子の 1 つの隅部に 2 つの辺に近接するように設けられ、前記台座電極は前記 1 つの隅部と対角をなす他の隅部に設けられた請求項 12 に記載の発光デバイス。
14. 前記延長導電部はそれぞれ、前記 n 電極から等距離になるように円弧状に形成された請求項 12 又は 13 に記載の発光デバイス。
15. 前記蛍光物質は、少なくとも Mn 及び／又は Cl を含む Eu で附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体である請求項 6～14 のいずれか 1 つに記載の発光デバイス。
16. 前記蛍光物質は $(M_{1-x-y}Eu_xM'_y)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される請求項 6～15 のいずれか 1 つに記載の発光デバイス。
- ただし、M は Mg、Ca、Ba、Sr、Zn から選択される少なくとも 1 種と、M' は Mn、Fe、Cr、Sn から選択される少なくとも 1 種と、Q はハロゲン

元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。

17. 前記蛍光物質において、QがClである請求項16記載の発光デバイス。

18. 前記蛍光物質に加えて、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, Mn、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, Mn、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、からなる群から選択される少なくとも1種の蛍光物質を有する請求項1～17のいずれか1つに記載の発光デバイス。

19. 前記蛍光物質に加えて、 $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Q}_2$ で表される蛍光物質を有する請求項16～18のいずれか1つに記載の発光デバイス。

ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。

20. 前記蛍光物質において、QがClである請求項19記載の発光デバイス。

21. 発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

前記発光素子は紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、

前記蛍光物質はMg、Ca、Ba、Sr、Znからなる群から選択される1種の元素と、Mn、Fe、Cr、Snからなる群から選択される1種の元素とを含むアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体である発光デバイス。

22. 前記蛍光物質は、Mn及び／又はClを含むアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体である請求項21に記載の発光デバイス。

23. 発光素子とその発光素子により励起される蛍光物質とを備えた発光デバイスであって、

前記発光素子は、紫外領域から可視光の短波長領域に発光スペクトルを有し、

前記蛍光物質は、前記発光素子と異なる発光スペクトルを有する第一の蛍光物質と、

前記発光素子及び前記第一の蛍光物質と異なる発光スペクトルを有する第二の蛍光物質とを有することを特徴とする蛍光物質を用いた発光デバイス。

24. 前記第二の蛍光物質は、前記発光素子の発光と前記第一の蛍光物質の発光の、少なくとも一方の発光により励起される請求項23記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

25. 前記第一の蛍光物質及び第二の蛍光物質の少なくとも一方の発光スペクトルは、2以上ピークを有し、その2以上ピークのうちの2つは互いに補色関係にある請求項23又は24記載の発光デバイス。

26. 前記発光素子のピーク波長と、前記第一及び第二の蛍光物質の少なくとも一方の発光スペクトルにおける1つのピーク波長とが互いに補色となる請求項23～25のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。

27. 前記第一の蛍光物質は、前記第二の蛍光物質の発光スペクトルにおけるピーク波長と補色関係にあるピーク波長を有する発光スペクトルを有する請求項23～25のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。

28. 前記発光素子は、主発光波長が360nmよりも長波長の紫外領域にある請求項23～27のうちのいずれか1つに記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

29. 前記第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質である請求項23～28のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。

30. 前記第一の蛍光物質は、少なくともMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される一種の元素と、少なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される一種の元素とを有するEuで付活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体である請求項23～29のうちのいずれか1つに記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

31. 前記第一の蛍光物質は、

(1) $(M_{1-1-a-b}Eu_aL_{1-b})_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質（ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。0.0001 ≤ a ≤ 0.5、0.0001 ≤ b ≤ 0.5である。）

(2) $(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質(ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。)、

5 (3) $(M1_{1-a-b}Eu_aMn_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質(ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。)、

10 (4) $(M2_{1-a-c}Eu_aBa_c)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質(ただし、M2はMg、Ca、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.98$ である。)、

15 (5) $M1_{1-a}Eu_aAl_2O_4$ で表される蛍光物質(ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。)、

(6) $M1_{1-a-b}Eu_aMn_bAl_2O_4$ で表される蛍光物質(ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。)、

20 (7) $M3_{1-a-c}Eu_aCa_cAl_2O_4$ で表される蛍光物質(ただし、M3はMg、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.10 \leq c \leq 0.98$ である。)、

(8) $M4_{1-a}Eu_aMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質(ただし、M4はCa、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。)、

25 (9) $M4_{1-a}Eu_aMg_{1-b}Mn_bAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光物質(ただし、M4はCa、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。)、

(10) $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質(ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種を有する。 $0.$

$0.0001 \leq a \leq 0.5$ である。)、

(11) $ZnS:Cu$ で表される蛍光物質、

(12) $(Zn, Cd)S:Cu, Mn$ で表される蛍光物質、

(13) $Re_2O_3S:Eu$ で表される蛍光物質(ただし、 Re は Sc, Y, La, Gd, Lu から選択される少なくとも1種を有する。)、

からなる群から選択される1つの蛍光物質からなる請求項23~30のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。

32. 前記第一の蛍光物質は、少なくとも $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質を含み、該蛍光物質と異なる組成の蛍光物質を1つ以上含む請求項23~30のうちのいずれか1つに記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

ただし、 $M1$ は Mg, Ca, Ba, Sr, Zn から選択される少なくとも1種、 $L1$ は Mn, Fe, Cr, Sn から選択される少なくとも1種、 Q はハロゲン元素の F, Cl, Br, I から選択される少なくとも1種であり、 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

33. 前記第一の蛍光物質は、少なくとも $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質を含みかつ、該蛍光物質とは異なる組成の蛍光物質を1又は2以上含み、

前記第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質である請求項31又は32記載の発光デバイス。

ただし、 $M1$ は Mg, Ca, Ba, Sr, Zn から選択される少なくとも1種と、 $L1$ は Mn, Fe, Cr, Sn から選択される少なくとも1種と、 Q はハロゲン元素の F, Cl, Br, I から選択される少なくとも1種とを有する。 $0.0001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq b \leq 0.5$ である。

34. 前記第一の蛍光物質は、 $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質とを含み、

前記第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質である請求項31又は32記載の発光デバイス。

ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。0.0001 ≤ a ≤ 0.5、0.0001 ≤ b ≤ 0.5である。

- 5 35. 前記第一の蛍光物質は、 $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M1_{1-a}Eu_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質を含み、
前記第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質である請求項31又は32記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

- 10 ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有する。0.0001 ≤ a ≤ 0.5、0.0001 ≤ b ≤ 0.5である。

- 15 36. 前記第一の蛍光物質は、少なくとも $(M1_{1-a-b}Eu_aL1_b)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M1_{1-a}Eu_a)_{10}(PO_4)_6Q_2$ で表される蛍光物質と、 $(M1_{1-a}Eu_a)_4Al_{14}O_{25}$ で表される蛍光物質と、 Re_2O_3 : Euで表される蛍光物質を含み、

前記第二の蛍光物質はセリウム付活イットリウムアルミニウム酸化物系蛍光物質である請求項31又は32記載の蛍光物質を用いた発光デバイス。

- 20 20 ただし、M1はMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種と、L1はMn、Fe、Cr、Snから選択される少なくとも1種と、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、Iから選択される少なくとも1種とを有し、ReはSc、Y、La、Gd、Luから選択される少なくとも1種を有する。0.0001 ≤ a ≤ 0.5、0.0001 ≤ b ≤ 0.5である。

- 25 37. 前記半導体発光素子の発光層は、少なくともInとGaを含む窒化物半導体である請求項23～36のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。
38. 前記半導体発光素子の発光層は、少なくともGaとAlを含む窒化物半導体である請求項23～36のうちのいずれか1つに記載の発光デバイス。

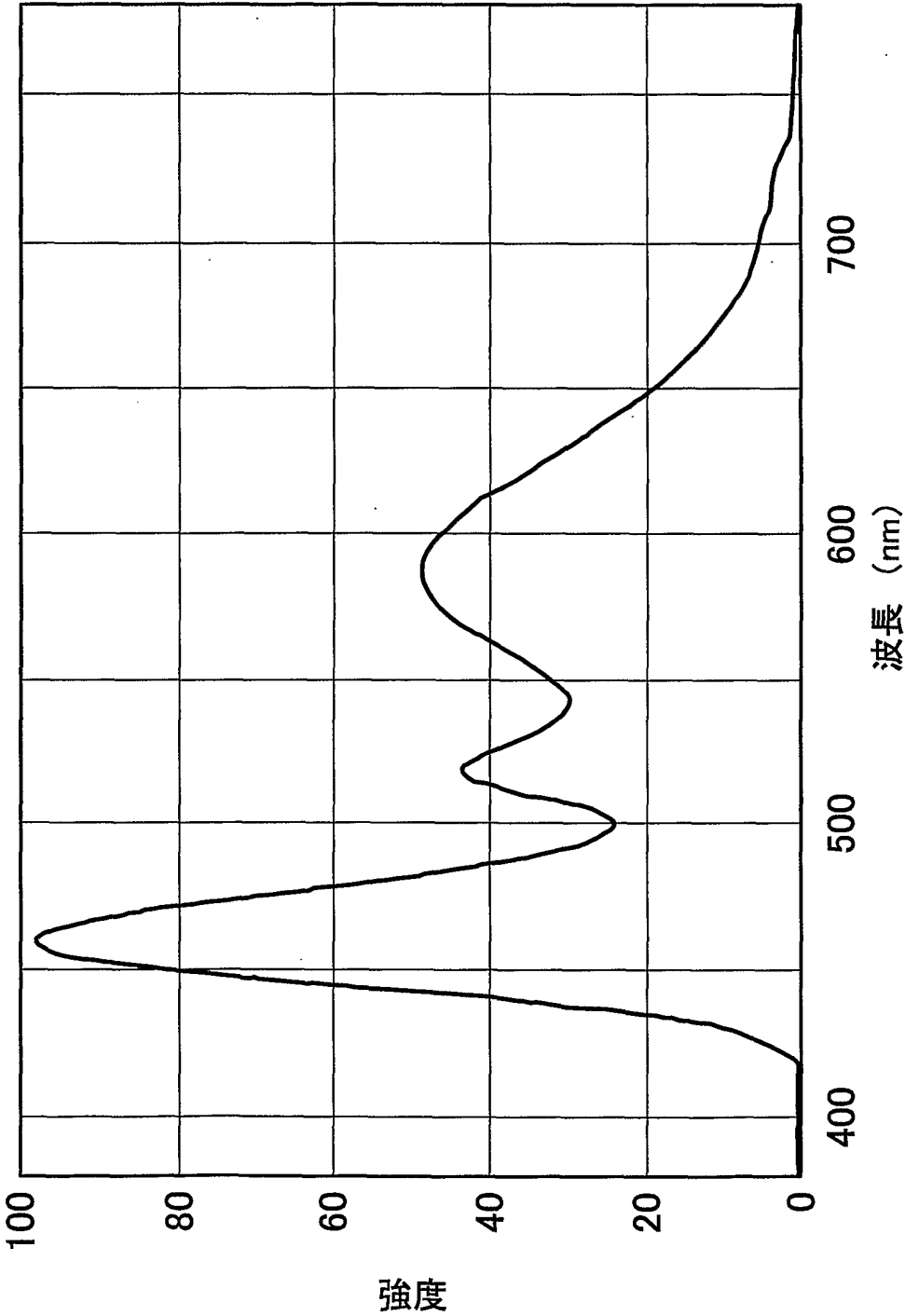


図 1

2/13

図 2 A

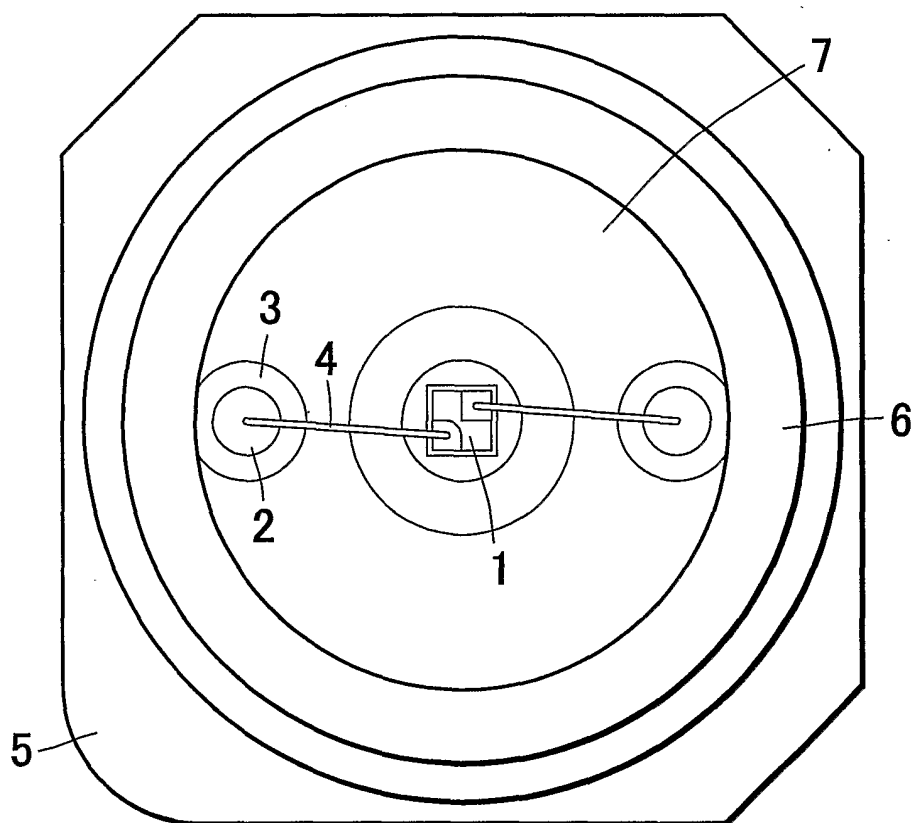


図 2 B

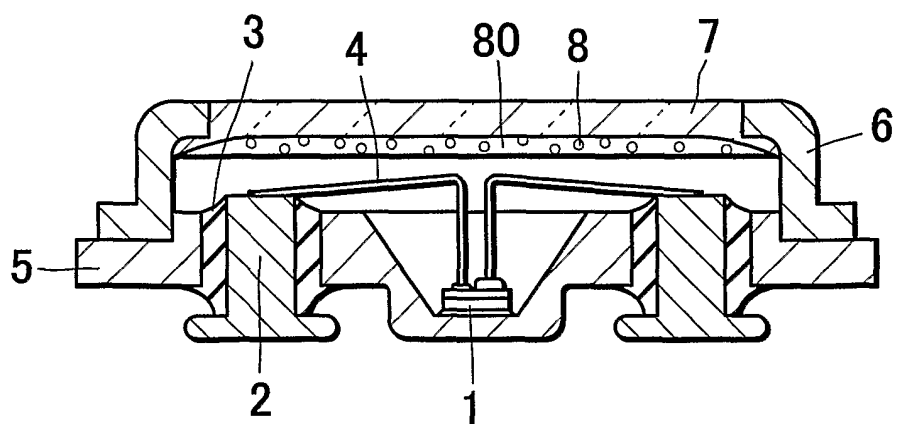


図 3

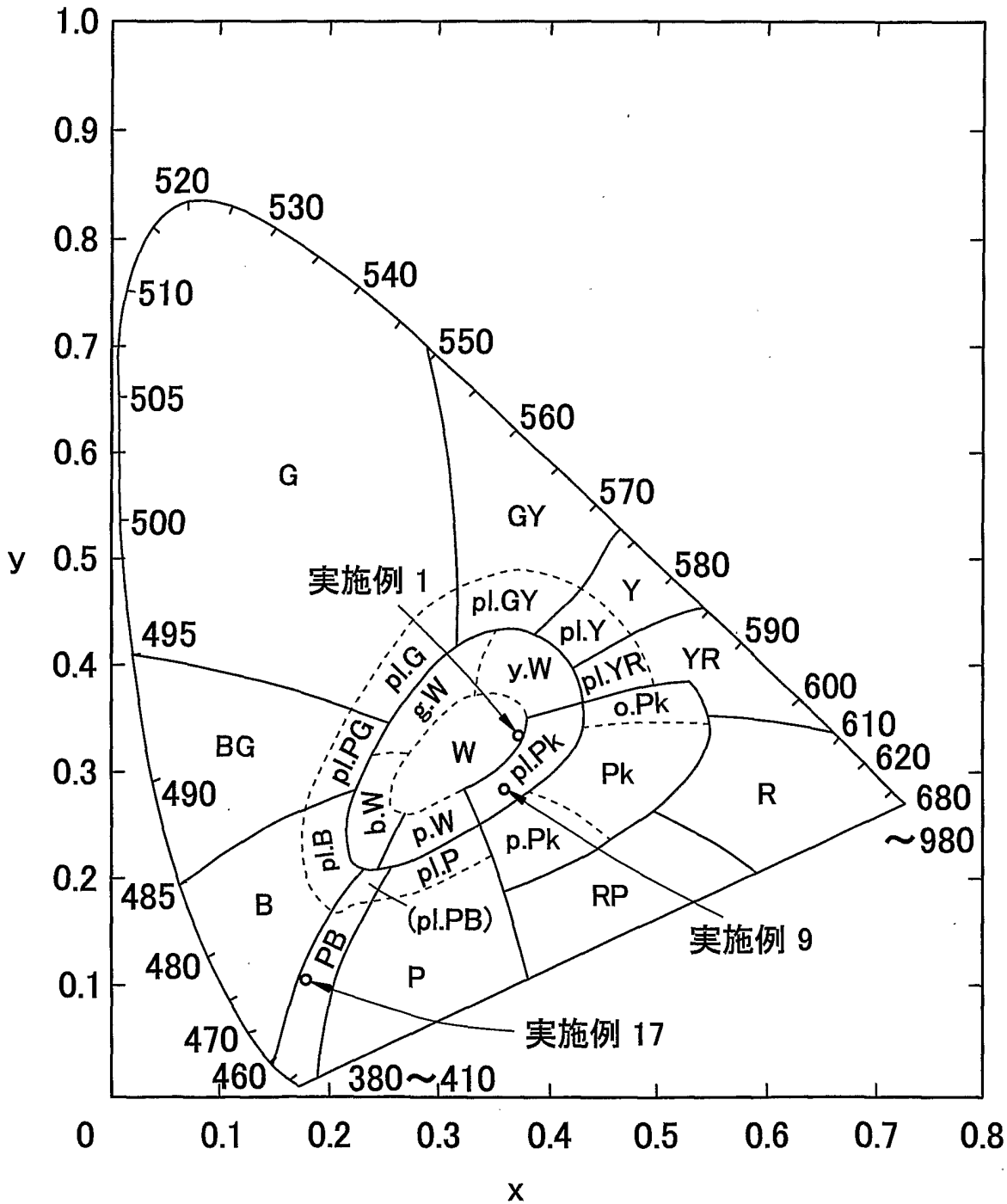


図 4

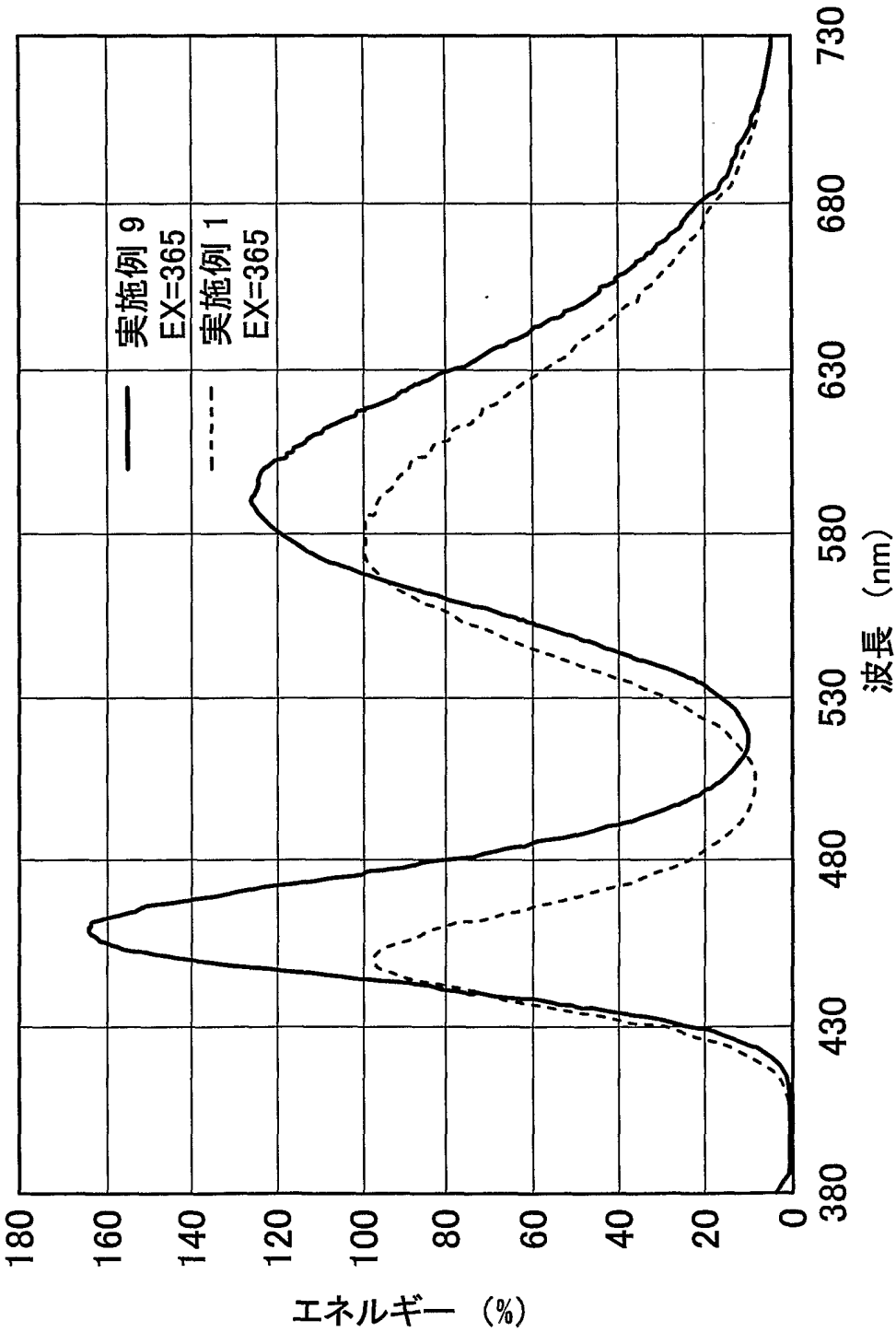


図 5

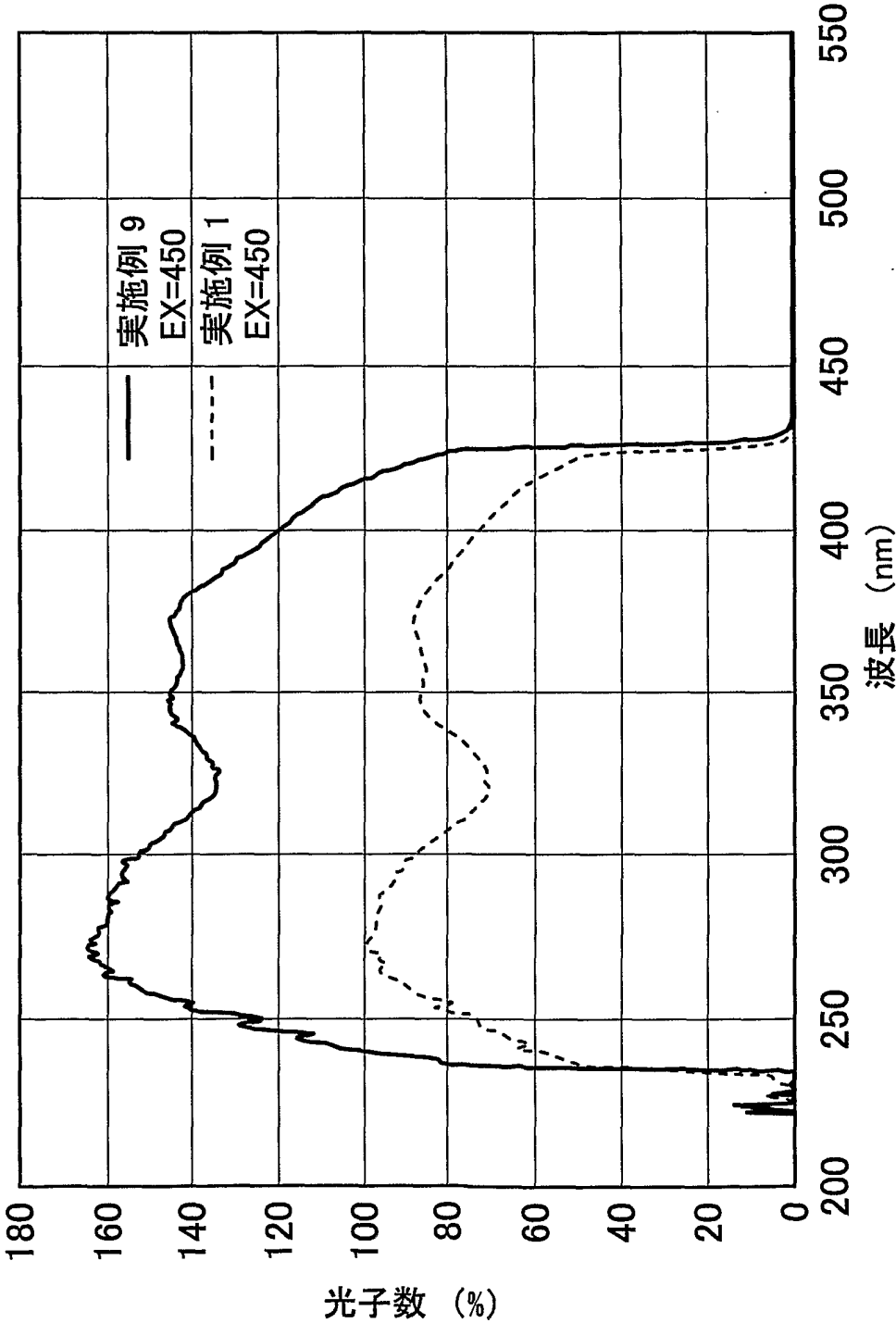


図 6

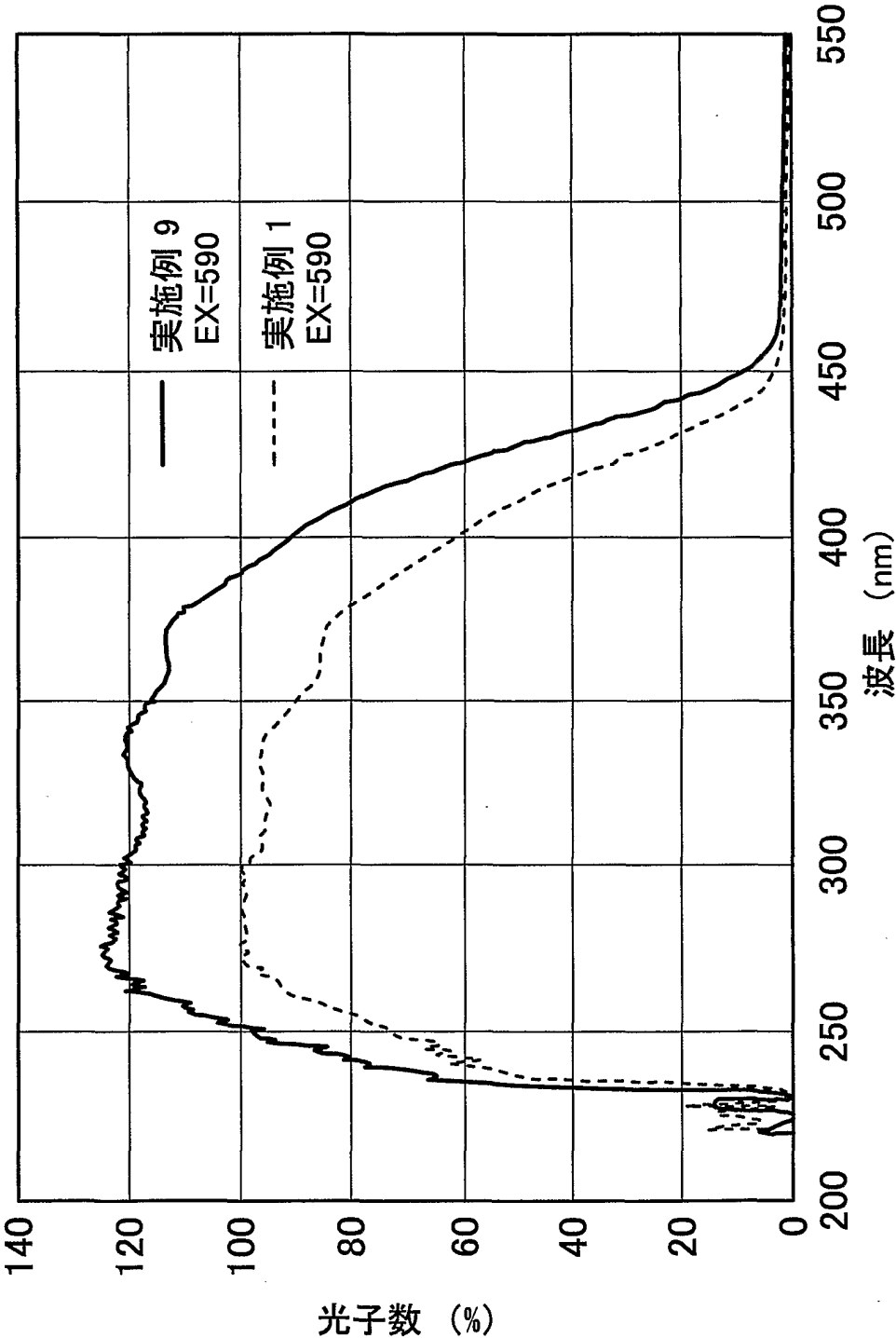
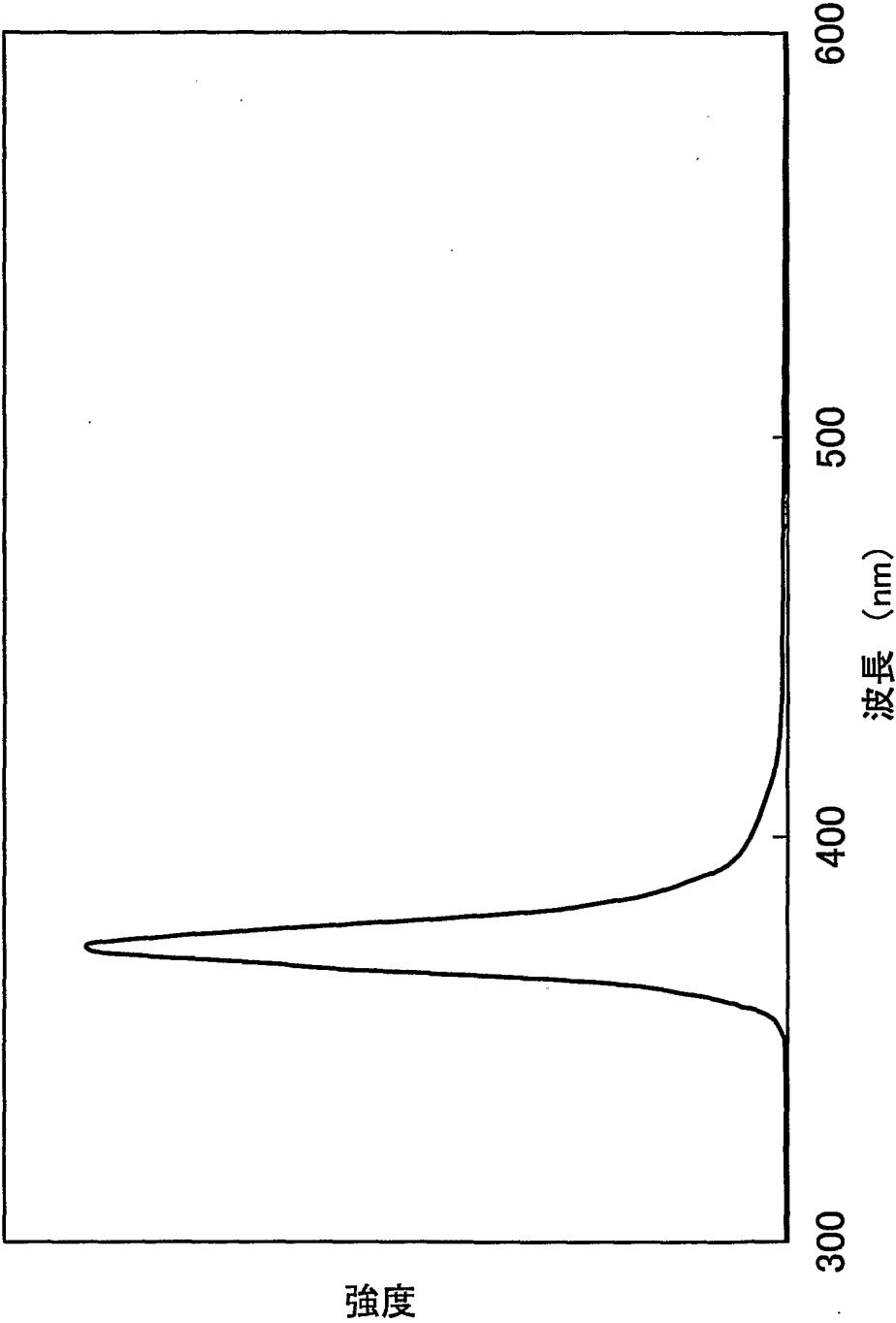


図 7



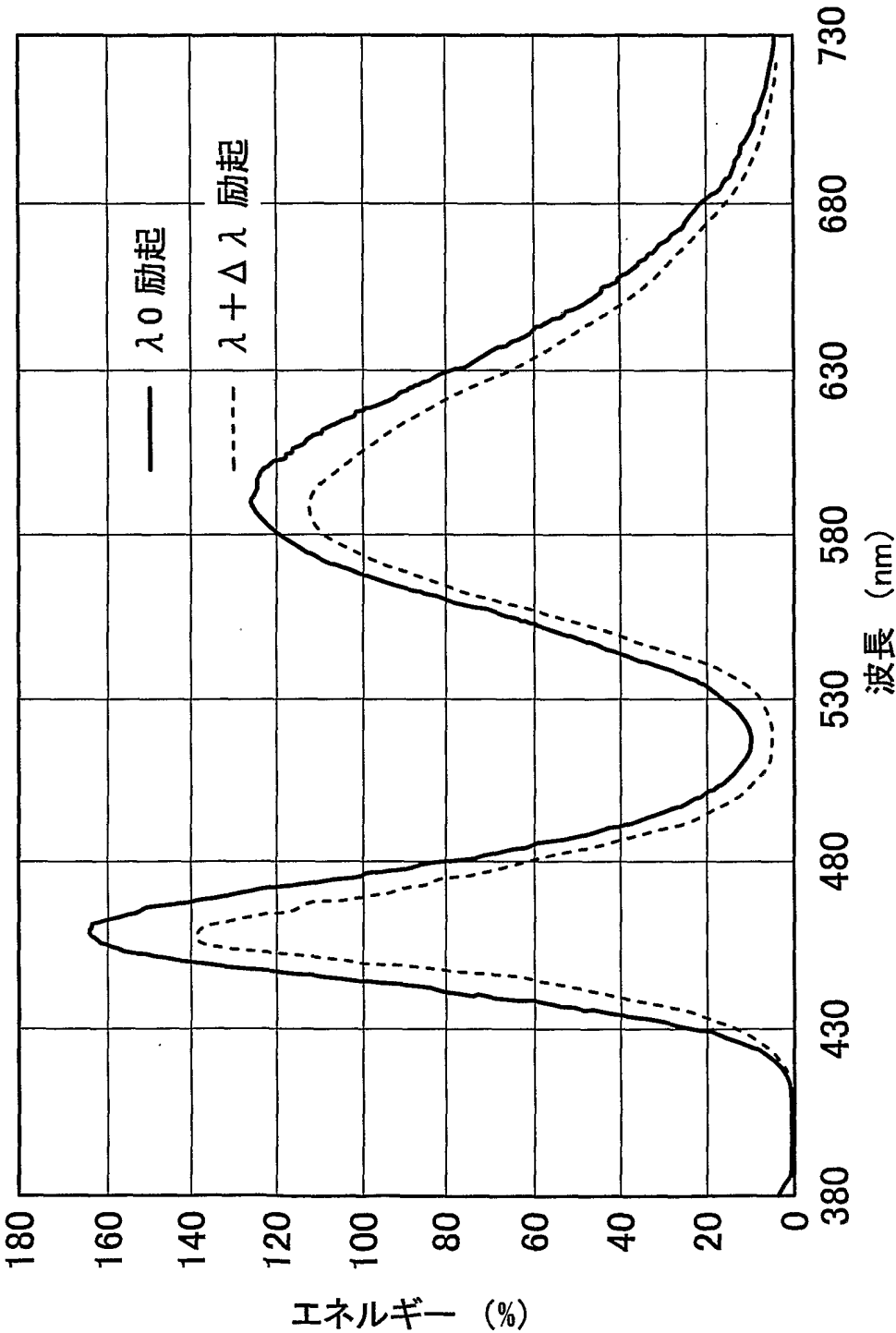


図 8

図 9

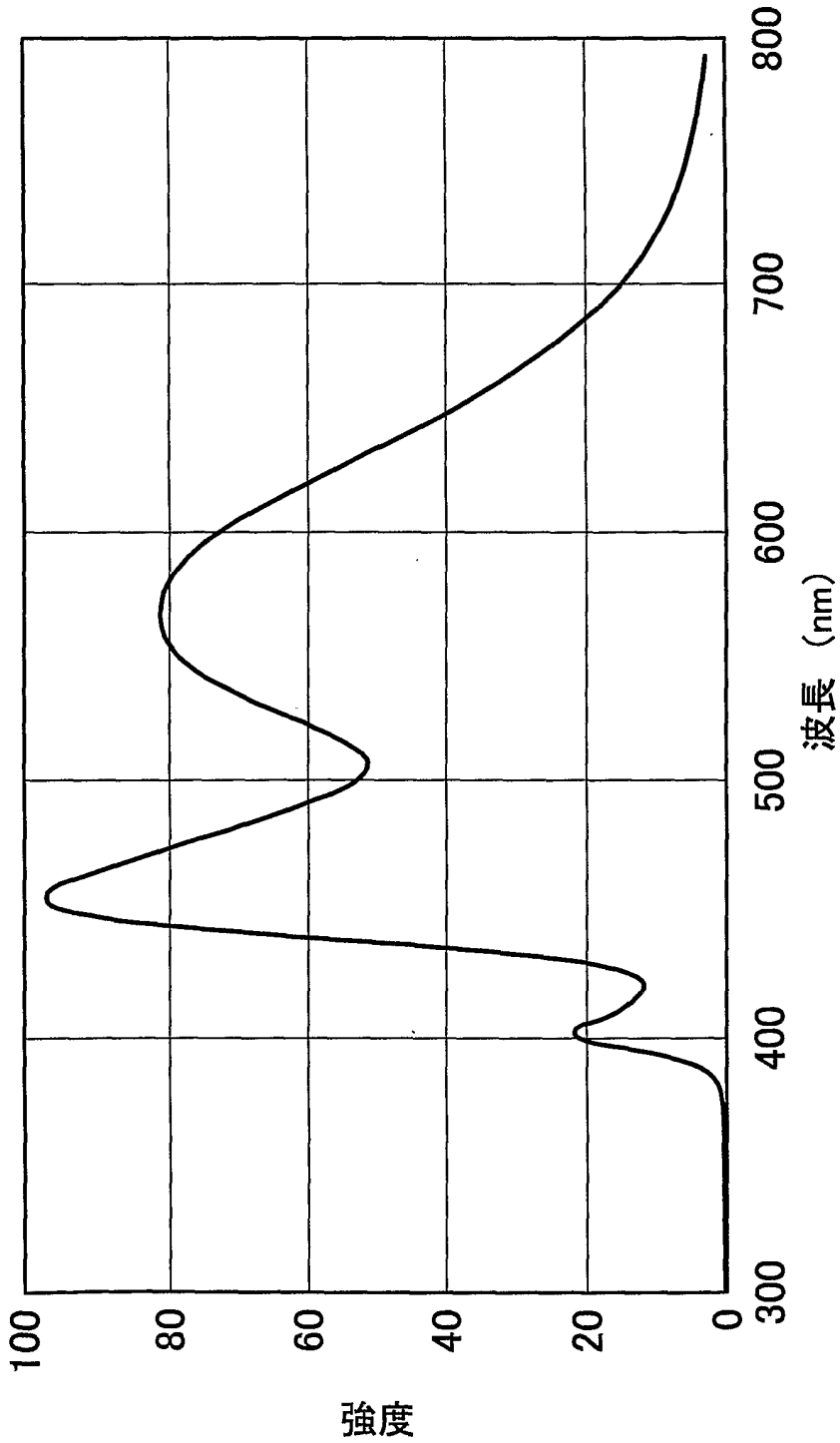


図 10

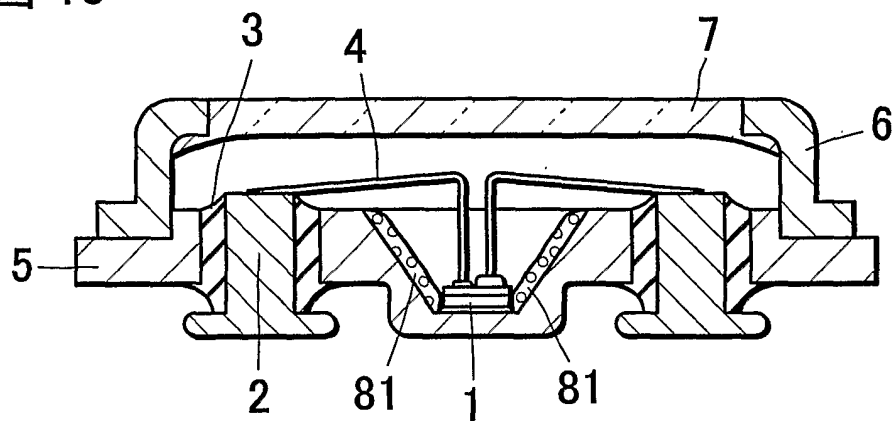


図 11 A

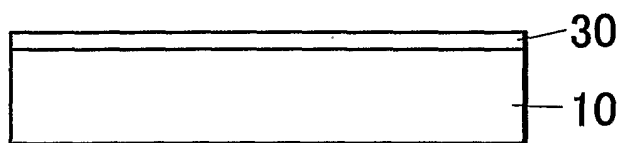


図 11 B

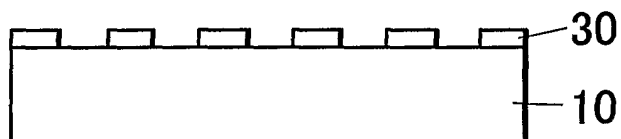


図 11 C



図 11 D

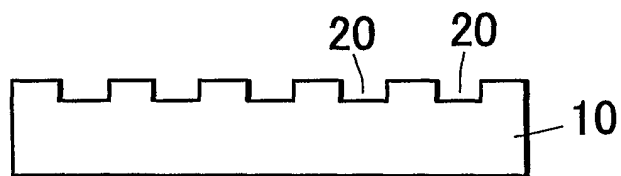


図 11 E

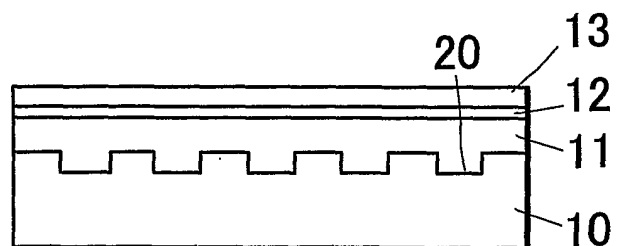


図 12

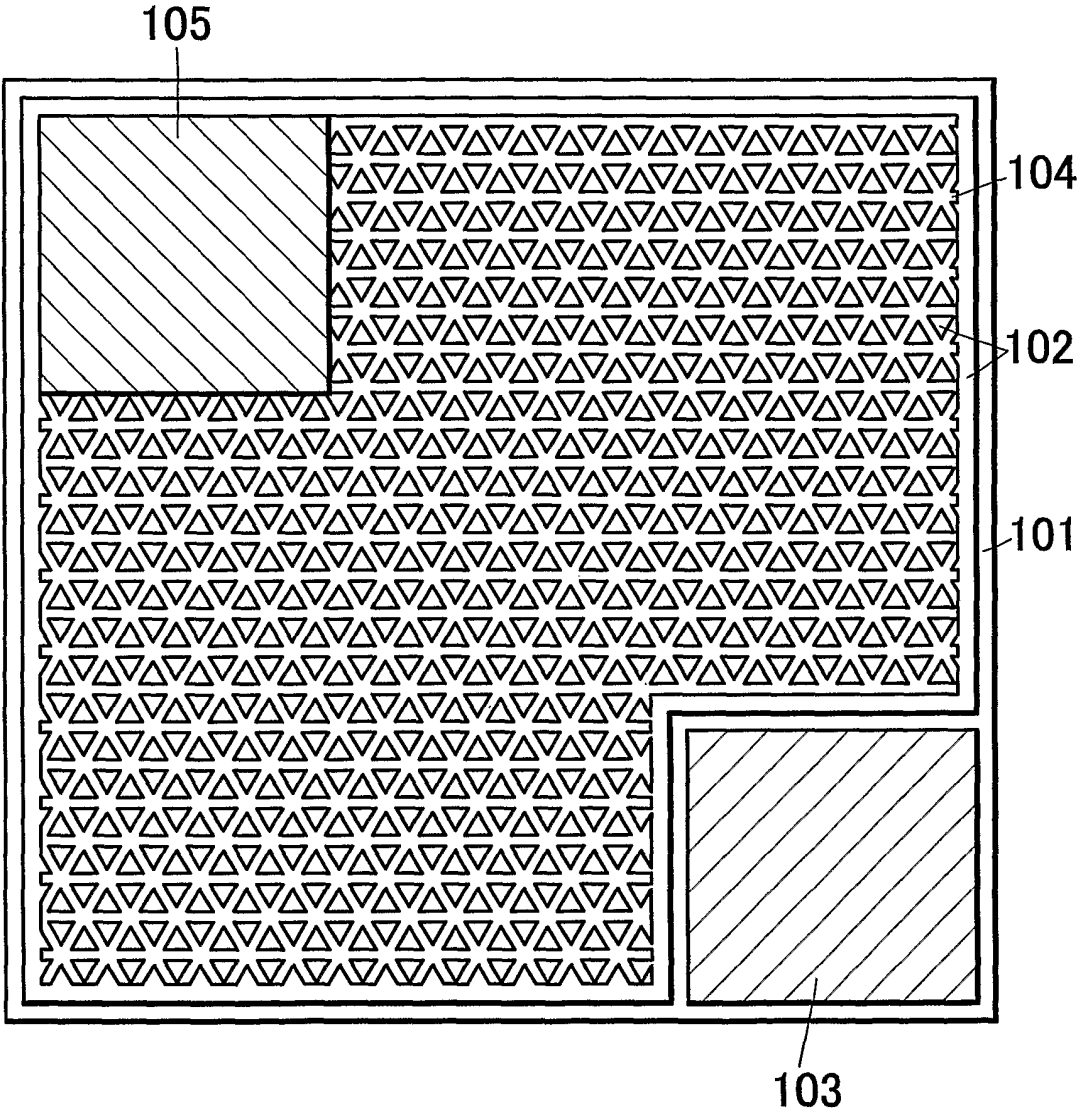


図 13

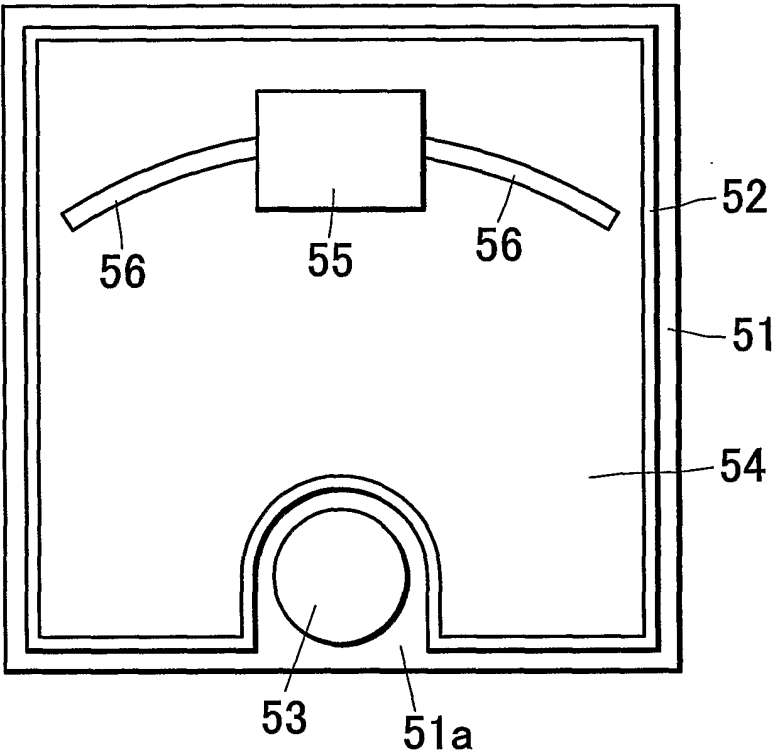


図 14

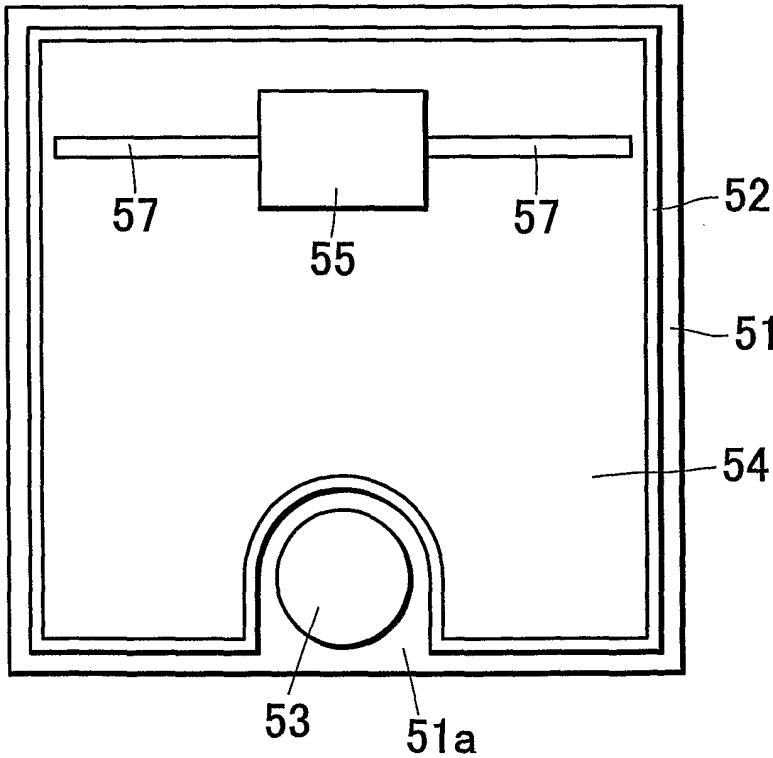


図 15

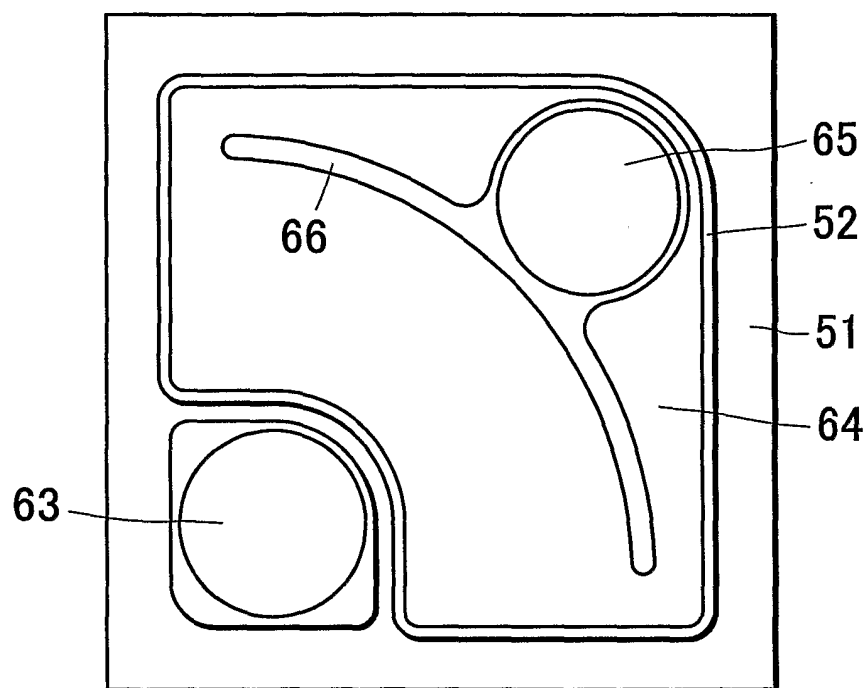
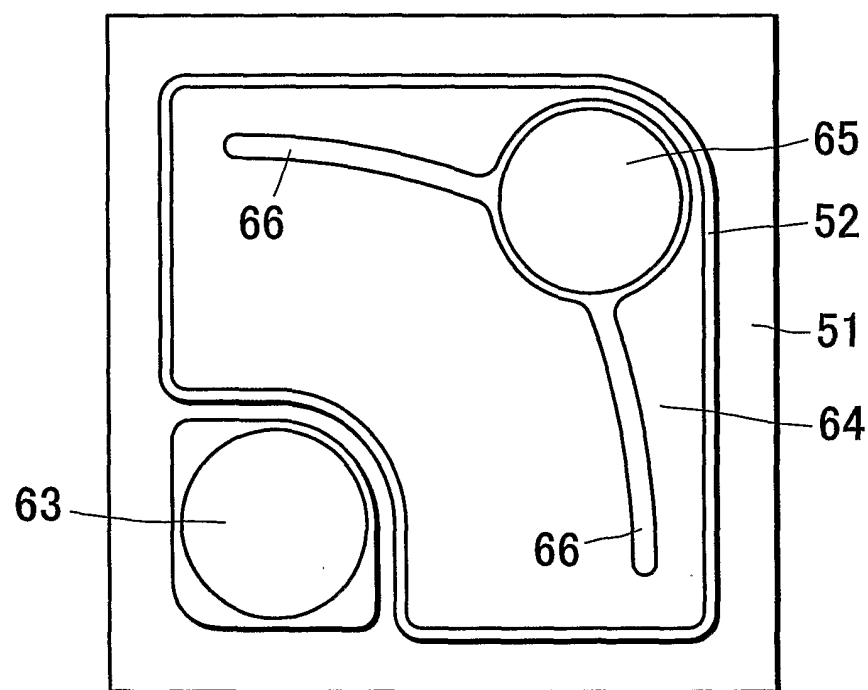


図 16



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, H09K11/73

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)

Int.Cl⁷ H01L33/00, H09K11/00-11/89

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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

JICST FILE(JOIS), WPI(DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3513103 A (Sylvania Electric Products Inc.), 19 May, 1970 (19.05.70), Full text; all drawings & JP 47-049989 B & GB 1177316 A	1-22, 24-38
Y	WO 97/48138 A2 (Philips Electronics N.V.), 18 December, 1997 (18.12.97), Full text; all drawings & JP 11-510968 A & EP 856202 A2	1-22, 24-38
Y	US 6051925 A (U.S. Philips Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Full text; all drawings & WO 98/39806 A1 & DE 19756360 A1 & EP 907970 A & JP 2000-509912 A	1-22, 24-38

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 15 July, 2002 (15.07.02)	Date of mailing of the international search report 30 July, 2002 (30.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-031532 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-22, 24-38
Y	JP 2000-347601 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-22, 24-38
Y	JP 10-275934 A (Rohm Co., Ltd.), 13 October, 1998 (13.10.98), Par. Nos. [0013] to [0017], [0021] to [0022]; Fig. 1(b) (Family: none)	12-14
Y	JP 2000-183408 A (Toshiba Electronic Engineering Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full text; all drawings (Family: none)	23-38
A	Edited by Phosphor Research Society, Keikotai Handbook, Ohm, 25 December, 1987 (25.12.87), pages 207 to 233	1-38
A	JP 2000-230172 A (Sharp Corp.), 22 August, 2000 (22.08.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-38

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/03901

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ H01L33/00, H09K11/73

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.Cl⁷ H01L33/00, H09K11/00-11/89

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 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002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)

JICSTファイル (JOIS)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 3513103 A (SYLVANIA ELECTRIC PRODUCTS Inc.) 1970. 5. 19 全文、全図 JP 47-049989 B&GB 1177316 A	1-22, 24-38
Y	WO 97/48138 A2 (PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 1997. 12. 18 全文、全図 & JP 11-510968 A&EP 856202 A2	1-22, 24-38

☒ 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

15. 07. 02

国際調査報告の発送日

30.07.02

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)

金高 敏康



2K 9712

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6051925 A (U.S. PHILIPS CORP.) 2000. 4. 18 全文、全図 &WO 98/39806 A1&DE 19756360 A1 &EP 907970 A&JP 2000-509912 A	1-22, 24-38
Y	JP 2000-031532 A (東芝電子エンジニアリング株式会社) 2000. 1. 28 全文、全図 ファミリーなし	1-22, 24-38
Y	JP 2000-347601 A (東芝電子エンジニアリング株式会社) 2000. 12. 15 全文、全図 ファミリーなし	1-22, 24-38
Y	JP 10-275934 A (ローム株式会社) 1998. 10. 13 【0013】-【0017】、【0021】-【0022】、第1 (b) 図 ファミリーなし	12-14
Y	JP 2000-183408 A (東芝電子エンジニアリング株式会社) 2000. 6. 30 全文、全図 ファミリーなし	23-38
A	蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック, オーム, 1987. 12. 25, p. 207-233	1-38
A	JP 2000-230172 A (シャープ株式会社) 2000. 8. 22 全文、全図 ファミリーなし	1-38