

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380101648.8

C09K 11/59

C09K 11/08

C09K 11/62

C09K 11/63

C09K 11/64

C09K 11/65

C09K 11/66

[43] 公开日 2005 年 12 月 7 日

[11] 公开号 CN 1705732A

[22] 申请日 2003.10.15

[21] 申请号 200380101648.8

[30] 优先权

[32] 2002.10.16 [33] JP [31] 301636/2002

[32] 2002.10.16 [33] JP [31] 301637/2002

[32] 2002.12.27 [33] JP [31] 381025/2002

[32] 2003.2.5 [33] JP [31] 28610/2003

[32] 2003.2.5 [33] JP [31] 28611/2003

[32] 2003.3.14 [33] JP [31] 70043/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013157 2003.10.15

[87] 国际公布 WO2004/039915 日 2004.5.13

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.18

[71] 申请人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

[72] 发明人 玉置宽人 高岛优 龟岛正敏

内藤隆宏

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 朱丹

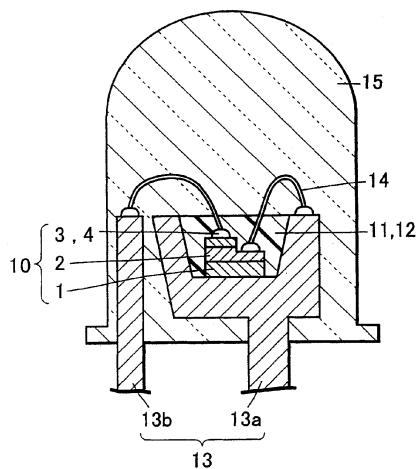
C09K 11/67 C01B 21/082 H01L 33/00

权利要求书 6 页 说明书 80 页 附图 71 页

[54] 发明名称 氧氮化物荧光体及其制造方法以及使用该氧氮化物荧光体的发光装置

[57] 摘要

本发明提供一种荧光体，该荧光体通过氧氮化物荧光体，被紫外到可见光区域的激发光源所激发，在蓝绿色系至黄色系具有发光色，所述氧氮化物荧光体由含有从由 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 及 Zn 组成的群组中选择的至少 1 种以上的第 II 族元素、和从由 C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr 及 Hf 组成的群组中选择的至少 1 种以上的第 IV 族元素、和作为激活剂 R 的稀土元素的结晶构成。



ISSN 1008-4274

- 1.一种氧氮化物荧光体，其特征在于，由含有从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素、和从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素、和作为激活剂R的稀土元素的结晶构成。
- 2.如权利要求1所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，所述第II族元素，为从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的、以Ba作为必需的1种以上；
- 所述第IV族元素，为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的、以Si作为必需的1种以上；
- 作为激活剂R，含有Eu。
- 3.如权利要求1或2所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，所述激活剂R的含量相对于所述第II族元素，按摩尔比为，所述第II族元素：所述R=1：0.005~1：0.15。
- 4.如权利要求1~3中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，所述氧氮化物荧光体在组成中含有O和N，该O和该N的重量比为，相对于O的1，N为0.2~2.1。
- 5.一种氧氮化物荧光体，以通式 $L_xM_yO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}:R$ 表示，
- (L为从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素。M为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。O为氧元素。N为氮元素。R为由稀土类元素构成的激活剂。0.5<X<1.5、1.5<Y<2.5、1.5<Z<2.5)。
- 6.一种氧氮化物荧光体，以通式 $L_xM_yQ_rO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}:R$ 表示，
- (L是从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素。M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。Q是从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III元素。O是氧元素。N是氮元素。R是由稀土类元素构成的激活剂。0.5<X<1.5、1.5<Y<2.5、0<T<0.5、1.5<Z<2.5)。

7. 如权利要求5或6所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，
所述L是从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的、以Ba为必需的至少1种以上的第II族元素；
M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的、以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素；
5 作为激活剂R，含有Eu。
8. 如权利要求5~7中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，
所述X、所述Y及所述Z，为X=1、Y=2、Z=2。
9. 如权利要求5~8中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在于，
10 所述氧氮化物荧光体的至少一部分是结晶。
10. 如权利要求9所述的氧氮化物荧光体，在所述氧氮化物荧光体中，
50重量%以上是所述结晶。
11. 如权利要求1、2、3、4、9及10中任意一项所述的氧氮化物荧光体，
所述结晶具有斜方晶系的单位晶格。
12. 如权利要求9~11中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在
15 于，所述R，其50重量%以上是Eu。
13. 如权利要求1~11中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在
于，所述激活剂R，其70重量%以上是Eu。
14. 如权利要求1~13中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在
20 于，所述氧氮化物荧光体被在490nm以下处具有发光峰波长的激发光源的光
激发，并具有在比所述发光峰波长长的长波长侧具有发光峰波长的发光
光谱。
15. 如权利要求1~13中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在
于，所述氧氮化物荧光体含有Ba、Si和Eu，被来自在360nm~480nm处具
25 有发光峰波长的激发光源的光激发，并具有在比所述发光峰波长长的长波
长侧具有发光峰波长的发光光谱。
16. 如权利要求1~14中任意一项所述的氧氮化物荧光体，其特征在
于，所述氧氮化物荧光体，具有在从蓝绿色到黄红色区具有发光峰波长的
发光光谱。

17. 如权利要求1~15中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体含有Ba、Si和Eu, 并具有从蓝绿色到绿色区域具有发光峰波长的发光光谱。

18. 如权利要求1~17中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体, 与500nm的光相比, 更被370nm的光强烈激发。

19. 如权利要求1~17中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体含有Ba、Si和Eu, 且与350nm附近的光相比, 更被460nm附近的光强烈激发。

20. 如权利要求1~18中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体具有至少2种以上的从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的第II族元素。

21. 如权利要求1~20中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体含有Sr和Ca, Sr和Ca的摩尔比为, $Sr : Ca = 6 : 4 \sim 9 : 1$ 。

22. 如权利要求1~20中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体含有Sr和Ba, Sr和Ba的摩尔比为, $Sr : Ba = 6 : 4 \sim 9 : 1$ 。

23. 如权利要求1~20中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体含有Ca及Ba, Ca和Ba的摩尔比为, $Ca : Ba = 6 : 4 \sim 9 : 1$ 。

24. 一种氧氮化物荧光体, 是权利要求1~23中任意一项所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于:

根据所述激活剂R的添加量来设定发光峰波长及色调。

25. 如权利要求24所述的氧氮化物荧光体, 其特征在于, 所述氧氮化物荧光体所含的第II族元素的一部分被所述激活剂R所取代, 相对于所述第II族元素和所述激活剂R的混合量, 所述激活剂R的添加量被表示成,

(所述第II族元素与所述激活剂R的混合量) : (所述激活剂R的量)
 $= 1 : 0.001 \sim 1 : 0.8$ 的摩尔比。

26. 一种制造氧氮化物荧光体的方法, 包括:

第1工序，该工序中混合含有L的氮化物（L是从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II元素。）、M的氮化物（M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。）、M的氧化物及R的氧化物（R是稀土类元素）的原料；

5 第2工序，该工序中烧成由第1工序得到的混合物。

27. 如权利要求26所述的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于：

所述第II族元素，为从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的、以Ba为必需的至少1种以上；

10 所述第IV族元素，为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的、以Si为必需的至少1种以上；

所述稀土元素，为以Eu为必需的至少1种以上；

对于所述R的氧化物原料，相对于所述L的氮化物原料，按摩尔比设定在所述L的氮化物原料：所述R的氧化物原料=1：0.005~1：0.15的范围内。

15 28. 如权利要求26所述的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于，代替所述R的氧化物，或者与所述R的氧化物一同，采用R的氮化物作为原料。

29. 如权利要求26~28中任意一项所述的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于，在所述第1工序中，再混合Q（Q为从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素）的化合物。

30. 如权利要求26~29中任意一项所述的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于，在所述第1工序中，所述L的氮化物、所述M的氮化物及所述M的氧化物的摩尔比，被设定在 $0.5 < L \text{的氮化物} < 1.5$ 、 $0.25 < M \text{的氮化物} < 1.75$ 、 $2.25 < M \text{的氧化物} < 3.75$ 的范围内。

25 31. 如权利要求26~30中任意一项所述的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于，由所述L氮化物构成的原料的至少一部分，被R的氧化物或R的氮化物中的至少一方取代。

32. 一种氧氮化物荧光体，采用权利要求26~31中任意一项所述的氧氮化物荧光体的制造方法制造。

33. 一种发光装置，具有激发光源，及将来自该激发光源的光的至少一部分波长转换的荧光体，其特征在于，

所述荧光体含有在从蓝绿色到黄红色系区域具有发光峰波长的氧氮化物荧光体。

5 34. 一种发光装置，具有在从紫外到可见光的短波长区域具有发光波长的激发光源，和将从该激发光源所发出的光的至少一部分波长转换的发光装置，其特征在于：

所述荧光体，含有以在从蓝绿色到绿色系区域具有发光峰波长的Ba为必需的氧氮化物荧光体。

10 35. 如权利要求33所述的发光装置，所述氧氮化物荧光体是如权利要求1~25及权利要求32中任意一项所述的氧氮化物荧光体。

36. 如权利要求33~35中任意一项所述的发光装置，其特征在于，所述激发光源在从紫外到可见光的短波长侧区域内至少具有1个以上的发光峰波长。

15 37. 如权利要求33~36中任意一项所述的发光装置，其特征在于，所述激发光源是发光元件。

38. 如权利要求37所述的发光装置，其特征在于，所述发光元件的发光层具有含In的氮化物半导体。

39. 如权利要求33~38中任意一项所述的发光装置，其特征在于：

20 作为所述荧光体，含有与所述氧氮化物荧光体一同使用的第2荧光体；该第2荧光体，将来自所述激发光源的光，及来自所述氧氮化物荧光体的光的至少一部波长转换，并具有在可见光区域具有发光峰波长的发光光谱。

40. 如权利要求39所述的发光装置，其特征在于，所述第2荧光体，具有在从蓝色到红色之间至少具有1个以上的发光峰波长的发光光谱。

41. 如权利要求39或40中任意一项所述的发光装置，其特征在于，所述发光装置中，来自所述激发光源的光的一部分、来自所述氧氮化物荧光体的光、来自所述第2荧光体的光中的至少2束以上的光被混合、放出。

42. 如权利要求39~41中任意一项所述的发光装置，其特征在于，所述发光装置，具有从所述激发光源所具有的发光峰波长，到所述氧氮化物

荧光体所具有的发光峰波长或第2荧光体所具有的发光峰波长的中间发光色。

43. 如权利要求42所述的发光装置，其特征在于，所述中间的发光色为白色系发光色。

5 44. 如权利要求39~43中任意一项所述的发光装置，其中，所述发光装置，具有在430~500nm、500~730nm的范围内至少具有1个以上的发光峰波长的发光光谱。

45. 如权利要求31~35中任意一项所述的发光装置，其中，
所述氧氮化物荧光体含有Ba和Si；

10 所述发光装置，具有在360~485nm、485~548nm、548~730nm的范围内至少具有1个以上的发光峰波长的发光光谱。

46. 如权利要求31~35中任意一项所述的发光装置，其中，
所述氧氮化物荧光体含有Ba和Si；

15 所述发光装置，具有在360~485nm、485~548nm的范围内具有1个以上的发光峰波长的发光光谱。

47. 如权利要求31~35中任意一项所述的发光装置，其特征在于：
所述氧氮化物荧光体含有Ba和Si；

所述发光装置，其平均显色评价指数（Ra）为80以上。

氮氧化物荧光体及其制造方法 以及使用该氮氧化物荧光体的发光装置

5

技术领域

本发明涉及一种荧光体，该荧光体可被光、X射线等电磁波、电子束或热等激发而发光，尤其涉及荧光灯等普通照明、车载照明、液晶用背光灯、显示器等的发光装置。尤其涉及采用半导体发光元件的白光系及多色系的发光装置。

10

背景技术

采用发光元件的发光装置，小型、电力效率良好，发出鲜明颜色的光。另外，该发光元件由于是半导体元件，因此不用担心灯泡断丝等。此外，该发光元件还具有起始驱动性质优异，且耐振动及耐反复开关照明的特点。由于具有如此优异的特征，因此使用LED及LD等半导体发光元件的发光装置，已被用作各种光源。

15

正在开发一种利用荧光体转换发光元件的光的一部分或全部光的波长，并将该波长被转换的光和波长未被转换的发光元件的光混合后发出，从而发出不同于发光元件的光的发光色的发光装置。

20

在此等发光装置中，在荧光灯等照明、装载照明、显示器及液晶用背光灯等广泛领域，需求白色系发光装置。另外，通过组合半导体发光元件和荧光体，需求浅色等种种色调的发光装置。

25

使用白色系的半导体发光元件的发光装置的发光色，是基于光的混色原理得到的。发光元件放出的蓝色光，在入射到荧光体层中后，在层内重复吸收和散射几次后，向外放出。另一方面，被荧光体中吸收的蓝色光以激发光源工作，发出黄色的荧光。通过混合该黄色光和蓝色光，能使人的眼睛看成白色。

30

例如，在发光元件中采用蓝色系发光元件，且在该蓝色系发光元件的表面上涂敷薄薄的荧光体。该发光元件是使用InGaN系材料的蓝色发光元件。

另外，荧光体，使用以 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 的组成式表示的YAG系荧光体。

可是，具有蓝色系发光元件及YAG系荧光体的白色发系光装置，通过460nm附近的蓝色光及565nm附近的黄绿色光的混色，发白色系光，但在500nm附近的发光强度不足。

另外，近年来，提出采用可见光的短波长侧区域的发光元件，组合发出蓝色系光的荧光体和发出黄色系光的YAG系荧光体而成的白色系发光装置。在此种情况下，发出黄色系光的YAG系荧光体，几乎不被可见光的短波长侧区域的光激发，不进行发光。因此，利用该发光元件激发蓝色系荧光体，使其发蓝色系光。接着，利用该蓝色系光激发YAG系荧光体，使其发黄色系光。由此，通过混合蓝色系荧光体的蓝色光和YAG系荧光体的黄色光，使其发白色系光。

用于该发光装置的荧光体，开发有多种。

例如，在发光中心采用稀土元素的氧化物系的荧光体，已广为人知，一部分已实用化。但是，关于氮化物荧光体及氧氮化物荧光体，还没有太多的研究，与氧化物系荧光体相比，只有极少数的研究报道。例如，有以Si-O-N、Mg-Si-O-N、Ca-Al-Si-O-N等表示的氧氮化物玻璃的荧光体（特开2001-214162号公报，以下称为专利文献1）。另外，有Eu被激活的以Ca-Al-Si-O-N表示的氧化物渗氮玻璃的荧光体（特开2002-76434号公报，以下称为专利文献2）。

但是，以往的荧光体，发光亮度低，不足以用于发光装置。在作为激发光源采用近紫外等区域的发光元件的发光装置中，是利用该发光元件激发蓝色系荧光体，利用该激发光激发YAG系荧光体的二段激发，因此难得到高效率的白光。为此，需求通过利用可见光的短波长侧区域的光直接转换波长而发出绿光至黄光的荧光体。

另外，采用可见光的短波长侧区域的发光元件和荧光体的白光发光装置，不能制造适当的荧光体，达到实用的发光装置还未出售。为此，需求在可见光的短波长区域有效发光的荧光体。

另外，上述专利文献1及2的氧氮化物荧光体等发光亮度低，还不足以用于发光装置。此外，由于氧氮化物玻璃的荧光体为玻璃体，因此一般难加工。

发明内容

为此,本发明的目的在于,提供一种荧光体及采用该荧光体的发光装置,该荧光体被从紫外到可见光区域的激发光源所激发而具有波长转换的蓝绿色系到黄色系的发光色。另外,本发明的目的在于,提供一种发光效率高且再现性优良的发光装置。

另外,本发明的目的在于,提供一种容易调整色调的荧光体和采用该荧光体的发光装置。

为达到上述目的,本发明的第1氧氮化物荧光体,其特征在于,由含有从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素,从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素,及作为激活剂R的稀土元素的结晶构成。

本发明的第1氧氮化物荧光体,由于是元素按一定的规则排列的的结晶,因此具有高的发光亮度,作为荧光体具有优异的特性。另外,本发明的第1种氧氮化物荧光体,通过选择其组成,能够在从蓝绿到黄色的区域,实现所需的发光光谱。

此处,所谓氧氮化物,意指氮置于氧化物中的结构,作为其代表,以往,已知有无定型的氧氮化物玻璃。

在本发明的第1氧氮化物荧光体中,为实现更高亮度,优选所述第II族元素是从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的、以Ba作为必需的1种以上,且所述第IV族元素是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的、以Si作为必需的1种以上,并且作为激活剂R含有Eu。

该含有Ba、Si及Eu的第1氧氮化物荧光体,具有在从蓝绿至绿色区具有发光峰的发光光谱,且具有极高的发光效率和优异的温度特性。

此外,在此种情况下,所述激活剂R的含量,为达到更高亮度,优选相对于所述第II族元素,按摩尔比,为所述第II族元素:所述R=1:0.005~1:0.15,即使在该组成中,也能够最大地提高发光效率。

在所述第1氧氮化物荧光体中,通过在组成中含有O和N,且将该O和该N的重量比,按照相对于O的1, N达到0.2~2.1范围的方式设定,可得到由来自激发光源的光被高效率激发而在从蓝绿色至黄色系区域具有发光色的荧光体。

本发明的第2氧氮化物荧光体，其特征在于，以通式 $L_X M_Y O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z} : R$ 、或者是 $L_X M_Y Q_T O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z} : R$ 表示（L为从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素。M为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种
5 以上的第IV族元素。Q为从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素。O为氧元素。N为氮元素。R为稀土类元素。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ ）。

如此构成的本发明的第2氧氮化物荧光体，至少部分含有元素按一定规则排列的结晶，可从该结晶高效率发光，且具有优异的发光特性。此外，
10 因为第2氧氮化物荧光体，其发光部不是玻璃体（无定型），而是结晶，因此能够再现稳定的特性，且其制造及加工容易。另外，上述通式中，通过将所述X、Y及Z设定在所述范围内，能够比较容易形成成为发光部的结晶相，能够提供具有良好发光效率的荧光体。

本发明的第2氧氮化物荧光体，被从近紫外到可见光的短波长侧区域的光激发，且具有在蓝绿色至黄色系区域具有发光峰的发光光谱。此外，
15 该第2氧氮化物荧光体，与YAG系荧光体相比，具有同等以上的稳定性。

此处，本发明的第2氧氮化物荧光体，也有氮缺损的情况，此情况下的通式以 $L_X M_Y O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z-\alpha} : R$ 或 $L_X M_Y Q_T O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z-\alpha} : R$ （ $0 \leq \alpha < 1$ ）表示。此外， α 越接近零，则结晶相的结晶性越好，
20 从而可提高发光亮度。

另外，在本发明的第2氧氮化物荧光体中，为达到更高亮度，优选所述L是从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的、以Ba为必需的至少1种以上的第II族元素，且M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的、以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素，且作为激活剂R含有Eu。
25

这样，含Ba、Si及Eu的第2氧氮化物荧光体，具有从蓝绿至绿色区具有其发光峰的发光光谱。

优选所述X，所述Y、所述Z，为 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ 。在该组成时，能够形成更多的结晶相，同时其结晶性也能够良好，能够提高发光效率。

这样，本发明的第2氧氮化物荧光体，至少一部分具有结晶（结晶相），
30 该结晶优选含有50重量%以上，更优选含有80重量%以上。即，结晶相是

主要的发光部分，如果发光部即结晶相的比例在50重量%以上，可获得高效率的发光。这样，结晶相越多，可使发光亮度越高。此外，如果结晶相的比例多，制造及加工就容易。

根据所述荧光体的X射线衍射图形的结构分析得知，本发明第1及第2
5 氧氮化物中的所述结晶具有斜方晶系的单位晶格，属于斜方晶系。

为获得高的发光效率，以所述R表示的稀土元素优选为Eu，在采用Eu和其它稀土元素的情况下，为获得高的发光效率，优选R中的50重量%以上是Eu，更优选70重量%以上是Eu。

本发明的第1及第2氧氮化物荧光体，被在490nm以下具有发光峰波长的
10 的激发光源的光所激发，具有在比所述发光峰波长长的长波长侧具有发光峰波长的发光光谱。即，第1及第2氧氮化物荧光体，被在490nm以下具有发光峰波长的光源激发，能获得高效率的发光。激发本发明的第1及第2氧氮化物荧光体的激发光源，优选在240~470nm处具有发光峰波长，更优选在350~410nm处具有发光峰波长。

15 所述第1及第2氧氮化物荧光体，能够被在350nm以上、进而在360nm以上处具有发光峰波长的激发光源的光，高效率地激发。

另外，在所述第1及第2氧氮化物含有Ba、Si及Eu的情况下，可被来自
20 在360nm~480nm处具有发光峰波长的激发光源的光有效地激发，而能够高效率地发射出在比所述发光峰波长长的长波长侧具有发光峰波长的发光光谱光。

即，当所述氧氮化物荧光体含有Ba、Si及Eu的情况下，作为激发光源，可使用在240~480nm处具有发光峰波长的激发光源，但优选使用在360~480nm处具有发光峰波长的激发光源。特别优选使用在半导体发光元件中使用的380~420nm或450~470nm的激发光源。

25 如上所述，本发明的第1及第2氧氮化物荧光体的发光光谱，可设定在从蓝绿到黄红色区域。另外，在黄色的波长区域具有发光峰波长的YAG系荧光体中，即使采用从近紫外到可见光的短波长侧区域的激发光（例如，波长400 nm附近的激发光）使其发光，也几乎不发光，但本发明的第1及第2氧氮化物荧光体，由该区域的激发光，显示出高的发光效率。除此以
30 外，即使在激发光源采用蓝色系的光的情况下，也显示出高的发光效率。

在本说明书中，蓝绿色到黄红色系区域，是根据JIS Z8110表示的。具体是，蓝绿色到黄红色系区域，意指485~610nm的范围。

第1及第2氧氮化物荧光体，可具有由370nm的光的发光强度更高于由500nm的光的发光强度的激发光谱。如果这样设定，被紫外线区域的光激发的荧光体，其亮度高于被蓝色区域的光激发的荧光体。与采用蓝色区域的发光元件的情况相比，采用紫外线区域的发光元件时更能够构成可显示高发光效率的发光装置。

在所述第1及第2氧氮化物荧光体含有Ba、Si及Eu的情况下，可以使460nm附近比350nm附近具有强度更高的激发光谱。因此，与350nm附近相比，采用460nm附近的激发光源，能够显示高的发光效率，能够形成与较短波长的可见光发光元件组合而成的发光装置。

所述第1及第2氧氮化物荧光体，优选具有从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn构成的群组中选择的至少2种以上的第II族元素，由此，能够变化色调、发光亮度及量子效率等发光特性，能够实现所希望的发光特性。

在所述第1及第2氧氮化物荧光体含Sr和Ca的情况下，优选Sr和Ca的摩尔比为Sr：Ca=6：4~9：1。此外，在所述氧氮化物荧光体含有Sr和Ba的情况下，优选Sr和Ba的摩尔比为Sr：Ba=6：4~9：1。此外，在所述第1及第2氧氮化物荧光体含有Ca及Ba的情况下，优选Ca和Ba的摩尔比为Ca：Ba=6：4~9：1。通过选择组合并且在上述范围内选择其组成，能够制造种种色调的氧氮化物荧光体。此外，通过选定该范围，能够提高发光效率。

在本发明的第1及第2氧氮化物荧光体中，发光峰波长及色调可根据所述激活剂R的添加量设定。

即，本发明的第1及第2氧氮化物荧光体，通过控制激活剂R的添加量，能够将发光峰波长移位到短波长或长波长侧，并能够调整色调。

在通过所述激活剂R的添加量来改变发光峰波长及色调的情况下，由于所述氧氮化物荧光体中所含的一部分第II族元素被所述激活剂R所取代，因此所述激活剂R的量，相对于所述第II族元素和所述激活剂R的混合量，优选按摩尔比在（所述第II族元素与所述激活剂R的混合量）：（所述激活剂R的量）=1：0.001~1：0.8的范围内调整。通过选定该范围，能够保持高的发光亮度，同时能够改变色调。在所述第II族元素中采用Sr的情况下，特

别是在采用400nm附近的激发光源，照射本发明的氧氮化物荧光体的情况下，激活剂R的添加量，优选为（所述第II族元素与所述激活剂R的混合量）：

（所述激活剂R的量）=1：0.01~1：0.2。此外，在采用460nm附近的激发光源，照射本发明的氧氮化物荧光体的情况下，激活剂R的添加量，优选为（所述第II族元素与所述激活剂R的混合量）：（所述激活剂R的量）=1：0.02~1：0.26。在所述第II族元素中采用Ca的情况下，特别是在采用400nm附近的激发光源，照射本发明的氧氮化物荧光体的情况下，激活剂R的添加量，优选为（所述第II族元素与所述激活剂R的混合量）：（所述激活剂R的量）=1：0.01~1：0.5。此外，在采用460nm附近的激发光源，照射本发明的氧氮化物荧光体的情况下，激活剂R的添加量，优选为（所述第II族元素与所述激活剂R的混合量）：（所述激活剂R的量）=1：0.01~1：0.7。是因为通过选定该范围，能够提供具有高发光效率的氧氮化物荧光体。此外，在色度坐标中，通过增加激活剂R的含量，色调x向右方向移位，色调y向下方向移位。由此能够使色调变化。

15 本发明的氧氮化物荧光体的制造方法，其特征在于，包括：第1工序，该工序中混合含有L的氮化物（L为从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II元素。）、M的氮化物（M为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。）、M的氧化物及R的氧化物（R为稀土元素）的原料；第2工序，该工序中烧成由第1工序得到的混合物。

20 根据本发明的氧氮化物荧光体的制造方法，能够提供易于制造和加工的荧光体。另外，能够提供稳定性极良好的荧光体。此处，在利用本制造方法的制造过程或本制造方法制作的氧氮化物荧光体的母体中，也可以含有Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag、Au等。但是，上述Li、Na、K等，相对于氧氮化物荧光体的重量，优选为1000 ppm以下。更优选为100 ppm以下。因为如果在该范围，可维持高的发光效率。此外，适量的Li、Na、K等，能够增大粒径，或提高发光亮度等，能够调整发光特性，有时也能改善特性。这些Li、Na、K等也可以含在原料组成中。由于上述Li、Na、K等在氧氮化物荧光体制造工序中的烧成阶段飞散掉，因此几乎不含

25 在该组成中。另外，也可以在不有损特性的范围下加入其它元素。

30

在本制造方法中，优选代替所述R的氧化物，或者与所述R的氧化物一同，采用R的氮化物。由此，能够提供发光亮度高的氧氮化物荧光体。

在所述第1工序中，优选再混合Q（Q为从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素）。由此，能够增大粒径，提高发光亮度。

在本发明的氧氮化物荧光体的制造方法中，优选将所述L的氮化物、所述M的氮化物及所述M的氧化物，按 $0.5 < L \text{的氮化物} < 1.5$ 、 $0.25 < M \text{的氮化物} < 1.75$ 、 $2.25 < M \text{的氧化物} < 3.75$ 的摩尔比调整。由此，能够提供组成为 $L_x M_y O_z N_{(2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z} : R$ 或 $L_x M_y Q_t O_z N_{(2/3)X + (4/3)Y + t - (2/3)Z} : R$ 的氧氮化物荧光体。

由所述L氮化物构成的原料的至少一部分，优选被R的氧化物或R的氮化物中的至少一方取代。由此，能够提供具有高发光效率的氧氮化物荧光体。

本发明的第3氧氮化物荧光体，为用上述氧氮化物荧光体的制造方法制造的氧氮化物荧光体。

如上所述，本发明的第1～第3氧氮化物荧光体具有的技术意义是：能够提供被从近紫外到可见光的短波长侧区域的光激发，发出蓝绿色至黄色系区域的光的荧光体，并且能够提供通过与适当的激发光源组合而发光效率极好的发光装置。

即，在黄色系具有发光峰波长的YAG系荧光体中，即使采用紫外或近紫外的激发光使其发光，也几乎不发光，但本发明的氧氮化物荧光体，由从紫外至可见光的短波长侧区域的激发光发光，且显示高的发光效率。

此处，对于从紫外至可见光的短波长侧区域，不特别限定，但是指240～500nm以下的区域。特别是，优选290～470nm的范围。更优选340～410nm的范围。

另外，根据本发明，能够提供易于制造及加工的结晶性的氧氮化物荧光体。另外，能够提供稳定性及再现性优异的氧氮化物荧光体。此外，能够提供新型的氧氮化物荧光体的制造方法。

进而，本发明的含Ba、Si及Eu的氧氮化物荧光体，能够提供可被从紫外至可见光的短波长区域的光激发，发出蓝绿色至绿色系区域光的发光效

率极好的荧光体。

此外，本发明的第1发光装置，是具有激发光源，及将来自所述激发光源的光的至少一部分的波长转换的荧光体的发光装置，其特征在于：所述荧光体含有在从蓝绿色到黄红色系区域具有发光峰波长的氧氮化物荧光体。根据该第1发光装置，能够提供发光效率高的发光装置。

此外，本发明的第2发光装置，是具有在从紫外到可见光的短波长区域范围具有发光波长的激发光源，和吸收来自该激发光源的光的至少一部分，进行波长转换，具有与所述激发光源的发光色不同的发光色的荧光体的发光装置，其特征在于：所述荧光体含有以在从蓝绿色到绿色系区域具有发光波长的Ba为必需的氧氮化物荧光体。由此，可提供发光效率高、显色性优异的发光装置。此外，能够提供来自在从紫外至可见光的短波长区域具有发光波长的激发光源的光的一部分，及来自在从蓝绿色至绿色系区域具有发光峰波长的氧氮化物荧光体的光的一部分成为混色光，而在从蓝紫色至绿色区域具有发光色的发光装置。

此外，在本发明的第1及第2发光装置中，所述氧氮化物荧光体优选是本发明的第1～第3氧氮化物荧光体中的任何1种。

此外，采用发光峰波长及色调由激活剂R的添加量来被调整的第1～第3氧氮化物荧光体，能够提供发光峰波长及色调不同的所需色调的发光装置。

在所述第1及第2发光装置中，第1～第3氧氮化物荧光体，是被从紫外或近紫外至可见光的短波长侧区域的激发光源所激发，吸收激发光源的光的一部分。通过吸收该光而被激发的氧氮化物荧光体，进行波长转换（发出波长与吸收的光不同的光）。该波长转换的光在从蓝绿色至黄色系区域具有发光峰波长。即，所述第1～第3氧氮化物荧光体，吸收来自发光元件的光的一部分，发出具有在从蓝绿色至黄色系区域具有发光峰波长的发光光谱的光。此外，该第1～第3氧氮化物荧光体具有高的发光效率，可高效率地波长转换来自发光元件的光，并可放出光。进而，通过来自发光元件的光与第1～第3氧氮化物荧光体的光的混色，能够提供具有在发光元件的发光色和氧氮化物荧光体的发光色的中间色的发光装置。

所述第1~第3氧氮化物荧光体,在含有O和N且该O与该N的重量比为相对于O的1, N为0.2~2.1的情况下,可由近紫外等的发光元件而被高效率地激发。

所述激发光源,优选在从紫外至可见光的短波长侧区域至少具有1个以上的发光峰波长。是由于通过采用该范围的激发光源,能够提高所述荧光体的发光效率。尤其,优选采用在240~470nm处具有发光峰波长的激发光源,其中,更优选采用在350~410nm处具有发光峰波长的激发光源。

所述激发光源优选是发光元件。即,发光元件小型、电力效率高,发出鲜明颜色的光。另外,该发光元件由于是半导体元件,因此不担心灯泡断丝等。进而其特征在于,起始驱动特性优异,且耐振及耐反复开关照明。为此,在本发明中,优选组合发光元件和氧氮化物荧光体。

所述发光元件的发光层,优选具有含In的氮化物半导体。由此,发光元件发射出在350~410nm附近具有发光峰波长的光,通过来自该发光元件的光,高效率激发所述氧氮化物荧光体,显示规定的发光色。由于所述氧氮化物荧光体是被350~410nm附近的光所激发而得到高强度的发光,因此适合采用该波长区域的发光元件。此外,由于该发光元件能够使发光光谱的宽度变窄,因此可高效地激发氧氮化物荧光体,同时能够从发光装置放射出实质上没有色调变化的光。

本发明的第1及第2发光装置,作为所述荧光体,也可以与所述氧氮化物荧光体一同含有第2荧光体。在本发明中,该第2荧光体优选对来自所述激发光源的光及来自所述氧氮化物荧光体的光的至少一部分进行波长转换,在可见光区域具有发光峰波长。由此,通过来自激发光源的光、氧氮化物荧光体的光及第2荧光体的光的混色,能够提供在可见光区域具有发光色的发光装置。如此构成的发光装置,只要在从激发光源的发光色到氧氮化物荧光体的发光色或第2荧光体的发光色的波长区域,就能够发射出所期望的发光色。

所述第2荧光体,为实现所期望的发光色(作为发光装置的发光色),也可以在从蓝色系区域至绿色系、黄色系及红色系区域,具有至少1个以上的发光峰波长。尤其,通过组合被在从紫外至可见光的短波长侧区域具有发光峰波长的激发光源所激发的氧氮化物荧光体的绿色、第2荧光体的

蓝色及红色三基色，能够实现种种发光色。此外，也可以是绿色与红色及绿色与黄色等的2种颜色组合而成的发光装置。

所述第2荧光体优选是，从主要被Eu等镧系、Mn等过渡金属系的元素激活的碱土类卤素磷灰石荧光体、碱土类金属硼酸卤素荧光体、碱土类金属铝酸盐荧光体、碱土类硅酸盐、碱土类硫化物、碱土类硫代脞酸盐、碱土类氮化硅、锆酸盐、或者主要被Ce等镧系元素激活的稀土类铝酸盐或稀土硅酸盐、或者主要被Eu等镧系元素激活的有机及有机络合物等中选择的至少1种以上。由此，能够提供发光亮度及量子效率等发光效率高的发光装置。此外，能够提供显色性良好的发光装置。但是，第2荧光体并不局限于此，能够使用以种种色调发光的荧光体。

含有所述第2荧光体的发光装置中，优选来自所述激发光源的光的一部分、来自所述氧氮化物荧光体的光的一部分及来自所述第2荧光体的光等中的至少2种以上的光混合并释放。由此，能够调整发光装置的发光色，能够发出所需的发光色。尤其，在使用在紫外线区域发光的发光元件的情况下，人的眼睛几乎不能看见紫外线区域的发光色。因此，显示来自氧氮化物荧光体的光和第2荧光体的光混合形成的发光色。对于该发光色而言，由于只由荧光体决定发光色，因此极容易进行发光色的调整。此处，以第2荧光体显示，但是，第2荧光体并不局限于1种，也可以含有多种荧光体。通过含有多种荧光体，能够进行更微妙的色度调整。此外，尤其，在采用紫外线或可见光的短波长区的发光元件的情况下，从该发光元件所发出的光由于很少对人的眼睛产生色感，因此能够减小因制造偏差造成的色度偏差。

含有所述第2荧光体的发光装置的发光色，能够设定在从所述激发光源具有的发光峰波长，到所述氧氮化物荧光体具有的发光峰波长或第2荧光体具有的发光峰波长的中间的发光色。激发光源在比氧氮化物荧光体或第2荧光体短的短波长侧具有发光光谱，并具有高能量。含有第2荧光体的发光装置，能够放出从该高能量区域至氧氮化物荧光体及第2荧光体的低能量区域的发光色。尤其，显示从发光元件的发光峰波长到氧氮化物的第1发光峰波长或第2荧光体具有的第2发光峰波长的发光色。例如，在发光元件的发光峰波长位于蓝色区，被激发的氧氮化物荧光体的发光峰波长位

于绿色区，被激发的第2荧光体的发光峰波长位于红色区的情况下，通过3种颜色的混合，能够显出白色系的发光色。作为不同的例，在发光元件的发光峰波长位于紫外区，被激发的氧氮化物荧光体的发光峰波长位于绿色区，被激发的第2荧光体的发光峰波长位于黄色和红色区的情况下，能够实现稍带黄色的白色系及多色系的发光色。通过改变氧氮化物荧光体及第2荧光体的配合量，能够实现从接近氧氮化物荧光体的发光色的色调到接近第2荧光体的发光色的色调的发光色。进而，在第2荧光体具有2以上的发光峰波长的情况下，能够实现显示激发光源具有的发光峰波长、氧氮化物荧光体具有的发光峰波长及第2荧光体具有的2以上的发光峰波长之间的发光色的发光装置。第2荧光体，不仅可使用1种，也可组合2种以上使用。最近，不仅需要发出白色系光的发光装置，而且也需要发出淡色等种种色调的光的发光装置。根据本发明的发光装置，通过组合发出绿色系光的氧氮化物荧光体、发出红色系光的荧光体及发出蓝色系光的荧光体，能够提供具有所要求色调的发光装置。在本发明的发光装置中，不仅利用变更荧光体的种类的方法，也可以利用变更组合的荧光体的配合比的方法，或变更在激发光源上涂布荧光体的涂布方法的方法，或调整激发光源的发光时间的方法等，实现种种色调。

在作为中间的发光色而选择白色系的情况下，尤其优选黑体放射的轨迹附近的白色。这样的白色系的发光装置，能够用于照明用、液晶的背光灯、显示器等各种用途。

所述发光装置优选具有至少在430~500nm及500~730nm处具有1个以上发光峰波长的发光光谱。通过组合蓝色光、绿色光及红色光等，能够提供发出所需色调光的发光装置。因此，通过组合几个荧光体，可实现显色性的提高。即使是相同的白色系的发光，既有带有黄色的白色，也有带蓝色的白色。因此，具有在上述范围具有发光峰波长的发光光谱。

如上所述，本发明的发光装置具有的技术意义是，采用被从紫外至可见光区域的发光元件激发而转换波长的氧氮化物荧光体，提供优异的发光装置。该氧氮化物荧光体是具有高的发光效率，且稳定、再现性高的荧光体。此外具有的技术意义是，通过组合发光元件、氧氮化物荧光体及第2荧光体，提供具有所需要的发光色的发光装置。

此外，在本说明书中，光的波长范围和单色光的颜色名的关系，按照 JIS Z8110。具体是，380~455nm为蓝紫色，455~485nm为蓝色，485~495nm为蓝绿色，495~548nm为绿色，548~573nm为黄绿色，573~584nm为黄色，584~610nm为黄红色、610~780nm为红色。

5 另外，本发明的第2发光装置，优选是具有在360~485nm，485~548nm及548~730nm处具有至少1个以上发光峰波长的发光光谱的发光装置。通过组合蓝色、绿色、红色等三基色，能够提供发出所需要色调的光的发光装置。此外，通过组合几种荧光体，能够提高显色性。是因为即使是相同的白色系的发光，既有带黄色的白色，也有带蓝色的白色。

10 所述第2种发光装置，优选具有在360~485nm，485~548nm处具有1个以上发光峰波长的发光光谱的发光装置。例如，通过组合蓝色系发光元件及YAG系荧光体，能够得到发出白色系光的发光装置，但500nm附近的光不足。因此，能够通过在该发光装置进一步含有在500nm附近发光的氧氮化物荧光体，能够提供显色性优异的发光装置。

15 所述第2发光装置，优选其平均显色评价指数（Ra）为80以上。由此能够提供显色性优异的发光装置。尤其，能够提供特殊显色性（R9）改善的发光装置。

如上所述，根据本发明的第1及第2发光装置，能够实现鲜艳的发光色。尤其，通过来自具有紫外光的发光元件的光，氧氮化物荧光体显示从蓝绿色至黄色系区域的发光色。此外，通过变化氧氮化物荧光体的组成比，能够
20 能够提供发光特性优异的发光装置。另外，可提供发光效率高、再现性优异的发光装置。另外，通过变化激活剂R（尤其是Eu）的配合比，能够变化色调。另外，通过改变Eu的配合比，能够提供具有优异的发光亮度及量子效率的氧氮化物荧光体。因此，本发明所具有的极其重要的技术意义在于
25 能够提供上述这样的发光装置。

另外，根据本发明的第2发光装置，例如，能够提供发出从鲜艳的蓝色至绿色的光的发光装置。此外，能够制造组合该氧氮化物荧光体、第2
30 荧光体即YAG系荧光体及蓝色系发光元件的发光装置。由此，能够提供发出白色系光的显色性优异的、发光效率极高的发光装置。该显色性，尤其能进行显示红色的特殊显色评价指数（R9）的改善。

附图说明

图1是表示本发明的实施方式2的炮弹型发光装置1的图。

图2A是表示本发明的实施方式3的表面安装型的发光装置的平面图。

5 图2B是表示本发明的实施方式3的表面安装型的发光装置的剖面图。

图3是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例1~5的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图4是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例1~5的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

10 图5是表示实施例1~5的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。

图6是表示实施例1~5的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

图7是实施例1的氧氮化物荧光体的SEM照片。

图8是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例6~10的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

15 图9是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例6~10的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图10是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例11~15的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

20 图11是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例11~15的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图12是表示实施例11~15的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。

图13是表示实施例11~15的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

图14是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例10、16~20的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

25 图15是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例10、16~20的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图16是表示实施例10、16~20的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。

图17是表示实施例10、16~20的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

30 图18是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例21~24的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图19是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例21~24的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图20是表示实施例21~24的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。

图21是表示实施例21~24的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

5 图22是表示斜方晶系的简图。

图23是表示实施例25的氧氮化物荧光体的X射线衍射图的图示。

图24是表示实施例26的氧氮化物荧光体的X射线衍射图的图示。

图25是表示实施例27的氧氮化物荧光体的X射线衍射图的图示。

图26是表示本发明的发光元件的平面图。

10 图27是表示本发明的发光元件的A-A'剖面图。

图28是表示本发明的实施例28的发光装置的发光光谱的图。

图29是表示本发明的实施例28的发光装置的色度坐标的图。

图30是表示本发明的盖型的实施例30的发光装置的图。

图31是表示氧氮化物荧光体的制造方法的工序图。

15 图32是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率的变化的图。

图33是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率的变化的图示。

20 图34是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的色调变化的CIE色度图。

图35是图34的放大的CIE色度图。

图36是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图37是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图38是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。

25 图39是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

图40A是实施例36的氧氮化物荧光体的1000倍放大的SEM照片，图40B是实施例36的氧氮化物荧光体的5000倍放大的SEM照片，图40C是实施例36的氧氮化物荧光体的10000倍放大的SEM照片。

30 图41是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率变化的图示。

图42是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率变化的图。

图43是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的色调变化的CIE色度图。

5 图44是放大图43的CIE色度图。

图45是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图46是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图47是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。

图48是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

10 图49是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的峰强度的变化的图。

图50是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率的变化图。

图51是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

15 图52是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图53是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。

图54是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

图55是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例79的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

20 图56是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例79的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图57是表示实施例79的氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。

图58是表示实施例79的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

图59A是实施例79的氧氮化物荧光体的1000倍放大的SEM照片，图

25 59B是实施例79的氧氮化物荧光体的10000倍放大的SEM照片。

图60是表示本发明的发光装置1的发光光谱的图。

图61是表示本发明的发光装置1的色度坐标的色度图。

图62是表示氧氮化物荧光体的制造方法的工序图。

30 图63是表示用 $E_x = 400\text{nm}$ 激发实施例83~87的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图64是表示用 $E_x = 460\text{nm}$ 激发实施例83~87的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。

图65是表示实施例83~87的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。

图66是表示实施例83~87的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

5 图67A、67B是实施例83的氧氮化物荧光体的SEM照片。

图68是表示实施例88的发光装置的发光光谱（模拟）的图。

图69是表示实施例88至90的发光装置的发光光谱（模拟）的图；

图70是表示实施例89及90的发光装置的发光光谱（模拟）的图。

图71是表示实施例91及92的发光装置的发光光谱的图。

10

具体实施方式

以下，采用实施方式及实施例，说明本发明的发光装置及该发光装置中所用的氧氮化物荧光体及其制造方法。但是，本发明并不局限于该实施方式及实施例。

15

实施方式1

本实施方式1是关于适合与发光元件、特别是氮化物半导体元件组合使用的氧氮化物荧光体，该荧光体被氮化物半导体发光元件的光激发，产生波长与该发光元件的光不同的光。

20

本实施方式1的氧氮化物荧光体，是激活剂采用稀土元素，并且含有氧氮化物荧光体结晶的荧光体，该氧氮化物荧光体结晶至少含有从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素，及从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的IV族元素。

25

此处，氧氮化物荧光体结晶，例如是由在后述的实施例中所示的属于斜方晶的结晶构成的氧氮化物荧光体。

上述第II族元素及第IV族元素的组合是任意的，但优选采用以下的组成的组合。

30

优选的实施方式1的氧氮化物荧光体，以通式 $L_x M_y O_z N_{(2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z} : R$ 或 $L_x M_y Q_t O_z N_{(2/3)X + (4/3)Y + t - (2/3)Z} : R$ 表示。此处，L是从由Be、

Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素。M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。Q是从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上第III族元素。O为氧元素。N为氮元素。R为稀土元素。 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ 。

以该通式表示的氧氮化物荧光体，能够含有在至少一部分元素按一定规则排列的结晶，能够从该结晶高效率发出高亮度的光。在上述通式中，通过设定成 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ ，能够较容易形成发光部即结晶相，能够提供发光效率良好及高亮度的荧光体。

另外，在上述通式中，X、Y、Z，优选是 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ 。在该组成时，能够形成更多结晶相，同时其结晶性也能够良好，能够提高发光效率及亮度。本实施方式1的氧氮化物荧光体中所含的结晶（结晶相）的比例，优选是50重量%以上，更优选是80重量%以上。

此外，在以调整发光亮度等为目的而将所含结晶的比例设定在所要求的值的情况下，在上述通式中也能够利用X、Y、Z值调整。

但是，上述范围是优选的范围，本发明并不局限于上述范围。

具体是，在本发明的氧氮化物荧光体中，含有由 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{ZnSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{CaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{SrGe}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{BaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{ZnGe}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{CaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{SrSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{BaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{ZnSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{CaGe}_2\text{B}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{SrGe}_2\text{G}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{BaGe}_2\text{In}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{ZnGe}_2\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{B}_{0.3}\text{O}_2\text{N}_2$: Eu、 $\text{CaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{SrSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{BaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7}$: Eu、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{1.0}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3$: Eu、 $\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7}$: Eu、

$\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ 等表示的氧氮化物荧光体。

此外，如此处所示，本实施方式1的氧氮化物荧光体，能够变化O和N的比，通过变化该比例，能够调节色调或亮度。此外，也可以变化按(L+M) / (O+N)所示的阳离子与阴离子的摩尔比，由此也能够精确地调整发光光谱或强度。这能够通过例如实施真空等处理，脱N或脱O等来进行，但本发明并不局限于该方法。在氧氮化物荧光体的组成中，也可以含有Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag及Au中的至少1种以上，通过添加这些成分，能够调整亮度、量子效率等发光效率。另外，在不有损特性的范围内也可以添加其它元素。

氧氮化物荧光体中所含的第II族元素的一部分可被激活剂R取代。相对于第II族元素及所述激活剂R的混合量，所述激活剂R的量，优选为（所述第II族元素及所述激活剂R的混合量）：（所述激活剂R的量）的摩尔比= 1：0.001至1：0.8的摩尔比。

此外，L是从由Be、Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的至少1种以上的第II族元素。在本发明中，L也可以是Ca及Sr等单体，但也可以形成Ca和Sr、Ca和Ba、Sr和Ba与Ca和Mg等的多元素组合。此外，当L是多元素组合时，也能够变化其组成比。例如，Sr和Ca的混合物，能够按所要求变化配合比。

尤其，优选L是从由Mg、Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的Ca、Sr或Ba中的任何1种为必需的至少1种以上的第II族元素。

M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的至少1种以上的第IV族元素。M也可以是Si、Ge等单体，也可以由Si和Ge与Si和C等多元素组合而成。在本发明中，能够采用上述第IV族元素，但优选采用Si及Ge。通过采用Si、Ge，能够提供廉价的、具有良好结晶性的荧光体。

尤其，优选M是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf组成的群组中选择的、以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素。

R是稀土元素。具体地，R是从La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu中选择的1种或2种以上元素。在本发明中，在这些稀土元素中优选采用Eu。此外，也可以含有Eu和从稀土元素中选择的

至少1种以上的元素。在此种情况下，作为R优选含有50重量%以上的Eu，更优选含有70重量%以上的Eu。即，激活剂R，优选是从由La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu组成的群组中选择的、以Eu为必需的至少1种以上的稀土元素。Eu以外的元素是为了以共激活剂

5 发挥作用。

在本实施方式1中，在发光中心使用稀土元素铕Eu。铕主要具有2价和3价能级。本实施方式1的荧光体，对于母体的碱土金属系氮化硅，采用Eu²⁺作为激活剂。Eu²⁺容易被氧化，通常以3价的Eu₂O₃的组成销售。

另外，在本说明书中，有时会对采用代表例Eu作为发光中心时的情况进行说明，但本发明并不局限于此。

10

作为母体材料，主成分L、M也能够采用各自的化合物。这些主成分的L、M，可以采用金属、氧化物、酰亚胺、酰胺、氮化物及各种盐类。另外，也可以预先混合主成分的L及M的元素，再使用。

Q是从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素。Q也可以采用金属、氧化物、酰亚胺、酰胺、氮化物及各种盐类。例如，B₂O₆、H₃BO₃、Al₂O₃、Al(NO₃)₃·9H₂O、AlN、GaCl₃、InCl₃等。

15

作为母体材料，混合L的氮化物、M的氮化物及M的氧化物。在该母体材料中作为激活剂混入Eu的氧化物。称量这些材料，使其达到所要求的荧光体组成，混合到均匀。尤其，该母体材料中的L的氮化物、M的氮化物及M的氧化物，优选按0.5<L的氮化物<1.5、0.25<M的氮化物<1.75、2.25<M的氧化物<3.75的摩尔比混合。即，以达到L_XM_YO_ZN_{((2/3)X+Y-(2/3)Z-α)}：R或L_XM_YQ_TO_ZN_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-α)}：R的组成比的方式，按规定量称量这些母体材料，进行混合。

20

(氧氮化物荧光体的制造方法)

接着，说明本实施方式1的氧氮化物荧光体CaSi₂O₂N₂：Eu的制造方法。另外，本发明并不局限于以下的制造方法。

25

首先，准备Ca的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物。作为这些原料，最好采用精制的，但也可以采用市售者。

1. Ca的氮化物的准备

首先，将原料Ca粉碎。原料Ca，优选使用单体，但也可以使用亚酰胺化合物、酰胺化合物及CaO等化合物。此外，原料Ca，也可以含有B、Ga等。原料Ca在氩气气氛中，在球箱内进行粉碎。优选粉碎所得的Ca的平均粒径大约为 $0.1\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ ，但并不限于该范围。Ca的纯度优选是2N以上，但并不局限于该范围。

接着，将经粉碎的原料Ca于氮气气氛中氮化。通过使经粉碎的Ca在氮气气氛中、 $600\sim 900\text{°C}$ 的温度下氮化大约5小时，可得到Ca的氮化物。该反应式示于式1。

(式1)



Ca的氮化物，当然优选高纯度的。作为Ca的氮化物，也可以采用市售的。

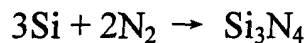
接着，粉碎Ca的氮化物。在氩气气氛中或氮气气氛中，在球箱内进行Ca的氮化物的粉碎。

2. Si的氮化物的准备

首先，将原料Si粉碎。优选使用单体的原料Si，但也可以使用氮化物化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等，例如 Si_3N_4 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC 等。Si的纯度优选是3N以上，但也可以含有B、Ga等。原料Si的粉碎，也与原料Ca时同样，在氩气气氛中或氮气气氛中，在球箱内进行。优选Si化合物的平均粒径大约为 $0.1\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

在氮气气氛中氮化原料Si。通过在氮气气氛中、 $800\sim 1200\text{°C}$ 下，将硅(Si)氮化大约5小时，可得到氮化硅。该反应式示于式2。

(式2)



本发明中所用的氮化硅，当然优选是高纯度的。此外，作为氮化硅，也可以使用市售的。

接着，粉碎Si的氮化物。

3. Si氧化物的准备

Si的氧化物即 SiO_2 ，使用市售的（和光纯药制 Silicon Dioxide 99.9%，190-09072）。

以达到规定的摩尔量的方式，称量如此精制或制造的原料（Ca的氮化物，Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物）。

然后，混合称量的原料。

接着，在氨气气氛中，在大约1500℃下，烧成Ca的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物的混合物。将烧成的混合物投入坩埚，进行烧成。

通过混合及烧成，能够得到以 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。该烧成的基本构成元素的反应式示于式3。

（式3）



但是，该组成是由配合比率推断的有代表性的组成，在该比率的附近，具有耐实用的足够的特性。另外，通过变更各原料的配合比率，能够变更作为目的的荧光体的组成。

烧成，可使用管状炉，小型炉，高频炉及金属炉等。烧成温度不特别限定，但优选在1200~1700℃的温度范围下进行烧成，更优选在1400~1700℃的温度范围内进行烧成。荧光体的原料，优选使用由氮化硼（BN）材质的坩埚及器皿进行烧成。除氮化硼材质的坩埚外，也可以采用氧化铝（ Al_2O_3 ）材质的坩埚。

另外，还原性气氛为氮气气氛、氮-氢气气氛、氨气氛、氩气等惰性气体气氛等。

通过采用上述制造方法，能够得到所要求的氧氮化物荧光体。

此外，以含有B的 $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{B}_t\text{O}_z\text{N}^{((2/3)x+y+t-(2/3)z-\alpha)} : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体，可按以下制造。

预先，在Eu的氧化物中，干法混合B的化合物 H_3BO_3 。作为Eu化合物，采用氧化铕，但也可以与上述其它的构成元素同样，使用氧化铕、氮化铕等。另外，原料Eu也能够使用亚酰胺化合物、酰胺化合物等。氧化铕优选高纯度的，但也可以使用市售的。对B的化合物可以干法混合，但也可以湿法混合。

以B的化合物 H_3BO_3 为例，说明氧氮化物荧光体的制造方法，但是在B以外的成分构成元素中，有Li、K及Na等，可以采用它们的化合物，例如

LiOH·H₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃、RbCl、CsCl、Mg(NO₃)₂、CaCl₂·6H₂O、SrCl₂·6H₂O、BaCl₂·2H₂O、TiOSO₄·H₂O、ZrO(NO₃)₂、HfCl₄、MnO₂、ReCl₅、Cu(CH₃COO)₂·H₂O、AgNO₃、HAuCl₄·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、GeO₂、Sn(CH₃COO)₂等。

5 粉碎Eu和B的混合物。粉碎后Eu和B的混合物的平均粒径，优选大约为0.1 μm~15 μm。

进行了上述粉碎后，大致与所述CaSi₂O₂N₂:Eu的制造工序同样，混合Ca的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及含有B的Eu氧化物。在该混合后，进行烧成，能够获得目的氧氮化物荧光体。

10 上述实施方式1的氧氮化物荧光体，具有与YAG系荧光体同等以上的稳定性，进而具有以下特征。

(1) 本实施方式1的氧氮化物荧光体，通过选择其组成及组成比，能够在蓝绿色区域~黄红色区域的比较宽的范围内设定所需要的发光色，且能够使色调、发光亮度、量子效率的调整范围广。

15 例如，通过使用2种以上的第II族元素，变化其比率，能够调整色调、发光亮度及量子效率。

(2) YAG系荧光体，在由紫外~短波长的可见光区域的光所引起的激发中，几乎不发光，但本实施方式1的氧氮化物荧光体，可通过紫外~短波长的可见区域的光的激发，得到高的发光效率。

20 即，通过本实施方式1的氧氮化物荧光体，能够提供适合与紫外~短波长的可见区域的发光元件组合的荧光体。

(3) 由于氧氮化物荧光体是结晶，因此作为粉末或颗粒容易制造，其处理及加工容易。

25 实施方式2

图1是表示本发明的实施方式2的发光装置构成的剖面图，本发明的发光装置，至少具有发光元件、对来自该发光元件的光的至少一部分光进行波长转换的第1荧光体。此处，尤其在本实施方式2的发光装置中，其特征在于，作为第1荧光体，使用实施方式1的氧氮化物荧光体。

30 此外，在本说明书中，颜色名称及色度坐标的关系，参照JIS Z8110。

在实施方式2的发光装置中，发光元件10由蓝宝石基板1、形成在蓝宝石基板1上的半导体层2、及形成在半导体层2上的正负电极组成。该发光元件10，接合在引线框13a的杯形部（cup）内，其正负电极由导电线14分别与引线框13a及引线框13b连接。另外，以覆盖发光元件10的方式，在引线框13a的杯形部内，形成含有荧光体11的涂覆部件12。然后，以覆盖设有发光元件及含有荧光体11的涂覆部件12的引线框13a及引线框13b的全部的方式，形成模制部件15。

在实施方式2的发光装置中，发光元件10的半导体层2由包含发光层（未图示）的多个层构成，对该发光层，以发光峰波长从紫外达到蓝色区域的500nm以下的方式，调整其组成。此外，在该半导体层2的同一平面侧上形成正负电极3。

本实施方式2的发光装置，按以下制作。

首先，将发光元件10放在小片接合器（die bonder）上，在设有杯形部的引线框13a中，将其面朝上接合。接合后，将引线框13移到接线机上，用金线将发光元件的负电极3线接合在设有杯形部的引线框13a上，将正电极3线接合在另一引线框13b上。

接着，移到成型装置中，用成型装置的分配器，向引线框13的杯形部内注入荧光体11及涂覆部件12。此时，荧光体11及涂覆部件12，预先按所希望的比例均匀混合好。

涂覆后，将引线框13浸入预先注入模制部件15的模型箱中后，通过移除型箱并使树脂硬化，制作图1所示炮弹型发光装置。

以下，详细说明本实施方式2的发光装置各构成元件

（荧光体11）

荧光体11，包括实施方式1的氧氮化物荧光体。另外，荧光体11也可使用组合氧氮化物荧光体及第2荧光体的荧光体。

（发光元件10）

在本实施方式2中，发光元件10优选是具有能够发出可高效率激发氧氮化物荧光体的波长的光的发光层的半导体发光元件。作为这样的半导体发光元件的材料，可列举BN、SiC、ZnSe或GaN、InGaN、InAlGaN、AlGaN、BaAlGaN及BInAlGaN等多种半导体。在这些元素中，作为杂质元素，也能

够含有Si或Zn等，作为发光中心。作为能高效率发射出可高效率激发荧光体11（氮化物荧光体）的紫外区域的光，或可见光区域中的相对短波长的光的半导体材料，尤其，更适合列举氮化物半导体（例如，作为含Al或Ga的氮化物半导体、含有In或Ga的氮化物半导体 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ 、 $0 \leq X$ 、
5 $0 \leq Y$ 、 $X+Y \leq 1$ ）。

此外，作为半导体发光元件的结构，优选列举具有MIS接合、PIN接合、pn接合等的均质结构、异质结构或双异质结构。可根据半导体层的材料或其混晶比选择种种发光波长。此外，通过使半导体活性层构成形成成为产生量子效应的薄膜的单一量子阱结构或多重量子阱结构，也能够提高输出。
10

在发光元件10由氮化物半导体构成的情况下，适合使用由蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO、GaAs及GaN等材料构成的基板。为以大的批量生产率形成具有良好结晶性的氮化物半导体，优选使用蓝宝石基板。可在该蓝宝石基板上，采用HVPE法或MOCVD法等，形成氮化物半导体。具体是，
15 在蓝宝石基板上，形成GaN、AlN、GaAlN等在低温下生长形成非单晶的缓冲层，在其上面形成具有pn接合的氮化物半导体。

使用氮化物半导体的、具有pn接合的、可高效率发射出紫外区域光的发光元件，例如，按以下制作。

首先，在缓冲层上，与蓝宝石基板的定向平面近似垂直地条形状形成
20 SiO_2 。接着，在条形上，采用HVPE法，ELOG（Epitaxial Lateral Over Grows GaN）生长GaN。接着，用MOCVD法，依次层叠以n型GaN形成的第1接触层、以n型AlGaIn形成的第1覆盖层、多层层叠InAlGaIn的阱层和AlGaIn的势垒层的多量子阱结构的活性层、以p型AlGaIn形成的第2覆盖层、及以p型GaN形成的第2接触层。这样，制作具有双异质结构的氮化物半导体发
25 光元件。

另外，将活性层形成脊条形状，用引导层夹住，同时设置谐振器端面，也能够形成可在本发明中使用的半导体激光元件。

此外，氮化物半导体在不掺杂杂质的状态下显示n型导电性，但以提高发光效率等为目的，若要形成所希望的载流子浓度的n型氮化物半导体，
30 作为n型掺杂物优选适宜导入Si、Ge、Se、Te、C等。另一方面，在形成p

型氮化物半导体的情况下，优选掺杂p型掺杂杂质即Zn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等。此外，由于氮化物半导体只通过掺杂p型掺杂物，难p型化，因此优选在导入p型掺杂物后，利用炉加热或等离子照射等，使其低电阻化。在不去除蓝宝石基板的情况下，通过从p型侧刻蚀到第1接触层的表面，使第1接触层的一部分露出，在各接触层上分别形成电极。而后，通过从半导体晶片切割成芯片状，制作由氮化物半导体构成的发光元件（例如，具有图1所示的结构的氮化物半导体发光元件）。

在本实施方式2的发光装置中，当在发光元件10表面附近固定荧光体11时，为形成良好的批量生产率，优选使用树脂（透明性树脂）。在此种情况下，在考虑与荧光体11的发光波长的关系及防止透明性树脂的劣化的双方时，发光元件10优选使用在紫外区域具有发光光谱、其发光峰波长为360nm以上420nm以下的发光元件，或450nm以上470nm以下的发光元件。

此处，本实施方式2中所用的半导体发光元件10，优选被调节为，按照达到杂质浓度 $10^{17} \sim 10^{20}/\text{cm}^3$ 的方式形成的n型接触层的片电阻 R_n ，和透光性p电极的片电阻 R_p 形成 $R_p \cong R_n$ 的关系。n型接触层，优选形成膜厚 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ ，更优选形成膜厚 $4 \sim 6 \mu\text{m}$ ，其片电阻 R_n 估算为 $10 \sim 15 \Omega/\square$ 。因此，优选按照透光性p电极的片电阻 R_p 达到 $10 \sim 15 \Omega/\square$ 以上的方式设定厚度。具体是，透光性p电极也可以由厚 $150 \mu\text{m}$ 以下的薄膜形成。

另外，在用由从金及铂族元素的群组中选择的1种以及至少1种其它元素构成的多层膜或合金，形成透光性p电极的情况下，如果利用所含金及铂族元素的含量，调整透明性p电极的片电阻，可提高稳定性及再现性。金或金属元素，由于在本发明所用的半导体发光元件的波长区域的吸收系数高，因此透光性p电极中所含的金或铂族元素的量越低，透过性就越好。以往的半导体发光元件的片电阻的关系是 $R_p \leq R_n$ ，但在本实施方式2中，由于调整到 $R_p \geq R_n$ ，因此透光性p电极与以往品相比，能够形成薄膜，此时通过减少金或铂族元素的含量，容易进行薄膜化。

如上所述，本发明所用的半导体发光元件10，优选n接触层的片电阻 $R_n \Omega/\square$ 及透光性p电极的片电阻 $R_p \Omega/\square$ ，形成 $R_p \cong R_n$ 的关系。在制作了半导体发光元件10后，难以测定 R_n ，实质上无法得知 R_p 和 R_n 的关系，但可由发光时的光强度分布状态，了解 R_p 和 R_n 间形成何种的关系。

当透光性p电极及n型接触层具有 $R_p \geq R_n$ 的关系时,如果与所述透光性p电极接触地,设置具有延伸传导部的p侧基座电极,就可进一步提高外部量子效率。延伸传导部的形状及方向不限制,在延伸传导部位于纬线上的情况下,由于遮光面积减小,因此优选,但也可以形成网格形状。此外,关于形状,除直线形状外,也可以是曲线状、格子状、枝状及钩状。此时,由于遮光效果与p侧基座电极的总面积成比例地增加,因此最好以遮光效果不超过发光增加效果的方式,设计延伸导电部的线宽及长度。

在本实施方式2中,如上所述,作为发光元件10,不仅可以使使用紫外发光的发光元件,而且也可以使用发出蓝色光的发光元件。发出蓝色光的发光元件10,也优选是第III族氮化物系化合物发光元件。这样的发光元件10例如具有在蓝宝石基板1上借助GaN缓冲层依次层叠未掺杂Si的n型GaN层、由掺杂Si的n型GaN构成的n型接触层、未掺杂的GaN层、具有多重量子阱结构的发光层(GaN势垒层/InGaN阱层的量子阱结构)、由掺杂Mg的p型GaN构成的p包覆层、由掺杂Mg的p型GaN构成的p型接触层的叠层结构。按以下方式形成电极。但是,也可以使用与该构成不同的发光元件。

p欧姆电极形成在p型接触层上的大致整面上,在该p欧姆电极上的一部分上,形成p垫片(pad)电极。

此外,n电极,在通过刻蚀从p型接触层上去除未掺杂的GaN层,露出n型接触层的一部分后,形成在该暴露的部分上。

另外,在本实施方式中,使用了具有多重量子阱结构的发光层,但本发明并不局限于此,例如,本发明也可以形成利用了InGaN的单一量子阱结构,也可以利用掺杂Si、Zn的GaN。

另外,发光元件10的发光层,通过变化In含量,能够在从420nm到490nm的范围内变更主发光峰波长。此外,发光峰波长并不局限于上述范围,也可以使用在360~550nm具有发光峰波长的。

(涂覆部件12)

涂覆部件12(光透过性材料),与设在引线框13的杯形部内的荧光体11混合使用。作为涂覆部件12的具体材料,可采用如环氧树脂、尿素树脂及硅酮树脂等温度特性及耐候性优异的透明树脂、硅胶、玻璃、无机粘合

剂等。此外，也可以与荧光体一同含有扩散剂、钛酸钡、氧化钛、氧化铝等。此外，也可以含有光稳定化剂、着色剂。

(引线框13)

引线框13，由安装引线(mount lead)13a及内引线13b构成。

5 安装引线13a，用于配置发光元件10。安装引线13a的上部形成杯形状，在杯内接合发光元件10。以覆盖该发光元件10的方式，用所述荧光体11及所述涂覆部件12覆盖杯形部内。另外，也能够在此杯形部内配置多个发光元件10，将安装引线13a用作多个发光元件10的共用电极。在此种情况下，要求足够的导电性和与导电线14的连接性。发光元件10与安装引线13a的杯形部的接合(粘接)，可通过热固化性树脂等进行。作为热固化性树脂，10 可列举环氧树脂、丙烯酸树脂及酰亚胺树脂等。另外，为了利用倒装(face down)发光元件10等，与安装引线13a接合的同时进行电连接，能够采用Ag糊、碳糊、金属凸出(bump)等。此外，也可以使用无机粘合剂。

内引线13b与从配置在安装引线13a上的发光元件10的电极3延伸的导15 电线14连接。内引线13b为避免与安装引线13a短路，优选被配置在离开安装引线13a的位置上。当在安装引线13a上配置多个发光元件10的情况下，必须形成能够以各导电线彼此间不接触的方式配置的构成。内引线13b，优选使用与安装引线13a相同的材料，也可以使用铁、铜、含铁的铜、金、铂、银等。

20 (导电线)

导电线14，用于电连接发光元件10的电极3和引线框13。导电线14，优选与电极3具有良好的电阻性、机械连接性、导电性及导热性。作为导电线14的具体材料，优选金、铜、铂、铝等金属及其合金等。

(涂覆部件12)

25 荧光体11能够采用有机材料即树脂及无机材料即玻璃等各种涂覆部件(粘合剂)粘附。涂覆部件12，也具有作为用于将荧光体11固定在发光元件10或窗口部107等上的粘合剂的作用。在作为涂覆部件(粘合剂)，使用有机物的情况下，作为具体的材料，适合使用环氧树脂、丙烯酸树脂及硅酮树脂等耐候性优异的透明树脂。尤其是，如果采用硅酮树脂，可靠30 性优异，且能够提高荧光体11的分散性，因此优选。

另外，作为涂覆部件（粘合剂）12，如果使用类似窗口部107的热膨胀率的无机物，能够良好地在所述窗口部107上密接荧光体108，所以优选该材料。作为具体的方法，可采用沉降法或溶胶凝胶法、喷射法等。例如，关于荧光体11及108，通过混合硅烷醇（ $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$ ）及乙醇，形成浆料，从喷嘴喷出浆料，然后在 300°C 下加热3小时，将硅烷醇转化成 SiO_2 ，使荧光体固定在所希望的位置上。

另外，也可以使用无机物粘合剂作为涂覆部件（粘合剂）12及109。关于粘合剂，优选所谓低熔点玻璃、微细颗粒、且对从紫外至可见光区域的辐射射线的吸收小、在涂覆部件（粘合剂）12及109中极为稳定的。

此外，当在涂覆部件（粘合剂）12及109上粘附大粒径的荧光体的情况下，优选使用即使熔点高，颗粒也是超微细粉末的粘合剂，例如硅胶、氧化铝或用沉降法得到的细粒度的碱土金属的焦磷酸盐及正磷酸盐。这些粘合剂可单独使用或彼此混合使用。

下面，说明上述粘合剂的涂敷方法。为充分提高粘合效果，粘合剂优选在载色剂中进行湿式粉碎，制成浆料状，作为粘合剂浆料使用。所述载色剂，是通过在有机溶剂或去离子中溶解少量粘合剂而得到的高粘度溶液。例如，通过相对于有机物溶剂醋酸丁酯，含有1wt%的粘合剂硝基纤维素，可得到有机系载色剂。

在这样得到得粘合剂浆料中加入荧光体11、108，制备涂敷液。涂敷液中的浆料的添加量为，相对于涂敷液中的荧光体量，浆料中的粘合剂的总量能够设定在1~3wt%的范围。为抑制光束维持率的降低，优选粘合剂的添加量少。

将所述涂敷液涂布在所述窗口部107的背面。然后，吹入温风或热风，使其干燥。最后，在 400°C ~ 700°C 的温度下进行烘烤，使所述载色剂分散。由此，用粘合剂将荧光体层粘附在所希望的位置上。

（模制部件）

模制部件15，是为使发光元件10、荧光体11、涂覆部件12、引线框13、导电线14等免受外界影响而设置的。模制部件15，除保护上述这些使它们免受外界影响的目的外，也具有扩展视野角度，或缓和来自发光元件10的方向性，或收束、扩散发光的目的。为达到这些目的，模制部件15能够形

成所希望的形状。另外，模制部件15，除凸透镜形状、凹透镜形状外，也可以是多层叠层的结构。作为模制部件15的具体材料，能够使用环氧树脂、尿素树脂、硅酮树脂、硅溶胶、玻璃等透光性、耐候性、温度特性优异的材料。在模制部件15中，也可含有扩散剂、着色剂、紫外线吸收剂及荧光体。作为扩散剂，优选碳酸钡、氧化钛、氧化铝等。为减小与涂覆部件12的材质的排斥性，且考虑到折射率，优选使用同质材料。

根据如上构成的实施方式2的发光装置，可实现具有各种发光色的发光装置。

例如，在实施方式2的发光装置中，通过组合紫外的发光元件及氧氮化物荧光体，能够实现发光色与氧氮化物荧光体的发光色相同的发光装置。

另外，通过组合蓝色发光元件及氧氮化物荧光体，能够实现发光色在从发光元件的发光色到氧氮化物荧光体的发光色的之间（中间）的发光装置。

另外，本实施方式2的发光装置，由于本发明的氧氮化物荧光体能够在广泛的范围内调整发光色、发光亮度等，因此能够实现各种色调的发光装置。

进而，本实施方式2的发光装置，由于本发明的氧氮化物荧光体能够进行高亮度的发光，并且发光效率高，因此能够提供亮度高且发光效率高的发光装置。

实施方式3

图2是表示本发明的实施方式3的发光装置的构成的平面图（图2A）及剖面图（图2B）。本实施方式3的发光装置，是表面安装型发光装置。在本实施方式3的发光装置中，作为发光元件101，能够使用发出紫外区域的光的氮化物半导体发光元件，也能够使用发出蓝色区域的光的氮化物半导体发光元件。另外，关于具体的构成，与实施方式2的发光元件相同。

此处，以发出紫外区域的光的发光元件101为例说明。在本实施方式3中，发光元件101，是作为发光层，具有发光峰波长大约为370nm的InGaN半导体的氮化物半导体发光元件。作为更具体的LED的元件结构，具有在

蓝宝石基板上层叠了包括未掺杂的氮化物半导体即n型GaN层、形成了掺杂Si的n型电极并成为n型接触层的GaN层、未掺杂氮化物半导体即n型GaN层、氮化物半导体即n型AlGaN层、InGaN阱层的单一量子阱结构的发光层的结构。在该发光层上，再依次叠层作为掺杂Mg的p型包覆层的AlGaN层及作为掺杂Mg的p型接触层的GaN层。另外，在蓝宝石基板上形成在低温下使GaN层生长的缓冲层。此外，对于p型半导体，在成膜后，在400℃以上退火。在这样的叠层结构中，利用刻蚀，在蓝宝石基板上的氮化物半导体上，在同一面侧，露出pn各接触层的表面。在露出的n型接触层上，以带状形成n电极，在其余的p型接触层的大致整面上，形成由金属薄膜构成的透光性p电极。另外，在透光性p电极上，采用溅射法，与n电极平行地形成基座电极。

在实施方式3中，采用由科瓦铁镍钴合金制的封装件105，在封装件105中央部具有凹部，且在所述凹部的两侧，气密绝缘地插入固定由科瓦铁镍钴合金制的引线电极102。在所述封装件105及引线电极102的表面上设置有Ni/Ag层。在封装件105的凹部内，用Ag-Sn合金，接合上述的发光元件101。通过这样的构成，能够将发光装置的构成部件全部规定为无机物，能够得到从发光元件101发出的发光即使在紫外区域或可见光的短波长区域可靠性也非常高的发光装置。

接着，分别用Ag丝104使接合的发光元件101的各电极、和由封装凹部底面露出的各引线电极102电连接。充分排除封装凹部内的水分后，用在中央部具有玻璃窗部107的科瓦铁镍钴合金制成的盖106密封，进行缝焊。在玻璃窗部中，使由90wt%硝基纤维素及10wt% γ -氧化铝构成的浆料中含有包含 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 等的荧光体108，并将混合物涂覆在盖106的透明窗部107的背面，在220℃下加热固化30分钟，构成色变换元件。如果使这样形成的发光装置发光，可制成可高亮度发白色光的发光二极管。由此，能够制作色度调整极简单的、批量生产率、可靠性优异的发光装置。以下，详细说明本发明的各构成。

另外，作为涂覆部件（粘合剂）12，如果使用类似窗口部107的热膨胀率的无机物，能够在所述窗口部107上良好地密接荧光体108，所以优选该材料。作为密接方法，可采用沉降法或溶胶凝胶法、喷射法等。例如，

关于荧光体108, 通过混合硅烷醇 ($\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$) 及乙醇, 形成浆料, 从喷嘴喷出该浆料, 然后在 300°C 下加热3小时, 将硅烷醇转化成 SiO_2 , 使荧光体固定在所希望的位置上。

另外, 也可以使用无机物粘合剂作为涂覆部件(粘合剂)109。关于
5 粘合剂, 优选所谓低熔点玻璃, 微细颗粒, 且对从紫外至可见光区域的辐射射线的吸收小, 在涂覆部件(粘合剂)109中极为稳定的。

这样构成的实施方式3的发光装置, 具有与实施方式2相同的作用效果。

10 实施方式4

实施方式4的发光装置, 是在实施方式2或3的发光装置中, 作为荧光体11及108, 与氧氮化物荧光体一同, 含有第2荧光体的发光装置。

作为第2荧光体, 优选是, 从主要被Eu等镧系、Mn等过渡金属系的元素激活的碱土类卤素磷灰石荧光体、碱土类金属硼酸盐卤素荧光体、碱土
15 类金属铝酸盐荧光体、碱土类硅酸盐、碱土类硫化物、碱土类硫代脛酸盐、碱土氮化硅、锆酸盐, 或者, 主要被Ce等镧系元素激活的稀土类铝酸盐、稀土类硅酸盐, 或者, 主要被Eu等镧系元素激活的有机及有机络合物等中选择
的至少1种以上。作为具体例, 列举下列荧光体, 但并不局限于此。

作为主要被Eu等镧系、Mn等过渡金属系的元素激活的碱土类卤素磷
20 灰石荧光体, 有 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{R}$ (M是从Sr、Ca、Ba、Mg及Zn中选择的至少1种以上。X是从F、Cl、Br及I中选择的至少1种以上。R是Eu、Mn、Eu和Mn中的任何1种以上) 等。

作为碱土类金属硼酸卤素荧光体, 有 $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{R}$ (M是从Sr、Ca、Ba、Mg及Zn中选择的至少1种以上。X是从F、Cl、Br及I中选择的至少1
25 种以上。R为Eu、Mn、Eu和Mn中的任何1种以上) 等。

作为碱土类金属铝酸盐荧光体, 有 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{R}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{R}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{R}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{R}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{12}:\text{R}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{R}$ (R为Eu、Mn、Eu和Mn中的任何1种以上) 等。

作为碱土类硫化物荧光体, 有 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$
30 等。

作为主要被Ce等镧系元素激活的稀土类铝酸盐荧光体，有以组成式 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12} : Ce$ 及 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ 等表示的YAG系荧光体等。

作为其它荧光体，有 $ZnS : Eu$ 、 $Zn_2GeO_4 : Mn$ 、 $MGa_2S_4 : Eu$ (M是从 Sr、Ca、Ba、Mg及Zn中选择的至少1种以上。X是从F、Cl、Br及I中选择的至少1种以上。)等。此外，还有 $M_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $MSi_7N_{10} : Eu$ 、 $M_{1.8}Si_5O_{0.2}N_8 : Eu$ 、 $M_{0.9}Si_7O_{0.1}N_{10} : Eu$ (M是从Sr、Ca、Ba、Mg及Zn中选择的至少1种以上)等。

上述第2荧光体，也可以根据需要，取代Eu，或者，除Eu以外，再含有从Tb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni及Ti中选择的1种以上。

另外，也可以使用上述荧光体以外的、具有相同性能和效果的荧光体。

作为这样的第2荧光体，除能够使用通过发光元件10、101的激发光，在黄色、红色、绿色及蓝色处具有发光光谱的荧光体外，也能够使用在它们的中间色即黄色、蓝绿色及橙色等区域具有发光光谱的荧光体。通过将
15 这些第2荧光体与第1荧光体组合使用，能够制造具有各种发光色的发光装置。

例如，通过使用由第1荧光体即发出绿色至黄色光的 $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ 或 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ 、和第2荧光体即发出蓝色光 $(Sr, Ca)_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 及在发红色光的 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8 : Eu$ 构成的荧光体11、108，能够提供显色
20 性良好的发出白色光的发光装置。这是由于使用三基色红、蓝及绿，所以只通过变化第1及第2荧光体的配合比，就能够实现所需要的白色光。

尤其，当作为激发光源采用460nm附近的光，照射氧氮化物荧光体及第2荧光体时，氧氮化物荧光体发出500nm附近的光。由此，能够提供具有良好显色性的白色系发光装置。

25 上述荧光体11及108的粒径，优选 $1\mu m \sim 20\mu m$ 的范围，更优选 $2\mu m \sim 8\mu m$ ，最优选 $5\mu m \sim 8\mu m$ 。具有小于 $2\mu m$ 的粒径的荧光体，有容易形成凝聚物的倾向。另一方面， $5\mu m \sim 8\mu m$ 的粒径范围的荧光体，光的吸收率及转换效率高。这样，通过含有具有优异光学特征的大粒径的荧光体，可提高发光装置的批量生产率。

此处，粒径，意指通过空气透过法得到的平均粒径。具体是，在气温25℃、湿度70%的环境下，称取1cm³份额的样品，在装入到专用管状容器中后，通入一定压力的干燥空气，从压差读取比表面积，换算成平均粒径的值。本发明中所用荧光体的平均粒径，优选2 μm~8 μm的范围。此外，
5 优选高频度含有具有该平均粒径值的荧光体。此外，优选粒径分布在窄的范围内，特别优选2 μm以下的微粒子少的粒径。如此，通过采用粒径及粒径分布偏差小的荧光体，能够得到色彩不均被更加抑制、具有良好色调的发光装置。

图2的发光装置中的荧光体108的配置位置，在与发光元件101的位置
10 关系中，能够配置在各种位置。例如，在覆盖发光元件101的模制材料中，能够含有荧光体108。此外，也可以间隔间隙地配置发光元件101及荧光体108，也可以直接在发光元件101的上部放置荧光体108。

上述构成的实施方式4的发光装置，除具有与实施方式2的发光装置相同的效果外，还具有以下效果。

15 即，在实施方式4的发光装置中，除氧氮化物荧光体外，通过采用第2荧光体，能够实现由氧氮化物荧光体的发光及第2荧光体的发光的混色产生的发光色的发光装置、或由发光元件（可见光的发光元件）的发光、氧氮化物荧光体的发光和第2荧光体的发光的混色产生的发光色的发光装置。

20 此外，在本实施方式4的发光装置中，通过变更第2荧光体的种类及相对于氧氮化物荧光体的比例，能够在广泛范围调整发光色、发光亮度等，能够实现种类比实施方式2及3更多的色调。

实施方式5

25 本发明的实施方式5，是以SrSi₂O₂N₂:Eu表示的氧氮化物荧光体的制造方法，图31是表示实施方式5的氧氮化物荧光体的制造方法的工序图。

本制造方法中，首先制备Sr的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物。这些原料，优选使用精制的，但也可以使用市售者。具体地，该氧氮化物荧光体是根据以下方法制备。

作为原料的Sr，使用氮化物 Sr_3N_2 。作为原料，也可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物、 SrO 等化合物，也可以使用Sr单体。此外，原料Sr也可以含有B、Ga等。

粉碎Sr的氮化物 Sr_3N_2 (P1)。

- 5 作为原料Si的氮化物，使用 Sr_3N_4 。作为原料，也可以使用其它的氮化物化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等，也可以使用Si的单体。例如， $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、 SiC 等。原料Si的纯度优选是3N以上，但也可以含B、Ga等。

粉碎Si的氮化物 Si_3N_4 (P2)。

- 10 作为原料Si的氧化物，使用 SiO_2 。这里使用市售品(和光纯药制 Silicon Dioxide 99.9%，190-09072)。

粉碎Si的氧化物 SiO_2 (P3)。

- 15 使用Eu的氧化物 Eu_2O_3 作原料。原料优选使用Eu的单体，但也可以使用氮化物化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。尤其，除氧化铕以外，优选使用氮化铕。这是因为生成物中含有氧或氮。

粉碎Eu的氧化物 Eu_2O_3 (P4)。

粉碎各原料后，以达到规定的配合比的方式，称重规定的摩尔量的Sr氮化物 Sr_3N_2 、Si的氮化物 Si_3N_4 、Si的氧化物 SiO_2 及Eu的氧化物 Eu_2O_3 ，进行混合(P5)。

- 20 接着，烧成Sr的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物的混合物(P6)。将该混合物投入坩埚，进行烧成。

通过混合及烧成，能够得到以 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体(P7)。由该烧成进行的氧氮化物荧光体的反应式列于式4。

(式4)

- 25
$$\left(\frac{1-2a}{3} \right) \text{Sr}_3\text{N}_2 + \left(\frac{2+3a}{6} \right) \text{Si}_3\text{N}_4 + \left(\frac{2-3a}{2} \right) \text{SiO}_2 + a\text{Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sr}_{(1-2a)}\text{Eu}_{2a}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 + \text{N}_{2a/3}$$

但是，该组成是根据配合比率推断的代表性组成，在该比率附近，具有经得住实用的足够特性。此外，通过变化各原料的配合比率，能够变更作为目标的荧光体的组成。

烧成温度不特别限定，但优选在1200~2000℃的范围内进行烧成，更优选1400~2000℃的烧成温度。荧光体11的原料，优选使用氮化硼（BN）材质的坩埚、器皿进行烧成。除氮化硼材质的坩埚外，也可以使用氧化铝（Al₂O₃）材质的坩埚。

- 5 另外，烧成优选在还原气氛中进行。还原气氛为氮气气氛、氮-氢气气氛、氨气气氛及氩气等惰性气体气氛等。

通过采用上述制造方法，能够得到目标的氧氮化物荧光体。

另外，可按以下方法制造含有B的以Sr_XSi_YB_TO_ZN_{(2/3)X+Y+T-(2/3)Z-α}：Eu表示的氧氮化物荧光体。

- 10 预先，在Eu的氧化物中，干法混合B的化合物H₃BO₃。作为Eu化合物，采用氧化铕，但也可以与上述其它的构成元素同样，使用金属铕、氮化铕等。另外，原料Eu也能够使用酰亚胺化合物、酰胺化合物。氧化铕优选高纯度的，但也可以使用市售的。对B的化合物进行干法混合，但也可以进行湿法混合。

- 15 以B的化合物H₃BO₃为例，说明氧氮化物荧光体的制造方法，但是在B以外的成分构成元素中，有Li、Na及K等，可以采用它们的化合物，例如LiOH·H₂O、Na₂CO₃、K₂CO₃、RbCl、CsCl、Mg(NO₃)₂、CaCl₂·6H₂O、SrCl₂·6H₂O、BaCl₂·2H₂O、TiOSO₄·H₂O、ZrO(NO₃)₂、HfCl₄、MnO₂、ReCl₅、Cu(CH₃COO)₂·H₂O、AgNO₃、HAuCl₄·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、
20 GeO₂、Sn(CH₃COO)₂等。

粉碎Eu和B的混合物。粉碎后的Eu和B的混合物的平均粒径，优选大约为0.1 μm~15 μm。

- 进行了上述粉碎后，大致与所述SrSi₂O₂N₂：Eu的制造工序同样，混合Sr的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及含有B的Eu氧化物。在该混合后，
25 进行烧成，能够获得目的氧氮化物荧光体。

实施方式6

- 本发明的实施方式6的荧光体，是关于特别适用于与发光元件、尤其是氮化物半导体元件组合使用的氧氮化物荧光体，该荧光体是在实施方式
30 1的氧氮化物荧光体中，以Ba、Si及Eu作为必需的荧光体。

即，本实施方式6的氧氮化物荧光体，作为激活剂使用以Eu为必需的至少1种以上的稀土元素，且至少含有从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的以Ba为必需的至少1种以上的第II族元素、和从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素。
5 该元素的组合是任意的，但优选使用以下组成的组合。

实施方式6的氧氮化物荧光体，能够以通式 $L_X M_Y O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z} : R$ 或 $L_X M_Y Q_T O_Z N^{(2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z} : R$ 表示（其中，L为从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的以Ba为必需的至少1种以上的第II族元素。M为从由C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr及Hf组成的群组中选择的以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素。Q为从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素。O为氧元素。N为氮元素。R为以Eu为必需的至少1种以上稀土类元素）。另外，实施方式6的荧光体与实施方式1同样，在 $0.5 < X < 1.5$ 、 $1.5 < Y < 2.5$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.5 < Z < 2.5$ 的范围中显示高亮度。此外，其中，在通式中，所述X、所述Y、所述Z，更优选是 $0.8 < X < 1.2$ 、 $1.8 < Y < 2.2$ 、 $0 < T < 0.5$ 、 $1.7 < Z < 2.2$ ，为显示高的亮度，最优选所述X、所述Y、所述Z，用 $X=1$ 、 $Y=2$ 、 $Z=2$ 表示的氧氮化物荧光体。但是，本发明并不局限于上述范围。具体是，作为实施方式6的氧氮化物荧光体，可列举
10 $BaSi_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.9}Ge_{0.1}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.8}C_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.9}C_{0.1}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.8}Ti_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.9}Ti_{0.1}O_2N_2 : Eu$ 、
15 $BaSi_{1.8}Sn_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 、 $BaSi_{1.9}Sn_{0.1}O_2N_2 : Eu$ 、 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Si_2O_2N_2 : Eu$ 、 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Si_2O_2N_2 : Eu$ 、 $Ba_{0.9}Zn_{0.1}Si_2O_2N_2 : Eu$ 、 $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Si_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 、 $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Si_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2 : Eu$ 等。

另外，本氧氮化物荧光体，与实施方式1相同，通过变化O与N的比调整色调和亮度，此外，也可以通过变化以 $(L+M)/(O+N)$ 表示的阳离子与阴离子的摩尔比，精确地调整发光光谱和强度。这能够通过例如实施真空等处理，脱N或脱O等来进行，但本发明并不局限于该方法。在氧氮化物荧光体的组成中，也可以含有Li、Na、K、Rb、Cs、Mn、Re、Cu、Ag及Au中的至少1种以上。通过添加这些元素，能够调整亮度、量子效率等发光效率。另外，在不有损特性的范围内也可以添加其它元素。
25

L, 是从由Ca、Sr、Ba及Zn组成的群组中选择的以Ba为必需的至少1种以上的第II族元素。即, Ba能够以单体使用, 但可以Ba和Ca、Ba和Sr、Ba和Ca和Sr等变化为多种组合。这些第II族元素的混合物, 能够根据要求变化配合比。

5 M, 是从由C、Si、Ge、Sn、Ti、及Hf组成的群组中选择的以Si为必需的至少1种以上的第IV族元素。对于M, Si也能够以单体使用, 也可以Si和Ge、Si和C等变化为多种组合。是因为通过使用Si, 能够廉价地提供结晶性良好的荧光体。

R, 是以Eu为必需的至少1种以上的稀土类元素。具体是, 稀土类元素
10 为La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及Lu。在这些稀土元素中, 能够以单体形式使用Eu, 但也可以使用含有Eu及从稀土元素中选择的至少1种以上的元素的。是因为Eu以外的元素作为共激活剂发挥作用。R优选含有70重量%以上Eu。尤其, R中, 相对于第II族元素, 按摩尔比, 第II族元素: R=1:0.005~1:0.15。

15 发光中心采用稀土元素铕Eu。在本发明中, 只采用Eu进行说明, 但也并不局限于此, 也可以使用与Eu共激活的元素。铕主要具有2价和3价能级。本发明的荧光体中, 对于母体的碱土金属系氮化硅, 作为激活剂采用Eu²⁺。Eu²⁺容易氧化, 通常以3价的Eu₂O₃的组成销售。

20 作为母体材料, 主成分的L、M也能够采用各自的化合物。这些主成分的L、M, 可以采用金属、氧化物、酰亚胺、酰胺、氮化物及各种盐类。另外, 也可以预先混合主成分的L及M的元素, 再使用。

Q是从由B、Al、Ga及In组成的群组中选择的至少1种以上的第III族元素。Q也可以采用金属、氧化物、酰亚胺、酰胺、氮化物及各种盐类。例如, B₂O₆、H₃BO₃、Al₂O₃、Al(NO₃)₃·9H₂O、AlN、GaCl₃、InCl₃等。

25 实施方式6的氧氮化物荧光体, 能够按以下方式制作。

首先, 混合作为母体材料的L的氮化物、M的氮化物及M的氧化物。在该母体材料中混合Eu的氧化物作为激活剂。按规定量称量这些材料, 混合到均匀。特别是, 该母体材料中的L的氮化物、M的氮化物及M的氧化物, 优选按0.5<L的氮化物<1.5、0.25<M的氮化物<1.75、2.25<M的氧化物
30 <3.75的摩尔比混合。即, 以达到L_XM_YO_ZN_{(2/3)X+Y-(2/3)Z-α}: R或L_XM_YQ_TO_Z

$N_{(2/3)X+Y+T-(2/3)Z-\alpha}$: R的组成比的方式, 按规定量称量这些母体材料, 进行混合。

(实施方式6的氧氮化物荧光体的更具体的制造方法的例子)

接着, 说明实施方式6的氧氮化物荧光体 $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 的制造方法, 5 但本发明并不限于以下的制造方法。图62是表示实施方式6的氧氮化物荧光体的制造方法的工序图。

在本发明中, 首先, 准备Ba的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物。这些原料, 优选使用精制的, 但可使用市售者。具体按以下的方法制造氧氮化物荧光体。

10 1. Ba的氮化物

作为原料Ba的氮化物, 使用 Ba_3N_2 。作为原料, 也可以使用如酰亚胺化合物、酰胺化合物及BaO等化合物, 也可以使用Ba的单体。另外, 原料Ba也可以含有B、Ga等。

粉碎该Ba的氮化物 Ba_3N_2 (P1)。

15 2. Si的氮化物

作为原料Si的氮化物, 使用 Si_3N_4 。作为原料, 也可以使用氮化物化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等, 但也可以使用Si的单体。例如, Si_3N_4 、 $Si(NH_2)_2$ 、 Mg_2Si 、 Ca_2Si 、SiC等。原料Si的纯度优选是3N以上, 但可以含有B、Ga等。

20 粉碎该Si的氮化物 Si_3N_4 (P2)。

3. Si的氧化物

作为原料Si的氧化物, 使用 SiO_2 。此处, 使用市售品(和光纯药制 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072)。

粉碎该Si的氧化物 SiO_2 (P3)。

25 4. Eu的氧化物

作为原料Eu的氧化物, 使用 Eu_2O_3 。作为原料, 也可以使用氮化物化合物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等, 且也可以使用Eu的单体。除氧化铕外, 优选使用氮化铕。这是因为在生成物中含有氧或氮。

粉碎该Eu的氧化物 Eu_2O_3 (P4)。

秤量所述粉碎的原料Ba的氮化物 Ba_3N_2 、Si的氮化物 Si_3N_4 、Si的氧化物 SiO_2 及Eu的氧化物 Eu_2O_3 ，并进行混合（P5）。秤量所述原料，达到规定的配合比。

接着，烧成Ba的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及Eu的氧化物的混合物（P6）。将该混合物投入坩埚，进行烧成。

通过混合及烧成，可得到以 $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 表示的氧氮化物荧光体（P7）。由该烧成进行的基本构成元素的反应式列于式5。

（式5）



但是，该组成是由配合比率推断的有代表性的组成，在该比率的附近，具有经得住实用的足够的特性。另外，通过变更各原料的配合比率，能够变更作为目的的荧光体的组成。

烧成温度不特别限定，但优选在 $1200 \sim 1700^\circ C$ 的温度范围下进行烧成，更优选 $1400 \sim 1700^\circ C$ 的烧成温度。荧光体11的原料，优选使用氮化硼（BN）材质的坩埚及器皿进行烧成。除氮化硼材质的坩埚外，也可以采用氧化铝（ Al_2O_3 ）材质的坩埚。

另外，优选烧成在还原性气氛中进行。还原性气氛，为氮气气氛、氮-氢气氛、氨气氛、氩气等惰性气体气氛等。

通过采用上述制造方法，能够得到作为目的的实施方式6的氧氮化物荧光体。

此外，以 $Ba_x Si_y B_T O_z N_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-\alpha)} : Eu$ 表示的氧氮化物荧光体，可按以下方式制造。

预先，在Eu的氧化物中，干法混合B的化合物 H_3BO_3 。作为Eu化合物，采用氧化铯，但也可以与上述其它的构成元素同样，使用金属铯、氮化铯等。另外，原料Eu也能够使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等。氧化铯优选高纯度的，但也可以使用市售的。对于B的化合物进行干法混合，但也可以进行湿法混合。

以B的化合物 H_3BO_3 为例，说明氧氮化物荧光体的制造方法，但是在B以外的成分构成元素中，有Li、Na及K等，可以采用它们的化合物，例如
 $LiOH \cdot H_2O$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $RbCl$ 、 $CsCl$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 、

SrCl₂•6H₂O、BaCl₂•2H₂O、TiOSO₄•H₂O、ZrO(NO₃)₂、HfCl₄、MnO₂、ReCl₅、Cu(CH₃COO)₂•H₂O、AgNO₃、HAuCl₄•4H₂O、Zn(NO₃)₂•6H₂O、GeO₂、Sn(CH₃COO)₂等。

5 粉碎Eu和B的混合物。粉碎后的Eu和B的混合物的平均粒径，优选大约为0.1 μm~15 μm。

进行了上述粉碎后，大致与所述BaSi₂O₂N₂:Eu的制造工序同样，混合Ba的氮化物、Si的氮化物、Si的氧化物及含有B的Eu氧化物。在该混合后，进行烧成，能够获得目的氧氮化物荧光体。

10 按以上构成的实施方式6的氧氮化物荧光体，具有与YAG系荧光体同等以上的稳定性，具有与实施方式1同样的作用效果。

另外，本实施方式6的氧氮化物荧光体，能够以具有在蓝绿色区域~绿色区域具有发光峰的发光光谱的方式，选择其组成及组成比，尤其，在该范围内，能够实现高的发光亮度及发光效率，也可以在广泛范围内调整色调、量子效率等。

15

实施例

以下，通过列举实施例，说明本发明的荧光体及发光装置，但并不限定于此实施例。

20 另外，温度特性，是以25℃下的发光亮度为100%的相对亮度表示。粒径，表示所述的平均粒径，是利用称为F.S.S.S.No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) 的空气透过法得到的值。

实施例1~27，是关于实施方式1的氧氮化物荧光体的实施例。

<实施例1~5>

表1表示本发明的氧氮化物荧光体的实施例1~5的特性

25 此外，图3是表示用Ex=400nm激发实施例1~5的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图4是表示用Ex=460nm激发实施例1~5的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图5是表示实施例1~5的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。图6是表示实施例1~5的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。图7是实施例1的氧氮化物荧光体的SEM(扫描电子显微镜)照片。其中，颜色名及色度坐标的关系，参照JIS Z8110。

30

表1

	Ex=400nm			
	色调x	色调y	峰波长 (nm)	粒径 (μm)
实施例1	0.434	0.543	561	3.5
实施例2	0.433	0.543	561	4.0
实施例3	0.349	0.608	539	4.0
实施例4	0.352	0.604	539	3.5
实施例5	0.182	0.55	509	3.5

	Ex=460nm		
	色调x	色调y	峰波长 (nm)
实施例1	0.437	0.545	564
实施例2	0.434	0.546	564
实施例3	0.347	0.616	540
实施例4	0.351	0.614	540
实施例5	0.214	0.623	510

5 实施例1, 是以 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。实施例2, 是以 $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。实施例3, 是以 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。实施例4, 是以 $\text{Sr}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。实施例5, 是以 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。

10 在实施例1~5中, 作为原料, 使用 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 , 且在将这些原料粉碎成 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 后, 分别按以下方法进行。

实施例1

首先, 按以下量称量化合物。

$\text{Ca}_3\text{N}_2 : 6.01\text{g}$

15 $\text{Si}_3\text{N}_4 : 5.99\text{g}$

$\text{SiO}_2 : 7.36\text{g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.66\text{g}$

称量上述数量后, 在氮气气氛中, 在球箱内, 混合 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 到均匀。在实施例1~5中, Eu的浓度为 $0.43\text{mol}\%$ 。

实施例1中,原料的混合比率(摩尔比)为 $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046$ 。按该混合比率,称量 Ca_3N_2 (分子量148.3)6.01g、 Si_3N_4 (分子量140.3)5.99g、 SiO_2 (分子量60.09)7.36g及 Eu_2O_3 (分子量352.0)0.66g,然后进行混合。

5 混合上述化合物,在氨气气氛中,将混合物投入氮化硼坩埚,在大约1500℃下,烧成大约5小时。

由此,得到作为目标的氧氮化物荧光体。所得的氧氮化物荧光体的理论组成为 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 。

10 测定实施例1的氧氮化物荧光体的O及N的重量%的结果,在总量中,含有19.3重量%O及14.5重量%N。O和N的重量比为O:N=1:0.75。

实施例的氧氮化物荧光体,是使用氮化硼材质的坩埚,在氨气气氛进行烧成。关于坩埚,不太优选使用金属制的坩埚。是因为在使用金属制的坩埚的情况下,浸蚀坩埚,引起发光特性的降低。由此,优选使用氧化铝等陶瓷制的坩埚。

15 实施例2,是将Ca的一部分取代成Mg的氧氮化物荧光体。实施例2中,使用氮化镁 Mg_3N_2 (高纯度化学制,98% MGI02PB)(分子量101.0),按原料的混合比率(摩尔比)为 $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Mg}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052$,称量以下数量的细粉碎的粉末。

$\text{Ca}_3\text{N}_2 : 5.44 \text{ g}$

20 $\text{Mg}_3\text{N}_2 : 0.43 \text{ g}$

$\text{Si}_3\text{N}_4 : 6.05 \text{ g}$

$\text{SiO}_2 : 7.43 \text{ g}$

$\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.67 \text{ g}$

然后,在与实施例1相同的条件下,混合该原料,进行烧成。

25 实施例3,是将实施例1的Ca取代成Sr的氧氮化物荧光体。实施例3中,使用氮化锶 Sr_3N_4 (分子量290.9),按原料的混合比率(摩尔比)为 $\text{Sr}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046$,称量以下数量的细粉碎的粉末。

$\text{Sr}_3\text{N}_2 : 9.14 \text{ g}$

30 $\text{Si}_3\text{N}_4 : 4.65 \text{ g}$

SiO₂ : 5.71g

Eu₂O₃ : 0.51g

实施例3中, 在与实施例1相同的条件下, 混合该原料, 进行烧成。测定实施例3的氧氮化物荧光体的O及N的重量%的结果, 在总量中, 含有15.3重量% O及11.2重量%N。O和N的重量比为O : N=1 : 0.73。

实施例4, 是将实施例2的Ca取代成Sr的氧氮化物荧光体。实施例4中, 按原料的混合比率(摩尔比)为Sr₃N₂ : Mg₃N₂ : Si₃N₄ : SiO₂ : Eu₂O₃=1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052, 称量以下数量的细粉碎的粉末。

Sr₃N₂ : 8.46g

10 Mg₃N₂ : 0.34g

Si₃N₄ : 4.80g

SiO₂ : 5.89g

Eu₂O₃ : 0.53g

在与实施例1相同的条件下, 混合该原料, 进行烧成。

15 实施例5, 是将实施例1的Ca取代成Ba的氧氮化物荧光体。实施例5中, 使用氮化钡Ba₃N₂(分子量316.6), 按原料的混合比率(摩尔比)为Ba₃N₂ : Si₃N₄ : SiO₂ : Eu₂O₃=1 : 0.76 : 0.22 : 0.033, 称量以下数量的细粉碎的粉末。

Ba₃N₂ : 11.2g

20 Si₃N₄ : 3.77g

SiO₂ : 4.63g

Eu₂O₃ : 0.42g

在与实施例1相同的条件下, 混合该原料, 进行烧成。

25 实施例1~5的烧成品, 都是结晶性的粉体或颗粒。粒径大致为1~5 μm。

对实施例1~5的氧氮化物荧光体进行激发光谱的测量。测量结果表明, 在比490nm短的波长侧, 被强烈激发。

30 用Ex=460nm激发实施例1~5的氧氮化物荧光体。由于Ex=460nm是蓝色发光元件常用的波长区域, 因此在该波长区域进行激发。结果, 实施例1的氧氮化物荧光体, 在色调x=0.437及色调y=0.545的黄绿色区域具有

发光色。实施例4的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.351$ 及色调 $y=0.614$ 的黄绿色区域具有发光色。实施例1~5的氧氮化物荧光体中的全部，都显示比以往的荧光体高的发光效率。

用 $Ex=400\text{nm}$ 激发实施例1~5的氧氮化物荧光体。实施例1的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.434$ 及色调 $y=0.543$ 的黄绿色区域具有发光色。实施例3的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.349$ 及色调 $y=0.608$ 的黄绿色区域具有发光色。实施例1~5的氧氮化物荧光体的全部，都显示比以往的荧光体高的发光效率。

另外，温度特性极好。温度特性，以在 25°C 下的发光亮度为100%的相对亮度表示。粒径是利用称为F.S.S. S.No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) 的空气透过法得出的值。实施例1~5的温度特性，在 100°C 时为95~100%。在 200°C 时为65~90%。

测量了上述氧氮化物荧光体的X射线衍射图形的结果，发现都显示锐利的衍射峰，所得的荧光体是具有规则性的结晶性化合物。

<实施例6~15>

表2表示本发明的氧氮化物荧光体的实施例6~15的特性。

此外，图8是表示用 $Ex=400\text{nm}$ 激发实施例6~10的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图9是表示用 $Ex=460\text{nm}$ 激发实施例6~10的氧氮化物荧光体时的发光光谱图的图。图10是表示用 $Ex=400\text{nm}$ 激发实施例11~15的氧氮化物荧光体时的发光光谱图的图。图11是表示用 $Ex=460\text{nm}$ 激发实施例11~15的氧氮化物荧光体时的发光光谱图的图。图12是表示实施例11~15的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。图13是表示实施例11~15的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

25

表2

用 $Ex=400\text{nm}$ 激发						
	Sr/Ca 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例6	0/10	561	0.434	0.543	100.0	100.0
实施例7	3/7	543	0.388	0.570	111.0	106.3
实施例8	5/5	546	0.375	0.579	135.9	128.6
实施例9	7/3	544	0.372	0.593	148.0	131.8
实施例10	10/0	539	0.349	0.608	145.8	127.3

用Ex=460nm激发						
	Sr/Ca 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例6	0/10	564	0.437	0.545	100.0	100.0
实施例7	3/7	549	0.391	0.578	109.4	103.1
实施例8	5/5	545	0.378	0.588	125.4	116.9
实施例9	7/3	545	0.371	0.600	162.8	142.7
实施例10	10/0	540	0.347	0.616	138.8	119.2

用Ex=400nm激发						
	Sr/Ca 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例11	6/4	542	0.366	0.593	124.4	128.1
实施例12	7/3	541	0.366	0.595	133.3	135.8
实施例13	8/2	542	0.363	0.599	142.0	143.4
实施例14	9/1	540	0.353	0.605	122.7	123.2
实施例15	10/0	540	0.342	0.611	100.0	100.0

用Ex=460nm激发						
	Sr/Ca 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例11	6/4	542	0.365	0.603	134.5	137.8
实施例12	7/3	542	0.364	0.605	148.5	151.1
实施例13	8/2	542	0.360	0.609	156.8	158.4
实施例14	9/1	541	0.351	0.615	125.9	126.8
实施例15	10/0	539	0.339	0.622	100.0	100.0

5 实施例6~10是，以通式 $Sr_xCa_{(1-x)}Si_2O_2N_2:Eu$ ($0 \leq x \leq 1$) 表示的氧氮化物荧光体，通过改变Sr和Ca的摩尔比进行制造。

实施例6~10，在与实施例1大致相同的条件下进行氧氮化物荧光体的制造。原料使用 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。在按规定数量称量该原料后，在氮气气氛中，在球箱内，混合 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 到均匀。在实施例6~15中，Eu浓度为0.43mol%。

混合上述化合物，在氮气气氛中，将混合物投入氮化硼坩埚，在大约1450℃下，烧成大约5小时。

由此，制造作为目标的氧氮化物荧光体。

实施例6~10的发光亮度及量子效率是以实施例6为基准,用相对值表示。

该结果表明,在用400nm附近的光源激发实施例6~10时,混合Sr和Ca时,与只使用Ca时相比,显示高的发光亮度及量子效率。另一方面,在用
5 460nm附近的光源激发实施例6~10时,在Sr:Ca=7:3时,发光效率最高。另外,通过取代部分Ca,随着增加Sr,能够提高发光效率。此外,可通过变化Sr和Ca的摩尔比来使色调变化。

实施例11~15,是以 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{(10-x)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 10$)表示的氧氮化物荧光体,通过变化Sr和Ca的摩尔比进行制造。

10 实施例11~15,在与实施例1大致相同的条件下进行氧氮化物荧光体的制造。原料使用 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。在按规定数量称量该原料后,在氮气气氛下,在球箱内,混合 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 到均匀。在实施例6~15中,Eu浓度为0.43mol%。

15 混合上述化合物,在氮气气氛中,将混合物投入氮化硼坩埚中,在大约1550℃下,烧成大约5小时。

由此,制造作为目标的氧氮化物荧光体。

实施例11~15的发光亮度及量子效率,是以实施例15为基准,以相对值表示。

20 该结果表明,在用400nm附近的光源激发实施例11~15时,混合Sr和Ca时,与只用Sr时相比,显示高的发光亮度及量子效率。另外,当Sr:Ca的摩尔比为Sr:Ca=6:4~9:1时,能够提高发光效率。尤其,在Sr:Ca=7:3~8:2时,发光亮度及量子效率都显示高的值。进而,通过变化Sr和Ca的摩尔比,能够变化色调。

<实施例16~20>

25 表3表示本发明的实施例10、16~20的氧氮化物荧光体的特性。

另外,图14是表示用 $\text{Ex}=400\text{nm}$ 激发实施例10、16~20的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图15是表示用 $\text{Ex}=460\text{nm}$ 激发实施例10、16~20的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图16是表示实施例10、16~20的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。图17是表示实施例10、16~20的氧氮化物
30 荧光体的反射光谱的图。

表3

用Ex=400nm激发						
	Sr/Ba 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例10	10/0	539	0.349	0.608	100.0	100.0
实施例16	8/2	549	0.388	0.581	84.3	86.6
实施例17	6/4	556	0.404	0.556	77.5	83.2
实施例18	4/6	553	0.411	0.552	36.1	40.9
实施例19	2/8	524	0.269	0.595	19.9	22.5
实施例20	0/10	496	0.142	0.464	25.9	45.8

用Ex=460nm激发						
	Sr/Ba 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例10	10/0	540	0.347	0.616	100.0	100.0
实施例16	8/2	548	0.386	0.590	95.8	97.8
实施例17	6/4	558	0.408	0.571	87.6	92.7
实施例18	4/6	558	0.417	0.559	47.4	53.5
实施例19	2/8	527	0.293	0.621	13.6	15.2
实施例20	0/10	497	0.120	0.532	37.8	64.2

5 实施例10、16~20，是以 $Sr_xBa_{(1-x)}Si_2O_2N_2:Eu$ ($0 \leq x \leq 1$) 表示的氧氮化物荧光体，通过变化Sr和Ba的摩尔比进行制造。

实施例10、16~20，在与实施例1大致相同的条件下进行氧氮化物荧光体的制造。原料使用 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。在按规定数量称量该原料后，在氮气气氛下，在球箱内，混合 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 到均匀。在实施例10、16~20中，Eu浓度为0.43mol%。

10 混合上述化合物，在氮气气氛中，将混合物投入氮化硼坩埚，在大约1450℃下，烧成大约5小时。

由此，制造作为目标的氧氮化物荧光体。

实施例10、16~20，其发光亮度及量子效率，以实施例10为基准，以相对值表示。

15 该结果表明，当用400nm、460nm附近的光源激发实施例10、16~20时，与按Sr:Ba=2:8混合时相比，在按Sr:Ba=6:4~8:2混合时，显示高的发光亮度及量子效率。此外，通过取代Ba的一部分，随着增加Sr，

能够提高发光效率。此外，通过变化Sr与Ca的摩尔比，能够变化色调。进而，实施例20的 $\text{BaSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ ，在496nm附近具有发光峰波长，显示高的发光效率。通过使用实施例20的氧氮化物荧光体，能够提高白色系发光装置的显色性。

5 <实施例21~24>

表4表示本发明的氧氮化物荧光体的实施例21~24的特性。

此外，图18是表示用 $E_x=400\text{nm}$ 激发实施例21~24的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图19是表示用 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例21~24的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图20是表示实施例21~24的氧氮化物荧光体的
10 的激发光谱的图。图21是表示实施例21~24的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

表4

用 $E_x=400\text{nm}$ 激发						
	Ca/Ba 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例21	8/2	570	0.456	0.502	100.0	100.0
实施例22	6/4	593	0.508	0.462	54.5	63.2
实施例23	4/6	542	0.353	0.425	42.6	52.1
实施例24	2/8	493	0.254	0.389	56.4	69.2

15

用 $E_x=460\text{nm}$ 激发						
	Ca/Ba 摩尔比	发光峰波长 (nm)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)
实施例21	8/2	582	0.480	0.504	100.0	100.0
实施例22	6/4	586	0.511	0.476	70.7	79.5
实施例23	4/6	590	0.502	0.471	24.1	29.9
实施例24	2/8	492	0.343	0.474	7.8	12.8

实施例21~24以 $\text{Ca}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 \leq x \leq 1$) 表示，通过变化Ca和Ba的摩尔比进行制造。

实施例21~24，在与实施例1大致相同的条件下进行氧氮化物荧光体的
20 的制造。原料使用 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。在按规定数量秤

量该原料后，在氮气气氛中，在球箱内，混合 Ca_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 到均匀。在实施例21~24中，Eu浓度为0.43mol%。

混合上述化合物，在氨气气氛中，将混合物投入氮化硼坩埚中，在大约1450℃下，烧成大约5小时。

5 由此，制造作为目标的氧氮化物荧光体。

实施例21~24，其发光亮度及量子效率，以实施例21为基准，按相对值表示。

10 该结果表明，在用400nm附近的光源激发实施例21~24时，与按Ca：Ba=4：6混合时相比，按Ca：Ba=8：2混合时显示高的发光亮度及量子效率。另一方面，在用460nm附近的光源激发实施例21~24时，与按Ca：Ba=2：8混合时相比，按Ca：Ba=8：2混合时显示高的发光亮度及量子效率。此外，可通过改变Ca与Ba的摩尔比变化色调。

<实施例25~27>

15 对实施例25~27的氧氮化物荧光体进行了结构分析。实施例25的组成为 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例26的组成为 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例27的组成为 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。图22是表示斜方晶系的简图。图23是表示实施例25的氧氮化物荧光体的X射线衍射图案的图。图24是表示实施例26的氧氮化物荧光体的X射线衍射图案的图。图25是表示实施例27的氧氮化物荧光体的X射线衍射图案的图。

20 该结果表明，氧氮化物系荧光体的结晶的单位晶格属于斜方晶系。斜方晶系为 $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ，具有相互垂直的2次对称轴3个，或与2次对称轴交叉的2个对称平面。

<实施例28：发光装置>

25 采用上述氧氮化物荧光体，制造实施例28的发光装置（图1）。作为激发光源，使用具有400nm的发光光谱的发光元件。作为荧光体使用实施例1的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ：Eu， $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ：Eu及 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 。图26是表示本发明的发光元件的平面图。图27是表示本发明的发光元件的A-A'的剖面图。图28是表示本发明的实施例28的发光装置的发光光谱的图。图29是表示本发明的实施例28的发光装置的色度坐标的图。

以下，详细说明实施例28的发光元件。

30 （发光元件）

将由蓝宝石（C面）构成的基板201放置在MOVPE的反应容器内，一边使氢流动，一边将基板201的温度升高到大约1050℃，进行基板201的清洁处理。

这里，在实施例28中，作为基板201，使用蓝宝石基板，但作为基板
5 201，也可以使用与氮化物半导体基板不同的异种基板、AlN、AlGaN及GaN等氮化物半导体基板。作为异种基板，例如，能够使用以C面、R面及A面中的任何一面作为主面的蓝宝石及尖晶石（如MgAl₂O₄这样的绝缘性基板）、SiC（包含6H、4H及3C）、ZnS、ZnO、GaAs、Si及与氮化物半导体晶格配位的氧化物基板等能够使氮化物半导体生长且与氮化物半导体
10 不同的基板材料。作为优选的异种基板，列举蓝宝石及尖晶石。此外，异种基板也可以去角（off angle），在此种情况下，如果采用台阶状去角的基板，由于由氮化镓构成的衬底层202能够结晶性良好地生长，因此优选。另外，在使用异种基板的情况下，也可以在异种基板上使成为元件结构形成前的衬底层202的氮化物半导体生长后，利用研磨等方法除去异种基板，
15 作为氮化物半导体的单体基板形成元件结构，此外，也可以是在形成元件结构后除去异种基板的方法。除GaN基板外，也可以使用AlN等氮化物半导体的基板。

（缓冲层）

接着，使基板201的温度下降至510℃，使用氢作为载体气体，使用氨
20 和TMG（三甲基镓）作为原料气体，在基板201上，使由GaN构成的缓冲层以大约100埃的膜厚生长（未图示）。

（衬底层）

在缓冲层生长后，只停止TMG，将基板201的温度升高到1050℃。如
25 达到1050℃，同样，作为原料气体，使用TMG、氨气，使未掺杂的GaN层以2 μm的膜厚生长。

（n型层）

接着，在1050℃下，作为原料气体同样使用TMG、氨气，作为杂质气体使用硅烷气体，使由以 $4.5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 掺杂Si的GaN构成的n型层203，以
形成n侧电极211a的n侧接触层作为n型层，按膜厚3 μm生长。

30 （活性层）

使由掺杂Si的GaN构成的势垒层以50埃的膜厚生长，接着，使温度为800℃，使用TMG、TMI及氨，使由未掺杂的 $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 构成的阱层以50埃的膜厚生长。然后，按势垒层+阱层+势垒层+阱层...+势垒层的顺序，交替叠层4层势垒层及3层阱层，使由总膜厚为350埃的多重量子阱结构构成的活性层204生长。

(p侧载流子封闭层)

接着，使用TMG、TMA、氨及 Cp_2Mg （环戊二烯基镁），使由以 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 掺杂Mg的 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 构成的p侧载流子封闭层以100埃的膜厚生长。

(第1p型层)

接着，使用TMG、氨及 Cp_2Mg ，使由掺杂p型杂质的GaN构成的第1p型层206以膜厚0.1 μ m生长。

(第2p型层)

作为第2p型层，形成在表面上形成p侧电极210的p侧接触层208。p侧接触层208，在电流扩散层207上，按150埃的膜厚，生长以 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 掺杂Mg的p型GaN。由于p侧接触层208是形成p侧电极210的层，因此优选形成 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上的高载流子浓度。如果低于 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ，则有难以得到与电极的良好欧姆性的倾向。此外，如果将接触层的组成规定为GaN，就可容易得到与电极材料的良好欧姆性。

在结束形成上述元件结构的反应后，将温度下降至室温，然后，在氮气气氛中，将晶片在反应容器内，用700℃进行退火，使p型层更加低电阻化。从装置中取出形成元件结构的晶片，实施按以下说明的电极形成工序。

在退火后，从反应器中取出晶片，在最上层的p侧接触层208的表面上形成规定的掩模，用RIE（反应性离子刻蚀）装置，从p侧接触层208侧进行刻蚀，露出n侧接触层的表面，形成电极形成面。

作为p侧电极210，通过将Ni、Au依次叠层，形成由Ni/Au构成的p侧电极210。此外，该p侧电极210，成为欧姆接触在第2p型层、p侧接触层208上的欧姆电极。此时，关于形成的电极分支210a，条形状的发光部209的宽度规定为大约5 μ m，条形状电极分支210a的宽度规定为大约3 μ m，交替形成条形状的发光部209和电极分支210a。此外，在形成p侧垫片电极的区域上，只在部分形成p侧电极210，并将p侧垫片电极210b形成在p侧接触

层208的表面上使其一部分形成为跨越p侧电极210上方，形成电导通。此时，设置p侧垫片电极210b的p侧接触层208的表面，不与p侧电极210和p侧接触层208欧姆接触，在二者间形成肖特基势垒，形成电流不从p侧垫片电极210b的形成部直接向元件内部流动，而经由电连接的电极分支210a，将

5 电流注入到元件内部的结构。

接着，在露出n型层203的露出面203a上，形成n侧电极211a。n侧电极211a，通过层叠Ti及Al而形成。

此处，n侧电极211a，成为欧姆接触在n型层203的露出面203a的欧姆电极。在形成欧姆用的p侧电极210、n侧电极211a后，用热处理退火，使

10 各电极欧姆接触。此时得到的p侧的欧姆电极，成为大致不透过活性层204的发光的不透光性膜。

接着，在去除上述p侧电极210及n侧电极211a的一部或全部的表面全体上，即在n型层203的露出面203a及该露出面203a的侧面等元件表面全体上，形成由SiO₂构成的绝缘薄膜。在形成绝缘膜后，在从绝缘膜露出的p

15 侧电极210及n侧电极211a的表面上，分别形成接合用的垫片电极，使其与各欧姆用电极电导通。p侧垫片电极210b、n侧垫片电极211b，通过在各欧姆用的电极上叠层Ni、Ti及Au分别形成。

最后，通过切割基板201，得到一边长300 μ m的发光元件。

得到的发光元件，其发光峰波长约为400nm。

20 实施例28的发光装置的特性列于表5。

表5

	电流 If(mA)	电压 Vf(V)	放射分析 Radiometric (mW)	光度测量 Photometric(lm)	峰波长 Peak(nm)
发光装置	20	3.4	6.2	1.84	464

色调 x	色调 y	色温度 Tcp(K)	平均显色性 Ra	灯效率 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

由此，实施例28的发光装置，在白色区域显示出发光色。实施例28的发光装置，显示在360~430nm，430~500nm及500~730nm处具有发光峰

25 波长的发光光谱。更具体地是，显示出在390~410nm，455~475 nm及550~600nm处具有发光峰波长的发光光谱。被用400nm进行激发的发光元件所

激发的荧光体，实施例1的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 在绿色系区域具有发光峰波长、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 在从黄色到红色系区域具有发光峰波长、 $(\text{Ca}_{0.93}\text{Eu}_{0.05}\text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 在蓝色区域具有发光峰波长。通过这些荧光体的光的混色，可在白色系区域显示发光色。通过改变这些荧光体的配合量，可发出多种色调的白色光。因此，在作为激发光源采用紫外光来制造具有规定的白色光的发光装置的情况下，只通过变更荧光体的种类、配合比等，就能够变更发光色。

<实施例29：发光装置>

实施例29的发光装置，是作为激发光源使用在460nm处具有发光峰波长的发光元件的白光发光装置。实施例29的发光装置，也具有图1所示的结构。

即，实施例29的发光装置，在蓝宝石基板1上，形成n型及p型的GaN层的半导体层2，在该n型及p型的半导体层2上设置电极3，该电极3，通过导电线14与引线框13电连接。发光装置10的上部被荧光体11及涂覆部件12覆盖，用模制部件15覆盖引线框13、荧光体11及涂覆部件12等的外周。半导体层2，是在蓝宝石基板1上按 $n^+\text{GaN}:\text{Si}$ 、 $n\text{-AlGaN}:\text{Si}$ 、 $n\text{-GaN}$ 、 GaInN QWs 、 $p\text{-GaN}:\text{Mg}$ 、 $p\text{-AlGaN}:\text{Mg}$ 及 $p\text{-GaN}:\text{Mg}$ 的顺序叠层而成。刻蚀该 $n^+\text{GaN}:\text{Si}$ 层的一部分，形成n型电极。在该 $p\text{-GaN}:\text{Mg}$ 层上形成P型电极。引线框13使用含铁的铜。在安装引线13a的上部，设置用于搭载发光装置10的杯形部，在该杯形部的大致中央部的底面上，接合有该发光元件10。作为导电线14，使用金，在用于电连接电极3和导电线14的突起4上，实施镀Ni。作为涂覆部件12，使用按规定的比例混合环氧树脂和扩散剂、钛酸钡、氧化钛及所述荧光体11的混合物。模制部件15，采用环氧树脂。该炮弹型的发光装置1，为模制部件15的半径为2~4mm，高度约7~10mm的上部为半球型的圆筒型。

如果电流在实施例29的发光装置中流动，大致在460nm具有发光峰波长的蓝色发光元件10就发光。覆盖半导体层2的荧光体11，对该蓝色光进行色调变换。结果，能够提供发白光的实施例29的发光装置。

本发明的实施例29的发光装置的荧光体11，采用混合了实施例1的氧氮化物荧光体、和以 $\text{CaSrSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 表示的氮化物荧光体的荧光体11。该荧光体11与涂覆部件12一同混合。

实施例29的发光装置，透过发光元件10的一部分光。另外，发光元件10的部分光线激发荧光体11，该荧光体11进行波长转换，发出氧氮化物荧光体的绿色和氮化物荧光体的黄红至红色的光。通过这些发光元件10发出的蓝色光、氧氮化物荧光体发出的绿色光及氮化物荧光体发出的黄红至红色光的光混合，能够提供发白光的发光装置。

<实施例30：发光装置>

图30是表示本发明的实施例30的杯形部式的发光装置的图示。

在表示实施例30的发光装置的图30中，对与实施例28的发光装置的部件相同的部件附加同一符号，并省略其说明。发光元件10，使用在400nm处具有发光峰波长的发光元件。

实施例30的发光装置，是通过在实施例28的发光装置模制部件15的表面上，覆盖由使荧光体（未图示）分散的光透过性树脂构成的罩16构成。

在安装引线13a的上部，设置用于搭载发光元件10的杯形部，在该杯形部的大致中央部的底面上，接合有该发光元件10。在实施例30的发光装置中，在该杯形部的上部以覆盖发光元件10的方式设有荧光体11，但在实施例30的发光装置中，也可以只在罩16中含有荧光体。如果在发光元件10上不设置荧光体11，荧光体就能够不直接受发光元件10产生的热的影响。

在罩16中，进一步将荧光体均匀分散在光透过性树脂中。将含有该荧光体的光透过性树脂，成形为与模制部件15的形状嵌合的形状。或者，也可以采用在将含有荧光体的光透过性树脂注入规定的型箱内后，将该发光装置1压入该型箱内，进行成形的制造方法。作为罩16的光透过性树脂的具体材料，可采用环氧树脂、尿素树脂及硅酮树脂等温度特性及耐候性优良的透明树脂，硅溶胶，玻璃及无机粘合剂等。除上述树脂外，也可以使用三聚氰胺树脂、酚醛树脂等热固性树脂。另外，也可以使用聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯及聚苯乙烯等热塑性树脂，苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物及分段化聚氨基甲酸酯等热塑性橡胶。另外，也可以与荧光体一同含有扩散剂、钛酸钡、氧化钛、氧化铝等。另外，也可以含有光稳定剂及着色剂。罩16

中所含的荧光体，使用 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的氧氮化物荧光体及 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 的荧光体。安装引线13a的杯形部内所用的荧光体11，使用实施例3的氧氮化物荧光体。但是，由于在罩16中使用荧光体，因此也可以形成使氧氮化物荧光体含在罩16中，在安装引线13a的杯形部内只形成涂覆部件12的结构。

这样构成的发光装置中，由发光元件10发出的部分光激发荧光体11的氧氮化物荧光体，通过氧氮化物荧光体发出绿色光。另外，由发光元件10发出的部分光或由氧氮化物荧光体发出的部分光，激发罩16的荧光体，发出蓝色和黄色到红色的光。由此，氧氮化物荧光体的绿色光和罩16的荧光体的蓝色和黄色到红色光混合，结果，从罩16的表面，向外部发出白色系的光。

以下的实施例31~79，分别是有关本发明的氧氮化物荧光体的实施例。

<实施例31~56>

表6表示本发明的氧氮化物荧光体实施例31~56的特性。

另外，图32是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率的变化的图。激发光源，是400nm附近的光。图33是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率变化的图。激发光源，是460nm附近的光。图34是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的色调变化的CIE色度图。图35是图34的放大的CIE色度图。图36是表示用 $E_x=400\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图37是表示用 $E_x=460\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图38是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。图39是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。图40A是实施例36的氧氮化物荧光体的1000倍放大的SEM照片，图40B是实施例36的氧氮化物荧光体的5000倍放大的SEM照片，图40C是实施例36的氧氮化物荧光体的10000倍放大的SEM照片。

表6

	Eu的 配合比x	Ex=400nm				
		色调 x	色调 y	发光亮度 Y (%)	能量效率 E (%)	量子效率 Q (%)
实施例31	0.01	0.333	0.614	81.0	81.7	81.0
实施例32	0.015	0.340	0.612	87.2	87.8	87.3
实施例33	0.02	0.341	0.612	95.1	95.5	94.9
实施例34	0.025	0.345	0.609	97.3	97.5	96.9
实施例35	0.03	0.349	0.608	97.7	98.1	97.9
实施例36	0.035	0.356	0.604	100.0	100.0	100.0
实施例37	0.04	0.356	0.604	97.9	98.4	98.5
实施例38	0.045	0.363	0.600	97.4	97.7	97.9
实施例39	0.05	0.367	0.598	95.4	95.8	96.2
实施例40	0.07	0.378	0.590	89.0	90.1	91.2
实施例41	0.08	0.387	0.584	89.6	91.1	92.4
实施例42	0.1	0.394	0.579	87.3	89.5	91.4
实施例43	0.12	0.405	0.571	85.5	88.1	90.4
实施例44	0.14	0.416	0.562	84.8	88.8	91.5
实施例45	0.18	0.422	0.558	84.8	89.5	92.4
实施例46	0.18	0.425	0.556	79.9	84.3	87.0
实施例47	0.2	0.430	0.552	72.5	76.5	79.5
实施例48	0.22	0.438	0.546	71.7	76.3	79.5
实施例49	0.24	0.442	0.543	68.8	73.7	77.0
实施例50	0.26	0.446	0.539	61.1	66.2	69.2
实施例51	0.28	0.450	0.536	57.7	62.9	66.1
实施例52	0.3	0.449	0.537	48.3	52.9	55.4
实施例53	0.4	0.462	0.526	38.6	43.4	45.9
实施例54	0.5	0.471	0.519	31.0	35.7	38.0
实施例55	0.6	0.476	0.514	23.0	26.9	28.7
实施例56	0.7	0.482	0.508	16.6	20.2	21.8

	Eu的 配合比x	Ex=460nm				
		色调 x	色调 y	发光亮度 Y (%)	能量效率 E (%)	量子效率 Q (%)
实施例31	0.01	0.334	0.623	59.6	57.4	55.0
实施例32	0.015	0.339	0.620	67.0	64.6	62.2
实施例33	0.02	0.340	0.621	81.5	78.0	75.0
实施例34	0.025	0.343	0.618	83.2	79.8	77.0
实施例35	0.03	0.347	0.616	84.3	81.0	78.1
实施例36	0.035	0.352	0.614	94.1	89.8	86.7
实施例37	0.04	0.354	0.612	91.2	87.4	84.5
实施例38	0.045	0.358	0.610	96.3	92.2	89.2
实施例39	0.05	0.363	0.607	96.6	92.7	89.9
实施例40	0.07	0.375	0.597	97.1	94.0	92.0
实施例41	0.08	0.380	0.593	97.7	95.0	93.0
实施例42	0.1	0.390	0.586	97.4	95.4	94.2
实施例43	0.12	0.400	0.578	100.0	98.5	97.9
实施例44	0.14	0.408	0.571	99.6	99.1	98.7
实施例45	0.18	0.414	0.566	99.4	100.0	100.0
实施例46	0.18	0.417	0.564	95.2	95.9	96.0
实施例47	0.2	0.424	0.559	89.3	90.2	90.8
实施例48	0.22	0.430	0.555	91.5	93.4	94.2
实施例49	0.24	0.434	0.551	87.0	89.1	90.1
实施例50	0.26	0.438	0.547	78.2	81.0	82.1
实施例51	0.28	0.441	0.545	73.9	77.0	78.3
实施例52	0.3	0.441	0.545	61.4	63.6	64.6
实施例53	0.4	0.453	0.535	53.3	56.3	57.7
实施例54	0.5	0.460	0.529	43.7	46.9	48.4
实施例55	0.6	0.466	0.524	33.6	36.6	37.8
实施例56	0.7	0.471	0.518	23.4	26.5	27.6

实施例31~56, 是 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 。当使用400nm附近的激发光源照射实施例31~56时, 以发光亮度、能量效率及量子效率最高的实施例36为基准, 以其相对值表示其它实施例的发光亮度、能量效率及量子效率。当使用460nm附近的激发光源照射实施例31~56时, 以发光亮度最高的实施例43为基准, 以其相对值表示其它实施例的发光亮度。另外, 以能量效率及量子效率最高的实施例45为基准, 以其相对值表示其它实施例的能量效率及量子效率。

首先，原料使用 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。该原料分别粉碎至0.1至 $3.0\ \mu\text{m}$ 。粉碎后，实施例31~56中按规定量称量。由于Sr的一部分被Eu取代，因此氧氮化物荧光体以 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ($0 < x < 1$)表示。

在称量上述数量后，在氮气气氛下，在球箱内，均匀混合规定量的
5 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。

在实施例35中，原料的混合比率（摩尔比）为， $\text{Sr}_3\text{N}_2:\text{Si}_3\text{N}_4:\text{SiO}_2:\text{Eu}_2\text{O}_3$ 为Sr:Si:O:Eu=0.97:2:2:0.03。以达到该混合比率的方式，称量 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 ，进行混合。实施例31~56中，以达到规定的摩尔比的方式，变化 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 的Sr浓度及Eu的配合比。表中
10 Eu的配合比表示Eu的摩尔比。

混合上述化合物，在氮气气氛中，将混合物投入氮化硼坩埚中，在大约 1500°C 下，进行5小时烧成。

由此，得到作为目标的氧氮化物荧光体。所得氧氮化物荧光体的由原料配合比得到的理论组成为 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)。

15 测量实施例35的氧氮化物荧光体的O及N的重量%的结果，总量中，含有15.3重量%O及10.1重量%N。O与N的重量比为O:N=1:0.66。

对于实施例31~56的氧氮化物荧光体，采用氮化硼材质坩埚，在氮气气氛下进行烧成。关于坩埚，不太优选使用金属制坩埚。这是因为，例如，在使用Mo制坩埚的情况下，浸蚀该坩埚，容易引起发光特性的降低。因此，
20 优选使用氧化铝等陶瓷制的坩埚。

实施例31~56的烧成品，都是结晶性的粉末或颗粒。粒径大约为1~5 μm 。

测定实施例31~56的氧氮化物荧光体的激发光谱。测定结果表明，在290nm~490nm处被强烈激发。

25 以 $\text{Ex}=400\text{nm}$ 激发实施例31~56的氧氮化物荧光体。实施例31的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.333$ 及色调 $y=0.614$ 的黄绿色区域具有发光色。实施例36的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.356$ 及色调 $y=0.604$ 的黄绿色区域具有发光色。在色度坐标上，如果增加Eu的配合比，色调 x 就会向右方移动，色调 y 就会向下方移动。关于发光亮度，如果增加Eu的配合比，
30 发光亮度就会逐渐提高，在实施例36中，发光亮度最高。如果进一步增加Eu

的配合比，发光亮度就会下降。另一方面，关于量子效率，如果增加Eu的配合比，量子效率就会逐渐提高，在实施例36中，量子效率最高。如果进一步增加Eu的配合比，量子效率就会下降。这里，实施例31~47，能够提供维持高的发光效率及高的量子效率，同时具有规定色调的氧氮化物荧光体。

以 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例31~56的氧氮化物荧光体。由于 $E_x=460\text{nm}$ 为蓝色系发光元件常用的波长区，因此用该波长区进行激发。结果，实施例31的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.334$ 及色调 $y=0.623$ 的黄绿色区域具有发光色。在色度坐标中，如果增加Eu的配合比，色调 x 就会向右方移动，色调 y 就会向下方移动。实施例43的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.400$ 及色调 $y=0.578$ 的黄绿色区域具有发光色。此外，如果增加Eu的配合比，发光亮度就会逐渐提高，在实施例43中，发光亮度最高。如果进一步增加Eu的配合比，发光亮度就会下降。另一方面，关于量子效率，如果增加Eu的配合比，量子效率就会逐渐提高，在实施例45中，量子效率最高。如果进一步增加Eu的配合比，量子效率就会下降。这里，实施例32~51，能够提供维持高的发光亮度及高的量子效率，同时具有规定色调的氧氮化物荧光体

另外，实施例31~56的氧氮化物荧光体的温度特性极好。温度特性是以 25°C 下的发光亮度为100%的相对亮度表示。粒径，是利用称为F.S.S. S.No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) 的空气透过法得到的值。实施例31~56的温度特性，在 100°C 时为85%以上。在 200°C 时为55%以上。

测定了上述这些氧氮化物荧光体的X射线衍射图，结果表明，都显示锐利的衍射峰，所得荧光体是具有规则性的结晶性的化合物。该结晶结构为斜方晶。

<实施例57~70>

表7表示本发明的氧氮化物荧光体的实施例57~70的特性。

另外，图41是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率变化的图。激发光源为 400nm 附近的光。图42是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率变化的图。激发光源为 460nm 附近的光。图43是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激

- 活剂R的含量时的色调变化的CIE色度图。图44是放大图43的CIE色度图。图45是表示用 $E_x=400\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图46是表示用 $E_x=460\text{nm}$ 激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图47是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。图48是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

表7

	Ex=400nm			
	Eu配合比x	发光峰 (nm)	色调x	色调y
实施例57	0.01	558	0.442	0.549
实施例58	0.02	559	0.428	0.546
实施例59	0.03	559	0.433	0.543
实施例60	0.06	565	0.444	0.536
实施例61	0.09	566	0.451	0.530
实施例62	0.12	564	0.456	0.526
实施例63	0.15	566	0.460	0.524
实施例64	0.2	567	0.464	0.522
实施例65	0.3	567	0.473	0.516
实施例66	0.4	570	0.485	0.506
实施例67	0.5	580	0.499	0.494
实施例68	0.6	572	0.502	0.492
实施例69	0.7	574	0.500	0.494
实施例70	0.8	572	0.497	0.496

	Eu配合比 x	峰强度	发光亮度 Y (%)	能量效率 E (%)	量子效率 Q (%)
实施例57	0.01	99.3	99.4	98.7	98.5
实施例58	0.02	100.0	100.0	100.0	100.0
实施例59	0.03	94.3	94.1	94.6	95.0
实施例60	0.06	76.8	76.5	78.7	79.6
实施例61	0.09	70.0	69.5	72.7	74.1
实施例62	0.12	73.1	72.7	77.2	78.8
实施例63	0.15	74.0	72.9	77.2	79.0
实施例64	0.2	79.2	77.1	81.7	83.7
实施例65	0.3	80.2	76.6	82.0	84.3
实施例66	0.4	71.3	67.8	76.0	79.0
实施例67	0.5	69.4	65.4	76.2	79.9
实施例68	0.6	48.7	45.1	51.7	53.9
实施例69	0.7	49.4	45.8	51.9	54.1
实施例70	0.8	28.7	26.9	30.2	31.4

实施例57~70, 是用 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 表示的氧氮化物荧光体。在采用400nm附近的激发光源照射实施例57~70时, 以发光亮度、能量效率及量子效率最高的实施例58为基准, 以其相对值表示其它实施例的发光亮度、能量效率及量子效率。在采用460nm附近的激发光源照射实施例57~70时, 以发光亮度、能量效率及量子效率最高的实施例65为基准, 以其相对值表示其它实施例的发光亮度、能量效率及量子效率。

作为原料, 使用 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。采用这些原料, 并利用与实施例31相同的制造方法, 进行实施例57~70的氧氮化物荧光体的制造。以使该原料达到规定摩尔比的方式进行制造。所得氧氮化物荧光体的理论组成为 $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)。将部分Ca用Eu取代。表中Eu的配合比表示Eu的摩尔比。

测定实施例58的氧氮化物荧光体中的O及N重量%, 结果在总量中含有19.5重量%O及17.5重量%N。O与N的重量比为O:N=1:0.90。

实施例57~70的烧成品, 都是结晶性的粉末或颗粒。粒径大约为1~8 μm 。

测定实施例57~70的氧氮化物荧光体的激发光谱。测定结果表明, 在290nm~520nm处被强烈激发。

以 $E_x=400\text{nm}$ 激发实施例57~70的氧氮化物荧光体。实施例58的氧氮化物荧光体, 在色调 $x=0.428$ 及色调 $y=0.546$ 的黄绿色区域具有发光色。实施例57的氧氮化物荧光体, 在色调 $x=0.422$ 及色调 $y=0.549$ 的黄绿色区域具有发光色。在色度坐标中, 如果增加Eu的配合比, 色调 x 就会向右方移动, 色调 y 就会向下方移动。发光亮度、能量效率、量子效率在实施例58中最高。这里, 实施例57~67, 能够提供维持高的发光亮度及高的量子效率, 同时具有规定色调的氧氮化物荧光体。

以 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例57~70的氧氮化物荧光体。由于 $E_x=460\text{nm}$ 为蓝色系发光元件常用的波长区, 因此用该波长区进行激发。结果, 实施例65的氧氮化物荧光体, 在色调 $x=0.464$ 及色调 $y=0.524$ 的黄色区域具有发光色。在色度坐标中, 如果增加Eu的配合比, 色调 x 就会向右方移动, 色调 y 就会向下方移动。此外, 如果增加Eu的配合比, 发光亮度、能量效率、量子效率就会逐渐提高, 在实施例65中发光亮度最高。如果进一步增

加Eu的配合比，发光亮度就会下降。这里，实施例57~69能够提供维持高的发光亮度及高的量子效率，同时具有规定色调的氧氮化物荧光体

测定了上述这些氧氮化物荧光体的X射线衍射图，结果表明，都显示锐利的衍射峰，所得荧光体是具有规则性的结晶性的化合物。该结晶结构为斜方晶。

<实施例71~78>

表8表示本发明的氧氮化物荧光体的实施例71~78的特性。

另外，图49是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的峰强度的变化的图。激发光源为400nm及460nm附近的光。图50是表示变化氧氮化物荧光体的组成中所含激活剂R的含量时的发光效率的变化的图。激发光源为Ex400nm的光。图51是表示用Ex=400nm激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图52是表示用Ex=460nm激发氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图53是表示氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。图54是表示氧氮化物荧光体的反射光谱的图。

表8

	Eu的配合比	Ex=400nm			峰强度
		发光峰 (nm)	色调 x	色调 y	
实施例71	0.01	495	0.090	0.458	100.3
实施例72	0.02	496	0.101	0.485	100.0
实施例73	0.03	497	0.116	0.507	90.1
实施例74	0.04	498	0.113	0.504	89.2
实施例75	0.05	499	0.132	0.521	83.6
实施例76	0.1	498	0.247	0.477	22.5
实施例77	0.15	518	0.289	0.556	8.4
实施例78	0.2	531	0.317	0.599	5.7

15

20

25

	Eu的 配合比	发光亮度 y (%)	能量效率 E (%)	量子效率 Q (%)
实施例71	0.01	90.8	96.6	96.0
实施例72	0.02	100.0	100.0	100.0
实施例73	0.03	102.3	96.0	96.5
实施例74	0.04	95.7	92.1	92.6
实施例75	0.05	102.9	92.9	94.1
实施例76	0.1	54.4	42.3	45.0
实施例77	0.15	40.3	23.7	25.5
实施例78	0.2	27.7	14.2	15.3

		Ex=460nm	
	Eu的配合比	发光峰(nm)	峰强度
实施例71	0.01	495	95.2
实施例72	0.02	496	100.0
实施例73	0.03	498	94.2
实施例74	0.04	498	96.7
实施例75	0.05	499	93.3
实施例76	0.1	500	28.2
实施例77	0.15	504	9.1
实施例78	0.2	536	4.0

实施例71~78是 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 。当使用400nm附近的激发光源照射实施例71~78时，以实施例72为基准，用其相对值表示其它实施例的峰强度、
5 发光亮度、能量效率及量子效率。当使用460nm附近的激发光源照射实施例71~78时，以实施例72为基准，用其相对值表示其它实施例的峰强度。

作为原料，使用 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。采用这些原料，并利用与实施例31相同的制造方法，进行实施例71~78的氧氮化物荧光体的制造。以使该原料达到规定摩尔比的方式进行制造。所得氧氮化物荧光体的
10 理论组成为 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0 < x < 1$)。部分Ba用Eu取代。表中Eu的配合比表示Eu的摩尔比。

测定实施例72的氧氮化物荧光体中的O及N重量%，结果在总量中，含有11.3重量%O及10.6重量%N。O与N的重量比为O : N = 1 : 0.94。

实施例71~78的烧成品，都是结晶性的粉末或颗粒。粒径大约为1~8
15 μm 。

测定实施例71~78的氧氮化物荧光体的激发光谱。测定结果表明，在从290nm到比480nm长的波长区域被强烈激发。

以 $E_x=400\text{nm}$ 激发实施例71~78的氧氮化物荧光体。实施例72的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.101$ 及色调 $y=0.485$ 的绿色区域具有发光色。实施例75的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.132$ 及色调 $y=0.521$ 的绿色区域具有发光色。在色度坐标中，如果增加Eu的配合比，色调 x 就会向右方移动，色调 y 就会向上方移动。关于发光亮度，实施例75中最高。关于能量效率、量子效率，实施例72中最高。这里，实施例71~75，能够提供维持高的发光亮度及高的量子效率，同时具有规定色调的氧氮化物荧光体。

以 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例71~78的氧氮化物荧光体。由于 $E_x=460\text{nm}$ 为蓝色系发光元件常用的波长区，因此用该波长区进行激发。结果，实施例72的氧氮化物荧光体，具有最高的峰强度。

另外，实施例71~78的氧氮化物荧光体的温度特性极好。实施例71~78的温度特性，在 100°C 时为90%以上。在 200°C 时为65%以上。

测定了上述这些氧氮化物荧光体的X射线衍射图，结果表明，都显示锐利的衍射峰，所得荧光体是具有规则性的结晶性的化合物。该结晶结构为斜方晶。

<实施例79>

图55是表示用 $E_x=400\text{nm}$ 激发实施例79的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图56是表示用 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例79的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图57是表示实施例79的氧氮化物荧光体的标准化的激发光谱的图。图58是表示实施例79的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。图59A是实施例79的氧氮化物荧光体的1000倍放大的SEM照片，图59B是实施例79的氧氮化物荧光体的10000倍放大的SEM照片。

实施例79，是 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 。

首先，作为原料，使用 Ca_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。将该原料分别粉碎至 $0.1\sim 3.0\ \mu\text{m}$ 。粉碎后，实施例79使用以下数量的原料。

Ca_3N_2 : 6.01g

Si_3N_4 : 5.99g

SiO_2 : 7.36g

Eu₂O₃ : 0.66g

在称量上述数量后, 利用与实施例31~56相同的制造方法, 进行制造。
实施例79的Eu配合比为0.43mol%。

在实施例79中, 原料的混合比(摩尔比)为, Ca₃N₂ : Si₃N₄ : SiO₂ :
5 Eu₂O₃ = 1 : 1.05 : 3.02 : 0.046。

由此, 制造作为目标的氧氮化物荧光体。所得氧氮化物荧光体的理论
组成, 为CaSi₂O₂N₂ : Eu。

测定实施例79的氧氮化物荧光体的O及N重量%, 结果在总量中, 含有
18.8重量%O及17.1重量%N。O与N的重量比, 为O : N = 1 : 0.94。

10 以Ex = 400nm激发实施例79的氧氮化物荧光体。实施例79的氧氮化物
荧光体, 在色调x = 0.434及色调y = 0.543的黄绿色区域具有发光色。另外,
温度特性极好。

测定了上述这些氧氮化物荧光体的X射线衍射图, 结果可知都显示锐
利的衍射峰, 所得荧光体为具有规则性的结晶性化合物。该结晶结构为斜
15 方晶。

<实施例80 : 发光装置>

使用上述氧氮化物荧光体, 制造实施例80的发光装置。作为激发光源,
使用具有400nm的发光光谱的发光元件。作为荧光体, 使用实施例79的
CaSi₂O₂N₂ : Eu、和Ca₂Si₅N₈ : Eu及(Ca_{0.93}、Eu_{0.05}、Mn_{0.02})₁₀(PO₄)₆Cl₂。
20 实施例80的发光装置为图1所示的结构。图26是表示本发明的发光元件的
平面图。图27是表示本发明的发光元件的A-A'的剖面图。图60是表示发光
装置1的发光光谱的图。图61是表示本发明的发光装置1的色度坐标的色度
图(JIS Z8110)。

在实施例80的发光装置中, 使用与实施例28的发光装置所用的发光元
25 件相同的发光元件。

实施例80的发光装置1的特性列于表9。

表9

	电流 If(mA)	电压 Vf (V)	放射分析 Radiometric(mW)	光度测定 Photometric(lm)	峰波长 Peak(nm)
发光装置	20	3.4	6.2	1.84	464

色调 x	色调 y	色温度 Tcp (K)	平均显色性 Ra	灯效率 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

如上所述构成的实施例80的发光装置，显示白色区的发光色。实施例
 5 80的发光装置，显示在360~430nm、430~500nm及500~730nm处具有发
 光峰波长的发光光谱。更具体是，显示在390~410nm、455~475nm及550~
 600nm处具有发光峰波长的发光光谱。对于被以400nm进行激发的发光元
 件所激发的荧光体而言，实施例79的 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 在绿色系区域具有发
 光峰波长、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 在从黄色到红色系区域具有发光峰波长、及
 10 $(\text{Ca}_{0.093}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 在蓝色系和黄红色区域具有发光峰
 波长。通过由这些荧光体产生的光的混色，在白色系区域显示发光色。通
 过变化这些荧光体的配合量，发出具有各种色调的白色光。因此，在作为
 激发光源采用紫外光制造具有规定的白色光的发光装置时，只通过变化荧
 光体的种类、配合比等，就能够变更发光色。

15 <实施例81：发光装置>

实施例81的发光装置，是关于作为激发光源使用发光峰波长460nm的
 发光元件的白色系发光装置，在实施例29的发光装置（图1的结构）中，
 除采用混合了实施例31的氧氮化物荧光体及以 $\text{CaSrSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 表示的氮化
 物荧光体的荧光体11以外，与实施例29相同地构成。

20 如果在该实施例81的发光装置中电流流动，大致在460nm处具有发光
 峰波长的蓝色系发光元件10发光。覆盖半导体层2的荧光体11对该蓝色光
 进行色调变换。结果，能够提供发白色光的实施例81的发光装置。

即，在实施例81的发光装置中，发光元件10的一部分光透过。另外，
 发光元件10的一部分光激发荧光体11，该荧光体11进行波长转换，发出氧
 25 氮化物荧光体的绿色和氮化物荧光体的黄色到红色的光。通过来自这些发

光元件10的蓝色光、来自氧氮化物荧光体的绿色光、和来自氮化物荧光体的黄红至红色光的混合，能够提供发白光的发光装置。

<实施例82：发光装置>

5 实施例82的发光装置，除在实施例30的发光装置中，按以下变更荧光体以外，与实施例30同样地构成。

即，在实施例82的发光装置中，作为罩16，推荐 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的氮化物荧光体和 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 的荧光体，作为安装引线13a的杯形部内的荧光体11，使用实施例33的氧氮化物荧光体。另外，在罩16中，也可以与实施例30同样地，含有所有的荧光体。

10 这样构成的实施例82的发光装置中，从发光元件10发出的光的一部分激发荧光体11的氧氮化物荧光体，发出绿色光。另外，发光元件10发出的光的一部分，或从氧氮化物荧光体发出的光的一部分，激发罩16的荧光体，发出从蓝色和黄色至红色的光。由此，氧氮化物荧光体的绿色光和罩16的荧光体的蓝色和黄色至红色的光混合，其结果从罩16的表面，向外部发出
15 白色系的光。

以下，实施例83~87是关于本发明的实施方式6的实施例。

<实施例83~87>

图63是表示用 $E_x=400\text{nm}$ 激发实施例83~87的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图64是表示用 $E_x=460\text{nm}$ 激发实施例83~87的氧氮化物荧光体时的发光光谱的图。图65是表示实施例83~87的氧氮化物荧光体的激发光谱的图。图66是表示实施例83~87的氧氮化物荧光体的反射光谱的图。图67是实施例83的氧氮化物荧光体的SEM照片。图67A是1000倍的照片。图67B是5000倍的照片。

25 实施例83~87中，用Eu取代部分Ba，改变该Eu的浓度。实施例83，为 $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例84，为 $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例85，为 $\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例86，为 $\text{Ba}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。实施例87，为 $\text{Ba}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 。

首先，作为原料，使用 Ba_3N_2 、 Si_3N_4 、 SiO_2 及 Eu_2O_3 。将该原料分别粉碎至 $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 。粉碎后，实施例83中，按上述组成，使用以下数量的原料，其中，Eu对Ba的摩尔比，为 $\text{Ba}:\text{Eu}=0.97:0.03$ 。
30

Ba₃N₂ : 5.60g

Si₃N₄ : 1.88g

SiO₂ : 2.31g

Eu₂O₃ : 0.21g

5 秤量上述数量后, 均匀地混合Ba₃N₂、Si₃N₄、SiO₂及Eu₂O₃。

混合上述化合物后, 在氨气气氛中, 将混合物投入氮化硼坩埚中, 在大约1500℃下, 进行大约5小时烧成。

由此, 得到作为目标的氧氮化物荧光体。所得氧氮化物荧光体的理论组成为BaSi₂O₂N₂ : Eu。

10 测定实施例83的氧氮化物荧光体的O及N重量%, 结果在总量中, 含有12.1重量%O及8.9重量%N。O与N的重量比, 为O : N=1 : 0.74。

实施例的氧氮化物荧光体, 是使用氮化硼材质的坩埚, 在氨气气氛进行烧成而得。关于坩埚, 不太优选使用金属制的坩埚。是因为在使用金属制的坩埚的情况下, 浸蚀坩埚, 引起发光特性的降低。由此, 优选使用氧化铝等陶瓷制的坩埚。

15 实施例84, 是改变了Eu的配合比的实施例。是用Eu取代部分Ba的氧氮化物荧光体。秤量以下数量的被粉碎成细细的粉末。其中, Eu对Ba的摩尔比, 为Ba : Eu=0.95 : 0.05。

Ba₃N₂ : 5.48g

20 Si₃N₄ : 1.91g

SiO₂ : 2.28g

Eu₂O₃ : 0.35g

在与实施例83相同的条件下, 混合该原料, 进行烧成。

25 实施例85, 是改变了Eu的配合比的实施例。是以Eu取代部分Ba的氧氮化物荧光体。秤量以下数量的被粉碎成细细的粉末。其中, Eu对Ba的摩尔比, 为Ba : Eu=0.90 : 0.10。

Ba₃N₂ : 5.18g

Si₃N₄ : 1.97g

SiO₂ : 2.18g

30 Eu₂O₃ : 0.69g

在与实施例85相同的条件下，混合该原料，进行烧成。

实施例86，是改变了Eu的配合比的实施例。是以Eu取代部分Ba的氧氮化物荧光体。称量以下数量的被粉碎成细细的粉末。其中，Eu对Ba的摩尔比，为Ba：Eu=0.85：0.15。

- 5 Ba₃N₂：4.87g
Si₃N₄：2.03g
SiO₂：2.09g
Eu₂O₃：1.03g

在与实施例83相同的条件下，混合该原料，进行烧成。

- 10 实施例87，是改变了Eu的配合比的实施例。是以Eu取代部分Ba的氧氮化物荧光体。称量以下数量的被粉碎成细细的粉末。其中Eu对Ba的摩尔比，为Ba：Eu=0.80：0.20。

- Ba₃N₂：4.57g
Si₃N₄：2.10g
15 SiO₂：1.99g
Eu₂O₃：1.37g

在与实施例83相同的条件下，混合该原料，进行烧成。

实施例83~87的烧成品，都是结晶性的粉体或颗粒。粒径大约为1~5 μm。

- 20 表10表示以Ex=400nm激发实施例83~87的氧氮化物荧光体时的发光特性。

表10

	Eu浓度 (mol)	色调 x	色调 y	发光亮度 (%)	量子效率 (%)	发光峰波长 (nm)
实施例83	0.03	0.106	0.471	100.0	100.0	496
实施例84	0.05	0.121	0.481	85.5	83.9	498
实施例85	0.10	0.247	0.477	45.2	40.1	500
实施例86	0.15	0.289	0.556	33.4	22.8	504
实施例87	0.20	0.317	0.599	23.0	13.7	536

测定实施例83~87的氧氮化物荧光体的激发光谱。测定结果表明，实施例83至86在370 nm至470 nm处的激发比在接近350 nm处更强。

测定实施例83~87的氧氮化物荧光体的反射光谱。测定结果表明，实施例83~87在290nm~470nm范围呈现高吸收率。因此，可高效率吸收从
5 290nm到470nm的来自激发光源的光，能够进行波长转换。

作为激发光源，向实施例83~87的氧氮化物荧光体，照射 $E_x=400\text{nm}$ 附近的光，使其激发。实施例83的氧氮化物荧光体，在色调 $x=0.106$ 及色调 $y=0.471$ 、发光峰波长 $\lambda_p=496\text{nm}$ 的绿色区域具有发光色。实施例84，
10 在色调 $x=0.121$ 及色调 $y=0.481$ 、 $\lambda_p=498\text{nm}$ 的绿色区域具有发光色。实施例85在色调 $x=0.247$ 及色调 $y=0.477$ 、 $\lambda_p=500\text{nm}$ 的绿色区域具有发光色。实施例83~85的氧氮化物荧光体，都呈现比以往的荧光体更高的发光效率。尤其，实施例83~86的氧氮化物荧光体，呈现比实施例87更高的发光效率。另外，对于实施例84~87，以实施例83的发光亮度及量子效率为100%，用其相对值表示。

15 表11表示实施例83的氧氮化物荧光体的温度特性。温度特性是以将25℃的发光亮度为100%时的相对亮度来表示。激发光源是 $E_x=400\text{nm}$ 附近的光。

表11

温度(℃)	发光亮度(%)	量子效率(%)
25	100.0	100.0
50	97.0	97.4
100	88.8	90.2
150	79.2	81.7
200	64.7	68.2

20

结果表明，在将氧氮化物荧光体升温到100℃时，维持高达88.8%的发光亮度，即使再升温到200℃，也维持高达64.7%的发光亮度。由此，氧氮化物荧光体呈现极好的温度特性。

25 测定了上述这些氧氮化物荧光体的X射线衍射图，结果发现都显示锐利的衍射峰，所得荧光体为具有规则性的结晶性化合物。

<实施例88：发光装置>

采用上述氧氮化物荧光体，制造实施例88的发光装置。作为激发光源，是使用具有400nm的发光光谱的发光元件。具体是，在实施例28的发光装置中，除了作为荧光体11而使用实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、和 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、和 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、和 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 以外，与实施例28相同地构成。

图68是表示实施例88的发光装置的发光光谱（模拟）的图。图69是表示实施例88~90的发光装置的色度坐标（模拟）的图。该实施例88的发光装置在4000~5000K范围内调整色温度。

在实施例88的发光装置中，使用实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 、和 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、和 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、和 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ，但可适当的变更该配合比。使用 $\text{Ex}=400\text{nm}$ 的激发光源，照射这些荧光体。这些荧光体吸收来自该激发光源的光，进行波长转换，具有规定的发光波长。实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ，在470nm~530nm具有发光峰波长。 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ，在440~500nm具有发光峰波长。 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，在500~650nm具有发光峰波长。 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ ，在580nm~730nm具有发光峰波长。

表12表示实施例88的发光装置的特性及显色性。但是，该实施例88的发光装置的特性及显色性是模拟的，在实际制造的情况下，引起自吸收，认为会产生波长偏差。作为比较例1的发光装置，采用 $\text{Ex}=400\text{nm}$ 的激发光源，使用 $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 、和 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 。

表12

	发光特性 (Ex=400nm)			
	色调x	色调y	色温度(K)	可见度效率(%)
比较例1的发光装置	0.356	0.371	4693	100
实施例88的发光装置	0.363	0.365	4449	81.5

	平均显色评价指数	特殊显色评价指数						
	Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
比较例1的发光装置	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9
实施例88的发光装置	88.2	94.6	89.3	84.6	85.9	92.0	86.2	84.8

	特殊显色评价指数							
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
比较例1的发光装置	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1
实施例88的发光装置	88.1	96.1	75.7	89.9	75.3	92.4	91.3	92.4

对于被用400nm进行激发的发光元件所激发的荧光体而言，实施例83的BaSi₂O₂N₂:Eu在蓝绿色至绿色系区域具有发光峰波长，(Ca_{0.93}、Eu_{0.05}、Mn_{0.02})₁₀(PO₄)₆Cl₂在蓝紫色至蓝色系区域具有发光峰波长，(Y、Gd)₃(Al、Ga)₅O₁₂:Ce在绿色至黄红色系区域具有发光峰波长，SrCaSi₅N₈:Eu在黄红色至红色系区域具有发光峰波长。通过这些荧光体的光的混色，在白色区域显示发光色。由此，实施例88的发光装置，在白色系区域显示发光色。另外，由于使用可见度特性低的400nm附近的激发光源，因此通过变化荧光体的配合比，能够容易改变色调。尤其，在比较例1所示的白光系发光装置中，其平均显色评价指数(Ra)为76.0，但实施例88的白色系发光装置，其平均显色评价指数(Ra)达到88.1，极佳。由此，改进了显色性。另外，特殊显色评价指数(R1~R15)在几乎所有的比色图表，显色性都得到改善。另外，比较例1所示的白色系发光装置的特殊显色评价指数(R9)为-1.9，而实施例88的白色系发光装置的特殊显色评价指数(R9)为96.1，极佳。该特殊显色评价指数(R9)是彩度较高的红色的比色图表。可见度效率是以将比较例1的发光装置为100%时的相对值来表示。

<实施例89及90：发光装置>

实施例89及90的发光装置，是关于激发光源采用发光峰波长460nm的发光元件的白色系发光装置。该实施例89及90的发光装置，除在实施例29的发光装置中，作为荧光体11使用以下荧光体以外，与实施例29相同地构成(基本构成，见图1)。图70是表示实施例89及90的发光装置的发光光谱图(模拟)的图。

(实施例89及90的发光装置中的荧光体)

用于本发明的实施例89及90的发光装置的荧光体11，是混合实施例83的氧氮化物荧光体、以 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 表示的YAG荧光体、及以 $CaSrSi_5N_8:Eu$ 表示的氮化物荧光体的荧光体。该荧光体11，与涂覆部件12一起混合。其配合比可适宜变更。采用 $Ex=460nm$ 的激发光源照射这些荧光体11。这些荧光体11，吸收来自该激发光源的光，进行波长转换，具有规定的发光波长。实施例83的 $BaSi_2O_2N_2:Eu$ 在 $470nm\sim 530nm$ 处具有发光峰波长。 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 在 $500\sim 650nm$ 处具有发光峰波长。 $SrCaSi_5N_8:Eu$ 在 $580nm\sim 730nm$ 处具有发光峰波长。

如果电流在实施例89及90的发光装置中流动，大致在 $460nm$ 具有发光峰波长的蓝色系发光元件10就发光。在实施例89及90的发光装置中，发光元件10的一部分光透过。此外，发光元件10的一部分光激发荧光体11，进行波长转换，该荧光体11具有规定的发光波长。通过这些来自发光元件10的蓝色光和来自荧光体11的光的混合，能够提供发白色光的发光装置。

即，覆盖半导体层2的荧光体11，对来自发光元件的部分蓝色光进行色调变换。其结果，能够提供发白色光的实施例89及90的发光装置。

(实施例89及90的发光装置的特性)

表13表示实施例89及90的发光装置的特性及显色性。但是，实施例89及90的发光装置的特性及显色性均为模拟的，在实际制造发光装置的情况下，认为会引起自吸收，产生波长偏差。作为比较例2的发光装置，采用 $Ex=460nm$ 的激发光源，使用 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 。此外，实施例89及90是峰值相同时的发光光谱。

表13

	发光特性 ($Ex=460nm$)			
	色调x	色调y	色温度(K)	可见度效率(%)
比较例2的发光装置	0.356	0.371	4693	100
实施例89的发光装置	0.352	0.358	4773	86.1
实施例90的发光装置	0.356	0.360	4643	81.8

	平均显色评价指数	特殊显色评价指数						
	Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
比较例2的发光装置	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9
实施例89的发光装置	84.5	93.9	92.3	85.2	72.4	86.5	91.3	77.5
实施例90的发光装置	83.1	93.5	86.0	79.9	96.0	88.0	83.2	96.6

	特殊显色评价指数							
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
比较例2的发光装置	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1
实施例89的发光装置	77.1	70.7	87.0	73.8	63.1	97.9	92.4	88.0
实施例90的发光装置	81.5	94.1	70.5	81.3	65.0	90.8	89.2	88.3

关于被来自发光元件的波长460nm光激发的荧光体的发光光谱，实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 在蓝绿色至绿色系区域具有发光峰波长， $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 在绿色至黄红色系区域具有发光峰波长， $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 在黄红色至红色系区域具有发光峰波长。通过这些荧光体的光混色，在白色系区域显示发光色。由此，实施例89及90的发光装置，作为整体在白色区域显示发光色。此外，由于作为激发光源采用460nm附近的可见光，不使用发蓝色光的荧光体，因此随着波长转换的发光效率的损耗少。进而，通过变化荧光体的配合比，能够容易改变色调。尤其，在比较例2所示的白色系发光装置中，其平均显色评价指数(Ra)为76.0，但实施例89及90的发白色系发光装置，其平均显色评价指数(Ra)为84.5及83.1，极佳。由此可改进显色性。此外，特殊显色评价指数(R1~R15)，在几乎所有的比色图表中显色性都得到改善。另外，比较例2所示的白色系发光装置的特殊显色评价指数(R9)为-1.9，而实施例89及90的白色系发光装置的特殊显色评价指数(R9)为70.7和94.1，极佳。该特殊显色评价指数(R9)，是彩度较高的红色的比色图表。可见度效率，是以将比较例1的发光装置为100%时的相对值来表示。

<实施例91：发光装置>

实施例91的发光装置，是关于激发光源采用发光峰波长457nm的发光元件的白色系发光装置。基本结构为图1所示的结构。图71是表示实施例91及92的发光装置的发光光谱的图。

(发光元件)

如果使电流在实施例91的发光装置中流动，大致在457 nm具有发光峰波长的蓝色系发光元件10就发光。覆盖半导体层2的荧光体11对该蓝色光进行色调变换。结果，能够提供发白色光的实施例91的发光装置。

(荧光体)

5 用于本发明的实施例91的发光装置中的荧光体11，是使用混合了实施例83的氧氮化物荧光体、以 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 表示的YAG荧光体及以 $CaSrSi_5N_8:Eu$ 表示的氮化物荧光体的荧光体11。该荧光体11是与涂覆部件12被混合在一起。其配合比可适宜变更。使用 $E_x=457\text{ nm}$ 的激发光源照射这些荧光体11。这些荧光体11，吸收来自该激发光源的光，
10 进行波长转换，具有规定的发光波长。实施例83的 $BaSi_2O_2N_2:Eu$ ，在 $470\text{ nm}\sim 530\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ ，在 $500\sim 650\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。 $SrCaSi_5N_8:Eu$ ，在 $580\text{ nm}\sim 730\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。

15 实施例91的发光装置中，发光元件10的一部分光透过。此外，发光元件10的部分光将激发荧光体11，进行波长转换，该荧光体11具有规定的发光波长。通过这些来自发光元件10的蓝色光和来自荧光体11的光的混色，能够提供发白色光的发光装置。

(实施例91的发光装置的特性)

表14表示实施例91的发光装置的特性及显示性。

20

表14

发光特性 ($E_x=457\text{ nm}$)									
	电流 I_f (mA)	电压 V_f (V)	放射 分析 (mW)	亮度 (光束) (lm)	发光峰 波长 (nm)	色调 x	色调 y	色温度 (K)	灯效率 (lm/W)
实施例91的 发光装置	20	3.38	6.3	1.69	453	0.334	0.340	5443	25.0

	平均显色评价指数	特殊显色评价指数						
	Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
实施例91的发光装置	92.7	96.6	94.8	90.5	93.8	95.7	91.6	89.8

	特殊显色评价指数						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
实施例91的发光装置	89.0	83.0	88.7	96.4	81.0	96.8	94.4

对于被发光元件的457 nm光所激发的荧光体而言，实施例83的BaSi₂O₂N₂:Eu在蓝绿色至绿色系区域具有发光峰波长，(Y、Gd)₃(Al、Ga)₅O₁₂:Ce在绿色至黄红色系区域具有发光峰波长，SrCaSi₅N₈:Eu在黄红色至红色系区域具有发光峰波长。通过这些荧光体的光的混色，在白色系区域显示发光色。由此，实施例91的发光装置在白色区域显示发光色。此外，由于作为激发光源采用457nm附近的可见光，而不使用发蓝色光的荧光体，因此伴随波长转换的发光效率的损耗少。进而，通过变化荧光体的配合比，能够容易地改变色调。实施例91的白色系发光装置，显示灯效率高达25.01m/W的极高发光特性。实施例91的白色系发光装置，其平均显色评价指数(Ra)为92.7，极佳。由此可改善显色性。此外，关于特殊显色评价指数(R1~R15)，在几乎所有的比色图表中显色性都得到改善。另外，实施例91的白色系发光装置的特殊显色评价指数(R9)为83.0，极佳。

由此，实施例91的白光系发光装置，可提供具有优异显色性的发光装置。

<实施例92：发光装置>

实施例92的发光装置，是关于作为激发光源使用发光峰波长为463 nm的发光元件的白色系发光装置。基本结构为图1所示的结构。图71是表示实施例91及92的发光装置的发光光谱的图。

(发光元件)

如果使电流在实施例92的发光装置中流动，大致在463 nm具有发光峰波长的蓝色系发光元件10就发光。覆盖半导体层2的荧光体11进行该蓝色光的色调变换。结果，能够提供发白色光的实施例92的发光装置。

(荧光体)

作为用于本发明的实施例92的发光装置的荧光体11，使用混合了实施例83的氧氮化物荧光体、以(Y、Gd)₃(Al、Ga)₅O₁₂:Ce表示的YAG荧光体、及以CaSrSi₅N₈:Eu表示的氮化物荧光体的荧光体11。该荧光体11

是与涂覆部件12混合在一起。其配合比可适宜变更。使用 $E_x=463\text{ nm}$ 的激发光源照射这些荧光体11。这些荧光体11吸收来自该激发光源的光，进行波长转换，具有规定的发光波长。实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 在 $470\text{ nm}\sim 530\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 在 $500\sim 650\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。 $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 在 $580\text{ nm}\sim 730\text{ nm}$ 处具有发光峰波长。

实施例92的发光装置中，发光元件10的一部分光会透过。另外，发光元件10的一部分光激发荧光体11，进行波长转换，该荧光体11具有规定的发光波长。通过来自这些发光元件10的蓝色光、和来自荧光体11的光的混色，能够提供发白色光的发光装置。

10 (实施例92的发光装置的特性)

表15表示实施例92的发光装置的特性及显色性。

表15

发光特性 ($E_x=463\text{ nm}$)									
	电流 I_f (mA)	电压 V_f (V)	照射 分析 (mW)	亮度 (光束) (lm)	发光峰 波长 (nm)	色调 x	色调 y	色温度 (K)	灯效率 (lm/W)
实施例92的 发光装置	20	3.28	5.4	1.397	460	0.327	0.334	5751	21.3

	平均显色评价指数	特殊显色评价指数						
	R_a	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
实施例92的 发光装置	84.9	90.9	86.3	81.6	83.2	88.1	82.2	81.4

15

	特殊显色评价指数						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
实施例92的发光装置	85.8	91.0	69.9	88.0	70.7	88.9	89.6

关于被用 463 nm 激发的发光元件所激发的荧光体而言，实施例83的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 在蓝绿色至绿色系区域具有发光峰波长， $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 在绿色至黄红色系区域具有发光峰波长， $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 在黄红色系至红色系区域具有发光峰波长。通过这些荧光体的光的混色，在白色系区域显示发光色。由此，实施例92的发光装置在白色区域显示发光色。

此外，由于作为激发光源采用463nm附近的可见光，而不使用发蓝色光的荧光体，因此伴随波长转换的发光效率的损耗少。进而，通过变化荧光体的配合比，能够容易地改变色调。实施例92的白色系发光装置，显示灯效率高达21.31m/W的高发光特性。实施例92的白色系发光装置，其平均显色评价指数（Ra）为84.9，极佳。由此可改善显色性。此外，关于特殊显色评价指数（R1~R15），在几乎所有的比色图表中显色性都得到改善。另外，实施例92的白色系发光装置的特殊显色评价指数（R9）为91.0，极佳。由此，实施例92的白色发光装置可提供具有优异显色性的发光装置。

<实施例93：发光装置>

10 实施例93的发光装置，是与实施例30的发光装置同样的罩式发光装置，除在实施例30的发光装置中，按以下形成荧光体11外，与实施例30同样地构成。另外，作为发光元件10，使用在400nm处具有发光峰波长的发光元件。

在罩16中，含 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 的荧光体、和 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的荧光体、和 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的氮化物荧光体。在安装引线13a的杯形部内的涂覆部件12中，含有 $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 的荧光体。另外，由于能够在罩16中含有荧光体，因此也能够在罩16含有氧氮化物荧光体，安装引线13a的杯形部内，也可以只形成涂覆部件12。

如此构成的发光装置中，由发光元件10所发出的部分光会激发荧光体11的氧氮化物荧光体，发出绿色光。此外，由发光元件10所发出的部分光或由氧氮化物荧光体所发出的部分光激发罩16的荧光体，发出蓝色和黄色至红色的光。由此，氧氮化物荧光体的绿色光、和罩16的荧光体的发出的蓝色和黄色至红色的光混合，其结果，从罩16的表面向外发出白色系的光。

如以上的详细说明，本发明涉及氧氮化物荧光体，该氧氮化物荧光体吸收来自在从紫外至可见光的短波长区域具有发光波长的激发光源的光，具有与来自该激发光源的发光色不同的发光色，该氧氮化物荧光体，在从蓝绿色至黄色系区域具有发光峰波长，且具有极高的发光效率。此外，该氧氮化物荧光体的温度特性极为优异。此外，本发明是一种能够再现性地简便地制造上述这样的氧氮化物荧光体的制造方法。此外，本发明涉及具有上述氧氮化物荧光体及发光元件的发光装置，该发光装置能够实现

- 所希望的发光色。进而，能够制造组合了所述氧氮化物荧光体和第2荧光体即发出蓝色、绿色、红色、黄色等光的荧光体的发光装置。由此，能够提供发出白色系光的显色性优异的发光装置。进而，能够制造组合了该氧氮化物荧光体、第2荧光体即YAG荧光体、和蓝色系发光元件的发光装置。
- 5 由此，能够提供发出白色系光的显色性优异的、发光效率极高的发光装置。因此，本发明具有能够提供上述这样发光装置的极重要的技术意义。

10

15

20

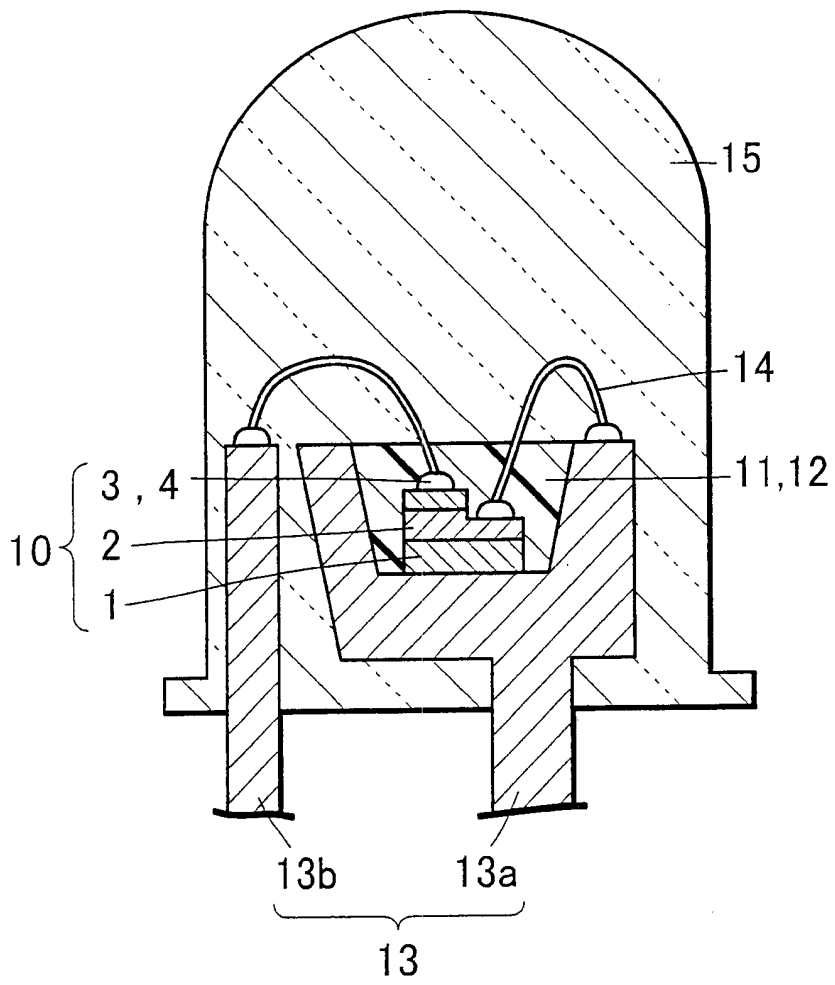


图 1

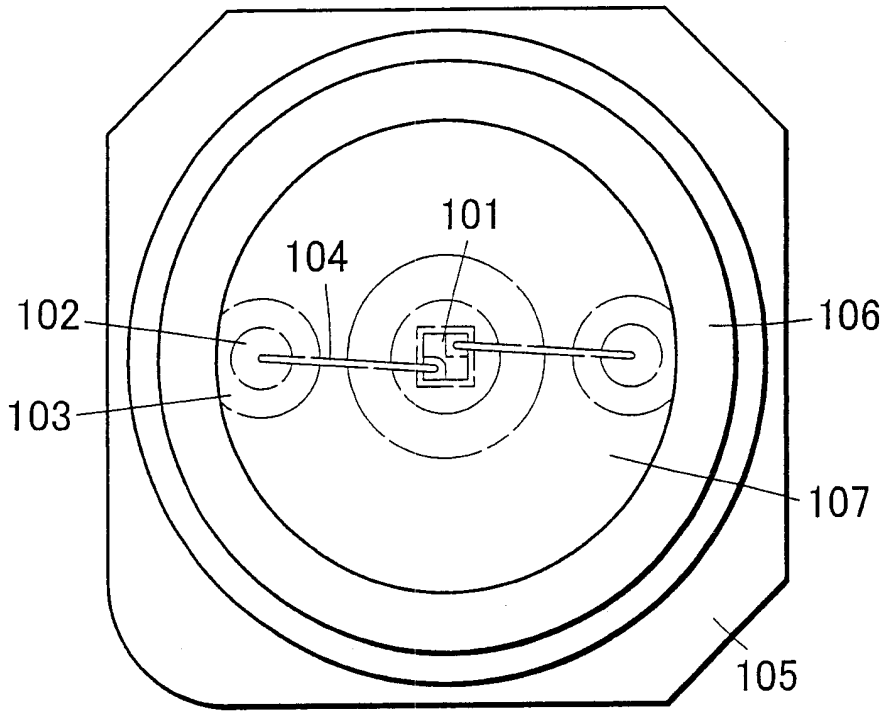


图 2A

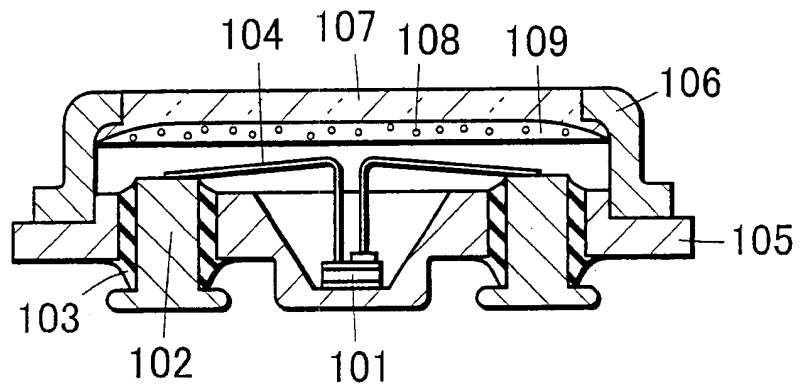


图 2B

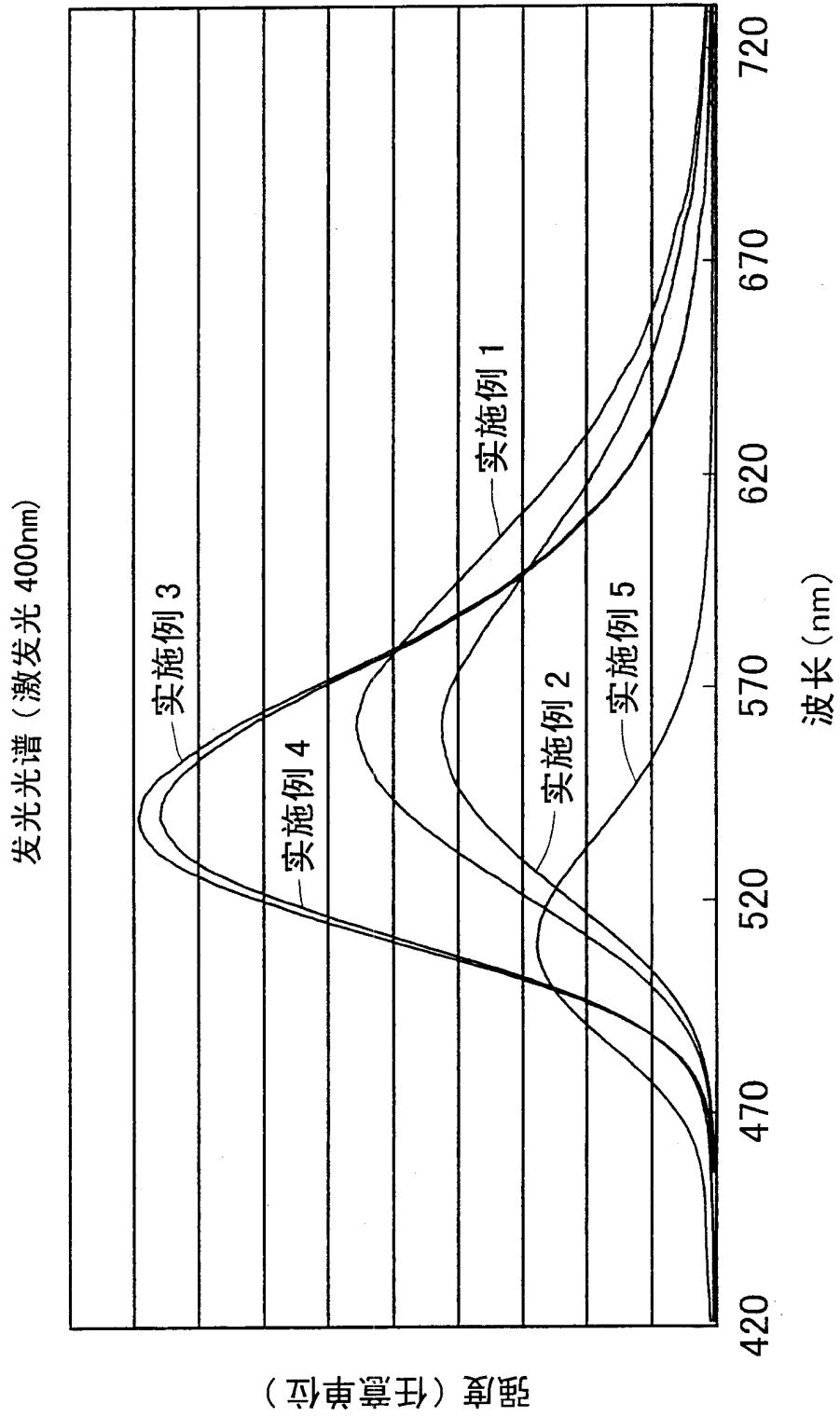


图 3

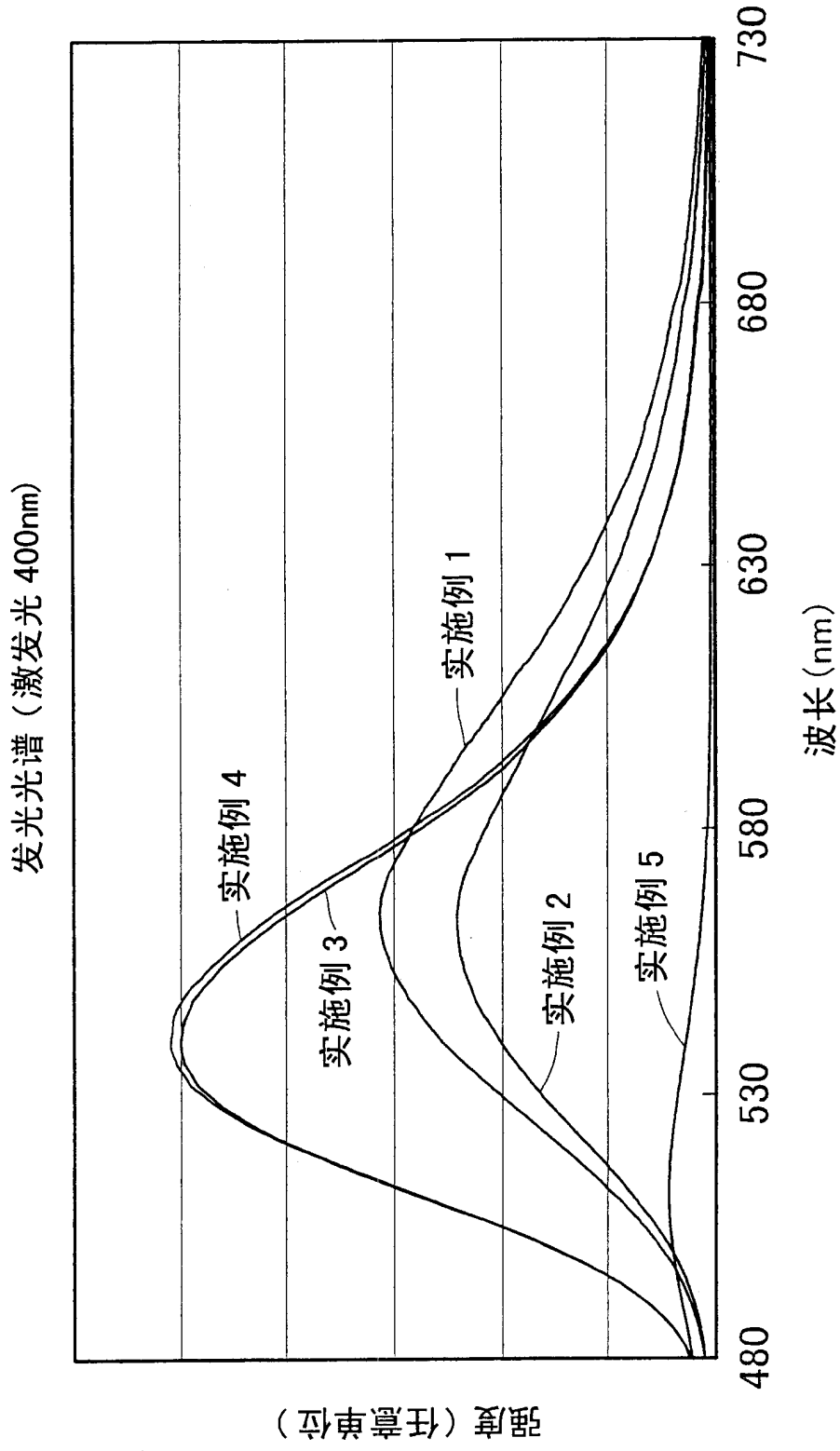


图 4

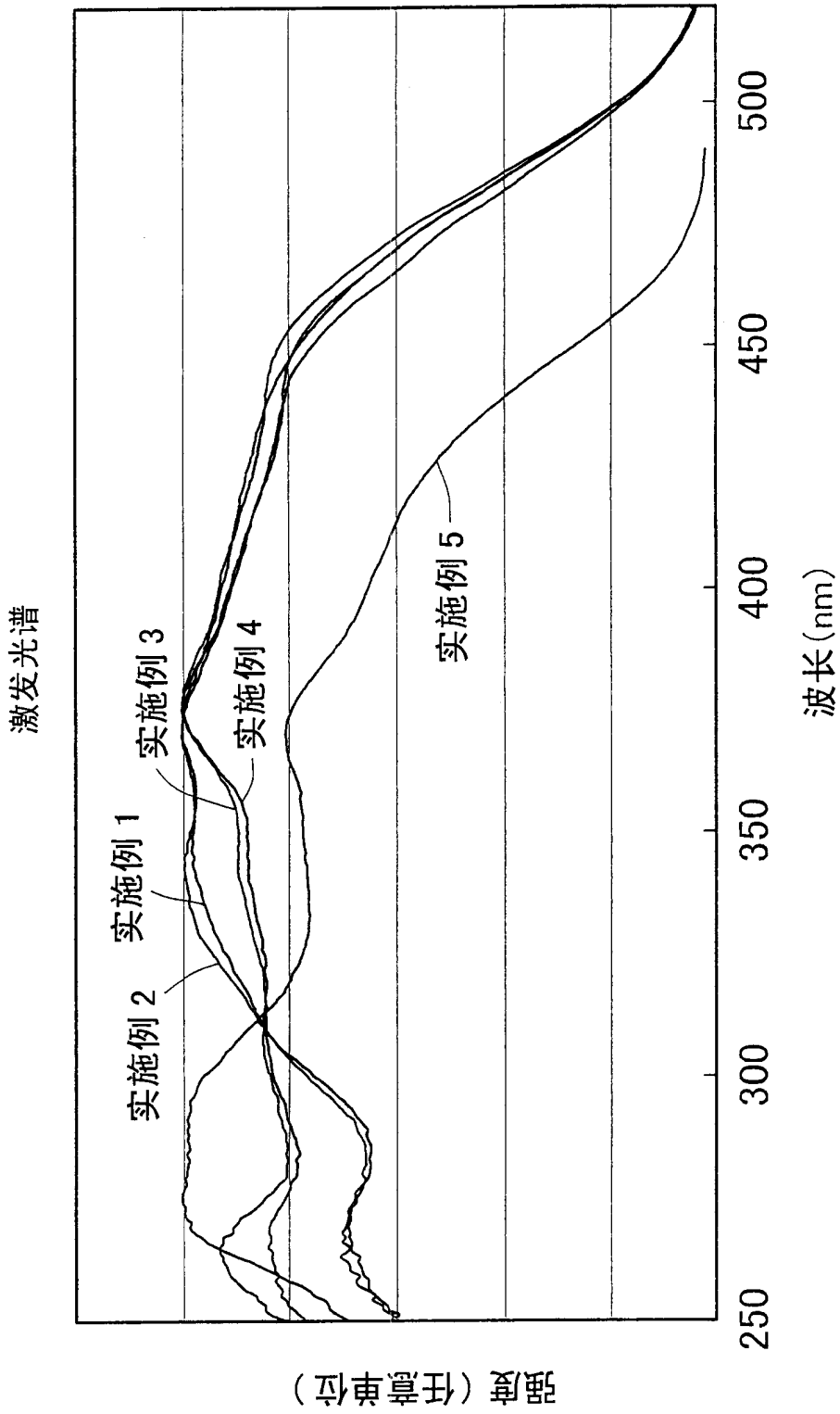


图 5

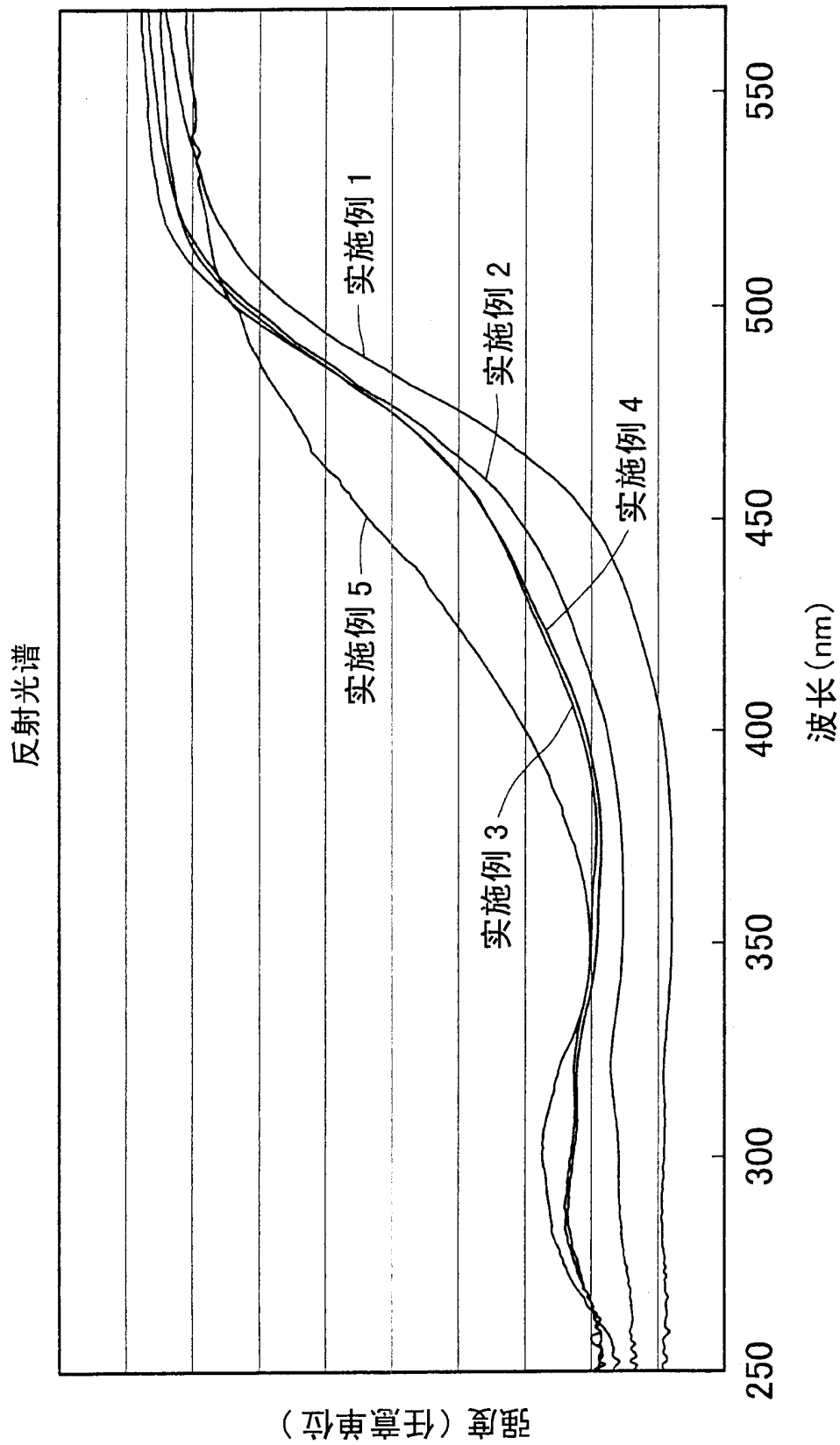


图 6

× 1000

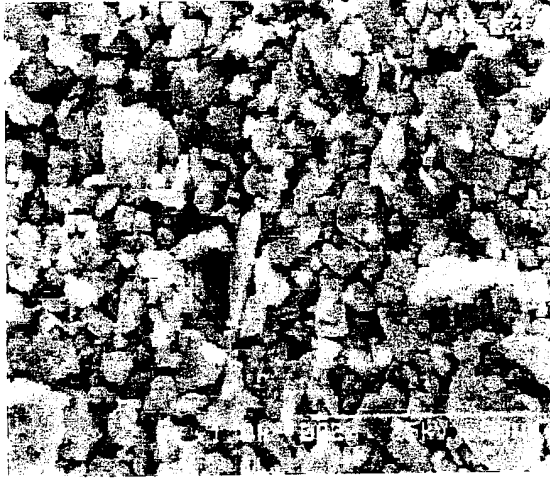


图 7A

× 10000



图 7B

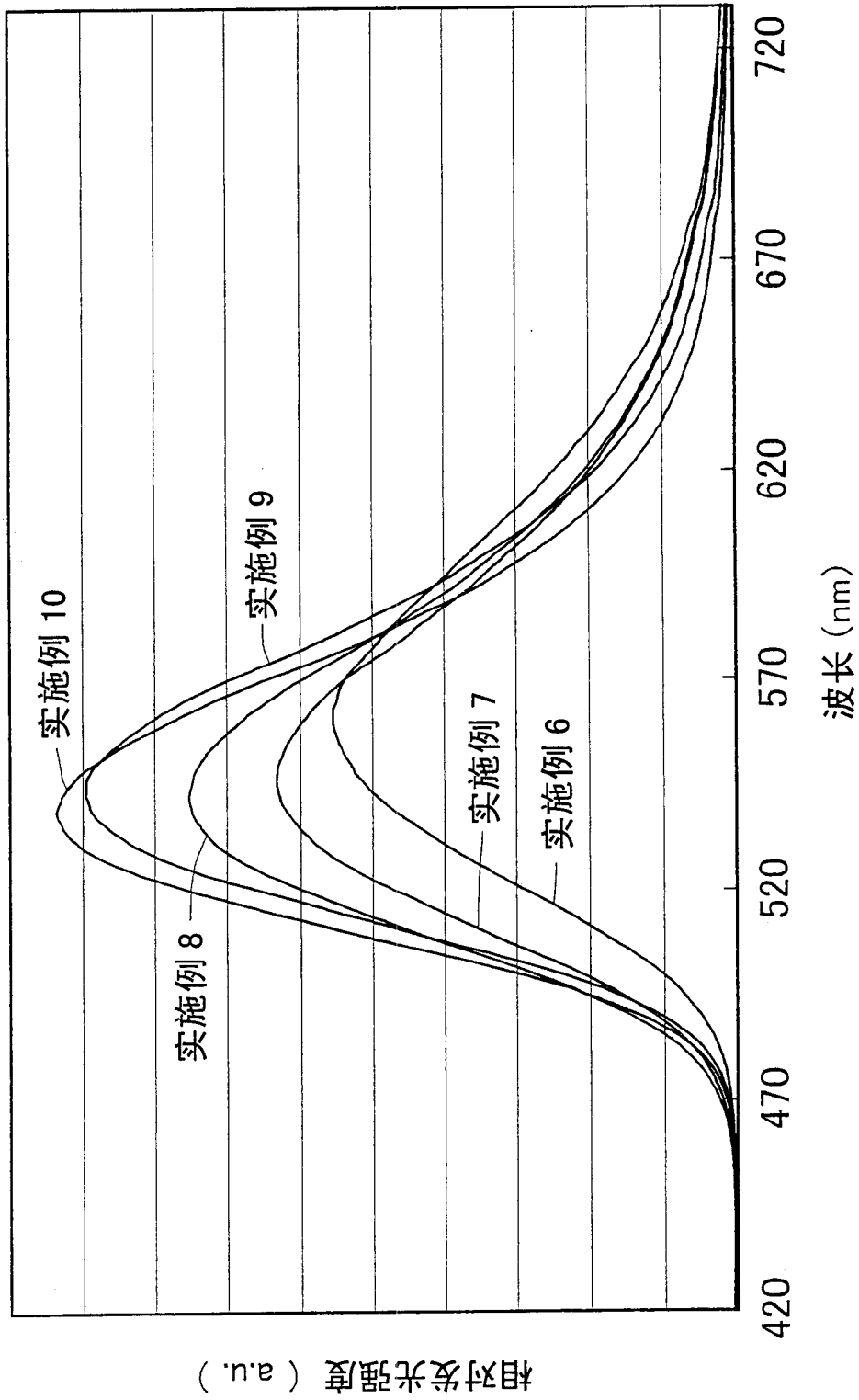


图 8

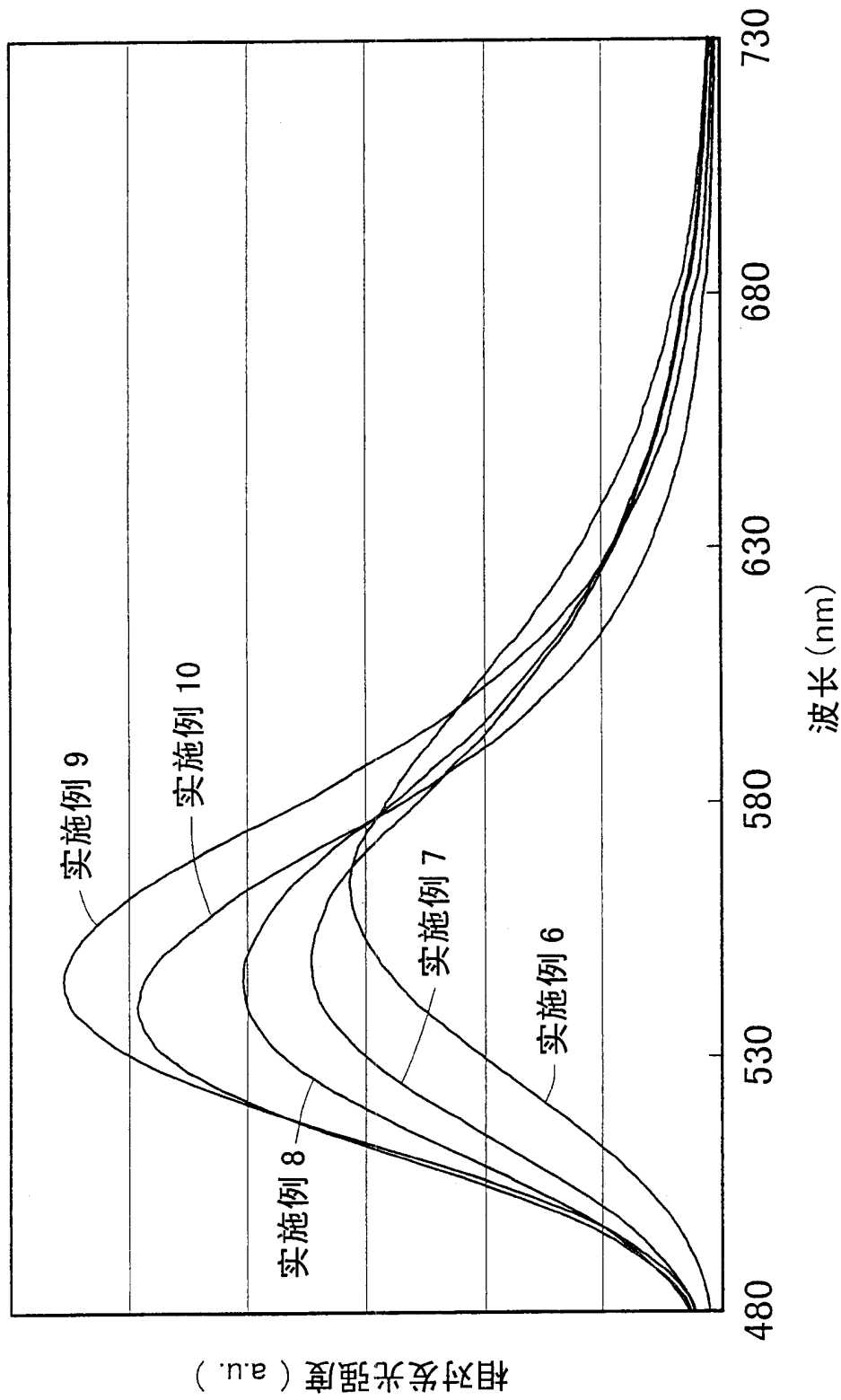


图 9

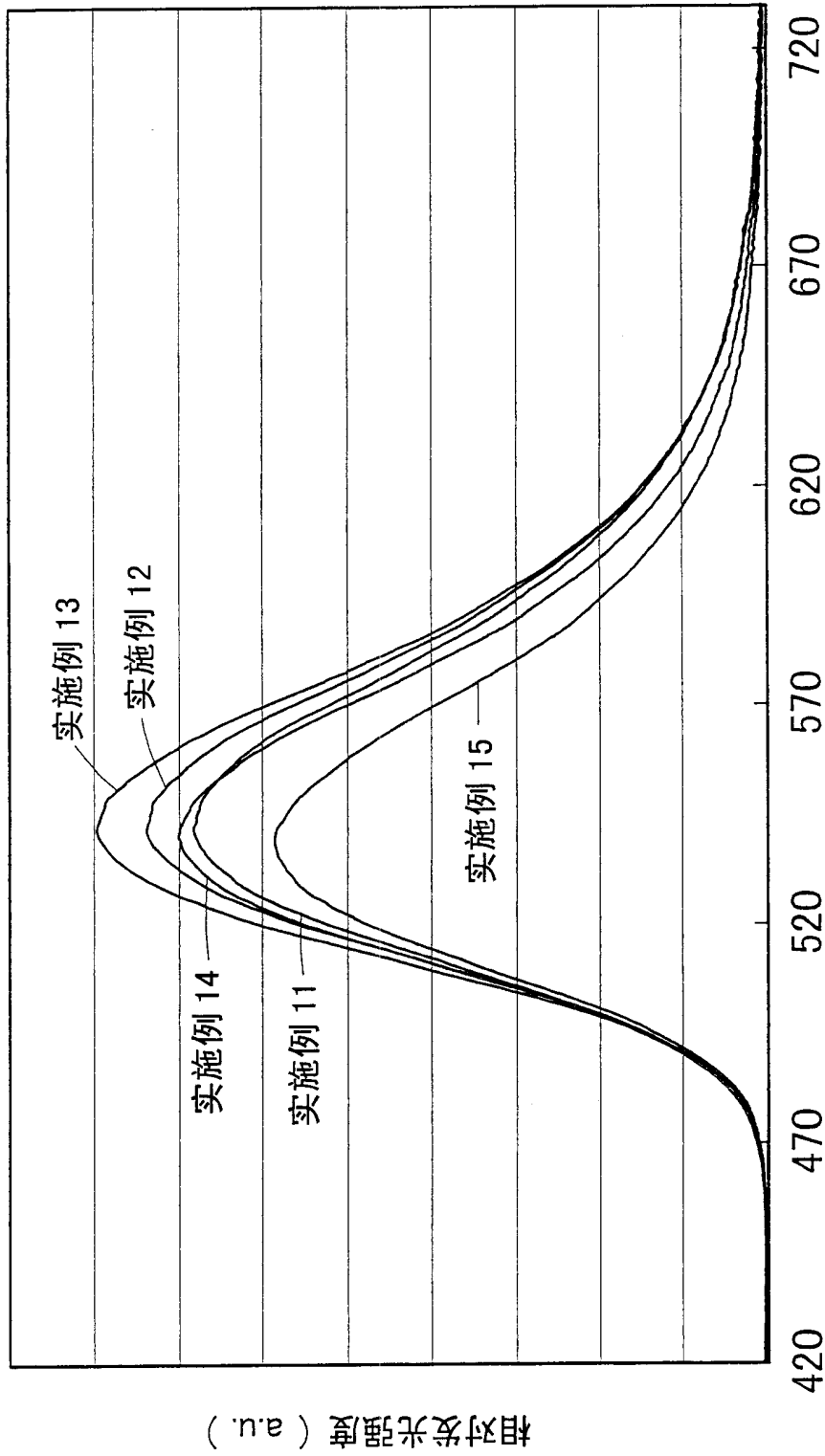
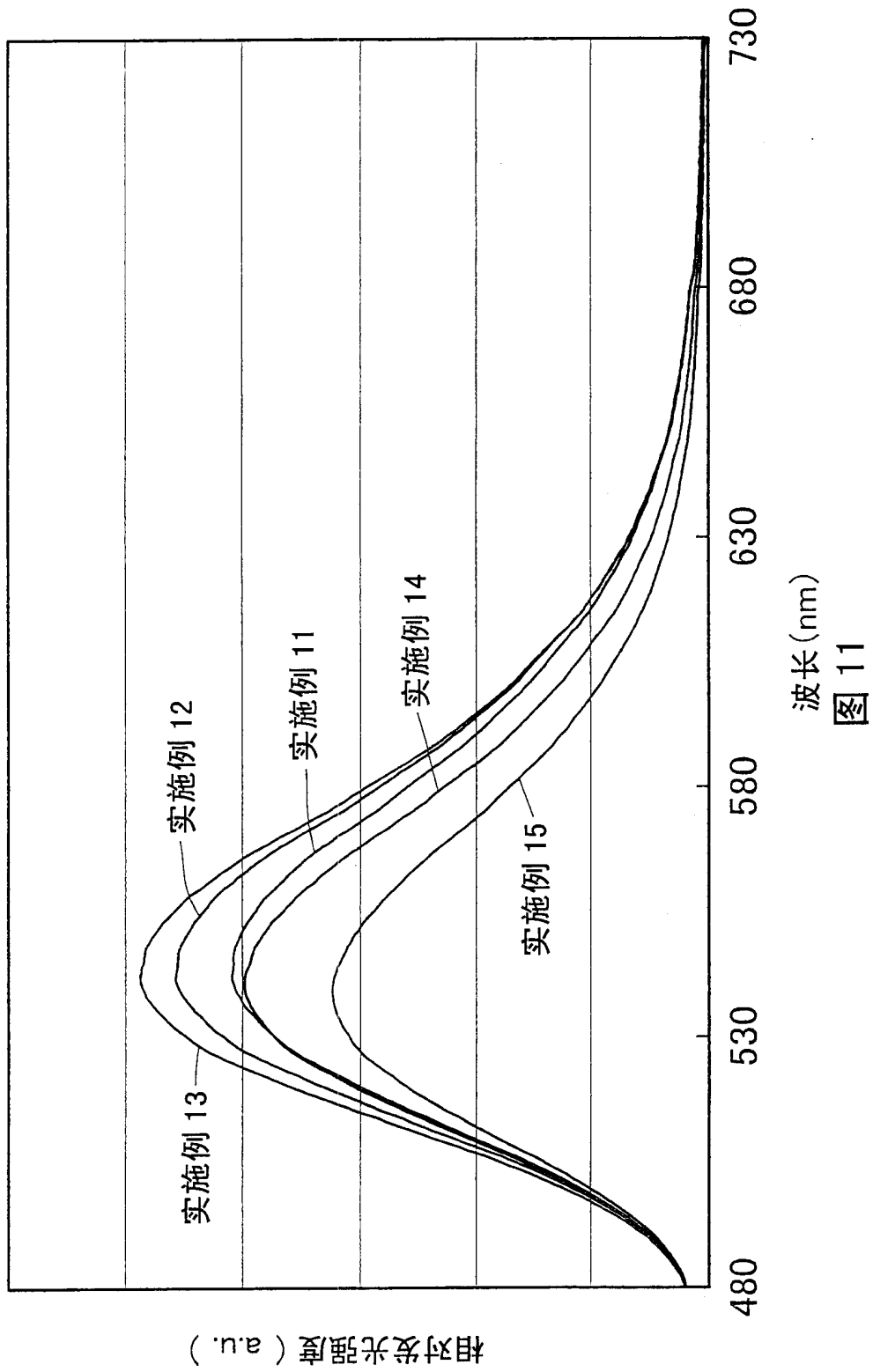


图 10



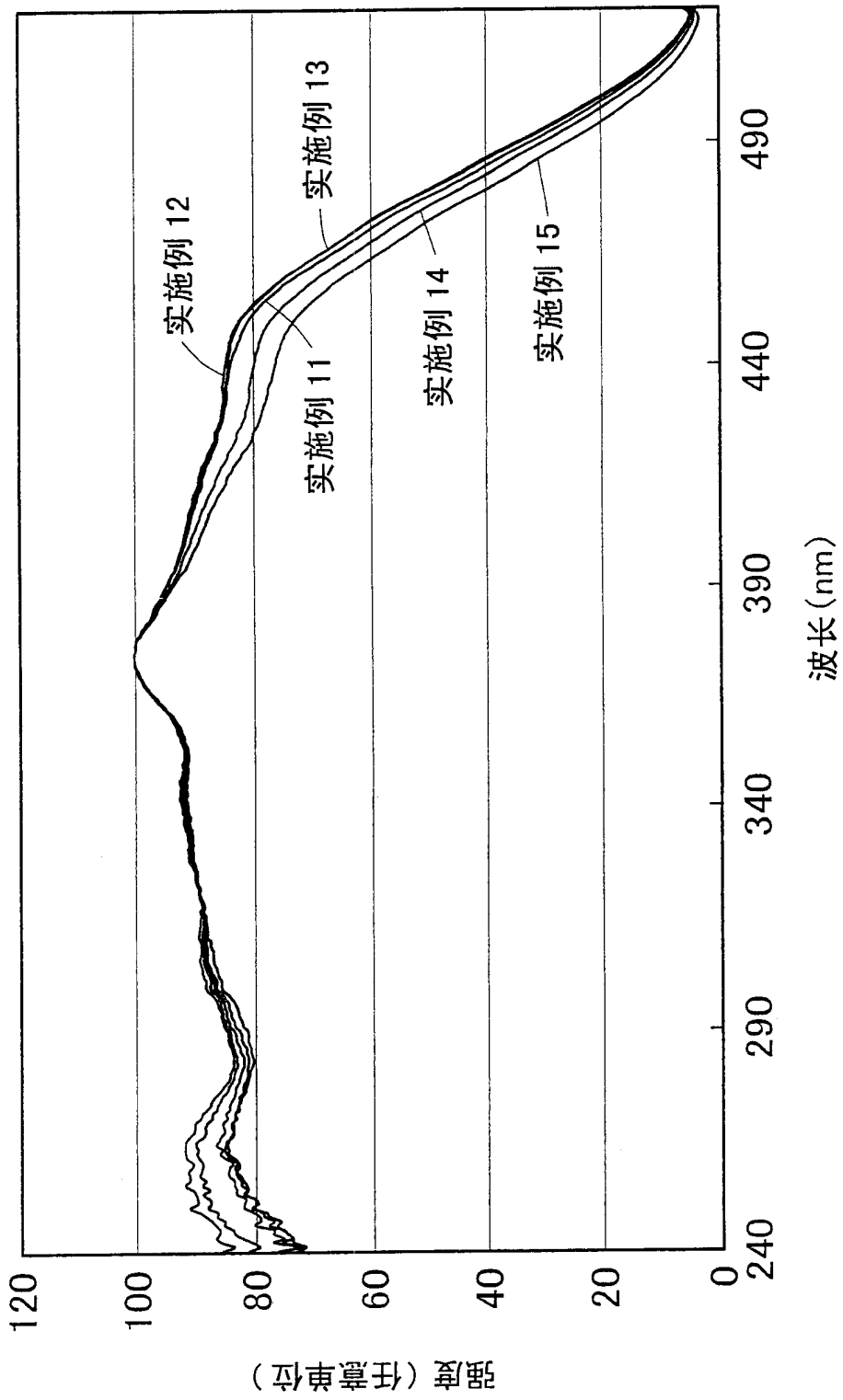
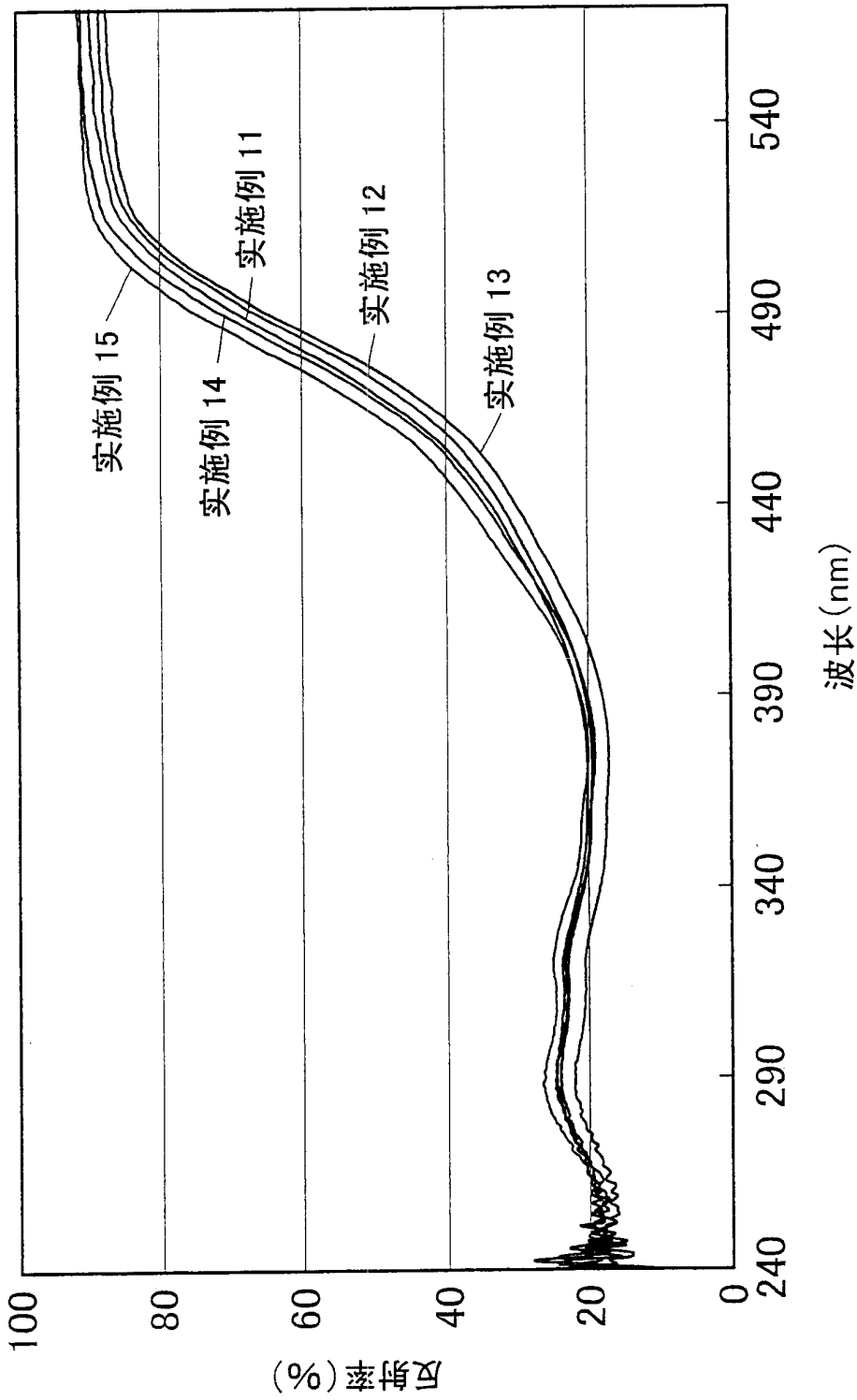


图 12



波长 (nm)

图 13

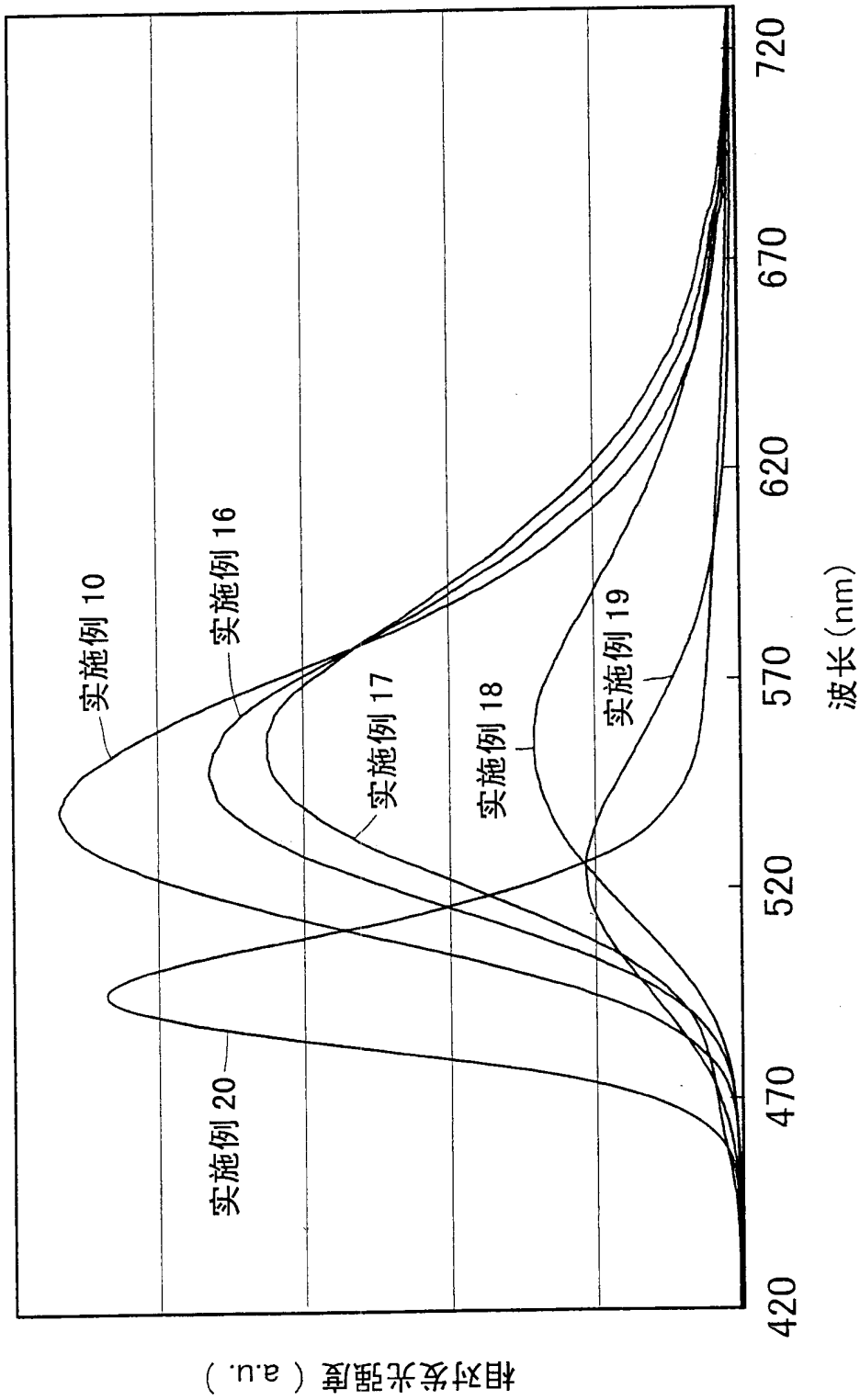
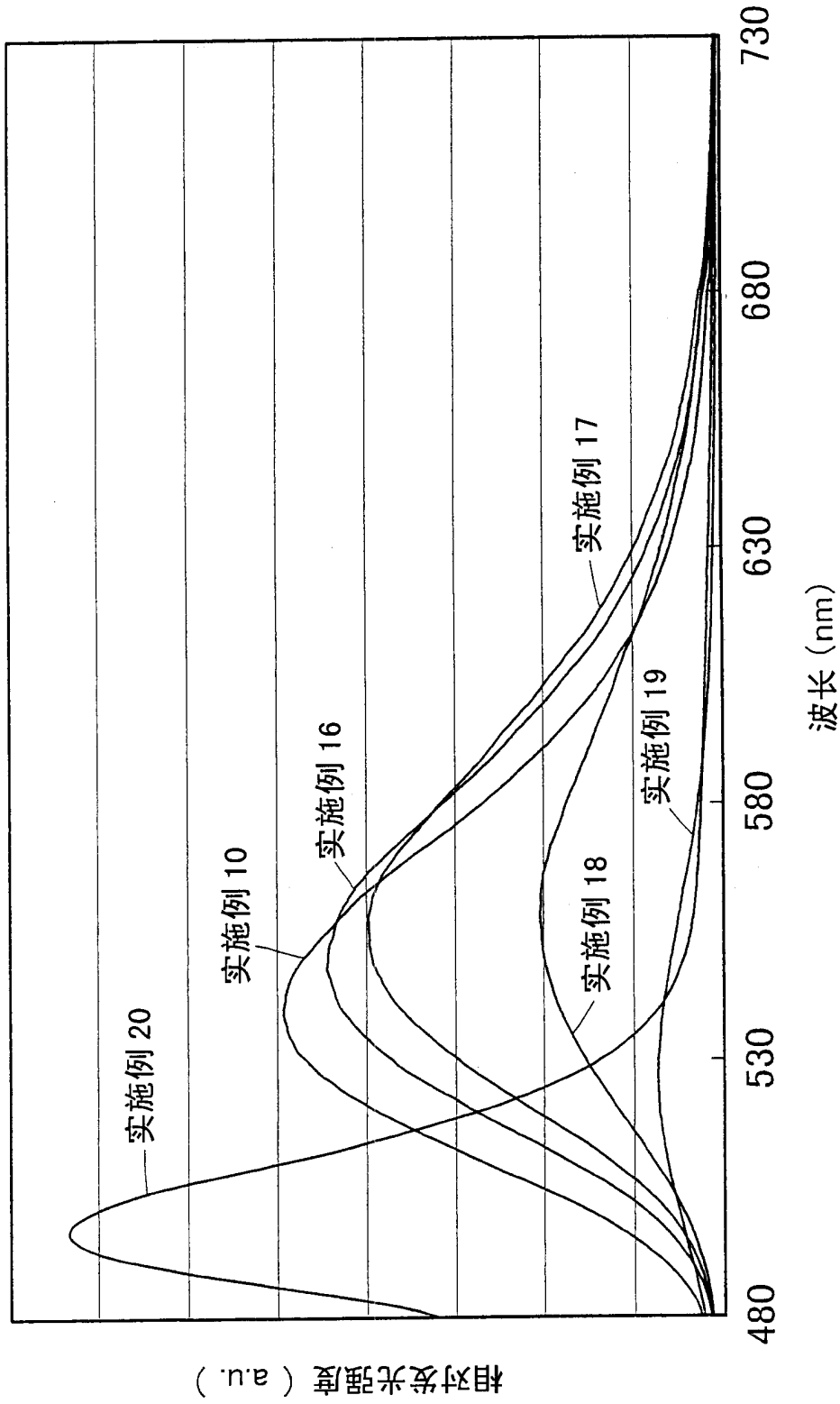


图 14



波长 (nm)

图 15

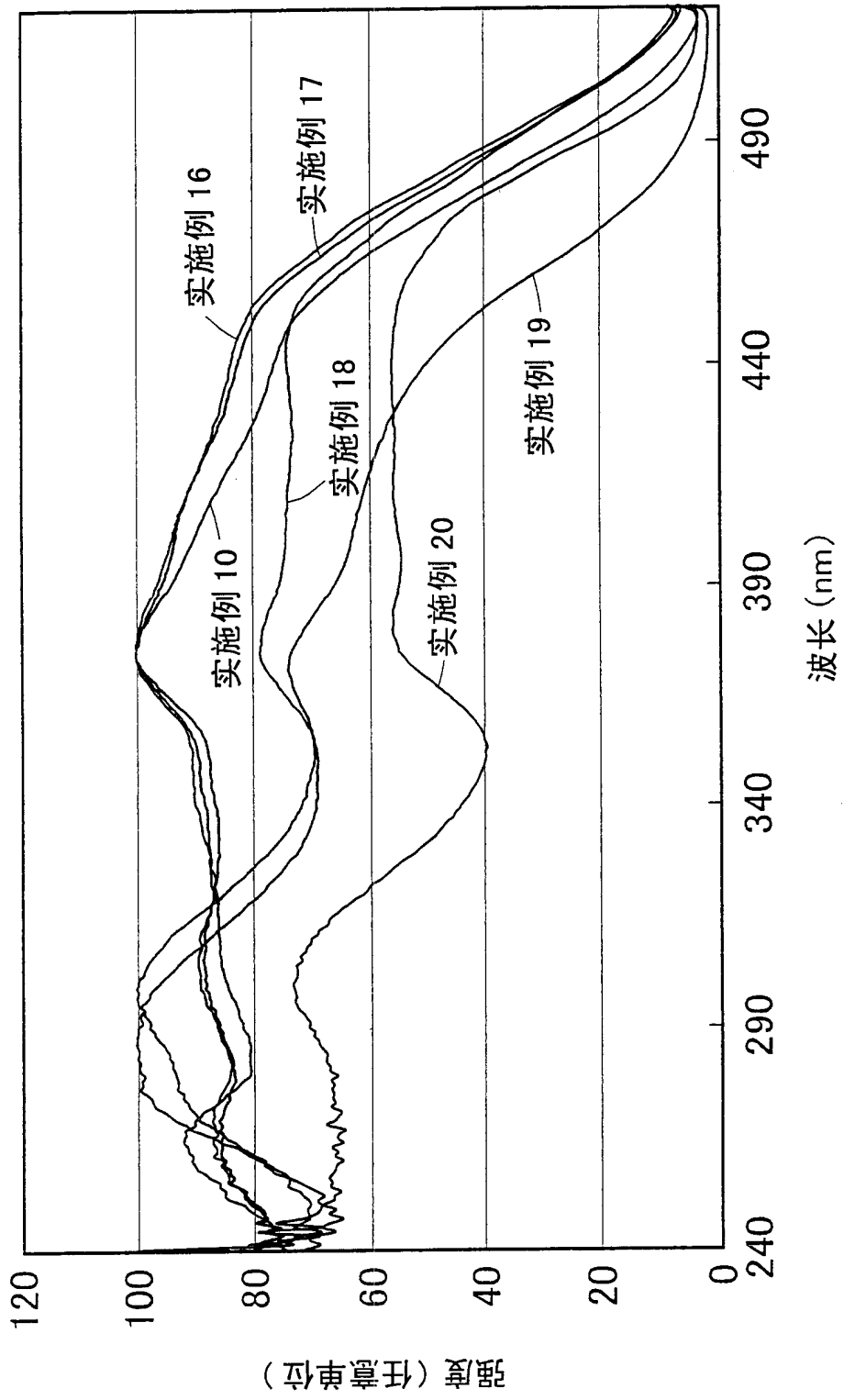


图 16

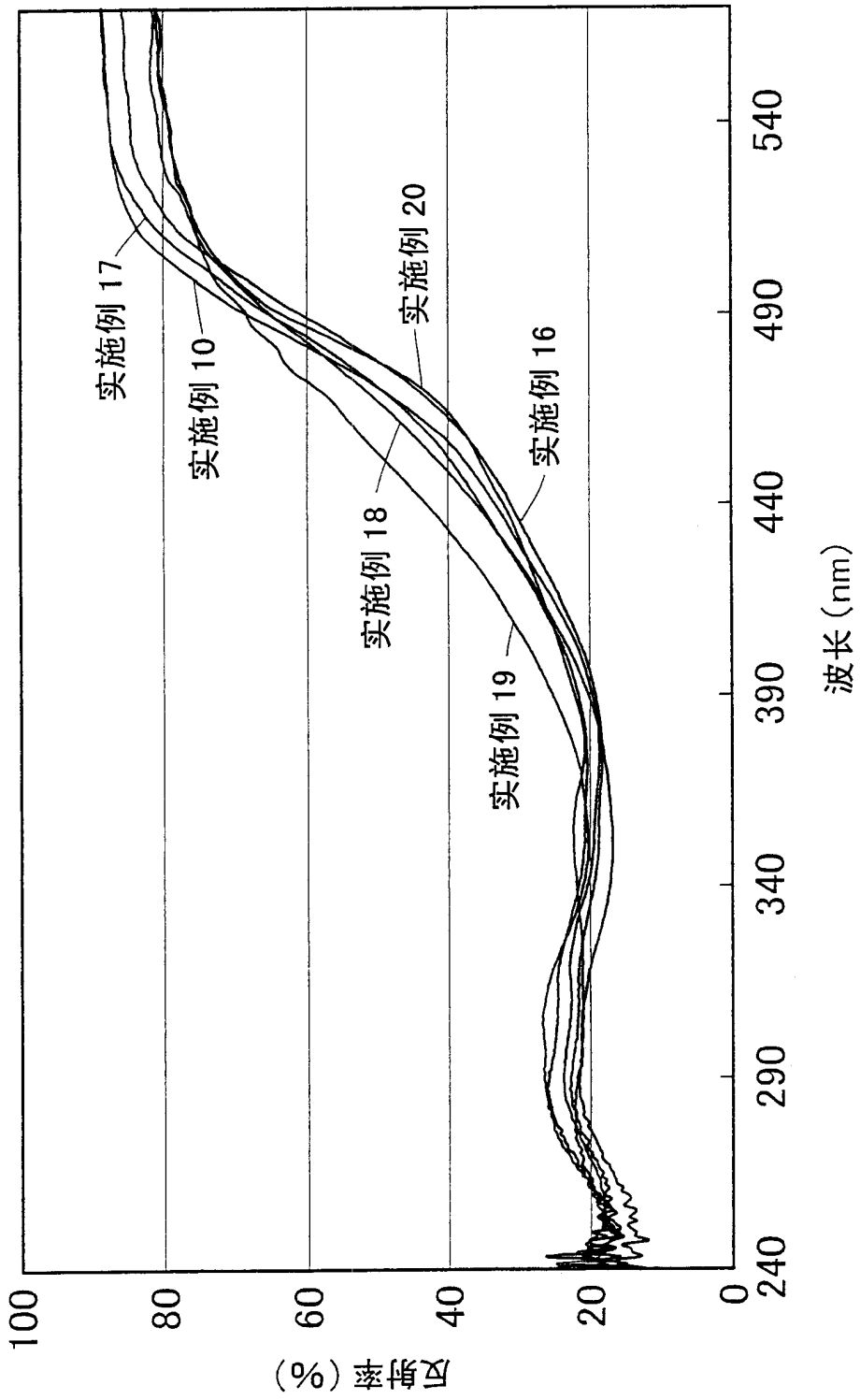


图 17

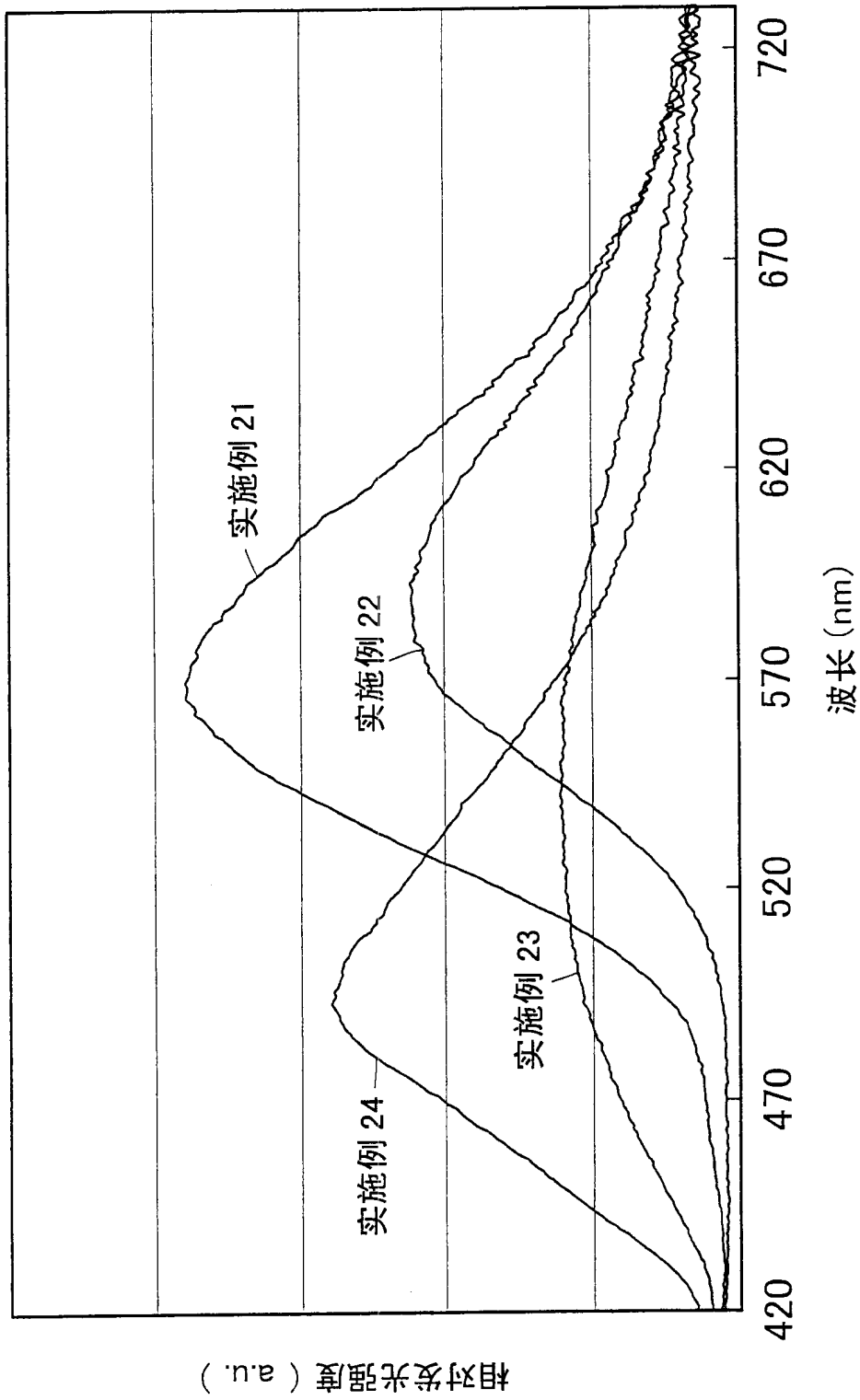
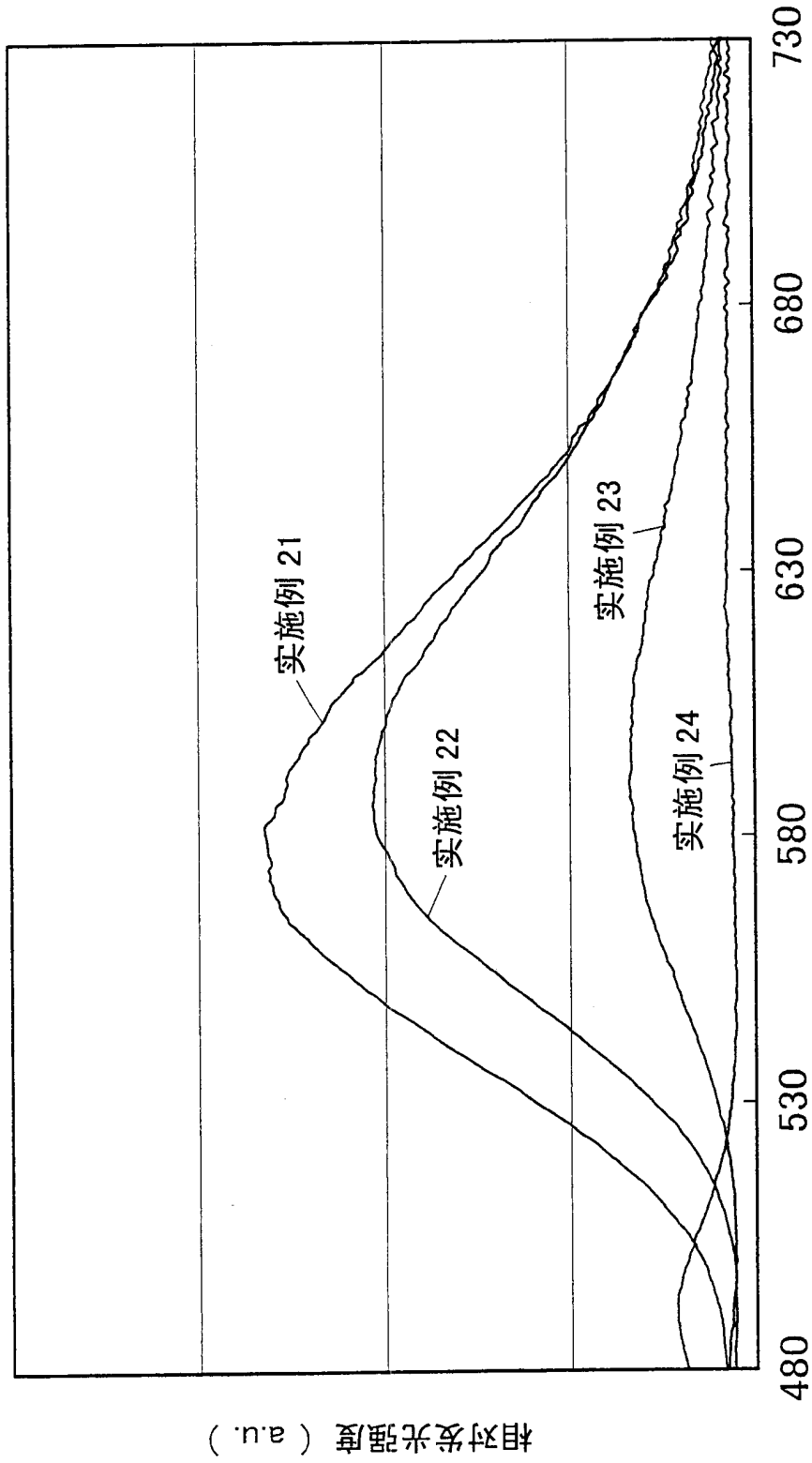


图 18



波长 (nm)

图 19

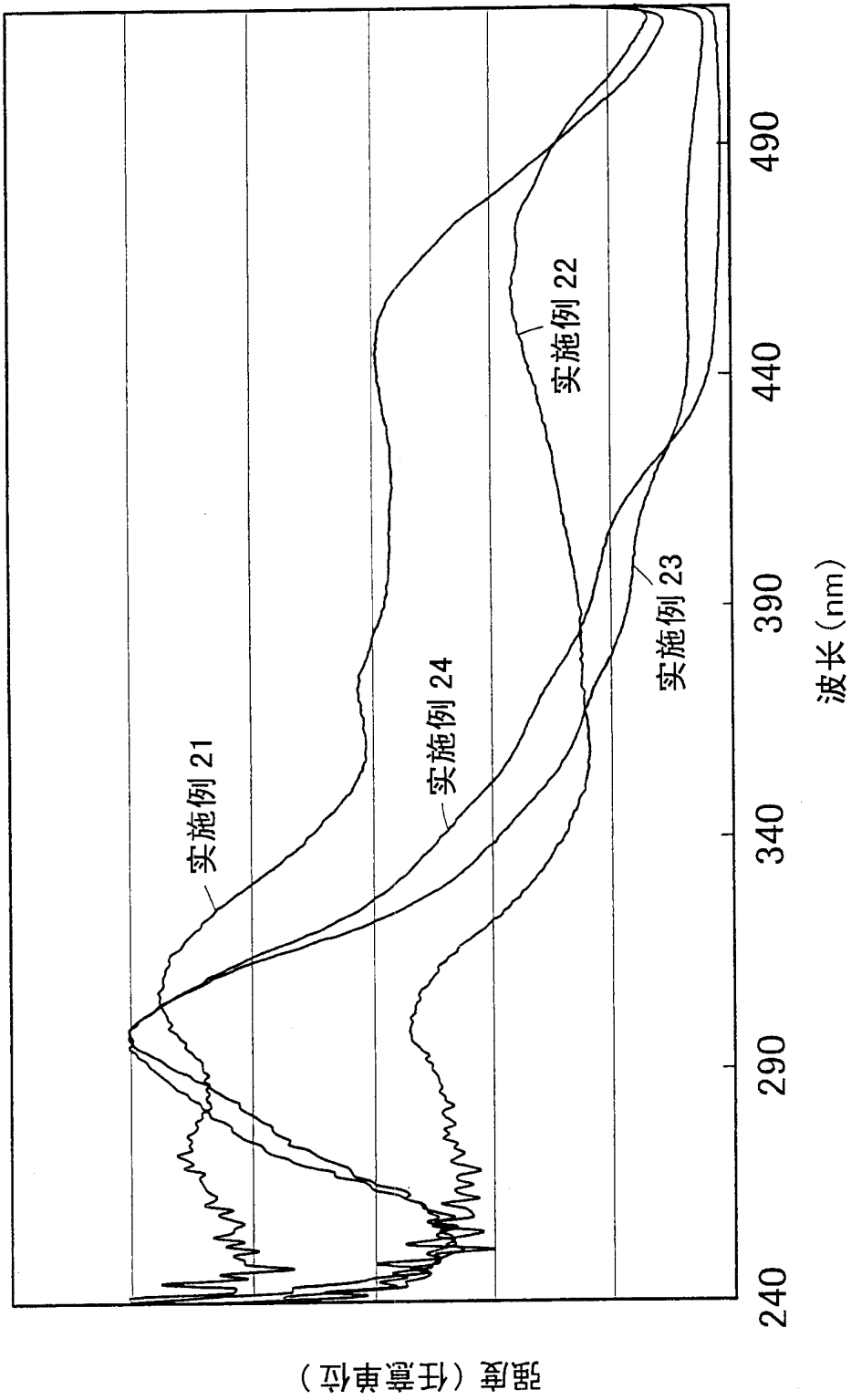


图 20

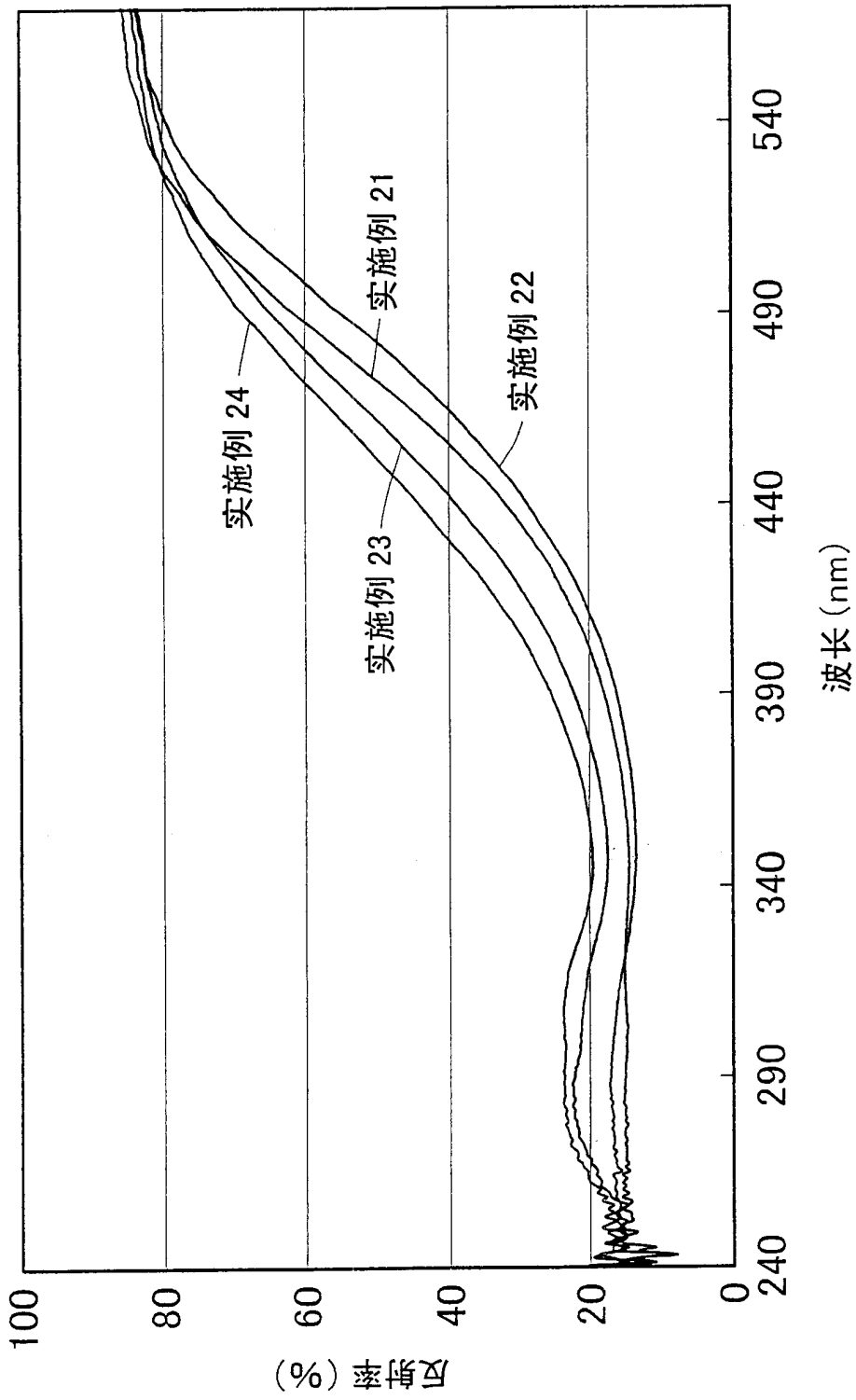


图 21

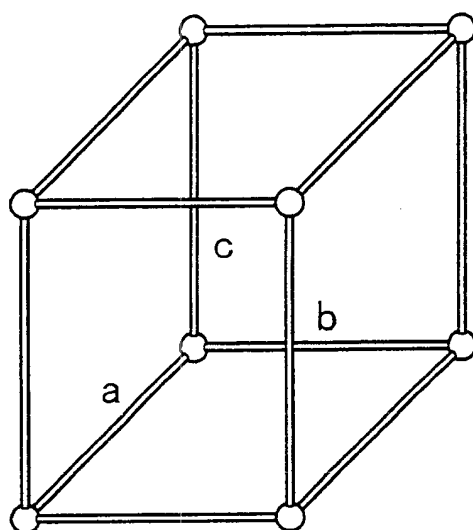


图 22

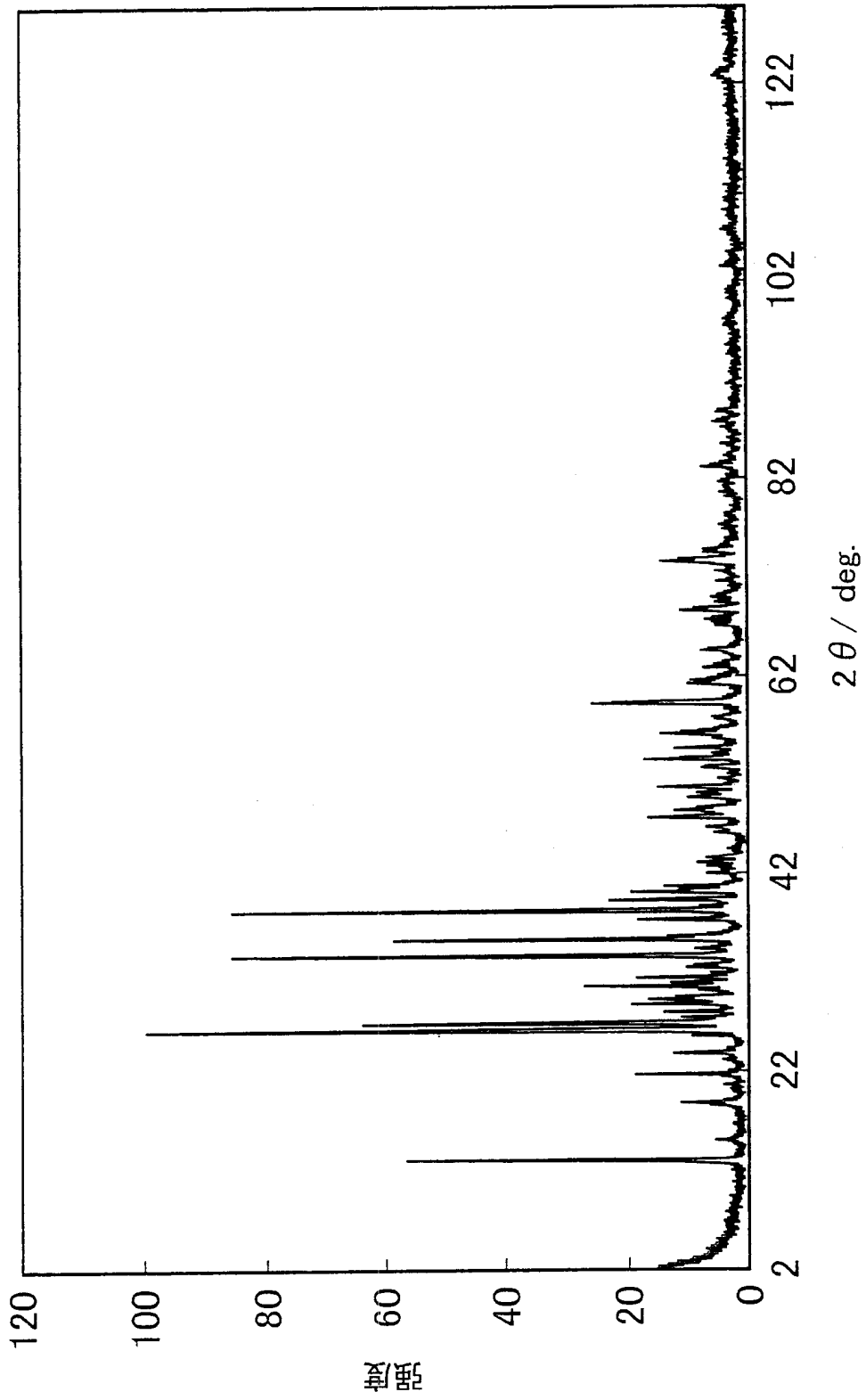
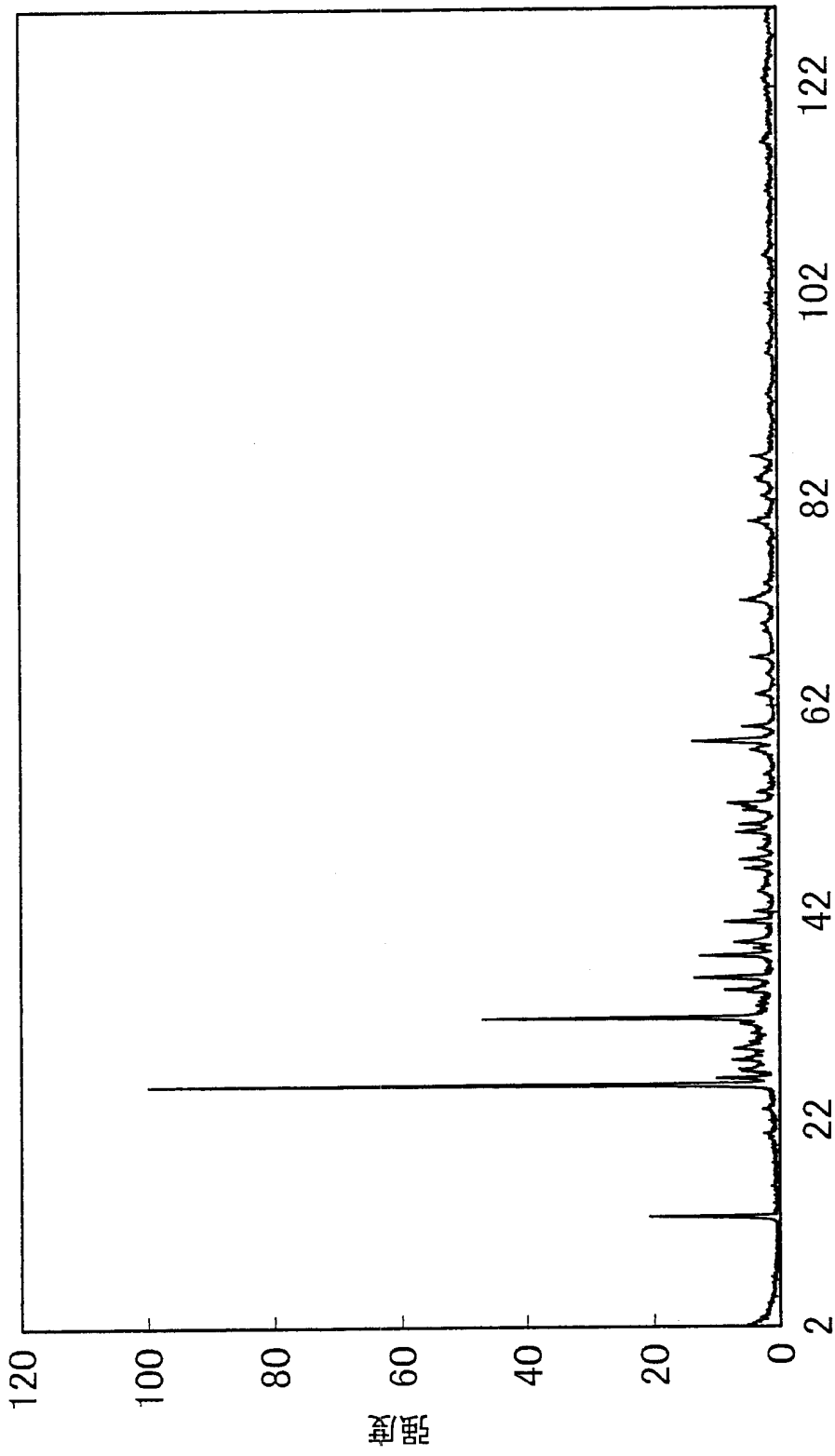
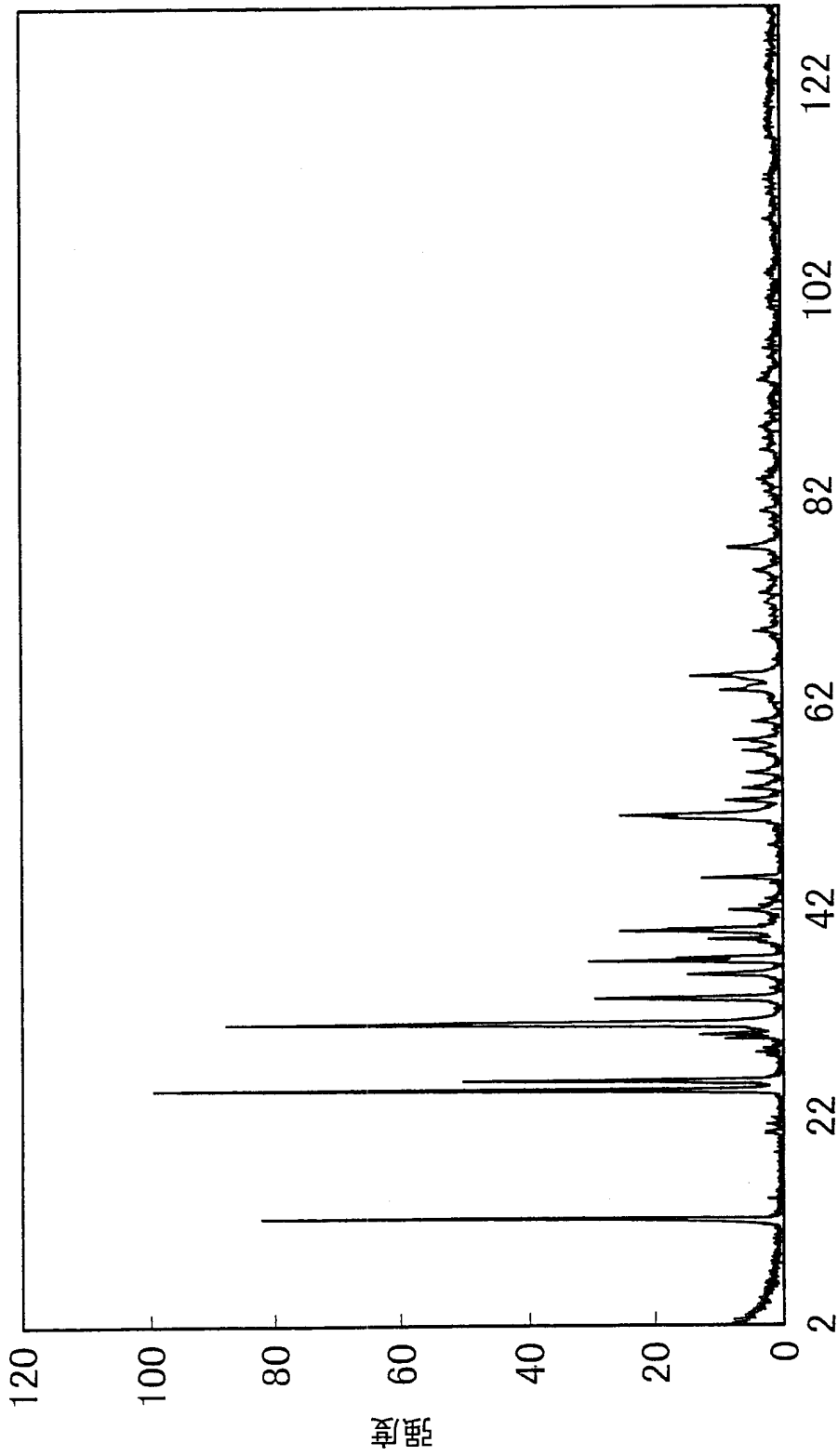


图 23



2θ / deg.

图 24



2θ / deg.

图 25

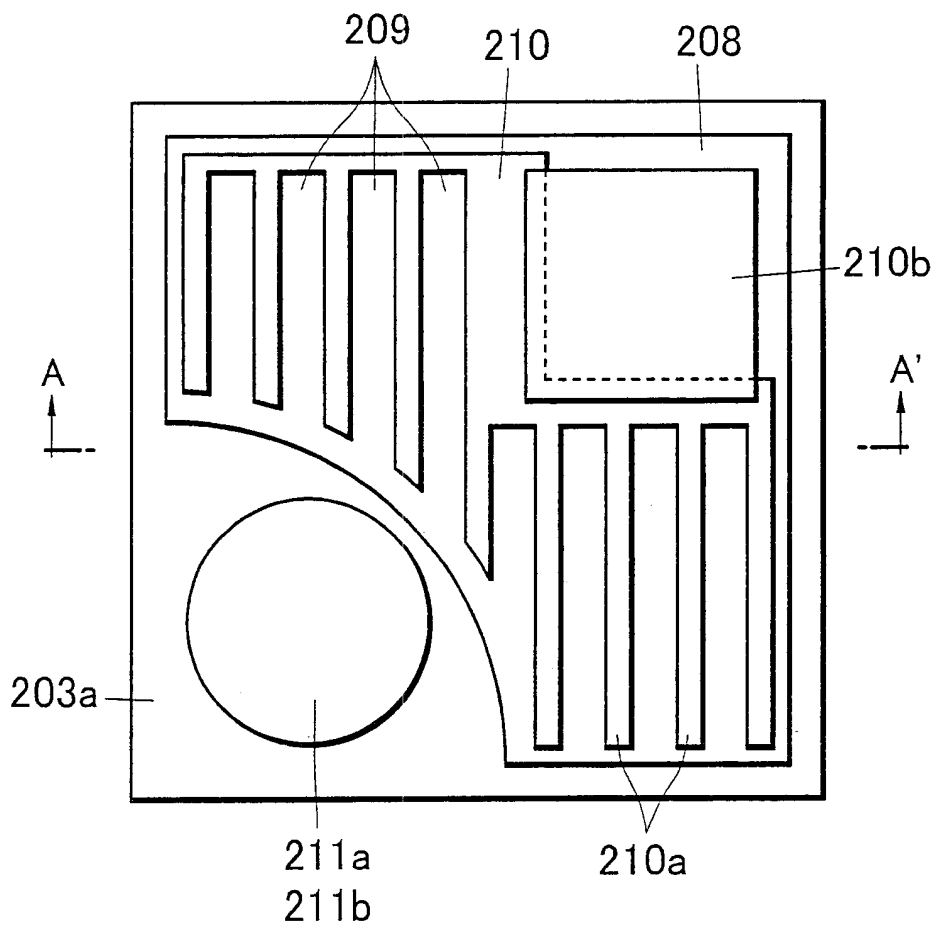


图 26

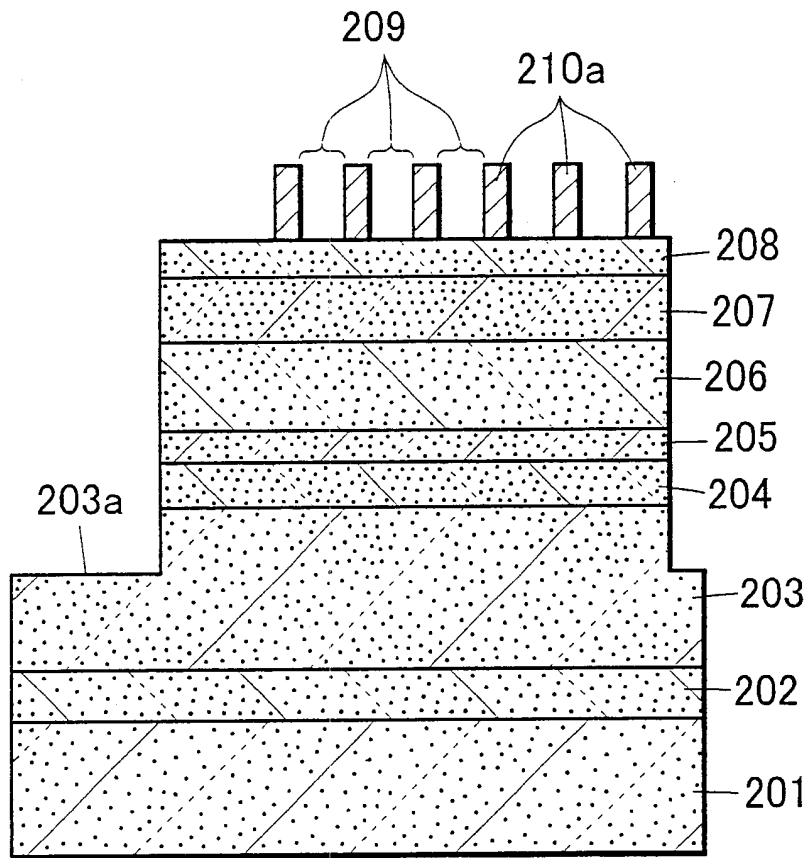
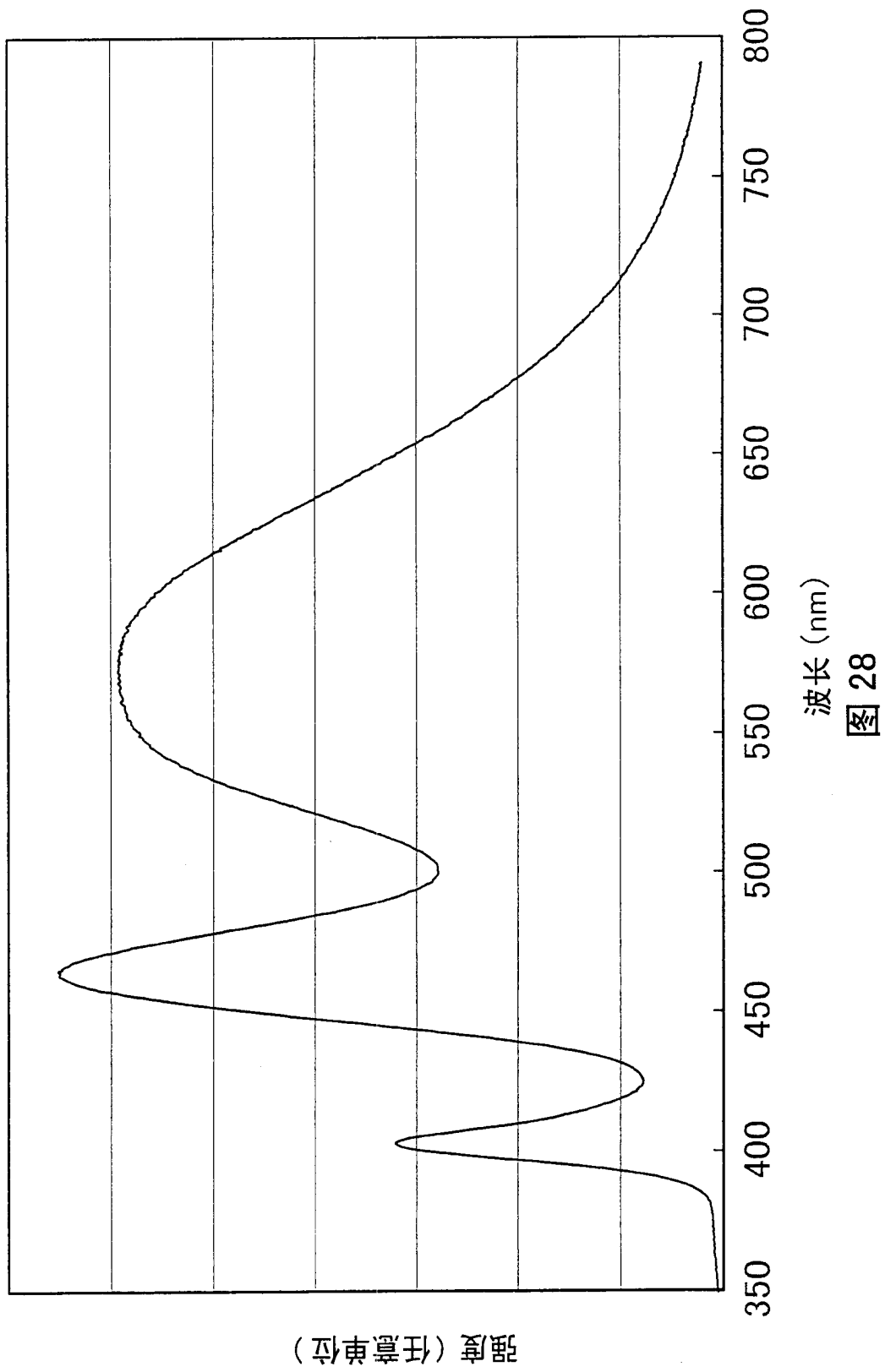


图 27



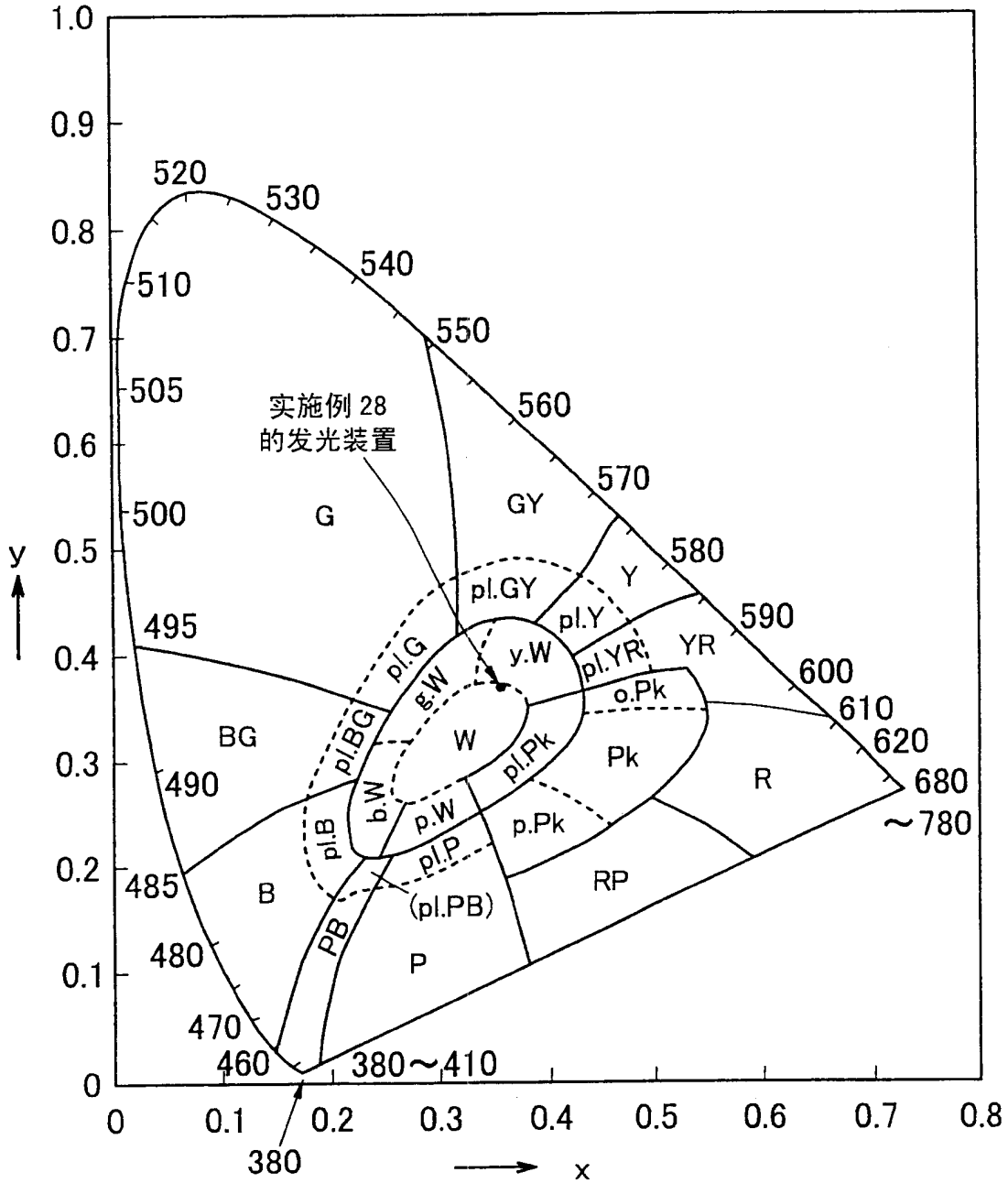


图 29

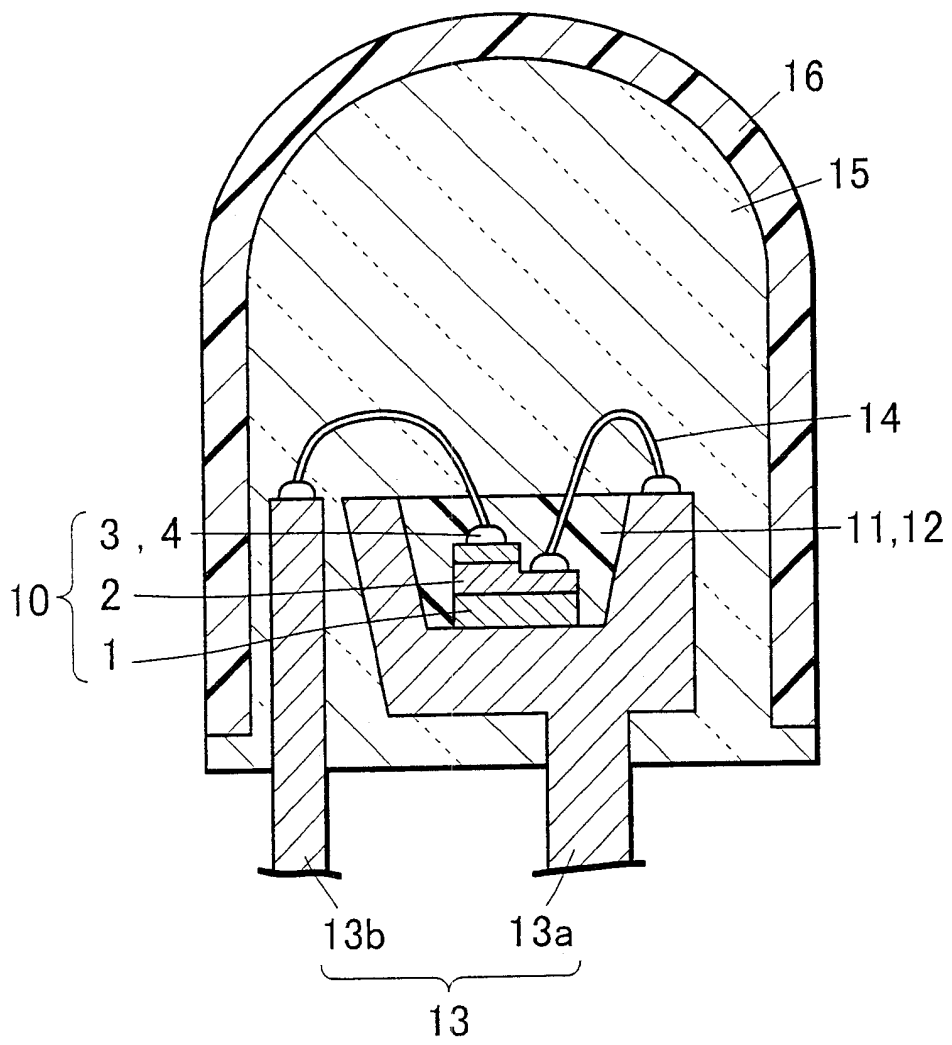


图 30

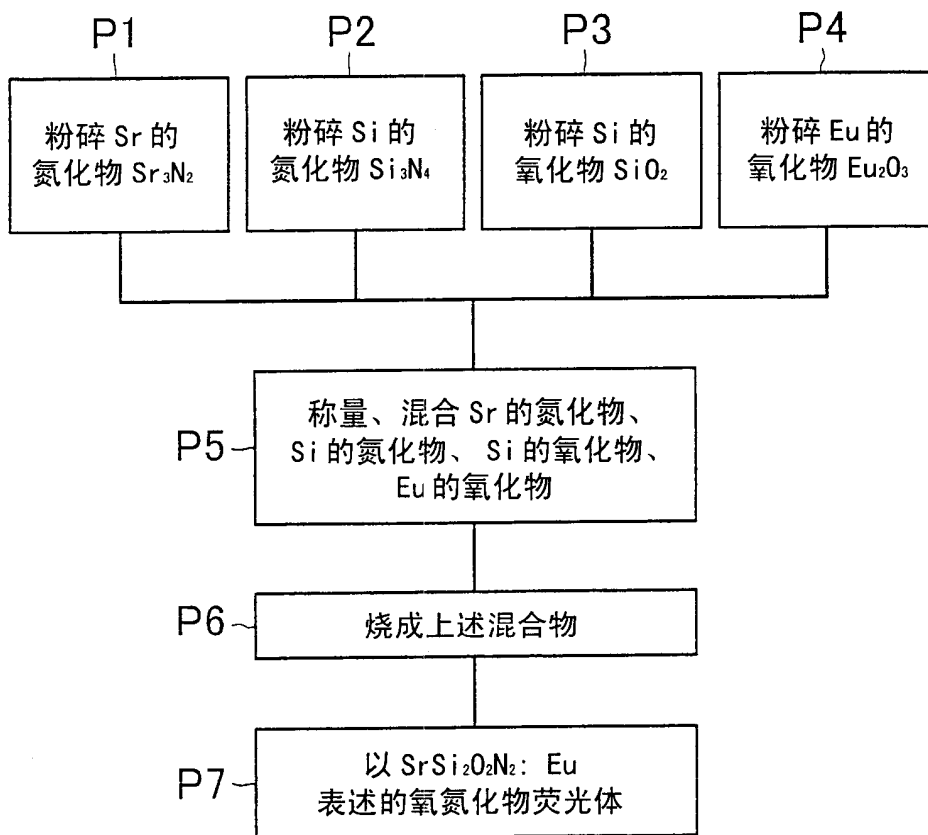


图 31

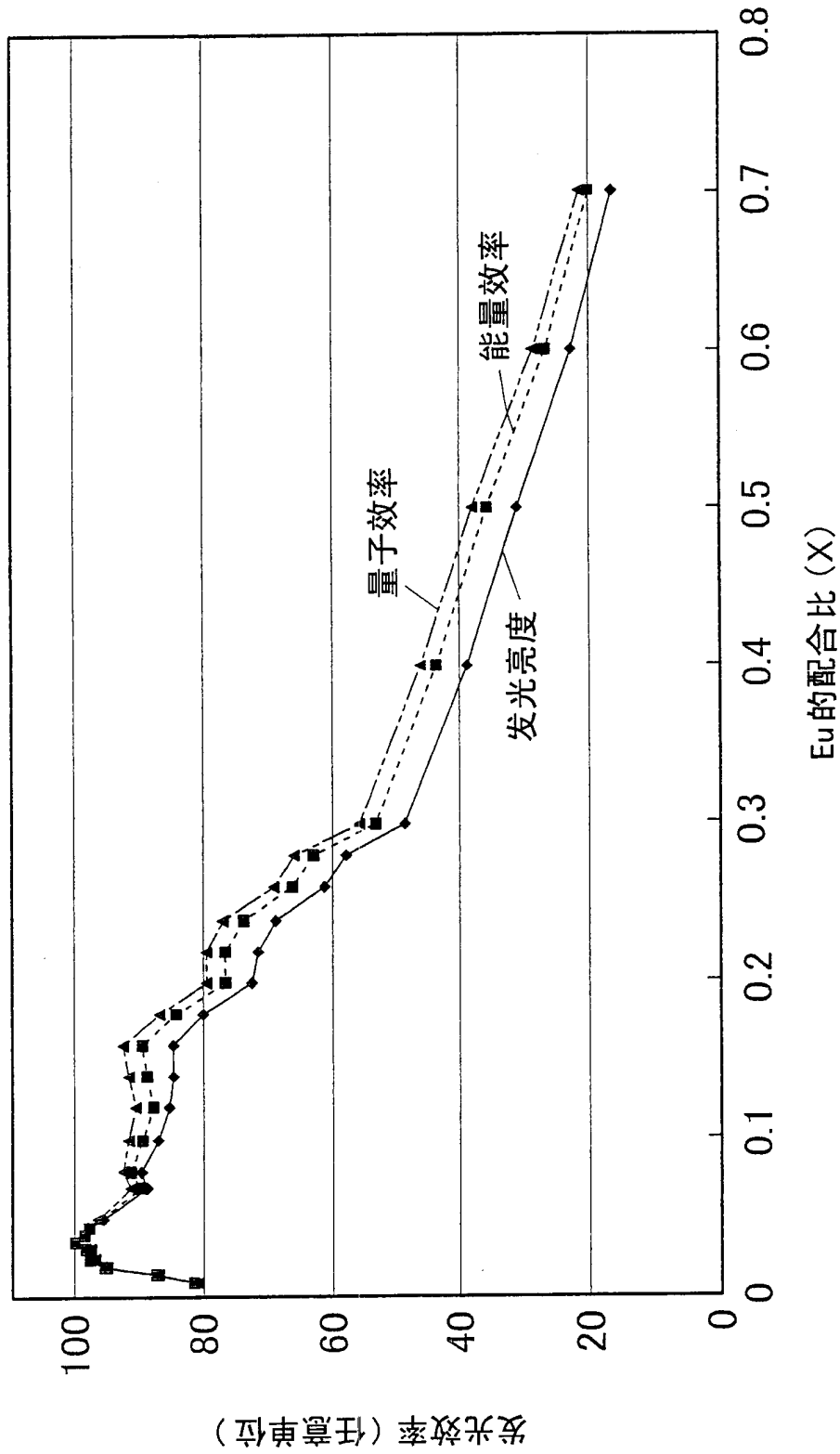


图 32

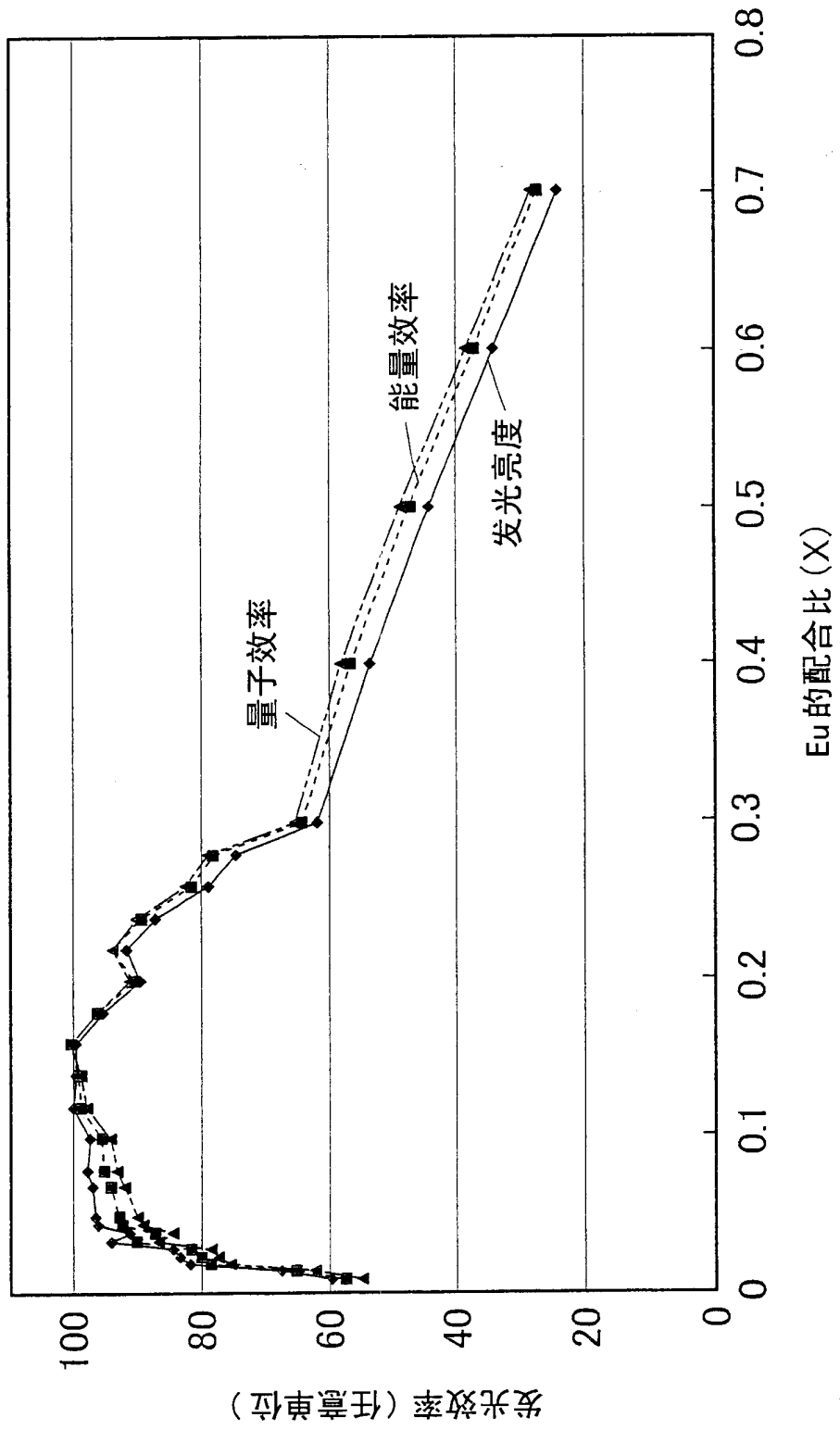


图 33

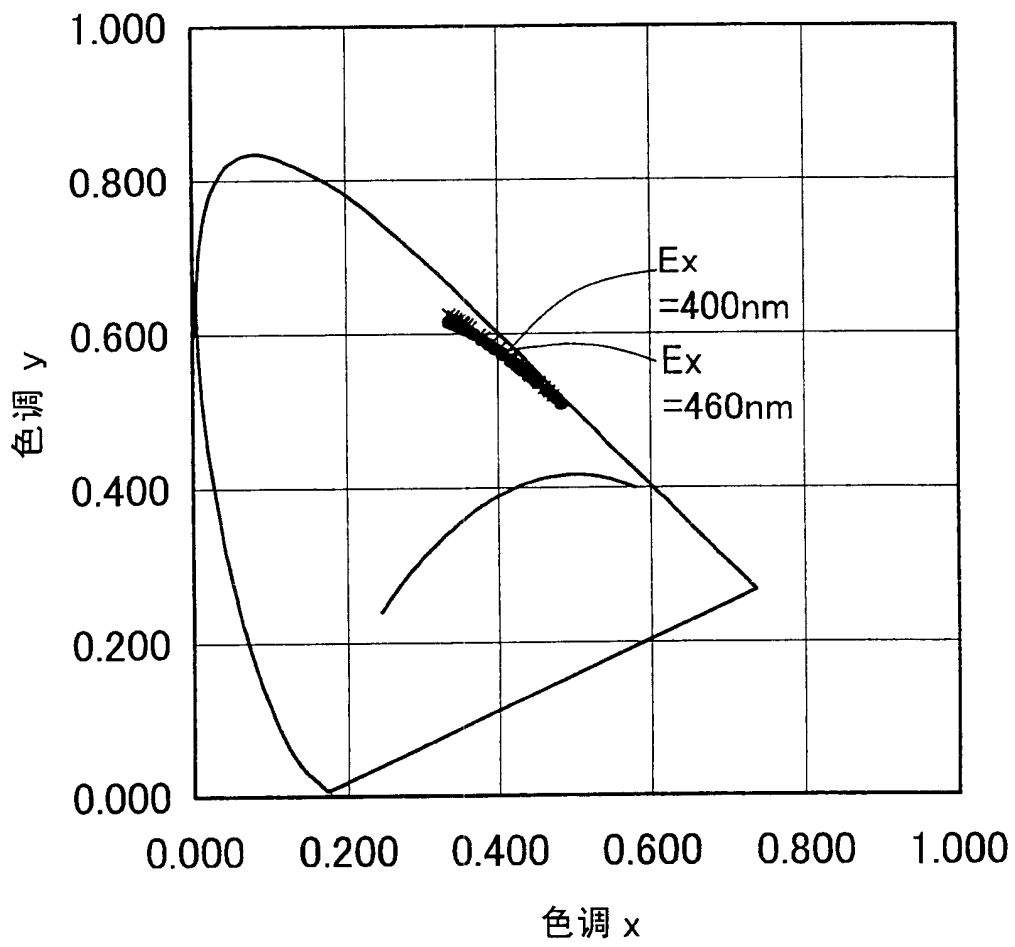


图 34

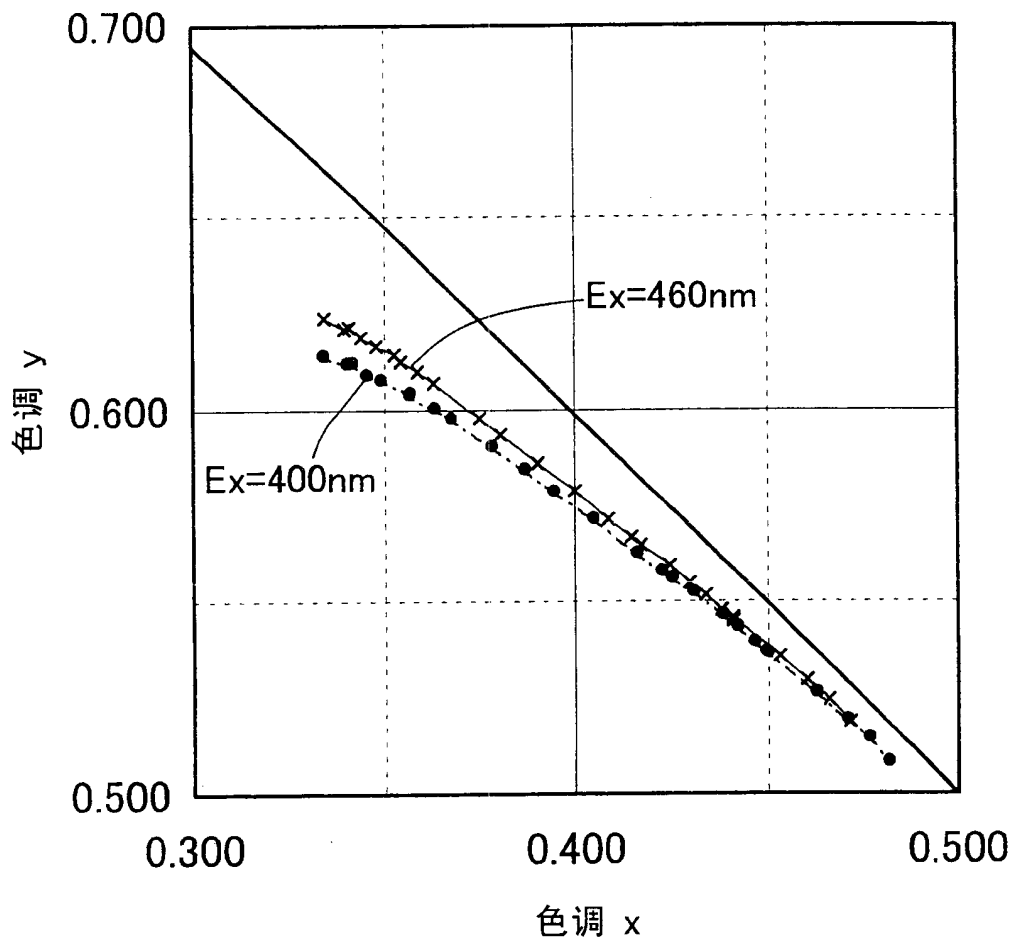


图 35

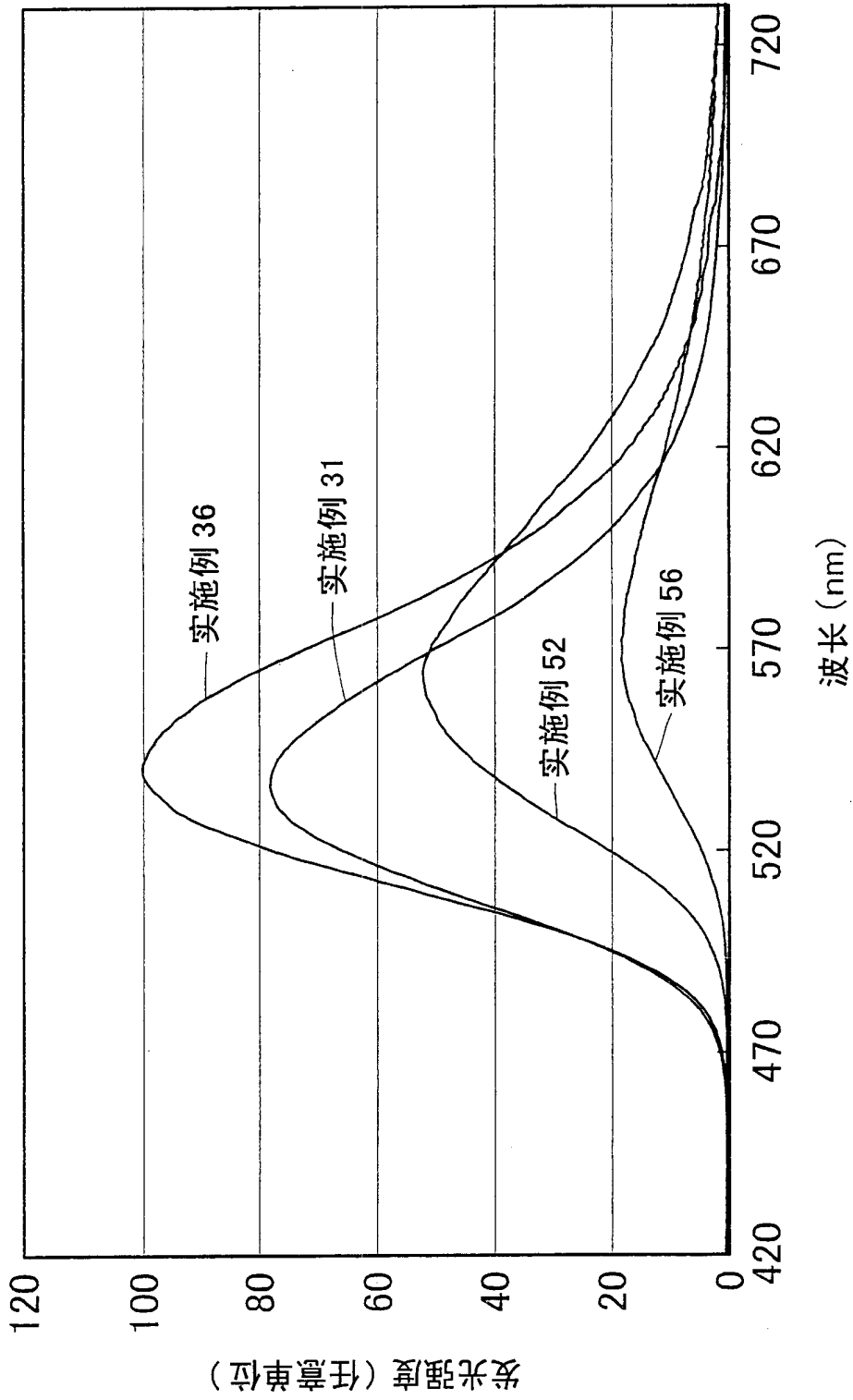


图 36

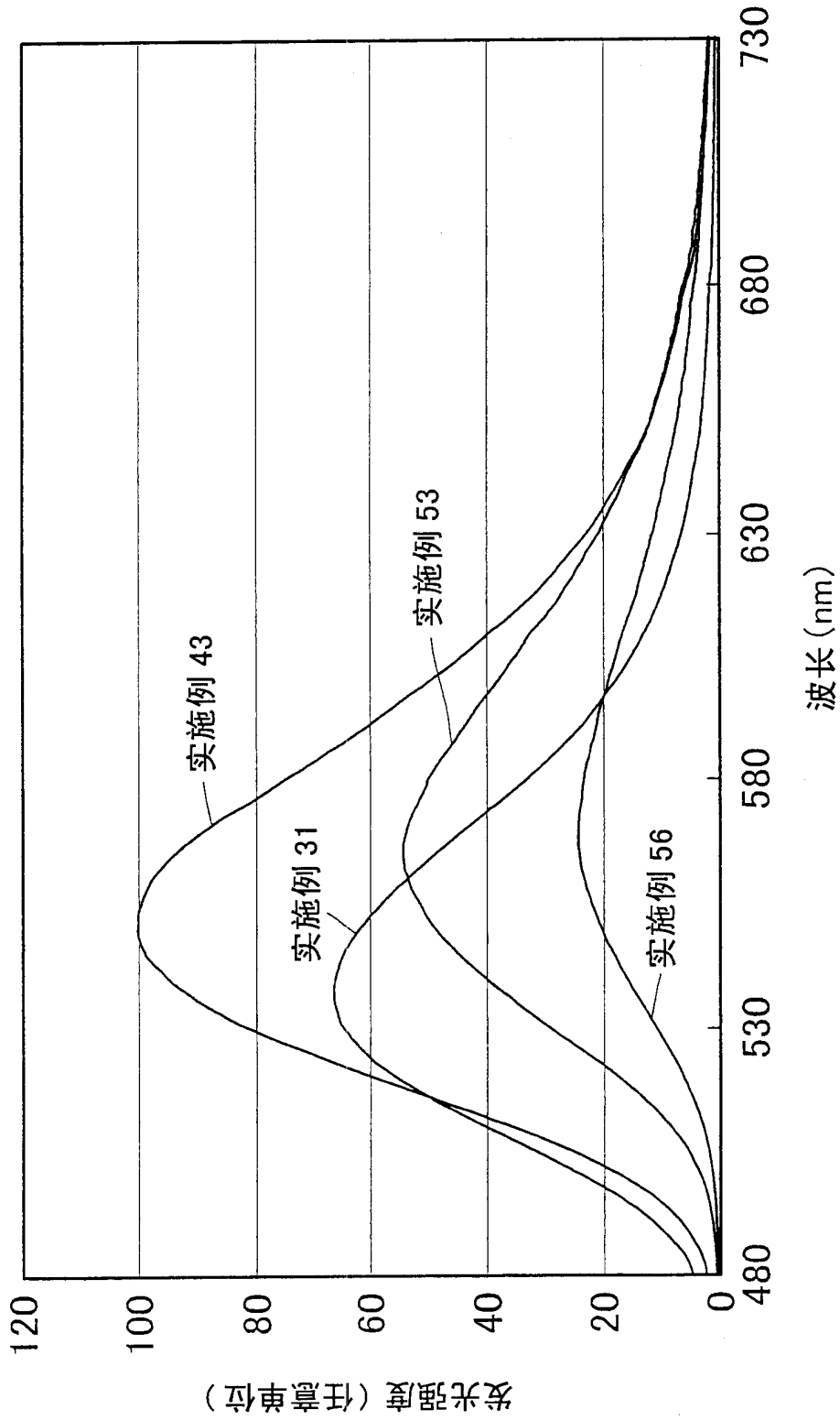
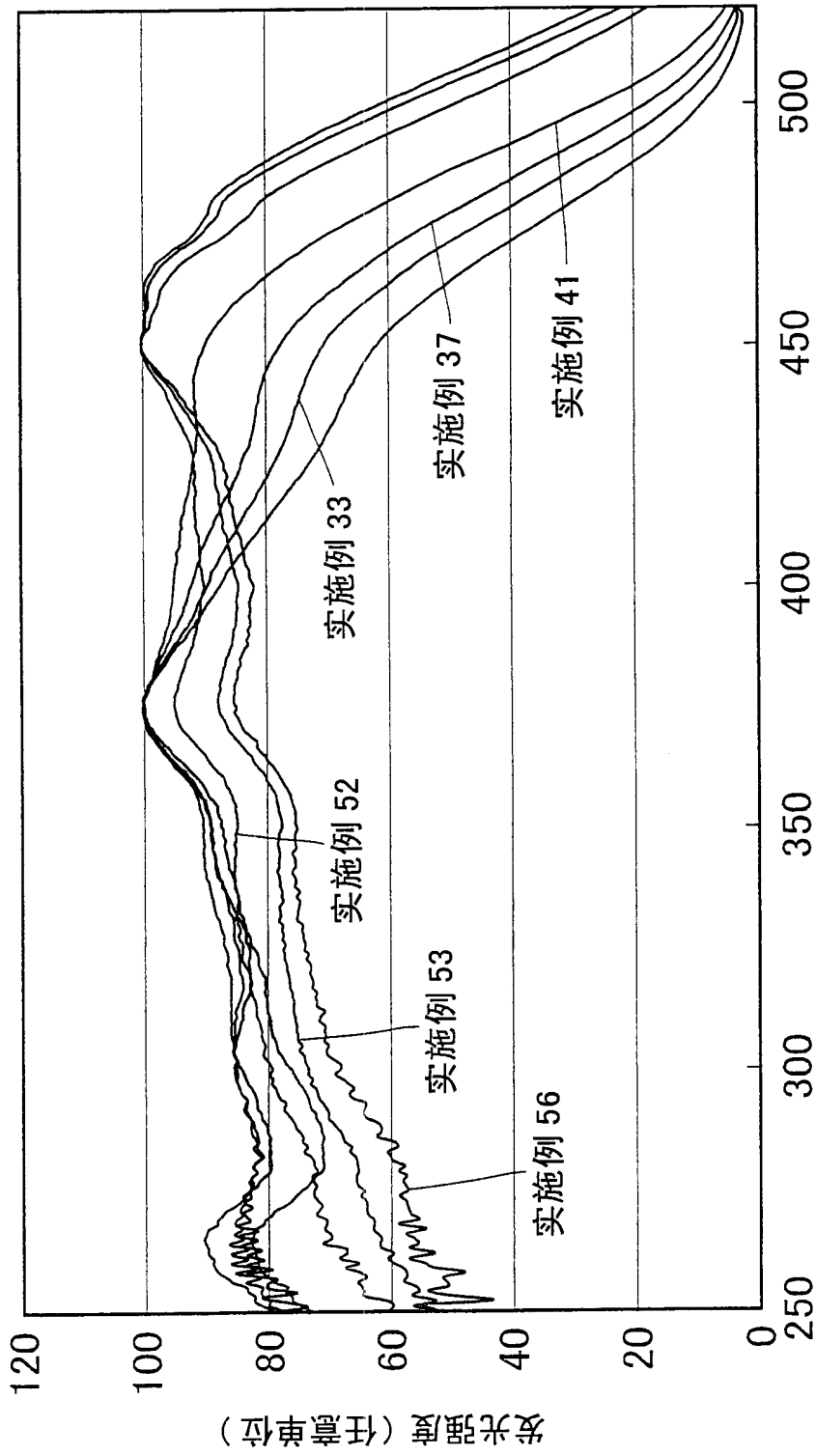


图 37



EX 波长 (nm)

图 38

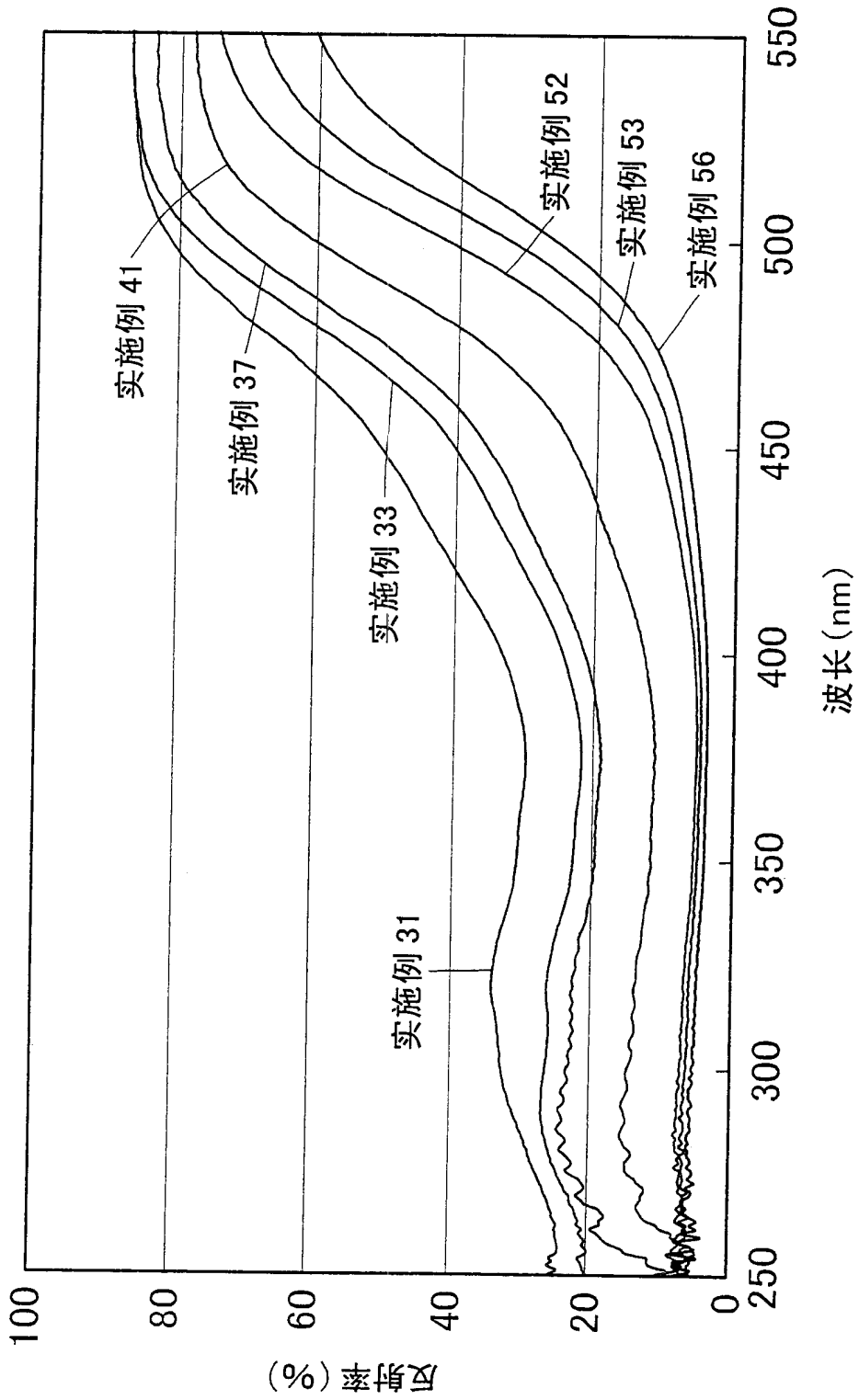


图 39



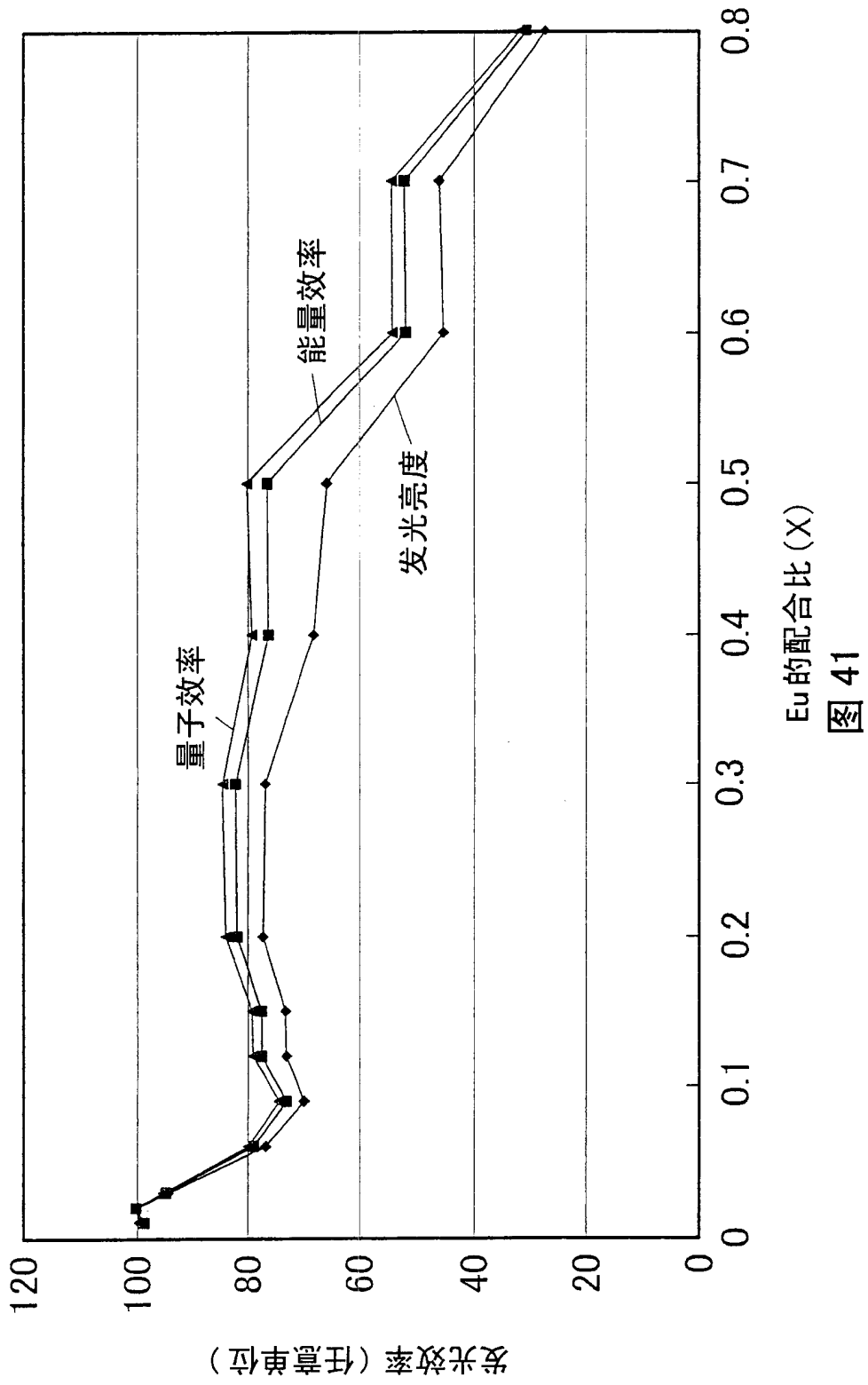
图 40A



图 40B



图 40C



Eu的配合比 (X)
图 41

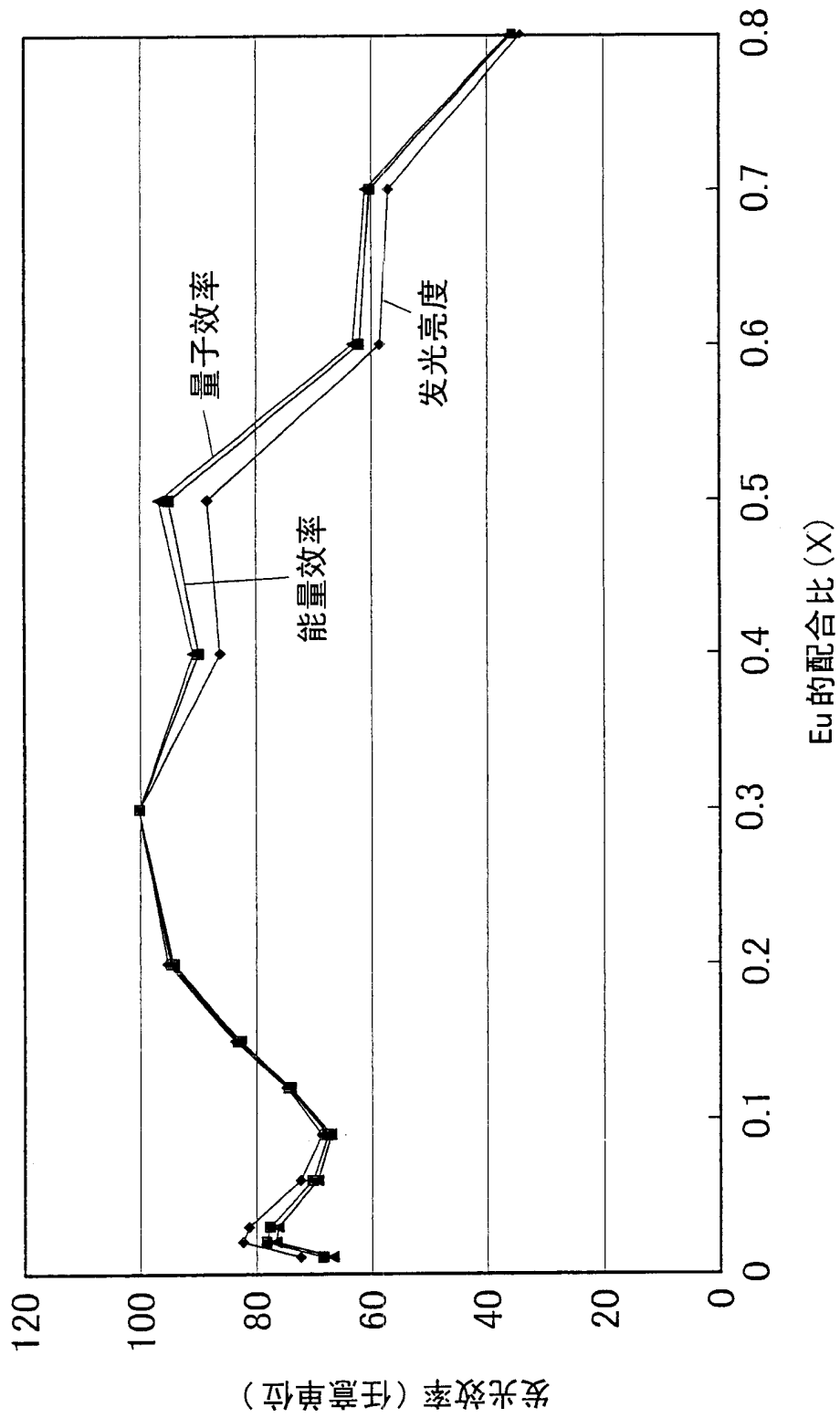


图 42

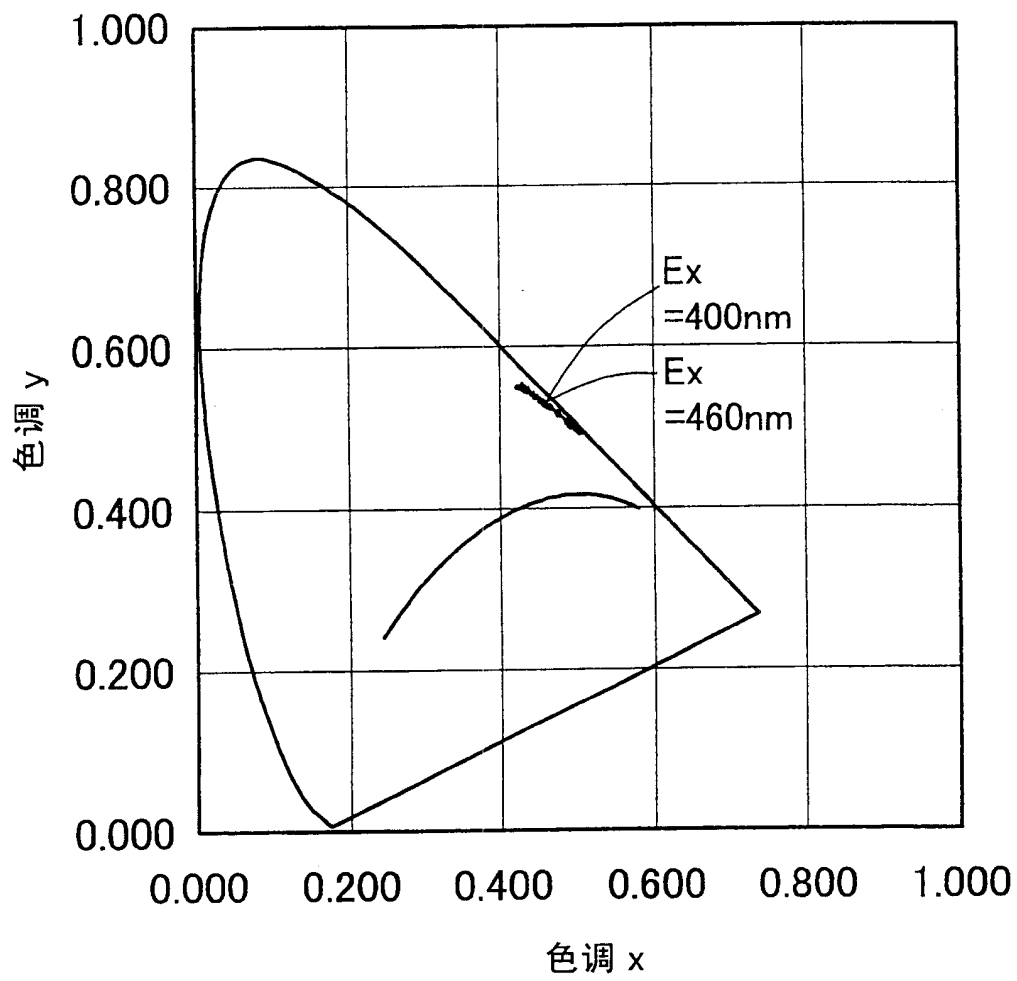


图 43

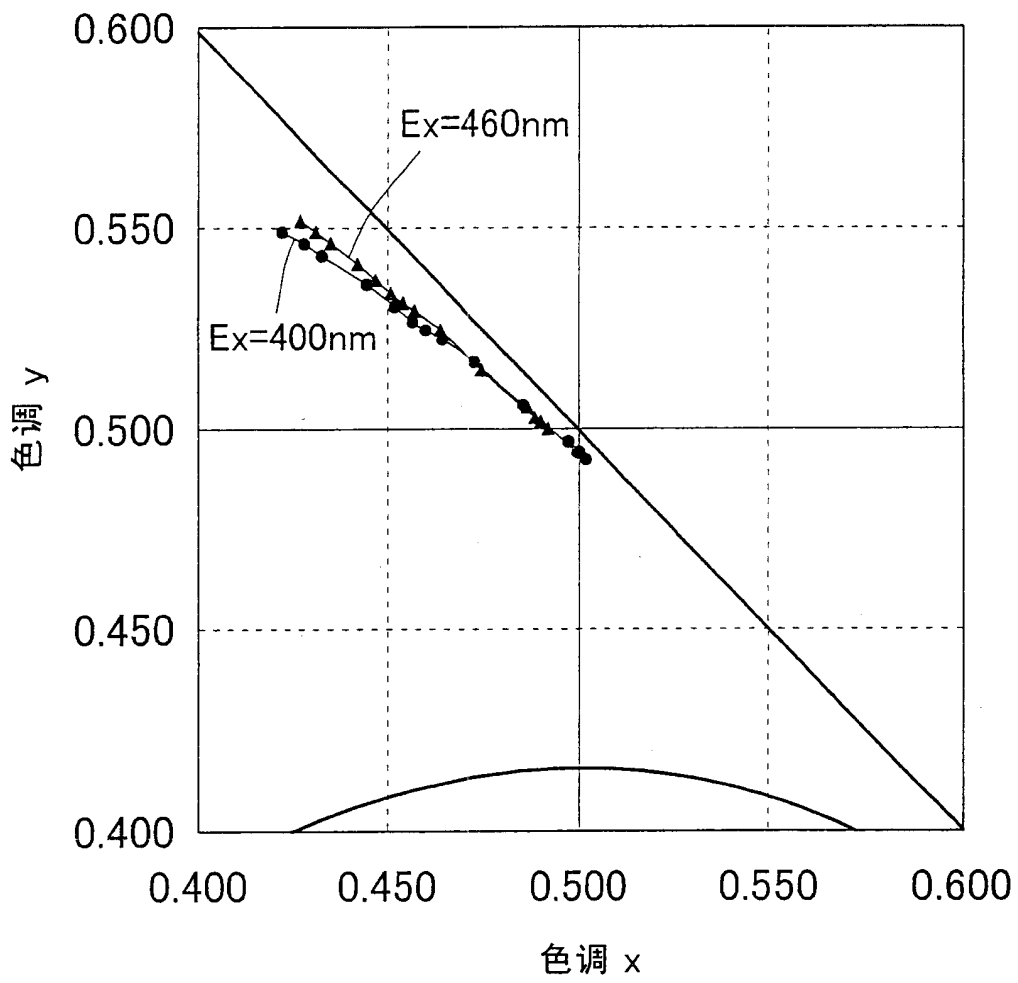


图 44

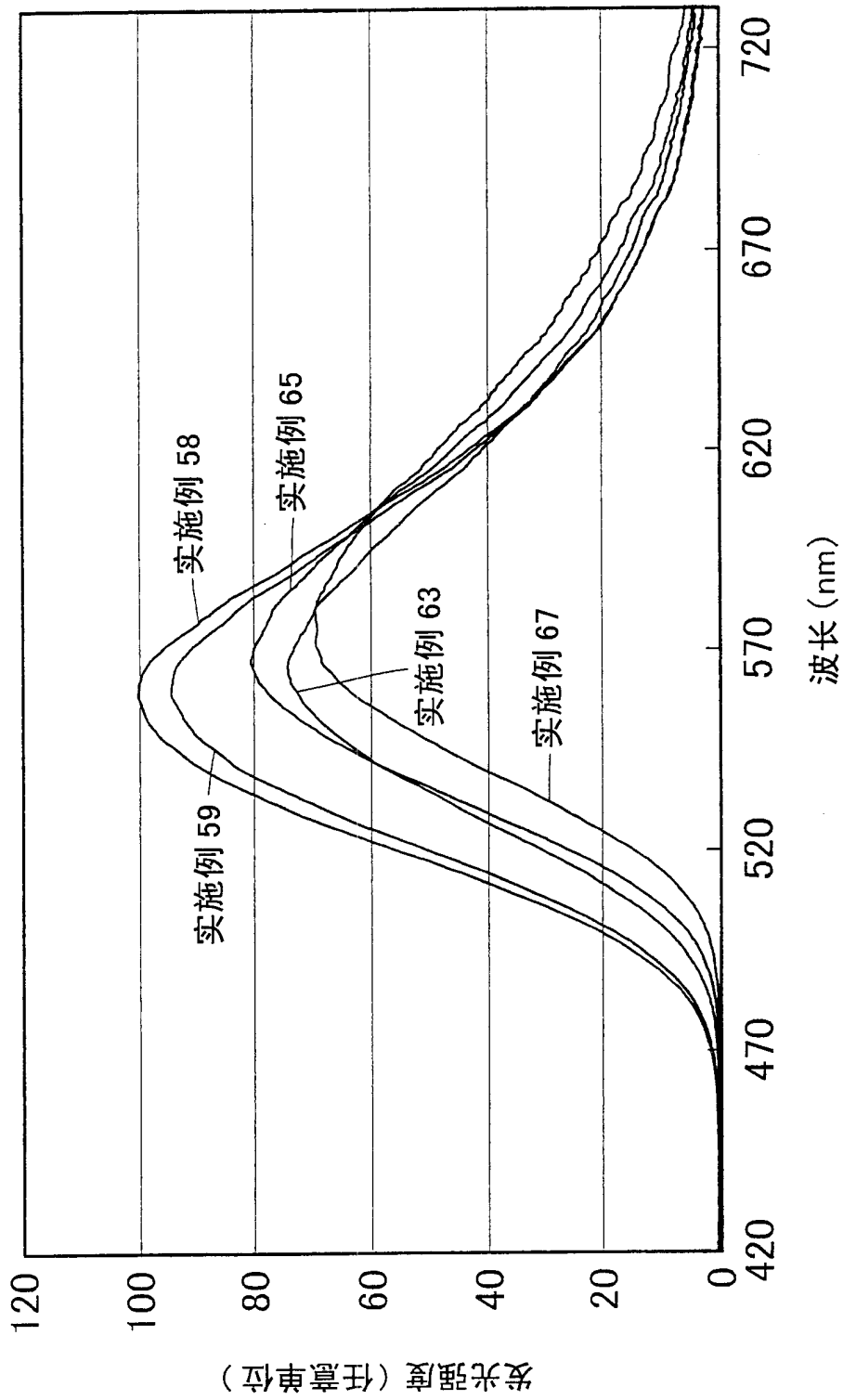


图 45

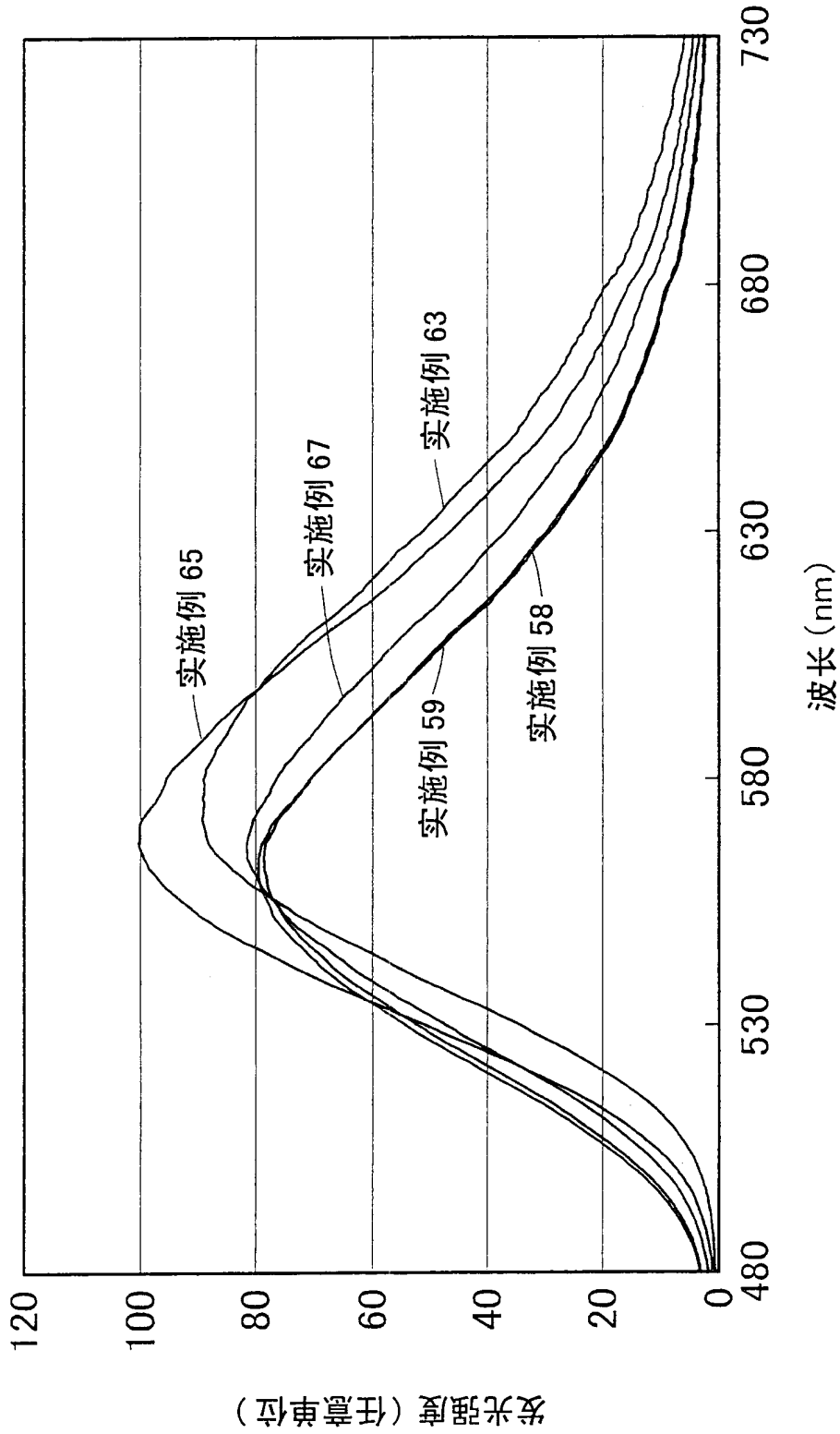


图 46

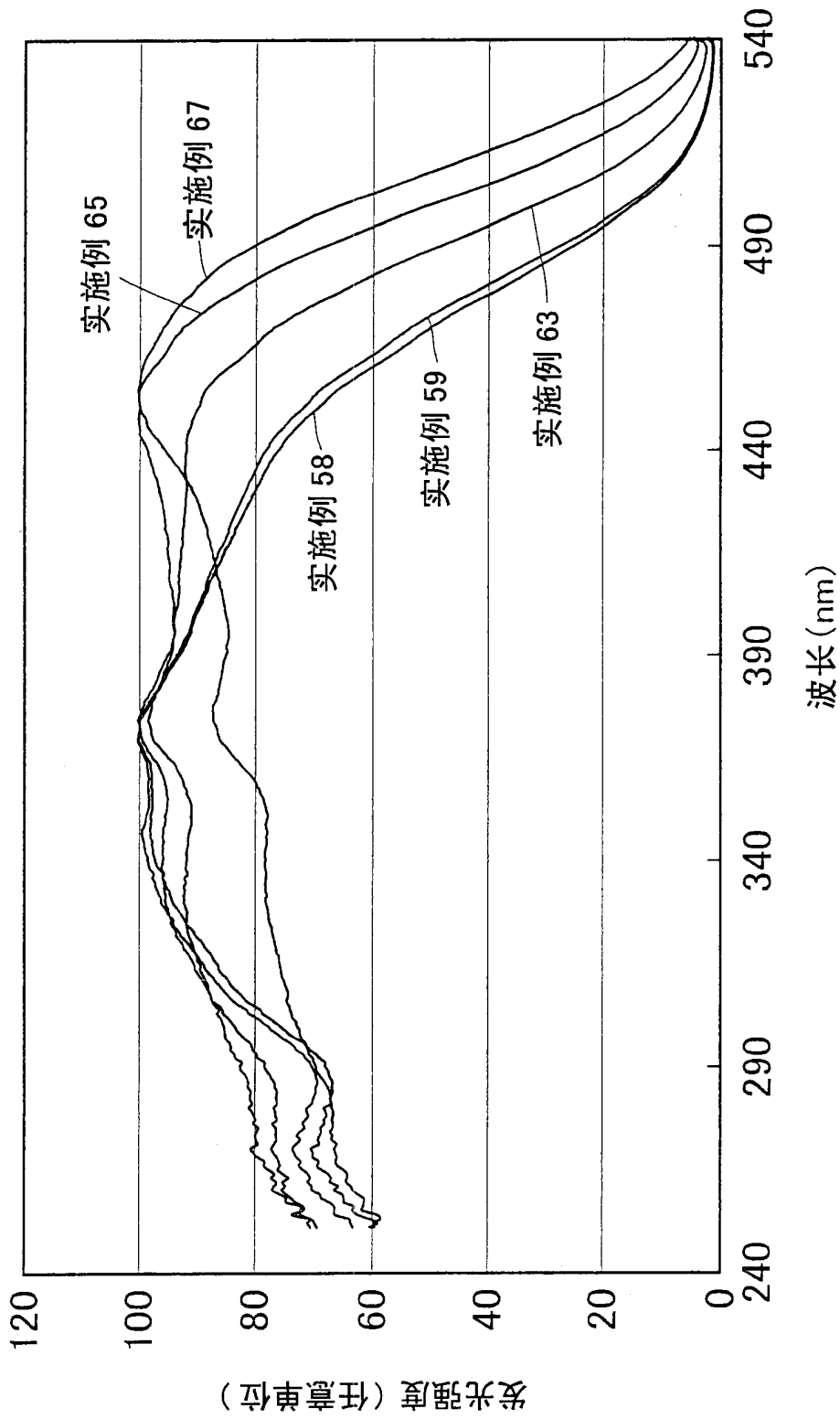
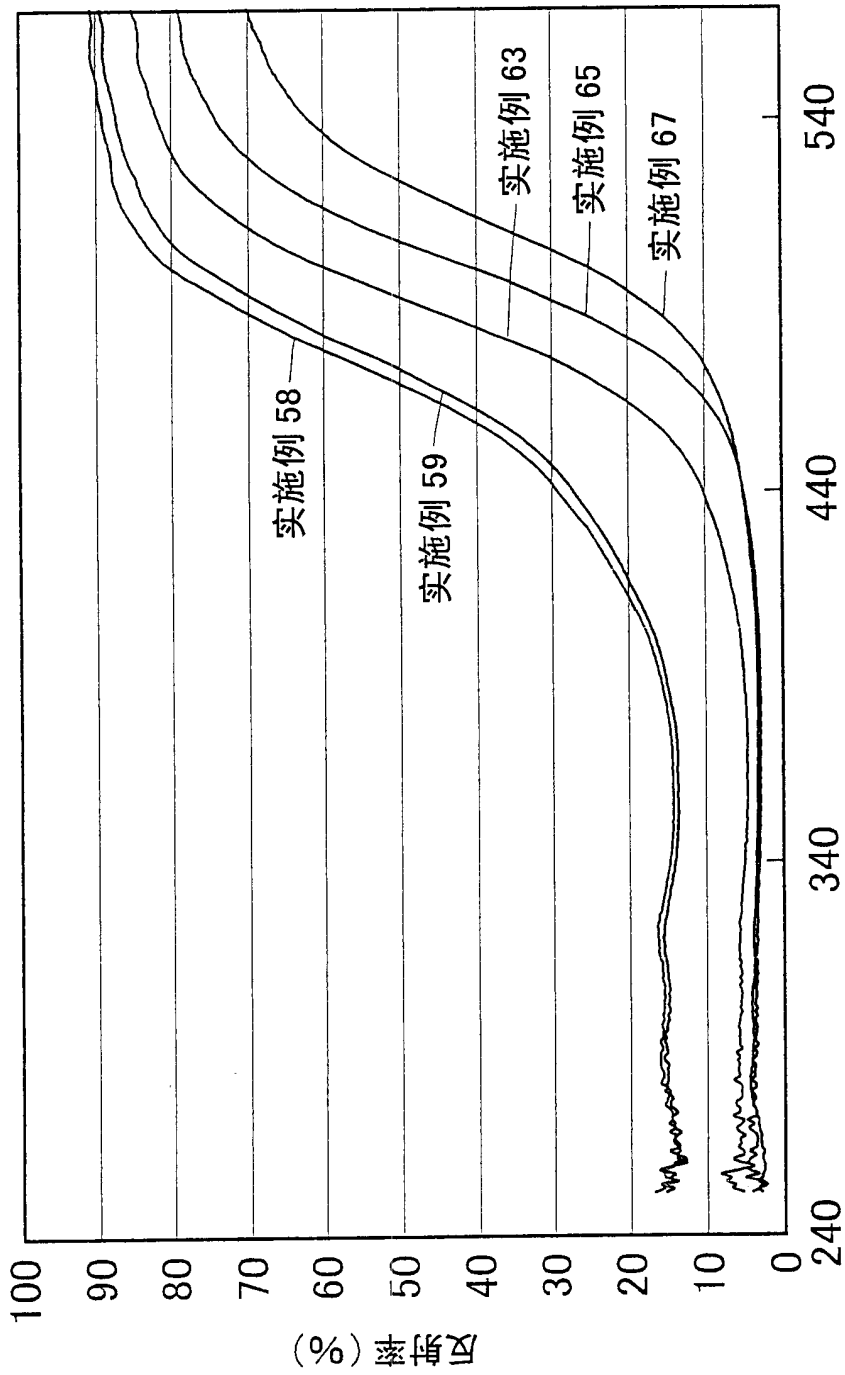


图 47



波长 (nm)

图 48

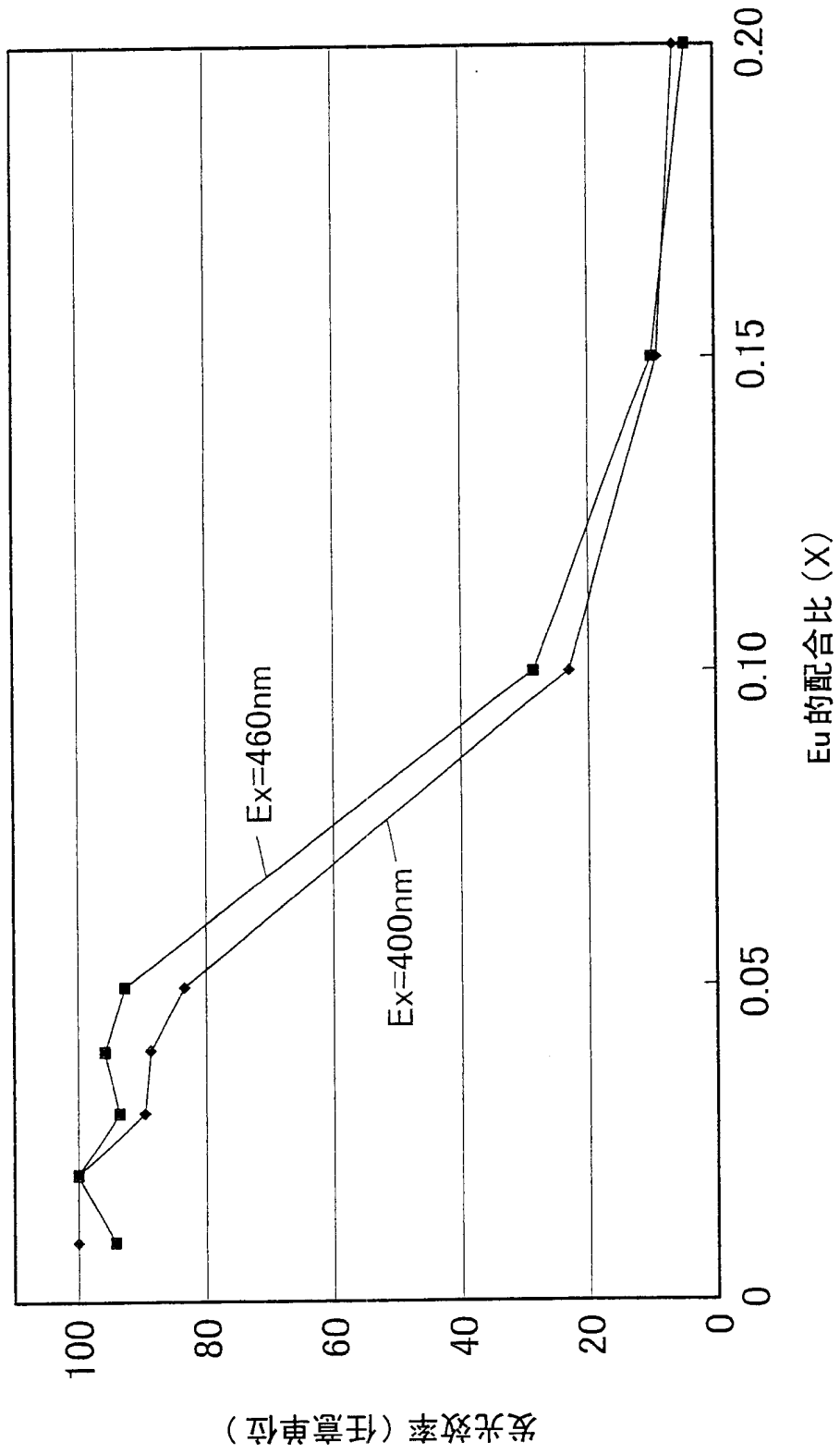
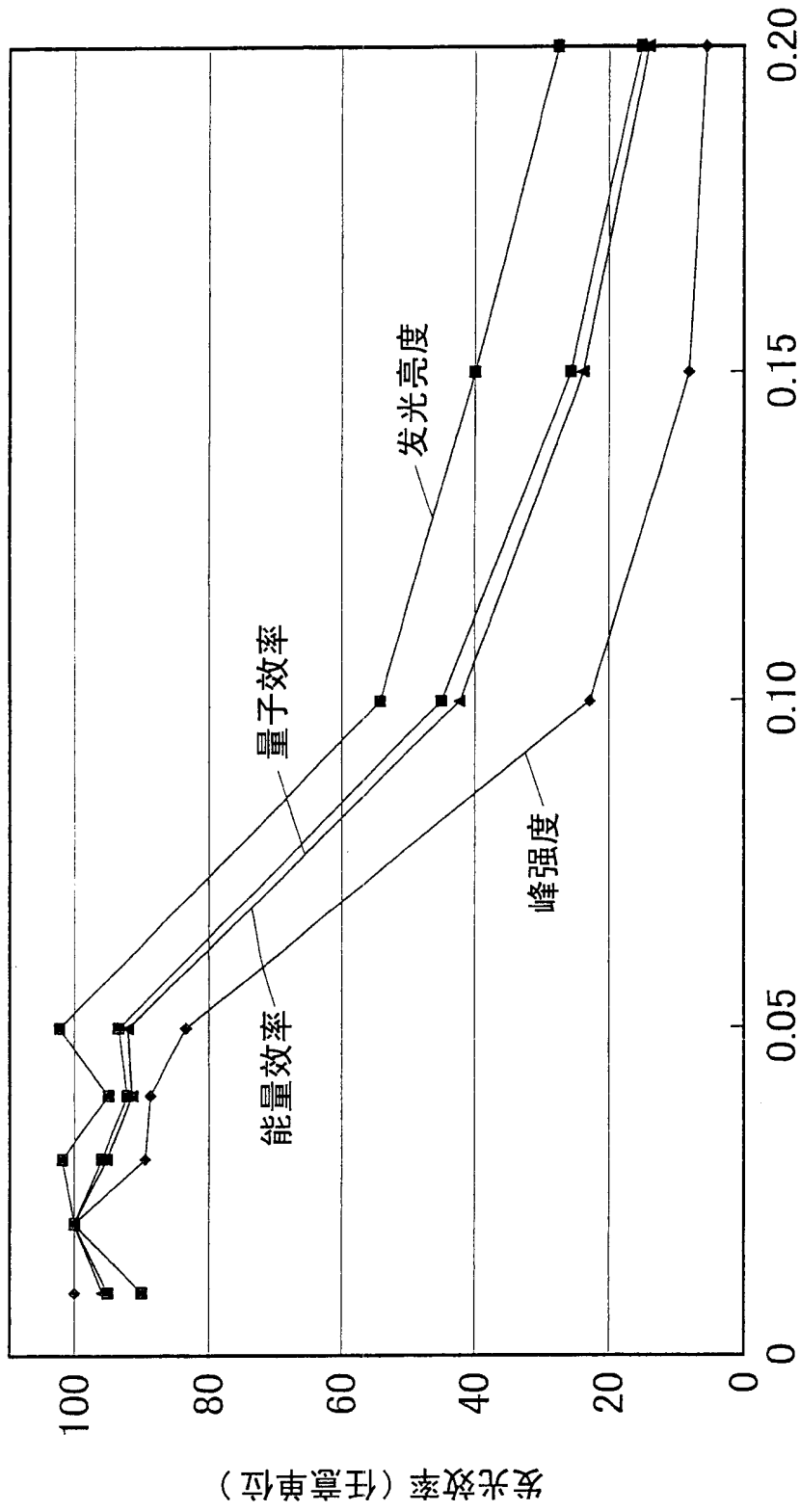


图 49



Eu的配比 (X)

图 50

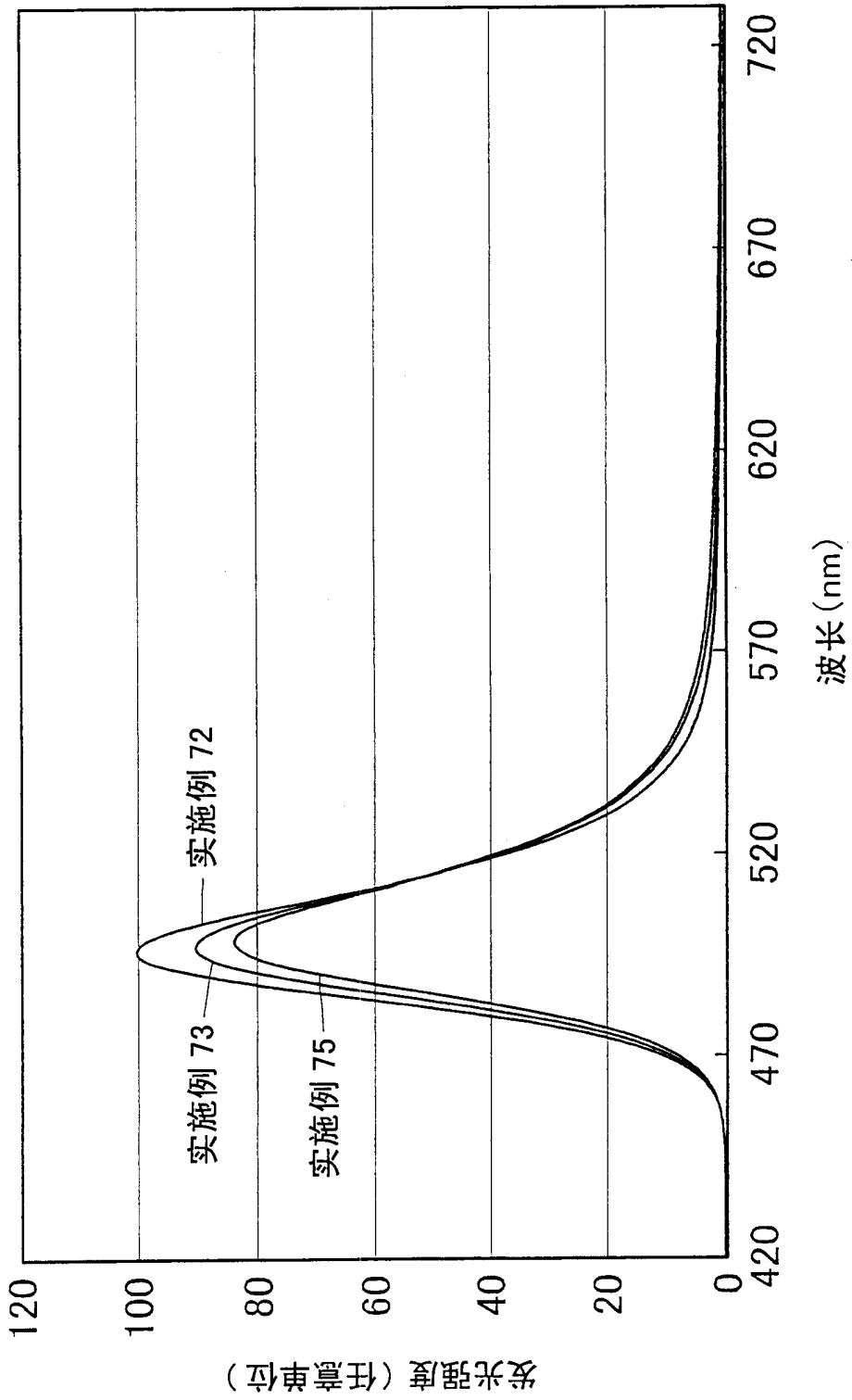


图 51

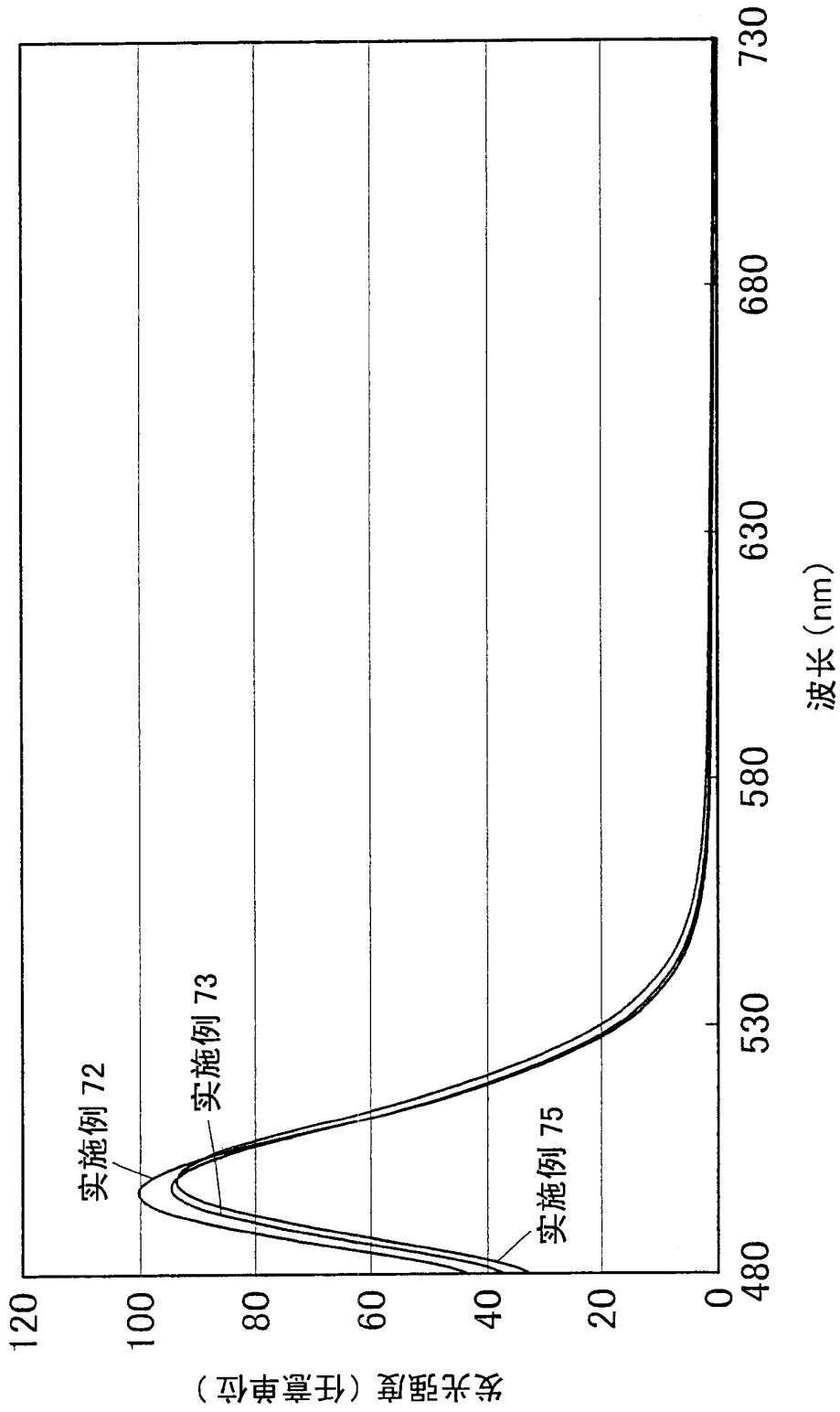
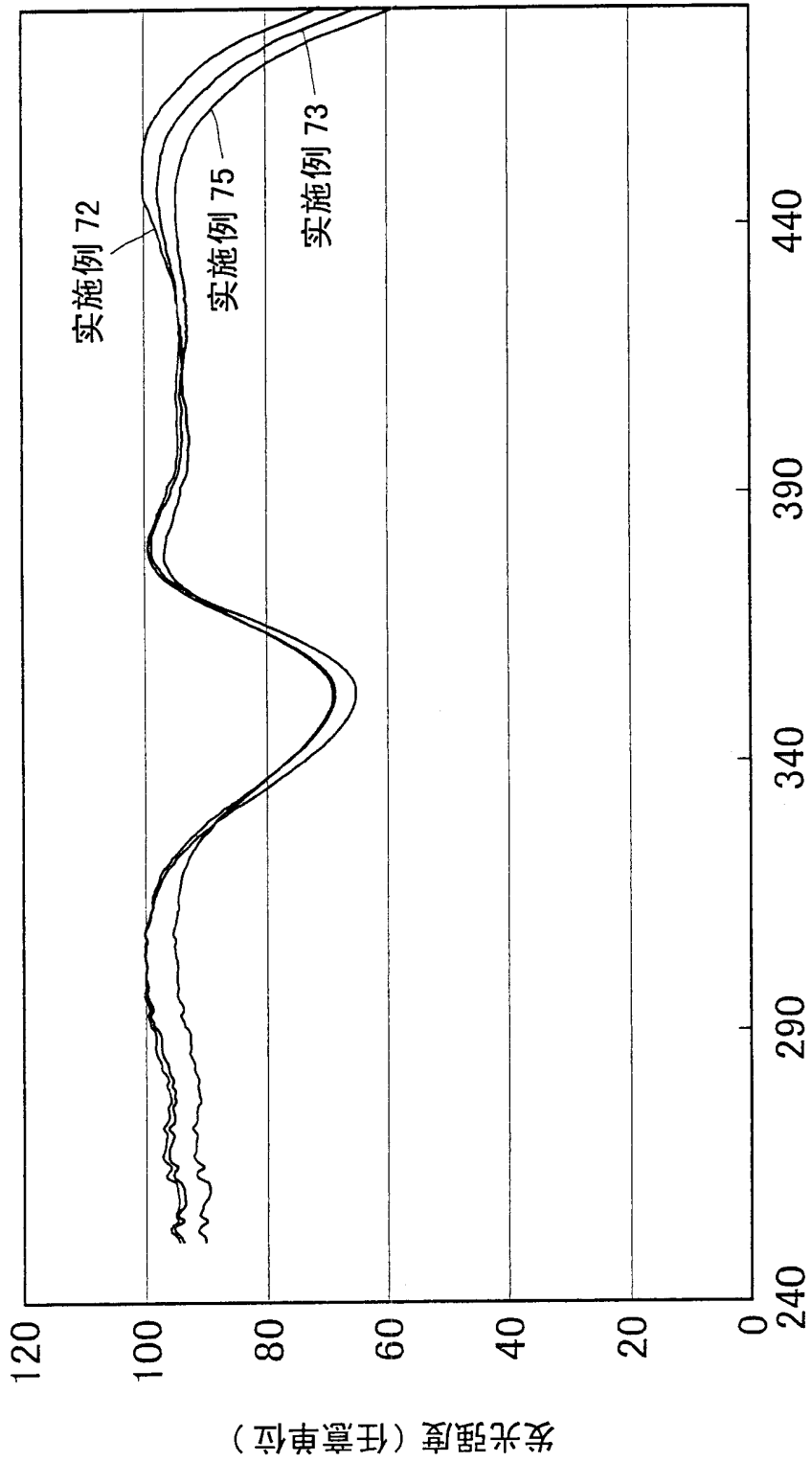


图 52



EX 波长 (nm)

图 53

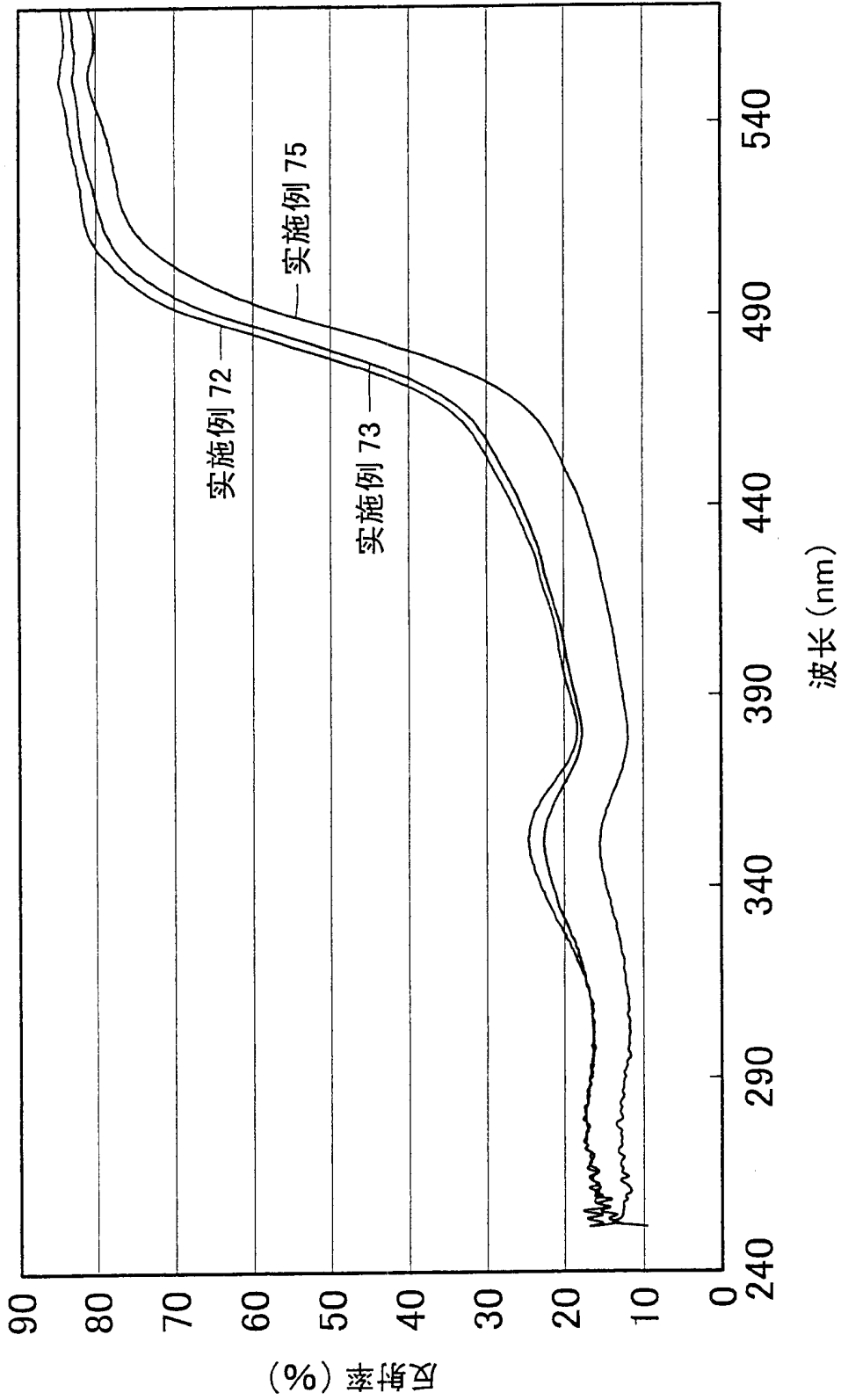


图 54

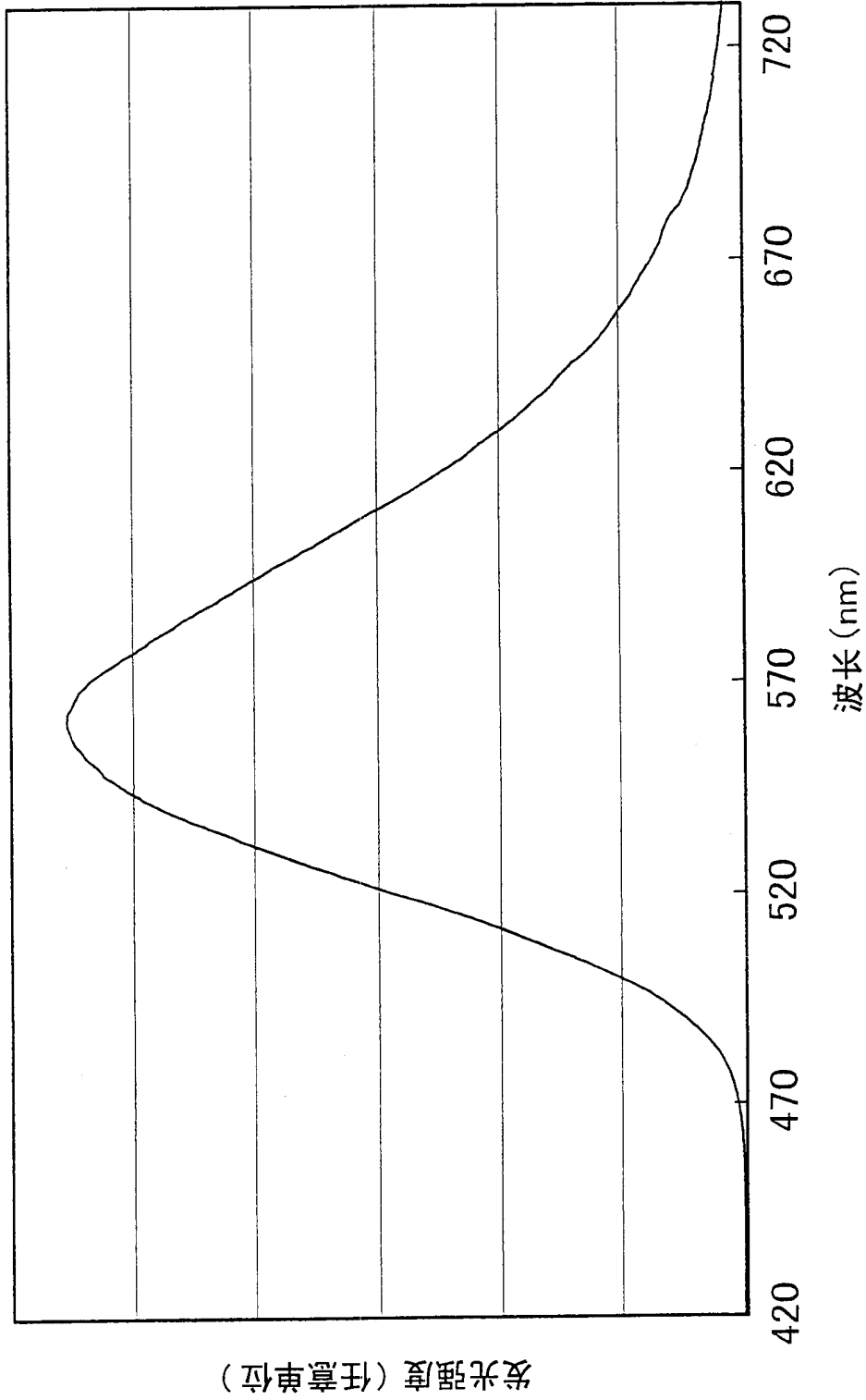


图 55

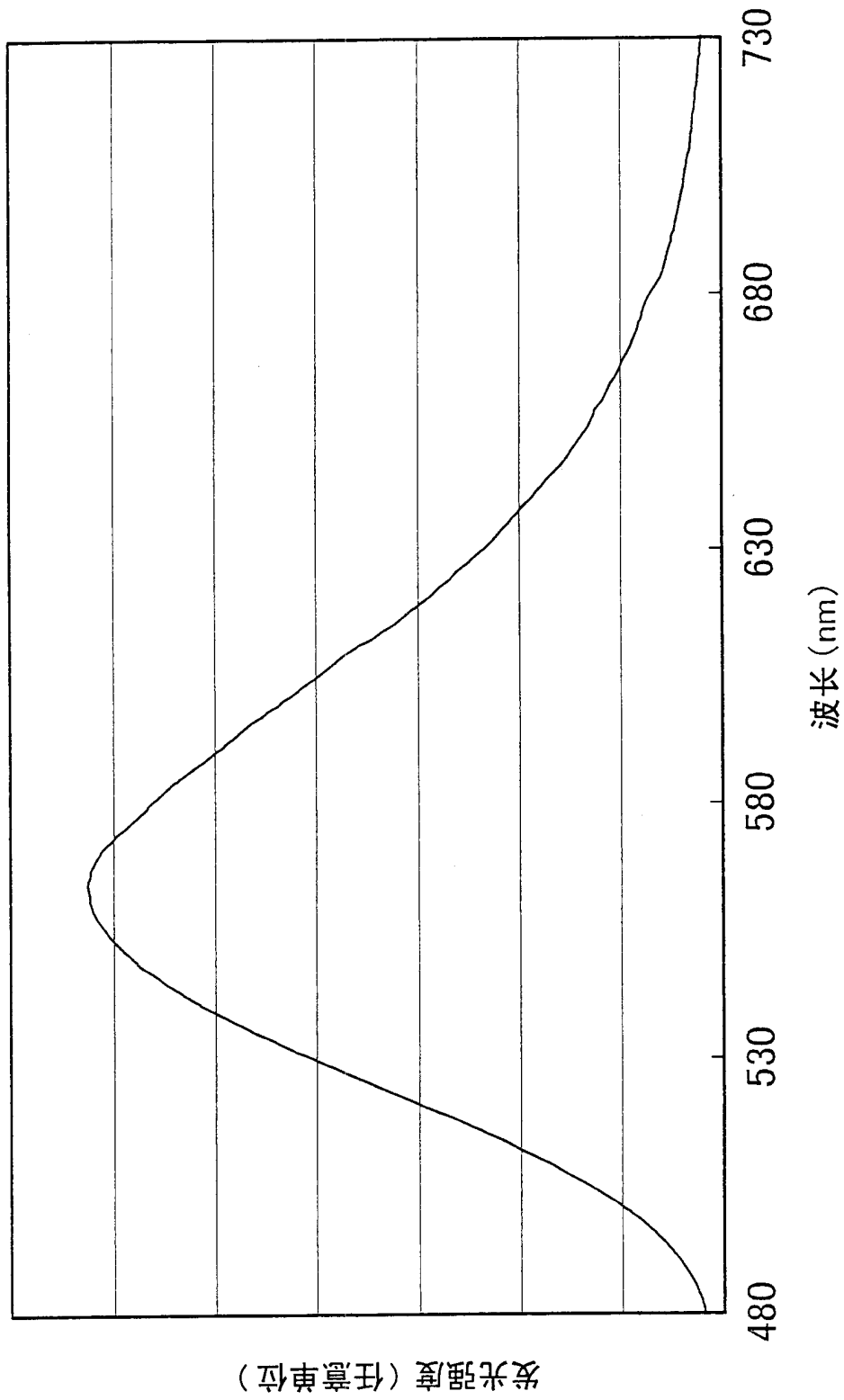


图 56

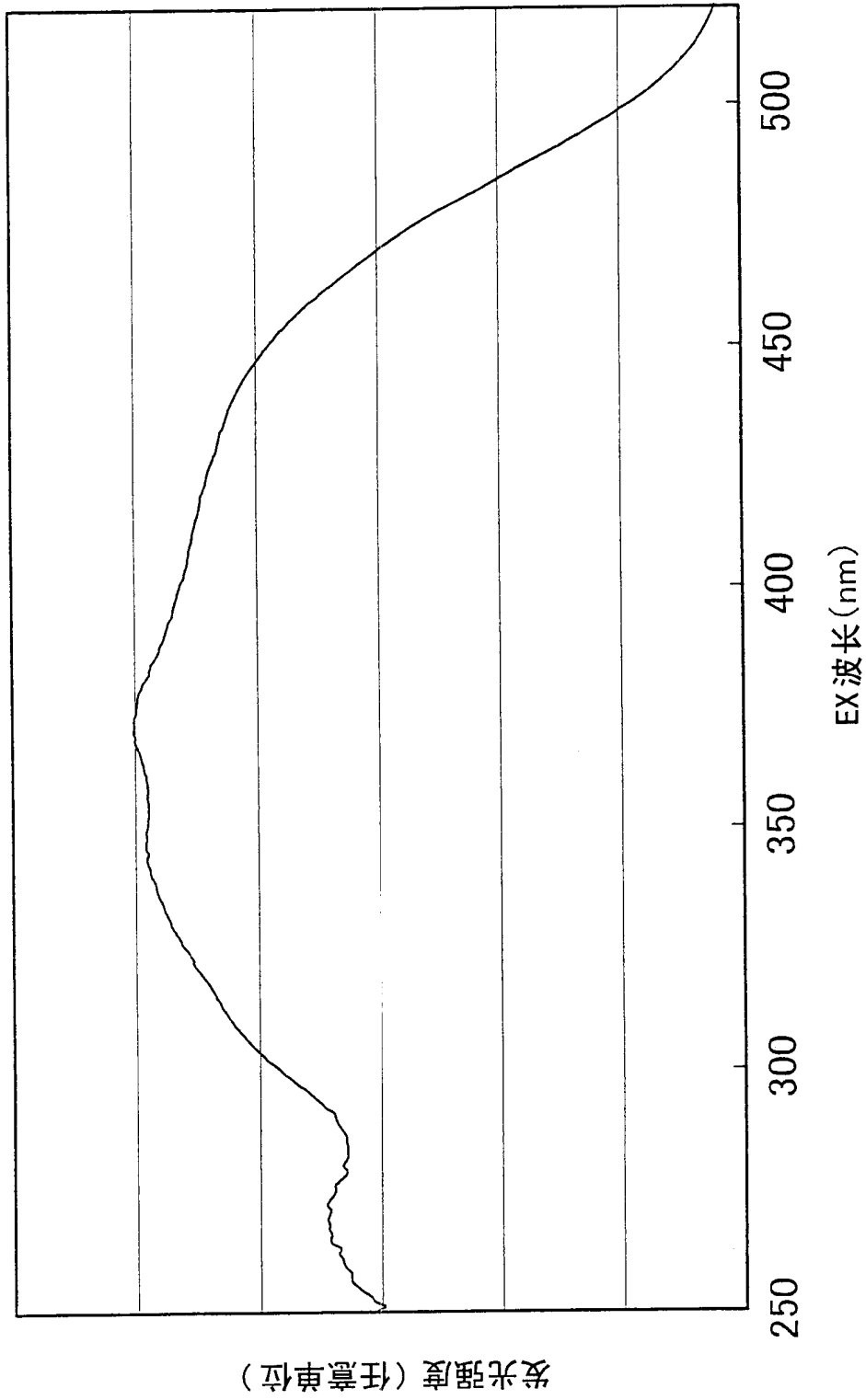
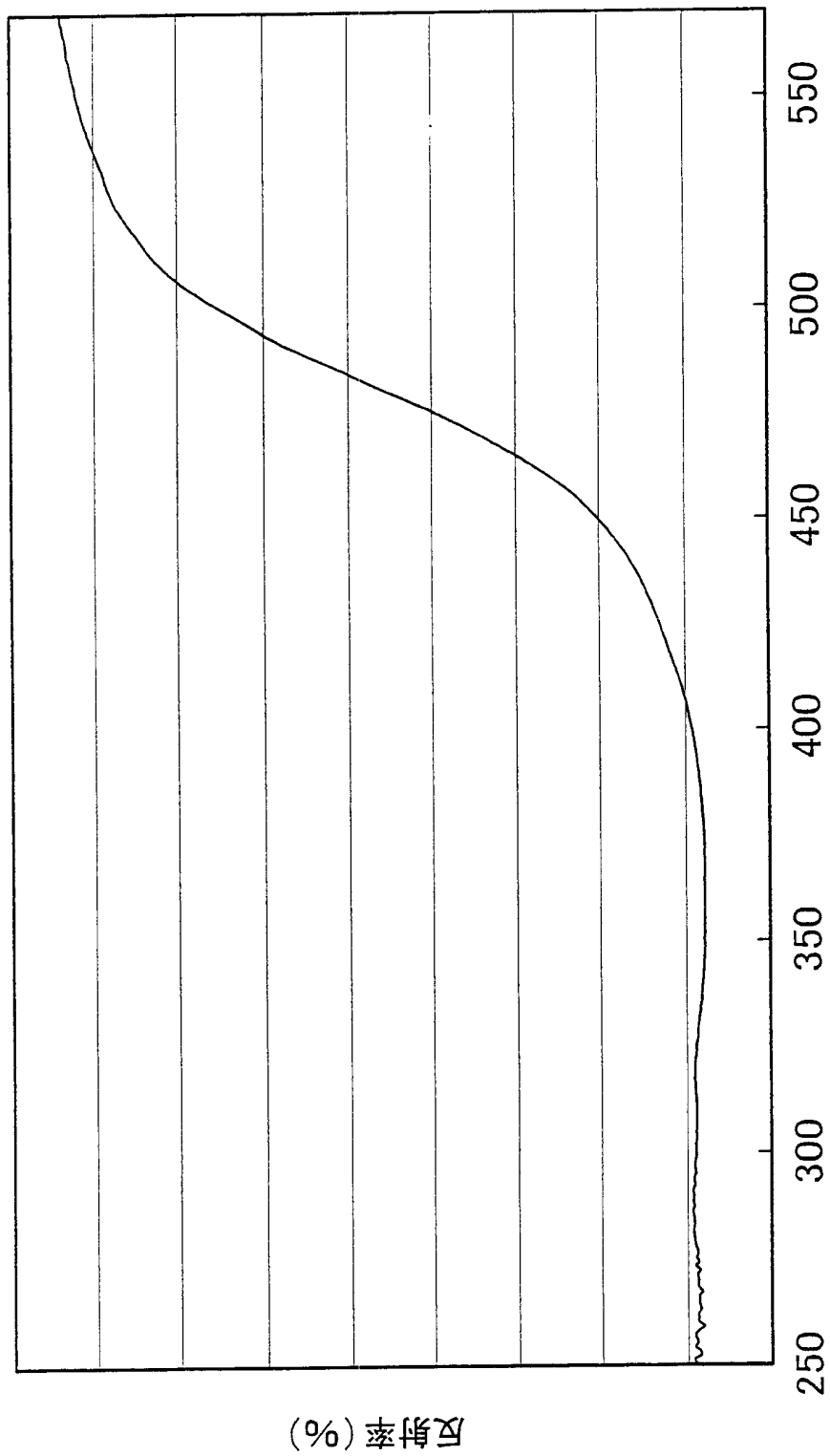


图 57



波长 (nm)
图 58

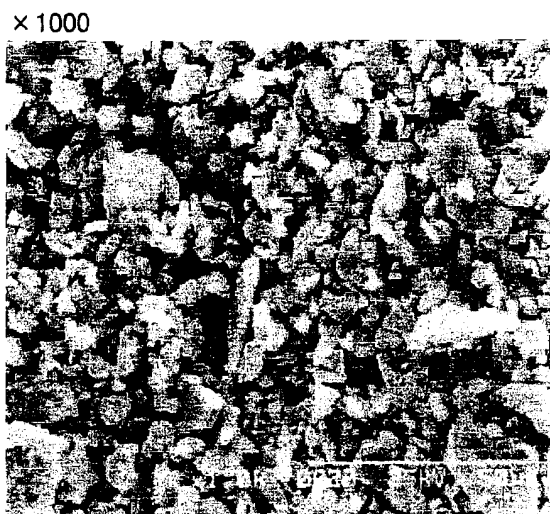


图 59A

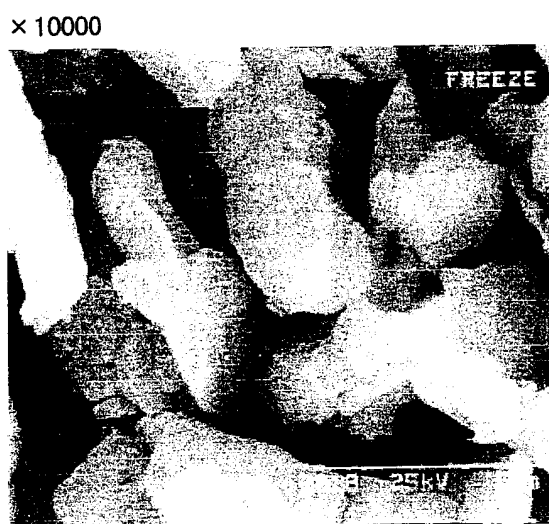


图 59B

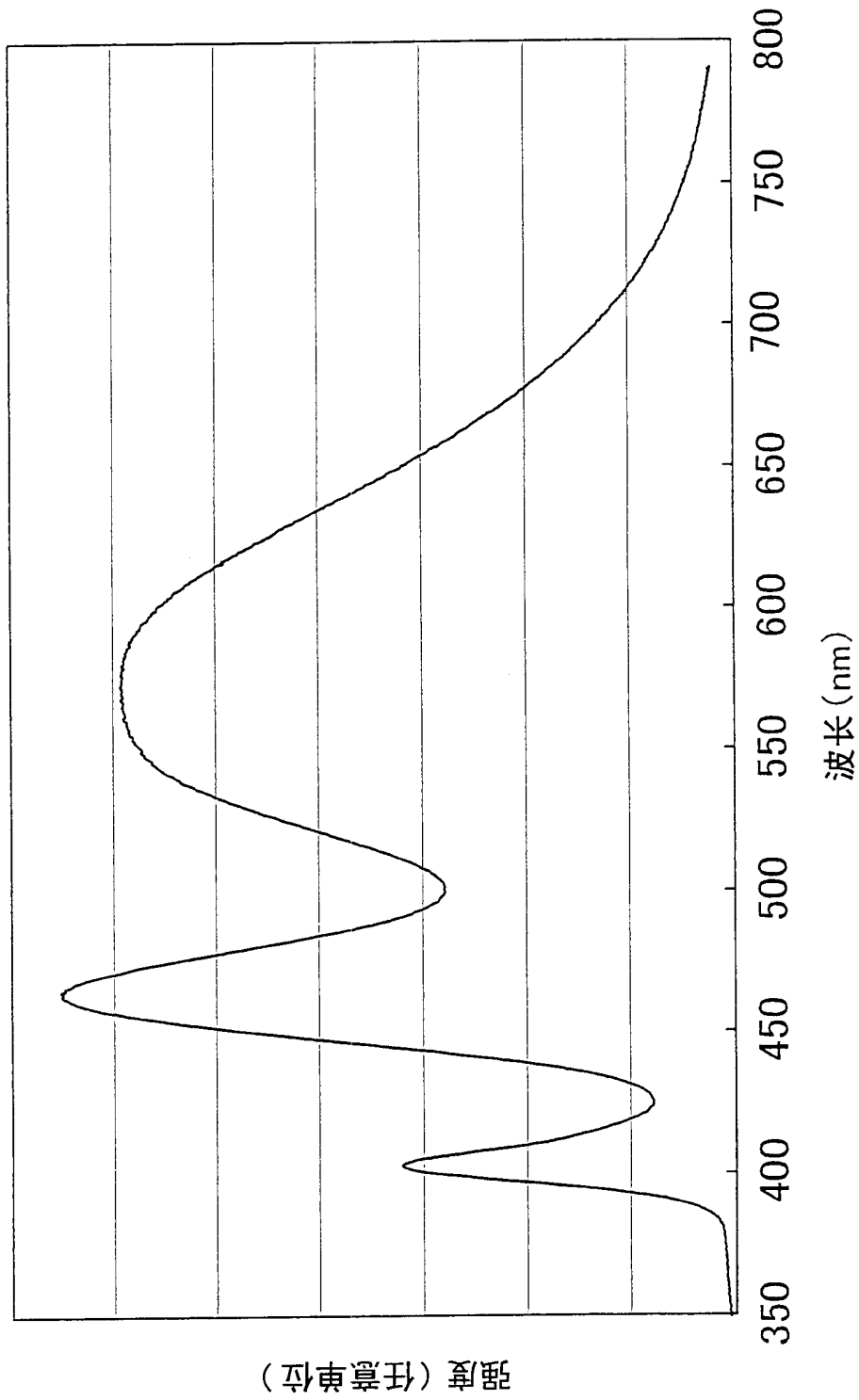


图 60

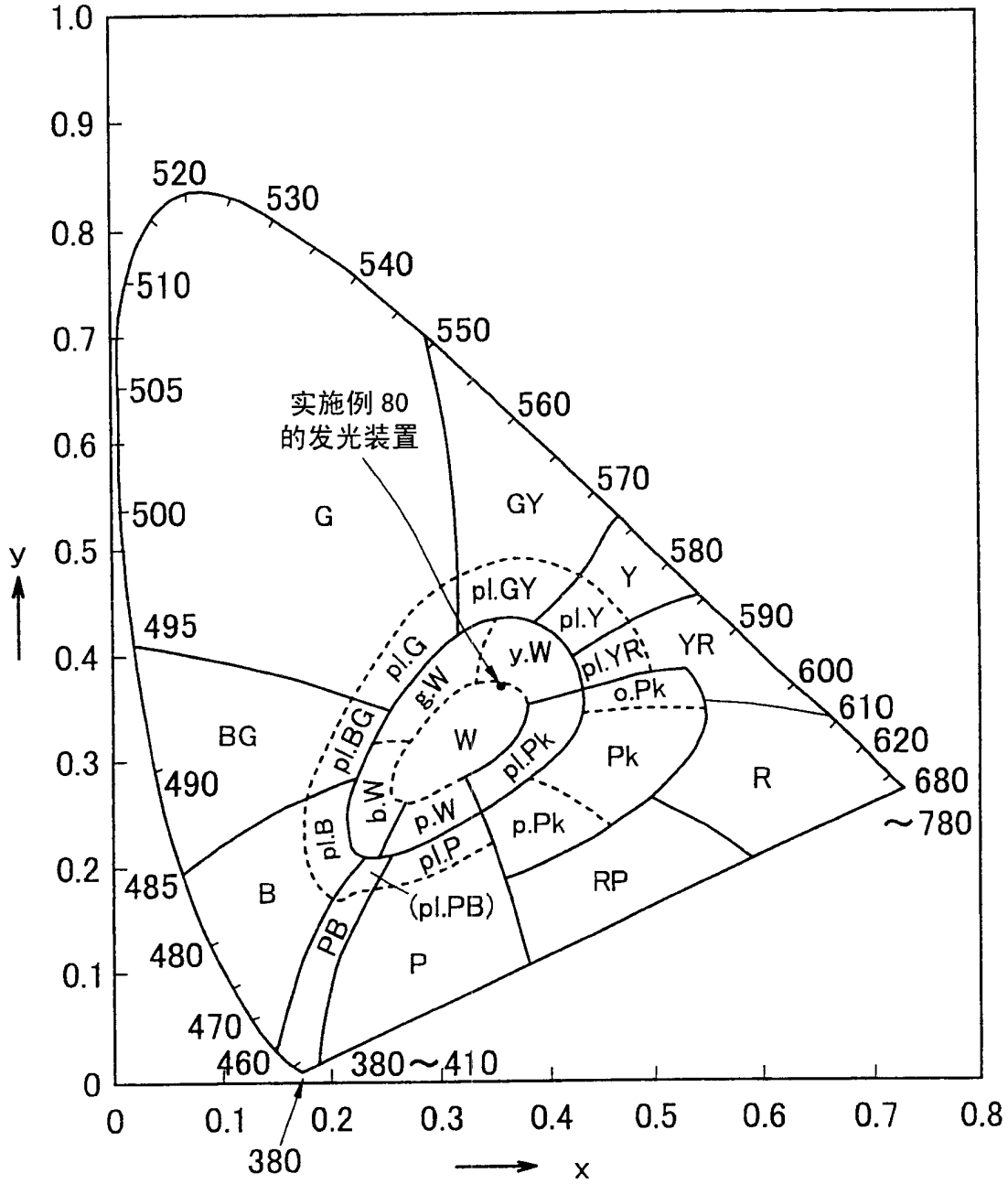


图 61

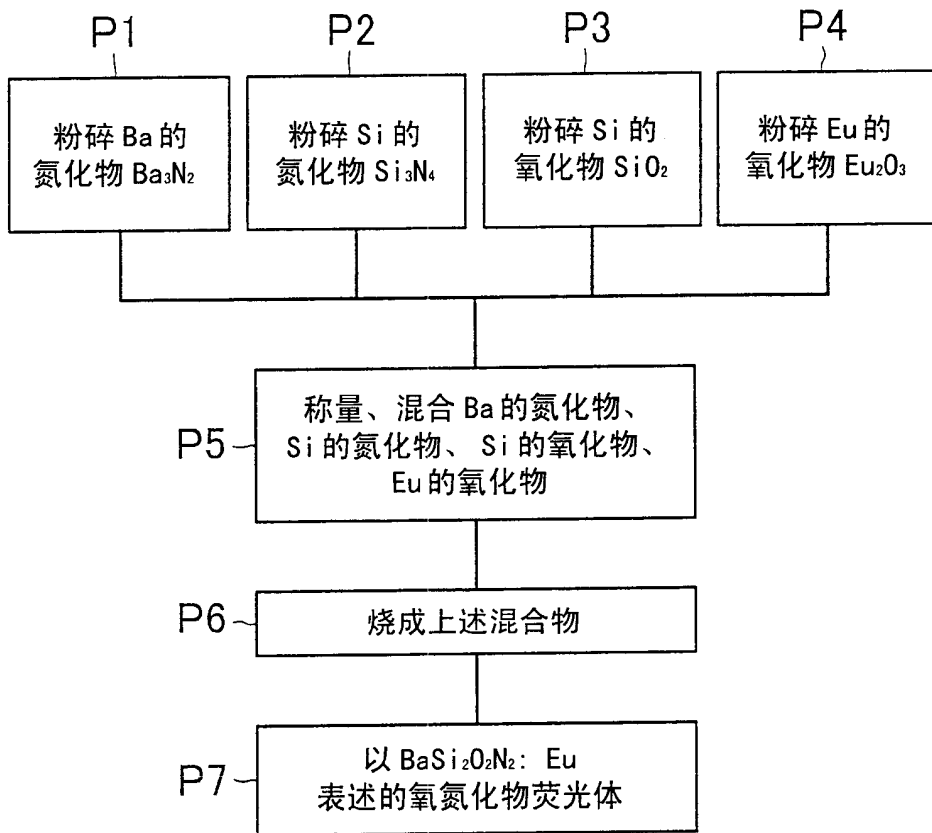


图 62

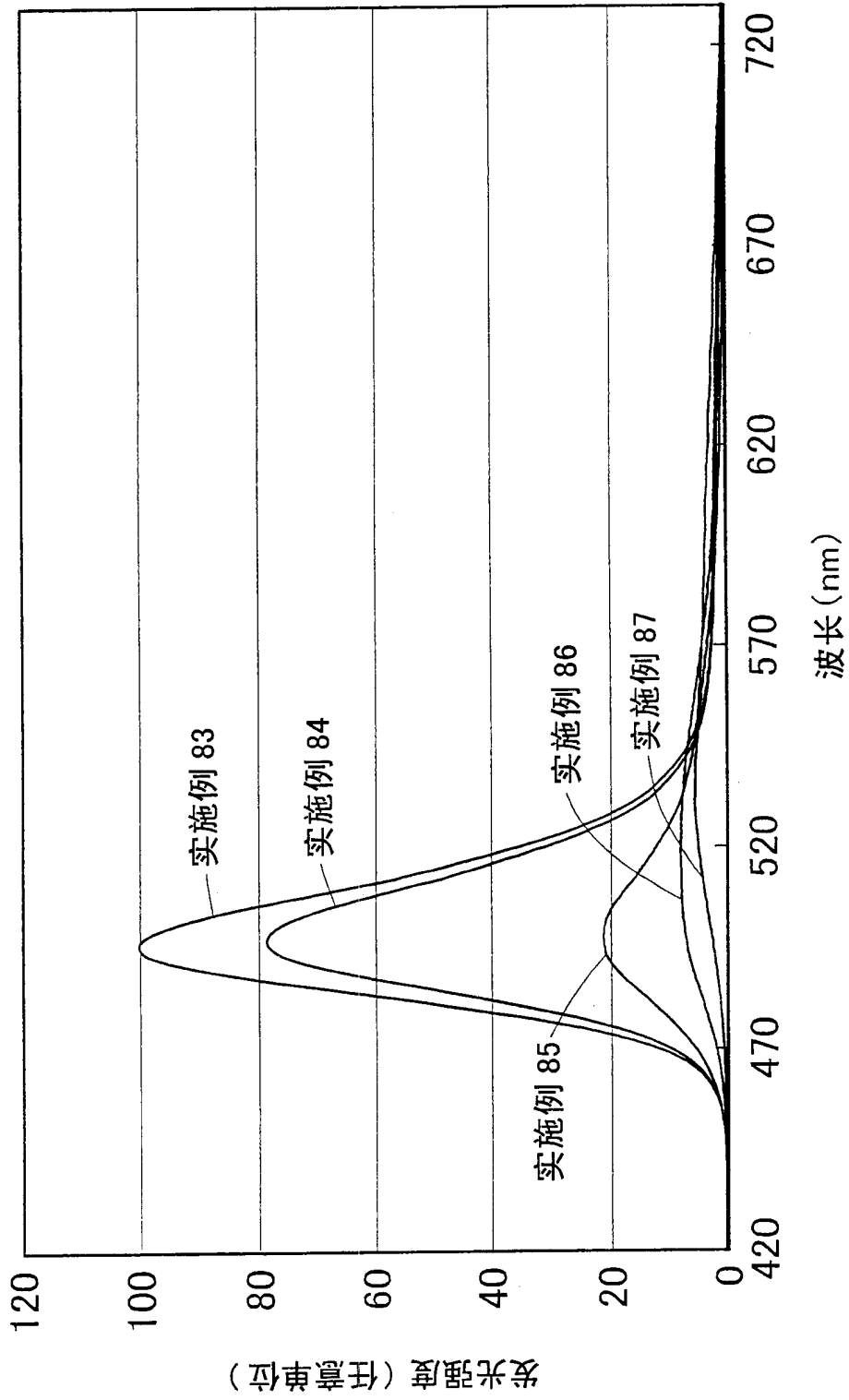


图 63

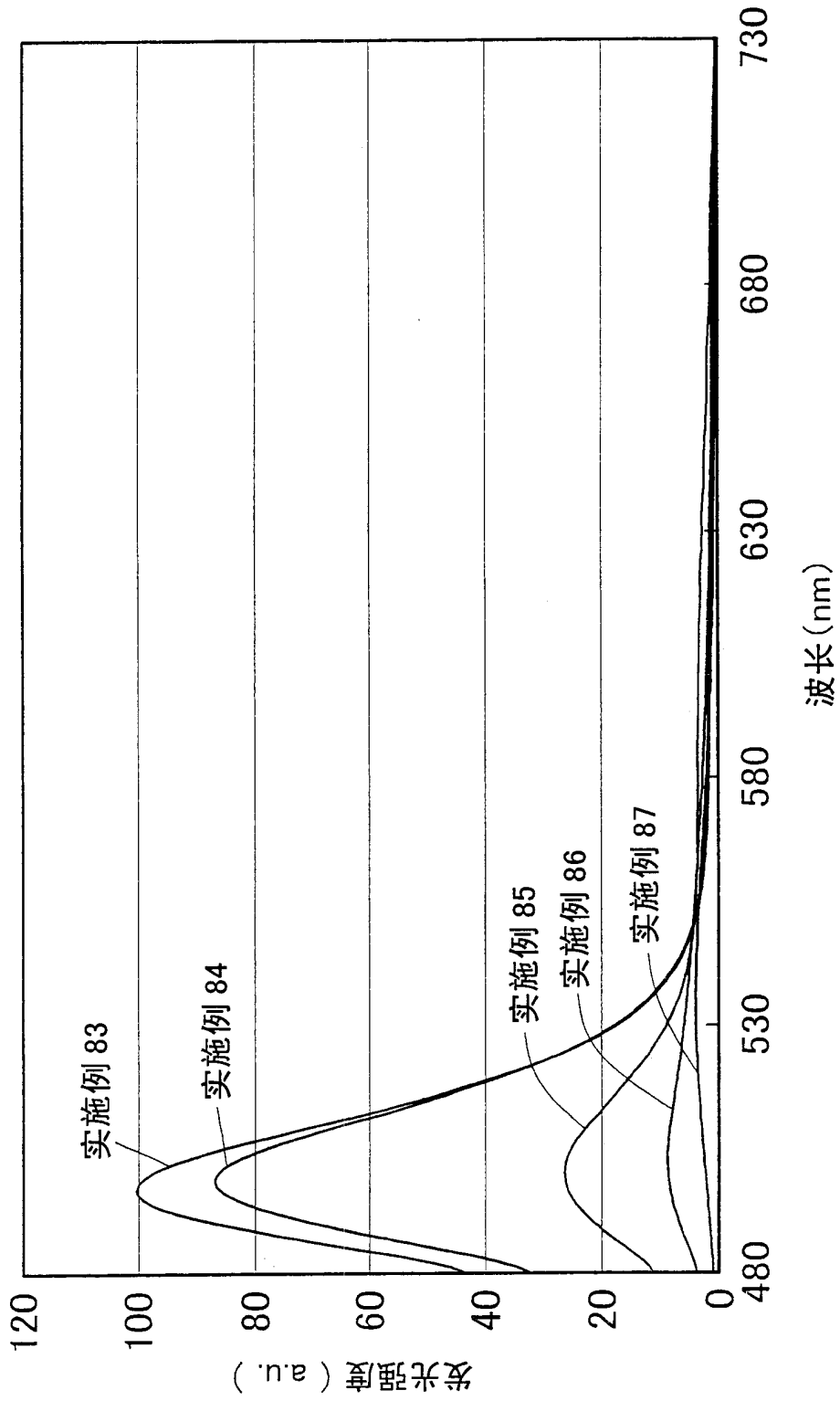


图 64

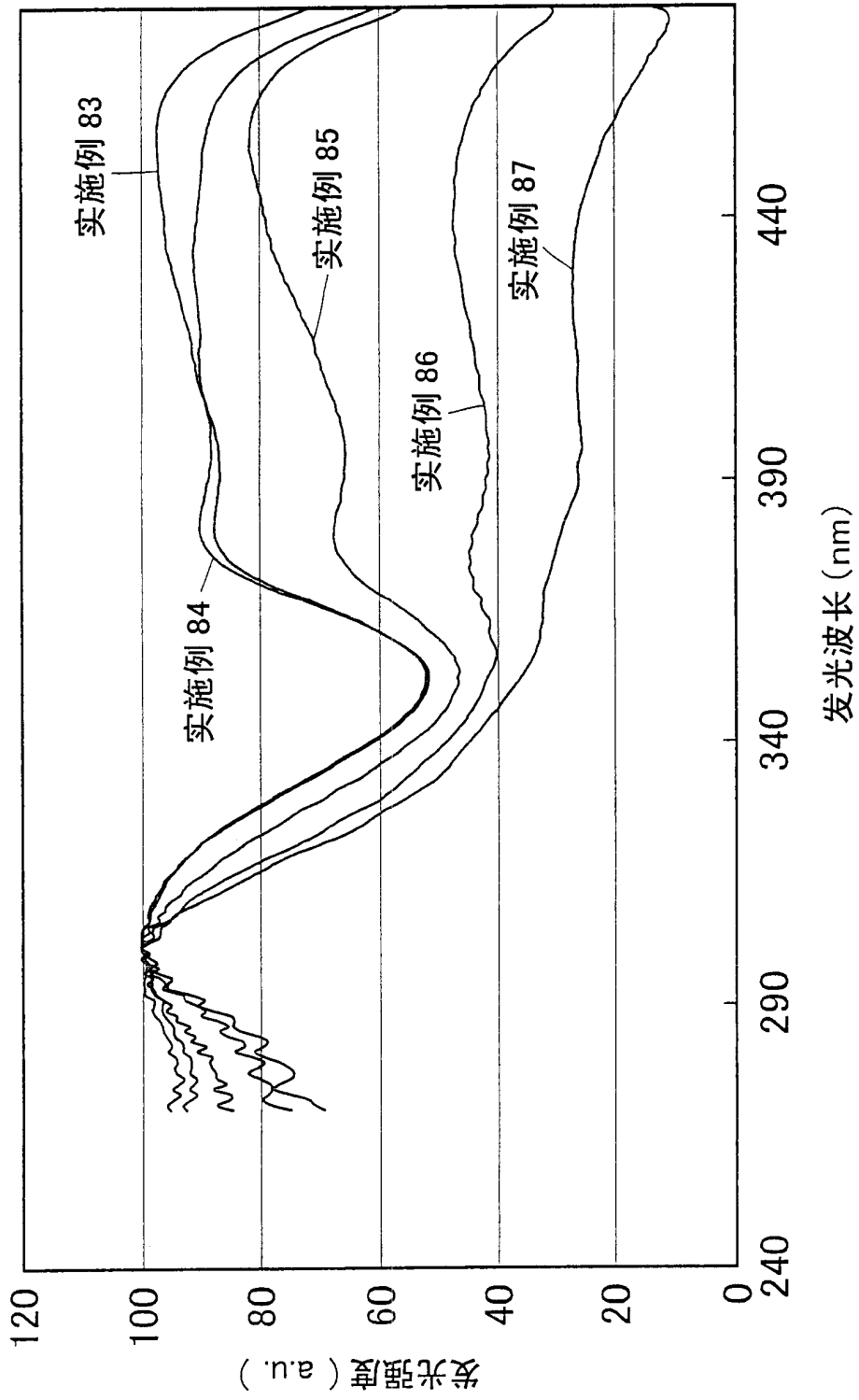


图 65

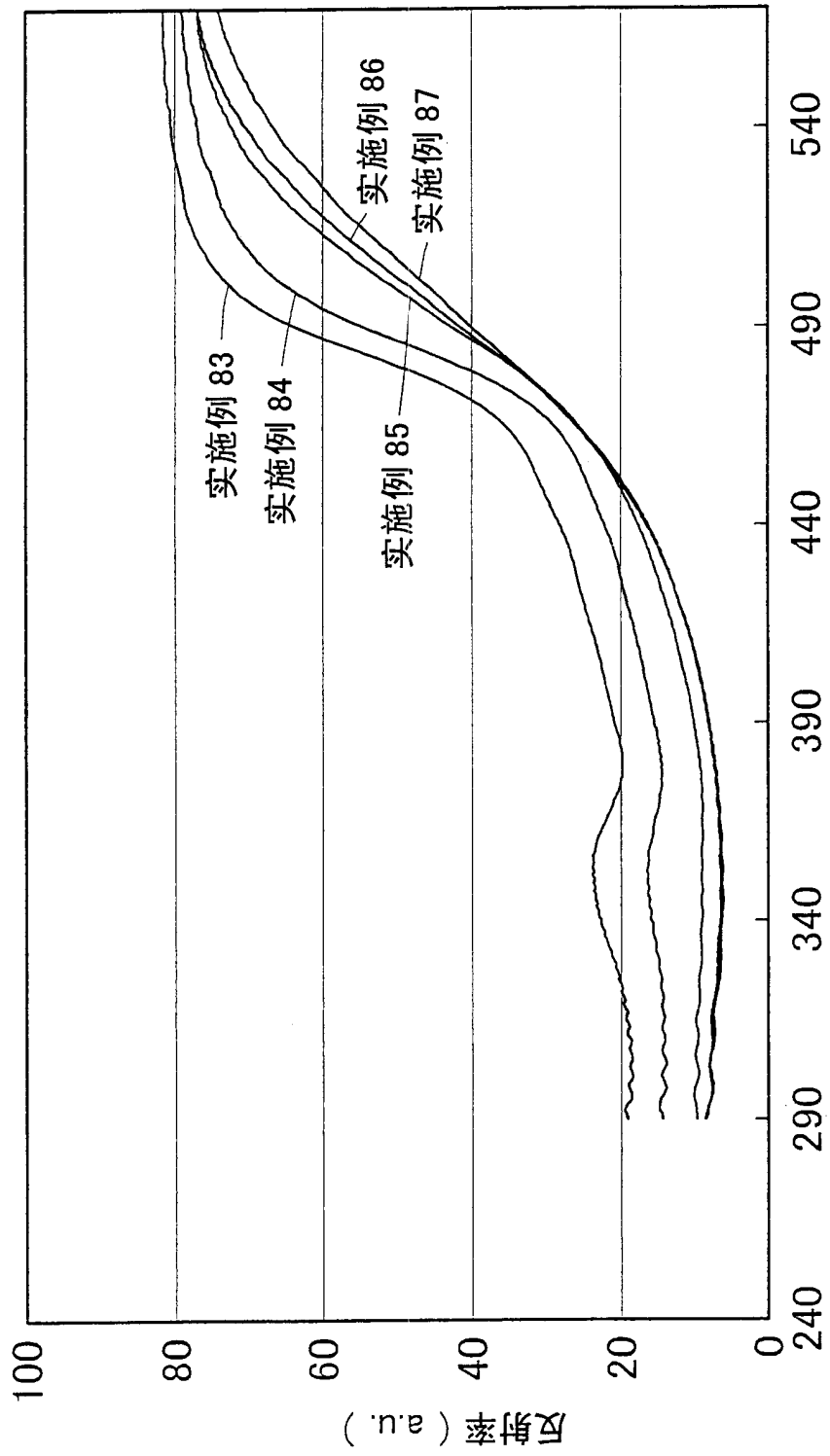


图 66

图 66

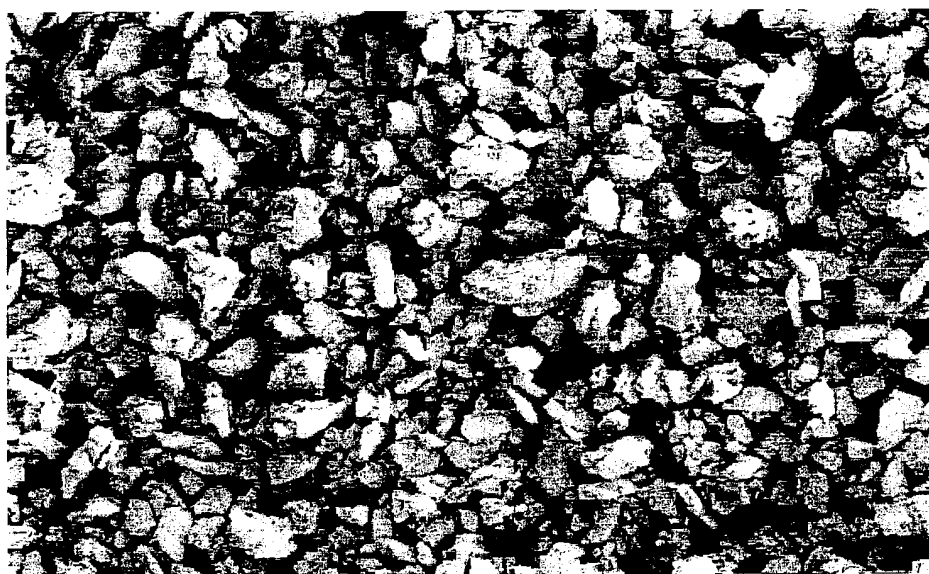


图 67A



图 67B

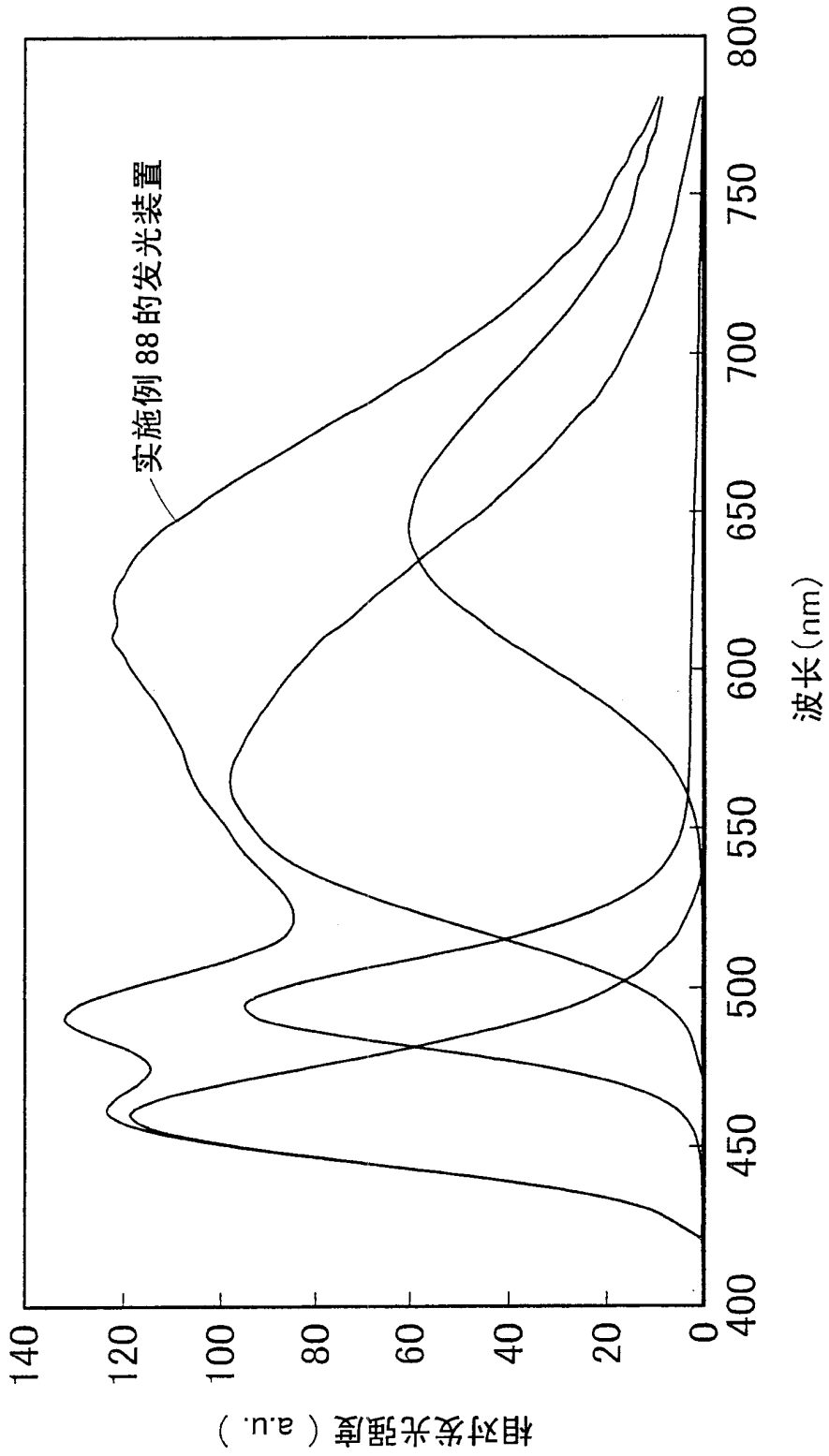


图 68

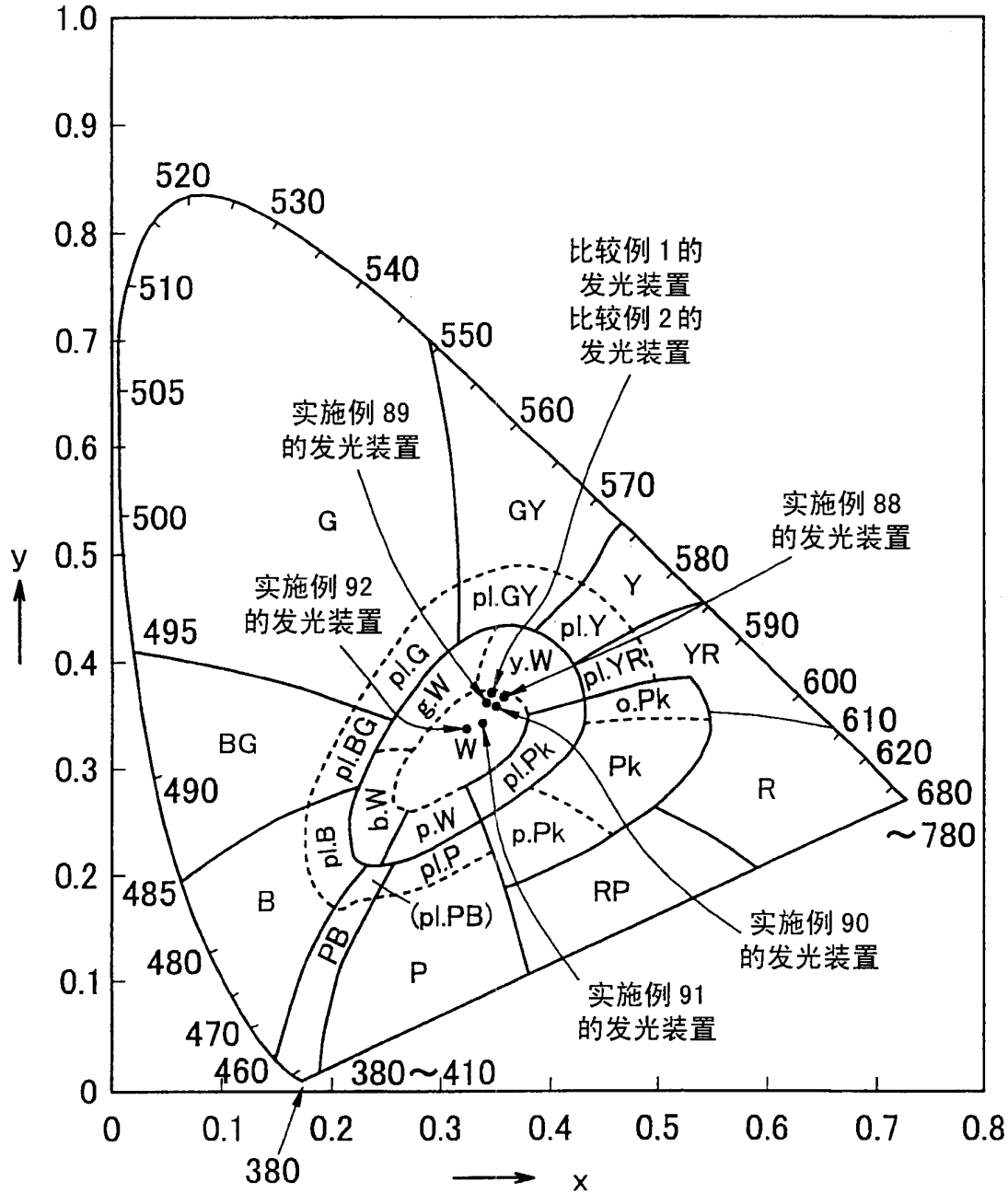
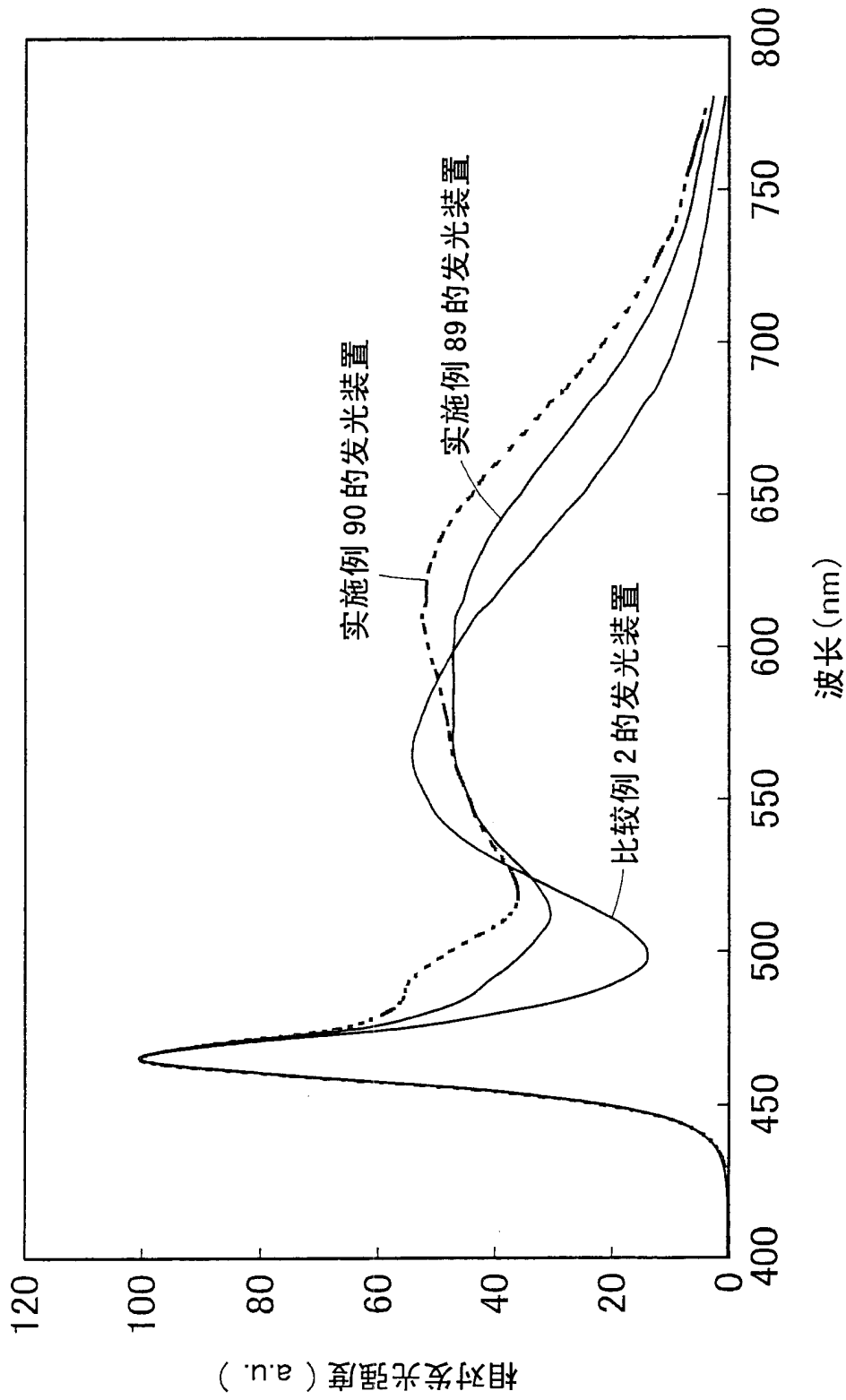


图 69



波长 (nm)

图 70

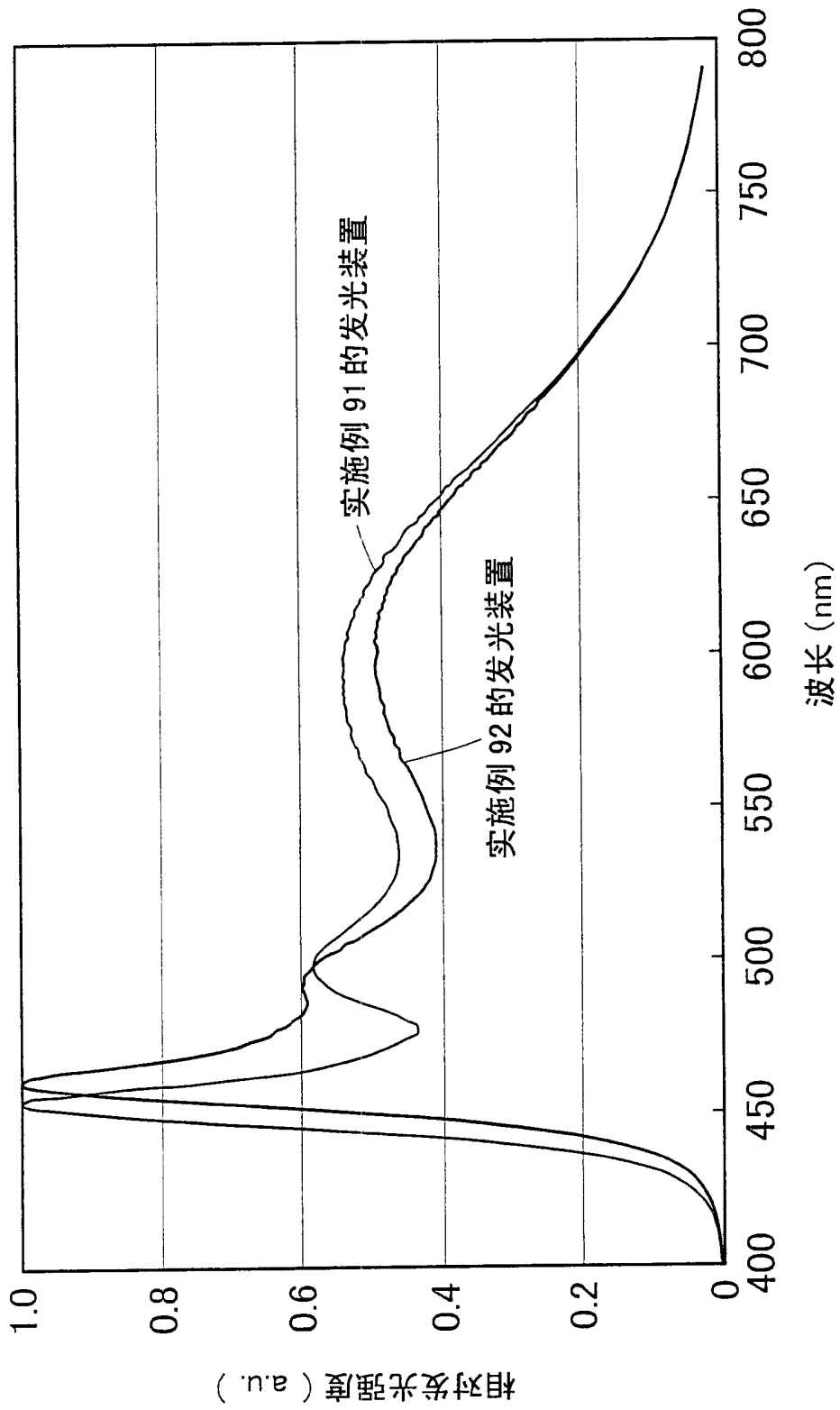


图 71