

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-224299

(P2015-224299A)

(43) 公開日 平成27年12月14日(2015.12.14)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C09K	11/08	(2006.01)	C09K	11/08		G	4G014
C09K	11/64	(2006.01)	C09K	11/64		CQD	4G062
H01L	33/50	(2010.01)	H01L	33/00		410	4H001
H01S	5/02	(2006.01)	H01S	5/02			5F142
C03B	8/02	(2006.01)	C03B	8/02		A	5F173
			審査請求 未請求			請求項の数 11 O L (全 26 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2014-110370 (P2014-110370)
 (22) 出願日 平成26年5月28日 (2014.5.28)

(71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 301023238
 (71) 出願人 国立研究開発法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番地1
 110000338
 (74) 代理人 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
 (72) 発明者 吉村 健一
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 波長変換部材、発光装置、および波長変換部材の製造方法

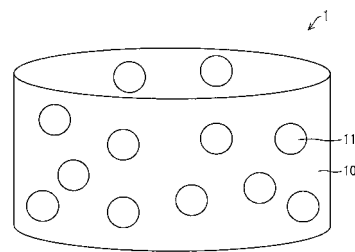
(57) 【要約】

【課題】 波長変換効率を従来よりも向上させた波長変換部材を提供する。

【解決手段】 波長変換部材(1)は、700以上の軟化点を有するガラス(10)と、ガラス(10)の内部に分散された1種類または複数種類の蛍光体粒子(11)と、を備えている。そして、蛍光体粒子(11)のうちの少なくとも1種類の蛍光体粒子は、SiAlONを含む被覆層によって被覆されている。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

700 以上の軟化点を有するガラスと、

上記ガラスの内部に分散された、励起光を受けて蛍光を発する 1 種類または複数種類の蛍光体粒子と、を備えており、

上記蛍光体粒子のうちの少なくとも 1 種類の蛍光体粒子は、SiAlON を含む被覆層によって被覆されていることを特徴とする波長変換部材。

【請求項 2】

上記少なくとも 1 種類の蛍光体粒子は、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体であることを特徴とする請求項 1 に記載の波長変換部材。

10

【請求項 3】

上記少なくとも 1 種類の蛍光体粒子は、SiAlON 蛍光体または CaAlSiN_3 蛍光体であることを特徴とする請求項 2 に記載の波長変換部材。

【請求項 4】

上記被覆層の厚さは、10nm 以上かつ 100 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の波長変換部材。

【請求項 5】

上記被覆層の厚さは、100nm 以上かつ 100 μm 以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の波長変換部材。

【請求項 6】

上記励起光のピーク波長は、300nm 以上かつ 500nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の波長変換部材。

20

【請求項 7】

上記励起光のピーク波長は、350nm 以上かつ 420nm 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の波長変換部材。

【請求項 8】

上記ガラスは、オキシナイトライドガラスであることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の波長変換部材。

【請求項 9】

上記ガラスは、シリカガラスであることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の波長変換部材。

30

【請求項 10】

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の波長変換部材と、

上記励起光を上記波長変換部材に照射する励起光源と、を備えていることを特徴とする発光装置。

【請求項 11】

700 以上の軟化点を有するガラスと、

励起光を受けて蛍光を発する 1 種類または複数種類の蛍光体粒子と、を備えた波長変換部材の製造方法であって、

上記蛍光体粒子のうちの少なくとも 1 種類の蛍光体粒子を、SiAlON を含む被覆層によって被覆する工程と、

上記蛍光体粒子を、上記ガラスの内部に分散させる工程と、を含んでいることを特徴とする波長変換部材の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、励起光を蛍光に変換する蛍光体を含む波長変換部材、および当該波長変換部材を備えた発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、発光ダイオード (Light Emitting Diode, LED) 等の半導体発光素子と、波長変換部材 (例えば、蛍光体を樹脂に分散させた部材) とを組み合わせた発光装置が開発されている。これらの発光装置は、小型であり、かつ、消費電力が白熱電球よりも少ないという利点を有しており、各種表示装置または照明装置の光源として利用されている。

【0003】

特許文献1には、擬似白色光を出力する発光装置が開示されている。当該発光装置は、(i)青色LEDと、(ii)青色LEDからの青色光によって励起され、青色光の波長を変換した結果として黄色光を発する蛍光体と、を組み合わせることにより実現されている。特許文献1には、蛍光体の粒子を分散する材料として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、および水ガラスの3種類の材料が開示されている。

10

【0004】

また、最近では、上述の発光装置について、青色LED等に比べて光密度がより高い半導体レーザ等を、励起光源としての半導体発光素子に用いることが検討されている。また、青色光よりも短波長の光を、励起光として用いることが検討されている。

【0005】

この場合、蛍光体を分散する材料である樹脂が、熱または光によって劣化することが問題となる。この問題を解決するために、蛍光体を分散させる材料としてガラスを用いる技術が提案されている。

【0006】

特許文献2には、白色照明光源が開示されている。当該白色照明光源は、(i)青色LEDと、(ii)青色LEDからの光によって励起され、黄色の蛍光を発する $Y_3Al_5O_{12}$ 系(ガーネット系)蛍光体が、500以上の軟化点を有するガラスに分散されることによって製作された波長変換部材と、を組み合わせることにより実現されている。

20

【0007】

特許文献3には、オキシナイトライドガラス(オキシ窒化物ガラス)蛍光体が開示されている。当該オキシナイトライドガラスは、 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlN 、および、希土類酸化物または遷移金属酸化物の各成分から成る。

【0008】

特許文献3では、発光中心として働く希土類元素(Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 等)、または発光中心として働く遷移金属元素(Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等)を、ガラス中にドーブすることにより、強い発光強度を有するオキシナイトライドガラスが得られたことが示されている。

30

【0009】

当該オキシナイトライドガラスの製造方法は、次の通りである。はじめに、 $CaCO_3$ 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 AlN 、および Eu_2O_3 を、24.0:3.3:33.4:33.3:6.0の比率によって混合する。

【0010】

そして、窒素雰囲気下において、高周波炉を用いて1700の温度において2時間に亘って混合物を加熱溶融した後に、急冷することによって蛍光ガラスが得られる。当該蛍光ガラスは、波長500nm程度の励起波長を受けて、赤色の蛍光を発したことが示されている。すなわち、特許文献3のオキシナイトライドガラスは、それ自体が蛍光体として機能している。

40

【0011】

しかしながら、ガラスは非晶質であるため、一定の原子配置を有しない。従って、特許文献3のオキシナイトライドガラスでは、原料比率および処理温度等の製造条件の変化によって、発光中心である希土類原子の周囲のガラス成分の原子配置が変化する。このため、一定の波長変換効率(励起光の蛍光への変換効率)が得られにくい。

【0012】

また、当該オキシナイトライドガラスは、発光色が製造条件によって変化するため、蛍光の再現性が悪く、希土類元素の発光強度および発光色の色度(すなわち、発光スペクト

50

ル)が変化するという問題点がある。また、当該オキシナイトライドガラスは、後述する酸窒化物蛍光体と比較すると、波長変換効率が低い。

【0013】

特許文献4には、波長変換効率が高く、耐熱性に優れた蛍光体である酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を、700以上の軟化点を有するガラスに分散させる構成が開示されている。当該構成では、蛍光体が耐熱性に優れているために、700以上という比較的高温の軟化点を有するガラスを用いることができる。

【0014】

700以上の軟化点を有する化学的に安定なガラスを用いることにより、半導体発光素子から発せられる励起光がガラスによって吸収されず、蛍光体からの光取り出し効率が向上する。このため、波長変換効率が向上し、その結果、高い発光効率を有する発光装置が実現される。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開平10-163535号公報(1998年6月19日公開)

【特許文献2】特開2003-258308号公報(2003年9月12日公開)

【特許文献3】特開2001-214162号公報(2001年8月7日公開)

【特許文献4】特開2007-16171号公報(2007年1月25日公開)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかしながら、上述の先行技術文献のいずれにも、波長変換部材の波長変換効率を十分に向上させることができる点については、開示も示唆もされていない。従って、波長変換効率が従来よりも向上した波長変換部材を実現することができないという問題がある。

【0017】

本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、波長変換効率が従来よりも向上した波長変換部材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0018】

上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る波長変換部材は、700以上の軟化点を有するガラスと、上記ガラスの内部に分散された、励起光を受けて蛍光を発する1種類または複数種類の蛍光体粒子と、を備えており、上記蛍光体粒子のうち少なくとも1種類の蛍光体粒子は、SiAlONを含む被覆層によって被覆されている。

30

【0019】

また、上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る波長変換部材の製造方法は、700以上の軟化点を有するガラスと、励起光を受けて蛍光を発する1種類または複数種類の蛍光体粒子と、を備えた波長変換部材の製造方法であって、上記蛍光体粒子のうち少なくとも1種類の蛍光体粒子を、SiAlONを含む被覆層によって被覆する工程と、上記蛍光体粒子を、上記ガラスの内部に分散させる工程と、を含んでいる。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明の一態様に係る波長変換部材によれば、波長変換部材の波長変換効率を従来よりも向上させることができるという効果を奏する。また、本発明の一態様に係る波長変換部材の製造方法によれば、従来よりも波長変換効率が向上した波長変換部材を製造することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態1に係る波長変換部材の概略的な構成を示す図である。

【図2】本発明の実施形態1に係る波長変換部材を備えた発光装置の構成を示す断面図で

50

ある。

【図3】本発明の実施形態1に係る一実施例における発光スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の実施形態1に係る一比較例における発光スペクトルを示す図である。

【図5】本発明の実施形態2に係る一実施例における発光スペクトルを示す図である。

【図6】本発明の実施形態2に係る一比較例における発光スペクトルを示す図である。

【図7】本発明の実施形態3に係る一実施例における発光スペクトルを示す図である。

【図8】本発明の実施形態3に係る一比較例における発光スペクトルを示す図である。

【図9】本発明の各実施例および各比較例に係る波長変換部材の色度点、色温度、および光束の値を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

〔実施形態1〕

本発明の実施形態1について、図1～図4、および図9に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0023】

（波長変換部材1）

図1は、波長変換部材1の概略的な構造を示す図である。波長変換部材1は、ガラス10および蛍光体粒子11を含んでいる。なお、後述するように、波長変換部材1は、ガラス10に蛍光体粒子11を分散させることによって製作される。

【0024】

波長変換部材1において、ガラス10の軟化点は、700以上である。また、蛍光体粒子11は、1種類または2種類以上の蛍光体粒子から成る。また、後述するように、少なくとも1種類の蛍光体粒子11は、SiAlONを含む被覆層によって被覆（コーティング）されている。

【0025】

（ガラス10）

ガラス10は、700以上の軟化点を有する化学的に安定なガラスである。ガラスに関しては、転移点、軟化点、および融点という各種の温度が定義されているが、本実施形態では、ガラスの軟化点に主に着目する。

【0026】

ガラスの軟化点は、ガラス10に蛍光体粒子11を分散させるプロセスにおける、温度の下限値に相当する。なお、ガラスの軟化点は、ガラスの粘度が $1E+7.6$ dPa・sとなる時のガラスの温度として定義される。

【0027】

ガラス10としては、シリカガラス等の酸化物系のガラス、またはオキシナイトライドガラス等が好適に用いられる。なお、オキシナイトライドガラスの軟化点は、組成にもよるが、一般的に850～1000程度である。また、シリカガラスの軟化点は、約1700である。

【0028】

オキシナイトライドガラスは、屈折率が高いため、ガラス10として特に好適である。例えば、ガラス10としては、Ca-Si-Al-O-Nの組成から成るオキシナイトライドガラスを適用することができる。

【0029】

また、ガラス10として、Ca-Mg-Si-Al-O-N、La-Si-O-N、Mg-Si-O-N、Y-Al-Si-O-N、Mg-Si-Al-O-N、Na-Si-O-N、Na-Ca-Si-O-N、Li-K-Al-Si-O-N、Na-B-Si-O-N、Ba-Al-Si-O-N、Na-B-O-N、Li-P-O-N、およびNa-P-O-N等の組成から成るオキシナイトライドガラスを適用してもよい。

【0030】

一般的に、オキシナイトライドガラスの原料としては、 SiO_2 等の金属酸化物、およ

10

20

30

40

50

び、窒素供給源としての金属窒化物または金属酸窒化物が使用される。なお、 SiO_2 以外の金属酸化物としては、 Al_2O_3 、 BaO 、 Sb_2O_3 、 SrO 、 Na_2O 、 Na_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 As_2O_3 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 Cr_2O_3 、 PbO 、 V_2O_5 、および SnO_2 等が挙げられる。

【0031】

また、熱分解によってこれらの金属酸化物となる、炭酸塩、水酸化物、およびシウ酸塩等を原料として配合してもよい。金属窒化物としては、 Si_3N_4 、 AlN 、 Al_2N_2 、 Mg_2N_2 、および Li_3N 等が挙げられる。また、金属酸窒化物としては、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、および $\text{Si}_5\text{N}_6\text{O}$ 等が挙げられる。

10

【0032】

波長変換部材1を製作(形成)する時の温度は、700 以上であればよい。しかしながら、波長変換部材1の製作においては、蛍光体粒子11(例えば、酸窒化物蛍光体粒子または窒化物蛍光体粒子)の反応を抑制し、かつ、熔融を防止する必要がある。

【0033】

このことを考慮すると、波長変換部材1を製作する時の温度は、蛍光体の焼成温度に比べて50 以上低い温度であることが好ましい。また、波長変換部材1を製作する時の温度は、蛍光体の焼成温度に比べて200 以上低い温度であることがさらに好ましい。

【0034】

上述したように、オキシナイトライドガラスは、850~1000 程度の軟化点を有する。従って、ガラス10としてオキシナイトライドガラスを用いた場合には、オキシナイトライドガラスを粉砕したガラス微粉末と蛍光体粉末との混合物を、オキシナイトライドガラスの軟化点以上の温度によって加熱することにより、蛍光体粒子11がガラス10内にほぼ均一に分散された波長変換部材1を製作することができる。

20

【0035】

波長変換部材1の製作において、作業効率を向上させるためには、加熱温度は高い方が好ましいと言える。しかしながら、蛍光体粒子11の分解を防ぐという観点からは、当該加熱温度は、1600 以下であることが好ましい。

【0036】

ところで、上述したように、シリカガラスは、オキシナイトライドガラスに比べて、比較的高い軟化点を有している。このため、ガラス10としてシリカガラスを用いた場合には、シリカガラスを粉砕したガラス微粉末と蛍光体粉末との混合物を、ガラス10の軟化点以上の温度によって加熱すると、蛍光体粒子11が分解する可能性がある。

30

【0037】

そこで、ガラス10としてシリカガラスを用いる場合は、金属アルコキシドを原料として用いるゾルゲル法を用いることによって、ガラス10を製作することが好ましい。ゾルゲル法を用いてガラス10を製作することにより、1200 以下の比較的低い温度によって、蛍光体粒子11がガラス10にほぼ均一に分散された波長変換部材1を製作することができる。

【0038】

(蛍光体粒子11)

上述したように、蛍光体粒子11は1種類または2種類以上の蛍光体から成る。そして、少なくとも1種類の蛍光体粒子11は、 SiAlON を含む被覆層によって被覆されている。

40

【0039】

蛍光体粒子11をガラス10に分散させるプロセスにおいて、蛍光体粒子11が熱的および化学的に安定な SiAlON を含む被覆層によって被覆されることにより、蛍光体粒子11が受けるダメージが低減される。

【0040】

このように製作された波長変換部材1は、従来の波長変換部材に比べて、より高い蛍光

50

体粒子の波長変換効率を有する。従って、波長変換部材 1 によれば、従来の波長変換部材に比べて、より高効率の蛍光を得ることができる。

【0041】

ここで、上述の被覆層の安定性を向上させるために、被覆層の厚さは、10nm以上とすることが好ましい。なお、被覆層の安定性をさらに向上させるために、被覆層の厚さは、100nm以上とすることがより好ましい。また、被覆層によって被覆された蛍光体粒子 11 の粗大化を抑制するために、被覆層の厚さは、100μm以下とすることが好ましい。

【0042】

従って、被覆層の厚さは、10nm以上かつ100μm以下の範囲内の適当な数値として決定されればよい。また、上述のように、被覆層の厚さは、100nm以上かつ100μm以下の範囲内の適当な数値とすることがより好ましい。

10

【0043】

蛍光体粒子 11 の材料としては、公知の蛍光体材料が好適に用いられる。蛍光体材料の具体例としては、Ce 賦活 $Y_3(A1, Ga)_5O_{12}$ 等のアルミネート系蛍光体、Eu 賦活 $(Ba, Sr)_2SiO_4$ 等のシリケート系蛍光体等、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体、Ce 賦活 SiAlON 蛍光体、Ce 賦活 SiAlON 蛍光体、Ce 賦活 JEM 蛍光体、Ce 賦活 CALSON 蛍光体等の窒化物蛍光体、Eu 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体、Eu 賦活 $M_2Si_5N_8$ 蛍光体 (M = Ca, Ba, Sr)、および Ce 賦活 $La_3Si_6N_{11}$ 蛍光体等の窒化物蛍光体等の蛍光体材料を挙げることができる。

20

【0044】

本実施形態の波長変換部材 1 においては、700 以上の比較的高温の軟化点を有するガラス 10 に蛍光体粒子 11 を分散させるため、シリコン等の樹脂に蛍光体粒子を分散させる従来の波長変換部材の場合と比べて、より化学的に安定な蛍光体材料を用いることが好ましい。

【0045】

従って、上述した蛍光体材料の中でも、耐熱性に優れた窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を用いることが特に好ましい。

【0046】

30

(発光装置 100)

図 2 は、波長変換部材 1 を備えた発光装置 100 の構成を示す断面図である。発光装置 100 は、波長変換部材 1、基板 22、および窒化物レーザ 23 (励起光源) を備えている。

【0047】

窒化物レーザ 23 は、n 型電極 23A および p 型電極 23B を備えている。また、基板 22 は、電極 24A、電極 24B、および支持部 25 を備えている。発光装置 100 において、波長変換部材 1 は、基板 22 に設けられた支持部 25 の上に接着されている。

【0048】

窒化物レーザ 23 は、InGaAlN 系結晶から成る半導体レーザ素子である。窒化物レーザ 23 は、基板 22 の上に配置されている。窒化物レーザ 23 の n 型電極 23A は、基板 22 上の電極 24A と電気的に接続されている。また、窒化物レーザ 23 の p 型電極 23B は、基板 22 上の電極 24B と電気的に接続されている。

40

【0049】

窒化物レーザ 23 は、波長変換部材 1 に向けて励起光 26 を発する。励起光 26 は、波長変換部材 1 の内部に分散された蛍光体粒子 11 を励起する。その結果、蛍光体粒子 11 からは、励起光 26 よりも長い波長を有する蛍光 27 が発せられる。このように、波長変換部材 1 は、励起光 26 を蛍光 27 に変換する (すなわち、光の波長を変換する) 機能を有する。

【0050】

50

本実施形態の以降の説明では、励起光 26 の発光ピーク波長が 405 nm または 450 nm である場合について例示する。但し、窒化物レーザ 23 の発光層等の構成材料の組成を適宜調整することによって、励起光 26 の発光ピーク波長は、300 nm 以上かつ 500 nm 以下の範囲において変更されてよい。

【0051】

また、波長変換部材 1 における蛍光体粒子 11 の混合比を適宜調整することによって、発光装置 100 から発せられる光（照明光）の色度を変更することができる。例えば、各蛍光体から発せられる蛍光の発光色を合成することによって、照明光として白色光を発する発光装置 100 を製作することができる。照明光として白色光を発する発光装置 100 は、照明用発光装置としての利用に特に好適である。

10

【0052】

さらに、各蛍光体の分散組成を調整することによって、(i) 蛍光灯の発光色に近い寒色系の照明用発光装置、または、(ii) 電球の発光色に近い暖色系の照明用発光装置として、白色光を発する発光装置 100 を製作することもできる。

【0053】

なお、各蛍光体の発光効率が製造ロット等によって変化する可能性があるため、蛍光体粒子 11 の混合比を、発光装置 100 の仕様に応じて適宜調整する必要がある。

【0054】

上述のように、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長は、300 nm 以上かつ 500 nm 以下であればよい。しかしながら、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長は、350 nm 以上かつ 420 nm 以下であることがより好ましい。

20

【0055】

この理由は、350 nm 以上かつ 420 nm 以下という波長領域は、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体の励起スペクトル（波長変換効率の励起波長依存性）のピークが得られる波長領域にほぼ対応するためである。このため、当該波長領域では、高い波長変換効率が得られる。

【0056】

さらに、もう一つの理由は、当該波長領域の光は視感度が低いためである。このため、発光装置 100 において、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長のばらつきに起因する照明光の色の変動が殆ど生じないという利点を得られる。

30

【0057】

従来、350 nm 以上かつ 420 nm 以下という短波長の励起光を用いた場合には、蛍光体自体、または、当該蛍光体が分散された樹脂等に紫外線劣化が生じるという問題があった。

【0058】

しかしながら、本実施形態の波長変換部材 1 に含まれるガラス 10 は、700 nm 以上の軟化点を有する化学的に安定なガラスであり、紫色光から紫外光までの波長領域の光を吸収しないという性質（透光性）を有している。このため、ガラス 10 の紫外線劣化を抑制することができる。

【0059】

なお、「ガラス 10 が透光性を有している」とは、「350 nm 以上かつ 800 nm 以下の波長領域において、厚さ 1 mm 以上のガラス 10 のサンプルにおける表面反射損失を含む光透過率が 90 % 以上である」ことを意味するものと理解されてよい。

40

【0060】

さらに、波長変換部材 1 に含まれる蛍光体粒子 11 の材料として、化学的な安定性に特に優れた酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を用いることにより、蛍光体粒子 11 の紫外線劣化を好適に抑制することができる。

【0061】

このように、波長変換部材 1 の紫外線劣化を抑制することができるため、従来では実現され得なかった長寿命の発光装置 100 を実現することができる。具体的には、発光装置

50

100を、3000時間に亘る動作時間の後においても、光度の変動が3%以内となる発光装置として実現することができる。

【0062】

(蛍光体粒子11の製造例)

以下、蛍光体粒子11の各製造例としての製造例1~4について説明する。また、製造例1~4の比較例としての比較製造例1および2についても説明する。

【0063】

(製造例1: Eu賦活 SiAlON蛍光体の製造)

製造例1は、組成式 $(Ca_x, Eu_y)(Si_{12-(m+n)}Al_{m+n})(O_nN_{16-n})$ において、 $x=1.8$ 、 $y=0.075$ 、 $m=3.75$ 、 $n=0.05$ の蛍光体を得ることを目的とした製造工程である。

【0064】

はじめに、型窒化ケイ素粉末59.8質量%、窒化アルミニウム粉末24.3質量%、窒化カルシウム粉末13.9質量%、酸化ユーロピウム粉末0.9質量%、窒化ユーロピウム粉末1.1質量%の組成となるように、原料粉末を秤量した。なお、窒化ユーロピウム粉末としては、金属ユーロピウムをアンモニア中において窒化させることによって合成したものを用いた。

【0065】

次に、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用いて、当該原料粉末を10分以上混合し、粉体凝集体を得た。次に、得られた粉体凝集体を、目開き $250\mu m$ の篩を通過させ、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のるつぼに充填した。なお、粉体の秤量、混合、および成形の各工程については、水分1ppm以下、酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス内において全て行った。

【0066】

次に、当該るつぼを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした、そして、当該加圧電気炉に純度99.999堆積%の窒素を導入し、圧力を1MPaとし、毎時500の温度上昇率によって、当該加圧電気炉を1800まで昇温した。

【0067】

続いて、当該加圧電気炉において、1800の温度を2時間に亘って保持し、粉体凝集体に対する加熱処理を行った。加熱処理によって得られた生成物をメノウ乳鉢によって粉砕し、50%フッ化水素酸と70%硝酸との1:1混酸中において、60の温度において処理することによって、蛍光体粉末を得た。

【0068】

得られた蛍光体粉末に対して、CuのK線を用いた粉体X線回折測定(XRD, X-Ray Diffraction)を行った結果、当該蛍光体粉末はSiAlON結晶の構造を有することを確認することができた。また、当該蛍光体粉末に、波長365nmの光を発するランプからの光を励起光として照射した結果、当該蛍光体粉末から橙色の蛍光が発せられることを確認することができた。

【0069】

(比較製造例1: Eu賦活 SiAlON蛍光体の製造)

比較製造例1は、組成式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ において、 $z'=0.06$ の材料に、Euが0.10at.%賦活されたEu賦活SiAlON蛍光体を得ることを目的とした製造工程である。

【0070】

はじめに、 $45\mu m$ の篩を通した金属Si粉末が93.59重量%、窒化アルミニウム粉末が5.02重量%、および酸化ユーロピウム粉末が1.39重量%の組成となるように、原料粉末を秤量した。

【0071】

次に、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用い、10分以上混合し粉体凝集体を得た。そして、当該粉体凝集体を、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のる

10

20

30

40

50

つばに自然落下させて入れた。

【0072】

次に、当該つばを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした。そして、当該加圧電気炉において、拡散ポンプによって焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の温度上昇率によって昇温した。そして、800℃において純度99.999体積%の窒素を導入することによって圧力を0.5MPaとした。そして、毎時500℃の温度上昇率によって1300℃まで昇温した。その後、毎分1℃の温度上昇率によって1600℃まで昇温し、1600℃の温度を8時間に亘って保持した。合成した試料をメノウ製乳鉢によって粉末に粉碎し、粉末試料を得た。

【0073】

次に、これらの粉末に再度の加熱処理を施した。はじめに、1600℃において焼成した粉末を、窒化ケイ素製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎した。そして、当該粉末を、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつばに自然落下させて入れた。

【0074】

次に、当該つばを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした。そして、当該加圧電気炉において、拡散ポンプによって焼成雰囲気真空とし、室温から800℃まで毎時500℃の温度上昇率によって加熱した。そして、800℃において純度99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとした。そして、毎時500℃の温度上昇率によって1900℃まで昇温し、1900℃の温度を8時間に亘って保持した。その結果として蛍光体試料を得た。

【0075】

そして、得られた蛍光体試料をメノウ製乳鉢によって粉碎し、さらに50%フッ化水素酸と70%硝酸との1:1混酸中において、60℃の温度において処理することによって、蛍光体粉末を得た。

【0076】

当該蛍光体粉末について粉末X線回折測定を行った結果、当該蛍光体粉末は型SiAlON構造を有することを確認することができた。また、当該蛍光体粉末に、波長365nmの光を発するランプからの光を励起光として照射した結果、当該蛍光体粉末から緑色の蛍光が発せられることを確認することができた。

【0077】

(製造例2: SiAlONによって被覆されたEu賦活SiAlON蛍光体の製造)

製造例2は、 $m = 1.6$ 、 $n = 0.8$ として表されるCa添加SiAlON(組成式 $Ca_{0.8}Si_{9.6}Al_{2.4}O_{0.8}N_{15.2}$)によって被覆された、Eu賦活SiAlON蛍光体を得ることを目的とした製造工程である。

【0078】

はじめに、エタノール中においてアンモニアを触媒として用いることによって、高純度アルコキシシランをゾルゲル法によって合成し、平均粒径0.1μmの球状の非晶質二酸化ケイ素粉末を得た。そして、当該粉末をCaとAlとを含む水溶液中に添加し、攪拌混合しながらクエン酸を添加した。

【0079】

この操作により、二酸化ケイ素表面にCaとAlとのクエン酸塩を吸着させた後に、攪拌しながら加熱して水分を除去して乾燥させた。その後、空気中において700℃に加熱することによって、クエン酸塩を酸化物に変換した。得られた仮焼物をメノウ乳鉢によってほぐし、粉末状のSiAlON前駆体化合物粒子を得た。

【0080】

次に、当該前駆体化合物粒子と、上述の比較製造例1において得られたEu賦活SiAlON蛍光体粒子と、溶媒としてのエタノールとを準備した。そして、当該前駆体化合物粒子7.7gとエタノール87.5mlとをビーカーに入れ、超音波を印加することによって当該前駆体化合物粒子をエタノール中に分散させた。そして、Eu賦活SiAl

10

20

30

40

50

ON蛍光体粒子25gをエタノール中に加えた後に、さらに超音波を印加することによって当該前駆体化合物粒子を分散させ、スラリーを得た。

【0081】

得られたスラリーをスターラーによって攪拌させながら、スプレードライ方式により、噴霧温度100～200において、350L/時間の窒素流量によって、噴霧乾燥を行った(蛍光体粒子被覆工程)。なお、噴霧乾燥器としては、スプレードライヤーB-290(日本ビュッヒ株式会社製)を用いた。

【0082】

このようにして、Eu賦活SiAlON蛍光体粒子をSiAlON前駆体化合物粒子によって被覆した粉体混合物を製作した。さらに、当該体混合物約2gを、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のるつぼに充填した。

10

【0083】

そして、当該るつぼを黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした。そして、当該加圧電気炉に純度99.999堆積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500の温度上昇率によって1800まで昇温した。そして、2000の温度を2時間に亘って保持し、加熱処理を行った。加熱処理によって得られた生成物をメノウ乳鉢によって粉碎し、50%フッ化水素酸と70%硝酸との1:1混酸中において、60の温度において処理することによって、SiAlONによって被覆されたEu賦活SiAlON蛍光体(以下、SiAlON被覆Eu賦活SiAlON蛍光体と称する)粒子を得た。

【0084】

得られたSiAlON被覆Eu賦活SiAlON蛍光体粒子の断面に対して、SEM(Scanning Electron Microscope)/EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometry)による観察を行った結果、Eu賦活SiAlON蛍光体の表面が、SiAlONを含む厚さ約1μmの被覆層によって被覆されていることを確認することができた。

20

【0085】

(製造例3:Ce賦活SiAlON蛍光体の製造)

製造例3は、組成式 $(Ca_x, Ce_y)(Si_{1.2-(m+n)}Al_{m+n})(O_{nN_{1.6-n}})$ において、 $x=0.5$ 、 $y=0.1$ 、 $m=1.6$ 、 $n=0.8$ の蛍光体を得ることを目的とした製造工程である。

【0086】

はじめに、型窒化ケイ素粉末71.06質量%、窒化アルミニウム粉末15.17質量%、炭酸カルシウム粉末7.92質量%、酸化セリウム粉末5.45質量%の組成となるように、原料粉末を秤量した。そして、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用いて、原料粉末を10分以上混合することによって、粉体凝集体を得た。

30

【0087】

次に、得られた粉体凝集体を、目開き250μmの篩を通過させ、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のるつぼに充填した。なお、粉体の秤量、混合、および成形の各工程については、水分1ppm以下、酸素1ppm以下の窒素雰囲気を持することができるグローブボックス内において全て行った。

【0088】

次に、当該るつぼを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした。そして、当該加圧電気炉に純度99.999堆積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500の温度上昇率によって1800まで昇温した。そして、1800の温度を2時間に亘って保持し、加熱処理を行った。そして、加熱処理によって得られた生成物をメノウ乳鉢によって粉碎し、さらに50%フッ化水素酸と70%硝酸との1:1混酸中において、60の温度において処理することによって、蛍光体粉末を得た。

40

【0089】

得られた蛍光体粉末について、CuのK線を用いた粉体X線回折測定を行った結果、当該蛍光体粉末はSiAlON結晶の構造を有することを確認することができた。また、当該蛍光体粉末に、波長365nmの光を発するランプからの光を励起光として照射し

50

た結果、当該蛍光体粉末から青緑色の蛍光が発せられることを確認することができた。

【0090】

(比較製造例2: Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体の製造)

比較製造例2は、組成式Ca_{0.992}Eu_{0.008}SiAlN₃の蛍光体を得ることを目的とした製造工程である。

【0091】

はじめに、窒化アルミニウム粉末29.7質量%、型窒化ケイ素粉末33.9質量%、窒化カルシウム粉末35.6質量%、および窒化ユーロピウム粉末0.8質量%を秤量した。そして、窒化ケイ素焼結体製の乳鉢と乳棒とを用いて、これらの粉末を10分以上混合することによって、粉体凝集体を得た。なお、窒化ユーロピウムは、金属ユーロピウムをアンモニア中において窒化させることによって合成したものをを用いた。

10

【0092】

次に、当該粉体凝集体を、直径20mm、高さ20mmの大きさの窒化ホウ素製のつばに自然落下させて入れた。なお、粉末の秤量、混合、および成形の各工程については、水分1ppm以下、酸素1ppm以下の窒素雰囲気を保持することができるグローブボックス中において全て行った。

【0093】

次に、当該つばを、黒鉛抵抗加熱方式の加圧電気炉にセットした。そして、当該加圧電気炉に純度が99.999体積%の窒素を導入して圧力を1MPaとし、毎時500の温度上昇率によって1800まで昇温した。そして、1800の温度を2時間に亘って保持することによって、蛍光体試料を得た。そして、得られた蛍光体試料をメノウ乳鉢により粉砕することによって、蛍光体粉末を得た。

20

【0094】

当該蛍光体粉末について、CuのK線を用いた粉末X線回折測定を行った結果、当該蛍光体粉末は、CaAlSiN₃結晶の構造を有することを確認することができた。また、当該蛍光体粉末に、波長365nmの光を発するランプからの光を励起光として照射した結果、当該蛍光体粉末から赤色の蛍光が発せられることを確認することができた。

【0095】

(製造例4: SiAlONによって被覆されたEu賦活CaAlSiN₃蛍光体の製造)

30

製造例4は、SiAlONによって被覆されたEu賦活CaAlSiN₃を製作することを目的とした製造工程である。製造例4は、上述の製造例2とほぼ同様の製造例である。

【0096】

具体的には、製造例4は、蛍光体を上述の比較製造例2において製造されたEu賦活CaAlSiN₃とした以外は、製造例2と同様である。これにより、製造例4では、SiAlONによって被覆されたEu賦活CaAlSiN₃蛍光体(以下、SiAlON被覆Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体と称する)粒子を製作した。

【0097】

得られたSiAlON被覆Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体粒子の断面SEM/EDX観察を行った結果、Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体の表面が、SiAlONを含む厚さ約1μmの被覆層によって被覆されていることを確認することができた。

40

【0098】

(波長変換部材1の製造)

以下、波長変換部材1の各製造例としての実施例G1~G3について説明する。また、実施例G1~G3の比較例としての比較例G1~G3についても説明する。

【0099】

(実施例G1)

実施例G1における波長変換部材の製造には、(i)蛍光体粒子11としてEu賦活SiAlON蛍光体およびSiAlON被覆Eu賦活SiAlON蛍光体を、(ii

50

) ガラス10としてオキシナイトライドガラスをそれぞれ適用した。

【0100】

具体的には、オキシナイトライドガラスを作製した後に、当該オキシナイトライドガラスの微粉末と蛍光体粒子とを混合して溶融することによって、ガラス10に蛍光体粒子11が分散された波長変換部材を製作した。

【0101】

はじめに、オキシナイトライドガラスの原料である SiO_2 (30.4重量%)、 Al_2O_3 (3.0重量%)、 AlN (2.4重量%)、 Si_3N_4 (26.4重量%)、 CaO (34.9重量%)、および MgO (2.9重量%)の粉末を混合し、混合粉末を調製した。

【0102】

そして、当該混合粉末をるつぼに充填した後に、当該るつぼを電気炉に入れた。次に、真空ポンプを用いて排気口からの排気を行うことによって電気炉内を真空とする。そして、排気口を閉じた後に、ガス導入口から純度99.9体積%の窒素を導入し、常圧となった時点で排気口を開放する。

【0103】

上述の手順によって、電気炉を乾燥窒素中において常圧とし、1600 に昇温した。そして、1600 の温度を2時間に亘って保持した後に、急冷することによって、オキシナイトライドガラスを得た。

【0104】

なお、オキシナイトライドガラス原料の溶融は、例えば1400 ~ 1900 の温度において、3時間~100時間の時間に亘って、窒素またはアルゴン等の酸素を含まない不活性ガス雰囲気下において行うことが好ましい。

【0105】

次に、得られたオキシナイトライドガラスを粉砕してガラス微粉末にした。そして、ガラス微粉末と蛍光体粉末とを混合した。具体的には、ガラス微粉末に対して、蛍光体粉末を6.3重量%の重量比率によって混合した。そして、混合物をホットプレス法により成形し、成形体を得た。

【0106】

ここで、実施例G1の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例1において製造されたEu賦活 SiAlON蛍光体と、(ii) 製造例2において製造された SiAlON被覆Eu賦活 SiAlON蛍光体とを、11:12の重量比率によって混合したものである。

【0107】

次に、電気炉を乾燥大気中・常圧において1200 に昇温させることによって、得られた成形体を加熱する。そして、1200 の温度を2時間に亘って保持した後に、急冷することにより、オキシナイトライドガラスの中に蛍光体粉末がほぼ均一に分散された波長変換部を製作した(蛍光体粒子分散工程)。

【0108】

(比較例G1)

比較例G1における波長変換部材の製造には、(i) 蛍光体粒子11としてEu賦活 SiAlON蛍光体およびEu賦活 SiAlON蛍光体を、(ii) ガラス10としてオキシナイトライドガラスをそれぞれ適用した。

【0109】

比較例G1では、オキシナイトライドガラスのガラス微粉末を、上述の実施例G1と同様の方法によって作製した後に、当該ガラス微粉末に対して、蛍光体粉末を5.3重量%の重量比率によって混合した。

【0110】

ここで、比較例G1の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例1において製造されたEu賦活 SiAlON蛍光体と、(ii) 比較製造例1において製造されたEu賦活 SiAlON蛍光体とを、24:29の重量比率によって混合したものである。

10

20

30

40

50

【0111】

なお、比較例 G 1 での各蛍光体の混合比率は、ガラスに対する各蛍光体（被覆層を除いた部分）の体積比率が、実施例 G 1 と同一となるように調整されている。

【0112】

そして、混合物をホットプレス法により成形し、実施例 G 1 と同様の工程によって、オキシナイトライドガラスの中に蛍光体粒子がほぼ均一に分散された波長変換部材を製作した。

【0113】

（実施例 G 2）

実施例 G 2 における波長変換部材の製造には、(i) 蛍光体粒子 11 として Ce 賦活 SiAlO 蛍光体および SiAlON 被覆 Eu 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体を、(ii) ガラス 10 としてオキシナイトライドガラスをそれぞれ適用した。

10

【0114】

実施例 G 2 では、オキシナイトライドガラスのガラス微粉末を、上述の実施例 G 1 と同様の方法によって作製した後に、当該ガラス微粉末に対して、蛍光体粉末を 5.5% の重量比率によって混合した。

【0115】

ここで、実施例 G 2 の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例 3 において製造された Ce 賦活 SiAlON 蛍光体と、(ii) 製造例 4 において製造された SiAlON 被覆 Eu 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体とを、47:8 の重量比率によって混合したものである。

20

【0116】

そして、混合物をホットプレス法により成形し、実施例 G 1 と同様の工程によって、オキシナイトライドガラスの中に蛍光体粒子がほぼ均一に分散された波長変換部材を製作した。

【0117】

（比較例 G 2）

比較例 G 2 における波長変換部材の製造には、(i) 蛍光体粒子 11 として Ce 賦活 SiAlO 蛍光体および Eu 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体を、(ii) ガラス 10 としてオキシナイトライドガラスをそれぞれ適用した。

【0118】

比較例 G 2 では、オキシナイトライドガラスのガラス微粉末を、上述の実施例 G 1 と同様の方法によって作製した後に、当該ガラス微粉末に対して、蛍光体粉末を 5.3% の重量比率によって混合した。

30

【0119】

ここで、比較例 G 2 の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例 1 において製造された Eu 賦活 SiAlON 蛍光体と、(ii) 比較製造例 2 において製造された Eu 賦活 CaAlSiN₃ 蛍光体とを、47:6 の重量比率によって混合したものである。

【0120】

なお、比較例 G 2 での各蛍光体の混合比率は、ガラスに対する各蛍光体（被覆層を除いた部分）の体積比率が、実施例 G 2 と同一となるように調整されている。

40

【0121】

そして、混合物をホットプレス法により成形し、実施例 G 1 と同様の工程によって、オキシナイトライドガラスの中に蛍光体粒子がほぼ均一に分散された波長変換部材を製した。

【0122】

（実施例 G 3）

実施例 G 3 における波長変換部材の製造には、(i) 蛍光体粒子 11 として Eu 賦活 SiAlON 蛍光体および SiAlON 被覆 Eu 賦活 SiAlON 蛍光体を、(ii) ガラス 10 としてシリカガラスをそれぞれ適用した。

【0123】

50

実施例 G 3 では、金属アルコキシドを原料として用いたゾルゲル法によって、シリカガラスに蛍光体粉末が分散した材料を作製する。

【0124】

はじめに、テトラメトキシシラン (T M O S)、ジメチルホルミアミド (D M F)、メタノール、純水、および水酸化アンモニウムを、 T M O S : D M F : メタノール : 純水 : 水酸化アンモニウム = 1 : 1 : 2 : 12 : 0 . 0005 のモル比となるように混合することによって混合溶液を調製する。

【0125】

そして、当該混合溶液 20 g 中に蛍光体粉末 0 . 19 g を混合した後に、室温において 1 時間攪拌することによって、蛍光体分散湿潤ゲルを得た。そして、得られた蛍光体分散湿潤ゲルを、所望の形状の容器に移し替えた状態で、乾燥機に投入する。

【0126】

次に、乾燥機において、35 の温度を 8 時間に亘って保持した後に、24 時間を費やして 80 まで昇温する。そして、80 の温度を 120 時間に亘って保持した後に、150 まで再度昇温する。そして、150 の温度を 96 時間に亘って保持することによって、上述の蛍光体分散湿潤ゲルを乾燥させた。その結果、所望の形状の蛍光体分散乾燥ゲルが得られた。

【0127】

次に、当該蛍光体分散乾燥ゲルを焼成炉に投入し、52 時間を費やして、室温から 1050 まで昇温した。そして、1050 の温度を 2 時間に亘って保持することにより、当該蛍光体分散乾燥ゲルをガラス化させた。その結果、シリカガラスの中に蛍光体粉末がほぼ均一に分散された波長変換部材が形成された。

【0128】

ここで、実施例 G 3 の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例 1 において製造された E u 賦活 S i A l O N 蛍光体と、(i i) 製造例 2 において製造された S i A l O N 被覆 E u 賦活 S i A l O N 蛍光体とを、13 : 21 の重量比率によって混合したものである。

【0129】

(比較例 G 3)

比較例 G 3 における波長変換部材の製造には、(i) 蛍光体粒子 11 として E u 賦活 S i A l O N 蛍光体および E u 賦活 S i A l O N 蛍光体を、(i i) ガラス 10 としてシリカガラスをそれぞれ適用した。

【0130】

比較例 G 3 では、テトラメトキシシラン (T M O S)、ジメチルホルミアミド (D M F)、メタノール、純水、および水酸化アンモニウムを、上述の実施例 G 3 と同様の混合比率によって混合し、混合溶液を調製した。

【0131】

そして、当該混合溶液 20 g 中に蛍光体粉末 0 . 16 g を混合して、上述の実施例 G 3 と同様にゾルゲル法を用いて、シリカガラス中に蛍光体粉末がほぼ均一に分散された波長変換部材を製作した。

【0132】

ここで、比較例 G 3 の蛍光体粉末は、(i) 上述の製造例 1 において製造された E u 賦活 S i A l O N 蛍光体と、(i i) 比較製造例 1 において製造された E u 賦活 S i A l O N 蛍光体とを、13 : 16 の重量比率によって混合したものである。

【0133】

なお、比較例 G 3 での各蛍光体の混合比率は、ガラスに対する各蛍光体 (被覆層を除いた部分) の体積比率が、実施例 G 3 と同一となるように調整されている。

【0134】

(本実施形態の波長変換部材の性能評価)

次に、上述の図 2 に示された発光装置 100 を用いて、波長変換部材 1 の性能について評価を行った。以下、本実施形態の波長変換部材の評価結果を示す実施例 D 1 について説

10

20

30

40

50

明する。また、実施例 D 1 の比較例としての比較例 D 1 についても説明する。

【0135】

(実施例 D 1)

実施例 D 1 では、発光装置 100 に含まれる波長変換部材として、上述の実施例 G 1 において得られた波長変換部材を採用した。

【0136】

具体的には、ダイヤモンドカッターおよび紙やすり等を用いて、実施例 G 1 において得られた波長変換部材を、直径 5 mm、厚さ 1 mm のディスク状に加工した。そして、当該波長変換部材を発光装置 100 の支持部 25 に張り付けることによって、発光装置 100 を製作した。なお、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長は、450 nm として設定した。

10

【0137】

図 3 は、実施例 D 1 における発光装置 100 から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計 MCPD - 7000 (大塚電子株式会社製) を用いて測定した結果を示すグラフである。

【0138】

図 3 において、グラフの横軸は、照明光の波長 (nm) を表す。また、グラフの縦軸は、照明光の発光強度 (任意単位) を表す。なお、グラフの横軸および縦軸については、後述の図 4 ~ 図 8 においても同様である。

【0139】

図 3 に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、5087 K であった。また、照明光の色度点は、 $(CIE_x, CIE_y) = (0.343, 0.351)$ であった。

20

【0140】

また、窒化物レーザ 23 から発せられる励起光のエネルギーを 200 mW とする駆動条件において、当該発光装置 100 を駆動し、照明光の全光束を MCPD - 7000 と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、30.9 lm であることが確認された。

【0141】

(比較例 D 1)

比較例 D 1 では、発光装置 100 に含まれる波長変換部材として、上述の比較例 G 1 において得られた波長変換部材を採用した。

30

【0142】

具体的には、上述の実施例 D 1 と同様にして、比較例 G 1 において得られた波長変換部材を直径 5 mm、厚さ 1 mm のディスク状に加工し、発光装置 100 を製作した。また、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長についても、上述の実施例 D 1 と同様に、450 nm として設定した。

【0143】

図 4 は、比較例 D 1 における発光装置 100 から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計 MCPD - 7000 を用いて測定した結果を示すグラフである。

【0144】

図 4 に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、2880 K であった。また、照明光の色度点は、 $(CIE_x, CIE_y) = (0.418, 0.352)$ であった。

40

【0145】

また、図 3 と図 4 とを比較すると、比較例 D 1 の発光ピーク波長における発光強度は、実施例 D 1 の発光ピーク波長における発光強度に比べて有意に小さいことが理解される。

【0146】

また、窒化物レーザ 23 から発せられる励起光のエネルギーを 200 mW とする駆動条件において、当該発光装置 100 を駆動し、照明光の全光束を MCPD - 7000 と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、17.6 lm であ

50

ることが確認された。

【0147】

また、上述の実施例D1の発光装置における励起光変換効率を100%とした場合、比較例D1の発光装置における励起光変換効率は、58%であることが確認された。

【0148】

(本実施形態の波長変換部材の効果)

図9は、上述の実施例D1、比較例D1、および後述する実施例D2~D3、比較例D2~D3のそれぞれにおける、照明光の色温度、色度点、および光束の値を示す表である。

【0149】

図9に示されているように、実施例D1では、照明光の色温度が5000K付近の昼白色として得られている。他方、比較例D1では、波長変換部材の分散剤であるガラス(オキシナイトライドガラス)に対する蛍光体粒子の体積比率は、実施例D1の波長変換部材と同じであるにもかかわらず、照明光の色温度は3000K付近であった。

【0150】

すなわち、比較例D1では、昼白色から大きく外れた色温度が得られた。また、上述のように、比較例D1における励起光変換効率は、実施例D1における励起光変換効率はよりも有意に低いことが確認された。

【0151】

このような実施例D1と比較例D1との差異(実施例G1と比較例G1との差異と理解してもよい)は、波長変換部材に含まれる蛍光体粒子が、熱的および化学的に安定なSiAlONを含む被覆層によって被覆されているか否かの違いによって生じる。

【0152】

具体的には、比較例D1では、Eu賦活SiAlON蛍光体がSiAlONを含む被覆層によって被覆されていない。このため、比較例G1では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu賦活SiAlON蛍光体粒子が劣化する。

【0153】

他方、実施例D1では、Eu賦活SiAlON蛍光体がSiAlONを含む被覆層によって被覆されている。このため、実施例G1では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu賦活SiAlON蛍光体粒子の劣化が抑制されている。

【0154】

これにより、実施例D1の波長変換部材によれば、比較例D1の波長変換部材に比べて、高い波長変換効率を実現することができる。従って、実施例D1の波長変換部材を用いることにより、従来よりも高い発光効率を有する発光装置を実現することができる。

【0155】

なお、SiAlONは人の視感度が高い緑色の蛍光を発する。このため、SiAlONの劣化により発光装置の光束は大きく低下する。従って、実施例D1の発光装置では、Eu賦活SiAlON蛍光体がSiAlONを含む被覆層によって被覆されていることにより、比較例D1の発光装置よりも有意に大きい値の光束が得られている。

【0156】

[実施形態2]

本発明の他の実施形態について、図5~図6、および図9に基づいて説明すれば、以下の通りである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

【0157】

(本実施形態の波長変換部材の性能評価)

実施形態2においても、実施形態1と同様にして、波長変換部材1の性能について評価を行った。ここでは、本実施形態の波長変換部材の評価結果を示す実施例D2について説明する。また、実施例D2の比較例としての比較例D2についても説明する。

【0158】

10

20

30

40

50

(実施例 D 2)

実施例 D 2 では、発光装置 100 に含まれる波長変換部材として、上述の実施例 G 2 において得られた波長変換部材を採用した。

【0159】

具体的には、上述の実施例 D 1 と同様にして、実施例 G 2 において得られた波長変換部材を直径 5 mm、厚さ 1 mm のディスク状に加工し、発光装置 100 を製作した。なお、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長は、410 nm として設定した。

【0160】

図 5 は、実施例 D 2 における発光装置 100 から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計 MCPD - 7000 を用いて測定した結果を示すグラフである。

10

【0161】

図 5 に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、2830 K であった。また、照明光の色度点は、 $(CIE\ x, CIE\ y) = (0.451, 0.411)$ であった。

【0162】

また、窒化物レーザ 23 から発せられる励起光のエネルギーを 200 mW とする駆動条件において、当該発光装置 100 を駆動し、照明光の全光束を MCPD - 7000 と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、20.5 lm であることが確認された。

20

【0163】

(比較例 D 2)

比較例 D 2 では、発光装置 100 に含まれる波長変換部材として、上述の比較例 G 2 において得られた波長変換部材を採用した。

【0164】

具体的には、上述の実施例 D 1 と同様にして、比較例 G 2 において得られた波長変換部材を直径 5 mm、厚さ 1 mm のディスク状に加工し、発光装置 100 を製作した。なお、窒化物レーザ 23 の発光ピーク波長は、405 nm として設定した。

【0165】

図 6 は、比較例 D 2 における発光装置 100 から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計 MCPD - 7000 を用いて測定した結果を示すグラフである。

30

【0166】

図 6 に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、7691 K であった。また、照明光の色度点は、 $(CIE\ x, CIE\ y) = (0.267, 0.416)$ であった。

【0167】

また、図 5 と図 6 とを比較すると、比較例 D 2 の発光ピーク波長における発光強度は、実施例 D 2 の発光ピーク波長における発光強度に比べて有意に小さいことが理解される。

【0168】

また、窒化物レーザ 23 から発せられる励起光のエネルギーを 200 mW とする駆動条件において、当該発光装置 100 を駆動し、照明光の全光束を MCPD - 7000 と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、9.5 lm であることが確認された。

40

【0169】

また、上述の実施例 D 2 の発光装置における励起光変換効率を 100% とした場合、比較例 D 2 の発光装置における励起光変換効率は、62% であることが確認された。

【0170】

(本実施形態の波長変換部材の効果)

図 9 に示されているように、実施例 D 2 では、照明光の色温度が 2800 K 付近の電球色として得られている。他方、比較例 D 2 では、波長変換部材の分散剤であるガラス(オキシナイトライドガラス)に対する蛍光体粒子の体積比率は、実施例 D 2 の波長変換部材

50

と同じであるにもかかわらず、照明光の色温度は7600K付近であった。

【0171】

すなわち、比較例D2では、電球色から大きく外れた色温度が得られた。また、上述のように、比較例D2における励起光変換効率は、実施例D2における励起光変換効率はよりも有意に低いことが確認された。

【0172】

比較例D2では、Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体がSiAlONを含む被覆層によって被覆されていない。このため、比較例D2では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体粒子が劣化する。

【0173】

他方、実施例D2では、Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体がSiAlONを含む被覆層によって被覆されている。このため、実施例D2では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu賦活CaAlSiN₃蛍光体粒子の劣化が抑制されている。

【0174】

これにより、実施例D2の波長変換部材によっても、実施例D1の波長変換部材と同様に、高い波長変換効率を実現することができる。従って、実施例D2の波長変換部材を用いることにより、従来よりも高い発光効率を有する発光装置を実現することができる。また、実施例D2の発光装置によれば、従来よりも大きい値の光束を得ることができる。

【0175】

〔実施形態3〕

本発明の他の実施形態について、図7～図9に基づいて説明すれば、以下の通りである。なお、説明の便宜上、前記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を省略する。

【0176】

(本実施形態の波長変換部材の性能評価)

実施形態3においても、実施形態1および2と同様にして、波長変換部材1の性能について評価を行った。ここでは、本実施形態の波長変換部材の評価結果を示す実施例D3について説明する。また、実施例D3の比較例としての比較例D3についても説明する。

【0177】

(実施例D3)

実施例D3では、発光装置100に含まれる波長変換部材として、上述の実施例G3において得られた波長変換部材を採用した。

【0178】

具体的には、上述の実施例D1と同様にして、実施例G3において得られた波長変換部材を直径5mm、厚さ1mmのディスク状に加工し、発光装置100を製作した。なお、窒化物レーザ23の発光ピーク波長は、405nmとして設定した。

【0179】

図7は、実施例D3における発光装置100から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計MCPD-7000を用いて測定した結果を示すグラフである。

【0180】

図7に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、4892Kであった。また、照明光の色度点は、(CIE_x, CIE_y) = (0.348, 0.353)であった。

【0181】

また、窒化物レーザ23から発せられる励起光のエネルギーを200mWとする駆動条件において、当該発光装置100を駆動し、照明光の全光束をMCPD-7000と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、30.9lmであることが確認された。

【0182】

(比較例D3)

10

20

30

40

50

比較例 D 3 では、発光装置 1 0 0 に含まれる波長変換部材として、上述の比較例 G 3 において得られた波長変換部材を採用した。

【 0 1 8 3 】

具体的には、上述の実施例 D 1 と同様にして、比較例 G 3 において得られた波長変換部材を直径 5 mm、厚さ 1 mm のディスク状に加工し、発光装置 1 0 0 を製作した。また、窒化物レーザ 2 3 の発光ピーク波長についても、上述の実施例 D 1 と同様に、4 0 5 nm として設定した。

【 0 1 8 4 】

図 8 は、比較例 D 3 における発光装置 1 0 0 から発せられる照明光の発光スペクトルを、分光放射輝度計 M C P D - 7 0 0 0 を用いて測定した結果を示すグラフである。

10

【 0 1 8 5 】

図 8 に示された照明光の発光スペクトルを解析した結果、照明光の色温度は、2 8 6 2 K であった。また、照明光の色度点は、 $(CIE\ x, CIE\ y) = (0.422, 0.359)$ であった。

【 0 1 8 6 】

また、図 7 と図 8 とを比較すると、比較例 D 3 の発光ピーク波長における発光強度は、実施例 D 3 の発光ピーク波長における発光強度に比べて有意に小さいことが理解される。

【 0 1 8 7 】

また、窒化物レーザ 2 3 から発せられる励起光のエネルギーを 2 0 0 mW とする駆動条件において、当該発光装置 1 0 0 を駆動し、照明光の全光束を M C P D - 7 0 0 0 と積分球とを用いた測定系によって測定した。その結果、照明光の全光束は、1 8 . 5 l m であることが確認された。

20

【 0 1 8 8 】

また、上述の実施例 D 3 の発光装置における励起光変換効率を 1 0 0 % とした場合、比較例 D 3 の発光装置における励起光変換効率は、6 1 % であることが確認された。

【 0 1 8 9 】

(本実施形態の波長変換部材の効果)

図 9 に示されているように、実施例 D 3 では、照明光の色温度が 5 0 0 0 K 付近の昼白色として得られている。他方、比較例 D 3 では、波長変換部材の分散剤であるガラス(シリカガラス)に対する蛍光体粒子の体積比率は、実施例 D 3 の波長変換部材と同じであるにもかかわらず、照明光の色温度は 2 8 0 0 K 付近であった。

30

【 0 1 9 0 】

すなわち、比較例 D 3 では、昼白色から大きく外れた色温度が得られた。また、上述のように、比較例 D 3 における励起光変換効率は、実施例 D 3 における励起光変換効率はよりも有意に低いことが確認された。

【 0 1 9 1 】

比較例 D 3 では、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体が SiAlON を含む被覆層によって被覆されていない。このため、比較例 D 3 では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体粒子が劣化する。

【 0 1 9 2 】

他方、実施例 D 3 では、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体が SiAlON を含む被覆層によって被覆されている。このため、実施例 D 3 では、波長変換部材を製作するプロセスにおいて、Eu 賦活 SiAlON 蛍光体粒子の劣化が抑制されている。

40

【 0 1 9 3 】

これにより、実施例 D 3 の波長変換部材によっても、実施例 D 1 および D 2 の波長変換部材と同様に、高い波長変換効率を実現することができる。従って、実施例 D 3 の波長変換部材を用いることにより、従来よりも高い発光効率を有する発光装置を実現することができる。また、実施例 D 3 の発光装置によれば、従来よりも大きい値の光束を得ることができる。

【 0 1 9 4 】

50

〔実施形態4〕

上述の各実施形態では、Eu賦活 SiAlON蛍光体またはEu賦活CaAlSiN₃蛍光体のみが、SiAlONを含む被覆層によって被覆されていない。従って、上述の各実施形態では、Eu賦活 SiAlON蛍光体は、SiAlONを含む被覆層によって被覆されていない。

【0195】

しかしながら、Eu賦活 SiAlON蛍光体もまた、SiAlONを含む被覆層によって被覆されてもよい。これにより、Eu賦活 SiAlON蛍光体の安定性を向上させることができる。

【0196】

但し、Eu賦活 SiAlON蛍光体を、SiAlONを含む被覆層によって被覆した場合の安定性の向上の程度は、Eu賦活 SiAlON蛍光体またはEu賦活CaAlSiN₃蛍光体をSiAlONを含む被覆層によって被覆した場合に対して、比較的小さいことを、本願の発明者らは見出した。

【0197】

このため、上述の各実施形態では、Eu賦活 SiAlON蛍光体を、SiAlONを含む被覆層によって被覆する構成については例示していない。

【0198】

〔まとめ〕

本発明の態様1に係る波長変換部材(1)は、700以上の軟化点を有するガラス(10)と、上記ガラスの内部に分散された、励起光(26)を受けて蛍光(27)を発する1種類または複数種類の蛍光体粒子(11)と、を備えており、上記蛍光体粒子のうちの少なくとも1種類の蛍光体粒子は、SiAlONを含む被覆層によって被覆されている。

【0199】

上記の構成によれば、少なくとも1種類の蛍光体粒子が、熱的および化学的に安定なSiAlONを含む被覆層によって被覆されていることにより、700以上という比較的高温の軟化点を有するガラスに蛍光体粒子を分散させるプロセス(波長変換部材を製造するプロセス)において、蛍光体粒子の劣化を抑制することができる。

【0200】

それゆえ、波長変換部材の波長変換効率を、従来よりも向上させることができるという効果を奏する。

【0201】

また、本発明の態様2に係る波長変換部材は、上記態様1において、上記少なくとも1種類の蛍光体粒子は、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体であることが好ましい。

【0202】

上記の構成によれば、耐熱性に優れた蛍光体材料である酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を用いることによって、波長変換部材を製造するプロセスにおいて、蛍光体粒子の劣化を好適に抑制することができるという効果を奏する。

【0203】

また、本発明の態様3に係る波長変換部材は、上記態様2において、上記少なくとも1種類の蛍光体粒子は、SiAlON蛍光体またはCaAlSiN₃蛍光体であることが好ましい。

【0204】

上記の構成によれば、蛍光体粒子として、(i)酸窒化物蛍光体であるSiAlON蛍光体、または、(ii)窒化物蛍光体であるCaAlSiN₃蛍光体を用いることにより、蛍光体粒子の劣化を好適に抑制することができるという効果を奏する。

【0205】

また、本発明の態様4に係る波長変換部材は、上記態様1から3のいずれか1つにおいて、上記被覆層の厚さは、10nm以上かつ100μm以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0206】

上記の構成によれば、被覆層の安定性を確保するとともに、被覆層によって被覆された蛍光体粒子の粗大化を抑制することができるという効果を奏する。

【0207】

また、本発明の態様5に係る波長変換部材は、上記態様4において、上記被覆層の厚さは、100nm以上かつ100μm以下であることが好ましい。

【0208】

上記の構成によれば、被覆層の安定性をより向上させるとともに、被覆層によって被覆された蛍光体粒子の粗大化を抑制することができるという効果を奏する。

【0209】

また、本発明の態様6に係る波長変換部材は、上記態様1から5のいずれか1つにおいて、上記励起光のピーク波長は、300nm以上かつ500nm以下であることが好ましい。

10

【0210】

上記の構成によれば、蛍光体粒子を好適に励起することができるという効果を奏する。

【0211】

また、本発明の態様7に係る波長変換部材は、上記態様6において、上記励起光のピーク波長は、350nm以上かつ420nm以下であることが好ましい。

【0212】

上記の構成によれば、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体を蛍光体粒子として適用した場合、当該蛍光体粒子を好適に励起することができるという効果を奏する。

20

【0213】

さらに、700以上の軟化点を有するガラスは、化学的に安定であり、紫色光から紫外光までの波長領域の光を吸収しないという性質（透光性）を有している。このため、本発明の一態様に係る波長変換部材によれば、励起光によってガラスの紫外線劣化が生じることが抑制されるという利点も得られる。

【0214】

また、本発明の態様8に係る波長変換部材は、上記態様1から7のいずれか1つにおいて、上記ガラスは、オキシナイトライドガラスであることが好ましい。

【0215】

上記の構成によれば、シリカガラスに比べて低い軟化点を有するオキシナイトライドガラスを適用することにより、波長変換部材を製造するプロセスを、比較的低い温度で行うことができる。このため、蛍光体粒子の劣化を好適に抑制することができるという効果を奏する。

30

【0216】

また、本発明の態様9に係る波長変換部材は、上記態様1から7のいずれか1つにおいて、上記ガラスは、シリカガラスであってもよい。

【0217】

上記の構成によれば、化学的に安定なガラスの1つであるシリカガラスを用いて、波長変換部材を製作できるという効果を奏する。

40

【0218】

また、本発明の態様10に係る発光装置は、上記態様1から9のいずれか1つに係る波長変換部材と、上記励起光を上記波長変換部材に照射する励起光源（窒化物レーザ23）と、を備えていることが好ましい。

【0219】

上記の構成によれば、波長変換効率を有する波長変換部材を用いることにより、従来よりも発光効率に優れた発光装置を実現することができるという効果を奏する。

【0220】

また、本発明の態様11に係る波長変換部材の製造方法は、700以上の軟化点を有するガラスと、励起光を受けて蛍光を発する1種類または複数種類の蛍光体粒子と、を備

50

えた波長変換部材の製造方法であって、上記蛍光体粒子のうちの少なくとも1種類の蛍光体粒子を、SiAlONを含む被覆層によって被覆する工程と、上記蛍光体粒子を、上記ガラスの内部に分散させる工程と、を含んでいる。

【0221】

上記の構成によれば、従来の波長変換部材に比べて、より高い波長変換効率を有する波長変換部材を製造することができるという効果を奏する。

【0222】

〔付記事項〕

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

10

【0223】

なお、本発明は、以下のようにも表現できる。

【0224】

すなわち、本発明の一態様に係る波長変換部材は、軟化点が700以上のガラス中に、蛍光体の粒子が分散されている波長変換部材であって、上記蛍光体の粒子のいずれかはSiAlONで被覆されている。

【0225】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記蛍光体は、酸窒化物蛍光体または窒化物蛍光体である。

20

【0226】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記SiAlONで被覆された蛍光体は、SiAlONまたはCaAlSiN₃から選ばれる少なくとも1種である。

【0227】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記SiAlONからなる被覆層の厚さは、10nm~10μmの範囲内である。

【0228】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記半導体発光素子の発光のピーク波長は、300~500nmである。

30

【0229】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記半導体発光素子の発光のピーク波長は、350~420nmである。

【0230】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記軟化点が700以上のガラスは、シリカガラスである。

【0231】

また、本発明の一態様に係る波長変換部材において、上記軟化点が700以上のガラスは、オキシナイトライドガラスである。

40

【産業上の利用可能性】

【0232】

本発明は、励起光を蛍光に変換する蛍光体を含む波長変換部材、および当該波長変換部材を備えた発光装置に利用することができる。

【符号の説明】

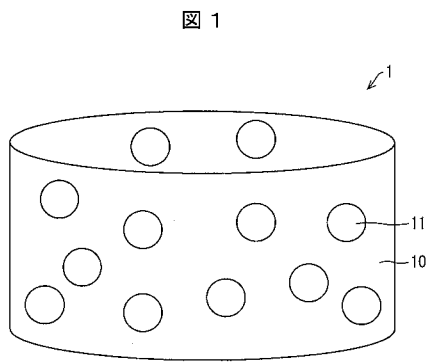
【0233】

- 1 波長変換部材
- 10 ガラス
- 11 蛍光体粒子
- 23 窒化物レーザー（励起光源）

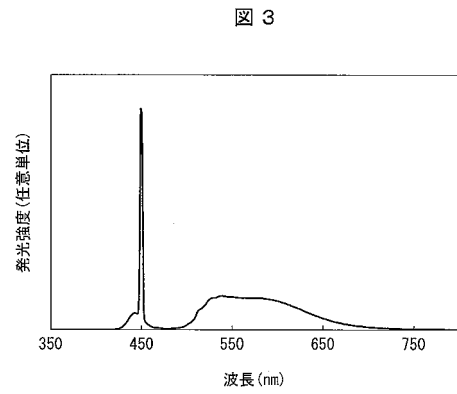
50

- 2 6 励起光
- 2 7 蛍光
- 1 0 0 発光装置

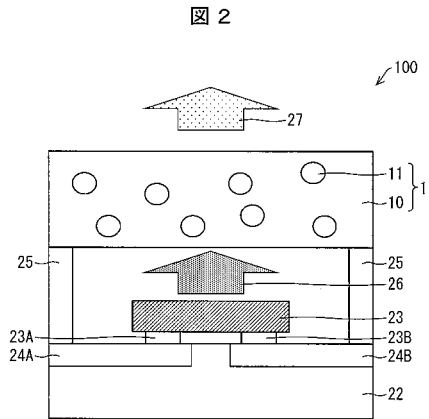
【 図 1 】



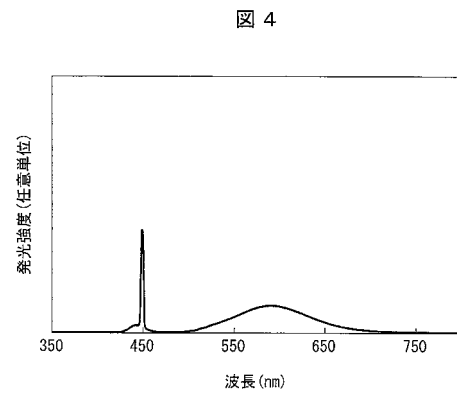
【 図 3 】



【 図 2 】

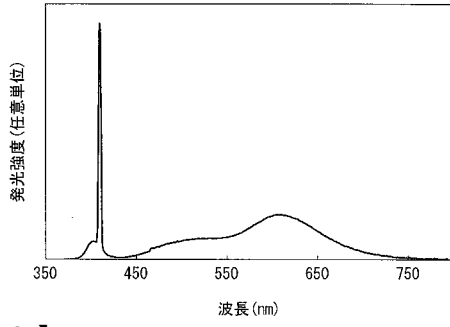


【 図 4 】



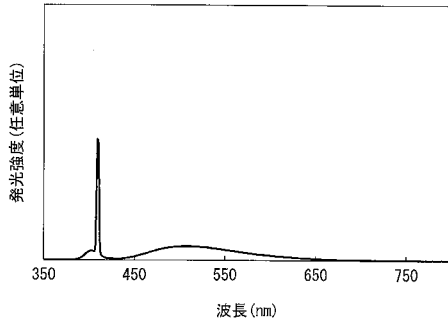
【 図 5 】

図 5



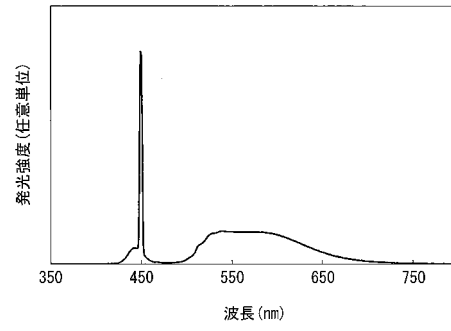
【 図 6 】

図 6



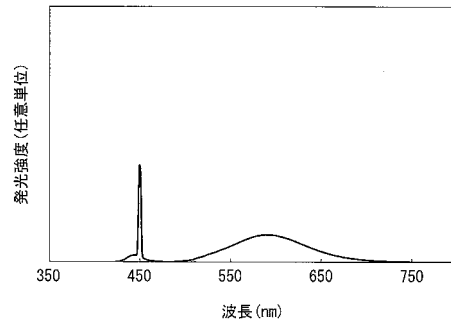
【 図 7 】

図 7



【 図 8 】

図 8



【 図 9 】

図 9

波長変換部材	ガラス	蛍光体粒子	蛍光体粒子	色温度 (K)	CIEx	CIEy	光束 (lm)
実施例D1	オキソニフナイトライトガラス	製造例1	β -SiAlON:Eu 被覆有	5087	0.343	0.351	30.9
比較例D1	オキソニフナイトライトガラス	製造例1	β -SiAlON:Eu 被覆無	2880	0.418	0.352	17.6
実施例D2	オキソニフナイトライトガラス	製造例3	CaAl ₂ SiN ₂ :Eu 被覆有	2830	0.457	0.411	20.5
比較例D2	オキソニフナイトライトガラス	製造例3	CaAl ₂ SiN ₂ :Eu 被覆無	7891	0.267	0.416	9.5
実施例D3	シリカガラス	製造例1	β -SiAlON:Eu 被覆有	4692	0.348	0.353	30.9
比較例D3	シリカガラス	製造例1	β -SiAlON:Eu 被覆無	2882	0.422	0.359	18.5

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 3 C 14/00 (2006.01)	C 0 3 C	14/00	
F 2 1 V 9/08 (2006.01)	F 2 1 V	9/08	2 0 0
F 2 1 V 9/02 (2006.01)	F 2 1 V	9/02	
F 2 1 Y 101/02 (2006.01)	F 2 1 Y	101:02	

- (72)発明者 福永 浩史
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 原田 昌道
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 安念 一規
大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 広崎 尚登
茨城県つくば市千現一丁目 2 番地 1 独立行政法人物質・材料研究機構内
- (72)発明者 高橋 向星
茨城県つくば市千現一丁目 2 番地 1 独立行政法人物質・材料研究機構内

F ターム(参考) 4G014 AH02

4G062 AA15 BB02 MM02 MM12 NN19 NN20 NN21
4H001 CC09 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 YA63
5F142 AA02 BA24 CA11 CC04 DA02 DA13 DA22 DA43 DA44 DA61
DA72 DA73 FA24 HA01
5F173 AB52 AH22 MB02 MD70 ME22 ME32 MF03 MF40