

(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2006-49799

(P2006-49799A)

(43) 公開日 平成18年2月16日(2006.2.16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 33/00 (2006.01)	HO 1 L 33/00 N	4H001
CO 9 K 11/08 (2006.01)	CO 9 K 11/08 J	5F041
CO 9 K 11/59 (2006.01)	CO 9 K 11/59 CQH	
CO 9 K 11/62 (2006.01)	CO 9 K 11/62 CPR	
CO 9 K 11/64 (2006.01)	CO 9 K 11/64 CPN	

審査請求 未請求 請求項の数 22 OL (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-363534 (P2004-363534)
 (22) 出願日 平成16年12月15日 (2004.12.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-131770 (P2004-131770)
 (32) 優先日 平成16年4月27日 (2004.4.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-182797 (P2004-182797)
 (32) 優先日 平成16年6月21日 (2004.6.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-194196 (P2004-194196)
 (32) 優先日 平成16年6月30日 (2004.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 110000040
 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 (72) 発明者 大塩 祥三
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 Fターム(参考) 4H001 CA05 XA07 XA08 XA12 XA13
 XA14 XA15 XA16 XA17 XA20
 XA21 XA30 XA31 XA38 XA39
 XA56 YA25 YA58 YA63

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置

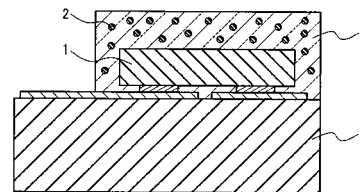
(57) 【要約】

【課題】 高い光束と高い演色性とを両立する発光装置、特に暖色系の白色光を放つ発光装置を提供する。

【解決手段】

窒化物蛍光体を含む蛍光体層3と発光素子1とを備え、発光素子1は360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、窒化物蛍光体は発光素子1が放つ光によって励起されて発光し、窒化物蛍光体が放つ発光成分を出力光として含み、窒化物蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される蛍光体であり、MはMg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、xは式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である発光装置である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒化物蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、前記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、前記窒化物蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、前記窒化物蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置であって、

前記窒化物蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される蛍光体であり、

前記Mは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、

10

前記xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値であることを特徴とする発光装置。

【請求項 2】

前記出力光は、前記発光素子が放つ発光成分を含む請求項1に記載の発光装置。

【請求項 3】

前記窒化物蛍光体が放つ発光成分は、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する請求項1に記載の発光装置。

【請求項 4】

前記Mの主成分は、Sr又はCaである請求項1に記載の発光装置。

【請求項 5】

前記蛍光体層は、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、かつ、500nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色蛍光体をさらに含み、前記緑色蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光する請求項1に記載の発光装置。

20

【請求項 6】

前記緑色蛍光体は、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたチオガレート蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたアルミン酸塩蛍光体、 Eu^{2+} と Mn^{2+} で共付活されたアルミン酸塩蛍光体、 Ce^{3+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、及び、 Ce^{3+} で付活されたガーネット構造を有する蛍光体から選ばれる少なくとも1つの蛍光体である請求項5に記載の発光装置。

【請求項 7】

前記蛍光体層は、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、かつ、560nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色蛍光体をさらに含み、前記黄色蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光する請求項1又は5に記載の発光装置。

30

【請求項 8】

前記黄色蛍光体は、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたチオガレート蛍光体、及び、 Ce^{3+} で付活されたガーネット構造を有する蛍光体から選ばれる少なくとも1つの蛍光体である請求項7に記載の発光装置。

【請求項 9】

蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、前記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、前記蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、前記蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置であって、

40

前記蛍光体は、

Eu^{2+} で付活され、かつ、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、

Eu^{2+} で付活され、かつ、500nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを含み、

前記発光素子が放つ光励起下において、前記蛍光体の内部量子効率が80%以上であることを特徴とする発光装置。

50

【請求項 10】

前記出力光は、前記発光素子が放つ発光成分を含む請求項 9 に記載の発光装置。

【請求項 11】

前記窒化物蛍光体は、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される蛍光体であり、前記 M は、Mg、Ca、Sr、Ba 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 x は、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である請求項 9 に記載の発光装置。

【請求項 12】

前記窒化物蛍光体は、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)SiN_2$ で表される蛍光体であり、前記 M は、Mg、Ca、Sr、Ba 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 x は、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である請求項 9 に記載の発光装置。

10

【請求項 13】

前記窒化物蛍光体は、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)_2Si_5N_8$ で表される蛍光体であり、前記 M は、Mg、Ca、Sr、Ba 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 x は、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である請求項 9 に記載の発光装置。

【請求項 14】

前記酸窒化物蛍光体は、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)_2Si_4AlON_7$ で表される蛍光体であり、前記 M は、Mg、Ca、Sr、Ba 及び Zn から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 x は、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である請求項 9 に記載の発光装置。

【請求項 15】

前記 M の主成分は、Sr 又は Ca である請求項 11 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の発光装置。

20

【請求項 16】

前記蛍光体は、420 nm 以上 500 nm 未満の波長領域に発光ピークを有する発光素子が放つ光によって励起されて発光する請求項 1 又は 9 に記載の発光装置。

【請求項 17】

前記出力光は、相関色温度が 2000 K 以上 8000 K 以下の白色系光である請求項 1 又は 9 に記載の発光装置。

【請求項 18】

前記蛍光体層は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、420 nm 以上 500 nm 未満の波長領域に発光ピークを有する青色蛍光体をさらに含み、前記青色蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光する請求項 1、5、7 又は 9 に記載の発光装置。

30

【請求項 19】

前記青色蛍光体は、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、 Eu^{2+} で付活されたアルミン酸塩蛍光体、及び、 Eu^{2+} で付活された八口燐酸塩蛍光体から選ばれる少なくとも 1 つの蛍光体である請求項 18 に記載の発光装置。

【請求項 20】

前記青色蛍光体は、360 nm 以上 420 nm 未満の波長領域に発光ピークを有する発光素子が放つ光によって励起されて発光する請求項 18 に記載の発光装置。

40

【請求項 21】

前記発光装置の出力光は、相関色温度が 2000 K 以上 12000 K 以下の白色系光である請求項 18 に記載の発光装置。

【請求項 22】

前記発出力光は、R1 ~ R15 の特殊演色評価数の数値がそれぞれ 80 以上の白色系光である請求項 18 に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、窒化物蛍光体と発光素子とを組み合わせる発光装置、特に、例えば暖色系の白色光を放つ発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、赤色系光を放つ窒化物蛍光体として、630nm付近の波長領域に発光ピークを有するCaSiN₂:Eu²⁺蛍光体が知られている。この蛍光体は、370nm付近の波長領域に励起スペクトルのピークを有し、360nm以上420nm未満の波長領域の近紫外光～紫色系光による励起で高出力の赤色系光を放つため、上記近紫外光～紫色系光を放つ発光素子と組み合わせた発光装置への応用が有望視されている（例えば、非特許文献1参照。）。赤色系光を放つ窒化物蛍光体は、上記CaSiN₂:Eu²⁺蛍光体以外にも、例えば、Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺蛍光体（例えば、特許文献1参照。）が見出されている。

10

【0003】

また、波長500nm以上600nm未満の緑～黄～橙色領域に発光ピークを有する蛍光体として、発光中心イオンにEu²⁺を含む、窒化物蛍光体、酸窒化物蛍光体及びアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体等が知られている。これらの蛍光体は、400nm付近の波長領域に励起ピークを有し、上述の近紫外光～紫色系光による励起によって高出力の緑～黄～橙色系光を放つ。このため、上記近紫外光～紫色系光を放つ発光素子と組み合わせた発光装置への応用が有望視されている。さらに、上記波長領域に発光ピークを有する蛍光体として、発光中心イオンにEu²⁺を含むチオガレート蛍光体や、Ce³⁺を含むガーネット構造を有する蛍光体等も知られている（例えば、特許文献2～7参照。）。

20

【0004】

一方、従来から、波長360nm以上420nm未満の近紫外～紫色領域に発光ピークを有する発光素子（以下、紫色発光素子という。）、又は、波長420nm以上500nm未満の青色領域に発光ピークを有する発光素子（以下、青色発光素子という。）と、上記発光素子が放つ光によって励起する蛍光体とを組み合わせる発光装置が知られている。（例えば、特許文献6、7参照。）

上記紫色発光素子を用い、かつ、高い光束と高い演色性とを両立させる発光装置には、暖色系の白色光を放つ発光装置として、La₂O₂S:Eu³⁺蛍光体やY₂O₂S:Eu³⁺蛍光体等の赤色系光を放つ酸硫化合物蛍光体を多用した発光装置がある。また、白色光を放つ発光装置として、上記酸硫化合物蛍光体と緑～黄～橙色系光を放つ蛍光体とを組み合わせる発光装置や、さらに青色系光を放つ蛍光体を組み合わせた発光装置もある。上記緑～黄～橙色系光を放つ蛍光体としては、Eu²⁺で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体や硫化亜鉛蛍光体等が用いられ、上記青色系光を放つ蛍光体としては、Eu²⁺で付活されたアルミン酸塩蛍光体やEu²⁺で付活された八口燐酸塩蛍光体等が用いられている。（例えば、特許文献7～9参照。）

30

【0005】

上記青色発光素子を用いた発光装置には、暖色系の白色光を放ち、かつ、高い光束と高い演色性とを両立させる発光装置として、赤色系光を放つSr₂Si₅N₈:Eu²⁺蛍光体やCaS:Eu²⁺蛍光体を用いた発光装置がある。また、上記赤色蛍光体と他の蛍光体とを組み合わせる発光装置もある。上記他の蛍光体としては、例えば、SrGa₂S₄:Eu²⁺緑色蛍光体、SrAl₂O₄:Eu²⁺緑色蛍光体及びY₃Al₅O₁₂:Ce³⁺黄色蛍光体が知られている（例えば、特許文献10、11参照。）。

40

【0006】

なお、本発明に関する蛍光体の内部量子効率及び外部量子効率の測定技術については、すでに高精度な測定が可能な技術が確立しており、蛍光ランプ用の一部の蛍光体については、特定の励起波長の光照射下（254nm紫外線励起下）での絶対値が知られている（例えば、非特許文献2参照。）。

【特許文献1】特表2003-515665号公報

50

【特許文献2】特開2003-124527号公報

【特許文献3】特開2002-363554号公報

【特許文献4】特開2003-203504号公報

【特許文献5】特開2003-206481号公報

【特許文献6】特開平10-242513号公報

【特許文献7】国際公開第02/054502号パンフレット

【特許文献8】国際公開第03/032407号パンフレット

【特許文献9】特開2003-110150号公報

【特許文献10】特表2003-515655号公報

【特許文献11】特開2004-10786号公報

【非特許文献1】上田恭太ほか、「電気化学会第71回大会学術講演予稿集」、電気化学会、2004年、p.75

【非特許文献2】大久保和明ほか、「照明学会誌」、平成11年、第83巻、第2号、p.87

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、上述した発光素子と蛍光体とを備えた発光装置には、高い光束と高い演色性とを両立させるものが少ないのが現状である。一方、発光装置に求められる要求は年々多様化しており、特に暖色系の白色光を放つ発光装置の開発が期待されている。

【0008】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、高い光束と高い演色性とを両立する発光装置、特に、暖色系の白色光を放つ発光装置を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、窒化物蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、前記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、前記窒化物蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、前記窒化物蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置であって、前記窒化物蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される蛍光体であり、前記Mは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、前記xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である発光装置を提供する。

【0010】

また、本発明は、蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、前記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、前記蛍光体は、前記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、前記蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置であって、前記蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、 Eu^{2+} で付活され、かつ、500nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを含み、上記発光素子が放つ光励起下において、上記蛍光体の内部量子効率が80%以上である発光装置を提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、上記組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される窒化物蛍光体と、上記発光素子とを、少なくとも組み合わせることにより、高い光束と高い演色性とを両立する発光装置、特に、暖色系の白色光を放つ発光装置を提供できる。

【0012】

また、本発明によれば、上記600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、上記500nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体と、上記発光素子とを、少

10

20

30

40

50

なくとも組み合わせることにより、高い光束と高い演色性とを両立する発光装置、特に、暖色系の白色光を放つ発光装置を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

Eu^{2+} で付活された蛍光体の特性を詳細に調べたところ、以下(1)~(3)に示す蛍光体は、波長360nm以上420nm未満の近紫外~紫色領域に発光ピークを有する紫色発光素子の励起下における内部量子効率だけでなく、波長420nm以上500nm未満、特に、波長440nm以上500nm未満の青色領域に発光ピークを有する青色発光素子の励起下における内部量子効率も高く、良好なものは、その内部量子効率が90%~100%であることが見出された。

10

(1) Eu^{2+} で付活され、500nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩系、チオガレート系、アルミン酸塩系及び窒化物系(ニトリドシリケート系やサイアロン系等)の緑色蛍光体、例えば、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 等の蛍光体。

(2) Eu^{2+} で付活され、560nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩系、チオガレート系及び窒化物系(ニトリドシリケート系やサイアロン系等)の黄色蛍光体、例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $0.75(\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot 2.25\text{AlN} \cdot 3.25\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSi}_6\text{AlON}_9:\text{Eu}^{2+}$ 等の蛍光体。

20

(3) Eu^{2+} で付活され、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する窒化物系(ニトリドシリケート系、ニトリドアルミノシリケート系等)の赤色蛍光体、例えば、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7:\text{Eu}^{2+}$ 等の蛍光体。

【0014】

これらの蛍光体の励起スペクトルは、上記青色発光素子の放つ光の波長よりも短波長領域に、多くは波長360nm以上420nm未満の近紫外~紫色領域に励起ピークを有するため、上記青色発光素子の励起下における外部量子効率は必ずしも高くない。しかし内部量子効率は、励起スペクトルから予想される以上に高い70%以上、特に良好な場合は90%~100%であることがわかった。

30

【0015】

一例として、図12に、 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体の内部量子効率16、外部量子効率17及び励起スペクトル18を示し、また、参考のため、蛍光体の発光スペクトル19も示した。また、図13~図18には、 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体(図13)、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体(図14)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体(図15)、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体(図16)、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体(図17)、 $0.75(\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})\text{O} \cdot 2.25\text{AlN} \cdot 3.25\text{Si}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体(図18)について、図12と同様に示した。例えば、図16に示した、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体である $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体の外部量子効率は、波長440nmの青色発光素子の励起下において約75%、波長460nmにおいて約67%、波長470nmにおいて約60%である。しかし内部量子効率は、波長440nm以上500nm未満の青色領域において、いずれも励起スペクトルから予想される以上に高い85%以上であり、特に良好な場合は約94%であることがわかった。

40

【0016】

また、上述の蛍光体以外にも、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活された蛍光体は同様の特性をもつことがわかった。一例として、図19~図22に、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色蛍光体(図19)、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体(図20)、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 青緑色蛍光体(図21)、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 青色

50

蛍光体（図 2 2）について、図 1 2 と同様に示した。

【 0 0 1 7 】

図 1 2 ~ 図 2 2 より、各蛍光体の外部量子効率の励起波長依存性は、励起スペクトルの形状と類似し、励起スペクトルのピークよりも長波長の光の励起下において、例えば、上記青色発光素子の励起下において外部量子効率は必ずしも高い数値でないが、内部量子効率は上記青色発光素子の励起下においても高い数値を示すことがわかる。また、図 1 2 ~ 図 1 8 及び図 2 0 ~ 2 2 より、各蛍光体は、上記紫色発光素子の励起下における内部量子効率が高く、良好なものは 9 0 % ~ 1 0 0 % であることもわかる。

【 0 0 1 8 】

さらに調べたところ、上記（ 1 ） ~ （ 3 ） 以外の蛍光体にも、以下（ 4 ） 及び（ 5 ） に示す蛍光体は、上記紫色発光素子の励起下における内部量子効率が高いことがわかった。 10

（ 4 ） Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、4 9 0 nm 以上 5 5 0 nm 以下の波長領域に発光ピークを有する窒化物系（ニトリドシリケート系、サイアロン系等）の青緑色又は緑色蛍光体、例えば、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Ce}^{3+}$ 等の蛍光体。

（ 5 ） Eu^{2+} で付活され、4 2 0 nm 以上 5 0 0 nm 未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩系、八口燐酸塩系の青緑又は青色蛍光体、例えば、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 等の蛍光体。

【 0 0 1 9 】

これらの蛍光体の励起スペクトルは、波長 3 6 0 nm 以上 4 2 0 nm 未満の近紫外 ~ 紫色領域に励起ピークを有するため、上記紫色発光素子の励起下における外部量子効率は高くない。 20

【 0 0 2 0 】

一例として、図 2 3 に、従来上記紫色発光素子と組み合わせて多用されている $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の内部量子効率 1 6、外部量子効率 1 7、及び励起スペクトル 1 8 を示し、また、参考のため、蛍光体の発光スペクトル 1 9 も示した。図 2 3 からわかるように、上記 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の内部量子効率と外部量子効率は、励起スペクトルのピークが 3 8 0 nm 以上 4 2 0 nm 未満の紫色領域、しかも、約 3 6 0 ~ 3 8 0 nm 程度以上の励起波長では、励起波長の増加とともに急激に低下する。例えば、励起波長が、3 8 0 nm 以上 4 2 0 nm 未満の紫色領域において、励起波長を次第に長くした場合、内部量子効率は、約 8 0 % (3 8 0 nm)、約 6 2 % (4 0 0 nm)、約 2 5 % (4 2 0 nm) と、低い水準で大きく変化する。 30

【 0 0 2 1 】

また、データは省略するが、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体の内部量子効率、外部量子効率及び励起スペクトルは、上述した $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ の内部量子効率、外部量子効率及び励起スペクトルの特性が、短波長側に 1 0 ~ 5 0 nm シフトしたものである。

【 0 0 2 2 】

すなわち、従来上記紫色発光素子と組み合わせて多用されている $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体及び $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体は、波長 3 6 0 nm 以上 4 2 0 nm 未満の近紫外 ~ 紫色領域、特に波長 3 8 0 nm 以上 4 2 0 nm 未満の紫色領域に発光ピークを有する発光素子の放つ光を高い変換効率で赤色光に波長変換することが、材料物性上困難な蛍光体であることがわかる。 40

【 0 0 2 3 】

なお、上記 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体及び $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体が、上述した内部量子効率の励起波長依存性を示すのは、 Eu^{3+} が電荷移動状態 (CTS: charge transfer state) を励起状態としており、CTS を経て Eu^{3+} の 4 f エネルギー準位に励起エネルギーが緩和してから発光した場合には、高効率発光し、CTS を経ずに Eu^{3+} の直接励起によって発光した場合には、高効率発光しないことに起因する。上記 CTS とは、周りの陰イオン (O 又は S) から Eu^{3+} の方へ電子が 1 個移った状態のことである。従って、上述したメカニズムに起因して、上記酸硫化物系の赤色蛍光体 50

と発光素子、特に紫色発光素子とを用いて、高光束の発光装置を得ることは難しい。

【0024】

さらに、紫色発光素子を用いて複数種類の蛍光体を励起させる白色発光装置を構成した場合、色バランスとの兼ね合いから、その出力光の強度は、内部量子効率が最も低い蛍光体の内部量子効率と相関関係がある。すなわち、発光装置を構成する蛍光体の中に、内部量子効率の低い蛍光体が1つでもあれば、出力光の強度も低くなり、高光束の白色系光を得ることはできない。

【0025】

ここで、内部量子効率とは、蛍光体に吸収された励起光の量子数に対して、蛍光体から放射される光の量子数の割合を示し、外部量子効率とは、蛍光体を照射する励起光の量子数に対して、蛍光体から放射される光の量子数の割合を示す。つまり、高い量子効率は、励起光が効率よく光変換されていることを表す。量子効率の測定方法は、既に確立されており、上述した非特許文献2に詳しい。

10

【0026】

内部量子効率が高い蛍光体に吸収された発光素子の放つ光は、効率よく光変換されて放出される。一方、蛍光体に吸収されなかった発光素子の放つ光は、そのまま放出される。そのため、上述した波長領域に発光ピークを有する発光素子と、その発光素子の放つ光の励起下において内部量子効率が高い蛍光体とを備えた発光装置は、光エネルギーを効率よく使用できることになる。従って、上記(1)~(5)の蛍光体と上記発光素子とを、少なくとも組み合わせることによって、高光束かつ高演色の発光装置とすることができる。

20

【0027】

一方、上述した波長領域に発光ピークを有する発光素子と、その発光素子の放つ光の励起下において内部量子効率が低い蛍光体とを備えた発光装置は、発光素子が放つ光エネルギーを効率よく変換できないために、光束が低い発光装置になる。

【0028】

なお、360nm以上420nm未満の近紫外~紫色領域に発光ピークを有する発光素子と、その発光素子の放つ光の励起下において外部量子効率が低い蛍光体とを備えた発光装置は、視感度が低く光束向上にほとんど関与しない近紫外~紫色領域の光を放つため、蛍光体層の厚みを増やす、蛍光体層中の蛍光体濃度を高める等して、上記発光素子の放つ光を蛍光体に多く吸収させなければ、光束が低い発光装置になる。

30

【0029】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0030】

(実施形態1)

本発明の発光装置の一例は、窒化物蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、上記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、上記窒化物蛍光体は、上記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、上記窒化物蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置である。また、上記窒化物蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される蛍光体であり、上記Mは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、上記xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である。

40

【0031】

上記発光素子は、電気エネルギーを光に換える光電変換素子であり、360nm以上420nm未満又は420nm以上500nm未満、より好ましくは380nm以上420nm未満又は440nm以上500nm未満のいずれかの波長領域に発光ピークを有する光を放つものであれば特に限定されず、例えば、発光ダイオード(LED)、レーザーダイオード(LD)、面発光LD、無機エレクトロルミネッセンス(EL)素子、有機EL素子等を用いることができる。

【0032】

なお、発光素子として、GaN系化合物を発光層としたLEDやLDを用いる場合には

50

、高い出力が得られる理由で、好ましくは380nm以上420nm未満、より好ましくは395nm以上415nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ紫色発光素子、又は、好ましくは440nm以上500nm未満、より好ましくは450nm以上480nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ青色発光素子にするとよい。

【0033】

上記出力光は、上記発光素子が放つ発光成分を含むことが好ましい。特に、上記発光素子が、青色系領域に発光ピークを有する発光素子である場合、上記窒化物蛍光体が放つ発光成分と、上記発光素子が放つ発光成分とを出力光に含めば、より高い演色性を有する白色光が得られ、より好ましい。

【0034】

上記窒化物蛍光体は、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する暖色系光、好ましくは610nm以上650nm以下の波長領域に発光ピークを有する赤色系光を放つ上記組成式($M_{1-x}Eu_x$)AlSiN₃で表される窒化物蛍光体であり、上述した360nm以上500nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い窒化物蛍光体、例えば、図13に示したSrAlSiN₃:Eu²⁺赤色蛍光体やCaAlSiN₃:Eu²⁺赤色蛍光体等に該当する。

【0035】

内部量子効率が高い窒化物蛍光体を含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えた発光装置は、光エネルギーを効率よく出力することができる。上記のように構成された発光装置は、暖色系発光成分の強度が強く、特殊演色評価数R9の数値が大きな装置になる。これはLa₂O₂S:Eu³⁺蛍光体を用いた従来の発光装置やSr₂Si₅N₈:Eu²⁺蛍光体とYAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット):Ce系蛍光体とを組み合わせて用いた従来の発光装置に匹敵する、高い光束と高い演色性ともつ。

【0036】

本実施形態の発光装置は、上記窒化物蛍光体を含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えていれば、特に限定されるものではなく、例えば、半導体発光素子、白色発光ダイオード(以下、白色LEDという。)、白色LEDを用いた表示装置及び白色LEDを用いた照明装置等が該当する。より具体的には、白色LEDを用いた表示装置としては、例えば、LED情報表示端末、LED交通信号灯、自動車用のLEDランプ等がある。白色LEDを用いた照明装置としては、例えば、LED屋内外照明灯、車内LED灯、LED非常灯、LED装飾灯等がある。

【0037】

この中でも、上記白色LEDが特に好ましい。一般に従来のLEDは、その発光原理から、特定の波長の光を放つ単色光源の発光素子である。つまり、従来のLEDからは白色系光を放つ発光素子は得られない。これに対して、本実施形態の白色LEDは、例えば、従来のLEDと蛍光体とを組み合わせる方法によって白色蛍光を得ることができる。

【0038】

本実施形態において、上記窒化物蛍光体は、上記元素Mの主成分をSr又はCaとすると、良好な色調と強い発光強度を得られ、より好ましい。なお、主成分をSr又はCaとすると、元素Mの50原子%以上がSr又はCaのいずれか1つの元素であることをいう。また、元素Mの80原子%以上がSr又はCaのいずれか1つの元素であることが好ましく、元素Mの全原子がSr又はCaのいずれか1つの元素であることがより好ましい。

【0039】

また、上記発光素子は、注入型エレクトロルミネッセンス素子を用いると、強い出力光を放ち、好ましい。注入型エレクトロルミネッセンス素子とは、電界によって電子と正孔を注入し、電子-正孔対を再結合させることによって、電気エネルギーが光エネルギーに変換されて蛍光物質が発光する光電変換素子のことであり、例えば、LED、LD、面発光LD等をいう。特に、上記発光素子に、GaN系の半導体を活性層に含むLEDやLDを用いると、強く安定した出力光を得られ、より好ましい。

10

20

30

40

50

【0040】

(実施形態2)

本発明の発光装置の他の一例としては、上述した実施形態1の蛍光体層に、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、かつ、500nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有する緑色蛍光体を、さらに含む構成にしてもよい。上記緑色蛍光体は、実施形態1で説明した発光素子が放つ光によって励起されて、500nm以上560nm未満の波長領域に、好ましくは510nm以上550nm以下の波長領域、より好ましくは525nm以上550nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ蛍光体であれば、特に限定されない。

【0041】

例えば、青色発光素子を用いる場合、励起スペクトルの最長波長側の励起ピークが420nm以上500nm未満の波長領域にない緑色蛍光体、すなわち、励起スペクトルの最長波長側の励起ピークが420nm未満の波長領域にある緑色蛍光体であっても構わない。

【0042】

上記緑色蛍光体は、上述した360nm以上500nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体、例えば、図15に示した $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体等に該当する。この蛍光体を少なくとも含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えた発光装置は、光エネルギーを効率よく出力するので好ましい。この発光装置は、出力光に含まれる緑色系の発光強度が強くなり、演色性が向上する。また、緑色系光は視感度が高く、光束はより高くなる。特に、蛍光体層に含まれる蛍光体の組み合わせによっては、平均演色評価数(Ra)が90以上の、高い演色性をもつ出力光を得ることが可能である。

【0043】

上記緑色蛍光体を、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、例えば $\text{BaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 等、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、例えば $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等、 Eu^{2+} で付活されたチオガレート蛍光体、例えば $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等、 Eu^{2+} で付活されたアルミン酸塩蛍光体、例えば $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等、 Eu^{2+} と Mn^{2+} で共付活されたアルミン酸塩蛍光体、例えば $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 等、 Ce^{3+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、例えば、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Ce}^{3+}$ 等、及び、 Ce^{3+} で付活されたガーネット構造を有する蛍光体、例えば $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{BaY}_2\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 等にとすると、上記発光素子の励起下における内部量子効率が高くなり、さらに好ましい。

【0044】

従って、本実施形態の発光装置は、実施形態1の窒化物蛍光体と上記緑色蛍光体とを少なくとも含む蛍光体層と、実施形態1の発光素子とを備え、上記窒化物蛍光体が放つ赤色系の発光成分と上記緑色蛍光体が放つ緑色系の発光成分とを出力光に含む発光装置である。

【0045】

(実施形態3)

本発明の発光装置のさらに他の一例としては、上述した実施形態1又は実施形態2の蛍光体層に、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、かつ、560nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有する黄色蛍光体を、さらに含む構成にしてもよい。上記黄色蛍光体は、実施形態1で説明した発光素子が放つ光によって励起されて、560nm以上600nm未満の波長領域に、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ蛍光体であれば、特に限定されない。

10

20

30

40

50

【0046】

例えば、青色発光素子を用いる場合、励起スペクトルの最長波長側の励起ピークが420nm以上500nm未満の波長領域にない黄色蛍光体、すなわち、励起スペクトルの最長波長側の励起ピークが420nm未満の波長領域にある黄色蛍光体であっても構わない。

【0047】

上記黄色蛍光体は、上述した360nm以上500nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体、例えば、図16に示した $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体、図17に示した $(Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体、図18に示した $0.75(Ca_{0.9}Eu_{0.1})O \cdot 2.25AlN \cdot 3.25Si_3N_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体等、及び420nm以上500nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体、例えば、図19に示した $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体等に該当する。この蛍光体を少なくとも含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えた発光装置は、光エネルギーを効率よく出力するので好ましい。この発光装置は、出力光に含まれる黄色系の発光強度が強くなり、演色性が向上し、特に温色系又は暖色系の発光を放つ発光装置を提供できる。また、黄色系光は比較的視感度が高く、光束は高くなる。特に、蛍光体層の材料設計によっては、Raが90以上の、高い演色性をもつ出力光を得ることが可能である。

【0048】

上記黄色蛍光体を、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、例えば $0.75(Ca_{0.9}Eu_{0.1})O \cdot 2.25AlN \cdot 3.25Si_3N_4:Eu^{2+}$ 、 $Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Eu^{2+}$ 、 $CaSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$ 、 $CaSi_6AlON_9:Eu^{2+}$ 等、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、例えば $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 、 $(Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 等、 Eu^{2+} で付活されたチオガレート蛍光体、例えば $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ 等、及び、 Ce^{3+} で付活されたガーネット構造を有する蛍光体、例えば $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 等にすると、上記発光素子の励起下における内部量子効率が高くなり、さらに好ましい。

【0049】

従って、本実施形態の発光装置は、実施形態1の窒化物蛍光体と上記黄色蛍光体とを少なくとも含む蛍光体層と、実施形態1の発光素子とを備え、上記窒化物蛍光体が放つ赤色系の発光成分と上記黄色蛍光体が放つ黄色系の発光成分とを出力光に含む発光装置である。

【0050】

(実施形態4)

本発明の発光装置のさらに他の一例としては、上述した実施形態1～3のいずれかに記載された蛍光体層に、 Eu^{2+} で付活された、420nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色蛍光体を、さらに含む構成にしてもよい。上記青色蛍光体は、実施形態1で説明した発光素子が放つ光によって励起されて、420nm以上500nm未満の波長領域に、演色性と出力の点で、好ましくは440nm以上480nm以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光体であれば、特に限定されない。このとき、発光素子は、実施形態1で説明した発光素子であれば特に限定されないが、紫色発光素子を用いれば、蛍光体材料の選択の幅が広がるために、発光装置が放つ光の光色設計がしやすいだけでなく、発光素子の投入電力等の駆動条件によって発光素子が放つ光の波長位置が変動しても出力光に与える影響が少ないので好ましい。

【0051】

上記青色蛍光体は、上述した360nm以上500nm未満、好ましくは360nm以上420nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体、例えば、図20に示した $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体、図21に示した $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体、図22に示した $(Sr, Ba)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ 青色蛍光体等に該当する。この蛍光体を含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えた発

10

20

30

40

50

光装置は、光エネルギーを効率よく出力するので好ましい。この発光装置は、出力光に含まれる青色系の発光強度が強くなり、演色性が向上し、光束は高くなる。特に、蛍光体層の材料設計によっては、Raが90以上の、高い演色性をもつ出力光を得ることが可能であり、R1~R15の全ての特殊演色評価数が80以上、好ましい場合は85以上、より好ましい場合は90以上の太陽光に近い白色の出力光を得ることが可能である。例えば、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、(Sr,Ba)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺、Ba₃MgSi₂O₈:Eu²⁺、SrMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、(Sr,Ca)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺、Ba₅SiO₄Cl₆:Eu²⁺、BaAl₈O_{1.5}:Eu²⁺、Sr₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺、青色蛍光体等を用いることによって、上記高い演色性と特殊演色評価数とをもつ出力光を得ることができる。

10

【0052】

また、上記青色蛍光体を、Eu²⁺で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、例えばSrSiAl₂O₃N₂:Eu²⁺等、Eu²⁺で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、例えばBa₃MgSi₂O₈:Eu²⁺、Sr₃MgSi₂O₈:Eu²⁺等、Eu²⁺で付活されたアルミン酸塩蛍光体、例えばBaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺、BaAl₈O_{1.5}:Eu²⁺、Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺等、及びEu²⁺で付活された八口磷酸塩蛍光体、例えばSr₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺、(Sr,Ca)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺、(Ba,Ca,Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺等にすると、上記発光素子の励起下における内部量子効率が高くなり、さらに好ましい。

【0053】

実施形態1~4において、上記蛍光体層に含まれる蛍光体は、高い光束を得るために、Eu²⁺又はCe³⁺で付活された蛍光体以外の蛍光体を実質的に含まない構成にするのが好ましく、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体以外の無機蛍光体を実質的に含まない構成にするのが好ましい。上記蛍光体を、Eu²⁺又はCe³⁺で付活された蛍光体以外の蛍光体を実質的に含まない構成にするとは、蛍光体層に含まれる蛍光体の90重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上の蛍光体が、Eu²⁺又はCe³⁺で付活された蛍光体であることを意味する。また、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体以外の無機蛍光体を実質的に含まない構成にするとは、蛍光体層に含まれる蛍光体の90重量%以上、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上の蛍光体が、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体であることを意味する。上記窒化物蛍光体及び酸窒化物蛍光体は、100~150の動作温度下及び周囲温度下においても、比較的高い内部量子効率を保持し、かつ、発光スペクトルの波長のピークが、例えば前述のアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体又はガーネット構造を有する蛍光体のように短波長側へシフトしない。そのため、上述の構成をした発光装置は、投入電力を増やして励起光強度を強めても、あるいは高温雰囲気下で使用しても、発光色変動が少なく、安定した出力光が得られ好ましい。

20

30

【0054】

なお、高い光束を放つ発光装置を得るためには、蛍光体層に実質的に含まれる蛍光体の中で、発光素子が放つ光励起下において最も内部量子効率が高い蛍光体は、内部量子効率(絶対値)が、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上の蛍光体とする。

40

【0055】

(実施形態5)

本発明の発光装置のさらに他の一例は、蛍光体を含む蛍光体層と発光素子とを備え、上記発光素子は、360nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有し、上記蛍光体は、上記発光素子が放つ光によって励起されて発光し、上記蛍光体が放つ発光成分を出力光として少なくとも含む発光装置である。また、上記蛍光体は、Eu²⁺で付活され、かつ、600nm以上660nm未満の波長領域に発光ピークを有する窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、Eu²⁺で付活され、かつ、500nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを含み、上記発光素子が放つ光励起下において、これらの蛍光体の内部量子効率が80%以上である。

50

【0056】

上記発光素子は、実施形態1で説明した発光素子と同様のものを使用することができる。

【0057】

上記出力光は、上記発光素子が放つ発光成分を含むことが好ましい。特に、上記発光素子が、青色系の波長領域に発光ピークを有する発光素子である場合、上記蛍光体が放つ発光成分と、上記発光素子が放つ発光成分とを出力光に含めば、より高い演色性を有する白色光が得られ、より好ましい。

【0058】

上記 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体は、600nm以上660nm未滿の波長領域に発光ピークを有する暖色系光、好ましくは610nm以上650nm以下の波長領域に発光ピークを有する赤色系光を放つ蛍光体であり、上述した360nm以上500nm未滿の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体に該当する。より詳細には、組成式 $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{AlSiN}_3$ で表されるニトリドアルミノシリケート蛍光体、例えば、図13に示した $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体や $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体等、組成式 $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SiN}_2$ で表されるニトリドシリケート蛍光体、例えば、図12に示した $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体や $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体等、組成式 $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表されるニトリドシリケート蛍光体、例えば、図14に示した $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体又は $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体等、及び、組成式 $(\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Si}_4\text{AlON}_7$ で表されるオクソニトリドアルミノシリケート蛍光体、例えば、 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体等を用いればよい。但し、上記組成式のMは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である。

【0059】

また、上記アルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体は、 Eu^{2+} で付活され、かつ、500nm以上600nm未滿、好ましくは525nm以上600nm未滿の波長領域に発光ピークを有する蛍光体であり、より詳細には、525nm以上560nm未滿の波長領域に、さらに好ましくは530nm以上550nm以下の波長領域に発光ピークを有する緑色蛍光体、例えば、図15に示した $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体等、又は、560nm以上600nm未滿の波長領域に発光ピークを有する黄色蛍光体、例えば、図16に示した $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体、図17に示した $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 黄色蛍光体等であり、上述した360nm以上500nm未滿の波長領域の励起光下における内部量子効率が高い蛍光体に該当する。

【0060】

上記蛍光体は、上記発光素子が放つ光励起下において、これらの蛍光体の内部量子効率が80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上である。上述のように内部量子効率が高い蛍光体を含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えた発光装置は、光エネルギーを効率よく出力することができる。また、上記のような窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を用いて構成された発光装置は、暖色系発光成分の強度が強く、特殊演色評価数R9の数値が大きな装置になる。

【0061】

また、上記構成の発光装置は、信頼性に課題のある硫化物系蛍光体を用いることなく、また、高価な窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体の使用を赤色蛍光体にのみ用いることによって、高光束かつ高演色の白色光源を提供でき、白色光源等の発光装置の低コスト化を図ることができる。

【0062】

本実施形態の発光装置は、上記 Eu^{2+} で付活されて赤色光を放つ上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、 Eu^{2+} で付活された上記アルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを含む蛍光体層と、上記発光素子とを少なくとも備えていれば、特に限定されるものではなく

10

20

30

40

50

、例えば、上述した白色LED等が該当する。

【0063】

本実施形態において、前述の組成式で表される窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体は、前述の元素Mの主成分をSr又はCaとすると、良好な色調と強い発光強度を得られ、より好ましい。なお、主成分をSr又はCaとすると、元素Mの50原子%以上がSr又はCaのいずれか1つの元素であることをいう。また、元素Mの80原子%以上がSr又はCaのいずれか1つの元素であることが好ましく、元素Mの全原子がSr又はCaのいずれか1つの元素であることがより好ましい。

【0064】

また、上記発光素子は、注入型エレクトロルミネッセンス素子を用いると、強い出力光を放ち、好ましい。注入型エレクトロルミネッセンス素子とは、電界によって電子と正孔を注入し、電子-正孔対を再結合させることによって、電気エネルギーが光エネルギーに変換されて蛍光物質が発光する光電変換素子のことであり、例えば、LED、LD、面発光LD等をいう。特に、上記発光素子に、GaN系の半導体を活性層に含むLEDやLDを用いると、強く安定した出力光を得られ、より好ましい。

【0065】

上記アルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体として、 Eu^{2+} で付活された、500nm以上560nm未満の波長領域、好ましくは525nm以上560nm未満の波長領域、より好ましくは530nm以上550nm以下の波長領域に発光ピークを有する緑色蛍光体、例えば、 $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 等を使用することが好ましい。この緑色蛍光体を用いた発光装置は、出力光に含まれる緑色系の発光強度が強くなり、演色性が向上する。また、緑色系光は視感度が高く、光束はより高くなる。特に、蛍光体層に含まれる蛍光体の組み合わせによっては、Raが90以上の、高い演色性をもつ出力光を得ることが可能である。

【0066】

さらに、上記アルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体として、 Eu^{2+} で付活された、560nm以上600nm未満の波長領域に、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する黄色蛍光体、例えば、 $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ を使用することが好ましい。この黄色蛍光体を用いた発光装置は、出力光に含まれる黄色系の発光強度が強くなり、演色性が向上し、特に温色系又は暖色系の発光を放つ発光装置を提供できる。また、黄色系光は比較的視感度が高く、光束は高くなる。特に、蛍光体層の材料設計によっては、Raが90以上の、高い演色性をもつ出力光を得ることが可能である。また、上記黄色蛍光体に近い蛍光を放つ $(Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体等を使用することも好ましい。

【0067】

本実施形態においては、上記蛍光体層に含まれる前述の赤色蛍光体以外の蛍光体として、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を実質的に含まないことが好ましい。これにより、発光装置に用いる窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体の使用量を最少限にでき、発光装置の製造コストの低減を図ることができる。また、上記蛍光体層に含まれる前述の赤色蛍光体以外の蛍光体として、硫化物系蛍光体を実質的に含まないことが好ましい。これにより、発光装置の信頼性を高めることができ、例えば、劣化等の経時変化の少ない発光装置を提供できる。

【0068】

なお、実施形態5においても、上記蛍光体層に含まれる蛍光体は、高い光束を得るために、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活された蛍光体以外の蛍光体を実質的に含まない構成にするのが好ましい。また、蛍光体層に実質的に含まれる蛍光体の中で、発光素子が放つ光の励起下において、最も内部量子効率が高い蛍光体の内部量子効率は、80%以上とすることが好ましい。

【0069】

以下、本発明の発光装置の実施形態を、図面を用いて説明する。

10

20

30

40

50

【0070】

図1、図2、図3は、本発明の発光装置の一例を示す半導体発光素子の断面図である。

【0071】

図1は、サブマウント素子4の上に、少なくとも1つの発光素子1を導通搭載し、蛍光体2を含む蛍光体層3を兼ねる母材によって封止した構造の半導体発光素子を示す。図2は、リードフレーム5のマウント・リードに設けたカップ6に、少なくとも1つの発光素子1を導通搭載し、さらにカップ6内に蛍光体2を含む蛍光体層3を設け、全体を、例えば樹脂等の封止材7を用いて封止した構造の半導体発光素子を示す。図3は、筐体8内に、少なくとも1つの発光素子1を導通搭載し、さらに蛍光体2を含む蛍光体層3を設けた構造の、チップタイプの半導体発光素子を示す。

10

【0072】

図1～図3において、発光素子1は電気エネルギーを光に換える光電変換素子であり、360nm以上500nm未満、好ましくは380nm以上420nm未満又は440nm以上500nm未満、より好ましくは395nm以上415nm以下又は450nm以上480nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ発光素子であれば特に限定されず、例えば、LED、LD、面発光LD、無機EL素子、有機EL素子等を用いればよい。特に、半導体発光素子の高出力化のためには、LED又は面発光LDが好ましい。

【0073】

図1～図3において、蛍光体層3は、蛍光体2として、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される窒化物蛍光体であり、Mは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれ、xは式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である蛍光体を少なくとも分散させて構成する。

20

【0074】

蛍光体層3の母材に用いる材料は特に限定されず、一般に透明な、例えばエポキシ樹脂、シリコン樹脂等の樹脂や低融点ガラス等を用いればよい。発光強度の動作時間に伴う低下が少ない発光装置を提供する目的で好ましい上記母材は、シリコン樹脂又は低融点ガラス等の透光性無機材料であり、より好ましくは上記透光性無機材料である。例えば、蛍光体層3の母材に上記透明樹脂を用いた場合、窒化物蛍光体の含有量は5～80重量%が好ましく、10～60重量%がより好ましい。蛍光体層3に含まれる窒化物蛍光体は、上記発光素子1が駆動によって放つ光の一部又は全部を吸収して、赤色系光に変換するため、少なくとも窒化物蛍光体が放つ発光成分を半導体発光素子の出力光として含む。

30

【0075】

また、蛍光体2として、少なくとも組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される窒化物蛍光体を含む場合、蛍光体層3は、上記窒化物蛍光体以外の蛍光体をさらに含んでもよいし、含まなくてもよい。例えば、上述した、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、360nm以上500nm未満の波長領域の励起光下における内部量子効率が高いアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、窒化物蛍光体及び酸窒化物蛍光体、アルミン酸塩蛍光体、八口燐酸塩蛍光体、チオガレート蛍光体等を、以下(1)～(6)に示す組み合わせで用い、発光素子1を360nm以上420nm未満の波長領域に発光ピークを有する紫色発光素子とすると、発光素子1が放つ光によって蛍光体が高効率励起され、複数の蛍光体が放つ光の混色等によって、例えば、白色系光を放つ半導体発光素子になる。

40

(1) 420nm以上500nm未満、好ましくは440nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ青色蛍光体と、500nm以上560nm未満、好ましくは510nm以上550nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ緑色蛍光体と、560nm以上600nm未満、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(2) 420nm以上500nm未満、好ましくは440nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ青色蛍光体と、500nm以上560nm未満、好ましくは510nm以上550nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ緑色蛍

50

光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(3) 420nm以上500nm未満、好ましくは440nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ青色蛍光体と、560nm以上600nm未満、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(4) 500nm以上560nm未満の波長領域に、好ましくは525nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ緑色蛍光体と、560nm以上600nm未満の波長領域に、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

上記黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(5) 上記黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(6) 上記緑色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

【0076】

また、上記蛍光体を、以下(7)~(9)に示す組み合わせで用い、発光素子1を420nm以上500nm未満の波長領域に発光ピークを有する青色発光素子とすると、発光素子1が放つ光と蛍光体が放つ光との混色等によって、白色系光を放つ半導体発光素子になる。

(7) 500nm以上560nm未満の波長領域に、好ましくは525nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ緑色蛍光体と、560nm以上600nm未満の波長領域に、好ましくは565nm以上580nm以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(8) 上記黄色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

(9) 上記緑色蛍光体と、上記窒化物蛍光体とを含む蛍光体層。

【0077】

なお、発光素子を青色発光素子とする場合、上記緑色蛍光体、上記黄色蛍光体としては、 Eu^{2+} で付活されたアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体、 Eu^{2+} で付活された窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体の他にも、 Ce^{3+} で付活されたガーネット構造を有する蛍光体(特に、 $YAG:Ce$ 系蛍光体)、 Eu^{2+} で付活されたチオガレート蛍光体等から広く選択可能である。さらに具体的に説明すると、例えば、 $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 緑色蛍光体、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 緑色蛍光体、 $BaY_2SiAl_4O_{12}:Ce^{3+}$ 緑色蛍光体、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ 緑色蛍光体、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、 Pr^{3+} 黄色蛍光体、 $CaGa_2S_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体等が使用できる。

【0078】

あるいは、図1~図3において蛍光体層3は、蛍光体2として、少なくとも Eu^{2+} で付活されて赤色光を放つ窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、 Eu^{2+} で付活され、かつ、500nm以上560nm未満又は560nm以上600nm未満のいずれかの波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを分散させて構成する。

【0079】

蛍光体層3は、上述した蛍光体層3の母材を用いればよい。また、蛍光体層3に含まれる蛍光体2は、上記発光素子1が放つ光の一部又は全部を吸収して光に変換するため、半導体発光素子の出力光は、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体が放つ発光成分と、アルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体が放つ発光成分とを少なくとも含む。

【0080】

また、蛍光体2として、 Eu^{2+} で付活されて赤色光を放つ窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と、 Eu^{2+} で付活され、かつ、500nm以上560nm未満又は560nm以上600nm未満のいずれかの波長領域に発光ピークを有するアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体とを含む場合も、蛍光体層3は、上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、及びアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体以外の蛍光体をさらに含んでもよいし、含まなくてもよい。

10

20

30

40

50

【0081】

但し、窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体や硫化物系蛍光体の使用量を削減する目的では、上記以外の窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体や硫化物系蛍光体を含まないことが好ましい。

【0082】

例えば、上述した Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活され、360nm以上500nm未満の波長領域の励起下において内部量子効率が高い、アルミン酸塩蛍光体、八口燐酸塩蛍光体等と、上記(1)~(6)に示した蛍光体とを組み合わせると、発光素子1が放つ光によって蛍光体が高効率励起され、複数の蛍光体が放つ光の混色によって、白色系光を放つ半導体発光素子になる。また、上記(7)~(9)に示した蛍光体とを組み合わせると、発光素子1が放つ光と蛍光体が放つ光との混色によって、白色系光を放つ半導体発光素子になる。

10

【0083】

本実施形態の半導体発光素子において、上記青色発光素子の励起下における外部量子効率は必ずしも高くないが内部量子効率は高い蛍光体を用いるので、例えば、青色発光素子が放つ光と蛍光体が放つ光の混色によって、所望の白色系光を得ようとした場合、比較的多くの蛍光体を必要とする。従って、所望の白色系光を得ようとする、必然的に蛍光体層の厚みを増す必要がある。一方、蛍光体層の厚さが増加すると、白色系光の色むらが少ない発光装置になるメリットもある。

【0084】

蛍光体層3を複層又は多層構造として、その一部の層に上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を含む蛍光体層とすれば、本実施形態の半導体発光素子である発光装置の発光の色斑や出力斑を抑制できるので好ましい。

20

【0085】

なお、 Eu^{2+} を発光中心イオンとして含む窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体は、青、緑、黄の可視光を吸収して赤色光に変換するため、上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を含む蛍光体層3を、青色蛍光体、緑色蛍光体、黄色蛍光体のいずれかの蛍光体と上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体とを混合して形成すると、上記青、緑、黄色蛍光体の発光も吸収して、上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体が赤色光を放つことになる。このため、発光装置の発光色の制御が、蛍光体層の製造工程上の理由で難しくなる。この課題を防ぐため、蛍光体層3を複層又は多層構造とし、上記発光素子1の主光出力面に最も近い層を、赤色光を放つ窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体として、上記青、緑、黄色蛍光体の発光によって励起され難くすることが好ましい。また、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活された上記黄色蛍光体は青色系光や緑色系光で励起され、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活された上記緑色蛍光体は青色系光で励起されるため、発光色の異なる複数種類の蛍光体を混合して蛍光体層3を形成した場合には、前述の課題と同様の課題が生じることになる。この課題を解決するために、本実施形態における半導体発光装置は、蛍光体層3を複層又は多層構造とし、発光素子1の主光出力面から遠い層に、波長の短い光を放つ蛍光体を含む層を構成することが好ましい。

30

【0086】

本実施形態の半導体発光素子は、上記発光素子と、この発光素子の励起下における内部量子効率が高く、励起光を効率よく赤色系光に変換する窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を少なくとも含む蛍光体層とを備え、少なくとも上記窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体が放つ赤色系の発光成分を出力光に含む発光装置であり、高い光束と高い演色性とを両立する発光装置、特に暖色系の白色光を放つ発光装置になる。また、上記発光素子が青色発光素子の場合、上記出力光は、上記発光素子が放つ発光成分をさらに含む発光装置となる。

40

【0087】

図4及び図5は、本発明の発光装置の一例を示す、照明・表示装置の構成の概略図である。図4は、上述の蛍光体2を含む蛍光体層3と発光素子1とを組み合わせた半導体発光素子9を少なくとも1つ用いて構成した照明・表示装置と、その出力光10とを示す。図

50

5 は、少なくとも1つの発光素子1と上述の蛍光体2を含む蛍光体層3を組み合わせてなる照明・表示装置と、その出力光10とを示す。発光素子1及び蛍光体層3については、先に説明した半導体発光素子の場合と同様のものを使用できる。また、このような構成の照明・表示装置の作用や効果等についても、先に説明した半導体発光素子の場合と同様である。

【0088】

図6～図11は、上記図4及び図5で概略を示した、本発明の発光装置の実施形態である照明・表示装置を組み込んだ具体例を示す図である。図6は、一体型の発光部11を有する照明モジュール12の斜視図を示す。図7は、複数の発光部11を有する照明モジュール12の斜視図を示す。図8は、発光部11を有し、スイッチ13によってON-OFF制御や光量制御可能な卓上スタンド型の照明装置の斜視図である。図9は、ねじ込み式口金14と、反射板15と、複数の発光部11を有する照明モジュール12を用いて構成した光源としての照明装置の側面図Aと底面図Bである。図10は、発光部11を備えた平板型の画像表示装置の斜視図である。図11は、発光部11を備えたセグメント式の数字表示装置の斜視図である。

10

【0089】

本実施形態の照明・表示装置は、上記発光素子の励起下における内部量子効率が高い蛍光体を用い、特に赤色系の発光成分の強度が強く、演色性の良好な半導体発光素子を用いて構成しているので、従来の照明・表示装置に対して同等以上に優れた、高い光束と、特に赤色系の発光成分の強度が強く高い演色性とを両立する照明・表示装置になる。

20

【0090】

(実施例)

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。

【実施例1】

【0091】

本実施例では、発光装置として、図24に示すカード型の照明モジュール光源を作製し、発光特性を評価した。図25は、図24の一部断面図である。

【0092】

まず、半導体発光素子21の製造方法を説明する。n型Siウエハー上に、元々、マトリックス状に形成した、Siダイオード素子(サブマウント素子)22の、各々対をなすn電極23とp電極24の上に、マイクロバンプ25を介して、GaInNを発光層として470nm付近に発光ピークを有する発光を放つ青色LEDチップ26を導通搭載した。

30

【0093】

なお、元々マトリックス状に形成した、各々のSiダイオード素子22の上に、青色LEDチップ26を導通搭載したため、結果として、青色LEDチップ26も、マトリックス状に実装されていることになる。

【0094】

続いて、n電極23とp電極24とを、各々青色LEDチップ26のn電極及びp電極に接続した後、印刷技術を用いて、上記青色LEDチップ26の周辺部に蛍光体2を含む蛍光体層3を形成した。さらに、上記蛍光体層3の上面を研削して平坦化した後、ダイヤモンドカッターを用いて個々に切断分離して半導体発光素子21を形成した。

40

【0095】

次に、アルミニウム金属基板27(大きさ3cm×3cm、厚さ1mm)上に、第1の絶縁体厚膜28(厚さ75μm)、銅電極29(厚さ約10μm、幅0.5mm)、第2の絶縁体厚膜30(厚さ30μm)、電極パッド31a及び31b(厚さ約10μm、合計64対)を順次積層して放熱性多層基板32を形成した。上記第1の絶縁体厚膜28と上記第2の絶縁体厚膜30は、熱圧着によって形成したアルミナ分散エポキシ樹脂からなる。また、上記銅電極29はエッチング技術によってパターンニング形成したものであり、上記電極パッド31a及び31bは、エッチング技術によって形成した給電用のマイナス

50

及びプラスの電極である。なお、第2の絶縁体厚膜30の一部にはコンタクトホールを設け、上記電極パッド31a及び31bは、上記銅電極29を通して給電できるように形成した。

【0096】

次に、半導体発光素子21を放熱性多層基板32上の所定の位置に載置した。このとき、Siダイオード素子22の裏面電極(n電極)33は、Agペーストを用いて電極パッド31aに固着接続し、p電極24上のボンディングパッド部35は、Auワイヤー34を用いて電極パッド31bに接続して、半導体発光素子21に給電できるように形成した。

【0097】

次に、逆円錐筒状の研削穴を有するアルミニウム金属反射板36を、放熱性多層基板32上に、接着剤を用いて接着した。このとき、放熱性多層基板32上の半導体発光素子21は、アルミニウム金属反射板36の研削穴部に収まるように形成した。さらに、半導体発光素子21と研削穴部の全体を包み覆うように、エポキシ樹脂を用いたドーム状のレンズ37を形成し、実施例1の発光装置を得た。

【0098】

図24は、実施例1の発光装置の斜視図である。実施例1では、半導体発光素子21を64個用いてカード型の照明モジュール光源を作製し、発光特性を評価した。

【0099】

実施例1は、銅電極29に、半導体発光素子21を32個直列接続した2つの半導体発光素子群に各々40mA程度、合わせて80mA程度の電流を流すことによって、半導体発光素子21を駆動させ、出力光を得た。この出力光は、上記青色LEDチップ26が放つ光と、この光によって励起されて発光した、蛍光体層3に含まれる蛍光体が放つ光の混色光である。さらに、この出力光は、LEDチップ及び蛍光体の種類と量を適宜選択することにより、任意の白色光を得られた。

【0100】

以下、蛍光体層3について詳説する。

【0101】

蛍光体層3は、蛍光体を添加したエポキシ樹脂を乾固して形成した。実施例1では、蛍光体として、波長625nm付近に発光ピークを有する $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体(中心粒径:2.2 μm 、最大内部量子効率:60%)と、波長555nm付近に発光ピークを有する $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体(中心粒径:12.7 μm 、最大内部量子効率:91%)の2種類を用い、エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂(主材)と、脂環式酸無水物を主成分とするエポキシ樹脂(硬化材)の二液混合型のエポキシ樹脂を用いた。 $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体と $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体とは重量割合、約1:10で混合し、この混合蛍光体とエポキシ樹脂とは重量割合、約1:3(蛍光体濃度=25重量%)で混合した。

【0102】

(比較例1)

蛍光体に波長625nm付近に発光ピークを有する $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体(中心粒径:1.8 μm 、最大内部量子効率:62%)と、波長560nm付近に発光ピークを有する $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体(中心粒径:17.6 μm 、最大内部量子効率:98%)の2種類を用いて、カード型の照明モジュール光源を実施例1と同様に作製した。蛍光体層3としては、 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体と $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体とを重量割合、約1:6で混合し、この混合蛍光体とエポキシ樹脂とを重量割合、約1:14(蛍光体濃度=6.7重量%)で混合したものをを用いた。そして実施例1と同様に、半導体発光素子に電流を流すことにより出力光を得て、その発光特性を評価した。

【0103】

10

20

30

40

50

蛍光体層 3 の厚さは、等しい光色（相関色温度約 3800 K、 d_{uv} 、色度）の白色光を得るため、実施例 1 が厚さ約 500 μm 、比較例 1 が厚さ約 100 μm に形成した。なお、実施例 1 の $\text{SrAlSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体と比較例 1 の $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体の発光特性は元々類似している。そこで、さらに比較精度を高める目的で、実施例 1 の蛍光体は、比較例 1 と出来る限り発光性能の似た緑色蛍光体を選択した。実施例 1 の $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体と、図 15 に示した $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体とは、Sr と Ba の原子比は異なるが、内部量子効率及び外部量子効率の励起波長依存性は類似している。

【0104】

以下、実施例 1 と比較例 1 にかかる発光装置の発光特性を説明する。

10

【0105】

図 26、図 27 に実施例 1 及び比較例 1 の発光スペクトルをそれぞれ示した。図 26、図 27 からわかるように、実施例 1 及び比較例 1 の発光装置は、よく似た発光スペクトルをもち、いずれも 470 nm 付近と 600 nm 付近に発光ピークを有する白色光、すなわち、青色系光と黄色系光の混色によって白色光を放つ。

【0106】

表 1 に、実施例 1 と比較例 1 の発光装置の発光特性を示す。

【0107】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
相関色温度 (K)	3800	3797
d_{uv}	0	-0.02
色度 (x, y)	(0.3897, 0.3823)	(0.3898, 0.3823)
Ra	83	83
R9	31	33
相対光束	98.7	100

20

【0108】

表 1 の d_{uv} は白色光の黒体放射軌跡からのずれを示す指数である。Ra は平均演色評価数、R9 は赤色の特殊演色評価数であり、基準光で見た色を 100 とし、試験光が試験色をどれだけ忠実に再現しているかを表す。

30

【0109】

ほぼ等しい光色（相関色温度、 d_{uv} 及び色度）の条件下で、実施例 1 は、470 nm の光照射下での発光強度が低い $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体を用いたにも関わらず、比較例 1 とほぼ等しい Ra、R9 及び光束を示した。すなわち、実施例 1 は、高演色性と高光束を両立する従来の発光装置である比較例 1 と、同等の発光性能を有することがわかった。この理由として、青色 LED の放つ光照射下における、実施例 1 で用いた蛍光体の内部量子効率が高く、蛍光体に吸収された青色 LED の放つ光が効率良く波長変換されて発光するとともに、吸収されなかった青色 LED の放つ光が効率良く出力されたことが考えられる。

40

【0110】

なお、発光装置の相関色温度は、上記蛍光体濃度や蛍光体層の厚みを変えることによって任意に調整可能であり、所定の分光分布と所定の内部量子効率を有する少なくとも 1 つの蛍光体と、透過率が 100% の例えば樹脂等の母材とを用いて蛍光体層を構成し、さらに、所定の分光分布を有する一定出力の発光素子を用いて発光装置を構成し、出力光の相関色温度を変えた場合の演色評価数、光束等の発光特性は、シミュレーションによって評価できる。但し、演色評価数だけであれば、内部量子効率の数値は無くてもよく、蛍光体と発光素子の分光分布だけでシミュレーション評価可能である。そこで、上記発光装置の高演色性と高光束を両立する光色を調べるため、実施例 1 及び比較例 1 の発光装置が放つ

50

白色光の、 d_{uv} を0として相関色温度を変えた場合の R_a と相対光束の挙動とを、シミュレーションによって評価した。

【0111】

図28に、実施例1及び比較例1の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の相対光束を、シミュレーションによって評価した結果を示した。図28から、実施例1及び比較例1は同様の振る舞いを示し、白色光の相関色温度が3000K以上6000K以下、好ましくは3500K以上5000K以下の発光装置を作製した場合、実施例1は、比較例1において相関色温度を3797Kにした場合の光束の95~100%に当たる比較的高い光束を示すことがわかる。なお、上記比較例1の相関色温度を3797Kにした場合の光束は、図28中に実線で示した。

10

【0112】

また、図29に、実施例1及び比較例1の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の相対光束を、シミュレーションによって評価した結果を示した。実施例1及び比較例1は、白色光の相関色温度が2000K以上5000K以下、好ましくは2500K以上4000K以下の発光装置を作製した場合に、 R_a が80以上の比較的高い数値を示すことがわかる。

【0113】

図28及び図29より、実施例1及び比較例1は、白色光の相関色温度が3000K以上5000K以下、好ましくは3000K以上4500K以下、より好ましくは3500K以上4000K以下の発光装置を作製した場合に、高い光束と高い R_a を両立する発光装置を得られることがわかる。

20

【実施例2】

【0114】

実施例1の $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体を、波長555nm付近に発光ピークを有する蛍光体から、波長535nm付近に発光ピークを有する蛍光体に変更し、 d_{uv} を0として相関色温度を変化させた発光装置を構成し実施例2とした。

【0115】

図30に、実施例2の放つ白色光の R_a をシミュレーションによって評価した結果を示した。図30から、相関色温度の低い発光装置ほど高い R_a を示し、相関色温度が2000K以上5000K以下の白色光を放つ発光装置を作製した場合に、 R_a が80以上を示し、さらに、相対色温度3000K以下の場合には、 R_a が90以上を示すことがわかる。

30

【0116】

図31に、実施例2の放つ白色光の R_9 をシミュレーションによって評価した結果を示した。図31から、相関色温度が2000K以上8000K以下の白色光を放つ発光装置を作製した場合に、 R_9 が40以上の高い数値を示し、2500K以上6500K以下にした場合には約60以上、3000K以上5000K以下にした場合には約80以上の高い R_9 を示すことがわかる。

【0117】

図32に、実施例2の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の相対光束を、シミュレーションによって評価した結果を示した。図32から、実施例2を白色光の相関色温度が2500K以上8000K以下、好ましくは3000K以上5000K以下、より好ましくは3500K以上4500K以下の発光装置を作製した場合に、実施例2は、比較例1において相関色温度を3797Kにした場合の光束の82~85%に当たる比較的高い光束を示すことがわかる。なお、上記比較例1の相関色温度を3797Kにした場合の光束は、図32中に実線で示した。

40

【0118】

図30~図32より、実施例2の発光装置は、相関色温度が3000K以上5000K以下の白色光を放つ発光装置は、 R_a 及び R_9 が80以上であり、かつ、高い光束を両立する、演色性の高い出力光を放つ。さらに、相関色温度が3500K以上4500K以下

50

の場合には、 R_a 及び R_9 が82以上であり、かつ、高い光束を両立する、より好ましい演色性の出力光を放ち、特に、相対色温度約4000Kの場合には、 R_a 及び R_9 が85以上であり、かつ、より高い光束を両立する、よりいっそう好ましい演色性の出力光を放ち。

【0119】

図33には、特に好ましい相対色温度4000K ($d_{uv} = 0$)の暖色系白色光を放つ実施例2の発光装置の、発光スペクトルのシミュレーションデータを示した。この発光スペクトルの場合、色度(x, y)は(0.3805, 0.3768)であり、 R_a が86、 R_9 が95である。この発光スペクトルの形状は、青色LEDによる460~480nmの波長領域の発光ピークと、希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ実施例2の緑色蛍光体による520~550nmの波長領域の発光ピークと、希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ実施例2の赤色蛍光体による610~640nmの波長領域の発光ピークとの強度の比率、460~480nm:520~550nm:610~640nmが、24~28:12~15:16~20である。本発明の好ましい形態の一つは、発光ピークが上記比率の発光スペクトルの形状を有する暖色系白色光を放つことを特徴とする発光装置である。なお、上述の希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ蛍光体とは、主に Eu^{2+} 又は Ce^{3+} の希土類イオンを発光中心イオンとして含む蛍光体を示す。このような蛍光体は、発光ピークの波長が同じ場合、蛍光体母体の種類に関わらず、似通った発光スペクトルの形状になる。

10

【0120】

また、実施例1の緑色蛍光体を、520~550nmの波長範囲に発光ピークを有する $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体に変更し、560~580nmの波長範囲に発光ピークを有する $(Sr, Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 黄色蛍光体をさらに加えた場合、シミュレーションによって演色性の高い発光装置を得られることがわかった。例えば、相対色温度3800K、 $d_{uv} = 0$ 、色度(0.3897, 0.3823)の出力光において、 R_a が88、 R_9 が72、相対光束が93%であった。

20

【0121】

実施例1の緑色蛍光体を、さらに短い、例えば520nmの波長領域に発光ピークを有する $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体に変更した場合、 $d_{uv} = 0$ となる光色条件の下で、相対色温度と、 R_a 、 R_9 及び相対光束との関係を、シミュレーションによって評価した。その結果、緑色蛍光体の発光ピークの波長が短い発光装置ほど、 R_a 、 R_9 及び相対光束の数値は低くなり、照明装置としての性能が低下することがわかった。例えば、波長520nmに発光ピークを有する緑色蛍光体を用いた場合、相対色温度3800K、 $d_{uv} = 0$ 、色度(0.3897, 0.3823)では、 R_a が80、 R_9 が71、相対光束が85%であった。以上より、発光ピークの波長が525nm以上の緑色蛍光体を用いることが好ましい。

30

【0122】

なお、実施例1及び実施例2は、 $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体を用いたが、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)AlSiN_3$ で表される赤色蛍光体であり、Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値であれば、特に限定されるものではない。例えば、 $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体にも、同様の作用効果が認められる。

40

【0123】

また、 $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体の代わりに、例えば、類似の発光特性を示す、公知の窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体、例えば、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)SiN_2$ あるいは組成式 $(M_{1-x}Eu_x)_2Si_5N_8$ 等で表されるニトリドシリケート蛍光体や、組成式 $(M_{1-x}Eu_x)_2Si_4AlON_7$ で表されるオクソニトリドアルミノシリケート蛍光体等を用いた場合でも、同様の作用効果が認められる。但し、上記組成式のMは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、xは、式 $0.005 < x < 0.3$ を満たす数値である。

50

【0124】

また、緑色蛍光体及び黄色蛍光体は上述の実施例で使用したものに限定されず、525nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ蛍光体であれば、例えば、420nm未満の波長領域に励起スペクトルの最長波長側の励起ピークを有する蛍光体を使用することもできる。なお、白色LEDに用いられる蛍光体として公知なYAG:Ce系蛍光体、例えば、 $(Y_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+})$ 緑色蛍光体、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 緑色蛍光体、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 黄色蛍光体、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、 Pr^{3+} 黄色蛍光体等を、上記緑色蛍光体又は黄色蛍光体としても、同様の作用効果が認められる。

【実施例3】

【0125】

本実施例では、実施例1又は2で説明した青色LEDチップ26の代わりに、GaInNを発光層として405nm付近に発光ピークを有する発光を放つ紫色LEDチップを導通搭載して、図24及び図25に示すカード型の照明モジュール光源を作製し、発光特性を評価した。本実施例の出力光は、少なくとも、上記紫色LEDチップが放つ光によって励起されて発光した、蛍光体層3に含まれる蛍光体が放つ光を主体にしてなる混色光である。さらに、この出力光は、蛍光体の種類と量を適宜選択することにより、任意の白色光を得られた。

【0126】

以下、本実施例の蛍光体層3について詳説する。

【0127】

蛍光体層3は、蛍光体を添加したエポキシ樹脂を乾固して形成した。本実施例では、蛍光体として、波長625nm付近に発光ピークを有する $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体(中心粒径:2.2 μm 、最大内部量子効率:60%、405nm励起下での内部量子効率:約60%)と、波長535nm付近に発光ピークを有する $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体(中心粒径:15.2 μm 、最大内部量子効率:97%、405nm励起下での内部量子効率:約97%)と、波長450nm付近に発光ピークを有する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体(中心粒径:8.5 μm 、最大内部量子効率:約100%、405nm励起下での内部量子効率:約100%)の3種類を用い、エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂(主材)と、脂環式酸無水物を主成分とするエポキシ樹脂(硬化材)の二液混合型のエポキシ樹脂を用いた。なお、上記 $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体は、製造条件が未だ最適化されていないために、内部量子効率は低いが、今後製造条件の最適化によって、1.5倍以上の内部量子効率の改善が可能である。 $SrAlSiN_3:Eu^{2+}$ 赤色蛍光体と $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体と $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体は、重量割合、約6:11:30で混合し、この混合蛍光体とエポキシ樹脂とは重量割合、約1:3(蛍光体濃度=25重量%)で混合した。

【0128】

(比較例2)

蛍光体に波長626nm付近に発光ピークを有する $La_2O_2S:Eu^{3+}$ 赤色蛍光体(中心粒径:9.3 μm 、最大内部量子効率:84%、405nm励起下での内部量子効率:約50%)と、波長535nm付近に発光ピークを有する $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体(中心粒径:15.2 μm 、最大内部量子効率:97%、405nm励起下での内部量子効率:約97%)と、波長450nm付近に発光ピークを有する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体(中心粒径:8.5 μm 、最大内部量子効率:約100%、405nm励起下での内部量子効率:約100%)の3種類を用いて、カード型の照明モジュール光源を実施例3と同様に作製した。蛍光体層3としては、 $La_2O_2S:Eu^{3+}$ 赤色蛍光体と $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 緑色蛍光体と $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光とを重量割合、約155:20:33で混合し、この混合蛍光体とエポキシ樹脂とを重量割合、約1:3(蛍光体濃度=25重量%)で混合したものをを用いた。そして実施

10

20

30

40

50

例 3 と同様に、半導体発光素子に電流を流すことにより出力光を得て、その発光特性を評価した。

【 0 1 2 9 】

蛍光体層 3 の厚さは、等しい光色（相関色温度約 3 8 0 0 K、d u v、色度）の白色光を得るため、実施例 3 と比較例 2、共に、厚さ約 5 0 0 μ m に形成した。

【 0 1 3 0 】

以下、実施例 3 と比較例 2 にかかる発光装置の発光特性を説明する。

【 0 1 3 1 】

図 3 4、図 3 5 に実施例 3 及び比較例 2 の発光スペクトルをそれぞれ示した。図 3 4、図 3 5 からわかるように、実施例 3 及び比較例 2 の発光装置は、いずれも 4 0 5 n m 付近、4 5 0 n m 付近、5 3 5 n m 付近、6 2 5 n m 付近に発光ピークを有する白色系の光、すなわち、紫色光と青色光と緑色光と赤色光の混色によって白色光を放つ。なお、4 0 5 n m 付近の発光ピークは、上記紫色発光素子の光の漏れであり、4 5 0 n m 付近、5 3 5 n m 付近、及び 6 2 5 n m 付近の発光ピークは蛍光体によって、上記紫色光が波長変換された光である。

【 0 1 3 2 】

表 2 に、実施例 3 と比較例 2 の発光装置の発光特性を示す。

【 0 1 3 3 】

【表 2】

	実施例 3	比較例 2
相関色温度 (K)	3 8 0 0	3 7 9 2
d u v	0	0. 0 3
色度 (x, y)	(0. 3 8 9 7, 0. 3 8 2 3)	(0. 3 9 0 1, 0. 3 8 2 6)
相対光束 (%)	1 1 7	1 0 0
R a	9 6	7 8
R 1	9 8	7 1
R 2	9 7	9 3
R 3	9 2	8 2
R 4	9 3	6 7
R 5	9 8	7 7
R 6	9 8	8 5
R 7	9 6	8 5
R 8	9 5	6 6
R 9	8 3	3 4
R 1 0	9 2	9 1
R 1 1	9 0	6 2
R 1 2	9 2	9 0
R 1 3	9 9	7 7
R 1 4	9 4	8 6
R 1 5	9 7	7 1

【 0 1 3 4 】

表 2 の d u v は白色光の黒体放射軌跡からのずれを示す指数である。R a は平均演色評価数、R 1 ~ R 1 5 は特殊演色評価数であり、基準光で見た色を 1 0 0 として、試験光が試験色をどれだけ忠実に再現しているかを示す。特に R 9 は、赤色の特殊演色評価数である。

10

20

30

40

50

【0135】

蛍光体の製造条件が最適化されておらず、最大内部量子効率が60%と性能の低い赤色蛍光体を用いているにも関わらず、実施例3は、ほぼ等しい光色(相関色温度、d u v及び色度)の条件下で、比較例2よりも相対光束が17%高い白色系光を放った。比較例2で用いた赤色蛍光体の最大内部量子効率は83%であり、発光装置の出力効率はさらに約20%改善される可能性はあるが、実施例3で用いた赤色蛍光体の場合では、最大内部量子効率は60%であり、発光装置の白色出力はさらに約65%以上改善できる余地がある。すなわち、理論的にも、最終的には、実施例3の、発光装置の材料構成の方が高い光束の白色系光を放つことになる。

【0136】

また、実施例3の発光装置は、少なくとも上記した蛍光体を組み合わせ、相関色温度3800Kの白色光を放つように構成した場合には、比較例2よりも大きなRaを示した。また、R9だけでなくR1~R15の全ての特殊演色評価数において、比較例2よりも大きな数値が得られた。このことは、実施例3が、演色性の極めて良好な白色光を放つことを示すものである。

【0137】

なお、実施例3の発光装置は、R1~R15の特殊演色評価数の数値が、いずれも80以上の演色性の高い白色光を放つ発光装置であり、太陽光に近い光を放つことを示している。このような発光装置は、特に医療用に適するものであり、例えば内視鏡用等に応用可能なLED光源を提供するとともに、太陽光に近い光の下で診断可能な、優れた内視鏡システムを提供することもできるようになる。

【0138】

以下、上記発光装置の高演色性と高光束を両立する光色を調べるため、実施例3及び比較例2の発光装置が放つ白色光の、d u vを0として相関色温度を変えた場合のRaと相対光束の挙動とを、シミュレーションによって評価した結果を説明する。

【0139】

図36に、実施例3及び比較例2の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の相対光束を、シミュレーションによって評価した結果を示した。図36から、実施例3の発光装置は、2000K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、比較例2よりも、10~20%程度高い光束の白色光を放つことがわかる。また、実施例3の発光装置は、出力光の相関色温度が2500K以上12000K以下、好ましくは3500K以上7000K以下の発光装置を作製した場合に、比較例2において相関色温度を3792Kにした場合の光束の110~115%レベル以上に相当する比較的高い光束を示すことがわかる。なお、上記比較例2の相関色温度を3792Kにした場合の光束は、図36中に実線で示した。

【0140】

以下、実施例3及び比較例2で用いた各蛍光体について、製造条件が十分最適化され、最大内部量子効率が100%の蛍光体を得られたと仮定し、この理想的な蛍光体を用いた場合の光束をシミュレーション評価した結果を示す。本シミュレーションでは、図13、図15、図20及び図23から、各蛍光体の405nm励起下における内部量子効率を下記表3に示すように見積もり評価した。

【0141】

10

20

30

40

【表 3】

蛍光体	内部量子効率 (%)
$\text{SrAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体	100
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体	60
$(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 緑色蛍光体	100
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体	100

10

【0142】

図37に、理想的な蛍光体を用いた場合に、実施例3及び比較例2の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の相対光束を、シミュレーションによって評価した結果を示した。図37から、実施例3の発光装置において、理想的な蛍光体を用いた場合には、2000K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、比較例2よりも、45～65%程度高い光束の白色光を放つことがわかる。また、白色光の相関色温度が2500K以上12000K以下、好ましくは3500K以上6000K以下の発光装置を作製した場合に、比較例2において相関色温度を3792Kにした場合の光束の150～160%以上に相当する比較的高い光束を示すことがわかる。なお、上記比較例2の相関色温度を3792Kにした場合の光束は、図37中に実線で示した。

20

【0143】

すなわち、今後の $\text{SrAlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体の高性能化によって、同一の相関色温度の評価の下で、比較例2よりも45～65%程度高い光束を放つ発光装置が得られることが予測できる。

【0144】

また、図38に、実施例3及び比較例2の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の平均演色評価数(Ra)を、シミュレーションによって評価した結果を示した。実施例3の発光装置は、白色光の相関色温度が2000K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、90以上の高いRaを示し、好ましくは3000K以上12000K以下の発光装置を作製した場合に、95以上の非常に高いRaを示すことがわかる。

30

【0145】

図39には、実施例3及び比較例2の発光装置が放つ白色光の、相関色温度を変えた場合の赤色の特殊演色評価数(R9)を、シミュレーションによって評価した結果を示した。相関色温度2500K以上12000K以下の実施例3の発光装置は、比較例2よりも大きなR9の数値を示した。また、白色光の相関色温度が2000K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、30以上の高いR9を示し、3000K以上12000K以下では70以上、3500K以上12000Kでは80以上、5000K以上12000K以下では90以上の高いR9を示し、赤色演色評価数の高い白色光を放つ好ましい発光装置になることがわかる。なお、R9の最大値(96～98)は、6000K以上8000K以下の相関色温度範囲で得ることができた。

40

【0146】

図36～図38より、実施例3の発光装置は、2000K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、比較例2よりも、高い光束と高いRaの白色光を放つことがわかる。また、白色光の相関色温度が2500K以上12000K以下、好ましくは3500K以上7000K以下、より好ましくは4000K以上5500K以下の発光装置を作製した場合に、高い光束と高いRaを両立する発光装置を得られることがわかる。

【0147】

また、図36～図39より、実施例3の発光装置は、2500K以上12000K以下の広い相関色温度範囲に渡って、比較例2よりも、高い光束と高いR9の白色光を放つことがわかる。また、白色光の相関色温度が3000K以上12000K以下、好ましくは

50

3500K以上12000K以下、より好ましくは5000K以上12000K以下、特に好ましくは6000K以上8000K以下の発光装置を作製した場合に、高い光束と高いR9を両立する発光装置を得られることがわかる。

【0148】

図40には、光束とRaの特に好ましい相関色温度4500K ($d_{uv} = 0$)の暖色系白色光を放つ実施例3の発光装置の、発光スペクトルのシミュレーションデータを示した。この発光スペクトルの場合、色度(x, y)は(0.3608, 0.3635)であり、Raが96、R1が98、R2及びR6~R8が97、R3、R10及びR11が91、R4及びR14が94、R5、R13及びR15が99、R9及びR12が88である。これより、R1~R15の全ての特殊演色評価数が85以上の演色性の良好な白色光を放つ発光装置を提供できることがわかる。この発光スペクトルの形状は、紫色LEDによる400~410nmの波長領域の発光ピークと、希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ実施例3のRGB蛍光体による440~460nm、520~540nm及び610~640nmの波長領域の発光ピークとの強度の比率、400~410nm : 440~460nm : 520~540nm : 610~640nmが、8~10 : 12~14 : 15~17 : 16~18である。本発明の好ましい形態の一つは、発光ピークが上記比率の発光スペクトルの形状を有する暖色系白色光を放つことを特徴とする発光装置である。なお、上述の希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ蛍光体とは、主にEu²⁺又はCe³⁺の希土類イオンを発光中心イオンとして含む蛍光体を示す。このような蛍光体は、発光ピークの波長が同じ場合、蛍光体母体の種類に関わらず、似通った発光スペクトルの形状になる。

10

20

【0149】

図41には、光束とRaの特に好ましい相関色温度5500K ($d_{uv} = 0$)の白色光を放つ実施例3の発光装置の、発光スペクトルのシミュレーションデータを示した。この発光スペクトルの場合、色度(x, y)は(0.3324, 0.3410)であり、Raが96、R1及びR13が98、R2及びR8及びR15が97、R3及びR12が90、R4が92、R5が99、R6が96、R7が95、R9及びR14が94、R10及びR11が91である。すなわち、本発明によれば、R1~R15の全ての特殊演色評価数が90以上の、例えば医療用途に適する、太陽光に近い白色光を放つ発光装置も提供可能である。なお、この発光スペクトルの形状は、紫色LEDによる400~410nmの波長領域の発光ピークと、希土類イオンの5d-4f電子遷移に基づく発光を放つ実施例3のRGB蛍光体による440~460nm、520~540nm及び610~640nmの波長領域における発光ピークとの強度の比率、400~410nm : 440~460nm : 520~540nm : 610~640nmが、4~6 : 9~11 : 8~10 : 7~9である。本発明の好ましい形態の一つは、発光ピークが上記比率の発光スペクトルの形状を有する白色光を放つことを特徴とする発光装置である。

30

【0150】

実施例3では、紫色LEDと、赤緑青(RGB)の3種類の蛍光体を組み合わせてなり、赤色蛍光体をSrAlSiN₃:Eu²⁺とした場合を説明したが、上記紫色LEDと、SrAlSiN₃:Eu²⁺又はCaAlSiN₃:Eu²⁺等の上記(M_{1-x}Eu_x)AlSiN₃の組成式で表される蛍光体とを少なくとも組み合わせて構成し、蛍光体の構成を、赤黄緑青(RYGB)の4種類、あるいは、赤黄青(RYB)の3種類等とした場合でも同様の作用と効果が認められる。

40

【0151】

また、実施例3では、SrAlSiN₃:Eu²⁺赤色蛍光体を用いた場合を説明したが、組成式(M_{1-x}Eu_x)AlSiN₃で表される蛍光体であり、Mは、Mg、Ca、Sr、Ba及びZnから選ばれる少なくとも1つの元素であり、xは式0.005 ≤ x ≤ 0.3を満たす数値であれば、特に限定されるものではない。また、緑色蛍光体は上述の実施例で使用した緑色蛍光体に限定されず、500nm以上560nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ緑色蛍光体であれば特に限定されない。上記緑色蛍光体に代えて

50

、560nm以上600nm未満の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色蛍光体を用いても良い。なお、発光出力の好ましい、上記緑又は黄色蛍光体は、 Eu^{2+} 又は Ce^{3+} で付活された蛍光体である。

【0152】

なお、 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体の特性は、従来の赤色蛍光体、例えば、 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7:\text{Eu}^{2+}$ 等の窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体と似通っているので、実施例2又は実施例3において、 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 赤色蛍光体に代えて、上記従来の窒化物蛍光体又は酸窒化物蛍光体を用いた場合でも、同様の作用効果が認められる。

【0153】

以下、参考のために、上述した蛍光体のうち、 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (発光ピーク: 555nm)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (発光ピーク: 535nm)、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (発光ピーク: 520nm)、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (発光ピーク: 570nm)の製造方法を説明する。なお、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 黄色蛍光体、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 赤色蛍光体及び $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 青色蛍光体は、市販のものを用いた。

【0154】

表4、表5に、各蛍光体の製造に用いた原料化合物の重量を示した。

【0155】

【表4】

蛍光体	蛍光体原料 (g)			
	Sr_3N_2	Si_3N_4	AlN	Eu_2O_3
$\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	10.000	4.291	4.314	0.370
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$	10.000	12.303	0	0.370
$\text{SrSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$	10.000	4.291	0	0.370

【0156】

【表5】

蛍光体	蛍光体原料 (g)			
	BaCO_3	SrCO_3	SiO_2	Eu_2O_3
$(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (ピーク: 520nm)	386.457	183.348	100.000	11.480
$(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (ピーク: 535nm)	257.638	279.847	100.000	11.480
$(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (ピーク: 555nm)	128.819	376.345	100.000	11.480
$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ (ピーク: 570nm)	32.205	448.719	100.000	11.480

【0157】

表4に示した3種類の赤色蛍光体の製造方法を説明する。まず、グローブボックスと乳鉢等を用いて、表4に示した所定の化合物を乾燥窒素雰囲気中で混合し、混合粉末を得た。このとき、反応促進剤(フラックス)は用いなかった。次に、混合粉末をアルミナルツ

10

20

30

40

50

ボに仕込み、温度800～1400の窒素雰囲気中で2～4時間仮焼成した後、温度1600～1800の窒素97%、水素3%雰囲気中で2時間本焼成して、赤色蛍光体を合成した。本焼成後の蛍光体粉末の体色は橙色であった。本焼成の後、解砕、分級、洗浄、乾燥の所定の後処理を施し、赤色蛍光体を得た。

【0158】

次に、表5に示した4種類の緑色蛍光体及び黄色蛍光体の製造方法を説明する。まず、乳鉢を用いて、表5に示した所定の化合物を大気中で混合し、混合粉末を得た。次に、混合粉末をアルミナルツボに仕込み、温度950～1000の大気中で2～4時間仮焼成して、仮焼成粉末を得た。この仮焼成粉末に、塩化カルシウム(CaCl₂)粉末3.620gをフラックスとして添加し混合した後、温度1200～1300の窒素97%、水素3%雰囲気中で4時間本焼成して、緑色蛍光体及び黄色蛍光体合成した。なお、本焼成後の蛍光体粉末の体色は緑～黄色であった。本焼成後、解砕、分級、洗浄、乾燥の所定の後処理を施し、緑色蛍光体及び黄色蛍光体を得た。

10

【産業上の利用可能性】

【0159】

以上説明したように、本発明によれば、高い演色性と高光束を両立する、白色発光を放つ発光装置を提供することができる。特に、暖色系の白色発光を放つ、赤色系発光成分の強度の強いLED光源等の発光装置を提供でき、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【0160】

20

【図1】本発明の実施形態における半導体発光素子の断面図である。

【図2】本発明の実施形態における半導体発光素子の断面図である。

【図3】本発明の実施形態における半導体発光素子の断面図である。

【図4】本発明の実施形態における照明・表示装置の構成を示す概略図である。

【図5】本発明の実施形態における照明・表示装置の構成を示す概略図である。

【図6】本発明の実施形態における照明モジュールの斜視図である。

【図7】本発明の実施形態における照明モジュールの斜視図である。

【図8】本発明の実施形態における照明装置の斜視図である。

【図9】本発明の実施形態における照明装置の側面図Aと底面図Bである。

【図10】本発明の実施形態における画像表示装置の斜視図である。

30

【図11】本発明の実施形態における数字表示装置の斜視図である。

【図12】SrSiN₂:Eu²⁺赤色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図13】SrAlSiN₃:Eu²⁺赤色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図14】Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺赤色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図15】(Ba, Sr)₂SiO₄:Eu²⁺緑色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図16】(Sr, Ba)₂SiO₄:Eu²⁺黄色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図17】(Sr, Ca)₂SiO₄:Eu²⁺黄色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図18】0.75(Ca_{0.9}Eu_{0.1})O·2.25AlN·3.25Si₃N₄:Eu²⁺黄色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図19】(Y, Gd)₃Al₅O₁₂:Ce³⁺黄色蛍光体の発光特性を示す図である。

40

【図20】BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺青色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図21】Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺青緑色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図22】(Sr, Ba)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺青色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図23】La₂O₂S:Eu³⁺赤色蛍光体の発光特性を示す図である。

【図24】本発明の実施例1における発光装置の斜視図である。

【図25】本発明の実施例1における発光装置の一部断面図である。

【図26】本発明の実施例1における発光装置の発光スペクトルである。

【図27】本発明の比較例1における発光装置の発光スペクトルである。

【図28】本発明の実施例1及び比較例1における、相関色温度と相対光束との関係をシ

50

ミュレーションした結果を示す図である。

【図 29】本発明の実施例 1 及び比較例 1 における、相関色温度と R_a との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 30】本発明の実施例 2 における、相関色温度と R_a との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 31】本発明の実施例 2 における、相関色温度と R_9 との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 32】本発明の実施例 2 における、相関色温度と相対光束との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 33】本発明の実施例 2 における発光装置の発光スペクトルである。 10

【図 34】本発明の実施例 3 における発光装置の発光スペクトルである。

【図 35】本発明の比較例 2 における発光装置の発光スペクトルである。

【図 36】本発明の実施例 3 及び比較例 2 における、相関色温度と相対光束との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 37】本発明の実施例 3 及び比較例 2 における、理想的な蛍光体を用いた発光装置の相関色温度と相対光束との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 38】本発明の実施例 3 及び比較例 2 における、相関色温度と R_a との関係をシミュレーションした結果を示す図である。

【図 39】本発明の実施例 3 及び比較例 2 における、相関色温度と R_9 との関係をシミュレーションした結果を示す図である。 20

【図 40】本発明の実施例 3 における、相関色温度 4500 K ($d_{uv} = 0$) の暖色系白色光を放つ発光装置の発光スペクトルをシミュレーションした結果を示す図である。

【図 41】本発明の実施例 3 における、相関色温度 5500 K ($d_{uv} = 0$) の暖色系白色光を放つ発光装置の発光スペクトルをシミュレーションした結果を示す図である。

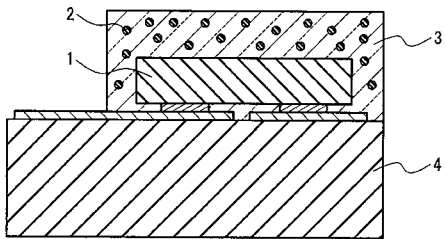
【符号の説明】

【0161】

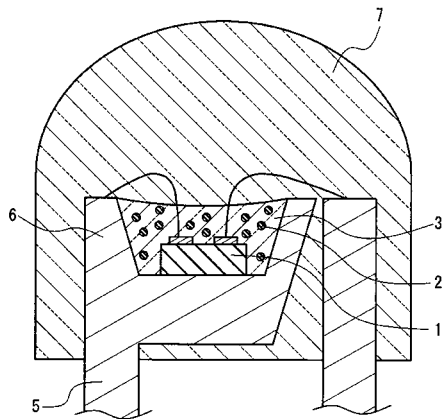
- | | | |
|----|-------------|----|
| 1 | 発光素子 | |
| 2 | 蛍光体 | |
| 3 | 蛍光体層 | |
| 4 | サブマウント素子 | 30 |
| 5 | リードフレーム | |
| 6 | カップ | |
| 7 | 封止材 | |
| 8 | 筐体 | |
| 9 | 半導体発光素子 | |
| 10 | 出力光 | |
| 11 | 発光部 | |
| 12 | 照明モジュール | |
| 13 | スイッチ | |
| 14 | ねじ込み式口金 | 40 |
| 15 | 反射板 | |
| 16 | 蛍光体の内部量子効率 | |
| 17 | 蛍光体の外部量子効率 | |
| 18 | 蛍光体の励起スペクトル | |
| 19 | 蛍光体の発光スペクトル | |
| 21 | 半導体発光素子 | |
| 22 | Si ダイオード素子 | |
| 23 | n 電極 | |
| 24 | p 電極 | |
| 25 | マイクロポンプ | 50 |

- 26 青色LEDチップ
- 27 アルミニウム金属基板
- 28 第1の絶縁体厚膜
- 29 銅電極
- 30 第2の絶縁体厚膜
- 31 a、31 b 電極パッド
- 32 放熱性多層基板
- 33 裏面電極
- 34 Auワイヤー
- 35 ボンディングパッド部
- 36 アルミニウム金属反射板
- 37 レンズ

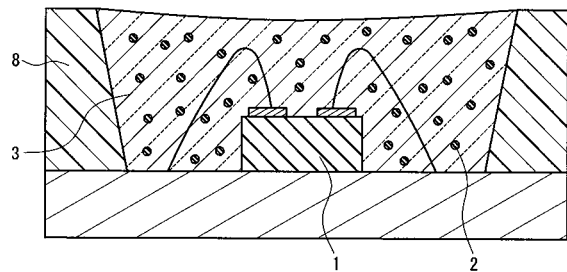
【図1】



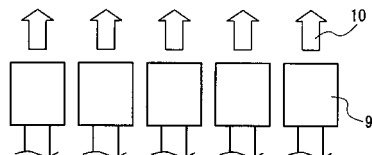
【図2】



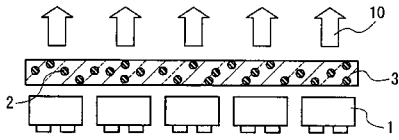
【図3】



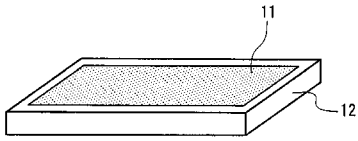
【図4】



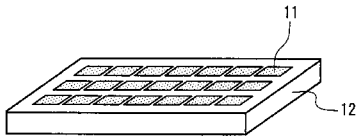
【 図 5 】



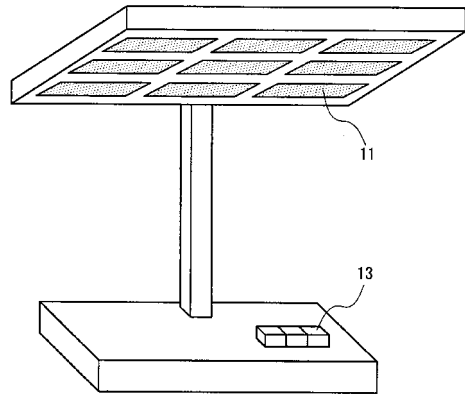
【 図 6 】



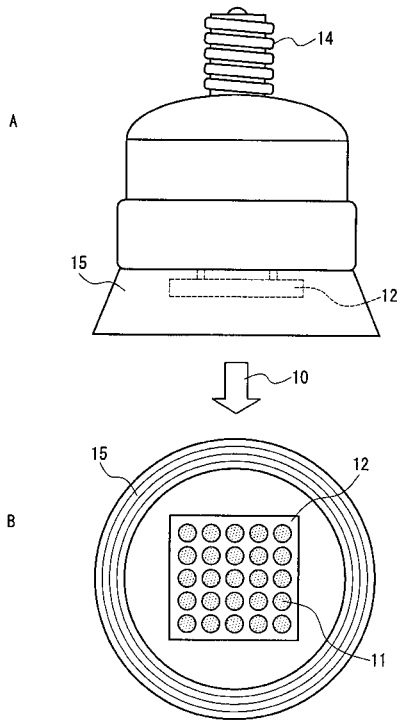
【 図 7 】



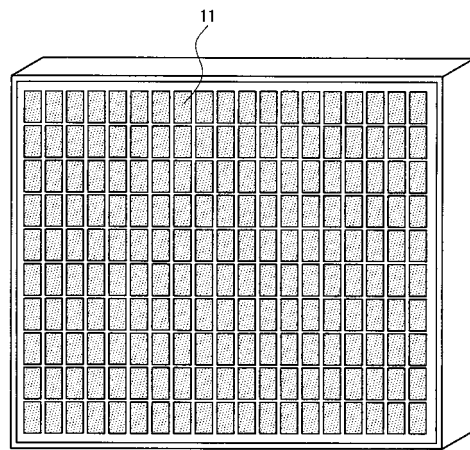
【 図 8 】



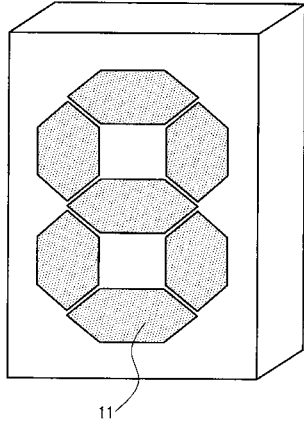
【 図 9 】



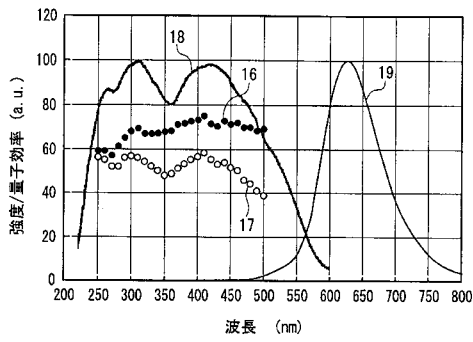
【 図 10 】



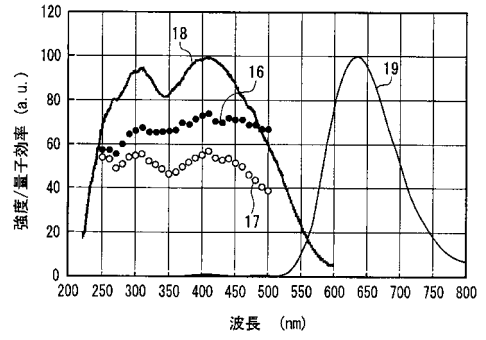
【 図 1 1 】



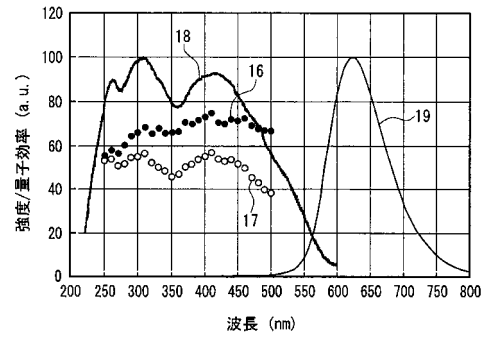
【 図 1 2 】



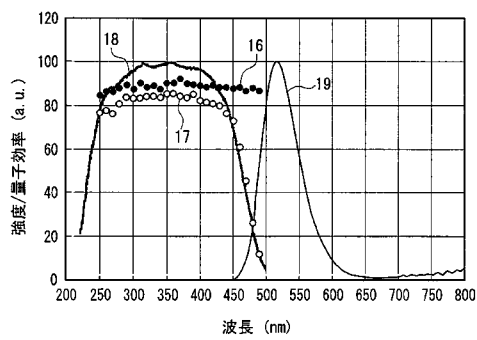
【 図 1 3 】



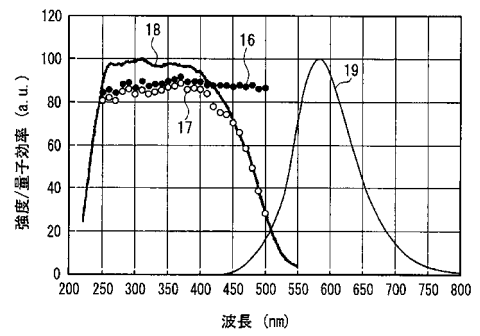
【 図 1 4 】



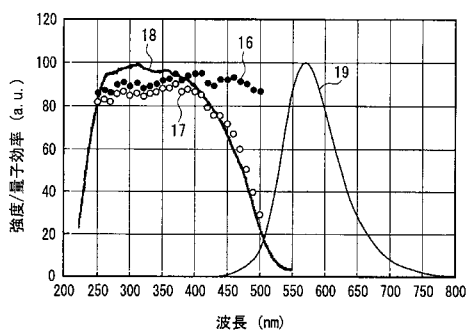
【 図 1 5 】



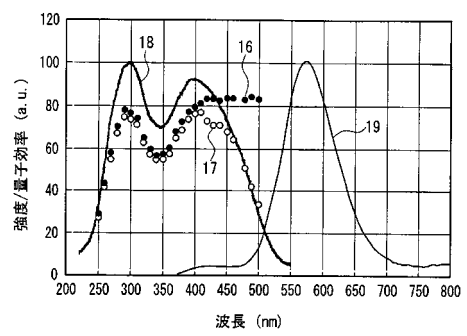
【 図 1 7 】



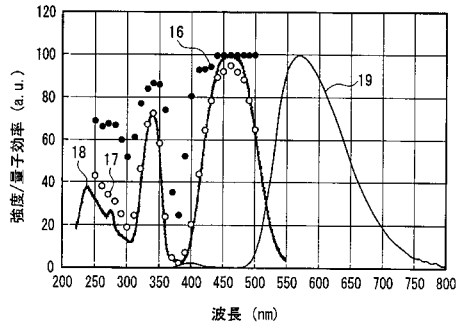
【 図 1 6 】



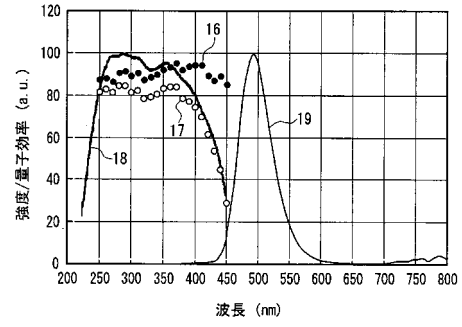
【 図 1 8 】



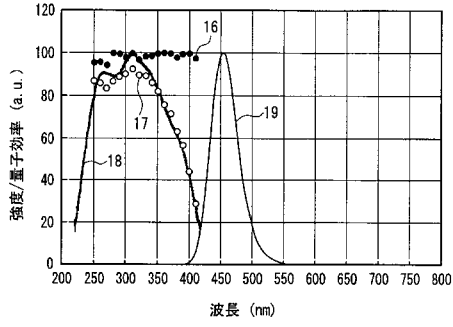
【 図 1 9 】



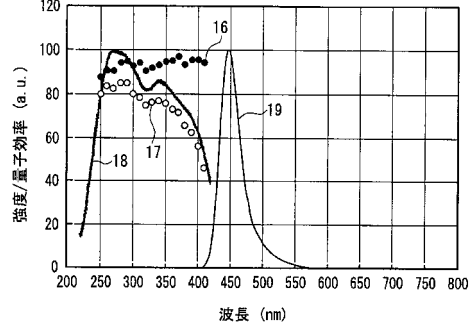
【 図 2 1 】



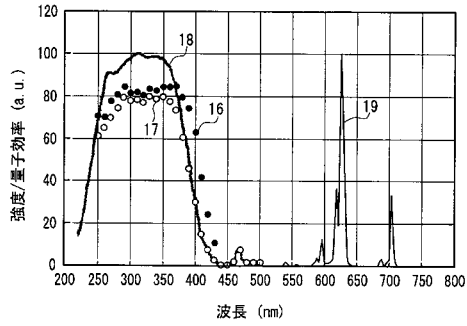
【 図 2 0 】



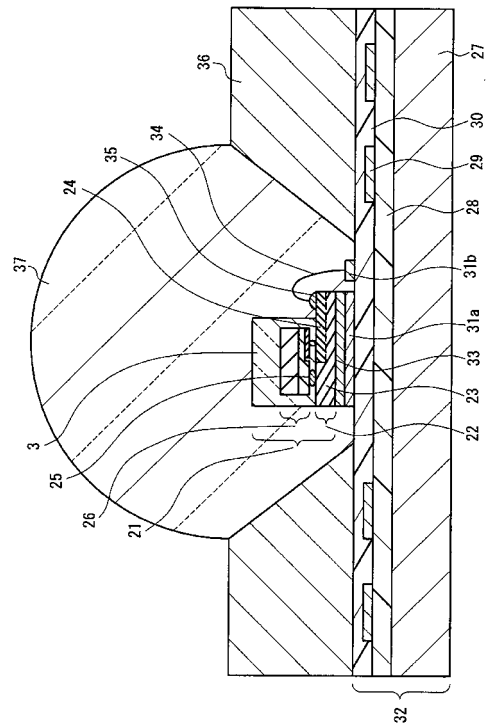
【 図 2 2 】



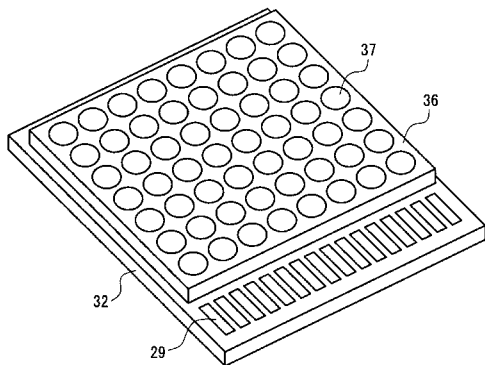
【 図 2 3 】



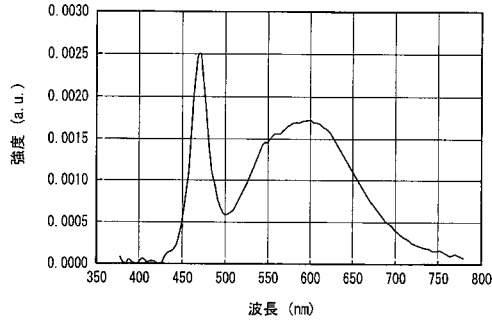
【 図 2 5 】



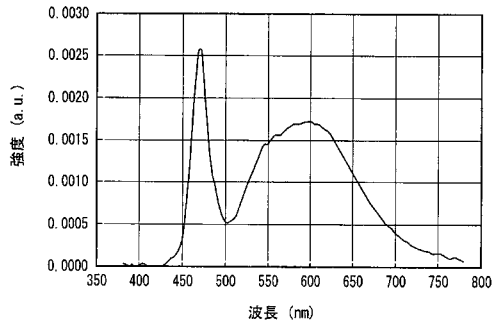
【 図 2 4 】



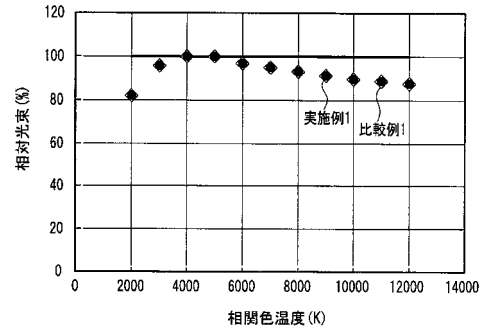
【 図 2 6 】



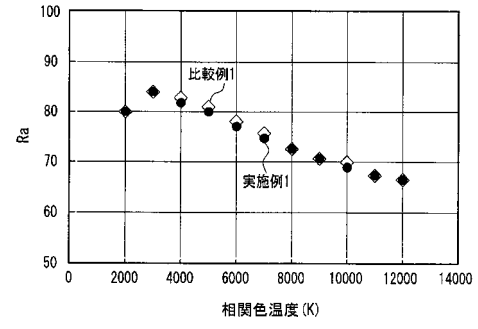
【 図 2 7 】



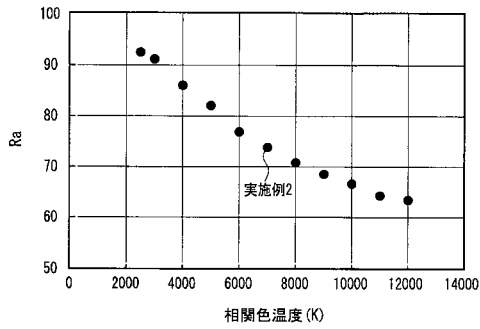
【 図 2 8 】



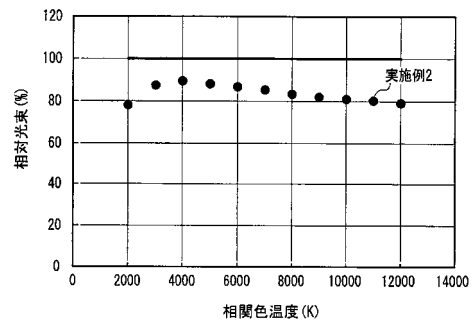
【 図 2 9 】



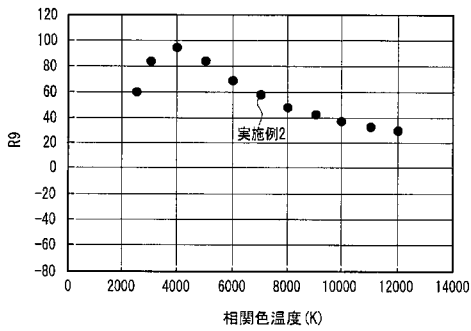
【 図 3 0 】



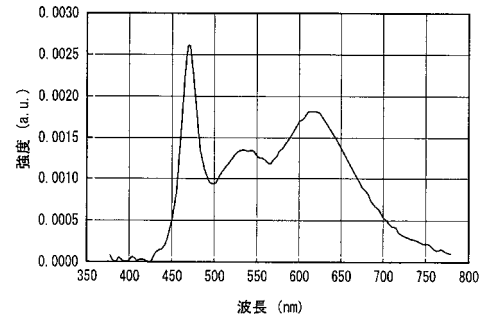
【 図 3 2 】



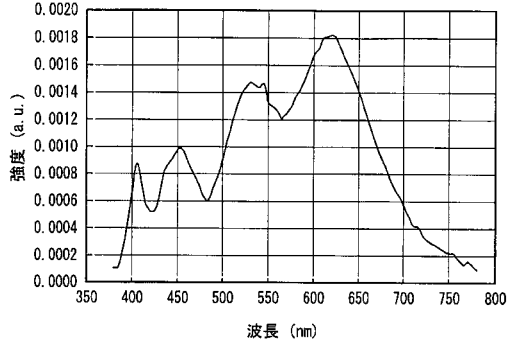
【 図 3 1 】



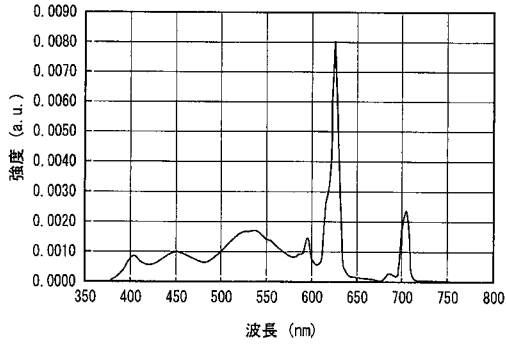
【 図 3 3 】



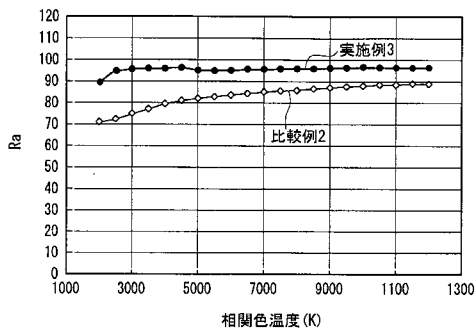
【 図 3 4 】



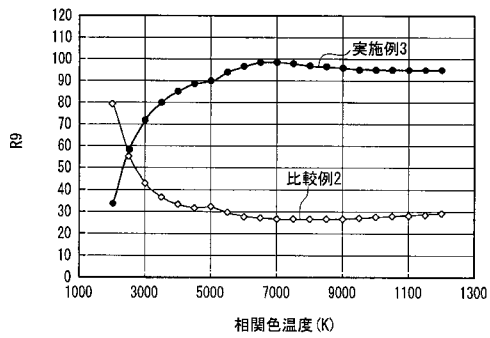
【 図 3 5 】



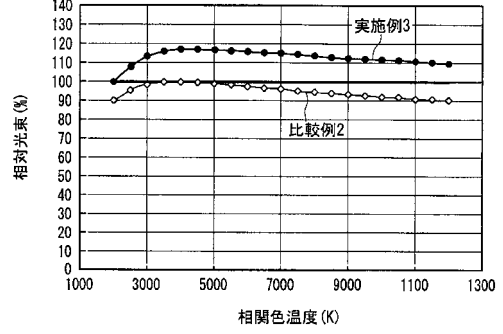
【 図 3 8 】



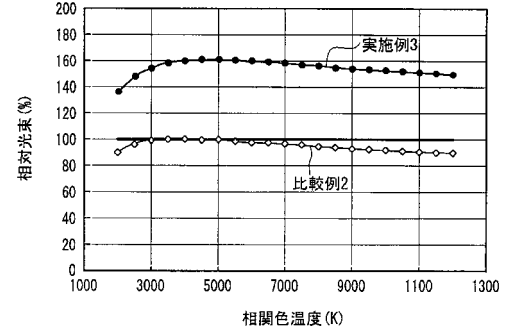
【 図 3 9 】



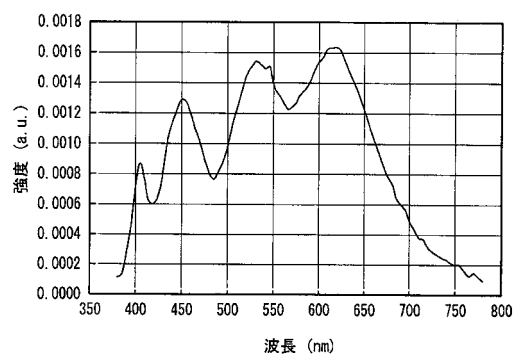
【 図 3 6 】



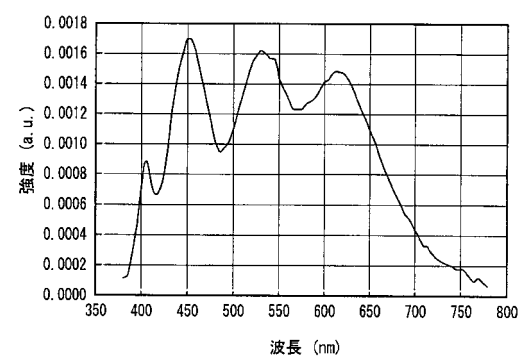
【 図 3 7 】



【 図 4 0 】



【 図 4 1 】



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 9 K 11/73 (2006.01)	C 0 9 K 11/64	C P X
C 0 9 K 11/79 (2006.01)	C 0 9 K 11/64	C Q D
C 0 9 K 11/80 (2006.01)	C 0 9 K 11/73	
	C 0 9 K 11/79	C P M
	C 0 9 K 11/80	C Q G

F ターム(参考) 5F041 AA04 AA11 CA34 DA04 DA07 DA09 DA12 DA13 DA18 DA19
DA26 DA32 DA42 DA57 DA58 DA78 DB01 DB08 EE23 FF11