

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-524212

(P2009-524212A)

(43) 公表日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01L 33/00 (2006.01)</b>	H01L 33/00 M	4H001
<b>C09K 11/86 (2006.01)</b>	C09K 11/86 CPG	5F041
<b>C09K 11/62 (2006.01)</b>	C09K 11/62 CPP	
<b>C09K 11/59 (2006.01)</b>	C09K 11/59 CPR	
<b>C09K 11/80 (2006.01)</b>	C09K 11/80 CPT	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く

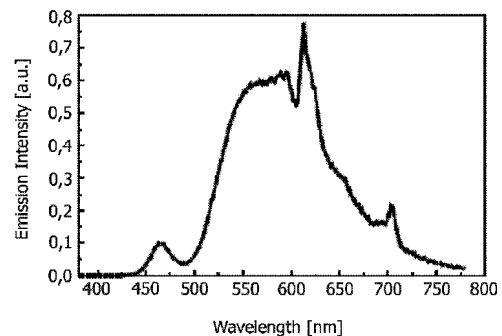
(21) 出願番号 特願2008-549959 (P2008-549959)  
 (86) (22) 出願日 平成19年1月10日 (2007.1.10)  
 (85) 翻訳文提出日 平成20年6月25日 (2008.6.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2007/050068  
 (87) 国際公開番号 W02007/080541  
 (87) 国際公開日 平成19年7月19日 (2007.7.19)  
 (31) 優先権主張番号 06100385.1  
 (32) 優先日 平成18年1月16日 (2006.1.16)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 590000248  
 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ  
 オランダ国 5621 ペーアー アインドーフェン フルーネヴァウツウェッハ 1  
 (74) 代理人 100087789  
 弁理士 津軽 進  
 (74) 代理人 100114753  
 弁理士 宮崎 昭彦  
 (74) 代理人 100122769  
 弁理士 笛田 秀仙  
 (72) 発明者 ユーステル トマス  
 オランダ国 5656 アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン 6  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Eu含有蛍光体材料を有する発光装置

(57) 【要約】

一次励起エネルギーを供給するための励起エネルギー源と、前記一次エネルギーを少なくとも部分的に二次放射に変換するEu<sup>3+</sup>蛍光体材料を実質的に含有している変換要素とを有する発光装置であって、298K及び1,013barにおけるEu含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460nm以上かつ470nm以下の波長範囲における最大強度が、220nm以上かつ320nm以下の波長範囲における最大強度の5%以上である、発光装置である。前記励起エネルギー源は、電子ビーム源(例えば、CRT内の電子銃)、又は有機LED、無機LED若しくはレーザーダイオードのような光源のような、二次光放出を励起させるための何らかの適切なエネルギー源であることができる。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一次励起エネルギーを供給するための励起エネルギー源と、前記一次エネルギーを少なくとも部分的に二次放射に変換する  $\text{Eu}^{3+}$  蛍光体材料を実質的に含有している変換要素とを有する発光装置であって、298 K 及び 1,013 bar における Eu 含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460 nm 以上かつ 470 nm 以下の波長範囲における最大強度が、220 nm 以上かつ 320 nm 以下の波長範囲における最大強度の 5% 以上である、発光装置。

## 【請求項 2】

298 K 及び 1,013 bar における前記 Eu 含有蛍光体材料の放出スペクトルにおいて、680 nm 以上かつ 720 nm 以下の波長範囲におけるピーク領域が、570 nm 以上かつ 720 nm 以下の波長範囲におけるピーク領域の 15% 以上である、請求項 1 に記載の発光装置。

10

## 【請求項 3】

前記 Eu 含有蛍光体材料内の Eu の原子ドーパントレベルが、20% までである、請求項 1 または 2 に記載の発光装置。

## 【請求項 4】

前記 Eu 含有蛍光体材料は、Bi、In、Tl、Sb 又はこれらの混合物を含む群から選択された同時ドーパント M を更に有する、請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の発光装置。

20

## 【請求項 5】

前記 Eu 含有蛍光体材料内の M の原子ドーパント濃度は、20% までである、請求項 4 に記載の発光装置。

## 【請求項 6】

前記 Eu 含有蛍光体材料内の M に対する Eu の原子% における比は、0.1 : 1 以上かつ 10 : 1 以下である、請求項 4 又は 5 に記載の発光装置。

## 【請求項 7】

前記 Eu 含有蛍光体材料は、酸化物、ハロゲン酸塩、ガーネット、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、ゲルマン酸塩又はこれらの混合物を有する群から選択されたものである、請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の発光装置。

30

## 【請求項 8】

前記 Eu 含有蛍光体材料は、 $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{Si}_4\text{O}_{13} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{Ge}_4\text{O}_{13} : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{VO}_4 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{OF} : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{OCl} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{B}_9\text{O}_{16} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_3(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_3(\text{Y}_{1-w-x-y-z}\text{Lu}_w\text{Ga}_x\text{In}_y)_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}_z$  ( $a, w, x, y = 0.0 - 1.0, z = 0.0 - 0.2$ )、 $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_3(\text{Y}_{1-w-x-y-z}\text{Lu}_v\text{Ga}_w\text{In}_x)_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}_y\text{Bi}_z$  ( $a, v, w, x = 0.0 - 1.0, y, z = 0.0 - 0.2$ )、 $\text{M} = (\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$  である  $\text{LaOM} : \text{Eu}$ 、 $\text{Na}_9[(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{Gd}_y)\text{W}_{10}\text{O}_{36}] : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{Gd}_y)[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] : \text{Eu}_z$  ( $x, y = 0.0 - 1.0, z = 0.0 - 0.2$ ) 又はこれらの混合物を含む群から選択されたものである、請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の発光装置。

40

## 【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 の何れか一項に記載の発光装置を有するシステムであって、

- オフィス照明システム
- 家庭用アプリケーションシステム

50

- 店舗用照明システム、
- 家庭用照明システム、
- アクセント照明システム、
- スポット照明システム、
- 劇場照明システム、
- ファイバー光学のアプリケーションシステム、
- 投影システム、
- 自己発光表示システム、
- ピクセル化されている表示システム、
- セグメント化されている表示システム、
- 危険信号システム、
- メディカル照明アプリケーションシステム、
- 指示信号システム、及び
- 装飾照明システム、
- 携帯型のシステム、
- 自動車のアプリケーション、
- 温室照明システム、

10

のアプリケーションの1つ以上において使用されるシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、発光装置、特に、LEDの分野及びEu含有蛍光体材料の光変換に向けたものである。

【背景技術】

【0002】

ライン発光蛍光体は、例えば、蛍光ランプ、CRT及びPDPにおいて、蛍光発光装置及び放出表示器における赤色発光体として、広く利用されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、特にEu含有発光装置は、CaS:Eu又は $Sr_2Si_5N_8:Eu$ のような、一般的なEu添加材料が、自身の酸化又は前記発光装置内に存在する他の成分との反応による不安定性の問題がある $Eu^{2+}$ イオンを含有しているという不利な点を有している。従来技術による $Eu^{2+}$ 活性化赤色放出蛍光体の他の不利な点は、これらの比較的広い放出帯域であり、前記比較的広い放出帯域は、低いルーメン当量(equivalent)を生じる。 $Eu^{3+}$ 活性化赤色放出蛍光体は、 $Eu^{2+}$ と比較して良好な寿命の安定性を示すが、UV-C及びVUVスペクトル領域においてのみ強い吸収を示す一方で、この吸収は、約300nmの電荷遷移状態の低い縁の下では非常に低い。このことは、例えば、蛍光体変換発光ダイオード(pLED)において、このような効率的な高いブライトネスのLEDの放出波長は、350nmよりも高い、近UV-Aスペクトル領域内又は青色スペクトル領域内にあるので、 $Eu^{3+}$ の利用を妨げている。蛍光体変換LEDにおいて、LEDは、一次放射を放出し、前記一次放射は、少なくとも部分的に、光変換材料(所謂蛍光体材料)によって長い波長を有する二次放射に変換される。

30

40

【0004】

本発明の目的は、安定性のある効率的なEu含有蛍光体材料を有する蛍光体変換発光装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

この目的は、一次エネルギーを供給するための励起エネルギー源と、前記一次エネルギーを少なくとも部分的に二次放射に変換する $Eu^{3+}$ 蛍光体材料を実質的に含有している変換要

50

素とを有する発光装置であって、298 K及び1,013 barにおけるEu含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度が、220 nm以上320 nm以下の波長範囲における最大強度の5%以上である、発光装置によって、解決される。

#### 【0006】

吸収スペクトルにおいて、「強度」なる語は、(吸収強度に対応している)吸収される光の量を意味するものである。「Eu<sup>3+</sup> 蛍光体材料を実質的に含有している」なる語は、前述のようなEu含有材料に含まれている、特に、90%以上、他の実施例によれば95%以上、更に他の実施例によれば98%以上のEuが、Eu<sup>3+</sup>の形態にあることを意味する及び/又は含むものである。Eu<sup>3+</sup>材料のスペクトル(吸収及び放出)特性は、酸化しにくい傾向のため、Eu<sup>2+</sup>材料と比べて、時間の経過においてより安定である。残っているEu<sup>2+</sup>含有量が少ないほど、前記Eu-蛍光体材料の寿命の振る舞いは良好になる。

10

#### 【0007】

励起エネルギー源は、例えば、電子ビーム源(例えば、CRT内の電子銃)、又は有機LED、無機LED若しくはレーザーダイオードのような光源のような、Eu<sup>3+</sup>含有蛍光体材料の二次光放出を励起させるための何らかの適切なエネルギー源であっても良い。従って、前記一次エネルギーは、電子ビームのエネルギー又は放射のエネルギーであることもできる。「波長範囲」なる語、又はより詳細には「UV-Aスペクトル領域」又は「青色スペクトル領域」なる語は、電磁放射エネルギーのみに限定されるものでないエネルギー範囲を意味している。

20

#### 【0008】

上述の青色スペクトル領域における前記Eu含有蛍光体材料の、従来技術の材料における状態と比較して向上された吸収性能により、本発明による発光装置は、青色一次放射(一次エネルギー)を有するLEDによって効率的に動作されることができる。変換要素の吸収強度は、前記材料自体の吸収強度と、一次エネルギー(例えば、一次光エネルギー)の伝搬方向における変換要素の厚さとに依存する。等しい吸収強度を得るために、より効果的な光の変換材料(材料自体の高い吸収強度)は、例えば、更に小型の装置のための薄い蛍光材料の適用を可能にする、及び/又は前記二次放出の再吸収のリスクを減少することを可能にし、後続する無放射遷移が薄い変換要素による前記発光装置の向上された効率を生じる。青色吸収性能の向上は、同時に、350 nmと420 nmとの間の近UV-A範囲における吸収性能も向上させる。従って、前記UV-Aスペクトル領域内のLED発光も、本発明による蛍光体材料を使用することによりp c LEDの一次放射を発するために使用されることができる。

30

#### 【0009】

本発明の実施例によれば、298 K及び1,013 barにおけるEu含有材料の放出スペクトルにおいて、680 nm以上720 nm以下の波長範囲のピーク区域は、570 nm以上720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域の15%以上である。ここで、前記LEDは、一部の用途に対して100-200ルーメン/ワットの効率に適しているという点において改善された深い赤色放出特性を示している。更に、前記LEDは、赤色放出体の安定性により、改善された色点安定性を示している。「ピーク区域」なる語は、特定の波長範囲内の光の積分量を意味している。

40

#### 【0010】

本発明の実施例によれば、前記Eu含有蛍光体材料内のEuの(母体格子の三価陽イオンの原子%における)原子添加レベルは、20%までである。高いEu<sup>3+</sup>濃度は、表面及び欠陥格子点(defect sites)への吸収されたエネルギーの顕著なエネルギー遷移を生じ、従って、濃度クエンチングとして知られている現象であるEu<sup>3+</sup>発光のクエンチングを生じる。

#### 【0011】

本発明の実施例によれば、Eu含有蛍光体材料は、Bi、In、Tl、Sb又はこれら

50

の混合物を含む群から選択された同時ドーパント (co-dopant) M を更に有する。これらの付加的なドーパントは、母体格子内の  $\text{Eu}^{3+}$  の吸収性能を向上させるための電子密度を増大させる d 軌道上の多数の電子を有する元素である。本発明の実施例によれば、前記 Eu 含有材料内の M の (原子%における) 原子ドーパント濃度は、20% までとなっている。高い  $\text{M}^{3+}$  濃度は、表面及び欠陥格子点への、吸収されたエネルギーの顕著なエネルギー遷移を生じ、従って、活性材の発光のクエンチングを生じる。

#### 【0012】

本発明の実施例によれば、前記 Eu 含有材料内の (原子%における) Eu の (原子%における) M に対する比は、0.1 : 1 以上かつ 10 : 1 以下である。2 つ以上の同時ドーパントが存在する場合、「Eu の M に対する比」なる語は、特に、M が、上述のような同時ドーパントの和を表すことを意味している又は含んでいる。

10

#### 【0013】

本発明の実施例によれば、前記 Eu 含有材料は、酸化物、ハロゲン酸塩 (oxyhalogenide)、ガーネット、バナジウム酸塩、タングステン酸塩、ホウ酸塩、ケイ酸塩、ゲルマン酸塩又はこれらの混合物を含む群から選択される。これらの材料は、母体格子内の酸素アニオンの格子点における高い電子密度を生じ、 $\text{Eu}^{3+}$  の改善された吸収特性を生じる。

#### 【0014】

本発明の実施例によれば、前記 Eu 含有材料は、 $(\text{Gd}_{1-x-z}\text{Lu}_x)_2\text{O}_3 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{Si}_4\text{O}_{13} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{Ge}_4\text{O}_{13} : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{VO}_4 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{OF} : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{OCl} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)\text{B}_9\text{O}_{16} : \text{Eu}_z$ 、 $\text{Ba}_3(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)(\text{BO}_3)_3 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_y)_2\text{SiO}_5 : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_3(\text{Y}_{1-w-x-y-z}\text{Lu}_w\text{Ga}_x\text{In}_y)_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}_z$  ( $a, w, x, y = 0.0 - 1.0, z = 0.0 - 0.2$ )、 $(\text{Ca}_{1-a}\text{Sr}_a)_3(\text{Y}_{1-w-x-y-z}\text{Lu}_v\text{Ga}_w\text{In}_x)_2\text{Ge}_3\text{O}_{12} : \text{Eu}_y\text{Bi}_z$  ( $a, v, w, x = 0.0 - 1.0, y, z = 0.0 - 0.2$ )、 $\text{M} = (\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$  である  $\text{LaOM} : \text{Eu}$ 、 $\text{Na}_9[(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{Gd}_y)\text{W}_{10}\text{O}_{36}] : \text{Eu}_z$ 、 $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Lu}_x\text{Gd}_y)[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] : \text{Eu}_z$  ( $x, y = 0.0 - 1.0, z = 0.0 - 0.2$ ) 又はこれらの混合物を有する群から選択される。ここで、 $\text{Eu}^{3+}$  は、高い負の電荷密度を有するイオンによって囲まれており、近 UV - A 及び青色スペクトル領域における向上された吸収特性を生じる。

20

30

#### 【0015】

本発明による発光装置は、

- オフィス照明システム
- 家庭用アプリケーションシステム
- 店舗用照明システム、
- 家庭用照明システム、
- アクセント照明システム、
- スポット照明システム、
- 劇場照明システム、
- ファ이버光学のアプリケーションシステム、
- 投影システム、
- 自己発光 (self-lit) 表示システム、
- ピクセル化されている表示システム、
- セグメント化されている表示システム、
- 危険信号システム、
- メディカル照明アプリケーションシステム、
- 指示信号システム、及び

40

50

- 装飾照明システム、
- 携帯型のシステム、
- 自動車のアプリケーション、
- 温室照明システム、

のうちの1つ以上のうちの幅広い種類のシステム及び/又はアプリケーションにおいて使用するものであっても良い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

上述の構成要素、添付請求項に記載の構成要素、上述の実施例において本発明によって使用されるべき構成要素は、これらの大きさ、形状、材料選択及び技術的な概念に関して、関連する分野において知られている選択基準が、制限なく利用されることができるよう、如何なる特別な除外も課されるものではない。

10

【0017】

本発明の目的の更なる詳細、特性及び有利な点は、添付請求項の従属項、添付図面、及びそれぞれの図面及び例に関しての以下の記載において開示されており、一例の態様において、本発明による発光装置におけるEu含有蛍光体材料の使用の幾つかの実施例、及び本発明の実施例によるLEDの幾つかの実施例を示している。

【0018】

図1及び2は、5%のEu添加レベルによる $Y_2O_3:Eu$ 材料(従来技術のEu成分)を参照している。図1は、励起スペクトルを示しており、図2は、放出スペクトルを示している。上述の強度及びピーク区域は、本発明による材料によるものよりも大幅に低いことが明らかに分かる。UV-C及びVUVスペクトル領域における $Eu^{3+}$ 蛍光体の吸収は、強く、約300nmの電荷遷移状態の低いエネルギー縁よりも低いところにおいてのみ、非常に弱い。このことは、効率的な高いブライトネスLEDに関して最小放出波長は約370nmであり、これは、 $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体材料の強い吸収波長範囲(300nm)よりも低いので、蛍光体変換発光ダイオード(pLED)に関して、従来技術の蛍光体の状態における $Eu^{3+}$ の利用を妨げている。約395nm( ${}^7F_0-{}^5D_3$ )及び465nm( ${}^7F_0-{}^5D_2$ )の吸収線は、スピン禁制4f-4fの遷移であり、従って非常に弱い吸収線である。

20

【0019】

本発明は、約395nm( ${}^7F_0-{}^5D_3$ )及び465nm( ${}^7F_0-{}^5D_2$ )における弱い吸収線の向上により、UV-A放射及び/又は青色放射の比較的強い吸収を有する赤色線発光 $Eu^{3+}$ 蛍光体を記載している。このことは、高い共有原子価(covalency)を有する格子を使用することにより又は $[Ar]3d^{10}$ 、 $[Kr]4d^{10}$ 又は $[Xe]4f^{14}5d^{10}$ 電子配置を有するイオンによって母体格子を同時添加することにより達成される。共有結合格子(covalent lattices)又は電子が豊富な同時ドーパントを利用することにより、 $Eu^{3+}$ の4f-4f遷移のスピン禁制の特性が、ある程度まで緩和され、この結果、これらの遷移の向上された吸収強度を生じる。改善された吸収特性は、これらの材料の、UV-A及び/又は青色スペクトル領域における放出波長を有する従来技術の蛍光体変換発光ダイオードの有機又は無機状態に対する色変換器としての効率的な利用を可能にする。

30

40

【0020】

このような本発明による吸収の向上に適切なEu含有蛍光体材料は、 $(Gd_{1-x}Lu_x)_2O_3:Eu$ 、 $(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)_3Al_5O_{12}:Eu$ 、 $Ba_2(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)_2Si_4O_{13}:Eu$ 、 $Ba_2(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)_2Ge_4O_{13}:Eu$ 、 $(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)VO_4:Eu$ 、 $(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)OF:Eu$ 、 $(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)OCl:Eu$ 、 $Ba:(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)B_9O_{16}:Eu$ 、 $Ba_3(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)(BO_3)_3:Eu$ 、 $(Y_{1-x-y}Gd_xLu_y)_2SiO_5:Eu$ 、 $(Ca_{1-a}Sr_a)_3(Y_{1-w-x-y-z}Lu_wGa_xIn_y)_2Ge_3O_{12}:Eu_z$  (a, w, x, y = 0

50

. 0 - 1 . 0、 $z = 0 . 0 \quad 0 . 2$ )、 $(Ca_{1-a}Sr_a)_3(Y_{1-w-x-y-z}Lu_vGa_wIn_x)_2Ge_3O_{12} : Eu_yBi_z$  ( $a, v, w, x = 0 . 0 - 1 . 0$ 、 $y, z = 0 . 0 - 0 . 2$ )、 $M = (Br, Cl, I)$ であるLaOM : Eu又はこれらの混合物のような、高い共有結合格子である。ここで、 $Eu^{3+}$ は、高い負の電荷密度を有するイオンによって囲まれている。適切なEu添加レベルは、原子20%までのレベルである。これらの材料内で、 $Eu^{3+}$ は、原子遷移確率と比較して、スピン禁制遷移の遷移確率に影響を与える母体格子との強い共有結合の相互作用を呈する。

#### 【0021】

前記母体格子との $Eu^{3+}$ の共有結合の相互作用は、 $Bi^{3+}$ 、 $In^{3+}$ 、 $Tl^{3+}$ 又は $Sb^{3+}$ 又はこれらの混合物のような、他の3つ組の正電荷イオンを有する母体格子の同時添加によって更に向上されることさえもできる。例えば、適切な $In^{3+}$ 同時添加レベルは、原子10%までである。本発明の他の実施例によれば、前記Eu含有蛍光体材料内のMの原子ドーパントレベルは、5%までである。本発明の更に他の実施例によれば、前記Eu含有蛍光体材料内のMの原子ドーパントレベルは、1%までである。

10

#### 【0022】

本発明の実施例によれば、前記Eu含有蛍光体材料内のMに対するEuの原子%における比は、0.5 : 1以上かつ5 : 1以下である。本発明の実施例によれば、前記Eu含有蛍光体材料内のMに対するEuの原子%における比は、1 : 1以上かつ3 : 1以下である。1つ以上の同時ドーパントが存在する場合、「EuのMに対する比」なる語は、特に、Mが上述の全ての同時ドーパントの和を表すことを意味している及び含んでいる。

20

#### 【0023】

吸収された励起エネルギーは、長い波長を有する二次放射によって放出される。放射放出(励起状態から基底状態への電子の遷移)の前に、励起されたDレベルのものは、無放射状態から励起されたD基底状態 $^5D_0$ に緩和する。遷移律によれば、 $^7F_2$ 状態への遷移が許容され、深い赤色の放出を生じる $^7F_4$ 状態への遷移は、スピン禁制される。光効率及び演色評価数(color rendering index)を向上させるために、約700nmの波長を有する深い赤色放出が好ましい。本発明による前記 $Eu^{3+}$ 含有蛍光体材料の高い電子密度は、前記放出特性にも影響を与え、 $^5D_0$ 、 $^7F_4$ のスピン禁制遷移が、 $^5D_0$ 、 $^7F_2$ の許容されている遷移と比較して向上される。

30

#### 【0024】

以下の例は、本発明による $Eu^{3+}$ 含有蛍光体材料の改善された吸収及び放出特性を示している。従来技術とのより良い比較のために、全ての以下の見本は、5原子%の $Eu^{3+}$ の同じEu添加レベルを含んでいる。 $Eu^{3+}$ の存在は、材料の準備によって予め決定される。当業者であれば、実質的に $Eu^{3+}$ を含有している材料を準備するために、どの出発材料が選択されなければならないかを知っている。

#### 【0025】

##### 例I

図3及び4は、 $LaOCl : Eu$ を参照している。図3は、励起スペクトルを示しており、図4は、放出スペクトルを示している。

図3において、460nm以上かつ470nm以下の波長範囲における最大強度は、220nm以上かつ320nm以下の波長範囲における最大強度の約21%である。

40

図4において、680nm以上かつ720nm以下の波長範囲におけるピーク区域は、570nm以上かつ720nm以下の波長範囲におけるピーク区域の22%である。

#### 【0026】

##### 例II

図5及び6は、 $Sr_3In_2Ge_3O_{12} : Eu$ を参照している。図5は、励起スペクトルを示しており、図6は、放出スペクトルを示している。

図5において、460nm以上かつ470nm以下の波長範囲における最大強度は、220nm以上かつ320nm以下の波長範囲における最大強度の約25%である。

図6において、680nm以上かつ720nm以下の波長範囲におけるピーク区域は、

50

570 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域の25%である。

【0027】

例III

図7及び8は、 $Y_2SiO_5:Eu$ を参照している。図7は、励起スペクトルを示しており、図8は、放出スペクトルを示している。

図7において、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度は、220 nm以上かつ320 nm以下の波長範囲における最大強度の約11%である。

図8において、680 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域は、570 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域の約21%である。

【0028】

例IV

図9及び10は、 $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu$ を参照している。図9は、励起スペクトルを示しており、図10は、放出スペクトルを示している。

図9において、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度は、220 nm以上かつ320 nm以下の波長範囲における最大強度の約11%である。

図10において、680 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域は、570 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域の27%である。

【0029】

本発明の実施例によれば、298 K及び1,013 barにおける前記Eu含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度は、 $Y_2SiO_5:Eu$ 及び $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu$ の場合の例に関して示されている220 nm以上かつ320 nm以下の波長範囲における最大強度の10%以上である。

【0030】

本発明の他の実施例によれば、298 K及び1,013 barにおける前記Eu含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度は、220 nm以上かつ320 nm以下の波長範囲における最大強度の15%以上である。

【0031】

本発明の実施例によれば、298 K及び1,013 barにおける前記Eu含有蛍光体材料の励起スペクトルにおいて、460 nm以上かつ470 nm以下の波長範囲における最大強度は、 $LaOCl:Eu$ 及び $Sr_3In_2Ge_3O_{12}:Eu$ の場合の例に関して示されている220 nm以上かつ320 nm以下の波長範囲における最大強度の20%である。

【0032】

本発明の実施例によれば、298 K及び1,013 barにおける前記Eu含有蛍光体材料の放出スペクトルにおいて、680 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域は、 $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}:Eu$ 、 $Y_2SiO_5:Eu$ 、 $Sr_3In_2Ge_3O_{12}:Eu$ 及び $LaOCl:Eu$ の場合の例に関して示されている570 nm以上かつ720 nm以下の波長範囲におけるピーク区域の20%以上である。他のEu含有蛍光体材料は、異なるピーク区域の比を示しても良い。

【0033】

例V

図11は、本発明の第5の実施例の第5の例によるLEDの放出スペクトルを示している。前記LEDは、以下のように製造される。

20% ( $Y, Gd$ ) $_3A_{15}O_{12}:Ce$ 及び80%  $Y_2SiO_5:Eu$ の粉体混合物は、流体のシリコン前駆体化合物内に浮遊していた。このシリコン前駆体の滴が、波長465 nmの光を発するチップ上に位置されこのシリコンが重合化された。次いで、このLEDは、プラスチックレンズによって封止された。

図11において、得られたLEDは、3000 KのTc値を有する良好な光学特性を示

10

20

30

40

50



していることが明らかに分かる。

【0034】

例VI

図12は、本発明の第6の実施例の第6の例によるLEDの放出スペクトルを示している。前記LEDは、以下のように製造される。

20% (Y, Gd)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce及び80%LaOCl:Euの粉体混合物は、流体のシリコン前駆体化合物内に浮遊していた。このシリコン前駆体の滴が、波長465nmの光を発するチップ上に位置され、前記シリコンが重合化された。次いで、このLEDは、プラスチックレンズによって封止された。

図12において、得られるLEDは、3100KのTc値を有する良好な光学特性を示していることが明らかに分かる。

【0035】

他の実施例において、5原子%とは異なるEu添加レベルが、例えば、変換元素の大きさ又は変換元素のスペクトル特性を所望の用途に適応させるように選択されることができ

【0036】

上述の詳細な実施例における要素及びフィーチャの特定の組み合わせは、単に例示的なものであり、これらの教えを、本出願、及び参照により組み込まれている上述の特許/特許出願における他の教えと交換及び置換することも、明らかに考えられるものである。当業者であれば、本明細書に記載されているものの変形、変更及び他の実施化は、添付請求項に規定されている本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、従来技術における通常の技術を有するものならば気が付き得ることを認識するであろうからである。従って、上述の記載は、単に、例としてのものであり、限定としてみなされるものではない。本発明の範囲は、添付請求項及びこれと同等のものに規定されている。更に、本明細書及び添付請求項において使用されている符号は、前記請求項に規定されている発明の範囲を制限するものではない。

【0037】

材料及び方法

本発明によるEu含有材料のスペクトルは、社内構築された蛍光分光計システムによって測定された。

この蛍光分光計システムの光源は、空冷 (airflow-cooled) ハウジング内の150WのXe-ランプである。前記ランプの出力は、0.5mの焦点距離を有する励起モノクロメータ (Bentham社) の入り口スリット上に焦点を合わせられている。前記励起モノクロメータの出口スリットから漏出する光は、試料チャンバ内に供給され、幾つかのミラーを介して被試験試料材料上に焦点を合わせられた。この被試験試料は、水平に配向されており、前記励起の光学軸であり及び放出分岐は、垂直に、かつ、ほぼ平行に配向されている。この幾何学的な配向は、種々の試料の信頼できる定量的な測定を保証する。前記試料チャンバは、ミラーシステムを介して前記放出モノクロメータ (Bentham社、焦点距離0.5m) に光学的に結合されている。発せられた光の検出は、前記放出モノクロメータの出口スリットに取り付けられている熱電氣的に冷却されている光電子倍增管 (PMT) ユニットによって行われる。当該システムは、DOSに基づいて社内開発されたソフトウェアプログラムによって、完全に、コンピュータ制御されている。

前記被試験試料は、2mmの厚さの粉末層として成形され、励起光ビームのスポットサイズが、約2x3mm<sup>2</sup>である。励起及び放出の分岐のスペクトル分解能は、1-2nmのオーダである。1nmのステップサイズが、励起及び放出スペクトルの決定のために選択された。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】従来技術によるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu材料の励起スペクトルを示している。

【図2】図1の材料の放出スペクトルを示している。

10

20

30

40

50

【図3】本発明の第1実施例の第1の例によるEu含有材料の励起スペクトルを示している。

【図4】図3の材料の放出スペクトルを示している。

【図5】本発明の第2の実施例の第二の例によるEu含有材料の励起スペクトルを示している。

【図6】図5の材料の放出スペクトルを示している。

【図7】本発明の第3の実施例の第3の例によるEu含有材料の励起スペクトルを示している。

【図8】図7の材料の放出スペクトルを示している。

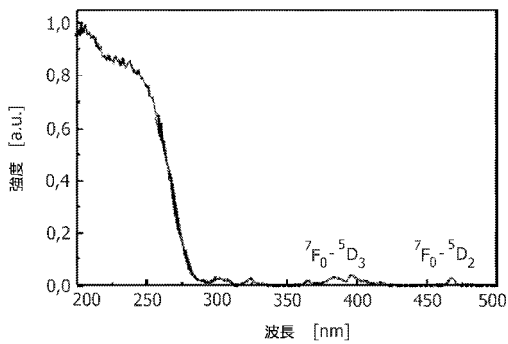
【図9】本発明の第4の実施例の第4の例によるEu含有材料の励起スペクトルを示している。

【図10】図9の材料の放出スペクトルを示している。

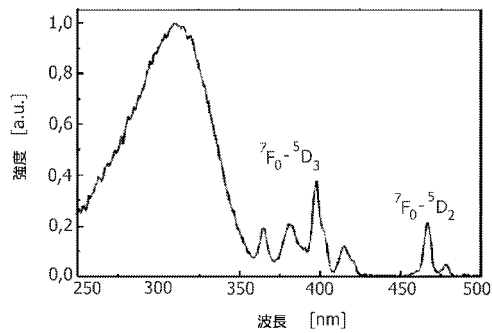
【図11】本発明の第5の実施例の第5の例によるLEDの放出スペクトルを示している。

【図12】本発明の第6の実施例の第6の例によるLEDの放出スペクトルを示している。

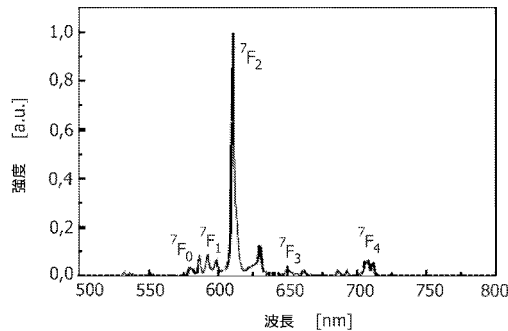
【図1】



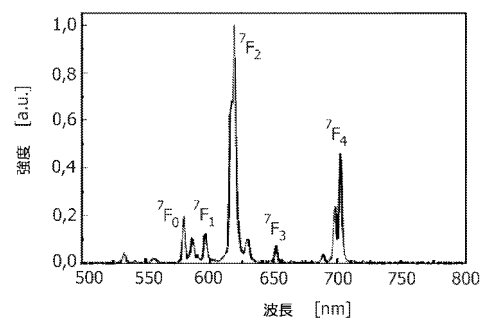
【図3】



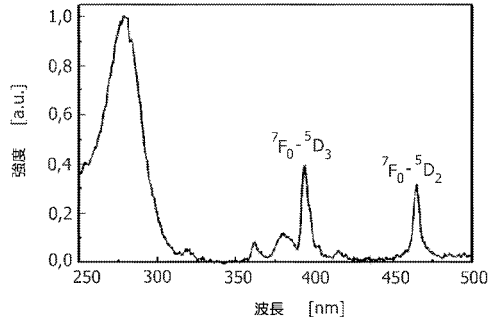
【図2】



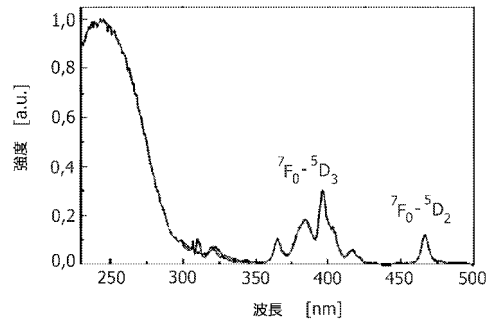
【図4】



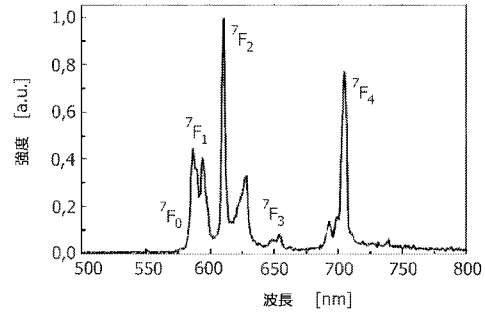
【 図 5 】



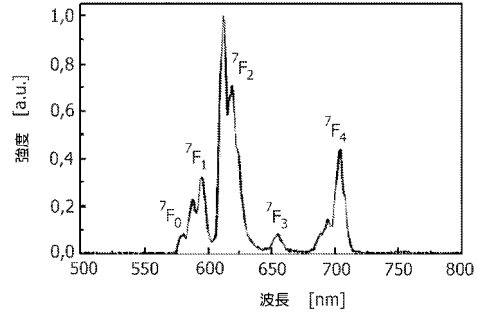
【 図 7 】



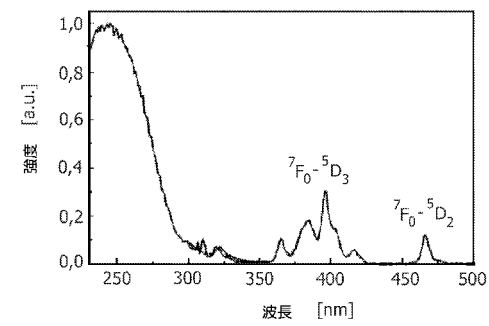
【 図 6 】



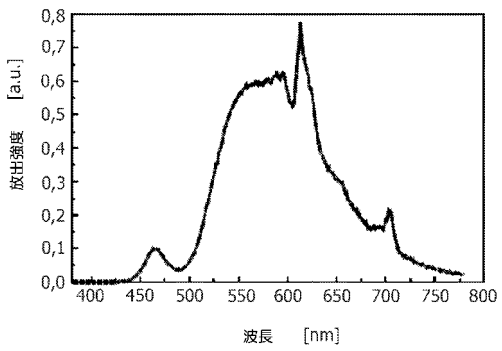
【 図 8 】



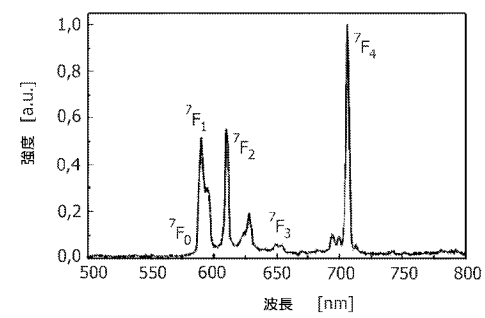
【 図 9 】



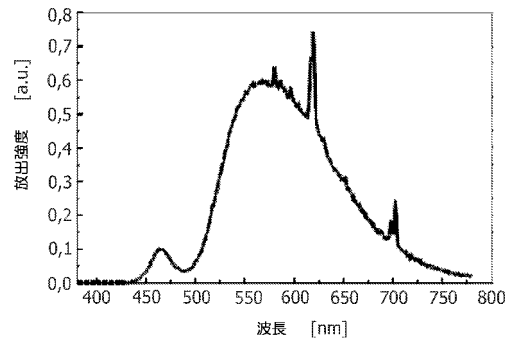
【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



【 図 1 2 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International application No PCT/IB2007/050068
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/79 C09K11/86 C09K11/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/006228 A1 (JUSTEL THOMAS [DE] ET AL JUESTEL THOMAS [DE] ET AL) 5 July 2001 (2001-07-05) paragraphs [0008], [0010], [0012], [0013] claim 4; figure 2; table 1 paragraphs [0027], [0034]	1-9
X	TAO Y ET AL: "EXAFS studies of luminescence centres in Eu <sup>3+</sup> doped nanoscale phosphors" MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 28, no. 1-3, September 1996 (1996-09), pages 137-140, XP004078355 ISSN: 0167-577X the whole document	1-7
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  2 May 2007		Date of mailing of the International search report  30/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Vanier, Cécile

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2007/050068

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 253 589 A (AMERICAN TELEPHONE & TELEGRAPH [US]) 20 January 1988 (1988-01-20) page 2, line 51 - page 3, line 12 page 3, lines 35-38 page 4, lines 14-17 claim 6	1-9
X	EP 0 304 117 A1 (PHILIPS NV [NL]) 22 February 1989 (1989-02-22) page 2, lines 12-18 examples 10,11; table 1	1-9
X	US 3 723 787 A (BLASSE G ET AL) 27 March 1973 (1973-03-27) column 2, lines 6-16 column 3, lines 5-11	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2007/050068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001006228	A1	05-07-2001	DE 19962029 A1 28-06-2001 EP 1118650 A2 25-07-2001 JP 2001222960 A 17-08-2001 KR 20010067451 A 12-07-2001
EP 0253589	A	20-01-1988	JP 63039983 A 20-02-1988
EP 0304117	A1	22-02-1989	DE 3867760 D1 27-02-1992 JP 1069690 A 15-03-1989 NL 8701924 A 16-03-1989 US 4810930 A 07-03-1989
US 3723787	A	27-03-1973	NONE

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)  
**H 0 1 J 29/20 (2006.01)** H 0 1 L 33/00 Z  
H 0 1 J 29/20

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 フッペルツ ペトラ  
オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72) 発明者 ヴィーチェルツ デトレフ ウヴェ  
オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン 6

(72) 発明者 ウーリッヒ ドミニク  
オランダ国 5 6 5 6 アーアー アインドーフェン プロフ ホルストラーン 6

F ターム (参考) 4H001 XA08 XA13 XA14 XA17 XA20 XA31 XA32 XA38 XA39 XA49  
XA57 XA64 YA58 YA63  
5F041 EE25 FF11