

(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2004-231966

(P2004-231966A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C09K 11/08

C09K 11/08

J

4H001

C09K 11/64

C09K 11/64

CPM

C09K 11/66

C09K 11/66

CQD

C09K 11/71

C09K 11/71

CPW

C09K 11/73

C09K 11/73

CPX

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-22389 (P2004-22389)

(22) 出願日 平成16年1月30日(2004.1.30)

(31) 優先権主張番号 10/356, 163

(32) 優先日 平成15年1月31日(2003.1.31)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

GENERAL ELECTRIC CO

MPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ

クタデイ、リバーロード、1 番

(74) 代理人 100093908

弁理士 松本 研一

(74) 代理人 100105588

弁理士 小倉 博

(74) 代理人 100106541

弁理士 伊藤 信和

(74) 代理人 100129779

弁理士 黒川 俊久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近紫外／青色発光装置から白色光を発生させるための高光度蛍光材料ブレンド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】波長範囲約 315～約 480 nm の電磁放射線によって励起可能で、波長範囲約 490～約 770 nm の可視光を放出する蛍光材料ブレンドを提供する。

【解決手段】蛍光材料ブレンドは、Ba、Zn、Ca、及び Mg から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの元素がストロンチウムと部分的に置換した、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含む第 1 の蛍光材料と、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれた少なくとも 1 つである第 2 の蛍光材料を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の蛍光材料と少なくとも第 2 の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第 1 の蛍光材料が、ストロンチウムが Ba、Zn、Ca、及び Mg から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

前記少なくとも第 2 の蛍光材料が、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、(Sr, Ba, Ca, Mg) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれ、

10

該蛍光材料ブレンドが、約 315 nm から約 480 nm までの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

【請求項 2】

前記蛍光材料ブレンドが、ほぼ約 370 nm から約 410 nm までの波長範囲の電磁放射線を吸収することを特徴とする、請求項 1 に記載の蛍光材料ブレンド。

【請求項 3】

前記蛍光材料ブレンドによって放出された前記光が、約 350 lm/W よりも大きい光度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の蛍光材料ブレンド。

【請求項 4】

20

第 1 の蛍光材料と、第 2 の蛍光材料と、第 3 の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第 1 の蛍光材料が、ストロンチウムが Ba、Ca、Zn、及び Mg から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

前記第 2 の蛍光材料が、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、(Sr, Ba, Ca, Mg) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれ、

30

前記第 3 の蛍光材料が、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ を含み、

該蛍光材料ブレンドが、約 315 nm から約 480 nm までの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

【請求項 5】

第 1 の蛍光材料と、第 2 の蛍光材料と、第 3 の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第 1 の蛍光材料が、ストロンチウムが Ba、Ca、Zn、及び Mg から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

前記第 2 の蛍光材料が、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、(Sr, Ba, Ca, Mg) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれ、

40

前記第 3 の蛍光材料が、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を含み、

該蛍光材料ブレンドが、約 315 nm から約 480 nm までの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

【請求項 6】

第 1 の蛍光材料と、第 2 の蛍光材料と、第 3 の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第 1 の蛍光材料が、ストロンチウムが Ba、Ca、Zn、及び Mg から成る群から

50

選ばれた少なくとも1つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

前記第2の蛍光材料が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれ、

前記第3の蛍光材料が、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ を含み、

該蛍光材料ブレンドが、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、
ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

10

【請求項7】

第1の蛍光材料と、第2の蛍光材料と、第3の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第1の蛍光材料が、ストロンチウムがBa、Ca、Zn、及びMgから成る群から選ばれた少なくとも1つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

前記第2の蛍光材料が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれ、

前記第3の蛍光材料が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

20

該蛍光材料ブレンドが、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、
ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

【請求項8】

第1の蛍光材料と、第2の蛍光材料と、第3の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドであって、

前記第1の蛍光材料が、ストロンチウムがBa、Ca、Zn、及びMgから成る群から選ばれた少なくとも1つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含み、

30

前記第2の蛍光材料が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ から成る群から選ばれ、

前記第3の蛍光材料が、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ を含み、

該蛍光材料ブレンドが、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、
ことを特徴とする蛍光材料ブレンド。

【請求項9】

(a) 近紫外から青までの範囲の波長を有する電磁放射線を放出することができる、発光ダイオード、レーザダイオード、及びガス放電装置から成る群から選ばれた少なくとも1つの発光要素(11)と、

40

(b) 前記発光要素によって放出された前記電磁放射線を受けるように配置された蛍光材料ブレンド(21)と、

を含み、前記蛍光材料ブレンドが、

(1) ストロンチウムがBa、Ca、Zn、及びMgから成る群から選ばれた少なくとも1つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} を含む第1の蛍光材料と、

(2) $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ から成る群

50

から選ばれた少なくとも第2の蛍光材料と、を含み、

約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、
ことを特徴とする光源(100)。

【請求項10】

(a) 近紫外から青までの範囲の波長を有する電磁放射線を放出することができる、発光ダイオード、レーザダイオード、及びガス放電装置から成る群から選ばれた少なくとも1つの発光要素(11)と、

(b) 前記発光要素によって放出された前記電磁放射線を受けるように配置された、第1の蛍光材料と第2の蛍光材料と第3の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンド(21)と、
を含み、

前記第1の蛍光材料が、 $(\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}_z)_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含み、その場合、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.05$ であり、前記第2の蛍光材料が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含み、前記第3の蛍光材料が、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ を含み、

前記蛍光材料ブレンドが、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる、
ことを特徴とする光源(100)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近紫外(「近UV」)から青までの波長範囲の電磁放射線を白色光に変換する蛍光材料のブレンドに関する。より具体的には、本発明は、UV発光装置によって放出された電磁放射線を白色光に変換する蛍光材料ブレンドに関する。本発明はまた、そのような蛍光材料ブレンドを使用した光源に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光材料は、電磁スペクトルのある部分の放射線エネルギーを吸収して、電磁スペクトルの別の部分のエネルギーを放出する発光物質である。1つの重要な部類の蛍光材料は、少量の他の元素(「活性化物質」と呼ばれる)を加えてそれらを有効蛍光物質に変換させた、極めて高化学純度のかつ調整された組成の結晶無機化合物である。活性化物質と母体無機化合物とを正しく組合せることによって、発光色及び光度を制御することができる。最も有用かつ周知の蛍光材料は、可視範囲外の電磁放射線による励起に応答して電磁スペクトルの可視部分の放射線を放出する。周知の蛍光材料は、励起水銀蒸気によって放出された紫外(「UV」)放射線を可視光に変換するために、水銀蒸気放電ランプで使用されてきた。その他の蛍光材料は、電子(陰極線管で使用される)又はX線(例えば、X線検出システムにおけるシンチレータ)によって励起されたとき、可視光を放出することができる。

【0003】

蛍光材料を使用する照明装置の効率は、励起放射線の波長と放出された放射線の波長との差が狭まるにつれて増大する。従って、白色光源の効率改善を求めて、UV放射線の波長よりも長い波長を有する刺激放射線源と、それら波長に対応する蛍光材料とを探し出すことに努力が払われてきた。発光ダイオード(「LED」)技術における最近の進歩により、近UVから青までの範囲で発光する有効なLEDがもたらされた。本明細書で使用する「LED」という用語には、レーザダイオードも含まれる。これら照明装置は、高い演色指数(CRI)値を有する発光スペクトルを生成するが、該装置から得られる光度は、所望の光度よりも低い。例えば自動車の計器盤のような一部の用途においては、高いCRI値が望まれるが、光度は重要でない。近UV/青色LED放射線源から放出された放射線によって刺激されることができ様々な蛍光材料を提供して、許容可能なCRI水準で高光度を有する放出光を発生させることに対して蛍光材料の柔軟性のある使用を可能にす

ることは、照明技術に対する進歩と言えるであろう。このような蛍光材料は、近UV／青色LEDからの発光と組合された場合には、明るくかつ効率的な、電力を殆ど消費しない照明装置を提供することができる。

【特許文献1】米国特許第5, 777, 350号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、近UVから青までの範囲で励起可能であり、可視範囲で発光し、それらを使用して高光度を有する光源を柔軟に設計することができるような蛍光材料組成物を提供する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、近UVから青までの範囲（約315nmから約480nmまでの）の波長を有する電磁放射線によって励起可能であって、約490nmから約770nmまでの波長範囲の可視光を放出する蛍光材料ブレンドを提供する。本発明の蛍光材料ブレンドは、少なくとも2つの蛍光材料の混合物を含む。この混合物の第1の蛍光材料は、Ba、Zn、Ca、及びMgから成る群から選ばれた少なくとも1つの元素がストロンチウムと部分的に置換した、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ （以降「SP P」）を含む。第2の蛍光材料は、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ （以降「SA E」）、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ （以降「BAM」）、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ （以降「BAMn」）、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ （以降「SECA」）、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ （以降「MFG」）から成る群から選ばれた少なくとも1つである。

【0006】

これら蛍光材料を好適な割合で混合することによって、広範囲な可視スペクトル色をもたらす、発光スペクトルの合成を作りだすことができる。特に、近UVから青色までのLEDと本発明の蛍光材料ブレンドとの組合せにより、高光度、異なった相関色温度（「CCT」）、及びCRIを有する白色光源を作りだすことができる。

【0007】

本発明の1つの態様によると、白色光照明システムは、発光ダイオード、レーザダイオード、ガス放電装置から成る群から選ばれた少なくとも1つの発光要素を含み、これら発光要素は、近紫外から青までの範囲の波長を有する電磁放射線を放出することができる。このシステムは更に、第1の蛍光材料と第2の蛍光材料とを含む蛍光材料ブレンドを含む。この蛍光材料ブレンドは、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる。第1の蛍光材料は、Ba、Zn、Ca、及びMgから成る群から選ばれた少なくとも1つの元素がストロンチウムと部分的に置換した、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含む。第2の蛍光材料は、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれた少なくとも1つである。

【0008】

本発明の他の態様、利点及び顕著な特徴は、付随する図面と関連させてなされた、本発明の実施形態を開示している以下の詳細な説明を熟読ことにより明らかになるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、近UVから青までの範囲の波長（約315nmから約480nmまでの）を有する電磁放射線によって励起可能であって、約490nmから約770nmまでの波長範囲の可視光を放出する蛍光材料ブレンドを提供する。本発明の1つの実施形態においては、励起放射線の波長は、約350nmから約450nmまでの範囲内にある。本発明の

10

20

30

40

50

別の実施形態においては、励起放射線の波長は、約 370 nm から約 410 nm までの範囲内にある。本発明の蛍光材料ブレンドと共に使用する好適な近 UV / 青色 LED は、米国特許第 5, 777, 350 号に開示されているような InGaN 活性層を有するものである。「近 UV / 青色 LED」という用語は、約 315 nm から約 480 nm までの波長範囲で発光する LED を意味する。GaN 層有するか又は GaN 層中に極めて少量のみのインドーパント (In dopant) を有する LED は、主に約 400 nm よりも短い波長範囲で放射線を放出することになるので、これらの LED は特に有効である。

【0010】

本発明の 1 つの実施形態においては、本発明の蛍光材料ブレンドは、第 1 の蛍光材料と第 2 の蛍光材料とを含む。第 1 の蛍光材料は、ストロンチウムが Ba、Zn、Ca、及び Mg から成る群から選ばれた少なくとも 1 つの元素によって部分的に置換された、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を含む。第 2 の蛍光材料は、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、(Ba, Sr, Ca) $\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 、(Sr, Ba, Ca, Mg) $_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 、及び $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ から成る群から選ばれる。蛍光材料の化学式においては、コロンに続く元素は、活性化物質 (アクチベータ) 又は増感物質 (センシタイザ) を表し、金属と比べて、例えば約 20 パーセントよりも小さいような低い原子比率で存在している。一組の括弧内でコンマによって区切られた一群の元素は、同一格子位置でこれらの元素のいずれを用いてもよいことを表している。一組の括弧内にある群の 1 つの元素又は全ての元素が、そのような蛍光材料内に存在することができる。

【0011】

蛍光材料ブレンドは、約 315 nm から約 480 nm までの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる。一般的に、可視スペクトルの発光は、約 490 nm から約 770 nm までの範囲の波長を有する電磁放射線を含む。電磁放射線及び光という用語は、本明細書において区別なく使用されていることに注意されたい。

【0012】

$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ は、活性化物質としてユーロピウム (Eu) とマンガニウム (Mn) とを含むピロリン酸ストロンチウム蛍光材料である。ストロンチウム即ち Sr は、バリウム (Ba)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、及び亜鉛 (Zn) のうちの少なくとも 1 つによって部分的に置換されて、「ドーピングされた SPP」と呼ばれる蛍光材料を形成することができる。マグネシウムがドーピングされた SPP は、 $(\text{Sr}_{1-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}_z)_2\text{P}_2\text{O}_7$ として表すことができ、ここで、 $0 < x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.05$ 、並びに x、y 及び z は、蛍光材料内において指示元素で置換された Sr の原子分率を表す。SPP は、例えば LED によって放出されたような、約 360 nm と約 420 nm との間のピーク波長を有する入射光に対する高い効力と高い量子効率とを有する。Eu イオンは一般的に、増感物質として作用し、Mn イオンは一般的に、活性化物質として作用する。従って、Eu イオンは、放射線源によって放出された入射エネルギー (即ち、光子) を吸収し、その吸収されたエネルギーを Mn イオンに移入する。Mn イオンは、この吸収され移入されたエネルギーによって励起状態になり、蛍光材料中に Mg が存在しない場合には約 575 nm から約 595 nm までの範囲内に位置するピーク波長を有する広放射線帯域を放出する。約 1 原子パーセントから約 10 原子パーセントまでの範囲の Sr 量が Mg で置換されている場合には、 Mn^{2+} 発光の青方向シフト (ブルーシフト) 及び Eu^{2+} 発光の増大が観察される。このことは、Mn イオンによって放出された放射線帯域のピーク波長が、Mg が存在しない場合の波長よりも短い波長において発生することを意味する。この作用により、ドーピングされた SPP 蛍光材料を含む蛍光材料ブレンドにおける高光度をもたらす。Ba、Ca、又は Zn による Sr の部分的置換もまた、同様の作用を生じる。

【0013】

図 1 は、SPP と、Sr の 5 原子% 及び 10 原子% が Mg で置換されている SPP との

発光スペクトルを示す。ブルーシフトが、明確に分かる。

【0014】

図2は、SPPと、Srの1原子%及び5原子%がMgで置換されているSPPとの発光スペクトルを示す。1原子%に過ぎないMgドープメントが青色発光の実質的な増大を示し始めていることに注目されたい。

【0015】

図3は、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} 蛍光材料と、Mg、Ba、及びZnでドープされた $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} 蛍光材料との発光スペクトルを示す。 Mn^{2+} 発光のブルーシフト及び Eu^{2+} 発光の増大を明らかにすることができる。

【0016】

ドープされたSPPを、他の蛍光材料とブレンドして、光度、CRI、及びCCTに関して所望の特性を提供する合成発光スペクトルを作りだすことができる。SPPと共にそのようなブレンドを作るのに好適な蛍光材料には、SAE、BAM、BAMn、SECA、及びMFGが含まれる。本発明の1つの実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、例えばMgがドープされたSPPのようなドープされたSPPと、SAE、BAM、BAMn、SECA、及びMFGから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、ドープされたSPPと、SAEと、BAM、BAMn、SECA、及びMFGから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、ドープされたSPPと、BAMと、SAE、BAMn、SECA、及びMFGから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、ドープされたSPPと、SECAと、BAM、BAMn、SAE、及びMFGから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、ドープされたSPPと、BAMnと、BAM、SAE、SECA、及びMFGから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンドは、ドープされたSPPと、MFGと、BAM、BAMn、SECA、及びSAEから成る群から選ばれた少なくとも1つの蛍光材料とを含む。これら蛍光材料ブレンドの全ては、約315nmから約480nmまでの範囲の波長を有する電磁放射線を吸収し、かつ可視スペクトルの波長を有する光を放出することができる。

【0017】

これら蛍光材料を適当な割合で混合することによって、最大光度（放射線入力エネルギーのワット当りのルーメン、つまり「 $\text{lm}/\text{W}_{\text{rad}}$ 」によって定義されるような）を有する所望のCCT及びCRIを提供する、ブレンドの合成発光スペクトルを作りだすことができる。光源のCCTは、同一色を有する黒体放射体の温度である。白熱電球は、約2000KのCCTを有する。3000Kと5000Kとの間で、光源は真っ白に見える。太陽光は、約5000KのCCTを有する。CCTが8000Kと10000Kとの間まで増大すると、光源は青く見える。試験光源のCRIは、同一温度の標準ランプ下での試験対象物の色と比較した、その試験光源の下での試験対象物について得られた色ずれ（カラーシフト）の度合を示す等級である。CRI値が100の場合、その試験対象物は、それが標準光源によって照らされた場合と同一の色を有すると思われる。蛍光材料ブレンドの組成は、国際照明委員会（「CIE」）の色度図の黒体軌跡に近い座標値を有する白色光の発光を提供するように選ぶことができる。

【0018】

ブレンド中の各蛍光材料の量は、蛍光材料の種類及び使用される放射線源の種類によって決まる。個々の蛍光材料は、照明の色、光度、及び演色指数に関して異なった特性を有する。本発明の1つの実施形態においては、ブレンドにおける各蛍光材料のそれぞれの量は、蛍光材料ブレンドからの発光の組合せが人間観察者にとって白く見えるように選ばれる。白色光に加えて、前述の蛍光材料ブレンドを別なように選択することで、他の色の光を発生させることができる。SAE、SECA、BAM、BAMn、及びMFGのような

10

20

30

40

50

好適な蛍光材料とブレンドされたドーパされたSPPは、放出された光の光度が約350 lm/Wよりも大きくかつCRIが約60よりも大きくなるような、該ブレンドの合成発光スペクトルを生じる。

【0019】

蛍光材料は、任意の従来の固相反応によって作ることができる。例えば、所望の元素の適当量の酸化物及び／又は塩が、互いに十分に混合される。その量は、蛍光材料の所望の最終組成を達成するように選択される。この混合物を、例えば900℃よりも高いような適当な高温で焼成して、酸化物又は塩前駆体を所望の化合物に分解する。この焼成は、蛍光材料に応じて酸化性雰囲気又は還元性雰囲気中で行われる。この焼成は、2つ又はそれ以上の温度段階で行うことができ、各段階は、異なった雰囲気で行うことができる。

10

【0020】

これに代わる実施形態においては、所望の元素の酸化物及び／又は塩の酸性溶液が、このような酸化物及び／又は塩を無機又は有機酸中に溶解させることによって準備される。選択された元素の化合物を析出させるために、析出が完了するまで水酸化アンモニウム溶液又はアミンがその酸性溶液中にゆっくりと加えられる。一般的に、この段階は、溶液の混合物のpHが約8に上昇すると完了である。析出物は、濾過され、洗浄されて空気中で乾燥される。乾燥された析出物は、上述のように焼成される。

【0021】

図4に示すように、本発明の1つの実施形態においては、発光ダイオード11は、約315nmから約480nmまでの範囲の近UVから青色までの光を放出する。本発明の別の実施形態においては、発光ダイオード11は、約370nmから約410nmまでの範囲の近UV光を放出する。照明システム100は、発光ダイオードチップ11と、該発光ダイオードチップに対して電気的に取付けられた導線13とを含む。導線13は、厚めの導線フレーム15によって支持された薄いワイヤを含むことができ、或いは、導線は、自己支持式の電極を含み、導線フレームを省略することができる。導線13は、発光ダイオードチップ11に電流を供給し、従って、発光ダイオードチップ11に放射線を放出させることができる。

20

【0022】

発光ダイオードチップ11は、該発光ダイオードチップ11と封入材料19とを囲むシェル17内に封入される。本発明の1つの実施形態においては、封入材料19は、耐UVエポキシを含む。シェル17は、例えばガラス又はプラスチックとすることができる。封入材料19は、例えばエポキシ、又はシリコンのような高分子材料とすることができる。発光ダイオードチップ11は、例えば導線フレーム15、自己支持式の電極、シェル17の底部、或いはシェル又は導線フレームに対して取付けられた受台によって、支持されることができる。蛍光材料ブレンド21は、発光ダイオードチップ11の発光表面を覆って、又は直接その上に配置されることができる。シェル17及び封入材料19は、光23がそれら要素を透過できるように実質的に透明でなければならない。

30

【0023】

図5に示すように、本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンド21は、発光ダイオードチップ11を覆って配置されるのではなくて、封入材料19内に散在される。蛍光材料ブレンド21は、例えば蛍光材料を高分子前駆体に加え、その後その高分子前駆体を硬化させて高分子材料を固化することによって、封入材料19内に散在させることができる。それに代えて、蛍光材料は、封入材料に加えてもよい。他の蛍光材料散在法も同様に使用することができる。

40

【0024】

図6に示すように、本発明の別の実施形態においては、蛍光材料ブレンド21は、発光ダイオードチップ11を覆って形成されるのではなくて、シェル17上に形成される。本発明の1つの実施形態においては、蛍光材料層は、シェル17の内側表面上に形成されることができるが、蛍光材料層はまた、シェルの外側表面上に形成されてもよい。

【0025】

50

勿論、図 4、図 5、及び図 6 は、組合せることができ、蛍光材料は、任意の 2 箇所又は 3 箇所全てに、或いは、例えばシェルから切り離された又は発光ダイオード内に一体化されたような任意のその他の好適な箇所に配置することができる。

【0026】

本発明の別の実施形態によると、蛍光材料は、蛍光ランプ放射線源を含む白色光照明システム内に配置される。蛍光ランプの一部を、図 7 に概略的に示している。ランプ 31 は、蛍光材料のブレンドを含む蛍光材料コーティング 35 をランプカバー 33 の表面上、好ましくは内側表面上に含む。本発明の 1 つの実施形態においては、蛍光ランプ 31 は、ランプベース 37 と陰極 39 とを含む。ランプカバー 33 は、例えば水銀などのガスを同封し、このガスが、陰極 39 に印加された電圧に応答して紫外放射線を放出する。

10

【0027】

本発明の別の実施形態によると、蛍光材料ブレンドは、プラズマディスプレイ装置を含む白色光照明システム内に配置される。例えば AC 又は DC プラズマディスプレイパネルのような任意のプラズマディスプレイ装置を使用することができる。図 8 は、DC ディスプレイ装置 41 の 1 つのセルを概略的に示す。このセルは、第 1 のガラス板 42 と、第 2 のガラス板 43 と、少なくとも 1 つの陰極 44 と、少なくとも 1 つの陽極 45 と、蛍光材料ブレンドを含む蛍光材料層 46 と、バリアリブ 47 と、希ガス空間 48 とを含む。AC プラズマディスプレイ装置においては、付加的な誘電体層が陰極とガス空間 48 との間に追加される。陽極 45 と陰極 44 との間に電圧を印加することにより、空間 48 内の希ガスが短波長の真空紫外放射線を放出し、この放射線が、蛍光材料層 46 を励起して白色光を放出するようになる。

20

【0028】

本明細書に記載した高光度蛍光材料ブレンド及び照明システムの用途は、それに限定をするのではないが、例えば夜間の自動車、離着陸間の航空機、押入れ、屋根裏部屋、及び倉庫のような、明かりが十分でない区域を含む。より広い区域をより良好な光度でもって照明するためには、複数のそのような装置が使用される。

【0029】

例

8 つの蛍光材料ブレンドが、前に説明した従来の固相反応プロセスによって作られた蛍光材料を使用して、又は市販の蛍光材料を使用して準備された。これらブレンドは、約 4000 K の相関色温度と座標値 $x = 0.390$ 、 $y = 0.415$ に近い色点として準備された。下の表 1 は、ブレンド中の蛍光材料と、指定の色温度、CRI、光度、及び黒体軌跡からの距離を得るために個々の蛍光材料からの発光が果たさなければならない合成スペクトルの割合とを要約している。光度、CRI、黒体軌跡からの距離、及び CIE 色座標もまた、表 1 中に列挙されており、この表において「xxx」は、「存在しない」ことを意味している。

30

【0030】

【表 1】

表 1

例	SPP	SAE	SECA	BAMn	ドーパント	光度 (lm/W _a)	CRI	黒体軌跡からの距離	x	y
1	0.745	0.265	xxx	xxx	1%Mg	371	68	0.037	0.393	0.421
2	0.755	xxx	0.09	0.155	1%Mg	381	65	0.031	0.39	0.4147
3	0.672	0.325	xxx	xxx	1%Ba	352	75	0.033	0.391	0.417
4	0.699	xxx	0.101	0.2	1%Ba	368	74	0.031	0.39	0.4147
5	0.745	0.265	xxx	xxx	1%Zn	358.5	71	0.027	0.388	0.409
6	0.756	xxx	0.072	0.172	1%Zn	376	67	0.031	0.39	0.4147
7	0.66	0.34	xxx	xxx	xxx	343.5	78	0.031	0.39	0.4147
8	0.685	xxx	0.104	0.211	xxx	361	77	0.031	0.39	0.4147

40

50

【0031】

表1から理解できるように、例7及び例8は、SPP中にドーパント材料を含まない、SPP及びSAEブレンドと、SPP、SECA、及びBAMnブレンドとをそれぞれ示している。例7を例1、例3、及び例5と比較して、SPP中のドーパント材料としての約1重量パーセントのMg、Ba、及びZnのそれぞれの効果を判定することができる。ドーパント材料としてMg、Ba、及びZnを使用することによる光度の増大が、明確に分かる。例8を例2、例4、及び例6と比較して、SPP中のドーパント材料としての約1重量パーセントのMg、Ba、及びZnのそれぞれの効果を判定することができる。ドーパント材料としてMg、Ba、及びZnを使用することによる光度の増大が、ここでも明確に分かる。

10

【0032】

図9は、 $(Sr_{0.75}Eu_{0.1}Mn_{0.1}Mg_{0.05})_2P_2O_7$ 、BAM、及びBAMnのブレンドの合成発光スペクトルを示す。この発光スペクトルは、ブレンド中の各蛍光材料についての発光スペクトルを合成したものである。

【0033】

本明細書において様々な実施形態を説明しているが、要素の様々な組合せ、変更、均等物、又はその改良を当業者が行うことができ、それらは依然として特許請求範囲に記載した本発明の技術的範囲内にあることは、本明細書から明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

【0034】

20

【図1】本発明の1つの実施形態による、表示するように様々な量のMgでドーパされた例示的な蛍光材料の発光スペクトルを示す図である。

【図2】SPPと、Srがそれぞれ1原子%及び5原子%のMgで置換されたSPPとの発光スペクトルを示す図である。

【図3】SPPと、SrがそれぞれMg、Ba、及びZnで置換されたSPPとの発光スペクトルを示す図である。

【図4】本発明の1つの実施形態による、発光ダイオードを使用した照明システムの概略断面図である。

【図5】本発明の別の実施形態による、発光ダイオードを使用した別の照明システムの概略断面図である。

30

【図6】本発明の別の実施形態による、発光ダイオードを使用した更に別の照明システムの概略断面図である。

【図7】本発明の蛍光材料を含む蛍光材料ブレンドを組み入れた蛍光ランプの概略断面図である。

【図8】プラズマディスプレイと本発明の蛍光材料を含む蛍光材料ブレンドとを使用した照明システムの概略断面図である。

【図9】 $(Sr_{0.75}Eu_{0.1}Mn_{0.1}Mg_{0.05})_2P_2O_7$ 、BAM、及びBAMnのブレンドの合成発光スペクトルを示す図である。

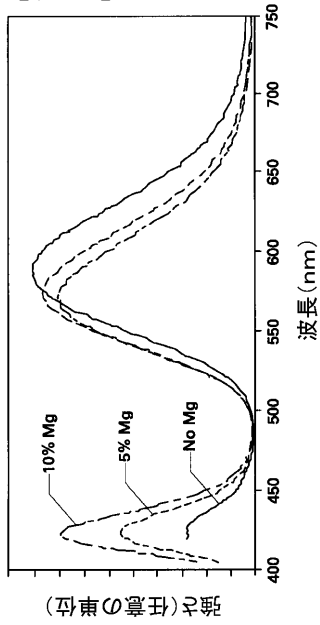
【符号の説明】

【0035】

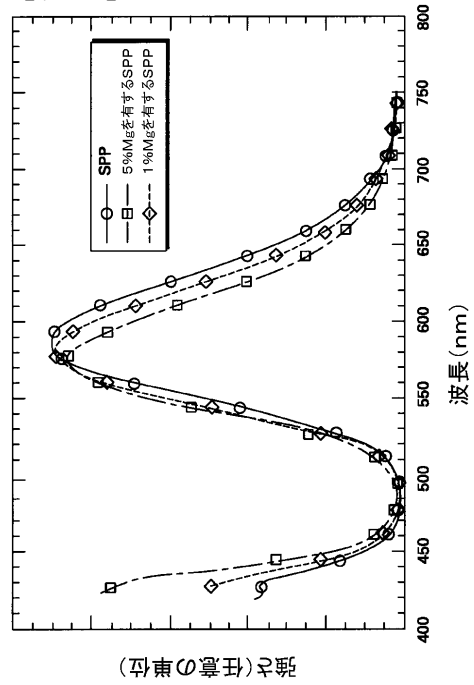
40

- 11 発光ダイオードチップ
- 13 導線
- 15 導線フレーム
- 17 シェル
- 19 封入材料
- 21 蛍光材料ブレンド
- 23 光
- 100 光源

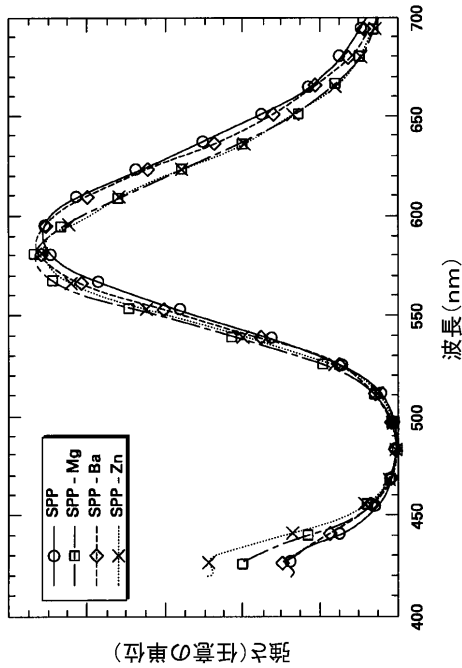
【図 1】



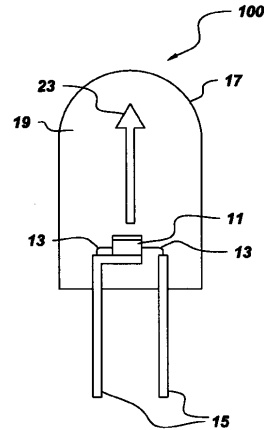
【図 2】



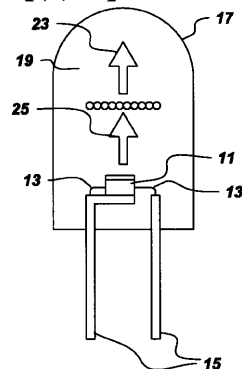
【図 3】



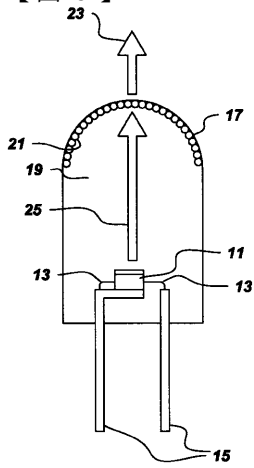
【図 4】



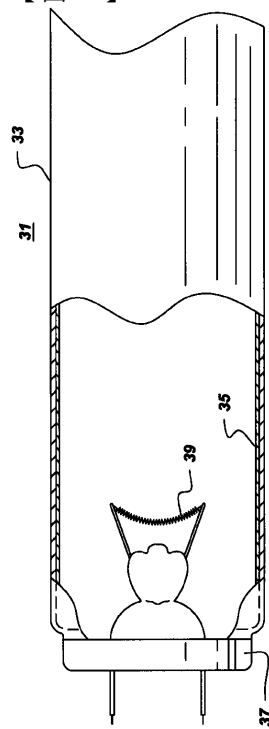
【図 5】



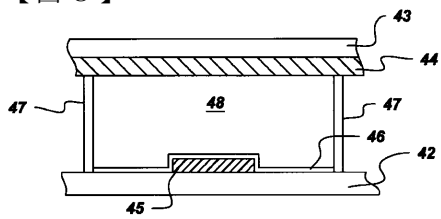
【図 6】



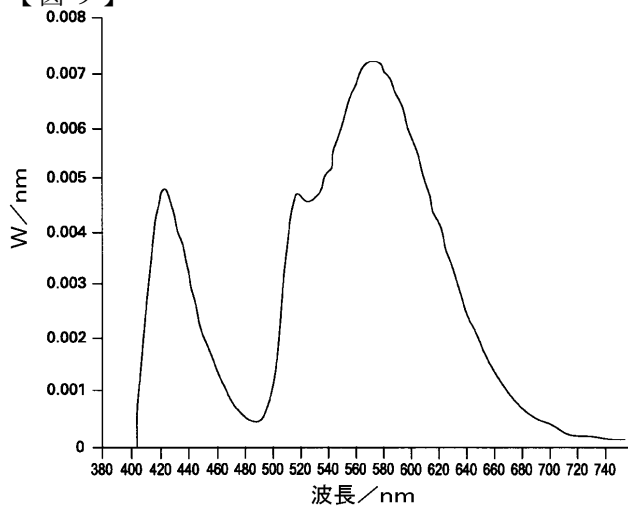
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 アナント・アキウト・セトラー

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、オーチャード・パーク・ドライブ、2081番

(72)発明者 アロク・マニ・スリバスタバ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、フィロメナ・ロード、1378番

(72)発明者 ホリー・アン・コマンゾ

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、イースタン・パークウェイ、2506番

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 XA08 XA09 XA12 XA13 XA15 XA17 XA20 XA32

XA38 XA56 YA25 YA63

【外国語明細書】
2004231966000001.pdf