

(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2008-527706

(P2008-527706A)

(43) 公表日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 H O 1 L 33/00 (2006.01) H O 1 L 33/00 N 5 F O 4 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2007-549999 (P2007-549999)
 (86) (22) 出願日 平成18年1月6日 (2006.1.6)
 (85) 翻訳文提出日 平成19年6月22日 (2007.6.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2006/050050
 (87) 国際公開番号 W02006/072918
 (87) 国際公開日 平成18年7月13日 (2006.7.13)
 (31) 優先権主張番号 05100093.3
 (32) 優先日 平成17年1月10日 (2005.1.10)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

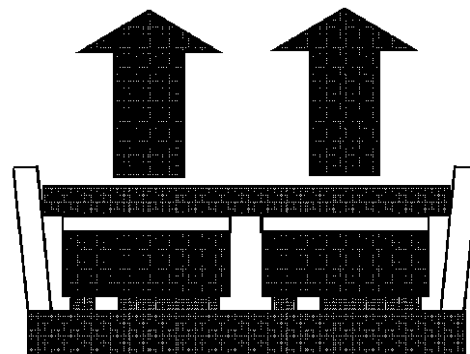
(71) 出願人 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エレク
 トロニクス エヌ ヴィ
 オランダ国 5621 ペーアー アイン
 ドーフェン フルーネヴァウツウェッハ
 1
 (74) 代理人 100087789
 弁理士 津軽 進
 (74) 代理人 100114753
 弁理士 宮崎 昭彦
 (74) 代理人 100122769
 弁理士 笛田 秀仙

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック・ルミネッセンス変換器を有する照明システム

(57) 【要約】

放射源と、前記放射源によって発せられた光を吸収することができると共に、吸収された前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を含むモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器とを有する照明システムであって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b$: $E u_z$ の、ユーロピウム (II) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムであり、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、照明システムは、前記電磁スペクトルのUVないし青色領域における放射のような、前記高エネルギー放射の変換に効果的である変換器を備えるシステムを提供する。前記照明システムは、(高エネルギー放射の入力の変換から生じる)前記のような光エネルギーの良好な送信機であるので、効果的でもある。そうでない場合、前記光は、前記材料内に吸収され、全体的な変換効率が悪くなる。本発明は、前記放射源によって発せられた光の一部を吸収することが



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射源と、前記放射源によって発せられる光の一部を吸収することができると共に、吸収された前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を含むモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器とを有する照明システムであって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム (II) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムであり、ここで E A は、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、照明システム。

【請求項 2】

前記放射源は、発光ダイオードである、請求項 1 に記載の照明システム。

【請求項 3】

前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、第 1 のルミネッセンス変換器要素であり、更に、1つ以上の第 2 のルミネッセンス変換器要素を有している請求項 1 に記載の照明システム。

【請求項 4】

前記第 2 のルミネッセンス変換器要素は、蛍光体を含む被膜である、請求項 3 に記載の照明システム。

【請求項 5】

前記第 2 のルミネッセンス変換器要素は、第 2 の蛍光体を有する、第 2 のモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器である、請求項 3 に記載の照明システム。

【請求項 6】

放射源によって発せられた光の一部を吸収することができると共に、吸収される前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器であって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム (II) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムであり、ここで E A は、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、放射源とセラミック・ルミネッセンス変換器とを有する照明システムに関する。本発明は、前記照明システムにおける使用のためのセラミック・ルミネッセンス変換器にも関する。

【0002】

更に詳細には、本発明は、ルミネッセンス下方変換と、紫外又は青色光放射の放射源に基づく付加的な色の混合とによる、白色光を含む特定の有色光の生成のための照明システム及びセラミック・ルミネッセンス変換器に関する。放射源として発光ダイオードが、特に意図されている。

【背景技術】

【0003】

近年、発光ダイオードを放射源として使用することによって白色発光照明システムを作るための様々な試みがなされている。赤、緑及び青色発光ダイオードの配列によって白色光を生成する場合、前記のような発光ダイオードの前記色調、輝度及び他の要素の変化のために、所望の色調 (tone) の白色光が生成されることができないというような問題があった。

【0004】

これらの問題を解決するために、これまでに様々な照明システムが開発されており、前記様々な照明システムは、可視の白色光照明を提供するための蛍光体を有する照明材料に

10

20

30

40

50

よって発光ダイオードの色を変換する。

【0005】

これまでの白色光照明システムは、特に、黄色及び青色を混合する、二色性(BY)の取り組み方に基づくものであり、この場合、出力光のうちの前記のような黄色の二次成分は黄色蛍光体によって供給されることができ、前記のような青色成分は、蛍光体又は青色LEDの一次放射によって供給されることができる。

【0006】

特に、米国特許第5,998,925号に開示されている二色性の取り組み方は、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce(YAG - Ce^{3+})$ 蛍光体粉末と組み合わされた半導体材料に基づくInGaNの青色発光ダイオードを使用している。YAG - Ce^{3+} 蛍光体粉末が、前記のようなInGaN LED上に塗布されており、前記のようなLEDからの青色発光の一部は、前記蛍光体によって黄色光に変換される。前記LEDからの青色光の他の部分は、前記蛍光体を介して伝達される。従って、このシステムは、前記LEDから発せられる青色光と、前記蛍光体から発せられ得る黄色光との両方を発する。青及び黄色の放出帯域の混合は、典型的なCRI観測器によって、70台半ば(in the middle 70ties)、かつ、色温度Tc(6000Kないし8000Kの範囲にある)を有する白色光であると知覚される。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、微晶質蛍光体粉末を有する従来照明システムにおいて、前記微晶質蛍光体粉末が自身の非透明性のために多くの用途に使用されることができないことが問題であった。非透明性は、前記微晶質蛍光体粉末による放射の散乱によって生じる。

20

【0008】

ドイツ国特許第10349 038号は、一次放射を供給する少なくとも1つの発光ダイオードと、一次放射を二次放射に変換する蛍光体を含んでいる少なくとも1つの多結晶ルミネッセンス変換器とを有する光源を開示している。前記のような多結晶ルミネッセンス変換器は、光散乱及び吸収をあまり与えない。前記蛍光体は、セリウム添加されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット(YAG - Ce^{3+})であっても良い。

【0009】

しかしながら、向上された非透明性を有する従来技術の照明システムは、不十分な色表現(color rendition)の欠点を有する。

30

【0010】

従って、適切な光抽出効率及び透明性を、真の色表現と一緒に有する、白色光を生成する照明システムを提供することが目的である。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の他の目的によれば、赤ないし琥珀色の光を生成するための照明システムが提供される。

【0012】

従って、本発明は、放射源と、前記放射源によって発せられる光の一部を吸収することができると共に、吸収された前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を含むモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器とを有する照明システムであって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a < 4$ 、 $0 < b < 4$ 、及び $0 < z < 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム(II)活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム(oxonitridoaluminosilicate)であり、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、照明システムを提供する。

40

【0013】

好ましくは、前記放射源は発光ダイオードである。

50

【0014】

本発明の一実施例によれば、前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、第1のルミネッセンス変換要素であり、更に1つ以上の第2のルミネッセンス変換要素を有する。

【0015】

前記第2のルミネッセンス変換要素は、第2の蛍光体を含んでいる被膜であっても良い。そうでない場合、前記第2のルミネッセンス変換要素は、第2の蛍光体を含んでいる第2のモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器であっても良い。

【0016】

本発明の他の見地によれば、前記放射源によって発せられる光の一部を吸収することができると共に、吸収された光と異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を有する、モノリシックセラミック照明変換器であって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム(II)活性オキシニトリドケイ酸アルミニウムであり、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、モノリシックセラミック照明変換器が提供される。

10

【0017】

前記のような変換器は、電磁スペクトルのUVないし青色領域における放射のような、高いエネルギー放射のための良好な変換器であるので、効果的である。前記のような変換器は、前記のような高いエネルギー放射の入力の変換から生じる光エネルギーの良好な送信機でもあるので、効果的である。そうでない場合、前記光は、前記材料内に吸収され、全体的な変換効率が低下する。

20

【0018】

本発明は、一次放射の源(これらに限定されるわけではないが、放電ランプ、蛍光ランプ、無機及び有機発光ダイオード、レーザダイオード並びにX線管を含む)を有する照明システムの何らかの配置におけるユーロピウム(II)活性オキシニトリドケイ酸アルミニウム蛍光体を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器に焦点を当てている。本明細書で使用されているように、「放射」なる語は、電磁スペクトルのX線、UV、IR及び可視領域における放射を包含するものである。

30

【0019】

このモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の使用は、広いアレイの照明のために意図されているが、本発明は、発光ダイオード(特に、UV及び青色発光ダイオード)を有する照明システムへの特定の用途を特に参照して及び特に発見して、記載される。

【0020】

一般に、モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、セラミック体であり、高エネルギーの電磁フォトンによって刺激された場合、可視又は近接可視スペクトルにおける電磁放射を発する。

【0021】

モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、自身の典型的な微細構造によって特徴付けられる。モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の前記微細構造は、多結晶であって、即ちクリプトン結晶又はナノ結晶の晶子(crystallites)の不規則なコングロマリットである。晶質は、緊密になるように(come in close contact)、かつ、粒界(grain boundary)を共有するように、成長される。巨視的に、前記のようなモノリシックセラミックは、多結晶微細構造がSEM(走査型電子顕微鏡)によって容易に検出することができるが、同位体であるようだ。

40

【0022】

これらの多結晶微細構造によって、セラミック・ルミネッセンス変換器は、透明である、又は低い光吸収を伴う少なくとも高い光透過性を有しているものである。

【0023】

50

$0 < a < 4$ 、 $0 < b < 4$ 、及び $0 < z < 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム (I I) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム (ここでE Aは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である) を有する前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、高度な物理的完全性 (physical integrity) を有しており、前記のような特性は、当該材料を、光抽出を改善する及び光ガイドの効果を可能にするための整合及び研磨に便利なものとする。

【0024】

本発明に使用される蛍光体材料の分類は、酸素 - 及びアルミニウム 置換ニトリドケイ酸のユーロピウム (I I) 活性ルミネッセンスに基づく。 $0 < a < 2$ 及び $0 < z < 0.2$ としての一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ の蛍光体であって、E Aは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である前記蛍光体は、母体格子 (host lattice) を有しており、主成分は、シリコン及び窒素である。前記母体格子は、酸素及びアルミニウムも含んでいる。前記母体格子は、三次元ネットワークにおける (N - S i - N -) 及び (O - S i / A l - N) - 単位から成る構造を有しているはずであり、シリコンは、テトラヘドリック的に (tetrahedrally) 窒素及び酸素によって取り囲まれている。

【0025】

一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ の成分の一連の合成物が製造されることができ、領域 $0 < a < 2$ 及び $0 < z < 0.2$ に渡る完全な固容体溶液を形成し、斜方晶結晶系において結晶化する。

【0026】

表1は、式 $(S r_{1-x-y} B a_x)_2 S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_y$ による合成物の結晶学上のデータ、即ち前記のような式C I E 1931色座標及び放出波長を、従来技術の合成物 (イタリック体) と比較して開示している。

【表1】

合成物	a [Å]	b [Å]	c [Å]	λ_{max} [nm]	x	y
$Sr_2Si_3Al_2N_6O_2:Eu$	9.551	6.739	5.801	640	0.636	0.363
$Sr_2Si_5N_8:Eu$	9.341	6.821	5.711	620	0.616	0.383
$Ba_2Si_5N_8:Eu$	9.391	6.959	5.783	580	0.516	0.482

【0027】

前記母体格子内への酸素及びアルミニウムの混入は、共有結合及び配位子場分裂の割合を増加させる。結果として、このことは、励起及び放出の帯域を、基本的なニトリドケイ酸の格子と比較して、長波長側へシフトさせる。

【0028】

前記のような三次元ネットワークにおいて、アルカリ土類金属のような金属イオン、ユーロピウム (I I) 及び遂には共活性剤 (co-activator) が、混入される。好ましくは、前記アルカリ土類金属は、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの群から選択される。これらの材料の母体格子は、例えば、ユーロピウム (I I) 活性・ストロンチウム・オキソニトリドケイ酸アルミニウム $Sr_2Si_3Al_2N_6O_2:Eu$ のような、6つの元素 (2つの陽イオン) のオキソニトリドケイ酸アルミニウムであることができ、又は、例えば、ユーロピウム (I I) 活性・ストロンチウム - バリウムオキソニトリドケイ酸アルミニウム $(Sr, Ba)_2Si_3Al_2N_6O_2:Eu$ のような6つよりも多い元素を含むこともできる。

【0029】

ユーロピウム (I I) の割合zは、好ましくは、 $0.05 < z < 0.2$ の範囲内にある。Eu (I I) の割合zが低い場合、ルミネッセンスは、ユーロピウム (I I) - 陽イオンによる光ルミネッセンスの励起される発光中心の数が減少するので低下し、前記zが0

・ 2 よりも大きい場合、密度消失 (density quenching) が生じる。密度消失とは、前記蛍光材料のルミネッセントを増加させるために付加される活性剤の濃度が、最適なレベルを超えて増加された場合に生じる、放出強度の減少を称するものである。

【 0 0 3 0 】

これらのユーロピウム (I I) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム蛍光体は、電磁スペクトルの可視部よりも高いエネルギーの部分の電磁スペクトルに応答する。

【 0 0 3 1 】

特に、本発明による蛍光体は、200ないし420nmのような波長を有するUV輝線によって、特に励起可能であるが、400ないし495nmの波長を有する青色発光要素によって発せられるLED光により高い効率で励起される。従って、前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の蛍光材料は、窒化物半導体発光要素の青色光を、白色fd、又は有色の黄、琥珀若しくは赤色光に変換する理想的な特性を有している。

10

【 0 0 3 2 】

前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、第1ステップにおいて、蛍光微結晶蛍光体粉末材料を準備し、第2ステップにおいて、前記のような微結晶材料を球粒へと等方加圧 (isostatic press) し、前記球粒を、高温において、光学的に透明な本体への圧密 (compaction) を可能にするのに十分な期間に渡って、焼結される。

【 0 0 3 3 】

本発明の微結晶蛍光体粉末を生産する方法は、特に制限されるものではなく、前記本発明の微結晶蛍光体粉末は、本発明による蛍光体を提供する如何なる方法によっても生産されることができる。

20

【 0 0 3 4 】

本発明による蛍光体を生産する好適な工程は、固体状態法 (solid-state method) と称される。この工程において、前記蛍光体の前駆材料が、前記のような固体状態において混合され、前記のような前駆体が反応して前記蛍光体材料の粉末を形成するように加熱される。

【 0 0 3 5 】

特定の実施例において、これらの赤ないし黄色を発する蛍光体が、以下の技術によって蛍光体粉末として準備される。二価金属の混合された酸化物を準備するために、アルカリ土類金属の高純度の硝酸塩、炭酸塩、シュウ酸塩及び酢酸塩と、ユーロピウム (I I I) とが、25 - 30mlの二価水における攪拌によって溶解される。前記のような溶液は、合成物に依存して、前記水が蒸発して白又は黄色のペーストを生じるまで、ホットプレート上で加熱されながら攪拌される。

30

【 0 0 3 6 】

前記のような固体は、120において一晩 (12時間) 乾燥される。得られる固体は、細かく粉砕され、高純度アルミナのるつぼ内に位置される。前記るつぼは、木炭含有鉢内に積み込まれ (loaded)、次いでチューブ炉内に積み込まれ、数時間に渡って窒素 / 水素流 (flowing nitrogen/hydrogen) でパージされる。前記のような炉のパラメータは、10 / 分から1600 であり、1300 における4時間の休止が後続し、この後、前記炉は、オフにされ室温まで冷却するのを可能にされる。これらの金属酸化物は、シリコン窒化物 Si_3N_4 及びアルミニウム窒化物 AlN と、所定の比率において混合される。前記のような混合物は、高純度アルミナのるつぼ内に位置される。前記るつぼは、木炭含有鉢内に積み込まれ、次いでチューブ炉内に積み込まれ、数時間に渡って窒素 / 水素流によってパージされる。炉のパラメータは、10 / 分から1600 であり、1600 における4時間の休止が後続し、この後、前記炉はゆっくりと室温まで冷却される。前記のような試料は、1600 における第2のアニールのステップが実施される前に、再度、細かく粉砕される。光出力は、アルゴン流内の僅かに低い温度における付加的な第3のアニールによって改善されることができる。

40

【 0 0 3 7 】

蛍光体粉末材料は、液体析出物によって作られることもできる。この方法において、溶

50

媒（溶解性の蛍光先駆体含んでいる）が、蛍光体粒子又は蛍光体粒子の先駆体を析出するように化学的に処理される。これらの粒子は、典型的には、前記のような蛍光体の合成物を生成するように高温において焼成される。

【0038】

更に他の方法において、蛍光体粉末粒子の前駆体又は蛍光体粒子はスラリー内に分注され、次いで、前記のような液体を蒸発させるように噴霧乾燥される。前記のような粒子は、この後、前記粉末を結晶化する及び蛍光体を形成するように、高温において前記固体状態内に焼結される。前記のような噴霧乾燥された粉末は、次いで、前記粉末を結晶化する及び前記蛍光体を形成するように、高温における焼結によって酸化物蛍光体に変換される。焼かれた粉末は、次いで、軽く砕かれ、所望の粒子の大きさの蛍光体粒子を回復するように挽かれる。

10

【0039】

これらの方法によって得られた前記細かく粉碎された微結晶蛍光体粉末は、本発明によるセラミック・ルミネッセンス変換器を準備するのに使用される。この目的のために、適切な蛍光体粉末が、高温における処理と組み合わせられて又は別個の熱処理に後続しての何れかにおいて、非常に高圧にさらされる。等方加圧が好ましい。

【0040】

特に好ましいのは、熱間等方圧（hot isostatic pressing）処理であり、又はそうでない場合、冷間等圧処理がなされ、焼結が後続する。冷間等方圧と焼結との組み合わせの後に、熱間等方圧が後続することも利用されることができ。

20

【0041】

前記のような緻密化（densification）工程の徹底した管理が、粒成長を制御する及び残りの孔を取り除くのに必須である。

【0042】

蛍光体材料の加圧及び熱処理は、モノリシックセラミック体を生じ、該モノリシックセラミック体は、容易に切断（sawed）される、機械加工される、及び金相手順（metallographic procedures）によって研磨される。前記のような多結晶セラミック材料は、ウェハに切断されることができ、前記ウェハは、幅が1ミリメートル以下である。好ましくは、前記セラミックは、滑らかな表面を得る及び表面粗さによって生じる拡散散乱を妨げるように、研磨される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

具体的な実施例

以下の量の炭酸ストロンチウム及びユーロピウム酸化物が、周到に乾燥混合された。

SrCO_3 : 20.0 g

Eu_2O_3 : 0.487 g

【0044】

前記のような混合物は、アルミナのるつぼ内に位置され、1200 で窒素内に5%（体積）水素の組み合わせである還元雰囲気（reducing atmosphere）において2時間に渡って焼成された。室温まで冷却した後、得られた粉末ケーキは、乾燥窒素ガス下のグローブボックス内で細かい粉末へと砕かれた。

40

【0045】

以下の量の得られた混合された酸化物粉末及びシリコン窒化物粉末が、乾燥されたアセトン内で湿式混合された。

$(\text{Sr}, \text{Eu})\text{O}$: 5.0 g

Si_3N_4 : 3.77 g

【0046】

アセトンの蒸発によって前記のような粉末混合物を乾燥させた後、該粉末混合物は、アルミナのるつぼ内に位置され、窒素内に5%（体積）水素の組み合わせである還元雰囲気において2時間に渡り1550 で焼成された。未処理（raw）の蛍光体粉末は、有機グ

50

リコール結合剤と混合され、球粒へと押圧され、 44800 PSI ($3.091 \times 10^8 \text{ N/m}^2$)における冷間等方圧によって更に緻密化された。前記のようなセラミック素地体 (green bodies) は、次いで、タングステン薄膜上に位置され、上述と同じ還元雰囲気において、2時間に渡って 1700 で焼成された。室温まで冷却した後、得られた窒化物セラミックは、ウェハに切断された。これらのウェハは、最終的な透明な窒化物セラミックを得るように、挽かれた及び研磨された。CLC微細構造(図2)は、 $1000:1$ の倍率において粒界ネットワークを形成している結晶の統計粒度構造を特徴としている。前記のようなセラミックは、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (3.904 g/cm^3)の理論的密度の97%の密度を呈している。前記のような試料の密度は、残存している孔を取り除くための、窒素雰囲気(温度範囲: $1600 - 1780$ 、圧力範囲: 2000 ないし 3000 PSI (138.00×10^5 ないし $2.070 \times 10^8 \text{ N/m}^2$))における前記セラミックスの熱間等方圧によって更に改善されることができる。

【0047】

前記蛍光体セラミックは、粉末X線回折(Cu、K線)によって特徴付けられるものであった。図3は、前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器のX線回折データを、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ に関する構造データに基づいて計算されたXRDパターンと比較して示している。

【0048】

図3に示されているようなX線回折パターンは、ストロンチウムからユーロピウムへの置換による強度及び位置の一定の小さい逸脱を伴って $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ の計算されたXRDパターンと一致している。

【0049】

焼結された蛍光体は、365ナノメートルにピーク波長を有する紫外光を発生する水銀ランプを使用して、励起された。前記蛍光体のホトルミネッセンスは、ミノルタ製CS-100-A型光度計を使用して測定された。

【0050】

ユーロピウム(II)活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム型の各蛍光体は、電磁スペクトルのUVA又は青色範囲の放射によって励起された場合、黄、琥珀、又は深い赤色の蛍光を発する。

【0051】

波長495nmの放射によって励起された場合、これらのユーロピウム(II)活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム蛍光体は、640nmにおいて波長が最大であり、750nmまでの末端放出(tail emission)を有する広帯域の放出を与えることが分かっている。

【0052】

これらのユーロピウム(II)活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム蛍光体は、370nmと490nmとの間の波長の放射によって効率的に励起されることができる。

【0053】

本発明の第1の見地によれば、放射源と、前記放射源から発せられた光の一部を吸収することができると共に、吸収された前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を含む前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器とを有する照明システムであって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $\text{EA}_{2-z}\text{Si}_{5-a}\text{Al}_a\text{N}_{8-b}\text{O}_b: \text{Eu}_z$ の、ユーロピウム(II)活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムであり、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、照明システムが提供される。

【0054】

放射源は、好ましくは、半導体光放射発光体と電気励起に応答して光放射を発する他の装置とを含んでいる。半導体光放射発光体は、発光ダイオードLEDチップ、発光ポリマ(LEP)、レーザダイオード(LD)、有機発光装置(OLED)及び高分子発光装置

10

20

30

40

50

(P L E D) 等を含む。

【 0 0 5 5 】

更に、水銀低ノ高圧放電ランプ、硫黄放電ランプ、及び分子放射に基づいた放電ランプのような、放電ランプ及び蛍光ランプ内で見つけられるもののような発光要素も、本発明の蛍光体合成物を有する放射源としての使用に意図されている。

【 0 0 5 6 】

本発明の好適実施例において、前記放射源は、発光ダイオードである。

【 0 0 5 7 】

発光ダイオード又は発光ダイオードのアレイと、ユーロピウム (I I) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム蛍光体複合物を有するセラミック・ルミネッセンス変換器とを含む照明システムの何らかの構成は、好ましくは他の良く知られている蛍光体の付加と共に、本発明において意図されており、上述で特定したような一次 UV 又は青色光を発する L E D によって照射される場合、特定の色の光又は白色光を達成するように組み合わせることができる。

10

【 0 0 5 8 】

前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器を発光ダイオード又は発光ダイオードのアレイに結合するのに便利である可能な構成は、リードフレーム実装された L E D と表面実装された L E D とを有する。

【 0 0 5 9 】

今、図 1 に示されている放射源及びモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器を有する前記照明システムの一実施例の詳細な構造が、以下に記載される。

20

【 0 0 6 0 】

図 1 は、セラミック・ルミネッセンス変換器を備えるフリップチップ型発光ダイオードの模式図を示している。

【 0 0 6 1 】

前記発光ダイオードは、基板上に表面実装されている。前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器はプレートとして構成され、該プレートは、前記発光ダイオードから発生される光の殆どが、前記プレートの表面にある程度垂直な角度で、前記プレートに入射する仕方において、位置決めされる。このことを達成するために、リフレクタが、前記プレートに対して逆の方向に、前記発光ダイオードから発せられた光を反射するように前記発光ダイオードの周りに設けられる。

30

【 0 0 6 2 】

動作中、電力が、前記のようなダイスを活性化するように該ダイスに供給される。活性化された場合、前記ダイスは、例えば、青色光のような、一次光 (the primary light) を発する。発せられた前記一次光の一部は、前記セラミック・ルミネッセンス変換器によって完全に又は部分的に吸収される。前記セラミック・ルミネッセンス変換器は、次いで、前記一次光の吸収に応じて、十分広い帯域において (特に、赤が大幅な割合を有する) 、二次光 (即ち、より長いピーク波長を有する変換された光) と一次の黄色とを発する。発せられた前記一次光の残りの吸収されていない部分は、前記二次光と共にセラミック・ルミネッセンス変換器を介して透過される。

40

【 0 0 6 3 】

前記リフレクタは、吸収されていない前記一次及び二次光を出力光としての概ねの方向に向ける。従って、前記出力光は、前記のようなダイから発せられた一次光と、記蛍光層から発せられた前記二次光とからなる複合的な光である。

【 0 0 6 4 】

本発明による照明システムの前記出力光の色温度又は色点は、前記一次光と比較して、前記二次光のスペクトル分布及び強度に依存して変化する。

【 0 0 6 5 】

第一に、前記一次光の前記色温度又は色点は、前記発光ダイオードの適切な選択によって変化されることができる。

50

【0066】

第二に、前記二次光の前記色温度又は色点は、前記セラミック・ルミネッセンス変換器における蛍光体合成物の適切な選択によって変化されることができる。

【0067】

更に、このような装置は、第2のルミネッセンス変換器を使用する可能性も有利に提供し、この結果として、有利には、所望の色相が、更に正確に設定されることさえできる。

【0068】

本発明の1つの見地によれば、前記照明システムの光出力は、「白色」光に見えるようなスペクトル分布を有することができる。

【0069】

本発明による白色光発光照明システムの第一実施例において、前記装置は、青色発光ダイオードによって発せられる青色放射が補完的な波長範囲に変換されるように前記ルミネッセント材料を選択することによって、二色性の白色光を形成するように、有利に作られることができる。

【0070】

この場合、黄色光は、前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の蛍光体材料によって生成され、前記モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器は、 $0 < a < 4$ 、 $0 < b < 4$ 、及び $0 < z < 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b$: $E u_z$ の蛍光体であって、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である蛍光体を有している。

【0071】

更に、この照明システムの色表現 (color rendition) をいっそう改善するために、第2の赤い蛍光材料も使用されることができる。

【0072】

特に、良好な結果は、放出最大値が380ないし480nmにある青色LEDによって達成される。ユーロピウム (II) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムの励起スペクトルを特に考慮に入れて、445nmないし468nmにあることが最適であると分かっている。

【0073】

本発明による白色光発光照明システムは、特に好ましくは、458nmにおいて発光する1W (Al, In, Ga) NのLEDチップ上の $4 \times 4 \times 0.3$ mmの寸法を有する本発明による研磨されたセラミック・ルミネッセンス変換器によって実現されることができる。

【0074】

458nmのAlInGaN発光ダイオードによって発せられる青色放射の部分は、ユーロピウム (II) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムによって、橙ないし赤色のスペクトル領域に、従って、前記のような色の青に対して相補的な色を有する波長領域にシフトされる。人間の観測者は、青色の一次光と橙色発光蛍光体の二次光との組み合わせを、白色光として知覚する。

【0075】

セラミック・ルミネッセンス変換器としてYAG : Ceを有する従来技術の照明システムによって生成される白色出力光のスペクトル分布と比較された場合、前記スペクトル分布内の明らかな相違点は、可視スペクトルの赤色領域にあるピーク波長のシフトである。従って、前記照明システムによって生成される白色出力光は、前記のような従来技術によって生成される出力光と比較して、かなりの付加的な量の赤色を有している。

【0076】

第2の実施例において、本発明による白色発光照明システムは、前記青色発光ダイオードによって発せられる青色放射が、相補的な波長領域に変換されるようなルミネッセント材料を選択することによって、多色性の白色光を形成するように、有利に作られることができる。この場合、橙ないし赤色の光が、前記のようなルミネッセント材料によって生成

10

20

30

40

50

され、該ルミネッセント材料は、第1のモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器としてのユーロピウム（II）活性オキソニトリドケイ酸アルミニウムを含む蛍光体と、第2のルミネッセンス変換器としての第2の蛍光体との混合を有している。

【0077】

前記第2のルミネッセンス変換器は、第2のモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器として、又は従来 of 蛍光体被膜として、設けられることができる。

【0078】

便利な第2の蛍光体とこれらの光学特性とを、以下の表2にまとめた。

【表2】

合成物	λ_{\max} [nm]	色点 x, y
$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$	523	0.272, 0.640
$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$	535	0.270, 0.686
$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$	541	0.356, 0.606
$\text{SrS}:\text{Eu}$	610	0.627, 0.372
$(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Ba}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	615	0.615, 0.384
$(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_x\text{Ba}_y)_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}$	615 - 650	*
$\text{CaS}:\text{Eu}$	655	0.700, 0.303
$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Eu}$	610 - 655	*

10

20

【0079】

本発明の更なる見地によれば、「黄ないし赤色」の光に見えるようなスペクトル分布を有する出力光を発する照明システムが、提供される。

【0080】

蛍光体として、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $\text{E A}_{2-z}\text{Si}_{5-a}\text{Al}_b\text{N}_{8-b}\text{O}_z:\text{Eu}_z$ の、ユーロピウム（II）活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム（ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である）を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器が、例えば、UVA発光LED又は青色発光LEDのような、一次のUVA又は青色放射源による刺激の黄色成分として、特に良好である。

30

【0081】

これにより、電磁スペクトルの黄色から赤色の領域において発する照明システムを実施化することが可能である。

【0082】

本発明による黄色発光照明システムは、前記青色発光ダイオードによって発せられる青色放射が相補的な波長領域に変換されるように前記発光材料を選択することによって、二色性の黄色光を形成するように有利に生成される。

40

【0083】

この場合、黄色光は、前記ルミネッセント材料によって生成され、該ルミネッセント材料は、イットリウム活性オキソニトリドケイ酸蛍光体を有する。

【0084】

特に良好な結果は、放射の最大値が400ないし480nmにある青色LEDによって達成される。ハロゲンオキソニトリドケイ酸の励起スペクトルを特に考慮に入れて、445nmないし465nmにあることが最適だと分かっている。

【0085】

図4は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $\text{E A}_{2-z}\text{Si}$

50

$5 - a A l_a N_8 - b O_b : E u_z$ の、ユーロピウム (I I) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム (ここで E A は、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である) を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の放出スペクトルを示している。

【 0 0 8 6 】

図 5 は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $5 - a A l_a N_8 - b O_b : E u_z$ の、ユーロピウム (I I) 活性オキソニトリドケイ酸アルミニウム (ここで E A は、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である) を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器の放出スペクトルを、様々な駆動電流 50 ないし 300 mA に対する青色発光ダイオードと一緒に、示している。前記のようなシステムの色点は、順方向電流とは独立である。関連する色点は、 $x = 0.675$ 、 $y = 0.317$ である。

10

【 0 0 8 7 】

前記 LED 蛍光体システムの色出力は、前記蛍光体の層の厚さに対して非常に感度が高い。蛍光体の層が厚く、かつ、過度の黄色のイットリウム活性オキソニトリドケイ酸蛍光体を有する場合、より少ない量の青色 LED 光が、厚い前記蛍光層を貫通する。組み合わせられた LED 蛍光体システムは、この場合、前記蛍光体の黄色ないし赤色の二次光によって支配されているため、黄色ないし赤色に見える。従って、前記蛍光体の層の厚さは、前記システムの色出力に影響を及ぼす臨界的な変数である。

【 0 0 8 8 】

これにより生成される黄色光の色相 (C I E 色度図内の色点) は、この場合、混合及び濃度に関する前記蛍光体の適切な選択によって変化されることができる。

20

【 0 0 8 9 】

他の実施例において、本発明による黄ないし赤色発光照明システムは、前記 UV 発光ダイオードによって発せられる UV 放射が、本発明によるモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器によって完全に単色性の黄ないし赤色光に、全体的に変換されるように、放射源を選択することによって有利に作られることができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 0 】

【 図 1 】 発光ダイオードのフリップチップ構造によって発せられる光の経路内に位置されている本発明のセラミック・ルミネッセンス変換器を有する二色性白色 LED ランプの模式的な側面図である。

30

【 図 2 】 倍率 1000 : 1 のエッチングされたセラミック・ルミネッセンス変換器の微細構造を示している。

【 図 3 A 】 Cu、K 放射によって測定された本発明によるセラミック・ルミネッセンス変換器の XRD パターンを示している。

【 図 3 B 】 $Sr_2Si_5N_8$ の計算された XRD パターンを示している。

【 図 4 】 本発明によるセラミック・ルミネッセンス変換器 ($\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$) の放出スペクトルを示している。

【 図 5 】 赤色 638 nm の CLC 照明システムの、 a) 50 ないし 300 mA の様々な駆動電流に対する放射スペクトルと b) 光特性とを示している。

40

【 図 1 】

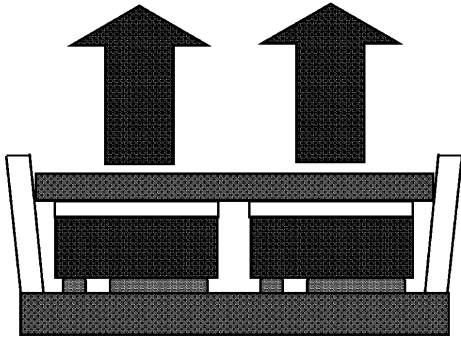


FIG. 1

【 図 2 】

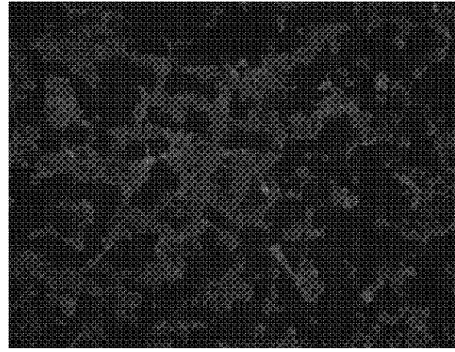
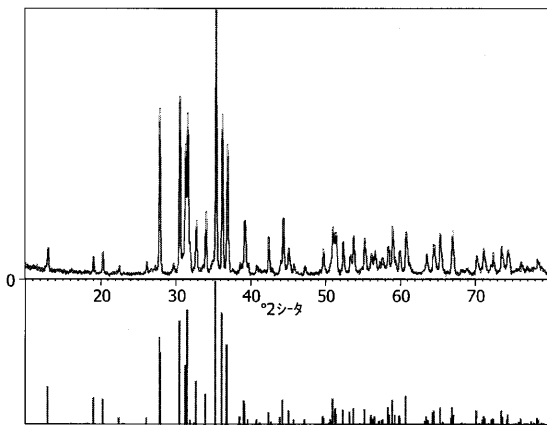
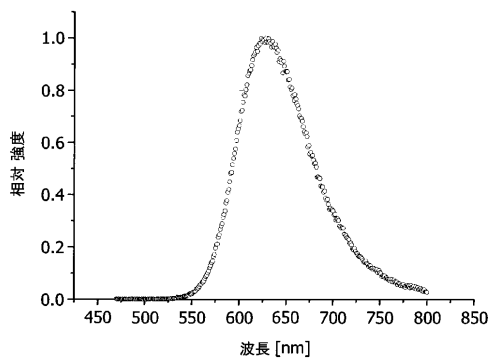


FIG. 2

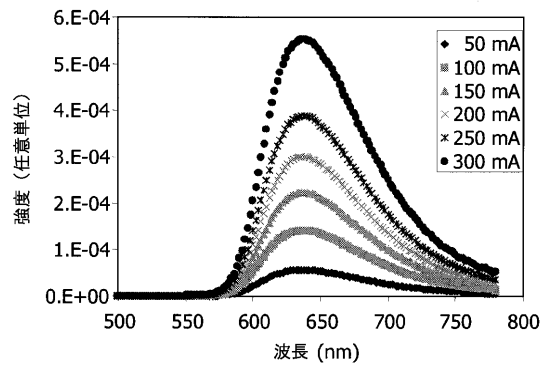
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2006/050050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09K11/77 C09K11/78 C09K11/79 C09K11/80		
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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 2005/269582 A1 (MUELLER GERD O ET AL) 8 December 2005 (2005-12-08) abstract paragraphs [0019], [0020], [0026] - [0031] figures 1-3,5 claims 1-4,19,20	1-6
A	US 2004/145308 A1 (ROSSNER WOLFGANG ET AL) 29 July 2004 (2004-07-29) abstract paragraphs [0016], [0017], [0019], [0043], [0044], [0047], [0049] figures 1,3,4 claims 1,2,4,7	1-3,5,6
A	EP 1 104 799 A (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG) 6 June 2001 (2001-06-06) the whole document	
<input 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 15 May 2006		Date of mailing of the International search report 23/05/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Heer, S

7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2006/050050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005269582	A1	08-12-2005	WO 2005119797 A1 15-12-2005
			JP 2006005367 A 05-01-2006
US 2004145308	A1	29-07-2004	DE 10349038 A1 13-05-2004
			JP 2004146835 A 20-05-2004
EP 1104799	A	06-06-2001	AT 287435 T 15-02-2005
			CA 2359896 A1 07-06-2001
			CA 2360330 A1 07-06-2001
			CN 1337988 A 27-02-2002
			CN 1337989 A 27-02-2002
			DE 60017596 D1 24-02-2005
			DE 60017596 T2 09-06-2005
			WO 0140403 A1 07-06-2001
			WO 0139574 A1 07-06-2001
			HU 0105080 A2 29-04-2002
			HU 0200436 A2 29-06-2002
			JP 2003515655 T 07-05-2003
			JP 2003515665 T 07-05-2003
			TW 581801 B 01-04-2004
			TW 524840 B 21-03-2003
			US 2003024438 A1 06-02-2003
			US 2003020101 A1 30-01-2003

フロントページの続き

(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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 シュミット ベテル
ドイツ連邦共和国 5 2 0 6 6 アーヘン ヴァイスハウスストラッセ 2 フィリップス イン
テレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー

(72)発明者 ブッセルト ヴォルフガンク
ドイツ連邦共和国 5 2 0 6 6 アーヘン ヴァイスハウスストラッセ 2 フィリップス イン
テレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー

(72)発明者 ゴルシュ シルヴィア
ドイツ連邦共和国 5 2 0 6 6 アーヘン ヴァイスハウスストラッセ 2 フィリップス イン
テレクチュアル プロパティ アンド スタンダーズ ゲーエムベーハー

Fターム(参考) 5F041 AA03 DA13 EE25 FF11

【要約の続き】

きると共に、吸収された前記光とは異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの蛍光体を有するモノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器であって、前記少なくとも1つの蛍光体は、 $0 < a \leq 4$ 、 $0 < b \leq 4$ 、及び $0 < z \leq 0.2$ である、一般式 $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-b} O_b : E u_z$ の、ユーロピウム(II)活性オキソトリドケイ酸アルミニウムであり、ここでEAは、カルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択される少なくとも1つのアルカリ土類金属である、モノリシックセラミック・ルミネッセンス変換器にも関する。