

(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2008-505477
(P2008-505477A)

(43) 公表日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01L 33/00 (2006.01)	H01L 33/00	N	4H001
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	G	5F041
C09K 11/59 (2006.01)	C09K 11/08	J	
C09K 11/77 (2006.01)	C09K 11/59	C P X	
C09K 11/62 (2006.01)	C09K 11/77	C P S	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁) 最終頁に続く

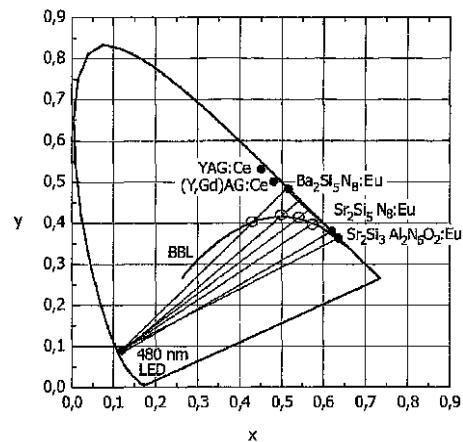
(21) 出願番号	特願2007-518800 (P2007-518800)	(71) 出願人	590000248 コーニングクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ オランダ国 5621 ペーাাー アインドーフেン フルーネヴাউৎউেছ্বা 1
(86) (22) 出願日	平成17年6月29日 (2005.6.29)	(71) 出願人	500507009 フィリップス ルミレックス ライティング カンパニー リミテッド ライアビリティ カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成18年12月27日 (2006.12.27)	(71) 出願人	アメリカ合衆国 カリフォルニア州 95 131 サンホセ ウエスト トリンブル ロード 370
(86) 國際出願番号	PCT/IB2005/052159	(74) 代理人	100087789 弁理士 津軽 進
(87) 國際公開番号	W02006/006099		
(87) 國際公開日	平成18年1月19日 (2006.1.19)		
(31) 優先権主張番号	04103180.8		
(32) 優先日	平成16年7月5日 (2004.7.5)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】放射線源と蛍光物質とを含む照明システム

(57) 【要約】

本発明は、着色光、特に黄色、琥珀色及び赤色の光を発生させるための照明システムであって、放射線源と、該放射線源によって発される光の一部を吸収して、該吸収された光の波長と異なる波長の光を発することができる少なくとも1つの燐光体を含む蛍光物質とを含み、前記少なくとも1つの燐光体は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_z : E u_z$ のユーロピウム (II) 活性化オキソニトリドアルミニシリケートであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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、照明システムに関する。本発明は、黄色、琥珀色及び赤色の光を発生させる、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_z : E u_z$ であり、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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、ユーロピウム (II) 活性化オキソニトリドアルミニシリケートにも関する。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

放射線源と、該放射線源によって発せられる光の一部を吸収して、該吸収された光の波長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つの熒光体を含む蛍光物質とを含み、前記少なくとも1つの熒光体は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ のユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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。

【請求項 2】

前記放射線源はソリッドステート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】

前記放射線源は、ピーク発光波長が400から495nmの範囲の発光を有する発光ダイオードから選択される、黄色、琥珀色又は赤色の光の生成のための請求項1に記載の照明システム。

【請求項 4】

前記蛍光物質は第2の熒光体を含む、請求項3に記載の照明システム。

【請求項 5】

前記第2の熒光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $C a_{1-x-y} S r_x S : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 及び $0 < z \leq 0.2$ としたときの $(S r_{1-x-y} B a_x C a_y)_2 S i_5 N_8 : E u_z$ との群から選択された赤色熒光体である、請求項4に記載の照明システム。

【請求項 6】

前記第2の熒光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(C a_x S r_{1-x-y})_2 S i O_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(S r_x B a_{1-x-y})_2 S i O_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(S r_{1-x-y} B a_x)_2 G a_2 S_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 及び $0 < a \leq 0.5$ としたときの $(Y_{1-x-y-z} G d_x L u_z)_3 (A l_{1-a} G a_a)_5 O_{12} : C e_y$ と、 $Z n S : C u$ と、 $C a S : C e$ 、 $C l$ と、 $S r S i_2 N_2 O_2 : E u$ とを含む群から選択された黄色から緑色の熒光体である、請求項4に記載の照明システム。

【請求項 7】

前記第2の熒光体は、 $B a M g A l_{10} O_{17} : E u$ と、 $B a_5 S i O_4 (C l, B r)_6 : E u$ と、 $C a L a_2 S_4 : C e$ と、 $(S r, B a, C a)_5 (P O_4)_3 C l : E u$ と、 $L a S i_3 N_5 : C e$ との群から選択された青色熒光体である、請求項4に記載の照明システム。

【請求項 8】

前記放射線源は、ピーク発光波長が200から420nmのUV範囲の発光を有する発光ダイオードから選択される、黄色、琥珀色又は赤色の光の生成のための請求項1に記載の照明システム。

【請求項 9】

前記蛍光物質は第2の熒光体を含む、請求項8に記載の照明システム。

【請求項 10】

前記第2の熒光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $C a_{1-x-y} S r_x S : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 及び $0 < z \leq 0.2$ としたときの $(S r_{1-x-y} B a_x C a_y)_2 S i_5 N_8 : E u_z$ との群から選択された赤色熒光体である、請求項8に記載の照明システム。

【請求項 11】

前記第2の熒光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(C a_x S r_{1-x})_2 S i_5 N_8 : E u_z$ との群から選択された赤色熒光体である、請求項8に記載の照明システム。

10

20

30

40

50

$\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x}$ の SiO_4 : Eu_y と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの ($\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x}$) $_2 \text{SiO}_4$: Eu_y と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの ($\text{Sr}_x \text{Ba}_{1-x}$) $\text{Ga}_2 \text{S}_4$: Eu_y と、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 1$ 及び $0 < a < 0.5$ としたときの ($\text{Y}_{1-x-y-z} \text{Gd}_x \text{Lu}_z$) $_3$ ($\text{Al}_{1-a} \text{Ga}_a$) $_5 \text{O}_{12}$: Ce_y と、 ZnS : Cu と、 CaS : Ce 、 Cl と、 $\text{SrSi}_2 \text{N}_2 \text{O}_2$: Eu とを含む群から選択された黄色から緑色の燐光体である、請求項 8 に記載の照明システム。

【請求項 12】

前記第 2 の燐光体は、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu と、 $\text{Ba}_5 \text{SiO}_4$ (Cl, Br) $_6$: Eu と、 $\text{CaLa}_2 \text{S}_4$: Ce と、($\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}$) $_5$ (PO_4) $_3$ Cl : Eu と、 $\text{LaSi}_3 \text{N}_5$: Ce との群から選択された青色燐光体である、請求項 8 に記載の照明システム。
10

【請求項 13】

放射線源によって発せられる光の一部を吸収して、該吸収された光の波長とは異なる波長の光を発することができる燐光体であって、一般式が $\text{EA}_{2-z} \text{Si}_{5-a} \text{Al}_a \text{N}_8$: Eu_z のユーロピウム (II) 活性化オキソニトリドアルミノシリケートであり、ここで、 $0 < a < 2$ 及び $0 < z < 0.2$ であり、且つ、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、燐光体。

【請求項 14】

イッテルビウム及びサマリウムの群から選択された共活性剤を更に含む、請求項 13 に記載の燐光体。

【請求項 15】

アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム及びルテチウム元素のフッ化物及びオルトリン酸塩と、アルミニウム、イットリウム及びランタンの酸化物と、アルミニウムの窒化物との群から選択されたコーティングを有する、請求項 12 に記載の燐光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的に、放射線源と燐光体を含む蛍光物質とを含む照明システムに関する。本発明はまた、このような照明システムに使用するための燐光体に関する。
30

【0002】

より具体的には、本発明は、放射線源としてのエレクトロルミネセント半導体素子と、特定の白色光又は着色光（黄色、琥珀色及び赤色の光を含む）の発生のための燐光体を含む蛍光物質とを含む照明システムに関する。

【0003】

この照明システムにおいては、紫外又は青色の一次放射線に基づくルミネセントダウンコンバージョンと加法混色とによって白色又は着色光が発生される。

【0004】

一次放射線の供給源としてのソリッドステート発光ダイオードが特に考えられている。
40

【0005】

このような照明システムは、特に車両用及びシグナリングの使用に有利である。

【背景技術】

【0006】

車両は、関連する照明器又は指示灯を有する多くの異なる部品及びアセンブリを含む。照明器及び指示灯としてのソリッドステート発光ダイオード (LED) のようなエレクトロルミネセント半導体素子の使用には、それらが他の従来の低電圧光源に比べて多くの潜在的利点を提供するので、大きな関心が寄せられている。他の光源は、多くの欠点がある。即ち、従来のタンクスチタン白熱灯は比較的非効率であり、蛍光灯及びガス放電灯は高い

作動電圧を必要とし、白熱灯は損傷し易い。

【0007】

従って、これらの代替光源は、制限された電力又は低い電圧のみが利用可能であるか又は高電圧が安全上の理由から許容不可能である車両用途に対して、又はかなりの衝撃又は振動が存在する用途において、最適ではない。一方、LEDは、耐衝撃性が高く、従って、機械的又は熱的衝撃を受けると碎ける可能性がある白熱灯及び蛍光灯に優る大きな利点を提供する。また、白熱灯の場合において典型的な1,000から2,000時間、又は蛍光灯の場合の5,000から10,000時間に対して、LEDは、200,000時間から1,000,000時間という作動寿命を有する。

【0008】

エレクトロルミネセント半導体素子を有する現行の黄色、琥珀色又は赤色の交通信号灯又は車両灯は、黄色、琥珀色又は赤色の光の発生について、リン化アルミニウムガリウムインジウム(AlGaN)LEDチップでの着色光の直接励起に依存している。

【0009】

AlInGaNのLEDの欠点は、温度上昇に伴う発光の消滅である。室温から100に温度が上がると、その光出力は、40%を超える量落ちる。同時に、スペクトルは、例えば617nmから623nmに移動し、これは発光効率を更に低下させる。従って、温度に対する光収率及び発光スペクトルの依存度が大幅に低減した黄色から赤色までのLEDに対する自動車業界による強い要望が存在する。

【0010】

黄色、琥珀色又は赤色の光の発生に関して現在検討されている1つの解決策は、白色LED及び適切なカラーフィルタの利用である。これは、白色LEDにおいて用いられるAlInGaNチップが、遙かに小さい熱的消光を示すからである。更に、温度に対する白色LEDのスペクトル移動は、YAG:Ce熒光体の使用のおかげで、それほど深刻ではない。しかし、この概念の大きな欠点は、現在の白色LEDが数パーセントの橙色から赤色の光しか発せず、白色LEDスペクトルの大半がカットオフされる、という事実によって、発光効率が低いことである。

【0011】

別の手法は、黄色から赤色の光を発する熒光体を使用して黄色から赤色の光を発生させるための光源が開示されている、例えば米国特許第6,649,946号から知られている。上記の熒光体は、ニトリドシリケート型 $M_xSi_yN_z:Eu$ のホスト格子を有し、ここで、Mは、Ca、Sr、Ba、Zn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り、また、z = (2/3)x + (4/3)yである。この熒光体を使用して非常に安定な赤色又は橙色又は黄色の光を発するLEDを作り出すことができ、このLEDは、Euでドープされた革新的な種類の希土類活性化窒化珪素の窒化物熒光体によって光が完全に変換される、ピーク発光が約380から480nmの一次光源(好ましくはInGaNチップ)に基づくことができる。これらのLEDは、黄色から赤色の直接励起を伴うよく知られた商用LEDよりも高い発光効率及び高い安定性を示す。

【0012】

しかし、交通標識に関する色度の要件の最近の評価は、色覚不全運転者による信号の検知を確実にするように、車両指示及び交通標識の赤色範囲がより長い波長カットオフを含むべきであることを示している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

従って、近UVから青色の範囲の放射線源によって励起可能であり、且つ可視琥珀色から深紅色の範囲で発光する熒光体を含む照明システム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】

【0014】

従って、本発明は、放射線源と、該放射線源によって発される光の一部を吸収して、該

10

20

30

40

50

吸収された光の波長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つの燐光体を有する蛍光物質とを含み、前記少なくとも1つの燐光体は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ のユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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。

【0015】

本発明による照明システムは、複合着色出力光、特に、高い耐温度性、カラーポイント安定性及び高い効率を同時に有する黄色、琥珀色又は赤色の光を提供することができる。

【0016】

特に、複合出力光は、深紅色範囲において従来の照明器具よりも発光量が多く、再現することができる色の範囲を拡大する。この特性は、黄色、琥珀色及び赤色の交通信号灯、階段／出口傾斜路照明、装飾用照明、及び車両の指示灯のような用途に対して装置を理想的なものにする。

【0017】

本発明による照明システムはまた、色に関してよく均衡の取れた複合白色出力光を提供することができる。特に、複合白色出力光は、赤色範囲において従来の照明器具よりも多い発光量を持つ。この特性は、真の演色が必要な用途に対して装置を理想的なものにしている。

【0018】

本発明のこのような用途には、とりわけ、交通信号灯、街路照明、セキュリティ用照明及び自動化工場の照明が含まれる。

【0019】

放射線源として特に考えられているのは、ソリッドステート発光ダイオードである。

【0020】

本発明の第1の態様によれば、光照明システムは、放射線源としての420から495nmの範囲のピーク発光波長を有する青色発光ダイオードと、少なくとも1つの燐光体を含む蛍光物質とを含み、前記少なくとも1つの燐光体は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ のユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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。

【0021】

このような照明システムは、作動時に白色光又は着色光（特に黄色、琥珀色若しくは赤色の光）を提供することになる。LEDによって発せられた青色光は、燐光体を励起し、燐光体に黄色、琥珀色又は赤色の光を発せさせる。LEDによって発せられた青色光は、燐光体を透過し、燐光体によって発せられた黄色光と混合する。見る者は、蛍光物質中に存在する燐光体の量に応じて、青色及び黄色の光の混合光を白色光又は着色光として知覚する。

【0022】

本発明の一実施例は、放射線源としての420から495nmの範囲のピーク発光波長を有する青色発光ダイオードと蛍光物質とを含み、該蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、少なくとも1つの第2の燐光体とを含む、白色又は着色光（特に黄色、琥珀色又は赤色の光）の照明システムを提供する。

【0023】

蛍光物質が、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型の燐光体と少なくとも1つの第2の燐光体との燐光体混合物（phosphor blend）を含む場合、本

10

20

30

40

50

発明による白色又は着色光照明システムの演色は、更に改善されることがある。

【0024】

特に、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、赤色燐光体とを含む燐光体混合物であってよい。このような赤色燐光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $C a_{1-x-y} S r_x S : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 及び $0 < z \leq 0.2$ としたときの $(S r_{1-x-y} B a_x C a_y)_2 S i_5 N_8 : E u_z$ との群から選択することができる。10

【0025】

代わりに、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、黄色から緑色の燐光体とを含む燐光体混合物であってもよい。このような黄色から緑色の燐光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(C a_x S r_{1-x-y})_2 S i O_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(S r_x B a_{1-x-y})_2 S i O_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(S r_{1-x-y} B a_x)_2 G a_2 S_4 : E u_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 及び $0 < a \leq 0.5$ としたときの $(Y_{1-x-y-z} G d_x L u_z)_3 (A l_{1-a} G a_a)_5 O_{12} : C e_y$ と、 $Z n S : C u$ と、 $C a S : C e$ 、 $C l$ と、 $S r S i_2 N_2 O_2 : E u$ とを含む群から選択することができる。20

【0026】

代わりに、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、青色燐光体とを含む燐光体混合物であってもよい。上記青色燐光体は、 $B a M g A l_{10} O_{17} : E u$ と、 $B a_5 S i O_4 (C 1, B r)_6 : E u$ と、 $C a L a_2 S_4 : C e$ と、 $(S r, B a, C a)_5 (P O_4)_3 C l : E u$ と、 $L a S i_3 N_5 : C e$ とを含む群から選択することができる。30

【0027】

追加の燐光体を含むこのような蛍光物質の発光スペクトルは、LEDの青色光と、本発明によるユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型燐光体の黄色から赤色の光と共に、必要な色温度での良好な演色を有する高品質着色光を得るために適切な波長を有する。

【0028】

本発明の別の態様によれば、前記放射線源は、ピーク発光波長が 200 から 420 nm の UV 範囲の発光を有する発光ダイオードから選択され、前記蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ のユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、白色光又は着色光(特に黄色、琥珀色又は赤色の光)の照明システムが提供される。40

【0029】

本発明の一実施例は、放射線源としての 200 から 420 nm の UV 範囲のピーク発光波長を有する青色発光ダイオードと蛍光物質とを含み、該蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} S i_{5-a} A l_a N_{8-a} O_a : E u_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少50

なくとも 1 つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、少なくとも 1 つの第 2 の燐光体とを含む、白色光照明システムを提供する。

【0030】

特に、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} Si_{5-a} Al_a N_{8-a} O_a : Eu_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EA がカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、赤色燐光体とを含む燐光体混合物であってよい。このような赤色燐光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $Ca_{1-x-y} Sr_x S : Eu_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 及び $0 < z \leq 0.2$ としたときの $(Sr_{1-x-y} Ba_x Ca_y)_2 Si_5 N_8 : Eu_z$ との群から選択することができる。10

【0031】

代わりに、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} Si_{5-a} Al_a N_{8-a} O_a : Eu_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EA がカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、黄色から緑色の燐光体とを含む燐光体混合物であってよい。このような黄色から緑色の燐光体は、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(Ca_x Sr_{1-x-y})_2 SiO_4 : Eu_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(Sr_x Ba_{1-x-y})_2 SiO_4 : Eu_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 0.2$ としたときの $(Sr_{1-x-y} Ba_x) Ga_2 S_4 : Eu_y$ と、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 及び $0 < a \leq 0.5$ としたときの $(Y_{1-x-y-z} Gd_x Lu_z)_3 (Al_{1-a} Ga_a)_5 O_{12} : Ce_y$ と、 $ZnS : Cu$ と、 $CaS : Ce$ 、 Ce と、 $SrSi_2N_2O_2 : Eu$ とを含む群から選択することができる。20

【0032】

代わりに、蛍光物質は、一般式が $E A_{2-z} Si_{5-a} Al_a N_{8-a} O_a : Eu_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EA がカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートと、青色燐光体とを含む燐光体混合物であってよい。上記青色燐光体は、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ と、 $Ba_5 SiO_4 (Ce, Br)_6 : Eu$ と、 $CaLa_2S_4 : Ce$ と、 $(Sr, Ba, Ca)_5 (PO_4)_3 Cl : Eu$ と、 $LaSi_3N_5 : Ce$ とを含む群から選択することができる。30

【0033】

追加の燐光体を含むこのような蛍光物質の発光スペクトルは、LED の青色光と、本発明によるユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型燐光体の黄色から赤色の光と共に、必要な色温度での良好な演色を有する高品質着色光を得るために適切な波長を有する。

【0034】

本発明の別の態様は、放射線源によって発せられた光の一部を吸収して吸収光とは異なる波長の光を放射することができる燐光体を提供し、この燐光体は、一般式が $E A_{2-z} Si_{5-a} Al_a N_{8-a} O_a : Eu_z$ であり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EA がカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも 1 つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートである。40

【0035】

燐光体の化学組成を変えることにより、燐光体の色を赤みがかった橙色から深紅色に移動させることができる。発光スペクトルは、深紅色及び近赤外線を含むスペクトルの比較的アクセス不可能な領域に延びる。50

【0036】

蛍光物質は、200 nmから400 nmのような波長を有するUV-A輝線によって励起可能であるが、約400から495 nmの波長を有する青色発光ダイオードによって発せられた青色光によって、一層高い効率で励起される。即ち、蛍光物質は、窒化物半導体発光成分の青色光の白色又は着色光への変換のための理想的な特性を有する。

【0037】

これらの燐光体は、広帯域発光体であり、その可視発光は、可視発光が主として位置する80 nm波長範囲が存在しないほど広い。総変換効率は、最大90%にもなりうる。

【0038】

ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型燐光体のその他の重要な特性は、1)典型的な装置作動温度(例えば80)での熱的消光に対する耐性、2)装置製造に使用されるカプセル封入樹脂との干渉反応性の欠如、3)可視スペクトル内の死の吸収(dead absorption)を最小にするのに適切な吸収プロフィール、4)装置の作動寿命にわたる時間的に安定した発光出力、及び5)燐光体の励起及び発光特性の組成的に制御された調整を含む。

10

【0039】

これらのユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型燐光体は更に、共活性剤として、イッテルビウム、サマリウム及び他の陽イオン(陽イオンの混合物を含む)を含むことができる。

20

【0040】

これらの燐光体は、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム及びルテチウム元素のフッ化物及びオルトリン酸塩と、アルミニウム、イットリウム及びランタンの酸化物と、アルミニウムの窒化物との群から選択されたコーティングを有することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0041】

本発明は、以下に限定されるものではないが、放電灯、蛍光灯、LED、LD及びX線管を含む放射線源を収容する照明システムのあらゆる構成における燐光体としてのユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートに焦点を当てたものである。本明細書で使用されるときの「放射線」という用語は、電磁スペクトルのUV、IR、及び可視領域における放射線を包含する。

30

【0042】

本発明の燐光体の使用は、広範な照射に対して考えられているが、本発明は、放射線源として特にUV及び青色発光ダイオードを含む燐光体変換発光ダイオードを特に参照して説明し、それに対する特定の用途を見出すものである。

【0043】

燐光体は、一般式 $E_{A_{2-z}Si_{5-a}Al_aN_{8-a}O_a : Eu_z}$ に従うものであり、ここで、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、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た少なくとも1つのアルカリ土類金属である。

40

【0044】

この部類の燐光体材料は、酸素及びアルミニウム置換ニトリドシリケートのユーロピウム(II)活性化発光に基づくものである。一般式が $E_{A_{2-z}Si_{5-a}Al_aN_{8-a}O_a : Eu_z}$ であり、 $0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である燐光体は、主成分がシリコン及び窒素であるホスト格子を有する。ホスト格子はまた、酸素及びアルミニウムを含む。ホスト層格子は、三次元ネットワークになった(N-Si-N-)及び(O-Si/Al-N)単位からなり、シリコンが窒素及び酸素によって四面体的に取り囲まれている構造を持つと考えられている。

【0045】

$0 < a \leq 2$ 及び $0 < z \leq 0.2$ の範囲で完全な固溶体を形成し、斜方晶系で結晶化する

50

一般式 $E Al_2 - z Si_5 - a Al_a N_8 - a O_a : Eu_z$ の一連の組成物が製造されることができる。表1は、式 $(Sr_{1-x-y}Ba_x)_2Si_5 - a Al_a N_8 - a O_a : Eu_y$ に従う組成物の、結晶データ、CIE1931色座標及び発光波長を、従来技術の組成物（イタリック体）と比較して示す。

【表1】

組成	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	x	y
$Sr_2Si_3Al_2N_6O_2:Eu$	9.551	6.739	5.801	640	0.636	0.363
$Sr_2Si_3N_6:Eu$	9.341	6.821	5.711	620	0.616	0.383
$Ba_2Si_3N_6:Eu$	9.391	6.959	5.783	580	0.516	0.482

10

【0046】

ホスト格子への酸素及びアルミニウムの組み込みは、共有結合の割合及び配位子場分裂を増やす。このことは、励起及び発光帯域の、基本的なニトリドシリケート格子と比較して長い波長への移動に至る。

【0047】

三次元ネットワーク内には、アルカリ土類金属等の金属イオン及びユーロピウム（II）並びに場合によっては共活性剤が組み込まれる。アルカリ土類金属は、好適にはカルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選択される。これらの物質のホスト格子は、6元素（2つの陽イオン）オキソニトリドアルミノシリケート（例えばユーロピウム（II）活性化ストロンチウムオキソニトリドアルミノシリケート $Sr_2Si_3Al_2N_6O_2 : Eu$ ）であってもよく、又は、6つよりも多い元素を有する、例えばユーロピウム（II）活性化ストロンチウム・バリウムオキソニトリドアルミノシリケート（ $Sr_xBa_2Si_3Al_2N_6O_2 : Eu$ ）であってもよい。

20

【0048】

ユーロピウム（II）の割合zは、好適には、 $0.05 < z < 0.2$ の範囲である。

【0049】

Eu （II）の割合zがこれより低いと、ユーロピウム（II）陽イオンによるフォトルミネセンスの励起発光中心の数が減少するので輝度は低下し、zが0.2より高いと、濃度消光が発生する。濃度消光は、蛍光物質の輝度を増大させるために加えられた活性剤の濃度が最適レベルを超えて増加されたときに起こる発光強度の減少である。

30

【0050】

これらのユーロピウム（II）活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体は、スペクトルの可視部分よりもエネルギーの高い電磁スペクトルの部分に応答する。

【0051】

特に、本発明による燐光体は、200 nmから400 nmの波長を有するUV輝線によって特に励起可能であるが、約400から495 nmの波長を有する青色発光成分によって発せられたLED光によって一層高い効率で励起される。即ち、蛍光物質は、窒化物半導体発光成分の青色光の白色光又は着色（黄色、琥珀色又は赤色）光への変換のための理想的な特性を有する。

30

【0052】

これらの赤色から黄色・赤色を発光する燐光体は、以下の態様で作製される。混合酸化物を作製するために、アルカリ土類金属及びユーロピウム（III）の高純度窒化物、炭化物、シュウ酸塩及び酢酸塩が、脱イオン水25～30 ml中で攪拌することによって溶解される。水が蒸発するまで、溶液はホットプレート上で加熱しながら攪拌され、組成に応じて白又は黄色のペーストになる。

40

【0053】

固体は、120で一晩（12時間）乾燥される。結果として生じる固体は、微細に粉碎され、高純度アルミナるつぼに入れられる。るつぼは、活性炭を含む容器に入れられ、環状炉に入れられ、数時間流動窒素／水素によってパージされた。炉パラメータは、10

/minで1600に昇温され、その後4時間1300で静止し、その後、炉がオ

50

フにされ、室温まで冷まされる、というものである。

【0054】

これらの金属酸化物は、所定の比率で窒化シリコン Si_3N_4 及び窒化アルミニウム Al_N と混合される。

【0055】

混合粉末は、高純度アルミナるつぼに入れられる。るつぼは、活性炭を含む容器に入れられ、環状炉に入れられ、数時間流動窒素／水素によってバージされた。炉パラメータは、 $10^\circ/\text{min}$ で 1600° に昇温され、その後4時間 1600° で静止し、その後、炉がオフにされ、室温まで冷まされる、というものである。

【0056】

サンプルは、 1600° での第2のアニーリングステップが実行される前に、再び微細に粉碎された。

【0057】

ルーメン出力は、流動アルゴン中で、僅かに低い温度での追加の第3のアニーリングを通じて改良されることができる。

【0058】

本発明による燐光体は、そのオキソニトリドアルミノシリケート構造のため、熱、光及び湿気に耐性がある。

【0059】

ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型の各燐光体は、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ると、黄色、琥珀色又は深紅の蛍光を発する。

【0060】

495nm 波長の放射線によって励起されると、このユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体は、ピーク波長が 640nm でテール発光が最高で 750nm の広帯域発光を与えることが見出されている。

【0061】

これらのユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体は、 370nm から 490nm の波長の放射線によって、効率的に励起されることがある。

【0062】

好適には、本発明によるユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケート型の燐光体は、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ガドリニウム及びルテチウム元素のフッ化物及びオルトリン酸塩と、アルミニウム、イットリウム及びランタンの酸化物と、アルミニウムの窒化物とによって形成された群から選択された1つ又はそれよりも多くの化合物の薄い均一な保護層で被覆することができる。

【0063】

保護層の厚さは、通常、 0.001 から $0.2\mu\text{m}$ の範囲であり、従って、非常に薄いので、エネルギーの大きな損失なしに放射線源の放射線が貫通することができる。

燐光体粒子上のこれらの材料のコーティングは、例えば、気相からの堆積又は湿式コーティング工程によって付加することができる。

【0064】

本発明は、放射線源と、一般式が $\text{EA}_{2-z}\text{Si}_{5-a}\text{Al}_a\text{N}_{8-a}\text{O}_a : \text{Eu}_z$ であり、ここで、 $0 < a < 2$ 及び $0 < z < 0.2$ であり、且つ、EAがカルシウム、バリウム及びストロンチウムの群から選択された少なくとも1つのアルカリ土類金属である、ユーロピウム(II)活性化オキソニトリドアルミノシリケートを有する蛍光物質とを有する照明システムを提供する。

【0065】

放射線源は、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む。半導体光放射発光体は、発光ダイオードLEDチップ、発光ポリマー(LEP)、有機発光素子(OLED)及びポリマー発光素子(PLED)等を含む。

10

20

30

40

50

【0066】

更に、水銀低及び高圧放電灯、硫黄放電灯、及び分子放射体に基づく放電灯のような放電灯及び蛍光灯に見られるもののような発光成分も、本発明の革新的燐光体組成を有する放射線源して使用されるように考えられている。

【0067】

本発明の好ましい実施例では、放射線源は、ソリッドステート発光ダイオードである。

【0068】

ソリッドステートLED及びユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体組成物を含む照明システムのあらゆる構成が本発明において考えられており、これは、好ましくは、上述のように一次UV又は青色放射を発するLEDによって照射されたときに特定の色の琥珀色、赤色、又は白色の光を達成するために組み合わせられることができる他によく知られた燐光体の追加を伴う。10

【0069】

ここで、図1に示される放射線源と蛍光物質とを含むこのような照明システムの一実施例の詳細な構成が説明される。

【0070】

図1は、蛍光物質を含むコーティングを有するチップ型発光ダイオードの概略図を示している。装置は、放射線源としてチップ型発光ダイオード(LED)1を有する。発光ダイオードダイ1が反射体カップリードフレーム2内に位置決めされる。ダイ1が結合ワイヤ7を介して第1の端子6に、及び直接に第2の電気端子6に接続される。本発明による蛍光物質4及び5を含むコーティング材料が反射体カップの窪みに充填され、反射体カップ内に組み込まれるコーティング層が形成される。燐光体が別々に又は混合物の形で付加される。20

【0071】

コーティング材料は、一般的に、燐光体又は燐光体混合物をカプセル封入するポリマー3を有する。この実施例では、燐光体又は燐光体混合物は、封入材に対して高い安定性を示すべきである。ポリマーは、大きな光の散乱を防止するために光学的に透明であることが好ましい。LED業界ではLEDランプを作るための様々なポリマーが知られている。

【0072】

一実施例では、ポリマーはエポキシ樹脂及びシリコーン樹脂から成る群から選択される。燐光体混合物をポリマー前駆体である液体に追加することは、カプセル封入を結果として生じることができる。例えば、燐光体混合物は、粒状粉末であってよい。燐光体粒子をポリマー前駆体液体に導入することは、スラリー(即ち粒子の懸濁液)の形成に至る。重合すると、燐光体混合物は、カプセル封入によって所定の位置に固く固定される。一実施例では、蛍光物質及びLEDダイの両方は、ポリマー内にカプセル封入される。30

【0073】

透明コーティング材料は、有利には、光拡散粒子、いわゆる拡散体を含むことができる。このような拡散体の例は、鉱物充填剤、特に、CaF₂、TiO₂、SiO₂、CaC₂O₃又はBaSO₄又は他の有機顔料である。これらの材料は、単純な方法で上述の樹脂に添加されることができる。40

【0074】

作動時に、電力がダイに供給されてダイが活性化される。ダイは、活性化されると一次光、例えば青色光を放射する。発せられた一次光の一部分は、コーティング層内の蛍光物質によって完全に又は部分的に吸収される。その後、蛍光物質は、一次光の吸収に応答して、二次光、即ち、十分な広帯域において主として黄色(具体的には赤色がかなりの部分を占める)のより長いピーク波長を有する変換された光を放射する。発せられた一次光の残りの未吸収部分は、二次光と共に蛍光層を透過する。カプセル封入は、未吸収一次光及び二次光を、出力光としての一般的な方向に導く。従って、出力光は、ダイから発せられた一次光と蛍光層から発せられた二次光とから成る複合光である。

【0075】

10

20

30

40

50

本発明による照明システムの出力光の色温度又はカラーポイントは、一次光と比較した二次光のスペクトル分布及び強度によって変わることになる。

【0076】

第1に、一次光の色温度又はカラーポイントは、発光ダイオードの適切な選択によって変わることができる。

【0077】

第2に、二次光の色温度又はカラーポイントは、発光物質内の燐光体、その粒径、及びその濃度の適切な選択によって変わることができる。更に、これらの構成はまた、有利には、発光物質内で燐光体混合物を使用する可能性を提供し、その結果、有利なことに、望ましい色合いがより一層正確に設定されることがある。

10

【0078】

本発明の第1の側面によれば、黄色、琥珀色又は赤色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考えられる。

【0079】

燐光体としてユーロピウム活性化オキソニトリドアルミニシリケートを含む蛍光物質は、例えばUVA放射LED又は青色放射LEDのような一次UVA又は青色放射線源による刺激に対する黄色、琥珀色又は赤色成分として特に適するものである。

20

【0080】

これにより、電磁スペクトルの黄色から赤色領域で発光する照明システムを実現することが可能である。

【0081】

第1の実施例では、本発明による黄色光放射照明システムは、有利には、青色発光ダイオードによって発せられた青色放射線が補色波長範囲に変換されて二色性（特に黄色、琥珀色又は赤色）の光を形成するように発光物質を選択することによって生成されることがある。

【0082】

この場合、着色光は、ユーロピウム活性化オキソニトリドアルミニシリケート燐光体を含む発光物質によって生成される。

【0083】

特に良好な結果は、発光最大値が400から495nmにある青色LEDで達成される。特にオキソニトリドアルミニシリケート燐光体の励起スペクトルを考慮すると、最適値は、445から465nmにあることが見出されている。

30

【0084】

LED-燐光体システムの色出力は、燐光体層の厚さに非常に敏感である。燐光体層が、厚く、且つ、過剰の黄色ユーロピウム活性化オキソニトリドアルミニシリケート燐光体を含む場合には、より少ない量の青色LED光が厚い燐光体層を貫通することになる。このとき、複合LED-燐光体システムは、燐光体の黄色から赤色の二次光が優勢なので、黄色から赤色に見えることになる。従って、燐光体層の厚さは、システムの色出力に影響を与える極めて重要な変数である。

【0085】

それによって生成された黄色光の色合い（CIE色度図のカラーポイント）は、この場合、燐光体の混合及び濃度に関する適切な選択によって変わることができる。

40

【0086】

この実施例による照明システムのカラーポイントは、「Commission internationale de l'éclairage (CIE)」の色度図において黄色から赤色のスペクトル範囲にある。

【0087】

本発明による黄色、琥珀色又は赤色の光放射照明システムは、特に好ましくは、過剰な無機発光物質Sr₂Si₃Al₂N₆O₂:Euを、ルミネセンス変換封入体又は層を生成するのに使用されるシリコン樹脂と混合することによって実現されることがある。

4

50

62 nm の InGaN 発光ダイオードによって発せられた青色放射線の一部は、無機発光物質 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ によって黄色、琥珀色又は赤色スペクトル領域の中に移動され、結果として、青色に対して補色である波長範囲に移動される。見る者は、燐光体の青色一次光と過剰な二次光との組合せを黄色、琥珀色又は赤色の光として知覚する。

【0088】

$0 < a < 2$ 及び $0 < z < 0.2$ であり EA がストロンチウム及びバリウムから選択される場合の式 $\text{EA}_{2-z}\text{Si}_{5-a}\text{Al}_a\text{N}_{8-a}\text{O}_a : \text{Eu}_z$ による組成の適切なメンバが選択されれば、カラー・ポイントが $x = 0.516$, $y = 0.482$ 及び $x = 0.636$, $y = 0.363$ を結ぶ線上にある黄色から赤色 LED が、この単一燐光体 2 色性概念によって実現されることができる。10

【0089】

第 2 の実施例では、本発明による着色光放射照明システムは、有利には、青色発光ダイオードによって発せられた青色放射線が補色波長範囲に変換されて多色性の黄色、琥珀色又は赤色の光を形成するように発光物質を選択することによって生成することができる。この場合、着色光は、ユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と第 2 の燐光体とを含む燐光体混合物を含む発光物質によって生成される。

【0090】

有用な第 2 の燐光体及びそれらの光学特性が次の表 2 にまとめられる。

【表 2】

組成	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$	カラー・ポイント 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
$\text{CaS}:\text{Eu}$	655	0.700, 0.303

20

30

【0091】

発光物質は、2つの燐光体の混合物であってもよい。即ち、黄色から赤のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{S} : \text{Eu}_y$ 並びに $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 及び $0 < z < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}_z$ の群から選択される赤色燐光体とである。

【0092】

本発明による赤色光放射照明システムは、特に好ましくは、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 及び $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ の過剰な無機発光混合物をルミネセンス変換封入材料又は層を生成するのに使用されるシリコン樹脂と混合することによって実現することができる。462 nm の InGaN 発光ダイオードによって発せられた青色放射線の一部は、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 及び $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ を含む無機発光物質によって橙色から赤色のスペクトル領域の中に移動され、その結果、青色に対して補色の波長範囲に移動される。見る者は、燐光体の残りの青色一次光と過剰な二次光との組合せを橙色から赤色の光として知覚する。40

【0093】

カラー・ポイントが $x = 0.516$, $y = 0.482$ 及び $x = 0.636$, $y = 0.363$ を結ぶ線上にある橙色から赤色の LED は、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 及び Sr_2Si_3 50

$\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ の混合物を有する発光物質の使用によって実現されることがある。

【0094】

発光物質は、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x)_2\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ としたときの $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_z)_3(\text{Al}_{1-a}\text{Ga}_a)_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_y$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{CaS} : \text{Ce}$ 、 Cl 並びに $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2 : \text{Eu}$ を含む群から選択される黄色から緑色の燐光体との2つの燐光体の混合物であってもよい。10

【0095】

発光物質は、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4(\text{Cl}, \text{Br})_6 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ 並びに $\text{LaSi}_3\text{N}_5 : \text{Ce}$ を含む群から選択される青色燐光体との2つの燐光体の混合物であってもよい。

【0096】

発光物質は、3つの燐光体の混合物であってもよい。例えば、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{S} : \text{Eu}_y$ 並びに $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 < z < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}_z$ の群から選択される赤色燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x)_2\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ としたときの $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_z)_3(\text{Al}_{1-a}\text{Ga}_a)_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_y$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{CaS} : \text{Ce}$ 、 Cl 並びに $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2 : \text{Eu}$ を含む群から選択される黄色から緑色の燐光体とである。20

【0097】

上で与えられた例において、本発明による赤色発光照明システムは、特に好適には、3つの燐光体の混合物を有する無機発光物質を、発光変換カプセル封入又は層を生成するために用いられるシリコーン樹脂と混合することによって実現されることができる。第1の燐光体(1)は、黄色発光 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、第2の燐光体(2)は、赤色発光 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、第3の燐光体(3)は、オキソニトリドアルミノシリケート型深紅色発光燐光体 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ である。30

【0098】

462 nm の InGaN 発光ダイオードによって発せられた青色放射線の一部は、無機発光物質 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ によって黄色スペクトル領域の中に移動され、その結果、青色に対して補色の波長範囲に移動される。462 nm の InGaN 発光ダイオードによって発せられた青色放射線の別の一部は、無機発光物質 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ によって赤色スペクトル領域の中に移動される。462 nm の InGaN 発光ダイオードによって発せられた青色放射線の更に別の一部は、無機発光物質 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ によって深紅色スペクトル領域の中に移動される。見る者は、燐光体の青色一次光と過剰な二次光との組合せを黄色、琥珀色又は赤色の光として知覚する。40

【0099】

それによって生成された赤色光の色合い(CIE 色度図のカラー・ポイント)は、この場合、混合及び濃度に関する燐光体の適切な選択によって変わることができる。

【0100】

本発明の第二態様において、本発明による黄色、琥珀色又は赤色の光を発する照明システムは、有利には、UV 発光ダイオードによって発される紫外線が単色の黄色から赤色の50

光に完全に変換されるように発光物質を選択することによって生成されることがある。この場合、黄色から赤色の光は発光物質によって生成される。

【0101】

第1の実施例において、本発明による黄色光を発する照明システムは、有利には、UV発光ダイオードによって発される青色放射線が補色波長に変換されて二色の黄色、琥珀色又は赤色の光を形成するように発光物質を選択することによって生成されることがある。

【0102】

この場合、着色光は、ユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体を有する発光材料によって生成される。

10

【0103】

発光最大が370から430nmまでの近紫外線に位置するUV LEDによって、特に良い結果が達成される。

【0104】

放射線源としてUV LEDを有する照明システムの色出力は、蛍光層の厚さにあまり影響されない。従って、燐光体層の厚さは、システムの色出力に影響を与える重要な変数ではなく、低減ができる。

【0105】

それによって生成された黄色光の色合い(CIE色度図のカラーポイント)は、この場合、燐光体の混合物及び濃度の適切な選択によって変わることができる。

20

【0106】

この実施例による照明システムのカラーポイントは、「Commission internationale de l'éclairage (CIE)」の色度図において黄色から赤色のスペクトル範囲にある。

【0107】

本発明による黄色、琥珀色又は赤色の光放射照明システムは、特に好ましくは、過剰な無機発光物質Sr₂Si₃Al₂N₆O₂:Euをルミネセンス変換封入体又は層を生成するのに使用されるシリコン樹脂と混合することによって実現されることができる。UV発光ダイオードによって発せられたUV放射線の一部は、無機発光物質Sr₂Si₃Al₂N₆O₂:Euによって黄色、琥珀色又は赤色のスペクトル領域の中に移動され、その結果、青色に対して補色の波長範囲に移動される。見る者は、燐光体の青色一次光と過剰な二次光との組合せを黄色、琥珀色又は赤色の光として知覚する。

30

【0108】

式(Sr_{1-x-y}Bax)₂Si_{5-a}Al_aN_{8-a}O_a:Eu_yに従う組成の適切なメンバが選択されれば、カラーポイントがx=0.516, y=0.482及びx=0.636, y=0.363を結ぶ線上にある黄色から赤色のLEDが、この単一燐光体2色性概念によって実現されることがある。

【0109】

第2の実施例においては、本発明による着色光を発する照明システムは、有利には、UV発光ダイオードによって発されるUV放射線が多色の黄色から赤色の光を形成するよう完全に変換されるように発光物質を選択することによって生成されることがある。この場合、着色光は、ユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体及び第2の燐光体を含む燐光体混合物を有する発光材料によって生成される。

40

【0110】

有用な第2の燐光体及びそれらの光学特性が、次の表3にまとめられる。

【表3】

組成	λ_{\max} [nm]	カラーント x, y
(Ba _{1-x} Sr _x) ₂ SiO ₄ :Eu	523	0.272, 0.640
SrGa ₂ S ₄ :Eu	535	0.270, 0.686
SrSi ₂ N ₂ O ₂ :Eu	541	0.356, 0.606
SrS:Eu	610	0.627, 0.372
(Sr _{1-x-y} Ca _x Ba _y) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu	615	0.615, 0.384
CaS:Eu	655	0.700, 0.303

10

【0111】

発光物質は、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{S:Eu}_y$ 並びに $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 < z < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y)_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_z$ の群から選択される赤色燐光体との2つの燐光体の混合物であってもよい。

【0112】

本発明による橙色から赤色の光放射照明システムは、特に好ましくは、過剰な無機発光物質 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 及び $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2:\text{Eu}$ の混合物を発光変換封入体又は層を生成するのに使用されるシリコン樹脂と混合することによって実現されることができる。UV発光ダイオードによって発せられたUV放射線の一部は、 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 及び $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2:\text{Eu}$ によって橙色から赤色のスペクトル領域の中に移動される。見る者は、燐光体のUV一次光と燐光体の過剰な二次光との組合せを橙色から赤色の光として知覚する。

20

【0113】

$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 及び $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{O}_2:\text{Eu}$ の混合物を有する発光材料を利用することで、カラーントが $x = 0.516$, $y = 0.482$ 及び $x = 0.636$, $y = 0.363$ を結ぶ線上にあるオレンジ色から赤色のLEDが作製することができる。

30

【0114】

発光物質は、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x-y})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x)\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}_y$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ としたときの $(\text{Y}_{1-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Lu}_z)_3(\text{Al}_{1-a}\text{Ga}_a)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_y$ 、 ZnS:Cu 、 CaS:Ce , Cl 並びに $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ を含む群から選択される黄色から緑色の燐光体との2つの燐光体の混合物であってもよい。

40

【0115】

発光物質は、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $\text{BaMgAl}_1\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4(\text{C}_1, \text{Br})_6:\text{Eu}$ 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 及び $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Ce}$ を含む群から選択される青色燐光体との2つの燐光体の混合物であってもよい。

【0116】

発光物質は、3つの燐光体の混合物であってもよい。例えば、黄色から赤色のユーロピウム活性化オキソニトリドアルミノシリケート燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{S:Eu}_y$ 並びに $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、及び $0 <$

50

$z = 0.2$ としたときの($Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)_2Si_5N_8 : Eu_z$ の群から選択される赤色燐光体と、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの($Ca_xSr_{1-x-y})_2SiO_4 : Eu_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの($Sr_xBa_{1-x-y}Ba_x)_2SiO_4 : Eu_y$ 、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 0.2$ としたときの($Sr_{1-x-y}Ba_x)Ga_2S_4 : Eu_y$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 0.2$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < a < 0.5$ としたときの($Y_{1-x-y-z}Gd_xLu_z)_3(Al_{1-a}Ga_a)_5O_{12} : Ce_y$ 、 $ZnS : Cu$ 、 $CaS : Ce$ 、 Cl 並びに $SrSi_2N_2O_2 : Eu$ を含む群から選択される黄色から緑色の燐光体とである。

【0117】

上で与えられた例において、本発明による赤色発光照明システムは、特に好適には、3つの燐光体の混合物を有する無機発光物質を発光変換封入体又は層を生成するために用いられるシリコーン樹脂と混合することによって実現されることができる。第1の燐光体(1)は、黄色発光 $Ba_2Si_5N_8 : Eu$ 、第2の燐光体(2)は、赤色発光 $Sr_2Si_5N_8 : Eu$ 、第3の燐光体(3)は、オキソニトリドアルミノシリケート型深紅色発光燐光体 $Sr_2Si_3Al_2N_6O_2 : Eu$ である。

【0118】

UV発光ダイオードによって発せられたUV放射線の一部は、無機発光物質 $Ba_2Si_5N_8 : Eu$ によって黄色スペクトル領域の中に移動される。UV発光ダイオードによって発せられた放射線の別の一部は、無機発光物質 $Sr_2Si_5N_8 : Eu$ によって赤色スペクトル領域の中に移動される。UV発光ダイオードによって発せられた青色放射線の別の一部は、無機発光物質 $Sr_2Si_3Al_2N_6O_2 : Eu$ によって深紅色スペクトル領域の中に移動される。見る者は、燐光体のUV一次光と多色二次光との組合せを赤色の光として知覚する。

【0119】

それによって生成された赤色光の色合い(CIE色度図のカラーポイント)は、この場合、燐光体の混合及び濃度に関する適切な選択によって変わることができる。

【図面の簡単な説明】

【0120】

【図1】LED構造体によって発せられた光の通路内に位置決めされた本発明の燐光体を含む2色性白色LEDランプの概略図である。

【図2】495nmで放射するLEDチップと、($Sr_{1-x-y}Ba_x)_2Si_5-aAl_aN_8-aO_a : Eu_y$ 、 $Sr_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $Ba_2Si_5N_8 : Eu$ 又はこれらの化合物の2つ又は幾つかの混合物を有する蛍光物質とで作られることができるCommission internationale de l'éclairage(CIE)の色度図におけるYAG:Ce、(Y,Gd)AG:Ce、 $Sr_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $Ba_2Si_5N_8 : Eu$ の放射線の座標(カラーポイント)及びカラーポイントの境界を示す。

【図1】

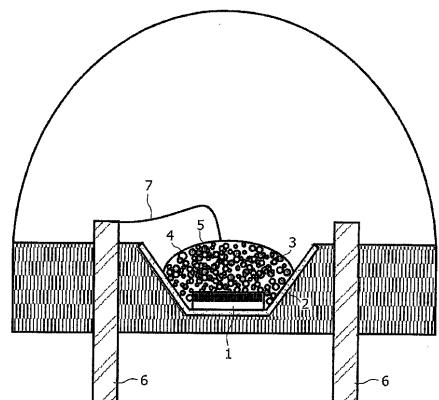


FIG.1

【図2】

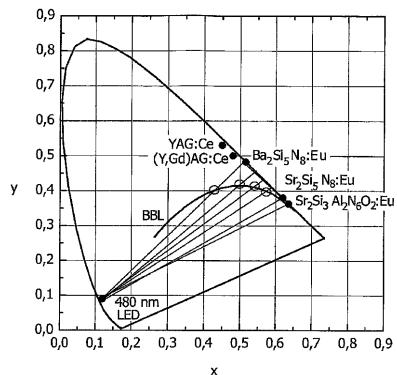


FIG.2

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/IB2005/052159
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09K11/77		
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) IPC 7 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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2005/045881 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V; HILDENBRAND, VOLKER, D; SENSEN, M) 19 May 2005 (2005-05-19) the whole document	1-15
A	EP 0 155 047 A (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) 18 September 1985 (1985-09-18) the whole document	13-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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	Date of mailing of the international search report	
29 September 2005	07/10/2005	
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 Saldamli, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/IB2005/052159

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2005045881	A	19-05-2005	NONE			
EP 0155047	A	18-09-1985	JP NL	60206889 A 8400660 A	18-10-1985 01-10-1985	

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 11/64 (2006.01)	C 0 9 K 11/62	C P C
C 0 9 K 11/56 (2006.01)	C 0 9 K 11/64	C P M
C 0 9 K 11/61 (2006.01)	C 0 9 K 11/56	
C 0 9 K 11/73 (2006.01)	C 0 9 K 11/61	
C 0 9 K 11/00 (2006.01)	C 0 9 K 11/73	
	C 0 9 K 11/00	E

(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, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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

(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 ユステル トマス

ドイツ連邦共和国 52066 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 シュミドト ペテル

ドイツ連邦共和国 52066 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 シュニック ウォルフガング

ドイツ連邦共和国 52066 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 スタドレル フロリアン マンフレド

ドイツ連邦共和国 52066 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) 4H001 CA08 CC04 CC08 CC12 XA07 XA08 XA12 XA13 XA14 XA15

XA16 XA17 XA20 XA35 XA38 XA56 XA57 YA39 YA58 YA62

YA63

5F041 AA11 CA40 DA07 DA18 DA26 DA42 DA44 DA45 DB01 FF11