

(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2005-530917

(P2005-530917A)

(43) 公表日 平成17年10月13日(2005.10.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/59	C09K 11/59	CPR 4H001
C09K 11/08	C09K 11/08	J 5F041
C09K 11/64	C09K 11/64	CPT
C09K 11/66	C09K 11/66	CQD
H01L 33/00	H01L 33/00	N

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2004-539002 (P2004-539002)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月23日 (2003. 9. 23)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月19日 (2004. 5. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2003/010599
 (87) 国際公開番号 W02004/030109
 (87) 国際公開日 平成16年4月8日 (2004. 4. 8)
 (31) 優先権主張番号 02021172.8
 (32) 優先日 平成14年9月24日 (2002. 9. 24)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), CN, JP, US

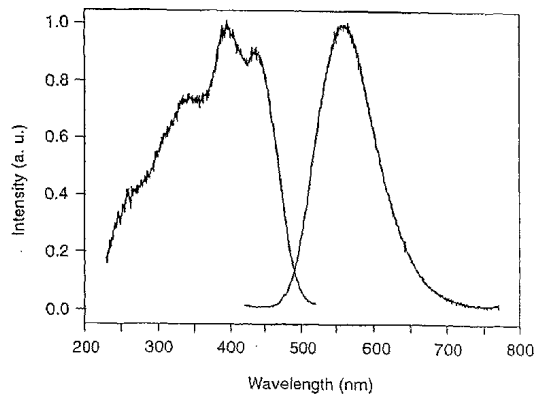
(71) 出願人 599133716
 オスラム オプト セミコンダクターズ
 ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテ
 ル ハフツング
 Osram Opto Semicond
 uctors GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーゲンスブルク ヴ
 ェルナーヴェルクシュトラッセ 2
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光材料たとえばLED用の発光材料

(57) 【要約】

UV - 青色励起可能な緑色発光材料は、一般組成 $MSi_2O_2N_2$ をもちEuドーピングされた酸窒化ホスト格子から成り、ここでMはグループCa, Sr, Baから選択されたアルカリ土類金属の少なくとも1つである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

380 ~ 470 nm の UV - 青色領域で励起可能な発光材料たとえば LED 向けの蛍光体において、

一般組成 $M Si_2 O_2 N_2$ をもつ Eu ドーピングされたホスト格子であり、ここで M はグループ Ca, Sr, Ba から選択されたアルカリ土類金属の少なくとも 1 つであり、M の 0.1 ~ 30% の Eu の比率を有することを特徴とする発光材料。

【請求項 2】

緑色発光を達成するため M はカルシウムである、請求項 1 記載の UV - 青色励起可能な発光材料。

10

【請求項 3】

M は前記金属のうち少なくとも 2 つの混合物である、請求項 1 記載の UV - 青色励起可能な発光材料。

【請求項 4】

M は付加的に Zn を有しており、たとえば 40 mol% まで Zn を有している、請求項 1 記載の UV - 青色励起可能な発光材料。

【請求項 5】

Si は完全にまたは部分的に Ge に置き換えられ、たとえば 25 mol% まで置き換えられる、請求項 1 記載の UV - 青色励起可能な発光材料。

【請求項 6】

ホスト材料はさらに Mn によりドーピングされ、Mn の量はたとえば Eu ドーピングの最大で 50% までである、請求項 1 記載の UV - 青色励起可能な発光材料。

20

【請求項 7】

SiN は部分的に AlO に置き換えられ、それにより一般組成は $M Si_{2-x} Al_x O_{2+x} N_{2-x}$ で表される、請求項 1 記載の UV - 励起可能な発光材料。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の UV - 青色励起可能な発光材料を備えた光源 (20)。

【請求項 9】

1 次発光は青色であり、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の UV - 青色励起可能な発光材料が他の蛍光体たとえば赤色を発光する蛍光体と組み合わせられ、これにより 1 次発光の一部がいわゆる長い波長の 2 次発光に変換されて白色光が放出される、請求項 8 記載の光源。

30

【請求項 10】

1 次発光は UV であり、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の UV - 青色励起可能な発光材料が他の蛍光体たとえば赤色および青色を発光する蛍光体と組み合わせられ、これにより 1 次発光がいわゆる長い波長の 2 次発光に変換されて白色光が放出される、請求項 8 記載の光源。

【請求項 11】

少なくとも 1 つの LED を備えた照明装置である、請求項 8 記載の光源。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はスペクトル領域の UV - 青色部分で励起可能な発光材料に関し、さらに詳しくは (ただし限定されるものではないが) 光源用たとえば発光ダイオード (LED) 用の蛍光体に関する。この蛍光体は希土類付活酸窒化珪素のクラスに属する。

【0002】

従来技術

これまで白色 LED は青色発光ダイオードと黄色発光蛍光体との組み合わせによって実現されてきた。このような組み合わせは演色性がよくないが、これは赤緑青系 (RGB)

50

を利用することで格段に改善することができる。このような系はたとえば赤色と青色の蛍光体を、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ または $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ など緑色蛍光アルミネート蛍光体と組み合わせ、場合によってはEuにMnを加えて使用する。この蛍光体の発光の最大値は520nm付近にある。これについてはUS-A 6 278 135を参照されたい。ただしこれらのアルミネートの励起および発光のバンドのポジションは最適なものではない。それらは330~400nmの範囲の短いUVによって励起しなければならない。

【0003】

他方、MSiONのクラスから導出されるいくつかの蛍光体が知られており、これについてはたとえばvan Kreveldによる"On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", T U Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4 第6章を参照されたい。これらはTbによってドーピングされ、365nmまたは254nmによる励起に応じて発光が行われる。 10

【0004】

発明の開示

本発明の課題は新しい発光材料を提供することにある。さらに別の課題は、微細に調整された緑色発光をもちUV/青色放射により効率的に励起可能な蛍光体を提供することにある。さらに別の課題は、光源として少なくとも1つのLEDを備えた照明装置において使用するための蛍光体を提供することであり、このLEDは380nm~470nmの範囲で1次放射を発光するものとし、この放射はLEDの1次放射に晒される蛍光体によりいっそう長い波長の放射に部分的にまたは完全に変換されるものとする。さらに別の課題は、白色光を発し殊に高い演色性をもつ照明装置を提供することにある。さらに別の課題は、380nm~470nmの範囲で良好に吸収し簡単に製造できるLEDのような高効率の照明装置を提供することにある。 20

【0005】

この課題は請求項1および請求項8の特徴によりそれぞれ解決される。従属請求項には殊に有利な実施形態が示されている。

【0006】

変換は少なくとも、Eu付活またはEu, Mn共付活酸窒化珪素のクラスから出発する蛍光体によって達成される。詳しくは新規の蛍光材料は、 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) というホスト格子にEuイオンをドーピングすることによって生成される。得られた蛍光体は高度の化学的および熱的な安定性を有する。 30

【0007】

グループ(SiN)を(AlO)により40%まで部分的に置き換えることにより、重要なすべての特性のいっそう拡張された微細な調整を実現することができ、これによれば $\text{MSi}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_2 + x\text{N}_2 - x$ として表される一般的な組成が得られる。ここでxにより所定のパーセントの比率が表される。望ましい範囲は1~15%である($x = 0.01 \sim 0.15$)。

【0008】

有利には、緑色発光材料のために金属MはCaであるかまたは、少なくとも主としてCaであって、これにBaおよび/またはSrが少量加えられ、この材料は青色放射により効率的に励起させることができる。窒素の共働によって共有結合および配位子場開裂の度合いが高まる。その結果、励起および発光のバンドが酸化物格子と比べていっそう長い波長にシフトすることになる。得られた蛍光体は高度な化学的および熱的な安定性を有する。 40

【0009】

重要なすべての特性のいっそう拡張された微細な調整は、カチオンMの使用により得ることができ、このカチオンMは以下のようにして実現される。すなわち前記の複数のM金属を組み合わせ、その際にカチオンMの一部としてZnを有利にはMの5~40mol%まで含有させ、および/または少なくとも部分的にSiをGeにより置き換えるのである。カチオンMにドーピングされるEuの量は、Mを0.1~25%有利には2~15%部分的に置き換えたものである。これに加えて、所定量のEuであるとして、さらに関連する特性の微細な調整のためのMnのドーピングを、所定のEuドーピングの最大で50 50

%という有利な量で行うことができる。

【0010】

低エネルギー励起バンドゆえに、これらの材料によってUV - 青色放射を緑色光に変換することができるので、これらをたとえば白色光源（一例としてランプ）において適用することができ、殊にこの光源は1次青色放射LEDをベースとし（一般には430～470nm付近の発光を伴うGaNまたはInGaNをベースとし）これに赤色発光蛍光体が組み合わせられる。適切な赤色発光蛍光体はEuドーピングされた窒化珪素材料たとえば $M_2Si_5N_8$ （ $M = Ca, Sr, Ba$ ）であり、これについてはたとえばW0 01/40403を参照されたい。有色光源のための用途も可能である。

【0011】

図面の簡単な説明

次に、複数の実施形態を参照しながら本発明について詳しく説明する。

【0012】

図1には、白色光源として用いられる半導体コンポーネント（LED）が注型樹脂を用いた形式（図1a）と注型樹脂を用いてない形式（図1b）とで描かれている。

【0013】

図2には、本発明による蛍光体を用いた照明装置が示されている。

【0014】

図3～図5には、本発明による蛍光体の発光スペクトルと反射スペクトルとが示されている。

【0015】

本発明を実施するための最良の形態

例示のため、白色LEDにおいてInGaNチップとともに使用することに関して、W0 01/40403で用いたのと類似の構造について説明する。図1aには、白色光のためのこのような光源の構造が具体的に描かれている。光源は400nmのピーク発光波長をもつInGaNタイプの半導体コンポーネント（チップ1）をベースとしており、これには第1および第2の電気接続部2および3が設けられていて、これは凹部9の領域で不透明なベースハウジング8中に埋め込まれている。これらの接続部のうち一方の接続部3は、ボンディングワイヤ4を介してチップ1と接続されている。凹部9は壁7を有しており、この壁はチップ1の青色1次放射のための反射器として用いられる。凹部9は注封材料5によって充填されており、これには主成分（有利には重量の少なくとも80%）としてシリコン注型樹脂（またはエポキシ注型樹脂）が含まれており、さらに（有利には重量の15%よりも僅かに）蛍光色素6を有している。さらに僅かな量としてたとえばメチルエーテルとアエロシルも含まれる。蛍光色素は3つの色素の混合物であり、これは本発明による緑色蛍光体とともに青色光、緑色光および赤色光を発する。

【0016】

図1bには半導体コンポーネント10を備えた光源の1つの実施形態が示されており、これによれば白色光への変換は個々のチップにじかに取り付けられた蛍光体変換層16によって行われる。基板11最上部の上にコンタクト層12、ミラー13、LEDチップ14、フィルタ15ならびに蛍光体層16が設けられており、この蛍光体層16はLEDの1次放射により励起され、これを可視の長波放射に変換する。この構造ユニットはプラスチックレンズ17により取り囲まれている。ここでは2つのオーミックコンタクトのうち上部コンタクト18だけが示されている。LEDの1次UV放射は約400nmであり、2次放射は約500nmで発光する $BaSi_2O_2N_2:Eu$ を用いた本発明による第1の蛍光体と、オレンジレッドを発する窒化珪酸塩を用いた第2の蛍光体により発せられる。

【0017】

図2には照明装置20が示されている。これは共通支持体21を有しており、これには立方体の外部ケーシング22が接着されている。このケーシングの上側には共通カバー23が設けられている。立方体ハウジングは複数のカットアウト部分を有しており、その中

10

20

30

40

50

に個々の半導体コンポーネント24が収容されている。それらの半導体コンポーネントは約450~470nmのピーク発光をもつ青色発光ダイオードである。白色光への変換は変換層25により行われ、それらの変換層は青色放射を受ける可能性のある面すべてに配置されている。それらの面にはハウジング側壁、カバーおよび支持体の内面が含まれる。変換層25は、本発明による蛍光体を使用し赤色スペクトル領域と緑色スペクトル領域で発光する蛍光体から成り、1次放射の青色非吸収部分と混合されて白色光が生成される。

【0018】

本発明による新たな蛍光体を製造するための市販の出発材料として Eu_2O_3 （純度99.99%）、 BaCO_3 （純度>99.0%）、 SrCO_3 （純度>99.0%）、 CaCO_3 （純度>99.0%）、 SiO_2 および Si_3N_4 を使用した。原材料をイソプロパノールにおいてプラネタリボールミルにより4~5時間、適切な量で均質に湿式混合した。混合後、混合物を加熱炉で乾燥させ、めのう乳鉢で粉碎した。ついでその粉末を、水平管加熱路における還元性の窒素/水素雰囲気のもとでモリブデンのるつぼ内において1100~1400°Cで焼成した。焼成後、X線回折（銅Kアルファ線）により特性を決定した。

【0019】

すべてのサンプルは、青色-緑色（ $M = \text{Ba}$ のケース）、緑色（ $M = \text{Ca}$ ）または黄色-緑色（ $M = \text{Sr}$ ）において発光最大値をもつUV-青色励起により、効率的な発光を有している。図3（ $M = \text{Ca}$ ）と図4（ $M = \text{Sr}$ ）と図5（ $M = \text{Ba}$ ）には、発光および励起のスペクトルの典型的な例が示されている。 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ に関して緑色発光蛍光体（560nmのピーク発光）が得られ、これはスペクトルの青色部分（約440nmの励起最大値）において効率的に励起させることができる。 $M = (\text{Ba}, \text{Sr})$ である混合コンパウンドを使用し、 Ba と Sr の比率を変化させることにより、発光を500~570nmの領域にシフトさせることができる一方、励起バンドの先端を400nmから430nmまでシフトさせることができる。観察されるいっそう高い波長へのシフトは、 $\text{Eu} 5d$ バンドの重心がいっそう低いエネルギーのところになり、さらに $\text{Eu} 5d$ バンドの配位子場開裂がいっそう強くなることに起因する。さらに（ SiN ）を（ AlO ）により少なくとも部分的に（たとえば15mol%まで）置き換えることにより付加的な操作を行うことができ、これによって有利な構造 $\text{MSi}_{2-x}\text{O}_2 + x\text{Al}_x\text{N}_{2-x} : \text{Eu}$ （たとえば $x = 0.15$ ）が得られる。

【0020】

この材料によれば低エネルギー励起バンドゆえにUV-青色放射を緑色光に変換できるので、それらをたとえば1次青色発光LED（一般には GaN または InGaN ）をベースとし赤色発光蛍光体と組み合わせられた白色光源に適用することができる。

【0021】

カチオンMに対する添加物としてZnを有利には30%よりも多くはならないよう混入させ、さらにSiを少なくとも部分的に有利には25%よりも多くはならないようGeと置き換えることにより、不過程な微調整を達成することができる。

【0022】

表1

【0023】

10

20

30

40

【表 1】

原材料	等級
MCO_3 (M = Ca, Sr, Ba)	99.0%
SiO_2	アエロシル OX50
$\gamma-Al_2O_3$	> 99.995
Si_3N_4	β 含有率 : 23.3%, $O \sim 0.7\%$
Eu_2O_3	99.99%

10

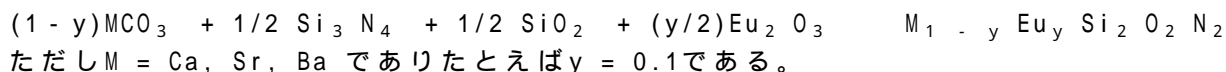
【0024】

以下に合成手順を示す。表 1 には可能な出発材料が示されている。

20

【0025】

すべての酸窒化物蛍光体を以下の反応式に従い合成することができる：



【0026】

水平管加熱炉において少量の H_2 (10%) を伴う主として N_2 の還元性雰囲気のもとで、粉末混合物が M のつぼ内において $1100 \sim 1400^\circ C$ で数時間焼成される。

【0027】

Ba から Ca へ原子半径が低減すると、 $(AlO)^+$ による $(SiN)^+$ の置き換えがこの反応によればいっそう簡単になることが判明した。

30

【0028】

図 3 には、 $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ の典型的な発光 / 励起スペクトルが示されている。

【0029】

図 4 には、 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ の典型的な発光 / 励起スペクトルが示されている。

【0030】

図 5 には、 $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ の典型的な発光 / 励起スペクトルが示されている。

【0031】

Eu によるドーピングはすべての実施形態においてカチオン M の 10% であった。また、M = Ca に対するピーク発光は約 560 nm であり、M = Sr については約 570 nm、M = Ba については約 500 nm であった。

40

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図 1】白色光源として用いられる半導体コンポーネント (LED) を、注型樹脂を用いた形式 (図 1 a) と注型樹脂を用いてない形式 (図 1 b) とで示す図である。

【図 2】本発明による蛍光体を用いた照明装置を示す図である。

【図 3】本発明による蛍光体の発光スペクトルと反射スペクトルとを示す図である。

【図 4】本発明による蛍光体の発光スペクトルと反射スペクトルとを示す図である。

50

【図5】本発明による蛍光体の発光スペクトルと反射スペクトルとを示す図である。

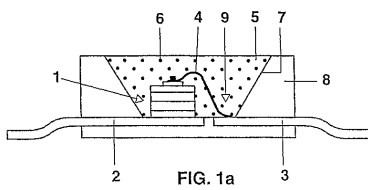


FIG. 1a

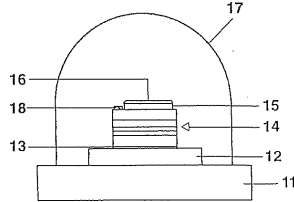


FIG. 1b

【図2】

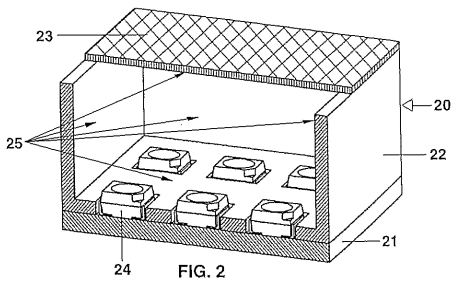
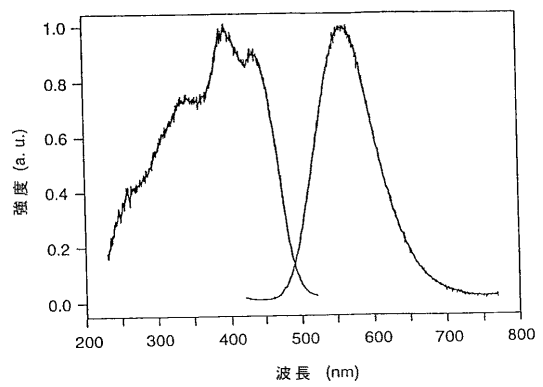
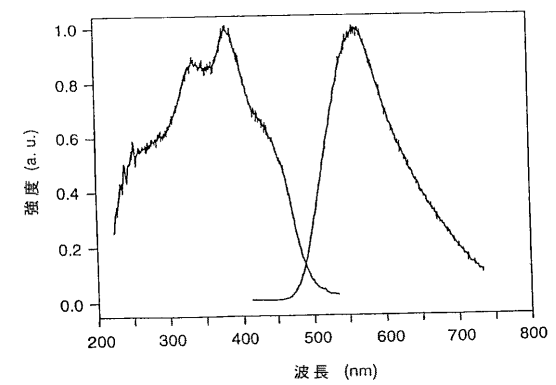


FIG. 2

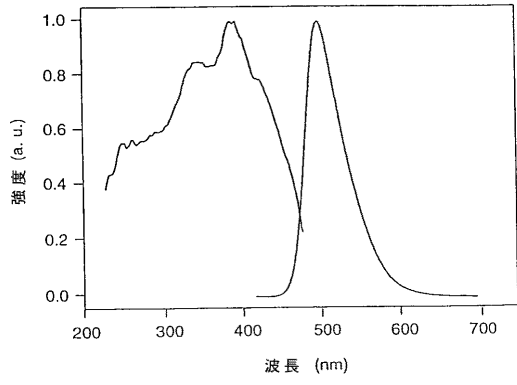
【図3】



【図4】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

REVISED VERSION		INTERNATIONAL SEARCH REPORT	International Application No. PCT/EP 03/10599
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01L33/00 C09K11/08			
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)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	US 6 255 670 B1 (DUGGAL A ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) the whole document	1-4, 6, 8-11	
A	EP 1 193 306 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 3 April 2002 (2002-04-03) claim 1.	1,3-6	
A	EP 1 104 799 A (PATRA PATENT TREUHAND) 6 June 2001 (2001-06-06) claims 1,6	1,4,5	
A	US 2002/043926 A1 (KAGA K ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) the whole document	1,7-11	
<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	
6 January 2004		23. 04. 2004	
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 van der Linden, J.E.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10599

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6255670	B1	03-07-2001	US 6294800 B1	25-09-2001
EP 1193306	A	03-04-2002	CN 1345908 A	24-04-2002
			EP 1193306 A2	03-04-2002
			JP 2002332481 A	22-11-2002
			US 2002038861 A1	04-04-2002
EP 1104799	A	06-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
			CA 2359896 A1	07-06-2001
			CA 2360330 A1	07-06-2001
			CN 1337988 T	27-02-2002
			CN 1337989 T	27-02-2002
			WO 0140403 A1	07-06-2001
			WO 0139574 A1	07-06-2001
			EP 1238041 A1	11-09-2002
			EP 1153101 A1	14-11-2001
			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 524840 B	21-03-2003
			US 2003024438 A1	06-02-2003
			US 2003020101 A1	30-01-2003
US 2002043926	A1	18-04-2002	JP 2002076434 A	15-03-2002

フロントページの続き

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 アン シャーロット アントワネット デルシング

オランダ国 エイントホーフェン ヴィレム デ レイケラーン 1 3

(72)発明者 フーベルトゥス テー ヒンツェン

オランダ国 エイントホーフェン カヌニケンスフェン 2 4

(72)発明者 ユアン・キアン リー

オランダ国 エイントホーフェン アンイエリストラート 2 2

Fターム(参考) 4H001 CA04 CA05 XA07 XA08 XA13 XA14 XA20 XA30 XA32 XA38

XA56 YA25 YA63

5F041 AA03 AA11 AA14 AA31 CA40 CB36 DA12 DA44 DA45 DA55

DA78 DB02 DB09 DC07 DC83 EE25 FF11