

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5519552号  
(P5519552)

(45) 発行日 平成26年6月11日(2014.6.11)

(24) 登録日 平成26年4月11日(2014.4.11)

(51) Int.Cl. F I  
C O 9 K 11/59 (2006.01) C O 9 K 11/59 C P R

請求項の数 2 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-35197 (P2011-35197)                  (22) 出願日 平成23年2月21日(2011.2.21)                  (62) 分割の表示 特願2007-23598 (P2007-23598) の分割                  原出願日 平成13年11月19日(2001.11.19)                  (65) 公開番号 特開2011-105951 (P2011-105951A)                  (43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)                  審査請求日 平成23年2月22日(2011.2.22)                  (31) 優先権主張番号 A 2154/2000                  (32) 優先日 平成12年12月28日(2000.12.28)                  (33) 優先権主張国 オーストリア(AT)                  前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000241463                  豊田合成株式会社                  愛知県清須市春日長畑1番地                  (73) 特許権者 503233299                  トリドニックアトコ オプトエレクトロニクス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング                  オーストリア国 アー-8380 イェンナースドルフ テヒノロジーパーク 10                  (73) 特許権者 503233325                  リテック ゲーペーエル                  ドイツ連邦共和国 17489 グライフスヴァルト ブラントタイヒシュトラーセ 19                  最終頁に続く</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

(54) 【発明の名称】 蛍光体の材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

青色の第1発光の一部を吸収して、黄緑色、黄色又はオレンジ色の領域の第2発光を発生する蛍光体であり、

前記蛍光体は、

$M_2SiO_4 : Eu$  (ただし、Mは、SrBa、SrCa、あるいはSrBaCaである) によって示され、

前記第2発光は前記第1発光の前記一部を除いた残りの部分の青色の光と混合されて白色光を発生する青色光励起用蛍光体。

【請求項2】

370~390nmの紫外の第1発光を吸収して、黄緑色、黄色又はオレンジ色の領域の第2発光を発生する蛍光体であり、

前記蛍光体は、

$M_2SiO_4 : Eu$  (ただし、Mは、SrBa、SrCa、あるいはSrBaCaである) によって示され、

前記第2発光は、青色の第3発光と混合されて白色光を発生する370~390nmの紫外光励起用蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光素子と、蛍光体とを備え、発光素子が第1のスペクトル範囲、特に光スペクトルの青色および/または紫外線範囲で発光し、蛍光体がアルカリ土類金属オルト珪酸塩 (E r d a l k a l i o r t h o s i l i k a t e) の群に由来するか又はこの発光物質群の少なくとも1つの成分を含み、発光素子の発光の一部を吸収し、別のスペクトル範囲、特に黄緑色、黄色又はオレンジ色の範囲で発光する光源に関する。選択された蛍光体はこの群の他の蛍光体および/またはこの群に属していない別の発光物質と混合されて使用される。

【0002】

発光素子は特に無機LEDであるが、有機LED、レーザーダイオード、無機薄膜エレクトロルミネセンスシートまたは無機薄膜エレクトロルミネセンス部品であってもよい。

10

【背景技術】

【0003】

無機LEDはとりわけ、長寿命、省スペース、耐震性、さらにスペクトル狭帯域での発光という点で優れている。

【0004】

多数の発光色、特にスペクトル広帯域の多数の発光色は、LED内の活性半導体材料の内部発光によって実現できないか又は非効率にしか実現することができない。とりわけこのことは白色光を得る場合にあてはまる。

【0005】

従来の技術によれば、半導体を用いて内部で実現することができない発光色は色変換によって得られる。

20

【0006】

この色変換の技術は主として、少なくとも1つの蛍光体をLEDダイ上に配置する原理に基づいている。その蛍光体は、このダイから発光された放射の一部を吸収し、ホトルミネセンスへ励起される。光源の発光色すなわち光色はダイの伝送された放射と発光物質の発光された放射との混合によって生じる。

【0007】

蛍光体としては基本的に有機系ならびに無機系を使用することもできる。無機顔料の主要な利点は有機系に比べて高い化学的な温度および放射安定性にある。無機LEDの長寿命に関連して、長寿命の無機蛍光体は2つの構成要素から構成される光源の高い色位置安定性を保証する。

30

【0008】

青色発光LEDから放出された放射が白色光に変換されるべき場合、青色光(450~490nm)を有効に吸収し高効率で大部分黄色のルミネセンス放射に変換する発光物質が必要とされる。当然、少数の無機蛍光体しかこの要求を満たすことができない。現時点では多くの場合、YAG発光物質クラスが青色LEDに対する色変換顔料として使用されている(国際公開第98/05078号、第98/12757号パンフレット参照)。しかしながら、この材料には、該材料が560nm以下の発光最大値の場合にしか十分に高い効率を示さないという欠点がある。このような理由から青色ダイオード(450~490nm)と組み合わせられたYAG顔料を用いて、6000~8000Kの色温度および比較的低い演色(演色評価数Raの標準的な値は70~75である)を有する冷たい感じの白色の光色のみを実現することができる。これにより用途範囲が非常に強く制限される。一方では、全般照明に白色光源を適用すると通常は照明手段の演色に高い要求が出され、他方では、とりわけ欧州および北米における顧客からは2700~5000Kの色温度を持つ温かい光色が好まれている。

40

【0009】

さらに国際公開第00/33389号パンフレットから、青色LEDの光を変換するための蛍光体としてとりわけBa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>を使用することが公知である。発光物質Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>の発光最大値は505nmにあり、それゆえこのような組み合わせを用いると確実に白色光を発生することができない。

50

## 【0010】

S. H. M. Poort 等による論文、“Optical properties of  $\text{Eu}^{2+}$ -activated orthosilicates and orthophosphates” (刊行物「Journal of Alloys and Compounds」260巻、1997年発行、第93～97頁)では、Euで活性化された $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ならびにリン酸塩(例えば $\text{KBaPO}_4$ 、 $\text{KSrPO}_4$ )の性質が研究されている。また同文献では、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ の発光が505nmにあることが確認されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0011】

【特許文献1】国際公開第00/33389号パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明の課題は、冒頭に記載した種類の光源を、高い効率および高い演色を同時に得ると共に高温の色温度を持つ白光色、特に国際照明委員会(CIE)から全般照明用に決定された公差楕円内に位置する色位置を発生できるように変更することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

この課題は、青色の第1発光の一部を吸収して、黄緑色、黄色又はオレンジ色の領域の第2発光を発生する蛍光体であり、前記蛍光体は、 $\text{M}_2\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ (ただし、Mは、SrBa、SrCa、あるいはSrBaCaであり、Nは、Ga、Ge、B、PあるいはAlであり、xは0.05以下である)によって示され、前記第2発光は前記第1発光の前記一部を除いた残りの部分の青色の光と混合されて白色光を発生する蛍光体によって解決される。

また、前記課題は、370～390nmの紫外の第1発光を吸収して、黄緑色、黄色又はオレンジ色の領域の第2発光を発生する蛍光体であり、前記蛍光体は、 $\text{M}_2\text{Si}_{1-x}\text{N}_x\text{O}_4:\text{Eu}$ (ただし、Mは、SrBa、SrCa、あるいはSrBaCaであり、Nは、Ga、Ge、B、PあるいはAlであり、xは0.05以下である)によって示され、前記第2発光は、青色の第3発光と混合されて白色光を発生する蛍光体によって解決される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図2】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図3】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図4】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図5】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図6】本発明によるLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示す図

【図7】本発明によるLED光源の第1実施例の概略断面図

【図8】本発明によるLED光源の第2実施例の概略断面図

【図9】本発明によるLED光源の第3実施例の概略断面図

【図10】本発明によるLED光源の第4実施例の概略断面図

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明の他の利点を以下において実施例および図面に基づいて詳細に説明する。

## 【0016】

図1～6は本発明による種々のLED光源のスペクトル(波長に依存する相対強度)を示し、図7～10は本発明によるLED光源の種々の実施例を示す。

## 【0017】

10

20

30

40

50

図1は、464 nmの重心波長を有する第1のスペクトル範囲において発光する青色LEDと、596 nmの最大値を有する第2のスペクトル範囲において発光する組成( $Sr_{1.4}Ca_{0.6}SiO_4:Eu^{2+}$ )の本発明による蛍光体との組み合わせによって形成されている2700 Kの色温度を有する白色LEDの発光スペクトルを示す。

【0018】

464 nmで発光するLEDと、本発明によるオルト珪酸塩蛍光体のそれぞれ1つとの組み合わせの他の例が図2および図3に示されている。組成 $Sr_{1.9}Ba_{0.08}Ca_{0.02}SiO_4:Eu^{2+}$ を持ち黄色光を発する蛍光体が色変換のために使用されると、4100 Kの色温度を有する白光色が生じ、一方蛍光体 $Sr_{1.84}Ba_{0.16}SiO_4:Eu^{2+}$ を使用すると例えば6500 Kの色温度を有する白色光源が製造される。

10

【0019】

464 nm LEDと、本発明による2つのオルト珪酸塩蛍光体との組み合わせの標準的なスペクトルが図4に示されている。使用された発光物質は組成 $Sr_{1.4}Ca_{0.6}SiO_4:Eu^{2+}$ および $Sr_{1.0}Ba_{1.0}SiO_4:Eu^{2+}$ を有している。図4に示された具体的なスペクトルのために5088 Kの色温度と82の演色評価数Raとが保たれている。当然、全ての色温度は蛍光体の選定された量比率に応じて約3500 K~7500 Kの範囲で実現されており、本発明による2つのアルカリ土類金属オルト珪酸塩蛍光体から成るこの種の混合物の大きな利点はとりわけ80以上のRa値が同時に得られることにある。

【0020】

20

この一例が図5に示されている。図示されているスペクトルは、464 nm LEDと、2つの蛍光体 $Sr_{1.6}Ca_{0.4}Si_{0.98}Ga_{0.02}O_4:Eu^{2+}$ および $Sr_{1.1}Ba_{0.9}SiO_4:Eu^{2+}$ から成る混合物との組み合わせを示し、5000 Kの色温度で82のRa値を提供する。

【0021】

発光素子として、370~390 nmの最大値を有する第1のスペクトル範囲において発光するUV-LEDが使用される場合、そのLEDと、図4に示された本発明による蛍光体および同時に青緑色光を発するバリウム-マグネシウムアルミン酸塩発光物質:Eu, Mnの特定の成分を含んでいる発光物質混合物との組み合わせによって、90以上のRa値が実現される。図6は6500 Kの色温度で91のRaを有する白色光源の発光スペクトルを示す。

30

【0022】

他の例は次の一覧表に記載されている。使用された無機LEDの発光波長および本発明による蛍光体のそれぞれの組成のほかに、生じた色温度およびRa値ならびに光源の色位置が示されている。

$T = 2778 K (464 nm + Sr_{1.4}Ca_{0.6}SiO_4:Eu^{2+})$ ;  $x = 0.4619$ ,  $y = 0.4247$ ,  $Ra = 72$ ,

$T = 2950 K (464 nm + Sr_{1.4}Ca_{0.6}SiO_4:Eu^{2+})$ ;

$x = 0.4380$ ,  $y = 0.4004$ ,  $Ra = 73$ ,

$T = 3497 K (464 nm + Sr_{1.6}Ba_{0.4}SiO_4:Eu^{2+})$ ;

40

$x = 0.4086$ ,  $y = 0.3996$ ,  $Ra = 74$ ,

$T = 4183 K (464 nm + Sr_{1.9}Ba_{0.08}Ca_{0.02}SiO_4:Eu^{2+})$ ;

$x = 0.3762$ ,  $y = 0.3873$ ,  $Ra = 75$ ,

$T = 6624 K (464 nm + Sr_{1.9}Ba_{0.02}Ca_{0.08}SiO_4:Eu^{2+})$ ;

$x = 0.3101$ ,  $y = 0.3306$ ,  $Ra = 76$ ,

$T = 6385 K (464 nm + Sr_{1.6}Ca_{0.4}SiO_4:Eu^{2+} + Sr_{0.4}Ba_{1.6}SiO_4:Eu^{2+})$ ;

$x = 0.3135$ ,  $y = 0.3397$ ,  $Ra = 82$ ,

50

$T = 4216 \text{ K} (464 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.9} \text{Ba}_{0.08} \text{Ca}_{0.02} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+})$  ;  
 $x = 0.3710$ 、 $y = 0.3696$ 、 $Ra = 82$ 、  
 $T = 3954 \text{ K} (464 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.6} \text{Ba}_{0.4} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{Sr}_{0.4} \text{Ba}_{1.6} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+})$  ;  
 $x = 0.3756$ 、 $y = 0.3816$ 、 $Ra = 84$ 、  
 $T = 6489 \text{ K} (\text{UV-LED} + \text{Sr}_{1.6} \text{Ca}_{0.4} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{Sr}_{0.4} \text{Ba}_{1.6} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{バリウム-マグネシウムアルミン酸塩} : \text{Eu}^{2+})$  ;  
 $x = 0.3115$ 、 $y = 0.3390$ 、 $Ra = 86$ 、  
 $T = 5097 \text{ K} (464 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.6} \text{Ba}_{0.4} (\text{Si}_{0.98} \text{B}_{0.02}) \text{O}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{Sr}_{0.6} \text{Ba}_{1.4} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+})$  ; 10  
 $x = 0.3423$ 、 $y = 0.3485$ 、 $Ra = 82$ 、  
 $T = 5084 \text{ K} (\text{UV-LED} + \text{Sr}_{1.6} \text{Ca}_{0.4} (\text{Si}_{0.99} \text{B}_{0.01}) \text{O}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{Sr}_{0.6} \text{Ba}_{1.4} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} + \text{ストロンチウム-マグネシウムアルミン酸塩} : \text{Eu}^{2+})$  ;  
 $x = 0.3430$ 、 $y = 0.3531$ 、 $Ra = 83$ 、  
 $T = 3369 \text{ K} (464 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.4} \text{Ca}_{0.6} \text{Si}_{0.95} \text{Ge}_{0.05} \text{O}_4 : \text{Eu}^{2+})$  ;  
 $x = 0.4134$ 、 $y = 0.3959$ 、 $Ra = 74$ 、  
 $T = 2787 \text{ K} (466 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.4} \text{Ca}_{0.6} \text{Si}_{0.98} \text{P}_{0.02} \text{O}_{4.01} : \text{Eu}^{2+})$  ; 20  
 $x = 0.4630$ 、 $y = 0.4280$ 、 $Ra = 72$ 、  
 $T = 2913 \text{ K} (464 \text{ nm} + \text{Sr}_{1.4} \text{Ca}_{0.6} \text{Si}_{0.98} \text{Al}_{0.02} \text{O}_4 : \text{Eu}^{2+})$  ;  
 $x = 0.4425$ 、 $y = 0.4050$ 、 $Ra = 73$   
 $T = 4201 \text{ K}$ 。

## 【0023】

本発明の有利な実施例において、色変換は次のとおり実施される。

## 【0024】

1つ又は複数のLEDチップ1 (図7参照) をプリント板2上で組み立てる。LED上に直接、(一方ではLEDチップの保護のために、他方ではLEDチップ内で発生した光をより良好に出射させることができるようにするために) 封止材料(カプセル化材料)3を半球もしくは半楕円の形で配置する。この封止材料3は、各ダイを個々に包含することもできるし、封止材料が全てのLEDのための共通の1個の形であってもよい。このようにして実装したプリント板2を反射鏡4内に設置するか、またはこの反射鏡4をLEDチップ1の上にかぶせる。 30

## 【0025】

反射鏡4に透光板5を設置する。一方ではこの透光板5は装置の保護のために使用され、他方ではこの透光板5中に蛍光体6が混入されている。透光板5を透過する青色光(もしくは紫外放射)は、その透過の際に部分的に蛍光体6によって第2のスペクトル範囲へ変換され、その結果全体的に白色の色印象が得られる。平面平行な板の間で生じるような導波作用による損失は、該透光板の不透明性および散乱特性によって減少される。さらに反射鏡4によって、すでに調整された光のみが透光板5に入射するようにされ、その結果全反射作用が始めから減少される。 40

## 【0026】

図8に示されているように、蛍光体6を反射鏡4に被着することも可能である。この場合には透光板は必要とされない。

## 【0027】

これとは別に、各LEDチップ1上に反射鏡4'がかぶせられていてもよく、この反射鏡4'は封止材料(カプセル化材料)3'をドーム形に注型され、透光板5が各反射鏡4' 50

上につまりこの装置全体の上に配置されている（図9参照）。

【0028】

照明光源を製造するために、個別LEDの代りにLEDアレイを使用すると有利である。本発明の優れた変形例において、色変換は、LEDチップ1が直接プリント板2上に組み立てられているLEDアレイ1'（図10参照）で次のように実施される。

【0029】

LEDアレイ1'を注型材料（例えばエポキシ樹脂）3を用いて、別の材料（例えばPMMA）からなる透明なポリマーレンズ7に接着する。ポリマーレンズ7および注型材料3の材料は、できるだけ近似する屈折率を有するように、すなわち位相整合されているように選択される。注型材料3は、ポリマーレンズ7の最大で球形または楕円形の窪みの中に存在する。この窪みの形状は、注型材料3中に色変換物質が分散されているという点で重要であり、従ってこの形状付与によって、角度に関係しない発光色が得られることが保証される。これとは別に前記アレイは、最初に透明な注型材料で注型され、引き続いて色変換物質を含有している注型材料を用いてポリマーレンズに接着されていてもよい。

10

【0030】

少なくとも2つの異なる蛍光体を使用されている特に良好な演色を有する白色LEDを製造するために、これらの蛍光体を一緒に1つのマトリックス中に分散させるのではなく、これら蛍光体を別々に分散させて設けると有利である。これは、最終的な光色が複数段の色変換プロセスによって得られる組合せに特に該当する。すなわち、最長波の発光色が1つの発光プロセスによって生成されることであり、この発光プロセスは次のとおり、すなわち、LEDの発光を第1の蛍光体が吸収する 第1の蛍光体が発光する 第1の蛍光体の発光を第2の蛍光体が吸収する 第2の蛍光体が発光する、というように進行する。特に、この種のプロセスにとって、個々の蛍光体を光の伝搬方向に相前後して配置すると有利である。というのは、それによって、種々の材料を一様に分散させた場合よりも材料の濃度を減少させることができるからである。

20

【0031】

本発明は上述の実施例に限定されない。蛍光体はポリマーレンズ（または別の光学部品）中に組み込まれていてもよい。蛍光体をLEDダイ上に直接配置することもできるし、透明な注型材料の表面上に配置することもできる。また蛍光体を散乱粒子と共に1つのマトリックス中に組み込むこともできる。このことによって、マトリックス中での沈降が防

30

【符号の説明】

【0032】

- 1 LEDチップ
- 1' LEDアレイ
- 2 プリント板
- 3、3' 封止材料
- 4、4' 反射鏡
- 5 透光板
- 6 蛍光体
- 7 ポリマーレンズ

40

【 図 1 】

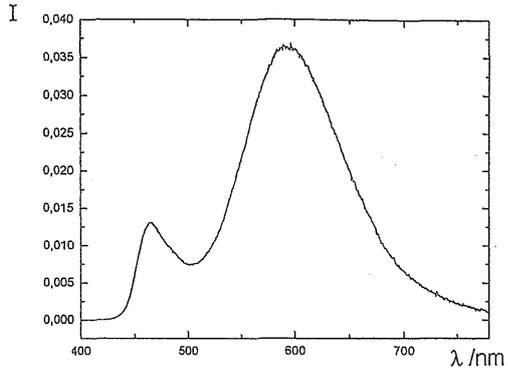


Fig. 1

【 図 3 】

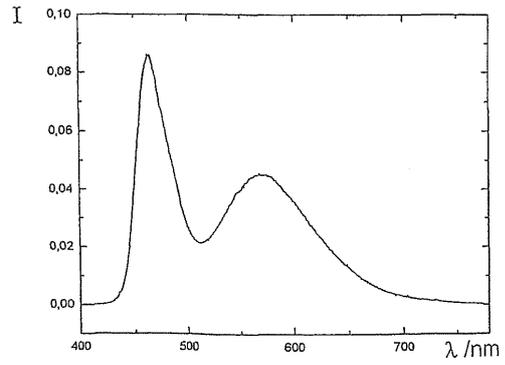


Fig. 3

【 図 2 】

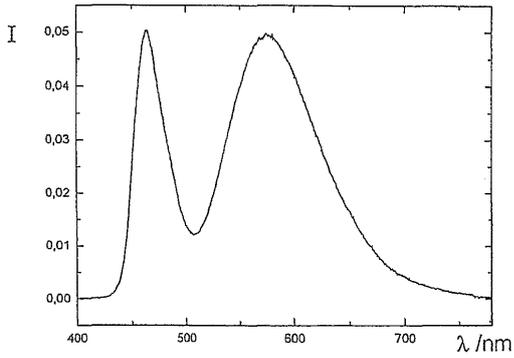


Fig. 2

【 図 4 】

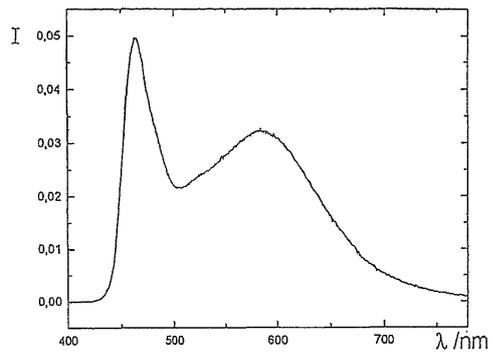


Fig. 4

【 図 5 】

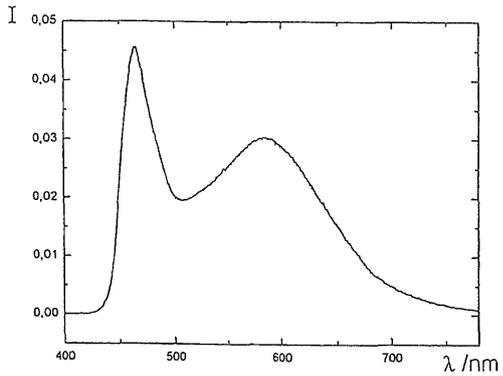


Fig. 5

【 図 7 】

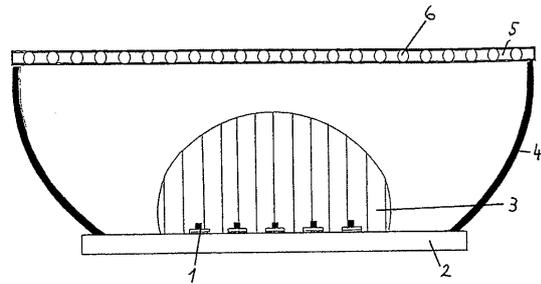


Fig. 7

【 図 6 】

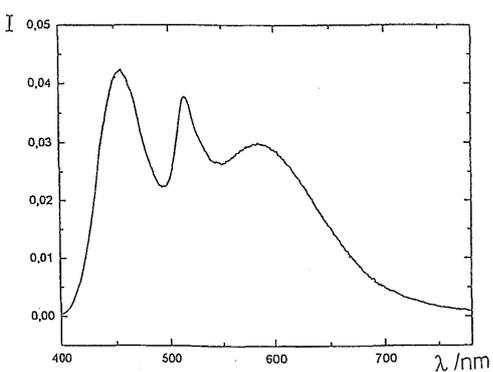


Fig. 6

【 図 8 】

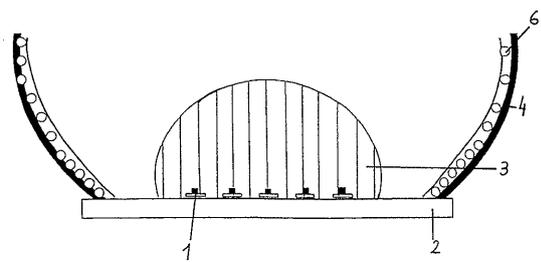


Fig. 8

【 図 9 】

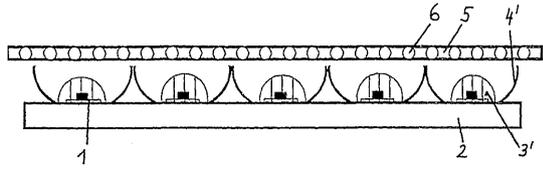


Fig. 9

【 図 10 】

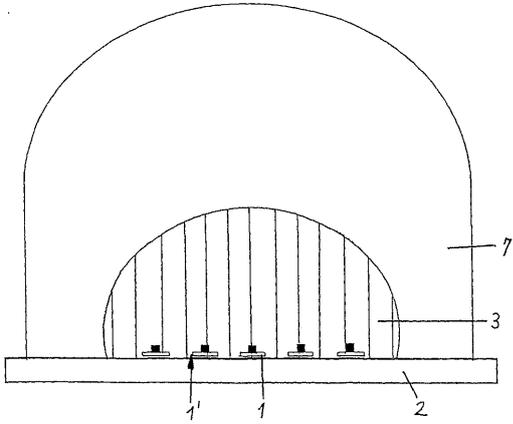


Fig. 10

## フロントページの続き

(73)特許権者 503233336

ロイヒトシュトッフヴェルク ブライトウンゲン ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル  
ハフツング

ドイツ連邦共和国 9 8 5 9 7 ブライトウンゲン ランゲ ゼンメ 1 7

(74)代理人 100071526

弁理士 平田 忠雄

(72)発明者 タッシュ、シュテファン

オーストリア国 アー 8 3 8 0 イエンナーズドルフ アンガーシュトラーセ 3 3

(72)発明者 パハラー、ペーター

オーストリア国 アー 8 0 1 0 グラーツ グラーツバッハガッセ 2 5 / 3 / 1 0

(72)発明者 ロート、グンドゥラ

ドイツ連邦共和国 1 7 4 9 8 レフェンハーゲン ドルフシュトラーセ 1 3アー

(72)発明者 テウス、ヴァルター

ドイツ連邦共和国 1 7 4 8 9 グライフスヴァルト ルドルフ ペーターズハーゲン アレー  
1 2

(72)発明者 ケンプフェルト、ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 3 6 4 4 8 パート リーベンシュタイン マリエンターラー ヴェーク 5

(72)発明者 シュタリック、デトレフ

ドイツ連邦共和国 3 6 4 4 8 パート リーベンシュタイン ミュールヴェーク 7

審査官 藤代 亮

(56)参考文献 特表2004-516688(JP,A)

特開2007-189239(JP,A)

特表2004-501512(JP,A)

米国特許第03505240(US,A)

Thomas L Barry, Fluorescence of Eu<sup>2+</sup>-Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems, Solid State Science, 1968年11月, Vol.115, No.11, 1181-1184ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

・IPC

C09K 11/59