

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5763683号
(P5763683)

(45) 発行日 平成27年8月12日(2015.8.12)

(24) 登録日 平成27年6月19日(2015.6.19)

(51) Int. Cl.		F I	
CO4B 35/00	(2006.01)	CO4B 35/00	J
CO4B 35/44	(2006.01)	CO4B 35/44	
CO4B 35/50	(2006.01)	CO4B 35/50	
H01L 33/50	(2010.01)	H01L 33/00	410
CO9K 11/00	(2006.01)	CO9K 11/00	A

請求項の数 33 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-552014 (P2012-552014)	(73) 特許権者	000003964
(86) (22) 出願日	平成23年1月28日 (2011.1.28)		日東電工株式会社
(65) 公表番号	特表2013-518797 (P2013-518797A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公表日	平成25年5月23日 (2013.5.23)	(74) 代理人	110000729
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/023026		特許業務法人 ユニクス国際特許事務所
(87) 国際公開番号	W02011/097137	(72) 発明者	パン、コアン
(87) 国際公開日	平成23年8月11日 (2011.8.11)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
審査請求日	平成25年12月2日 (2013.12.2)		008、カールスバッド、1994 イー
(31) 優先権主張番号	61/301,515	(72) 発明者	藤井 宏中
(32) 優先日	平成22年2月4日 (2010.2.4)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
(33) 優先権主張国	米国 (US)		008、カールスバッド、2320 ライ
			ジング グレン ウェイ #302

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光セラミック積層体およびその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光セラミック複合積層体であって、
流動系熱化学合成された $YAG:Ce$ を含む発光材料を含む少なくとも1つの波長変換セラミック層と、

実質的に透明なセラミック材料の少なくとも1つの非発光層と、
を含み、

波長変換セラミック層および非発光層は、厚み方向に積層されており、
発光セラミック複合積層体は、少なくとも 0.650 の波長変換効率 (WCE) を有する、発光セラミック複合積層体。

【請求項2】

各非発光層は、各波長変換セラミック層より大きい厚みを有する、請求項1に記載のセラミック複合積層体。

【請求項3】

少なくとも1つの波長変換セラミック層の全体厚みの、少なくとも1つの非発光層の厚みに対する比は、 $1/3$ 以下である、請求項2に記載のセラミック複合積層体。

【請求項4】

少なくとも1つの波長変換セラミック層の全体厚みの、少なくとも1つの非発光層の厚みに対する比は、 $1/10$ 以下である、請求項2に記載のセラミック複合積層体。

【請求項5】

10

20

各波長変換層および各非発光層は、焼結セラミックテープキャスト層の形態である、請求項 1 に記載のセラミック複合積層体。

【請求項 6】

発光材料は、高周波誘導結合熱プラズマ合成された YAG : Ce を含む、請求項 1 に記載のセラミック複合積層体。

【請求項 7】

少なくとも 1 つの非発光層に対向する少なくとも 1 つの波長変換セラミック層上に積層された少なくとも 1 つのさらなる非発光層をさらに含む、請求項 1 に記載のセラミック複合積層体。

【請求項 8】

発光材料は、発光材料の主要な元素に対して $0.05 \text{ mol} \% \sim 10.0 \text{ mol} \%$ の濃度を有する活性化ドーパントを含み、実質的に透明なセラミック材料は、ノンドープのガーネット材料である、請求項 1 に記載のセラミック複合積層体。

【請求項 9】

発光素子であって、
光の経路を照射するための発光源と、
光の経路内で発光源に隣接して配置されて、発光源から照射された光を受ける請求項 1 に記載のセラミック複合積層体と、
を含む、発光素子。

【請求項 10】

各非発光層は、各波長変換セラミック層より大きい厚みを有する、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 11】

各波長変換セラミック層および各非発光層は、焼結セラミックテープキャスト層の形態である、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 12】

発光材料は、高周波誘導結合熱プラズマ合成された YAG : Ce を含む、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 13】

波長変換セラミック層は、非発光層と発光源との間に配置されている、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 14】

非発光層は、波長変換セラミック層と発光源との間に配置されている、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 15】

発光材料は、発光材料の主要な元素に対して $0.05 \text{ mol} \% \sim 10.0 \text{ mol} \%$ の濃度を有する活性化ドーパントを含み、非発光材料は、ノンドープのガーネット材料である、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 16】

少なくとも 1 つの波長変換セラミック層の全体厚みの、少なくとも 1 つの非発光層の厚みに対する比は、 $1/3$ 以下である、請求項 9 に記載の発光素子。

【請求項 17】

少なくとも 1 つの波長変換セラミック層の全体厚みの、少なくとも 1 つの非発光層の厚みに対する比は、 $1/10$ 以下である、請求項 16 に記載の発光素子。

【請求項 18】

発光 YAG : Ce 複合積層体を製造する方法であって、
非発光材料から形成された少なくとも 1 つのキャストテープおよび発光材料から形成された少なくとも 1 つのキャストテープを提供すること、
キャストテープの部分積み重ねて、アセンブリを形成すること、
アセンブリを圧縮して、プリフォームを作製すること、

10

20

30

40

50

プリフォームを加熱して、グリーンプリフォームを作製すること、
 グリーンプリフォームを焼結して発光 YAG : Ce 複合積層体を作製し、焼結後に、発光 YAG : Ce 複合積層体は、少なくとも 0.650 の波長変換効率 (WCE) を有すること、
 を含む、方法。

【請求項 19】

発光材料のキャストテープの提供は、焼結後に測定した場合に少なくとも 0.650 の波長効率を有する発光キャストテープを提供することを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

非発光材料から形成されたキャストテープの提供は、
 Y_2O_3 3 モル部、 Al_2O_3 5 モル部、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合すること、

Y、Al、および Ce を実質的に含まない材料のボールを使用して混合物をボールミル粉砕して、粉砕された第 1 のスラリーを作製すること、

タイプ 1 およびタイプ 2 の可塑剤および有機バインダーを前記第 1 のスラリーに混合して、第 2 のスラリーを作製すること、

第 2 のスラリーを粉砕して、粉砕された第 2 のスラリーを作製すること、

粉砕された第 2 のスラリーをテープキャストして、非発光キャストテープを作製すること、

非発光キャストテープを乾燥して、乾燥テープを作製すること、
 複数層の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成すること、

積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くこと、
 グリーンシートを焼結して、キャストテープとして使用される透明または半透明非発光セラミックシートを形成すること、

を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

非発光キャストテープは、YAG 粉末を含み、前記キャストテープの各層は、100 ~ 200 μm の厚みを有する、請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

少なくとも 0.650 の波長変換効率を有するキャストテープの提供は、
30 nm ~ 500 nm の粒子サイズを有する化学量論的に正確な蛍光体ナノ粒子の流動系熱化学合成を行うこと、

ナノ粒子を、粒子サイズが増大した実質的にすべてガーネット相の蛍光体ナノ粒子に実質的に変換するのに十分な温度で予備アニールすること、

予備アニールされた蛍光体ナノ粒子、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合すること、

粉砕される材料用の非酸素成分または潜在的ドーパントを含まない材料から構成されたボールを使用するボールミル粉砕を使用して混合物を粉砕して、粉砕された第 1 のスラリーを作製すること、

タイプ 1 およびタイプ 2 の可塑剤および有機バインダーを前記第 1 のスラリーに混合して、第 2 のスラリーを作製すること、

第 2 のスラリーを粉砕して、粉砕された第 2 のスラリーを作製すること、

粉砕された第 2 のスラリーをテープキャストして、キャストテープを作製すること、

キャストテープを乾燥して、乾燥テープを作製すること、

複数層の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成すること、

積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くこと、

グリーンシートを焼結して、キャストテープとして使用される透明または半透明発光セラミックシートを形成すること、

を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】

10

20

30

40

50

ナノ粒子は、流動系熱化学合成法によって合成されたセリウムをドーブした酸化イットリウムアルミニウムを含む、請求項 2 2に記載の方法。

【請求項 2 4】

ナノ粒子は、高周波誘導結合熱プラズマを使用して合成されたセリウムをドーブした酸化イットリウムアルミニウムである、請求項 2 2に記載の方法。

【請求項 2 5】

前記複合積層体内で体積または表面特徴を決めることをさらに含む、請求項 1 8に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記複合積層体内で空隙特徴を決めることをさらに含み、前記空隙特徴は、複合積層体に貫通または部分的に貫通する開口から選択される、請求項 1 8に記載の方法。

10

【請求項 2 7】

複合積層体の表面上に突出形状を有する表面特徴を作製することをさらに含む、請求項 1 8に記載の方法。

【請求項 2 8】

請求項 1 8に記載の方法によって製造された発光セラミック複合積層体。

【請求項 2 9】

請求項 1 8に記載の方法によって製造された発光セラミック複合積層体を含む発光素子。

【請求項 3 0】

20

発光セラミック複合積層体であって、

流動系熱化学合成された Y A G : C e を含む発光材料および散乱材料を含む少なくとも 1 つの波長変換セラミック層と、

実質的に透明なセラミック材料の少なくとも 1 つの非発光層と、
を含み、

波長変換セラミック層および非発光層は、厚み方向に積層されており、積層された複合体は、8 0 0 n m で測定された、4 0 % ~ 8 5 % の全透過率を有する、発光セラミック複合積層体。

【請求項 3 1】

散乱材料は、 $A l_2 O_3$ 、 $Y_2 O_3$ 、および $M g O$ の群から選択された金属酸化物を含む、請求項 3 0に記載の発光セラミック積層体。

30

【請求項 3 2】

少なくとも 1 つの非発光層に対向する少なくとも 1 つの波長変換セラミック層上に積層された少なくとも 1 つのさらなる非発光層をさらに含む、請求項 3 0に記載の発光セラミック積層体。

【請求項 3 3】

非発光層の屈折率は、波長変換セラミック層の屈折率未満である、請求項 3 0に記載の発光セラミック積層体。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0 0 0 1】

この開示は、積層された半透明および透明セラミック素子などの発光素子に適した発光層およびその作製方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

発光ダイオード (LED)、有機エレクトロルミネセント素子 (OEL) とも称する有機発光ダイオード (OLED)、および無機エレクトロルミネセント素子 (IEL) などの固体発光素子は、フラットパネルディスプレイ、様々な機器用の指示器、看板、および装飾的イルミネーションなどの様々な用途のために広く利用されてきた。これらの発光素

50

子の発光効率が向上し続けているので、自動車ヘッドライトおよび一般照明などのはるかに高い輝度強度を必要とする用途が、すぐに実現可能となる可能性がある。これらの用途について、白色LEDは有望な候補の1つであり、非常に注目されている。

【0003】

従来の白色LEDは、米国特許第5,998,925号および米国特許第6,069,440号に開示されているように、エポキシおよびシリコンなどのカプセル材料樹脂内に分散した波長変換材料として使用される青色LEDと黄色発光YAG:Ce蛍光体粉末との組み合わせに基づいて製造される。波長変換材料は、青色LED発光の一部を吸収し、黄色または緑黄色光として異なる波長で光を再照射するように配置されている。LEDからの青色光と蛍光体からの緑黄色光との組み合わせは、感知された白色光をもたらす。例示的素子構造が、図1Aおよび1Bに示されている。図1Aに示されたサブマウント10は、その上に搭載され、透明マトリックス13で被覆された青色LED11を有し、透明マトリックス13では、YAG:Ce蛍光体粉末12が、保護樹脂15によって分散、カプセル化されている。図1Bに示すように、青色LED11は、透明マトリックス13で被覆されており、透明マトリックス13には、YAG:Ce蛍光体粉末12が配置されている。しかし、このシステムに利用されるYAG:Ce蛍光体粉末の粒子サイズは、約1~10 μ mであるので、透明マトリックス13に分散したYAG:Ce粉末12は、強い光散乱を引き起こす可能性がある。その結果、図2に示すように、青色LED11からの入射光18およびYAG:Ce粉末から照射される黄色光19の両方の相当部分が、結局、後方散乱し消散して、白色発光の損失を引き起こす。

【0004】

この問題の1つの解決法は、波長変換材料としてモノリシックセラミック部材を形成することである。セラミック部材は、単一または多数の蛍光体の複数のセラミック層、または透明層によって構成することができる。透明セラミック層は、例えば、波長変換材料と同じホスト材料によって構成されてもよいが、いずれかのドーパントが欠けていてもよい(米国特許第7,361,938号)。これらの積層された層は、発光セラミックキャストテープの形態であってもよく、それらは、積層し、同時焼成することができる(米国特許第7,514,721号および米国特許出願公開第2009/0108507号)。しかし、これらの積層された層は、一般に固相反応または共沈によって作製された低いIQE(内部量子効率)のガーネット粉末から形成されるので、本発明者らは、製造コストは低いものの、これらの発光層によって生成された結果として得られる光度が劣ることを認識した。液体前駆体の高周波熱プラズマ処理によって作製された蛍光体ナノ粒子は、高い波長変換効率(国際公開第2008/112710号)および非常に良好に制御された化学量論を示したが、一般に高い作製費を有する。その結果、全体がプラズマナノ粒子からなるモノリシックセラミックプレートは、作製費を増大させる。

【0005】

さらに、高IQEナノ粒子は、セラミックスに形成される場合には、高い波長変換効率(WCE)を特徴とするセラミック層を必ずしももたらさない。IQEは、発光材料によって照射された光子に変換された発光材料に衝突する光子の変換効率の指標である。WCEは、白色光に変換された青色光の変換効率の指標である。このように、白色発光素子では、WCEは特に重要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、活性剤の含有量が十分に多く、何十ミクロン/マイクロメートルのオーダーの厚みを有する蛍光体セラミックスの薄い層が、作製費を著しく低減することができることを認識した。それにもかかわらず、薄い蛍光体層は、色変換に適切でありながら、脆弱であり、取扱いが困難である。したがって、本発明者らは、蛍光体粉末の輝度強度を犠牲にすることなく、後方散乱損失を最小化しながら、白色LEDからの光出力を向上させる有効な方法が必要であることを認識した。

【課題を解決するための手段】

【0007】

いくつかの実施形態は、発光材料を含む少なくとも1つの波長変換セラミック層（「発光層」とも称する）と、実質的に透明なセラミック材料の少なくとも1つの非発光層とを含む発光セラミック複合積層体を提供し、ここで、波長変換セラミック層および非発光層は、厚み方向に積層されており、セラミック複合積層体は、意図する光入射のために少なくとも約0.650（他の実施形態では、少なくとも約0.700）の波長変換効率（WCE）を有する。いくつかの実施形態では、非発光透明層は、場合により、波長変換セラミック層より大きい厚みを有する。さらなる実施形態では、波長変換および非発光層は、場合により、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。いくつかの実施形態では、発光層自体は、少なくとも約0.650のWCEおよび場合により約50%～約80%（800nmの光について測定した場合）の透過率を有する。

10

【0008】

いくつかの実施形態は、発光材料および散乱材料を含む少なくとも1つの波長変換セラミック層（「発光層」とも称する）と、実質的に透明なセラミック材料の少なくとも1つの非発光層とを含む発光セラミック複合積層体を提供し、ここで、波長変換セラミック層および非発光層は、厚み方向に積層されており、セラミック複合積層体は、約40%～約85%の全透過率を有する。いくつかの実施形態では、発光材料は、YAG:Ceである。いくつかの実施形態では、散乱材料は、Al₂O₃を含む。

【0009】

いくつかの実施形態は、(a)光の経路を照射するための半導体発光源と、(b)光の経路内で半導体発光源に隣接して配置されて半導体発光源から照射された光を受ける発光セラミック複合積層体とを含む、発光素子を提供し、複合積層体は、(b1)発光材料の波長変換セラミック層と、(b2)実質的に透明なセラミック非発光材料の非発光層とを含み、波長変換セラミック層は、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する。いくつかの実施形態では、非発光透明層は、場合により、発光層より大きい厚みを有する。いくつかの実施形態では、波長変換および非発光層は、場合により、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。

20

【0010】

図10に示すように、いくつかの実施形態は、発光YAG:Ce複合積層体を製造する方法であって、(i)非発光材料から形成された少なくとも1つのキャストテープおよび発光材料から形成され、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する少なくとも1つのキャストテープを提供すること（ステップ1）、(ii)キャストテープの部分を積み重ねて、アセンブリを形成すること（ステップ2）、(iii)アセンブリを圧縮して、プリフォームを作製すること（ステップ3）、(iv)プリフォームを加熱して、グリーンプリフォームを作製すること（ステップ4）、(v)グリーンプリフォームを焼結して、発光YAG:Ce複合積層体を作製すること（ステップ5）を含む。

30

【0011】

これらおよび他の実施形態が、より詳細に以下に説明される。

【0012】

本発明の態様および関連技術に対して達成された利点を要約する目的のために、本発明のある目的および利点が本開示で説明される。もちろん、本発明のいずれかの特定の形態によってそのような目的または利点がすべて達成され得るとは限らないことが理解される。したがって、例えば、当業者は、本発明が、本明細書で教示する1つの利点または利点群を、本明細書で教示または示唆される可能性がある他の目的または利点を必ずしも達成することなく達成または最適化するような形で具現化または実施されてもよいことを認識する。

40

【0013】

この発明のさらなる態様、特徴、および利点が、以下の詳細な説明から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 4 】

この発明のこれらおよび他の特徴を、好ましい実施形態の図面を参照して以下に説明する。図面は、本発明を説明することを目的とし、本発明を限定しない。図面は、例示の目的のために非常に単純化されており、必ずしも実物大ではない。

【 図 1 】

【 0 0 1 5 】

図 1 A および 1 B は、従来の白色 L E D 素子の断面図を示す。

【 図 2 】

【 0 0 1 6 】

図 2 は、従来の白色 L E D 素子において、ミクロンサイズの黄蛍光体粉末によって青色 L E D 素子から照射された光がどのように後方散乱されるかを示す。 10

【 図 3 】

【 0 0 1 7 】

図 3 は、波長変換セラミック積層構造の一実施形態の断面図を示す。

【 図 4 】

【 0 0 1 8 】

図 4 は、波長変換セラミック積層構造の別の実施形態の断面図を示す。

【 図 5 】

【 0 0 1 9 】

図 5 は、発光素子の一実施形態の断面図を示す。 20

【 図 6 】

【 0 0 2 0 】

図 6 は、発光素子の一実施形態の断面図を示す。

【 図 7 a 】

【 0 0 2 1 】

図 7 a は、発光素子の一実施形態の断面図を示す。

【 図 7 b 】

【 0 0 2 2 】

図 7 b は、発光素子の一実施形態の断面図を示す。

【 図 7 c 】

【 0 0 2 3 】

図 7 c は、発光素子の一実施形態の断面図を示す。 30

【 図 8 】

【 0 0 2 4 】

図 8 は、流動系熱化学合成された（例えば、R F 熱プラズマ）Y A G : C e 粉末、固相合成粉末、および湿式溶液（共沈）合成粉末の内部量子効率 [%] を表すグラフを示す。

【 図 9 】

【 0 0 2 5 】

図 9 は、流動系熱化学合成された Y A G : C e 粉末から形成された発光層、固相合成粉末から形成された発光層、および湿式溶液（共沈）合成粉末から形成された発光層の波長変換効率 [m W / m W] と透過率 [%] との関係を表すグラフを示す。 40

【 図 1 0 】

【 0 0 2 6 】

図 1 0 は、本明細書に開示された発光層を調製する方法の例示的な実施形態を示す。

【 図 1 1 】

【 0 0 2 7 】

図 1 1 は、固相合成 Y A G : C e (S S R) から作製されたセラミック波長変換プレートを使用する発光素子の波長変換効率 (W C E) と、開示された実施形態によって作製された 2 つの構造のものとを比較するグラフを示す。

【 図 1 2 】

【 0 0 2 8 】

図 1 2 は、開示された実施形態によって作製された別の実施形態を示す。

【 図 1 2 A 】

【 0 0 2 9 】

図 1 2 A は、「実質的半球」形状の一実施形態を示す。

【 図 1 2 B 】

【 0 0 3 0 】

図 1 2 B は、「実質的半球」形状の別の実施形態を示す。

【 図 1 2 C 】

【 0 0 3 1 】

図 1 2 C は、「実質的半球」形状の別の実施形態を示す。

【 図 1 2 D 】

【 0 0 3 2 】

図 1 2 D は、「実質的半球」形状の別の実施形態を示す。

【 図 1 2 E 】

【 0 0 3 3 】

図 1 2 E は、「実質的半球」形状の高さおよび直径の一実施形態を示す。

【 図 1 2 F 】

【 0 0 3 4 】

図 1 2 F は、「実質的半球」形状の高さおよび直径の別の実施形態を示す。

【 図 1 3 】

【 0 0 3 5 】

図 1 3 は、開示された実施形態に従ってなされた別の実施形態を示す。

【 図 1 4 】

【 0 0 3 6 】

図 1 4 は、開示された実施形態を組み立てるために使用されたプロセスの 1 つの一実施形態を示す。

【 図 1 5 】

【 0 0 3 7 】

図 1 5 は、開示された実施形態を組み立てるために使用されたプロセスの 1 つの別の実施形態を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 8 】

多数の方法が、湿式化学共沈、熱水合成、超臨界合成、固相反応、燃焼、レーザー熱分解、フレイム溶射、スプレー熱分解、およびプラズマ合成を含む蛍光体用の発光材料の調製に利用可能である。これらのプロセスの中で、レーザー熱分解、フレイム溶射、スプレー熱分解、およびプラズマ合成などの流動系熱化学合成経路は、高純度で結晶欠陥がなく高効率な蛍光体の工業規模の合成に特に適切である。これらのプロセスのうち、プラズマ合成、特に、高周波 (R F) 誘導結合熱プラズマ合成は、可燃性ガス (フレイム溶射中のメタンなどの燃料) が使用されず、生成物が合成の間どの電極とも接触しないので、最終生成物の純度は特に高くなる。国際公開第 2 0 0 8 / 1 1 2 7 1 0 号に教示するように、サイズが制御された高純度で高発光効率の蛍光体粒子は、前駆体溶液を R F 熱プラズマトーチのホットゾーンに噴霧形態で通し、それによって、蛍光体粒子を核状にすることによって作製することができる。これらの粒子は、次いで、適切なフィルタ素子上に回収することができる。例えば、セリウムをドーブした酸化イットリウムアルミニウム粒子は、硝酸イットリウム、硝酸アルミニウム、および硝酸セリウムの化学量論的量の水溶液を使用し、この溶液を R F プラズマトーチの中心に 2 流体噴霧によって噴霧し、それによって、前駆体を蒸発させて分解し、その後、 Y - A l - O 粒子の核形成をすることによって合成することができる。これらの粒子は、適切な過機構を使用して、排ガスから抽出することができる。回収された粒子は、 1 0 0 0 より高い温度で適切な炉内で熱アニールを

10

20

30

40

50

受けた場合、セラミック層またはシートの形態である場合に、少なくとも0.65の波長変換効率を備えた純相のセリウムをドーブしたイットリウムアルミニウムガーネット($Y_3A_{15}O_{12}$)粒子に完全にまたは実質的に完全に変換することができる。ドーパントレベルは、所望の用途に応じて決定され、いかなる当業者も、必要以上の実験なく、またこの概念の原理から逸脱することなく、ドーパントレベルの変更を達成することができることを認識することができる。本発明者らは、図8および9(実施例において後にさらに説明する)に示すような蛍光体合成の他の方法によって得られる材料を含むセラミックスと比較して、RFプラズマ合成された蛍光体を含むセラミック層が最も高い波長変換効率を有することを発見した。

【0039】

条件および/または構造が特定されていない本開示では、本技術分野の熟練者は、本開示を鑑みて、また必要に応じて、RF熱プラズマ合成を使用してセリウムをドーブしたYAG粉末を作製するための国際公開第2008/112710号の開示(引用することによってその全体を含めるものとする)を鑑みて、日常的な実験の問題として、そのような条件および/または構造を容易に提供することができる。例えば、セリウムをドーブしたYAG粉末から形成されるセラミック層を得て、少なくとも0.65の波長変換効率(WCE)を有するセラミック複合積層体を提供するために、セラミック内でのドーパントまたは活性剤の分散を、制御変数として使用することができる。分散が増加した場合には、積層体のWCEは、0.65以上であり、セラミック積層体は、驚いたことには、意外にも0.65未満のWCEと比較して改善される。本技術分野は、WCE値の重要性を認識せず、WCE値を制御することができず、少なくとも0.65のWCEを有するセラミック積層体を絶えず作製することができなかった。

【0040】

図3に示すように、本発明の一実施形態は、発光材料、層22を含む少なくとも1つの波長変換セラミック層22、および実質的に透明な材料の少なくとも1つの非発光層24(本明細書では、3つの層24a、24b、および24c)を含む少なくとも約0.650の波長変換効率を有する積層複合体20を提供し、ここで、前記非発光透明層24は、場合により、波長変換層22より大きい厚みを有していてもよい。波長変換および非発光層は、場合により、焼結セラミックテープキャスト層の形態であってもよい。いくつかの実施形態では、各非発光層24は、YAG粉末だけでなく Al_2O_3 粉末、 Y_2O_3 粉末、または他の酸化物粉末から形成されてもよく、これらはSSR(固相反応)合成などの安価なプロセスによって作製することができる。いくつかの実施形態では、非発光層は、別の素子でドーブされていないか、または非発光特性を示す程度にドーブされていてもよい。いくつかの実施形態では、各波長変換セラミック層22は、CeがドーブされたYAG粉末から形成されることが好ましく、CeがドーブされたYAG粉末は、発光層に高い波長変換効率(例えば、0.70、0.75以上を含めて0.65以上)を有効に付与するようにRF熱プラズマ合成によって作製することができる。いくつかの実施形態では、各波長変換セラミック層22および各非発光層24は、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。いくつかの実施形態では、発光材料は、流動系熱化学合成された材料を含む。いくつかの実施形態では、発光材料は、高周波誘導結合熱プラズマ合成されたYAG:Ceを含む。

【0041】

一実施形態では、波長変換セラミック層22の厚みは、約10~1000 μm である。別の実施形態では、波長変換セラミック層22の厚みは、約15~100 μm である。別の実施形態では、波長変換セラミック層22の厚みは、約20~80 μm である。別の実施形態では、波長変換セラミック層22の厚みは、約30~70 μm である。さらに別の実施形態では、波長変換セラミック層22の厚みは、先の数値のうちのいずれかの2つの間であってもよい。いくつかの実施形態では、波長変換セラミック層22は、波長変換セラミック層の主要な元素に対して約0.05mol%~約10.0mol%の濃度を有する活性化ドーパントを含み、実質的に透明なセラミック材料は、ノンドープのガーネット

10

20

30

40

50

材料である。一実施形態では、ドーパント濃度（イットリウム含有量に対するmol%）は、厚みで約35 μ mのYAG：Ce層については約1.75%である。一実施形態では、ドーパント濃度は、厚みが約65 μ m～約325 μ mのYAG：Ce層について約1.75%である。波長変換セラミック層22は、単層または複数の層とすることができ、各層は、記載された厚みを独立して有する。いくつかの実施形態では、ドーパント濃度（1.75%）は、所望の光発光特性を示す程度に、例えば5%～50%変更されてもよい。一実施形態では、ドーパント濃度は、約35 μ m～約40 μ mのYAG：Ce層について約1.75%～2.0%であり、非発光層は、約350 μ m～約600 μ mである。

【0042】

一実施形態では、非発光層24は、約30 μ m～約1000 μ mである。別の実施形態では、非発光層の厚みは、約50～750 μ mである。別の実施形態では、発光層の厚みは、約300～500 μ mである。さらに別の実施形態では、非発光層の厚みは、先の数値のうちのいずれか2つの間のいずれかの数値であってもよい。非発光層24は、単層または複数の層とすることができ、各層は、記載された厚みを独立して有する。いくつかの実施形態では、図3の個々の層24a、24b、および24cの合計厚みは、前述の厚みを有することができる。いくつかの実施形態では、非発光層の全体厚みは、波長変換セラミック層の全体厚みより大きい。いくつかの実施形態では、各非発光層は、各波長変換セラミック層より大きい厚みを有する。いくつかの実施形態では、各非発光層は、約50 μ m～約200 μ m、約60 μ m～175 μ m、または約85 μ m～155 μ m、または先の数値のうちのいずれか2つの間の厚みを有することができるキャストテープ（ノンドープの宿主材料を含む）の形態である。一実施形態では、場合により、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比は、約1/1以下～約1/250以下である。別の実施形態では、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比は、約1/5以下～約1/20以下である。別の実施形態では、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比は、約35/420であり、別の実施形態では約40/450である。一実施形態では、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比は、約1/3以下である。別の実施形態では、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比は、約1/10以下である。別の実施形態では、非発光層24に対する波長変換セラミック層22の厚みの比が、先の比のうちのいずれか2つの間であってもよい。

【0043】

一実施形態では、選択された材料から形成された波長変換セラミック層22は、波長変換の高い有効性を有する。波長変換効率は、1つ以上の波長で放射線を吸収し、1つ以上の異なる波長で放射線を再照射する材料の効率として定義することができる。波長変換効率は、後に記載するように計算することができる。

【0044】

図7bに示すように、いくつかの実施形態では、本発明は、発光材料および散乱材料を含む少なくとも1つの波長変換セラミック層22aと、実質的に透明な材料の少なくとも1つの非発光層24（本明細書では、3つの層24a、24b、および24c）とを含む発光セラミック複合積層体20を提供する。本明細書で使用する場合、用語「散乱材料」は、発光材料の屈折率とは異なる屈折率を有し、実質的に透明である材料を称する。いくつかの実施形態では、散乱材料は、発光材料全体にわたって分散した複数の離散的な散乱中心に配置されている。いくつかの実施形態では、散乱材料としては、Al₂O₃、Y₂O₃、CaO、TiO₂、MgO、La₂O₃、CeO₂、Nd₂O₃、Tb₄O₇、Eu₂O₃、BaO、Gd₂O₃などが挙げられるが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、発光材料は、少なくとも1つの蛍光体材料を含み、散乱材料は、蛍光体発光材料に対応する少なくとも1つの金属酸化物を含む。いくつかの実施形態では、発光材料は、希土類金属でドープされたY₃Al₅O₁₂（例えば、Y₃Al₅O₁₂：Ce）を含んでいてもよく、一方、散乱材料は、Y₃Al₅O₁₂：Ceに対応する次の金属酸化物の少なくとも1つを含む：例えば、Y₂O₃、Al₂O₃、YAlO₃（イットリウ

ムアルミニウムペロブスカイトまたはYAP)および $Y_4Al_2O_9$ (イットリウムアルミニウム単斜晶またはYAM)。

【0045】

いくつかの実施形態では、発光材料の体積は、波長変換セラミック層の全体積の約85%~約99.99%である。いくつかの実施形態では、散乱材料の体積は、波長変換セラミック層内の発光材料および散乱材料の総体積の約15%~約0.01%である。いくつかの実施形態では、発光材料の体積%が、約90%~約99.99%、約95%~約99%、または約98%~約99%であり、散乱材料の体積%は、約10%~約0.01%、約7%~約0.01%、約5%~約0.01%、約3%~約0.01%、約2%~約0.01%、または約1%~約0.01%である。

10

【0046】

いくつかの実施形態では、発光材料および散乱材料を含む複合体は、散乱材料に対する発光材料の体積割合が、発光材料において顕著に大きい、例えば、約85%の発光材料および約15%の散乱材料、約90%の発光材料および約10%の散乱材料、約95%の発光材料および約5%の散乱材料、約98%の発光材料および約2%の散乱材料、および約99%の発光材料および約1%の散乱材料の場合には、高い透明性と限定された後方散乱とのバランスを取ることに特に有効である。

【0047】

いくつかの実施形態では、波長変換セラミック層は、発光材料の約85体積%~約99.99体積%および散乱材料の約15体積%~約0.01体積%を含む。前記少なくとも1つの焼結セラミック積層体は、前記発光成分から照射された光の少なくとも一部を吸収することができ、第2のピーク波長の光を照射することができ、ここで、前記焼結セラミック積層体は、約40%より大きい第2のピーク波長で全光線透過率を有する。

20

【0048】

いくつかの実施形態では、複合体において、散乱材料に対する発光材料の体積割合が、散乱材料で顕著に大きく、例えば、約85%の散乱材料および約15%の発光材料、約90%の散乱材料および約10%の発光材料、約95%の散乱材料および約5%の発光材料、約98%の散乱材料および約2%の発光材料、および約99%の散乱材料および約1%の発光材料である。

【0049】

いくつかの実施形態では、波長変換セラミック層内の散乱材料に対する発光材料の体積割合は、約85体積%~約99.99体積%の散乱材料および約15体積%~約0.01体積%の発光材料を含む。前記少なくとも1つの焼結セラミックプレートは、前記発光成分から照射された光の少なくとも一部を吸収し、第2のピーク波長の光を照射することができ、ここで、前記焼結セラミック積層体は、約40%より大きい第2のピーク波長で全光線透過率を有する。

30

【0050】

理論によって限定されたくないが、発明者らは、波長変換セラミック層に散乱材料および/または散乱中心を組み込むことによって、散乱材料に入り、発光相材料と周囲環境、例えば、空気との間の中間の同じ屈折率を有する光が、波長変換セラミック層および/または非発光層と周囲環境との間の光学界面によってそれほど妨げられないようにすることを可能にする。一旦発光材料によって照射された光が散乱材料に入ると、それは、屈折率および反射角による波長変換セラミック層と空気との屈折率の差によって妨げられる程度が減少し、照射された光の抽出が改善すると考えられる。

40

【0051】

いくつかの実施形態では、図7cに示すように、複合積層体20は、少なくとも1つの非発光層24jに対向する少なくとも1つの波長変換セラミック層22a上に積層された少なくとも1つのさらなる非発光層24iをさらに含む。いくつかの実施形態では、非発光層は、発光層の屈折率未満であるが空気空隙または周囲環境より大きい屈折率を有する材料を含む。一実施形態では、非発光層は、約1.63の屈折率を有する Al_2O_3 を含

50

む。理論によって限定されたくないが、この実施形態では、屈折率の差が、発光層内で照射される光の配向をもたらし、散乱材料に向けられる光を増大させ、したがって、先に検討したような抽出を向上させると考えられる。別の実施形態では、非発光層は、ドーパントブロッキング元素を含み、ここで、ドーピングブロッキング元素は、発光層から非発光層に拡散するドーパント、例えばCeの量を実質的に低減する。いくつかの実施形態では、ドーパントブロッキング材料および非発光材料は、同じとすることができる。いくつかの実施形態では、ドーパントブロッキングおよび非発光材料とすることができる材料は、 Al_2O_3 を含む。

【0052】

実施例において後述する図9に示すように、セラミック積層複合体は、プラズマ生成YAG:Ceなどの流動系熱化学合成された材料から作製された発光層を含み、少なくとも0.600、好ましくは0.650以上、いくつかの実施形態では少なくとも0.675、およびいくつかの実施形態では少なくとも0.700の波長変換効率(WCE)を有する。理論によって制限されたくないが、発明者らは、原子レベルで前駆体の分散の不均一性を少なくとも制御すること、および/または波長変換セラミック層22内でCeの拡散を増大させることによって、プラズマ生成YAG:Ceを含むセラミック積層複合体のWCEは、常に0.650以上とすることができると考えている(図9では、プラズマ生成YAG:Ceのうち一部は、0.650未満のWCEを示し、これは、前駆体、特にドーパントまたは活性体元素、例えばCeが、発光材料の全体にわたって十分に均一に分散していないからである)。対照的に、固相反応(SSR)合成によって合成されたYAG:Ceで構成された発光層は、約0.625以下の波長変換効率を有する。さらに、共沈合成された蛍光体で構成された発光層は、0.200未満の波長変換効率を有する。

【0053】

一実施形態では、図3に示すように、波長変換セラミック層22は、非発光層24下に配置されている。用語「下」は、非発光層および発光素子に対する発光層の相対的な位置決めを称し、例えば、発光層は、非発光層の「下」にあり、非発光層に対して光源に近位にある発光層を称し(発光層は、非発光層と光源との間に配置されている)、「上」は、非発光層に対して光源から遠位にあることを称する(非発光層は、発光層と光源との間に配置されている)。相対的な位置決めとしては、2つの層が互いに物理的に接している位置、2つの層が発光特性の点から互いに機能的に接している位置が挙げられる。

【0054】

一実施形態では、図4に示すように、波長変換セラミック層22は、少なくとも2つの非発光層24d、24e間に配置または挟持されている。一実施形態では、積層複合体は、少なくとも1つの第1の非発光層(24d)に対向する少なくとも1つの波長変換セラミック層22上に積層された少なくとも1つのさらなる非発光層(24e)をさらに提供する。

【0055】

図5に示すように、一実施形態では、波長変換セラミック層22は、非発光層24に隣接し、光源(例えば、発光半導体)26に隣接して配置されている。一実施形態では、積層複合体20は、光源26によって照射された光28の経路に位置する。一実施形態では、光源26は、n型領域とp型領域との間に配置された発光層を含む半導体発光素子である。別の実施形態では、光源26は、陽極、陰極、およびそれらの間に配置された有機発光層または発光層を含む有機発光素子である。別の実施形態では、波長変換セラミック層22は、非発光層24上に配置されており、つまり、非発光層24は、図6に示すように、波長変換セラミック層22と、光源26によって照射された光28の経路との間に配置されている。別の実施形態では、非発光層24fは、波長変換セラミック層22と光源26との間に配置されている。別の実施形態では、図7aに示すように、波長変換セラミック層22は、非発光層24f、24g(両者は、光源26に対してそれぞれの非発光層24g、24fに近位および遠位にある)間で、光源26から照射された光28の経路に配置されている。ある場合には、発光層は、炉材料からの汚染物を含む焼結環境に非常に敏

10

20

30

40

50

感となり得る。例えば、理論によって限定されたくないが、考えられる汚染材料は、層表面に堆積し得、好ましくない反応が起こる可能性があり、おそらく一つには不純物に弱い YAG 結晶中のセリウムなどの希土類ドーパントによる発光効率の低下をもたらす。発光層保護の目的で、非発光層 / 発光層 / 非発光層の任意のサンドイッチ構造は、望まれない効率の低下を回避するために時として適切である。別の実施形態では、発光層は、2つ以上の非発光透明層間に前記発光層を挟持することによって、湿気および熱などの操作危険から保護することができる。非発光層 240 が波長変換セラミック層 220 上にある別の実施形態では、非発光層 240 は、1つの部材を示す図 12 に示すように、実質的に半球凸状のセラミック部材を含む。当業者は、本明細書に記載された実施形態が、散乱中心を含む発光層を有する積層複合体を提供するように構成されることもできることを認識する

10

【0056】

図 12 に移って、いくつかの実施形態では、非発光層 240 は、「実質的半球」であり、回転楕円面 301 が図 12A ~ 12C に示すように平面 310 によって切断される場合に得られるより小さな形状 305 によって非発光層 240 の表面が形成されることを意味する。回転楕円面は、図 12A におけるような球形であってもよく、図 12B におけるような長球形、図 12C におけるような扁球形などであってもよい。または、いくつかの実施形態では、図 12D に示すように、非発光層は、「カバー」とも称され、上端により小さな形状 305 を備えたシリンダ 315 を含む場合、「実質的半球」である。その一般的な形状以外にいくつかの変形例があってもよい。例えば、表面粗さ、不均一性またはテクスチャは変更することができ、一般的な実質的に半球の形状が当業者に認識可能である限り、配置された穴または凹部などの二次構造を表面に加えることができる。いくつかの実施形態では、実質的に半球状のカバーは、図 12E を参照すると、円形基部を含み、これは回転楕円面 301 を備えた平面の交差によって形成された形状 320 が円であることを意味する。

20

【0057】

いくつかの実施形態では、図 12E に示すように、用語「高さ」は、回転楕円面を切断する平面からより小さな形状 305 の上端までの距離 340 を称する。いくつかの実施形態では、用語「直径」は、形状 320 を横切る最長の距離を称する。いくつかの実施形態では、図 12F に示すように、用語「高さ」は、シリンダ 325 の基部での平面からより小さな形状 305 の上端までの距離 345 を称する。いくつかの実施形態では、用語「直径」は、シリンダ 325 の基部の直径 337 を称する。いくつかの実施形態では、実質的に球状のカバーの高さ / 直径比は、約 0.2 ~ 約 2、約 0.3 ~ 約 0.8、約 0.4 ~ 約 0.6 の範囲、または約 0.5 である。いくつかの実施形態では、実質的に半球状のカバーは、約 4 mm ~ 約 9 mm の範囲の直径を有する。

30

【0058】

図 13 に示す別の実施形態では、非発光層 240 の表面 250 (いずれかの表面界面) は、空気と透明セラミック層 240 との界面で全内部反射の影響を低減するためにテクスチャード加工することができる (例えば、図 13)。いくつかの実施形態では、発光素子の外側層は外面を含み、ここで、外面の少なくとも一部はテクスチャを有する。例えば、いくつかの実施形態では、テクスチャは、約 0.5 μm ~ 約 100 μm の範囲の深さを有していてもよい。いくつかの実施形態では、テクスチャを有する外面は、外側層によって全内部反射による光の損失を低減するのに役立ち得る。いくつかの実施形態では、テクスチャは、規則的またはパターン化された微細構造を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、規則的またはパターン化された微細構造は、約 100 μm 、または約 10 μm 以下の繰り返し周期を有する。いくつかの実施形態では、セラミック蛍光体の表面のテクスチャは、半球状の表面におよそ垂直であってもよい微細表面を作り出し得る。いくつかの実施形態では、表面のテクスチャは、全内部反射が中断されるように、半球状の表面に対する角度で微細表面を作り出す。いくつかの実施形態では、テクスチャは、外側層またはセラミック蛍光体の外面上に形成された凹状および / または凸状部分を含む。いくつかの

40

50

実施形態では、これらの凸状または凹状部分は、外面にわたって不規則に分布していてもよい。いくつかの実施形態では、これらの凸状または凹状部分は、外面にわたって周期的にまたは規則的に分布していてもよい。いくつかの実施形態では、凹状または凸状部分の平均周期は、約100 μm以下、または10 μm以下であってもよい。

【0059】

外面上の凹状および凸状部分のいずれかの突出形状を利用してよい。いくつかの実施形態では、突出形状は、円形、卵形、波形、台形、長方形、三角形などとしてすることができる。いくつかの実施形態では、複数の形状を組み合わせてもよい。外面上の凹状および凸状部分のいずれの断面形状が利用されてもよい。いくつかの実施形態では、断面は、波形、台形、長方形、三角形などであってもよい。いくつかの実施形態では、複数の形状を組み合わせてもよい。粒子を加工の間に型の外側に凝集させることによって、表面が荒くなった構造を使用することも可能である。当業者は、本明細書に記載された実施形態が、散乱中心を含む発光層を有する積層複合体を提供するように構成されることもできることを認識する。熟練者は、日常の実験によって、または例えば、本出願と同じ実体が所有する米国仮出願第61/183,025号(その開示は、引用することによってその全体を本明細書に含めるものとする)に開示された様式で上記変形例を容易に遂行することができる。

10

【0060】

一実施形態では、図5に示すように、発光素子21は、n型領域とp型領域との間に配置された発光層を含む半導体発光源26と、発光源26によって照射された光28の経路に発光源26に隣接して配置された積層波長変換セラミック複合体20とを含み、積層波長変換セラミック複合体20は、発光材料(少なくとも約0.650の波長変換効率を有する波長変換セラミック層を含む複合積層体)の波長変換セラミック層22と、実質的に透明な材料の非発光層24とを含み、ここで、非発光透明層は、波長変換セラミック層より大きい厚みを有し、波長変換セラミック層および非発光層は、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。この実施形態では、波長変換セラミック層22は、半導体発光源26に隣接して、例えば、非発光層24下で半導体発光源26上に配置されている。

20

【0061】

一実施形態では、図6に示すように、発光素子21は、n型領域とp型領域との間に配置された発光層を含む半導体発光源26と、発光源26によって照射された光28の経路に発光源26に隣接して配置された積層波長変換セラミック複合体20(少なくとも約0.650の波長変換効率を有する積層体波長変換セラミック複合体)とを含み、積層発光複合体20は、発光材料の波長変換セラミック層22と、実質的に透明な材料の非発光層24とを含み、ここで、非発光透明層は、発光層より大きい厚みを有し、発光層および非発光層は、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。この実施形態では、非発光層24は、半導体発光源26に隣接して、例えば、波長変換セラミック層22下で半導体発光源26上に配置されている。

30

【0062】

一実施形態では、図7aに示すように、発光素子21は、n型領域とp型領域との間に配置された発光層を含む半導体発光源26と、発光源26によって照射された光28の経路に発光源26に隣接して配置された積層波長変換複合体20(少なくとも約0.650の波長変換効率を有する波長変換複合積層体)とを含み、積層波長変換複合体20は、発光材料の波長変換セラミック層22と、実質的に透明な材料の非発光層24fと、少なくとも1つのさらなる非発光層24gとを含み、ここで、さらなる非発光層24gは、他方の非発光層24fに対向する波長変換セラミック層22上に積層されている。場合により、非発光透明層24f、24gは、波長変換セラミック層22より大きな厚みを有し、波長変換セラミック層22および非発光層24f、24gは、焼結セラミックテープキャスト層の形態である。

40

【0063】

別の実施形態では、発光複合積層体は、本明細書に記載された方法のうちのいずれかに

50

よって作製することができる。

【0064】

別の実施形態では、発光素子は、本明細書に記載された方法のいずれかによって作製された発光複合積層体を含む。

【0065】

図10に示すように、いくつかの実施形態は、発光YAG:Ce複合積層体を製造する方法を提供し、この方法は、(i)非発光材料から形成された少なくとも1つのキャストテープおよび発光材料から形成され、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する少なくとも1つのキャストテープを提供すること(ステップ1)、(ii)キャストテープの部分を積み重ねて、アセンブリを形成すること(ステップ2)、(iii)アセンブリを圧縮して、プリフォームを作製すること(ステップ3)、(iv)プリフォームを加熱して、グリーンプリフォームを製造すること(ステップ4)、(v)グリーンプリフォームを焼結して、発光YAG:Ce複合積層体を作製すること(ステップ5)を含む。いくつかの実施形態では、複合積層体は、焼結後に測定した場合に少なくとも約0.650の波長効率を有する。いくつかの実施形態では、ステップ(i)は、非発光材料から形成された少なくとも1つのキャストテープ、および発光材料および散乱材料から形成された少なくとも1つのキャストテープを提供することを含む。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約40%~約85%の全透過率を有する。いくつかの実施形態では、複合積層体は、約50%~約70%の全透過率を有する。いくつかの実施形態では、非発光材料から形成されたキャストテープの提供は、Y₂O₃3モル部、Al₂O₃5モル部、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合すること、Y、Al、Ceを実質的に含んでいない材料のボールを使用して混合物をボールミル粉砕して、粉砕された第1のスラリーを作製すること、タイプ1およびタイプ2の可塑剤および有機バインダーを前記第1のスラリーと混合して、第2のスラリーを作製すること、第2のスラリーを粉砕して、粉砕された第2のスラリーを作製すること、粉砕された第2のスラリーをテープキャストして、非発光キャストテープを作製すること、非発光キャストテープを乾燥して、乾燥テープを作製すること、複数層の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成すること、積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くこと、グリーンシートを焼結して、キャストテープとして使用される透明または半透明非発光セラミックシートを形成することを含む。いくつかの実施形態では、非発光材料から形成されたキャストテープの提供は、約3モル部より多いY₂O₃、または5モル部より多いAl₂O₃、または両者を混合することを含む。いくつかの実施形態では、非発光キャストテープは、YAG粉末を含み、キャストテープの各層は、約100~約200μmの厚みを有する。いくつかの実施形態では、キャストテープの提供は、約30nm~約500nmの粒子サイズを有する化学量論的に正確な蛍光体ナノ粒子の流動系熱化学合成を行うこと、ナノ粒子を、粒子サイズが増大した実質的にまたはほとんどすべてガーネット相の蛍光体ナノ粒子に実質的に変換するのに十分な温度で予備アニールすること、予備アニールされた蛍光体ナノ粒子、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合すること、粉砕される材料用の非酸素成分または潜在的ドーパントを含まない材料から構成されたボールを使用するボールミル粉砕を使用して混合物を粉砕して、粉砕された第1のスラリーを作製すること、タイプ1およびタイプ2の可塑剤および有機バインダーを前記第1のスラリーに混合して、第2のスラリーを作製すること、第2のスラリーを粉砕して、粉砕された第2のスラリーを作製すること、粉砕された第2のスラリーをテープキャストして、キャストテープを作製すること、キャストテープを乾燥して、乾燥テープを作製すること、複数層の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成すること、積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くこと、グリーンシートを焼結して、キャストテープとして使用される透明または半透明発光セラミックシートを形成することを含む。いくつかの実施形態では、キャストテープを提供するステップは、化学量論的に正確でない蛍光体ナノ粒子の流動系熱化学合成を行うことを含む。いくつかの実施形態では、キャストテープを提供するステップは、化学量論的に正確な蛍光体ナノ粒子の流動系熱化学合成を行うこと、さらなる第2相材料を混合物に添加

10

20

30

40

50

するステップを含む。いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、流動系熱化学合成法によって合成されたセリウムをドーブした酸化イットリウムアルミニウムを含む。いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、無線周波誘導結合熱プラズマを使用して合成されたセリウムをドーブした酸化イットリウムアルミニウムである。いくつかの実施形態では、方法は、複合積層体内の体積または表面特徴を決めることをさらに含む。いくつかの実施形態では、方法は、複合積層体内の空隙特徴を決めることをさらに含み、空隙特徴は、複合積層体に完全に延在する開口、または複合積層体を不完全に延在している開口から選択される。いくつかの実施形態では、方法は、複合積層体の表面上に外側に延在する表面特徴を作製することをさらに含む。

材料

【0066】

一実施形態では、発光材料は、蛍光体を含む。本開示を考慮して、熟練者は、異なるタイプの蛍光体の吸収および発光スペクトルを考慮することによって、いくつかの要因に基づいて焼結セラミックプレート基部の発光相のために、例えば、所望の白色点（つまり、色温度）のために蛍光体の種類を選択することができる。いくつかの実施形態では、半透明焼結セラミックプレートは、ガーネットを含む。ガーネットは、組成 $A_3B_5O_{12}$ を有していてもよく、ここで、AおよびBは、3価の金属から独立して選択される。いくつかの実施形態では、Aは、Y、Gd、La、Lu、およびTbを含む元素から選択することができるが、それらに限定されず、Bは、Al、Ga、Si、およびInを含む元素から選択することができるが、それらに限定されない。いくつかの実施形態では、ガーネットは、少なくとも1つの元素、好ましくは、希土類金属でドーブされる。いくつかの実施形態では、希土類金属は、Ce、Gd、La、Tb、Pr、Sm、およびEuを含む群から選択されるが、それらに限定されない。有用な蛍光体の例としては、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Tb)_3Al_5O_{12} : Ce$ 、および $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ が挙げられるが、一実施形態では、蛍光体材料は、RF熱プラズマ合成された $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}(YAG : Ce)$ を含む。いくつかの実施形態では、蛍光体材料は、非ガーネット材料、例えば、 $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4 : Eu$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8 : Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $SrGa_2S_4 : Eu$ 、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 、 $Ca_2Si_5N_8 : Eu$ 、および $CaSiAlON : Eu$ とすることができる。

【0067】

一実施形態では、波長変換セラミック層は、0.050mol%～約10.000mol%の濃度で活性化またはドーパント材料を含む。別の実施形態では、波長変換セラミック層は、0.125mol%～約5.000mol%のドーパント濃度を含む。別の実施形態では、波長変換セラミック層は、0.125mol%～約3.000mol%のドーパント濃度を含む。別の実施形態では、波長変換セラミック層は、限定されないが0.100、0.200、0.500、1.000、1.250、1.500、1.750、または2.000mol%、または先の数値のうちのいずれか2つの間のいずれかの数値を含めて、1.000mol%～約2.750mol%のドーパント濃度を含む。

【0068】

一実施形態では、TEOS、 SiO_2 、Zr、または限定されないが、テトラエトキシシラン（TEOS）、コロイダルシリカ、およびそれらの混合物などのMgまたはCa珪酸塩およびフッ化物；限定されないが酸化リチウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化ホウ素、フッ化カルシウム、およびそれらの混合物などの酸化物およびフッ化物；好ましくは、テトラエトキシシラン（TEOS）などの焼結助剤を使用することができる。

【0069】

一実施形態では、フローレン、魚油、長鎖ポリマー、ステアリン酸；酸化メンハーデン魚油、ジカルボン酸、例えばコハク酸、エタン二酸、プロパン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、o-フタル酸、p-

10

20

30

40

50

フタル酸、およびそれらの混合物などの分散剤を使用することができる。使用されてもよい他の分散剤としては、ソルビタンモノオレート、好ましくは、酸化メンハーデン魚油(MFO)が挙げられる。

【0070】

一実施形態では、有機バインダーを使用することができ、PVB；限定されないがポリビニールブチラル、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリアクリロニトリル、それらの混合物、およびそれらの共重合体、ポリエチレンイミン、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、塩化ビニルアセート、およびそれらの混合物などのビニル重合体、好ましくは、PVBが挙げられる。

【0071】

一実施形態では、可塑剤を使用することができ、一般にガラス転移温度(Tg)を低下させることができる、例えば、それをより柔軟にする可塑剤タイプ1、フタル酸(n-ブチル、ジブチル、ジオクチル、ブチルベンジル、混合エステル、およびジメチル)；より柔軟でより変形可能な層を可能にすることができ、積層物に起因する空隙量を低減することができると思われる可塑剤タイプ2、例えば、グリコール類(ポリエチレン；ポリアルキレン；ポリプロピレン；トリエチレン)；ジプロピルグリコールベンゾエートが挙げられる。

【0073】

可塑剤タイプ1の可塑剤は、限定されないが透明YAGを含む透明セラミック材料の製造に使用されてもよく、限定されないがフタル酸ブチルベンジル、限定されないがフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ビス(n-ブチル)、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘキシル、およびそれらの混合物などの限定されないフタル酸系可塑剤などのジカルボン酸/トリカルボン酸エステル系可塑剤；限定されないがアジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)、アジピン酸ジメチル、アジピン酸モノメチル、アジピン酸ジオクチル、およびそれらの混合物などのアジピン酸系可塑剤；限定されないがセバシン酸ジブチルおよびマレイン酸塩などのセバシン酸系可塑剤が挙げられる。

【0074】

タイプ2の可塑剤は、限定されないがマレイン酸ジブチル、マレイン酸ジイソブチル、およびそれらの混合物、限定されないがポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびそれらの混合物などのポリアルキレングリコールが挙げられる。使用されてもよい他の可塑剤としては、ベンゾエート類、エポキシ化植物油、限定されないがN-エチルトルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンスルホンアミド、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドなどのスルホンアミド類、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、限定されないがトリエチレングリコールジヘキサノアート、テトラエチレングリコールジヘプタノアート、およびそれらの混合物などのグリコール類/ポリエーテル類などの有機リン酸エステル；限定されないがクエン酸トリエチル、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸トリブチル、クエン酸アセチルトリブチル、クエン酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリオクチル、クエン酸トリヘキシル、クエン酸アセチルトリヘキシル、クエン酸ブチリルトリヘキシル、クエン酸トリメチル、アルキルスルホン酸フェニルエステル、およびそれらの混合物などのクエン酸アルキルが挙げられる。

【0075】

発光層および非発光層の製造で使用されてもよい溶媒は、水、限定されないが、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、キシレン、シクロヘキサノン、アセトン、トルエン、およびメチルエチルケトン、およびそれらの混合物、好ましくは、キシレンとエタノールの混合物などの低級アルカノールが挙げられる。

方法

【0076】

別の実施形態では、図6に示すように、発光YAG:Ce複合積層体を製造する方法が

10

20

30

40

50

記載されており、方法は、非発光材料から形成されたキャストテープを提供するステップと、発光材料から形成されたキャストテープを提供するステップと、キャストテープの部分を積み重ねて、アセンブリを作製するステップと、アセンブリを圧縮して、プリフォームを作製するステップと、プリフォームを加熱して、グリーンプリフォームを作製するステップと、グリーンプリフォームを焼結して、発光YAG:Ce複合積層体を作製するステップとを含む。別の実施形態では、提供された発光材料は、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する。いくつかの実施形態では、キャストテープを提供するステップは、化学量論的に正確でない蛍光体ナノ粒子の流動系熱化学合成を行うことを含む。別の実施形態では、提供された発光材料は、製造方法の間に、例えば、焼結ステップによって、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する材料に変換される。別の実施形態では、発光材料から形成されたキャストテープを提供するステップは、さらに、そこに散乱中心を設けることを含む。

10

【0077】

一実施形態では、非発光材料から形成された少なくとも1つのキャスト乾燥テープを提供するステップは、 Y_2O_3 約3モル部、 Al_2O_3 5モル部、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合するステップと、YまたはAl材料と異なる材料の粉碎ボールを使用して混合物を粉碎して、粉碎された第1のスラリーを作製するステップと、タイプ1およびタイプ2の可塑性および有機バインダーを前記第1のスラリーに混合して、第2のスラリーを作製するステップと、第2のスラリーを粉碎して、粉碎された第2のスラリーを作製して、非発光キャストテープを作製するステップと、粉碎された第2のスラリーをテープキャストして、非発光キャストテープを作製するステップと、非発光キャストテープを乾燥して、非発光乾燥テープを作製するステップとを含む。テープキャストのステップは、複数層の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成すること、積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くこと、グリーンシートを焼結して、透明または半透明非発光セラミックシートを形成することを含むことができる。

20

【0078】

一実施形態では、発光材料から形成された乾燥キャストテープを提供するステップは、(i)流動系熱化学法を使用して、30nm~約500nmの粒子サイズを有する化学量論的に正確な蛍光体ナノ粒子を合成するステップと、(ii)ナノ粒子を、実質的にまたはほとんどすべてガーネット相の蛍光体ナノ粒子に実質的に変換するのに十分な温度で蛍光体ナノ粒子を予備アニールするステップと、(iii)予備アニールされた蛍光体ナノ粒子、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合するステップと、(iv)イットリウムまたはアルミニウムを含んでいない材料の粉碎ボールを使用して混合物をボールミル粉碎して、粉碎された第1のスラリーを作製するステップと、(v)タイプ1およびタイプ2の可塑性および有機バインダーを前記第1のスラリーに混合して、第2のスラリーを作製するステップと、(vi)第2のスラリーを粉碎して、粉碎された第2のスラリーを作製するステップと、(vii)粉碎された第2のスラリーをテープキャストして、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する発光材料から形成されたキャストテープを作製し、その材料は、ガーネット相蛍光体ナノ粒子に由来するステップと、(viii)発光材料含有キャストテープを乾燥して、発光乾燥テープを作製ステップと、(ix)複数の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成するステップと、(x)積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くステップと、(xi)グリーンシートを焼結して、透明または半透明発光セラミックシートを形成するステップとを含む。別の実施形態では、流動系熱化学合成法としては、上記ナノ粒子のRF熱プラズマ合成が挙げられる。いくつかの実施形態では、発光材料および散乱材料を含む発光層は、流動系熱化学法を使用して30nm~約500nmの粒子サイズを有する化学量論的に正確でない蛍光体ナノ粒子を合成することによって同様に調製することができる。いくつかの実施形態では、発光材料および散乱材料を含む発光層は、流動系熱化学法を使用して30nm~約500nmの粒子サイズを有する化学量論的に正確な蛍光体ナノ粒子を合成し、さらなる第2相材料を添加することによって同様に調製することができる。

30

40

50

【 0 0 7 9 】

いくつかの実施形態では、ナノ粒子は、30 nm ~ 約5 μmの粒子サイズを有する。別の実施形態では、粒子サイズは、30 nm ~ 1 μmである。さらに別の実施形態では、粒子サイズは、30 μm ~ 500 nmである。別の実施形態では、粒子サイズは、先の数値のいずれかの2つの間のいずれのサイズであってもよい。

予備アニール / 粒子サイズ調整

【 0 0 8 0 】

一実施形態では、ナノ粒子は予備アニールされて、ナノ粒子を、粒子サイズが付随して増大する実質的にまたはほとんどすべてガーネット相の蛍光体ナノ粒子に変換する。実質的にまたはほとんどすべてガーネットの蛍光体ナノ粒子は、実施形態におけるガーネット相であるナノ粒子の少なくとも90%、少なくとも95%、少なくとも97%、および少なくとも99%、または意図する用途のためのガーネット蛍光体ナノ粒子のすべてと機能的に同等な程度を称する。実質的にまたはほとんどすべてのガーネット相は、XRDスペクトルと、公知の基準との比較によって識別することができる。いくつかの場合でのテープキャスト用の原料粒子は、ナノメートル範囲にある。溶媒の蒸発中に毛管力によって引き起こされるキャストテープのクラッキングを低減するために、 Y_2O_3 および Al_2O_3 の両方の粒子サイズを互いに一致させ、適正範囲となるように選択することができる。イットリウムアルミニウムガーネット (YAG) または Y_2O_3 および Al_2O_3 の粒子サイズは、限定されないが O_2 、 H_2 、 H_2/N_2 を含む周囲空气中で真空中で、および / または 800 ~ 1800 の温度範囲、好ましくは、900 ~ 1500 の範囲、より好ましくは、1000 ~ 1400 の範囲で空气中で粒子を予備アニールすることによって調整することができる。アニールされた粒子は、 $0.5 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、好ましくは、 $1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲、より好ましくは、 $3 \sim 6 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET 表面積を有する。

スラリー作製 (混合粉砕)

【 0 0 8 1 】

いくつかの実施形態では、方法は、予備アニールされた蛍光体ナノ粒子、分散剤、焼結助剤、および有機溶媒を混合するステップと、ナノ粒子の非酸化物元素とは異なる、例えば、イットリウムまたはアルミニウムを含まない材料の粉砕ボールを使用して混合物をボールミル粉砕して、粉砕された第1のスラリーを作製するステップと、タイプ1およびタイプ2の可塑剤および有機バインダーを前記第1のスラリーに混合して、第2のスラリーを作製するステップと、第2のスラリーを粉砕して、粉砕された第2のスラリーを作製するステップとを含む。いくつかの実施形態では、方法は、さらなる第2相材料を、予備アニールされた蛍光体ナノ粒子に、またはその粒子と混合するステップを含む。

【 0 0 8 2 】

テープキャストによってイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) グリーンシートを作製するためのスラリーを作製する方法が、一例として本明細書に開示されている。限定されないが3価のセリウムイオンなどのプラズマ含有活性剤、または化学量論に基づいた Y_2O_3 および Al_2O_3 の混合物によって合成された YAG の粒子は、分散剤、活性剤、焼結助剤、および溶媒と混合され、続いて、0.5 ~ 100時間、好ましくは、6 ~ 48時間、より好ましくは、12 ~ 24時間ボールミルによって混合される。このボールミル混合されたスラリーは、限定されないがポリ (ビニルブチラール - コ - ビニルアルコール - コ - ビニルアセテート) (PVK) などの重合体バインダー、限定されないがフタル酸ベンジル n - ブチル (BBP) およびポリエチレングリコール (PEG) などの可塑剤と混合される。PEGの平均分子量は、100 ~ 50000の範囲であることが好ましく、より好ましくは、400 ~ 4000の範囲である。バインダーおよび可塑剤は、スラリーに直接添加および混合する、またはあらかじめ溶媒に溶解し、次いでスラリーに添加することができる。

【 0 0 8 3 】

混合物は、0.5 ~ 100時間、好ましくは、6 ~ 48時間、さらに好ましくは、12

10

20

30

40

50

～24時間ボールミル粉碎することができる。粉碎ボールは、一実施形態では、ホスト材料の成分と異なる材料で構成されており、例えば、ホスト材料がYAGである場合、ボール材料は、 ZrO_2 を含むことができる。スラリーはフィルタを通して、ボールとスラリーを分離する。スラリーの粘度は、10～5000センチポアズ(cP)の範囲、好ましくは、100～3000センチポアズ(cP)の範囲、さらに好ましくは、400～1000センチポアズ(cP)の範囲で調整される。

テープキャスト

【0084】

いくつかの実施形態では、方法は、粉碎された第2のスラリーをテープキャストして、少なくとも約0.650の波長変換効率を有する発光材料から形成されたキャストテープを作製するステップを含む。

10

【0085】

テープキャストの方法を、一例として本明細書で説明する。適切な粘度を備えたスラリーを、調整可能な隙間を備えたドクターブレードで、リリース基板、例えば、シリコン被覆Mylar(登録商標)(ポリエチレンテトラフタレート)基板上に成型する。キャストテープの厚みは、ドクターブレードの隙間、スラリー粘度、およびキャスト速度を変化することによって調整することができる。キャストテープは、基板の加熱でまたは加熱なしで周囲雰囲気中で乾燥される。様々な厚みを備えたグリーンシートは、キャストテープからの溶媒の蒸発の後に得られる。ドクターブレードの隙間は、0.125～1.25mmの範囲で、好ましくは、0.25～1.00mmの範囲で、より好ましくは、0.375～0.75mmの範囲で変化させることができる。キャスト速度は、好ましくは、約10cm/分～約150cm/分の範囲、より好ましくは、30～100cm/分の範囲、さらに好ましくは、40～60cm/分の範囲にある。このように、グリーンシートの厚みは、20～300マイクロメートルの範囲で調整することができる。当業者は、パラメータの適切なセットを選択して、開示された実施形態の範囲を越えることなく、特定のグリーンシート厚みを得ることができる。

20

積層

【0086】

一実施形態では、方法は、複数の乾燥テープを加熱圧縮して、積層グリーンシートを形成するステップを含む。

30

【0087】

積層によって発光および非発光グリーンシートの複合体を作製する方法が、一例として本明細書で説明される。発光および非発光材料を含むキャストテープを、所望の形状および寸法に切断し、次いで、単一グリーンシートとともに積み重ねることによって組み立てる。積み重ね時のグリーンシートの総数は、単一のグリーンシートの厚み、発光層中の活性剤濃度、および最終焼成後の複合体の所望の厚みに応じて、2～100の範囲とすることができる。キャストテープの積み重ねは、ステンレス鋼などの金属からなる金属型間に設置される。積層グリーンシートに接触した金属型の表面は、剥離を容易にするために鏡状に研磨することができる。キャストテープ積み重ねは、バインダーのTg温度より高い温度に加熱され、次いで、1～500MPa(メガパスカル)、好ましくは、30～60MPaの範囲の圧力で一軸圧縮される。グリーンシート積み重ねに加えられる圧力および熱は、1～60分間、好ましくは、30分間保持される。その後、圧力は解放される。さらなる態様では、グリーンシートにおけるパターンは、限定されないが、一方の表面から他方の表面に完全に延在する、またはグリーンシートに部分的に延在するが完全には延在しない直線またはブラインドホールが挙げられる。先細の穴が、図15に説明するように積層の間または積層に続いて設計パターンを備えた型を使用することによってグリーンシート上に形成され、表面30を有するグリーンシート20は、グリーンシート20の積層を達成しながらダイローラ40を通り、ダイローラ40の1つは、表面30上に所望の凹状構造を形成するための突起部42を有する。表面粗さ向上パターンとしては、限定されないが、外側に延在するピラー、ピラミッド、または他の繰り返しまたは繰り返さない拡

40

50

張部または突起部が挙げられ、図14に説明するように、積層の間または積層に続いて設計パターンを備えた型を使用することによってグリーンシート上に形成することもでき、ここで、表面30を有するグリーンシート20は、ダイローラ40を通り、ダイローラ40の1つは、グリーンシート20の積層を達成しながら、表面30上に形成される表面粗さ向上パターン43を有する。そのようなパターンは、導波路効果によって、および横光伝播を低減することによって出力された光の所望の方向の光結合および抽出を向上させることができる。

焼成

【0088】

いくつかの実施形態では、方法は、積層グリーンシートを加熱して、有機成分を取り除くステップと、グリーンシートを焼結して、透明または半透明発光セラミックシートを形成するステップとを含む。用語「透明」および「半透明」は、実施形態では800nmで測定された、少なくとも約40%、少なくとも約50%、少なくとも約60%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、または少なくとも約90%の全透過率を有する積層体、または積層体の色にかかわらず意図する用途のために使用中の光が通る積層体を称する。

10

【0089】

積層グリーンシートを焼結して、密度が高いセラミックシートを得る方法が、一例として本明細書に説明される。まず、積層グリーンシートを、約40%の空孔率を備えたZrO₂ (ZrO₂に限定されない) からなるカバープレート間に挟持して、脱バインダーおよび焼結の間のグリーンシートの曲がり、反り、およびたわみを低減する。脱バインダーは、実施形態における適切な温度での加熱による有機バインダーおよび溶媒の除去を称する。複数のグリーンシートを、もしくは、多孔性ZrO₂カバープレート間に積み重ねることができる。カバーシートの材質は、グリーンシートの材質と実質的に異なる材料、例えば、グリーンシートの金属酸化物と同じ金属元素を含んでおらず、加工温度に耐えてグリーンシートと同じ状態、相または構成に保持することができる材料を含むように選択することができる。グリーンシートを、空气中で加熱して、バインダー、可塑剤などの有機成分を分解する。グリーンシートを、300 ~ 1000 の範囲、好ましくは、500 ~ 800、より好ましくは、600 に、0.01 ~ 10 /分、好ましくは、0.01 ~ 5 /分、より好ましくは、1.5 ~ 1.0 /分の速度で加熱し、積層グリーン

20

30

【0090】

脱バインダー後、グリーンシートを、1時間 ~ 100時間、好ましくは、2 ~ 10時間、1200 ~ 1900、好ましくは、1500 ~ 1800、より好ましくは、1600 ~ 1700 の範囲の温度で、真空、H₂/N₂、H₂および/またはAr/H₂中で焼結する。脱バインダーおよび焼結は、所望の大気条件を受けて、別々にまたはともに行うことができる。還元性雰囲気中で焼結された積層グリーンシートは、通常、焼結の間に酸素空孔などの欠陥の形成によって褐色または暗褐色である。空気または酸素雰囲気中の再酸化は、通常、セラミックシートを可視光線波長領域において非常に透明にするのに必要である。再酸化は、1 ~ 20 /分の加熱速度で1000 ~ 1500 の温度領域で30 ~ 300分間、好ましくは、5 /分で1400 で2時間行う。

40

積層複合体の表面の修飾

【0091】

他の実施形態では、方法は、場合により、開口を決定し、または積層複合体の表面、好ましくは、複合積層体の遠位の表面をテクスチャード加工するステップをさらに含む。図14、15に示すように、ローラ40のうちの1つは、繰り返しまたはパターン化された接触表面42 (図15) または43 (図14) を有しており、積層複合体20の表面30と接触する。

粉末の内部量子効率 (IQE) についての評価方法

【0092】

50

蛍光体粉末の発光効率、所定の強度を備えた基準励起光の照射下で蛍光体粉末からの発光を測定することによって、内部量子効率 (IQE) として評価することができる。この粉末 IQE 値は、波長変換層の効率の非常に有用な表示をもたらすことができる。蛍光体の内部量子効率 (IQE) は、蛍光体に実際に吸収される励起光の光子数に対する蛍光体から生成された光子数の比である。

【0093】

蛍光体材料の IQE は、下記式によって表すことができる。

【数1】

$$\text{内部量子効率} = \frac{\int \lambda \cdot P(\lambda) d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda} \quad 10$$

所定の波長 λ では、 $E(\lambda)$ は、蛍光体に入射する励起スペクトルにおける光子数であり、 $R(\lambda)$ は、反射された励起光のスペクトルにおける光子数であり、 $P(\lambda)$ は、蛍光体の発光スペクトルにおける光子数である。この IQE 測定の方法も、Ohkuboらの「Absolute Fluorescent Quantum Efficiency of NBS Phosphor Standard Samples」87~93、J. Illum Eng Inst. Jpn. Vol. 83, No. 2, 1999に提供されており、その開示は、引用することによってその全体を本明細書に含める。この方法は、反射されない励起光がすべて蛍光体に完全に吸収されると仮定する。

20

複合積層体の波長変換効率 (WCE) についての評価方法

【0094】

蛍光体セラミック層を含む複合積層体の発光効率も、所定の強度の励起光を備えた照射において、複合積層体または蛍光体層から照射された光ルミネセンスを測定することによって、波長変換効率 (WCE) として評価することができる。

【0095】

複合体または蛍光体層の WCE は、下記式によって表すことができる。

【数2】

$$\text{波長変換効率} = \frac{\phi_e(Emi)}{\phi_e(Exc)} = \frac{\int P_{Emi}(\lambda) \cdot d\lambda}{\int P_{Exc}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad 30$$

いずれかの波長 λ で、 $P_{Exc}(\lambda)$ は、複合積層体または蛍光体層に入射する励起スペクトルの放射電力であり、 $P_{Emi}(\lambda)$ は、複合積層体または蛍光体セラミック層からの発光および励起光の結合したスペクトルにおける放射電力である。

【0096】

条件および/または構造が特定されていない本開示では、本技術分野の熟練者は、日常の実験から、本開示を考慮して、そのような条件および/または構造を容易にもたすことができる。また、本開示では、特定の実施形態で適用された数値は、他の実施形態では少なくとも $\pm 50\%$ の範囲で変更することができ、実施形態で適用される範囲は終点を含んでいてもよいし、含まなくてもよい。

40

実施例：IQE測定および粉末の比較

【0097】

本発明を、本発明を限定することを目的としない実施例を参照して詳細に説明する。

1. 粉末合成

1.1 プラズマ生成 YAG : Ce 粉末合成

【0098】

イットリウム (III) 硝酸塩六水和物 (純度 99.9%、Sigma-Aldrich) 56.50 g、硝酸アルミニウム九水和物 (純度 > 98%、Sigma-Aldrich) 94.92 g、およびセリウム (III) 硝酸塩六水和物 (純度 99.99%、S

50

sigma-Aldrich) 1.14 g を、脱イオン水に溶解し、続いて30分間超音波処理を行って実質的に透明な溶液を調製した。

【0099】

2.0 M 濃度のこの前駆体溶液を、液体ポンプを使用して、噴霧プローブによって国際公開第2008/112710号に示すものに類似するプラズマ反応チャンバに運んだ。国際公開第2008/112710号で教示された原理、技術、および範囲を、引用することによってその全体を本明細書に含める。

【0100】

合成実験を、3.3 MHz で作動する Lepelel RF 電源 (Lepelel 社、米国、ニューヨーク州、エッジウッド) から電力を供給される RF 誘導プラズマトーチ (TEKNA Plasma System 社、PL-35、カナダ、ケベック州、シャープルック) で行った。合成実験については、チャンバ圧力は、約 25 kPa ~ 75 kPa の状態にし、RF ジェネレータープレート電力は、10 ~ 30 kW の範囲であった。プレート電力およびチャンバ圧力の両方は、ユーザ制御パラメータである。アルゴンは、渦巻きシースガス (20 ~ 100 slm) および中心プラズマガス (10 ~ 40 slm) の両方としてプラズマトーチに導入した。シースガス流れを、水素 (1 ~ 10 slm) を添加することによって補完した。反応物質注入を、2流体噴霧の原理で作動する放射噴霧プローブ (TEKNA Plasma System 社、SDR-792-230) を使用して行った。プローブは、反応物質注入中にプラズマトーチの中心に位置した。反応物質を、合成の間に 1 ~ 50 ml / 分の液体送出速度でその場噴霧によってプラズマに供給した。噴霧ガスとしてのアルゴンを 1 ~ 30 slm の流量で供給して、液体反応物質の噴霧を行った。反応物質は、RF 熱プラズマのホットゾーンを通るに際して、蒸発、分解、および核形成の組み合わせを経た。核が形成された粒子を、フローストリームから適切な多孔性セラミックまたはガラスフィルタ上に回収した。この項で合成された粒子は、約 300 nm ~ 約 600 nm の平均粒子サイズを有しており、粒子は、1.75 mol % のセリウム含有量を有するセリウムをドーブした YAG 粉末によって構成されていた。

1.2 固相反応による YAG : Ce 粉末合成

【0101】

Y₂O₃ 粉末 (99.99%、日本イットリウム株式会社) 3.9142 g、Al₂O₃ 粉末 (99.99%、grade AKP-30、住友化学工業) 2.998 g、およびセリウム (III) 硝酸塩六水和物 (純度 99.99%、Sigma-Aldrich) 0.1341 g を、ボールミルジャーに添加した。Al₂O₃、Y₂O₃、およびセリウム (III) 硝酸塩六水和物の比を、2.94 : 5 : 0.06 の化学量論比で維持した。スラリーを、24時間ボールミル混合によって、Y₂O₃ 粉末、Al₂O₃ 粉末、セリウム (III) 硝酸塩六水和物、およびメタノールを混合することによって作製した。メタノールが完全に蒸発するまで、このスラリーを、70 でのう乳鉢内で乾燥した。粉末の乾燥混合物を、1400 で10時間、空気中または 3% H₂ / 97% N₂ の混合物中でアニールした。

【0102】

この項で合成された粒子は、0.2 ~ 0.5 μm の平均粒子サイズを有しており、粒子は、1.75 mol % のセリウム含有量を有するセリウムをドーブした YAG 粉末によって構成された。

1.3 共沈法で生成された YAG : Ce 粉末合成

【0103】

YCl₃ (純度 99.9%、VWR) 3.537 mol および CeCl₃ (純度 99.9%、Aldrich) 0.063 mol を、窒素雰囲気グローブボックス内で正確に量って、例えば、最終のセリウムをドーブしたイットリウムアルミニウムガーネット (YAG : Ce) 粒子中に 1.75% の Y : Ce の比率に対する化学量論混合 (吸湿による) で生じる測定誤差を低減する。激しい加水分解によって引き起こされる瞬間的な水の沸騰を回避するために、両方の微量の塩化物粉末を、3.6 L の脱イオン水に常に攪拌しながら

10

20

30

40

50

ら同時にゆっくり添加した。AlCl₃ (純度 > 99.9%、Aldrich) 6.0 mol も、窒素雰囲気下でグローブボックス内で正確に量り、それを、Y および Ce 前駆体について上記したのと同様の方法で、別個の脱イオン水 6.0 L に溶解した。これらの 2 つの水溶液を、次いで、三角フラスコ 40 L 中で常に攪拌しながら混合した。YCl₃ / CeCl₃ および AlCl₃ 溶液用の 2 つの容器を、脱イオン水で十分に洗浄し、洗浄水を、40 L のフラスコに混合して、金属塩化物溶液の量的移動および混合を確実にする。36 N 濃硫酸 (H₂SO₄、純度 95 ~ 98%、Aldrich) 0.4 L を、次いで、混合溶液にゆっくり添加して、常に攪拌しながらイットリウムアルミニウムセリウム原液を形成した。その後、電子 pH メーターで測定した場合に溶液の pH が 4.8 になるまで、およそ 12 L の重炭酸アンモニウム (NH₄HCO₃、純度 99%、Aldrich) の飽和水溶液を原液に滴加した。この結果生じた白色沈殿を含む溶液を、室温で一晩連続的に攪拌した。次いで、pH が 7.8 になるまで、水酸化アンモニウム溶液 (NH₃ としての NH₄OH 29 ~ 30%、Aldrich) を混合溶液に滴加し、結果として生じた溶液を、さらに 2 時間攪拌した。最後に、溶液を、真空濾過を使用してろ過して、白色固体を回収した。回収した白色固体を、真空濾過を使用して、脱イオン水で繰り返し 6 回洗浄した。洗浄した白色固体を 120 °C で 48 時間乾燥して YAG : Ce 前駆体粒子を得た。

10

【0104】

この項で合成した粒子は、0.1 ~ 0.2 μm の平均粒子サイズを有しており、粒子は、1.75 mol % のセリウム含有量を有するセリウムをドーブした YAG 粉末によって構成されていた。

20

1.4 IQE 測定用粉末の焼結

【0105】

各項 1.1 ~ 1.3 で合成した蛍光体粒子 (5 グラム) を、高純度アルミナ燃焼ポート内で、3% H₂ および 97% N₂ の流動気体混合物中で、1500 °C で 5 時間管状炉 (MTIGSL 1600) 内で別々にアニールした。

1.5 蛍光体粉末の IQE 測定結果

【0106】

IQE 測定は、以下に説明するように、積分球、光源、モノクロメーター、光ファイバー、およびサンプルホルダーなどの必要な光学部品とともに備えた大塚電子 MCPD7000 多重チャンネル光検知器システム (日本国、大阪) で行った。

30

【0107】

得られた蛍光体粉末は、約 1 mm の厚みで領域 15 mm × 15 mm の正方形にタブレット化した。タブレット化された YAG : Ce サンプルを、モノクロメーターを通った後に、450 nm で Xe ランプ (150 W、大塚電子 L2274) で照射した。発光スペクトルは積分球にサンプルを設置することによって得た。次に、50% の反射率を備えた拡散反射率基準 (Labsphere、Spectralon (登録商標)) を、基準として積分球に設置した。その後、励起光のスペクトル (450 nm) を得た。ハロゲンランプ源 (150 W、大塚電子 MC2563) からの連続スペクトル光を、タブレットの照射に使用し、その後に反射スペクトルを得た。50% 拡散反射率基準を、反射スペクトル測定用の基準として再び使用した。

40

【0108】

IQE は、上述の IQE 式に基づいて得られたデータから計算した。粉末試料の IQE は、図 8 に示すように、79.8% (プラズマ生成 YAG)、69.2% (固相反応)、および 39.7% (共沈法生成 YAG) であると決定された。RF プラズマ合成蛍光体は、他の方法と比較して最も高い内部量子効率を有することが明らかであった。

2 セラミックタブレット WCE 測定および比較

2.1 プラズマ合成粉末のセラミックタブレット

【0109】

項 1.1 で説明した方法と同様にして、イットリウムに対してセリウム 0.125 ~ 0

50

．20 mol %を含むプラズマ合成イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）粉末（5 g）を得て、高純度アルミナ燃焼ボートに添加し、3% H₂ および97% N₂の流動気体混合物中で1200 で2時間管状炉（MTI GSL 1600）内でアニールした。アニールされたYAG：Ce粉末のBET表面積を測定した結果、約5.5 m²/gであった。

【0110】

アニールされたプラズマ合成イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）粉末（5 g）を、直径3 mmのZrO₂ ボール15 gを含む高純度アルミナボールミルジャーに添加した。ポリ（ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）（0.25 g）およびテトラエトキシシラン（TEOS）（0.2 g）をエタノール（20 ml）と一緒にボールミルジャーに添加した。混合物を、4時間ボールミル混合してスラリーを作製し、その後、エタノールが完全に蒸発するまで、70 でめのう乳鉢内で乾燥した。

10

2.2 固体（SSR）合成粉末のセラミックタブレット

【0111】

Y₂O₃粉末（2.8428 g、99.99%、日本イットリウム株式会社）およびAl₂O₃（2.1414 g、99.99%、grade AKP-30、住友化学工業）を、直径3 mmのZrO₂ ボール15 gを含む高純度アルミナボールミルジャーに添加した。Ce(NO₃)₃・6H₂O（0.0109 g、純度99.99%、Sigma-Aldrich）、つまり、イットリウムに対して0.2 mol %のセリウムを、同じジャーに添加した。ポリ（ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）（0.25 g）、テトラエトキシシラン（0.2 g）、およびエタノール（20 ml）をボールミルジャーに同時に添加した。混合物を、上記と同様にしてボールミル混合し、乾燥した。反応焼結用Y-Al-Ceの粉末混合物をこのようにして作製した。

20

2.3 共沈（湿式溶液）によって作製された粉末のセラミックタブレット

【0112】

上記項1.3で説明した方法と同様にして、イットリウムに対してセリウム0.175 mol %を含む共沈合成イットリウムアルミニウムガーネット粉末（5 g）を得て、高純度アルミナ燃焼ボートに添加し、3% H₂ および97% N₂の流動気体混合物中で1250 で2時間管状炉（MTI GSL 1600）内でアニールした。アニールされたYAG粉末のBET表面積を測定した結果、約5.7 m²/gであった。アニールされた共沈合成イットリウムアルミニウムガーネット（YAG）粉末（5 g）を、直径3 mmのZrO₂ ボール15 gを含む高純度アルミナボールミルジャーに添加した。ポリ（ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート）（0.25 g）およびテトラエトキシシラン（0.2 g）を、エタノール（20 ml）と一緒にボールミルジャーに添加した。混合物を、4時間ボールミル混合してスラリーを作製し、その後、エタノールが完全に蒸発するまで70 でめのう乳鉢内で乾燥した。

30

2.4 セラミックタブレットWCE比較

【0113】

項2.1で説明した処理を経た後に、プラズマYAG：Ce粉末80 mg、100 mg、120 mg、および140 mgを使用する異なる4つのタブレットを、直径13 mmの金属型を使用し、液圧プレス内で5メートルトンの一軸力下でプレスすることによって調製した。同様に、項2.2および2.3で調製した反応焼結用Y-Al-Ce粉末および共沈生成YAG：Ce粉末の混合物を、それぞれ、プラズマYAG：Ce粉末用の上記に示したものと同様の量の粉末を使用する4つのタブレットを調製するために使用した。異なる量の出発粉末を使用すると、プレスした後に様々な異なるタブレットの厚みとなった。脱バインダーについては、プレフォームされたタブレットを、箱形炉内で1 /分の勾配速度で800 に加熱し、空気中で2時間保持して、有機成分を取り除いた。脱バインダーに続いて、プリフォームタブレットを、5 /分の加熱速度で1550 で5時間、室温まで10 /分の冷却速度で、10⁻³ Torrの真空中で焼結した。得られた褐色

40

50

の焼結セラミックシートを、それぞれ10 /分および20 /分の加熱および冷却速度で、1400 で2時間真空中で管状炉内で再アニールした。

【0114】

得られた焼結YAGプレートの透過率を、高感度多重チャンネル光検知器(MCPD 7000、大塚電子)によって測定した。まず、ガラスプレートを、ハロゲンランプ源(150W、大塚電子MC2563)からの連続スペクトル光で照射して、基準送信データを得た。次に、各YAGセラミックプレートを、基準ガラスに設置し、照射した。送信スペクトルは、各サンプルについて光検知器(MCPD)によって得た。この測定では、ガラスプレート上のYAGプレートを、ガラスプレートと同じ屈折率を有するパラフィン油で被覆した。光の800nm波長での透過率を、YAGセラミックプレートの透明度の定量的指標として使用した。

10

【0115】

ダイサー(MTI、EC400)を使用して、各蛍光体プレートを2mm×2mmにダイスカットした後に、2つのWCE測定を、光ファイバー(大塚電子)、直径12インチの積分球(Gamma Scientific、GS0IS12-TLS)、全流量測定のために構成された較正光源(Gamma Scientific、GS-IS12-OP1)、励起光源(Cree blue LED chip、主波長455nm、C455EZ1000-S2001)などの必要な光学部品をともに備えた大塚電子MCPD7000多重チャンネル光検知器システムで、4枚のプレートのそれぞれに行った。

20

【0116】

455nmのピーク波長を備えた青色LEDを、積分球の中央の位置に設置し、25mAの駆動電流で操作した。まず、励起光としての裸青色LEDチップからの放射電力を得た。次に、エポキシなどの共通のカプセル化樹脂と同様の屈折率を有するパラフィン油で被覆したダイスカットされた蛍光体層を、LEDチップ上に搭載した。次いで、YAG蛍光体層および青色LEDの組み合わせの放射電力を得た。

【0117】

WCEを、上記説明したWCE式に基づいて得られたデータから計算した。プラズマYAG:Ce、共沈発生YAG:Ce、および反応焼結(固相反応)YAG:Ceから形成された透明または半透明セラミックタブレットについての波長変換効率を、様々なレベルのプレート透過率(調製法およびプレートの厚みに応じて)、例えば、5%~約95%の透過率にわたって測定した。結果を図9に示す(WCE値は、測定誤差ではなく主に製造誤差によりわずかに変動する)。プラズマYAG:Ceから形成されたほとんどのセラミックタブレットは、 Y_2O_3 および Al_2O_3 粉末とCeとの反応焼結からのセラミックタブレットからの最大でも0.625や、共沈生成粉末からなるYAG:Ceからの0.200未満と比較して、0.650を超える波長変換効率(WCE)を有していた。プラズマYAG:Ceから形成された、いくつかのセラミックタブレットは、0.650未満のWCEを示し、理論によって限定されたくないが、Ce分散の均一性は、SSRまたは共沈生成材料においてよりもプラズマ生成材料においてより大きい(不均一性は小さい)からであると考えられる。オペレーション変数として波長変換層内でドーパント分散の不均一性を少なくとも制御することによって、プラズマYAG:Ceから、少なくとも0.650のWCEを有するセラミックタブレットを、フィルム形態で絶えず得ることができると考えられる。いくつかの実施形態では、図9に示すように、発光層は、少なくとも0.650のWCE、および50%~80%(800nmの光に関して測定した場合)の透過率を有しており、実質的にまたはほとんど、含まれた唯一の光発光材料であるプラズマYAG:Ceによって構成されている。

30

40

3 積層複合体発光層

3.1 積層複合体用非発光層

【0118】

50mlの高純度 Al_2O_3 ボールミルジャーに、直径3mmの Y_2O_3 安定化ZrO₂ボール55gを充填した。次いで、20mlのガラスバイアル中では、分散剤(Flor

50

wlen G-700、Kyoeisha) 0.153 g、キシレン (Fisher Scientific、Laboratory grade) 2 ml、およびエタノール (Fisher Scientific、試薬アルコール) 2 ml を、分散剤が完全に溶解するまで混合した。分散剤溶液および焼結助剤としてのテトラエトキシシラン (0.038 g、Fluka) をボールミルジャーに添加した。

【0119】

4.6 m²/g の BET 表面積を有する Y₂O₃ 粉末 (3.984 g、99.99%、lot N-YT4CP、日本イットリウム株式会社)、および 6.6 m²/g の BET 表面積を有する Al₂O₃ 粉末 (2.998 g、99.99%、grade AKP-30、住友化学工業) を、ボールミルジャーに添加した。合計粉末重量は 7.0 g であり、Y₂O₃ と Al₂O₃ との比は、3:5 の化学量論比であった。第 1 のスラリーを、24 時間ボールミル混合によって、Y₂O₃ 粉末、Al₂O₃ 粉末、分散剤、テトラエトキシシラン、キシレン、およびエタノールを混合することによって作製した。

10

【0120】

バインダーと可塑剤の溶液を、キシレン (Fisher Scientific、Laboratory grade) 12 ml およびエタノール (Fisher Scientific、試薬アルコール) 12 ml に、ポリ(ビニルブチラール-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート) (Aldrich) 3.5 g、フタル酸ベンジル n-ブチル (98%、Alfa Aesar) 1.8 g、およびポリエチレングリコール (Mn = 400、Aldrich) 1.8 g を溶解することによって調製した。第 2 のスラリーを、第 1 のスラリーにバインダー溶液 4 g を添加し、次いで、さらに 24 時間ボールミル混合することによって作製した。ボールミル混合が完了すると、第 2 のスラリーを、0.05 mm の空孔サイズを有する注射器支援型金属スクリーンフィルタを通過させた。第 2 のスラリーの粘度は、室温で攪拌しながらスラリー中の溶媒を蒸発させることによって、400 センチポアズ (cP) に調整した。スラリーを、次いで、30 cm/分のキャスト速度で、調整可能なフィルム塗布器 (Paul N. Gardner 社) で、リリース基板、例えば、シリコン被覆 Mylar (登録商標) キャリア基板 (Tape Casting Warehouse) 上にキャストした。フィルム塗布器上のブレード隙間を、0.508 mm (20 mil) に設定した。キャストテープを、周囲雰囲気で一晩乾燥して、約 140 μm の厚みのグリーンシートを作製した。

20

30

3.2 発光層

3.2.1 プラズマ積層体

【0121】

約 20 m²/g の BET 表面積を有するイットリウムに対して 2 mol% のセリウムを含むプラズマ生成酸化イットリウムアルミニウム (化学量論 Y:Al:O = 3:5:12) 粉末 (5.2 g) を、高純度アルミナ燃焼ボートに添加し、その後、空気または 3% H₂/97% N₂ 中で 2 時間、1250 に 3~5 / 分の加熱勾配で管状炉 (MTIG SL-1600) 内でアニールした。その後、それを、5 / 分の勾配で室温に冷却した。4.6 m²/g の BET 表面積を有する黄色粉末を、アニール後に得た。

【0122】

50 ml の高純度 Al₂O₃ ボールミルジャーに、直径 3 mm の Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ ボール 24 g を充填した。次いで、20 ml のガラスバイアル中では、分散剤 (Flowlen G-700、Kyoeisha) 0.084 g、キシレン (Fisher Scientific、Laboratory grade) 2 ml、およびエタノール (Fisher Scientific、試薬アルコール) 2 ml を、分散剤が完全に溶解するまで混合した。分散剤溶液および焼結助剤としてのテトラエトキシシラン (0.045 g、純度 99.0%、Fluka) をボールミルジャーに添加した。4.6 m²/g の BET 表面積を有するアニールされたプラズマ YAG 粉末 (3.0 g) を、ボールミルジャーに添加した。第 1 のスラリーを、24 時間ボールミル混合によって、YAG 粉末、分散剤、テトラエトキシシラン、キシレン、およびエタノールを混合することによって作製

40

50

した。

【0123】

バインダーと可塑剤の溶液を、キシレン (Fisher Scientific, Laboratory grade) 18 ml およびエタノール (Fisher Scientific, 試薬アルコール) 18 ml に、ポリ(ビニルブチラール-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート) (Aldrich) 5.25 g、フタル酸ベンジルn-ブチル (98%、Alfa Aesar) 2.6 g、およびポリエチレングリコール (Mn = 400、Aldrich) 2.6 g を溶解することによって調製した。第2のスラリーを、第1のスラリーにバインダー溶液 1.2 g を添加し、次いで、さらに24時間ボールミル混合することによって作製した。ボールミル混合が完了すると、第2のスラリーを、0.05 mm の空孔サイズを有する注射器支援型金属スクリーンフィルタを通過させた。第2のスラリーの粘度は、室温で攪拌しながらスラリー中の溶媒を蒸発させることによって、400センチポアズ (cP) に調整した。スラリーは、次いで、30 cm / 分のキャスト速度で、調整可能なフィルム塗布器 (Paul N. Gardner 社) で、リリース基板、例えば、シリコン被覆 Mylar (登録商標) キャリア基板 (Tape Casting Warehouse) 上にキャストした。フィルム塗布器上のブレード隙間を、0.254 mm (10 mil) にセットした。キャストテープを、周囲雰囲気で一晩乾燥して、約 35 μm の厚みの黄色グリーンシートを作製した。

10

3.3 実施例：積層複合体

【0124】

アニールされたプラズマ YAG : Ce 粉末 (65 μm または 35 μm の厚み) またはアニールされた SSR 粉末 (約 290 μm の全体厚みを有する3片) を含む乾燥キャストテープと同様に、Y₂O₃ および Al₂O₃ 粉末を含む非発光 (例えば、非ドープ) 材料 (95 μm または 140 μm の厚み) の乾燥キャストテープを、金属穴あけ器で 13 mm の直径の円形に切断した。穴を開けられた円形の非ドープの非発光テープ片および発光キャストテープ片の数を覚えて、いくつかの積層複合体を、表1に示すように構成した。

20

【0125】

【表1】

サンプル	発光層	非発光
[3-1]	1 × (35 μm)	3 × (140 μm)
A (3-1-3)	1 × (65 μm)	3 × (95 μm)
B (3-2-3)	2 × (65 μm)	3 × (95 μm)
C (2-3-2)	3 × (65 μm)	2 × (95 μm)
D (2-4-2)	4 × (65 μm)	2 × (95 μm)
E (2-5-2)	5 × (65 μm)	2 × (95 μm)

30

【0126】

表1において、[3-1] は、3つの非発光層および1つの発光層の積層物を称する。A (3-1-3) は、3つの非発光層、1つの発光層、および3つの非発光層の積層物を称する。B ~ E は、A と同様の方法で定義した積層物を称する。

40

【0127】

穴を開けられた円形の非ドープのテープおよびプラズマ YAG : Ce キャストテープのそれぞれの片を、鏡面研磨された表面を備えた円形金型間に設置し、ホットプレート上で 80 °C に加熱し、その後、5メートルトンの一軸圧力で液圧プレス中で圧縮をかけ、5分間その圧力で保持した。発光および非発光層の積層複合体をこのように作製したところ、それぞれ、発光および非発光側で黄色および白色を示した。

【0128】

脱バインダーについては、積層グリーンシートを、ZrO₂ カバープレート (厚み 1 mm, grade 42510-X, ESL Electrosience 社) 間に挟持し、厚み 5 mm の Al₂O₃ プレート上に設置し、次いで、600 °C に 0.5 / 分の勾

50

配速度で空気中で管状炉内で加熱し、2時間保持して、グリーンシートから有機成分を取り除きプリフォームを生成した。

【0129】

脱バインダー後、プリフォームを、1 /分の加熱速度で5時間 10^{-1} Torrの真空中で1500 でアニールして、限定されないが、アモルファスイットリウム酸化物、YAP、YAM、または Y_2O_3 、および Al_2O_3 を含む非発光層中のY-Al-Oの非ガーネット相からイットリウムアルミニウムガーネット(YAG)相への変換を完了し、最終YAG粒度を増大させた。

【0130】

最初のアニールに続いて、プリフォームを、さらに、5 /分の加熱速度で1650 で2時間 10^{-3} Torrの真空中で焼結し、室温への10 /分の冷却速度で焼結して、約0.45mmの厚みの透明YAGセラミックシートを作製した。積層グリーンシートを黒鉛ヒーターおよびカーボンフェルト内張りを備えた炉内でアニールすると、プリフォームは、1~5 μ mの粒子サイズの犠牲未ドープYAG粉末に埋め込まれて、サンプルが、強還元雰囲気により構成金属に部分的に還元されることを防止する。褐色焼結セラミックシートを、10 /分および20 /分の加熱および冷却速度で1400 で2時間真空下で炉内でそれぞれ再酸化した。焼結された積層複合体は、800nmで70%を超える透過率を示した。455nmにピーク発光波長を備えた青色LEDで照射すると、発光層と非発光層との間の明瞭な境界を観察することができ、それは、ドープしたプラズマYAG層からノンドープのYAG層までセリウムの著しい拡散が生じなかったことを示す。

3.4 比較例(SSR合成発光材料)

【0131】

比較例の発光層(SSR合成発光材料から形成された)を、 Y_2O_3 粉末(99.99%、日本イットリウム株式会社)3.976、 Al_2O_3 粉末(99.99%、grade AKP-30、住友化学工業)3.014、セリウム(III)硝酸塩六水和物(純度99.99%、Sigma-Aldrich)0.0793g、TEOS(0.0405g)、および分散剤0.141gをボールミルジャーに添加した以外は、項3.2と同様にして作製した。

【0132】

3つの発光SSRグリーンシート(0-3-0、つまり、3つのSSR発光層で非発光層なしであり、3つの発光層は、約290 μ mの焼結前合計厚みおよび約227 μ mの焼結後合計厚みを有する)の積層複合体を、サンプル[3-1]に対応して、項3.3と同様に形成した。光学的性質を、項2.5および3.5と同じ方法で評価した。結果を、図11に「SSR」として表し、ここで、複数の波長変換セラミック層22を積層し、波長変換セラミック層22を、サブマウント10上に形成した光源26からの光路29に配置した。

3.5 WCE決定

【0133】

波長変換効率(WCE)を、上記項2.5で説明した手順に従って評価した。図11に示すように、サンプルSSR(0-3-0、[約1.0mol%の[Ce]での第2の焼結後に約227 μ m])のWCEは、約0.60であった。図11に示すように、サンプル[3-1]のWCEは、0.682であり、ここで、波長変換セラミック層22および非発光層24を積層し、波長変換セラミック層22は、サブマウント10上に形成された光源26に近位にあった。波長変換セラミック層22が光源26から遠位にあった場合(これは、逆にされたサンプル[3-1]、つまり1-3を称する)、図11に示すように、逆にされたサンプル[1-3]のWCEは、約0.55であった。

4 変更構造

4.1 構造1

【0134】

ピラーを備えた型を積層物で使用して、配列穴がグリーンシートを貫通または部分的に

10

20

30

40

50

貫通する積層グリーンシートを作製する以外、項3の手順に従うことができる。

【0135】

YAGセラミックシートを、脱バインダー、第1の焼結、第2の焼結について、項1の手順に従って作製する。

4.2 構造2

【0136】

スクリーン型を積層物で使用して、異なるアスペクト比を有するピラーを含む積層グリーンシートを作製する以外、項3の手順に従うことができる。YAGセラミックシートを、脱バインダー、第1の焼結、第2の焼結について、項1の手順に従って作製する。

4.3 構造3

【0137】

イットリウムに対して2.0mol%の活性剤としてCe³⁺を含むプラズマYAG粉末から形成された35μmの1つのグリーンシートを、項1の手順によって作製する。活性剤を含むグリーンシートからなる積層グリーンシートを、項1と同様の手順に従い、その後、設計された曲率を備えたバルク半球状セラミックレンズに接合することによって作製し、それは、スリップキャスト、真空キャスト、遠心キャスト、乾燥プレス、ゲルキャスト、加熱加圧キャスト、加熱射出成形、押し出し成形、静水圧プレス成形、その後、高温および制御雰囲気での脱バインダーおよび焼結によって作製する。結合材料は、ポリマー、低融点ガラス、およびセラミックスを含む。

4.4 構造4

【0138】

各々140μmの厚みのAl₂O₃およびY₂O₃(活性剤を含まない)を含む複数のグリーンシートを、項3で説明した手順に従うことによって作製する。

イットリウムに対して2.0mol%の活性剤としてCe³⁺を含むプラズマYAG粉末から形成された35μmのグリーンシート1枚を、項1の手順によって作製する。活性剤を含む、または活性剤を含まないグリーンシートからなる積層複合体シートを、雄雌面および設計された曲率を備えた型を使用する以外、項1と同様な手順に従うことによって作製する。ドーム形状のセラミックシートを、脱バインダー、第1の焼結、第2の焼結について、項1の手順に従って作製する。複数のドームを備えた複合体セラミックシートを、同じ手順に従って、多数の雄雌面を有する型で作製する。

4.5 構造5

【0139】

1対のローラを、図14に示すようなグリーンシートの積層物を使用することを除いて、項3の手順に従う。積層グリーンシートの厚みを、ローラ間の隙間を調整することによって変更することができる。YAGセラミックシートを、脱バインダー、第1の焼結、第2の焼結について、項1の手順に従って作製する。

4.6 構造6

【0140】

一方または両方のローラが図15に示すようなパターン化された表面を含むこと以外、項3および9の手順に従う。YAGセラミックシートを、脱バインダー、第1の焼結、第2の焼結について、項1の手順に従って作製する。

5. 別の実施例

【0141】

多相焼結された発光層/テープ：サンプルを、RFプラズマ法を使用して、項1で説明する方法で作製する。前駆体溶液は、脱イオン水250mlにイットリウム(III)硝酸塩六水和物(純度99.9%、Sigma-Aldrich)、硝酸アルミニウム九水和物(純度99.97%、Sigma-Aldrich)、およびセリウム(III)硝酸塩六水和物(純度99.99%、Sigma-Aldrich)を溶解し、その後、30分間超音波処理を行って調製する。この前駆体溶液を使用して調製されたナノ粉末は、第2相を形成するためのさらなる材料Al₂O₃を有する。ナノ粉末を、H₂/N₂=3

10

20

30

40

50

% / 97%の周囲雰囲気中で1200 で2時間アニールする。温度の上昇率は、約5 / 分である。アニール後、黄色がかった粉末を得、イットリウムアルミニウムガーネット結晶相がXRDによって決定されることが予想される。Al₂O₃相の小さなXRDピークも、Alリッチ組成において第2相材料の量に従って検知される。

【0142】

項3に記載した焼結セラミック層を調製するための同じ手順に従う。異なる量のAl₂O₃を有するさらなるサンプルを、Y/Al比を変えることによって調製する。

【0143】

FEI Company Scanning Electron Microscope (米国、オレゴン州、ヒルスバロ)型Inspect Fの走査電子顕微鏡(SEM)を、10,000kVの加速電圧、5000倍の倍率でBSED検知器を使用して10.5mmのワークディスタンス、選択モードA+B、および9.07e-5Paでの真空圧力で利用する。様々なレベルの第2相材料を有する積層複合体、例えば、Al₂O₃を切断して、観察断面をもたらすことができる。異なるコントラストを備えた結晶粒状組織を、SEMによって観察し、より明るいコントラスト結晶粒がYAG結晶相として決定され、一方、より暗いものが、元素分析を使用することによってアルミナ相として決定された。画像プロセッシング技術を使用することによって、YAG相に占めるアルミナ相の割合を、数値的に計算し、要約する。計算されたアルミナ第2相は、1%~約10%であることが予想される。

10

【0144】

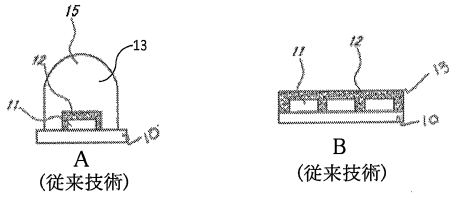
この結果によって、発光層内のAl₂O₃の散乱中心が透明非発光層と結合して、散乱中心の設けられていない発光層と比較してより高いレベルの透過率をもたらすことが証明されることが予想される。

20

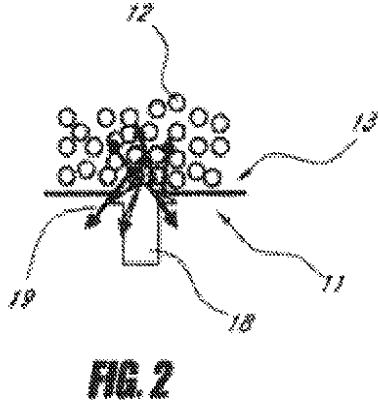
【0145】

本発明の範囲から逸脱することなく、上記のプロセスに様々な省略、追加、および変更がなされてもよいことが当業者によって認識され、すべてのそのような変更および改変は、本発明の範囲内であることが意図される。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

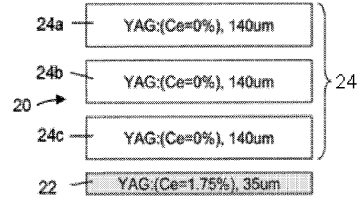


FIG. 3

【 図 4 】

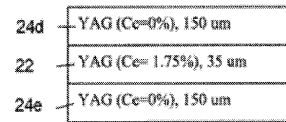
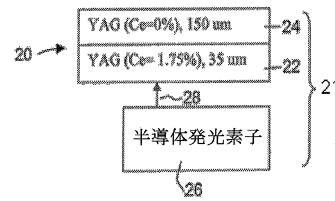
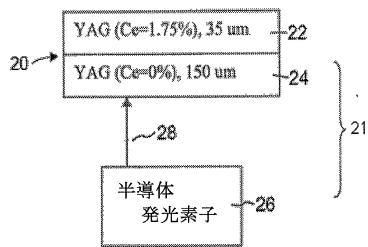


FIG. 4

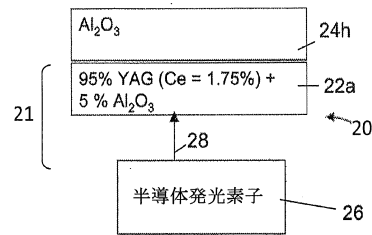
【 図 5 】



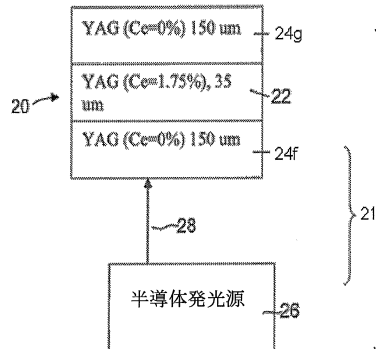
【 図 6 】



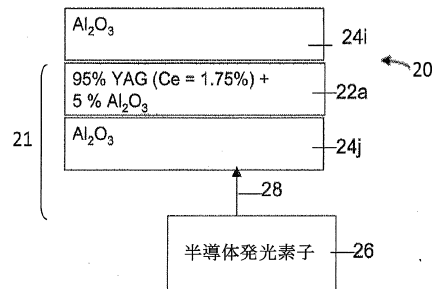
【 図 7 b 】



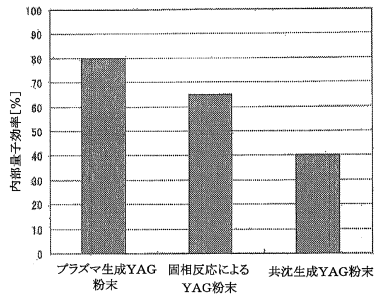
【 図 7 a 】



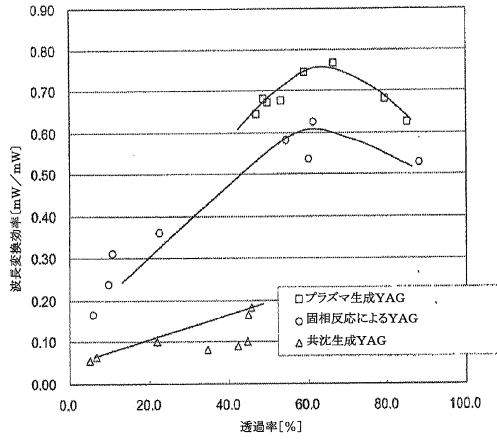
【 図 7 c 】



【図8】



【図9】



【図12】

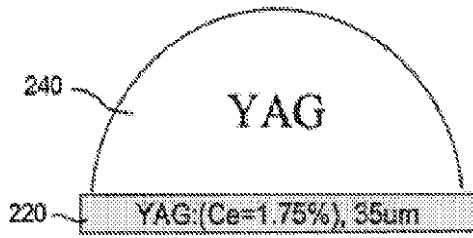
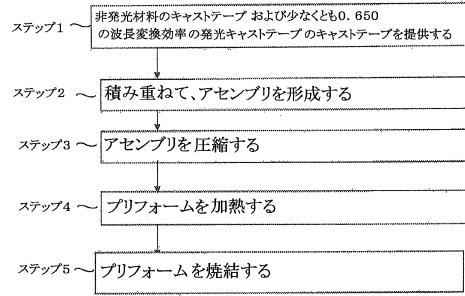
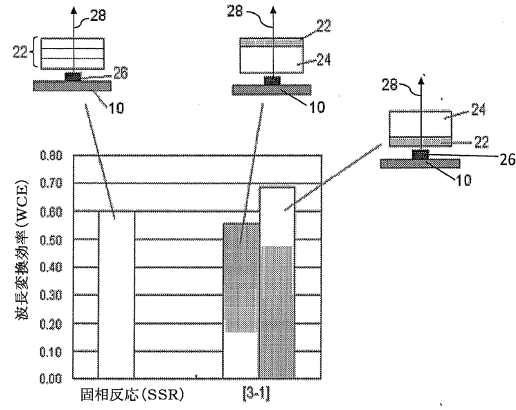


Fig.12

【図10】



【図11】



【図12A】

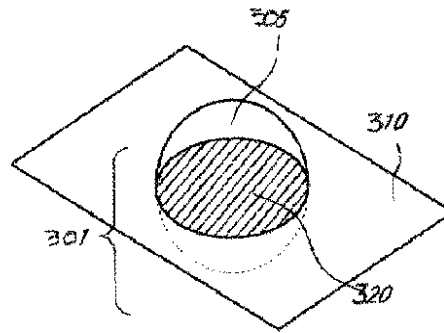
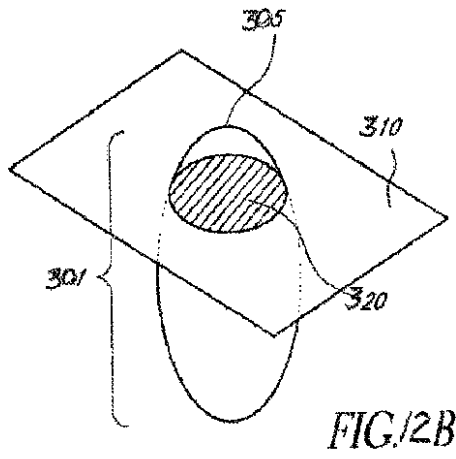
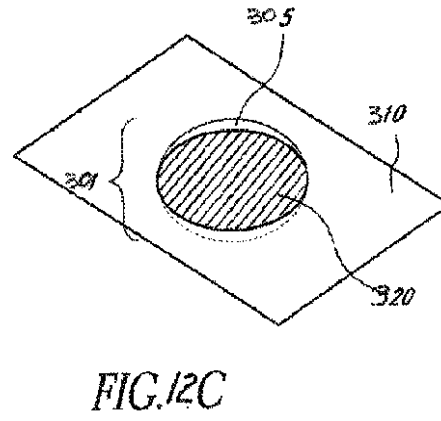


FIG.12A

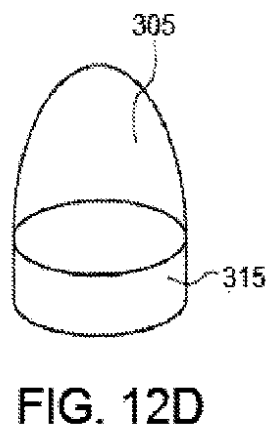
【図12B】



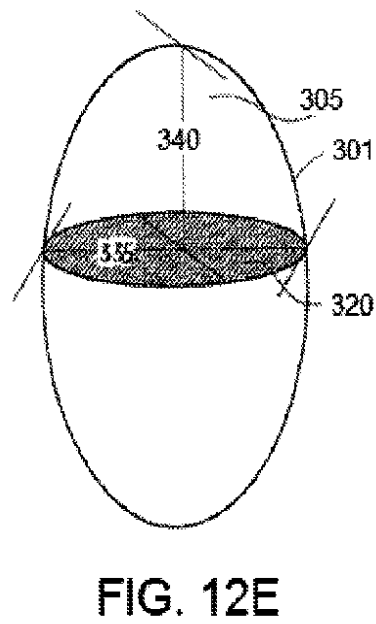
【図12C】



【図12D】



【図12E】



【 図 1 2 F 】

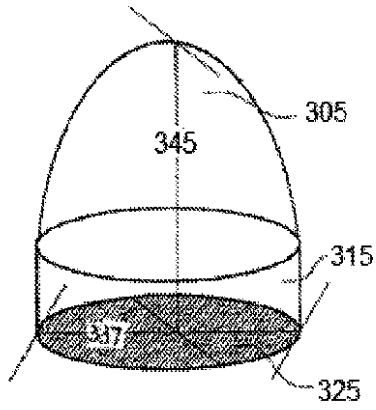


FIG. 12F

【 図 1 3 】

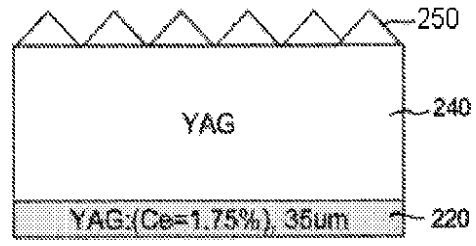


Fig.13

【 図 1 4 】

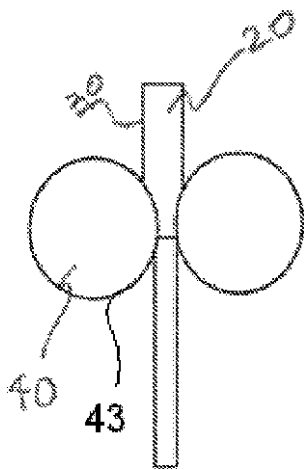


FIG. 14

【 図 1 5 】

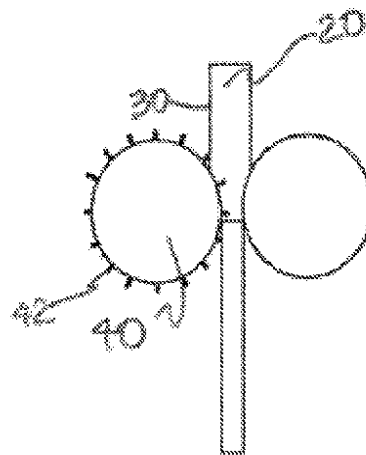


FIG. 15

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/80 (2006.01) C 0 9 K 11/80 C P M

(72)発明者 宮川 浩明
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 0 5 7、オーシャンサイド、8 4 4 アーサー アベニ
ュー

(72)発明者 ムケルジー、ラジェッシュ
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 6 0 3、アーバイン、3 7 7 クウェイル メドーズ

(72)発明者 チャン、ピン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 1 2 8、サン ディエゴ、1 5 8 5 5 アベニダ ベナ
スト # 7 3 7

(72)発明者 中村 年孝
大阪府高槻市寺谷町3 5 番2 4 号

(72)発明者 望月 周
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 0 1 1、カールスバッド、9 6 1 メラルーカ アベニ
ュー アpartment エル

審査官 浅野 裕之

(56)参考文献 特表2 0 0 8 - 5 0 2 1 3 1 (J P , A)
国際公開第2 0 0 9 / 1 0 5 5 8 1 (W O , A 1)
特開2 0 0 7 - 0 3 5 8 8 5 (J P , A)
齋藤徳人、外 5 名、「非線形光学結晶の改良 光学特性の制御と波長変換への応用 」, 電気学
会研究会資料, 2 0 0 4 年1 1 月 5 日, 光・量子デバイス研究会QQD - 04 - 32 ~ 40 , p.19-24 ,
QQD - 04 - 35

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 4 B 3 5 / 0 0 ~ 3 5 / 8 4
H 0 1 L 3 3 / 5 0
C 0 9 K 1 1 / 0 0
C 0 9 K 1 1 / 8 0
J S T P l u s (J D r e a m I I I)