

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-144170

(P2010-144170A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
|----------------------|------------|-----------------|
| C09K 11/61 (2006.01) | C09K 11/61 | C P S 4 H O O 1 |
| C09K 11/73 (2006.01) | C09K 11/73 | C P X 5 F O 4 1 |
| C09K 11/59 (2006.01) | C09K 11/59 | C P R |
| C09K 11/71 (2006.01) | C09K 11/71 | C P W |
| C09K 11/78 (2006.01) | C09K 11/78 | C P B |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-285376 (P2009-285376)
 (22) 出願日 平成21年12月16日 (2009.12.16)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0129410
 (32) 優先日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 SAMSUNG ELECTRONICS
 CO., LTD.
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 416
 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si,
 Gyeonggi-do 442-742
 (KR)
 (71) 出願人 591003770
 三星電機株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘3洞31
 4番地
 (74) 代理人 110000671
 八田國際特許業務法人

最終頁に続く

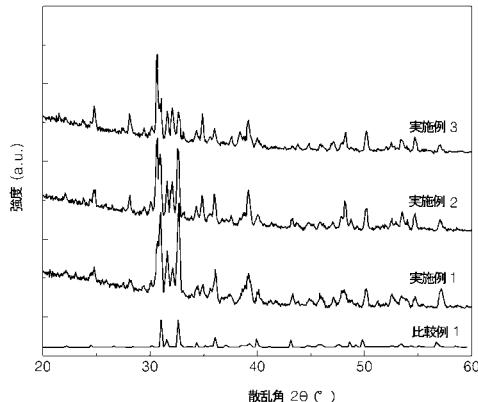
(54) 【発明の名称】ハロシリケート蛍光体、これを含む白色発光素子

(57) 【要約】

【課題】ハロシリケート蛍光体、これを含む白色発光素子を提供する。

【解決手段】広い半価幅を持つハロシリケート蛍光体及びこの蛍光体を含む白色発光素子。かかる白色発光素子は、演色性に優れている。

【選択図】図 7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 のハロシリケート蛍光体：

【化 1】

<化学式 1>



前記式で、

M^1 は、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも 1 つであり、

10

M^2 は、 Si^{4+} 及び Ge^{4+} のうち選択される少なくとも 1 つであり、

M^3 は、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも 1 つであり、

M^4 は、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+}

、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 及び Bi^{3+} のうち選択される少なくとも 1 つであり、

A は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、または I^- のうち選択される少なくとも 1 つであり、

$0 < x < 1$ 、

20

$1.8 < p < 2.2$ 、 $0.8 < q < 1.2$ 、 $1 < r / q < 3$ 及び $0 < s < 0.5$ である。

【請求項 2】

20

前記ハロシリケート蛍光体の発光スペクトルで、半価幅が 125 ないし 220 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロシリケート蛍光体。

【請求項 3】

発光ダイオードと、

請求項 1 または 2 のうちいずれか 1 項に記載のハロシリケート蛍光体と、を含むことを特徴とする白色発光素子。

【請求項 4】

30

前記発光ダイオードは、青色または UV 発光ダイオードであることを特徴とする請求項 3 に記載の白色発光素子。

【請求項 5】

30

青色蛍光体、緑色蛍光体及び赤色蛍光体から選択された一つ以上をさらに含むことを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の白色発光素子。

【請求項 6】

前記青色蛍光体は、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{11}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 及び $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ よりなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の白色発光素子。

【請求項 7】

40

前記緑色蛍光体は、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 及び $\text{BaMg}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} よりなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の白色発光素子。

【請求項 8】

前記赤色蛍光体は、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 、 Bi^{3+} 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}) : \text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_5$

50

Eu^{3+} , Mo^{6+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3$: Eu^{3+} , Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} , Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{BO}_3$: Eu^{3+} , Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})(\text{P}, \text{V})\text{O}_4$: Eu^{3+} , Bi^{3+} 及び $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} よりなる群から選択された一つ以上であることを特徴とする請求項5に記載の白色発光素子。

【請求項9】

前記ハロシリケート蛍光体の放出スペクトルのピーク波長は、520ないし670nmであることを特徴とする請求項3~8のいずれか1項に記載の白色発光素子。

【請求項10】

前記白色発光素子は、信号灯、通信機器の光源、ディスプレイ装置のバックライトまたは照明用であることを特徴とする請求項3~9のいずれか1項に記載の白色発光素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ハロシリケート(halo silicate)蛍光体及びこれを含む白色発光素子に関する。さらに詳細には、広い半価幅を持つハロシリケート蛍光体及びこれを含む白色発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、光システムとして蛍光灯及び白熱灯が広く使われる。しかし、蛍光灯で使われるHgは環境問題を引き起こす。また、前記従来光システムは寿命が非常に短いだけではなく、その効率も非常に低いため、省エネ側面で望ましくない。これに対して最近多くの研究が行われて白色発光素子の効率が増大した。

20

【0003】

これらの白色発光素子を具現する方法は、UV LED(Light Emission Diode)を光源として利用し、光の三原色である三原色蛍光体を励起させて白色を具現する方式、青色LEDを光源として使用して赤色及び緑色蛍光体を励起させて白色を具現する方式、または青色LEDを光源として使用して黄色蛍光体を励起させることによって白色を具現する方式に大別される。

【0004】

30

前記3つの方法のうち、青色LEDを光源として使用して、黄色蛍光体を励起させることによって白色を具現する方式は、青色LEDに黄色蛍光体として $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{2+}$ などを結合して、白色光を作成する方式が主になっている。特に、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}: \text{Ce}^{3+}$ の場合、優秀な効率、幅広い発光バンドなどの特性のため、白色LED用として最も適した蛍光体として知られているが、赤色領域の発光が足りなくて演色性が低くて冷たい感じの白色光しか作れないという短所を持っている。

【0005】

また、オレンジ色-黄色蛍光体としてシリケート系蛍光体が開発されたが、これを青色LED光源として励起して白色光を具現する白色発光素子が知られている。関連分野の先行技術文献には、特許文献1及び2がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許出願公報第2008/0116786号明細書

【特許文献2】米国特許出願公報第2007/0145879号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の一側面は、広い半価幅を持つハロシリケート蛍光体を提供することである。

50

【0008】

本発明の他の側面は、前記ハロシリケート蛍光体の製造方法を提供することである。

【0009】

本発明のさらに他の側面は、前記ハロシリケート蛍光体を含む演色性に優れた白色発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一側面によって、下記化学式1のハロシリケート蛍光体が提供される。

【0011】

【化1】

10

<化学式1>



【0012】

前記式で、 M^1 は、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^2 は、 Si^{4+} 及び Ge^{4+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^3 は、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^4 は、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 及び Bi^{3+} のうち選択される少なくとも1つであり、 A は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、または I^- のうち選択される少なくとも1つであり、 $0 < x < 1$ 、 $1.8 < p < 2.2$ 、 $0.8 < q < 1.2$ 、 $1 < r/q < 3$ 及び $0 < s < 0.5$ である。

20

【0013】

前記ハロシリケート蛍光体の発光スペクトルの半価幅は、125ないし220nmである。

【0014】

30

本発明の他の側面によって、発光ダイオード(Light Emitting Diode、以下、LED)と、前記ハロシリケート蛍光体と、を含む白色発光素子が提供される。

【0015】

前記白色発光素子において、前記LEDは、青色LEDまたはUV LEDでありうる。

【0016】

前記白色発光素子において、青色蛍光体、緑色蛍光体及び赤色蛍光体から選択された一つ以上をさらに含む。

【0017】

前記白色発光素子において、前記青色蛍光体は、 $(Sr, Ba, Ca)_5(Po_4)_3Cl : Eu^{2+}$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$ 、 $BaAl_8O_{13} : Eu^{2+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 、 $Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8 : Eu^{2+}$ 及び $(Sr, Ca)_{10}(Po_4)_6 \cdot nB_2O_3 : Eu^{2+}$ よりなる群から選択された一つ以上である。

40

【0018】

前記白色発光素子において、前記緑色蛍光体は、 $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_2MgSi_2O_7 : Eu^{2+}$ 、 $Ba_2ZnSi_2O_7 : Eu^{2+}$ 、 $BaAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 及び $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} よりなる群から選択された一つ以上である。

【0019】

前記白色発光素子において、前記赤色蛍光体は、 $(Ba, Sr, Ca)_2Si_5N_8 :$

50

Eu^{2+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$: Eu^{2+} 、 Y_2O_3 : Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$: Eu^{2+} 、 CaLa_2S_4 : Ce^{3+} 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6$: Eu^{3+} 、 Mo^{6+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3$: Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{BO}_3$: Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})(\text{P}, \text{V})\text{O}_4$: Eu^{3+} 、 Bi^{3+} 及び $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} 、 Mn^{2+} よりなる群から選択された一つ以上である。

【0020】

前記白色発光素子において、前記ハロシリケート蛍光体の放出スペクトルのピーク波長は、520ないし670nmである。 10

【0021】

前記白色発光素子は、信号灯、通信機器の光源、ディスプレイ装置のバックライトまたは照明用である。

【発明の効果】

【0022】

本発明の一側面によれば、半価幅の広いハロシリケート蛍光体を提供でき、これを含む白色発光素子は演色性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の一具現例による白色発光素子の構造を示した概略図である。

【図2】本発明の一具現例によるハロシリケート蛍光体の400nmで励起した発光スペクトルを示したグラフである。

【図3】本発明の他の具現例によるハロシリケート蛍光体の400nmで励起した発光スペクトルを示したグラフである

【図4】本発明のさらに他の具現例によるハロシリケート蛍光体の400nmで励起した発光スペクトルを示したグラフである。

【図5】本発明の一具現例によるハロシリケート蛍光体と従来の蛍光体との発光スペクトルを比較したグラフである。

【図6】本発明の一具現例によるハロシリケート蛍光体と従来の蛍光体との発光スペクトルと、青色LEDスペクトルとの色座標上の位置を示したグラフである。 30

【図7】本発明の一具現例によるハロシリケート蛍光体及び従来の蛍光体のXRDグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の一具現例によるハロシリケート蛍光体及びこれを含む白色発光素子について詳細に説明する。

【0025】

本発明の一側面によれば、下記化学式1のハロシリケート蛍光体が提供される。

【0026】

【化2】

<化学式1>



【0027】

前記式で、 M^1 は、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^2 は、 Si^{4+} 及び Ge^{4+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^3 は、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及び Ba^{2+} のうち選択される少なくとも1つであり、 M^4 は、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 H 50

O^{3+} 、 $E r^{3+}$ 、 $Y b^{3+}$ 及び $B i^{3+}$ のうち選択される少なくとも1つであり、Aは、 F^- 、 $C l^-$ 、 $B r^-$ 、または I^- のうち選択される少なくとも1つであり、 $0 < x < 1$ 、 $1.8 < p < 2.2$ 、 $0.8 < q < 1.2$ 、 $1 < r/q < 3$ 及び $0 < s < 0.5$ である。

【0028】

前記化学式1で「・」は、本発明で請求する蛍光体を具現するために反応する金属酸化物と金属ハロゲン化物との組み合わせを意味する。

【0029】

前記ハロシリケート蛍光体は、金属イオンの組成によって、約360nmないし約470nm波長の光を吸収して、約520nmないし約670nmのピーク波長の可視光を発光させることができる。したがって、前記ハロシリケート蛍光体は緑色からオレンジ色に至る広い範囲にわたって優秀な発光を得ることができる物質である。特に、従来の $Y_3 A_{1.5} O_{1.2} : Ce^{3+}$ や $Sr_2 SiO_4 : Eu^{2+}$ よりはるかに広い約125ないし220nmに至る非常に広い半価幅を示し、単独または少量の追加蛍光体と共に青色LEDに適用するか、青色、緑色及び赤色の追加蛍光体と共にUV LEDに適用して、優秀な演色性及び色再現性を持つ白色発光素子を具現できる。このように幅広い帯域の発光が可能なのは、前記ハロシリケート蛍光体が2つ以上の相が混合されているためである。すなわち、Ca、Sr及びBaのうち1種以上のハロゲン化物と、Si及びGeのうち1種以上の酸化物との混合比である r/q の値によって、構成するそれぞれの相で発光する光の相対強度が変わって全体的な発光トーンが変わるが、 r/q が増加するほど黄色発光から緑色発光の寄与が大きくなり、 r/q が減少するほどオレンジ色発光の寄与が大きくなる。特に、光の視感度と演色性を鑑みれば、 $1 < r/q < 3$ 区間で青色LEDと結合して白色光を作ることができる良質の黄色蛍光体を具現できる。
10

【0030】

また、前記化学式1でpとqは、それぞれ2と1の場合が理想的な場合であり、組成に若干の変化の余地を与えても本発明の作用効果を有効かつ効果的に発現し得ることが確認できたものである。そのため、それぞれ理想的な値から若干の変化の余地として0.2を足すか引いて $1.8 < p < 2.2$ 、 $0.8 < q < 1.2$ の範囲を本発明の作用効果を有効かつ効果的に発現し得る範囲としてそれぞれ規定したものである。前記化学式1でsは、ドーパント(dopant)の量を表すものであるが、ドーパント(dopant)の量は最適量より多くなるほど効率の減少を示す。 Eu^{2+} をドーピングした場合q対比約0.04の時最高の効率を示したので、sの量を0.5以下に規定することによって、Euだけではなく、明細書において例示する他の色々のドーパント(dopant)のドーピング量も十分に反映できることが確認できることから、前記化学式1のsの上限値を0.5に規定したものである。前記化学式1のsの下限値を0超過にしたことは、本蛍光体の発光のためには最小限ドーパント(dopant)を入れるべきであることを意味することから、上記下限値を規定したものである。
20

【0031】

前記ハロシリケート蛍光体は、a) Ca酸化物単独、またはSr酸化物とBa酸化物のうち1種以上との混合物；b) Si酸化物単独またはGe酸化物との混合物；及びc) Eu酸化物単独またはMn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、及びBiからなる群から選択された1種以上の金属の酸化物との混合物の反応物；及びd) Ca、SrまたはBaのハロゲン化物から製造できる。
30

【0032】

前記a)、b)、c)及びd)成分の使用量は、化学式1でのp、q、r及びsが所定範囲内に入るように選択すればよい。以下の「Sr酸化物とBa酸化物のうち1種以上と混合して使用する場合」、「Si酸化物をGe酸化物と混合して使用する場合」、「Eu酸化物をA(A=Mn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びBiからなる群から選択された1種以上の金属)の酸化物と混合して使用する場合」の各混合比(モル比)は、Sr+Ba、Ge、Aが少しでも入っているという前提下(下
40

10

20

30

40

50

限を 0.0001 にした理由でもあります) に、どれくらい入るかを規定した部分と関連するものである。よって、該当元素の使用範囲(各混合比(モル比))は、本願発明において規定する物質の特性を制限しない水準で幅広く(多少任意的に)規定したものである。

【0033】

Ca 酸化物を、Sr 酸化物とBa 酸化物のうち 1 種以上と混合して使用する場合、これら間の混合比はモル比で(Sr + Ba) : Ca が 0.0001 : 1 ないし 2 : 3 でありうる。これは、Sr + Ba の和が、本発明において規定する全体物質内のアルカリ土類金属(alkali earth metal)の 40% 以下の場合に限定したものである。そもそも、Ca が存した位置に Sr 及び Ba が置換される場合、そのイオン半径の差によって本来の結晶が維持し難く、置換量が 40% 程度を超えると所望の phase(相) が形成されないとの観点から、このような範囲を規定したものである。これは十分に余裕あるように取った数値(規定範囲)といえるものである。10

【0034】

また Si 酸化物を Ge 酸化物と混合して使用する場合、これら間の混合比はモル比で Ge : Si が 0.0001 : 1 ないし 1 : 3 でありうる。これは、Ge の量が本発明で規定する全体物質内の IV 族元素の 25% 以下の場合に限定したものである。本発明で規定する蛍光体は、還元雰囲気で製造されるが、該当雰囲気で Ge は 4^+ から 2^+ に還元される傾向があつて、過量使用時所望の phase(相) を形成できないことから最大 25% 程度の範囲を規定したものである。これも十分に余裕あるように取った数値(規定範囲)といえるものである。20

【0035】

また Eu 酸化物を Mn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 及び Bi からなる群から選択された 1 種以上の金属の酸化物と混合して使用する場合、これら間の混合比はモル比で A : Eu (A = Mn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb 及び Bi からなる群から選択された 1 種以上の金属) が 0.001 : 1 ないし 9 : 1 でありうる。これは、Eu 2^+ 以外のドーパント(dopant) の量が、本発明において規定する全体物質内のドーパント(dopant) 量の 90% 以下の場合に限定したものである。本発明で規定する物質の蛍光特性は、Eu 2^+ ドーパント(dopant) によるもので、Eu 2^+ は必ず入っているべきであり、該当特性の発現のためには、全体ドーパント(dopant) 量の最小 10% は入っている必要があることから規定したものあります。30

【0036】

前記反応物質で酸化物と表示したのは、出発物質として炭酸塩、硝酸塩、水酸化物または酢酸塩などいかなるものを使用しても、高温合成時に酸化されて、結局酸化物に変わるものである。したがつて、出発物質は、酸化物のモル比が前記範囲内に入れれば、金属の酸化物だけではなく炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酢酸塩などの他の形態のものも可能である(以降の説明でも、同様とする。)。前記ハロシリケート蛍光体の出発物質のうち Ca、Sr または Ba のハロゲン化物は、2 相以上からなる蛍光体の構成元素として機能するだけではなく、融点が 800 以下であつて、1000 付近の工程温度で結晶性を高めるフラックスとしての役割を行つて、高品質の結晶のために従来のようなフラックスとして使われる物質を追加する必要がない。40

【0037】

前記白色発光素子は、高い演色指数を持つ白色光を具現できて、医療用、食料品展示用、博物館、美術館などで必須不可欠であり、高品質の生活照明に適用できる。

【0038】

前記本発明の一側面によるハロシリケート蛍光体の製造方法は、特別に制限されず、公知の技術、すなわち、固相法、液相法または気相法のいずれかによつて製造できる。

【0039】

例えば、固相法による場合、Ca 酸化物(単独または Sr 酸化物と Ba 酸化物のうち 1 種以上との混合物)；Si 酸化物(単独または Ge 酸化物との混合物)；Eu 酸化物(单50

独またはMn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、及びBiからなる群から選択された1種以上の金属の酸化物との混合物) ; 及びCa、SrまたはBaのハロゲン化物の混合粉末を備えた後、これを水素と窒素との混合ガスの還元雰囲気下で約700ないし1200で焼結する。ここで、前記混合ガスで水素の含有量は少なくとも5体積%ほどになるように調節する。

【0040】

前記Eu酸化物単独またはMn、Sb、Ce、Pr、Nd、Sm、Tb、Dy、Ho、Er、Yb、及びBiからなる群から選択された1種以上の金属の酸化物との混合物は、熱処理時に蛍光体結晶の内部にイオンでドーピングされて、ハロシリケート蛍光体が発光する時に賦活剤として作用する。

10

【0041】

前記合成温度が700未満ならば、合成反応が円滑に行われずに所望の発光強度を得られず、1200を超過すれば、目的物が溶解されてガラス相が形成されて発光強度が低下し、所望の物性を得難い。

【0042】

このように得た焼結体を粉末に粉碎し、蒸溜水で洗浄して所望の蛍光体を得ることができる。

【0043】

本発明の他の側面によれば、前記ハロシリケート蛍光体を含む白色発光素子が提供される。

20

【0044】

前記白色発光素子で、前記LEDは青色またはUV LEDであり、励起光源のピーク波長帯域が360ないし470nm範囲でありうる。

【0045】

前記白色発光素子で、前記ハロシリケート蛍光体の放出スペクトルのピーク波長は520ないし670nmでありうる。

【0046】

前記白色発光素子は青色蛍光体、緑色蛍光体及び赤色蛍光体から選択された一つ以上をさらに含むことができる。

【0047】

前記青色蛍光体の例には、(Sr, Ba, Ca)₅(PO₄)₃C₁: Eu²⁺、BaMg₂Al₁₆O₂₇: Eu²⁺、Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺、BaAl₈O₁₃: Eu²⁺、BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺、Sr₂Si₃O₈·2SrCl₂: Eu²⁺、Ba₃MgSi₂O₈: Eu²⁺、(Sr, Ca)₁₀(PO₄)₆·nB₂O₃: Eu²⁺などを挙げることができ、これらを一つ以上混合して含むことができる。

30

【0048】

前記緑色蛍光体の例には、(Ba, Sr, Ca)₂SiO₄: Eu²⁺、Ba₂MgSi₂O₇: Eu²⁺、Ba₂ZnSi₂O₇: Eu²⁺、BaAl₂O₄: Eu²⁺、SrAl₂O₄: Eu²⁺、BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺、Mn²⁺、BaMg₂Al₁₆O₂₇: Eu²⁺、Mn²⁺などを挙げることができ、これらを一つ以上混合して含むことができる。

40

【0049】

前記赤色蛍光体の例には、(Ba, Sr, Ca)₂Si₅N₈: Eu²⁺、(Sr, Ca)AlSiN₃: Eu²⁺、Y₂O₃: Eu³⁺、Bi³⁺、(Ca, Sr)S: Eu²⁺、CaLa₂S₄: Ce³⁺、(Sr, Ca, Ba)₂P₂O₇: Eu²⁺、Mn²⁺、(Ca, Sr)₁₀(PO₄)₆(F, Cl): Eu²⁺、Mn²⁺、(Y, Lu)₂WO₆: Eu³⁺、Mo⁶⁺、(Gd, Y, Lu, La)₂O₃: Eu³⁺、Bi³⁺、(Gd, Y, Lu, La)₂O₂S: Eu³⁺、Bi³⁺、(Gd, Y, Lu, La)(P, V)O₄: Eu³⁺、Bi³⁺及び(Ba, Sr, Ca)MgP₂O₇: Eu²⁺、Mn²⁺よりなる群から選択

50

された一つ以上でありうる。

【0050】

図1は、本発明の一実施形態（一具現例）による白色発光素子の構造を示した概略図であり、高分子レンズタイプの表面実装型白色発光素子を示した図面である。ここで高分子レンズの一実施形態としてエポキシレンズを使用する。

【0051】

図1を参照して、UV LEDチップ10は、金ワイヤー20を通じて電気リード線30とダイボンディングされ、本発明の一側面によるハロシリケート蛍光体を含有する蛍光体組成物40を含むように、エポキシモールド（エポキシモルディング）層50が形成されている。そして、図1で成形モールド60の内部は、アルミニウムまたは銀でコーティングされた反射膜で形成され、これはダイオードから放出された光を上方に反射させる役割及び適当量のエポキシを溜める役割を行う。10

【0052】

前記エポキシモールド層50の上部にはエポキシドームレンズ70が形成されており、このエポキシドームレンズ70は、所望の指向角によって形態が変化できる。

【0053】

本発明の一側面による白色発光素子は、図1の構造のみで限定されるものではなく、この他に、他の構造、例えば、白色発光素子に蛍光体が実装されるタイプ、砲弾型、PCB（Printed Circuit Board）タイプの表面実装型タイプの構造を持つ白色発光素子でありうる。20

【0054】

本発明の一側面によるハロシリケート蛍光体は、前述の白色発光素子以外に水銀ランプ、キセノンランプなどのランプまたは自発光液晶表示素子（LCD）にも適用できる。

【実施例】

【0055】

以下、本発明の実施形態（具現例）を下記の実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明の範囲が下記の実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

<実施例1>

式1； $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.2\text{CaCl}_2 : 0.025\text{Eu}^{2+}$ の製造

固相反応法を使用して製造した。すなわち、原料粉末 CaCO_3 6.66g、 SiO_2 2g、及び Eu_2O_3 0.30gを、乳鉢を利用して30分間混合した。混合された粉末をアルミナ反応容器に入れて、大気下で1000度5時間熱処理して $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} = 5.73\text{g}$ を得た。前記 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} = 5.73\text{g}$ と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 5.87\text{g}$ とを、乳鉢を利用して30分ほど混合し、最終的に H_2/N_2 （体積比）=5/95雰囲気下、1000度8時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式1の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は200nmであった。30

【0057】

<実施例2>

式2； $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.7\text{CaCl}_2 : 0.025\text{Eu}^{2+}$ の製造

前記実施例1と同様の方法で $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} = 5.73\text{g}$ を得た。前記 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+} = 5.73\text{g}$ と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 8.7\text{g}$ とを、乳鉢を利用して30分ほど混合し、最終的に H_2/N_2 （体積比）=5/95雰囲気下、1000度8時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式2の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は165nmであった。40

【0058】

<実施例3>

式3； $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2.1\text{CaCl}_2 : 0.025\text{Eu}^{2+}$ の製造

10

20

40

50

前記実施例 1 と同様の方法で $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 5.73 g を得た。前記 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 5.73 g と $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10.7 g を、乳鉢を利用して 30 分ほど混合し、最終的に H_2 / N_2 (体積比) = 5 / 95 雰囲気下、1000 で 8 時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式 3 の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は 130 nm であった。

【0059】

<比較例 1>

式 4 ; $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ の製造

固相反応法を使用して製造した。すなわち、原料粉末 CaCO_3 6.66 g、 SiO_2 2 g、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.00 g 及び Eu_2O_3 0.30 g を、乳鉢を利用して 30 分間混合した。混合された粉末をアルミナ反応容器に入れて、 H_2 / N_2 (体積比) = 5 / 95 雰囲気下、1000 で 8 時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式 4 の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は 100 nm であった。

【0060】

<比較例 2>

式 5 ; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ の製造

固相反応法を使用して製造した。すなわち、原料粉末 Y_2O_3 4.00 g、 Al_2O_3 3.20 g 及び CeO_2 0.34 g を、乳鉢を利用して 30 分間混合した。混合された粉末をアルミナ反応容器に入れて、 H_2 / N_2 (体積比) = 5 / 95 雰囲気下、1400 で 6 時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式 5 の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は 120 nm であった。

【0061】

<比較例 3>

式 6 ; $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ の製造

固相反応法を使用して製造した。すなわち、原料粉末 SrCO_3 8.00 g、 SiO_2 1.65 g、及び Eu_2O_3 0.12 g を、乳鉢を利用して 30 分間混合した。混合された粉末をアルミナ反応容器に入れて、 H_2 / N_2 (体積比) = 5 / 95 雰囲気下、1300 で 6 時間焼成した。焼成が終わったサンプルを乳鉢で粉碎し、常温の蒸溜水で粉末を洗浄して上記式 6 の蛍光体粉末を得た。得られた蛍光体の発光スペクトルで、半価幅は 100 nm であった。

【0062】

図 2 ないし図 4 は、それぞれ実施例 1 ないし実施例 3 で製造した蛍光体の 400 nm で励起された発光スペクトルを示したグラフである。図 5 は、実施例 1 及び比較例 2 と比較例 3 で製造された蛍光体の発光スペクトルを示したグラフである。このグラフから、本発明の一実現例による蛍光体の半価幅がはるかに広いということが分かる。

【0063】

図 6 は、実施例 1 及び比較例 2 と比較例 3 で製造された蛍光体の色座標を示したものである。この図面から、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ (比較例 2) や $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ (比較例 3) と共に、本発明 (実施例 1) の蛍光体も青色 LED に適用されることによって白色光を得ることができるということが分かる。

【0064】

図 7 は、本発明の実施例 1 ないし 3 及び比較例 1 による蛍光体の XRD (X-ray Diffraction) 結果を示すグラフである。前記図面から、出発物質のうち CaCl_2 が一定範囲内でその含有量が増加するにつれて、比較例 1 の場合には表れていない新たなピークの相対強度が大きくなるということが分かる。したがって、本発明の実現例によるハロシリケート蛍光体は、単一相ではない 2 相以上の混合物であることが分かる。 r/q が 1.2 から 1.7、2.1 に増加するにつれて、公知の $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 相

10

20

30

40

50

に比べて、従来に報告されていない新たな相の相対量が増加しつつある。また図2ないし図4の発光ピークの変化が、新たな相の増加から始まるということが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0065】

本発明は、光システム関連の技術分野に好適に用いられる。

【符号の説明】

【0066】

10 L E Dチップ、

20 金ワイヤー、

30 電気リード線、

40 蛍光体組成物、

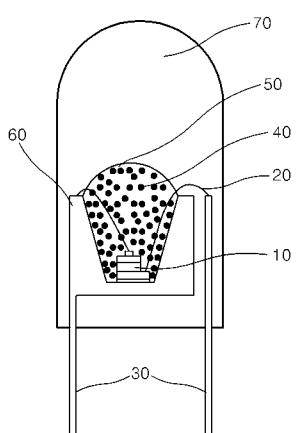
50 エポキシモールド(エポキシモルディング)層、

60 成形モールド、

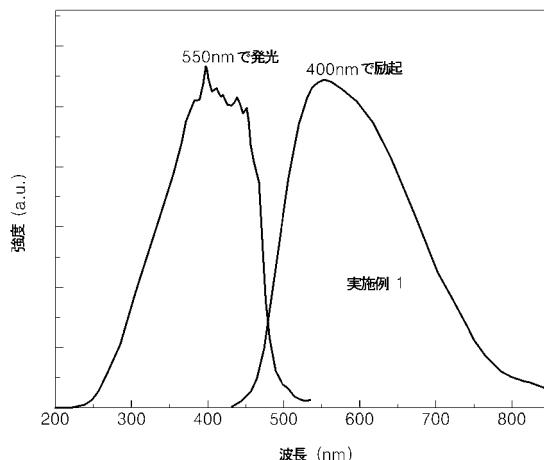
70 エポキシドームレンズ。

10

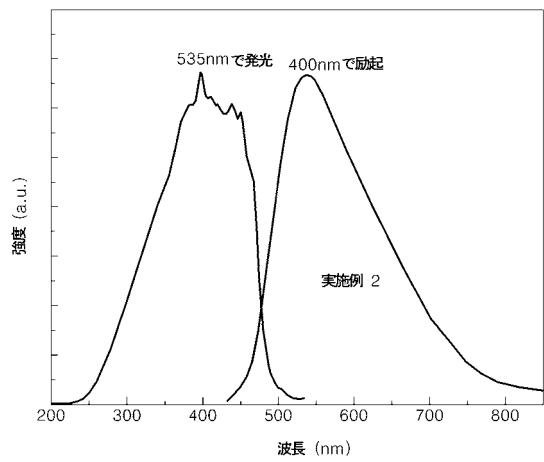
【図1】



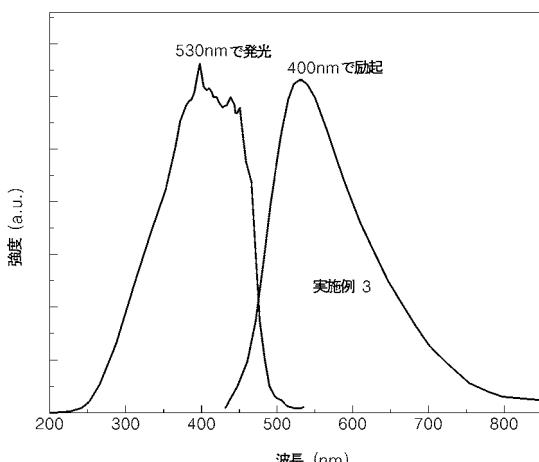
【図2】



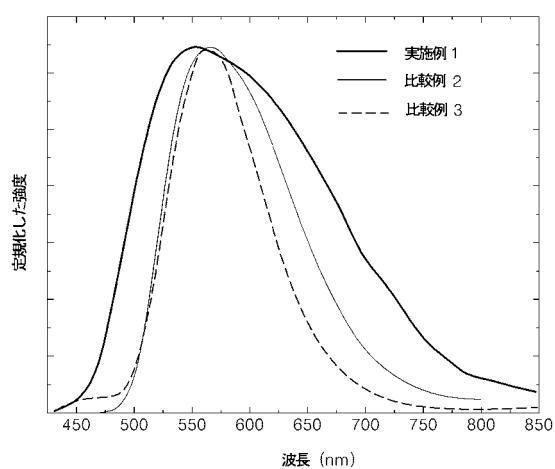
【図3】



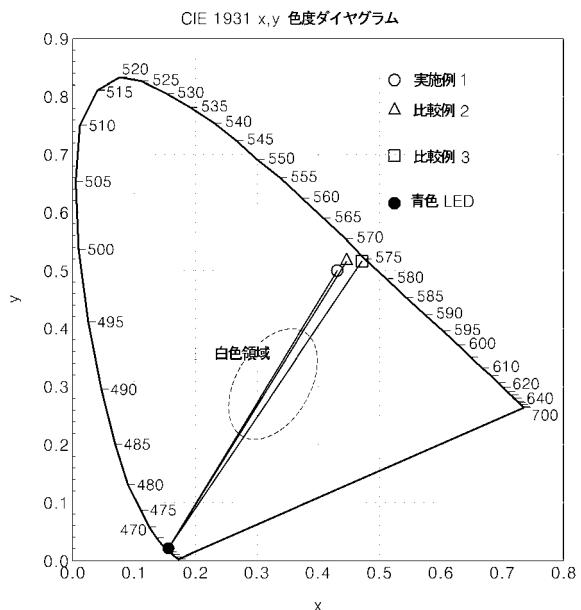
【図4】



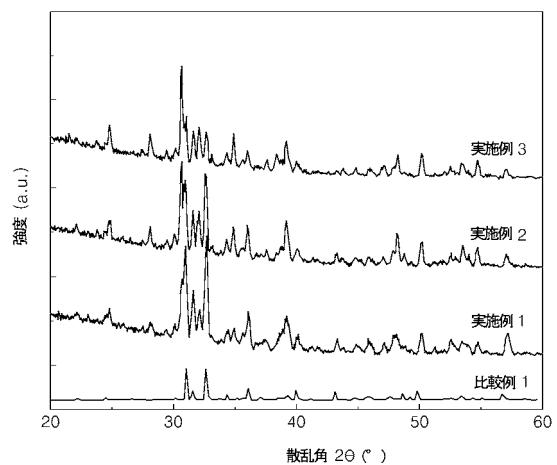
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
|------------------------|--------------|------------|
| C 09 K 11/56 (2006.01) | C 09 K 11/56 | C P C |
| C 09 K 11/08 (2006.01) | C 09 K 11/08 | J |
| C 09 K 11/64 (2006.01) | C 09 K 11/64 | C P M |
| C 09 K 11/84 (2006.01) | C 09 K 11/84 | C P D |
| H 01 L 33/50 (2010.01) | H 01 L 33/00 | 4 1 0 |

(72)発明者 金 泰 坤

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14 - 1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 窪田 俊一

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 シンナムシル6団地建栄アパート663 - 1502

(72)発明者 金 泳 植

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14 - 1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 任 承 宰

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14 - 1番地 三星綜合技術院内

F ターム(参考) 4H001 CA04 CA05 XA07 XA08 XA09 XA12 XA13 XA14 XA15 XA17
XA20 XA23 XA27 XA30 XA32 XA35 XA38 XA39 XA53 XA56
XA57 XA64 XA71 YA25 YA63 YA90
5F041 AA11 DA07 DA12 DA16 DA20 DA26 DA44 DA57 DB01 EE25