

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6496738号  
(P6496738)

(45) 発行日 平成31年4月3日 (2019.4.3)

(24) 登録日 平成31年3月15日 (2019.3.15)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 11/61 (2006.01)

C09K 11/61

C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/08

G

C09K 11/80 (2006.01)

C09K 11/80

C09K 11/59 (2006.01)

C09K 11/59

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/64

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-542720 (P2016-542720)  
 (86) (22) 出願日 平成26年12月16日 (2014.12.16)  
 (65) 公表番号 特表2017-503886 (P2017-503886A)  
 (43) 公表日 平成29年2月2日 (2017.2.2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/070465  
 (87) 国際公開番号 W02015/102876  
 (87) 国際公開日 平成27年7月9日 (2015.7.9)  
 審査請求日 平成29年11月29日 (2017.11.29)  
 (31) 優先権主張番号 6152/CHE/2013  
 (32) 優先日 平成25年12月30日 (2013.12.30)  
 (33) 優先権主張国 インド (IN)

(73) 特許権者 390041542  
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 123  
 45、スケネクタデイ、リバーロード、1  
 番  
 (74) 代理人 100137545  
 弁理士 荒川 聡志  
 (74) 代理人 100105588  
 弁理士 小倉 博  
 (74) 代理人 100129779  
 弁理士 黒川 俊久  
 (74) 代理人 100113974  
 弁理士 田中 拓人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐湿性蛍光体組成物及び関連する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

$K_3AlF_6$  及び / 又は  $K_2NaAlF_6$  の組成物を含む無マンガンフッ化物錯体で被覆された  $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  の粒子を含む蛍光体組成物であって、 $K_3AlF_6$  及び / 又は  $K_2NaAlF_6$  が  $K_2SiF_6$  の水溶解度よりも低い水溶解度を有し、  
 無マンガンフッ化物錯体とその重量を基準にして 50 重量 % 未満の量の  $K_2SiF_6$  をさらに含む、蛍光体組成物。

【請求項 2】

光源と、

光源に輻射結合した蛍光体組成物と

を備える照明装置であって、蛍光体組成物が、 $K_3AlF_6$  及び / 又は  $K_2NaAlF_6$  の組成物を含む無マンガンフッ化物錯体で被覆された  $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  の粒子を含んでおり、 $K_3AlF_6$  及び / 又は  $K_2NaAlF_6$  の組成物が  $K_2SiF_6$  の水溶解度よりも低い水溶解度を有し、

無マンガンフッ化物錯体とその重量を基準にして 50 重量 % 未満の量の  $K_2SiF_6$  をさらに含む、照明装置。

【請求項 3】

光源が、370 ~ 500 nm の範囲にピーク波長を有する光を放射する半導体発光ダイオード (LED) である、請求項 2 記載の照明装置。

【請求項 4】

ハウジング内で光源及び蛍光体組成物を取り囲む封止材料をさらに含む、請求項 2 又は 3 記載の照明装置。

【請求項 5】

蛍光体組成物が光源の表面に配置されている、請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項記載の照明装置。

【請求項 6】

蛍光体組成物が封止材料中に分散している、請求項 4 記載の照明装置。

【請求項 7】

蛍光体組成物が、 $\text{Ce}^{3+}$  賦活ガーネット、 $\text{Eu}^{2+}$  賦活アルカリ土類オルトケイ酸塩、又は  $\text{Ce}^{3+}$  賦活  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4(\text{F}, \text{O})$  の 1 種以上をさらに含む、請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項記載の照明装置。

10

【請求項 8】

$\text{K}_3\text{AlF}_6$  及び / 又は  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  の組成物を含む無マンガンフッ化物錯体であって、 $\text{K}_3\text{AlF}_6$  及び / 又は  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  の組成物が  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  の水溶解度よりも低い水溶解度を有する無マンガンフッ化物錯体の飽和溶液を、固体の形態の  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  蛍光体と組合せてスラリーを形成する工程と、スラリーを濾過する工程と、スラリーから生成物を単離する工程とを含み、

無マンガンフッ化物錯体とその重量を基準にして 50 重量 % 未満の量の  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  をさらに含む、蛍光体組成物を製造する方法。

20

【請求項 9】

飽和溶液の調製が、少なくとも  $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$  及び  $\text{NH}_4\text{F}$  からなる群から選択される酸中で飽和溶液を調製することを含む、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

組合せる工程が、連続的に攪拌したベッセル内で固体の形態の  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  上に飽和溶液を注ぐことを含む、請求項 8 又は 9 記載の方法。

【請求項 11】

生成物の単離が、スラリーを乾燥させることを含む、請求項 8 乃至 10 のいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 12】

固体の形態の  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  を、 $\text{K}_3\text{AlF}_6$  及び / 又は  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  の組成物を含む無マンガンフッ化物錯体の飽和溶液と組合せて得られる蛍光体組成物であって、 $\text{K}_3\text{AlF}_6$  及び / 又は  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  の組成物が  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  の水溶解度よりも低い水溶解度を有し、

無マンガンフッ化物錯体とその重量を基準にして 50 重量 % 未満の量の  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  をさらに含む、蛍光体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、一般に赤色発光蛍光体、特に耐湿性赤色発光蛍光体に関する。さらに具体的には、本発明は、耐湿性  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$  並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

米国特許第 7358542 号、同第 7497973 号及び同第 7648649 号に記載された  $\text{Mn}^{4+}$  賦活フッ化物錯体材料に基づく赤色発光蛍光体を、 $\text{YAG} : \text{Ce}$  その他のガーネット組成物のような黄色 / 緑色発光蛍光体と併用すると、青色 LED から、現行の蛍光ランプ、発熱ランプ及びハロゲンランプで得られるものと同等の温かみのある白色光（黒体軌跡上  $\text{CCT} < 5000 \text{ K}$ 、演色評価数（CRI） $> 80$ ）を達成することができる。これらの材料は青色光を強く吸収して、約 610 ~ 635 nm で効率的に発光し、深赤

50

/近赤外 (N I R) の発光をほとんど伴わない。

【 0 0 0 3 】

Mn<sup>4+</sup>ドープフッ化物ホストを用いた照明システムの効率及びCRIは極めて高くすることができるが、使用条件下で分解を起こし易いことが潜在的な制約となっている。米国特許第8252613号に記載されるように、合成後の後処理を用いてこうした分解を低減することができる。しかし、性能及び安定性の向上した材料の開発が望まれている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 欧州特許出願公開第 2 5 0 8 5 8 6 号

10

【 発明の概要 】

【 0 0 0 5 】

一態様では、本発明は、マンガンを含まないフッ化物錯体（以下、「無マンガンフッ化物錯体」という。）で被覆されたK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>の粒子を含む蛍光体組成物に関する。無マンガンフッ化物錯体は、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物（式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。）を含む。式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物は、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の水溶解度よりも低い水溶解度を有する。

【 0 0 0 6 】

一態様では、本発明に係る照明装置は、光源と、光源に輻射結合した蛍光体組成物とを備える。蛍光体組成物は、無マンガンフッ化物錯体で被覆されたK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>の粒子を含む。無マンガンフッ化物錯体は、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物（式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。）を含む。式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物は、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の水溶解度よりも低い水溶解度を有する。

20

【 0 0 0 7 】

別の態様では、本発明は、蛍光体組成物の製造方法に関する。本方法は、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物（式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。）を含む無マンガンフッ化物錯体の飽和溶液を、固体の形態のK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>蛍光体と組合せてスラリーを形成することを含んでおり、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物は、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の水溶解度よりも低い水溶解度を有する。本方法はさらに、スラリーを濾過し、スラリーから生成物を単離することを含む。

30

【 0 0 0 8 】

一態様では、本発明は、固体の形態のK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>を、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物（式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。）を含む無マンガンフッ化物錯体の飽和溶液と組合せて得られる蛍光体組成物であって、式I: A<sub>3</sub>[MF<sub>6</sub>]の組成物は、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の水溶解度よりも低い水溶解度を有する蛍光体組成物に関する。

【 0 0 0 9 】

40

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点については、図面と併せて以下の詳細な説明を参照することによって理解を深めることができるであろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【 図 1 】 K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>蛍光体組成物の顕微鏡写真である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態に係る式Iの無マンガンフッ化物錯体で被覆されたK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>の粒子を含有する蛍光体組成物の顕微鏡写真である。

【 図 3 】 本発明の一実施形態に係る照明装置の概略断面図である。

【 図 4 】 本発明の別の実施形態に係る照明装置の概略断面図である。

【 図 5 】 本発明のさらに別の実施形態に係る照明装置の概略断面図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

本明細書及び特許請求の範囲で用いられる近似表現は、数量を修飾し、その数量が関係する基本機能に変化をもたらさない許容範囲内で変動し得る数量を表現する際に適用される。したがって、「約」のような用語で修飾された値は、その厳密な数値に限定されない。場合によっては、近似表現は、その値を測定する機器の精度に対応する。明細書及び特許請求の範囲において、単数形で記載したものであっても、前後関係から明らかでない限り、複数の場合も含めて意味する。

## 【0012】

本明細書で用いる「蛍光体」、「蛍光体組成物」又は「蛍光体材料」という用語は、1種類の蛍光体組成物及び耐湿性蛍光体組成物の双方を意味し、ある実施形態では被覆蛍光体組成物を意味する。

## 【0013】

本発明の一実施形態では、蛍光体組成物は、固体の形態の $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ を無マンガニフッ化物錯体の飽和溶液と組合せて得られる。無マンガニフッ化物錯体は、式I： $A_3[MF_6]$ の組成物（式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。）を含む。一実施形態では、式I： $A_3[MF_6]$ の組成物の水溶解度は、 $K_2SiF_6$ の水溶解度よりも低い。発明者らは、得られる蛍光体組成物は無マンガニフッ化物錯体で被覆された $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ の粒子を含んでいて、水分に起因する分解に対して高い耐性をもたらすと考えている。図1及び図2は、それぞれ、調製したままの $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ （当技術分野で公知）の顕微鏡写真、及び以下の実施例に記載した通り $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ を $K_3AlF_6$ を含む飽和溶液1と組合せて得られた蛍光体組成物の顕微鏡写真を示す。図2の顕微鏡写真は、実質的に被覆された粒子を示すことが分かる。

## 【0014】

蛍光体組成物はコア-シェル構造を有し得る。コア蛍光体粒子、つまり $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ の実質的にすべてを、マンガンを含まない材料（「シェル蛍光体」ともいう。）で被覆してもよい。好適には、皮膜は、コア粒子と比較して、高温高湿度条件下で分解が格段に少なく、コア粒子を周囲水分の影響から保護する。好ましい実施形態では、すべての粒子が無マンガニフッ化物錯体で被覆される。ただし、処理条件下で少数の粒子が完全に被覆されなかったとしても、大半の用途については蛍光体の全体的な特徴は悪影響を受けないであろう。

## 【0015】

本明細書で用いるフッ化物錯体は配位化合物であり、1以上の配位中心（例えば、上記の例の「M」）が、配位子として作用するフッ化物イオンで取り囲まれており、必要に応じて、対イオン（例えば、上記の例の「A」又は「E」）で電荷が補償される。これらのフッ化物錯体はさらに、賦活イオン、例えばマンガニオン（ $Mn^{4+}$ ）を含んでいてもよく、マンガンドープフッ化物蛍光体と呼ぶこともできる。賦活イオン（ $Mn^{4+}$ ）も配位中心として作用し、ホスト格子の中心（例えばM）の一部を置換する。ホスト格子（対イオンを含む）は、賦活イオンの励起及び発光特性をさらに変更させることができる。

## 【0016】

マンガンドープコアフッ化物 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ の個々の粒子の被覆には、様々な無マンガニフッ化物錯体を使用し得る。さらに、コア材料のホスト組成物（例えば、 $K_2SiF_6$ ）の使用が、格子パラメーター及び屈折率のような各種特徴のミスマッチ（得られる被覆蛍光体組成物の発光特性に悪影響を与えかねない）を避けるための無マンガニ皮膜に望ましい選択であることもある。しかし、 $K_2SiF_6$ は、水に対する溶解性/反応性のため、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ の被覆に適した皮膜材料とならないことがある。 $K_2SiF_6$ は水と反応しかねず、特に、湿性雰囲気中で分解しかねない。

## 【0017】

本明細書で用いる「水溶解度」又は「水に対する溶解度」は、組成物の水中溶解度及び

10

20

30

40

50

反応性をいう。一実施形態では、組成物は水に溶解し得る。別の実施形態では、組成物は水と化学反応し得る。例えば、 $K_2SiF_6$ は水に溶解せず、水と反応して若干の沈殿 / 生成物を生じる。

#### 【0018】

式 I :  $A_3[MF_6]$  (式中、AはNa、K、Rb、Cs、Li、Mg、Ag及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、La、ランタニド、Bi及びそれらの組合せから選択される。)の数多くの無マンガンフッ化物錯体について、 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 蛍光体との適合性(例えば、ホスト材料 $K_2SiF_6$ との格子マッチング)並びに耐湿性を分析するための水中溶解度を調べた。

#### 【0019】

表1は、式Iの無マンガンフッ化物錯体組成物の幾つかの例を、格子パラメーター及び水中溶解度(以下の実施例に記載の通り測定)と共に示す。組成物試料2~7が $K_2SiF_6$ の格子パラメーターと同程度の格子パラメーターを有していて、 $K_2SiF_6$ と許容範囲内の格子マッチングを有していると認められる。さらに、試料2、4及び7は $K_2SiF_6$ よりも低い水中溶解度を有する。

#### 【0020】

#### 【表1】

表1

試料	蛍光体組成物	格子パラメーター	水中溶解度
1	$K_2SiF_6$	8.184	11 %
2	$K_3AlF_6$	8.405	1 %
3	$Na_3AlF_6$	7.962	12 %
4	$K_2NaAlF_6$	8.122	2 %
5	$Rb_3AlF_6$	8.5	-
6	$NaAg_2AlF_6$	7.94	22 %
7	$K_2LiAlF_6$		5.21
8	$Na_2LiAlF_6$	7.639	3.5 %
9	$Li_3AlF_6$	11.98	-
10	$Cs_2KAlF_6$	8.88	-
11	$Cs_2RbAlF_6$	9.05	-
12	$Cs_3AlF_6$	9.212	-
13	$KMgAlF_6$	9.95	-

本発明のある実施形態は、固体の形態の $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ を、式I :  $A_3[MF_6]$ の組成物(式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。)を含む無マンガンフッ化物錯体の飽和溶液と組合せて得られる蛍光体組成物を提供する。Aはさらに、約50%の量のLi、Ag又はそれらの組合せを含んでもよい。

#### 【0021】

ある実施形態では、蛍光体組成物は、式I :  $A_3[MF_6]$ の組成物(式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。)を含む無マンガンフッ化物錯体で被覆された $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子を含む。ある実施形態では、無マンガンフッ化物は、式I :  $A_3[AlF_6]$ (式中、Aは、Na、K及びそれらの組合せから選択される。)の組成物を含む。さらに、ある実施形態では、 $K_2SiF_6$ の水中溶解度よりも低い水中溶解度を有する式I :  $A_3[MF_6]$ の無マンガンフッ化物錯体組成物が望ましい。例えば、 $K_3AlF_6$ 及び $K_2NaAlF_6$ は、 $K_2SiF_6$ の水中溶解度よりも低い水中溶解度を有する。

#### 【0022】

ある実施形態では、無マンガルフッ化物錯体は、 $K_2SiF_6$ をさらに含んでもよい。後述の $K_2SiF_6$ 粒子を被覆するための $A_3[MF_6]$ の飽和溶液を調製する際に、所定量の $K_2SiF_6$ を添加してもよい。

【0023】

各種の出発材料、適当な酸化状態のマンガノ賦活剤を与えるための方法などに応じて、マンガンドープ又は無マンガルフッ化合物の様々な調製方法を使用できる。好ましい方法の幾つかは米国特許第7497973号に記載されている。

【0024】

本発明の実施形態で提供する耐湿性被覆 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 蛍光体組成物は、生成物の様々な吸収場に対応する電磁励起に対して強い赤色発光特性をもつ。これらの蛍光体は、望ましくは照明又はディスプレイシステムに使用できる。本発明の一実施形態は、光源に輻射結合した蛍光体組成物を備える照明装置に関する。

【0025】

本発明に係る照明装置又は発光アセンブリ又はランプ10の断面図を図3に示す。照明装置10は、発光ダイオード(LED)チップ12として示す半導体光源と、LEDチップに電気的に取り付けられた導線14とを備える。導線14は、厚い導線フレーム16で支持された薄いワイヤであってもよいし、導線は自立式電極であってもよく、導線フレームを省いてもよい。導線14はLEDチップ12に電流を供給して、LEDチップ12を発光させる。

【0026】

LEDチップ12は、そこから放射された光を蛍光体に導いたときに白色光を生じることのできる半導体青色又は紫外光源であればよい。特に、半導体光源は、約250nm超約550nm未満の発光波長を有する式 $In_iGa_jAl_kN$ (式中、 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ 、及び $i+j+k=1$ )の窒化化合物半導体に基づく青色発光LED半導体ダイオードとすることができる。具体的には、チップ12は約400~約500nmのピーク発光波長を有する近UV又は青色発光LEDとすることができる。さらに具体的には、チップ12は、約440~460nmにピーク発光波長を有する青色発光LEDとすることができる。かかるLED半導体は当技術分野で公知である。

【0027】

本明細書に記載した本発明の例示的な構造に関する一般的な説明は、無機LED系光源に関するものであるが、LEDチップは、別途明示しない限り、有機発光構造その他の光源に置き換えてもよく、LEDチップ又は半導体に関する記載は適当な光源の代表例にすぎない。

【0028】

照明装置10において、蛍光体材料22はLEDチップ12の表面に配置され、チップ12と輻射結合している。蛍光体材料22はLEDチップ12上に適当な方法で堆積することができる。蛍光体材料22は、上述の通り、無マンガルフッ化物蛍光体の層で被覆された $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ の粒子を含む組成物を含む。輻射結合とは、LEDチップ12からの光が蛍光体に伝達されて、蛍光体が異なる波長の光を発光することを意味する。特定の実施形態では、LEDチップ12は青色LEDであり、蛍光体材料22は、本発明の態様に係る赤色発光蛍光体と、セリウムドープイットリウムアルミニウムガーネット $Ce:YAG$ のような黄緑色蛍光体とのブレンドを含む。LEDチップ12から放射される青色光は蛍光体材料22から放射される赤色光及び黄緑色光と混合し、発光(矢印24で示す)は白色光にみえる。

【0029】

図3に関して、LEDチップ12を外囲器18内に封入してもよく、囲器18はLEDチップ及び封止材料20を取り囲む。囲器18は、例えばガラス又はプラスチックなどでよい。LEDチップ12は封止材料20で囲繞し得る。封止材料20は、低温ガラスでもよいし、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーでもよく、当技術分野で公知の樹脂、例えばシリコン又はエポキシ樹脂であってもよい。さらに、散乱粒子を封止材料20中に埋め

10

20

30

40

50

込んでもよい。散乱粒子は、例えばアルミナ又はチタニアとすることができる。散乱粒子は、LEDチップから放射される指向性の光を効果的に散乱し、好ましくは無視できる量の吸収しか呈さない。別の実施形態では、ランプ10は封止材料しか備えておらず、外側の外囲器18がなくてもよい。LEDチップ12は、例えば、導線フレーム16で、自立式電極で、外囲器18の基部で、或いはシェル又は導線フレームに取り付けられたベDESTAL（不図示）で支持してもよい。

#### 【0030】

図4は、本発明の好ましい態様に係る照明装置の第2の好ましい構造を示す。図3～図5の対応する番号（例えば、図3の12と図4の112）は、別途明示しない限り、各々の図における対応する構造に関する。図4の実施形態の構造は、図3の構造と同様であるが、蛍光体材料122が、LEDチップ112上に直接形成されるのではなく、封止材料120中に分散している点で異なる。蛍光体（粉体の形態）122は、封止材料120の1カ所に分散させてもよいが、さらに好ましくは封止材料の体積全体に分散させる。LEDチップ112から放射される光（矢印126で示す）は蛍光体122から放射される光と混合し、混合光は白色光124としてみえる。蛍光体を封止材料120中に分散させる場合、蛍光体粉体をポリマー前駆体に添加して、LEDチップ112の周りに塗工してもよい。次いでポリマー前駆体を硬化させてポリマーを固化させればよい。トランスファー成形のような他の公知の蛍光体分散法も使用できる。

#### 【0031】

図5は、本発明のある好ましい態様に係る照明装置の第3の構造を示す。図5に示す実施形態の構造は、図3の構造と同様であるが、蛍光体材料222がLEDチップ212上に形成されるのではなく、外囲器218の表面を被覆している点で異なる。蛍光体材料222は、好ましくは、外囲器218の内側表面に被覆される。しかし、所望により、蛍光体を外囲器の外側表面に被覆してもよい。蛍光体222は、外囲器の表面全体に被覆してもよいし、外囲器の表面の上部のみに被覆してもよい。LEDチップ212から放射される光226は、蛍光体222から放射される光と混合し、混合光は白色光224としてみえる。無論、図3～図5の構造を組合せてもよく、蛍光体を2又は3つのすべての位置に配置してもよいし、例えば外囲器とは別の他の任意の適当な位置に配置してもよいし、LEDに統合してもよい。

#### 【0032】

ある実施形態では、蛍光体材料は、所望の色点、色温度又は演色をもたらすために追加の蛍光体を含んでおり、蛍光体のブレンドを照明装置に使用し得る。約250～550nmの範囲の光を発光する青色又は近紫外LEDとの組合せで照明装置に用いる場合、アセンブリから放射される光は白色光となるであろう。得られる光の白色をカスタマイズするとともに高いCRI源をもたらすため、緑色、青色、オレンジ色その他色の蛍光体のような他の蛍光体をブレンドに使用してもよい。

#### 【0033】

被覆蛍光体組成物との使用に適した蛍光体としては、限定されるものではないが、 $(Sr_{1-z}(Ca, Ba, Mg, Zn)_z)_{1-(x+w)}(Li, Na, K, Rb)_wCe_x)_3(Al_{1-y}Si_y)O_{4+y+3(x-w)}F_{1-y-3(x-w)}$ 、 $0 < x < 0.10$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < w < x$ 、 $(Ca, Ce)_3Sc_2Si_3O_{12}(CaSiG)$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_3Al_{1-x}Si_xO_{4+x}F_{1-x} : Ce^{3+}((Ca, Sr, Ce)_3(Al, Si)(O, F)_5(SASOF))$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_5(PO_4)_3(Cl, F, Br, OH) : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)BPO_5 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 、 $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6 * B_2O_3 : Eu^{2+}$ （式中、 $0 < \quad 1$ ）、 $Sr_2Si_3O_8 * 2SrCl_2 : Eu^{2+}$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8 : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 、 $BaAl_8O_{13} : Eu^{2+}$ 、 $2SrO * 0.84P_2O_5 * 0.16B_2O_3 : Eu^{2+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4 : Eu^{2+}$ 、 $(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO_3 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$ 、 $ZnS : Cu^+, Cl^-$ 、 $ZnS : Cu^+, Al^{3+}$ 、 $ZnS : Ag^+, Cl^-$ 、 $ZnS : Ag^+, Al^{3+}$ 、 $(Ba, Sr, Ca)_2Si_{1-x}O_{4-2x} :$

$\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ )、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12-3/2}$  :  $\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ )、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$  :  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3$  :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}$  :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4$  :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{SrY}_2\text{S}_4$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CaLa}_2\text{S}_4$  :  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6$  :  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{SiN}_\mu$  :  $\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $2 + 4 = 3\mu$ )、 $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si}, \text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-u/2}$  (式中、 $-0.5 \leq u \leq 1$ ,  $0 < v \leq 0.1$ 、及び  $0 \leq w \leq 0.2$ )、 $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-x}\text{CaSi}_4\text{N}_{6+x}\text{C}_{1-x}$  :  $\text{Ce}^{3+}$ 、(式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ )、 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})_{1-x}\text{SiAlON}$  ( $\text{Eu}^{2+}$  及び / 又は  $\text{Ce}^{3+}$  でドーブした)、 $-\text{SiAlON}$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSiN}_3$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2$  :  $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $3.5\text{MgO} * 0.5\text{MgF}_2 * \text{GeO}_2$  :  $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$ 、(式中、 $0 \leq c \leq 0.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ )、 $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3$ 、(式中、 $0 \leq h \leq 0.2$ 、 $0 \leq r \leq 0.2$ )、 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_s\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$ 、(式中、 $0 \leq s \leq 0.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $s+t > 0$ )、及び  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x(\text{Li}, \text{Na})\text{EuAl}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{N}_3$ 、(式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ ) が挙げられる。

#### 【0034】

特に、被覆蛍光体組成物とのブレンドに用いるのに適した蛍光体は、 $(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{CaSiG})$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}$  :  $\text{Ce}^{3+}$  ( $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Si})(\text{O}, \text{F})_5(\text{SASOF})$ )、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{4-2x}$  :  $\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.2$ )、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12-3/2}$  :  $\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ )、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{SiN}_\mu$  :  $\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $2 + 4 = 3\mu$ )、 $\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-x}\text{CaSi}_4\text{N}_{6+x}\text{C}_{1-x}$  :  $\text{Ce}^{3+}$ 、(式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ )、 $-\text{SiAlON}$  :  $\text{Eu}^{2+}$  及び  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSiN}_3$  :  $\text{Eu}^{2+}$  である。

#### 【0035】

具体的には、LEDチップによる励起によって黄緑色光を発する蛍光体を、被覆蛍光体組成物との蛍光体ブレンド中に配合してもよい(例えばCeドーブYAG、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-x}\text{O}_{12-3/2x}$  :  $\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ ))。

#### 【0036】

蛍光体ブレンド中の各蛍光体の割合は、所望の光出力の特徴に応じて変更し得る。様々な実施形態の蛍光体ブレンド中の各蛍光体の相対的な割合は、LED照明装置でそれらの発光を混合する際に、CIE色度図上の所定のx値及びy値の可視光をもたらすように調整すればよい。得られる光は、例えば、約0.30～約0.55の範囲のx値及び約0.30～約0.55の範囲のy値を有する。ただし、上述の通り、蛍光体組成物中の各蛍光体の精密な種類及び量は、エンドユーザーのニーズに応じて変更し得る。

#### 【0037】

一実施形態では、蛍光体組成物の製造方法を提供する。本方法は、 $\text{K}_2\text{SiF}_6$  :  $\text{Mn}^{4+}$  粒子を、式I :  $\text{A}_3[\text{MF}_6]$  の組成物(式中、AはNa、K、Rb及びそれらの組合せから選択され、MはAl、Ga、In、Sc、Y、Gd及びそれらの組合せから選択される。)を含む無マンガンフッ化物錯体と組合せることを含む。まず式Iの無マンガンフッ化物の飽和溶液を酸中で調製してもよい。飽和溶液の調製に用いられる酸の例として、HF、HCl、 $\text{NH}_4\text{HF}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  又はそれらの組合せが挙げられ得る。場合によっては、



過剰の酸を中和するため所定量の  $K_2SiF_6$  を溶液にさらに添加してもよい。通常、約 30 重量 % の  $K_2SiF_6$  を添加し得る。溶液はさらに、過剰の酸、溶解していないフッ化物組成物又はその両者を除去するため、濾過してもよい。飽和溶液を次いで  $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  蛍光体の固体形態と組合せて、所定時間攪拌してスラリーを形成す。本方法はさらに、乾燥前に生成物を単離するための濾過及び洗浄工程を含む。洗浄工程は、褐色化作用を避けるため、生成物をアセトンで洗浄することを含んでいてもよい。生成物を次いで乾燥して、蛍光体組成物を回収する。生成物を乾燥ボックス雰囲気中で乾燥させて、被覆  $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  粒子を有する蛍光体組成物の粉体を回収又は生成させてもよい。生成物の乾燥は、約 100 ~ 約 300、さらに具体的には約 50 ~ 約 200 で実施し得る。

10

#### 【実施例】

##### 【0038】

以下の実施例は、例示にすぎず、特許請求の範囲に記載された発明の技術的範囲を限定するものではない。

##### 【0039】

た米国特許第 7497973 号に記載された手順に従って、HF 溶液中で、 $K_3AlF_6$ 、 $K_2NaAlF_6$  及びマンガンドーブ  $K_2SiF_6$  を、約 70 の乾燥温度で調製した。

##### 【0040】

###### 溶解度試験

各々 0.1 g の  $K_3AlF_6$  及び  $K_2NaAlF_6$  を 10 mL の水と混合する。これらの混合物を約 24 時間維持してから濾過した。蛍光体の濾過量を再度秤量して、水中溶解度を算出した。

20

##### 【0041】

###### $K_3AlF_6$ を含む飽和溶液 1 の調製

15 g の  $K_3AlF_6$  を 70 ~ 90 の水浴中の約 48 % HF 100 mL と混合して飽和溶液を調製した。溶液を濾過して過剰の  $K_3AlF_6$  を除いた。

##### 【0042】

###### $K_3AlF_6$ を含む飽和溶液 2 の調製

15 g の  $K_3AlF_6$  を 70 ~ 90 の水浴中の約 48 % HF 100 mL と混合して飽和溶液を調製した。溶液を濾過して過剰の  $K_3AlF_6$  を除いた。4.5 g の  $K_2SiF_6$  を 100 mL の  $K_3AlF_6$  飽和溶液中に混合した。溶液を再度濾過して過剰の  $K_2SiF_6$  を除いた。

30

##### 【0043】

###### $K_2NaAlF_6$ を含む飽和溶液 3 の調製

6 g の  $K_2NaAlF_6$  を 70 ~ 90 の水浴中の約 48 % HF 100 mL と混合して飽和溶液を調製した。溶液を濾過して過剰の  $K_2NaAlF_6$  を除いた。

##### 【0044】

###### $K_2NaAlF_6$ を含む飽和溶液 4 の調製

6 g の  $K_2NaAlF_6$  を 70 ~ 90 の水浴中の約 48 % HF 100 mL と混合して飽和溶液を調製した。溶液を濾過して過剰の  $K_2NaAlF_6$  を除いた。4.5 g の  $K_2SiF_6$  を 100 mL の  $K_2NaAlF_6$  飽和溶液中に混合した。溶液を再度濾過して過剰の  $K_2SiF_6$  を除いた。

40

##### 【0045】

###### $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 被覆粒子を含む蛍光体組成物の調製

試料 1：飽和溶液 1 を、ビーカー内の 3 g の  $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$  粉体上に注ぎ、水浴及び場合によっては油浴に入れた。注ぎながら、溶液を連続的に攪拌した。混合物を約 1 分 ~ 約 5 分間室温で攪拌した。回収したスラリーを濾過し、次いでアセトンで洗浄した。得られた生成物は最終的に約 100 の乾燥ボックス雰囲気中で乾燥させた。

##### 【0046】

試料 1 について記載したのと同じ方法で、飽和溶液 2、3 及び 4 を用いて、試料 2、3

50

及び 4 を調製した。

【 0 0 4 7 】

比較試料の調製：15 g の  $K_2SiF_6$  を 70 ~ 90 の水浴中の約 48 % HF 100 mL と混合して飽和溶液を調製した。溶液を濾過して過剰の  $K_2SiF_6$  を除いた。飽和溶液を次いで、試料 1 について記載したのと同じ方法で、3 g の  $K_2SiF_6$  :  $Mn^{4+}$  粉体と組合せた。

【 0 0 4 8 】

湿性試験：25 % 水と残部の IPA を用いて水と IPA の混合物を調製した。水と IPA は 60 mL のボトル内で 5 分間混合した。試料 1 ~ 4 及び比較試料の各 1 g を、IPA と水の混合物に別個に添加し、次いで試料 1 ~ 4 及び比較試料の各々をラックミル内で媒体なしでロールした。次いでこれらの試料を 15 時間維持した。

【 0 0 4 9 】

熱安定性試験：試料 1 ~ 4 及び比較試料を銅るつぼ内に保持し、石英炉内でアルゴン雰囲気中約 400 の温度に約 2 時間付した。

【 0 0 5 0 】

分光計測定（発光強度測定）

上述の試料について、蛍光分光計を用いてそれらの発光強度を測定することによって特性解析した。発光強度は、すべての試料について 450 nm 励起で測定した。表 2 は、試料 1 ~ 4 及び比較試料について、湿性試験及び熱安定性試験後の発光強度測定値、つまり量子効率（QE）及び吸収（Abs）を示す。 $K_3AlF_6$  及び  $K_2NaAlF_6$  を含む無マンガンフッ化物で被覆した  $K_2SiF_6$  :  $Mn^{4+}$  の粒子を含む試料 1 ~ 4 は、比較試料と同程度の量子効率を示すことが認められた。これは、試料 1 ~ 4 が、コア蛍光体  $K_2SiF_6$  :  $Mn^{4+}$  の発光特性を維持していたことを意味する。さらに、試料 1 ~ 4 は、 $K_3AlF_6$  及び  $K_2NaAlF_6$  の水中溶解度が低いため、マンガンドープコア材料  $K_2SiF_6$  :  $Mn^{4+}$  及び比較試料と比較して、高い信頼性（例えば高温高湿条件での高い安定性）をもつと予想される。

【 0 0 5 1 】

【表 2】

表 2

	試料	QE	Abs
湿性試験後	試料 1	101	70
	試料 2	94	69
	試料 3	96	72
	試料 4	104	69
	比較試料	96	72
熱安定性試験後	試料 1	95	59
	試料 2	107	55
	試料 3	105	54
	試料 4	116	50
	比較試料	98	57

本発明の幾つかの特徴だけについて例示・説明してきたが、数多くの修正及び変更が当業者には自明であろう。従って、特許請求の範囲は、このような本発明の技術的思想に属するあらゆる修正及び変形を包含する。

【図 1】

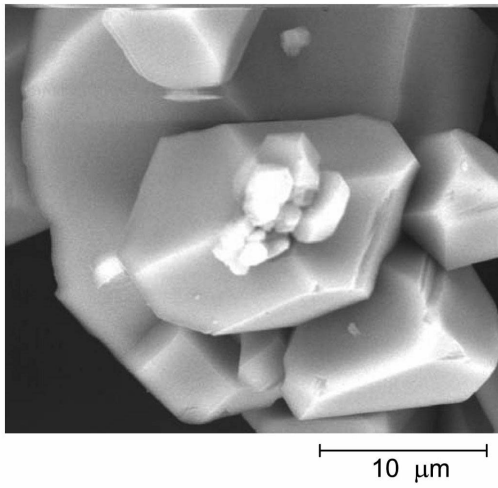


FIG. 1

【図 2】

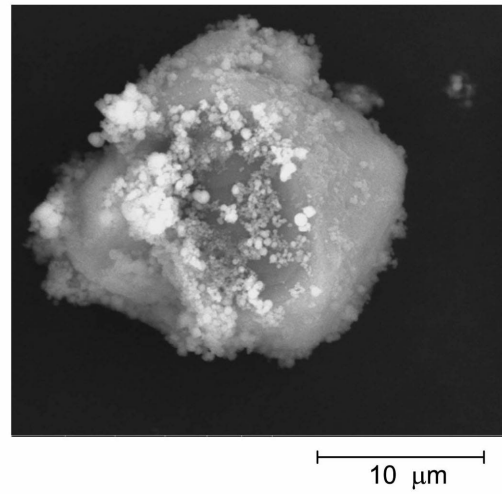


FIG. 2

【図 3】

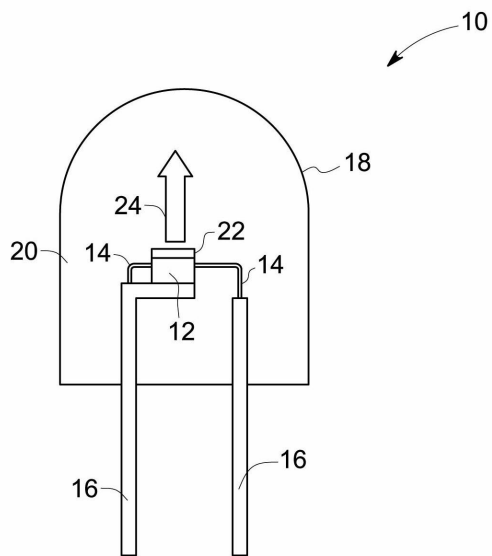


FIG. 3

【図 4】

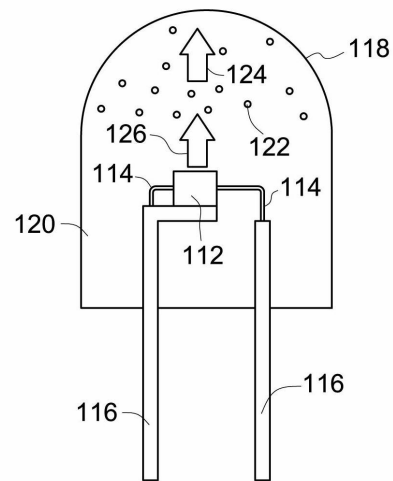


FIG. 4

【図 5】

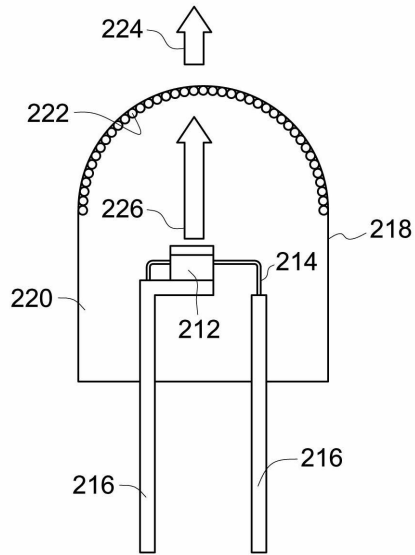


FIG. 5

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
H 0 1 L 33/50	(2010.01)	C 0 9 K	11/08	A
F 2 1 V 9/00	(2018.01)	H 0 1 L	33/50	
		F 2 1 V	9/00	

- (72)発明者 セットラー, アナント・アチュ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・ 1 2 3 0 9、ニスカユナ、ワン・リサーチ・サークル、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 リヨonz, ロバート・ジョセフ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・ 1 2 3 0 9、ニスカユナ、エム・イー・ティー・ 1 7 9、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ナマルワー, プラサンス・クマール  
インド、カルナータカ州、バンガロール、イー・ピー・アイ・ピー、ジェー・エフ・ダブリュー・ティー・シー、ピーエイチ2、 1 2 2、エム・アール・エル、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ハヌマンサ, ラヴィクマール  
インド、カルナータカ州、バンガロール、ジーイー・インディア・テクノロジー・センター、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 マーフィー, ジェームス・エドワード  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・ 1 2 3 0 9、ニスカユナ、ワン・リサーチ・サークル、ジーイー・グローバル・リサーチ
- (72)発明者 ガルシア, フロレンシオ  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州・ 1 2 3 0 9、ニスカユナ、ワン・リサーチ・サークル

審査官 林 建二

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 0 5 0 1 9 9 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 3 - 5 3 3 3 6 3 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 2 3 2 3 8 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 0 1 2 0 9 1 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 6 1 7 0 4 ( U S , A 1 )

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9  
H 0 1 L 3 3 / 0 0 - 3 3 / 6 4  
C 0 1 D 3 / 0 2  
C 0 1 D 1 3 / 0 0  
C 0 1 F 7 / 5 4  
C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )  
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )