

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6393307号
(P6393307)

(45) 発行日 平成30年9月19日 (2018.9.19)

(24) 登録日 平成30年8月31日 (2018.8.31)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/64 (2006.01)

C O 9 K 11/64

C O 9 K 11/08 (2006.01)

C O 9 K 11/08

B

H O 1 L 33/50 (2010.01)

H O 1 L 33/50

H O 1 L 31/055 (2014.01)

H O 1 L 31/04

6 2 2

F 2 1 V 9/02 (2018.01)

F 2 1 V 9/02

請求項の数 13 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-504507 (P2016-504507)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月24日 (2014.2.24)
 (65) 公表番号 特表2016-520673 (P2016-520673A)
 (43) 公表日 平成28年7月14日 (2016.7.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/000479
 (87) 国際公開番号 W02014/146748
 (87) 国際公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 審査請求日 平成29年2月24日 (2017.2.24)
 (31) 優先権主張番号 13001499.6
 (32) 優先日 平成25年3月22日 (2013.3.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 O, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany

(74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

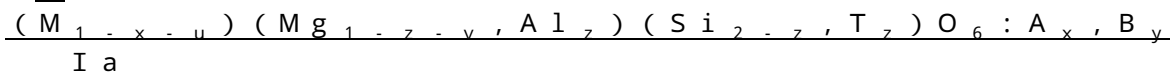
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウムアルモシリケートに基づいた蛍光体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I a



式中、

Mは、Ca、SrまたはBaから選択された少なくとも1種のアルカリ土類元素を示し、

Tは、AlまたはGaから選択された少なくとも1種の3価の元素を示し、

AおよびBは、互いに異なって、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Dy^{2+} または Ho^{2+} から選択された2価の元素を示し、ならびに $u + v = y$ 、それによって $v = 0$ 、 $u = 0$ であり、 $0 < x < 0.5$ であり、 $0 < y < 0.5$ であり、ならびに $0 < z < 0.5$ である、

で表される化合物。

【請求項 2】

Aが Eu^{2+} を示す、請求項1に記載の化合物。

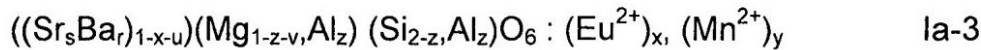
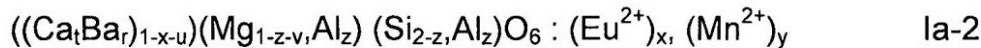
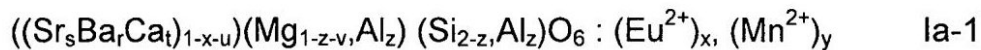
【請求項 3】

Bが Mn^{2+} を示す、請求項1または2に記載の化合物。

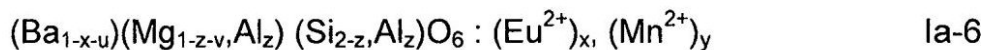
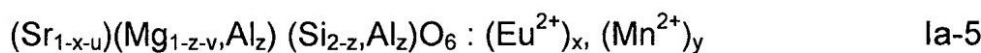
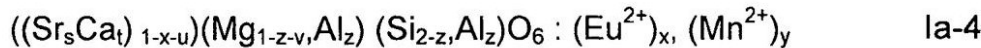
【請求項 4】

式 I a - 1 ~ I a - 7

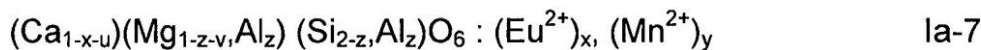
【化 1】



10



20



式中、

0 < r < 1 ; 0 < s < 1 ; 0 < t < 1 であり ; それによって r + s + t = 1 であり、
u + v = y であり、それによって v > 0 および u > 0 であり、それによって指数 u および
v の少なくとも 1 つは 0 より大きくなければならず、

0 . 1 < x < 0 . 3 であり、

0 . 1 < y < 0 . 2 であり、ならびに

0 . 0 7 5 < z < 0 . 3 である、

で表される化合物の群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の化合物。

30

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物の製造方法であって、以下のプロセスステップ :

a) ケイ素含有剤、少なくとも Mg、Al、M の元素を含む塩の混合物および、A および B の 2 種の元素を含む 1 種または 2 種以上の塩を、溶媒中で所定のモル比にて混合すること ;

b) 沈殿剤を加えること ;

c) 一次熱処理を混合物に対して 800 ~ 1300 の温度範囲内で酸化的雰囲気下で行うこと ; ならびに

d) 二次熱処理を混合物に対して 800 ~ 1300 の温度範囲内で還元的雰囲気下で行うこと

40

を含む、前記方法。

【請求項 6】

ステップ a) における塩を硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸水素塩または炭酸塩の群から選択する、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

ステップ b) における沈殿剤を炭酸水素ナトリウム、塩化アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムから選択する、請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ステップ a) におけるケイ素含有剤が SiO₂ または SiO₂ の前駆体であることを特

50

徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも 1 種の請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物を含む、蛍光体混合物。

【請求項 10】

照明ユニットであって、280 nm ~ 400 nm の範囲内において発光極大を有する少なくとも 1 つの光源を有し、この放射線の全部またはいくらかがより長い波長の放射線に、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物または請求項 9 に記載の蛍光体混合物によって変換される、前記照明ユニット。

【請求項 11】

光源が発光窒化インジウムアルミニウムガリウムである、請求項 10 に記載の照明ユニット。

10

【請求項 12】

少なくとも 1 種の請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物の、UV または近 UV 発光の全部またはいくらかの変換のための変換蛍光体としての使用。

【請求項 13】

少なくとも 1 種の請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物の、太陽電池のための波長変換材料としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

技術分野

本発明は、共賦活された (co-activated) マグネシウムアルモシリケート (alumosilicate) に基づいた蛍光体、これらの蛍光体の製造のプロセス、これらの蛍光体の電子的および / または電気光学的デバイス、例えば発光ダイオード (LED) および太陽電池における使用、ならびに特に前記蛍光体を含む照明ユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

背景技術

白色発光ダイオード (LED) は、高い効率、長い寿命、より低い環境的影響、水銀の不存在、短い応答時間、様々なサイズの最終製品における適用可能性および多くのより好ましい特性を示す。それらは、液晶ディスプレイ、コンピューターノートモニター、携帯電話スクリーンのための背面照射源として、および一般的な照明において注目を集めている。

30

【0003】

専門家に知られているように、白色 LED を、560 nm の付近の発光ピーク波長を示す黄色発光蛍光体、例えば YAG:Ce を青色光発光 LED に加えることにより得ることができる。対応する青色発光 LED の発光されたピーク波長は、典型的には 450 ~ 470 nm の範囲内にある。したがって、蛍光体が青色 LED から発光された範囲内の光を吸収する必要があるので、限定された数の蛍光体しか、白色 LED を得るために使用することができない。

40

【0004】

赤色、緑色および青色発光蛍光体を、典型的には 280 ~ 400 nm の範囲内の波長にて光を発する近 UV LED と、一次光源として組み合わせることによって、上に記載した白色 LED と比較して良好なルミネセンス強度および優れた白色を有する三色白色 LED を得ることが、可能である。したがって、280 ~ 400 nm の範囲内の波長にて励起可能な蛍光体についての相当な需要がある。

【0005】

UV-LED または近 UV-LED を使用することによりかかる白色 LED を得るために、典型的には赤色、緑色および青色発光蛍光体を、まず好適な樹脂中で混合する。得られたゲルを、次に UV-LED チップまたは近 UV-LED チップ上に提供し、UV 照射

50

、焼きなましまたは同様のプロセスによって硬化させる。樹脂中の蛍光体混合物を、チップをすべての角度から見る間に均一な白色を観察するために可能な限り均一に分散させなければならない。しかしながら、それらの種々の粒子サイズ、形状および/または樹脂中でのそれらの密度のために、樹脂中の種々の蛍光体の均一な分布を得ることは、尚困難である。したがって、3種より少ない蛍光体またはさらに1種だけの蛍光体を使用するのが、有利である。例えば、種々の波長にて2つまたは3つ以上の主な発光ピークを有する蛍光体の使用は、前述の問題の潜在的な解決策を表す。

【0006】

この関連において、Sung Hun Lee、Je Hong Park、Se Mo SonおよびJong Su Kimalは、Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 221916において、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体が、440nmおよび680nmの主なピークと共に450nm、580nmおよび680nmの付近に3つの発光バンドピークを示すことを開示している。ヒトの目のための最も好ましいスペクトル域が400~650nmであるので、680nmにおける発光ピークは可視範囲の端に位置する。さらに、緑色に乏しい $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ および緑色から黄色にかけて発光する $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ の混合物は、4845~9180Kの相関色温度および71%~88%の演色評価数を有する白色光を達成するために必要である。

【0007】

しかしながら、UVを使用する白色LEDまたは近UV-LEDを生産するために、2種の蛍光体の混合物を使用することによってさえ、種々のサイズ、粒子形状および密度を有する蛍光体を樹脂中で均一に混合することは、尚困難である。さらに、蛍光体は、可視範囲内に位置する波長によって励起されてはならない。例えば、緑色蛍光体の発光スペクトルが赤色蛍光体の励起スペクトルと重複する場合には、色調整は困難になる。さらに、2種または3種以上の蛍光体の混合物を使用して青色発光LEDを一次光源として使用する白色LEDを生産する場合には、各蛍光体の励起波長は、LEDの青色発光波長と効率的に重複しなければならない。

【0008】

UVまたは近UV-LEDを一次光源として使用する白色LEDおよび1種だけの蛍光体の使用の例は、Woan-Jen Yang、Liyang Luo、Teng-Ming ChenおよびNiann-Shia Wangによって、Chem. Mater., 2005, 17 (15), 3883-3888に示されている。当該著者は、425nmを中心とする主な発光ピークおよび586nmを中心とする広い発光バンドを示す、一般式 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ で表されるアルモシリケートに基づいた蛍光体を記載している。

【0009】

UVまたは近UV-LED一次光源および1種だけの蛍光体を含む白色LEDの別の例は、US 2010/0259161 Aに示されており、それは、式 $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}$ に基づいた共賦活された蛍光体を開示している。記載されている蛍光体の主な発光ピークは、それぞれ467nmおよび627nmを中心とする。しかしながら、発光は、800nmまでの範囲に及び、それはヒトの目に対して最も感受性な範囲の外側である。

【0010】

したがって、好ましくは

- 高い演色評価数を示す、
- VIS光の範囲内にある、好ましくは特にヒトの目に対して最も感受性であるVIS光の範囲内にある少なくとも2つの発光バンドを示す、
- UVまたは近UV発光一次光源によって有効に励起可能である、

【0011】

- 高い量子収量を示す、
- 長い使用の期間にわたって高い効率を示す、
- 好ましくは湿度または水分に対して高い化学的安定性を有する、
- より低い温度消光耐性を示す。

10

20

30

40

50

- 費用効率的であり、特に大量生産プロセスに適していなければならない生産の方法によって得られる

改善および現代の発光材料についての余地が、尚ある。

【0012】

引用した従来技術および現代のルミネセント材料に関する前述の要件の観点において、好ましくは従来技術の入手できる蛍光体の欠点を示さないか、またはさらに示す場合であってもより低い程度である代替の材料についての相当な需要が、尚ある。

【発明の概要】

【0013】

発明の開示

10

驚くべきことに、本発明者らは、共賦活されたマグネシウムアルモシリケートに基づいた蛍光体が従来技術の既に知られている蛍光体に対する優れた代替を表し、かつ好ましくは従来技術の観点における前述の要件の1つもしくは2つ以上を改善し、またはより好ましくはすべての前述の要件を同時に満たすことを見出した。

【0014】

他の有益な特性に加えて、本発明の蛍光体は、励起の際にUVまたは近UV放射線によって、VIS光の範囲内の、好ましくはヒトの目に対して最も感受性であるVIS光範囲内の少なくとも2つの主な発光ピークを示す。さらに、それらは低い温度消光耐性を示し、高い化学的安定性を有し、高い演色性を有する。

【0015】

20

したがって、本発明は、式I

$(M)(Mg_{1-z}, Al_z)(Si_{2-z}, T_z)O_6 : A, B, C \quad I$

式中、

Mは、Ca、SrまたはBaから選択された少なくとも1種のアリカリ土類元素を示し、

Tは、Al、Ga、InまたはScから選択された少なくとも1種の3価の元素を示し、

【0016】

AおよびBは、各々、互いとは異なって、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Sm^{2+} 、 Eu^{2+} 、 Dy^{2+} または Ho^{2+} から選択された2価の元素を示し、ならびに

Cは、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+}

30

または Bi^{3+} から選択された3価の元素を示し、ただしA、BまたはCから選択された少なくとも2種の元素が、存在しなければならず、

ならびに

$0 < z < 0.75$ である、

で表される化合物に関する。

【0017】

本発明はさらに、本発明の化合物の製造のための方法、本発明の化合物のUVまたは近UV放射線の全部またはいくつかの部分により長い波長に変換する変換蛍光体としての使用、本発明の少なくとも1種の化合物を含む混合物；本発明の化合物または本発明の化合物を含む混合物の、電子および/または電気光学的デバイス、例えば発光ダイオード(LED)および太陽電池における使用、ならびに特に本発明の化合物を含む照明ユニットおよびLCD背面照射に関する。

40

【図面の簡単な説明】

【0018】

図面の簡単な説明

【図1】図1は、例1において例示する共沈方法によって製造した $(Ca_{0.8})(Mg_{0.65}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O_6 : (Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2}$ のXRDパターン(波長 Cu_K によって測定した)を示す。

【図2】図2は、例1において例示する共沈方法によって製造した $(Ca_{0.8})(Mg_{0.65}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O_6 : (Mn^{2+})_{0.2},$

50

(Eu^{2+})_{0.2} の、350 nm の波長での放射線での励起の際の発光スペクトルを示す。蛍光体は、約 680 nm、約 580 nm および約 440 nm にて主な発光極大を有する光を発する。

【0019】

【図3】図3は、例2において例示する共沈方法によって製造した($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.3}$)($\text{Si}_{1.7}$, $\text{Al}_{0.3}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} のXRDパターン(波長 Cu_K によって測定した)を示す。

【図4】図4は、例2において例示する共沈方法によって製造した($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.3}$)($\text{Si}_{1.7}$, $\text{Al}_{0.3}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} の、350 nm の波長での放射線での励起の際の発光スペクトルを示す。蛍光体は、約 690 nm および約 560 nm にて主な発光極大を有する光を発する。

10

【0020】

【図5】図5は、例3において例示するミクロ反応系によって製造した($\text{Ca}_{0.64}$, $\text{Sr}_{0.16}$)($\text{Mg}_{0.65}$, $\text{Al}_{0.15}$)($\text{Si}_{1.85}$, $\text{Al}_{0.15}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} のXRDパターン(波長 Cu_K によって測定した)を示す。

【図6】図6は、例3において例示するミクロ反応系によって製造した($\text{Ca}_{0.64}$, $\text{Sr}_{0.16}$)($\text{Mg}_{0.65}$, $\text{Al}_{0.15}$)($\text{Si}_{1.85}$, $\text{Al}_{0.15}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} の、350 nm の波長での放射線での励起の際の発光スペクトルを示す。蛍光体は、約 680 nm、約 570 nm および約 440 nm にて主な発光極大を有する光を発する。

20

【0021】

【図7】図7は、($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.8}$) Si_2O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2}; ($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.65}$, $\text{Al}_{0.15}$)($\text{Si}_{1.85}$, $\text{Al}_{0.15}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} および($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.5}$, $\text{Al}_{0.3}$)($\text{Si}_{1.7}$, $\text{Al}_{0.3}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} の、350 nm の波長での放射線での励起の際の発光スペクトルを示す。

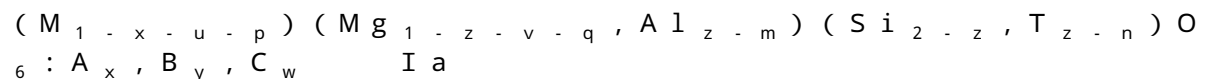
【図8】図8は、例1の蛍光体($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.65}$, $\text{Al}_{0.15}$)($\text{Si}_{1.85}$, $\text{Al}_{0.15}$) O_6 :(Mn^{2+})_{0.2}, (Eu^{2+})_{0.2} の統合された発光強度および比較における比較例($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$: Eu^{2+} , Mn^{2+})の統合された発光強度を示す。

30

【0022】

発明の詳細な説明

本発明の好ましい態様において、式Iで表される化合物は、式Iaで表される化合物から選択される。



【0023】

式中、M、T、A、BおよびCは、式Iにおいて上に述べたのと同じの意味を有し、 $m+n+q+p=w$ であり、それによって $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $p \geq 0$ および $q \geq 0$ であり

40

、 $u+v=y$ であり、それによって $v \geq 0$ および $u \geq 0$ であり、

$0 \leq w < 0.3$ であり、

$0 \leq x < 0.5$ であり、

$0 \leq y < 0.5$ であり、ここで指数w、xおよびyの少なくとも2つは、 > 0 であり、ならびに

$0 < z < 0.5$ である。

【0024】

好ましくは、式Iで表される化合物は、式Iaで表され、式中TはAlを示し、および/または $w=0$ であり、および/またはAは Eu^{2+} を示し、および/またはBは Mn^{2+}

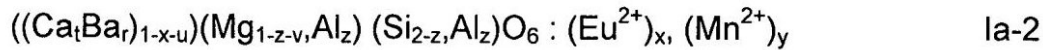
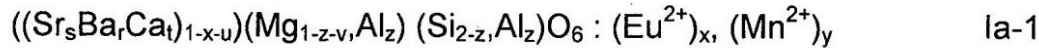
50

+ を示す化合物の群から選択される。

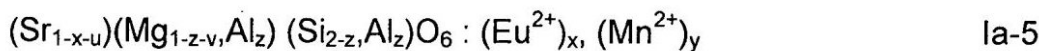
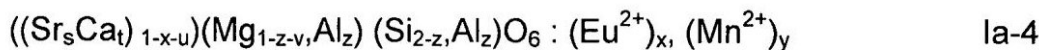
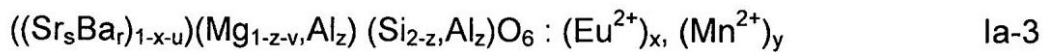
【 0 0 2 5 】

より好ましくは、本発明の化合物は、式 I a - 1 ~ I a - 7 で表される化合物の群から選択される。

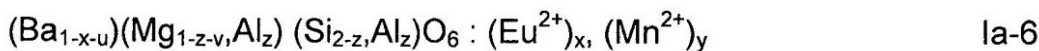
【 化 1 】



10



20



【 0 0 2 6 】

式中、

0 < r < 1 ; 0 < s < 1 ; 0 < t < 1 であり ; それによって r + s + t = 1 であり、
u + v = y であり、それによって v = 0、u = 0 であり、それによって指数 u および v の
少なくとも 1 つは 0 より大きくなければならず、

30

0 . 1 < x < 0 . 3 であり、

0 . 1 < y < 0 . 3 であり、ならびに

0 . 0 5 < z < 0 . 4 である。

【 0 0 2 7 】

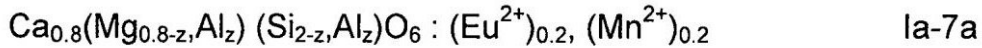
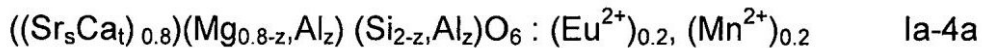
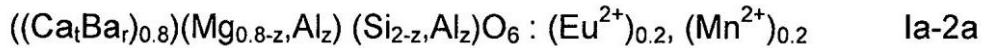
特に好ましい化合物は、式 I a - 1、I a - 2、I a - 4 および I a - 7 で表される化合物の群から、およびより好ましくは式 I a - 2、I a - 4 および I a - 7 で表される化合物の群から選択され、式中 x、y は共に 0 . 1 5 ~ 0 . 2 であり、および / または u は 0 である。

【 0 0 2 8 】

40

特に好ましい化合物は、式 I a - 2 a、I a - 4 a および I a - 7 a で表される化合物の群から選択される。

【化 2】



10

【0029】

式中、

$0 < r < 1$; $0 < s < 1$; $0 < t < 1$ 、好ましくは $0.75 < r < 1$; $0 < s < 0.25$; $0 < t < 0.25$ であり、ただし $r + t = 1$ および $s + t = 1$ であり、ならびに $0.075 < z < 0.3$ である。

【0030】

本発明の化合物は、前記UVまたは近UV放射線のいくらかまたは全部をより長い波長に、好ましくはVIS光の範囲に変換するのに特に好適である。

本出願の文脈において、用語「UV放射線」は、他に明示的に述べない限り約100nm～約280nmの範囲内の波長を有する電磁放射の意味を有する。

20

【0031】

さらに、用語「近UV放射線」は、他に明示的に述べない限り約280nm～約400nmの範囲内の波長を有する電磁放射の意味を有する。

さらに、用語「VIS光またはVIS光範囲」は、他に明示的に述べない限り約400nm～約800nmの範囲内の波長を有する電磁放射の意味を有する。

【0032】

本出願の文脈において、用語「変換蛍光体」および用語「蛍光体」を、同一の方式において使用する。

好ましくは、本発明の化合物を、典型的には、好ましくは約280～約400nmの近UVスペクトル範囲内の人工の、または天然の放射線源によって励起する。したがって、本発明はまた、式Iで表される化合物の変換蛍光体、または短く「蛍光体」としての使用に関する。

30

【0033】

人工的な「放射線源」または「光源」は、好ましくは不可視光線、短波長紫外線ランプ、ガス放電灯、UV-LED、近UV LEDまたはUVレーザーから選択される。

本出願の文脈において、用語「天然の放射線源」は、太陽の照射または太陽光を意味する。

【0034】

放射線源の発光スペクトルおよび本発明の化合物の吸収スペクトルが、10面積パーセント超、好ましくは30面積パーセント超、より好ましくは60面積パーセント超および最も好ましくは90面積パーセント超重複するのが、好ましい。

40

【0035】

用語「吸収」は、材料を通して透過した放射線に対する材料の吸光度を意味し、それは材料に降りかかる放射線の対数的比率に相当する。

用語「発光」は、原子および分子における電子遷移による電磁波の発光を意味する。

【0036】

好ましくは、本発明の蛍光体は、VIS光領域において少なくとも2つの発光ピークを示し、一方UVまたは近UV光によって励起される。好ましくは、その発光極大を有する第1の発光ピークは、好ましくは約400nm～約500nm、より好ましくは約420nm～約480nmであり、第2の発光ピークは、好ましくは、約550nm～約625

50

nm、より好ましくは約560nm～約600nmの範囲においてその発光極大を有する。

【0037】

別の好ましい態様において、本発明の蛍光体は、VIS光領域において少なくとも3つの発光ピークを示し、一方UVまたは近UV光によって励起される。それぞれ、その発光極大を有する第1の発光ピークは、約400nm～約500nm、より好ましくは約420nm～約480nmであり、第2の発光ピークは、約550nm～約625nm、より好ましくは約560nm～約600nmの範囲においてその発光極大を有し、第3の発光ピークは、約625nm～約790nm、より好ましくは約650nm～約720nmの範囲においてその発光極大を有する。

10

【0038】

本発明の化合物の発光ピークは、好ましくは互いに重複する。好ましくは、重複は、90面積パーセント未満、より好ましくは60面積パーセント未満、尚より好ましくは30面積パーセント未満である。

【0039】

本発明の化合物中のAlの量を特にパラメーターzを考慮して変化させることによって、約550nm～約625nmの範囲内のその発光極大を有する発光ピークおよび約625nm～約790nmの範囲内のその発光極大を有する発光ピークの相対的強度を、制御することができる。

【0040】

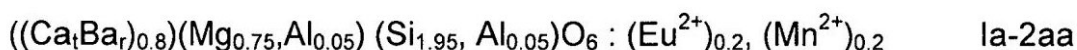
20

したがって、蛍光体の発光色をAl含量を変化させることにより変化させることが、可能である。一般に、zの値がより高くなるに伴って、約550nm～約625nmの範囲内にその主な発光極大を有する発光ピークの強度はより高くなり、約625nm～約790nmの範囲内にその主な発光極大を有する発光ピークの強度はより低くなる。

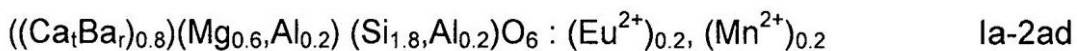
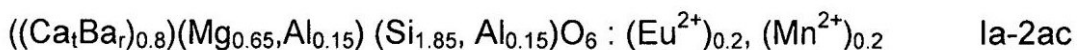
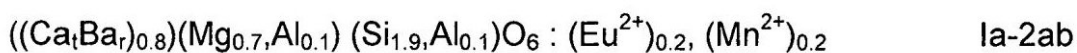
【0041】

したがって、本発明の好ましい化合物は、好ましくは以下の従属式で表される化合物から選択される。

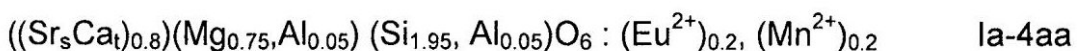
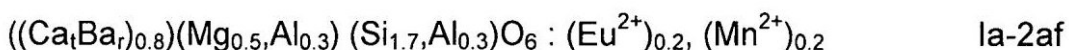
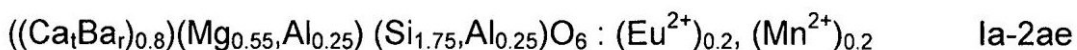
【化3】



30



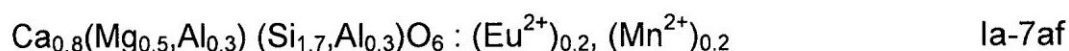
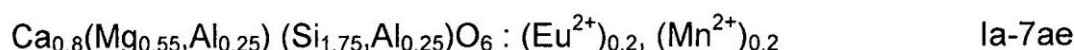
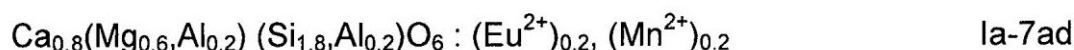
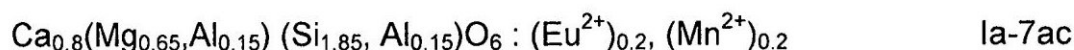
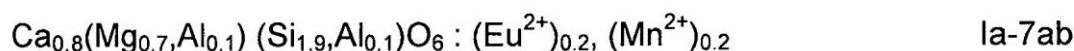
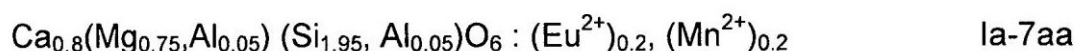
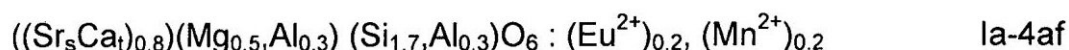
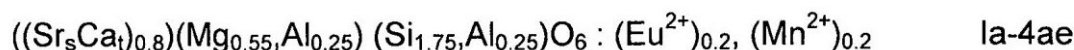
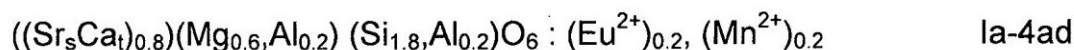
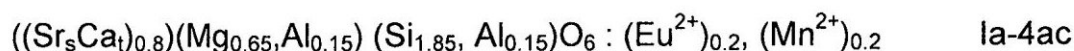
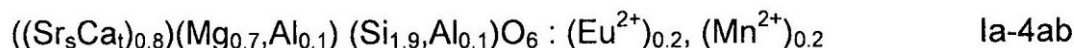
40



【0042】

50

【化 4】



式中、 $0 < r < 1$; $0 < s < 1$; $0 < t < 1$ 、好ましくは $0.75 < r < 1$; $0 < s < 0.25$; $0 < t < 0.25$ であり、それによって $r + t = 1$ および $s + t = 1$ である。

【0043】

本発明の化合物の製造のための出発物質は商業的に入手でき、本発明の化合物の製造のための好適なプロセスを、2つの一般的なプロセス群において要約することができる。第1に固体拡散プロセスであり、第2に湿潤化学的プロセスである。

【0044】

本出願の文脈において、用語「固体拡散プロセス」は、Mg、Al、Mの酸化物およびA、BまたはCから選択された少なくとも2種の元素を所定のモル比にて含む1種または2種以上の塩を混合し、任意に混合物を粉碎し、粉末を炉中で1500 までの温度にて数日までの間、任意に還元的雰囲気下で焼するステップを含むあらゆる混合および焼成方法または固相方法を指す(Phosphor Handbook、第2版、CRC Press, 2006, 341-354を参照)。

【0045】

本出願の文脈において、用語「湿潤化学的プロセス」は、好ましくは以下のステップを含む：

a) ケイ素含有剤、少なくともMg、Al、Mの元素を含む塩の混合物およびA、Bまた

10

20

30

40

50

はCから選択された少なくとも2種の元素を含む1種または2種以上の塩を、溶媒中で所定のモル比にて混合すること；

b) 沈殿剤を加えること；

c) 一次熱処理を混合物に対して、好ましくは800～1300の温度範囲内で酸化的雰囲気下で行うこと；ならびに

d) 二次熱処理を混合物に対して、好ましくは800～1300の温度範囲内で還元的雰囲気下で行うこと。

【0046】

ステップc)および/またはd)における前述の熱処理を、好ましくは1000より高い、およびより好ましくは1100～1300の範囲内の温度にて行う。

10

【0047】

用語「還元的雰囲気」は、好ましくは窒素の流れ中での、好ましくは N_2/H_2 の流れ中での、および特に好ましくは N_2/H_2 (95～80:5～20)の流れ中での還元特性を有する雰囲気、好ましくは一酸化炭素、フォーミングガスもしくは水素の雰囲気または少なくとも真空もしくは酸素欠乏雰囲気を意味する。

用語「酸化的雰囲気」は、酸化特性を有する雰囲気、好ましくは空気または酸素の雰囲気を意味する。

【0048】

ステップa)を、好ましくは、マイクロリアクター、1mm～10mmの幅の範囲内の内径を有する流路の小さな制限された領域中で行い、ここで2種または3種以上の溶液を、前記流路を通して混合する。マイクロリアクター中で、混合した溶液の化学反応は、数ミリメートルより小さい典型的な側面の寸法を有する制限中で起こる。

20

【0049】

蛍光体の実際の構成比を、波長分散型X線分析(WDX)によって確認することができ、WDXの結果を使用して、混合ステップa)のための元素Mg、Al、M、A、BおよびCを含む塩のモル比を予め決定することができる。

【0050】

ステップa)における混合物の製造のために、塩もしくは構成成分の数種もしくはすべての混合物を粉末として製造し、溶媒を加えるか、または混合物を溶媒中で段階的に直接製造することが、可能である。しかしながら、前述の塩を混合物に、沈殿ステップの前(ステップbの前)にいつでも加えることができる。

30

【0051】

用語「ケイ素含有剤」は、無機ケイ素化合物、好ましくは化学式 SiO_2 を有するケイ素の酸化物を含む。それは、非結晶質形態に加えて多くの別個の結晶形態(多形体)を有する。 SiO_2 は、1μm未満の直径を有する小粒子でなければならない；200nm未満の直径が、尚より良好である。「ケイ素含有剤」はまた、代替的にテトラアルコキシランとして知られているあらゆる有機ケイ素化合物、例えばオルトケイ酸テトラアルキル、好ましくはテトラエトキシシランまたはテトラメトキシシランを指す。

【0052】

元素Mg、Al、M、A、BおよびCの好適な塩は、好ましくは、対応する硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸水素塩または炭酸塩、より好ましくは硝酸塩またはハロゲン化物、および最も好ましくはハロゲン化物、特に塩化物から選択される。

40

【0053】

用語「溶媒」は、必ずしもSi化合物を溶解するとは限らない溶媒を意味するものと解釈される。水およびアルコール、例えばメタノール、エタノールなどは、本発明における好ましい溶媒である。

ステップb)における好ましい沈殿剤は、好ましくは炭酸水素ナトリウム、塩化アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムから選択され、より好ましくは沈殿剤は塩化アンモニウムである。

【0054】

50

本発明の好ましい態様において、沈殿剤を好適な溶媒に加え、好ましくは溶媒と、対応する溶媒の融点より高く、かつ当該溶媒の沸点より低い温度にて混合する。より好ましくは約70℃まで、尚より好ましくは約60℃までの温度範囲において、および好ましくは少なくとも1hまたはそれ以上、より好ましくは少なくとも2時間またはそれ以上である。

【0055】

本発明の好ましい態様において、前熱処理ステップを、任意に、溶媒をステップb)の混合物から蒸発させるために、ステップb)を行った後かつステップc)を行う前に行うことができる。専門家によって一般的に知られているように、好適な温度条件は、主として使用する溶媒に依存する。しかしながら、好ましい温度条件は、100℃まで、より好ましくは90℃までおよび尚より好ましくは80℃までの範囲内である。

10

【0056】

好適な蒸発雰囲気は、特に圧力または雰囲気に関するいかなる特別の条件にも限定されない。しかしながら、好ましくは、溶媒の蒸発を、空気雰囲気下で行い、しかしまた減圧条件を適用することは、本出願の意味において適用可能である。

【0057】

ステップc)に関して、焼きなましオーブンを、専門家に知られているように、好ましくは酸化の雰囲気（例えば酸素もしくは空気または酸素含有雰囲気）の下で駆動させる。本発明のさらなる好ましい態様において、一般的に知られている酸化炉を、ステップc)において使用する。

20

【0058】

ステップd)に関して、焼きなましオーブンを、専門家に知られているように、好ましくは還元的雰囲気（例えば一酸化炭素、純粋な水素、真空または酸素欠乏雰囲気）の下で駆動させる。本発明のさらなる好ましい態様において、一般的に知られている還元炉を、ステップd)において使用する。

【0059】

本発明の蛍光体の粒子サイズは、典型的に50nm~30μm、好ましくは1μm~20μmである。

【0060】

さらに好ましい態様において、粒子形態にある蛍光体は、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 および/もしくは Y_2O_3 またはその混合酸化物からなる連続的な表面コーティングを有する。この表面コーティングは、コーティング材料の屈折率の好適な等級分類によって、屈折率を環境に整合させることができるという利点を有する。この場合において、蛍光体の表面での光の散乱は低減され、より大きな割合の光は蛍光体中に浸透し、その中で吸収され、変換され得る。さらに、屈折率整合表面コーティングによって、全内部反射が低減されるので、より多くの光を蛍光体から外に連結することが可能になる。

30

【0061】

さらに、連続的な層は、蛍光体をカプセル封入しなければならない場合に有利である。これは、周囲の環境において水または他の材料を拡散させることに対する蛍光体またはその一部の感受性を無効にするために必要であり得る。閉じた殻でのカプセル封入のためのさらなる理由は、チップにおいて生じた熱からの実際の蛍光体の熱的分断である。この熱の結果、蛍光体の蛍光収率の低減がもたらされ、また蛍光の色に影響し得る。最後に、このタイプのコーティングによって、蛍光体の効率を、蛍光体において生じる格子振動が環境に伝搬するのを防止することにより増大させることが可能になる。

40

【0062】

さらに、蛍光体が SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 および/もしくは Y_2O_3 またはそれらの混合酸化物、あるいは蛍光体組成物からなる多孔性の表面コーティングを有するのが、好ましい。これらの多孔性コーティングは、単一の層の屈折率をさらに低減する可能性を提供する。このタイプの多孔性コーティングを、WO 03/027015に

50

記載されているように3種の慣用の方法によって生じさせることができ、それは、その全範囲において本出願の文脈中に参照によって組み入れられる：ガラス（例えばソーダ石灰ガラス（US 4019884を参照））のエッチング、多孔質層の適用、ならびに多孔質層およびエッチング操作の組み合わせ。

【0063】

さらなる好ましい態様において、蛍光体粒子は、好ましくはエポキシまたはシリコン樹脂からなる、環境への化学結合を促進する官能基を担持する表面を有する。これらの官能基は、例えば、オキソ基を介して結合し、エポキシドおよび/またはシリコンに基づいた結合剤の構成要素への結合を形成することができるエステルまたは他の誘導体であり得る。このタイプの表面は、蛍光体の結合剤中への均一な包含が促進されるという利点を有する。さらに、蛍光体/結合剤系およびまたポットライフ(pot life)のレオロジー特性を、それによってある程度まで調整することができる。混合物の加工は、このように単純化される。

10

【0064】

LEDチップに適用された本発明の蛍光体層が好ましくはバルクキャストイング(bulk casting)によって適用されるシリコンおよび均一な蛍光体粒子の混合物からなり、シリコンが表面張力を有するので、この蛍光体層は微視的レベルにて均一ではないか、または層の厚さは全体を通じて一定ではない。これは、一般にまた、蛍光体がバルクキャストイングプロセスによって適用されず、代わりに高度に濃縮された薄い蛍光体層をチップの表面に、静電気的方法の補助によって直接適用するいわゆるチップレベル変換プロセスにおいて適用される場合である。

20

【0065】

前述のプロセスの補助により、蛍光体粒子の任意の所望の外形、例えば球状の粒子、フレークおよび構造化した材料およびセラミックスを生じることが、可能である。

【0066】

さらなる好ましい態様としてのフレーク形態蛍光体の製造を、対応する金属塩および/または希土類塩からの慣用のプロセスによって行う。製造方法は、EP 763573およびDE 10 2006054331に詳細に記載されており、それは、それらの全範囲において本出願の文脈中に参照によって組み入れられる。これらのフレーク形態蛍光体を、例えば雲母、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、ガラスまたは TiO_2 フレークを含み、水性分散体または懸濁液中の沈殿反応によって蛍光体層を有する、非常に大きなアスペクト比、原子的に平滑な表面および調整可能な厚さを有する天然の、または合成的に製造した高度に安定な支持体または基板を被覆することにより、製造することができる。

30

【0067】

雲母、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、ガラスもしくは TiO_2 またはその混合物に加えて、フレークはまた、蛍光体材料自体からなるか、または1種の材料から構築されてもよい。フレーク自体が単に蛍光体コーティングのための担体として作用する場合には、後者は、LEDの一次放射線に対して透明であるか、または一次放射線を吸収し、このエネルギーを蛍光体層に移送する材料からならなければならない。フレーク形態蛍光体を、樹脂（例えばシリコンまたはエポキシ樹脂）中に分散させ、この分散体を、LEDチップに適用する。

40

【0068】

フレーク形態蛍光体を、大きい工業的規模において、 $50\text{ nm} \sim \text{約 } 20\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $150\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにおいて製造することができる。ここでの直径は、 $50\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ である。

それは、一般に $1:1 \sim 400:1$ および特に $3:1 \sim 100:1$ のアスペクト比（直径対粒子厚さの比率）を有する。

【0069】

フレーク寸法（長さ×幅）は、配置に依存する。フレークはまた、特にそれらが特に小さな寸法を有する場合には変換層内に散乱する中心として好適である。

50

LEDチップに面する本発明のフレーク形態蛍光体の表面に、LEDチップによって発光された一次放射線に関して反射防止作用を有するコーティングを設けることができる。この結果、一次放射線の後方散乱の低減がもたらされ、後者が本発明の蛍光体本体中に一層良好に連結されることが可能になる。

【0070】

この目的に適しているのは、例えば整合した屈折率のコーティングであり、それは、以下の厚さ d を有しなければならない： $d = [\text{LEDチップの一次放射線の波長} / (4 * \text{蛍光体セラミックスの屈折率})]$ 、例えばGerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag、第18版、1995を参照。このコーティングはまた、フォトリソグラフィからなってもよく、それはまた、ある機能性を達成するためにフレーク形態蛍光体の表面を構築することを含む。

10

【0071】

セラミックス本体の形態にある本発明の蛍光体の生産を、DE 102006037730 (Merck)に記載されているプロセスと同様にしてい、それは、その全範囲において本出願の文脈中に参照によって組み入れられる。このプロセスにおいて、蛍光体を、湿潤化学的方法によって、対応する出発物質およびドーパントを混合し、その後静水圧プレス成形を施し、均一であり、薄く、非孔質のフレークの形態にあるチップの表面に直接適用することによって製造する。

【0072】

蛍光体の励起および発光の位置依存性変化はしたがってなく、それは、それを提供されたLEDが一定の色の均一な光円錐を発光し、高い光出力を有することを意味する。セラミックス蛍光体本体を、大きい工業規模において、例えば数百nm～約500μmの厚さにおけるフレークとして生産することができる。フレーク寸法（長さ×幅）は、配置に依存する。チップへの直接の適用の場合において、フレークのサイズを、チップ寸法（約100μm×100μm～数mm²）に従って、好適なチップ配置（例えばフリップチップ配置）を有するチップ表面の約10%～30%のあるオーバーサイズで、または相応に選択しなければならない。蛍光体フレークを完成したLED上に設置する場合には、進出する光円錐全体は、フレークを通過する。

20

【0073】

セラミックス蛍光体本体の側面を、軽金属または貴金属、好ましくはアルミニウムまたは銀で被覆することができる。金属コーティングは、光が蛍光体本体から横方向に進出しないという効果を有する。横方向に進出する光によって、LEDから連結される光束が減少し得る。セラミックス蛍光体本体の金属コーティングを、棒またはフレークを生成するための静水圧プレス成形後のプロセスステップにおいて行い、ここで棒またはフレークを、任意に金属コーティングの前に所要のサイズに切断することができる。この目的のために、側面を、例えば硝酸銀およびグルコースを含む溶液で湿潤させ、その後アンモニア雰囲気の高い温度で曝露する。銀コーティングは、例えば当該プロセスにおいて側面上に形成する。

30

【0074】

あるいはまた、現在のより少ない金属化プロセスはまた、好適である。例えば、Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag or Ullmanns Enzyklopaedie der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology]を参照。

40

セラミックス蛍光体本体を、所要に応じてLEDチップの基部の板に、水ガラス溶液を使用して固定することができる。

【0075】

さらなる態様において、セラミックス蛍光体本体は、LEDチップの反対側上に構造化された（例えばピラミッド形）表面を有する。これによって、可能な限り多くの光を、蛍光体本体から連結することが可能になる。蛍光体本体上の構造化した表面は、構造化したプレッシャープレートに有する圧縮型を使用して静水圧プレス成形を行い、したがって構

50

造を表面中にエンボス加工にすることにより生じる。構造化した表面は、目的が最も薄い可能な蛍光体本体またはフレークを生産することである場合に所望される。プレス条件は、当業者に知られている（J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials]、第4章、Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998を参照）。使用するプレス温度がプレスすべき物質の融点の $2/3 \sim 5/6$ であることが、重要である。

【0076】

本発明の化合物は、高い温度消光耐性を示す。

用語「温度消光耐性」は、25 での初期強度と比較して高い温度での発光強度低下を意味する。

10

【0077】

本発明の化合物は、分解に関して湿度または水分に対する高い化学的安定性を示す。

本発明の化合物は、好ましくは少なくとも80%およびより好ましくは少なくとも90%の量子効率を示す。

【0078】

本発明の化合物は、良好なLED品質を有する。本出願の文脈において、LED品質を、一般に知られているパラメーター、例えば演色評価数(CRI)、相関色温度(CCT)、ルーメン当量または絶対ルーメン、ならびにCIE xおよびy座標におけるカラーポイントによって決定する。

【0079】

専門家に知られている演色評価数(CRI)は、より小さい光度計の大きさの単位であり、それは、人工光源の色忠実度を太陽光またはフィラメント光源のものに対して比較する(後者の2つは100のCRIを有する)。

20

【0080】

専門家に知られている相関色温度(CCT)は、単位ケルビンを有する光度計の変数である。当該数が高くなるに伴って、光の青色成分は大きくなり、およびより低温に人工光源の白色光が見る人に対して見える。CCTは、不可視光線青色ランプの概念に従い、その色温度は、CIE図式においていわゆるPlanckの曲線を記載する。

【0081】

専門家に知られているルーメン当量は、単位lm/Wを有する光度計の変数である。ルーメン当量は、単位を有する特定の放射測定放射電力での光源の光度計の光束のサイズがワットであることを説明する。ルーメン当量が高くなるに伴って、光源はより効率的になる。

30

【0082】

専門家に知られているルーメンは、光度計の変数であり、それは、光源の光束を記載し、それは、光源によってVIS領域において発光された全放射線の指標である。光出力が大きくなるに伴って、光源は観察者に明るく見える。

【0083】

CIE xおよびCIE yは、CIE色度図(ここに1931標準観察者)の座標であり、それは、光源の色を記載する。

40

上記の変数のすべてを、光源の発光スペクトルから専門家に知られている方法によって計算することができる。

【0084】

本発明の蛍光体を、得られるように、または他の蛍光体との混合物において使用することができる。したがって、本発明はまた、本発明の少なくとも1種の化合物を含む蛍光体混合物に関する。

【0085】

本発明の混合物に適している蛍光体は、例えば以下のものである：

【化 5】

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$, $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
 BaTiP_2O_7 , $(\text{Ba},\text{Ti})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$, $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{U}$, $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{+}$, $\text{Be}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$,

【 0 0 8 6 】

【化 6】

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaLa}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaB}_2\text{P}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 ,
 $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{U}$,
 $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 ,
 $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{CaLaBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaLaB}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{BO}_{6.5}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, CaMoO_4 , $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Cd}^{2+}$,
 $\text{CaO}:\text{Cu}^+$, $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}, \text{Na}^+$, $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaO}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaO}:\text{Sb}^{3+}$,
 $\text{CaO}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{CaO}:\text{Ti}$, $\text{CaO}:\text{Zn}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$,
 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sn}^{2+}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$,
 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaP}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$,
 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}, \text{Mn}$,
 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tr}$, $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Na}$, $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{CaS}:\text{Cu}^+, \text{Na}^+$, $\text{CaS}:\text{La}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Bi}$, $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSO}_4:\text{Pb}^{2+}$,
 $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$, $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Pr}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$, $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}$,
 $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}, \text{Na}$, $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}, \text{F}$, $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}, \text{Cl}$,
 $\text{CaS}:\text{Y}^{3+}$, $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}$, $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}, \text{Cl}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}$,
 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaSiO}_3:\text{Ti}^{4+}$, $\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Bi}^{3+}$,
 $\beta\text{-(Ca, Sr)}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$,
 $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, CaWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{CaWO}_4:\text{W}$, $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{U}$,

【化 7】

$\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaYBO}_4:\text{Bi}^{3+}$, $\text{CaYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaYB}_{0.8}\text{O}_{3.7}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Ca},\text{Zn},\text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$, CeF_3 , $(\text{Ce},\text{Mg})\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$,
 $(\text{Ce},\text{Mg})\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}:\text{Tb}$, $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{CdS}:\text{Ag}^+$, Cr ,
 $\text{CdS}:\text{In}$, $\text{CdS}:\text{In}$, $\text{CdS}:\text{In},\text{Te}$, $\text{CdS}:\text{Te}$, CdWO_4 , CsF , CsI , $\text{CsI}:\text{Na}^+$, $\text{CsI}:\text{Ti}$,
 $(\text{ErCl}_3)_{0.25}(\text{BaCl}_2)_{0.75}$, $\text{GaN}:\text{Zn}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr},\text{Ce}$,
 $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Pr}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$,
 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Ti}^+$, $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}$, $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$, $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$, $\text{LaAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$,
 $(\text{La},\text{Ce},\text{Tb})\text{PO}_4:\text{Ce}:\text{Tb}$, $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$,
 $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$, $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$,
 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$,
 $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LiAlF}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$, $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}^{3+}$,
 $\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$, $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\text{LiLaO}_2:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $(\text{Lu},\text{Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$,
 $\text{LuTaO}_4:\text{Nb}^{5+}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}$,
 $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$, $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{U}$, $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgCaP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgCeAl}_n\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6:\text{Mn}^{2+}$,
 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge},\text{Sn})\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$, $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2:\text{Mn}^{4+}$,
 $\text{MgS}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4:\text{Ti}^{4+}$, $\text{MgSO}_4:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{MgSO}_4:\text{Pb}^{2+}$, $\text{MgSrBa}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$, $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4:\text{Sn}^{2+}$,
 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$, MgWO_4 ,
 $\text{MgYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{NaI}:\text{Ti}$, $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$,
 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}:\text{Tb}$, $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2:\text{Mn}$, $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$,
 $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{P46}(70\%) + \text{P47}(30\%)$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}(\text{F},\text{Cl},\text{Br})$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$, $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$, $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$,

10

20

30

40

【化 8】

$\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_{4-z/2}:\text{Mn}^{2+}, \text{Ce}^{3+}, \text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Sr}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 ,
 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ in SiO_2 , $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$, $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_{6.5}:\text{Eu}^{2+}$,
 $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{2+}, \text{Sm}^{2+}, \text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}, \text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+},$
 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}, \text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, (\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn},$
 $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{SrMoO}_4:\text{U},$
 $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Cl}, \beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}, \beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+},$
 $\alpha\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{2+}, \text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20}:\text{Eu}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+},$
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}, \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},$
 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+},$
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}, \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}, \beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+},$
 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}(\text{Al}), \text{SrS}:\text{Ce}^{3+}, \text{SrS}:\text{Eu}^{2+}, \text{SrS}:\text{Mn}^{2+}, \text{SrS}:\text{Cu}^+, \text{Na},$
 $\text{SrSO}_4:\text{Bi}, \text{SrSO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+},$
 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{U}, \text{SrY}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{ThO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{ThO}_2:\text{Pr}^{3+}, \text{ThO}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+},$
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}, \text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Th}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+},$
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}, \text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}, \text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}, \text{YAlO}_3:\text{Sm}^{3+}, \text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}, \text{YAsO}_4:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{YF}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{YF}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Th}^{4+},$
 $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, (\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}, (\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}, (\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{O}_3(\text{Eu}, \text{Pr}), \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}, \text{YOBBr}:\text{Eu}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}, \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+},$
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{YOE}), \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{YOCl}:\text{Ce}^{3+}, \text{YOCl}:\text{Eu}^{3+}, \text{YOF}:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{YOF}:\text{Tb}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}, \text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+},$
 $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Th}^{4+}, \text{YPO}_4:\text{V}^{5+},$
 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{YTao}_4, \text{YTao}_4:\text{Nb}^{5+}, \text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}, \text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+},$
 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{ZnB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{ZnBa}_2\text{S}_3:\text{Mn}^{2+}, (\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+},$
 $\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}:\text{Ag}, \text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}:\text{Ag}, (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}, (\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}, \text{ZnF}_2:\text{Mn}^{2+},$
 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4, \text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}, (\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2:\text{Mn}^{2+},$
 $\text{ZnMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, (\text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}, \text{ZnO}:\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{ZnO}:\text{Bi}^{3+},$
 $\text{ZnO}:\text{Ga}^{3+}, \text{ZnO}:\text{Ga}, \text{ZnO}:\text{CdO}:\text{Ga}, \text{ZnO}:\text{S}, \text{ZnO}:\text{Se}, \text{ZnO}:\text{Zn}, \text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-,$
 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Cl}, \text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Ni}, \text{ZnS}:\text{Au}, \text{In}, \text{ZnS}:\text{CdS} (25\text{-}75), \text{ZnS}:\text{CdS} (50\text{-}50),$

10

20

30

40

【 0 0 8 9 】

50

【化 9】

ZnS-CdS (75-25), ZnS-CdS:Ag,Br,Ni, ZnS-CdS:Ag⁺,Cl, ZnS-CdS:Cu,Br,
 ZnS-CdS:Cu,I, ZnS:Cl⁻, ZnS:Eu²⁺, ZnS:Cu, ZnS:Cu⁺,Al³⁺, ZnS:Cu⁺,Cl⁻,
 ZnS:Cu,Sn, ZnS:Eu²⁺, ZnS:Mn²⁺, ZnS:Mn,Cu, ZnS:Mn²⁺,Te²⁺, ZnS:P,
 ZnS:P³⁻,Cl⁻, ZnS:Pb²⁺, ZnS:Pb²⁺,Cl⁻, ZnS:Pb,Cu, Zn₃(PO₄)₂:Mn²⁺,
 Zn₂SiO₄:Mn²⁺, Zn₂SiO₄:Mn²⁺,As⁵⁺, Zn₂SiO₄:Mn,Sb₂O₂, Zn₂SiO₄:Mn²⁺,P,
 Zn₂SiO₄:Ti⁴⁺, ZnS:Sn²⁺, ZnS:Sn,Ag, ZnS:Sn²⁺,Li⁺, ZnS:Te,Mn, ZnS-
 ZnTe:Mn²⁺, ZnSe:Cu⁺,Cl und ZnWO₄.

10

【0090】

上に述べたように、本発明の蛍光体を、約280nm～400nm、好ましくは300nm～約400nmにわたる広範囲にわたり励起することができる。

したがって、本発明はまた、本発明の少なくとも1種の化合物の、好適な光源によって発光されたUVまたは近UV放射線の全部またはいくらかの変換のための変換蛍光体としての使用に関する。

【0091】

20

したがって、本発明はまた、照明ユニットに関し、それは、280nm～400nmの範囲において発光極大を有する少なくとも1つの光源を含み、この放射線の全部またはいくらかは、本明細書中に記載したように、より長い波長の放射線に、本発明の化合物または対応する蛍光体混合物によって変換される。

【0092】

好ましくは、照明ユニットは、UVまたは近UV LEDおよび本発明の少なくとも1種の蛍光体を含む。かかる照明ユニットは、好ましくは白色光発光であり、特に $x = 0.12 \sim 0.43$ および $y = 0.07 \sim 0.43$ 、より好ましくは $x = 0.15 \sim 0.33$ および $y = 0.10 \sim 0.33$ の色座標を有する。

【0093】

30

好ましいのは、さらに照明ユニット、特に一般的な照明であり、それは、それが > 60 、好ましくは > 70 、好ましくは > 80 のCRIを有することを特徴とする。

【0094】

別の態様において、照明ユニットは、あるカラーポイントを有する光を発する（カラーオンデマンドの原理）。カラーオンデマンド概念は、1種または2種以上の蛍光体を使用してpcLED（＝蛍光体変換LED）を使用してあるカラーポイントを有する光の発生を意味するものと解釈される。この概念を、例えば、ある企業デザイン、例えば照射された会社ロゴ、商標などを発生するために使用する。

【0095】

特に、ある色空間を確立すべきである目的のために、蛍光体を、好ましくは、酸化物、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、ガーネット、ケイ酸塩、アルミン酸塩、窒化物およびオキシ窒化物の群から選択された少なくとも1種のさらなる蛍光体と、各場合において個々に、またはその1種もしくは2種以上の活性剤イオン、例えばCe、Eu、Mn、Crおよび/もしくはBiとの混合物と混合する。

40

【0096】

好適な緑色発光蛍光体は、好ましくはCeドープルテチウム含有ガーネット、Euドープ硫セレン化物、チオ没食子酸塩、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, Mn (BAM:Eu, Mn)、SrGa₂S₄:Euおよび/もしくはCeならびに/またはEuドープ窒化物含有蛍光体および/もしくは-SiAlON:Euから選択される。

【0097】

50

好適な青色発光蛍光体は、好ましくは $\text{BAM} : \text{Eu}$ または $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ から選択される。

黄色光を発する好適な蛍光体を、好ましくは、ガーネット蛍光体（例えば $(\text{Y}, \text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、オルトケイ酸塩蛍光体（例えば $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ ）またはサイアロン蛍光体（例えば $\text{-SiAlON} : \text{Eu}$ ）から選択することができる。

【0098】

用語「青色発光蛍光体」は、 $435\text{ nm} \sim 507\text{ nm}$ の少なくとも1つの発光極大を有する波長を発光する蛍光体を指す。

用語「緑色発光蛍光体」は、 $508\text{ nm} \sim 550\text{ nm}$ の少なくとも1つの発光極大を有する波長を発光する蛍光体を指す。

【0099】

用語「黄色発光蛍光体」は、 $551\text{ nm} \sim 585\text{ nm}$ の少なくとも1つの発光極大を有する波長を発光する蛍光体を指す。

用語「赤色発光蛍光体」は、 $586 \sim 670\text{ nm}$ の少なくとも1つの発光極大を有する波長を発光する蛍光体を指す。

【0100】

好ましい態様において、本発明の照明ユニットは、光源を含み、それは、特に式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 、式中 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ および $i + j + k = 1$ である、で表される発光窒化インジウムアルミニウムガリウムである。

【0101】

本発明の照明ユニットの別の好ましい態様において、光源は、 ZnO 、 TCO （透明な導電性酸化物）、 ZnSe もしくは SiC に基づいたルミネセント配置または有機発光層（ OLED ）に基づいた配置である。

【0102】

本発明の照明ユニットのさらなる好ましい態様において、光源は、エレクトロルミネセンスおよび/またはフォトルミネセンスを示す源である。光源は、さらにまたプラズマまたは放電源であり得る。このタイプの光源の可能な形態は、当業者に知られている。これらは、様々な構造の発光 LED チップであり得る。

【0103】

本発明の蛍光体を、樹脂（例えばエポキシもしくはシリコーン樹脂）中に分散させるか、または、好適なサイズ比の場合において、適用に依存して、光源上に直接配置させるか、または、あるいはまたそれから遠隔に配置することができる（後者の配置はまた、「遠隔の蛍光体技術」を含む）。遠隔の蛍光体技術の利点は、当業者に知られており、例えば以下の刊行物によって明らかにされている：Japanese Journal of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651。

【0104】

本発明の化合物はまた、約 400 nm 未満の波長を有する太陽光照射放射線の部分を約 400 nm より大きい波長の放射線に変換するのに適しており、それを、太陽電池中の様々な半導体材料によってより効率的に利用することができる。

したがって、本発明はまた、本発明の少なくとも1種の化合物の、太陽電池のための波長変換材料としての使用に関する。

【0105】

したがって、本発明はまた、例えば、通常は太陽電池モジュール中の半導体材料の吸収特性のために利用することができない太陽照射スペクトルの短波長部分の波長変換により、光利用効率および発電効率を増大させることができる、本発明の蛍光体を含むポリマーフィルムを適用することによる、太陽電池モジュールの改善の方法に関する。

【0106】

本発明を、本明細書中に、好ましい態様に特定の言及して記載する。様々な変更および変形が本発明の精神および範囲から逸脱せずにその中で行われ得ることを、理解しな

10

20

30

40

50

ればならない。

【 0 1 0 7 】

本明細書中で述べた化合物またはその混合物の多くは、商業的に入手できる。有機化合物は、知られているか、または文献（例えば標準的学術書、例えばHouben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart）に記載されているように、正確には知られており、前記反応に適している反応条件の下で、自体知られている方法によって製造することができる。また、自体知られているが、ここで述べない変法を、ここで活用してもよい。

【 0 1 0 8 】

文脈が他に明確に示さない限り、本明細書中で使用する本明細書中での用語の複数形は、単数形を含み、逆もまた同様であると解釈すべきである。

10

本出願の全体にわたって、他に明示的に述べない限り、すべての濃度を重量パーセントにおいて示し、それぞれの完全な混合物に関し、すべての温度を、摂氏度（摂氏）において示し、およびすべての温度の差異を、摂氏度において示す。

【 0 1 0 9 】

この明細書の記載および特許請求の範囲の全体にわたって、語「含む(comprise)」および「含む(contain)」ならびに当該語の変化形、例えば「含む(comprising)」および「含む(comprises)」は、「含むがそれらには限定されない」を意味し、他の成分を除外することを意図しない（かつ除外しない）。他方、「含む(comprise)」の語はまた、語「～からなる」を包含するが、それには限定されない。

20

【 0 1 1 0 】

本発明の前記の態様に対する変化を作ることができ、一方尚本発明の範囲内にあることが、認識されるだろう。この明細書中に開示した各々の特徴は、他に述べない限り、同一の、等価の、または同様の目的を果たす代替の特徴によって置き換えられ得る。したがって、他に述べない限り、開示した各々の特徴は、総括的な一連の等価の、または同様の特徴の1つの例であるに過ぎない。

【 0 1 1 1 】

この明細書中に開示したすべての特徴を、かかる特徴および/またはステップの少なくともいくつかが相互に排他的である組み合わせを除いてあらゆる組み合わせにおいて組み合わせてもよい。特に、本発明の好ましい特徴は、本発明のすべての観点に適用可能であり、あらゆる組み合わせにおいて使用され得る。同様に、必須でない組み合わせにおいて記載した特徴を、別個に（組み合わせにおいてではなく）使用してもよい。

30

【 0 1 1 2 】

上に記載した特徴の、特に好ましい態様の多くが、それら自体で新規性を有し、本発明の態様の一部のみではないことが、認識されるだろう。独立した保護は、これらの特徴について、目下クレームされているあらゆる発明に加えて、またはそれに対して代替的に求められ得る。

本発明をここで、以下の例への参照によってより詳細に記載し、それは例示的であるに過ぎず、本発明の範囲を限定しない。

【 0 1 1 3 】

40

例

例 1 :

(Ca_{0.8})(Mg_{0.65}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O₆ : Mn²⁺_{0.2}, Eu²⁺_{0.2} の共沈方法による製造

AlCl₃ × 6H₂O (0.0075 mol, Merck)、CaCl₂ × 2H₂O (0.0200 mol, Merck)、SiO₂ (0.0463 mol, Merck)、EuCl₃ × 6H₂O (0.0050 mol, Auer-Remy)、MnCl₂ × 4H₂O (0.0050 mol, Merck) および MgCl₂ × 4H₂O (0.0163 mol, Merck) を、脱イオン水に溶解する。NH₄HCO₃ (0.5 mol, Merck) を、脱イオン水に別個に溶解する。

2 種の水溶液を、同時に脱イオン水中に攪拌して入れる。合わせた溶液を、90 に加熱

50

し、蒸発乾固させる。残留物を、酸化的雰囲気下で1000 で4時間アニールする。得られた酸化物材料を、還元的雰囲気下で1000 で4時間アニールする。慣用の精製ステップ（水での洗浄および乾燥）の後、所望の $(Ca_{0.8}, Eu_{0.2})(Mg_{0.65}, Mn_{0.2}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O_6$ を、XRDによって特徴づけする（図1を参照）。

【0114】

蛍光体の組成比（Al/Si比）を、WDXによって確認する。蛍光体は、350nmでの励起の際に435および585nmでの2つの主なピークを有する明るい赤色光を発する（図2を参照）。

680nm（それはヒトの目に対して低いスペクトル感受性を有する）の発光強度は、AlのCaMgSi₂O₆:Eu, Mn蛍光体への添加の際に低下した。

10

【0115】

例2:

$(Ca_{0.8})(Mg_{0.5}, Al_{0.3})(Si_{1.7}, Al_{0.3})O_6:Mn^{2+}_{0.2}, Eu^{2+}_{0.2}$ の共沈方法による製造

AlCl₃ × 6H₂O（0.0150mol、Merck）、CaCl₂ × 2H₂O（0.0200mol、Merck）、SiO₂（0.0425mol、Merck）、EuCl₃ × 6H₂O（0.0050mol、Auer-Remy）、MnCl₂ × 4H₂O（0.0050mol、Merck）およびMgCl₂ × 4H₂O（0.0125mol、Merck）を、脱イオン水に溶解する。NH₄HCO₃（0.5mol、Merck）を、脱イオン水に別個に溶解する。

20

2種の水溶液を、次に同時に脱イオン水中に攪拌して入れる。得られた溶液を、90 に加熱し、蒸発乾固させる。残りの固体を、酸化的雰囲気下で1000 で4時間アニールする。得られた酸化物材料を、還元的雰囲気下で1000 で4時間アニールする。水を使用した慣用の精製ステップを行い、乾燥した後、 $(Ca_{0.8})(Mg_{0.5}, Al_{0.3})(Si_{1.7}, Al_{0.3})O_6:Mn^{2+}_{0.2}, Eu^{2+}_{0.2}$ が得られ、XRD手法によって特徴づけした（図3）。

【0116】

蛍光体の組成比（Al/Si比）を、WDXによって確認する。蛍光体は、350nmの光での励起の際に明るい赤色光を発し、2つの発光ピークは、435および585nmで中心とする（図4）。

30

680nm（それはヒトの目に対して低いスペクトル感受性を有する）の波長での発光強度は、AlのCaMgSi₂O₆:Eu, Mn蛍光体への添加の際に低下した。

【0117】

例3:

$(Ca_{0.64}, Sr_{0.16})(Mg_{0.65}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O_6:Mn^{2+}_{0.2}, Eu^{2+}_{0.2}$ のマイクロ反応方法による製造

生成物の影響を、管直径および流量を変化させることにより調査した。管直径は活性剤分布に影響し、流量は結晶に影響する。AlCl₃ × 6H₂O（0.0075mol、Merck）、CaCl₂ × 2H₂O（0.0160mol、Merck）、SrCl₂ × 2H₂O（0.0040mol、Merck）、SiO₂（0.0463mol、Merck）、EuCl₃ × 6H₂O（0.0050mol、Auer-Remy）、MnCl₂ × 4H₂O（0.0050mol、Merck）およびMgCl₂ × 4H₂O（0.0125mol、Merck）を、脱イオン水と一緒に溶解する。次に、NH₄HCO₃（0.5mol、Merck）を、脱イオン水に別個に溶解する。溶液を同時に送り込み、反応を接合具にて駆動する。

40

【0118】

反応溶液を、約60 にて管に通じる。前駆体を、ビーカー中に捕捉する。得られた溶液を約90 で蒸発乾固させ、得られた固体を酸化雰囲気中で1000 で4時間アニールする。得られた酸化物材料を、還元雰囲気中で1000 で4時間アニールする。水を使用した慣用の精製ステップおよび乾燥を行った後、所望の $(Ca_{0.64}, Sr_{0.16})(Mg_{0.65}, Al_{0.15})(Si_{1.85}, Al_{0.15})O_6:Mn^{2+}_{0.2}, Eu^{2+}_{0.2}$ が得られ、XRD手法によって特徴づけした（図5）。

50

$\text{Eu}^{2+}_{0.2}$ が、XRD パターン（図 5 を参照）によって証拠づけられるように生成する。蛍光体の組成比（Al / Si 比）を、WDX によって確認した。蛍光体は、350 nm の光励起の際に 435 および 585 nm でのピークを有する明るい赤色光を発する（図 6）。

【0119】

680 nm（それはヒトの目に対して低いスペクトル感受性を有する）の波長での発光強度は、Al の $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}, \text{Mn}$ 蛍光体への添加の際に低下した。

【0120】

例 4：

($\text{Ca}_{0.8}, \text{Eu}_{0.2}$)($\text{Mg}_{0.5}, \text{Mn}_{0.2}, \text{Al}_{0.3}$)($\text{Si}_{1.7}, \text{Al}_{0.3}$) O_6 蛍光体を使用した 380 nm 発光 LED チップを備えた白色 LED 10

例 2 からの蛍光体、($\text{Ca}_{0.8}$)($\text{Mg}_{0.5}, \text{Al}_{0.3}$)($\text{Si}_{1.7}, \text{Al}_{0.3}$) $\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}_{0.2}, \text{Eu}^{2+}_{0.2}$ を、タンブルミキサー中で、シリコーン樹脂系 OE 6550 (Dow Corning) と混合する。シリコーン中の蛍光体の最終濃度は、8 mol 百分率である。スラリーを、380 nm の波長を発光する InGaN に基づいた LED チップに適用する。

得られた照明ユニットは、白色、CIE 1937 (x, y) = (0.28, 0.31) を有する光を発する。

【0121】

例 5：

20

温度消光の測定

例 1 の蛍光体を、試料ホルダー中に配置する。

ホルダーを、FP6500 (JASCO) にその TQ 測定システムとして作用する熱的コントローラー (JASCO) の下に配置する。

380 nm ~ 780 nm の範囲内の蛍光体の発光スペクトルの強度を、25 にて開始し、25 の増分によって 100 まで上昇させた上昇する温度に依存して、FP6500 によって測定する。

【0122】

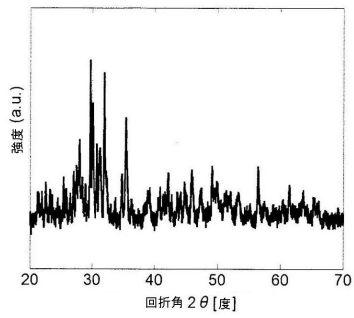
350 nm の励起波長を有する 150 W のキセノンランプを、励起光源として使用する。 30

式 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ を有する比較の蛍光体を、試料ホルダー中に配置し、実験を、例 1 からの蛍光体と同一の方式において行う。

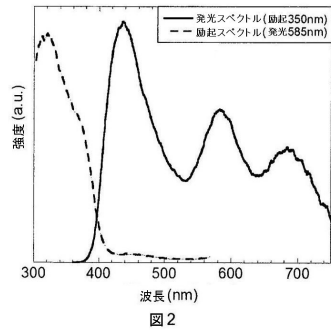
【0123】

その結果、例 1 の蛍光体の統合された発光強度は、比較例の統合された発光強度より 5 % 高い（図 8 を参照）。この結果は、本発明の蛍光体の温度消光耐性の効能を明確に示す。

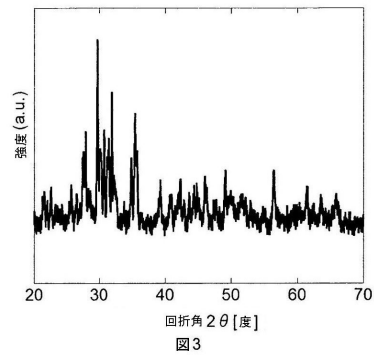
【図 1】



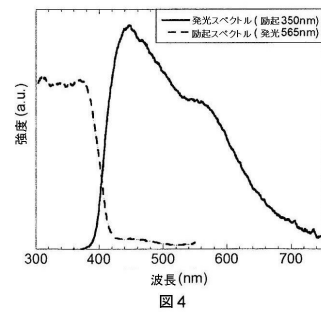
【図 2】



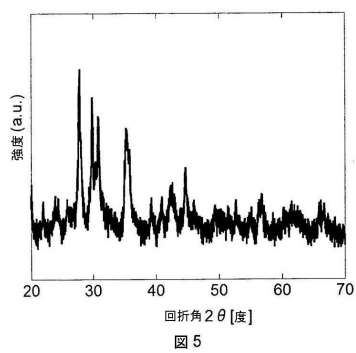
【図 3】



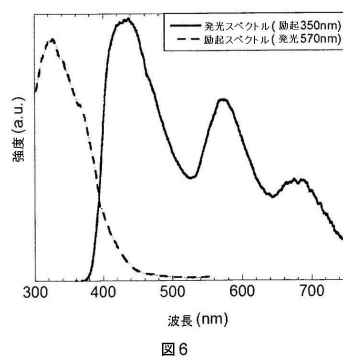
【図 4】



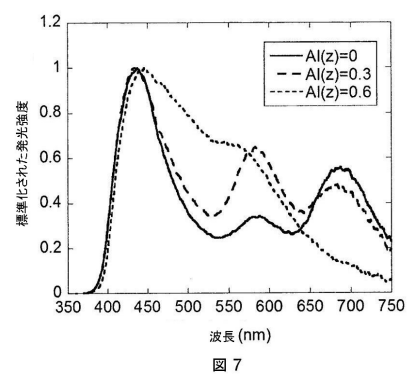
【図 5】



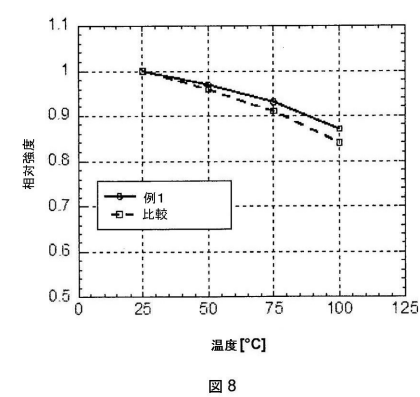
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/59 (2006.01) C 0 9 K 11/59

- (72)発明者 大倉 央
 神奈川県平塚市黒部丘 7 - 4 3
- (72)発明者 脇本 健夫
 東京都港区芝 4 - 1 6 - 2 - 1 5 0 4
- (72)発明者 松井 勝之
 神奈川県横浜市都筑区仲町台 3 - 1 2 - 4 - 3 3 5
- (72)発明者 松田 憲之
 千葉県千葉市美浜区真砂 4 - 1 - 1 1 1 0 1 5 号室

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 Sung HUN Lee et al , White-light-emitting phosphor : CaMgSi2O6:Eu2+,Mn2+ and its related properties with blending , APPLIED PHYSICS LETTERS , 2 0 0 6 年 , 89 , 221916
 L.Jiang et al , Luminescence properties of CaMgSi2O6-based phosphors co-doped with different rare earth ions , Journal of Alloys and Compounds , 2 0 0 4 年 , 377 , 211-215

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 K 1 1 /
 H 0 1 L 3 1 /
 H 0 1 L 3 3 /
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)