

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成28年1月14日(2016.1.14)

【公表番号】特表2014-514388(P2014-514388A)

【公表日】平成26年6月19日(2014.6.19)

【年通号数】公開・登録公報2014-032

【出願番号】特願2014-501065(P2014-501065)

【国際特許分類】

C 0 9 K	11/08	(2006.01)
C 0 9 K	11/61	(2006.01)
F 2 1 V	9/16	(2006.01)
H 0 1 L	33/50	(2010.01)
F 2 1 Y	115/10	(2016.01)

【F I】

C 0 9 K	11/08	A
C 0 9 K	11/61	
C 0 9 K	11/08	J
F 2 1 V	9/16	1 0 0
H 0 1 L	33/00	4 1 0
F 2 1 Y	101:02	

【誤訳訂正書】

【提出日】平成27年11月10日(2015.11.10)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】色安定マンガンドープ蛍光体

【技術分野】

【0001】

本発明は、色安定マンガンドープ蛍光体に関する。

【背景技術】

【0002】

InGaNのLEDによる蛍光体の下方変換に基づく固体照明が、従来の蛍光ランプ及び白熱ランプに取って代わり始めている。発光ダイオード及びレーザ(共に本明細書中では広義にLEDという。)を始めとする着色半導体発光デバイスは、窒化ガリウム(GaN)などの第Ⅲ族～第V族合金からも製造されている。InGaNに基づくLEDから放出される光は一般に、電磁スペクトルの紫外域及び/又は青色域にある。LEDから放射される光は、LEDを蛍光体層でコート又は被覆することによって、照明に有用な光に変換される。LEDで発生する放射光で励起される蛍光体を介在させることによって、異なる波長の、例えば、スペクトルの可視域の光を発生させることができる。着色蛍光体によりカスタム色及びより高い光度が生じるが、LEDで発生する光と組合せると、蛍光体で発生する光を使用して白色光を生成することができる。最も有名な白色LEDは、青色発光InGaNチップに基づくものである。青色発光チップは、青色放射の一部を補色、例えば、黄緑色発光に変換する蛍光体又は蛍光体混合物で被覆されている。近紫外域(405nm)で発光するLEDは、青色又は青緑色蛍光体と赤色発光体とを含む蛍光体混合物で被覆される。蛍光体及びLEDチップからの光の合計により、対応する色座標(×

及びy)及び相關色温度(CCT)を有する色点が提供され、スペクトル分布により、演色評価数(CRI)で判断される演色性が提供される。

#### 【0003】

LED及び他の光源からの光の生成では通常、副産物として熱が発生する。より高い温度にさらされる蛍光体が、量子効率を低下させてしまうこともある。温度が上昇するにつれて異なる蛍光体の量子効率が異なる速度で変化すると、デバイスから放出される光が薄暗くなってしまうことがある、又はデバイスが定常状態作動に入ると色が変わってしまうことがある。加えて、一部の蛍光体が、高温高湿の条件下では相当な速度で加水分解反応を起こす。したがって、LEDに基づく照明システムの製造時に構成成分として、個々に又は蛍光体混合物の一部として使用することができる安定な蛍光体組成物に対して引き続き需要がある。このような材料により、優れた色品質(CRI > 80)、広範な色温度、及び温度変化に対する相対非感受性を含めた所望の特性を有するより多様な光源が可能となるであろう。

#### 【0004】

蛍光体混合物では赤色発光Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体が使用されてきた。しかしながら、これらの材料の多くが、高温、高湿度環境で何らかの不安定さを示す。したがって、蛍光体の安定性を向上させるための新たな方法を開発することが望まれる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

#### 【特許文献1】国際公開第2012/015581号

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

したがって、一態様では、本発明は、色安定Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体の製造方法に関する。この方法は、式Iの蛍光体を準備する段階と、

$$A_x [MF_y] : Mn^{+4} \quad I$$

粒子状の前記蛍光体を、式IIの組成物のフッ化水素酸飽和水溶液と接触させる段階とを含む。

#### 【0007】

$$A_x [MF_y] \quad II$$

式中、

AはLi、Na、K、Rb、Cs、NR<sub>4</sub>又はこれらの組合せであり、

MはSi、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Nb、Ta、Bi、Gd又はこれらの組合せであり、

RはH、低級アルキル又はこれらの組合せであり、

xは、[MF<sub>y</sub>]イオンの電荷の絶対値であり、

yは5、6又は7である。

#### 【0008】

特定の実施形態では、MはSi、Ge、Sn、Ti、Zr又はこれらの組合せである。

#### 【0009】

別の態様では、本発明は、本発明に係る方法で製造される色安定Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体、並びに色安定Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体を含有する蛍光体混合物に関する。

#### 【0010】

さらに別の態様では、本発明は、白色発光可能な照明装置に関する。この照明装置は、半導体光源と、光源と放射結合した蛍光体組成物とを備え、蛍光体組成物は、本発明による色安定Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体を含有する。

#### 【0011】

本発明の上記その他の特徴、態様及び利点は、添付図面を参照して以下の詳細な説明を読むと、よりよく理解されよう。なお、図面を通して、同様の文字は同様の部品を表す。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】本発明の一実施形態による照明装置の概略断面図である。

【図2】本発明の別の実施形態による照明装置の概略断面図である。

【図3】本発明のさらに別の実施形態による照明装置の概略断面図である。

【図4】本発明の一実施形態による照明装置の切断側面斜視図である。

【図5】表面実装型デバイス(SMD)バックライトLEDの概略断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

水の存在下におけるMn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体中のマンガンの酸化の結果として、酸化／水酸化マンガンの褐色の物体が形成され、蛍光体の発光効率が減少する。発明者らは、特定の理論にとらわれることを望むわけではないが、本発明の方法により、蛍光体粒子の表面からマンガンの少なくとも一部が除去され、照明装置の作動条件下でMn<sup>+4</sup>の水との接触が最小限に抑えられると考えられている。

## 【0014】

式Iの色安定蛍光体の例としては、K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>2</sub>[SnF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、Cs<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>]、Rb<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>]、Cs<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]、Rb<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>]、Na<sub>2</sub>[TiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、Na<sub>2</sub>[ZrF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[ZrF<sub>7</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[BiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[YF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[LaF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[GdF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[NbF<sub>7</sub>] : Mn<sup>4+</sup>、K<sub>3</sub>[TaF<sub>7</sub>] : Mn<sup>4+</sup>が挙げられる。特に、式IのMn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体はK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : Mn<sup>+4</sup>であり、式IIの組成物はK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>である。

## 【0015】

式IのMn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体中のマンガンの公称量は、通常、蛍光体の総モルに基づき約1モル%～約16モル%の範囲であるが、具体的には約2モル%～約12モル%、より具体的には約8モル%～約12モル%の範囲である。「公称量」とは、蛍光体の調製で使用するマンガンの量を意味する。蛍光体に取り込まれるマンガンの実際の量は公称量未満で、通常約1モル%～約6モル%の範囲、具体的には約2モル%～約6モル%の範囲である。例えば、マンガンの公称量8モル%で調製したK<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup>(PFS)蛍光体が実際には、約2モル%のマンガンしか含有していないことがある。マンガンの実際の量は、蛍光体の所望の特性が得られるまで公称量を調整することによって調節することができる。

## 【0016】

本発明の方法において、粒子状の蛍光体を式IIの組成物の飽和溶液と接觸させる温度は、約20～約50の範囲であることができる。色安定蛍光体を生成するために必要とされる時間は、約1分～約5時間の範囲であるが、具体的には約5分～約1時間の範囲である。

## 【0017】

本発明の方法で使用する水溶液中のフッ化水素酸の濃度は、通常約20%w/w～約70%w/w、具体的には約40%w/w～約70%w/wの範囲である。これより濃度の低い溶液であると、蛍光体の収率は低くなる。

## 【0018】

式IIの組成物の飽和溶液を用いた処理用のMn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体は、任意の適切な方法で製造することができる。例えば、米国特許第7497973号及び同第7648649号には、式Iの蛍光体いくつかの合成について記載されている。本発明の一部の実施形態では、約60を超える温度の式Iの蛍光体のフッ化水素酸水溶液を準備し、溶液を約30未満の温度まで冷却し、蛍光体を沈殿させることによって蛍光体を調製する。他の実施形態では、溶液の溶媒を蒸発させながら、約25～約120の範囲である温度で蛍光体のフッ化水素酸水溶液を保持することによって蛍光体を調製する。アルコールやアセトンなど、必要に応じて他の溶媒を溶液中に配合してもよい。蒸発は、一部の実施形態で

は室温(約20~25)で行う。

【0019】

別の実施形態では、式I<sub>II</sub>Iの化合物及び式IVの化合物を含む第1のフッ化水素酸水溶液を準備することによって蛍光体を調製する。

【0020】



この溶液を、過剰A<sup>+</sup>イオンを含有する第2のフッ化水素酸水溶液と合わせる。用語「過剰A<sup>+</sup>イオン」は、化学量論量を超えるA<sup>+</sup>イオン、言い換えると、蛍光体の100%収率のために必要なA<sup>+</sup>イオン量を超えるA<sup>+</sup>イオンを意味する。一部の実施形態では、500%も過剰に使用するが、さらに多くの量又はより少ない量を使用することもできる。A<sup>+</sup>イオンが高濃度であると、式I<sub>II</sub>Iのホスト材料の形成と、蛍光体の沈殿とが同時に生じる。過剰A<sup>+</sup>イオンが「共通イオン効果」によって溶解性を抑制するため、両方の塩が過飽和となる。特定の実施形態では、AはK、Na又はこれらの組合せである。一部の実施形態では、式I<sub>II</sub>Iの化合物は(NR<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[MF<sub>6</sub>]であり、式IVの化合物はA<sub>2</sub>[MnF<sub>6</sub>]である。より具体的には、AはKであり、Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体はK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>+</sup><sup>4</sup>であり、式I<sub>II</sub>Iの化合物は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>であり、式IVの化合物はK<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>である。

【0021】

本発明の一実施形態による照明装置又は発光組立体又はランプ10を図1に示す。照明装置10は、発光ダイオード(LED)チップ12として示す半導体線源と、LEDチップに電気的に取り付けられているリード14とを備える。リード14は、より太い(1以上の)リードフレーム16によって支持されている細線であっても、又はリードが自己支持型電極で、リードフレームを省略してもよい。リード14によりLEDチップ12に電流が供給され、これによりLEDチップ12が放射を放つ。

【0022】

このランプは、放たれた放射が蛍光体に向かわれると白色光を発生させることができる半導体青色又は紫外光源を備えることができる。一実施形態では、半導体光源は、様々な不純物がドープされた青色発光LEDである。したがって、LEDは、任意の適切なI<sub>II</sub>I-V、I<sub>II</sub>-V<sub>I</sub>又はIV-I<sub>V</sub>半導体層に基づき、また発光波長が約250~550nmである半導体ダイオードを備えることができる。特に、LEDは、GaN、ZnSe又はSiCを含む半導体層を少なくとも1つ含有することができる。例えば、LEDは、発光波長が約250nmより大きくかつ約550nm未満である式In<sub>i</sub>Ga<sub>j</sub>Al<sub>k</sub>N(ただし0*i*、0*j*、0*k*及び*i+j+k=1*)で表される窒化化合物半導体を含むことができる。特定の実施形態では、チップが、約400~約500nmにピーク発光波長がある近紫外又は青色発光LEDである。そのようなLED半導体は当技術分野で公知である。線源は、便宜上LEDと本明細書中では記載する。しかしながら、本明細書中で使用するこの用語は、例えば、半導体レーザダイオードを含めた半導体線源すべてを包含するものである。さらに、本明細書中で議論されている本発明の例示的構造について的一般的議論は、無機LEDに基づく光源を対象としているが、特に断りのない限りLEDチップを別の線源と置き換えることができ、また半導体、半導体LED又はLEDチップについての言及は単に、有機発光ダイオードを含むがこれらに限定されない任意の適當な線源を代表するものであることを理解されたい。

【0023】

LEDチップ12はシェル18内に封入することができ、このシェル18はLEDチップ及び封入材料20を取り囲む。シェル18は、例えば、ガラス又はプラスチックでよい。好ましくは、LED12は封入材20のほぼ中央に位置する。封入材20は、好ましくはエポキシ、プラスチック、低温ガラス、ポリマー、熱可塑性物質、熱硬化性材料、樹脂、又は当技術分野で公知の他の種類のLED封入材料である。任意選択的に、封入材20はスピンドルガラス又は他の高屈折率材料である。好ましくは、封入材料20は、シリコ

ーンなどのエポキシ又はポリマー材料である。シェル18及び封入材20共に、好ましくは、LEDチップ12と、本発明によるMn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体を含有する蛍光体混合物22とが生じる光の波長に対して透明又はほぼ光学的に透過性である。或いは、ランプ10は、外側のシェル18なしで封入材料を備えるだけでもよい。LEDチップ12は、例えば、リードフレーム16によって、自己支持型電極によって、シェル18の底部によって、又はシェルに、もしくはリードフレームに取り付けられた台座(図示せず)によって支持することができる。一部の実施形態では、LEDチップ12は反射カップ(図示せず)内に取り付けられる。このカップは、反射性材料、例えばアルミナ、チタニア、又は当技術分野で公知である他の誘電性粉末、特にアルミナから製造することも、又は反射性材料で被覆することもできる。

#### 【0024】

照明装置10は、LEDチップ12と放射結合した蛍光体混合物22を備える。放射結合されたとは、素子が互いに関連付けられることで、一方の素子からの放射が他方に伝送されることを意味する。蛍光体混合物22は、任意の適当な方法によってLED12上に堆積される。例えば、(1種以上の)蛍光体の水性懸濁液を形成し、蛍光体層としてLED表面に塗布することができる。そのような方法の1つにおいて、蛍光体粒子はランダムに懸濁しているシリコーンスラリーをLEDの周りに配置する。この方法は、蛍光体混合物22及びLED12の可能な位置の単なる例示である。このように、LEDチップ12を覆うように蛍光体懸濁液を被覆させ、乾燥させることによって、蛍光体混合物22は、LEDチップ12の発光表面にわたって、又は発光表面上を直接被覆することができる。シェル18も封入材20も共に、それら素子を白色光24が透過することが可能となるよう透明であるべきである。限定する意図はないが、一部の実施形態では、蛍光体組成物のメジアン粒径は約1～約25μm、具体的には約15～約20μmの範囲である。

#### 【0025】

他の実施形態では、LEDチップ12上に直接形成する代わりに、封入材料20内に蛍光体混合物22を散在させる。蛍光体(粉末状)を、封入材料20の単一領域内に、又はより好ましくは封入材料全体にわたって散在させることができる。LEDチップ12によって放出される青色光が、蛍光体混合物22によって放出される光と混ざり合い、この混合光が白色光に見える。蛍光体を封入材料20内に散在させる場合には、LEDチップ12の周りに充填されるポリマー前駆体に蛍光体粉末を添加し、ポリマー前駆体を硬化させてポリマー材料を固化することができる。転写充填など、他の公知の蛍光体散在方法を使用することもできる。

#### 【0026】

さらに別の実施形態では、LEDチップ12を覆って形成する代わりに、蛍光体混合物22がシェル18の表面を覆う。蛍光体組成物は、好ましくはシェル18内面を被覆するが、必要に応じて、蛍光体がシェル外面を被覆してもよい。蛍光体混合物22は、シェルの表面全体を被覆することも、又はシェル表面の上部のみを被覆することもできる。LEDチップ12によって放出される紫外光/青色光が、蛍光体混合物22によって放出される光と混ざり合い、この混合光が白色光に見える。当然のことながら、蛍光体は任意の2カ所もしくは3カ所すべてに、又はシェルとは別に、LEDに組み込んでなど、他の任意の適切な場所に位置することができる。

#### 【0027】

図2は、本発明によるシステムの第2の構造を示す。図1～図4からの対応する番号(例えば、図1の12及び図2の112)は、特に指定のない限り、図面各々において対応する構造に関連している。LEDチップ112上に直接形成する代わりに、蛍光体材料122を封入材料120内に散在させること以外は、図2の実施形態の構造は図1の実施形態の構造と類似している。蛍光体(粉末状)を、封入材料の単一領域内に、又はより好ましくは封入材料全体にわたって散在させることができる。LEDチップ112によって放たれる放射(矢印126で示す)が、蛍光体122によって放出される光と混ざり合い、この混合光が白色光124に見える。蛍光体を封入材料120内に散在せる場合には、

ポリマー前駆体に蛍光体粉末を添加し、LEDチップ112の周りに充填することができる。その後、このポリマー前駆体を硬化させてポリマー材料を固化することができる。転写成形など、他の公知の蛍光体散在方法を使用することもできる。

#### 【0028】

図3は、本発明によるシステムの第3の可能な構造を示す。LEDチップ212を覆つて形成する代わりに、蛍光体材料222がエンベロープ218の表面を被覆すること以外は、図3の実施形態の構造は図1の実施形態の構造と類似している。蛍光体材料222は、好ましくはエンベロープ218内面を被覆するが、必要に応じて、蛍光体がエンベロープ外面を被覆してもよい。蛍光体222は、エンベロープの表面全体を被覆することも、又はエンベロープ表面の上部のみを被覆することもできる。LEDチップ212によって放たれる放射226が、蛍光体混合物222によって放出される光と混ざり合い、この混合光が白色光224に見える。当然のことながら、図1～図3の構造を組合せることができ、蛍光体は任意の2カ所もしくは3カ所すべてに、又はエンベロープとは別に、LEDに組み込んでなど、他の任意の適切な場所に位置することができる。

#### 【0029】

上記構造のいずれかにおいて、ランプ10(図1に例示される)が、封入材料に埋め込まれる複数の散乱粒子(図示せず)を含むこともできる。これら散乱粒子は、例えば、アルミナ又はチタニアを含むことができる。散乱粒子により、LEDチップから放射される方向性のある光が効果的に散乱され、好ましくはごく少量の吸収を伴う。

#### 【0030】

図4の第4の構造に示すように、LEDチップ412を取り付けられることもできる。このカップ430は、反射性材料、例えばアルミナ、チタニア、又は当技術分野で公知である他の誘電性粉末、特にアルミナから製造することも、又は反射性材料で被覆することもできる。図4の実施形態の構造の残りはこれまでの図面のいずれかと同様で、2本のリード416、導線432及び封入材料420を備えることができる。反射カップ430は第1のリード416によって支持され、導線432を使用しLEDチップ412を第2のリード416と電気的に接続する。

#### 【0031】

別の構造(特にバックライト用途向け)は、例えば、図5に示すような表面実装型デバイス(「SMD」)型発光ダイオード550である。このSMDは「側面発光型(side-emitting type)」であり、導光部材554の突出部上に発光窓552を有する。このSMD型発光ダイオード550は、その上に導電パターンが形成されているガラスエポキシ基板上にフローはんだ付け等によってあらかじめ形成してあるLEDを配置し、窓552でLEDを覆うことによって製造することができる。SMDパッケージが、上で定義したようなLEDチップと、LEDチップから放射される光によって励起される蛍光体材料とを備えることができる。

#### 【0032】

350～550nmで発光するLED及び1種以上の他の適当な蛍光体と共に使用すると、結果として得られる照明システムは、白色を有する光を生じるが、その光の特性は以下により詳細に議論することにする。ランプ10は、封入材料に埋め込まれている散乱粒子(図示せず)を備えることもできる。これら散乱粒子は、例えば、アルミナ又はチタニアを含むことができる。散乱粒子により、LEDチップから放射される方向性のある光が効果的に散乱され、好ましくはごく少量の吸収を伴う。

#### 【0033】

色安定Mn<sup>+4</sup>ドープ蛍光体に加えて、蛍光体混合物22は1種以上の他の蛍光体を含むことができる。約250～550nmの範囲で放射を放つ青色又は近紫外LEDと組合せて照明装置で使用すると、組立体によって放たれる結果として得られる光は白色光となる。緑色、青色、橙色、他の色の蛍光体など、他の蛍光体を混合物で使用して、結果として得られる光の白色をカスタマイズし、より高次のCRI源を生成することができる。例えば、250～550nmで発光するLEDチップと併せて照明装置で使用する場合、照明装置

が好ましくは、LED放射の一部、好ましくはすべてを青色光に変換するための青色蛍光体を含み、この青色光はその後、本発明の色安定Mn<sup>4+</sup>蛍光体及び蛍光体混合物によって効率的に変換することができる。本発明による蛍光体混合物で使用する適切な蛍光体としては、(Ba, Sr, Ca)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cl, F, Br, OH) : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、(Ba, Sr, Ca)BPO<sub>5</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、(Sr, Ca)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>\* B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>2+</sup> (式中、0 < 1)、Sr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>\*2SrCl<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Ca, Sr, Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、BaAl<sub>8</sub>O<sub>13</sub> : Eu<sup>2+</sup>、2SrO\*0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Ba, Sr, Ca)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、(Ba, Sr, Ca)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO<sub>3</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、ZnS : Cu<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>、ZnS : Cu<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>、ZnS : Ag<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>、ZnS : Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>、(Ba, Sr, Ca)<sub>2</sub>Si<sub>1.04-2</sub> : Eu<sup>2+</sup> (式中、0.2)、(Ba, Sr, Ca)<sub>2</sub>(Mg, Zn)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>.O<sub>12-3/2</sub> : Ce<sup>3+</sup> (式中、0 0.5)、(Ca, Sr)<sub>8</sub>(Mg, Zn)(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、Na<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>、(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、(Gd, Y, Lu, La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>、(Gd, Y, Lu, La)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>、(Ca, Sr)S : Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>、SrY<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Eu<sup>2+</sup>、CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> : Ce<sup>3+</sup>、(Ba, Sr, Ca)MgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>、(Y, Lu)<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> : Eu<sup>3+</sup>, Mo<sup>6+</sup>、(Ba, Sr, Ca)SiN<sub>μ</sub> : Eu<sup>2+</sup> (式中、2 + 4 = 3 μ)、Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>、(Lu, Sc, Y, Tb)<sub>2-u-v</sub>Ce<sub>v</sub>Ca<sub>1+u</sub>Li<sub>w</sub>Mg<sub>2-w</sub>P<sub>w</sub>(Si, Ge)<sub>3-w</sub>O<sub>12-u/2</sub> (式中、-0.5 u 1, 0 < v 0.1, 0 w 0.2)、(Y, Lu, Gd)<sub>2</sub>.CaSi<sub>4</sub>N<sub>6</sub> + Ce<sub>1.04-0.5</sub> : Ce<sup>3+</sup> (式中、0 0.5)、Eu<sup>2+</sup>及び/又はCe<sup>3+</sup>がドープされた(Lu, Ca, Li, Mg, Y) - SiAlON、(Ca, Sr, Ba)SiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : Eu<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>、3.5MgO\*0.5MgF<sub>2</sub>\*GeO<sub>2</sub> : Mn<sup>4+</sup>、Ca<sub>1-c-f</sub>Ce<sub>c</sub>Eu<sub>f</sub>Al<sub>1+c</sub>Si<sub>1-c</sub>N<sub>3</sub>、(式中、0 < c 0.2, 0 f 0.2)、Ca<sub>1-h-r</sub>Ce<sub>h</sub>Eu<sub>r</sub>Al<sub>1-h</sub>(Mg, Zn)<sub>h</sub>SiN<sub>3</sub>、(式中、0 < h 0.2, 0 r 0.2)、Ca<sub>1-2s-t</sub>Ce<sub>s</sub>(Li, Na)<sub>t</sub>Eu<sub>t</sub>AlSiN<sub>3</sub>、(式中、0 s 0.2, 0 f 0.2, s + t > 0)、及びCa<sub>1-0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>(Li, Na)EuAl<sub>1-0.2</sub>Si<sub>1-N<sub>3</sub></sub>、(式中、0 0.2, 0 < 0.4, 0 0.2)が挙げられるが、これらに限定されない。

## 【0034】

蛍光体混合物中の個々の蛍光体各々の比率は、所望の光出力特性に応じて異なることがある。様々な実施形態の蛍光体混合物中の個々の蛍光体の相対的割合は、それら蛍光体の発光をLED発光デバイスにおいて混合し使用した場合、CIE色度図上で所定のx及びy値の可視光が生成されるように調整することができる。述べた通り、好ましくは白色光が生成される。この白色光は、例えば、約0.30～約0.55の範囲でx値を、約0.30～約0.55の範囲でy値を有することができる。しかしながら、述べた通り、蛍光体組成物中の各蛍光体の正確な同一性及び量は、エンドユーザの必要性に応じて変えることができる。

## 【0035】

350～550nmで発光するLED及び任意選択で、1種以上の追加の蛍光体と組合せた場合、本発明による蛍光体を使用すると、セリウムをドープしたテルビウムアルミニウムガーネット(TAG)をベースとする照明デバイスと比較してより高いCRI値及びより低いCCTを有する白色LEDデバイスが可能となる。約2500～約10000、好ましくは2500～4500のCCT値及び約70～95の高いCRI値を有するLEDデバイスを作製することができる。これにより、LEDデバイスについてのCIE色度図上で、ccx座標の増加及びccy座標の減少が可能となり、結果として「より暖色の」LEDが得られる。

## 【0036】

上述の用途以外の用途で本発明の色安定 $Mn^{+4}$ ドープ蛍光体を使用することができる。例えば、蛍光ランプにおける、陰極線管における、プラズマディスプレイデバイスにおける、又は液晶ディスプレイ（LCD）における蛍光体として本材料を使用することができる。本材料はまた、電磁カロリメータにおける、ガンマ線カメラにおける、CTスキャナにおける、又はレーザにおけるシンチレータとして使用することもできる。これらの使用は単なる例示であって限定的ではない。

## 【実施例】

## 【0037】

高温高湿度（HTHH）試験手順

50～75wt%の蛍光体を充填してある二液型シリコーン（RTV615、Momentive社）に粉末を取り込む。これらシリコーン／粉末複合材料をその後、小さな窪みをもつAlブラークホルダへと注ぎ、450nm励起下における発光及び反射（BaSO<sub>4</sub>標準に対する）を試料毎に測定する。ブラークの一部を、対照試料として確保し乾燥室素下で保存する。その他のブラークを相対湿度約80%において約80°で熟成させ、一定時間後、露光及び対照ブラークの強度のスペクトルを再測定する。熟成前後のQEの比較が、その試料の劣化の一指標である。

## 【0038】

実施例1：複合温度（ポリサーマル）結晶化によるPFS蛍光体（8モル%Mn）の合成

水（21ml）にフッ化水素酸（49wt%、79ml）を添加して40%HF水溶液を形成し、その後このHF溶液にK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>（10g、0.454モル）を添加した。この溶液を約70～80まで加熱し、K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>（1g、0.0040モル）を添加し、溶解するまで攪拌した。-20の半凍結40体積%イソプロパノール・水溶液、又は-48用半凍結58体積%エチレンギリコール水溶液から構成される冷浴に溶液を移動させた。HFフッ化水素酸溶液が冷たくなった後、プラスチックビーカーの上のプラスチック漏斗内の中間多孔性のろ紙を通してHF蛍光体スラリーをろ過し、アセトンで洗浄し、空気乾燥させた。このPFS蛍光体をアルゴン雰囲気下で保存した。

## 【0039】

実施例2：等温結晶化によるMn<sup>+4</sup>ドープPFS蛍光体の調製

出発材料K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>及びK<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>（8モル%）を、プラスチック容器内で約70の70%HFに溶解させる。この溶液を攪拌しながら70で一定に保持する一方、溶媒を蒸発させることで、公称上8モル%のMnを含有するMn<sup>+4</sup>ドープPFS蛍光体の結晶化が生じる。溶媒除去後、粉末をアセトンで洗浄して残留HFがあれば除去し、その後真空ろ過し、乾燥させた。

## 【0040】

実施例3：Mn<sup>+4</sup>ドープPFS蛍光体の調製

49%水性HF（100ml）中（NH<sub>4</sub>）<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>（11.1g、0.454モル）及びK<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>（1g、0.00395モル、8モル%）の第1の溶液を、室温で調製した。49%HF（50ml）中にKF（20g）を含有する第2の溶液を、約0まで冷却した。第2の溶液に第1の溶液を攪拌しながら注ぎ、Mn<sup>+4</sup>ドープPFS蛍光体を沈殿させた。沈殿をアセトンで洗浄して残留HFがあれば除去し、その後真空ろ過し、乾燥させた。収量：12.5g K<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] : Mn<sup>4+</sup> (85%)。

## 【0041】

実施例4：色安定Mn<sup>+4</sup>ドープPFS蛍光体の調製

それ以上溶解させることができなくなるまで（室温で約1.75g）40%HF 100mLにK<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>を添加することによって、40%HF中K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>の飽和溶液を調製した。その後、飽和溶液に実施例3からの蛍光体粉末を添加した。得られたスラリーを、約15分間攪拌しながら室温で保持した。処理した蛍光体を沈殿させ、40%HFをデカンテーションした。乾燥アセトンで洗浄することによって、残留HFを除去した。その後、

処理した蛍光体を真空ろ過し、乾燥させた。

【0042】

実施例5：HHTH試験

実施例3及び4の蛍光体に、記載のHHTH試験手順を施した。約48時間後、実施例2の未処理蛍光体は劣化したが、実施例4の処理した蛍光体は劣化を示さなかった。処理した試料のQEは、未処理試料のQEよりも初期で約15～20%高かった。加えて、未処理PFSの体色はより橙色に見え、可視領域における吸収が減少した。HHTH処理後、未処理蛍光体のQEは初期値の約31～33%であったが、処理した材料については、HHTH後のQEが初期値の約95%であった。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

表1

	初期 QE	48 時間後の QE, %
実施例3	80-85	27
実施例4	100	95

本発明の一部の特徴のみ本明細書中で記載し説明してきたが、多くの変形及び変更が当業者には想到されよう。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の真の精神の範囲内にあるこのような変形及び変更に及ぶものと理解されたい。