

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5818109号
(P5818109)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl. F I
C09K 11/86 (2006.01) C09K 11/86
C09K 11/08 (2006.01) C09K 11/08 B

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-531998 (P2012-531998)	(73) 特許権者	305026873
(86) (22) 出願日	平成22年9月3日 (2010.9.3)		コリア リサーチ インスティテュート
(65) 公表番号	特表2013-506043 (P2013-506043A)		オブ ケミカル テクノロジー
(43) 公表日	平成25年2月21日 (2013.2.21)		大韓民国 305-343 デジョン ユ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2010/006001		ソング ガジョンロ 141
(87) 国際公開番号	W02011/040709	(74) 代理人	100092093
(87) 国際公開日	平成23年4月7日 (2011.4.7)		弁理士 辻居 幸一
審査請求日	平成24年5月29日 (2012.5.29)	(74) 代理人	100082005
(31) 優先権主張番号	10-2009-0092547		弁理士 熊倉 禎男
(32) 優先日	平成21年9月29日 (2009.9.29)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 箱田 篤
前置審査		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

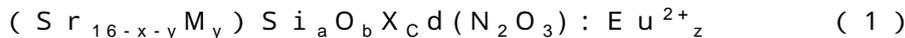
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (ハロ) ケイ酸塩系蛍光体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の一般式(1)で表される(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体。



(式中、MはMg、Ca、及びBaからなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、NはAl、Ga、及びInからなる群から選択された1種以上の金属であり、0 ≤ x ≤ 14、0 ≤ y ≤ 16、0 ≤ x + y ≤ 16、0 ≤ z ≤ 0.3、1 ≤ a ≤ 6、4 ≤ b ≤ 24、0 ≤ c ≤ 8、0 < d ≤ 2である。

ただし、x、y、z、a、b、c及びdの値は、以下の組合せからなる群から選択される。

(1) x = 14、y = 1、z = 0.015、a = 1、b = 4、c = 0、d = 1、

(2) x = 14、y = 1、z = 0.015、a = 1、b = 7、c = 0、d = 2、

(3) x = 13、y = 1、z = 0.03、a = 2、b = 7、c = 0、d = 1、

(4) x = 11、y = 0、z = 0.3、a = 2、b = 7、c = 4、d = 1、

(5) x = 11、y = 1、z = 0.3、a = 2、b = 7、c = 4、d = 1、

(6) x = 11、y = 2、z = 0.3、a = 2、b = 7、c = 4、d = 1、

(7) x = 7、y = 9、z = 0.2、a = 4、b = 16、c = 2、d = 1、

(8) x = 6、y = 1、z = 0.2、a = 6、b = 21、c = 2、d = 1、及び

(9) x = 0、y = 16、z = 0.2、a = 6、b = 24、c = 8、d = 1)

【請求項 2】

前記(八口)ケイ酸塩系蛍光体は、ユーロピウム(Eu)と共にイットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、マンガン(Mn)、及びサマリウム(Sm)からなる群から選択された単一又は2種以上の共活性剤をさらに使用することを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項3】

前記(八口)ケイ酸塩系蛍光体は、350~500nmの励起波長で510~555nmの発光波長を有することを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

【請求項4】

前記(八口)ケイ酸塩系蛍光体の大きさは5~20μmであることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体。

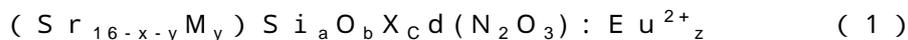
10

【請求項5】

ストロンチウム(Sr)、カルシウム(Ca)及びバリウム(Ba)からなる群から選択される1種以上のアルカリ土金属前駆体、ケイ素(Si)前駆体及びハロゲン化アンモニウムの母体成分及びユーロピウム(Eu)前駆体の活性剤成分を次の一般式(1)の蛍光体組成比となるように秤量して溶媒下で混合する1段階と、

前記1段階の混合物を100~150のオープンで乾燥する2段階と、

前記2段階の乾燥された混合物を体積比75~95:25~5の窒素と水素の混合ガスの雰囲気及び1000~1350の温度条件下で熱処理する3段階と、を含むことを特徴とする(八口)ケイ酸塩系蛍光体の製造方法。



20

(式中、MはMg、Ca、及びBaからなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、NはAl、Ga、及びInからなる群から選択された1種以上の金属であり、0<x<14、0<y<16、0<x+y<16、0.015<z<0.3、1<a<6、4<b<24、0<c<8、0<d<2である。

ただし、x、y、z、a、b、c及びdの値は、以下の組合せからなる群から選択される。

(1) x=14、y=1、z=0.015、a=1、b=4、c=0、d=1、

(2) x=14、y=1、z=0.015、a=1、b=7、c=0、d=2、

(3) x=13、y=1、z=0.03、a=2、b=7、c=0、d=1、

(4) x=11、y=0、z=0.3、a=2、b=7、c=4、d=1、

30

(5) x=11、y=1、z=0.3、a=2、b=7、c=4、d=1、

(6) x=11、y=2、z=0.3、a=2、b=7、c=4、d=1、

(7) x=7、y=9、z=0.2、a=4、b=16、c=2、d=1、

(8) x=6、y=1、z=0.2、a=6、b=21、c=2、d=1、及び

(9) x=0、y=16、z=0.2、a=6、b=24、c=8、d=1)

【請求項6】

前記前駆体は、金属の酸化物、塩化物、水酸化物、窒酸化物、炭酸化物、及び超酸化物からなる群から選択された単一又は2種以上の混合物であることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】

40

前記活性剤以外に、共活性剤としてイットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、マンガン(Mn)、及びサマリウム(Sm)からなる群から選択された単一又は2種以上の金属の前駆体をさらに使用することを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【請求項8】

前記溶媒は、蒸留水、炭素数1~4の低級アルコール又はアセトンであることを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、世界的に活発に研究が行われている白色発光ダイオード(Light Emission Diode、LED)を製作する技術は大きく分けて3つある。

第1に、1パッケージに赤色、青色、及び緑色の発光ダイオードチップを実装し、それぞれのチップを制御して白色発光素子を製作する技術、第2に、紫外線発光ダイオードチップに赤色、青色、及び緑色の発光特性を有する蛍光体を塗布して白色発光素子を製作する技術、第3に、青色発光ダイオードチップに黄色発光特性を有する蛍光体を塗布して白色発光素子を製作する技術である。

10

【0003】

このような従来技術において、それぞれの赤色、青色、及び緑色の発光ダイオードチップを用いた白色発光素子は、動作電圧が不均一で、周辺温度に応じてそれぞれのチップの出力が変わって色度座標が変わるため、それぞれの色を均一に混合しにくく、純粋の白色光を得ることが困難であった。また、それぞれのチップ又は発光ダイオードの電気的特性を考慮した別途の動作回路が必要であり、これを制御しなければならないため、製造過程が複雑となり、それだけでなく、高輝度の白色光を得るためには消費電力がたくさんかかり、非効率的であった。

【0004】

上述した問題点を補完するために、現在、生産業者らは紫外線発光ダイオードチップに、赤色、青色、及び緑色の発光特性を有する蛍光体を一定の比率になるように混合して塗布するか、青色発光ダイオードチップに黄色発光特性を有する蛍光体を塗布して白色発光素子を製造している。このような方法は、前記赤色、青色、及び緑色の発光ダイオードチップをそれぞれ用いた方法よりも工程が単純で、経済的であり、蛍光体の発光光を用いて加法混色が可能となるため、色度座標を合わせることが容易であり、様々な色が得られるという長所がある。

20

【0005】

特に、青色発光ダイオードチップ上にユーロピウムを活性剤として使用し、アルカリ土金属を含有したケイ酸塩系蛍光体を用いた方法が多数出願されたが、例えば、特許文献1、特許文献2、及び特許文献3号などでは、主に460nm領域で青色に発光するガリウムナイトライド(GaN)LEDチップと黄色に発光するYAG:Ce³⁺(Yttrium Aluminum Garnet)蛍光体を用いて白色が得られた。また、特許文献4では、(Sr_{1-x-y}A_x)₂SiO_z:Eu_y(AはMg、Ca、Sr、Br、及びRaからなる群から選択された1種以上のアルカリ土金属であり、0 < x < 1であり、0.001 < y < 0.3であり、zは1~5の整数である。)の化学式を有する蛍光体を開示している。このような前記蛍光体は、特に、0 < x < 0.35の場合は約300nm~480nm範囲で吸収ピークを示し、約500nm~680nm範囲で発光ピークを示す黄色発光をする。このように短波長範囲を有する発光ダイオードチップ上に蛍光体を塗布して白色光が得られる方法は、蛍光体の励起波長と光源波長を正確に一致しなければならない。

30

40

【0006】

一致していない場合、蛍光体の励起効率が低下して輝度が非常に低くなり、色度座標の偏差が激しくなる。また、緑色発光ケイ酸塩系蛍光体を用いて発光素子を得てもよいが、通常、Eu²⁺イオンを活性剤として使用し、A₂SiO₄:Eu²⁺の化学式を有する緑色蛍光体が用いられる(前記化学式の「A」はSr、Ba、Ca、Mgなどの2種以上の化合物を意味し、Eu²⁺以外に、他のイオンが共ドーピング(codoping)されてもよい)。しかし、従来の緑色発光蛍光体は、熱処理過程で残渣がたくさん生成され、蛍光粒子が不規則な大きさに合成されるなど、不均一なモルホロジー(Morphology)により輝度が低下する問題があり、従来用いられた化合物の種類に応じて、また熱処理環境でイオンがドーピングされる場合にも輝度が低下する問題がある。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】大韓民国特許公開第2003-0067609号

【特許文献2】大韓民国特許公開第2006-0015036号

【特許文献3】大韓民国特許公開第2002-0025696号

【特許文献4】大韓民国特許公開第2006-0111116A号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

本発明者らは、色再現性、低輝度、及び信頼性の問題点を解決するために研究した結果、アルカリ土金属を含有した（ハロ）ケイ酸塩系母体にユーロピウムを活性剤として使用して前記問題点を改善した緑色蛍光体を開発して本発明を完成した。

従って、本発明は、発光輝度が向上した新規な（ハロ）ケイ酸塩系蛍光体を提供することにその目的がある。

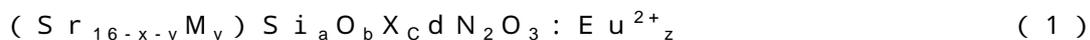
また、本発明は、工程上、モルホロジーを改善して発光輝度が向上した新規な（ハロ）ケイ酸塩系蛍光体の製造方法を提供することに他の目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明は、次の一般式（1）で表される（ハロ）ケイ酸塩系蛍光体に特徴がある。



（式中、MはMg、Ca、及びBaからなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInからなる群から選択された1種以上の金属であり、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ である。）

本発明は、従来のケイ酸塩蛍光体の輝度向上に関して集中的に研究して、前記（ハロ）ケイ酸塩蛍光体に特定量のIII価元素を添加する場合、蛍光体の輝度が向上することを発見した。

【0010】

30

また、本発明は、

ストロンチウム（Sr）、カルシウム（Ca）、及びバリウム（Ba）から選択された1種以上のアルカリ土金属前駆体、ケイ素（Si）前駆体とハロゲン化アンモニウムの母体成分及びユーロピウム（Eu）前駆体の活性剤成分を前記一般式（1）の蛍光体組成比となるように秤量して溶媒下で混合する1段階と、

前記1段階の混合物を100～150℃のオープンで乾燥する2段階と、

前記2段階の乾燥された混合物を体積比75～95：25～5の窒素と水素の混合ガスの雰囲気及び1000～1350℃の温度条件下で熱処理する3段階と、を含む（ハロ）ケイ酸塩系蛍光体の製造方法に他の特徴がある。

【発明の効果】

40

【0011】

本発明による（ハロ）ケイ酸塩系蛍光体は、アルカリ土金属の種類と含量に応じて発光波長が変化可能であり、共活性剤の選択的な使用により発光波長の変化及び輝度を向上させるため、発光ダイオード、レーザダイオード、面発光レーザダイオード、無機エレクトロルミネセンス素子、又は有機エレクトロルミネセンス素子などの発光素子に用いられる。従って、本発明の蛍光体は産業的に非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施例1～13による蛍光体の発光スペクトルグラフである。

【図2】本発明のガリウム（Ga）の過量添加による蛍光体の輝度向上を示す発光スペク

50

トルグラフである。

【図3】本発明の塩化物 (SrCl_2) の添加による蛍光体の波長及び輝度変化を示す発光スペクトルグラフである。

【図4】本発明の塩化物 (SrCl_2) の添加による蛍光体の輝度向上を比較した発光スペクトルグラフである。

【図5】本発明の塩化物 (SrCl_2) の添加による蛍光体の熱特性向上を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例1により製造された蛍光体 ($\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.015}$ の走査電子顕微鏡写真である。

【図7】パッケージ形態の白色発光ダイオードを示す図面である。

【図8】トップ発光ダイオード (TOP LED) を示す図面である。

【図9】本発明の実施例1により製造された蛍光体 ($\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.015}$ を含み、450nmで発光するチップを用いた白色発光ダイオードの発光スペクトルを示すグラフであって、エポキシ樹脂と蛍光体の重量比がそれぞれ1:0.15、1:0.25、1:0.35であることを示すグラフである。

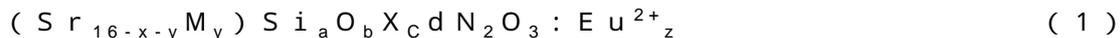
【発明を実施するための形態】

【0013】

このような本発明をより詳しく説明する。

本発明は、母体としてストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、及びバリウム (Ba) から選択された1種以上のアルカリ土金属を含有した(八口)ケイ酸塩にユーロピウム (Eu) を活性剤として使用する一般式(1)の(八口)ケイ酸塩系蛍光体に関するものである。

【0014】



(式中、MはMg、Ca、及びBaからなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInからなる群から選択された1種以上の金属であり、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ である。)

【0015】

このような本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体は、ストロンチウム (Sr)、カルシウム (Ca)、及びバリウム (Ba) から選択された1種以上のアルカリ土金属を含有した(八口)ケイ酸塩を母体成分として含む。

前記(八口)ケイ酸塩系蛍光体は、ユーロピウム (Eu) を活性剤として使用するが、ユーロピウム (Eu) と共にイットリウム (Y)、セリウム (Ce)、ランタン (La)、マンガン (Mn)、及びサマリウム (Sm) から選択された単一又は2種以上の金属の共活性剤をさらに使用してもよい。

【0016】

また、本発明は、金属化合物の混合物を焼成して前記一般式(1)の蛍光体を製造する方法では、MはMg、Ca、及びBaのII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInのIII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ であり、前記金属化合物の混合物は SrCl_2 又は SrF_2 を含有する蛍光体の製造方法を含む。

【0017】

また、本発明は、金属化合物の混合物を焼成して前記一般式(1)の蛍光体を製造する方法では、MはMg、Ca、及びBaのII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInのIII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり

、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ であり、前記金属化合物の混合物は $CaCl_2$ 又は CaF_2 を含有する蛍光体の製造方法を含む。

【0018】

また、本発明は、金属化合物の混合物を焼成して前記一般式(1)の蛍光体を製造する方法では、MはMg、Ca、及びBaのII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInのIII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ であり、前記金属化合物の混合物は $BaCl_2$ 又は BaF_2 を含有する蛍光体の製造方法を含む。

10

【0019】

また、本発明は、金属化合物の混合物を焼成して前記一般式(1)の蛍光体を製造する方法では、MはMg、Ca、及びBaのII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInのIII価元素からなる群から選択された1種以上の金属であり、XはF、Cl、Br、又はIであり、 $0 < x < 14$ 、 $0 < y < 16$ 、 $0 < x + y < 16$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0.9 < a < 6$ 、 $3 < b < 24$ 、 $0 < c < 8$ 、 $0 < d < 2$ であり、前記金属化合物の混合物は $EuCl_3$ 又は EuF_3 を含有する蛍光体の製造方法を含む。

20

【0020】

本発明による(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体は350~500nmの励起波長で510~555nmの発光波長を有し、アルカリ土金属の種類と含量に応じて発光波長の変化及び輝度増加の特性を示し、また、共活性剤の選択的な使用により発光波長の変化及び輝度増加の特性を示す。

本発明による(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体の製造方法は、当分野で一般的に使用される方法であり、特に限定することはないが、例えば、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ガリウム(Ga)、及びケイ素(Si)前駆体とハロゲン化アンモニウムの母体成分と、ユーロピウム(Eu)前駆体の活性剤成分を前記一般式(1)の蛍光体組成比となるように秤量して溶媒下で混合する1段階、前記1段階の混合物を100~150のオーブンで乾燥する2段階、及び前記2段階の乾燥された混合物を体積比75~95:25~5の窒素と水素の混合ガスの雰囲気及び1000~1350の温度条件下で熱処理する3段階を含んで製造される。

30

【0021】

前記(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体は、共活性剤としてユーロピウム(Eu)と共にイットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、マンガン(Mn)、及びサマリウム(Sm)から選択された単一又は2種以上の金属の前駆体をさらに使用することができ、このようなユーロピウム(Eu)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、ランタン(La)、マンガン(Mn)、及びサマリウム(Sm)の前駆体は各金属の酸化物、塩化物、水酸化物、窒酸化物、炭酸化物、及び超酸化物から選択された単一又は2種以上の混合物を用いることができる。

40

【0022】

前記(ハロ)ケイ酸塩系蛍光体の製造方法の1段階では、前記ストロンチウム(Sr)、M(MはMg、Ca、及びBaのII価元素からなる群から選択された1種以上の金属)、N(NはY、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga、及びInのIII価元素からなる群から選択された1種以上の金属)、ケイ素(Si)及びユーロピウム(Eu)の前駆体は、それぞれの金属酸化物、塩化物、水酸化物、窒酸化物、炭酸化物、及び超酸化物から選択された単一又は2種以上の混合物を用いることができる。特に、ストロンチウム(Sr)の前駆体のうち、炭酸ストロンチウムは、光度特性に優れるため、さらに好ましく、塩化ストロンチウムは、ハロケイ酸塩系蛍光体の母体中の塩素(Cl)供給源としても同時に使用されるため、ストロンチウム(Sr)の組成比とは別途に2モルをさらに加

50

えて添加しなければならない。また、ケイ素 (Si) の前駆体としては、生産性に優れた二酸化ケイ素がさらに好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の蛍光体がハロゲン元素を含有するために、ハロゲン元素が Cl である場合、対応する金属元素を含有する化合物の 1 つとして SrCl₂、BaCl₂、又は EuCl₃ などの塩化物が常用されることができ、又はその塩化物が、対応する金属元素を含有する化合物として使用されていない場合、塩化アンモニウムが使用される。その塩化物を使用する場合にも、塩化アンモニウムを使用してもよい。これらのうち、SrCl₂ が使用されて金属化合物の混合物が SrCl₂ を含有する場合、高結晶性の酸化物が得られ、輝度が向上した蛍光体を生成するため好ましい [図 2 から 図 5]。

10

【 0 0 2 4 】

本発明の蛍光体がハロゲン元素を含有するために、ハロゲン元素が F である場合、対応する金属元素を含有する化合物の 1 つとして SrF₂、BaF₂、又は EuF₃ などのフッ化物が常用されることができ、又はそのフッ化物が、対応する金属元素を含有する化合物として使用されていない場合、フッ化アンモニウムが使用される。そのフッ化物を使用する場合にも、フッ化アンモニウムを使用してもよい。本発明のハロゲン元素が Cl 及び F の場合、例えば金属化合物の混合物は SrCl₂ 及び EuF₃ を含有してもよい。

前記前駆体を混合する方法は、当分野で一般的に用いられる方法であれば特に限定することはないが、例えば、すり鉢、湿式ボールミル又は乾式ボールミルなどの混合方法を用いることができる。また、前記前駆体の混合に用いられる溶媒は、当分野で一般的に使用されるものであれば、特に限定することはないが、例えば、蒸留水、炭素数 1 ~ 4 の低級アルコール、又はアセトンなどが使用可能である。

20

【 0 0 2 5 】

前記 (ハロ) ケイ酸塩系蛍光体の製造方法の 2 段階では、溶媒を蒸発させるための乾燥温度は 100 ~ 150 である。この時、乾燥温度が 100 未満であれば、溶媒が蒸発することがなく、150 を超えると、溶媒と本発明の蛍光体の構成成分が反応して副産物を生成することがあるため、前記範囲を維持することが良い。

前記 (ハロ) ケイ酸塩系蛍光体の製造方法の 3 段階では、窒素と水素の混合ガスを用いて熱処理するが、活性剤を (ハロ) ケイ酸塩系蛍光体に置換するために還元処理する。この時、水素の体積比が 5 % 未満であれば、前記蛍光体の還元が完全に行われなため、ケイ酸塩系の結晶が完全に生成されることがない。また、水素の体積比が 25 % を超えると、前記混合ガスが高温で反応して爆発の危険があるため、窒素と水素の体積比は 75 ~ 95 : 25 ~ 5 の範囲であることが良い。

30

【 0 0 2 6 】

前記 (ハロ) ケイ酸塩系蛍光体の熱処理温度は 1000 ~ 1350 の条件で熱処理する。この時、熱処理温度が 1000 未満であれば、ケイ酸塩系の結晶が完全に生成されないため、発光輝度の低下による発光効率の減少という問題が発生し、1350 を超えると、(ハロ) ケイ酸塩系蛍光体の結晶がガラス化して溶けることになる。従って、蛍光体の粉末を製造しにくく、粉末の大きさを制御することが困難である。

前記方法から得られた蛍光体は、ボールミル又はジェットミルを用いて粉砕され、粉砕及び焼成は 2 回以上繰り返してもよい。必要であれば、結果物の蛍光体が洗浄又は分類されてもよい。又はハロゲン元素の含有量は洗浄により制御されてもよい。洗浄後、ハロゲン元素の含有量の変動を招く操作を行い、変動後の含有量が上述したモル比を満足する蛍光体であれば、本発明の蛍光体であると看做す。焼成後、蛍光体内のハロゲン元素の量は洗浄操作により減少するが、その後、その量はほぼ変わることなく、安定するようになる。

40

【 0 0 2 7 】

具体的に洗浄は、金属化合物の混合物を焼成した後、得られた焼成製品を酸に接触させることを含み、このような場合、結果物の蛍光体は輝度がさらに向上するため好ましい。また、焼成製品を酸に接触させることにより、100 での輝度が増加する場合があります、蛍光体の温度特性が改善される場合もある。焼成製品を酸に接触させる方法は、酸に浸漬

50

させる方法、攪拌しながら焼成製品を酸に浸漬させる方法、及び湿式ボールミルを用いて焼成製品を酸と混合する方法を含み、攪拌しながら焼成製品を酸に浸漬させる方法が好ましい。

【0028】

酸の特定の例として、酢酸及びシュウ酸などの有機酸又は塩酸、硝酸、及び硫酸などの無機酸があり、塩酸、硝酸、及び硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。酸の水素イオン濃度はその取り扱い上、好ましくは約 $0.001\text{ mol/L} \sim 2\text{ mol/L}$ である。焼成製品に接触している酸の温度は室温（約 25°C ）であり、必要であれば、その酸は約 $30 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱してもよい。焼成製品と酸の接触時間は通常1秒～10時間である。

本発明は、前記一般式(1)を有する(八口)ケイ酸塩系蛍光体を含み、半導体発光ダイオードチップ及び前記発光ダイオードチップから放出された光により励起される発光素子を提供する。より具体的には、本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体は、優れた色の演色性、耐久性、及び高輝度が要求される発光ダイオード、レーザダイオード、面発光レーザダイオード、無機エレクトロルミネセンス素子、又は有機エレクトロルミネセンス素子のような発光素子に有効である。本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体は単独使用が可能であるが、他の蛍光体との混合使用も可能である。また、本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体の大きさは発光素子に使用されるために、 $5 \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。この時、蛍光体の大きさが $5\ \mu\text{m}$ 未満であれば、輝度低下の問題が発生し、 $20\ \mu\text{m}$ を超えると、発光装置に適用しにくいという問題が発生するため、前記範囲を維持する。

【0029】

前記発光素子の一例として、発光ダイオードは、光を出す光源、前記光源を支持する基板(substrate)及び前記光源の周囲をモールディングするモールディング部材を含む。従って、本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体及びモールディング部材の透明樹脂を含む発光素子用コーティング蛍光体組成物が前記発光ダイオードチップの周囲をモールディングして発光ダイオードを構成することができる。この時、前記発光素子用コーティング蛍光体組成物は、本発明による(八口)ケイ酸塩系蛍光体と透明樹脂を発光素子の適用分野に応じて一定の含量比で含むことができる。前記透明樹脂は当分野で一般的に使用されるものであれば特に限定することはないが、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂、尿素樹脂、及びアクリル樹脂などがある。前記モールディング部材は、本発明による蛍光体を1つ以上必ず含むが、これは単一構造であっても、多重構造であつてもよい。

【0030】

以上、本発明による発光素子の技術的特徴を特定の実施例を中心に説明したが、本発明が属する技術分野で通常の知識を有する者であれば、本発明による発光ダイオードの構成は、技術的思想の範囲内で様々な付加、変更、及び削除が可能であることが分かる。

以下、本発明は、次の実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明がこれに限定されることはない。

【0031】

実施例1～13

各金属の前駆体を次の表1のような組成で混合して $50\ \text{ml}$ のエタノールに入れてボールミルを用いて1時間混合した。前記混合物を 100°C の乾燥器で6時間乾燥してエタノールを完全に揮発させた。溶媒が完全に乾燥された前記混合材料をアルミナるつぼに入れて 1150°C で3時間熱処理した。この時、水素 $50\ \text{cc/min}$ 及び窒素 $150\ \text{cc/min}$ が混合された混合ガスを供給して還元雰囲気中で熱処理した後、蛍光体の粒子サイズが $20\ \mu\text{m}$ 以下となるように粉碎した。このように製造された蛍光体は $450\ \text{nm}$ の励起波長を有する発光スペクトルを用いて光学的特性を評価し、下記表2に示す。

【0032】

10

20

30

40

【表 1】

区分	化学式	前駆体 (質量、g)						
		Sr	Ca、Ba、Mg	Ga、Al、In	Si	X	Eu	共活性化剤
実施例 1	$(\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.015}$	SrCO_3 (0.30)	BaCO_3 (0.72)	Ga_2O_3 (0.29)	SiO_2 (0.23)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.46) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.01)	-
実施例 2	$(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	SrCO_3 (0.29)	BaCO_3 (0.66)	Al_2O_3 (0.38)	SiO_2 (0.22)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.44) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.01)	-
実施例 3	$(\text{SrBa})\text{In}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	SrCO_3 (0.22)	BaCO_3 (0.5)	In_2O_3 (0.77)	SiO_2 (0.17)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.008)	-
実施例 4	$(\text{SrBa})\text{AlGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	SrCO_3 (0.27)	BaCO_3 (0.61)	Ga_2O_3 (0.32) Al_2O_3 (0.18)	SiO_2 (0.21)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.41) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.009)	-
実施例 5	$(\text{SrBa})\text{InGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	SrCO_3 (0.24)	BaCO_3 (0.53)	Ga_2O_3 (0.28) In_2O_3 (0.41)	SiO_2 (0.18)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.36) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.008)	-
実施例 6	$(\text{Sr}_2\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_7\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.03}$	SrCO_3 (0.53)	BaCO_3 (0.52)	Ga_2O_3 (0.2)	SiO_2 (0.31)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.42) NH_4Cl (0.01)	Eu_2O_3 (0.014)	-

10

20

30

实施例 7	$(\text{Sr}_5)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	SrCO_3 (0.96)	-	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.05)	Eu_2O_3 (0.08)	-
实施例 8	$(\text{Sr}_4\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	SrCO_3 (0.77)	BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	-
实施例 9	$(\text{Sr}_4\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Mn}_{0.1}$	SrCO_3 (0.77)	BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	MnO (0.006)
实施例 10	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	SrCO_3 (0.57)	CaO (0.09) BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	-
实施例 11	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	SrCO_3 (0.57)	CaO (0.09) BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	CaF_2 (0.26) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	-
实施例 12	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Ce}_{0.05}$	SrCO_3 (0.57)	CaO (0.09) BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	CeO_2 (0.013)
实施例 13	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Y}_{0.05}$	SrCO_3 (0.57)	CaO (0.09) BaCO_3 (0.32)	Ga_2O_3 (0.12)	SiO_2 (0.2)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.60) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.08)	Y_2O_3 (0.009)
实施例 14	$\text{Ca}_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.2}$	-	CaCO_3 (0.82) MgO (0.07)	Ga_2O_3 (0.13)	SiO_2 (0.41)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.50) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.06)	-

10

20

30

40

実施例 1 5	$(\text{Sr}_9\text{Ba})\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}_3$: $\text{Eu}_{0.2}$	SrCO_3 (0.87)	BaCO_3 (0.17)	Ga_2O_3 (0.07)	SiO_2 (0.34)	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.50) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.03)	-
実施例 1 6	$(\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2)\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_8\text{Ga}_2$ O_3 : $\text{Eu}_{0.2}$	-	CaCO_3 (0.81) MgO (0.08)	Ga_2O_3 (0.07)	SiO_2 (0.33)	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.68) NH_4Cl (0.059)	Eu_2O_3 (0.03)	-

10

【 0 0 3 3 】

- * 実施例 1 : $x = 14$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.015$ 、 $a = 1$ 、 $b = 4$ 、 $c = 0$ 、 $d = 1$
- * 実施例 2 : $x = 14$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.015$ 、 $a = 1$ 、 $b = 7$ 、 $c = 0$ 、 $d = 2$
- * 実施例 3 : $x = 14$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.015$ 、 $a = 1$ 、 $b = 7$ 、 $c = 0$ 、 $d = 2$
- * 実施例 4 : $x = 14$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.015$ 、 $a = 1$ 、 $b = 7$ 、 $c = 0$ 、 $d = 2$
- * 実施例 5 : $x = 14$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.015$ 、 $a = 1$ 、 $b = 7$ 、 $c = 0$ 、 $d = 2$
- * 実施例 6 : $x = 13$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.03$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 0$ 、 $d = 1$
- * 実施例 7 : $x = 11$ 、 $y = 0$ 、 $z = 0.3$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 8 : $x = 11$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.3$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 9 : $x = 11$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.4$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 10 : $x = 11$ 、 $y = 2$ 、 $z = 0.3$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 11 : $x = 11$ 、 $y = 2$ 、 $z = 0.3$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 12 : $x = 11$ 、 $y = 2$ 、 $z = 0.35$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 13 : $x = 11$ 、 $y = 2$ 、 $z = 0.35$ 、 $a = 2$ 、 $b = 7$ 、 $c = 4$ 、 $d = 1$
- * 実施例 14 : $x = 7$ 、 $y = 9$ 、 $z = 0.2$ 、 $a = 4$ 、 $b = 16$ 、 $c = 2$ 、 $d = 1$
- * 実施例 15 : $x = 6$ 、 $y = 1$ 、 $z = 0.2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 21$ 、 $c = 2$ 、 $d = 1$
- * 実施例 16 : $x = 0$ 、 $y = 16$ 、 $z = 0.2$ 、 $a = 6$ 、 $b = 24$ 、 $c = 8$ 、 $d = 1$

20

【 0 0 3 4 】

実験例 1

発光波長のスペクトル及び輝度は P S I 社のフォトルミネセンス (P h o t o l u m i n e s c e n c e) 装置を用いて測定した。

30

【 0 0 3 5 】

【表 2】

区分	化学式	発光波長 (@ 450 nm 励起)	大きさ (μm)
実施例 1	$(\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.015}$	516 nm	15 μm
実施例 2	$(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	535 nm	19 μm
実施例 3	$(\text{SrBa})\text{In}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	517 nm	19 μm
実施例 4	$(\text{SrBa})\text{AlGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	519 nm	15 μm
実施例 5	$(\text{SrBa})\text{InGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	517 nm	15 μm
実施例 6	$(\text{Sr}_2\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_7\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.03}$	522 nm	10 μm
実施例 7	$(\text{Sr}_5)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	520 nm	15 μm
実施例 8	$(\text{Sr}_4\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	545 nm	15 μm
実施例 9	$(\text{Sr}_4\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Mn}_{0.1}$	555 nm	20 μm
実施例 10	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	550 nm	20 μm
実施例 11	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	552 nm	20 μm
実施例 12	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Ce}_{0.05}$	550 nm	15 μm
実施例 13	$(\text{Sr}_3\text{Ca}_1\text{Ba}_1)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}, \text{Y}_{0.05}$	550 nm	15 μm
実施例 14	$(\text{Ca}_8\text{Mg})\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.2}$	510 nm	20 μm
実施例 15	$(\text{Sr}_3\text{Ba})\text{Si}_6\text{O}_{21}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.2}$	545 nm	15 μm
実施例 16	$(\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2)\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_3\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.2}$	515 nm	15 μm

10

20

【0036】

前記表 2 に示すように、本発明による（八口）ケイ酸塩系蛍光体は 450 nm の励起波長により 510 ~ 555 nm の波長範囲で発光することを確認できた。これは既存の蛍光体とは異なる構造を有する蛍光体であって、様々な色が得られる蛍光体であり、多様な応用が可能である。

また、本発明による（八口）ケイ酸塩系蛍光体は、アルカリ土金属の種類と含量に応じて発光波長が変化可能であり、共活性剤の選択的な使用により発光波長の変化及び輝度増加の効果があり、本発明による各種発光素子に適用した時、消費電力が向上すると期待される。

30

【0037】

実験例 2：緑色発光ダイオードの製作

図 7 と図 8 は、それぞれパッケージ型緑色発光ダイオードとトップ緑色発光ダイオードを示す。これら緑色発光ダイオードは電極と、銀（Ag）ペーストで接着固定された LED チップを有し、前記 LED チップは金（Au）ワイヤーにより電極に電氣的に接続されている。前記 LED チップはホールカップ内に収容され、前記ホールカップは透明樹脂のエポキシ樹脂と前記実施例 1 による（八口）ケイ酸塩系蛍光体をそれぞれ重量比 1 : 0.15、1 : 0.25、1 : 0.35 になるように混合して含む。混合された蛍光体をホールカップに注入して 140 °C で硬化させる。このように最終製品を製造した。この時、図 7 に示す混合物の硬化部はリフレクター内に形成した。これによる緑色の発光スペクトルを図 9 に示す。

40

【符号の説明】

【0038】

- 1 紫外線発光チップ
- 2 銀（Ag）ペースト
- 3 三原色蛍光物質
- 4 金（Au）ワイヤー
- 5 エポキシ
- 6 リードフレーム

50

【 図 1 A 】

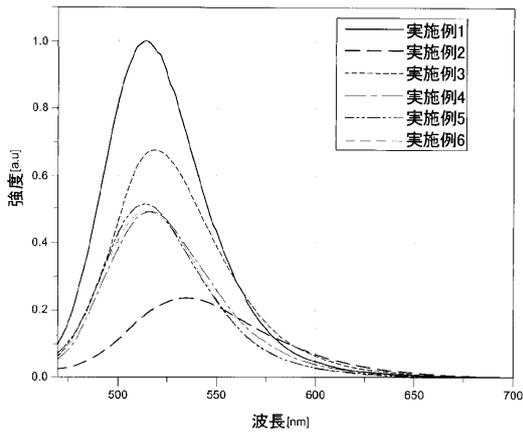


FIG.1A

【 図 1 B 】

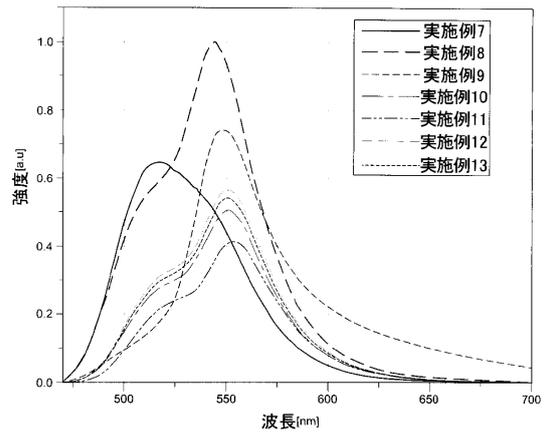
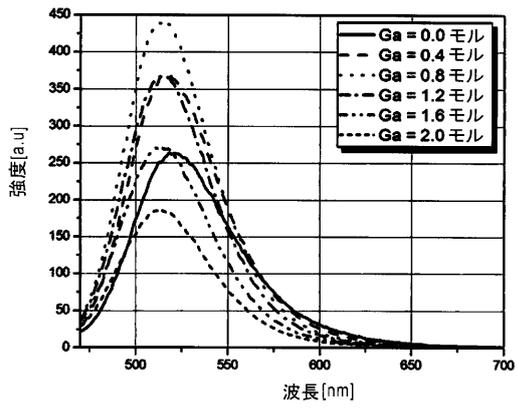
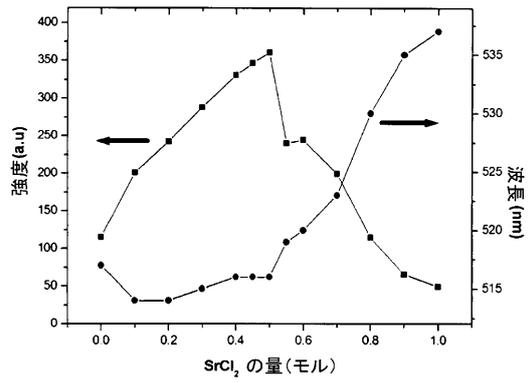


FIG.1B

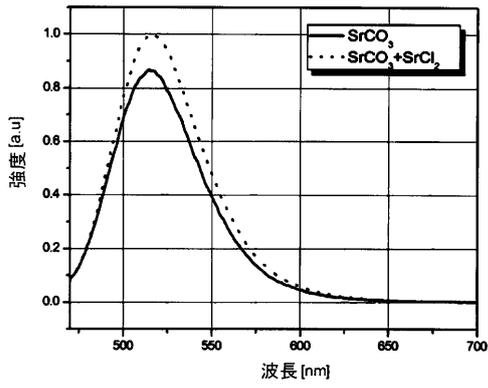
【 図 2 】



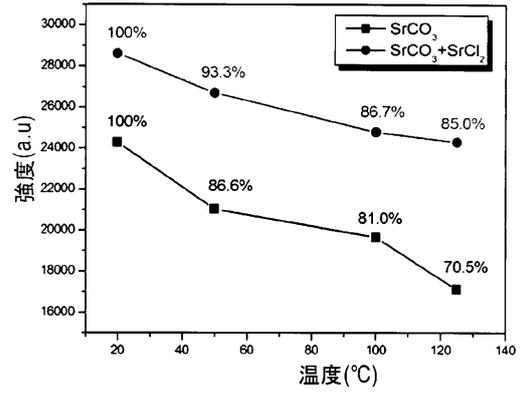
【 図 3 】



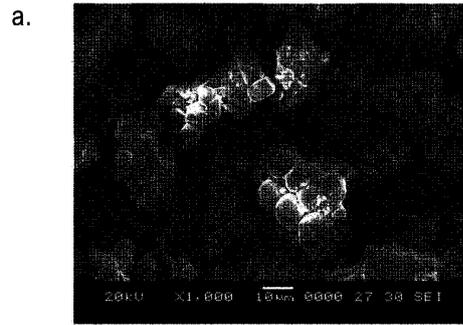
【 図 4 】



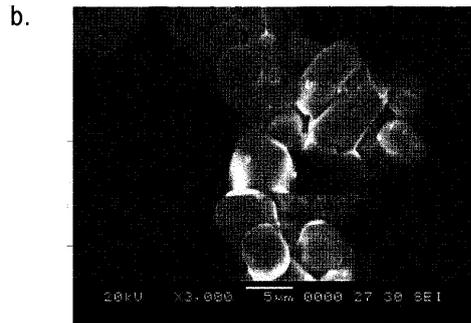
【 図 5 】



【 図 6 a 】

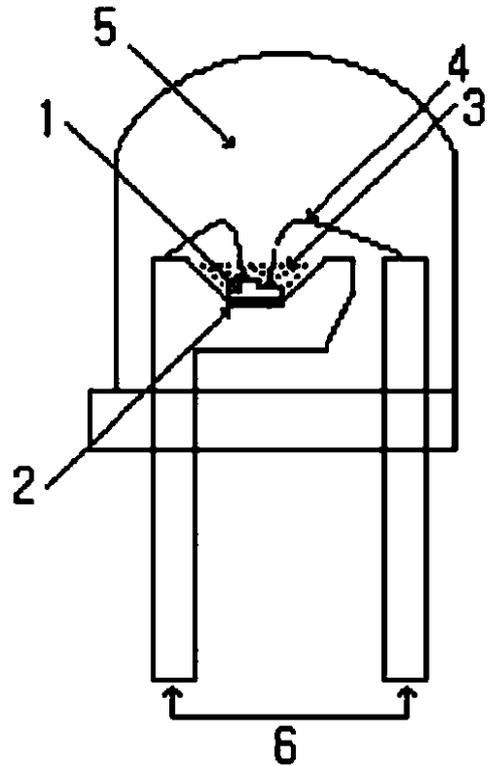


【 図 6 b 】



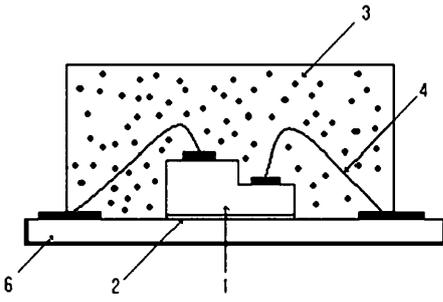
【 図 7 】

[Fig. 7]



【 図 8 】

[Fig. 8]



【 図 9 】

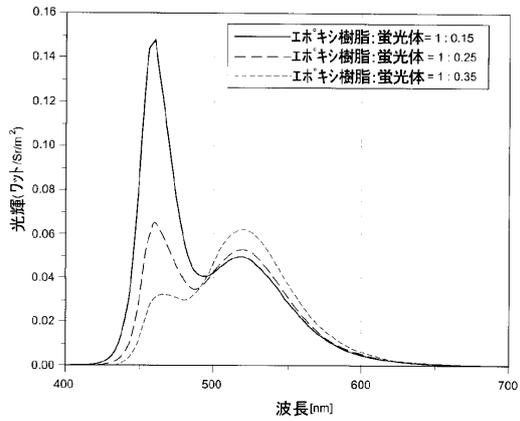


FIG.9

フロントページの続き

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 キム チャン ヘ

大韓民国 305-333 デジョン ユソン-グ オウン-ドン 99 ハンビット アパート
メント 138-1402

(72)発明者 ユ ファ ソン

大韓民国 305-343 デジョン ユソン-グ ジャン-ドン 100 コリア リサーチ
インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー ドミトリー オブ チャンジヨグワン

(72)発明者 チョイ カン シク

大韓民国 305-343 デジョン ユソン-グ ジャン-ドン 100 コリア リサーチ
インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー ドミトリー オブ チャンジヨグワン 3
20

審査官 吉 澤 英一

(56)参考文献 特表2006-511697(JP,A)

特開2008-285576(JP,A)

特開2008-274240(JP,A)

国際公開第2009/028656(WO,A1)

特表2001-518972(JP,A)

国際公開第2008/060836(WO,A1)

国際公開第2008/042740(WO,A1)

特開2006-124725(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 11/86

C09K 11/08