



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월23일
 (11) 등록번호 10-1850755
 (24) 등록일자 2018년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/56 (2006.01)
 H01L 31/055 (2014.01) H01L 33/50 (2010.01)

(52) CPC특허분류
 C09K 11/025 (2013.01)
 C09K 11/56 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7023125
 (22) 출원일자(국제) 2015년01월15일
 심사청구일자 2016년08월24일
 (85) 번역문제출일자 2016년08월24일
 (65) 공개번호 10-2016-0114640
 (43) 공개일자 2016년10월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/050916
 (87) 국제공개번호 WO 2015/146231
 국제공개일자 2015년10월01일

(30) 우선권주장
 JP-P-2014-065862 2014년03월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020140002607 A*
 CN1510102 A*
 JP2014043569 A
 WO2014017334 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 미쓰이금속광업주식회사
 일본국도쿄도시나가와구오사키1-11-1

(72) 발명자
 이나무라 마사아키
 일본국 사이타마켄 아케오시 하라이치 1333-2 미쓰이금속광업주식회사 내
 시미즈 하루카
 일본국 야마구치켄 시모노세키시 히코시마니시아마초 1-1-1 히코시마제련주식회사 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 문두현

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 형광체 및 그 용도

(57) 요약

형광체의 내수성을 높이면서, 황계 가스의 악영향을 효과적으로 억제할 수 있고, 금속 부재의 부식을 효과적으로 억제할 수 있는 형광체를 제안한다. 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, II A족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 봉산염을 포함하는 입자 또는 층을 구비한 형광체를 제안한다.

(52) CPC특허분류

H01L 31/055 (2013.01)

H01L 33/501 (2013.01)

H01L 33/502 (2013.01)

Y02E 10/52 (2013.01)

(72) 발명자

모리 다카요시

일본국 사이타마켄 아게오시 하라이치 1333-2 미쓰
이금속광업주식회사 내

사토 마사노리

일본국 사이타마켄 아게오시 하라이치 1333-2 미쓰
이금속광업주식회사 내

이토 준이치

일본국 사이타마켄 아게오시 하라이치 1333-2 미쓰
이금속광업주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, IIA족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 붕산염(「결정성 금속 붕산염」이라고도 함)을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서,

결정성 금속 붕산염이, 식: $M_xB_yO_z$ (식 중, $x=1\sim3$, $y=2\sim6$, $z=4\sim11$, M은 Ba, Sr, Ca, 및 Mg 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소임)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

제1항에 있어서,

결정성 금속 붕산염이, $BaxByOz$ ($x=1\sim3$, $y=2\sim4$, $z=4\sim7$)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 식: M_xByO_z (식 중, $x=1\sim3$, $y=2\sim6$, $z=4\sim11$, M은 Ba, Sr, Ca, 및 Mg 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상 및 Zn인 금속 원소임)으로 표시되는 결정성 금속 붕산염을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체.

청구항 5

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 아연, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 붕산염(「결정성 금속 붕산염」이라고도 함)을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체.

청구항 6

제5항에 있어서,

결정성 금속 붕산염이, 식: Zn_xByO_z (식 중, $x=1\sim3$, $y=2\sim6$, $z=4\sim11$)으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 7

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 결정성 금속 붕산염을 포함하는 층을 구비한 형광체.

청구항 8

제1항, 제4항 또는 제5항에 있어서,

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 유리 조성물을 함유하는 유리층을 더 구비한 형광체.

청구항 9

제1항, 제4항 또는 제5항에 있어서,

모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, ZnO 화합물을 포함한 입자 또는 층을 더 구비한 형광체.

청구항 10

고체 발광 소자와, 황계 가스와 반응하는 금속 부재와, 형광체 함유층을 구비한 발광 디바이스로서,

당해 형광체 함유층은, 제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 형광체가 수지에 포함된 것임을 특징으로 하는 발광

디바이스.

청구항 11

고체 발광 소자와, 황계 가스와 반응하는 금속 부재와, 형광체 함유층을 구비한 발광 디바이스로서, 당해 형광체 함유층은, 제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 형광체와 ZnO 화합물이 수지 중에 산재한 구성을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 발광 디바이스.

청구항 12

제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 형광체를 함유하는 형광체층이, 투명한 수지 조성물 또는 유리 조성물로 이루어지는 봉지층 내에 배치되어 이루어지는 구성을 구비한 형광체 성형체.

청구항 13

태양광 중 적어도 자외 영역의 광 또는 근자외 영역의 광을 포함하는 광을 수광하고, 가시광 영역의 광을 발광하는 제1항, 제4항 또는 제5항에 기재된 형광체와, 당해 형광체에 의해 발광된 가시광 영역의 광을 수광해서 전기 신호로 변환하는 태양전지를 구비한 태양광 발전 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 모체에 황을 포함하는 형광체 및 그 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 적색 형광체의 대표예로서, 예를 들면 (Ca, Sr)S : Eu, (Zn, Cd)(S, Se) : Ag, Ba₂ZnS₃ : Mn 등, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체가 알려져 있다.

[0003] 또한, 특허문헌 1이나 특허문헌 2에는, 황화칼슘(CaS)을 모체로 하고, Eu를 발광 중심(부활제(付活劑))로 하고, Mn, Li, Cl, Ce, Gd 등을 증감제(공부활제(共付活劑))로서 함유해서 이루어지는 황 함유 적색 형광체가 개시되어 있다.

[0004] 또한, 녹색 형광체로서, (Ca, Sr, Ba)(Al, Ga, In)₂S₄ : Eu로 표시되는 황화물계의 티오갈레이트 형광체가 알려져 있는(특허문헌 3, 특허문헌 4, 특허문헌 5) 외, 청색 형광체로서, 예를 들면 SrS : Ce, (Sr, Ca)Ga₂S₄ : Ce, BaAl₂S₄ : Eu, Ba₂SiS₄ : Ce 등의 황 함유 형광체가 알려져 있다.

[0005] 또한, 나노 입자의 사이즈를 제어함으로써, 발광 파장을 조정할 수 있는, 양자 도트 형광체인 코어-셸형 CdSe/ZnS 등도 알려져 있다(특허문헌 6).

[0006] 이렇게 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체는, LED 등에 의해서 여기(勵起)되어, 조성에 따라 다양한 색을 발광할 수 있기 때문에, 각종 형광체로서 개발이 진행되고 있다.

[0007] 그러나, 이러한 종류의 황 함유 형광체는, 황 함유 형광체 중의 황에 기인해서 황화수소 가스가 발생하고, 이 황화수소 가스가, 특히 백색 LED 소자에 사용될 경우에, 형광체와 혼합되는 실리콘 수지의 경화를 저해하거나, 리드프레임의 반사율을 높이기 위하여 실시된 Ag 도금막(이하 「Ag 반사막」이라 함) 등의 소자 내부의 금속 부재를 부식시켜서, 그 반사 성능을 저하시키거나, 단선 등의 전기적 불량으로 되거나 하는 등의 문제가 지적되고 있었다.

[0008] 그래서 종래, 내습성 등의 향상을 목적으로 해서, 이러한 종류의 형광체를 유리 재료 등으로 코팅하는 방법(특허문헌 7, 특허문헌 8, 특허문헌 9, 특허문헌 10, 특허문헌 11)이나, 형광체 입자의 표면을 화학 기상 반응법에 의해서 피복하는 방법(특허문헌 12)이나, 금속 화합물의 입자를 부착시키는 방법(특허문헌 13) 등이 제안되어 있다.

[0009] 또한, 특허문헌 14에 있어서, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면층에, Zn 및 O를 함유하는 ZnO 화합물이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 ZnO 화합물 피복 황 함유 형광체가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본국 특개2002-80845호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특개2003-41250호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특개2002-060747호 공보
- (특허문헌 0004) 일본국 특개2007-056267호 공보
- (특허문헌 0005) 일본국 특개2007-214579호 공보
- (특허문헌 0006) 일본국 특개2003-64278호 공보
- (특허문헌 0007) 일본국 특개2002-223008호 공보
- (특허문헌 0008) 일본국 특개2004-250705호 공보
- (특허문헌 0009) 일본국 특개2002-173675호 공보
- (특허문헌 0010) 일본국 특개2008-7779호 공보
- (특허문헌 0011) 일본국 특개2009-13186호 공보
- (특허문헌 0012) 일본국 특개2005-82788호 공보
- (특허문헌 0013) 일본국 특개2006-28458호 공보
- (특허문헌 0014) W02012/077656A1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 그러나, 형광체를 유리나 ZnO로 피복하는 것만으로는, 황화수소 가스나 이산화황 가스, 이황화탄소 가스 등의 황계 가스의 악영향을 억제하는 것은 곤란하다. 예를 들면 Ag 반사막 등의 금속 부재는, 장기 신뢰성 시험 환경 하에 있어서, 상기한 황계 가스에 의해 부식되어, 발광 유지율이 저하하는 것을 알게 되었다.
- [0012] 그래서 본 발명은, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체에 관하여, 형광체의 내수성(내습성)을 높이면서, 황계 가스의 악영향으로부터 금속 부재의 부식을 장기로 효과적으로 억제할 수 있는 형광체를 제안하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, II A족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 붕산염(「결정성 금속 붕산염」이라 함)을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체를 제안한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 아연, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 붕산염(「결정성 금속 붕산염」이라 함)을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체를 제안한다.
- [0015] 본 발명은 또한, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체의 표면에, 상기 결정성 금속 붕산염을 포함하는 층을 구비한 형광체를 제안한다.

발명의 효과

- [0016] II A족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성 금속 붕산염, 그리고, 아연, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성 금속 붕산염은 모두, 황계 가스를 화학적으로 흡착하는 특성을 구비하고 있기 때문에, 당해 결정성 금속 붕산염을

포함하는 입자 또는 층이 황 함유 형광체의 표면에 존재하면, 황계 가스가 발생했다고 해도 당해 결정성 금속 붕산염이 이것을 효율 좋게 흡수하기 때문에, 황계 가스에 의한 금속 부재의 부식을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 상기 결정성 금속 붕산염은, LED 등의 광을 흡수하지 않기 때문에, 형광체 자체의 휘도를 높게 유지하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 2는 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 3은 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 4는 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 5는 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 6은 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 7은 본 발명의 일례에 따른 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 8은 참고예로서, 형광체 입자의 단면 상태의 일례를 모식적으로 나타낸 도면.
- 도 9는 실시예 1-1-1과 비교예 1-2-2에서 얻어진 형광체 분말에 대하여, 각각 LED 패키지로 평가한 광속(光束) 유지율(%)의 경시(經時) 변화를 나타낸 그래프.
- 도 10은 실시예 1-3에서 얻은 BaB₄O₇의 분말 X선 회절도를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세히 기술한다. 단, 본 발명의 범위가 이하에 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.
- [0019] (본 형광체)
- [0020] 본 실시형태에 따른 형광체(이하 「본 형광체」라 함)는, 모체에 황을 포함하는 황 함유 형광체(「형광체 모체」라 함)의 표면에, IIA족 원소 또는 아연과 붕소와 산소를 함유하는 결정성 금속 붕산염을 포함하는 입자(「결정성 금속 붕산염 입자」라 함) 또는 층(「결정성 금속 붕산염층」이라 함)이 존재하는 구성을 구비한 형광체 입자(이하 「본 형광체 입자」라 함)으로 이루어지는 분체(이하 「본 형광체 분말」이라 함)이다.
- [0021] 이때, 형광체 모체의 표면에 결정성 금속 붕산염 입자 또는 결정성 금속 붕산염층이 존재함이란, 형광체 모체의 표면에, 결정성 금속 붕산염 입자 또는 결정성 금속 붕산염층이 접촉해서 존재해 있다는 의미이다.
- [0022] (형광체 모체)
- [0023] 본 형광체의 형광체 모체, 즉 황 함유 형광체의 모체는, 황을 포함하고 있으면, 구체적인 조성을 특히 한정하는 것은 아니다.
- [0024] 발광 휘도가 높은 관점에서 바람직한 황 함유 형광체의 모체의 구체예로서는, 예를 들면 (Ca, Sr, Ba)S, Ba₂ZnS₃, (Ca, Sr, Ba)(Al, Ga, In)₂S₄, (Ca, Sr, Ba)Ga₂S₄, BaAl₂S₄, Ba₂SiS₄ 등을 들 수 있다. 단, 이들로 한정하는 것은 아니다.
- [0025] 한편, 이러한 형광체 모체에 조합하는 부활(付活) 원소 또는 공부활(共付活) 원소의 발광 중심(발광 이온)으로서, 예를 들면 Sc, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 등의 희토류 금속의 이온이나, Cr, Ti, Ag, Cu, Au, Al, Mn, Sb 등의 천이 금속의 이온을 들 수 있다. 단, 이들로 한정하는 것은 아니다.
- [0026] 황 함유 형광체의 구체예로서는, 예를 들면 청색 형광체로서의 Ba₂(Si_{1-x}Al_x)S₄ : Ce(단, 식 중의 x는 0<x<1)나 SrS : Ce, 녹색 형광체로서의 SrGa₂S₄ : Eu, SrS : Tb, CaS : Ce, 황색 형광체로서의 CaGa₂S₄ : Eu, Sr₂SiS₄ : Eu, CaS : Ce, Eu, 적색 형광체로서의 (Ca_{1-x}Sr_x)S : Eu, In(단, 식 중의 x는 0~1)이나 La₂O₂S : Eu 등을 들 수 있다. 단, 이들로 한정하는 것은 아니다.

- [0027] 또, 이상 든 것 중의 1종류의 형광체를 사용하는 것도 가능하며, 또한, 2종류 이상의 형광체를 조합해서 사용하는 것도 가능하다.
- [0028] 본 형광체의 형광체 모체의 입경은, 특히 제한하는 것은 아니다. 예를 들면 수지 중에서의 분산성 유지의 관점에서, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해 측정해서 얻어지는 체적 기준 입도 분포에 따른 D50이 0.1 μ m~50 μ m인 것이 바람직하다. 마찬가지로의 관점에서, 1 μ m 이상 또는 30 μ m 이하인 것이 보다 바람직하며, 2 μ m 이상 혹은 20 μ m 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0029] 형광체 모체의 D50이 0.1 μ m 이상이면, 발광 효율이 저하하지 않으며, 또한, 형광체 입자가 응집하지도 않는다. 또한, 50 μ m 이하이면, 수지 중에서의 분산성이 유지되어, 도포 불균일을 일으키지 않아, 디스펜서 등의 도포 장치 내의 폐색을 방지할 수 있다.
- [0030] (결정성 금속 붕산염)
- [0031] 결정성 금속 붕산염은, 결정성 금속 붕산염 입자가 연속적으로 이어져서 이루어지는 결정성 금속 붕산염의 층으로서, 즉 결정성 금속 붕산염층으로서, 형광체 모체의 표면에 존재해도 된다. 또한, 형광체 모체의 표면에 결정성 금속 붕산염을 포함하는 입자로서, 즉 결정성 금속 붕산염 입자로서 존재해도 된다.
- [0032] 또한, 형광체 모체의 표면에, 결정성 금속 붕산염 입자 또는 결정성 금속 붕산염층이 존재하지 않는 부분이 존재해도 된다.
- [0033] 금속 붕산염이 결정성이면, 결정 격자간에 황화수소 가스 등의 황계 가스가 트랩되어 금속과 황의 복합 화합물을 생성하기 쉽기 때문에, 황계 가스의 흡수 효율이 높은 점에서 우수하다.
- [0034] 또, 금속 붕산염이 결정성인지의 여부는, 예를 들면 분말 X선 회절 분석 통칙(JISK0131-1996)에 있어서의 회절 각-회절 강도 차트에 있어서, 결정성 금속 붕산염 유래의 회절 피크가 확인되는지의 여부로 판별하는 것이 가능하다.
- [0035] 결정성 금속 붕산염은, IIA족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성의 금속 붕산염이면 된다.
- [0036] 또한, 상기 IIA족 원소 대신에, 또는, 상기 IIA족 원소와 함께, 아연을 함유하는 결정성의 금속 붕산염(「결정성 금속 붕산염」이라고도 함)이어도 된다.
- [0037] 상기한 IIA족 원소로서는, Be, Mg, Ca, Sr, Ba 및 Ra를 들 수 있다.
- [0038] 따라서, 상기한 결정성 금속 붕산염으로서, 예를 들면 Ba-B-O, Sr-B-O, Ca-B-O, Mg-B-O, Zn-B-O 등의 금속 붕산염을 들 수 있으며, 그 중에서도, 황과 보다 안정한 화합물을 형성할 수 있다는 관점에서, Ba-B-O, Sr-B-O, Ca-B-O, Zn-B-O 등의 금속 붕산염이 바람직하며, 그 중에서도 황계 가스의 영향을 보다 경감할 수 있다는 관점에서, Ba-B-O가 특히 바람직하다.
- [0039] 또, 상기한 「Ba-B-O」란, Ba, B 및 O으로 이루어지는 금속 붕산염의 의미이며, 상기에 열기한 다른 예에 대해서도 마찬가지이다.
- [0040] 또한, 상기한 결정성 금속 붕산염은, 식 :M_xB_yO_z(식 중, x=1~3, y=2~6, z=4~11, M은 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소임)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0041] 이때, M과 O의 몰비를 나타내는 z/x는 1.3~11인 것이 바람직하며, 그 중에서도 2.0 이상 또는 10.0 이하, 그 중에서도 2.5 이상 혹은 7.0 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0042] M과 B의 몰비를 나타내는 y/x는 0.5~6.0인 것이 바람직하며, 그 중에서도 0.6 이상 또는 5.0 이하, 그 중에서도 1.0 이상 혹은 4.0 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0043] B와 O의 몰비를 나타내는 z/y는 1.3~7.0인 것이 바람직하며, 그 중에서도 1.70 이상 또는 3.0 이하, 그 중에서도 1.75 이상 혹은 2.5 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0044] 상기 Ba-B-O로서는, B_xB_yO_z(x=1~3, y=2~4, z=4~7)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0045] 이때, Ba과 O의 몰비를 나타내는 z/x는 1.3~7.0인 것이 바람직하며, 그 중에서도 2.0 이상 또는 7.0 이하, 그 중에서도 2.5 이상 혹은 7.0 이하인 것이 더 바람직하다. Ba과 B의 몰비를 나타내는 y/x는 0.5~4.0인 것이 바람직하며, 그 중에서도 0.6 이상 또는 4.0 이하, 그 중에서도 1.0 이상 혹은 4.0 이하인 것이 더 바람직하다. B와 O의 몰비를 나타내는 z/y는 1.3~3.5인 것이 바람직하며, 그 중에서도 1.70 이상 또는 3.0 이하, 그 중에서

도 1.75 이상 혹은 2.5 이하인 것이 더 바람직하다.

- [0046] 결정성 금속 봉산염이, 형광체 모체의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자로서 존재하는 경우의 단면 모식도를 도 1, 도 5, 도 6 및 도 7에 나타낸다.
- [0047] 결정성 금속 봉산염 입자는, SEM 관찰에 의한 평균 입경이 10 μ m 이하인 미립자인 것이 바람직하다. 평균 입경이 10 μ m 이하이면, 결정성 금속 봉산염 입자가 LED로부터의 광을 산란해서 휘도가 손상되는 경우가 생기지 않기 때문에, 바람직하다.
- [0048] 이러한 관점에서, 또한 1nm 이상 또는 5 μ m 이하, 그 중에서도 10nm 이상 혹은 1 μ m 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 비표면적을 충분히 확보해서 황화수소 가스 등의 황계 가스의 흡착 효율을 높이는 점과, 결정성 금속 봉산염 입자끼리의 응집을 방지하는 점을 가미하면, 상기 범위 중에서도 50nm 이상 또는 0.5 μ m 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0049] 또, SEM 관찰에 의한 평균 입경은, 임의의 10개의 시야에서 관측되는 임의의 100개의 입자의 평균경으로 정의된다. 이 평균 입경은, 예를 들면 화상 처리 소프트웨어를 사용해서 구해지는 투영 면적 원상당경으로 정의할 수 있다. 입자가 애스펙트비를 가지는 경우는, 장경(長徑)과 단경(短徑)의 평균값이 그 입자의 입경으로 정의된다.
- [0050] 형광체 모체와 결정성 금속 봉산염과의 질량 비율은, 형광체 모체:결정성 금속 봉산염=1:0.005~1:1인 것이 바람직하다. 결정성 금속 봉산염의 비율이 상기 범위 내이면, 황화수소 가스를 효과적으로 흡착할 수 있으며, 형광체의 발광 효율도 높게 유지할 수 있다.
- [0051] 또한, 결정성 금속 봉산염이 황화수소 가스나 이산화황 가스 등의 황계 가스를 중화해, 금속 부재의 부식을 억제하는 관점에서, 형광체 모체와 결정성 금속 봉산염과의 질량 비율은, 형광체 모체:결정성 금속 봉산염=1:0.01~1:0.5인 것이 한층 더 바람직하며, 그 중에서도 특히 1:0.02~1:0.3인 것이 한층 더 보다 바람직하고, 또한 그 중에서도 1:0.05~1:0.2인 것이 특히 바람직하다.
- [0052] 황 함유 형광체의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자를 존재시키는 제법으로서, 용매 건조법을 들 수 있다. 구체적으로는 결정성 금속 봉산염 분말을 유기 용매(예를 들면 에탄올 등)에 더해서 초음파 분산시키고, 이것에 황 함유 형광체 분말을 첨가해서 교반한 후, 용매를 증발시켜서, 황 함유 형광체 입자의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자를 부착시킨다.
- [0053] 또한, 상기한 용매 건조법 외, 황 함유 형광체 분말과 결정성 금속 봉산염 분말을 블렌더 등으로 건식 혼합하는 방법도, 채용 가능하다.
- [0054] 단, 이들 방법으로 한정하는 것은 아니다.
- [0055] 황 함유 형광체 입자의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자를 부착시킨 후, 용매나 흡착수를 완전하게 제거하기 위하여 가열 처리를 실시해도 된다.
- [0056] 이때, 결정성 금속 봉산염 입자가 형광체 입자의 표면에 충분한 밀착을 확보할 수 있는 점과, 결정성 금속 봉산염의 황 가스 흡착능의 유지를 위한 형광체 모체를 구성하는 황 성분의 표면 확산의 방지의 점에서 보면, 가열 처리에 있어서의 온도는 500 $^{\circ}$ C 이하인 것이 바람직하며, 또한 300 $^{\circ}$ C 이하인 것이 한층 더 바람직하다.
- [0057] 결정성 금속 봉산염이, 결정성 금속 봉산염층으로서 형광체 모체의 표면에 존재하는 경우의 단면 모식도를 도 2, 도 3 및 도 4에 나타낸다.
- [0058] 결정성 금속 봉산염층은, 형광체 모체의 표면을 완전하게 피복하는 것이어도 되며, 또한, 형광체 모체 표면의 일부가 노출하도록 피복하는 것이어도 된다.
- [0059] 이때, 결정성 금속 봉산염층의 피복률은, 20% 이하인 것이 바람직하며, 그 중에서도 10% 이하인 것이 바람직하다.
- [0060] 또, 피복률은, 캐소드 루미네스스법에 의한 이차원 매핑 측정으로부터 화상 해석에 의해 산출할 수 있다. 즉, 비피복부(형광체 모체 표면이 노출해 있는 부분)는 전자선 여기에 의해 발광하고, 피복부는 발광하지 않는 것으로 된다. 이러한 점에서, 피복률은 다음 식에 의해 산출할 수 있다.
- [0061] 피복률(%)=비발광부의 면적/(발광부의 면적+비발광부의 면적)

- [0062] 결정성 금속 봉산염층의 두께는 5nm~300nm인 것이 바람직하다.
- [0063] 이 결정성 금속 봉산염층을 형성시키는 제법으로서는, 예를 들면 플라즈마 CVD법이나 유기 금속 기상 성장법(MOCVD법), 레이저 CVD법, 원자층 성장법(ALE) 등의 화학 기상 반응법을 들 수 있다.
- [0064] (유리 코팅층)
- [0065] 본 형광체는, 형광체 모체의 표면에 추가로 유리 코팅층을 구비하고 있어도 된다. 도 3~도 6은, 이러한 유리 코팅층을 구비한 상태를 나타내는 단면 모식도이다. 이 유리 코팅층은, 본 형광체에 추가적인 내습성을 부여하는 것이 가능하다.
- [0066] 유리 코팅층을 구비하는 형태로서는, 예를 들면 형광체 모체의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염층이 존재하고, 이것을 피복하도록 유리 코팅층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 되며, 또한, 형광체 모체의 표면에 유리 코팅층이 존재하고, 당해 유리 코팅층의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 된다. 또한, 본 형광체가 구비하는 피복층이 3층 이상이어도 된다. 또한, 유리 코팅층 내에 결정성 금속 봉산염 입자가 더 존재해서 이루어지는 구성이어도 된다.
- [0067] 그 중에서도, 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염층보다도 유리 코팅층이 형광체 모체측에 존재하는 것이 바람직하다. 유리 코팅층을 형성할 때의 가열에 의해서, 결정성 금속 봉산염이 비결정성으로 될 가능성을 피하기 위해서이다.
- [0068] 유리 코팅층은, 유리 조성물을 함유하는 층이면 된다. 예를 들면 비정질 산화물을 함유하는 유리 조성물을 함유하는 층이면 된다. 예를 들면 SiO_2 , Ma_2O_3 , $Ma_2O_3-SiO_2$, Ma_2O_3-MbO , $Ma_2O_3-MdO_2$, $Ma_2O_3-MbO-SiO_2$, $MbO-MdO_2-SiO_2$, $MbO-Mc_2O-SiO_2$, $Ma_2O_3-MbO-Mc_2O$, $Ma_2O_3-MbO-MdO_2$, $Ma_2O_3-MbO-Mc_2O-SiO_2$ 등의 조성(또, 「Ma」는 B나 Al 등 알루미늄족의 IIIA족 금속 또는 희토족의 IIIB족 금속 또는 Bi에서 선택되는 적어도 1종 이상의 조합을 나타내고, 「Mb」는 알칼리토류 금속 또는 Zn에서 선택되는 적어도 1종 이상의 조합을 나타내고, 「Mc」는 알칼리 금속에서 선택되는 적어도 1종 이상의 조합을 나타내고, 「Md」는 티타늄족의 IVB족에서 선택되는 적어도 1종 이상의 조합을 나타냄)을 함유하는 유리 조성물 등을 들 수 있다. 단, 이들로 한정하는 것은 아니다.
- [0069] 유리 코팅층에는, 유리 조성물의 연화점이나 유리 전이 온도를 저하시키는 성분으로서, B_2O_3 , 알칼리 금속, 알칼리토류 금속이나 불소, 불화물이 함유되어 있어도 된다. 이때의 당해 불화물로서는, 바람직하게는 Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Al 및 Ga으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 불화물이 함유되어 있어도 되며, 더 바람직하게는 Ca, Sr, Ba, 및 Mg으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 불화물이 함유되어 있어도 된다. 단, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 유리 코팅층의 일례로서, 유리 입자의 집합체에 의한 유리 코팅층을 들 수 있다. 구체적으로는, 형광체 입자와 유리 입자를 에탄올 중에 분산시킨 후, 에탄올을 증발시킴으로써, 형광체 입자의 표면에 유리 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0071] 이때, 유리 조성물, 예를 들면 유리 입자의 바람직한 조성 범위의 일례로서, 몰비로 $Si=0.45\sim0.55$, $Ba=0.07\sim0.16$, $B=0.13\sim0.21$, $Al=0.11\sim0.20$ 및 $F=0.03\sim0.10$ 을 함유하는 조성을 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 몰비로 $Si=0.48\sim0.51$, $Ba=0.10\sim0.13$, $B=0.16\sim0.18$, $Al=0.14\sim0.17$ 및 $F=0.04\sim0.08$ 을 함유하는 조성을 들 수 있다.
- [0072] 유리 입자의 구체적인 제조법의 일례를 나타내면, 예를 들면, 주원료로서의 SiO_2 , BaO, B_2O_3 및 Al_2O_3 과, 불소 첨가 성분으로서의 BaF_2 , AlF_3 , Na_3AlF_6 , $(NH_4)_3AlF_6$ 에서 선택되는 적어도 1종을 혼합하고, 얻어진 혼합물을 $1050^{\circ}C\sim1400^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 30분~120분간 가열해서, 공기중 또는 수증에서 급속 냉각하고, 얻어진 유리 조성물을 입경이 $1\mu m$ 이하로 될 때까지 분쇄해서 유리 입자를 얻는 방법을 들 수 있다. 이때, 분쇄 방법은 특히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면 건식, 습식 또는 이들을 조합해서 행할 수 있으며, 분쇄 장치로서는, 예를 들면 진동 밀, 비드 밀, 애트라이터, 제트 밀 등을 조합해서 사용할 수 있다. 단, 이러한 제법으로 한정하는 것은 아니다.
- [0073] 유리 코팅층의 다른 형태로서, 유리 피막을 들 수 있다.
- [0074] 이러한 유리 피막을 형성하는 방법의 일례로서는, 예를 들면 유리 코팅층의 전구체와 물과 용매를 포함하는 전

구체 혼합물을 준비하고, 전구체 혼합물과 형광체 입자를 혼합해, 졸-겔 반응을 유도해서, 형광체 모체의 표면에 유리를 코팅하고, 다음으로, 필터링에 의해서, 유리 코팅층이 형성된 형광체 입자만을 분리해서 얻은 후, 그 형광체 입자를 건조하면 된다. 또한, 필요에 따라 건조 후에 열처리를 더하는 것도 가능하다.

[0075] 또한, 다른 방법에 의한 유리 피막의 형성 방법으로서, 예를 들면 형광체 입자와 유리 조성물의 분말을 혼합하고, 유리 조성물의 분말이 용융되어 형광체 입자를 둘러싸도록, 유리 조성물의 분말과 형광체 입자와의 혼합물을 열처리한 후, 그 혼합물을 냉각하도록 해도 된다. 이 경우의 유리 조성물의 분말의 일례로서, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 등의 조성을 들 수 있다.

[0076] 그 외, 형광체 입자의 표면을 상술한 화학 기상 반응법에 의해서 연속한 유리 조성물층으로서 피복하는 방법이나, 유리 조성물 입자를 부착시키는 방법 등을 채용하는 것도 가능하다.

[0077] 유리 코팅층은, 연속적인 것이, 형광체의 발광을 유지하는데 보다 바람직하다. 또한, 연속적이면, 형광체의 표면의 일부에, 유리 코팅층이 부착해 있지 않고 형광체 표면이 노출해 있는 부분이 존재해도 된다.

[0078] 또, 유리 코팅층은, 한 층만으로도 Ag 반사막의 부식 억제 효과의 효과를 나타내는 것은 가능하다. 또한, 결정성 금속 봉산염이나, 후술하는 결정성 ZnO 화합물을 비롯한 금속 산화물층 등과 조합한 층을 형광체의 표면에 형성함에 의해, Ag 반사막의 부식 억제 효과를 더 높일 수 있다.

[0079] 또, 유리 코팅층은, 다공질의 유리 코팅층이어도 된다.

[0080] (ZnO 화합물 입자 또는 층)

[0081] 본 형광체는, 형광체 모체의 표면에, 결정성 ZnO 화합물을 포함하는 입자(「ZnO 화합물 입자」라 함) 또는 층(「ZnO 화합물층」이라 함)을 더 구비하고 있어도 된다.

[0082] 형광체 모체의 표면에 상기 ZnO 화합물층을 구비하는 형태로서는, 예를 들면 형광체 모체의 표면에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염 입자층이 존재하고, 그 외측에 ZnO 화합물 입자 또는 ZnO 화합물층이 존재하고, 필요에 따라서 추가로 그것을 피복하도록 유리 코팅층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 되며, 또한, 형광체 모체의 표면에 ZnO 화합물 입자 또는 ZnO 화합물층이 존재하고, 그 외측에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염 입자층이 존재하고, 필요에 따라서 추가로 그것을 피복하도록 유리 코팅층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 된다. 또한, 형광체 모체의 표면을 피복하도록 유리 코팅층이 존재하고, 그 표면에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염 입자층이 존재하고, 그 외측에 ZnO 화합물 입자 또는 ZnO 화합물층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 되며, 또한, 형광체 모체의 표면을 피복하도록 유리 코팅층이 존재하고, 그 표면에 ZnO 화합물 입자 또는 ZnO 화합물층이 존재하고, 추가로 그 외측에 결정성 금속 봉산염 입자 또는 결정성 금속 봉산염 입자층이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 된다.

[0083] ZnO 화합물은, Zn 및 O를 함유하는 ZnO 화합물이면, 황화수소 가스와 반응하며, 또한, LED 등의 광을 흡수하지 않아 색에 영향을 주지 않는, 환원하면 무색 투명하다는 특징을 갖고 있다. 따라서, ZnO 화합물에 관해서는, 그 구체적 조성을 한정하는 것은 아니다. 예를 들면 Zn 및 O를 함유하는 ZnO 화합물이, ZnO , Zn(OH)_2 , $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq n \leq 7$), ZnTi_2O_4 , $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{Zn}_2\text{TiO}_4\text{ZnTiO}_3$, ZnBaO_2 , ZnBa_2O_3 , ZnGa_2O_4 , $\text{Zn}_{1.23}\text{Ga}_{0.28}\text{O}_2$, Zn_3GaO_4 , $\text{Zn}_6\text{Ga}_2\text{O}_9$, $\text{Zn}_{0.125\sim 0.95}\text{Mg}_{0.05\sim 0.90}$, $\text{Zn}_{0.1\sim 0.75}\text{Ca}_{0.25\sim 0.90}$, ZnSrO_2 , $\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{2.4}\text{O}_4$, ZnAl_2O_4 , $\text{Zn}_{3\sim 7}\text{In}_2\text{O}_{6\sim 10}$, ZnSnO_3 , Zn_2SnO_4 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 결정성 미립자를 들 수 있고, 그 밖의 조성의 것이어도 된다.

[0084] ZnO 화합물은, ZnO 화합물 입자가 연속적으로 이어져서 이루어지는 ZnO 화합물의 층으로서 형광체 모체의 표면에 존재해도 되며, 또한, 형광체 모체의 표면에 ZnO 화합물 입자로서 존재해도 된다. 형광체 모체의 표면에 ZnO 화합물 입자로서 존재해 있으면, 황화수소 가스의 영향을 경감할 수 있는 것이 확인되어 있다.

[0085] 또한, 형광체 모체의 표면에, ZnO 화합물 입자 또는 ZnO 화합물층이 존재하지 않는 부분이 존재해도 된다.

[0086] 형광체 모체의 황과, ZnO 화합물과의 사이에는 화학 결합이 없는 것이 바람직하다. 화학 결합해서, 형광체 모체의 S과 ZnO 화합물의 Zn이 반응해서 ZnS이 생성하면, 황화수소 가스와 반응이 저해될뿐만 아니라, 새로운 Ag 반사막의 부식 요인으로 되기 때문이다. 따라서, ZnO 화합물은, 형광체 모체의 표면에 물리적으로 부착해 있는 것이 바람직하다.

- [0087] ZnO 화합물 입자는, SEM 관찰에 의한 평균 입경이 300nm 이하의 미립자인 것이 바람직하며, 특히 당해 평균 입경이 1nm 이상, 또는 100nm 이하인 것이 더 바람직하다. 당해 평균 입경이 300nm 이하이면, ZnO 화합물 입자가 LED로부터 발해진 광을 산란시키지 않고, LED로부터 발해진 광을 형광체가 흡수하는 것을 방해하지 않기 때문에, 바람직하다. 또한, ZnO 화합물을 피복하는 목적은, 황화수소 가스를 흡착하기 위한 것이므로, 이 점에서 ZnO 화합물의 비표면적이 큰 편이 바람직하고, 당해 평균 입경으로서 100nm 이하이면 한층 더 바람직하다고 할 수 있다.
- [0088] 또, SEM 관찰에 의한 평균 입경은, 임의의 10개의 시야에서 관측되는 임의의 100개의 입자의 평균 직경이다. 이 평균 입경은, 예를 들면 화상 처리 소프트웨어를 사용해서 구해지는 투영 면적 원상당경(圓相當徑)으로 정할 수 있다. 입자가 에스펙트비를 가지는 경우는, 장경과 단경의 평균값을 그 입자의 입경으로 한다.
- [0089] 형광체와 ZnO 화합물과의 질량 비율은, 황 함유 형광체:ZnO 화합물=1:0.005~1:1인 것이 바람직하다. ZnO 화합물의 비율이, 상기 범위 내이면, 황화수소 가스 흡착의 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 형광체가 LED로부터의 광을 흡수해서 발광하는 것을 방해하지 않아, 형광체의 발광 효율을 유지할 수 있다. 이러한 관점에서, 특히 황 함유 형광체:ZnO 화합물=1:0.01~1:0.5인 것이 바람직하며, 그 중에서도 특히 1:0.02~1:0.3인 것이 한층 더 바람직하다.
- [0090] 황 함유 형광체의 표면에 ZnO 화합물 입자를 존재시키는 제법으로서, ZnO 화합물 분말을 용매(예를 들면 에탄올)에 더해져 초음파 분산시키고, 이것에 황 함유 형광체 분말을 첨가해서 교반한 후, 용매를 증발시켜서, 황 함유 형광체 입자의 표면에 ZnO 화합물을 부착시켜서 존재시키도록 하면 된다.
- [0091] 또한, 황 함유 형광체 분말과 ZnO 화합물 분말을 블렌더 등을 사용해서 건식 혼합해도, 황 함유 형광체 입자의 표면에 ZnO 화합물 입자에 부착시켜서 존재시키는 것은 가능하다.
- [0092] 또한, 황 함유 형광체의 표면에 ZnO 화합물층을 형성시키는 다른 제법으로서, 예를 들면 화학 기상 반응법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0093] (그 외)
- [0094] 본 형광체의 표면은, 유기계 커플링제로 표면 처리되어 있어도 되고, 실세스퀴옥산과 같이 무기 실리카와 유기 실리콘의 중간적인 물성을 갖는 물질로 표면 처리해도 된다.
- [0095] 본 형광체는, 필요에 따라서, 각종 첨가제, 예를 들면 가소제, 안료, 산화방지제, 열안정제, 자외선흡수제, 광안정제, 난연제, 활제(滑劑), 발포제, 필터, 대전방지제, 섬유 등의 보강제 등을 적의(適宜) 혼합해도 된다.
- [0096] 또, 도 8에 나타내는 바와 같이, 황 함유 형광체 입자 즉 본 형광체의 형광체 모체와, 결정성 금속 붕산염과, 필요에 따라서 유리 입자와, 필요에 따라서 ZnO 화합물 입자가, 혼재해서 이루어지는 집합체인 경우도 상정이 가능하다.
- [0097] <본 형광체의 형태>
- [0098] 본 형광체는, 분체여도 되고 성형체여도 된다. 단, 수지와 혼합해서 성형체로 할 수 있기 위해서는 분체인 것이 바람직하다.
- [0099] 또한, 본 형광체를 함유하는 형광체층이, 투명한 수지 조성물 또는 유리 조성물로 이루어지는 봉지층 내에 배치되어 이루어지는 구성을 구비한 것이어도 된다.
- [0100] 본 형광체가 분체일 경우에는, 분산성의 관점에서, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해 측정해서 얻어지는 체적 기준 입도 분포에 따른 중심 입경(D50)이, 0.1 μ m~100 μ m인 것이 바람직하며, 1 μ m 이상 혹은 50 μ m 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 μ m 이상 혹은 20 μ m 이하인 것이 특히 바람직하다. D50이 0.1 μ m 이상이면, 발광 효율이 저하하는 경향도 없으며, 또한, 형광체 입자가 응집하지도 않는다. 또한, 100 μ m 이하이면, 분산성을 유지할 수 있고, 제조 공정에 있어서의 도포 불균일이나 디스펜서 등의 폐색을 방지할 수 있다.
- [0101] 또, 본 형광체의 중심 입경(D50)은, 모체의 원료, 즉 Ca 원료의 입도를 조정함에 의해 조정할 수 있으므로, 용도에 따라서 조정하면 된다.
- [0102] <본 형광체의 용도>
- [0103] 본 형광체는, 예를 들면 LED, 레이저 또는 다이오드 등에 있어서 파장 변환 재료로서 호적(好適)하게 사용할 수 있다.

- [0104] 예를 들면 LED, 레이저 또는 다이오드 등의 발광원의 근방에 배치함에 의해, 발광 소자 및 광원 장치를 구성할 수 있으며, 각종 용도로 사용할 수 있다. 이렇게 본 형광체를 LED의 근방에 배치함에 의해, 예를 들면 조명 장치나 특수 광원 외, 액정 표시 장치 등의 화상 표시 장치의 백라이트 등에 이용할 수 있다.
- [0105] 또한, 상기 발광원의 LED 등을 유기 EL(OLED)로 치환해서 사용할 수도 있다.
- [0106] 또한, 본 형광체의 근방에 전계원이나 전자원을 배치함으로써, EL, FED 등의 표시 디바이스에 이용할 수 있다.
- [0107] 또, 발광체의 근방이란, 당해 발광체가 발광한 광을 수광할 수 있는 위치를 말한다.
- [0108] 그 중에서도, 본 형광체는, 황화수소 가스의 악영향을 효과적으로 억제할 수 있으며, 반사막인 금속 부재 상에 형광체 함유층으로서 배치함으로써 발광 효율을 높게 유지할 수 있는 점에서 유효하다.
- [0109] 이때, 고체 발광 소자로서는, LED, 레이저, 다이오드 등을 들 수 있는 반사막인 금속 부재로서는, 은, 구리, 니켈, 철이나 이들을 구성 원소로 하는 합금 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 높은 열전도율을 유지하는 점에서, 바람직하게는 은, 구리이며, 높은 열전도율 및 가시광반사율을 유지하는 점에서, 보다 바람직하게는 은이다.
- [0110] 상기 형광체 함유층은, 본 형광체가 수지에 포함된 것을 들 수도 있으며, 또한, 본 형광체와 ZnO 화합물이 수지 중에 산재한 구성의 것을 들 수도 있다.
- [0111] 또한, 본 형광체를 함유하는 형광체층이, 투명한 수지 조성물 또는 유리 조성물로 이루어지는 봉지층 내에 배치되어 이루어지는 구성을 구비한 형광체 성형체를 제작할 수도 있다. 예를 들면 투명한 수지 조성물 또는 유리 조성물로 이루어지는 시트체의 이면측에, 적의 간격을 두고 복수의 오목홈부를 마련해 두고, 각 오목홈부 내에, 투명한 수지에 본 형광체를 함유시킨 형광체 함유 수지 조성물을 메워넣어 형광체층을 형성해서 이루어지는 구성을 구비한 형광체 성형체를 형성하고, 당해 형광체 성형체의 이면측(시인측의 반대측)에, 각 형광체층의 이면측에 LED 등의 광원을 배치하도록 해서 광원 장치로 할 수 있으며, 화상 표시 장치 등에 사용할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 형광체를 사용해서, 태양광 중 적어도 자외 영역의 광 또는 근자외 영역의 광을 포함하는 광을 수광하고, 또는, 형광체를 포함하는 형광체 성형체와, 형광체에 의해 발광된 가시광 영역의 광을 수광해서 전기 신호로 변환하는 태양전지를 구비한 태양광 발전 장치를 구성하는 것도 가능하다.
- [0113] 즉, 본 형광체는, 조성에 따라서는, 상술과 같이 자외 영역~가시광 영역의 파장(예를 들면 250nm~610nm)의 광에 의해서 여기되며, 가시광 영역의 광, 특히 적색광을 발광할 수 있기 때문에, 본 형광체는, 이 특성을 이용해서 태양광 발전 장치에 이용할 수 있다. 예를 들면, 태양광 중 적어도 자외 영역의 광 또는 근자외 영역의 광을 포함하는 광을 수광하고, 가시광 영역의 광을 발광하는 본 형광체와, 당해 본 형광체에 의해 발광된 가시광 영역의 광을 수광해서 전기 신호로 변환하는 태양전지를 구비한 태양광 발전 장치를 구성할 수 있다.
- [0114] 단결정 실리콘 등으로 이루어지는 태양전지의 경우, 가시광 영역의 광을 수광하면 여기하지만, 자외 영역의 광 또는 근자외 영역의 광을 수광해도 여기하지 않는 것이 일반적이기 때문에, 형광체를 이용해서 자외 영역의 광 또는 근자외 영역의 광을 가시광으로 변환시켜서, 태양전지에 공급함으로써, 발전 효율을 높일 수 있다.
- [0115] 따라서, 예를 들면, 필터 미러와, 본 형광체와, 반도체 열전 소자와, 태양전지를 구비한 태양광 발전 장치를 구성하고, 태양광을 필터 미러에 의해서 적외 영역(예를 들면 1000nm 이상)과, 가시광·근적외 영역(예를 들면 450~1000nm)과, 자외·청색 영역(250~450nm)으로 분광하고, 당해 적외 영역의 광은 반도체 열전 소자에 조사해서 가열시키고, 당해 자외·청색 영역의 광은 본 형광체에 조사해서 가시광 영역의 광으로 변환해서, 필터 미러에 의해 분광된 상기 가시광 영역의 광과 함께 태양전지에 조사하도록 태양광 발전 장치를 구성할 수 있다.
- [0116] 이때, 형광체는, 집광면이나 집열 파이프에 도포함으로써, 필터 미러로 할 수 있다.
- [0117] <용어의 설명>
- [0118] 본 발명에 있어서 「발광 소자」란, 적어도 적색 형광체 등의 형광체와, 그 여기원으로서의 발광원 또는 전자원을 구비한, 광을 발하는 발광 디바이스를 의도한다.
- [0119] 「발광 장치」란, 발광 소자 중, 적어도 형광체와 그 여기원으로서의 발광원 또는 전자원을 구비한, 비교적 대형의 광을 발하는 발광 디바이스를 의도한다.
- [0120] 「발광 소자」, 「발광 장치」 모두 내부 형광체의 배치는 특정의 것에 한하지 않는다.
- [0121] 본 발명에 있어서, 「X~Y」(X, Y는 임의의 숫자)로 표현했을 경우, 특히 언급이 없는 한 「X 이상 Y 이하」의

의미와 함께, 「바람직하게는 X보다 큰」 및 「바람직하게는 Y보다 작은」의 의미를 포함한다.

[0122] 또한, 본 발명에 있어서, 「X 이상」(X는 임의의 숫자)로 표현했을 경우, 특히 언급이 없는 한 「바람직하게는 X보다 큰」의 의미를 포함하고, 「Y 이하」(Y는 임의의 숫자)로 표현했을 경우, 특히 언급이 없는 한 「바람직하게는 Y보다 작은」의 의미를 포함한다.

[0123] [실시예]

[0124] 이하에 본 발명의 실시예를 나타낸다. 단, 본 발명은 이들 실시예로 한정되어 해석되는 것은 아니다.

[0125] <비교예 1 : CaS : Eu²⁺(Ca_{0.99}Eu_{0.01}S) 형광체의 합성>

[0126] 출발 원료로서의 CaS 및 EuS를 목적의 조성으로 되도록 칭량해서 혼합하고, $\phi 3\text{mm}$ 의 지르코니아 볼을 미디어로 사용해서 페인트 셰이커로 100분간 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 황화수소 분위기 중, 1100℃에서 6시간 소성했다. 다음으로, 소성한 것을, 라이카이 믹서(닛도가카루사제 「ALM-360T」)로 1분간 해쇄하고, 오프닝 140메시 및 440메시의 체를 사용해서, 오프닝 140메시의 사하(篩下)이며 또한 오프닝 440메시의 사상(篩上)을 회수해, CaS : Eu²⁺로 이루어지는 형광체 분말(샘플)을 얻었다.

[0127] <비교예 1-1 : ZnO-B₂O₃계 유리의 피복>

[0128] ZnO과 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 백금제 도가니로 옮겼다.

[0129] 1600℃의 전기로에서 혼합물을 충분히 용융한 후, 노(爐)로부터 도가니를 취출하고, 용체(融體)를 스테인리스제의 판 위에 흘려보내, 냉각함으로써 ZnO-B₂O₃계 유리를 얻었다.

[0130] 얻어진 유리를 텅스텐제 유발로 분쇄한 후, 추가로 알루미나 유발로 분쇄했다.

[0131] 얻어진 유리 분말을, 폴리에틸렌제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 유리 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.

[0132] 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1에서 얻은 CaS : Eu 형광체(100질량부)를 넣고, 유리 분말이 10질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건조함으로써, ZnO-B₂O₃ 유리 분말이 피착한 CaS : Eu 형광체를 얻었다.

[0133] 유리 분말이 피착한 형광체를, 알루미나 보트에 충전하고, 대기 중 750℃에서 소성함으로써, ZnO-B₂O₃계 유리 코팅 CaS : Eu 형광체(「비교예 1-1 유리 코팅 형광체」라 함, 샘플)를 얻었다.

[0134] <비교예 1-1-1 : Na₂B₄O₇의 피복>

[0135] NaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미나 보트에 옮겼다. 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Na₂B₄O₇를 얻었다.

[0136] 얻어진 Na₂B₄O₇를 알루미나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 Na₂B₄O₇ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.

[0137] 다음으로, 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1에서 얻은 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, Na₂B₄O₇가 5질량부로 되도록 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건조함으로써, Na₂B₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.

[0138] <비교예 1-2-1 : SiO₂ 유리의 피복>

[0139] 비교예 1에서 얻은 CaS : Eu 형광체 분말(100질량부)을, 에탄올에 더해서 현탁시키고, 이것에 순수와, 유리 분말이 10질량부 상당인 Si(OEt)₄를 더하고, 추가로 촉매로서 암모니아수를 소량 첨가해서 60℃에서 가수분해시켜, SiO₂ 유리 코팅 CaS : Eu 형광체(「비교예 1-2-1 유리 코팅 형광체」라 함, 샘플)를 얻었다.

- [0140] <비교예 1-2-2 : SiO₂ 유리/ZnO 화합물의 피복>
- [0141] 비교예 1-2-1 유리 형광체(100질량부)에 대해서 10질량부의 결정성 ZnO 입자(평균 입경 30nm)를, 에탄올 50ml와 함께 가지형 플라스크에 넣고, 초음파 세정기로 ZnO를 에탄올 중에 분산시켰다. 여기에, SiO₂계 유리 코팅 CaS : Eu 형광체 분말을 첨가하고, 로터리 이베이퍼레이터로 에탄올을 증발시키고, SiO₂계 유리/ZnO 코팅 CaS : Eu 형광체(「비교예 1-2-2 유리/ZnO 코팅 형광체」라 함, 샘플)를 얻었다.
- [0142] <비교예 1-3 : ZnO 화합물 피복>
- [0143] 비교예 1에서 얻은 CaS : Eu 형광체 분말(100질량부)에 대해서 20질량부의 결정성 ZnO 입자(평균 입경 30nm)를, 에탄올 50ml와 함께 가지형 플라스크에 넣고, 초음파 세정기로 ZnO를 에탄올 중에 분산시켰다. 이것을 로터리 이베이퍼레이터로 교반하면서 에탄올을 증발시켜, ZnO 코팅 CaS : Eu 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0144] <실시에 1 : BaB₄O₇의 피복>
- [0145] BaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮겼다.
- [0146] 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 BaB₄O₇를 얻었다.
- [0147] 얻어진 BaB₄O₇를 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 BaB₄O₇ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0148] 로터리 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1에서 얻은 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₄O₇가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0149] <실시에 1-1-1 : BaB₄O₇의 피복>
- [0150] BaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮겼다. 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 BaB₄O₇를 얻었다.
- [0151] 얻어진 BaB₄O₇를 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 BaB₄O₇ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0152] 로터리 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1의 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₄O₇가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0153] <실시에 1-1-2 : BaB₂O₄의 피복>
- [0154] BaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮겼다. 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 BaB₂O₄를 얻었다.
- [0155] 얻어진 BaB₂O₄를 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 BaB₂O₄ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0156] 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₂O₄가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, BaB₂O₄ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0157] <실시에 1-1-3 : Ba₂B₂O₅의 피복>

- [0158] BaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮겼다. 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Ba₂B₂O₅를 얻었다.
- [0159] 얻어진 Ba₂B₂O₅를 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 Ba₂B₂O₅ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0160] 로터리 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, Ba₂B₂O₅가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, Ba₂B₂O₅ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0161] <실시예 1-1-4 : Ba₃B₂O₆의 피복>
- [0162] BaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮겼다. 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Ba₃B₂O₆를 얻었다.
- [0163] 얻어진 Ba₃B₂O₆를 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 Ba₃B₂O₆ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0164] 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, Ba₃B₂O₆가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, Ba₃B₂O₆ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0165] <실시예 1-1-5~1-1-7 : 각종 결정성 금속 봉산염의 피복>
- [0166] 실시예 1-1-5에서는, MgCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Mg₂B₃O₁₁를 얻었다.
- [0167] 실시예 1-1-6에서는, CaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 CaB₂O₄를 얻었다.
- [0168] 실시예 1-1-7에서는, SrCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Sr₂B₂O₅를 얻었다.
- [0169] 상기한 바와 같이 얻어진 결정성 금속 봉산염을 알루미늄나 유발로 분쇄하고, 얻어진 분말을, PE 수지제의 포트에 지르코니아제의 비드, 에탄올과 함께 넣고, 비드 밀로 더 분쇄했다. 포트로부터 비드와 함께 슬러리를 취출하고, 비드를 제거해서 BaB₄O₇ 분말이 에탄올에 현탁한 슬러리를 얻었다.
- [0170] 로터리 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1의 유리 코팅 형광체(100질량부)를 넣고, 상기 결정성 금속 봉산염이 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건고함으로써, 상기 결정성 금속 봉산염 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃ 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0171] <실시예 1-2 : BaB₄O₇의 피복>
- [0172] 실시예 1-1-1에서 사용한 비교예 1-1 유리 코팅 형광체 대신에, 비교예 1-2-2 유리/ZnO 코팅 형광체를 사용한 이외는 실시예 1-1-1과 같은 방법으로, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 SiO₂계 유리/ZnO 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0173] <실시예 1-3 : BaB₄O₇의 피복>
- [0174] 로터리 이베이퍼레이터 중에, 비교예 1-1 유리 코팅 형광체(100질량부)를, 에탄올에 더해서 현탁시키고, SiO₂ 유리 분말이 5질량부로 되도록 첨가하고, 증발 건고함으로써, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 CaS : Eu 형광체를 얻

었다.

- [0175] 또한, 이베이퍼레이터 중에, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 CaS : Eu 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₄O₇가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건조함으로써, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0176] <실시예 1-4>
- [0177] 출발 원료로서 CaS 대신에, SrS를 사용한 이외, 비교예 1과 마찬가지로 해서, SrS : Eu²⁺으로 이루어지는 형광체 분말을 얻었다.
- [0178] 다음으로, CaS : Eu 형광체(100질량부) 대신에, 상기 SrS : Eu 형광체(100질량부)를 사용한 이외, 비교예 1-1과 마찬가지로 해서, ZnO-B₂O₃계 유리 코팅 SrS : Eu 형광체를 얻었다.
- [0179] 다음으로, 로터리 이베이퍼레이터 중에, 상기 ZnO-B₂O₃계 유리 코팅 SrS : Eu 형광체(100질량부)를, 에탄올에 더 해서 현탁시키고, SiO₂ 유리 분말이 5질량부로 되도록 첨가하고, 증발 건조함으로써, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 SrS : Eu 형광체를 얻었다.
- [0180] 또한, 이베이퍼레이터 중에, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 SrS : Eu 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₄O₇가 5질량부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건조함으로써, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0181] <실시예 1-5>
- [0182] 출발 원료로서 CaS와 함께 SrS를 사용한 이외, 비교예 1과 마찬가지로 해서, Ca_{0.2}Sr_{0.8}S : Eu²⁺으로 이루어지는 형광체 분말을 얻었다.
- [0183] 다음으로, SrS : Eu 형광체(100질량부) 대신에, 상기 Ca_{0.2}Sr_{0.8}S : Eu 형광체(100질량부)를 사용한 이외, 실시예 1-4와 마찬가지로 해서, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0184] <실시예 1-6>
- [0185] ZnCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 혼합한 후, 알루미늄아 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 ZnB₆O₁₁를 얻었다.
- [0186] 다음으로, BaB₄O₇ 대신에, ZnB₆O₁₁를 사용한 이외, 실시예 1과 마찬가지로 해서, ZnB₆O₁₁ 입자가 최표면에 피착한 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0187] <비교예 2 : SrGa₂S₄ : Eu²⁺(Sr_{0.91}Eu_{0.09}Ga₂S₄) 형광체의 합성>
- [0188] 출발 원료로서의 SrS, Ga₂S₃ 및 EuS를 목적의 조성으로 되도록 칭량해서 혼합하고, φ3mm의 지르코니아 볼을 미디어로 사용해서 페인트 셰이커로 100분간 혼합했다. 얻어진 혼합물을, 황화수소 분위기 중, 1100℃에서 6시간 소성했다. 다음으로, 소성해서 얻은 것을, 라이카이 믹서(닛토가쿠사제 「ALM-360T」)로 1분간 해쇄하고, 오프닝 140메시 및 440메시의 체를 사용해서, 오프닝 140메시의 사하이머 또한 오프닝 440메시의 사상을 회수해, SrGa₂S₄ : Eu²⁺으로 이루어지는 형광체 분말(샘플)을 얻었다.
- [0189] <비교예 2-1 : ZnO-B₂O₃계 유리의 피복>
- [0190] 비교예 1-1에서 사용한 CaS : Eu 형광체 대신에, 비교예 2에서 얻은 SrGa₂S₄ : Eu 형광체를 사용한 이외는, 비교예 1-1과 같은 방법으로 ZnO-B₂O₃계 유리 코팅 SrGa₂S₄ : Eu 형광체(「비교예 2-1 유리 코팅 형광체」라 함, 샘플)을 얻었다.
- [0191] <비교예 2-2 : SiO₂-B₂O₃계 유리의 피복>

- [0192] 비교예 2에서 얻은 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체를 에탄올에 더해서 현탁시키고, 이것에, 순수, 유리 분말이 10질량부로 되도록 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 및 H_3BO_3 를 더하고, 추가로 촉매로서 암모니아수를 소량 첨가해서 60°C 에서 가수분해시키고, 유리의 전구체 겔을 형광체 표면에 피복한 유리 전구체·형광체 복합체를 합성했다. 이 유리 전구체·형광체 복합체를, 600°C 에서 30분간 열처리해서, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리 피복 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체 분말(「비교예 2-2 유리 코팅 형광체」라 함, 샘플)을 얻었다.
- [0193] <비교예 2-3 : ZnO 화합물의 피복>
- [0194] 비교예 1-3에서 사용한 $\text{CaS} : \text{Eu}$ 형광체 대신에, 비교예 2에서 얻은 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체를 사용한 이외는, 비교예 1-3과 같은 방법으로 ZnO 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체 분말(샘플)을 얻었다.
- [0195] <실시예 2 : BaB_4O_7 의 피복>
- [0196] 실시예 1에서 사용한 $\text{CaS} : \text{Eu}$ 형광체 대신에, 비교예 2에서 얻은 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체를 사용한 이외는, 실시예 1과 같은 방법으로 BaB_4O_7 입자가 표면에 피착한 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0197] <실시예 2-1-1 : BaB_4O_7 의 피복>
- [0198] 실시예 1-1-1에서 사용한 비교예 1-1 유리 코팅 형광체 대신에, 비교예 2-1 유리 코팅 형광체를 사용한 이외는, 실시예 1-1-1과 같은 방법으로, BaB_4O_7 입자가 최표면에 피착한 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 유리 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0199] <실시예 2-1-2 : BaB_2O_4 의 피복>
- [0200] 실시예 1-1-2에서 사용한 비교예 1-1 유리 코팅 형광체 대신에, 비교예 2-1 유리 코팅 형광체를 사용한 이외는, 실시예 1-1-2와 같은 방법으로, BaB_2O_4 입자가 최표면에 피착한 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 유리 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0201] <실시예 2-1-3 : $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 의 피복>
- [0202] 실시예 1-1-3에서 사용한 비교예 1-1 유리 코팅 형광체 대신에, 비교예 2-1 유리 코팅 형광체를 사용한 이외는, 실시예 1-1-3과 같은 방법으로, $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 입자가 최표면에 피착한 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 유리 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0203] <실시예 2-1-4 : $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 의 피복>
- [0204] 실시예 1-1-4에서 사용한 비교예 1-1 유리 코팅 형광체 대신에, 비교예 2-1 유리 코팅 형광체를 사용한 이외는, 실시예 1-1-4와 같은 방법으로, $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ 입자가 최표면에 피착한 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ 유리 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0205] <실시예 2-2 : BaB_4O_7 의 피복>
- [0206] 비교예 2-2 유리 코팅 형광체(100질량부)에 대해서 10질량부의 결정성 ZnO 입자(평균 입경 30nm)를, 에탄올 50 ml와 함께 가지형 플라스크에 넣고, 초음파 세정기로 ZnO 를 에탄올 중에 분산시켰다. 여기에, 비교예 2-2 유리 코팅 형광체 분말을 첨가하고, 로터리 이베이퍼레이터로 교반하면서 에탄올을 증발시키고, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리/ ZnO 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체를 얻었다. 이 형광체를 실시예 1에서 사용한 비교예 1의 형광체 대신에 사용해서, 실시예 1과 같은 방법으로, BaB_4O_7 입자가 최표면에 피착한 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리/ ZnO 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0207] <실시예 2-3 : BaB_4O_7 의 피복>
- [0208] 이베이퍼레이터 중에, 비교예 2-1 유리 코팅 형광체(100질량부)를, 에탄올에 더해서 현탁시키고, SiO_2 유리 분말이 5질량부로 되도록 첨가하고, 증발 건고함으로써, $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리 코팅 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 형광체를 얻었다.

또한, 이베이퍼레이터 중에, ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 SrGa₂S₄ : Eu 형광체(100질량부)를 넣고, BaB₄O₇가 5질량 부로 되도록, 상기 슬러리를 더 첨가하고, 증발 건조함으로써, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 SrGa₂S₄ : Eu 형광체(샘플)를 얻었다.

- [0209] <실시에 2-4~2-5 : 각종 결정성 금속 붕산염의 피복>
- [0210] 실시예 2-4에서는, CaCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 잘 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 CaB₂O₄를 얻었다.
- [0211] 실시예 2-5에서는, SrCO₃와 B₂O₃를 칭량하고, 유발로 잘 혼합한 후, 알루미늄나 보트에 옮기고, 900℃의 전기로에서 혼합물을 소성해, 결정성의 Sr₂B₂O₅를 얻었다.
- [0212] 다음으로, BaB₄O₇ 대신에, 상기 결정성 금속 붕산염을 사용한 이외, 실시예 2-3과 마찬가지로 해서, 상기 결정성 금속 붕산염 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 SrGa₂S₄ : Eu 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0213] <실시에 2-6>
- [0214] 출발 원료로서의 SrS 대신에, CaS를 사용한 이외, 비교예 2와 마찬가지로 해서, CaGa₂S₄ : Eu²⁺으로 이루어지는 형광체 분말(샘플)을 얻었다.
- [0215] 다음으로, SrGa₂S₄ : Eu 형광체 대신에, 상기 CaGa₂S₄ : Eu 형광체를 사용한 이외, 실시예 2-3과 마찬가지로 해서, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 CaGa₂S₄ : Eu 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0216] <실시에 2-7>
- [0217] 출발 원료로서, BaS, SrS, Ga₂S₃ 및 EuS를 목적의 조성으로 되도록 칭량해서 혼합한 이외, 비교예 2와 마찬가지로 해서, Ba_{0.2}Sr_{0.8}Ga₂S₄ : Eu²⁺으로 이루어지는 형광체 분말(샘플)을 얻었다.
- [0218] 다음으로, SrGa₂S₄ : Eu 형광체 대신에, 상기 Ba_{0.2}Sr_{0.8}Ga₂S₄ : Eu 형광체를 사용한 이외, 실시예 2-3과 마찬가지로 해서, BaB₄O₇ 입자가 최표면에 피착한 ZnO-B₂O₃-SiO₂계 유리 코팅 Ba_{0.2}Sr_{0.8}Ga₂S₄ : Eu 형광체(샘플)를 얻었다.
- [0219] <초기 상태의 Ag 반사율의 측정>
- [0220] 유리 기판 상에, 스퍼터링법으로 300nm 정도의 두께로 Ag의 막을 형성한 Ag막편(膜片)을 준비하고, 실시예 및 비교예에서 얻어진 형광체(샘플)를 실리콘 수지(모멘티브 퍼포먼스 머티리얼즈사제 : TSJ3150)에 대해서 30wt.%의 농도로 분산시킨 페이스트(이하, 「형광체 수지」라 함)를 상기 Ag막편의 Ag막 상에 도포하고, 140℃에서 1시간 열경화시켰다.
- [0221] 이 도포·경화시킨 샘플을 85℃, 85%RH의 고온 다습 분위기의 환경 시험기 내에서, 100시간 에이징시켰다. 100시간 후에, 당해 샘플을 취출하고, 상기 형광체 수지를 Ag막으로부터 벗기고, 그 Ag막 표면의 반사율을 측정했다.
- [0222] 반사율의 측정에는, 분광 형광 광도계(니혼혼코사제 : FP-6500)를 사용했다. 반사율은, 기준으로서 BaSO₄ 표준 백판(白板)의 반사율을 100%로 했다.
- [0223] 형광체 수지를 도포하기 전의 Ag막의 반사율은, 대략 98%였다. 그에 대해, 100시간 에이징 후의 Ag막의 반사율을 측정하고, 그 값을 100시간 후의 반사유지율(%)로 했다.
- [0224] <내습성의 평가(PCT 시험)>
- [0225] 실시예 및 비교예에서 얻어진 형광체(샘플)를, 40wt%의 비율로 실리콘 수지(도레다우코닝사제 : OE-6630)에 섞고, 약 300μm의 두께로 유리판에 도포하고, 140℃에서 1시간 열경화시킨 후, 형광체의 내습성 평가를 위해 HAST 시험 전후에서의 발광 효율을 측정했다.
- [0226] HAST 시험은, IEC68-2-66에 준거하고, 형광체(샘플)를 포화 PCT 용기(120℃, 100%RH) 중에서 72시간 보존하도록 행했다.

[0227] 발광 효율은, 분광 형광 광도계(니혼혼코사제 : FP-6500)로 외부 양자 효율(여기 파장 450nm)을 측정하고, HAST 시험 전의 외부 양자 효율을 100%로 한 경우의 유지율(%)을 내습성의 평가값으로서 나타냈다.

[0228] 또한, 당해 유지율(%)에 의거해, 하기의 기준으로 내습성에 관한 판정을 행했다.

[0229] A : 90% 이상(양호)

[0230] B : 70% 이상 90% 미만(허용 레벨)

[0231] C : 70% 미만(불량)

[0232] <Ag 부식 시험>

[0233] 형광체(샘플)를, 8wt%의 비율로 실리콘 수지(도레다우코닝사제 : OE-6630)에 섞어서, Ag 전극을 사용한 LED 패키지(6mm□)에 포팅하고, 140℃에서 1시간 열경화시킨 후, 전류 60mA로 점등시켜서 「초기의 광속(단위 : Lm)」을 측정했다.

[0234] 초기 광속의 측정이 완료한 LED 패키지를, 85℃, 85%RH의 고온 다습 분위기의 환경 시험기 내에서 1,000시간에 이장시키고, 마찬가지로의 방법으로 광속을 측정하고, 초기의 광속을 100%로 한 경우의 광속 유지율(%)로서 나타냈다.

[0235] 또한, 당해 광속 유지율(%)에 의거해, 하기의 기준으로 Ag 부식성에 관한 판정을 행했다.

[0236] A : 90% 이상(양호)

[0237] B : 70% 이상 90% 미만(허용 레벨)

[0238] C : 70% 미만(불량)

[0239] <총합 판정>

[0240] 상기한 2개의 평가 시험의 결과에 의거해, 하기 기준으로 총합 판정을 행했다.

[0241] AA : 내습성 시험, Ag 부식 시험이 모두 A판정(양호)

[0242] A : 내습성 시험, Ag 부식 시험 중 어느 한쪽이 A판정이고, 다른 쪽이 B판정(양호)

[0243] B : 내습성 시험, Ag 부식 시험이 모두 B판정(허용)

[0244] C : 내습성 시험, Ag 부식 시험 중 어느 한쪽 또는 양쪽이 C판정(불량)

[0245] [표 1]

	항 향유 형광체	유리 코팅층	ZnO 화합물	결정성 금속 봉산염	내습성 평가 (PCT)		Ag 부식 시험		총합 평가
					유지율 (%)	판정	유지율 (%)	판정	
비교예 1	CaS:Eu	-	-	-	0	C	15	C	C
비교예 1-1	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	-	82	B	59	C	C
비교예 1-1-1	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Na ₂ B ₄ O ₇	0	C	25	C	C
비교예 1-2-1	CaS:Eu	SiO ₂	-	-	66	C	31	C	C
비교예 1-2-2	CaS:Eu	SiO ₂	ZnO	-	74	B	69	C	C
비교예 1-3	CaS:Eu	-	ZnO	-	13	C	68	C	C
실시예 1	CaS:Eu	-	-	BaB ₄ O ₇	88	B	92	A	A
실시예 1-1-1	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	BaB ₄ O ₇	95	A	97	A	AA
실시예 1-1-2	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	BaB ₂ O ₄	97	A	95	A	AA
실시예 1-1-3	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Ba ₂ B ₂ O ₅	99	A	97	A	AA
실시예 1-1-4	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Ba ₃ B ₂ O ₆	92	A	95	A	AA
실시예 1-1-5	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Mg ₂ B ₃ O ₁₁	100	A	92	A	AA
실시예 1-1-6	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	CaB ₂ O ₄	100	A	79	B	A
실시예 1-1-7	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Sr ₂ B ₂ O ₅	95	A	81	B	A
실시예 1-2	CaS:Eu	SiO ₂	ZnO	BaB ₄ O ₇	99	A	98	A	AA
실시예 1-3	CaS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	100	A	97	A	AA
실시예 1-4	SrS:Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	85	B	89	B	B
실시예 1-5	Ca ₂ Sr _{0.8} S:Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	89	B	92	A	A
실시예 1-6	CaS:Eu	-	-	ZnB ₆ O ₁₁	97	A	86	B	A

[0246]

[0247] [표 2]

	황 함유 형광체	유리 코팅층	ZnO 화합물	결정성 금속 봉산염	내습성 평가 (PCT)		Ag 부식 시험		총합 평가
					유지율 (%)	판정	유지율 (%)	판정	
비교예 2	SrGa ₂ S ₄ :Eu	-	-	-	1	C	12	C	C
비교예 2-1	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	-	79	B	45	C	C
비교예 2-2	SrGa ₂ S ₄ :Eu	SiO ₂ -B ₂ O ₃	-	-	91	A	18	C	C
비교예 2-3	SrGa ₂ S ₄ :Eu	-	ZnO	-	2	C	56	C	C
실시예 2	SrGa ₂ S ₄ :Eu	-	-	BaB ₄ O ₇	91	A	90	A	AA
실시예 2-1-1	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	BaB ₄ O ₇	94	A	98	A	AA
실시예 2-1-2	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	BaB ₂ O ₄	98	A	97	A	AA
실시예 2-1-3	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Ba ₂ B ₂ O ₅	97	A	94	A	AA
실시예 2-1-4	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃	-	Ba ₃ B ₃ O ₆	95	A	95	A	AA
실시예 2-2	SrGa ₂ S ₄ :Eu	SiO ₂ -B ₂ O ₃	ZnO	BaB ₄ O ₇	99	A	96	A	AA
실시예 2-3	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	100	A	96	A	AA
실시예 2-4	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	CaB ₂ O ₄	100	A	96	A	AA
실시예 2-5	SrGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	Sr ₂ B ₂ O ₅	99	A	96	A	AA
실시예 2-6	CaGa ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	98	A	94	A	AA
실시예 2-7	Ba _{0.2} Sr _{0.8} Ga ₂ S ₄ :Eu	ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	-	BaB ₄ O ₇	100	A	97	A	AA

[0248]

[0249]

상기 실시예에서 얻은 각 결정성 금속 봉산염에 대하여, 분말 X선 회절 분석 통칙(JIS K 0131-1996)에 준해서 측정을 행하고, 얻어진 회절각-회절 강도 차트(「분말 X선 회절도」라고도 함)의 해석을 행한 결과, 어느 것에 대해서도, 결정성을 나타내는 피크가 확인되었다. 일례로서, 실시예 1-3에서 얻은 BaB₄O₇의 회절각-회절 강도 차트를 도 10에 나타낸다.

[0250]

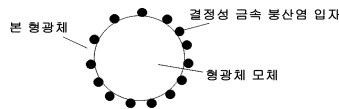
상기 실시예의 결과 및 지금까지 발명자가 행해은 시험 결과로부터, 황 함유 형광체의 표면에, IIA족 원소, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성 금속 봉산염이 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 황 함유 형광체는, 내습성이 우수한 효과가 얻어졌다. 또한, 이 형광체는, LED로서 패키징하고, 1000시간의 고온 고습 시험 환경 하에 노출되어도, 금속 반사막의 부식을 억제해, 광속 유지율은 거의 저하하지 않는 효과가 얻어졌다.

[0251]

또한, 황 함유 형광체의 표면에, 아연, 붕소 및 산소를 함유하는 결정성 금속 봉산염을 포함하는 입자가 존재해서 이루어지는 구성을 구비한 황 함유 형광체도, 마찬가지로의 내습성 및 고온 고습 시험 환경 하에서의 광속 유지의 효과를 갖고 있었다.

도면

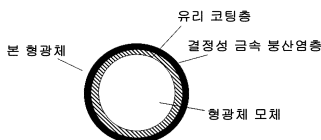
도면1



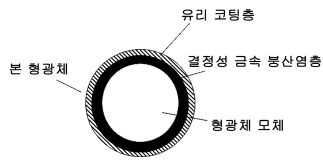
도면2



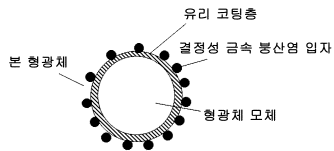
도면3



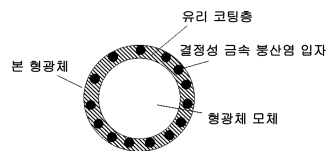
도면4



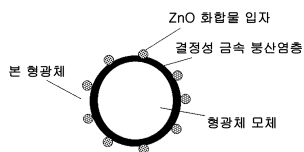
도면5



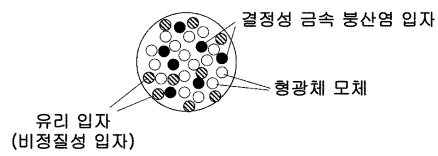
도면6



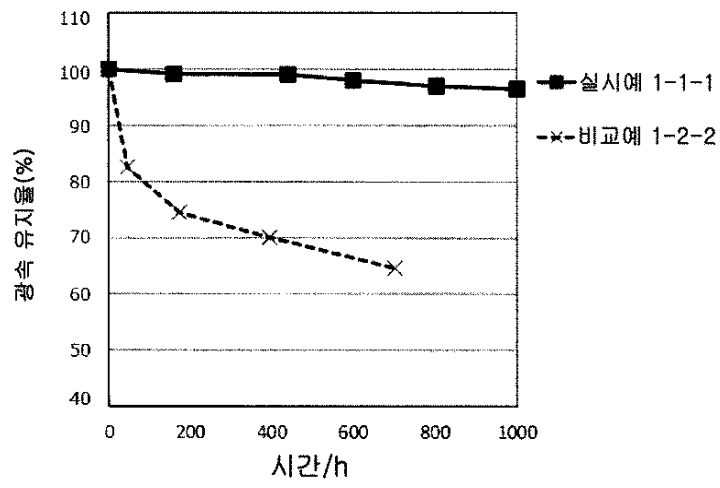
도면7



도면8



도면9



도면10

