

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-540070

(P2016-540070A)

(43) 公表日 平成28年12月22日(2016.12.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/66 (2006.01)	C09K 11/66	C Q D 4 H 0 0 1
C09K 11/61 (2006.01)	C09K 11/61	C P P 5 F 1 4 2
C09K 11/65 (2006.01)	C09K 11/65	C P R
C09K 11/08 (2006.01)	C09K 11/08	J
C09K 11/80 (2006.01)	C09K 11/80	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-530134 (P2016-530134)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年7月6日 (2016.7.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/010909
 (87) 国際公開番号 W02015/072765
 (87) 国際公開日 平成27年5月21日 (2015.5.21)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0137879
 (32) 優先日 平成25年11月13日 (2013.11.13)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0058832
 (32) 優先日 平成26年5月16日 (2014.5.16)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 513276101
 エルジー イノテック カンパニー リミテッド
 大韓民国 100-714, ソウル, ジュング, ハンガンターロ, 416, ソウル スクエア
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明
 (74) 代理人 100129713
 弁理士 重森 一輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 青緑色蛍光体、それを含む発光素子パッケージ及び照明装置

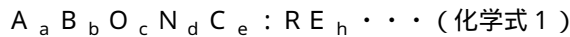
(57) 【要約】

【課題】

発光特性に優れ、温度安定性が改善された特性を有する青緑色蛍光体を提供する。

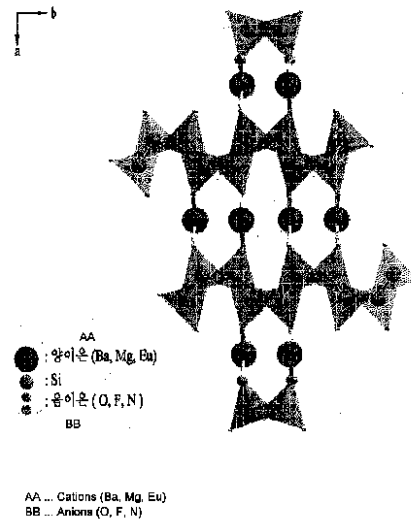
【解決手段】

実施例の青緑色蛍光体は、下記化学式1で表すことができる。



前記化学式1において、Aは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの元素のうち少なくとも1種以上であり、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Luの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 及び $0 < h \leq 10$ である。

【選択図】 図17



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表される、青緑色蛍光体：



前記化学式 1 において、A は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、B は、Si、Ge、Sn の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、C は、C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、RE は、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 及び $0 < h \leq 10$ である。

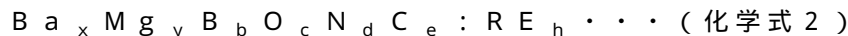
10

【請求項 2】

前記化学式 1 の前記 A は Ba である、請求項 1 に記載の青緑色蛍光体。

【請求項 3】

下記化学式 2 で表される、青緑色蛍光体：



前記化学式 2 において、B は、Si、Ge、Sn の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、C は、C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、RE は、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Ho の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、 $0.5 < x \leq 15$ 、 $0 < y \leq 10$ 、 $0.5 < x + y \leq 15$ であり、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ である。

20

【請求項 4】

前記 x に対する y の比率である y / x は、以下の通りである、請求項 3 に記載の青緑色蛍光体。

$$0 < y / x \leq 2$$

【請求項 5】

前記 x は、 $2 \leq x \leq 5$ 、前記 y は、 $0 < y \leq 2$ 、前記 $x + y$ は、 $2 < x + y \leq 7$ である、請求項 3 に記載の青緑色蛍光体。

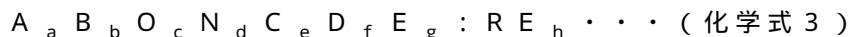
【請求項 6】

前記化学式 2 の前記 B は Si であり、前記 RE は Eu である、請求項 3 に記載の青緑色蛍光体。

30

【請求項 7】

下記化学式 3 で表される、青緑色蛍光体：



前記化学式 3 において、A は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、B は、Si、Ge、Sn の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、C は、C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、D は、Li、Na 及び K から選択される単独又はその混合形態であり、E は、P、As、Bi、Sc、Y 及び Lu から選択される元素のうち少なくとも 1 種以上であり、RE は、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Ho の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ である。

40

【請求項 8】

前記 D は、Li 及び K のうち少なくとも 1 つであり、前記 E は P である、請求項 7 に記載の青緑色蛍光体。

【請求項 9】

前記 A は、Ba 及び Mg を含む、請求項 7 に記載の青緑色蛍光体。

【請求項 10】

300 nm ~ 500 nm の波長領域を励起源とし、460 nm ~ 540 nm の発光波長を有する、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の青緑色蛍光体。

【請求項 11】

50

前記発光波長の中心波長は490nm～500nmである、請求項10に記載の青緑色蛍光体。

【請求項12】

D10のとき、1μm以上10μm未満、D50のとき、10μm以上30μm未満、D90のとき、20μm以上70μm未満の粒子サイズ分布を有する、請求項1乃至9のいずれかに記載の青緑色蛍光体。

【請求項13】

少なくとも1つの発光素子と、
前記少なくとも1つの発光素子上に配置され、蛍光体組成物を含むモールドイング部とを含む発光素子パッケージであって、
前記蛍光体組成物は、請求項1乃至9のいずれかに記載の青緑色蛍光体を含む、発光素子パッケージ。

10

【請求項14】

前記少なくとも1つの発光素子は、紫外線波長領域又は青色波長領域の光を放出する、請求項13に記載の発光素子パッケージ。

【請求項15】

前記蛍光体組成物は、緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つ及び赤色蛍光体をさらに含む、請求項14に記載の発光素子パッケージ。

【請求項16】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、510nm～570nmの発光中心波長を有し、

20

前記赤色蛍光体は、610nm～670nmの発光中心波長を有する、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

【請求項17】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、 $(Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 又は $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ である、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

【請求項18】

前記赤色蛍光体は、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu^{2+}$ 又は $(Sr, Ba, Ca)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ である、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

30

【請求項19】

前記蛍光体組成物は、前記モールドイング部に分散タイプ(dispersive type)、コンフォーマルタイプ(conformal type)またはリモートタイプ(remote type)で含まれる、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

【請求項20】

前記モールドイング部は樹脂部を含み、
前記青緑色蛍光体は、前記樹脂部100重量部に対して、0.1以上99以下の重量部で含まれる、請求項13に記載の発光素子パッケージ。

【請求項21】

色温度(CCT)2,000～10,000Kの条件で演色指数(CRI)が60Ra以上99Ra以下である、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

40

【請求項22】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、525nm～535nmの領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、625nm～635nmの領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項15に記載の発光素子パッケージ。

$$0 \text{ 重量} \% < M < 50 \text{ 重量} \%$$

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤

50

色蛍光体の重量に該当する。)

【請求項 23】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか 1 つは、520 nm ~ 530 nm の領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、650 nm ~ 665 nm の領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項 15 に記載の発光素子パッケージ。

0 重量% < M < 20 重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか 1 つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

10

【請求項 24】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか 1 つは、535 nm ~ 545 nm の領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、650 nm ~ 665 nm の領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項 15 に記載の発光素子パッケージ。

0 重量% < M < 40 重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか 1 つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

20

【請求項 25】

前記青緑色蛍光体の重量比率が 5% ~ 35 重量% であるとき、演色指数 (CRI) は 90 Ra 以上 99 Ra 以下である、請求項 24 に記載の発光素子パッケージ。

【請求項 26】

440 nm ~ 460 nm の領域の第 1 ピーク、490 nm ~ 510 nm の領域の第 2 ピーク、530 nm ~ 540 nm の領域の第 3 ピーク、及び 650 nm ~ 655 nm の領域の第 4 ピークの発光波長ピークを有する、請求項 15 に記載の発光素子パッケージ。

【請求項 27】

請求項 13 に記載の発光素子パッケージを光源として含む、照明装置。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施例は、青緑色波長領域の光を放出する蛍光体、それを含む発光素子パッケージ及び照明装置に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光体は、励起源のエネルギーを可視光のエネルギーに転換させる媒介体の役割を果たし、様々なディスプレイ素子のイメージの具現に必須であると同時に、蛍光体の効率や色再現範囲は、ディスプレイ製品、照明製品の効率や色再現範囲と直接関連する主要要素である。

40

【0003】

白色光を放出するダイオード素子の一つとして、青色 LED 素子がある。これは、青色光を放出する素子に、前記青色光を励起源として黄色光を放出する蛍光体を塗布することによって、素子から出る青色光と、蛍光体から放出される黄色光とが混合されて白色を具現する方式である。すなわち、白色光を放出する LED 素子は、LED に蛍光体を塗布し、素子から出る青色光及び蛍光体から放出される 2 次光源を用いる方法であって、青色 LED に、黄色を発する YAG : Ce 蛍光体を塗布して白色光を得る方式 [米国特許第 6,069,440 号] が一般的である。

【0004】

50

しかし、前記方法は、2次光の利用により発生する量子欠損 (quantum deficit) 及び再放射効率に起因する効率の減少が伴い、色レンダリング (rendering) が容易でないという欠点がある。したがって、従来の白色LEDバックライトは、青色LEDチップと黄色蛍光体を組み合わせたものであって、緑色と赤色成分が欠如して不自然な色相しか表現できないため、携帯電話、ノートパソコンの画面に用いる程度に限定されて適用されている。それにもかかわらず、駆動が容易であり、コストが著しく低いという利点から広く商用化されている。

【0005】

一方、白色LEDに関しては、紫外線又は青色光などの高いエネルギーを有する励起源によって励起されて可視光線を発光する蛍光体に対する開発が主流となっている。しかし、従来の蛍光体は励起源に露出する場合、蛍光体の輝度が低下するという問題があるため、最近では、輝度の低下が少ない蛍光体として、窒化ケイ素関連セラミックスを宿主結晶とした蛍光体の研究として、結晶構造が安定しており、励起光や発光を長波長側にシフトすることができる材料として、窒化物又は蛍光体が注目を集めている。

10

【0006】

特に、2004年には純窒化物であるカズン ($\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$) 赤色蛍光体が開発され、次いで、2005年には、ベータサイアロン ($\beta\text{-sialon} : \text{Eu}$) 緑色蛍光体が開発された。このような蛍光体が青色LEDチップと組み合わせられると色純度の良い発色をするようになり、特に、耐久性に優れて温度変化が小さいという特徴があるため、LED光源の長寿命化及び信頼性の向上に寄与することができる。

20

【0007】

最近開発された新しい照明用LEDは、青色LEDチップと $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 緑色蛍光体と赤色蛍光体 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ (カズン) を改良して組み合わせ、青色LEDが発する波長450nmの光を、緑色又は黄色蛍光体520nm~570nm、赤色蛍光体650nmに変換して3原色成分を発生することができる。しかし、これら組み合わせは、演色性 (color rendering) を90以上に維持することが容易でなく、白色座標を適切に選択するためには赤色蛍光体が相対的に多く入るため、発光強度が低下するという欠点がある。

【0008】

一方、酸窒化物蛍光体の場合は、2009年以降多くの研究が行われたが、不安定な酸素イオンと窒素イオンの結合により格子欠陥が多く発生してしまい、信頼性が確保されないため、商用化が遅れている。

30

【0009】

そこで、大韓民国特許公開公報第2011-0016377号及び第2013-00283742号には、Euイオンで活性化されたシオン系蛍光体の発光中心波長が、Euイオンを取り囲む結晶場 (Crystal Field) によって多くの影響を受けるということから、カチオンとアニオンの成分及びその組成比を最適化して温度安定性及び温度特性に優れた蛍光体が報告されており、主発光波長は540nm~570nmである。しかし、このような酸窒化物蛍光体の結晶構造の変移が光特性とどのように連結されているかについては、明確な究明は未だに導出し難いものと知られている [国際公開特許第2007/096333号及び Chemistry of materials 2013、25、pp. 1852~1857] 。

40

【0010】

そこで、本発明者らは、従来の問題点を解消するために努力した結果、カチオンとアニオンの成分及びその組成比を最適化する場合、熱力学的合成温度で単一相 (homogeneous Phase) の結晶構造だけでなく、多相 (multi-phase) の結晶構造内にも格子欠陥 (defect) を最小化して、高効率の安定した青緑色発光蛍光体を提供し、従来の青色LED上に緑色蛍光体と赤色蛍光体とを混合して塗布して得られる白色LEDの製作において、本発明の青緑色発光蛍光体を混合して白色LED素子を製作し、製作された白色LED素子の演色指数及び光束の向上を確認することによって、本

50

発明を完成した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

実施例に係る青緑色蛍光体は、組成比の最適の組み合わせによって、光度が改善され、熱安定性を有することができ、それを含む発光素子パッケージに対しても輝度及び演色指数を改善することができる。

【課題を解決するための手段】

【0012】

実施例は、下記化学式1で表される青緑色蛍光体を提供することができる。

10

$A_a B_b O_c N_d C_e : RE_h \cdots$ (化学式1)

前記化学式1において、Aは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの元素のうち少なくとも1種以上であり、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm及びHoの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 及び $0 < h \leq 10$ である。

【0013】

前記化学式1の前記AはBaであってもよい。

【0014】

20

他の実施例は、下記化学式2で表される青緑色蛍光体を提供することができる。

$Ba_x Mg_y B_b O_c N_d C_e : RE_h \cdots$ (化学式2)

前記化学式2において、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Hoの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0.5 < x \leq 15$ 、 $0 < y \leq 10$ 、 $0.5 < x + y \leq 15$ であり、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ である。

【0015】

前記xに対するyの比率である y/x は、以下の通りである。

$0 < y/x \leq 2$

30

【0016】

化学式2の実施例において、前記xは、 $2 \leq x \leq 5$ 、前記yは、 $0 < y \leq 2$ 、前記x+yは、 $2 < x + y \leq 7$ であってもよい。

【0017】

前記化学式2の前記BはSiであり、前記REはEuであってもよい。

【0018】

また、実施例は、下記化学式3で表される青緑色蛍光体を提供することができる。

$A_a B_b O_c N_d C_e D_f E_g : RE_h \cdots$ (化学式3)

前記化学式3において、Aは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの元素のうち少なくとも1種以上であり、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、Dは、Li、Na及びKから選択される単独又はその混合形態であり、Eは、P、As、Bi、Sc、Y及びLuから選択される元素のうち少なくとも1種以上であり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Hoの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ である。

40

【0019】

前記化学式3の実施例において、前記Dは、Li及びKのうち少なくとも1つであり、前記EはPであってもよい。

【0020】

50

上述した実施例の青緑色蛍光体は、300 nm ~ 500 nmの波長領域を励起源とし、460 nm ~ 540 nmの発光波長を有することができる。

【0021】

前記発光波長の中心波長は、490 nm ~ 500 nmであってもよい。

【0022】

上述した実施例の青緑色蛍光体の実施例において、D10のとき、1 μm以上10 μm未満、D50のとき、10 μm以上30 μm未満、D90のとき、20 μm以上70 μm未満の粒子サイズ分布を有することができる。

【0023】

他の実施例は、少なくとも1つの発光素子；及び前記少なくとも1つの発光素子上に配置され、蛍光体組成物を含むモルディング部；を含む発光素子パッケージであって、前記蛍光体組成物は、上述した実施例の青緑色蛍光体を含む、発光素子パッケージを提供する。

10

【0024】

前記少なくとも1つの発光素子は、紫外線波長領域又は青色光波長領域の光を放出することができる。

【0025】

前記蛍光体組成物は、緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つ及び赤色蛍光体をさらに含むことができる。

【0026】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、510 nm ~ 570 nmの発光中心波長を有し、前記赤色蛍光体は、610 nm ~ 670 nmの発光中心波長を有することができる。

20

【0027】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、 $(Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ または $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ であってもよい。

【0028】

前記赤色蛍光体は、 $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu^{2+}$ または $(Sr, Ba, Ca)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ であってもよい。

【0029】

前記蛍光体組成物は、前記モルディング部に分散タイプ (dispersive type)；コンフォーマルタイプ (conformal type)；またはリモートタイプ (remote type)；で含まれてもよい。

30

【0030】

前記モルディング部は樹脂部を含み、前記青緑色蛍光体は、前記樹脂部100重量部に対して、0.1以上~99以下の重量部で含まれてもよい。

【0031】

前記実施例の発光素子パッケージは、色温度 (CCT) 2,000 ~ 10,000 Kの条件で演色指数 (CRI) が60 Ra以上99 Ra以下であってもよい。

【0032】

実施例の発光素子パッケージにおいて、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、525 nm ~ 535 nmの領域の発光中心波長を有し、前記赤色蛍光体は、625 nm ~ 635 nmの領域の発光中心波長を有し、前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有することができる。

40

0重量% < M < 50重量%

(ここで、 $M = \{m_b / (m_b + m_g + m_r)\} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【0033】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、520 nm ~ 530 nmの領域の発光中心

50

波長を有し、前記赤色蛍光体は、650 nm ~ 665 nmの領域の発光中心波長を有し、前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有することができる。

0重量% < M < 20重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【0034】

前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つは、535 nm ~ 545 nmの領域の発光中心波長を有し、前記赤色蛍光体は、650 nm ~ 665 nmの領域の発光中心波長を有し、前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有することができる。

0重量% < M < 40重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【0035】

前記青緑色蛍光体の重量比率が5% ~ 35重量%であるとき、演色指数(CRI)は90 Ra ~ 99 Raであってもよい。

【0036】

前記発光素子パッケージの実施例は、440 nm ~ 460 nmの領域の第1ピーク、490 nm ~ 510 nmの領域の第2ピーク、530 nm ~ 540 nmの領域の第3ピーク、及び650 nm ~ 655 nmの領域の第4ピークの発光波長ピークを有することができる。

【0037】

他の実施例は、上述した実施例の発光素子パッケージを光源として含む照明装置を提供することができる。

【発明の効果】

【0038】

実施例に係る青緑色蛍光体は、組成比の最適の組み合わせによって、光度が改善され、温度安定性を改善することができ、それを含む発光素子パッケージに対しても輝度及び演色指数を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】化学式1の組成式においてC元素がC(Carbon)である場合の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図2】化学式1の組成式においてC元素がFである場合の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図3】化学式1の組成式においてC元素がClである場合の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図4】化学式1の組成式においてC元素がBrである場合の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図5】化学式1の組成式においてA元素がBa及びMgである場合の励起スペクトル及び発光スペクトルを示す図である。

【図6】化学式2の組成式においてBa及びMgの含量による発光スペクトルを示す図である。

【図7】化学式2の組成式においてBa及びMgの含量による発光スペクトルを示す図である。

【図8】化学式2の組成式においてBa及びMgの含量による発光スペクトルを示す図である。

【図9】化学式2の組成式においてBa及びMgの含量による発光スペクトルを示す図である。

10

20

30

40

50

【図 10】化学式 3 の組成式において K の含量による発光スペクトルを示す図である。

【図 11】化学式 3 の組成式において Li の含量による発光スペクトルを示す図である。

【図 12】一実施例の蛍光体粉末に対する図である。

【図 13】一実施例の青緑色蛍光体の粒子サイズ分布 (P S A) の測定結果を示す図である。

【図 14】一実施例の青緑色蛍光体の蛍光 X 線分析結果を示す成分分布グラフである。

【図 15】一実施例の青緑色蛍光体の温度による発光強度の変化を示す図である。

【図 16】一実施例の青緑色蛍光体の X R D データを示す図である。

【図 17】図 16 の (a) 実施例の青緑色蛍光体の X R D 結果による結晶構造の基本形状を示す図である。

【図 18】一実施例の発光素子パッケージに対する図である。

【図 19】一実施例の青緑色蛍光体を含んで製作された白色 L E D 素子及び商用白色 L E D 素子に対して、光スペクトルを演色指数 (C R I) 90 に 5000 K の基準下で比較した結果である。

【図 20】一実施例の青緑色蛍光体を含んで製作された白色 L E D 素子及び商用白色 L E D 素子に対して、演色指数 (C R I) 80 に 5000 K の基準下で観察した光スペクトルである。

【図 21】比較例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 22】実施例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 23】比較例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 24】実施例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 25】比較例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 26】実施例の発光素子パッケージに対する発光スペクトル図である。

【図 27】一実施例の発光素子パッケージに対する図である。

【図 28】一実施例の発光素子パッケージに対する図である。

【図 29】一実施例の発光素子パッケージに対する図である。

【図 30】一実施例の発光素子パッケージに対する図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、上記の目的を具体的に実現できる本発明の実施例を、添付の図面を参照して説明する。

【0041】

本発明に係る実施例の説明において、各構成要素 (e l e m e n t) の「上 (上部) 又は下 (下部) (o n o r u n d e r) 」に形成されると記載される場合において、上 (上部) 又は下 (下部) は、2つの構成要素が互いに直接 (d i r e c t l y) 接触したり、1つ以上の他の構成要素が前記2つの構成要素の間に配置されて (i n d i r e c t l y) 形成されることを全て含む。また、「上 (上部) 又は下 (下部) 」と表現される場合、一つの構成要素を基準として上側方向のみならず、下側方向の意味も含むことができる。

【0042】

以下で使用される「第 1 」及び「第 2 」、「上部」及び「下部」などのような関係的用語は、かかる実体又は要素間のいかなる物理的又は論理的関係、または順序を必ず要求したり、内包したりすることなく、ある一つの実体又は要素を他の実体又は要素と区別するためにのみ利用されてもよい。

【0043】

図面において、各構成要素の厚さや大きさは、説明の便宜及び明確性のために誇張されたり、省略されたり、又は概略的に図示されている。また、各構成要素の大きさは実際の大きさを全的に反映するものではない。

【0044】

実施例に係る青緑色蛍光体は、下記の化学式 1 で表すことができる。

10

20

30

40

50

$A_a B_b O_c N_d C_e : RE_h \cdots$ (化学式 1)

前記化学式 1 において、A は、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、B は、Si、Ge、Sn の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、C は、C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、RE は、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 及び $0 < h \leq 10$ である。

【0045】

図 1 乃至図 4 は、化学式 1 の組成を有する青緑色蛍光体の実施例の励起スペクトル及び発光スペクトルの結果を示したものである。

10

【0046】

化学式 1 の組成式による青緑色蛍光体は、一例として、前記 C 元素が C、F、Cl、Br の元素のいずれか 1 つであり、C のモル比率 (e) は、例えば、 $0 < e \leq 6$ であってもよい。

【0047】

例えば、化学式 1 において、A は Ba であってもよい。また、B は Si であり、RE は Eu であってもよい。

【0048】

すなわち、化学式 1 の青緑色蛍光体は、下記の化学式 1 - 1 の組成式で表すことができる。

20

$A_a B_b O_c N_d C_e : RE_h \cdots$ (化学式 1 - 1)

前記において、A は Ba であり、B は Si であり、C は C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、RE は Eu であり、このとき、 $0.05 \leq a \leq 15$ 、 $0.5 \leq b \leq 15$ 、 $0.1 \leq c \leq 15$ 、 $0.67 \leq d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 6$ 、 $0.01 \leq h \leq 10$ である。

【0049】

すなわち、化学式 1 - 1 で表される青緑色蛍光体の一実施例は、 $Ba_a Si_b O_c N_d C_e : Eu_h$ であってもよい。

【0050】

図 1 乃至図 4 は、化学式 1 - 1 の組成式を有する一実施例に対する光特性を示した図である。

30

【0051】

例えば、図 1 乃至図 4 は、化学式 1 - 1 の組成式における C を C、F、Cl、Br の元素のいずれか 1 つとして光特性を測定した結果である。

【0052】

図 1 乃至図 4 の図示を参照すると、化学式 1 - 1 で表される実施例の蛍光体は、 $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ の波長領域を励起波長とし、 $460 \text{ nm} \sim 540 \text{ nm}$ の発光波長を放出することができる。また、発光中心波長は $490 \text{ nm} \sim 510 \text{ nm}$ であり得、このような発光波長の特性から、実施例の蛍光体は青緑色蛍光体であることを確認することができる。

【0053】

上述した化学式 1 の組成式で表される青色発光蛍光体は、高い輝度及び狭い半値幅を有し、優れた色相具現が可能である。

40

【0054】

図 5 は、化学式 1 において、A が Ba 及び Mg を含む場合、Mg の含量による励起スペクトル及び発光スペクトルを示した図である。

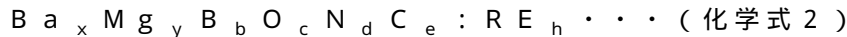
【0055】

図 5 を参照すると、化学式 1 において、A が Ba 及び Mg を含む場合においても、励起波長は $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ であり、 $460 \text{ nm} \sim 540 \text{ nm}$ の発光波長を有し、また、発光中心波長は $490 \text{ nm} \sim 510 \text{ nm}$ を示すことがわかる。

【0056】

50

また、一実施例の青緑色蛍光体は、下記の化学式 2 で表すことができる。



前記化学式 2 において、B は、Si、Ge、Sn の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、C は、C、Cl、F、Br の元素のいずれか 1 つであり、RE は、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Ho の元素のうち少なくとも 1 種以上であり、 $0.5 < x \leq 1.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ 、 $0.5 < x + y \leq 1.5$ であり、 $0 < e \leq 1.0$ 、 $0 < h \leq 1.0$ である。

【0057】

化学式 2 において、B は Si であり、RE は Eu であってもよい。

10

【0058】

前記化学式 2 の組成式による青緑色発光蛍光体は、カチオン Ba^{2+} イオンサイトに、前記 Ba^{2+} イオンよりもイオン半径の小さい Mg^{2+} イオン（原子半径が 160 pm）が母体（lattice）にさらに組み込まれるようにすることによって、単一相の結晶構造内の格子欠陥を最小化して高い効率及び温度安定性の向上を達成することができる。

【0059】

化学式 2 において、Mg イオンの量である y は、0 よりも大きく、1.0 以下であってもよい。具体的に、 y は、 $0 < y \leq 2$ のモル比率であってもよい。

【0060】

Mg が Ba と共に含まれることによって蛍光体の格子結合の安定性が増加し、光特性が増加することができるが、Mg のモル比率が 2 を超える場合、Mg をさらに含むことによって生じる光特性の改善効果が小さくなることがある。

20

【0061】

図 5 は、化学式 2 の組成式において、A 元素に Ba 及び Mg が含まれ、Mg が 0.01 以上であり、2 よりも小さいモル比率で混入されるとき、得られた青緑色蛍光体の励起スペクトル及び発光スペクトルを示したものである。

【0062】

図 5 を参照すると、実施例の青緑色蛍光体は、300 nm ~ 500 nm の波長領域を励起源とし、460 nm ~ 540 nm の発光波長を放出し、その発光中心波長が 490 nm ~ 510 nm である範囲を満たす。

30

【0063】

化学式 2 において、Ba のモル比率である x に対する、Mg のモル比率である y の比率は、 $0 < y/x \leq 2$ であってもよい。2 つの元素のモル比率である y/x が 2 よりも大きい場合には、青緑色蛍光体の発光特性を外れる光学特性を有することがある。

【0064】

例えば、 y/x は $0 < y/x \leq 0.4$ であってもよく、 y/x が 0.4 よりも大きい場合、光束値の減少幅が大きくなり得る。また、例えば、 y/x 値は $0 < y/x \leq 0.1$ であってもよい。

【0065】

化学式 2 の組成式において、Ba のモル比率である x は $0.5 < x \leq 2.5$ であってもよく、Mg のモル比率である y は $0 < y \leq 2$ であってもよい。具体的に、Mg のモル比率は $0 < y \leq 0.5$ であってもよい。このとき、 $x + y$ は、 $0.5 < x + y \leq 2.5$ であってもよい。

40

【0066】

また、化学式 2 の組成式を有する一実施例は、Ba のモル比率である x が $1.5 < x \leq 3.5$ であってもよく、Mg のモル比率である y は $0 < y \leq 2.5$ であってもよい。具体的に、Mg のモル比率は $0 < y \leq 0.8$ であってもよい。このとき、 $x + y$ は、 $1.5 < x + y \leq 3.5$ であってもよい。

【0067】

また、化学式 2 の組成式を有する他の実施例は、Ba のモル比率である x が $3.5 < x$

50

7.5であってもよく、Mgのモル比率である y は $0 < y \leq 5$ であってもよい。具体的に、Mgのモル比率は $0 < y \leq 1.7$ であってもよい。このとき、 $x + y$ は、 $3.5 < x + y \leq 7.5$ であってもよい。

【0068】

また、化学式2の組成式を有する更に他の実施例は、Baのモル比率である x が $7.5 < x \leq 14.5$ であってもよく、Mgのモル比率である y は $0 < y \leq 10$ であってもよい。具体的に、Mgのモル比率は $0 < y \leq 2.5$ であってもよい。このとき、 $x + y$ は、 $7.5 < x + y \leq 14.5$ であってもよい。

【0069】

図6乃至図9は、化学式2の実施例に対する発光スペクトルを示した図である。

10

【0070】

図6乃至図9を参照すると、Mgの含量が増加するにつれて光束が増加するが、一定範囲のMg含量以上で再び光束が減少することがわかる。

【0071】

他の実施例の青緑色蛍光体は、下記の化学式3の組成式で表すことができる。

$A_a B_b O_c N_d C_e D_f E_g : RE_h \cdots$ (化学式3)

前記化学式3において、Aは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの元素のうち少なくとも1種以上であり、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、Dは、Li、Na及びKから選択される単独又はその混合形態であり、Eは、P、As、Bi、Sb、Y及びLuから選択される元素のうち少なくとも1種以上であり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Hoの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < f \leq 10$ 、 $0 < g \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ である。

20

【0072】

例えば、化学式3において、Dは、Li及びKのうち少なくとも1つを含むことができる。

【0073】

また、化学式3において、EはPであってもよい。

【0074】

例えば、化学式3の組成式を有する青緑色発光蛍光体は、前記化学式3の組成式において、A元素はBa及びMgを含み、Mgが0.01以上2未満のモル比率で混入され、D元素がKであり、Kのモル比率(f)は $0 < f \leq 10$ であり、E元素がPであり、Pのモル比率(g)は $0 < g \leq 10$ の範囲で含まれてもよい。

30

【0075】

また、化学式3は、下記の化学式3-1の形態で表される実施例を含むことができる。

$B_a x M g_y B_b O_c N_d C_e L i_v K_w P_z : RE_h \cdots$ (化学式3-1)

前記化学式3-1において、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Lu、Pr、Nd、Pm、Hoの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 、 $0 < h \leq 10$ 、 $0.5 < x \leq 15$ 、 $0 < y \leq 10$ 、 $0.5 < x + y \leq 15$ であり、 $0 < v \leq 6$ 、 $0 < w \leq 6$ 、 $0 < z \leq 2$ であってもよい。

40

【0076】

例えば、Kのモル比率である w は、 $0 < w \leq 6$ であってもよく、Pのモル比率である g は、 $0 < g \leq 6$ であってもよい。具体的に、Kのモル比率である w は、 $0.2 \leq w \leq 6$ であってもよい。

【0077】

図10は、化学式3-1の組成式で表される青緑色蛍光体の実施例において、Kの含量による発光波長スペクトルを示した図である。

50

【0078】

図10を参照すると、Kの含量が増加するほど光束の値が増加するが、Kが0.6よりも多く含有された場合、光束が再び減少した。

【0079】

すなわち、Kの含有によって青緑色蛍光体の格子結合の強度が強くなって光束が増加するが、0.6よりも多い量で含まれる場合、不純物として作用し、実施例の蛍光体の物性を低下させることがある。

【0080】

また、Pのモル比率は、0よりも大きく、2以下であってもよく、例えば、Pのモル比率であるzは、0よりも大きく、0.2以下であってもよい。

10

【0081】

また、化学式3-1において、C元素はFであり、Liのモル比率は、0よりも大きく、6以下であってもよい。

【0082】

図11は、Li含量による青緑色蛍光体の実施例の発光特性を示した図である。

【0083】

図11は、化学式3-1の組成式で表される青緑色蛍光体の実施例に対してLiの含量による発光特性を示した図である。

【0084】

図11を参照すると、Liの含量が増加するほど青緑色蛍光体の光特性は改善されるが、Liが1.4のモル比率よりも多く含まれる場合、光束が減少する傾向を確認することができる。

20

【0085】

例えば、Liの含量であるvは、 $0 < v < 1.4$ であってもよく、具体的にvは、 $0 < v < 1$ であってもよい。

【0086】

化学式3-1の組成式において、Liの含有によって青緑色蛍光体の格子結合の強度が強くなって光束が増加するが、1.4よりも多い量で含まれる場合、不純物として作用し、実施例の蛍光体の物性を低下させることがある。

【0087】

例えば、化学式3-1の実施例は、

$Ba_{1.84}Mg_{0.11}Si_{4.95}O_{2.395}N_{8.6}F_{0.32}K_{0.3}P_{0.1}Li_{0.1} : Eu_{0.15}$ 、
 $Ba_{1.84}Mg_{0.11}Si_{4.95}O_{2.395}N_{8.6}F_{0.72}K_{0.3}P_{0.1}Li_{0.5} : Eu_{0.15}$ 、
 $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{3.395}N_{7.93}F_{0.22}K_{0.3}P_{0.1}Li_{0.7} : Eu_{0.15}$ 、
 $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.9}O_{3.64}N_{7.93}F_{0.67}K_{0.48}P_{0.16}Li_{0.67} : Eu_{0.15}$ 、
 $Ba_{2.79}Mg_{0.11}Si_{6}O_{3.62}N_{8}F_{0.66}K_{0.465}P_{0.155}Li_{0.66} : Eu_{0.15}$ 、
 $Ba_{5.32}Mg_{0.53}Si_{12.1}O_{3.3}N_{8.2}F_{0.67}K_{0.48}P_{0.16}Li_{0.67} : Eu_{0.15}$ からなる群から選択されるいずれか1つであってもよい。

30

40

【0088】

すなわち、本発明の青緑色発光蛍光体は、結晶性を最も良くすることができるBa及びMgなどを含むことができ、アニオンであるNイオンとOイオンとの組み合わせにより発生する結晶内の格子欠陥を安定化させることができるように、組成式においてDで表されるカチオン及びCとEで表されるアニオンの成分をさらに含むことができる。

【0089】

50

例えば、化学式 3 において、D は Li 及び K であってもよく、C は F であり、E は P であってもよい。

【0090】

図 12 は、一実施例の青緑色蛍光体の粒子相に対する図である。

【0091】

例えば、図 12 の写真上の青緑色蛍光体の実施例は、化学式 1 の組成式を有することができ、具体的に $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{3.4}N_{8.33}F_{0.22}; Eu_{0.15}$ であってもよい。

【0092】

化学式 1 ~ 化学式 3 で表される上述した実施例の青緑色蛍光体は、D10 のとき、1 μ m 以上 10 μ m 未満、D50 のとき、10 μ m 以上 30 μ m 未満、D90 のとき、20 μ m 以上 70 μ m 未満の粒子サイズ分布を有することができる。

10

【0093】

図 13 は、青緑色発光蛍光体の一実施例に対する粒子サイズ分布 (PSA) の測定結果を示したものである。

【0094】

実施例の青緑色蛍光体は、D10 : 1 μ m 以上 10 μ m 未満、D20 : 5 μ m 以上 15 μ m 未満、D30 : 10 μ m 以上 20 μ m 未満、D40 : 10 μ m 以上 25 μ m 未満、D50 : 10 μ m 以上 30 μ m 未満、D60 : 15 μ m 以上 30 μ m 未満、D70 : 15 μ m 以上 35 μ m 未満、D80 : 20 μ m 以上 40 μ m 未満、D90 : 20 μ m 以上 70 μ m 未満、D100 : 25 μ m 以上 100 μ m 未満の粒子サイズ分布 (PSA) を有することができる。

20

【0095】

特に、D50 であるとき、10 μ m 以上 30 μ m 未満の粒子サイズを満たすので、LED パッケージに応用する際に要求される粒子サイズ分布を満たすことができる。一方、D50 で 30 μ m よりも粒子サイズが大きくなる場合、LED パッケージに適用するとき、沈殿が発生するという問題があり得る。

【0096】

したがって、実施例の青緑色発光蛍光体は、LED パッケージに応用するのに適した蛍光体としての活用が可能である。

30

【0097】

図 14 は、一実施例の青緑色蛍光体に対する蛍光 X 線分析結果を示した成分分布グラフである。

【0098】

図 14 から、実施例の青緑色蛍光体は Ba、Mg、Si、O、N、F、Eu の元素を含むことを確認することができる。

【0099】

また、図 15 は、一実施例の青緑色蛍光体の温度による発光強度の変化を示したグラフである。

【0100】

図 15 を参照すると、200 まで温度が上昇しても実施例の蛍光体の輝度値の減少が 10% 以内であるので、実施例の青緑色蛍光体は温度安定性を有することがわかる。

40

【0101】

上述した実施例の青緑色蛍光体は、イオン半径が相対的に小さい Mg^{2+} イオンを含むことによって、その結合比に応じて、合成される蛍光体の発光中心波長及び結晶構造を制御することができ、発光効率に優れ、温度安定性及び信頼性を改善することができる。

【0102】

図 16 は、青緑色蛍光体の一実施例に対する XRD データを示した図である。

【0103】

(a) 及び (b) は、化学式 1 での A が Ba 及び Mg を含む場合であり、(c) は、A

50

に Mg のみが含まれた場合である。

【0104】

また、図17は、図16で(a)又は(b)の組成を有する青緑色発光蛍光体のXRD結果による結晶構造の基本形状を概略的に示したものである。

【0105】

例えば、(a)又は(b)に使用された青緑色蛍光体の実施例は、 $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{5.4}N_{6.33}F_{0.22}:Eu_{0.15}$ の組成式で表すことができ、実施例の青緑色蛍光体の基本結晶構造は斜方晶系(orthorhombic)構造(space group Cmc₂m、#63)の変形形態であってもよい。

【0106】

例えば、青緑色蛍光体の結晶構造は、共有度を高めるために設定された原子の結合によって様々な形状を有し得る構造であって、格子欠陥が容易に形成される構造であり得る。

【0107】

したがって、実施例の場合、カチオンサイトでBaイオンにMgイオンを一部置換し、アニオンは、ハロゲンイオンを追加的に使用することで、工程上で発生し得る格子欠陥を最小化することができる。すなわち、図17に示したように、結晶性が向上することを確認することができる。このとき、結晶性の主ピークである(3, 1, 1)面対比(1, 1, 1)面でのX-rayの反射率は30%以上増大させることができる。

【0108】

一方、図16(c)の蛍光体の結晶構造は、Mgイオンが20%以上含まれた蛍光体であって、新しい相が形成されるなどの著しい変化を確認することができる。

【0109】

したがって、実施例の青緑色蛍光体の発光強度は、Baイオン及びMgイオンが同時に含まれるとき、最大の発光強度を具現することができる。

【0110】

上述した実施例の青緑色蛍光体は、化学式1~化学式3に含まれるカチオンとアニオンの混合比の調整及び工程の改善を通じて、量子効率90%以上の高信頼性を有することができる。

【0111】

実施例の青緑色蛍光体の製造方法は、1)アルカリ土金属の2価金属イオン; Siイオン; 及びEuイオンを含んでいる金属塩を定量した後、混合して蛍光体製造用原料塩を準備するステップ、及び2)前記混合された原料塩を1000~1600及び還元ガス100~1000sccmに制御された還元雰囲気中で熱処理するステップを含むことができる。

【0112】

実施例の蛍光体の製造方法のうちステップ1)において、青緑色発光蛍光体母体を形成するための原料塩として、金属元素は、アルカリ土金属の2価金属イオンにおけるイオン半径が異なる組成との組み合わせによって、蛍光体の構造及び特性を最適化することができる。

【0113】

そこで、アルカリ土金属の2価金属イオンとして、好ましくは Ba^{2+} イオン単独、または、前記 Ba^{2+} イオンにイオン半径が相対的に小さい Mg^{2+} イオンが含まれてもよい。

【0114】

Ba^{2+} 及び Mg^{2+} の結合比に応じて、合成される蛍光体の発光中心波長及び結晶構造を有益にすることができ、それによって、効率に優れ、温度安定性及び信頼性に優れた青緑色蛍光体を提供することができる。

【0115】

このとき、金属元素の酸化物を生成できる化合物は、特に限定されるものではないが、高純度化合物の入手容易性、大気中での取り扱いの容易さ、及び価格の面で有利なアルカ

10

20

30

40

50

リ土金属類の炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸化物、過酸化物、水酸化物から選択される少なくとも1つ以上のアルカリ土金属類化合物が好ましい。

【0116】

例えば、アルカリ土金属類の炭酸塩、シュウ酸塩、酸化物、水酸化物、フッ化物である。特に、アルカリ土金属類化合物は炭酸塩の形態を使用することができる。また、アルカリ土金属類化合物の性状も特に限定されないが、高性能の蛍光体を製造するためには、アルカリ土金属類化合物は粉末状であってもよい。

【0117】

上述した化学式1の組成式において、アルカリ土金属のA元素は、0よりも大きく、15以下のモル濃度で使用されるとき、青緑色蛍光体を製造することができ、A元素のモル濃度は、酸素元素のモル濃度と同一または異なる比率で含有されてもよい。

10

【0118】

実施例の青緑色蛍光体母体を形成するための原料塩として、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上を使用することができる。

【0119】

例えば、ケイ素(Si)化合物を、0よりも大きく、15以下のモル濃度で使用することができる。このとき、ケイ素化合物は、通常の蛍光体組成物に使用されるケイ素化合物であれば、特に限定されないが、高性能の蛍光体を製造するための要件として、好ましくは、窒化ケイ素(Si₃N₄)、シリコンジイミド(Si(NH)₂)または酸化ケイ素(SiO₂)を使用することができる。

20

【0120】

実施例の化学式1の組成式を有する蛍光体において、B元素に該当するケイ素化合物のモル比率に応じて、窒素元素の濃度と関連して蛍光体が製造され得る。

【0121】

実施例の青緑色蛍光体は、活性剤(activator)として、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Luの元素のうち少なくとも1種以上が使用されてもよい。例えば、実施例では、アルカリ土金属を含む2価金属対比、ユーロピウム(Eu²⁺)イオン0.01~10のモル濃度で原料塩に混合されてもよい。

【0122】

また、実施例の蛍光体の製造方法において、ステップ1)の原料塩には、NH₄Cl、KCl、MgCl₂、SrCl₂、BaCl₂、BaF₂、SrF₂、CaF₂、NH₄F、H₃BO₃、K₃PO₄及びKNO₃からなる群から選択される少なくとも1種以上の融剤をさらに含有することができる。

30

【0123】

使用される融剤は、原料塩の総質量に対して、1重量%以上、最大10重量%未満含有されてもよい。

【0124】

このとき、融剤が1重量%未満である場合、各化合物間の混合が不十分であるため、反応が不安定に終了することがあり、10重量%以上である場合、蛍光体に不純物として作用し、反応後に洗浄が難しいことがある。

40

【0125】

その後、製造方法におけるステップ2)は、混合された原料塩を1000~1600の焼成温度、及び100sccm~600sccmに制御された還元ガス雰囲気下で熱処理を行うものであってもよい。

【0126】

このとき、焼成温度が1000未満である場合、発色効率が低下し、1600を超える条件で行われる場合、色純度が低下して高品質の蛍光体を得ることができない。

【0127】

製造ステップ2)において、還元ガス雰囲気は、窒素及び水素の混合ガスによって組成された還元ガス雰囲気であってもよく、常圧条件で行われてもよい。例えば、混合ガスは

50

、窒素及び水素の混合比率が95：5～90：10であってもよく、特に、焼成温度及び混合ガスの供給速度に応じて、焼成時間が変わり得、蛍光体の発色及び効率を制御することができる。

【0128】

上述した製造方法は、化学式1のみならず、化学式2及び3でもそのまま用いることができ、但し、追加されるカチオン及びアニオンの原料混入過程が異なり得る。

【0129】

上述した製造方法で獲得される化学式1～化学式3の組成式を有する青緑色発光蛍光体は、SiON系蛍光体においてカチオンとアニオンの成分及びその組成比の最適の組み合わせによって、商用蛍光体製品と比較して、同等又は優れた光放出特性だけでなく、温度特性に優れているので、白色光を放出する発光素子パッケージに適用することができる。

10

【0130】

以下では、上述した実施例の青緑色蛍光体を含む発光素子パッケージの実施例について、図面を参照して説明する。

【0131】

発光素子パッケージの実施例は、少なくとも1つの発光素子、及び少なくとも1つの発光素子上に配置され、蛍光体組成物を含むモルディング部を含み、蛍光体組成物は、上述した実施例の青緑色蛍光体を含むことができる。

【0132】

図18は、発光素子パッケージの一実施例を示した図である。

20

【0133】

図18の発光素子パッケージは、パッケージボディー100、パッケージボディー100上に配置される発光素子104、及び発光素子104を取り囲み、パッケージボディー100上に配置されるモルディング部108を含むことができ、モルディング部には、上述した実施例の青緑色蛍光体を含む蛍光体組成物111、112、113が配置されてもよい。

【0134】

パッケージボディー100は、シリコン材質、合成樹脂材質または金属材質を含んで形成されてもよく、熱伝導性に優れたセラミック物質からなることができる。

【0135】

パッケージボディー100には、発光素子との電氣的接続のためのリードフレーム(図示せず)を含むことができる。パッケージボディー100にリードフレームが形成される場合、リードフレームは銅などの導電性物質からなることができ、一例として、金(Au)をメッキして配置することができる。リードフレームは、発光素子104から放出された光を反射させることもできる。

30

【0136】

発光素子104は、発光ダイオードなどが配置されてもよい。

【0137】

発光素子パッケージの実施例において、発光素子104は、少なくとも1つが含まれてもよい。

40

【0138】

発光素子は、青色光又は紫外線(UV)波長領域の光を放出することができ、蛍光体層に含まれる蛍光体の励起光源として使用することができる。

【0139】

また、複数の発光素子が含まれる場合、発光素子は、互いに異なる波長領域の光を放出するものであってもよく、例えば、赤色発光素子又は緑色発光素子を含むことができる。

【0140】

発光素子104は、ワイヤ105、106を介してパッケージボディー100又はリードフレームと電氣的に接続されてもよい。

【0141】

50

モールディング部 108 は、ドーム (dome) タイプからなることができ、発光素子上に配置されてもよい。

【 0 1 4 2 】

モールディング部は、発光素子パッケージの光出射角を調節するために、他の形状に配置されてもよい。モールディング部は、発光素子 104 を包囲して保護し、発光素子 104 から放出される光の進路を変更するレンズとして作用することもできる。

【 0 1 4 3 】

モールディング部 108 は、樹脂部を含んでなることができ、樹脂部は、シリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂のいずれか 1 つを含む混合物、またはその化合物の群から選択された樹脂を含むことができる。

【 0 1 4 4 】

実施例の発光素子パッケージ 100 では、上述した実施例の青緑色蛍光体を含むことができる。

【 0 1 4 5 】

このとき、青緑色蛍光体は、所望の色座標に応じて含量が調整されてもよいが、シリコン、エポキシ樹脂または封止材 100 重量部に対して、0.1 以上 99 以下の重量部が含まれてもよい。

【 0 1 4 6 】

蛍光体組成物には、緑色又は黄色蛍光体のいずれか 1 つ及び赤色蛍光体をさらに含むことができる。

【 0 1 4 7 】

緑色蛍光体又は黄色蛍光体は、LuAG 系列又は YAG 系列の蛍光体であってもよい。

【 0 1 4 8 】

例えば、緑色蛍光体又は黄色蛍光体は、 $(Lu, Gd)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce^{3+}$ または $(Y, Gd)_3 (Al, Ga)_5 O_{12} : Ce^{3+}$ であってもよい。

【 0 1 4 9 】

赤色蛍光体は、 $(Sr, Ca) AlSiN_3 : Eu^{2+}$ または $(Sr, Ba, Ca)_2 Si_5 N_8 : Eu^{2+}$ であってもよい。

【 0 1 5 0 】

しかし、緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか 1 つまたは赤色蛍光体は、例を挙げて説明した蛍光体の種類に限定されず、緑色又は黄色発光波長を有するか、または赤色発光波長を有する様々な種類の蛍光体で使用されてもよい。

【 0 1 5 1 】

青緑色蛍光体を含む上述した実施例の発光素子パッケージは、白色光を放出することができる。

【 0 1 5 2 】

図 19 は、実施例の青緑色蛍光体を含んで製造された発光素子パッケージ及び商用白色 LED 素子に対する光スペクトルを、演色指数 (CRI) 90 に色温度 5000 K の基準下で比較した結果である。

【 0 1 5 3 】

例えば、発光素子パッケージに含まれる青緑色蛍光体は、化学式 1 ~ 化学式 3 の組成式で表されるものであってもよく、 $Ba_{2.95} Si_{5.95} O_{3.4} N_{8.33} F_{0.22} : Eu_{0.15}$ 、 $Ba_{2.84} Mg_{0.11} Si_{5.95} O_{5.4} N_{6.33} F_{0.22} : Eu_{0.15}$ 、 $Ba_{2.79} Mg_{0.11} Si_6 O_{3.62} N_8 F_{0.66} K_{0.465} P_{0.155} Li_{0.66} : Eu_{0.15}$ からなる群から選択されるいずれか 1 つであってもよい。

【 0 1 5 4 】

図 19 を参照すると、赤色のグラフは、5000 K の色温度条件下での演色指数 (CRI) 90 が具現される現在の商用白色 LED 素子のスペクトルであり、青色のグラフは、実施例の青緑色発光蛍光体を使用して製作された白色 LED 素子の光スペクトルであって

10

20

30

40

50

、実施例の青緑色蛍光体を含む白色LED素子の場合、赤色領域のスペクトルが減少して全般的に光束が向上する結果を有することができる。

【0155】

図20は、実施例の青緑色蛍光体を用いて製作された白色LED素子に対して演色指数(CRI)80に色温度5000Kの基準下で観察した光スペクトルであって、500nmの領域の付近に発光領域が生じて演色指数(CRI)を向上させ、素子の白色光を具現することを確認することができる。

【0156】

図20を参照すると、緑色蛍光体と赤色蛍光体に加えて、実施例の青緑色蛍光体をさらに含有して製作された白色LED素子は、商用白色LED素子と同等な演色指数(CRI)値を維持しながらも、光束を10%前後に向上させることができる。

10

【0157】

したがって、実施例の発光素子パッケージは、上述した実施例の青緑色蛍光体を含むことによって、赤色蛍光体成分の過度な使用を抑制しながら、演色性及び光束を著しく向上させて、LEDの発光強度を高め、熱安定性を向上させることができる。

【0158】

実施例の発光素子パッケージにおいて、発光素子は、青色波長領域の光を放出するものであってもよく、300nm~420nmのUV発光素子であるか、または420nm~480nmの青色発光素子であってもよい。

【0159】

このようなUV光又は青色光を発光する発光素子を励起光源として使用し、発光素子は、GaN発光素子であってもよい。

20

【0160】

一実施例の発光素子パッケージは、510nm~570nmの領域の中心発光波長を有する緑色又は黄色蛍光体、610nm~670nmの領域の中心発光波長を有する赤色蛍光体、及び上述した実施例の化学式1~化学式3の組成式で表される青緑色蛍光体を含むことができる。

【0161】

実施例の青緑色蛍光体は、300nm~490nmの領域の光によって励起されてもよく、460nm~540nmの領域の中心発光波長を有することができる。

30

【0162】

例えば、発光素子パッケージの第1実施形態としては、525nm~535nmの領域の中心発光波長を有する緑色又は黄色蛍光体、及び625nm~635nmの領域の中心発光波長を有する赤色蛍光体であるとき、化学式1~化学式3の組成式を有する青緑色(BG)蛍光体は、下記の重量比率を有することができる。

$$0 \text{ 重量} \% < M < 50 \text{ 重量} \%$$

ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。

【0163】

また、第2実施形態の発光素子パッケージは、520nm~530nmの領域の中心発光波長を有する緑色又は黄色蛍光体、及び650nm~665nmの領域の中心発光波長を有する赤色蛍光体であるとき、化学式1~化学式3の組成式を有する青緑色(BG)発光蛍光体は、下記の重量比率で含まれてもよい。

$$0 \text{ 重量} \% < M < 20 \text{ 重量} \%$$

ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。

40

【0164】

更に他の実施例である第3実施形態の発光素子パッケージは、535nm~545nm

50

の領域の中心発光波長を有する緑色又は黄色蛍光体、及び650nm～665nmの領域の中心発光波長を有する赤色蛍光体であるとき、化学式1～化学式3の組成式を有する青緑色(BG)発光蛍光体は、下記の重量比率で含まれてもよい。

0重量% < M < 40重量%

ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。

【0165】

また、第3実施形態において、青緑色蛍光体の重量比率が5重量%～35重量%であるとき、発光素子パッケージの演色指数(CRI)は90Ra以上99Ra以下であり得る。

10

【0166】

前記第1実施形態～第3実施形態では、青緑色蛍光体を含み、その含量を調節して、光効率に不利な赤色の代わりに青緑色を多量使用するように配合することによって、色温度(CCT)が2,000K～10,000Kである条件で、演色指数(CRI)60Ra以上99Ra以下を有する発光素子パッケージを実現することができる。

【0167】

また、実施例の発光素子パッケージは、440nm～460nmの領域の第1ピーク、490nm～510nmの領域の第2ピーク、530nm～540nmの領域の第3ピーク、及び650nm～655nmの領域の第4ピークのピークパターンを有する発光スペクトルを有することができる。

20

【0168】

例えば、図21、図23及び図25に示された発光スペクトルは、青緑色蛍光体を含有せず、従来の緑色蛍光体及び赤色蛍光体が配合されて製作されたLED素子の発光スペクトルを示したものである。

【0169】

例えば、図21は第1実施形態、図23は第2実施形態、図25は第3実施形態でそれぞれ青緑色蛍光体が除外された発光素子パッケージに対する発光スペクトルであり得る。

【0170】

一方、図22、図24及び図26は、前記第1実施形態～第3実施形態で提示された青緑色蛍光体が配合されて製造された場合、440nm～460nmの領域(第1ピーク)、490nm～510nmの領域(第2ピーク)、530nm～540nmの領域(第3ピーク)及び650nm～655nmの領域(第4ピーク)でのピークパターンを有する発光スペクトルを確認することができる。

30

【0171】

例えば、図22は第1実施形態、図24は第2実施形態であり、図26は第3実施形態の発光素子パッケージに対する発光スペクトルであり得る。

【0172】

上述した発光素子パッケージの実施例において、色温度(CCT)2700K～6500Kの条件で演色指数(CRI)が65以上98以下に維持され、また、改善された光束特性を有することができる。

40

【0173】

例えば、発光素子パッケージの実施例は、発光素子上に緑色蛍光体、赤色蛍光体及び青緑色発光蛍光体が分散分布するタイプ(dispersivetype);コンフォーマルタイプ(conformaltypetype);またはリモートタイプ(remotetype);で製作されたLEDパッケージを含む。

【0174】

図27は、蛍光体が発光素子上に分散分布するタイプ(dispersivetype)で製作された白色LED素子の概略的な構成図であって、通常の方法を用いて製作される。

50

【0175】

図28は、蛍光体組成物がコンフォーマルタイプ (conformal type) で発光素子上にコーティングされて形成される発光素子パッケージの実施例を示した図であって、蛍光体は、発光素子と隣接して形成されてもよい。

【0176】

図29は、蛍光体のリモートタイプ (remote type) で配置される実施例を示した図である。図29の実施例において、リモートタイプの蛍光体層は、セラミック、ポリマー、PIG (Phosphor In Glass) などのプレートで形成されてもよい。

【0177】

図30は、発光素子パッケージの他の実施例であって、蛍光体組成物は、発光素子上にスプレー方式で塗布された後、硬化して形成されてもよい。

【0178】

上述した実施例の発光素子パッケージは、照明装置の光源として含まれてもよい。

【0179】

例えば、実施例の発光素子パッケージは、輝度及び演色性に優れるため、カメラフラッシュ、ノートパソコン、モバイル、スマートフォン、TV用バックライトユニット及びディスプレイからなる群から選択される電子部品分野用光源として含まれてもよい。

【0180】

または、車両用ヘッドランプ、室内灯、室外灯、街灯、電光板照明、競技場照明、医薬用光源、展示場用光源及び農業用光源などの各種照明製品あるいは光源に含まれてもよい。

【0181】

以下、実施例を参照して本発明をより詳細に説明する。

【0182】

本実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものであり、本発明の範囲がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0183】

<実施例1> 青緑色蛍光体の製造及び物性評価

BaCO₃、Si₃N₄及びEu₂O₃などの原料塩をそれぞれ定量し、ボールミル (Ball Mill) に入れ、8~24時間の間、イソプロピルアルコールを溶媒としてボールミリングした後、乾燥させた。その後、1300の温度で、3時間の間、水素ガスを100sccmの流量に制御された還元雰囲気下で焼成して、蛍光体を製造した。このとき、融剤を使用した。

【0184】

表1~表4は、化学式1の組成式で表される実施例に対する光特性の結果である。

【0185】

表1~表4では、Ba_aSi_bO_cN_dC_e:Eu_hの組成式において各元素イオンのモル比率に従って蛍光体を製造し、その蛍光体の物性を、下記の表1~表4に示す。

【0186】

10

20

30

40

【表 1】

比率	組成 $0.01 \leq e \leq 10$	輝度 (Brightness, %)	中心波長 (nm)	半値幅 (nm)	色座標 (Cx, Cy)
C=0.01	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_{0.01}:\text{Eu}_{0.1}$	100	495	30	0.068, 0.480
C=0.1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_{0.1}:\text{Eu}_{0.1}$	97	495	30	0.068, 0.489
C=1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_1:\text{Eu}_{0.1}$	95	495	30	0.068, 0.478
C=5	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_5:\text{Eu}_{0.1}$	87	495	31	0.068, 0.477
C=10	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{C}_{10}:\text{Eu}_{0.1}$	70	495	33	0.068, 0.473

10

【 0 1 8 7 】

【表 2】

比率	組成 $0.01 \leq e \leq 10$	輝度 (Brightness, %)	中心波長 (nm)	半値幅 (nm)	色座標 (Cx, Cy)
F=0.01	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{F}_{0.01}:\text{Eu}_{0.1}$	100	495	30	0.068, 0.480
F=0.1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{F}_{0.1}:\text{Eu}_{0.1}$	99	495	30	0.068, 0.479
F=1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{F}_1:\text{Eu}_{0.1}$	98	496	30	0.069, 0.480
F=5	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{F}_5:\text{Eu}_{0.1}$	95	496	30	0.069, 0.478
F=10	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{F}_{10}:\text{Eu}_{0.1}$	92	495	30	0.068, 0.478

20

30

【 0 1 8 8 】

【表 3】

比率	組成 $0.01 \leq e \leq 10$	輝度 (Brightness, %)	中心波長 (nm)	半値幅 (nm)	色座標 (Cx, Cy)
Cl=0.01	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{Cl}_{0.01}:\text{Eu}_{0.1}$	100	495	30	0.068, 0.480
Cl=0.1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{Cl}_{0.1}:\text{Eu}_{0.1}$	97	495	30	0.069, 0.479
Cl=1	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{Cl}_1:\text{Eu}_{0.1}$	99	496	30	0.069, 0.480
Cl=5	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{Cl}_5:\text{Eu}_{0.1}$	97	495	30	0.069, 0.479
Cl=10	$\text{Ba}_{2.9}\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8\text{Cl}_{10}:\text{Eu}_{0.1}$	95	494	30	0.068, 0.479

40

50

【 0 1 8 9 】

【 表 4 】

比率	組成 $0.01 \leq e \leq 10$	輝度 (Brightness, %)	中心波長 (nm)	半値幅 (nm)	色座標 (Cx, Cy)
Br=0.01	$Ba_{2.9}Si_6O_3N_8Br_{0.01}:Eu_{0.1}$	100	495	30	0.068, 0.480
Br=0.1	$Ba_{2.9}Si_6O_3N_8Br_{0.1}:Eu_{0.1}$	93	495	30	0.068, 0.479
Br=1	$Ba_{2.9}Si_6O_3N_8Br_1:Eu_{0.1}$	90	494	30	0.069, 0.478
Br=5	$Ba_{2.9}Si_6O_3N_8Br_5:Eu_{0.1}$	82	492	32	0.067, 0.476
Br=10	$Ba_{2.9}Si_6O_3N_8Br_{10}:Eu_{0.1}$	65	491	34	0.066, 0.472

10

【 0 1 9 0 】

前記表 1～表 4 の蛍光体の物性評価、及び図 1～図 4 で化学式 1 の組成式から得られた蛍光体の励起スペクトルと発光スペクトルの特性から、カチオンとアニオンの成分及びその組成比によって製造された蛍光体は、300 nm～500 nm の波長領域を励起源とし、460 nm～540 nm の発光波長を放出し、その発光中心波長が 490 nm～500 nm である青緑色発光蛍光体であることを確認することができる。

20

【 0 1 9 1 】

表 5 は、化学式 1 において、A が Ba であり、B が Si、C が F であり、RE が Eu である場合における青緑色蛍光体の実施例を示したものである。

【 0 1 9 2 】

すなわち、表 5 の実施例は、 $Ba_aSi_bO_cN_dF_e:Eu_g$ において、a が $0 < a < 15$ であるときの光特性を示したものである。上記の化学組成式において、 $5 < b < 15$ であり、 $2 < c < 7$ 、 $5 < d < 20$ 、 $0 < e < 1$ 、 $0 < g < 1$ であってもよい。

30

【 0 1 9 3 】

例えば、実施例 1 - 1～実施例 1 - 4 は、他の成分の組成比は同一であり、単に Ba の含量が異なるケースに該当し得る。

【 0 1 9 4 】

【 表 5 】

区分	発光中心波長 (nm)	光束 (Intensity)
実施例 1-1	495.6	33.3
実施例 1-2	495.6	34.4
実施例 1-3	495.6	34.1
実施例 1-4	495.6	31.3

40

【 0 1 9 5 】

表 5 の結果を参照すると、化学式 1 の組成式において、Ba のモル比率である a が $0 < a < 15$ である場合、光束に優れた青緑色蛍光体を具現することができる。

【 0 1 9 6 】

< 実施例 2 > 青緑色蛍光体の製造及び物性評価

50

下記の表 6 ~ 表 9 では、提示された $BaCO_3$ 、 MgF_2 、 Si_3N_4 及び Eu_2O_3 を使用する以外は、前記実施例 1 と同様に行って蛍光体を製造した。

【0197】

前記製造された蛍光体の物性を、下記の表 6 ~ 表 9 に示す。

【0198】

表 6 ~ 表 9 では、化学式 2 で表される実施例に対して Ba と Mg の組成比を異にして製造された青緑色蛍光体に対する光特性を示す。

【0199】

表 6 ~ 表 9 において、光束 (Intensity) は、発光スペクトルでの発光ピークの面積を示すもので、測定した蛍光体の総発光量に該当し得る。

10

【0200】

表 6 ~ 表 9 での実施例は、化学式 2 の組成式を有する実施例であって、例えば、 $Ba_x Mg_y Si_b O_c N_d F_e : Eu_g$ であり、組成式において、 $5 < b < 15$ であり、 $2 < c < 7$ 、 $5 < d < 20$ 、 $0 < e < 1$ 、 $0 < g < 1$ であってもよい。

【0201】

表 6 は、 $Ba_x Mg_y Si_{5.45} O_{2.8} N_7 F_{0.22} : Eu_{0.15}$ での Ba と Mg の組成比を調節して測定した光特性値を示したものである。

【0202】

表 6 の結果を参照すると、化学式 2 において、Ba のモル比は、0.5 よりも大きく、2.5 以下であってもよく、Mg のモル比は、0 よりも大きく、2 以下であってもよく、化学式 2 の $x + y$ の値は、 $0.5 < x + y < 2.5$ であってもよい。

20

【0203】

また、例えば、Mg のモル比は、0 よりも大きく、0.5 以下であってもよい。

【0204】

【表 6】

区分	発光中心波長 (nm)	光束 (Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 2-1	495.6	33.4	29.6
実施例 2-2	495.6	35.2	30.6
実施例 2-3	495.6	36.8	30.6
実施例 2-4	495.6	34.8	30.6
実施例 2-5	495.6	33.7	30.6
実施例 2-6	495.6	32.8	30.6
実施例 2-7	495.6	30.8	30.6
実施例 2-8	495.6	25.5	31.6
実施例 2-9	495.6	21.5	29.6
実施例 2-10	495.6	15.5	30.6

30

40

【0205】

図 6 は、表 6 の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

【0206】

表 6 及び図 6 を参照すると、化学式 2 の組成式で表される表 6 の実施例は、490 nm ~ 500 nm の発光中心波長を有する青緑色蛍光体であることを確認することができる。

【0207】

図 6 の図示を参照すると、Mg の含量が増加すると光束値が増加するが、Mg の値が 0

50

．5以上では、光束の減少が大きくなることがわかる。

【0208】

前記表6から確認されるように、発光中心波長495nmの青緑色発光蛍光体が製造され、また、その物性評価における輝度及び半値幅の結果から、BaイオンサイトにMgイオンが充填されて、結晶性が安定化することを確認することができる。

【0209】

表7は、 $Ba_x Mg_y Si_{5.45} O_{2.8} N_7 F_{0.22} : Eu_{0.15}$ でのBaとMgの組成比を調節して光特性を測定した結果である。

【0210】

表7で使用された化学式2の実施例において、Baのモル比は、1.5よりも大きく、3.5以下であってもよく、Mgのモル比は、0よりも大きく、2.5以下であってもよく、化学式2の $x + y$ の値は、1.5よりも大きく、3.5以下であってもよい。

【0211】

例えば、Mgのモル比は、0よりも大きく、0.8以下であってもよい。

【0212】

【表7】

区分	発光中心波長 (nm)	光束(Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 2-11	495.6	34.4	30.6
実施例 2-12	495.6	36.4	30.6
実施例 2-13	495.6	37.6	30.6
実施例 2-14	495.6	35.4	30.6
実施例 2-15	495.6	34.7	30.6
実施例 2-16	495.6	33.5	30.6
実施例 2-17	495.6	32.9	30.6
実施例 2-18	495.6	31.5	30.6
実施例 2-19	494.6	24.8	29.6
実施例 2-20	498.6	17.4	30.6

【0213】

図7は、表7の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

【0214】

図7を参照すると、Mgの含量が増加すると光束値が増加するが、Mgの値が0.8よりも大きい場合、光束の減少が大きくなることがわかる。

【0215】

表8は、 $Ba_x Mg_y Si_{12.1} O_{3.3} N_{18} F_{0.22} : Eu_{0.15}$ でのBaとMgの組成比を調節して光特性を測定した結果である。

【0216】

表8で使用された化学式2の実施例において、Baのモル比は、3.5よりも大きく、7.5以下であってもよく、Mgのモル比は、0よりも大きく、5以下であってもよく、化学式2の $x + y$ の値は、3.5よりも大きく、7.5以下であってもよい。

【0217】

10

20

30

40

【表 8】

区分	発光中心波長 (nm)	光束 (Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 2-21	495.6	34.1	30.6
実施例 2-22	495.6	34.1	30.6
実施例 2-23	495.6	34.8	30.6
実施例 2-24	495.6	35.1	30.6
実施例 2-25	495.6	35.4	30.6
実施例 2-26	495.6	35.5	30.6
実施例 2-27	495.6	36.1	30.6
実施例 2-28	495.6	35.2	30.6
実施例 2-29	495.6	34.1	30.6
実施例 2-30	495.6	31	30.6

10

【0218】

図 8 は、表 8 の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

20

【0219】

例えば、表 8 及び図 8 を参照すると、実施例において、Mg のモル比率は、0 よりも大きく、1.7 以下であってもよく、Mg の含量が増加するにつれて光束が増加するが、Mg が 0.5 のときに最大値を有し、その後再び光束が減少することがわかる。

【0220】

表 9 は、 $Ba_x Mg_y Si_{14.95} O_{5.3} N_{19.9} F_{0.67} : Eu_{0.15}$ の Ba と Mg の組成比を調節して光特性を測定した結果である。

【0221】

表 9 で使用された化学式 2 の実施例において、Ba のモル比は、7.5 よりも大きく、14.5 以下であってもよく、Mg のモル比は、0 よりも大きく、10 以下であってもよく、化学式 2 の $x + y$ の値は、7.5 よりも大きく、14.5 以下であってもよい。

30

【0222】

【表 9】

区分	発光中心波長 (nm)	光束 (Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 2-31	495.6	31.5	30.6
実施例 2-32	495.6	31.7	30.6
実施例 2-33	495.6	32	30.6
実施例 2-34	495.6	32.7	30.6
実施例 2-35	495.6	32.8	30.6
実施例 2-36	495.6	33	30.6
実施例 2-37	495.6	34.1	30.6
実施例 2-38	495.6	35.4	30.6
実施例 2-39	494.6	36.8	29.6
実施例 2-40	498.6	35.1	30.6

10

【0223】

図 9 は、表 9 の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

20

【0224】

例えば、表 9 と図 9 を参照すると、実施例において、Mg のモル比率は、0 よりも大きく、2.5 以下であってもよく、Mg の含量が増加するにつれて光束が増加するが、Mg が 1.5 以上のとき、光束が再び減少することを確認することができる。

【0225】

表 6 ~ 表 9 で Ba と Mg の比率を変化させた実施例を記述したが、化学式 2 で表される実施例の青緑色蛍光体において Ba と Mg のモル比率は、表で提示されたものに限定されない。

【0226】

表 6 ~ 表 9 の実施例を参考すると、Ba のモル比率である x の値が $0.5 < x \leq 1.4$ 、5 であるとき、Mg のモル比率である y は、 $0 < y \leq 1.0$ であり、 $0.5 < x + y \leq 1.4$ 、5 であってもよい。

30

【0227】

例えば、Ba のモル比率である x の値が $2 \leq x \leq 5$ であるとき、Mg のモル比率である y は $0 < y \leq 2$ であり、 $2 < x + y \leq 7$ であるとき、実施例の青緑色蛍光体は優れた発光特性を示すことができる。

【0228】

しかし、化学式 2 の実施例において Ba と Mg のモル比率は、これに限定されず、 x と y の値は、提示された比率と異なってもよい。

40

【0229】

表 6 ~ 表 9 の実施例の結果を参照すると、蛍光体の実施例において Ba と Mg を含むことによって、青緑色の発光波長特性を有し、且つ光束が改善された蛍光体を得ることができる。

【0230】

また、Ba に対する Mg の含量を増加させて青緑色蛍光体の光束を改善することができる。

【0231】

すなわち、2 価カチオンとして Ba^{2+} 以外に Mg^{2+} を追加することによって、 Ba^{2+} イオンよりもイオン半径の小さい Mg^{2+} イオン (原子半径が 160 pm) が母体 (

50

lattice) にさらに組み込まれて結晶構造を形成することができる。

【0232】

イオン半径がさらに小さいMgが含まれることによって、BaとMgを含む青緑色蛍光体は、単一相の結晶構造内の格子欠陥を最小化し、高い光効率及び温度安定性を有することができる。

【0233】

図6乃至図9を参照すると、化学式2で表される青緑色蛍光体の発光波長は460nm~540nmであり、発光ピークの中心波長は490nm~500nmであり得る。

【0234】

実施例の青緑色蛍光体は、結晶性を最も良くすることができるBa、Mgなどを含むことができ、BaとMgの組成比の調節と共に、追加されるカチオンとアニオンの成分及び組成比を最適化することができる。

10

【0235】

例えば、アニオンであるNイオンとOイオンの組み合わせにより発生する結晶内の格子欠陥を安定化させることができるように、カチオンとアニオンを追加し、組成比を最適化することができる。

【0236】

<実施例3> 青緑色蛍光体の製造及び物性評価

下記の表10では、提示されたBaCO₃、MgF₂、Si₃N₄、Eu₂O₃及びK₃PO₄を使用する以外は、前記実施例1と同様に行って蛍光体を製造した。

20

【0237】

前記製造された蛍光体の物性を、下記の表6~表9に示す。

【0238】

表10では、化学式3で表される実施例に対してKとPの組成比を異にして製造された青緑色蛍光体に対する光特性を示す。

【0239】

表10において、光束(Intensity)は、発光スペクトルでの発光ピークの面積を示すもので、測定した蛍光体の総発光量に該当し得る。

【0240】

【表10】

30

区分	発光中心波長 (nm)	光束(Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 3-1	493.6	19.0	31.4
実施例 3-2	494.6	30.2	31.4
実施例 3-3	495.6	36	31.0
実施例 3-4	495.6	36.8	31.2
実施例 3-5	496.6	28.7	32.0
実施例 3-6	496.6	29.8	31.4

40

【0241】

表10で示される実施例は、化学式3の組成式で表すことができ、例えば、Ba_xMg_ySi_bO_cN_dF_eK_wP_z:Eu_hの組成式で表すことができる。

【0242】

表10は、Ba_xMg_ySi_bO_cN_dF_eK_wP_z:Eu_hの組成式において、他の成分の含量は固定し、KとPの含量を調節して測定した光特性値を示したものである。

【0243】

例えば、表10の実施例は、Ba_xMg_ySi_bO_cN_dF_eK_wP_z:Eu_hにおいて、0.5 < x < 1.5、0 < y < 1.0、0.5 < x+y < 1.5、5 < b < 1.5であり、2

50

c 7、5 d 20、0 < e 1、0 < h 1であってもよい。

【0244】

表10の結果を参照すると、化学式2において、Kのモル比は、0よりも大きく、6以下であってもよく、Pのモル比は、0よりも大きく、2以下であってもよい。

【0245】

例えば、Kのモル比は、0.2以上であり、0.6以下であってもよい。

【0246】

図10は、表10の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

【0247】

表10及び図10を参照すると、Kの含量に応じて光束が変化し、Kが0.6モル以下のときは、Kの含量が増加すると光束値が増加するが、Kのモル比率の値が0.6モルよりも大きいときは、光束の減少が大きくなることわかる。

【0248】

また、図10を参照すると、実施例の発光中心波長は490nm～500nmにおいて青緑色発光特性を有することがわかる。

【0249】

前記表10から確認されるように、発光中心波長492nm～495nmの青緑色蛍光体が製造され、また、Kが青緑色蛍光体の格子結合をさらに堅固にすることで、実施例の青緑色蛍光体は、光特性及び熱安定性を改善する効果を有することができる。

【0250】

一方、表10の実施例において、例えば、Pの含量は、0よりも大きく、0.2以下であってもよい。

【0251】

<実施例4> 青緑色蛍光体の製造及び物性評価

下記の表11では、提示されたBaCO₃、MgF₂、Si₃N₄、Eu₂O₃、K₃PO₄及びLiFを使用する以外は、前記実施例1と同様に行って蛍光体を製造した。

【0252】

表11では、化学式3の組成比を有するように製造された蛍光体の物性を示す。

【0253】

表11では、化学式3で表される実施例に対してLiとFの含量を異にして製造された青緑色蛍光体に対する光特性を示す。

【0254】

表11において、光束(Intensity)は、発光スペクトルでの発光ピークの面積を示すもので、測定した蛍光体の総発光量に該当し得る。

【0255】

10

20

30

【表 1 1】

区分	発光中心波長 (nm)	光束 (Intensity)	半値幅 (nm)
実施例 4-1	494.6	38.4	31.4
実施例 4-2	494.6	39.2	31.4
実施例 4-3	495.6	39.6	31.4
実施例 4-4	496.6	40.7	31.6
実施例 4-5	495.6	37.7	31.4
実施例 4-6	494.6	34.7	31.4
実施例 4-7	494.6	30.3	31.4
実施例 4-8	494.6	25.5	31.4
実施例 4-9	494.6	19.2	31.4

10

【0 2 5 6】

例えば、化学式 3 の組成式は、 $Ba_x Mg_y Si_b O_c N_d F_e K_w P_z Li_v : Eu_h$ で表すことができ、表 1 1 は、 $Ba_x Mg_y Si_b O_c N_d F_e K_w P_z Li_v : Eu_h$ の組成式において他の成分の含量は固定し、 Li 及び F の含量を調節して測定した光特性値を示したものであり得る。

20

【0 2 5 7】

例えば、表 1 1 の実施例である化学式 3 の組成式は、 $Ba_x Mg_y Si_b O_c N_d F_e K_w P_z Li_v : Eu_h$ であってもよく、ここで、 $0.5 < x \leq 15$ 、 $0 < y \leq 10$ 、 $0 < x + y \leq 15$ 、 $5 \leq b \leq 15$ 、 $2 \leq c \leq 7$ 、 $5 \leq d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 1$ 及び $0 < h \leq 1$ 及び $0 < w \leq 6$ であり、 $0 < z \leq 2$ であってもよい。

【0 2 5 8】

表 1 1 の結果を参照すると、化学式 3 において、 Li のモル比は、0 よりも大きく、6 以下であってもよい。また、 F のモル比は、0 よりも大きく、6 以下であってもよい。

【0 2 5 9】

例えば、 Li の量は、0 よりも大きく、1.4 以下であってもよい。

30

【0 2 6 0】

図 1 1 は、表 1 1 の実施例の組成式を有する青緑色蛍光体に対して発光波長特性を示した図である。

【0 2 6 1】

表 1 1 及び図 1 1 を参照すると、 Li と F の含量に応じて光束が変化し、 LiF が 1.4 モル以下では、 LiF の含量が増加すると光束値が増加するが、 LiF のモル比率の値が 1.4 よりも大きいときは、光束の減少が大きくなるのがわかる。

【0 2 6 2】

また、図 1 1 を参照すると、実施例の発光中心波長は 490 nm ~ 500 nm において青緑色発光特性を有することがわかる。

40

【0 2 6 3】

前記表 1 1 から確認されるように、発光中心波長 492 nm ~ 495 nm の青緑色発光蛍光体が製造され、また、 Li が青緑色蛍光体の格子結合をさらに堅固にすることで、実施例の青緑色蛍光体は、光特性及び熱安定性を改善する効果を有することができる。

【0 2 6 4】

< 実験例 1 > 蛍光体の粒子サイズ分布 (PSA) の測定

図 1 3 は、実施例の青緑色発光蛍光体に対して粒子サイズ分布 (PSA) を測定したものである。例えば、粒子サイズ分布の実験例に使用された実施例の蛍光体は、 $Ba_{2.8} Mg_{0.11} Si_{5.95} O_{3.4} N_{8.33} F_{0.22} : Eu_{0.15}$ の組成式で表

50

すことができ、具体的な結果を、下記の表 10 に記載した。

【 0 2 6 5 】

下記の表 1 2 の結果から、本発明の青緑色発光蛍光体は、分布度 (D i s p e r s i v e) D 1 0 : 1 μ m 以上 1 0 μ m 未満、D 2 0 : 5 μ m 以上 1 5 μ m 未満、D 3 0 : 1 0 μ m 以上 2 0 μ m 未満、D 4 0 : 1 0 μ m 以上 2 5 μ m 未満、D 5 0 : 1 0 μ m 以上 3 0 μ m 未満、D 6 0 : 1 5 μ m 以上 3 0 μ m 未満、D 7 0 : 1 5 μ m 以上 3 5 μ m 未満、D 8 0 : 2 0 μ m 以上 4 0 μ m 未満、D 9 0 : 2 0 μ m 以上 7 0 μ m 未満、D 1 0 0 : 2 5 μ m 以上 1 0 0 μ m 未満の粒子サイズ分布 (P S A) を有することを確認した。

【 0 2 6 6 】

【表 1 2】

% Tile	粒子サイズ (μ m)
10.00	8.52
20.00	10.81
30.00	12.59
40.00	14.20
50.00	15.81
60.00	17.56
70.00	19.66
80.00	22.53
90.00	27.72
100.00	73.41

10

20

【 0 2 6 7 】

< 実験例 2 > 蛍光体の E D X 分析

実施例の青緑色発光蛍光体に対してエネルギー分散型分光計 (E n e r g y D i s p e r s i v e S p e c t r o m e t e r) (T h e r m o 、 N o r a n) を用いて分析 (E D X) を行った。

30

【 0 2 6 8 】

そこで、E D X 分析の結果、本発明の青緑色発光蛍光体が含む成分に対する W t % 及び A t % を、下記の表 1 3 に記載し、図 1 4 に分析結果を示す。

【 0 2 6 9 】

【表 1 3】

Element	Wt%	At%
N	3.98	15.08
O	4.85	16.12
F	1.65	4.62
Mg	1.31	2.87
Si	18.12	34.27
Ba	68.04	26.32
Eu	2.05	0.72

40

50

【0270】

前記表13からわかるように、蛍光X線分析で本発明の青緑色蛍光蛍光体を定量的に分析した結果、Ba、Mg、Si、O、N、F、Euの元素を確認した。より具体的には、それぞれの元素のAt%に対して、20 Ba 35、1 Mg 10、25 Si 45、10 O 20、10 N 20、1 F 10、0.1 Eu 5の範囲を有し、元素の総At%が100になる蛍光体が製造されたことを確認した。

【0271】

<実施例5> 青緑色(BG)蛍光体を含む発光素子パッケージの実施例

<実施例5-1~5-4> 第1実施形態による発光素子パッケージの製作

第1実施形態の発光素子パッケージに含まれる蛍光体組成物には、緑色蛍光体として、525nm~535nmの中心発光波長を有するLuAG系蛍光体(Lu, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce³⁺、赤色蛍光体として、625nm~635nmの中心発光波長を有する(Sr, Ca)AlSiN₃:Eu²⁺、及び化学式3の青緑色蛍光体(BG)が含まれ得る。例えば、化学式3の組成式において、AはBa及びMgであり、BはSiであり、CはFであり、DはLi及びKを含み、EはPであり、REはEuであってもよい。

10

【0272】

緑色蛍光体、赤色蛍光体及び青緑色蛍光体は、表14に提示された割合で配合し、紫外線又は青色光を励起源として放出する発光素子上に塗布又は薄膜型に配置された後、100~160で1時間の間硬化させて固定されてもよい。

20

【0273】

<比較例1~2>

下記の表14に提示された割合で配合すること以外は、比較例の発光素子パッケージは、前記実施例5-1~5-4と同一に製造された。

【0274】

【表14】

区分	蛍光体の割合			
	BG	LuAG-1 (525nm~535nm)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ -1 (625nm~635nm)	Total(%)
比較例1	0	90	10	100
実施例5-1	5	85	10	100
実施例5-2	10	80	10	100
実施例5-3	15	75	10	100
実施例5-4	20	70	10	100
比較例2	25	65	10	100

30

【0275】

<実施例5-5~5-6> 第2実施形態の発光素子パッケージの製作

第2実施形態の発光素子パッケージに含まれる蛍光体組成物には、緑色蛍光体として、520nm~530nmの中心発光波長を有するLuAG系蛍光体(Lu, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce³⁺、赤色蛍光体として、650nm~665nmの中心発光波長を有する(Sr, Ca)AlSiN₃:Eu²⁺、及び化学式3の組成式を有する青緑色蛍光体の実施例が含まれ得る。

【0276】

緑色蛍光体、赤色蛍光体及び青緑色蛍光体は、表15に提示された割合で配合し、紫外線又は青色光を励起源として放出する発光素子上に塗布又は薄膜型に配置された後、10

40

50

0 ~ 160 で1時間の間硬化させて固定されてもよい。

【0277】

<比較例3>

下記の表15に提示された割合で配合すること以外は、前記実施例5-5と同一に製造された。

【0278】

【表15】

区分	蛍光体の割合			
	BG	LuAG-2 (520nm~530nm)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ -2(650 nm~665nm)	Total(%)
比較例3	0	90	10	100
実施例5-5	5	85	10	100
実施例5-6	10	80	10	100

10

【0279】

<実施例5-7~5-10> 第3実施形態の発光素子パッケージの製作

第3実施形態の発光素子パッケージに含まれる蛍光体組成物には、緑色蛍光体として、535nm~545nmの中心発光波長を有するLuAG系蛍光体(Lu, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂:Ce³⁺、赤色蛍光体として、650nm~665nmの中心発光波長を有する(Sr, Ca)AlSiN₃:Eu²⁺、及び化学式3の組成式を有する実施例の青緑色蛍光体を含むことができる。

20

【0280】

緑色蛍光体、赤色蛍光体及び青緑色蛍光体は、表16に提示された割合で配合し、紫外線又は青色光を励起源として放出する発光素子上に塗布又は薄膜型に配置された後、100~160で1時間の間硬化させて固定されてもよい。

【0281】

<比較例4>

下記の表16に提示された割合で配合すること以外は、前記実施例5-7と同一に行った。

30

【0282】

【表16】

区分	蛍光体の割合			
	BG	LuAG-3 (535nm~545nm)	(Sr,Ca)AlSiN ₃ -3 (650nm~665nm)	Total(%)
比較例4	0	90	10	100
実施例5-7	5	85	10	100
実施例5-8	10	80	10	100
実施例5-9	15	75	10	100
実施例5-10	20	70	10	100

40

【0283】

<実験例1> 演色指数(CRI)の測定

前記で製造された白色を放出する発光素子パッケージと商用LED素子との間の演色指数(CRI)を測定した。

【0284】

50

演色指数（CRI）は、人工光源がどれくらい基準量と類似に物体の色を表すかを示す数値であって、演色指数100に近いほど好ましい。その結果を、下記の表17～表19に記載した。

【0285】

【表17】

区分	パッケージの光特性				
	CIE _x	CIE _y	Lm	CRI	CCT
比較例 1	0.3485	0.3521	41.6	84.7	4878
実施例 5-1	0.3708	0.4068	42.3	86.4	4447
実施例 5-2	0.3546	0.3755	40.1	87.5	4767
実施例 5-3	0.3653	0.3939	40.8	89.1	4531
実施例 5-4	0.3418	0.3681	38.4	94.4	5174
比較例 2	0.3837	0.4464	38.2	83.4	4330

10

【0286】

【表18】

区分	パッケージの光特性				
	CIE _x	CIE _y	Lm	CRI	CCT
比較例 3	0.3704	0.3039	22.4	64.9	3620
実施例 5-5	0.3728	0.3106	23.63	73.6	3610
実施例 5-6	0.375	0.3005	24.5	79	3400

20

【0287】

【表19】

区分	パッケージの光特性				
	CIE _x	CIE _y	Lm	CRI	CCT
比較例 4	0.3425	0.3489	29.2	90.8	5127
実施例 5-7	0.3539	0.3652	30.5	93.1	4762
実施例 5-8	0.3625	0.3725	32.8	95.2	4506
実施例 5-9	0.3525	0.3691	29.9	98.5	4813
実施例 5-10	0.3418	0.3684	38.4	94.4	5174

30

40

【0288】

前記表17～表19の結果から確認されるように、緑色蛍光体及び赤色蛍光体の発光波長領域別に青緑色（BG）発光蛍光体の含量が調節され得る。

【0289】

例えば、第3実施形態において、上述した化学式3の組成式を有する青緑色蛍光体が10～15重量%含有される場合、演色指数（CRI）の範囲が95Ra以上99Raを具現し、白色光を放出する発光素子パッケージを提供することができる。

【0290】

また、実施例の発光素子パッケージは、実施例の青緑色蛍光体の含量において、従来の緑色蛍光体及び赤色蛍光体の配合で製造された場合（比較例1～比較例4）と比較して、

50

演色指数 (CRI) が著しく増加した。

【0291】

前記第1実施形態～第3実施形態で提示された青緑色蛍光体の含量に調節され、光効率に不利な赤色の代わりに青緑色を多量使用するように配合することによって、実施例の発光素子パッケージは、色温度 (CCT) が 2,000K～10,000K の条件で、演色指数 (CRI) 60Ra 以上 99Ra 以下を具現することができる。

【0292】

<実施例 5 - 11～5 - 14> 化学式 2 の組成式を有する青緑色 (BG) 蛍光体を含む発光素子パッケージ

化学式 2 の組成式で表される青緑色 (BG) 発光蛍光体を使用し、表 20 に記載された組成のように配合すること以外は、前記実施例 5 - 1 と同一に行って発光素子パッケージを製造した。例えば、化学式 2 の組成式において、B は Si であり、C は F であり、RE は Eu であってもよい。

10

【0293】

<比較例 5> 第3実施形態による発光素子パッケージの製作

下記の表 20 に提示された割合で配合すること以外は、前記実施例 5 - 1 と同一に行った。

【0294】

【表 20】

20

区分	蛍光体の割合			
	BG	LuAG-3 (535nm~545nm)	(Sr,Ca)AlSiN3-3 (650nm~665nm)	Total(%)
比較例 5	0	90	10	100
実施例 5-11	5	85	10	100
実施例 5-12	10	80	10	100
実施例 5-13	15	75	10	100
実施例 5-14	20	70	10	100

30

【0295】

以上の化学式 2 の組成式による青緑色 (BG) 蛍光体を使用し、第3実施形態の緑色蛍光体と赤色蛍光体との組み合わせによって製作された白色 LED 素子の場合も、色温度 (CCT) が 2,000K～10,000K の条件で、60Ra 以上 99Ra 以下を具現する演色指数 (CRI) を確認した。

【0296】

<実験例 3> 演色指数 (CRI) の測定

例えば、実験では、前記で製造された蛍光体のうち、 $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{3.4}N_{8.33}F_{0.22} : Eu_{0.15}$ 蛍光体を用いた白色 LED 素子であり得、このような実施例の白色 LED 素子と商用 LED 素子との間の演色指数 (CRI) を測定した。

40

【0297】

演色指数 (CRI) は、人工光源がどれくらい基準量と類似に物体の色を表すかを示す数値であって、演色指数 100 に近いほど好ましい。その結果を、下記の表 21 に記載した。

【0298】

【表 2 1】

区分	lm	Cx	Cy	CCT/K	CRI
商用白色 LED	8.9	0.346	0.360	4989.0	90.6
実施例の蛍光体を適用した白色 LED	9.6	0.346	0.360	5005.5	90.3

【0299】

表 2 1 から確認されるように、商用白色 LED 素子は、440～465 nm の領域の青色 LED 発光素子上に 520～560 nm の緑色蛍光体と 600～670 nm の赤色蛍光体を組み合わせて具現するものであって、色温度 (CCT) が 2700～6500 K で演色指数 (CRI) Ra > 90 の具現が可能である。

10

【0300】

また、本発明の $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{3.4}N_{8.33}F_{0.22} : Eu_{0.15}$ 青緑色蛍光体を用いた白色 LED 素子の場合も、色温度 (CCT) が 2700～6500 K で演色指数 (CRI) Ra > 90 を具現した。

【0301】

現在の LED 発光素子を含む発光素子パッケージでは、色温度 (CCT) が 2700～6500 K で演色指数 (CRI) が 1 増加するに伴い、光束が約 2～3% の効率で低下するが、本発明の一実施例である $Ba_{2.84}Mg_{0.11}Si_{5.95}O_{3.4}N_{8.33}F_{0.22} : Eu_{0.15}$ 青緑色蛍光体を使用することによって、演色指数 (CRI) の増加に伴い、光束が 1～2% の効率で低下して、光束が低下する部分を大幅に減少させるので、全体的に発光素子パッケージの光束を向上させることができる。

20

【0302】

例えば、緑色蛍光体 ($Lu_3Al_5O_{12} : Ce$) と赤色蛍光体 ($CaAlSiN_3 : Eu$) を用いて通常の方法で白色を具現する場合、演色指数 (CRI) が 80 から 90 に増加しながら、色温度 (CCT) が 2700 K～6500 K の条件で、光束が約 20～30% 低下する。このとき、演色指数 (CRI) が 80 のとき、光束が 100% であれば、演色指数 (CRI) が 90 のとき、光束が約 70～80% の水準である。

30

【0303】

一方、青緑色蛍光体の実施例を緑色蛍光体と赤色蛍光体に加えてさらに含有させて、白色光を放出する発光素子パッケージを製作する場合、演色指数 (CRI) が 80 のとき、光束が 100% であれば、演色指数 (CRI) が 90 のとき、光束が約 80～90% の水準に観察され、光束が 10% 前後に向上することができる。

【0304】

結果的に、商用白色 LED 素子と同一の CRI 値を維持しながらも、本発明の青緑色発光蛍光体をさらに含有して製作された白色 LED 素子は、8.9～9.6 lm で、約 8% の光束が増加する結果を確認することができる。

【0305】

したがって、実施例の青緑色蛍光体を使用した白色光を放出する発光素子パッケージは、赤色蛍光体成分の過度な使用を抑制しながら、赤色蛍光体が一部の他の蛍光体の効率を減少させる部分を緩和して光束を向上させ、演色性を増加させて、発光効率を高めることができる。

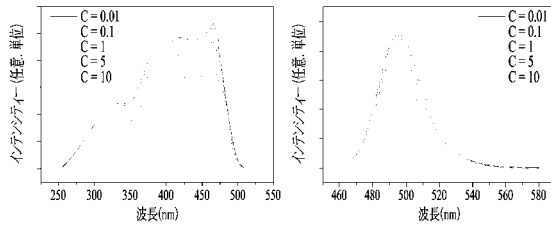
40

【産業上の利用可能性】

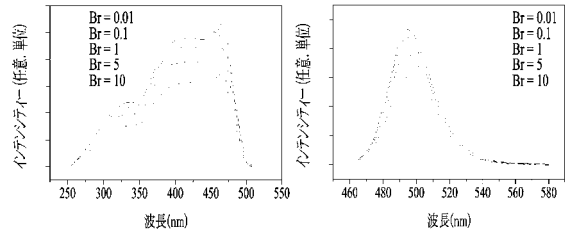
【0306】

実施例の青緑色蛍光体及びそれを用いた発光素子パッケージは、表示装置及び照明装置などに用いられて、改善された輝度及び演色指数を示すことができる。

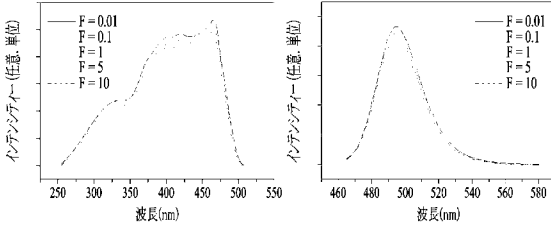
【 図 1 】



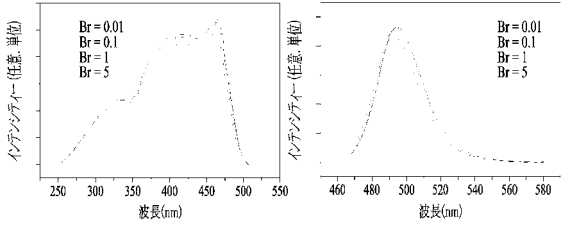
【 図 4 】



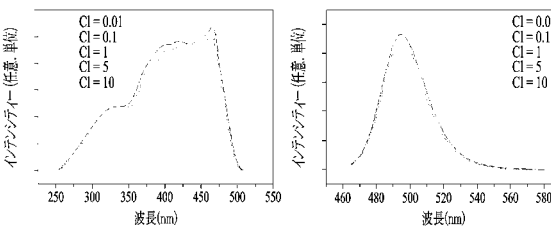
【 図 2 】



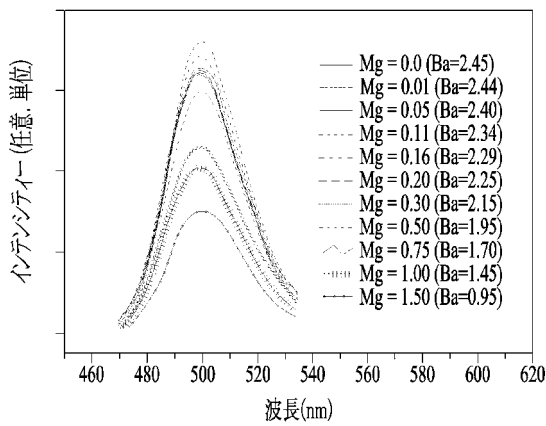
【 図 5 】



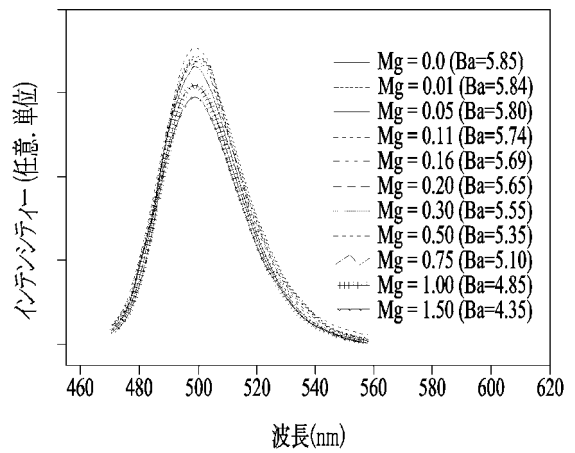
【 図 3 】



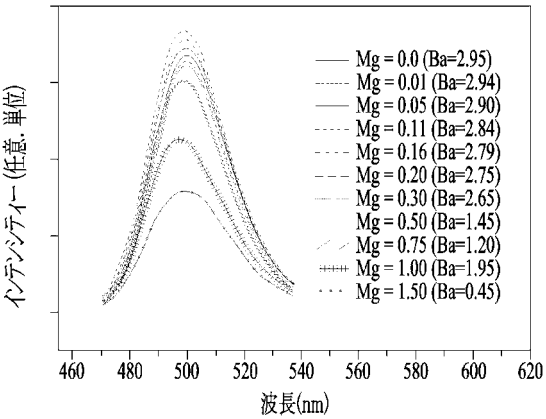
【 図 6 】



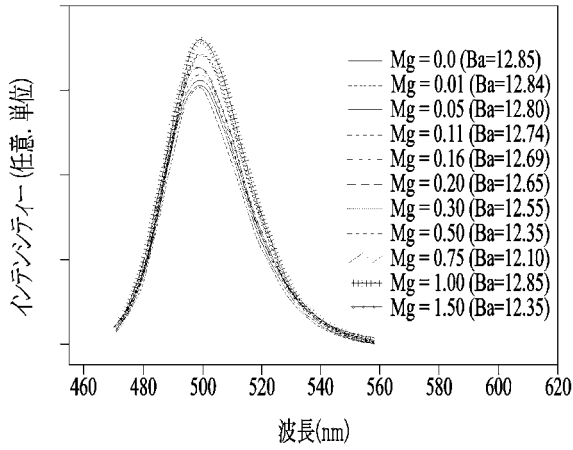
【 図 8 】



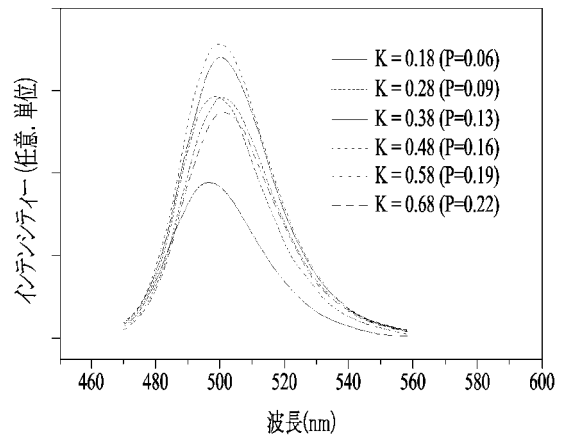
【 図 7 】



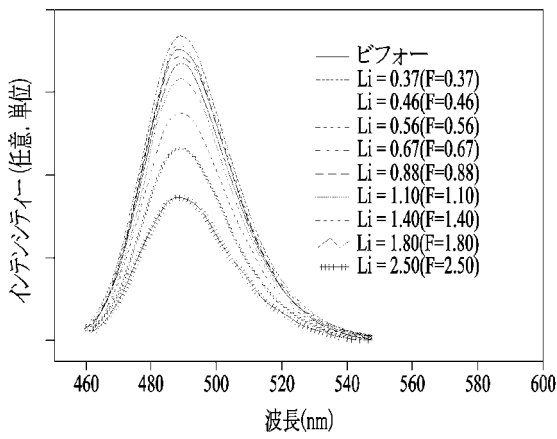
【 図 9 】



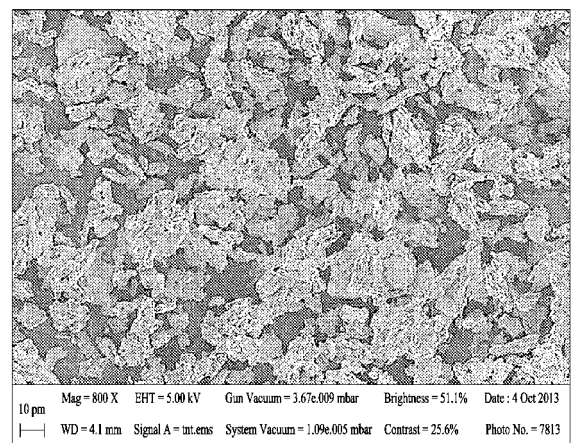
【 図 1 0 】



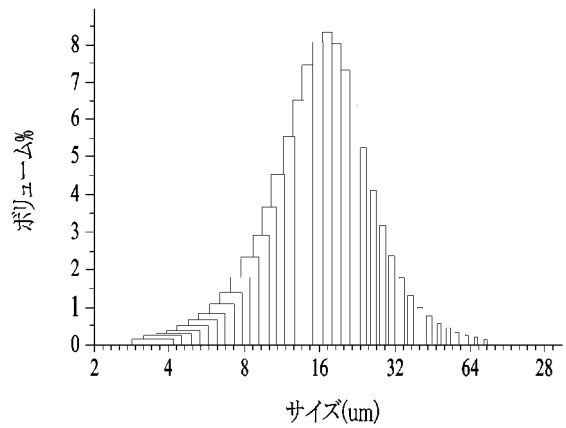
【 図 1 1 】



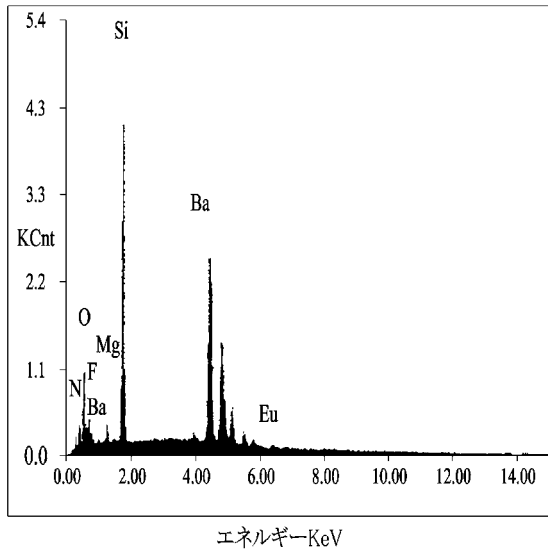
【 図 1 2 】



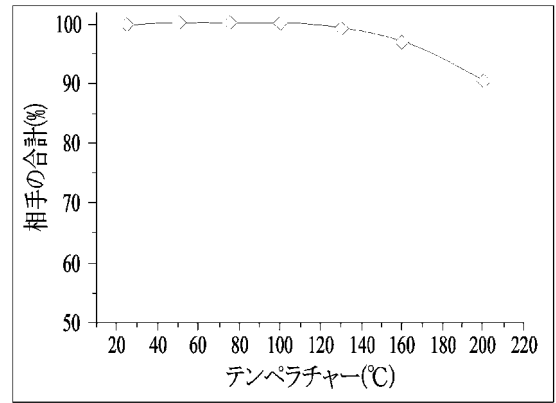
【 図 1 3 】



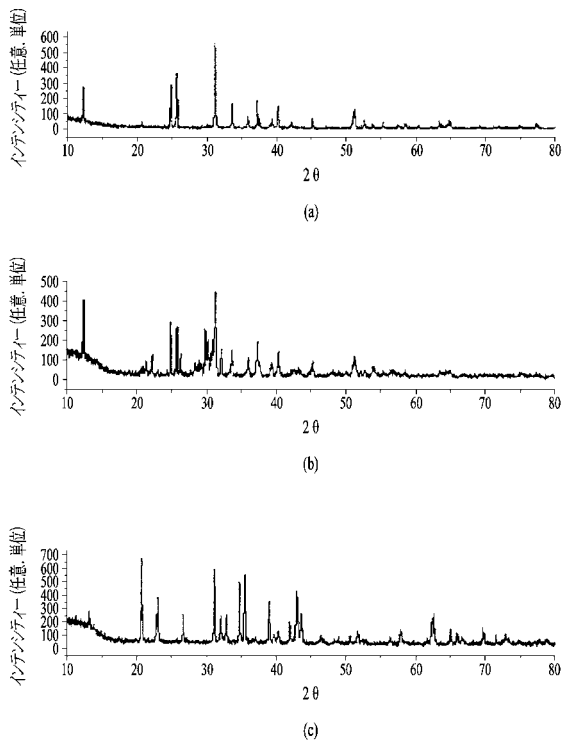
【 図 1 4 】



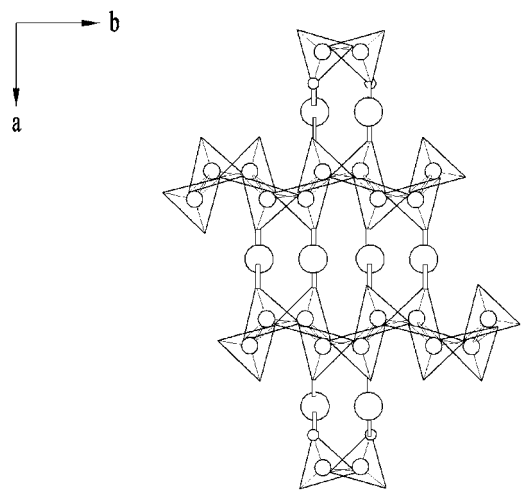
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】

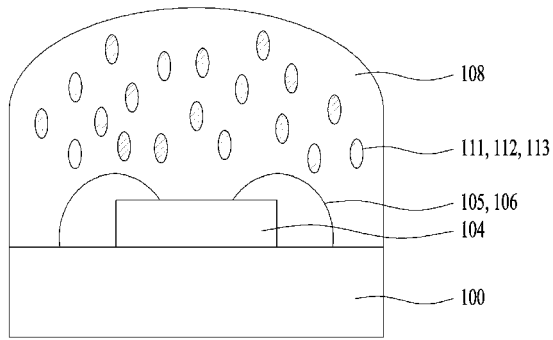


【 図 1 7 】

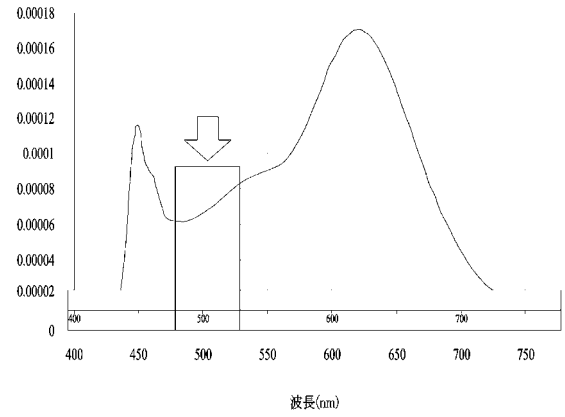


- : 陽イオン(Ba, Mg, Eu)
- : Si
- ⊗ : 陰イオン(O, F, N)

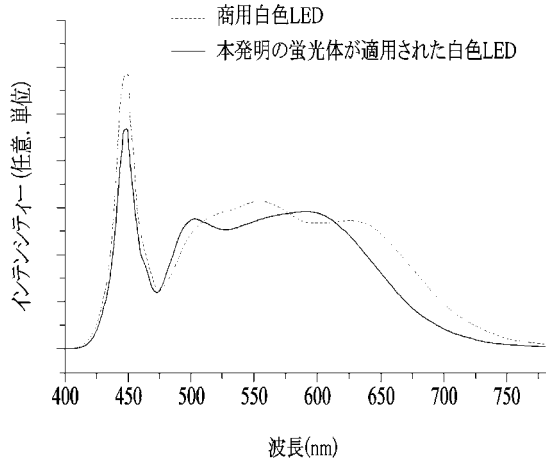
【図18】



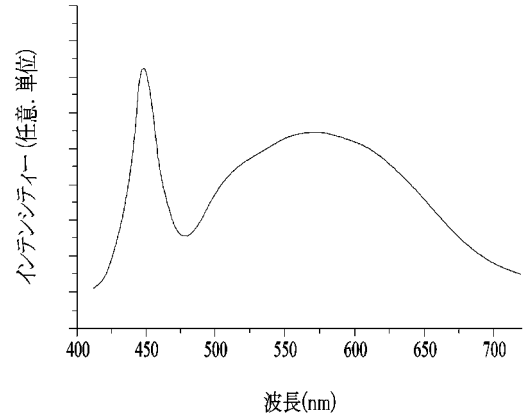
【図20】



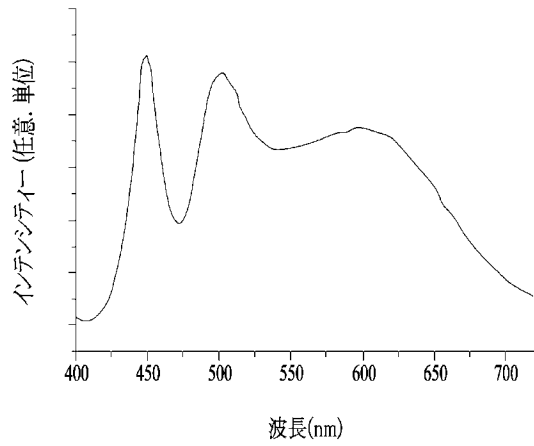
【図19】



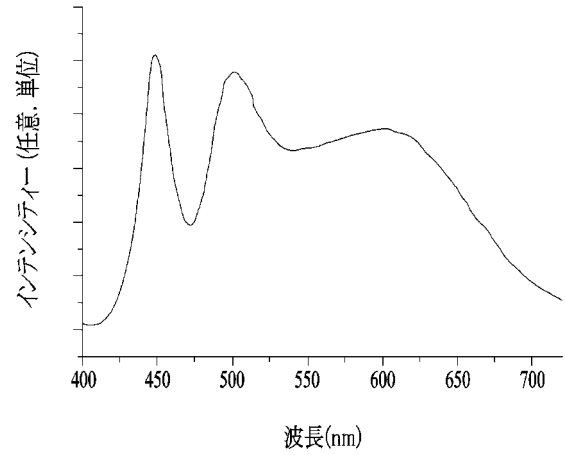
【図21】



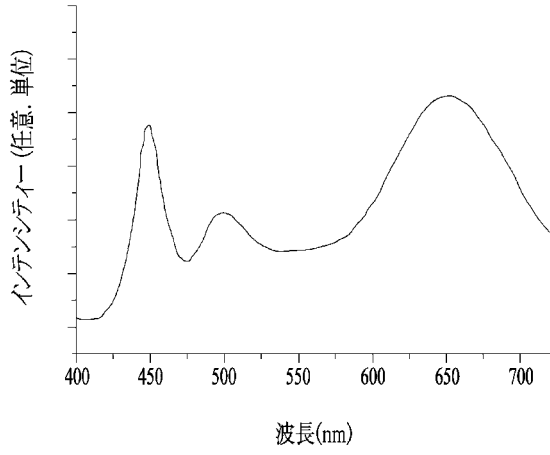
【図22】



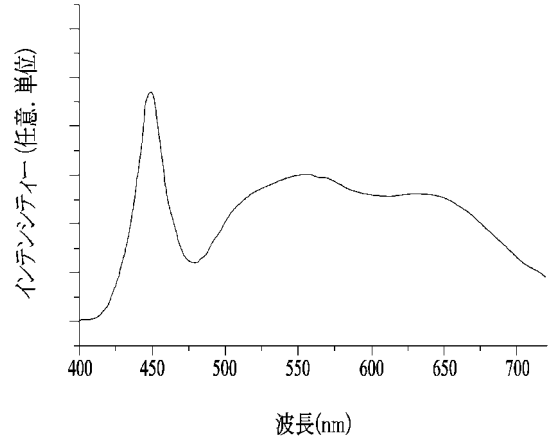
【図23】



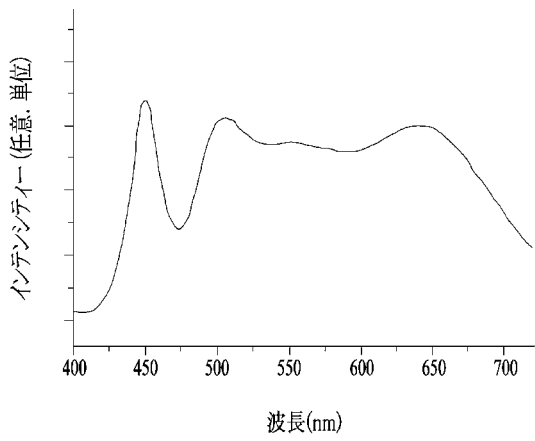
【 図 2 4 】



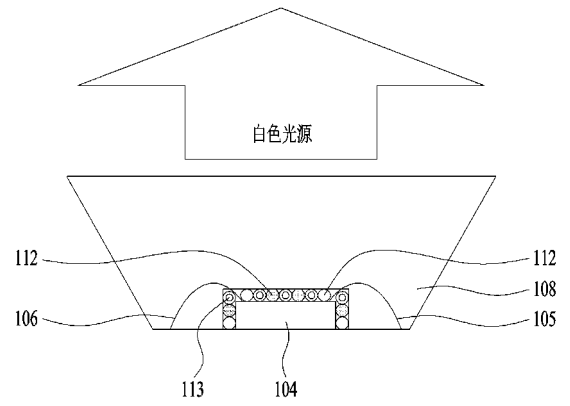
【 図 2 5 】



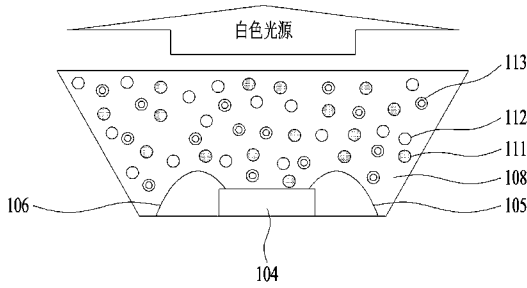
【 図 2 6 】



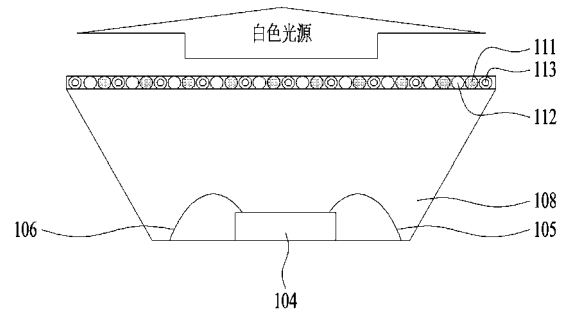
【 図 2 8 】



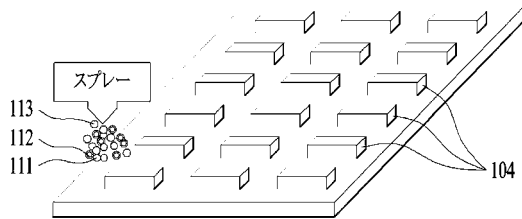
【 図 2 7 】



【 図 2 9 】



【図 30】



【手続補正書】

【提出日】平成28年7月13日(2016.7.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

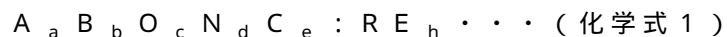
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1で表される、青緑色蛍光体：



前記化学式1において、Aは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raの元素のうち少なくとも1種以上であり、Bは、Si、Ge、Snの元素のうち少なくとも1種以上であり、Cは、C、Cl、F、Brの元素のいずれか1つであり、REは、Eu、Ce、Sm、Er、Yb、Dy、Gd、Tm、Luの元素のうち少なくとも1種以上であり、 $0 < a \leq 15$ 、 $0 < b \leq 15$ 、 $0 < c \leq 15$ 、 $0 < d \leq 20$ 、 $0 < e \leq 10$ 及び $0 < h \leq 10$ である。

【請求項2】

300nm～500nmの波長領域を励起源とし、460nm～540nmの発光波長を有する、請求項1に記載の青緑色蛍光体。

【請求項3】

前記発光波長の中心波長は490nm～500nmである、請求項1又は2に記載の青緑色蛍光体。

【請求項4】

D10のとき、1μm以上10μm未満、D50のとき、10μm以上30μm未満、

D90 のとき、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $70\ \mu\text{m}$ 未満の粒子サイズ分布を有する、請求項1乃至3のいずれかに記載の青緑色蛍光体。

【請求項5】

少なくとも1つの発光素子と、

前記少なくとも1つの発光素子上に配置され、蛍光体組成物を含むモールドイング部とを含む発光素子パッケージであって、

前記蛍光体組成物は、請求項1乃至4のいずれかに記載の青緑色蛍光体を含む、発光素子パッケージ。

【請求項6】

前記少なくとも1つの発光素子は、紫外線波長領域又は青色波長領域の光を放出する、請求項5に記載の発光素子パッケージ。

【請求項7】

前記蛍光体組成物は、緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つ及び赤色蛍光体をさらに含む、請求項5又は6に記載の発光素子パッケージ。

【請求項8】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、 $510\ \text{nm} \sim 570\ \text{nm}$ の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、 $610\ \text{nm} \sim 670\ \text{nm}$ の発光中心波長を有する、請求項7に記載の発光素子パッケージ。

【請求項9】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、 $(\text{Lu}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ 又は $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ である、請求項7又は8に記載の発光素子パッケージ。

【請求項10】

前記赤色蛍光体は、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 又は $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}^{2+}$ である、請求項7乃至9のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

【請求項11】

前記蛍光体組成物は、前記モールドイング部に分散タイプ(dispersive type)、コンフォーマルタイプ(conformal type)またはリモートタイプ(remote type)で含まれる、請求項5乃至10のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

【請求項12】

前記モールドイング部は樹脂部を含み、

前記青緑色蛍光体は、前記樹脂部100重量部に対して、0.1以上99以下の重量部で含まれる、請求項5に記載の発光素子パッケージ。

【請求項13】

色温度(CCT) $2,000 \sim 10,000\ \text{K}$ の条件で演色指数(CRI)が60Ra以上99Ra以下である、請求項5乃至12のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

【請求項14】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、 $525\ \text{nm} \sim 535\ \text{nm}$ の領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、 $625\ \text{nm} \sim 635\ \text{nm}$ の領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項7乃至10のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

$0\ \text{重量}\% < M < 50\ \text{重量}\%$

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【請求項15】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、520nm～530nmの領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、650nm～665nmの領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項7乃至10のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

0重量% < M < 20重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【請求項16】

前記緑色蛍光体又は黄色蛍光体のいずれか1つは、535nm～545nmの領域の発光中心波長を有し、

前記赤色蛍光体は、650nm～665nmの領域の発光中心波長を有し、

前記青緑色蛍光体は、以下のような重量比率を有する、請求項7乃至10のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

0重量% < M < 40重量%

(ここで、 $M = \{ m_b / (m_b + m_g + m_r) \} * 100$ であり、 m_b は、前記青緑色蛍光体の重量、 m_g は、前記緑色又は黄色蛍光体のいずれか1つの重量、 m_r は、前記赤色蛍光体の重量に該当する。)

【請求項17】

前記青緑色蛍光体の重量比率が5%～35重量%であるとき、演色指数(CRI)は90Ra以上99Ra以下である、請求項5乃至16のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

【請求項18】

440nm～460nmの領域の第1ピーク、490nm～510nmの領域の第2ピーク、530nm～540nmの領域の第3ピーク、及び650nm～655nmの領域の第4ピークの発光波長ピークを有する、請求項5乃至17のいずれかに記載の発光素子パッケージ。

【請求項19】

請求項5乃至18のいずれかに記載の発光素子パッケージを光源として含む、照明装置


。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09K 11/08(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09K 11/08; C09K 11/79; C09K 11/55; H01L 51/00; C09K 11/62; H01L 33/00; C09K 11/59; C09K 11/77; H01L 33/50 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: yellowish green, phosphor, silicate, nitride, dopant, halide, Rare earth, Alkaline earth		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7311858 B2 (WANG NING et al.) 25 December 2007 See abstract and claim 1	1-27
A	KR 10-2013-0028374 A (ACLIPSE CO., LTD.) 19 March 2013 See claims 1, 3, 5 and paragraphs [0002], [0093], [0100], [0106]	1-27
A	WO 2013-058478 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 25 April 2013 See claims 1, 8-9	1-27
A	US 7794624 B2 (TAMAKI HIROTO et al.) 14 September 2010 See column 28, lines 32-51, 59-63	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 12 FEBRUARY 2015 (12.02.2015)		Date of mailing of the international search report 12 FEBRUARY 2015 (12.02.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korea Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seomsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 7311858 B2	25/12/2007	AU 2004-322659 A1	02/03/2006
		AU 2004-322659 B2	08/10/2009
		AU 2004-322660 A1	02/03/2006
		AU 2004-322660 B2	21/01/2010
		AU 2005-318843 A1	29/06/2006
		AU 2006-277577 A1	15/02/2007
		BR P10418982 A	11/12/2007
		CA 2575615 A1	02/03/2006
		CA 2575615 C	22/01/2013
		CA 2575841 A1	02/03/2006
		CA 2575841 C	07/06/2011
		CA 2592084 A1	29/06/2006
		CA 2592084 C	26/08/2014
		CA 2618560 A1	15/02/2007
		CN 100585629 C	27/01/2010
		CN 101019241 A	15/08/2007
		CN 101019241 B	29/09/2010
		CN 101019241 C0	15/08/2007
		CN 101088102 A0	12/12/2007
		CN 101238195 A	06/08/2008
		CN 101238195 C0	06/08/2008
		CN 101273122 A0	24/09/2008
		CN 101292009 A0	22/10/2008
		CN 101292009 B	22/10/2014
		CN 101331578 A	24/12/2008
		CN 101331578 B	05/12/2012
		CN 101496136 A	29/07/2009
		CN 101496136 B	05/12/2012
		EP 1778816 A2	02/05/2007
		EP 1778816 A4	22/04/2009
		EP 1784872 A2	16/05/2007
		EP 1851693 A1	07/11/2007
		EP 1904602 A2	02/04/2008
		EP 1917324 A1	07/05/2008
		EP 1924712 A2	28/05/2008
		EP 1941028 A2	09/07/2008
		EP 1952419 A2	06/08/2008
EP 1956080 A2	13/08/2008		
EP 1956080 A3	10/09/2008		
EP 1956080 B1	28/09/2011		
EP 2020036 A2	04/02/2009		
EP 2020036 B1	25/07/2012		
EP 2497813 A2	12/09/2012		
EP 2497813 A3	17/04/2013		
EP 2497813 B1	14/05/2014		
EP 2682481 A2	08/01/2014		
EP 2682481 A3	17/09/2014		
JP 04-625496 B2	02/02/2011		
JP 04-833212 B2	07/12/2011		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 05-072603 B2	14/11/2012
		JP 05-118837 B2	16/01/2013
		JP 05-270082 B2	21/08/2013
		JP 2007-131843 A	31/05/2007
		JP 2007-186674 A	26/07/2007
		JP 2007-535615 A	06/12/2007
		JP 2008-509552 A	27/03/2008
		JP 2008-525873 A	17/07/2008
		JP 2008-545048 A	11/12/2008
		JP 2008-545048 A6	11/12/2008
		JP 2009-504151 A	05/02/2009
		JP 2009-515030 A	09/04/2009
		JP 2010-189651 A	02/09/2010
		JP 2011-018934 A	27/01/2011
		JP 2012-177129 A	13/09/2012
		JP 2013-122052 A	20/06/2013
		JP 2014-141674 A	07/08/2014
		KR 10-0538104 B1	15/12/2005
		KR 10-0538104 B1	21/12/2005
		KR 10-0632144 B1	11/10/2006
		KR 10-0639532 B1	31/10/2006
		KR 10-0701030 B1	29/03/2007
		KR 10-0811054 B1	06/03/2008
		KR 10-0927154 B1	18/11/2009
		KR 10-0950497 B1	31/03/2010
		KR 10-0951065 B1	07/04/2010
		KR 10-1250514 B1	03/04/2013
		KR 10-2008-0048455 A	02/06/2008
		KR 10-2009-0075779 A	09/07/2009
		KR 20060080645 A	10/07/2006
		KR 20060093259 A	24/08/2006
		KR 20060093260 A	24/08/2006
		MX 2007001446 A	07/03/2008
		TW 200706638 A	16/02/2007
		TW 200948932 A	01/12/2009
		TW 1374926 B	21/10/2012
		TW 1374926 I	21/10/2012
		TW 1377242 I	21/11/2012
		US 2006-0027781 A1	09/02/2006
		US 2006-0027785 A1	09/02/2006
		US 2006-0027786 A1	09/02/2006
		US 2006-0028122 A1	09/02/2006
		US 2006-0145123 A1	06/07/2006
		US 2006-0225165 A1	05/10/2006
		US 2006-0261309 A1	23/11/2006
		US 2007-0029526 A1	08/02/2007
		US 2007-0174227 A1	26/07/2007
		US 2008-0073616 A1	27/03/2008
		US 2008-0116786 A1	22/05/2008
		US 2009-0167342 A1	02/07/2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 2009-0294731 A1	03/12/2009
		US 2010-0019202 A1	28/01/2010
		US 2010-0035282 A1	11/02/2010
		US 2010-0081648 A1	01/04/2010
		US 7267787 B2	11/09/2007
		US 7390437 B2	24/06/2008
		US 7533068 B2	12/05/2009
		US 7575697 B2	18/08/2009
		US 7601276 B2	13/10/2009
		US 7624088 B2	24/11/2009
		US 7655156 B2	02/02/2010
		US 7887719 B2	15/02/2011
		US 7906041 B2	15/03/2011
		US 7922937 B2	12/04/2011
		US 8008942 B2	30/08/2011
		US 8017035 B2	13/09/2011
		US 8510055 B2	13/08/2013
		WO 2006-022792 A2	02/03/2006
		WO 2006-022792 A3	18/05/2006
		WO 2006-022793 A2	02/03/2006
		WO 2006-022793 A3	11/05/2006
		WO 2006-066415 A1	29/06/2006
		WO 2006-108013 A2	12/10/2006
		WO 2006-108013 A3	09/08/2007
		WO 2007-005486 A2	11/01/2007
		WO 2007-005486 A3	06/12/2007
		WO 2007-017915 A2	15/02/2007
		WO 2007-017915 A3	07/06/2007
		WO 2007-018569 A1	15/02/2007
		WO 2007-019312 A2	15/02/2007
		WO 2007-019312 A3	30/04/2009
		WO 2007-056311 A2	18/05/2007
		WO 2007-056311 A3	05/07/2007
		WO 2007-130114 A2	15/11/2007
		WO 2007-130114 A3	23/04/2009
		WO 2009-082714 A1	02/07/2009
KR 10-2013-0028374 A	19/03/2013	KR 10-1297619 B1	19/08/2013
WO 2013-058478 A1	25/04/2013	KR 10-1356962 B1	04/02/2014
		KR 20130041647 A	25/04/2013
US 7794624 B2	14/09/2010	AU 2003-273003 A1	25/05/2004
		CN 100334180 C0	29/08/2007
		CN 101045860 A	03/10/2007
		CN 101045860 B	09/06/2010
		CN 101045860 C0	03/10/2007
		CN 101045862 A	03/10/2007
		CN 101045862 B	09/05/2012
		CN 101045862 C0	03/10/2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 101089119 A	19/12/2007
		CN 101089119 B	26/01/2011
		CN 101089119 C0	19/12/2007
		CN 1705732 A	07/12/2005
		EP 1571194 A1	07/09/2005
		EP 1571194 A4	07/07/2010
		EP 1571194 B1	12/12/2012
		EP 2241607 A2	20/10/2010
		EP 2241607 A3	16/02/2011
		EP 2241607 B1	06/03/2013
		EP 2241608 A2	20/10/2010
		EP 2241608 A3	16/02/2011
		HK 1106268 A1	05/10/2012
		HK 1107574 A1	30/09/2010
		HK 1108710 A1	29/04/2011
		JP 04-415547 B2	17/02/2010
		JP 04-415548 B2	17/02/2010
		JP 04-442101 B2	31/03/2010
		JP 04-466446 B2	26/05/2010
		JP 04-466447 B2	26/05/2010
		JP 2004-189996 A	08/07/2004
		JP 2004-189997 A	08/07/2004
		JP 2004-210921 A	29/07/2004
		JP 2004-277547 A	07/10/2004
		JP 2005-248184 A	15/09/2005
		JP 2005-281700 A	13/10/2005
		KR 10-0982617 B1	15/09/2010
		KR 10-0993692 B1	10/11/2010
		KR 20050062623 A	23/06/2005
		KR 20100046067 A	04/05/2010
		MY 149573 A	13/09/2013
		US 2006-0076883 A1	13/04/2006
		US 2010-0288973 A1	18/11/2010
		US 2010-0289403 A1	18/11/2010
		US 2010-0289404 A1	18/11/2010
		US 7951306 B2	31/05/2011
		US 7951307 B2	31/05/2011
		US 7951308 B2	31/05/2011
		WO 2004-039915 A1	13/05/2004

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2014/010909

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C09K 11/08(2006.01)i, C09K 11/77(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C09K 11/08; C09K 11/79; C09K 11/55; H01L 51/00; C09K 11/62; H01L 33/00; C09K 11/59; C09K 11/77; H01L 33/50

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 황녹색, 형광체, 실리케이트, 질화물, 도판트, 할라이드, Rare earth, Alkaline earth

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 7311858 B2 (WANG NING 외 3명) 2007.12.25 요약 및 청구항 1 참조	1-27
A	KR 10-2013-0028374 A (주식회사 에플립스) 2013.03.19 청구항 1, 3, 5 및 단락 [0002], [0093], [0100], [0106] 참조	1-27
A	WO 2013-058478 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY 외 7명) 2013.04.25 청구항 1, 8-9 참조	1-27
A	US 7794624 B2 (TAMAKI HIROTO 외 3명) 2010.09.14 컬럼 28, 라인 32-51, 59-63 참조	1-27

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 02월 12일 (12.02.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 02월 12일 (12.02.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473	심사관 이지민 전화번호 +82-42-481-8576
--	------------------------------------

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010909

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 7311858 B2	2007/12/25	AU 2004-322659 A1	2006/03/02
		AU 2004-322659 B2	2009/10/08
		AU 2004-322660 A1	2006/03/02
		AU 2004-322660 B2	2010/01/21
		AU 2005-318843 A1	2006/06/29
		AU 2006-277577 A1	2007/02/15
		BR PI0418982 A	2007/12/11
		CA 2575615 A1	2006/03/02
		CA 2575615 C	2013/01/22
		CA 2575841 A1	2006/03/02
		CA 2575841 C	2011/06/07
		CA 2592084 A1	2006/06/29
		CA 2592084 C	2014/08/26
		CA 2618580 A1	2007/02/15
		CN 100585629 C	2010/01/27
		CN 101019241 A	2007/08/15
		CN 101019241 B	2010/09/29
		CN 101019241 C0	2007/08/15
		CN 101088102 A0	2007/12/12
		CN 101238195 A	2008/08/06
		CN 101238195 C0	2008/08/06
		CN 101273122 A0	2008/09/24
		CN 101292009 A0	2008/10/22
		CN 101292009 B	2014/10/22
		CN 101331578 A	2008/12/24
		CN 101331578 B	2012/12/05
		CN 101496136 A	2009/07/29
		CN 101496136 B	2012/12/05
		EP 1778816 A2	2007/05/02
		EP 1778816 A4	2009/04/22
		EP 1784872 A2	2007/05/16
		EP 1851693 A1	2007/11/07
		EP 1904602 A2	2008/04/02
		EP 1917324 A1	2008/05/07
		EP 1924712 A2	2008/05/28
		EP 1941028 A2	2008/07/09
		EP 1952419 A2	2008/08/06
		EP 1956080 A2	2008/08/13
		EP 1956080 A3	2008/09/10
		EP 1956080 B1	2011/09/28
		EP 2020036 A2	2009/02/04
		EP 2020036 B1	2012/07/25
		EP 2497813 A2	2012/09/12
		EP 2497813 A3	2013/04/17
		EP 2497813 B1	2014/05/14
		EP 2682481 A2	2014/01/08
		EP 2682481 A3	2014/09/17
		JP 04-625496 B2	2011/02/02
		JP 04-833212 B2	2011/12/07

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010909

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		JP 05-072603 B2	2012/11/14
		JP 05-118837 B2	2013/01/16
		JP 05-270082 B2	2013/08/21
		JP 2007-131843 A	2007/05/31
		JP 2007-186674 A	2007/07/26
		JP 2007-535615 A	2007/12/06
		JP 2008-509552 A	2008/03/27
		JP 2008-525873 A	2008/07/17
		JP 2008-545048 A	2008/12/11
		JP 2008-545048 A6	2008/12/11
		JP 2009-504151 A	2009/02/05
		JP 2009-515030 A	2009/04/09
		JP 2010-189651 A	2010/09/02
		JP 2011-018934 A	2011/01/27
		JP 2012-177129 A	2012/09/13
		JP 2013-122052 A	2013/06/20
		JP 2014-141674 A	2014/08/07
		KR 10-0538104 B1	2005/12/15
		KR 10-0538104 B1	2005/12/21
		KR 10-0632144 B1	2006/10/11
		KR 10-0639532 B1	2006/10/31
		KR 10-0701030 B1	2007/03/29
		KR 10-0811054 B1	2008/03/06
		KR 10-0927154 B1	2009/11/18
		KR 10-0950497 B1	2010/03/31
		KR 10-0951065 B1	2010/04/07
		KR 10-1250514 B1	2013/04/03
		KR 10-2008-0048455 A	2008/06/02
		KR 10-2009-0075779 A	2009/07/09
		KR 20060080645 A	2006/07/10
		KR 20060093259 A	2006/08/24
		KR 20060093260 A	2006/08/24
		MX 2007001446 A	2008/03/07
		TW 200706638 A	2007/02/16
		TW 200948932 A	2009/12/01
		TW I374926 B	2012/10/21
		TW I374926 I	2012/10/21
		TW I377242 I	2012/11/21
		US 2006-0027781 A1	2006/02/09
		US 2006-0027785 A1	2006/02/09
		US 2006-0027786 A1	2006/02/09
		US 2006-0028122 A1	2006/02/09
		US 2006-0145123 A1	2006/07/06
		US 2006-0225165 A1	2006/10/05
		US 2006-0261309 A1	2006/11/23
		US 2007-0029526 A1	2007/02/08
		US 2007-0174227 A1	2007/07/26
		US 2008-0073616 A1	2008/03/27
		US 2008-0116786 A1	2008/05/22
		US 2009-0167342 A1	2009/07/02

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010909

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2009-0294731 A1	2009/12/03
		US 2010-0019202 A1	2010/01/28
		US 2010-0035282 A1	2010/02/11
		US 2010-0081648 A1	2010/04/01
		US 7267787 B2	2007/09/11
		US 7390437 B2	2008/06/24
		US 7533068 B2	2009/05/12
		US 7575697 B2	2009/08/18
		US 7601276 B2	2009/10/13
		US 7624088 B2	2009/11/24
		US 7655156 B2	2010/02/02
		US 7887719 B2	2011/02/15
		US 7906041 B2	2011/03/15
		US 7922937 B2	2011/04/12
		US 8008942 B2	2011/08/30
		US 8017035 B2	2011/09/13
		US 8510055 B2	2013/08/13
		WO 2006-022792 A2	2006/03/02
		WO 2006-022792 A3	2006/05/18
		WO 2006-022793 A2	2006/03/02
		WO 2006-022793 A3	2006/05/11
		WO 2006-066415 A1	2006/06/29
		WO 2006-108013 A2	2006/10/12
		WO 2006-108013 A3	2007/08/09
		WO 2007-005486 A2	2007/01/11
		WO 2007-005486 A3	2007/12/06
		WO 2007-017915 A2	2007/02/15
		WO 2007-017915 A3	2007/06/07
		WO 2007-018569 A1	2007/02/15
		WO 2007-019312 A2	2007/02/15
		WO 2007-019312 A3	2009/04/30
		WO 2007-056311 A2	2007/05/18
		WO 2007-056311 A3	2007/07/05
		WO 2007-130114 A2	2007/11/15
		WO 2007-130114 A3	2009/04/23
		WO 2009-082714 A1	2009/07/02
KR 10-2013-0028374 A	2013/03/19	KR 10-1297619 B1	2013/08/19
WO 2013-058478 A1	2013/04/25	KR 10-1356962 B1	2014/02/04
		KR 20130041647 A	2013/04/25
US 7794624 B2	2010/09/14	AU 2003-273003 A1	2004/05/25
		CN 100334180 C0	2007/08/29
		CN 101045860 A	2007/10/03
		CN 101045860 B	2010/06/09
		CN 101045860 C0	2007/10/03
		CN 101045862 A	2007/10/03
		CN 101045862 B	2012/05/09
		CN 101045862 C0	2007/10/03

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2014/010909

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 101089119 A	2007/12/19
		CN 101089119 B	2011/01/26
		CN 101089119 C0	2007/12/19
		CN 1705732 A	2005/12/07
		EP 1571194 A1	2005/09/07
		EP 1571194 A4	2010/07/07
		EP 1571194 B1	2012/12/12
		EP 2241607 A2	2010/10/20
		EP 2241607 A3	2011/02/16
		EP 2241607 B1	2013/03/06
		EP 2241608 A2	2010/10/20
		EP 2241608 A3	2011/02/16
		HK 1106268 A1	2012/10/05
		HK 1107574 A1	2010/09/30
		HK 1108710 A1	2011/04/29
		JP 04-415547 B2	2010/02/17
		JP 04-415548 B2	2010/02/17
		JP 04-442101 B2	2010/03/31
		JP 04-466446 B2	2010/05/26
		JP 04-466447 B2	2010/05/26
		JP 2004-189996 A	2004/07/08
		JP 2004-189997 A	2004/07/08
		JP 2004-210921 A	2004/07/29
		JP 2004-277547 A	2004/10/07
		JP 2005-248184 A	2005/09/15
		JP 2005-281700 A	2005/10/13
		KR 10-0982617 B1	2010/09/15
		KR 10-0993692 B1	2010/11/10
		KR 20050062623 A	2005/06/23
		KR 20100046067 A	2010/05/04
		MY 149573 A	2013/09/13
		US 2006-0076883 A1	2006/04/13
		US 2010-0288973 A1	2010/11/18
		US 2010-0289403 A1	2010/11/18
		US 2010-0289404 A1	2010/11/18
		US 7951306 B2	2011/05/31
		US 7951307 B2	2011/05/31
		US 7951308 B2	2011/05/31
		WO 2004-039915 A1	2004/05/13

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/64 (2006.01)	C 0 9 K	11/64	
C 0 9 K 11/59 (2006.01)	C 0 9 K	11/59	
F 2 1 V 9/16 (2006.01)	F 2 1 V	9/16	1 0 0
H 0 1 L 33/50 (2010.01)	H 0 1 L	33/50	
F 2 1 Y 115/10 (2016.01)	F 2 1 Y	115:10	3 0 0

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(74) 代理人 100137213

弁理士 安藤 健司

(74) 代理人 100143823

弁理士 市川 英彦

(74) 代理人 100151448

弁理士 青木 孝博

(74) 代理人 100183519

弁理士 櫻田 芳恵

(74) 代理人 100196483

弁理士 川崎 洋祐

(74) 代理人 100203035

弁理士 五味淵 琢也

(74) 代理人 100185959

弁理士 今藤 敏和

(74) 代理人 100160749

弁理士 飯野 陽一

(74) 代理人 100160255

弁理士 市川 祐輔

(74) 代理人 100202267

弁理士 森山 正浩

(74) 代理人 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74) 代理人 100127812

弁理士 城山 康文

(72) 発明者 ユ, ジェソ

大韓民国, 0 4 6 3 7, ソウル, ジュン - グ, ハンガン - テーロ, 4 1 6, ソウル スクエア, エルジー イノテック カンパニー リミテッド

(72) 発明者 キム, ジンソン

大韓民国, 1 0 0 - 7 1 4, ソウル, ジュン - グ, ハンガン - テーロ, 4 1 6, ソウル スクエア, エルジー イノテック カンパニー リミテッド

(72) 発明者 ユ, ジョンウ

大韓民国, 1 0 0 - 7 1 4, ソウル, ジュン - グ, ハンガン - テーロ, 4 1 6, ソウル スクエア, エルジー イノテック カンパニー リミテッド

(72)発明者 ユ, ジュア

大韓民国, 100-714, ソウル, ジュン-グ, ハンガン-テロ, 416, ソウル スクエア
 , エルジー イノテック カンパニー リミテッド

(72)発明者 イ, ソンウ

大韓民国, 100-714, ソウル, ジュン-グ, ハンガン-テロ, 416, ソウル スクエア
 , エルジー イノテック カンパニー リミテッド

F ターム(参考) 4H001 CA04 CA05 XA04 XA06 XA07 XA08 XA09 XA12 XA13 XA14
 XA17 XA20 XA31 XA32 XA35 XA38 XA39 XA50 XA56 XA64
 XA71 XA88 YA58 YA61 YA62 YA63 YA64 YA66 YA67 YA68
 YA69 YA70 YA71
 5F142 AA02 AA23 AA25 AA62 AA75 BA32 CA02 CC01 CD13 CD15
 CD17 CD18 CG03 CG04 CG05 DA02 DA12 DA13 DA14 DA23
 DA32 DA44 DA48 DA52 DA53 DA54 DA72 DA73 FA26 GA11
 GA21 GA29 HA01