

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5536288号  
(P5536288)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09K 11/63</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/63	C Q D
<b>C09K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/08	J
<b>C09K 11/59</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/59	C Q H
<b>C09K 11/64</b>	<b>(2006.01)</b>	C09K 11/64	
<b>F21S 2/00</b>	<b>(2006.01)</b>	F21S 2/00	482

請求項の数 11 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-539304 (P2013-539304)  
 (86) (22) 出願日 平成24年2月24日 (2012.2.24)  
 (65) 公表番号 特表2014-505741 (P2014-505741A)  
 (43) 公表日 平成26年3月6日 (2014.3.6)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/000814  
 (87) 国際公開番号 W02012/126561  
 (87) 国際公開日 平成24年9月27日 (2012.9.27)  
 審査請求日 平成25年5月17日 (2013.5.17)  
 (31) 優先権主張番号 11002247.2  
 (32) 優先日 平成23年3月18日 (2011.3.18)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

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

(74) 復代理人 100125715  
 弁理士 稲宮 真衣子

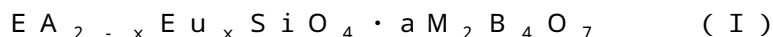
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケイ酸塩蛍光物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I :



式中、

E A は、C a、S r、Z n および B a から選択される 2 または 3 以上の元素を表し、

M は、L i、N a または K を表し、

a は、0 . 0 1 a 0 . 0 8 の範囲の値を表し、および

x は、0 . 0 1 x 0 . 2 5 の範囲の値を表す、

で表される蛍光物質であって、アルカリ金属ホウ酸塩で処理されたアルカリ土類金属オル  
 トケイ酸塩である、前記蛍光物質。

10

【請求項2】

x が、0 . 0 3 x 0 . 2 0 の範囲の値を表すことを特徴とする、請求項1に記載の  
蛍光物質。

【請求項3】

a が、0 . 0 1 a 0 . 0 5 の範囲の値を表すことを特徴とする、請求項1または2  
 に記載の蛍光物質。

【請求項4】

以下の方法ステップ：

a) M<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 含有溶液、式中、M = L i、N a または K、を供給すること (溶液 A)

20

- 、  
 b) 組成  $E A_{2-x} E u_x S i O_4$  の蛍光物質、式中、E A は C a、S r、Z n および B a から選択される 2 または 3 以上の元素を表し、x は  $0.01 \leq x \leq 0.25$  の範囲の値を表す、を供給すること（蛍光物質 B）、  
 c) 蛍光物質 B を溶液 A に加えて均質混合すること、  
 d) 洗浄すること、および  
 e) 続いて乾燥すること、  
 を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の蛍光物質の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の蛍光物質と、少なくとも 1 種のさらなる蛍光物質を含む、混合物。

10

【請求項 6】

少なくとも 1 種のさらなる蛍光物質が、E u ドープスルホセレニド、E u および / または C e ドープ窒化物、酸窒化物、アルモシリコニトリド、および / または、M n ( I V ) ドープ酸化物および / またはフッ化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の赤色発光蛍光物質であることを特徴とする、請求項 5 に記載の混合物。

【請求項 7】

半導体と、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の蛍光物質とを含むことを特徴とする、光源。

【請求項 8】

20

半導体が、発光性窒化インジウムアルミニウムガリウムであることを特徴とする、請求項 7 に記載の光源。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の少なくとも 1 つの光源を含むことを特徴とする、照明ユニット。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の少なくとも 1 つの照明ユニットを含むことを特徴とする、ディスプレイデバイス。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の蛍光物質の使用であって、変換蛍光物質としての、またはエレクトロルミネセンス材料における、前記使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属ホウ酸塩を含むケイ酸塩化合物、これらの化合物の製造方法、およびそれらの変換蛍光物質としての、またはランプにおける、使用に関する。

【背景技術】

【0002】

スペクトルの青色および / または紫外線領域で励起可能な無機蛍光粉末は、いわゆる蛍光物質 ( Leuchtstoffe ) で変換された L E D、略して p c - L E D 用の蛍光物質として、さらに重要性を増しつつある。

40

一方、多くの蛍光物質材料系が開示されており、例えば、それぞれがセリウム<sup>3+</sup>または E u<sup>2+</sup> でドープされた、アルカリ土類金属オルトケイ酸塩、チオガレート、ガーネット、および窒化物である。

ユウロピウムをドープしたアルカリ土類金属オルトケイ酸塩は、T. Barry ( T. L. Barry , J. Electrochem. Soc. ( 1968 ), 115 ( 11 ), 1181-4 ) により、古くは 1968 年に初めて記載された。

過去 10 年間、これらの化合物は、p c - L E D においてさらに頻繁に用いられてきている。これらの非常に効率的な蛍光物質の主な利点は、505 ~ 610 nm の範囲の発光

50

波長が、組成の変化により利用可能であることにある。

しかし、これらの材料の欠点は、水分に対するその感受性である。具体的には、結晶格子のバリウム含有量が高い化合物は、水と接触すると徐々に加水分解する。これにより結晶格子の破壊が生じ、蛍光物質が大幅に強度を失う原因となる。

【0003】

EP0019710にはフィルターでコーティングされた蛍光物質が記載されており、例えば硫化物などであって、金属ホウ酸塩で被覆された顔料を含むフィルター粒子と共に提供されるものである。ホウ酸塩コーティングは、顔料粒子の蛍光物質への接着を高めるのに役立つ。

WO 02/054502には、五酸化リン、酸化アルミニウムまたは酸化ゲルマニウムに加えて酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) を含むアルカリ土類金属オルトケイ酸塩が記載されており、ここでホウ素は、いくつかの場合にはシリコンの格子部位に組み込まれている。

本発明の目的は、水分に対する良好な安定性を有する、特定のアルカリ土類金属オルトケイ酸塩蛍光物質を開発することである。

【0004】

本発明のさらなる目的は、これらのアルカリ土類金属オルトケイ酸塩蛍光物質の製造方法を提供することにある。

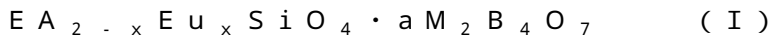
さらに、本発明の目的はまた、前記アルカリ土類金属オルトケイ酸塩蛍光物質とさらなる蛍光物質の混合物を提供することにある。

さらに、本発明のさらなる目的は、これらの蛍光物質の様々な可能な使用を示すことにある。

驚くべきことに、アルカリ金属ホウ酸塩 ( $M_2B_4O_7$ ) を含有する、アルカリ土類金属オルトケイ酸塩蛍光物質、特にユウロピウムドープしたアルカリ土類金属オルトケイ酸塩蛍光物質が、上記の目的を達成することが見出された。

【0005】

本発明はしたがって、式 I :



式中、

EA は、Ca、Sr、Zn および Ba から選択される 2 または 3 以上の元素を表し、

M は、Li、Na または K を表し、

a は、0.01  $\leq$  a  $\leq$  0.08 の範囲の値を表し、および

x は、0.01  $\leq$  x  $\leq$  0.25 の範囲の値を表す、

で表される化合物に関する。

【0006】

M は好ましくは、Na または K を、特に好ましくは Na を表す。EA は好ましくは、Ba および Sr を表す。しかし、EA が Ba および Sr および Ca を表す態様、ならびに EA が Ba および Sr および Zn を表す態様もまた可能である。しかしながら、特に好ましいのは、EA が Ba および Sr を表す本発明の態様である。ここで、Ba : Sr 比が 0.4 ~ 1.2 の範囲、特に 0.7 ~ 1.1 の範囲であるものは、極めて好ましい。

a は好ましくは、0.01  $\leq$  a  $\leq$  0.05 の範囲の値を表す。

x は好ましくは、0.03  $\leq$  x  $\leq$  0.20 の範囲の値、特に好ましくは 0.04  $\leq$  x  $\leq$  0.13 の範囲の値を表す。

【0007】

ユウロピウムは、本発明の式 I の化合物においてもっぱら二価の形態である。

式 I の化合物は蛍光物質であって、その発光波長範囲が 505 ~ 610 nm であり、したがって組成 :  $EA_{2-x}Eu_xSiO_4$  の蛍光物質 (式中、EA は Ca、Sr、Zn および Ba から選択される 2 または 3 以上の元素を表し、x は 0.01  $\leq$  x  $\leq$  0.25 の範囲の値を表す) の発光波長と比べて変化のない、前記蛍光物質である。

したがって、これらは、橙色 ~ 黄色 ~ 緑色の範囲の発光色を促進する。

【0008】

10

20

30

40

50

本出願の文脈において、緑色光は、その強度最大が505～545 nmの波長にある光であるとされ、黄色光は、その強度最大が545～565 nmの波長にある光であるとされ、橙色光は、その強度最大が565～600 nmの波長にある光であるとされ、赤色光は、その強度最大が600～670 nmの波長にある光であるとされる。

本発明に係る蛍光物質は好ましくは、410 nm～530 nm、好ましくは430 nm～約500 nmの広い範囲にわたって励起することができる。これらの蛍光物質は、例えばLEDや従来のエネルギー放電灯（例えばHgベースのもの）などの紫外線または青色発光光源による励起用のみでなく、451 nmでの青色In<sup>3+</sup>線を利用する光源にも好適である。

#### 【0009】

本発明の式Iの化合物はまた、以下において簡単化のために、ケイ酸塩蛍光物質とも呼ぶ。

本発明に係るケイ酸塩蛍光物質は、以下でより詳細に説明するように、水分との接触に対して極めて高い抵抗を有し、簡易な方法で製造可能である。

したがって本発明はさらに、以下の方法ステップ：

- a) M<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>含有溶液、式中、M = Li、NaまたはK、を供給すること（溶液A）、
  - b) 組成EA<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>の蛍光物質、式中、EAはCa、Sr、ZnおよびBaから選択される2または3以上の元素を表し、xは0.01～0.25の範囲の値を表す、を供給すること（蛍光物質B）、
  - c) 蛍光物質Bを溶液Aに加えて均質混合すること、
  - d) 洗浄すること、および
  - e) 続いて乾燥すること、
- を含む、式Iの化合物の製造方法にも関する。

#### 【0010】

ステップa)からのM<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とステップb)からのEA<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>のモル比は、本明細書において、式Iのaの値が0.01～0.08、好ましくは0.01～0.05の範囲となるように設定する。これを達成するために、アルカリ金属ホウ酸塩の好適な過剰量を、反応物に対して供給する。これは、当業者によりその専門知識から簡単な様式で決定可能である。

ステップd)の洗浄は、本発明にしたがって、例えばエタノール、メタノールまたはアセトンなどの水溶性溶媒により好ましくは実施される。エタノールは特に好ましく用いられる。

#### 【0011】

M<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>含有溶液は、好ましくは市販の塩類（例えば、MerckからのNa<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>など）から供給され、これは好ましくは水中の溶液形態で用いられる。

組成EA<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub>の蛍光物質であって、式中、EAはCa、Sr、ZnおよびBaから選択される2または3以上の元素を表し、xは0.01～0.25の範囲の値を表すものは、それ自体知られており市販されている。

#### 【0012】

これらは既知の方法によって、好ましくはユウロピウムおよびシリコン含有化合物（好ましくは酸化物、炭酸塩またはシュウ酸塩）を、バリウム -、ストロンチウム -、および任意にカルシウム - または亜鉛 - 含有材料（同様に好ましくは、酸化物、炭酸塩またはシュウ酸塩）と混合し、一般には、通常融剤として用いられる少なくとも1種のさらなる無機または有機物質を添加し、混合物を熱処理することにより製造される。ユウロピウム、シリコン、バリウム、ストロンチウム、亜鉛および/またはカルシウムの各々の酸化物または炭酸塩は、それぞれの場合に特に好ましく用いられる。

前記の熱処理は、好ましくは少なくとも部分的に還元条件下で実施する。ここでの反応は通常、800 を超える温度、好ましくは1200 を超える温度、特に好ましくは1300～1500 の間の温度で実施する。

10

20

30

40

50

## 【0013】

ここで、少なくとも部分的な還元条件が、例えば一酸化炭素を用いて、ガスもしくは水素を生成して（還元条件）、または少なくとも真空もしくは酸素欠乏雰囲気により（部分的還元条件）、確立される。還元雰囲気は好ましくは、窒素/水素雰囲気により、特に好ましくは $N_2 / H_2$ （90～70：10～30）のストリームにおいて確立される。

任意に用いられる融剤は、以下の群からの少なくとも1種の物質である：アンモニウムハロゲン化物、好ましくは塩化アンモニウム、アルカリ土類金属フッ化物、例えばフッ化カルシウム、フッ化ストロンチウムまたはフッ化バリウム、炭酸塩、好ましくは炭酸水素アンモニウム、または種々のアルコキシドおよび/またはシュウ酸塩。前記アルカリ土類金属フッ化物を融剤として用いる場合にはしかし、その割合は、式： $EA_{2-x}Eu_xSiO_4$ （EAおよびxは上記の通り）中の成分の理論比内に含まれねばならない。塩化アンモニウムは、特に好ましく用いられる。

10

## 【0014】

式： $EA_{2-x}Eu_xSiO_4$ （EAおよびxは上記の通り）の蛍光物質は、好ましくは、固体拡散法（例えば、対応するアルカリ土類金属、アルカリ金属または希土類の酸化物、炭酸塩またはシュウ酸塩から出発する）によって本明細書においては製造される。しかし、対応する無機および/または有機塩から、ゾル-ゲル法、共沈法および/または乾燥法を介して、湿式化学法により蛍光物質を製造可能な方法も知られている。

本発明の上記製造方法のステップb)による、式： $EA_{2-x}Eu_xSiO_4$ （EAおよびxは上記の通り）の蛍光物質の供給は、 $M_2B_4O_7$ 含有溶液（Mの意味は上記の通り）との本発明による反応の直前に行うことができ、したがって予備ステップとして本発明の方法中に組み込むか、または本発明の方法から任意により長い時間間隔において組み込むことができる。すでに上述したように、これらは市販の製品である。

20

## 【0015】

本発明のケイ酸塩蛍光物質はまた、別の蛍光物質と、および特にこれらが比較的高いバリウム（ $\lambda_{max} < 545\text{nm}$ ）の相対含量を有する場合には、好ましくは赤色発光蛍光物質と混合することもでき、この種類の混合物を、一般の照明（例えば暖白色LED）およびLCDバックライト用に非常に好適なものにする。

したがって本発明はさらに、少なくとも1種の式Iの化合物および、少なくとも1種のさらなる蛍光物質、好ましくは赤色発光蛍光物質を含む混合物に関する。

30

## 【0016】

ここで赤色発光蛍光物質は好ましくは、Euドープスルホセレニドおよび、Euおよび/またはCeドープ窒化物、酸窒化物、アルモシリコニトリド（alumosiliconitride）、および/またはMn(IV)ドープ酸化物および/またはフッ化物から選択される。ここで特に好ましいのは、赤色発光蛍光物質が窒化物（nitridic）蛍光物質から、好ましくは以下： $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $(Ca, Sr)AlSiN_3 : Eu$ 、 $A_{2-0.5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y$ （式中、AはCa、SrおよびBaから選択される1または2以上の元素を表し、xは0.005～1の範囲の値を表し、およびyは0.01～3の範囲の値を表す）、または前記化合物の変異体であって、個々の格子位置が、例えばアルカリ金属、アルミニウム、ガリウム、またはガドリニウムなどの別の化学元素により置換されているか、またはこの種類のさらなる元素が傷（flaw）をドープメントとして占有しているもの；から選択されることである。当業者に知られている好適な物質系は、シリコニトリドおよびアルモシリコニトリド（参照：Xie, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 588-600）、2-5-8窒化物、例えば $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8 : Eu^{2+}$ （Li et al., Chem. Mater. 2005, 15, 4492）、およびアルモシリコニトリド、例えば $(Ca, Sr)AlSiN_3 : Eu^{2+}$ （K. Uheda et al., Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, H22）である。

40

## 【0017】

用いられる赤色発光蛍光物質は特に好ましくは、化合物 $A_{2-0.5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y$ の蛍光物質であって、式中、AはCa、SrおよびBaから選択される1

50

または2以上の元素を表し、 $x$ は0.005~1の範囲の値を表し、および $y$ は0.01~3の範囲の値を表すものである。この種の化合物は、特許出願PCT/EP2010/007954にさらに詳細に記載されており、これらは式I Iの化合物として以下で言及されている。式I Iの化合物は、純粋物質の形態であるか、または少なくとも1種のさらなるシリコン-および酸素含有化合物との混合物の形態であることができ、ここで好ましくは、少なくとも1種のさらなるシリコン-および酸素含有化合物は、式I Iの化合物の製造からの反応副生成物であって、このために式I Iの化合物の用途関連光学特性に不利な影響を与えないものである。式I Iの化合物において、好ましい態様における $A$ は $S_r$ を表し、ここで好ましい態様における $x$ は、0.01~0.8の範囲、好ましくは0.02~0.7の範囲、特に好ましくは0.05~0.6の範囲の値、および特に好ましくは0.1~0.4の範囲の値を表し、および好ましい態様における $y$ は、0.1~2.5の範囲、好ましくは0.2~2の範囲、および特に好ましくは0.22~1.8の範囲の値を表す。

10

**【0018】**

式I Iの蛍光物質の製造について、2価の窒化物および酸化物、または対応する反応形態から選択される好適な出発物質を、第1の方法ステップにおいて混合し、この混合物を第2の方法ステップにおいて還元条件下で熱処理する。この熱処理は、好ましくは少なくとも部分的還元条件下で行う。第2方法ステップの反応は、通常は800を超える温度で、好ましくは1200を超える温度で、および特に好ましくは1400~1800の範囲の温度で行う。ここで還元条件は、例えば、一酸化炭素を用いて、ガスもしくは水素を生成して、または少なくとも真空もしくは酸素欠乏雰囲気により、好ましくは窒素ストリーム内で、好ましくは $N_2/H_2$ ストリーム内で、および特に好ましくは $N_2/H_2/NH_3$ ストリーム内で、確立される。式I Iの化合物を純粋形態で製造することを意図する場合、これは、出発物質の化学量論比の正確な制御により、または式I Iの化合物の結晶をガラス様化合物から機械的に分離することにより、実施することができる。分離は、例えば、異なる密度、粒子形状または粒子サイズを介して、当業者に知られた分離法により、実施することができる。

20

**【0019】**

少なくとも1種の式Iの蛍光物質と少なくとも1種のさらなる蛍光物質、特に少なくとも1種の赤色発光蛍光物質の本発明の混合物において、式Iの蛍光物質とさらなる蛍光物質(単数または複数)の比率は、蛍光物質の全重量に基づき、本発明により20:1から1:1である。少なくとも1種の式Iの蛍光物質と少なくとも1種のさらなる蛍光物質、特に少なくとも1つの赤色発光蛍光物質について本発明で好ましいのは、これら蛍光物質の全重量に基づき、重量比が10:1~3:1、特に好ましくは6:1~4:1であることである。

30

本発明の式Iのケイ酸塩蛍光物質は、粒子形態であり、これは通常は50nm~30 $\mu$ m、好ましくは1 $\mu$ m~20 $\mu$ mの間の粒子サイズを有する。

**【0020】**

本発明の蛍光物質粒子はまた、好ましくはエポキシまたはシリコーン樹脂からなる、環境への化学的結合を促進する官能基を担持する表面を有してよい。これらの官能基は、例えば、オキソ基を介して結合し、エポキシドおよび/またはシリコーンに基づいて結合剤の構成成分への結合を形成することができる、エステルまたは他の誘導体であることができる。この種の表面は、蛍光物質の結合剤中への均一な取り込みを促進するという利点を有する。さらに、蛍光物質/結合剤系の流動学的特性およびまたポットライフを、これによりある程度調整することができる。混合物の処理は、こうして簡易化される。

40

**【0021】**

本発明のケイ酸塩蛍光物質は特に、発光ダイオード(LED)に、および特に上述のpc-LEDに、有利に用いることができる。

LEDにおける使用について、本発明のケイ酸塩蛍光物質は、任意の所望のその他の外形に、例えば球状粒子、フレーク、および構造化物質およびセラミックに変換することができる。これらの形は通常、「成形体」の用語でまとめられる。本明細書において成形

50

体は、好ましくは「蛍光体 (phosphor body)」である。

本発明の式 I の蛍光物質はしたがって、特に好ましくは、本発明のケイ酸塩蛍光物質を含む成形体において、または蛍光体において用いられる。

【 0 0 2 2 】

本発明のケイ酸塩蛍光物質を含むセラミック蛍光物質体の製造は、好ましくは DE10349038 に記載の方法と同様にして行う。前記特許明細書はしたがって、参照によりその全範囲が本願の文脈に組み込まれる。この方法において、蛍光物質をアイソスタティックプレス (isostatic pressing) して、均一で薄い無孔のフレーク形態で、チップ表面に直接適用する。したがって、蛍光物質の励起および発光の、位置に依存する変化はなく、これは、これを用いて提供される LED が、一定色の均一な光円錐を発生し、高い光出力を有することを意味する。セラミック蛍光体は、大規模工業スケールで、例えば、数 100 nm ~ 約 500 μm の厚さのフレークとして、製造可能である。フレークの大きさ (長さ × 幅) は、配置 (arrangement) に依存する。チップに直接適用する場合、フレークのサイズは、チップの大きさ (約 100 μm \* 100 μm から数 mm<sup>2</sup>) と、好適なチップ配置 (例えばフリップチップ配置) のチップ表面の約 10% ~ 30% のオーバーサイズにしたがって選択すべきである。蛍光物質フレークを完成した LED 上に導入すると、出て行く全ての光円錐はフレークを通過する。

10

【 0 0 2 3 】

セラミック蛍光体の側面を、軽金属または貴金属、好ましくはアルミニウムまたは銀で被覆することができる。金属被覆は、光が蛍光体から横方向に出ないという効果を有する。横方向に出る光は、LED から分離する光束を低減させ得る。セラミック蛍光体の金属被覆を、アイソスタティックプレス後の、ロッドまたはフレークを得る方法ステップで行ない、ここでロッドまたはフレークは、金属被覆の前に必要な大きさに任意に切断することができる。このために、側面を、例えば硝酸銀およびグルコースを含む溶液で湿潤させ、その後、高温のアンモニア雰囲気曝露する。例えば銀被覆が、この方法で側面に形成される。

20

【 0 0 2 4 】

代替的に、無電流金属化法も好適であり、例えば、Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag または Ullmanns Enzyklopaedie der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology] を参照のこと。

30

セラミック蛍光体を、必要に応じて、ベースボードとしての LED チップに、水ガラス溶液を用いて固定することができる。

【 0 0 2 5 】

さらなる態様において、セラミック蛍光体は、LED チップの反対側に構造化された (例えばピラミッド形の) 表面を有する。これにより、可能な限り多くの光を蛍光体から分離することが可能になる。蛍光体上の構造化表面は、構造化圧力板を有する圧縮型を用いてアイソスタティックプレスを行い、こうして構造を表面中にエンボス (型押し) することにより製造される。構造化表面は、可能な限り薄い蛍光体またはフレークを製造することが目的である場合に所望される。プレス条件は、当業者に知られている (J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], Chapter 4, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998 を参照)。用いるプレス温度は、プレスされるべき物質の融点の 2/3 ~ 5/6 であることが重要である。

40

【 0 0 2 6 】

しかし、本発明のケイ酸塩蛍光物質の、発光ダイオードへの適用もまた可能であり (例 4 参照、LED チップとして GaN チップ)、ここで、本発明のケイ酸塩蛍光物質を含むことが意図される適用すべき蛍光層は、バルクキャストリングにより、好ましくはシリコンと均一なケイ酸塩蛍光物質との混合物からのバルクキャストリングにより、適用される。

本発明はさらに、半導体と少なくとも 1 種の式 I の化合物とを含む光源に関する。

50

## 【0027】

特に好ましいのは、半導体および少なくとも1種の式Iの化合物と、少なくとも1種の別の赤色発光蛍光物質とを含む、光源である。この光源は好ましくは、白色発光であるか、または特定のカラーポイントを有する光を発する(カラーオンデマンド原理)。

本明細書において用いる赤色発光蛍光物質は、好ましくは上にすでに詳述された赤色発光蛍光物質である。

カラーオンデマンド概念は、1または2以上の蛍光物質を使用する、pc-LED(=蛍光物質で変換されたLED)を用いた特定のカラーポイントを有する光の生成を意味するものとする。

## 【0028】

本発明の光源の好ましい態様において、半導体は、発光性窒化インジウムアルミニウムガリウム、特に式 $In_iGa_jAl_kN$ 、式中、 $0 < i, 0 < j, 0 < k$ 、および $i + j + k = 1$ 、で表されるものである。

本発明の光源のさらに好ましい態様において、光源は、ZnO、TCO(透明導電酸化物)、ZnSeまたはSiC、または有機発光層(OLED)に基づく配置である。

本発明の光源のさらに好ましい態様において、光源は、エレクトロルミネセンスおよび/またはフォトルミネセンスを呈するソースである。光源はさらにまた、プラズマ源または放電源であってもよい。

この種の光源の可能な形態は当業者に知られている。これらは、種々の構造の発光LEDチップであることができる。

## 【0029】

本発明のケイ酸塩蛍光物質は、用途に応じて、樹脂(例えばエポキシもしくはシリコン樹脂)中に分散するか、または適当なサイズ比率の場合には、光源上に直接配置するか、あるいはそこから離れて配置することができる(後者の配置は「遠隔蛍光技術」も含む)。遠隔蛍光技術の利点は当業者に知られており、例えば以下の刊行物により公開されている: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651。

本発明はさらに、照明ユニットに関し、特に、上記の少なくとも1つの光源を、したがって少なくとも1つの式Iのケイ酸塩蛍光物質を含む、ディスプレイデバイスのバックライト用の照明ユニットに関する。この種の照明ユニットは、原則として、バックライトを有するディスプレイデバイスにおいて、特に液晶ディスプレイデバイス(LCディスプレイ)において用いられる。本発明はしたがって、この種のディスプレイデバイスにも関する。

## 【0030】

本発明のケイ酸塩蛍光物質またはケイ酸塩蛍光物質を含む蛍光物質混合物と半導体との間の、上記照明ユニットの光結合はまた、光導電配置によっても実現することができる。これにより、半導体を中央に配置し、例えば光ファイバーなどの光導電デバイスによって蛍光物質と光学的に結合することが可能となる。このようにして、光スクリーンを形成するように配置可能な1種または種々の蛍光物質と、光源に結合された光導波路のみからなる、照明の要望に適合したランプを実現することができる。このようにして、強力な光源を電氣的設置に好ましい位置に位置させ、光導波路に結合した蛍光物質を含むランプを、さらなる電氣的配線なしで、しかし代わりに単に光導波路を取り付けることによって、任意の所望の位置に設置することができる。

## 【0031】

本発明はさらに、本発明による蛍光物質の、変換蛍光物質としての、好ましくは発光ダイオードからの青色または近紫外発光の部分的または完全な変換のための、使用に関する。

さらに好ましいのは、本発明による蛍光物質の、青色または近紫外発光を白色可視放射線に変換するための使用に関する。

## 【0032】

本発明のケイ酸塩蛍光物質の、エレクトロルミネセンス材料における、例えばエレクト

10

20

30

40

50



ロルミネセンスフィルム（ライティングフィルム（lighting film）またはライトフィルム（light film）としても知られている）における使用であって、ここで例えば、硫化亜鉛または、 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{+}$ 、もしくは $Ag^{+}$ をドーブした硫化亜鉛をエミッタとして用いて、黄緑色領域で発光するものもまた、本発明にしたがって有利である。エレクトロルミネセンスフィルムの適用領域としては、例えば、広告用、液晶ディスプレイスクリーン（LCディスプレイ）および薄膜トランジスタ（TFT）ディスプレイのディスプレイバックライト用、自光式自動車ナンバープレート、フロアグラフィックス（破碎抵抗性および滑り止めラミネートと組み合わせて）、例えば自動車、電車、船舶、エアクラフト、あるいはまた屋内電気器具、庭用設備、計測装置またはスポーツやレジャー機器などにおけるディスプレイおよび/または制御要素が挙げられる。

10

LEDにおいて少量で用いられる場合でも、本発明のケイ酸塩蛍光物質は、良好なLED品質をもたらす。

#### 【0033】

式： $EA_{2-x}Eu_xSiO_4$ 、式中、EAはCa、Sr、ZnおよびBaから選択される2または3以上の元素を表し、xは0.01 x 0.25の範囲の値を表す、の市販のケイ酸塩蛍光物質と比べて、本発明の式Iのケイ酸塩蛍光物質は、水分に対して優れた抵抗性を有し、これは周囲の水分に接触する長い期間にわたり、蛍光物質の強度の低下を永続的に軽減する。これは特に、本発明の蛍光物質のバリウム含量が比較的高く、このため本発明のアルカリ金属ホウ酸塩を添加しない用途において水分に対する感受性が特に高くなる場合に、適用となる。さらに、本発明のケイ酸塩蛍光物質は、アルカリ金属ホウ酸塩で処理されていない市販のケイ酸塩蛍光物質の発光極大スペクトルと比べて、極大値がシフトしておらず低下もしていない発光スペクトルを有する。したがってこれらは、従来のケイ酸塩蛍光物質が用いられている全ての従来の適用媒体中で成功して用いることができる。

20

#### 【0034】

以下の例は、本発明を説明することを意図する。しかし、それらは決して、限定的であると考えべきではない。組成物において用いることができる全ての化合物または成分は、公知で商業的に入手できるか、または既知の方法により合成することができる。例において示される温度は、常にである。さらに、詳細な説明およびまた例の両方において、組成物中の構成成分の添加量は常に、合計100%とすることは言うまでもない。示されるパーセンテージのデータは、常に与えられた文脈において考慮すべきである。しかし通常は常に、示される部分量または総量の重量に関連する。

30

さらなる注釈がなくても、当業者は上記の説明をその最も広い範囲で利用することができると思定される。したがって好ましい態様は、いかなる方法においても限定的ではない説明的な開示としてのみ、考慮されるべきである。上記および下記の全ての出願および刊行物の完全な開示内容は、本出願に参照により組み込まれる。

#### 【0035】

例1： $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4 \cdot 0.02Na_2B_4O_7$ の製造

組成（ $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4 \cdot 0.02Na_2B_4O_7$ ）を有する本発明による蛍光物質を、2つの合成ステップで製造する。

40

ステップ1：組成 $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4$ を有するオルトケイ酸塩蛍光物質の製造

出発物質 $BaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、および $SiO_2$ を、規定の理論比において、少量の融剤 $NH_4Cl$ （約5% w/w）と共に激しく混合する。出発混合物を次にコランダム坩堝中に導入し、高温オーブン中1350の還元雰囲気下で6時間焼成する。焼成された物質を冷却し、粉碎し、水で洗浄し、乾燥し、篩分けする。

#### 【0036】

ステップ2：組成 $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4 \cdot 0.02Na_2B_4O_7$ を有する本発明のオルトケイ酸塩蛍光物質の製造

最初に、50gの $Na_2B_4O_7$ （無水物、分析用、Merck, Art. No. 1.06306.0250）

50

を 2 L の脱イオン水中に溶解する ( 溶液 A ) 。

蛍光物質の製造のために、500 g の未処理の蛍光物質  $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4$  を溶液 A に導入し、60 分間攪拌する。蛍光物質の懸濁液を次に吸引フィルターを通してろ過し、エタノールで洗浄し、乾燥キャビネット内で約 100 にて乾燥する。

図 1 ( スペクトル 2 ) に示すように、約 530 nm の発光極大を有する、緑色ケイ酸塩蛍光物質を得る。

#### 【 0037 】

##### 混合物用の窒化物蛍光物質の製造

例 2 A : 赤色発光蛍光物質  $Sr_2Si_5N_8 : Eu$  の製造

1.84 g の  $Sr_2N_2$ 、0.166 g の  $EuN$ 、および 2.33 g の窒化シリコンを計量し、窒素充填グローブボックス内で混合する。得られた混合物をモリブデン坩堝に導入し、管状炉に移す。混合物を次に 1600 の窒素 / 水素雰囲気下で 8 時間焼成する。冷却の後、粗蛍光物質を取り出し、短時間乳鉢で処理し、再度モリブデン坩堝に導入し、これを次に高圧炉に移す。蛍光物質を再度、65 bar の窒素圧力下 1600 で 8 時間焼成する。冷却の後、蛍光物質を取り出し、100 ml の脱イオン水に懸濁させる。得られた懸濁液を 30 分攪拌し、攪拌機のスイッチを切る。数分後、上清を捨てて、残った残留物を再度、脱イオン水に取り、吸引ろ過し、中性となるまで脱イオン水で洗浄して乾燥する。

#### 【 0038 】

例 2 B : 赤色発光蛍光物質 (  $Sr, Ca$  )  $AlSiN_3 : Eu$  の製造

2.22 g の  $Sr_3N_2$ 、0.33 g の  $Ca_3N_2$ 、0.05 g の  $EuN$ 、1.23 g の  $AlN$ 、および 1.4 g の窒化シリコンを計量し、窒素充填グローブボックス内で混合する。得られた混合物を窒化ホウ素坩堝に導入し、熱イソスタティックプレス ( HIP ) に移す。500 bar の窒素圧力を確立し、材料を次に 1700 に加熱し、この温度で 4 時間熱処理し、この間、圧力は 1740 bar に上昇する。冷却および換気の後、物質を取り出し、100 ml の脱イオン水に懸濁させる。得られた懸濁液を 30 分攪拌し、次に攪拌機のスイッチを切る。数分後、上清を捨てて、残った残留物を再度、脱イオン水に取り、吸引ろ過し、中性となるまで脱イオン水で洗浄して乾燥する。

#### 【 0039 】

##### 3 . 蛍光物質混合物の製造

例 3 :  $Sr_{0.9}Ba_{1.02}Eu_{0.08}SiO_4 \cdot 0.02Na_2B_4O_7$  および窒素ベースの蛍光物質

例 3 A :

例 1 のステップ 2 からの本発明の蛍光物質 10 g を、例 2 A からの蛍光物質 1 g と密接に混合する。

例 3 B :

例 3 A と同様に、例 1 のステップ 2 および例 2 B からの蛍光物質を含む混合物を製造する。

#### 【 0040 】

例 4 : 発光ダイオードの製造

例 3 A からの蛍光物質混合物を、タンブルミキサー内で 2 成分シリコン ( OE 6550、Dow Corning より ) と混合させ、この時、同量の蛍光物質混合物がシリコンの 2 成分中に分散するように混合させる ; シリコン中の蛍光物質混合物の総濃度は、8 重量 % である。

蛍光物質含有シリコン成分 2 種類を各 5 ml ずつ、互いに均一に混合し、ディスペンサーに移す。ディスペンサーを用いて、 $100 \mu m^2$  の  $GaN$  チップを含む、OSA optoelectronics, Berlin からの空の LED パッケージを充填する。LED を次に加熱チャンバーに入れ、150 で 1 時間かけてシリコンを固化する。

#### 【 0041 】

【表 1】

組成	発光極大 [nm]	CIE 1931 x, y	435 nm での量子効率*	ルーメン当量 [lm/W]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{1.02}\text{Eu}_{0.08}\text{SiO}_4$ ● $0.02\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	527.3	0.299 0.629	96%	496.7
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{1.02}\text{Eu}_{0.08}\text{SiO}_4$	527.1	0.299 0.629	97%	496.9

\* 量子効率は、435 nmにおける発光スペクトルおよび反射度合いから決定した。  
表 1 は、例 1 のステップ 2 からの本発明のケイ酸塩蛍光物質の光学特性を、例 1 のステップ 1 による既知のケイ酸塩蛍光物質と比較して示す。

## 【0042】

CIE x および CIE y は、CIE 標準カラー図（ここでは 1931 の標準観察者）の座標を示し、これは当業者によく知られており、これにより、光源の色が記述される。上記の全ての量は、当業者に知られた方法により、光源の発光スペクトルから算出する。

ルーメン当量 (lm/W) は、標準発光スペクトル I (ラムダ) の製品から、眼の感度曲線 V (ラムダ) を用いて得る。

## 【0043】

例 5：蛍光物質の水分に対する安定性をチェックするための気候試験

例 1 のステップ 1 および 2 からの O ケイ酸塩蛍光物質を用いた気候試験を、Thermotec LHL 113 気候試験キャビネットにおいて実施する。このために、PLCC 2 パッケージタイプの 10 個の LED に、それぞれの場合における比較用の蛍光物質を充填する。充填は、市販の LED シリコン樹脂と、それぞれの蛍光物質 15% w/w との懸濁物を用いて行う。20 mA の一定電流が供給される LED を、気候試験キャビネット内にて、相対的大気湿度  $85 \pm 3\%$  および温度  $80 \pm 1$  で 1000 時間試験する。結果を、以下のスペクトルに再現する（図 2 および 3 参照）。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  を含む本発明の蛍光物質（図 3 の曲線 2）は、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  なしの蛍光物質よりも水分に対してより安定であることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0044】

【図 1】図 1 は、組成  $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{1.02}\text{Eu}_{0.08}\text{SiO}_4$  の蛍光物質の発光スペクトル（スペクトル 1）と、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{1.02}\text{Eu}_{0.08}\text{SiO}_4 \cdot 0.02\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の蛍光物質の発光スペクトル（スペクトル 2）の比較を示す。2 つのスペクトルは、室温で、半無限厚さの粉末層上、Edinburgh Instruments FL900 分光計および Xe 高圧ランプおよび浜松製の光電子倍増管を用いて記録する。

## 【0045】

【図 2】図 2 は、例 1（四ホウ酸ナトリウムなし）のステップ 1 からのオルトケイ酸塩蛍光物質を用い、上記の気候試験に供した LED の種々のスペクトルを示す。スペクトル 1 は、時刻  $t = 0$  での発光スペクトルを、スペクトル 2 は、80 の周囲温度および 85% の大気湿度において 1000 時間の操作後の同じ LED の発光スペクトルを示す。この時、LED の輝度は約 18% 低下していた。

## 【0046】

【図 3】図 3 は、2 つの試験 LED の輝度の、時間に対するプロットを示す。LED には全期間中、20 mA の一定電流が提供され、実験中の温度は  $80 \pm 1$ 、および相対大気湿度は  $85 \pm 3\%$  である。曲線 1 は、例 1 のステップ 1 からのオルトケイ酸塩蛍光物質の輝度の変化を示し、一方曲線 2 は、例 1 のステップ 2 からの本発明のオルトケイ酸塩蛍光物質の輝度の変化を示す。例 1 のステップ 2 からの本発明のケイ酸塩蛍光物質の顕著に増加した安定性は明らかである；輝度の低下は 5% のみであり、一方、前述の例 1 のステップ 1 からの従来のオルトケイ酸塩蛍光物質についてのそれは 18% である。

10

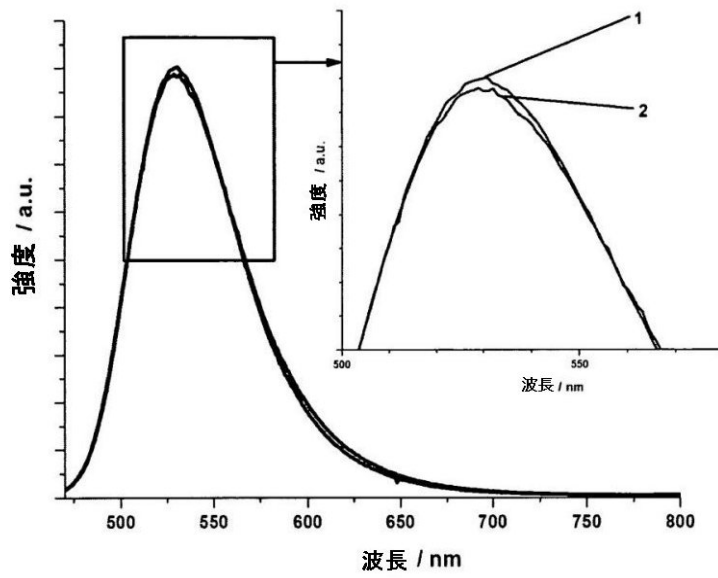
20

30

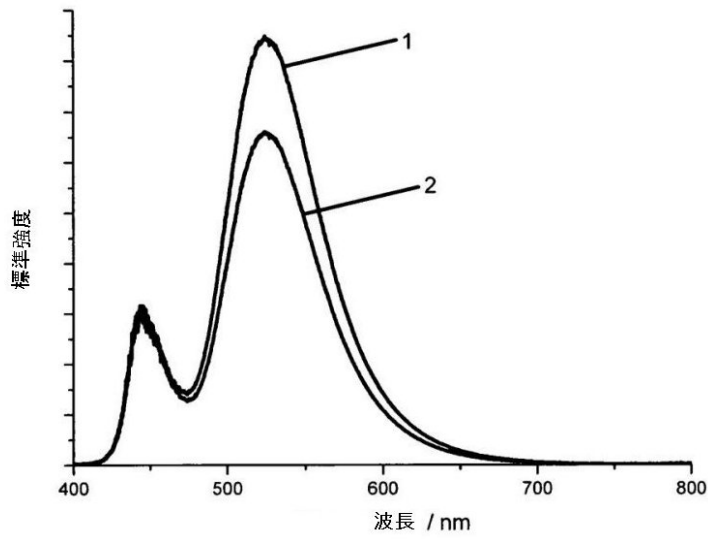
40

50

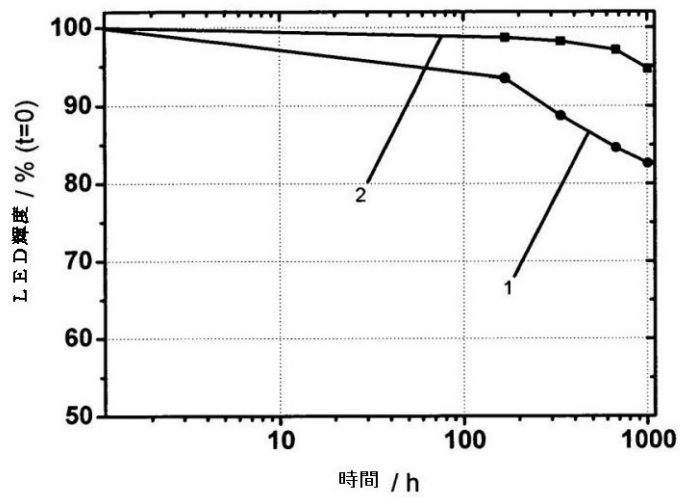
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
**H 0 1 L 33/50 (2010.01)** H 0 1 L 33/00 4 1 0  
**G 0 2 F 1/13357 (2006.01)** G 0 2 F 1/13357  
 F 2 1 Y 101/02 (2006.01) F 2 1 Y 101:02
- (74)代理人 100102842  
 弁理士 葛和 清司
- (72)発明者 ファスグレーネ, ティム  
 ドイツ連邦共和国 6 4 3 7 2 オーバー - ラムシュタット、クロード - モネ - ヴェーク 2 2
- (72)発明者 デーゲンリンク, ダニエラ  
 ドイツ連邦共和国 6 4 5 7 9 ゲルンスハイム、ベルリーナー シュトラーセ 3 0
- (72)発明者 シュリユーター, シュテファン  
 ドイツ連邦共和国 6 4 4 0 4 ビッケンバッハ、イム ライアーハンス 2 1
- (72)発明者 ヘス, ザーシャ  
 ドイツ連邦共和国 6 8 6 4 9 グロース - ロアハイム、ヴィルヘルムシュトラーセ 1 3
- (72)発明者 オポルカ, アンドレア  
 ドイツ連邦共和国 1 8 5 1 6 ズューダーホルツ、アルター シュールヴェーク 5
- (72)発明者 ハイデン, エリック  
 ドイツ連邦共和国 1 7 4 9 1 グライフスヴァルト、 クレーペリナー ヴェンデ 8

審査官 松元 麻紀子

- (56)参考文献 特開2009 - 102524 (JP, A)  
 特開2012 - 079883 (JP, A)  
 特開2007 - 023129 (JP, A)  
 特開2005 - 082770 (JP, A)  
 特開昭55 - 081446 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 1 1 / 6 3  
 C 0 9 K 1 1 / 0 8  
 C 0 9 K 1 1 / 5 9  
 C 0 9 K 1 1 / 6 4  
 F 2 1 S 2 / 0 0  
 G 0 2 F 1 / 1 3 3 5 7  
 H 0 1 L 3 3 / 5 0  
 F 2 1 Y 1 0 1 / 0 2  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )