



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I659087 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：103143909

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : C09K11/64 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2013/12/30 印度

6152/CHE/2013

(71)申請人：美商通用電機股份有限公司 (美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
美國(72)發明人：賽特勒 安儂 SETLUR, ANANT ACHYUT (US)；里昂斯 羅伯特 LYONS,
ROBERT JOSEPH (US)；納馬瓦 普拉薩 NAMMALWAR, PRASANTH KUMAR
(IN)；哈努曼 拉維庫 HANUMANTHA, RAVIKUMAR (IN)；墨菲 詹姆士
MURPHY, JAMES EDWARD (US)；加西亞 弗洛倫西奧 GARCIA, FLORENCIO
(ES)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 103003388A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：5 共 27 頁

(54)名稱

耐濕氣之磷光體組成物及相關方法

MOISTURE-RESISTANT PHOSPHOR COMPOSITIONS AND ASSOCIATE METHODS

(57)摘要

一種磷光體組成物，其自令固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 與包含式 I： $A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。其中式 I： $A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。亦提出一種包括該磷光體組成物之照明設備。

A phosphor composition is derived from combining $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ in solid form with a saturated solution of a manganese-free complex fluoride including a composition of formula I: $A_3[MF_6]$, where A is selected from Na, K, Rb, and combinations thereof; and M is selected from Al, Ga, In, Sc, Y, Gd, and combinations thereof. The composition of formula I: $A_3[MF_6]$ has a water solubility lower than a water solubility of K_2SiF_6 . A lighting apparatus including the phosphor composition is also provided.

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 照明設備

12 . . . 發光二極體
晶片

14 . . . 導線

16 . . . 導線框

18 . . . 機殼

20 . . . 包封材料

22 . . . 磷光體材料

24 . . . 箭頭

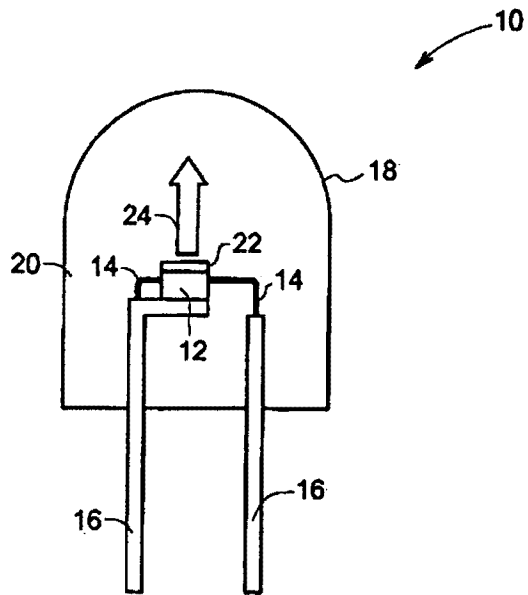


圖 3

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

耐濕氣之磷光體組成物及相關方法

Moisture-resistant phosphor compositions and associate methods

【技術領域】

[0001] 本發明一般係關於發射紅光的磷光體，特別地，耐濕氣之發射紅光的磷光體。更特別地，本發明係關於耐濕氣的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ，及其製法。

【先前技術】

[0002] 藉 Mn^{4+} 活化之以錯合物氟化物材料為基礎之發射紅光的磷光體，如 US 7,358,542、US 7,497,973 和 US 7,648,649 中所描述者，可用以與發射黃/綠光的磷光體（如 YAG:Ce）或其他石榴石組成物合併，以自藍 LED 達到暖白光（在黑體位置上的 $\text{CCT}<5000\text{K}$ ，演色性（CRI） >80 ），此對等於目前的螢光燈、白熾燈和鹵素燈所製得者。這些材料吸收藍光並強烈且有效率地以極微的深紅/NIR 發射方式以介於約 610-635 奈米之間發射。

[0003] 在使用摻有 Mn^{4+} 的氟化物主體之照明系統的效力和 CRI 相當高的同時，它們的一個潛在的限制在於在使用條件下降解（degradation）的傾向。可以使用合成後加工步驟降低此降解，此如 US 8,252,613 中所描述者。但

是，具有改良的性能和安定性的這些材料之開發為所欲者。

【發明內容】

[0004] 在一態樣中，本發明係關於一種磷光體組成物，其包含經無錳的錯合物氟化物塗覆之 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子。該無錳的錯合物氟化物包括式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。

[0005] 在一態樣中，根據本發明之照明設備包括光源和徑向地偶合至光源之磷光體組成物。該磷光體組成物包括經無錳的錯合物氟化物塗覆之 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子。該無錳的錯合物氟化物包括式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。

[0006] 在另一態樣中，本發明係關於一種製造磷光體組成物之方法。該方法包括令包含式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液（其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合）與固體形式的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 磷光體合併以形成漿料，其中式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。該方法進一步包括過濾該漿料，和自該漿料分離產

物。

[0007] 在一態樣中，本發明係關於一種磷光體組成物，其自令固體形式的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 與包含式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合，其中式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。

【圖式簡單說明】

[0008] 讀完以下的詳細描述並參考附圖之後，將更瞭解本發明的這些和其他特點、方面和優點，其中：

[0009] 圖 1 是 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 磷光體組成物的顯微照片。

[0010] 圖 2 是根據本發明的一個實施態樣，經含有式 I 之無錳的錯合物氟化物塗覆之 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子之磷光體組成物的顯微照片；

[0011] 圖 3 是根據本發明的一個實施態樣，照明設備的截面圖；

[0012] 圖 4 是根據本發明的另一個實施態樣，照明設備的截面圖；

[0013] 圖 5 是根據本發明的又另一個實施態樣，照明設備的截面圖。

【實施方式】

[0014] 專利說明書和申請專利範圍上下文中所用的約略之詞可用以修飾可允許變化且不會造成相關的基本功能之改變的任何數量表示。據此，藉詞彙，如“約”修飾的值不限於指定的精準值。一些例子中，約略之詞可對應於用於測定數值之儀器的精準度。以下的專利說明書和申請專利範圍中，除非上下文中明確地指定，否則單數形式“一”包括複數。

[0015] 文中所用“磷光體”、“磷光體組成物”或“磷光體材料”可用以代表單一磷光體組成物，及耐濕氣之磷光體組成物，且在一些實施態樣中，為經塗覆的磷光體組成物。

[0016] 根據本發明的一個實施態樣，磷光體組成物自令固體形式的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 與無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得。該無錳的錯合物氟化物包括式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。一個實施態樣中，式 $\text{I}:\text{A}_3[\text{MF}_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。本發明者相信所得磷光體組成物包括經無錳的錯合物氟化物塗覆之 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子並因此提供對於濕氣誘發的降解之高耐受性。圖 1 和圖 2 分別出示所製得的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ （此技術中已知者）及藉由令 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 與包括 K_3AlF_6 的飽和溶液 1 藉與實例相關的以下描述之方式合併而製得的磷光體組成物之顯微照片。圖 2 的顯微照片清楚顯示實質上經塗覆的粒子。

[0017] 咸信磷光體組成物具有核－殼結構。實質上所有的核磷光體粒子，即 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 可經無錳的材料（亦稱為“殼磷光體”）塗覆。有利地，相較於核粒子，此塗層在高溫度和高濕度條件下之降解明顯減少，藉此保護核粒子，使其不會受到大氣濕氣的影響。較佳的實施態樣中，每一粒子經無錳的錯合物氟化物覆蓋。但是，若小數目的粒子未在加工條件下被完全覆蓋，則在大多數的應用中，磷光體的整體特性不會受到負面影響。

[0018] 文中所用的，錯合物氟化物係配位化合物，其含有至少一個配位中心（例如以上例子中的“M”）被作為配位子的氟離子所環繞，必要時，藉平衡離子（如以上例子中的“A”或“E”）補償電荷。這些錯合物氟化物可進一步包括活化劑離子，例如錳離子（ Mn^{4+} ），且亦可被稱為摻有錳的氟化物磷光體。活化劑離子（ Mn^{4+} ）亦作為配位中心，取代主體晶格（如 M）的一部分。主體晶格（包括平衡離子）可進一步修飾活化劑離子的激發和發射性質。

[0019] 多種無錳的錯合物氟化物可用以塗覆摻有錳的核氟化物（其為 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ）的個別粒子。此外，使用核材料的主體組成物（例如， K_2SiF_6 ）可為用於無錳塗覆的所欲選擇，此可避免錯失各種特點（如晶格參數、折射指數），否則會對所得之經塗覆的磷光體組成物的發射性質造成負面影響。但是， K_2SiF_6 因為其與水之溶解度/反應性，所以並非用於塗覆 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 之適合的塗覆材料。特別地， K_2SiF_6 可與水反應並在濕氣環境下降解。

[0020] 此處所用的“水溶解度”或“與水之溶解度”是指組成物與水之溶解度和反應性。一個實施態樣中，組成物可溶於水。一個實施態樣中，組成物可與水進行化學反應。例如， K_2SiF_6 不溶於水，而是與水反應並製造一些沉澱物/產物。

[0021] 曾針對數種式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物（其中 A 選自 Na、K、Rb、Cs、Li、Mg、Ag 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、La、鑷族元素、Bi 和其組合）與 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 磷光體的相容性（例如與主體材料 K_2SiF_6 的晶格相稱性和彼等於水中之溶解度）進行研究，以分析彼等的耐濕氣性。

[0022] 表 1 列出式 I 之無錳的錯合物氟化物的一些例子及其晶格參數和在水中之溶解度（以關於以下實例所述者測定）。觀察發現組成物樣品 2-7 所具有的晶格參數與 K_2SiF_6 相仿且具有可接受之與 K_2SiF_6 的晶格相稱度。此外，樣品 2、4 和 7 在水中的溶解度低於 K_2SiF_6 。

表 1

樣品	磷光體組成物	晶格參數	在水中之溶解度
1	K_2SiF_6	8.184	11 %
2	K_3AlF_6	8.405	1 %
3	Na_3AlF_6	7.962	12 %
4	K_2NaAlF_6	8.122	2 %
5	Rb_3AlF_6	8.5	-
6	$NaAg_2AlF_6$	7.94	22 %-
7	K_2LiAlF_6		5.21
8	Na_2LiAlF_6	7.639	3.5 %
9	Li_3AlF_6	11.98	-
10	Cs_2KAlF_6	8.88	-
11	Cs_2RbAlF_6	9.05	-
12	Cs_3AlF_6	9.212	-
13	$KMgAlF_6$	9.95	-

[0023] 因此，本發明的一些實施態樣提出一種磷光體組成物，其自令固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 與包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。A 可進一步包括 Li、Ag 或其組合，其量為約 50%。

[0024] 一些實施態樣中，一種磷光體組成物包含經包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物塗覆之 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。某些實施態樣中，無錳的氟化物包括式 $I:A_3[AlF_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K 和其組合。此外，一些實施態樣中，所欲地，式 $I:A_3[MF_6]$ 之無錳的錯合物氟化物組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。例如， K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。

[0025] 一些實施態樣中，無錳的錯合物氟化物進一步包括 K_2SiF_6 。製造用於塗覆 K_2SiF_6 粒子之 $A_3[MF_6]$ 的飽和溶液時之 K_2SiF_6 的添加量詳述於下文中。

[0026] 各種方法可用以製造摻錳或無錳的氟化物，取決於不同的起始物，可為提供在適當氧化態之錳活化劑之方法之類。一些較佳的方法述於美國專利案 7,497,973。

[0027] 本發明之實施態樣提供之耐濕氣經塗覆的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 磷光體組成物於對應於產物的各種吸收範圍，於電磁激發時具有強烈發紅光性。這些磷光體可以所欲地用於照明或顯示系統。本發明的一個實施態樣係針對照明設備，其包括徑向地偶合至光源之磷光體組成物。

[0028] 根據本發明之照明設備或發光組合品或燈 10 的截面圖示於圖 3。照明設備 10 包括半導體發射源，所示者為發光二極體（LED）晶片 12，和電力連接至 LED 晶片的導線 14。導線 14 可為藉較厚的導線框 16 承載的薄電線或者導線可為自支撐電極並可省略導線框。導線 14 提供 LED 晶片 1 電流並因此使其發射輻射。

[0029] LED 晶片 12 可為任何半導體藍或紫外光源，其能夠於其發射的輻射導向磷光體時製造白光。特別地，半導體光源可為發藍光的 LED 半導體二極體，其以式 $In_iGa_jAl_kN$ （其中 $0 \leq i$ ； $0 \leq j$ ； $0 \leq k$ 且 $i+j+k=1$ ）的氮化物半導體為基礎，其發射波長高於約 250 奈米並低於約 550 奈米。更特別地，晶片 12 可為近 UV 或發藍光的 LED，其

發射峰波長在約 400 至約 500 奈米範圍內。又更特別地，晶片 12 可為發射峰波長在約 440-460 奈米範圍內之發藍光的 LED。此 LED 半導體為此技術中已知者。

[0030] 雖然文中所討論之本發明之例示構造的一般討論係針對以無機 LED 為基礎的光源，但應理解，除非另外聲明，否則此 LED 晶片可以有機發光構造或其他放射源代替，且關於 LED 晶片或半導體之任何對照物僅為任何適當的發射源之例示。

[0031] 照明設備 10 中，磷光體材料 22 置於 LED 晶片 12 表面上，並徑向耦合至晶片 12。磷光體材料 22 可藉任何適當方法置於 LED 12 上。磷光體材料 22 包括含括了前文討論之經無錳的氟化物磷光體層塗覆的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子之組成物。徑向耦合意謂來自 LED 晶片 12 的輻射發射至磷光體，且此磷光體發射不同波長的輻射。特別的實施態樣中，LED 晶片 12 為藍 LED，且磷光體材料 22 包括根據本發明之方面之發紅光的磷光體和黃－綠磷光體（如摻有鈾的鈮鋁石榴石， Ce:YAG ）之摻合物。藉 LED 晶片 12 發射的藍光與藉磷光體材料 22 發射的紅和黃－綠光混合，此發光（箭頭 24 所指者）出現白光。

[0032] 對照圖 3，LED 晶片 12 可包封於機殼 18 內，該機殼 18 包封 LED 晶片和包封材料 20。機殼 18 可為，例如，玻璃或塑膠。LED 晶片 12 可藉包封材料 20 包封。包封材料 20 可為低溫玻璃、或熱塑性或熱固性聚合物、

或此技術已知的樹脂，例如，聚矽氧或環氧樹脂。此外，散射粒子可埋於包封材料 20 中。此散射粒子可為，例如，氧化鋁或氧化鈦。散射粒子有效地散射自 LED 晶片發射之有方向性的光，較佳地，吸收量可被忽略。替代的實施態樣中，燈 10 可以僅包含包封劑而無外殼 18。LED 晶片 12 可藉，例如，導線框 16、藉自支撐電極、藉機殼 18 底部、或藉放置於殼或導線框的支架（未示出）承載。

[0033] 圖 4 所示者為根據本發明之較佳方面之照明設備的第二個較佳構造。除非另外聲明，否則圖 3-5 之對應的數字（如圖 3 中的 12 和圖 4 中的 112）係關於各圖中之相對應的構造。圖 4 之實施態樣的構造類似於圖 3，但磷光體材料 122 散佈於包封材料 120 中，而非直接形成於 LED 晶片 112 上。磷光體（粉末形式）122 可散佈於包封材料 120 的單一區域或，更佳地，遍佈於包封材料的整體體積。藉 LED 晶片 112 發射的輻射（藉箭頭 126 表示）與磷光體 122 發射的光混合，此混合的光出現白光 124。若磷光體散佈於包封材料 120 中，則磷光體粉末可加至聚合物先質中，並環繞著 LED 晶片 112 裝載。聚合物先質可於之後固化以固化該聚合物。亦可使用其他已知的磷光體散佈方法，如轉移模塑。

[0034] 圖 5 所示者為根據本發明的一些較佳方面之照明設備的第三個可能的構造。圖 5 所示實施態樣的構造類似於圖 3 者，但磷光體材料 222 塗覆於機殼 218 表面

上，而非形成於 LED 晶片 212 上。雖然有需要時，磷光體材料 222 可塗覆於機殼的外表面上，但磷光體材料 222 較佳地塗覆於機殼 218 的內表面上。磷光體 222 可塗覆於機殼的全表面，或僅於機殼表面的頂部。LED 晶片 212 發射的輻射 226 與磷光體 222 發射的光混合，混合的光出現白光 224。當然，可合併圖 3-5 的構造，且磷光體可位於任二或所有三個位置，或在任何其他適當位置，如與機殼分離，或整合於 LED。

[0035] 一些實施態樣中，有須要時，磷光體材料包括一些額外的磷光體以製造色點、色溫或演色，即，磷光體之摻合物可用於照明設備。當在照明設備中與在約 250 至 550 奈米範圍內的藍或近 UV LED 發射輻射合併時，組合品所發射的所得光將為白光。其他磷光體（如綠、藍、橙、或其他顏色的磷光體）可用於摻合物以將所得光客製化為白光及製造較高的 CRI 光源。

[0036] 適合與經塗覆的磷光體組成物一起使用的磷光體包括，但不限於：

$((\text{Sr}_{1-z}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_z)_{1-(x+w)}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb})_w\text{Ce}_x)(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$,
 $0 < x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq w \leq x$;
 $(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CaSiG);
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}:\text{Ce}^{3+}$ ((Ca, Sr, Ce)₃(Al, Si)(O, F)₅ (SASOF));
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$;
 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot v\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ (其中 $0 < v \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$; $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$; $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$;
 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$; $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}$; $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$; $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Al}^{3+}$; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-\xi}\text{O}_{4-2\xi}:\text{Eu}^{2+}$

(其中 $0 \leq \xi \leq 0.2$); $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (其中 $0 \leq \alpha \leq 0.5$);
 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$;
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$;
 $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$;
 $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}, \text{Mo}^{6+}$;
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu:\text{Eu}^{2+}$ (其中 $2\beta+4\gamma=3\mu$); $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$;
 $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v}\text{Ce}_v\text{Ca}_{1+u}\text{Li}_w\text{Mg}_{2-w}\text{P}_w(\text{Si}, \text{Ge})_{3-w}\text{O}_{12-w/2}$ (其中 $-0.5 \leq u \leq 1$, $0 < v \leq 0.1$, 和
 $0 \leq w \leq 0.2$); $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\varphi}\text{Ca}_\varphi\text{Si}_4\text{N}_{6+\varphi}\text{C}_{1-\varphi}:\text{Ce}^{3+}$, (其中 $0 \leq \varphi \leq 0.5$); $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})$,
 摻有 Eu^{2+} 和/或 Ce^{3+} 的 α -SiAlON; β -SiAlON: Eu^{2+} ; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$; $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$; $\text{Ca}_{1-c-f}\text{Ce}_c\text{Eu}_f\text{Al}_{1+c}\text{Si}_{1-c}\text{N}_3$,
 (其中 $0 \leq c \leq 0.2$, $0 \leq f \leq 0.2$); $\text{Ca}_{1-h-r}\text{Ce}_h\text{Eu}_r\text{Al}_{1-h}(\text{Mg}, \text{Zn})_h\text{SiN}_3$, (其中 $0 \leq h \leq 0.2$, $0 \leq r \leq 0.2$);
 $\text{Ca}_{1-2s-t}\text{Ce}_s(\text{Li}, \text{Na})_t\text{Eu}_t\text{AlSiN}_3$, (其中 $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq t \leq 0.2$, $s+t > 0$); 和 $\text{Ca}_{1-\phi}\text{Ce}_\phi$
 $(\text{Li}, \text{Na})_\chi\text{Eu}_\phi\text{Al}_{1+\sigma-\chi}\text{Si}_{1-\sigma+\chi}\text{N}_3$, (其中 $0 \leq \sigma \leq 0.2$, $0 \leq \chi \leq 0.4$, $0 \leq \phi \leq 0.2$).

特別地，用於與經塗覆的磷光體組成物之摻合物之適當的磷光體為

$(\text{Ca}, \text{Ce})_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (CaSiG);
 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{4+x}\text{F}_{1-x}:\text{Ce}^{3+}$ ($(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{Al}, \text{Si})(\text{O}, \text{F})_5$ (SASOF));
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-\xi}\text{O}_{4.2\xi}:\text{Eu}^{2+}$ (其中 $0 \leq \xi \leq 0.2$);
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-\alpha}\text{O}_{12-3/2\alpha}:\text{Ce}^{3+}$ (其中 $0 \leq \alpha \leq 0.5$);
 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_\beta\text{Si}_\gamma\text{N}_\mu:\text{Eu}^{2+}$ (其中 $2\beta+4\gamma=3\mu$); $\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\varphi}\text{Ca}_\varphi\text{Si}_4\text{N}_{6+\varphi}\text{C}_{1-\varphi}:\text{Ce}^{3+}$, (其中
 $0 \leq \varphi \leq 0.5$); β -SiAlON: Eu^{2+} ; 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$.

更特別地，可含括於經塗覆的磷光體組成物之磷光體摻合物中之在藉 LED 晶片激發下，發射黃 - 綠光的磷光體為，例如，摻有 Ce 的 YAG $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_{5-x}\text{O}_{12-3/2x}:\text{Ce}^{3+}$ (其中 $0 \leq x \leq 0.5$)。

[0037] 磷光體摻合物中之個別磷光體各者的比將取決於所欲光輸出的特性而改變。可調整個別磷光體在各種實施態樣磷光體摻合物的相對比例，使得當其發射被摻合

和用於 LED 照光裝置時，所製造的可見光在 CIE 色度圖上具有預定的 x 和 y 值。所製得的光，例如，所具有 x 值在約 0.30 至約 0.55 範圍內，且 y 值在約 0.30 至約 0.55 的範圍內。但是，如所述者，各磷光體在磷光體組成物中之確實的密度和量可隨最終使用者的需求而改變。

[0038] 一個實施態樣提出製造磷光體組成物之方法。該方法包括令 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子與包括式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物混合，其中 A 選自 Na 、 K 、 Rb 和其組合；而 M 選自 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Gd 和其組合。可以先在酸中製備式 I 之無錳的氟化物的飽和溶液。用以製備飽和溶液的酸的例子可包括 HF 、 HCl 、 NH_4HF_2 、 NH_4F 或其組合。一些例子中， K_2SiF_6 進一步加至溶液中以中和過量的酸。通常，可添加約 30 重量%的 K_2SiF_6 。該溶液可經進一步過濾以移除任何過量的酸、未溶解的氟化物組成物、或二者。之後，該飽和溶液與固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 磷光體合併，並攪拌一段時間以形成漿料。此方法進一步包括過濾和清洗步驟，以於乾燥之前分離產物。清洗步驟可包括以丙酮清洗產物以防止褐化效應。產物可於之後經乾燥以回收所得的磷光體組成物。產物可以在乾燥箱氣氛中乾燥以回收或製得所得之具有經塗覆的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子之磷光體組成物的粉末。產物之乾燥可以在約 $10^\circ C$ 至約 $300^\circ C$ 進行，更特定於約 $50^\circ C$ 至約 $200^\circ C$ 進行。

實例

[0039] 以下實例僅為例示，不應對提出專利申請的本發明之範圍構成任何限制。

[0040] 根據美國專利案 7,497,973 所述程序，在 HF 溶液中，以約 70°C 的乾燥溫度製備 K_3AlF_6 、 K_2NaAlF_6 和摻有錳的 K_2SiF_6 。

[0041]

溶解度試驗

[0042] 0.1 克 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 各者與 10 毫升水合併。這些混合物維持約 24 小時，之後過濾。再度稱得磷光體之經過濾的量以計算它們在水中之溶解度。

[0043]

包括 K_3AlF_6 的飽和溶液 1 之製備

[0044] 15 克 K_3AlF_6 在 100 毫升約 48% HF 中在水浴中於 70-90°C 混合以製備飽和溶液。此溶液經過濾以移除任何過量的 K_3AlF_6 。

[0045]

包括 K_3AlF_6 的飽和溶液 2 之製備

[0046] 15 克 K_3AlF_6 在 100 毫升約 48% HF 中在水浴中於 70-90°C 混合以製備飽和溶液。此溶液經過濾以移除任何過量的 K_3AlF_6 。4.5 克 K_2SiF_6 混入 100 毫升 K_3AlF_6 飽和溶液中。此溶液經再度過濾以移除任何過量的 K_2SiF_6 。

[0047]

包括 K_2NaAlF_6 的飽和溶液 3 之製備

[0048] 6 克 K_2NaAlF_6 在 100 毫升約 48% HF 中在水浴中於 70-90°C 混合以製備飽和溶液。此溶液經過濾以移除任何過量的 K_2NaAlF_6 。

[0049]

包括 K_2NaAlF_6 的飽和溶液 4 之製備

[0050] 6 克 K_2NaAlF_6 在 100 毫升約 48% HF 中在水浴中於 70-90°C 混合以製備飽和溶液。此溶液經過濾以移除任何過量的 K_2NaAlF_6 。4.5 克 K_2SiF_6 混入 100 毫升 K_2NaAlF_6 飽和溶液中。此溶液經再度過濾以移除任何過量的 K_2SiF_6

[0051] 包括經塗覆的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粒子之磷光體組成物之製備：

[0052] 樣品 1：飽和溶液 1 倒在在置於水浴中且，在一些例子中，在油浴中之燒杯中的 3 克 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粉末上。於傾倒時，連續攪拌此溶液。此混合物於室溫攪拌約 1 分鐘至約 5 分鐘。回收的漿料經過濾，之後以丙酮清洗。所得產物最終在乾燥箱氣氛中於約 100°C 乾燥。

[0053] 藉由使用飽和溶液 2、3 和 4，以與用於樣品 1 所述之相同的方法製備樣品 2、3 和 4。

[0054] 比較用樣品之製備：15 克 K_2SiF_6 在 100 毫升約 48% HF 中在水浴中於 70-90°C 混合以製備飽和溶液。此溶液經過濾以移除任何過量的 K_2SiF_6 。此飽和溶液之後與 3 克 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 粉末以關於樣品 1 所述之相同的方法

合併。

[0055] 濕氣試驗：藉由使用 25% 水，餘者是 IPA，製備水和 IPA 之混合物。水和 IPA 在 60 毫升的瓶中混合 5 分鐘。1 克樣品 1-4 和比較用樣品中之各者分別加至 IPA 和水之混合物中，之後樣品 1-4 和比較用樣品之各者在齒條研磨機中無任何介質地翻滾。這些樣品靜置 15 小時。

[0056] 熱安定性試驗：樣品 1-4 和比較用樣品留在銅坩鍋中並於約 400°C 的溫度在石英爐中於氬氣氛中約 2 小時。

[0057]

光譜儀測定（發光強度測定）

[0058] 之後，使用螢光光譜，測定以上樣品的發光強度，以定出以上樣品的特徵。所有的樣品於 450 奈米激發，以測定發光強度。表 2 列出在樣品 1-4 和比較用樣品的進行過濕氣試驗和熱安定試驗之後，發光強度測定，即，量子效率（QE）和吸收度（Abs）的結果。觀察到包括經無錳的氟化物（包括 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 ）塗覆之 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子的樣品 1-4 所展現的量子效率與比較用樣品相仿，此意謂樣品 1-4 保留核磷光體 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的發光性質。此外，因為 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 在水中的溶解度較低，所以預期相較於摻有錳的核材料 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 和比較用樣品，樣品 1-4 具有高可靠性（例如，於高溫度和濕氣條件的高安定性）。

表 2

	樣品	QE	Abs
濕氣試驗之後	樣品 1	101	70
	樣品 2	94	69
	樣品 3	96	72
	樣品 4	104	69
	比較用樣品	96	72
熱安定性試驗 之後	樣品 1	95	59
	樣品 2	107	55
	樣品 3	105	54
	樣品 4	116	50
	比較用樣品	98	57

[0059] 文中以例示和描述本發明的僅某些特點，熟習此技術者將想到許多修飾和變化。因此，應理解所附申請專利範圍用以涵蓋落在本發明之真實精神內之所有的此修飾和變化。

【符號說明】

[0060]

- 10：照明設備
- 12：發光二極體晶片
- 14：導線
- 16：導線框
- 18：機殼
- 20：包封材料
- 22：磷光體材料
- 24：箭頭
- 112：發光二極體晶片

114：導線

116：導線框

118：機殼

120：包封材料

122：磷光體材料

124：白光

126：箭頭

212：發光二極體晶片

214：導線

216：導線框

218：機殼

220：包封材料

222：磷光體材料

224：白光

226：箭頭

I659087

發明摘要

※申請案號：103143909

※申請日：103 年 12 月 16 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

耐濕氣之磷光體組成物及相關方法

Moisture-resistant phosphor compositions and associate methods

【中文】

一種磷光體組成物，其自令固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 與包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合。其中式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性。亦提出一種包括該磷光體組成物之照明設備。

【英文】

A phosphor composition is derived from combining $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ in solid form with a saturated solution of a manganese-free complex fluoride including a composition of formula $I:A_3[MF_6]$, where A is selected from Na, K, Rb, and combinations thereof, and M is selected from Al, Ga, In, Sc, Y, Gd, and combinations thereof. The composition of formula $I:A_3[MF_6]$ has a water solubility lower than a water solubility of K_2SiF_6 . A lighting apparatus including the phosphor composition is also provided.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：照明設備

12：發光二極體晶片

14：導線

16：導線框

18：機殼

20：包封材料

22：磷光體材料

24：箭頭

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

圖 式



圖 1
(以前技術)

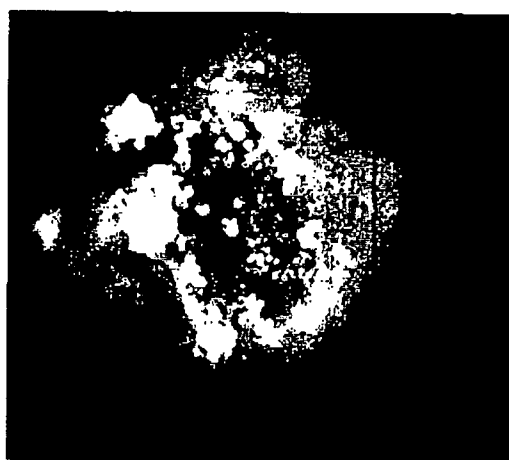


圖 2

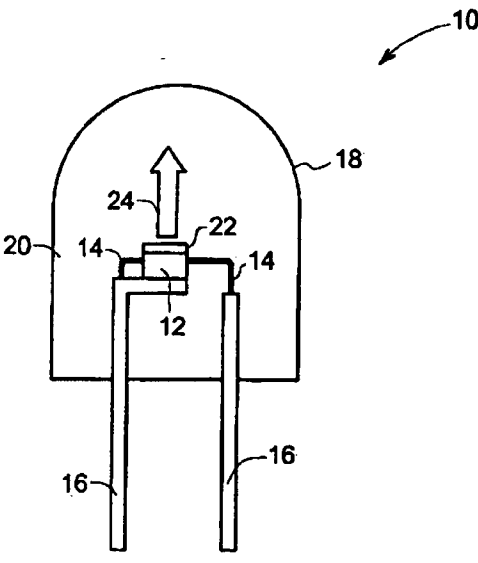


圖 3

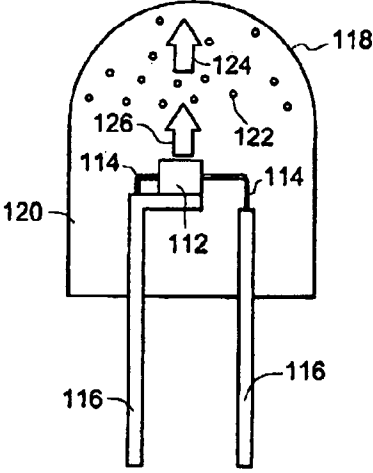


圖 4

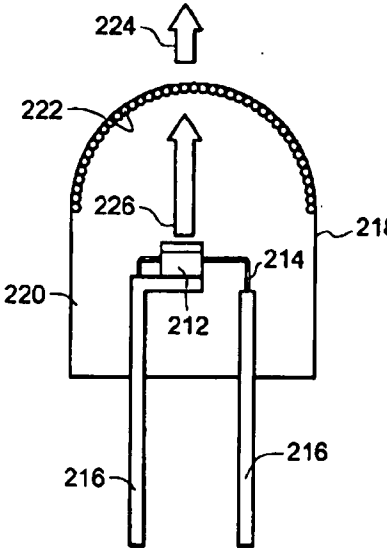


圖 5

申請專利範圍

1. 一種磷光體組成物，其包含經包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物塗覆之 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合，其中該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性及該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物具有界於 7.94 至 8.5 之晶格參數。

2. 如申請專利範圍第 1 項之磷光體組成物，其中該無錳的錯合物氟化物係式 $I:A_3[AlF_6]$ ，其中 A 選自 Na、K、和其組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項之磷光體組成物，其中該無錳的錯合物氟化物進一步包含 K_2SiF_6 ，以無錳的氟化物重量計，其量低於約 50 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之磷光體組成物，其中在水中的溶解度低於 K_2SiF_6 在水中的溶解度之式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物是 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 。

5. 一種照明設備，其包含：

光源；和

磷光體組成物，其徑向地偶合至光源，該磷光體組成物包含經包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物塗覆之 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 粒子，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合，其中該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性及該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物具有介於 7.94 至 8.5 之晶格參數。

6. 如申請專利範圍第 5 項之照明設備，其中該無錳的錯合物氟化物包含式 $I:A_3[AlF_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K、和其組合。

7. 如申請專利範圍第 5 項之照明設備，其中該光源係半導體發光二極體（LED），其發射具有峰波長在約 370 至約 500 奈米範圍內的輻射。

8. 如申請專利範圍第 5 項之照明設備，其進一步包含環繞光源的包封材料和在機殼內的磷光體組成物。

9. 如申請專利範圍第 5 項之照明設備，其中該磷光體組成物置於該光源表面上。

10. 如申請專利範圍第 8 項之照明設備，其中該磷光體組成物分散於包封材料中。

11. 如申請專利範圍第 5 項之照明設備，其中該磷光體組成物進一步包含經 Ce^{3+} 活化的石榴石、經 Eu^{2+} 活化的鹼土金屬原矽酸鹽、或經 Ce^{3+} 活化的 $(Sr,Ca,Ba)_3(Si,Al)O_4(F,O)$ 中之至少一者。

12. 一種方法，其包含：

令包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液（其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合）與固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 磷光體合併以形成漿料，其中該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性及該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物具有介於 7.94 至 8.5 之晶格參數；

過濾該漿料；和

自該漿料分離產物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該無錳的錯合物氟化物進一步包含 K_2SiF_6 ，以該無錳的氟化物重量計，其量低於約 50 重量%。

14. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中製備飽和溶液包含在選自至少 HF、HCl、 NH_4HF_2 和 NH_4F 的酸中製備飽和溶液。

15. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中合併包含在持續攪拌時，將飽和溶液倒在容器中之固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 上。

16. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中分離該產物包含乾燥該漿料。

17. 一種磷光體組成物，其自令固體形式的 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 與包含式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物之無錳的錯合物氟化物之飽和溶液合併而得，其中 A 選自 Na、K、Rb 和其組合；而 M 選自 Al、Ga、In、Sc、Y、Gd 和其組合，其中該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物的水溶性低於 K_2SiF_6 的水溶性及該式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物具有介於 7.94 至 8.5 之晶格參數。

18. 如申請專利範圍第 17 項之磷光體組成物，其中該無錳的錯合物氟化物包含式 $I:A_3[AlF_6]$ 組成物，其中 A 選自 Na、K、和其組合。

19. 如申請專利範圍第 17 項之磷光體組成物，其中該無錳的錯合物氟化物進一步包含 K_2SiF_6 ，以該無錳的氟化物重量計，其量低於約 50 重量%。

20. 如申請專利範圍第 17 項之磷光體組成物，其中該在水中的溶解度低於 K_2SiF_6 在水中的溶解度之式 $I:A_3[MF_6]$ 組成物是 K_3AlF_6 和 K_2NaAlF_6 。