



(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 I836097 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：109120298

(22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 17 日

(51) Int. Cl. : C09K11/61 (2006.01)

(30) 優先權：2019/06/21 日本 2019-115770

(71) 申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本

(72) 發明人：市川真義 ICHIKAWA, MASAYOSHI (JP)

(74) 代理人：周良吉；鄭昕怡

(56) 參考文獻：

TW	201430100A	TW	201723149A
CN	105038776A	CN	105950143A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：1 共 26 頁

(54) 名稱

螢光體和螢光體之製造方法

(57) 摘要

本發明之一態樣在於提供一種螢光體之製造方法，係含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 之螢光體之製造方法，具有下列步驟：使氟化物螢光體與包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之溶液接觸。

One aspect of the invention provides a method for producing a phosphor that contains $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, the method including a step of bringing a fluoride phosphor into contact with a solution containing a potassium-containing compound, a reducing agent and a silicon compound.



I836097

【發明摘要】

【中文發明名稱】 螢光體和螢光體之製造方法

【英文發明名稱】 PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR

【中文】

本發明之一態樣在於提供一種螢光體之製造方法，係含 $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 之螢光體之製造方法，具有下列步驟：使氟化物螢光體與包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之溶液接觸。

【英文】

One aspect of the invention provides a method for producing a phosphor that contains $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$, the method including a step of bringing a fluoride phosphor into contact with a solution containing a potassium-containing compound, a reducing agent and a silicon compound.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 螢光體和螢光體之製造方法

【英文發明名稱】 PHOSPHOR AND METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR

【技術領域】

【0001】

本發明係關於螢光體和螢光體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

發光二極體(LED)已廣泛地運用於影像顯示裝置、顯示器之背光燈、照明等。使用LED之影像顯示裝置，一般係使用具有藍色發光二極體及黃色螢光體之LED。近年來，對於影像顯示裝置有高演色化之需求，因此，目前已逐漸併用綠色螢光體及紅色螢光體來取代黃色螢光體。考量改善演色性的觀點，已開始各種紅色螢光體的探討。

【0003】

此外，對於使用了LED之影像顯示裝置等要求有優異之耐濕性能。因此，用於LED之螢光體亦需要有優異之耐濕性。另一方面，就紅色螢光體已知的經 Mn^{4+} 活化的氟化物螢光體(例如， $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 等)，耐濕性未必令人滿意，已有人在探討氟化物螢光體之耐濕性的改善。

【0004】

例如，專利文獻1提出了一種氟化物螢光體之製造方法，係經4價之Mn活化，能吸收可見光之短波長側之光而發出紅色光的通式 $K_2[M_{1-a}Mn^{4+}_aF_6]$ (惟M係選自於由Ti、Zr、Hf、Si、Ge及Sn中之至少1種，a係 $0 < a < 0.2$)表示之氟化物螢光體之製造方法，包括下述步驟：將至少含有Mn及F之溶液、至少含有K及F之溶液、至少含有Si及F之溶液予以混合，而形成組成為前述通式表示之螢光體核；及將前述螢光體核與含有還原劑之溶液予以混合，於螢光體核形成就4價Mn之濃度而言較螢光體粒子之內部區域為低之表面區域。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2015-028148號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

本發明之目的在於提供耐濕可靠性優異之螢光體之製造方法。本發明另一目的在於提供耐濕可靠性優異之螢光體。

[解決課題之手段]

【0007】

本發明之一態樣在於提供一種螢光體之製造方法，係含 $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 之螢光體製造方法，包括下述步驟：使氟化物螢光體與包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之溶液接觸。

【0008】

上述螢光體之製造方法，具有將氟化物螢光體和包含上述特定之成分之溶液接觸之步驟，藉此，可製造出耐濕可靠性優異之螢光體。

【0009】

上述含鉀化合物，亦可含有選自於由乙酸鉀、硝酸鉀、及氫氧化鉀構成之群組中之至少1種。

【0010】

上述還原劑，亦可含有過氧化氫。

【0011】

上述溶液，亦可含有選自於水及醇構成之群組中之至少1種。

【0012】

上述矽化合物，亦可含有通式： $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 表示之化合物。上述通式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地表示一價之烴基。

【0013】

本發明之一態樣在於提供一種螢光體，具有：含 $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 之本體部、以及附著於上述本體部且含矽及氧之被覆部；利用X射線光電子分光法對於上述螢光體之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例為0.52以上，上述本體部中之矽相對於鉀之比例比起上述被覆部中之矽相對於鉀之比例為低。

【0014】

上述螢光體，由於在本體部之表面具有預定之被覆部，故耐濕可靠性優異。

【0015】

利用X射線光電子分光法進行測定而得到的上述螢光體之氧相對於鉀之比例亦可為0.20以上。

[發明之效果]

【0016】

依據本發明，可提供耐濕可靠性優異之螢光體之製造方法。依據本發明，還可提供耐濕性優異之螢光體。

【圖式簡單說明】

【0017】

[圖1]表示螢光體之一例之示意剖面圖。

【實施方式】

【0018】

以下，依據情形參照圖式，針對本發明之實施形態進行說明。惟，下列之實施形態僅用以說明本發明之例示，本發明並非受限於以下內容。此外，上下左右等之位置關係，若未特別說明，為基於圖式表示之位置關係。進一步，各要素之尺寸比率並未受限於圖式之圖示的比率。

【0019】

本說明書中之例示之材料，若未特別說明，可使用單獨1種或將2種以上組合使用。組成物中之各成分之含量，有多數屬於組成物中之各成分的物质存在時，若未特別說明，係指存在於組成物中之該多數之物質之合計量。

【0020】

螢光體之製造方法之一實施形態，係含 $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 之含螢光體之製造方法，具有下列步驟：使氟化物螢光體與包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之溶液接觸。

【0021】

依據上述螢光體之製造方法，可製造一種螢光體，具有：含 $K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 之本體部、以及附著於上述本體部之表面並含有矽及氧之被覆部。所製造的螢光體，由於在氟化物螢光體之表面之至少一部分具有被覆部，故耐濕可靠性優異。本說明書中之耐濕可靠性，係意指將依據本說明書之實施例中所記載之方法進行測定而得到的內部量子效率之維持率作為指標來進行評價之性能。

【0022】

將上述氟化物螢光體與上述溶液接觸之步驟，例如，可為將上述氟化物螢光體分散於上述溶液中之方法，亦可為對於上述氟化物螢光體噴灑上述溶液之方法。上述步驟中，亦可適當地調整摻合氟化物螢光體、含鉀化合物、還原劑、矽化合物之順序。亦即，可為對於包含了含鉀化合物及還原劑之溶液添加氟化物螢光體及矽化合物之順序，亦可為對於包含了含鉀化合物及還原劑之溶液添加氟化物螢光體後再添加矽化合物之順序。

【0023】

使上述氟化物螢光體與上述溶液接觸之步驟，若係對於包含了含鉀化合物及還原劑之溶液添加氟化物螢光體及矽化合物之方法時，該步驟於攪拌溶液之狀態下進行一定的時間較理想。上述步驟，例如，係對於包含了含鉀化合物及還原劑之溶液添加氟化物螢光體及矽化合物並攪拌約1分鐘~72小時後，靜置約1~30分鐘而得到螢光體之步驟較理想。攪拌時間可因應溶液之pH、矽化合物之

種類及摻含量等而進行調整。攪拌時間，考量反應性及生產性的觀點，為3~24小時較理想。藉由將上述氟化物螢光體與上述溶液接觸之步驟而得到的螢光體，例如，可利用過濾、離心分離、及傾析等來進行固液分離並回收。

【0024】

氟化物螢光體，可為係 K_2SiF_6 表示之氟化物且係4價之元素位之一部分經錳取代者。氟化物螢光體，亦可其構成元素即鉀(K)、矽(Si)、氟(F)、及錳(Mn)之一部分取代成其他元素，亦可經價數不同之元素取代而使結晶中之元素一部分欠缺。其他元素，例如，亦可為選自於由鈉(Na)、鍺(Ge)、鈦(Ti)、及氧(O)構成之群組中之至少一種。

【0025】

氟化物螢光體，可使用市售之商品，亦可使用特別製備之物。亦即，上述螢光體之製造方法，亦可更包括製備氟化物螢光體之步驟。上述螢光體之製造方法除了製備氟化物螢光體之步驟以外，亦可更具有將製備之氟化物螢光體洗淨之步驟，乾燥步驟，及分級之步驟等。

【0026】

製備氟化物螢光體之步驟，例如，可為製備使氫氟酸或氟矽酸水溶液中溶解有成為鉀源之化合物、成為矽源之化合物、成為氟源之化合物及成為錳源之化合物等之溶液，將該溶液加熱並使其蒸發乾固而製備出氟化物螢光體之步驟，亦可為將上述溶液冷卻來析出氟化物螢光體而製備氟化物螢光體之步驟，或為對於上述溶液添加上述氟化物螢光體之貧溶劑而降低氟化物螢光體之溶解度來析出氟化物螢光體以製備氟化物螢光體之步驟等。

【0027】

成為鉀源之化合物，可列舉例如：鉀之氫氟化物(例如， KHF_2 等)及鉀之氟化物(例如， KF 等)等。成為矽源之化合物，可列舉例如：二氧化矽(SiO_2)、矽氟化氫(H_2SiF_6)、及矽氟化鉀(K_2SiF_6)等。氫氟酸及矽氫氟酸水溶液，能使成為鉀源之化合物溶解，還可成為氟源。又，使用氫氟酸水溶液時，氫氟酸之濃度，例如，可為40~70質量%。使用氫氟酸時，處理其之器具等，為化學性穩定之氟樹脂製較理想。藉由使用氟樹脂製之器具等，可抑制雜質的混入。

【0028】

成為錳源之化合物，例如，亦可含有供給+7價以下之錳之化合物，為含有可供給+4價以下之錳之化合物較理想，更理想為含有可供給+4價之錳之化合物，還更理想為可供給+4價之錳之化合物。成為錳源之化合物，宜含有容易溶解於氫氟酸等之溶劑中而可在水溶液中形成 MnF_6^{2-} 錯離子之化合物，更理想為含有可在通式： K_2SiF_6 表示之氟化物結晶中固溶+4價之錳之 K_2MnF_6 ，還更理想為 K_2MnF_6 。

【0029】

可因應製造的螢光體的用途等而調整氟化物螢光體之粒徑。氟化物螢光體之體積中值粒徑(D50)，例如，可為5~30 μm 、10~30 μm 、20~30 μm 、或25~30 μm 。藉由氟化物螢光體之體積中值粒徑(D50)為30 μm 以下，在製造LED元件等時，可抑制螢光體和樹脂之混合物於灌裝用噴嘴發生阻塞等不便之處。又，氟化物螢光體之體積中值粒徑(D50)，除了上述之較大之體積中值粒徑(D50)之外，例如，亦可為0.1~5 μm 、或1~5 μm 。本說明書中之體積中值粒徑(D50)，係指由依據JIS Z 8825：2013記載之雷射繞射散射法進行測定之體積基準之累積分布曲線而得到的值。

【0030】

和氟化物螢光體接觸的溶液，包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物。含鉀化合物、還原劑及矽化合物，例如，可呈一部分或全部分散於溶液中之狀態，亦可呈完全溶解及電離等狀態。

【0031】

含鉀化合物，可為提升與氟化物螢光體接觸之溶液中之鉀(K)濃度的化合物。藉由上述溶液包含了含鉀化合物，可抑制氟化物螢光體與溶液接觸時溶解且氟化物螢光體之結晶結構等崩壞。含鉀化合物，為含有選自於由乙酸鉀、硝酸鉀、及氫氧化鉀構成之群組中之至少1種較理想，更理想為含有乙酸鉀。

【0032】

還原劑，可為在使氟化物螢光體與上述溶液接觸之步驟中，可將氟化物螢光體所含之錳進行還原之化合物。上述氟化物螢光體，例如，藉由與水及大氣中之水分等接觸，其之一部分會水解且在氟化物螢光體之表面形成含錳之有色之化合物(例如，黑色之化合物)。形成如此之有色之化合物的話，會有氟化物螢光體或上述螢光體之光學特性降低之可能性。因此，對於氟化物螢光體的處理宜不使用水較理想。反觀，本發明之螢光體之製造方法中，藉由上述溶液含有還原劑，可抑制有色之化合物的形成，即使在溶劑中使用水，仍可製造光學特性優異之螢光體。

【0033】

還原劑，係與矽化合物不同之化合物，為不含矽之化合物較理想。還原劑亦可含有選自於由產生羥基自由基之化合物構成之群組中之至少1種。產生羥基自由基之化合物，可列舉例如，過氧化氫等。還原劑為含有過氧化氫較理想，

更理想為過氧化氫。過氧化氫可抑制對於氟化物螢光體本身的影響並還原價數為4以下之錳。

【0034】

矽化合物係含有氧及矽之化合物，並且係可在氟化物螢光體之表面之至少一部分形成被覆部之化合物。矽化合物，例如，亦可含有通式： $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 表示之化合物。上述通式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地表示一價之烴基。此處， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 可相同，亦可不同。上述一價之烴基，例如，可為碳數1~12之烷基等。就上述烷基而言，例如，可為甲基、乙基、丙基、丁基、及戊基等直鏈狀之烷基。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 可因應矽化合物之反應性的調整；以及上述溶液含有之氟化物螢光體之濃度、上述溶液之溫度、及pH等而進行調整。

【0035】

矽化合物，例如，可為原矽酸四烷基酯等。就原矽酸四烷基酯而言，可列舉例如：原矽酸四甲酯(TMOS)、原矽酸四乙酯(TEOS)，及原矽酸四丙酯(TPOS)等。矽化合物含有原矽酸四乙酯較理想，原矽酸四乙酯更理想。矽酸四乙酯，可容易取得且可輕易控制反應。

【0036】

上述溶液，除了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之外，亦可含有其他成分。就其他成分而言，例如，可含有水等之溶劑、pH調整劑、及界面活性劑等。

【0037】

溶劑，例如，亦可含有選自於由水及醇構成之群組中之至少1種。雖然氟化物螢光體的處理中不使用水會較理想，惟如上述，本發明之螢光體之製造方法

中，由於上述溶液含有還原劑，故能夠使用水。此外，藉由上述溶液含有水，可更促進矽化合物之反應。溶劑為含有水及醇之混合溶劑較理想，更理想為水及醇之混合溶劑。藉由上述溶液含有水及醇，可製造耐濕可靠性更優異之螢光體。醇，例如，可為碳數1~5之直鏈狀醇。醇，更具體而言，可含有選自於由甲醇、乙醇、及丙醇構成之群組中之至少1種。為混合溶劑時，甲醇之含量，按混合溶劑總量基準計，例如，可為10質量%以上、15質量%以上、或30質量%以上，且可為60質量%以下或50質量%以下。為混合溶劑時，宜將甲醇之含量調整在上述之範圍內較理想，就混合溶劑總量基準計，例如，可為10~60質量%、10~50質量%、或15~50質量%。

【0038】

pH調整劑，可列舉例如：乙酸、鹽酸、氨、及乙酸銨等。藉由上述溶液含有pH調整劑，可容易地調整矽化合物之反應速度。pH調整劑，為含有乙酸較理想。

【0039】

界面活性劑，例如，陽離子型界面活性劑等。陽離子型界面活性劑，例如，可為十六烷基三甲基溴化銨、十六烷基三甲基氯化銨、聚乙烯吡咯烷酮等。藉由上述溶液含有界面活性劑，可容易地調整螢光體之表面狀態，可製造耐濕可靠性更優異之螢光體。

【0040】

上述溶液中之含鉀化合物之含量，例如，按氟化物螢光體100質量份基準計，可為1質量份以上、4質量份以上、10質量份以上、或13質量份以上。上述溶液中之含鉀化合物之含量，例如，按氟化物螢光體100質量份基準計，可為30

質量份以下、或25質量份以下。上述溶液中之含鉀化合物之含量可調整為上述之範圍內，例如，按氟化物螢光體100質量份基準計，可為1~30質量份、1~25質量份、4~25質量份、10~25質量份、或13~25質量份。

【0041】

上述溶液中之還原劑之含量，可因應氟化物螢光體含有之錳之總量而調整。上述溶液中之還原劑之含量，較理想地，按氟化物螢光體含有之錳之總量基準計，為100質量份以上。上述溶液中之還原劑之含量之上限值，無特別限制，例如，可為3000質量份以下或1500質量份以下。上述溶液中還原劑之含量可調整為上述之範圍內，例如，可為100~3000質量份、或100~1500質量份。

【0042】

上述溶液中之矽化合物之含量，可因應氟化物螢光體之體積中值粒徑(D50)、上述溶液之溫度及pH等而調整。上述溶液中之矽化合物之含量，相對於氟化物螢光體(D50：5 μ m)100.0質量份，例如，可為0.02~3.0mol，相對於氟化物螢光體(D50：30 μ m)100.0質量份，例如，可為0.004~0.3mol。藉由將矽化合物之含量設為上述下限值以上，可更提升得到的螢光體之耐濕可靠性。藉由將矽化合物之含量設為上述上限值以下，可更高水平地兼備得到的螢光體的耐濕可靠性及發光特性。

【0043】

上述之螢光體之製造方法，除了將上述氟化物螢光體和上述溶液接觸之步驟以外，例如，亦可在上述步驟之後，具有將螢光體進行加熱處理之步驟及解碎之步驟等。將螢光體進行加熱處理之步驟，係將上述氟化物螢光體和上述溶液接觸而得到的螢光體進行加熱，從而減少溶劑等之含量之步驟。將螢光體進

行加熱處理之步驟，例如，可為乾燥步驟。可將乾燥步驟中之加熱處理之溫度作為乾燥溫度，乾燥步驟中之加熱處理之時間作為乾燥時間。加熱處理之溫度，例如，可為250°C以下、200°C以下、150°C以下或100°C以下，亦可為60°C以上或80°C以上。藉由將加熱處理溫度設定為上述上限值以下，可抑制得到的螢光體之耐濕可靠性的降低。加熱處理之溫度可調整在上述之範圍內，例如，可為60~250°C、60~200°C、60~150°C、60~100°C、或80~100°C。加熱處理之時間，例如，可為1分鐘~24小時，考量螢光體之水分減少率及生產性等的觀點，為2~10小時較理想。

【0044】

螢光體之一實施形態，係具有：含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 之本體部、以及附著於上述本體部且含矽及氧之被覆部，利用X射線光電子分光法對於上述螢光體之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例為0.52以上，上述本體部中之矽相對於鉀之比例比起上述被覆部中之矽相對於鉀之比例為低。

【0045】

圖1係表示螢光體之一例之示意剖面圖。螢光體10具有：本體部2、以及設置於本體部2之表面2a上之被覆部4。圖1中之被覆部4，雖由附著於本體部2之表面2a上之附著物4a之集合體之例表示，但被覆部4亦可為均勻地設置於本體部2之表面2a上之層(例如，多數之附著物4a成為一體而形成之層)。此外，圖1中之被覆部4，雖由被覆本體部2之表面整面之例表示，但亦可被覆本體部2之表面之至少一部分。

【0046】

利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例(Si/K)為0.52以上，也可為0.55以上、0.60以上、0.70以上、或0.80以上。藉由螢光體10之表面中之矽相對於鉀之比例為0.52以上，螢光體10會有優異耐濕可靠性。利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例(Si/K)，例如，可為2.5以下、或1.25以下。藉由上述螢光體10之矽相對於鉀之比例為2.5以下，螢光體10可維持良好之光學特性。可將利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例(Si/K)調整為上述之範圍內，例如，可為0.52~2.5、0.55~2.5、0.60~2.5、0.70~2.5、0.80~2.5、或0.8~1.25。上述之矽相對於鉀之比例，係意指利用X射線光電子分光法對於螢光體10進行測定之組成分析之結果而得到的鉀及矽之比例而算出之值。本說明書中之利用X射線光電子分光法的測定，係依據後述之實施例記載之條件而進行。

【0047】

利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的氧相對於鉀之比例(O/K)，例如，可為0.20以上、0.30以上、0.50以上、0.70以上、或0.80。利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的氧相對於鉀之比例(O/K)，例如，可為4.0以下、或1.5以下。藉由螢光體10之氧相對於鉀之比例為4.0以下，螢光體10可維持良好之光學特性。利用X射線光電子分光法對於螢光體10之表面進行測定而得到的氧相對於鉀之比例(O/K)可調整為上述之範圍內，例如，可為0.20~4.0、0.30~4.0、0.50~4.0、0.70~4.0、0.80~4.0、0.70~1.5、或0.80~4.0。

【0048】

本體部2中之矽相對於鉀之比例(Si/K)比起被覆部4中之矽相對於鉀之比例為低。本體部2之矽相對於鉀之比例，係來自於上述氟化物螢光體中之矽相對於鉀之比例。為 K_2SiF_6 時，其值理論上為0.5，因應製備條件而有變動，一般為0.4~0.5。

【0049】

螢光體10之內部量子效率，例如，可設為80%以上。螢光體10，在暴露於高溫高濕環境之試驗(溫度：60°C、濕度：90%RH之條件下進行25小時，曝曬試驗)之後，內部量子效率可維持70%以上。螢光體10之內部量子效率，在上述暴露於高溫高濕環境之試驗之後仍可充分維持初期之內部量子效率。試驗後之內部量子效率相對於上述曝曬於高溫高濕環境之試驗前之內部量子效率之維持率，例如，可為90%以上、93%以上、或95%以上，耐濕可靠性優異。

【0050】

以上，針對一些實施形態進行說明，針對共通之構成可適用彼此之說明。此外，本發明並未有任何受限於上述實施形態。

[實施例]

【0051】

參照實施例及比較例來更詳細地說明本發明之內容，但本發明並不受限於下述實施例。

【0052】

(實施例1)

[KMF(K_2MnF_6)之製備]

在容量為2000mL之氟樹脂製燒杯中，秤量800mL之氫氟酸(濃度：40質量%)，並將260.00g之氟化氫鉀粉末(關東化學股份有限公司製)及12.00g之過錳酸鉀粉末(關東化學股份有限公司製)溶解於其中，從而製備出氫氟酸水溶液。利用電磁攪拌器邊攪拌得到的氫氟酸水溶液，並持續慢慢滴加8mL之過氧化氫水(濃度：30質量%，關東化學股份有限公司製)至其中。過氧化氫水之滴加量超過一定量的時點，會開始析出黃色粉末，可確認到燒杯內之溶液顏色從紫色開始變化。

【0053】

溶液變色後持續攪拌溶液一段時間後，停止攪拌使析出粉末沉澱。析出粉末沉澱時去除上清液，之後添加甲醇(關東化學股份有限公司製)至燒杯，攪拌溶液。然後，停止攪拌溶液使析出粉末再度沉澱，去除上清液，再度添加甲醇並攪拌。持續重複上述之操作直到燒杯內之溶液成為中性為止。燒杯內之溶液成為中性的時點再度使析出粉末沉澱，藉由過濾而回收析出粉末。將經回收之析出粉末進行乾燥來去除甲醇。藉此，得到19.00g之 K_2MnF_6 粉末。 K_2MnF_6 粉末的製備係在常溫下進行。

【0054】

[氟化物螢光體：KSF(K_2SiF_6)的製備]

使用如上述而製備之 K_2MnF_6 粉末，藉由以下表示之方法製備KSF。首先，在容量為500mL之氟樹脂製燒杯中，稱量200mL之氫氟酸(濃度：55質量%，史鐵勒傑米華股份有限公司製)，並將25.6g之氟化氫鉀粉末(富士軟片和光純藥股份有限公司製)溶解於其中而製備出氫氟酸水溶液。邊攪拌得到的氫氟酸水溶液，邊添加6.9g之二氧化矽粉末(電化股份有限公司製，商品名：FB-50R)、及1.2g之

上述 K_2MnF_6 粉末。將二氧化矽粉末添加至溶液時，可肉眼確認到立即開始產生黃色粉末($K_2SiF_6 : Mn^{4+}$ 表示之化合物)。又，將二氧化矽粉末添加至溶液會因溶解熱的發生而讓溶液溫度上升，從添加二氧化矽粉末開始至約3分鐘後會到達最高溫度，之後，溶液溫度會降至常溫為止。可認為其為伴隨著二氧化矽粉末的溶解完成之指標。

【0055】

二氧化矽粉末完全溶解後，持續攪拌溶液一陣子讓黃色粉末的析出完成。藉由結束攪拌並靜置溶液來讓黃色粉末沉澱。之後，去除上清液，使用氫氟酸(史鐵勒傑米華股份有限公司製)及甲醇(關東化學股份有限公司製)，將黃色粉末洗淨。洗淨後，藉由過濾而回收黃色粉末。將經回收之黃色粉末乾燥後，使用網目為 $75\mu m$ 之尼龍製篩進行分離，得到通過篩之粉末之 $20.3g$ 之黃色粉末狀之KSF(氟化物螢光體)。上述KSF之體積中值粒徑(D50)為 $28\mu m$ 。

【0056】

[螢光體之製造]

對於依據上述方式而製備的KSF(氟化物螢光體)，使用包含了含鉀化合物、錳還原劑及矽化合物之溶液進行處理，從而製備螢光體。具體而言，如下述。首先，在容器中，秤量 $0.14g$ 之乙酸鉀(AcK)、 $1g$ 之過氧化氫水(H_2O_2 ，濃度：30質量%，關東化學股份有限公司製)、 $6.8g$ ($23.1mmol$)之四乙氧基矽烷(TEOS，關東化學股份有限公司製)、 $0.839g$ 之乙酸(AcOH)、及 $470g$ 之離子交換水，從而製備出水溶液。然後，添加 $10.0g$ 之上述KSF，以 $250rpm$ 之迴轉速度對於上述水溶液攪拌10小時。又，上述KSF中之錳量，按氟化物螢光體總量計，為 0.97 質量%。

【0057】

藉由結束攪拌並靜置水溶液來讓固體成分沉澱。之後，去除上清液，藉由添加甲醇並攪拌來進行固體成分的洗淨。洗淨後，藉由過濾而回收固體成分，以100°C之條件將經回收之固體成分乾燥3小時。乾燥後，使用網目為75 μm 之尼龍製篩進行分離，得到通過篩之粉末之8.70g之黃色粉末狀之螢光體。

【0058】

(實施例2~5)

將各成分之摻合比例、處理條件及乾燥條件以如表1所示變更，除此以外，和實施例1同樣地得到螢光體。

【0059】

[表1]

	氟化物 螢光體 [質量份]	含鉀化合物 [質量份]	還原劑 [質量份]	矽化合物 [質量份]	其他 [質量份]	溶劑 [質量份]			處理條件		乾燥條件	
						H ₂ O	MeOH	MeOH 之含量 [質量%]	迴轉數 [rpm]	攪拌時間 [小時]	乾燥溫度 [°C]	乾燥時間 [小時]
實施 例 1	KSF 10	AcK 0.14	H ₂ O ₂ 1	TEOS 6.8	AcOH 0.839	470	-	-	250	10	100	3
實施 例 2	10	1.40	1	1.7	0.839	380	72	19.3	250	10	100	3
實施 例 3	10	1.40	1	6.8	0.839	470	-	-	250	10	200	3
實施 例 4	30	4.20	3	20.4	2.52	1410	-	-	360	10	100	3
實施 例 5	10	1.40	1	6.8	0.839	470	-	-	250	10	100	3

【0060】

<螢光體之評價>

針對實施例1~5所製備之螢光體，如後述，利用X射線光電子分光法進行表面組成分析及量子效率的評價。此外，針對在實施例1中所製備之藉由包含了含鉀化合物、錳還原劑及矽化合物之溶液處理前之KSF(以下作為比較例1)亦進行同樣的評價。結果如表2所示。

【0061】

[螢光體表面之利用X射線光電子分光法之表面組成分析]

使用X射線光電子分光測定裝置(台灣賽默飛世爾科技股份有限公司製，商品名：K-Alpha系統)，分別對於實施例1~5所製備之螢光體及比較例1之KSF測定存在於表面之元素之比例(atom%)。具體而言，使用單色化Al-K α 線作為X射線源使用，以輸出：36W、檢測角度：90°、傳遞能量：200.00eV(寬譜圖)及50.0eV(窄譜圖[O1s、F1s、Si2p、K2p、Ca2p、Cl2p、Mn2p])之條件下，對於400 μ m \times 200 μ m之測定區域，測定螢光體及KSF之表面中之元素之比例，算出矽相對於鉀之比例(Si/K)及氧相對於鉀之比例(O/K)。又，帶電中和，係使用電子槍放出100 μ A之電流而進行。

【0062】

[螢光體之量子效率之評價]

使用分光器(大塚電子股份有限公司製，商品名：MCPD-7000)，對於實施例1~5所製備之螢光體及比較例1之KSF之量子效率進行測定。又，實施對於波長為455nm之近紫外光激發螢光體時之光之吸收率、內部量子效率及外部量子效率之測定。

【0063】

首先，於積分球($\phi 60\text{mm}$)之側面開口部($\phi 10\text{mm}$)安裝反射率為99%之標準反射板(Labsphere股份有限公司製，商品名：spectralon)。利用光纖將從發光光源(Xe燈)分光出455nm波長之單色光導入至此積分球，藉由分光器而測定出反射光之譜圖。此時，由450~465nm之波長範圍之譜圖算出激發光光子數(Q_{ex})。

【0064】

然後，將螢光體以使凹型光析管之表面平滑之方式進行填充後將其安裝在積分球之開口部。照射波長455nm之上述單色光，利用上述分光器而測定激發之反射光及螢光之譜圖。由得到之譜圖資料算出激發反射光光子數(Q_{ref})及螢光光子數(Q_{em})。激發反射光光子數係在與激發光光子數相同之波長範圍而算出，螢光光子數係在465~800nm之範圍而算出。

【0065】

由得到之三種類之光子數 Q_{ex} 、 Q_{ref} 、及 Q_{em} ，算出外部量子效率 ($=Q_{\text{em}}/Q_{\text{ex}}\times 100$)、吸收率 ($=(1-Q_{\text{ref}}/Q_{\text{ex}})\times 100$)、及內部量子效率 ($=Q_{\text{em}}/(Q_{\text{x}}-Q_{\text{ref}})\times 100$)。結果如表2所示。

【0066】

然後，分別稱量3g之實施例1~5所製備的螢光體及比較例1之KSF於聚四氟乙烯製之錶玻璃將分別秤量出並舖薄。將該錶玻璃放入高溫高濕器(大和科學股份有限公司製，商品名：IW222)，將高溫高濕器內設置為溫度：60°C、濕度：90%RH。成為上述之溫度及濕度後，維持25小時。之後，將螢光體及KSF從高溫高濕器內取出。如此地，對於螢光體及KSF進行曝曬於高溫高濕環境之試驗後，和上述同樣地測定出各螢光體及KSF之內部量子效率(表2表示「試驗後之內部量子效

率」)，並由下述式算出內部量子效率之維持率。內部量子效率之維持率越接近100%，則可判斷該螢光體有越高耐濕可靠性。

[內部量子效率之維持率(%)]={ [試驗後之內部量子效率]/[內部量子效率]}×100

【0067】

[表2]

	表面組成分析		量子效率 [%]				耐濕可靠性
	Si/K	O/K	吸收率	內部量子效率	外部量子效率	試驗後之內部量子效率	內部量子效率之維持率[%]
實施例1	0.56	0.25	79.0	83.8	66.2	78.6	93.8
實施例2	0.59	0.47	78.6	87.1	68.5	82.3	94.5
實施例3	0.79	0.79	79.2	83.2	65.9	78.8	94.7
實施例4	0.93	1.00	77.9	86.6	67.5	84.0	97.0
實施例5	1.00	1.21	79.0	83.0	65.6	83.1	100.1
比較例1	0.41	0.04	79.4	78.7	62.5	64.7	82.2

[產業利用可能性]

【0068】

依據本發明，可提供耐濕可靠性優異之螢光體之製造方法。依據本發明，還可提供耐濕可靠性優異之螢光體。

【符號說明】

【0069】

2:本體部

2a:表面

4:被覆部

4a:附著物

10:螢光體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種螢光體之製造方法，係含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 之螢光體之製造方法，具有下列步驟：
使氟化物螢光體與包含了含鉀化合物、還原劑及矽化合物之溶液接觸；該含鉀化合物含有選自於由乙酸鉀、硝酸鉀、及氫氧化鉀構成之群組中之至少1種。

【請求項2】

如請求項1之螢光體之製造方法，其中，該還原劑含有過氧化氫。

【請求項3】

如請求項1或2之螢光體之製造方法，其中，該溶液含有選自於由水及醇構成之群組中之至少1種。

【請求項4】

如請求項1或2之螢光體之製造方法，其中，該矽化合物含有通式： $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ 表示之化合物，且該通式中， R^1 、 R^2 、 R^3 、及 R^4 各自獨立地表示一價之烴基。

【請求項5】

一種螢光體，含有：含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 之本體部、以及附著於該本體部且含矽及氧之被覆部，

利用X射線光電子分光法對於該螢光體之表面進行測定而得到的矽相對於鉀之比例為0.52以上，

該本體部中之矽相對於鉀之比例比起該被覆部中之矽相對於鉀之比例為低。

【請求項6】

如請求項5之螢光體，其中，利用X射線光電子分光法對於該螢光體之表面進行測定而得到的氧相對於鉀之比例為0.20以上。

【發明圖式】

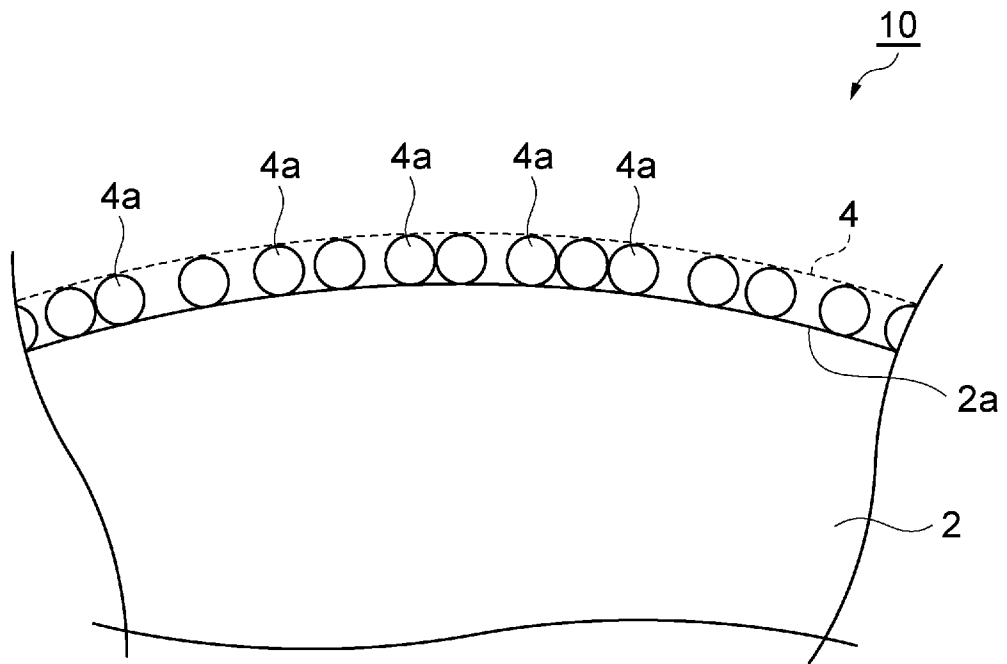


圖 1