



(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 I529978 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：103142609

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl. : **H01L33/50 (2010.01)**

(30)優先權：2013/12/09 日本 2013-254437

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

東芝高新材料公司 (日本) TOSHIBA MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：平松亮介 HIRAMATSU, RYOSUKE (JP)；田村淳 TAMURA, JUN (JP)；石田邦夫 ISHIDA, KUNIO (JP)；阿爾貝薩 惠子 ALBESSARD, KEIKO (FR)；加藤雅礼 KATO, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200946646A1

US 2013/0241396A1

WO 2009/119486A1

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 27 頁

(54)名稱

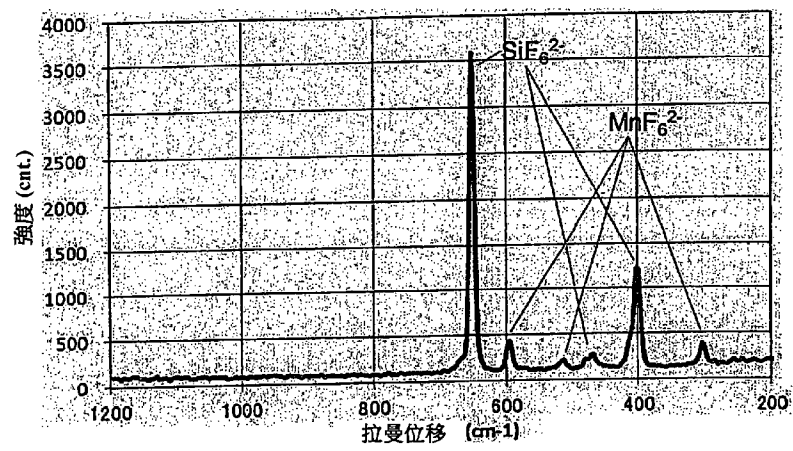
螢光體、及其製造方法、以及採用該螢光體之發光裝置

(57)摘要

發光效率高之紅色發光螢光體與發光裝置、螢光體製造方法之提供。一種紅色發光螢光體，基本組成以式： $K_a(Si_{1-x}Mn_x)F_b$ 而表示，特徵在於：於測定此螢光體的拉曼光譜之情況下，相對於歸屬拉曼位移出現於 $650\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之結晶中的 Si-F 鍵之峰值的強度之歸屬拉曼位移出現於 $600\pm 10\text{cm}^{-1}$ 之範圍的結晶中之 Mn-F 鍵的峰值之強度的比為 0.09 以上、0.22 以下。此螢光體，係可使相對於過錳酸鉀之氟化氫的莫耳比為 87 以上、127 以下的反應溶液接觸於矽源從而製造。

指定代表圖：

圖 1



發明摘要

※申請案號：103142609

※申請日：103 年 12 月 08 日

※IPC 分類：H01L 33/50 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

螢光體、及其製造方法、以及採用該螢光體之發光裝置

【中文】

〔課題〕發光效率高之紅色發光螢光體與發光裝置、螢光體製造方法之提供。

〔解決手段〕一種紅色發光螢光體，基本組成以式： $K_a(Si_{1-x}Mn_x)F_b$ 而表示，特徵在於：於測定此螢光體的拉曼光譜之情況下，相對於歸屬拉曼位移出現於 $650\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之結晶中的 Si-F 鍵之峰值的強度之歸屬拉曼位移出現於 $600\pm 10\text{cm}^{-1}$ 之範圍的結晶中之 Mn-F 鍵的峰值之強度的比為 0.09 以上、0.22 以下。此螢光體，係可使相對於過錳酸鉀之氟化氫的莫耳比為 87 以上、127 以下的反應溶液接觸於矽源從而製造。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

附圖 1

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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)

螢光體、及其製造方法、以及採用該螢光體之發光裝置

【技術領域】

[0001] 本發明，係關於螢光體、及其製造方法、以及採用該螢光體之發光裝置者。

【先前技術】

[0002] 發光二極體 (Light-emitting Diode: LED) 發光裝置，係主要由作為激發光源之 LED 晶片與螢光體的組合所構成，藉該組合使得可實現各種顏色之發光色。

[0003] 於放出白色光之白色 LED 發光裝置，係採用放出藍色區域之光的 LED 晶片與螢光體之組合。例如，舉放出藍色光之 LED 晶片、及螢光體混合物之組合。在螢光體方面係主要使用屬藍色之補色的黃色發光螢光體，作為偽白光 LED 發光裝置而使用。除此之外亦開發採用放出藍色光之 LED 晶片、綠色或黃色發光螢光體、及紅色發光螢光體之 3 波長型白色 LED。在使用於如此之發光裝置的紅色發光螢光體的一者方面已知 $K_2SiF_6:Mn$ 螢光體。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0004]

[專利文獻 1] 日本發明專利公表 2009-528429 號公報
〔非專利文獻〕

[0005]

[非專利文獻 1] J.Electrochem.Soc.158 (6) J179-183
(2011)

【發明內容】

〔發明所欲解決之問題〕

[0006] 本發明，係以提供以於藍色區域具有發光峰值之光作激發而發光的紅色發光螢光體、及該螢光體之製造方法、以及採用該螢光體的發光裝置作為目的者。

〔解決問題之技術手段〕

[0007] 本發明的一實施態樣相關之紅色發光螢光體，係基本組成以下述式（A）：



（式中， $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $5.5 \leq b \leq 6.5$ 、 $0 < x \leq 0.06$ ）

表示，特徵在於：於測定此螢光體的拉曼光譜之情況下，相對於歸屬拉曼位移出現於 $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 的範圍之結晶中的 Si-F 鍵之峰值的強度之歸屬拉曼位移出現於 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍的結晶中之 Mn-F 鍵的峰值之強度的比為 0.09 以上、0.22 以下。

[0008] 本發明的一實施態樣相關之螢光體的製造方

法，係包含作為反應溶液準備含有過錳酸鉀及氟化氫之水溶液，於前述反應溶液中浸漬矽源予以反應而成之螢光體的製造方法，特徵在於：相對於前述反應溶液中之過錳酸鉀的氟化氫之莫耳比為 87 以上、127 以下。

[0009] 本發明的一實施形態相關之發光裝置，係特徵在於：具備發出 440nm 以上、470nm 以下的波段之光的發光元件、及含有前述螢光體之螢光體層。

【圖式簡單說明】

[0010]

[圖 1] 依實施形態之螢光體的拉曼光譜。

[圖 2] 就相對於藉拉曼光譜測定而檢測之對應於 Si-F 鍵的峰值之強度的對應於 Mn-F 鍵的峰值之強度之比與內部量子效率之關係作繪示的圖。

[圖 3] 就相對於藉拉曼光譜測定而檢測之對應於 Si-F 鍵的峰值之強度的對應於 Mn-F 鍵的峰值之強度之比與外部量子效率之關係作繪示的圖。

[圖 4] 本發明的一實施形態相關之發光裝置的剖面圖。

[圖 5] 本發明的其他實施形態相關之發光裝置的剖面圖。

[圖 6] 就相對於反應溶液之〔HF〕濃度的吸收率、內部量子效率、及外部量子效率之變化作繪示的圖。

[圖 7] 就相對於反應溶液之〔HF〕濃度的螢光體產

量之關係作繪示的圖。

【實施方式】

[0011] 以下，就本發明的實施形態，而詳細作說明。示於以下之實施形態，係就供以將本發明的技術思想作具體化用之螢光體及發光裝置作示出者，本發明係不限於以下的例示。

[0012] 此外，本說明書係非將示於申請專利範圍之構材，特定於所記載之實施形態者。尤其記載於實施形態之構件的大小、材質、形狀、其配置等係非限定本發明的範圍之趣旨，僅係說明例。另外，於示於各圖之構材的大小或位置關係等亦有為了使說明為明確而誇張化的情形。再者，就相同之名稱、符號係表示相同、或同質的構材，省略詳細之說明。構成本發明的各要素，係能以相同之構材構成複數個要素，而以相同的構材兼作複數個要素，亦可反之以複數個構材分擔相同的構材之功能而實現。

[0013] 本發明人們，係主要就由氟矽酸鉀所成，以錳所激活之螢光體而反覆銳意檢討及研究的結果，藉螢光體的拉曼光譜，而發現於歸屬於結晶中之各鍵的峰值之強度、及螢光體的發光特性有相關關係。尤其，發現於歸屬於含於被錳激活之由氟矽酸鉀所成之螢光體的 Si-F 鍵之峰值的強度與歸屬於 Mn-F 鍵之峰值的強度之比落於特定的範圍時，獲得優異之發光特性。

[0014] 實施形態相關之紅色發光螢光體，係主要由

氟矽酸鉀所成，以錳而激活之螢光體。在此主要由氟矽酸鉀所成之螢光體，係指螢光體的基本之結晶構造為氟矽酸鉀，構成結晶之元素的一部分被以其他元素作置換者。實施形態相關之螢光體的組成係以下述式（A）式而表示。



式中

$1.5 \leq a \leq 2.5$ ， $1.8 \leq a \leq 2.2$ 為佳，

$5.5 \leq b \leq 6.5$ ， $5.7 \leq b \leq 6.2$ 為佳且

$0 < x \leq 0.06$ ， $0.01 \leq x \leq 0.05$ 為佳。

[0015] 實施形態相關之螢光體，係含有錳作為激活劑者。於不含錳之情況下（ $x = 0$ ）係以於從紫外至藍色區域具有發光峰值的光而激發仍無法確認到發光。因此，前述式（A）下之 x 係需要比 0 大。此外，錳的含有量變多時有改良發光效率之趨勢，0.01 以上為佳。此外，為了獲得紅色發光的螢光體係錳的價數 + 4 價為佳。

[0016] 然而，於錳的含有量過多之情況下，係發生濃度猝滅現象，而有螢光體的發光強度變弱之趨勢。為了避開如此之不妥，錳的含有量（ x ）係一般而言 0.06 以下，0.05 以下為佳。

[0017] 要分析相對於螢光體全體之各元素的含有量，係舉例如以下之方法。K、Si、Mn 等之金屬元素，係可就所合成之螢光體作鹼熔，藉例如 IRIS Advantage 型 ICP 發射光譜分析裝置（商品名，賽默飛世爾科技公司製）而以 ICP 發射光譜法作分析。此外，非金屬元素 F 係

可將所合成之螢光體藉熱解而分離，藉例如 DX-120 型離子色譜分析裝置（商品名，日本戴安股份有限公司製）而分析。此外，F 之分析係亦可於如同上述之金屬元素作鹼熔後，以離子色譜法而進行分析。

[0018] 另外，依實施形態之螢光體，係就化學計量論而言係不含氧者。然而，有螢光體的合成程序中，或由於合成後的螢光體表面之分解等，使得氧不可避免而混入螢光體中的情形。螢光體中之氧的含有量係零最佳，惟只要〔含氧量〕／〔（含氟量）＋（含氧量）〕之值為比 0.05 小的範圍，則無發光效率大幅受損之情形因而為佳。

[0019] 此外，依實施形態之螢光體係亦可含有少量 Na、Rb、Cs 等之鹼金屬元素或 Ti、Ge、Sn 等其他元素。即使為含有少量此等元素之情況螢光體仍展現類似的發光光譜，可達成期望之效果。其中，就螢光體的穩定性、螢光體合成時的反應性等之觀點，此等之元素的含有量係少為佳。此外，打算合成含此等之元素的螢光體時，有時亦須要變更合成程序，為了抑制製造成本，不使用含於式（A）之金屬元素以外的金屬元素為佳。

[0020] 依實施形態之式（A）的螢光體組成，係將螢光體熔化、或分解而分析從而可求出。依本發明人等之檢討發現，於依實施形態之螢光體，係存在：存在於螢光體內部，與氟鍵合而有助於發光之錳、及以在螢光體表面等與氧鍵合之形態而存在，阻礙發光之錳。亦即，以 ICP 發射光譜法係可測定於螢光體所含之 Mn 的總量，惟變成發

生於該總量係亦含有阻礙發光之 Mn 如此的不妥。另外，此處螢光體的「表面」，係指包含從實際的表面至可藉 XPS 分析而檢測之深度為止的範圍，「內部」係指比其內側之部分。

[0021] 與氟鍵合之錳係可藉拉曼光譜測定而檢測。拉曼光譜測定係對樣品照射光而測定散射之光，從而調查樣品固有的分子構造或結晶構造之方法。具體而言，對螢光體照射光，而測定其散射光。於此散射光，係除瑞利散射光外，包含依存在於結晶構造中之各種的原子鍵，與所照射之光係波長有異的拉曼散射光。

為此，藉分析散射光，使得可分別檢測歸屬於在屬樣品之螢光體所含的 Si-F 鍵或 Mn-F 鍵之峰值。

[0022] 具體而言，拉曼光譜測定，係可藉 LabRAM HR-PL 裝置（商品名，HORIBA Jobin Yvon 公司製）等而測定。測定條件，係可依當作測定對象之螢光體的種類或粒子形狀等而變動，能以例如以下的條件而測定。

分析手法：背向散射拉曼光譜測定、縫寬：100 μ m、

光源：半導體雷射（785nm）、光學系統：顯微（對物 100 倍）、

束徑：1 μ m、光源輸出：15mW

檢測器：CCD 多通道

積算時間：120 秒、積算次數：3 次

樣品條件：室溫、大氣中

[0023] 就依實施形態之螢光體作拉曼光譜測定時，

確認到因 Si-F 鍵 (SiF_6^{2-}) 而起之 3 種類的峰值、及因 Mn-F 鍵 (MnF_6^{2-}) 而起之 3 種類的峰值。於圖 1 繪示依實施形態之螢光體的拉曼光譜與其峰值之歸屬。

[0024] 本發明人等，係發現組成以式 (A) 所表示之螢光體之中，以上述拉曼光譜所檢測出的峰值之中，相對於對應於拉曼位移出現於 $650\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Si-F 鍵的峰值之強度 (I_0) 之對應於拉曼位移出現於 $600\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Mn-F 鍵的峰值之強度 (I_1) 之比 (I_1/I_0) 為 0.09 以上、0.22 以下的螢光體係外部量子效率及內部量子效率會變高。具體而言，於依實施形態之螢光體，內部量子效率係成為 80% 以上。

[0025] 依非專利文獻 1 時，拉曼位移出現於 $650\pm 10\text{cm}^{-1}$ 之範圍、及 $600\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之峰值，係分別歸屬於屬 Si-F 鍵及 Mn-F 鍵之伸縮振動的 A_{1g} 模式。亦即可思考為此等之 2 個峰值係相同的振動模式，故藉比較峰值強度，依 Si-F 鍵與 Mn-F 鍵之存在比，越大時與 F 原子鍵合之 Mn 原子越多。以下，將此峰值強度比稱作 $R_{A_{1g}}$ 。

[0026] 在非專利文獻 1，係歸屬於出現於 $480\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Si-F 鍵的峰值、及歸屬於出現於 $520\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Mn-F 鍵的峰值係皆歸屬於 E_g 模式，歸屬於出現於 $410\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Si-F 鍵的峰值及歸屬於出現於 $310\pm 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍之 Mn-F 鍵的峰值係皆歸屬於 F_{2g} (T_{2g}) 模式。就根據歸屬於此等 E_g 模式、及 F_{2g}

(T_{2g}) 模式之峰值強度所求的比率 R_{Eg} 及 R_{F_{2g}} 作評估之情況下，分別發現，屬 0.75~1.5、及 0.31~0.61 的範圍之螢光體，係外部量子效率及內部量子效率為高之趨勢。另外，對應於 Mn-F 鍵的峰值之強度為零的情況下，係變成於螢光體中不存在 Mn-F 鍵，無法確認到 Mn 所致的激活效果，使得無法確認到螢光體的發光。

[0027] 組成以式 (A) 所表示的螢光體中之 Mn 的總量係如上所述，能以 ICP 發射光譜法定量求出，惟在主要由氟矽酸鉀所成之螢光體的一般之合成方法，係於螢光體表面等與氧鍵合之 Mn，亦即含有 MnO_x 之情況多，難僅以 ICP 發射光譜法檢測出關聯於發光之 Mn。另一方面，以拉曼光譜係無法定量求出 Mn 量，惟能將直接關聯於發光之 Mn-F 鍵以 Si-F 鍵之強度比的形式而求出。

[0028] 此處外部量子效率 η 係將在以下規定之吸收率 α 與內部量子效率 η' 相乘而算出的值。

【數式1】

$$\text{吸收率 } (\alpha) = \frac{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (I)$$

$$\text{內部量子效率 } (\eta') = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda} \quad (II)$$

$$\text{外部量子效率 } (\eta) = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (III)$$

式中

E(λ) : 往螢光體所照射之激發光源的全譜 (光子數

換算)

$R(\lambda)$: 螢光體的激發光源反射光譜 (光子數換算)

$P(\lambda)$: 螢光體的發光光譜 (光子數換算)。

[0029] 亦即外部量子效率 (η) 係可藉 (I) $\times$ (II) 而算出。

[0030] 外部量子效率、內部量子效率、吸收率係可藉例如 C9920-02G 型絕對 PL 量子產率測定裝置 (商品名, 濱松光子股份有限公司製) 而測定。在測定上述發光特性時的激發光方面係可使用峰值波長為 440~460nm 附近, 半值寬 5~15nm 之藍色光。

[0031] 根據拉曼光譜所求出之 R_{Alg} 與內部量子效率之關係、及 R_{Alg} 與外部量子效率的關係係如圖 2 及 3 所示 (細節後述)。知悉 R_{Alg} 在 0.09 以上、0.22 以下的範圍下, 內部量子效率、外部量子效率皆良好。

[0032] 實施形態相關之螢光體, 係能以任意的方法而製造, 具體上係可藉以下的方法而製造。

[0033] 首先, 作為反應溶液準備含有過錳酸鉀及氟化氫之水溶液。然後, 使此反應溶液接觸於矽源, 使得反應於該矽源之表面進行而形成螢光體。在本發明中, 此反應溶液, 係相對於過錳酸鉀之氟化氫的莫耳比 (以下稱作 $r_{H/K}$) 係 87 以上 (有計算錯誤, 故訂正了數值。說明書中之數字係算是已訂正)。127 以下, 90 以上、及/或 120 以下為佳。此外, 反應溶液中之氟化氫的濃度 [HF] 為 27 質量%以上、40 質量%以下為佳, 28 質量%以上、35

質量%以下較佳。反應溶液之相對於過錳酸鉀的氟化氫之比及氟化氫的濃度在於此範圍，使得獲得內部量子效率高之螢光體。

[0034] 於反應溶液之相對於過錳酸鉀的氟化氫之比 $r_{H/K}$ 及氟化氫的濃度在於此範圍之情況下獲得內部量子效率良好的螢光體之明確的理由係未充分知悉，目前思考如下。

[0035] 本發明的一實施態樣相關之螢光體係具有 Mn 置換 K_aSiF_b 母體中的 Si 位置之一部分的結晶構造。藉於含過錳酸鉀及氟化氫之反應溶液浸漬矽源從而合成螢光體的方法，係矽源因過錳酸鉀被氧化而轉換成二氧化矽，該二氧化矽因 HF 被氟化，進一步因離子交換反應而生成 K_aSiF_b 母體。另一方面，過錳酸鉀係將矽源氧化後，成為 4 價之 Mn，併入 K_aSiF_b 母體中。在此反應過程中從氧化矽生成 K_aSiF_b 之反應係非常快。另一方面，4 價之 Mn 的生成反應係比起 K_aSiF_b 之生成速度為慢。

[0036] 於此， K_aSiF_b 之生成速度係依存於反應溶液中之質子 $[H^+]$ 濃度與 $[K^+]$ 濃度的比。亦即，HF 濃度變高時促進二氧化矽之溶解速度， K_aSiF_b 之生成反應變快。另一方面，Mn 之價數變化的速度不變化，故 HF 之濃度過高時併入 K_aSiF_b 母體中之 Mn 量變少。此結果螢光體中之相對於 Si-F 鍵之 Mn-F 鍵的比例應會減少。此外， $KMnO_4$ 之濃度過高時，Mn-F 鍵之比例多時 Mn 彼此相互作用，有時亦會引起稱作濃度猝滅之效率降低。為此，須

要反應溶液之相對於過錳酸鉀的氟化氫之比及氟化氫的濃度在於特定的範圍。

[0037] 此外，含於反應溶液中之 HF 的濃度高時，促進 K_aSiF_6 之生成因而為佳惟過高時，反應溶液中之 $[K^+]$ 濃度比會減少，故離子交換反應變得難以進行，螢光體的產量應會明顯減少。

[0038] 亦可於如此所製造的螢光體粒子之表面，為了例如防濕或裝置製作時的塗佈性提升，藉塗佈處理予以形成表層。在構成此表層之材料方面，係可舉由從矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂、四乙氧基矽烷（TEOS）、二氧化矽、矽酸鋅、矽酸鋁、聚磷酸鈣、聚矽氧油、及矽氧脂所選擇之至少一種所成者。矽酸鋅及矽酸鋁，係以例如 $ZnO \cdot cSiO_2$ ($1 \leq c \leq 4$)、及 $Al_2O_3 \cdot dSiO_2$ ($1 \leq d \leq 10$) 分別表示。表層無須螢光體粒子表面被完全覆蓋，粒子表面之一部分露出亦可。於螢光體粒子之表面的一部分，存在由如上述的材質所成之表層時，即使表面全體未被完全被覆仍獲得該效果。表層，係於該分散液或溶液之中浸漬螢光體粒子既定時間後，藉加熱等予以乾燥從而配置。為了無損作為螢光體之本來的功能，獲得表層之效果，表層，係以螢光體粒子之 0.1~5% 的體積百分比而存在為佳。

[0039] 此外，依實施形態之螢光體係可依對於使用之發光裝置的塗佈方法而分級。在使用於藍色區域具有發光峰值之激發光的通常之白色 LED 等，係一般而言採用

分級於 $1 \sim 50\mu\text{m}$ 之螢光體粒子為佳。分級後的螢光體之粒徑過小時，往往發光強度會降低。此外，若粒徑過大則塗佈於 LED 時，有螢光體阻塞於螢光體層塗佈裝置成為作業效率或良率之降低、完成之發光裝置的顏色不均之原因的情況。

[0040] 本發明的實施形態相關之螢光體，係與於藍色之波段具有發光峰值之發光元件組合，而可獲得實施形態相關之 LED 發光裝置。實施形態相關之 LED 發光裝置，係比採用歷來的 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 紅色螢光體之 LED 發光裝置，發光強度為高。

[0041] 實施形態相關之螢光體係得以於從紫外至藍色區域具有發光峰值之激發光源作激發。於將此螢光體採用於發光裝置之情況下，係如從示於圖 5 的依實施形態之螢光體的激發光譜知悉，利用在 440nm 以上、 470nm 以下的波段具有發光峰值之發光元件作為激發光源為佳。採用於上述之波長範圍外具有發光峰值的發光元件，係就發光效率之觀點不佳。在發光元件方面，係可使用 LED 晶片或雷射二極體等之固體光源元件。

[0042] 實施形態相關之螢光體，係發紅光之螢光體。因此，藉與綠色發光螢光體及黃色發光螢光體作組合而使用，使得可獲得白色發光裝置。使用之螢光體係可配合發光裝置之目的而任意選擇。例如，於提供色溫低之白色發光裝置時，係將依實施形態之螢光體與黃色發光螢光體作組合，從而可提供效率與演色性並存之發光裝置。

[0043] 綠色發光螢光體及黃色發光螢光體，係可謂於 520nm 以上、570nm 以下的波段具有主發光峰值之螢光體。在如此之螢光體方面，係舉例如 $(\text{Sr}、\text{Ca}、\text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}、\text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 等之矽酸鹽螢光體、 $(\text{Y}、\text{Gd})_3(\text{Al}、\text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等之硫化物螢光體、 $(\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}、\text{Sr})-\alpha\text{SiAlON}$ 等之鹼土類氮氧化物螢光體等。另外，主發光峰值，係指發光光譜之峰值強度為最大的波長，例示之螢光體的發光峰值，係迄今已報告於文獻等。另外，有因螢光體製作時之少量的元素添加或細微的組成變動，從而確認到 10nm 程度之發光峰值的變化之情況，然如此之螢光體當作亦包含於前述之所例示的螢光體。

[0044] 此外，於採用依實施形態之螢光體的發光裝置，係亦可依用途使用上述以外之藍綠色發光螢光體、橙色發光螢光體、紅色發光螢光體。

[0045] 在橙色發光螢光體、紅色發光螢光體方面係舉 $(\text{Sr}、\text{Ca}、\text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 等之矽酸鹽螢光體、 $\text{Li}(\text{Eu}、\text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$ 等之鎢酸鹽螢光體、 $(\text{La}、\text{Gd}、\text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 等之硫氧化物螢光體、 $(\text{Ca}、\text{Sr}、\text{Ba})\text{S} : \text{Eu}$ 等之硫化物螢光體、 $(\text{Sr}、\text{Ba}、\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}、\text{Ca})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}$ 等之氮化物螢光體等。於依實施形態之螢光體進一步將此等之螢光體組合使用，使得不僅效率，可進一步改善在照明用途之演色性、或在背光用途之色域。然而，使用之螢光體的個數過多時，會發生螢光體彼此作吸收、發光之再

吸收現象或螢光體的發光再度照射於螢光體之散射現象，使得發光裝置之效率會降低。

[0046] 於圖 4，係繪示本發明的一實施形態相關之發光裝置的剖面。

[0047] 圖示之發光裝置，係具有發光裝置係引線 100 及引線 101、柄 102、半導體發光元件 103、反射面 104、螢光體層 105。於底面中央部，係藉 Ag 膏等而裝設半導體發光元件 103。在半導體發光元件 103 方面，係可採用進行紫外發光者、或進行可見區域之發光者。例如，GaAs 系、可採用 GaN 系等之半導體發光二極體等。另外，引線 100 及引線 101 之配置，係可適當變更。

[0048] 於發光裝置之凹部內，係配置螢光體層 105。此螢光體層 105，係可將實施形態相關之螢光體，於例如由聚矽氧樹脂所成之樹脂層 211 中以 5wt%以上、50wt%以下的比例作分散從而形成。螢光體，係可藉屬有機材料之樹脂或屬無機材料的玻璃等各種之黏合劑，而予以附著。

[0049] 在有機材料之黏合劑方面，係除了上述之聚矽氧樹脂以外適用環氧樹脂、丙烯酸樹脂等於耐光性優異之透明樹脂。在無機材料之黏合劑方面係適用使用鹼土類硼酸鹽等之低熔點玻璃等、為了予以附著粒徑大之螢光體的超微粒子之二氧化矽、礬土等、藉沉澱法而獲得之鹼土類磷酸鹽等。此等之黏合劑，係可單獨亦可將 2 種以上組合而使用。

此外，於使用於螢光體層之螢光體，係可依需要於表面實施塗佈處理。藉此表面塗佈，從而防止螢光體因熱、濕度、紫外線等之外在因素而劣化。再者，變得可可能螢光體的分散性，可容易進行螢光體層之設計。

[0050] 在半導體發光元件 103 方面，係亦可採用於同一面上具有 n 型電極與 p 型電極之倒裝晶片型者。於此情況下，係消解因電線之斷線或剝離、電線所致的光吸收等之電線而起的問題，而獲得可靠性高、高亮度之半導體發光裝置。此外，亦可於半導體發光元件 103 採用 n 型基板，而採取如下之構成。具體而言，於 n 型基板之背面形成 n 型電極，於基板上之半導體層上面係形成 p 型電極，而將 n 型電極或 p 型電極裝設於引線。p 型電極或 n 型電極，係可藉電線而連接於另一個引線。半導體發光元件 103 之尺寸、凹部的尺寸及形狀，係可適當變更。

[0051] 於圖 5，係繪示砲彈型的發光裝置之例。半導體發光元件 51，係透過裝設材 52 而安裝於引線 50'，以預浸材 54 作覆蓋。藉電線 53，引線 50 被連接於半導體發光元件 51，以鑄料 55 封入。於預浸材 54 中，係含有實施形態相關之螢光體。

如上所述，實施形態相關之發光裝置例如白色 LED 係不僅一般照明等，在將濾色器等之濾波器與發光裝置作組合而使用之發光裝置、例如液晶用背光用之光源等方面亦為最適。具體而言，亦可作為液晶之背光光源或使用藍色發光層之無機電致發光裝置的紅色發光材料而使用。

[0052] 以下，示出實施例及比較例而進一步詳細說明本發明，本發明係只要不超過其趣旨，非限定於以下的實施例者。

[實施例]

[0053]

[實施例 1~3]

在原料方面，準備市售之 Si 單結晶。此外，充分混合 KMnO_4 粉末 10.8g、HF 水溶液（49 質量%）250ml、及純水 150ml 作成反應溶液。此反應溶液之相對於過錳酸鉀的氟化氫之莫耳比係 103，氟化氫的濃度 [HF] 係 31.5 質量%。於上述反應溶液中在室溫（20℃）下使 Si 單結晶反應 40 分鐘。此情況下，以反應溶液變均勻的方式緩慢攪拌而予以反應。此結果，於 Si 單結晶之表面形成螢光體，成長而變大之螢光體粒子係從 Si 單晶表面剝離，而堆積於容器底部。

[0054] 測定所得之螢光體的拉曼光譜，算出 R_{Alg} 。進一步就內部量子效率及外部量子效率，藉 C9920-02G 型絕對 PL 量子產率測定裝置（商品名，濱松光子股份有限公司製）而測定。

[0055] 變更原料之配比，而調製實施例 2 及 3、以及比較例 1 及 2 的螢光體，同樣求出 R_{Alg} 、內部量子效率、及外部量子效率。所得之結果係如示於表 1、圖 2 及 3。

[0056]

【表 1】

	反應溶液		螢光體組成			內部量子效率	外部量子效率	RA1g
	$r_{H/K}$	[HF] 濃度 wt%	a	b	x			
實施例1	124	37%	1.9	6.1	0.02	92%	61%	0.09
實施例2	91	28%	2.0	6.0	0.04	87%	73%	0.17
實施例3	103	31%	2.2	6.2	0.03	88%	58%	0.22
比較例1	83	26%	2.2	6.2	0.04	73%	52%	0.26
比較例2	62	20%	1.9	6.1	0.06	61%	43%	0.32

[0057]

〔實施例 4~5 及比較例 3~7〕

使用 $KMnO_4$ 粉末與 HF 水溶液，變更該等之配比而調製示於表 2 之反應溶液，使用其而以與實施例 1 同樣之方法調製螢光體。所得之螢光體的內部量子效率、外部量子效率、及螢光體的產率亦併於表 2 示出。此外，將相對於 [HF] 濃度之吸收率、內部量子效率、及外部量子效率的變化、以及相對於 [HF] 濃度之螢光體產量的關係示於圖 6 及 7。

[0058]

【表 2】

	反應溶液		螢光體組成			螢光體產量	發光特性		
	$r_{H/K}$	[HF] 濃度	a	b	x		吸收率	內部量子效率	外部量子效率
比較例3	145	43%	-	-	-	0.00	-	-	-
實施例4	124	37%	2.1	6.1	0.02	0.57	66%	92%	61%
實施例5	103	31%	2.0	6.1	0.02	1.13	70%	91%	63%
實施例6	91	28%	1.9	6.0	0.04	1.20	69%	85%	59%
比較例5	62	20%	2.0	6.0	0.03	1.15	67%	33%	22%
比較例6	41	13%	1.9	5.9	0.03	0.48	57%	27%	15%

【符號說明】

[0059]

100：引線

101：引線

102：柄

103：半導體發光元件

104：反射面

105：螢光體層

50、50'：引線

51：半導體發光元件

52：裝設材

53：接合線

54：預浸材

55：鑄料

申請專利範圍

1. 一種螢光體，基本組成以下述式 (A)：



(式中， $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、 $5.5 \leq b \leq 6.5$ ，且 $0 < x \leq 0.06$)

而表示，特徵在於：於測定此螢光體的拉曼光譜之情況下，相對於歸屬拉曼位移出現於 $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 的範圍之結晶中的 Si-F 鍵之峰值的強度 (I_0) 之歸屬拉曼位移出現於 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 之範圍的結晶中之 Mn-F 鍵的峰值之強度 (I_1) 的比 (I_1/I_0) 為 0.09 以上、0.22 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，前述螢光體的內部量子效率為 80% 以上。

3. 一種螢光體的製造方法，其係包含使矽源接觸於含有過錳酸鉀及氟化氫之反應溶液而予以反應而成的螢光體之製造方法，特徵在於：相對於前述反應溶液中之過錳酸鉀的氟化氫之莫耳比為 87 以上、127 以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項之螢光體的製造方法，其中，前述反應溶液中之氟化氫濃度為 27~40 質量% 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之螢光體的製造方法，其中，矽源從由單晶矽、多晶矽、非晶質矽、結晶性二氧化矽及非晶質二氧化矽所成之群組作選擇。

6. 如申請專利範圍第 3 項之螢光體的製造方法，其中，矽源為矽基板。

7. 一種發光裝置，特徵在於：具備發出 440nm 以

上、470nm 以下的波段之光的發光元件、及包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體的螢光體層。

8. 如申請專利範圍第 7 項之發光裝置，其中，前述發光層，係包含於 520nm 以上、570nm 以下的波段具有主發光峰值之螢光體。

9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之發光裝置，其中，前述螢光體層進一步包含綠色發光螢光體或黃色發光螢光體。

10. 如申請專利範圍第 9 項之發光裝置，其中，前述之綠色發光螢光體或黃色發光螢光體從由
(Sr、Ca、Ba)₂SiO₄：Eu、Ca₃(Sc、Mg)₂Si₃O₁₂：
Ce、(Y、Gd)₃(Al、Ga)₅O₁₂：Ce、(Ca、Sr、Ba)Ga₂S₄：
Eu、(Ca、Sr、Ba)Si₂O₂N₂：Eu、及(Ca、Sr)-αSiAlON 所
成之群組作選擇。

11. 如申請專利範圍第 7 項之發光裝置，其中，前述螢光體層進一步包含橙色發光螢光體或紅色發光螢光體。

12. 如申請專利範圍第 11 項之發光裝置，其中，前述之橙色發光螢光體或紅色發光螢光體從由
(Sr、Ca、Ba)₂SiO₄：Eu、Li(Eu、Sm)W₂O₈、
(La、Gd、Y)₂O₂S：Eu、(Ca、Sr、Ba)S：Eu、
(Sr、Ba、Ca)₂Si₅N₈：Eu、及(Sr、Ca)AlSiN₃：Eu 所成之
群組作選擇。

圖 1

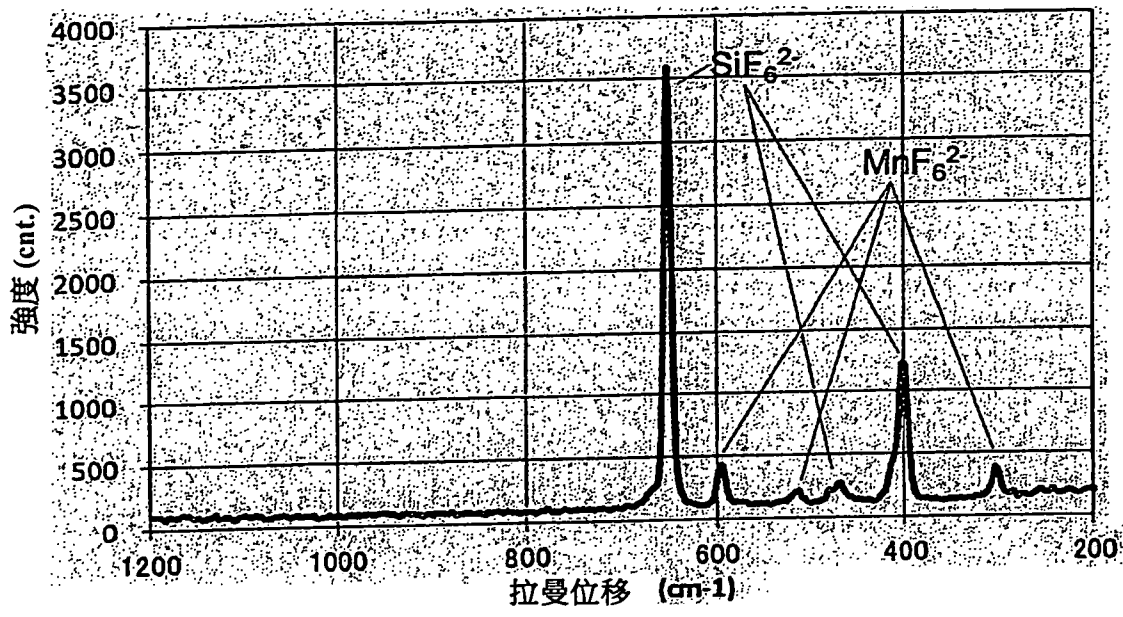


圖 2

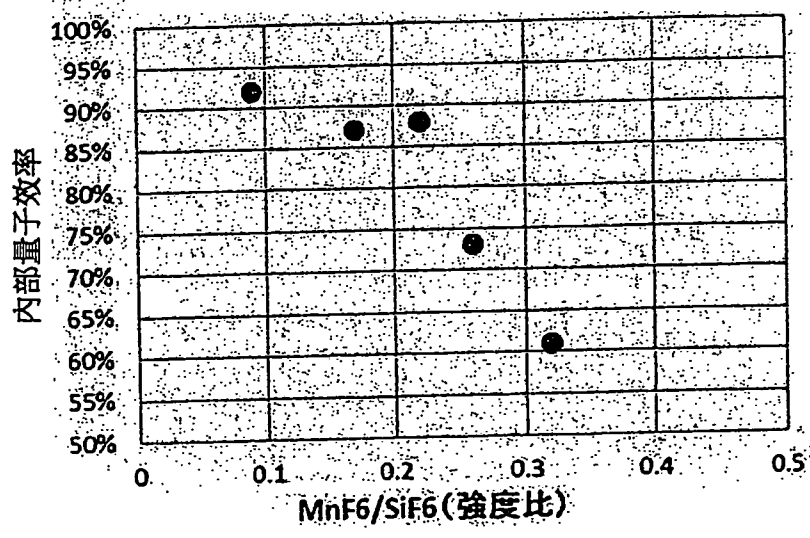


圖 3

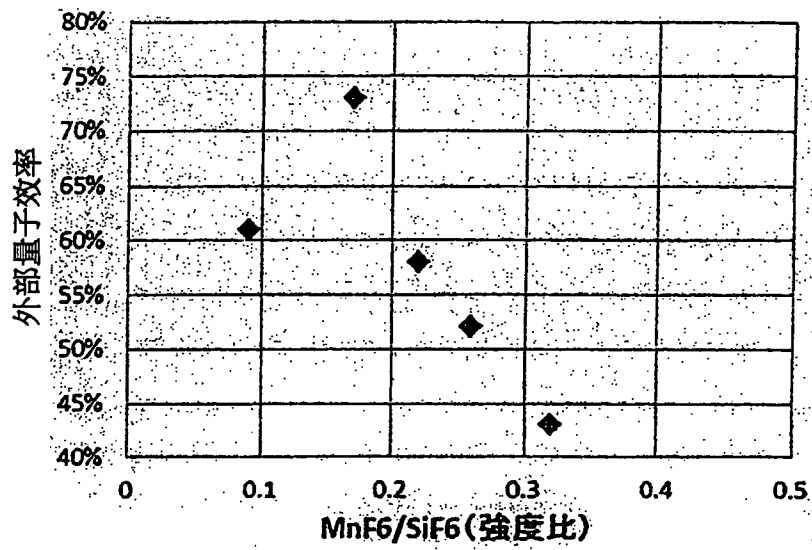


圖 4

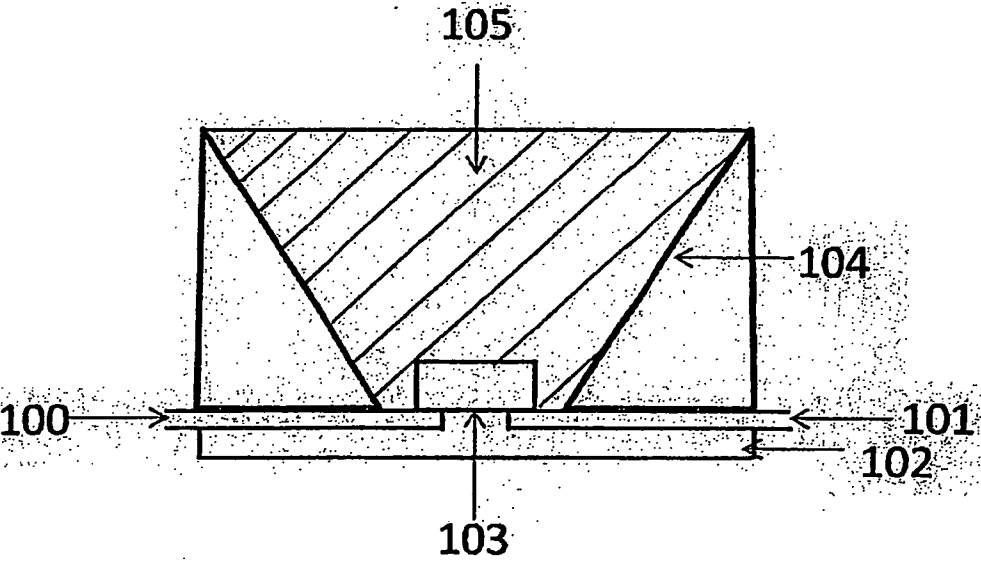


圖 5

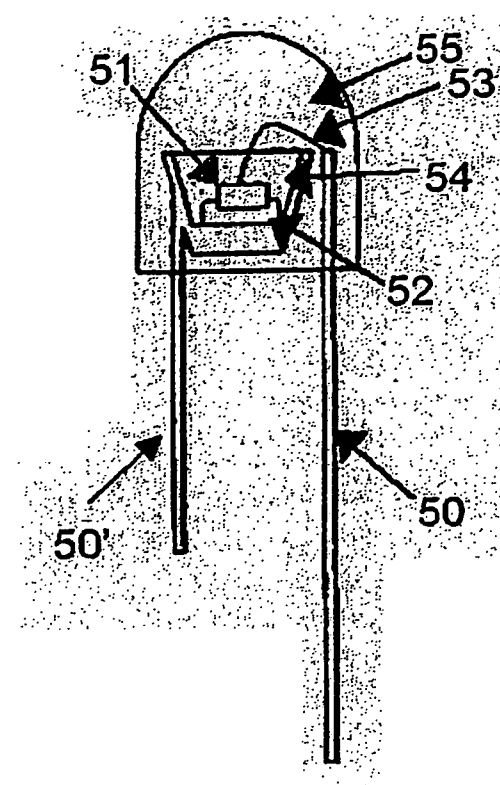


圖 6

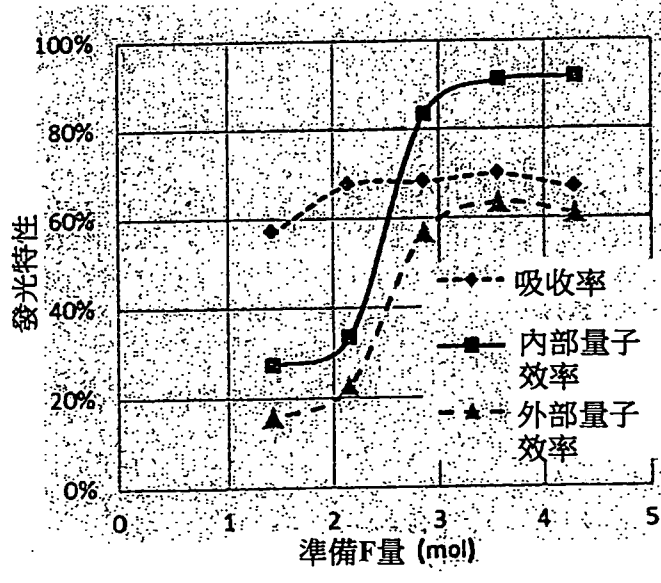


圖 7

