



(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 I638773 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：104103051

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl. : *C01B33/10 (2006.01)* *C01G23/00 (2006.01)*
C09K11/08 (2006.01) *C09K11/61 (2006.01)*
C09K11/66 (2006.01) *C09K11/67 (2006.01)*
H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2014/01/30 日本 2014-015729
 2014/11/14 日本 2014-231476

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：金吉正実 KANEYOSHI, MASAMI (JP)；石井政利 ISHII, MASATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102732249A JP 2011-012091A
 JP 2013-014715A

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 20 頁

(54)名稱

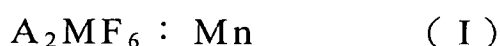
複合氟化物螢光體及其製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種螢光體之製造方法，其係具有以下述式(I) $A_2MF_6:Mn$ (I)(A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素)所示之化學組成的螢光體之製造方法，其係準備含有 M 之第 1 氫氟酸溶液、與含有 A 之第 2 氫氟酸溶液，並且將含有 Mn 之化合物溶解於上述第 1 氫氟酸溶液與第 2 氫氟酸溶液之任一方或另外配製溶解含有 Mn 之化合物的溶液，於混合上述溶液使上述式(I)之螢光體沈澱時，係以於上述溶液全部混合後之狀態下的 M 濃度成為 0.1 莫耳/公升以上、0.5 莫耳/公升以下的方式混合；依照本發明，可穩定地且產率良好地製造發光特性優良的複合氟化物螢光體。

特徵化學式：

式 (I)



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)

複合氟化物螢光體及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於作為藍色 LED 用紅色氟化物螢光體而有用之以式 $A_2MF_6:Mn$ (式中，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素；A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬) 表示之 Mn 賦活複合氟化物紅色螢光體 (複合氟化物螢光體) 及其製造方法。

【先前技術】

[0002] 以白色 LED (Light Emitting Diode) 之演色性提高、或使用白色 LED 作為液晶顯示器之背光時的顏色再現性之提高為目的，以相當於近紫外至藍色之 LED 的光激發而發紅色光之螢光體係必要的，研究係正在進展。其中日本特表 2009-528429 號公報 (專利文獻 1) 中，記載了於 A_2MF_6 (A 為 Na、K、Rb 等；M 為 Si、Ge、Ti 等) 等之式表示之複合氟化物中添加 Mn 者 (複合氟化物螢光體) 係有用。

[0003] 關於上述螢光體之製造方法，專利文獻 1 中揭示將使構成各元素全部溶解或分散而成的氫氟酸溶液蒸

發濃縮而析出之方法（蒸發濃縮法）。作為其他製法，美國專利第 3576756 號說明書（專利文獻 2）中，揭示將使構成之各元素分別溶解而成之氫氟酸溶液混合後，添加水溶性有機溶劑之丙酮使溶解度降低藉以析出之方法（不良溶劑添加法）。進一步地，日本專利第 4582259 號公報（專利文獻 3）、及日本特開 2012-224536 號公報（專利文獻 4）中，揭示將上述式中之元素 M 與元素 A 分別溶解於不同的含氫氟酸之溶液中，藉由再將於其任一者中預先添加有 Mn 者予以混合，使螢光體析出之方法（混合析出法）。

[0004] 以上所述之已知的以添加 Mn 之 A_2MF_6 （A 為 Na、K、Rb 等；M 為 Si、Ge、Ti 等）表示之複合氟化物螢光體之製造步驟，可適用於在實驗室之少量合成。但是，工業上大規模地實施，需要進一步探討。於已知之方法當中，即使被認為對量產化之適性高的以水系溶液混合所進行的方法（專利文獻 3、4）時，考量了實際之工業的製造裝置的製造步驟之探討尚在開發中。

[0005] 特別是由上述蒸發濃縮法中，生成物之純度不充分，不良溶劑添加法中，容易生成結晶性不佳的微細粒子等而言，均無法說所生成之螢光體的發光特性為滿足。此點，混合析出法雖可說是更加改善的方法，但詳細條件尚在探討開發中，特別是會有依反應液之濃度/組成，無法得到充分的特性者、或因溶解度之關係而沈澱本身不會產生的情況。

[0006] 更且，近年來係有欲增大白色 LED 每 1 個之光束之技術要求，為此係進行增大於 LED 晶片流動之電流量。然而此情況時，可能引起所使用之螢光體的溫度上升，因此螢光體之發光降低之現象。以上述以往的方法所製作之結晶性不佳的螢光體，特別是其於高溫之發光特性的降低大，而需要改善。

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0007] 本發明係有鑑於上述實情而為者，其目的為提供發光特性優良，即使於高溫亦具有良好發光特性之複合氟化物螢光體、及可穩定且產率良好地製造該螢光體之複合氟化物螢光體之製造方法。

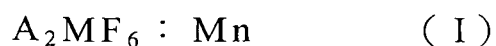
〔用以解決課題之手段〕

[0008] 本發明者等人為了達成上述目的，努力探討上述混合析出法之螢光體製造之條件、特別是反應液之組成/濃度等，而完成了本發明。

亦即，本發明提供下述複合氟化物螢光體之製造方法。

〔1〕

一種複合氟化物螢光體之製造方法，其係具有以下述式（I）



(式中，A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素)

所示之化學組成的複合氟化物螢光體之製造方法，其特徵為準備含有 M 之第 1 氫氟酸溶液、與含有 A 之第 2 氫氟酸溶液，並且將含有 Mn 之化合物溶解於上述第 1 氫氟酸溶液與第 2 氫氟酸溶液之任一方或另外配製溶解含有 Mn 之化合物的溶液，於混合上述溶液使上述式 (I) 之螢光體沈澱時，係以於上述溶液全部混合後之狀態下的 M 濃度成為 0.1 莫耳/公升以上、0.5 莫耳/公升以下的方式混合。

[2]

如 [1] 記載之製造方法，其中含有 Mn 之化合物係溶解於含有 M 之第 1 氫氟酸溶液，且於該第 1 溶液中添加含有 A 之第 2 氫氟酸溶液。

[3]

如 [1] 或 [2] 記載之製造方法，其中於溶液全部混合後之狀態下的 A 之量，相對於 M 與 Mn 之和而言，以莫耳比計係 2.5 倍以上。

[4]

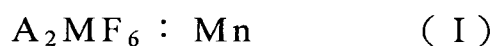
如 [1] ~ [3] 中任一項記載之製造方法，其中於溶液全部混合後之狀態下的氟化氫之比例，係全體之 20 質量%以上、60 質量%以下。

[5]

如 [1] ~ [4] 中任一項記載之製造方法，其中式 (I) 所示之螢光體，其於 130℃ 之發光強度為於 20℃ 之發光強度的 90% 以上。

[6]

一種複合氟化物之螢光體，其特徵為具有以下述式 (I)



(式中，A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素)

所示之化學組成，且於 130℃ 之發光強度為於 20℃ 之發光強度的 90% 以上。

[7]

如 [6] 記載之螢光體，其中 M 為 Si。

[發明之效果]

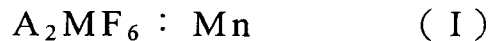
[0009] 依照本發明，可穩定地且產率良好地製造發光特性優良，即使於高溫亦具有良好發光特性之複合氟化物螢光體。

【實施方式】

[0010] 本發明之複合氟化物之製造方法，係用以得

S

到下述式 (I)



(式中，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素、A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬)

所示之複合氟化物螢光體的方法。

此處，M 係 Si、Ti 或 Ge；特別以 Si 或 Ti 較佳；又 A 較佳為 Na 或 K。

[0011] 本發明中，首先，配製含有 4 價元素 M (M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素) 之第 1 氫氟酸溶液。

第 1 溶液，係藉由將 M 之氟化物、氧化物、氫氧化物、碳酸鹽等之含有 M 之化合物溶解於含有氫氟酸之水溶液而製成。此時氫氟酸係使用較溶解所必要之量更過剩之量。具體而言氫氟酸之濃度為 10~60 質量%、特別以 20~50 質量%較佳。又，作為此時的 M 源，實例可列舉 SiO₂、TiO₂ 等。將此等與氫氟酸水溶液一起溶解於水時，實質上即成為含有元素 M 之聚氟酸鹽的水溶液。又，亦可獲得 H₂SiF₆ 等之聚氟酸鹽的溶液來使用。此時，係將此等聚氟酸鹽之水溶液與氫氟酸水溶液混合。

[0012] 另外地，配製含有鹼金屬 A (A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出 1 種或 2 種以上，較佳為 Na 及/或 K) 之第 2 氫氟酸溶液。

第 2 溶液可將由氟化物 AF 、氟化氫鹽 AHF_2 、硝酸鹽 ANO_3 、硫酸鹽 A_2SO_4 、硫酸氫鹽 $AHSO_4$ 、碳酸鹽 A_2CO_3 、碳酸氫鹽 $AHCO_3$ 及氫氧化物 AOH 等中選出之 A 的化合物溶解於氫氟酸水溶液而配製。氟化氫鹽的情況時，僅溶解於水，溶解時亦會溶出氟化氫 HF ，故亦無妨。再者，氫氟酸之濃度為 5~60 質量%、特別以 10~50 質量%較佳。

[0013] 發光中心元素之錳，可將錳之氟化物、碳酸鹽、氧化物、氫氧化物等含有 Mn 之化合物溶解於氫氟酸來使用，但由錳之氧化狀態、與容易溶解的觀點而言，較佳為使用 A_2MnF_6 表示之複合氟化物、或 A_2MnO_3 表示之複合氧化物。實例可列舉 K_2MnF_6 等。

錳係預先添加於第 1、第 2 溶液之任一者，或在混合第 1、第 2 溶液時另外以溶液的形式添加，可以任一方法添加。較佳者為在與第 2 溶液混合前預先於第 1 溶液中添加的方法。

[0014] 全部混合後之狀態下的濃度， M 必須為 0.1 莫耳/公升以上、0.5 莫耳/公升以下。未達 0.1 莫耳/公升、超過 0.5 莫耳/公升，均有所得螢光體之發光特性變得不充分之虞。進一步地，未達 0.1 莫耳/公升時，有螢光體之產率變差，超過 0.5 莫耳/公升時，亦會有於產生沈澱的狀態下之液體黏度過度上昇，難以進行反應操作的問題。更佳為 0.12~0.4 莫耳/公升、特佳為 0.13~0.35 莫耳/公升。

[0015] 最終欲實現此濃度，第 1 溶液與第 2 溶液之液量亦有關係，但較佳為第 1 溶液中之 M 濃度為 0.1~1.5 莫耳/公升。

全部混合後之狀態下的 A 之量，相對於 M 與 Mn 之合計而言，以莫耳比計必須有 2.5 以上。未達 2.5 時，複合氟化物之溶解度增大，而會有產率下降，或無法得到沈澱之虞。較佳為 2.7 以上、5 以下；特佳為 2.8 以上、4 以下。該 $A/(M+Mn)$ 並無本質上的上限，但就算增加至超過 5，亦無優點。再者，M+Mn 中之 Mn 的比例為 0.1~20 莫耳%、特別以 0.3~10 莫耳%較佳。

為了實現該 A 與 (M+Mn) 之比，第 1 溶液與第 2 溶液之液量亦有關係，但較佳為第 2 溶液中之 A 濃度為 0.25~10 莫耳/公升。

[0016] 反應液中必須存在有氟化氫 (HF)。氟化氫之濃度較佳為 20 質量%以上、60 質量%以下。更佳為 25~50 質量%。氟化氫未達 20 質量%時，會發生錳錯離子之水解或還原，結果發光特性會有變差之虞，超過 60 質量%時，就安全性的觀點而言不佳。

[0017] 第 1 溶液、第 2 溶液、進而混合後之溶液的溫度，可為 -10℃ 以上、100℃ 以下之範圍的任意溫度。特佳為 0~40℃。為了調整溫度，可進行加熱，或者於液體製成或第 1、第 2 兩溶液混合時，亦可估計發熱而使溫度上昇的程度來進行冷卻。

混合第 1 溶液與第 2 溶液生成沈澱之反應，可使用以

攪拌機攪拌一方的液體時，注入另一方之液體；一方之液體循環流動時，使另一方之液體合流；使兩液體同時流動同時混合等任意的的方法。就反應裝置簡單，容易實施，製品之性能上亦得到滿足者，係為攪拌第 1 溶液時於其中注入第 2 溶液的方法。該混合步驟之反應時間，通常為 10 秒~1 小時。較佳為 20 秒至 20 分。

[0018] 因反應而作為沈澱所得到的螢光體，可藉由過濾、離心分離、傾析等方法予以固液分離來取出。固液分離後，可依需要，實施洗淨、溶劑取代等處理，又，可藉由真空乾燥等乾燥。

[0019] 藉由本發明之製造方法所得之螢光體，係以 Mn 為發光中心之複合氟化物螢光體，藉由藍色（400~480nm、1 例為 450nm）光之激發而顯示紅色發光。於 630nm 左右具有最強波峰，顯示由數根尖銳線寬的波峰所成的發光光譜。以本發明之範圍的標準條件製造時，對 450nm 之光的吸收率為 0.6 以上、較佳為 0.63~0.85，內部量子效率顯示 0.8 以上、較佳為 0.83~0.93，適合作為以藍色 LED 為激發源之白色 LED 用的紅色螢光體。

又，藉由本發明之製造方法，可得到於 130℃ 之發光強度為於 20℃ 之發光強度的 90% 以上、特別是 95℃ 以上之複合氟化物螢光體。特別是於式（I）中，M 為 Si 時，於該高溫下的發光強度特性優良。

再者，發光強度之測定，係如後述實驗例 2 所記載。

〔實施例〕

[0020] 以下列舉實施例及比較例，以更具體說明本發明，但本發明不限定於此等。再者，實施例 1、2 為 $K_2SiF_6:Mn$ ，實施例 3 為 $K_2TiF_6:Mn$ 的例子。

[0021]

〔參考例〕

〔 K_2MnF_6 之配製〕

根據丸善股份有限公司發行、日本化學會編、新實驗化學講座 8「無機化合物之合成 III」、1977 年發行、1166 頁（非專利文獻 1）記載之方法，由以下方法配製。

於氯乙烯樹脂製之反應槽中央設置氟樹脂系離子交換膜之分隔件（隔膜），於夾著離子交換膜之 2 室各自設置均由鉑板所成之陽極與陰極。於反應槽之陽極側置入溶解有氟化錳（II）之氫氟酸水溶液、於陰極側置入氫氟酸水溶液。將兩極連接電源，以電壓 3V、電流 0.75A 進行電解。電解結束後，對陽極側之反應液，於氫氟酸水溶液中過剩地添加飽和之氟化鉀溶液。將生成之黃色固體生成物過濾、回收，得到 K_2MnF_6 。

[0022]

〔實施例 1〕

將 40 質量%之氫矽氟酸（ H_2SiF_6 ）水溶液（森田化學工業（股）製） $234cm^3$ ，首先與 50 質量%氫氟酸（HF）（SA-X、Stella Chemifa（股）製） $2,660cm^3$ 混合。於其

中添加預先以參考例之方法製作之 K_2MnF_6 粉末 13.32g，並攪拌使其溶解（第 1 溶液：Si-F-Mn）。

此外，另外將氟化氫鉀（Stella Chemifa 製酸性氟化鉀、 KHF_2 ）210.5g 與 50 質量%氫氟酸水溶液 680cm^3 、純水 $1,270\text{cm}^3$ 混合使其溶解（第 2 溶液：K-H-F）。

將第 1 溶液在室溫（ 16°C ）使用攪拌翼與馬達進行攪拌，同時花費 1 分 30 秒每次少許地添加第 2 溶液（ 15°C ）。液體之溫度成為 26°C ，產生淡橙色之沈澱（ K_2SiF_6 ：Mn）。進一步持續 10 分鐘攪拌後，將該沈澱以布赫納漏斗過濾，儘可能地脫液。進一步以丙酮洗淨，脫液、真空乾燥，得到 K_2SiF_6 ：Mn 之粉末製品 183.0g。

由至此為止的反應所用原料的饋入量來計算時，混合後之全部液體中的 Si 濃度為 0.182 莫耳/公升、 $\text{K}/(\text{Si}+\text{Mn})=2.83$ （莫耳比）、氟化氫之量為全體之 34.9 質量%。

藉由氣流分散式雷射繞射法粒度分布測定器（HELOS&RODOS、Sympatec 公司製）來測定所得之粉末製品的粒度分布。其結果，粒徑 $8.8\mu\text{m}$ 以下之粒子佔全體積之 10%（ $D_{10}=8.8\mu\text{m}$ ）、粒徑 $19.4\mu\text{m}$ 以下之粒子佔全體積之 50%（ $D_{50}=19.4\mu\text{m}$ ）、粒徑 $29.6\mu\text{m}$ 以下之粒子佔全體積之 90%（ $D_{90}=29.6\mu\text{m}$ ）。

[0023]

[實施例 2]

除了使製成第 2 溶液時的 50 質量%HF 之量成為

1,110cm³、使水的量成為 910cm³ 以外，係與實施例 1 相同方式秤量準備各原料。第 1 溶液、第 2 溶液均置入附有螺栓式之蓋的塑膠容器中，連容器一起浸漬於冷水浴，藉此冷卻至 7℃。

由此開始係與實施例 1 相同方式反應。一邊攪拌第 1 溶液同時花費 1 分 30 秒注入第 2 溶液。液體之溫度成為 14℃，產生淡橙色之沈澱。進一步持續 10 分鐘攪拌後，將該沈澱以布赫納漏斗過濾，儘可能地脫液。進一步以丙酮洗淨，脫液、真空乾燥，得到 K₂SiF₆：Mn 之粉末製品 182.3g。

由至此為止的反應所用原料的饋入量來計算時，混合後之全部液體中的 Si 濃度、K/(Si+Mn) 係與實施例 1 相同、氟化氫之量為全體之 39.5 質量%。

與實施例 1 同樣方式測定之粒度分布的結果，係 D10=13.6μm、D50=32.1μm、D90=50.8μm。

[0024]

[實施例 3]

將 40 質量%之鈦氫氟酸 (H₂TiF₆) 水溶液 (森田化學工業 (股) 製) 436cm³，首先與 50 質量%HF 2,458cm³ 混合。於其中添加與實施例 1 相同的 K₂MnF₆ 粉末 14.8g 並攪拌使其溶解 (第 1 溶液：Ti-F-Mn)。

此外，另外將 KHF₂468.6g 與純水 1,910cm³ 混合使其溶解 (第 2 溶液：K-H-F)。

將兩液與實施例 2 同樣地連同容器一起浸漬於冷水

浴，冷卻至 10℃。

一邊將第 1 溶液使用攪拌翼與馬達攪拌，同時花費 1 分 35 秒每次少許地添加第 2 溶液。液體之溫度成為 22℃，產生淡橙色之沈澱（ $K_2TiF_6:Mn$ ）。進一步持續 10 分鐘攪拌後，將該沈澱以布赫納漏斗過濾，儘可能地脫液。進一步以丙酮洗淨，脫液、真空乾燥，得到 $K_2TiF_6:Mn$ 之粉末製品 250.2g。

由至此為止的反應所用原料的饋入量來計算時，混合後之全部液體中的 Ti 濃度為 0.297 莫耳 / 公升、 $K/(Si+Mn)=3.85$ （莫耳比）、氟化氫之量為全體之 25.8 質量%。

與實施例 1 同樣方式測定之粒度分布的結果，係 $D10=17.2\mu m$ 、 $D50=57.3\mu m$ 、 $D90=113.5\mu m$ 。

[0025]

〔比較例 1〕

將 40 質量% H_2SiF_6 溶液 $26.1cm^3$ ，首先與 50 質量% HF $975cm^3$ 混合。於其中添加與實施例 1 相同的 K_2MnF_6 粉末 1.48g，攪拌使其溶解（第 1 溶液：Si-F-Mn）。

另外地，將 17.38g 之 KHF_2 溶解於 $500cm^3$ 之 50% HF 中（第 2 溶液：K-H-F）。

一邊將第 1 溶液在室溫（19℃）使用攪拌翼與馬達攪拌，同時花費 1 分 15 秒每次少許地添加第 2 溶液（18℃）。液體之溫度成為 21℃。持續 20 分鐘攪拌，但未產生沈澱。

由至此為止的反應中之原料的饋入量來計算時，混合後之全部液體中的 Si 濃度為 0.071 莫耳 / 公升、K / (Si+Mn) = 2.1 (莫耳比)、氟化氫之量為全體之 48.6 質量 %。

[0026]

[比較例 1A]

於比較例 1 之結果未產生沈澱的混合液中，一邊攪拌同時由滴液漏斗花費 5 分鐘添加丙酮（和光純藥製試藥特級） 800cm^3 。產生沈澱，最後液體成為 28°C 。過濾該沈澱，以丙酮洗淨後真空乾燥，得到 13.88g 之粉末製品。與實施例 1 同樣方式測定之粒度分布的結果，係 $D10=0.58\mu\text{m}$ 、 $D50=1.52\mu\text{m}$ 、 $D90=3.16\mu\text{m}$ 。

[0027]

[比較例 2]

將 40 質量 % H_2SiF_6 溶液 261cm^3 首先與 50 質量 % HF 740cm^3 混合。於其中添加與實施例 1 相同的 K_2MnF_6 粉末 14.8g 並攪拌使其溶解（第 1 溶液：Si-F-Mn）。

另外地，將 173.8g 之 KHF_2 溶解於 500cm^3 之 50 質量 % HF 中（第 2 溶液：K-H-F）。

一邊將第 1 溶液在室溫（ 17°C ）使用攪拌翼與馬達攪拌，同時花費 1 分 15 秒每次少許地添加第 2 溶液（ 16°C ）。液體之溫度成為 21°C ，產生淡橙色之沈澱。進一步持續 10 分鐘攪拌後，將該沈澱以布赫納漏斗過濾，儘可能地脫液。進一步以丙酮洗淨，脫液、真空乾燥，得到粉末製

品 206.7g。

由至此為止的反應中之原料的饋入量來計算時，混合後之全部液體中的 Si 濃度為 0.706 莫耳 / 公升、K / (Si+Mn) =2.1 (莫耳比) 、氟化氫之量為全體之 37.6 質量 %。

與實施例 1 同樣方式測定之粒度分布的結果，係 D10=10.9μm、D50=25.4μm、D90=37.8μm。

[0028]

[實驗例 1]

以量子效率測定裝置 QE1100 (大塚電子 (股) 製) 測定實施例及比較例所得到之螢光體之發光特性、發光光譜與吸收率、量子效率。於激發波長 450nm 之吸收率與量子效率示於表 1。

[0029]

【表 1】

	吸收率	內部量子效率
實施例 1	0.647	0.862
實施例 2	0.715	0.870
實施例 3	0.748	0.818
比較例 1 A	0.465	0.470
比較例 2	0.642	0.653

[0030]

[實驗例 2]

測定實施例及比較例所得到之螢光體之發光特性的溫度所致的變化。使用分光螢光光度計 FP6500 (日本分光 (股) 製)。光之出入的部分係石英玻璃、其他部分係使

用金屬製之樣品座，使該金屬部分接觸於加熱器，使可控制試樣溫度進行加熱，來進行測定。藉由 450nm 之激發（激發光之狹縫寬度 5nm）於室溫（20℃）與 130℃ 來測定螢光光譜。其結果示於表 2。發光強度係以螢光光譜（以 50nm/分掃描，以 0.2nm 間隔讀取者）之由 550nm 至 700nm 的範圍之積分值表示。

[0031]

【表 2】

	螢光強度 20℃(A)	螢光強度 130℃(B)	強度比 B/A
實施例1	1297.1	1261.1	0.975
實施例2	1441.3	1400.9	0.972
實施例3	1425.1	1264.1	0.887
比較例1A	508.5	409.8	0.806
比較例2	973.8	842.3	0.865

[0032] 再者，至此係以實施形態說明了本發明，但本發明不限定於此實施形態，可於其他實施形態、追加、變更、刪除等所屬技術領域中具有通常知識者可推知的範圍內進行變更，只要會發揮本發明之作用效果，所有態樣均包含於本發明之範圍。



發明摘要

※申請案號：104103051

※申請日：104 年 01 月 29 日

※IPC 分類：

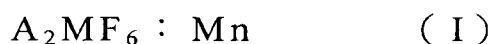
C01B 33/10 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/61 (2006.01)
C09K 11/66 (2006.01)
C09K 11/67 (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

複合氟化物螢光體及其製造方法

【中文】

本發明係關於一種螢光體之製造方法，其係具有以下述式 (I)



(A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素) 所示之化學組成的螢光體之製造方法，其係準備含有 M 之第 1 氫氟酸溶液、與含有 A 之第 2 氫氟酸溶液，並且將含有 Mn 之化合物溶解於上述第 1 氫氟酸溶液與第 2 氫氟酸溶液之任一方或另外配製溶解含有 Mn 之化合物的溶液，於混合上述溶液使上述式 (I) 之螢光體沈澱時，係以於上述溶液全部混合後之狀態下的 M 濃度成為 0.1 莫耳/公升以上、0.5 莫耳/公升以下的方式混合；依照本發明，可穩定地且產率良好地製造發光特性優良的複合氟化物螢光體。

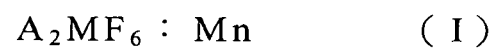
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

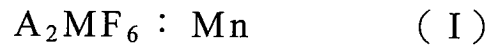
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(I)



申請專利範圍

1. 一種複合氟化物螢光體之製造方法，其係具有以下述式 (I)



(式中，A 為由 Li、Na、K、Rb 及 Cs 中選出，且至少含有 Na 及/或 K 之 1 種或 2 種以上之鹼金屬，M 為由 Si、Ti、Zr、Hf、Ge 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上之 4 價元素)

所示之化學組成的複合氟化物螢光體之製造方法，其特徵為，準備含有 M 之第 1 氫氟酸溶液、與含有 A 之第 2 氫氟酸溶液，而且將含有 Mn 之化合物溶解於上述第 1 氫氟酸溶液與第 2 氫氟酸溶液之任一方或另外配製溶解含有 Mn 之化合物的溶液，於混合上述溶液使上述式 (I) 之螢光體沈澱時，係以於上述溶液全部混合後之狀態下的 M 濃度成為 0.1 莫耳/公升以上、0.4 莫耳/公升以下的方式混合，於溶液全部混合後之狀態下的 A 之量，相對於 M 與 Mn 之和而言，以莫耳比計係 2.5 倍以上。

2. 如請求項 1 之製造方法，其中含有 Mn 之化合物係溶解於含有 M 之第 1 氫氟酸溶液，且於該第 1 溶液中添加含有 A 之第 2 氫氟酸溶液。

3. 如請求項 1 之製造方法，其中於溶液全部混合後之狀態下的氟化氫之比例，係全體之 20 質量%以上、60 質量%以下。

4. 如請求項 1 之製造方法，其中式 (I) 所示之螢光

體，其於 130℃ 之發光強度為於 20℃ 之發光強度的 90% 以上。

5. 如請求項 1~4 中任一項之製造方法，其中上述式 (I) 中之 M 為由 Si、Ti、Zr、Hf 及 Sn 中選出之 1 種或 2 種以上的 4 價元素。

6. 如請求項 1~4 中任一項之製造方法，其中上述式 (I) 中之 M 為 Ge。