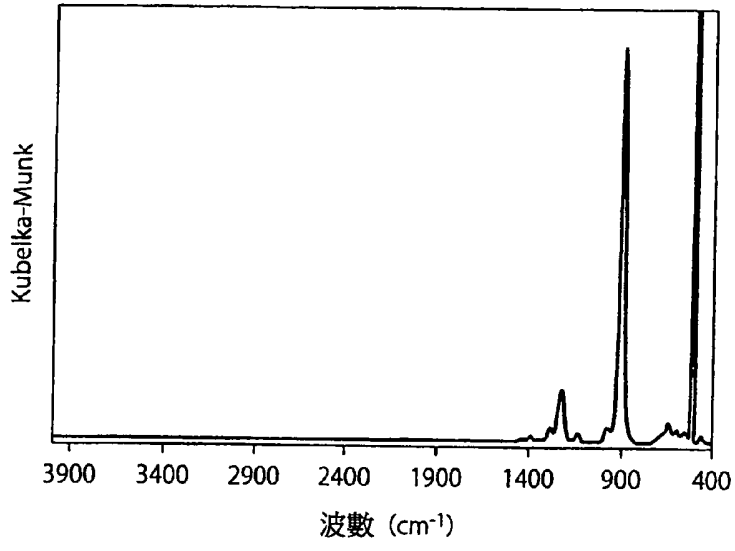




圖 1



# 發明專利說明書

(本申請書格式、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、以及使用其螢光體之發光裝置

## 【技術領域】

[0001] 本發明係有關螢光體及其製造方法，以及使用其螢光體之發光裝置者。

## 【先前技術】

[0002] 發光二極體 (Light-emitting Diode: LED) 發光裝置係主要自作為激發光源之 LED 晶片與螢光體之組合而加以構成，經由其組合而可實現各種顏色之發光色者。

[0003] 對於釋放白色光的白色 LED 發光裝置，係加以使用釋放藍色範圍的光之 LED 晶片與螢光體之組合。例如，可舉出放射藍色光之 LED 晶片，和螢光體混合物之組合。作為螢光體係主要加以使用放射藍色的補色之黃色光的黃色螢光體，作為疑似白色光 LED 發光裝置而加以使用。對於其他，亦加以開發有放射藍色光的 LED 晶片，和加以使用綠色乃至黃色螢光體，及紅色螢光體之 3 波長型白色 LED。作為使用於如此之發光裝置之紅色螢光體之一，而知道有  $K_2SiF_6:Mn$  螢光體。

[0004] 以往所知道之氟化物螢光體係有經時性地發

光強度下降之傾向。將螢光體使用於發光裝置時，伴隨著時間經過，發光強度的變化為小者，即發光強度維持率為高者為佳。因此，期望有螢光體之發光強度維持率的改善。為了回應如此之需求，有著以含有選自（A）有機胺，（B）季銨陽離子，（C）烷基甜菜鹼或氟系界面活性劑，（D）烷氧矽烷及（E）氟含有高分子化合物的群之表面處理劑之處理液，而處理螢光體表面，以高溫高濕試驗而使耐久性提升的報告。但在如此之方法中，於一度加以合成之螢光體，更加施以處理之工程作為必要之故，有著螢光體之製造成本增加的問題。更且，以往所知道之氟化物螢光體係一般接觸於水分時，有著發光強度下降之傾向，而如前述於合成後，進行使用含有水分之處理劑之表面處理時，有著螢光體之發光強度降低之可能性。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0005]

[專利文獻 1]日本特表 2009-528429 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2014-141684 號公報

## 【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0006] 本發明之實施形態係其目的為提供：未使螢光體之發光強度降低，而加以改善發光強度維持率之螢光體，以及使用有關之螢光體的發光裝置者。

[ 為了解決課題之手段 ]

[0007] 有關本發明之一實施形態之螢光體係具有：含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造，再以錳加以賦活之氟化物螢光體，其特徵為在其紅外線吸收光譜中，對於存在於  $1200\sim 1240\text{cm}^{-1}$  之峰值而言，存在於  $3570\sim 3610\text{cm}^{-1}$  之峰值之強度比為 0.1 以下者。

[0008] 有關本發明之一實施形態之發光裝置係其特徵為具備：

放射具有峰值於 440nm 以上 470nm 以下之波長範圍的光之發光元件，和包含前述螢光體之螢光體層者。

[0009] 更且，有關本發明之一實施形態之螢光體的製造方法係其特徵為具有：含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造，包含合成以錳加以賦活之氟化物螢光體，將前述螢光體，在有機溶劑中，進行 1 分鐘以上攪拌處理者。

### 【圖式簡單說明】

[0010]

圖 1 係有關本發明之一實施形態的螢光體之紅外線吸收 (IR) 光譜。

圖 2 係有關本發明之一實施形態的螢光體之 IR 光譜

之 400 至 1500 $\text{cm}^{-1}$  附近的擴大圖。

圖 3 係有關本發明之一實施形態的螢光體之 IR 光譜之 3000 至 4000 $\text{cm}^{-1}$  附近的擴大圖。

圖 4 係有關本發明之一實施形態之發光裝置的剖面圖。

圖 5 係有關本發明之其他實施形態之發光裝置的剖面圖。

圖 6 係顯示在實施例 1 及比較例 1 之螢光體的發光強度維持率之圖表。

#### 【實施方式】

[0011] 以下，對於本發明之實施形態，詳細地加以說明。以下所示之實施形態係顯示為了具體化本發明之技術思想的螢光體及發光裝置者，本發明係未加以限定於以下的例示。

[0012] 另外，本說明書係並未將申請專利範圍所示構件，特定於所記載之實施形態者。特別是記載於實施形態之構成構件的尺寸，材質，形狀，其配置等係並非限定本發明之範圍的內容，而不過為說明例。然而，在各圖面所示之構件的尺寸或位置關係等，為了明確地說明而亦有誇張之情況者。更且，對於同一之名稱，符號係顯示同一，或同質之構件，而省略詳細之說明。構成本發明之各要素係以同一的構件而構成複數之要素，而以同一之構件兼用複數之要素亦可，而相反地亦可以複數之構件而分擔

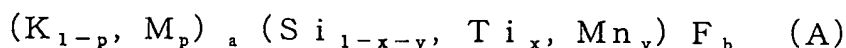
同一之構件機能而實現者。

[0013] 本發明者們係對於具有含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造之化合物，例如，主要由矽氟酸鉀所成，以錳加以賦活之螢光體，發現對於在螢光體之紅外線吸收光譜（以下，有稱為 IR 光譜之情況）之特定的峰值之強度比，和螢光體之發光強度維持率有著相關者。

[0014] 有關實施形態之螢光體係含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之構成。在本實施形態之螢光體的典型的基本構造係為矽氟酸鉀。此螢光體係以錳而加以賦活，一般自紫外線吸收藍色範圍的光，而放射紅色的光。

[0015] 在此主要由矽氟酸鉀所成之螢光體係螢光體之基本的結晶構造為矽氟酸鉀，而構成結晶之元素的一部分則由其他的元素加以置換，稱作成為發光可能之矽氟酸鉀。作為其他的元素，特別考慮有鈉或銫，鈣，鈦等，但亦可以其他的元素而置換者。螢光體之基本組成係以下述式（A）式所表現。

[0016] 在本發明之一實施形態中，理想的螢光體係以下述式（A）所表現者。



( 式中 ,

M 係選自 Na 及 Ca 所成的群之至少 1 種類 ,

$0 \leq p \leq 0.1$ 、

$1.5 \leq a \leq 2.5$ 、

$5.5 \leq b \leq 6.5$ 、

$0 \leq p \leq 0.1$ 、

$0 \leq x \leq 0.3$ 、

及  $0 < y \leq 0.06$  ) 。

[0017] 有關實施形態之螢光體，係作為賦活劑而含有錳之構成。對於為了將此螢光體作為紅色螢光體，係錳的價數係為 +4 價者為佳。而亦可包含其他價數的錳，但其比例係少者為佳，而所有的錳為 +4 價者最為理想。

[0018] 對於未含有錳之情況 ( $y=0$ )，係即使自紫外線以對於藍色範圍具有發光峰值的光進行激發，亦未確認到發光者。隨之，在前述式 (A) 的  $y$  係較 0 為大者則為必要。另外，當錳的含有量變多時而有加以改良發光效率之傾向，而為 0.01 以上者為佳。

[0019] 但對於錳的含有量過多之情況，係產生有濃度消光現象，而有螢光體的發光強度變弱的傾向。為了避免如此之不良情況，錳的含有比率 ( $y$ ) 係 0.06 以下者為佳，而 0.05 以下者為佳。

[0020] 另外，如上述，經由實施形態之螢光體係亦可包含主構成元素之 K、Si、F、及 Mn 以外之元素。作為所含有之元素，亦可例如少量含有 Na、Ca、Ti 等。即使

為少量含有此等元素之情況，螢光體係對於紅色範圍，亦顯示與未含有此等元素之情況類似的發光光譜，而可達成所期望的效果。但從螢光體的安定性，螢光體合成時之成本等之觀點，此等元素之含有量係為少者為佳。另外，亦有作為不可避免成分而含有於此所例示以外之元素的情況。在如此之情況，一般亦充分地加以發揮本發明之效果。

[0021] 對於分析對於螢光體全體而言之各元素的含有量，係例如可舉出如以下的方法。K、Na、Ca、Si、Ti、及 Mn 等之金屬元素係將所合成之螢光體，作為鹼溶解，例如可經由 IRIS Advantage 型 ICP 發光分光分析裝置（商品名，Thermo Fisher Scientific 公司製）而以 ICP 發光分光法進行分析者。另外，非金屬元素 F 係經由熱加水分解而分離所合成之螢光體，例如可經由 DX-120 型離子色層分析裝置（商品名、日本 Dionex 股份有限公司製）而加以分析者。另外，F 的分析係與上述之金屬元素同樣地進行鹼溶解之後，亦可由離子色層分析法而進行分析者。

[0022] 然而，經由實施形態之螢光體係對於化學計量係未含有氧者。但經由螢光體之合成處理中，或合成後之螢光體表面之分解等，有著無法避免地混入有氧於螢光體中之情況。螢光體中的氧的含有量係為零者為佳，但  $[\text{氧含有量}]/[(\text{氟含有量})+(\text{氧含有量})]$  的比則如為較 0.05 為小之範圍，因發光效率大而未有損失之情況之故為佳。

[0023] 以往，具有含有鉀，矽，及氟之基本構造，再以錳加以賦活之氟化物螢光體係使用於發光裝置之情況，一般為與發光裝置之使用時間同時，螢光體的發光強度則下降，而產生有發光色偏差者。解決如此之問題的方法係加以做過各種檢討，但均有改良的空間。對此，本發明者們係發現如此之螢光體之中顯示特定之 IR 光譜者則顯示優越的特性者。具體而言，在 IR 光譜中，對於存在於  $1200\sim 1240\text{cm}^{-1}$  之峰值的強度（以下有稱為  $I_{1220}$  之情況）而言，存在於  $3570\sim 3610\text{cm}^{-1}$  之峰值的強度（以下有稱為  $I_{3590}$  之情況）的比（ $I_{3590}/I_{1220}$ ）則為 0.1 以下之螢光體則顯示優越的特性。

[0024] 如此之 IR 光譜的強度比係認為對應於存在於螢光體中之 OH 基的含有量的構成。即，如後述，存在於  $3570\sim 3610\text{cm}^{-1}$  之峰值係對應於 OH 基之固有振動，認為顯示對於其含有量少之情況優越之特性者。

[0025] IR 光譜之測定方法係無特別加以限定，但例如，可經由 VERTEX70V FT-IR 分光計（商品名、日本 Bruker Optics 股份有限公司製）等之紅外線分光裝置而測定者。測定條件係例如，可作為以下者。

波數解析度： $4\text{cm}^{-1}$

樣本掃描次數：100 次

測定波數範圍： $350\sim 4000\text{cm}^{-1}$

[0026] 對於 IR 光譜之測定方法係存在有透過法，反射法，ATR 法等，但有關本實施形態之螢光體係一般而

言，粒子徑為數  $\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$  之粉末，經由試料調整為容易，而測定可能之擴散反射法而加以實施者為佳。另外，前述擴散反射法係對於紅外線範圍，以透明之 KBr 或 KCl 稀釋為適當濃度（1~10%程度）而進行測定者為一般，但在本實施形態之螢光體之 IR 光譜中， $3590\text{cm}^{-1}$  附近之峰值強度係為小之故，而未使用上述稀釋劑而進行測定者為佳。但，在背景測定中，係使用上述 KBr 或 KCl 等而進行測定者為佳。

[0027] 經由本實施形態之螢光體之 IR 光譜的一例係如圖 1 及圖 2 所示。另外，圖 2 係圖 1 之光譜的  $400\sim 1500\text{cm}^{-1}$  附近的擴大圖。然而，對於圖 2 係未加以賦活 Mn 之  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  粉末（例如，市售之日本關東化學製鹿特級試藥）之測定資料亦合併加以記載。自圖 2 了解到  $800\sim 1500\text{cm}^{-1}$  附近的峰值係在加以賦加有 Mn 之螢光體，和未由 Mn 所賦活之  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  粉末得到略同樣的峰值者，從此情況，在加以賦活 Mn 之螢光體之  $800\sim 1500\text{cm}^{-1}$  附近的峰值係認為對應於母體之  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  固有之振動模式。

[0028] 另外，經由本實施形態之螢光體之 IR 光譜之  $3000\sim 4000\text{cm}^{-1}$  附近的擴大圖係如圖 3 所示。自圖 3 對於  $3590\text{cm}^{-1}$  附近可確認振動峰值者。從文獻等，認為前述振動峰值係對於存在於螢光體中之孤立 OH 基固有的峰值。本實施形態係依據此  $3590\text{cm}^{-1}$  附近的峰值強度（ $I_{3590}$ ）則有與螢光體之特性相關之見解之構成。但，在 IR 測定中係定量評估為困難之故，僅以  $3590\text{cm}^{-1}$  附近的峰值強

度，明示與螢光體之特性的相關關係者為困難。因此，將所得到之 IR 光譜作為 Kubelka-Munk 變換之後，將認為歸屬於  $K_2SiF_6$  固有之振動模式之  $1220\text{cm}^{-1}$  附近之峰值作為基準，特定對於此之  $3590\text{cm}^{-1}$  附近之峰值的相對強度 ( $I_r=I_{3590}/I_{1220}$ )，而明確其相對強度  $I_r$  與螢光體之特性的相關關係。

[0029] 然而，在 IR 光譜之前述的峰值位置（波數）係亦有經由螢光體之組成或螢光體之合成條件而變化者。在本實施形態中，特別是二個的峰值位置（ $3590\text{cm}^{-1}$  及  $1229\text{cm}^{-1}$ ）則為重要的要素，但此峰值位置係一般為  $\pm 20\text{cm}^{-1}$ 、即使為理想的條件下，亦會有  $\pm 10\text{cm}^{-1}$  程度變動。

[0030] 在本實施形態中，前述相對強度  $I_r$  則位於前述之範圍時，對於螢光體則顯示優越特性之詳細理由，係未加以充分地闡明。但經由實施形態之螢光體則將氟化物作為成母體之故，而將螢光體建置於發光裝置而進行運轉之情況，經由運轉而螢光體則變為高溫，其結果，引起有孤立 OH 基所干預之加水分解之故，而推測引起有發光強度的下降者。

[0031] 然而，前述相對強度  $I_r$  則必須為 0.1 以下，但理想為 0.005 以下、而更理想為 0.002 以下。另外，最為理想係前述相對強度  $I_r$  則為 0，但一般而言為 0.00001 以上。

[0032] 另外，上述  $3590\text{cm}^{-1}$  附近的峰值強度係在合

成螢光體之後，實施表面處理等之螢光體之後處理時，數值則有產生變化者。因此，於實施後處理之前，實施 IR 測定而評估者為佳。

[0033] 有關實施形態之螢光體之製造方法係無特別加以限定。但，例如，可經由以下的方法而製造者。

[0034] 經由實施形態之氟化物螢光體係可經由

(i) 將 Si 含有原料，Ti 含有原料，與過錳酸鉀，過錳酸鈉等組合，在氟酸水溶液中使其反應的方法，

或 (ii) 於使氟矽酸與六氟錳酸鉀 ( $K_2MnF_6$ )、六氟錳酸鈉等之混合物溶解之氟酸水溶液中，添加鉀含有原料，鈉含有原料，使其反應之共沈方法或不良溶劑析出法等之方法而製造者。在任一之製造方法中，有關實施形態之螢光體係在使用氟酸之水溶液中合成之後，可由在吸引過濾工程或洗淨工程之後，進行乾燥者而得到。

[0035] 有關本實施形態之螢光體係在上述合成法所使用之反應溶液中的 HF 濃度係保持 20wt.% 以上者為佳。另外，使形成於反應溶液中之螢光體分散於有機溶劑中，例如，經由 1 分鐘以上，理想為 10 分鐘以上攪拌處理之時而製造者為佳。

[0036] 作為前述有機溶劑係，可舉出丙酮，丁酮，二乙基酮等之酮類，甲醇，乙醇等之醇類，乙酸甲酯，乙酸乙酯等之酯類。此等之中，酮類為佳，丙酮為特別理想。所使用之有機溶劑的量係如為對於使螢光體分散於有機溶劑中為充分的量即可，但加以使用將重量作為基準所

處理之螢光體之一般為 10 倍以上，而理想為 50 倍以上之有機溶劑。

[0037] 更且，以上述之方法而處理之情況，基本組成則以式 (A) 所表示之螢光體的內部量子效率係確認到幾乎未有降低者。

[0038] 在此，內部量子效率  $\eta'$  係經由以下所規定之關係式而加以算出的值。

[數 1]

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

式中

$E(\lambda)$ ：照射至螢光體之激發光源之所有光譜（光子數換算）

$R(\lambda)$ ：螢光體之激發光源反射光光譜（光子數換算）

$P(\lambda)$ ：螢光體之發光光譜（光子數換算）

[0039] 內部量子效率係例如，可經由 C9920-02G 型絕對 PL 量子產率測定裝置（商品名、日本 Hamamatsu Photonics 股份有限公司製）而測定者。作為測定上述發光特性時之激發光係可使用峰值波長為 430~460nm 附近，半值寬度 5~15nm 之藍色光者。經由上述的方法，測定有關本發明之螢光體的內部量子效率  $\eta'$  時，確認到為  $\eta' \geq 70\%$  以上者。內部量子效率為前述以下時，不僅使用該螢光體之發光裝置的亮度降低，所吸收的發光元件的光則加以變換為紅色發光以外的熱之比例則增加，加速發光

裝置中之螢光體的發光強度降低，而顯著地產生有色偏差。因此，內部量子效率  $\eta'$  係 70% 以上者為佳。

[0040] 另外，經由實施形態之螢光體係因應對於所使用之發光裝置之塗佈方法而進行分級亦可。在使用對於藍色範圍具有發光峰值之激發光的通常之白色 LED 等中，一般，使用分級為 1~50 $\mu\text{m}$  之螢光體粒子者為佳。分級後之螢光體的粒徑則過度為小時，有發光強度下降之情況。另外，粒徑為過度大時，在塗佈於 LED 時，而有螢光體堵塞於螢光體層塗佈裝置而作業效率或產率之下降，成為完成之發光裝置之色不勻的原因者。

[0041] 有關實施形態之螢光體係可自紫外光，以對於藍色範圍具有發光峰值之激發光源而激發。對於將此螢光體使用於發光裝置之情況，係自螢光體之激發光譜，將對於 430nm 以上 470nm 以下之波長範圍具有發光峰值之發光元件作為激發光源而利用者為佳。使用對於上述波長範圍外具有發光峰值之發光元件的情況，係從發光效率的觀點係並不理想。作為發光元件係可使用 LED 晶片或雷射二極體等之固體光源元件。

[0042] 有關實施形態之螢光體係作為紅色發光之螢光體。隨之，經由對於此螢光體與綠色螢光體及黃色螢光體組合而使用之時，可得到白色發光裝置者。所使用之螢光體之種類係可配合發光裝置之目的而任意地選擇者。例如，對於提供色溫度低之白色發光裝置時，經由實施形態之螢光體與黃色螢光體組合之時，可提供並存效率與演色

性之發光裝置者。

[0043] 綠色螢光體係可於 520nm 以上 550nm 以下之波長範圍，黃色螢光體係可於 550nm 以上 550nm 以下之波長範圍，具有主發光峰值之螢光體者。作為如此之螢光體係例如，可舉出  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$  等之矽酸鹽螢光體、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  等之鋁酸鹽螢光體、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  等之硫化物螢光體、賦活  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、Eu 之  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{-}\alpha\text{SiAlON}$ 、 $\beta\text{SiAlON}$  等之鹼土類氧氮化物螢光體等。然而，主發光峰值係指發光光譜的峰值強度則成為最大之波長者，所例示之螢光體之發光峰值係至此在文獻等加以報告。然而，經由螢光體製作時之少量的元素添加或些微之組成變動，有著准許有 10nm 程度之發光峰值之變化者，但如此之螢光體亦作為被包含於前述之所例示之螢光體者。

[0044] 另外，對於使用經由實施形態之螢光體的發光裝置，係上述以外之橙色螢光體，紅色螢光體亦可因應用途而使用者。

[0045] 作為橙色螢光體，紅色螢光體，係可舉出  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$  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、 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  等之酸硫化物螢光體、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{S} : \text{Eu}$  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。根據對於經由實施形態之螢光體，更組

合此等螢光體而使用之時，不僅效率，而可將在照明用途之演色性，或背光用途之色域作為更加改善者。但所使用之螢光體的數量過多時，因產生有螢光體彼此所吸收，發光之再吸收・發光現象或散射現象，而有發光裝置之發光效率降低情況之故，必須注意。對於圖 4 係顯示有關本發明之一實施形態之發光裝置的剖面。

[0046] 圖示之發光裝置係具有：引線 400 及引線 401 與平台 402，半導體發光元件 403，反射面 404，螢光體層 405。對於底面中央部係經由 Ag 電糊而加以安裝半導體發光元件 403。作為半導體發光元件 403 係可使用進行紫外線發光的構成，或者進行可視光範圍的發光之構成者。例如，可使用 GaAs 系、GaN 系等之半導體發光二極體等者。然而，引線 400 及引線 401 之配置係可做適宜變更者。對於發光裝置之凹部內係加以配置螢光體層 405。此螢光體層 405，係可經由以 5wt%以上 50wt%以下的比例而分散有關實施形態之螢光體於例如聚矽氧樹脂所成之樹脂層中而加以形成者。

[0047] 作為半導體發光元件 403 係亦可使用具有 n 型電極與 p 型電極於同一面上之覆晶型之構成者。對於此情況，係消解導線的斷線或剝離，因經由導線之光吸收等之導線引起之問題，而可得到信賴性高的高亮度之半導體發光裝置。另外，對於半導體發光元件 403 使用 n 型基板，而亦可作為如以下之構成者。具體而言，對於 n 型基板背面形成 n 型電極，而對於基板上之半導體層上面係形

成 p 型電極，將 n 型電極或 p 型電極安裝於引線。n 型電極或 p 型電極係可經由導線而連接於另一方之引線者。半導體發光元件 403 之尺寸，凹部的尺寸及形狀係可做適宜變更者。

[0048] 對於圖 5 係顯示砲彈型之發光裝置的例。半導體發光元件 501 係藉由安裝材 502 而加以安裝於引線 500，由預浸材 504 而加以被覆。經由導線 503，引線 500' 則加以連接於半導體發光元件 501，由澆鑄材 505 而加以封入。對於預浸材 504 中，係含有有關實施形態之螢光體。

[0049] 如上述，有關實施形態之發光裝置，例如白色 LED 係不僅一般照明等，而作為與彩色濾光板等組合而加以使用之發光裝置，例如液晶用背光用的光源等亦為最佳。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激發光裝置之紅色發光材料而使用者。

[0050] 以下，顯示實施例及比較例而更詳細地說明本發明，但本發明係只要不超出其內容，並不限定於以下之實施例者。

#### [ 實施例 1 ]

[0051] 在使  $\text{KMnO}_4$  粉末 4.5g 與  $\text{KF}$  粉末 72g 溶解於 300ml 之  $\text{HF}$  水溶液 (49%) 之後，徐緩地滴下  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 (35%)，經由在  $\text{HF}$  水溶液中使其充分反應之時而合成  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 。吸引率過濾合成之  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ ，做成  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  粉

末。另外，使  $\text{SiO}_2$  粉末 12.9g 溶解於 HF 水溶液（49%）600ml 中，調整  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  溶液。更且，使 KF 粉末 54g 溶解於 HF 水溶液（49%）40ml，調整 KF 水溶液。使合成於調整後之  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  溶液 600ml 的  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  粉末 1.5g 溶解而調製反應溶液。於所調製之反應溶液，在事前滴下調製之 KF 水溶液 120ml，經由在反應溶液中使其作充分反應之時，而合成  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$ 。吸引過濾合成之  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$  之後，馬上在丙酮溶液中，經由 1 分鐘以上電磁攪拌器而攪拌之後，再次經由吸引過濾而得到  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$  螢光體粉末。將合成之前述螢光體作為實施例 1。在進行實施例 1 之螢光體之組成分析時，為  $\text{K}_{2.03}(\text{Si}_{0.98} \cdot \text{Mn}_{0.02})\text{F}_6$ ，經由粉末 X 射線繞射分析（X-ray diffractometry : XRD）測定，而確認到為  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  結晶相者。在進行實施例 1 之 IR 測定時，對於  $1220\text{cm}^{-1}$  附近之峰值而言之  $3590\text{cm}^{-1}$  附近之相對強度  $I_r$  係 0.09。更且，在測定實施例 1 之內部量子效率時，加以確認到為  $\eta'=96\%$  者。

[0052]

[ 比較例 1 ]

以和實施例 1 同樣的方法進行合成，取代丙酮而在純水中進行攪拌，得到比較例 1 之螢光體。在進行比較例 1 之螢光體之組成分析及 XRD 測定時，確認到為  $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}$  者。在進行比較例 1 之螢光體之 IR 測定時，對於  $1220\text{cm}^{-1}$  附近之峰值而言之  $3590\text{cm}^{-1}$  附近之相對強度  $I_r$  係 0.19。另外，在測定比較例 1 之螢光體的內部量子效率

時，加以確認到為  $\eta'=76\%$  者。

[0053]

〔發光強度維持率之評估〕

將實施例 1 之螢光體，與黃色螢光體同時混合於樹脂，封閉於 GaN 系之 LED 發光元件上，作成發光裝置。另外，使用比較例 1 之螢光體，同樣地製造發光裝置。對於各發光裝置，對於各 LED 注入電流，使發光裝置連續點燈。在觀測實施例 1 及比較例 1 螢光體之發光強度的舉動時，得到圖 6 所示之結果。圖 6 的縱軸係對於 LED 之發光強度 ( $I_L$ ) 而言，自螢光體所放射之紅色發光的強度 ( $I_p$ ) 的比 ( $I_p/I_L$ ) 之發光強度維持率。在確認 500 小時後及 1000 小時後之實施例 1 及比較例 1 之發光強度維持率時，各為實施例 1 之 500 小時後：93%、1000 小時後：90%、比較例 1 之 500 小時後：85%、1000 小時後：82%。自圖 6 的結果，在有關本發明之實施形態的螢光體中，可理解加以抑制發光裝置使用時之發光強度降低者。

[0054]

〔實施例 2~5〕

以和實施例 1 及比較例 1 之情況類似的方法而進行合成，使有機溶劑之種類及攪拌時間進行變化，合成實施例 2~5 及比較例 2 之螢光體。任一之螢光體亦在進行組成分析及 XRD 測定時，確認到為  $K_2SiF_6:Mn$  者。對於經由 IR 測定之  $1220\text{cm}^{-1}$  附近之峰值而言之  $3590\text{cm}^{-1}$  附近之相對強度  $I_r$  及內部量子效率係如表 1 所示。

[0055]

【表 1】

|       | 有機溶劑 | 攪拌時間<br>(分) | 相對強度<br>$I_r$ | 內部量子效率<br>( $\eta'$ ) |
|-------|------|-------------|---------------|-----------------------|
| 實施例 2 | 乙醇   | 1           | 0.08          | 91%                   |
| 實施例 3 | 丙酮   | 2           | 0.06          | 90%                   |
| 實施例 4 | 異丙酮  | 10          | 0.005         | 93%                   |
| 實施例 5 | 丙酮   | 10          | 0.002         | 89%                   |
| 比較例 2 | 純水   | 1           | 0.19          | 72%                   |

[0056] 另外，將上述之實施例 2~5 之螢光體，與實施例 1 及比較例 1 同樣地，封閉於 LED 上，在確認紅色螢光體之發光強度舉動時，得到如表 2 之結果。

[0057]

【表 2】

|       | 發光強度維持率 |         |
|-------|---------|---------|
|       | 500小時後  | 1000小時後 |
| 實施例 2 | 92%     | 88%     |
| 實施例 3 | 95%     | 87%     |
| 實施例 4 | 95%     | 93%     |
| 實施例 5 | 99%     | 97%     |
| 比較例 2 | 88%     | 81%     |

[0058] 自此等結果，在有關本發明之實施形態的螢光體中，了解到可抑制發光裝置使用時之發光強度降低者。

## 【符號說明】

[0059]

400, 401 : 引線

402 : 平台

403 : 半導體發光元件

404：反射面

405：螢光體層

500，500'：引線

501：半導體發光元件

502：安裝材

503：接合導線

504：預浸材

505：澆鑄材

## 發明摘要

※申請案號：105103858

※申請日：105年02月04日

※IPC分類：

C09K11/08(2006.01)  
C09K11/57(2006.01)  
C09K11/59(2006.01)  
C09K11/61(2006.01)  
C09K11/67(2006.01)  
H01L33/50(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

螢光體及其製造方法、以及使用其螢光體之發光裝置

【中文】

● 本發明係一種螢光體及其製造方法，以及使用其螢光體之發光裝置，其中，本實施形態係提供：未使螢光體之發光強度降低，而加以改善發光強度維持率之螢光體，以及使用有關之螢光體的發光裝置者。此螢光體係具有含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造，再以錳加以賦活之構成。在此螢光體之其紅外線吸收光譜中，對於存在於  $1200\sim 1240\text{cm}^{-1}$  之峰值而言，存在於

●  $3570\sim 3610\text{cm}^{-1}$  之峰值之強度比為 0.1 以下者。

【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

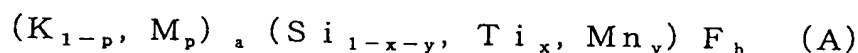
**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

## 申請專利範圍

1. 一種螢光體，係具有：含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造，再以錳加以賦活之氟化物螢光體，其特徵為在其紅外線吸收光譜中，對於存在於  $1200\sim 1240\text{cm}^{-1}$  之範圍的峰值而言，存在於  $3570\sim 3610\text{cm}^{-1}$  之峰值之強度比為 0.1 以下者。

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之螢光體，其中，以下述式 (A)：



(式中，

M 係選自 Na 及 Ca 所成的群之至少 1 種類，

$$0 \leq p \leq 0.1、$$

$$1.5 \leq a \leq 2.5、$$

$$5.5 \leq b \leq 6.5、$$

$$0 \leq p \leq 0.1、$$

$$0 \leq x \leq 0.3、$$

及  $0 < y \leq 0.06$ ) 所表示者。

3. 如申請專利範圍第 2 項記載之螢光體，其中，在前述式 (A) 中，為  $p=0$  且  $x=0$  者。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項任一項記載之螢光體，其中，內部量子效率  $\eta'$  為 70% 以上。

5. 一種發光裝置，其特徵為具備：放射具有峰值於

440nm 以上 470nm 以下之波長範圍的光之發光元件，和包含如申請專利範圍第 1 項至第 4 項任一項記載之螢光體之螢光體層者。

6. 如申請專利範圍第 5 項記載之裝置，其中，前述螢光體層更包含對於 520nm 以上 570nm 以下之波長範圍具有發光峰值之螢光體者。

7. 如申請專利範圍第 6 項記載之裝置，其中，前述綠色螢光體或黃色螢光體選自  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、及  $(\text{Ca}, \text{Sr})-\alpha\text{SiAlON}$  所成的群。

8. 一種螢光體的製造方法，其特徵為具有：含有選自鉀，鈉，及鈣所成的群之至少 1 種類之元素，與選自矽及鈦所成的群之至少 1 種類之元素，與氟之基本構造，包含合成以錳加以賦活之氟化物螢光體，將前述螢光體，在有機溶劑中，進行 1 分鐘以上攪拌處理者。

9. 如申請專利範圍第 8 項記載之方法，其中，前述螢光體則

(i) 將 Si 含有原料，Ti 含有原料，與過錳酸鉀，過錳酸鈉等組合，在氟酸水溶液中使其反應而加以合成，

或經由 (ii) 於使氟矽酸，與六氟錳酸鉀或六氟錳酸鈉等之混合物溶解之氟酸水溶液中，添加鉀含有原料，鈉含有原料，使其反應之共沈方法或不良溶劑析出法而加以合成者。

10. 如申請專利範圍第 9 項記載之方法，其中，前述合成在氟酸濃度為 20wt.% 以上之反應溶液中加以進行者。

11. 如申請專利範圍第 8 項至第 10 項任一項記載之方法，其中，前述有機溶劑的量為前述螢光體的重量之 10 倍以上者。

# 圖式

圖 1

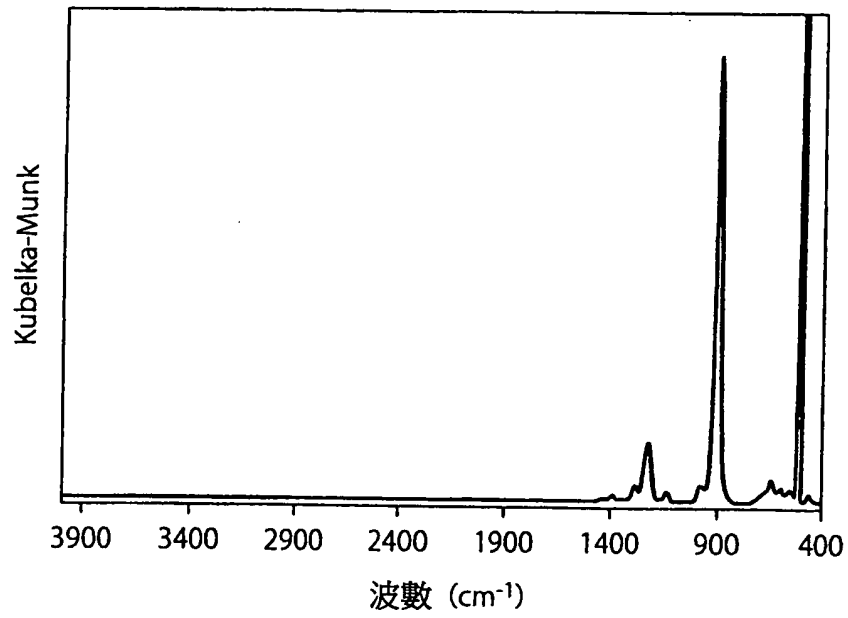


圖 2

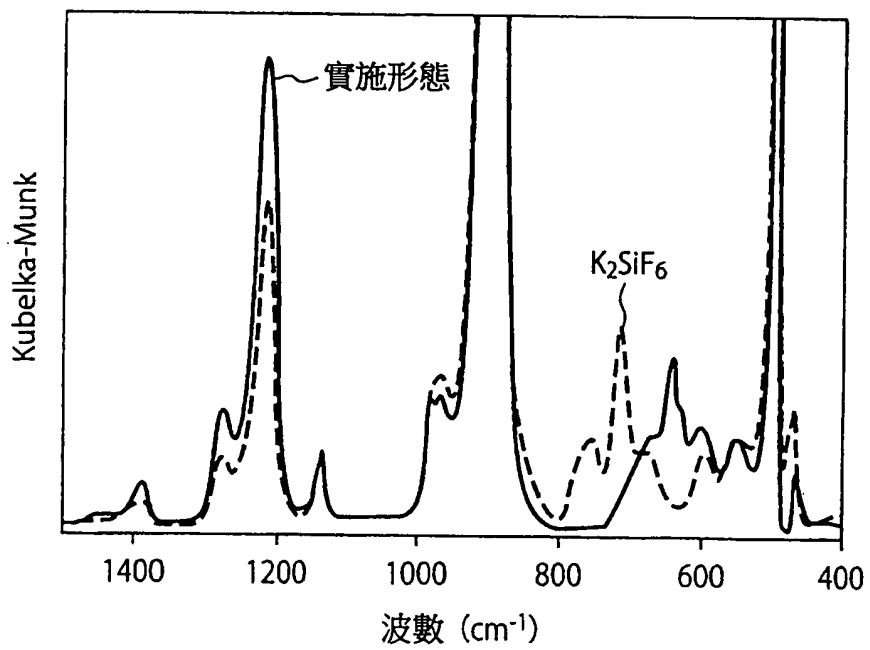


圖 3

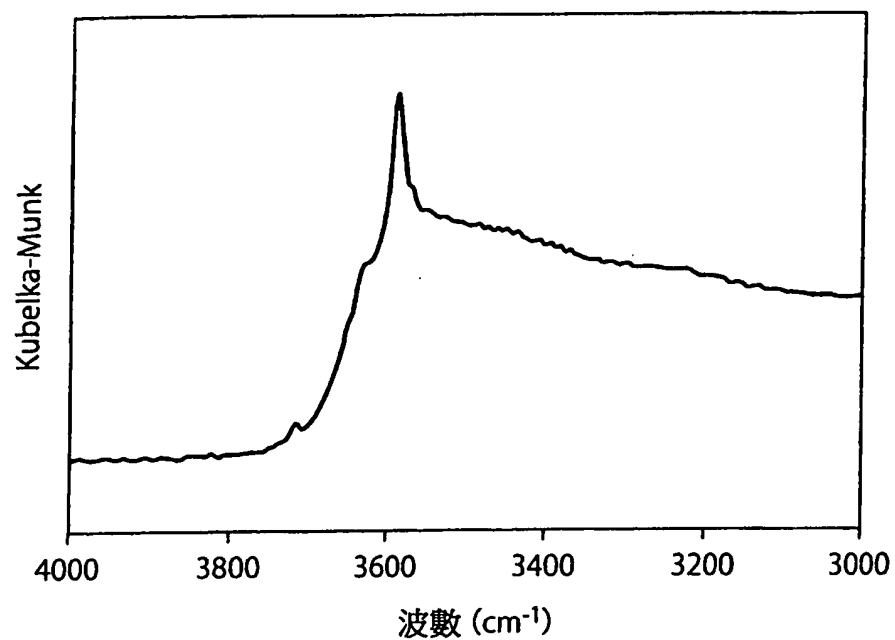


圖 4

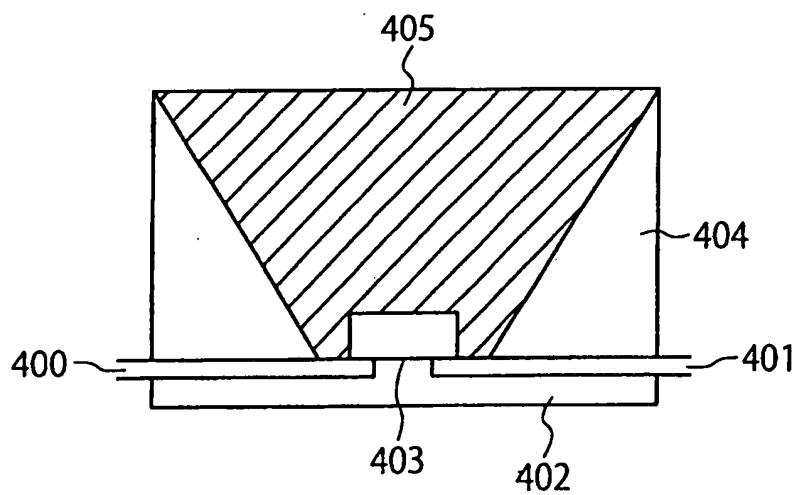


圖 5

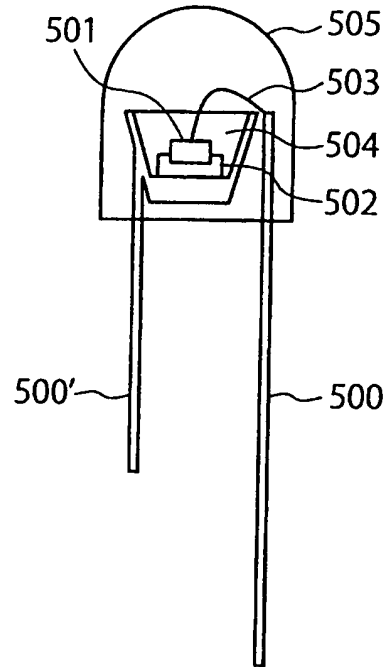


圖 6

