



(10) 授权公告号 CN 113966377 B

(45) 授权公告日 2023.09.15

(21) 申请号 202080043958.2

(22) 申请日 2020.06.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113966377 A

(43) 申请公布日 2022.01.21

(30) 优先权数据
2019-115770 2019.06.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/023237 2020.06.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/255881 JA 2020.12.24

(73) 专利权人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 市川真义

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 康晓宇

(51) Int.Cl.
C09K 11/61 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105038776 A, 2015.11.11
JP 2016210950 A, 2016.12.15
CN 106318373 A, 2017.01.11

审查员 周思

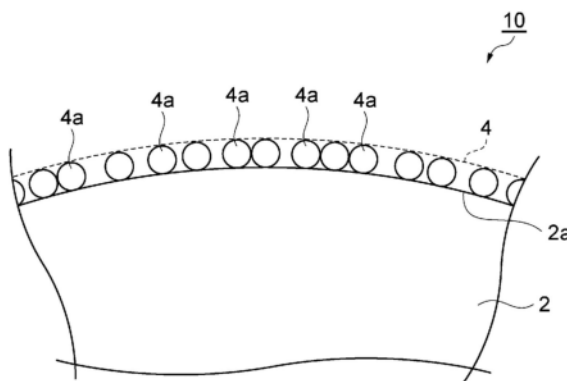
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

荧光体和荧光体的制造方法

(57) 摘要

本公开的一个方面提供一种荧光体的制造方法,是含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的荧光体的制造方法,具有使氟化物荧光体与包含含有钾的化合物、还原剂和硅化合物的溶液接触的工序。



1. 一种荧光体的制造方法,是包含 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的荧光体的制造方法,具有使 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的氟化物荧光体与包含含有钾的化合物、还原剂和硅化合物的溶液接触的工序,
所述溶液中的所述含有钾的化合物含量以所述氟化物荧光体100质量份为基准为1~30质量份。
2. 根据权利要求1所述的荧光体的制造方法,其中,所述含有钾的化合物包含选自乙酸钾、硝酸钾和氢氧化钾中的至少1种。
3. 根据权利要求1或2所述的荧光体的制造方法,其中,所述还原剂含有过氧化氢。
4. 根据权利要求1或2所述的荧光体的制造方法,其中,所述溶液含有选自水和醇中的至少1种。
5. 根据权利要求1或2所述的荧光体的制造方法,其中,所述硅化合物含有通式: $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 表示的化合物,在所述通式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示一价的烃基。
6. 一种荧光体,具有包含 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的本体部、以及附着于所述本体部且含硅和氧的被覆部,
利用X射线光电子能谱法对所述荧光体的表面进行测定而得到的硅相对于钾的比例为0.52以上、氧相对于钾的比例为0.20以上,
所述本体部中的硅相对于钾的比例低于所述被覆部中的硅相对于钾的比例。

荧光体和荧光体的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及荧光体和荧光体的制造方法。

背景技术

[0002] 发光二极管(LED)广泛地用于图像显示装置、显示器的背光源、照明等。在使用LED的图像显示装置中,通常使用具有蓝色发光二极管和黄色荧光体的LED。近年来,对于图像显示装置有高显色化的需求,因此,已逐渐并用绿色荧光体和红色荧光体来代替黄色荧光体。从改善演色性的观点出发,对各种红色荧光体进行了研究。

[0003] 另外,对于使用了LED的图像显示装置等要求优异的耐湿性能。因此,用于LED的荧光体也要求优异的耐湿性。另一方面,作为红色荧光体已知的经 Mn^{4+} 活化的氟化物荧光体(例如 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 等)的耐湿性未必充分,正在研究氟化物荧光体的耐湿性的改善。

[0004] 例如,专利文献1提出了一种氟化物荧光体的制造方法,其特征在于,是经4价的Mn活化、能吸收可见光的短波长侧的光而发出红色光的通式 $K_2[M_{1-a}Mn^aF_6]$ (其中,M为选自Ti、Zr、Hf、Si、Ge和Sn中的至少1种,a为 $0 < a < 0.2$)表示的氟化物荧光体的制造方法,包含下述工序:将至少含有Mn和F的溶液、至少含有K和F的溶液、至少含有Si和F的溶液进行混合,形成组成为上述通式表示的荧光体核的工序;以及,将上述荧光体核与含有还原剂的溶液进行混合,在荧光体核上形成4价Mn的浓度比荧光体粒子的内部区域低的表面区域。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2015-028148号公报

发明内容

[0008] 本公开的目的在于提供耐湿可靠性优异的荧光体的制造方法。本公开的目的还在于提供耐湿可靠性优异的荧光体。

[0009] 本公开的一个方面是提供一种荧光体的制造方法,是含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的荧光体的制造方法,具有下述工序:使氟化物荧光体与包含含有钾的化合物、还原剂和硅化合物的溶液接触。

[0010] 上述荧光体的制造方法推广具有使氟化物荧光体与包含上述特定的成分的溶液接触的工序,能够制造耐湿可靠性优异的荧光体。

[0011] 上述含有钾的化合物可以包含选自乙酸钾、硝酸钾和氢氧化钾中的至少1种。

[0012] 上述还原剂可以包含过氧化氢。

[0013] 上述溶液可以包含选自水和醇中的至少1种。

[0014] 上述硅化合物可以包含通式: $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$ 表示的化合物。上述通式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示一价的烃基。

[0015] 本公开的一个方面是提供一种荧光体,其具有含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的本体部、以及附着于上述本体部且含硅和氧的被覆部;利用X射线光电子能谱法对上述荧光体的表面进行测

定而得到的硅相对于钾的比例为0.52以上,上述本体部中的硅相对于钾的比例比上述被覆部中的硅相对于钾的比例低。

[0016] 上述荧光体在本体部的表面具有规定的被覆部,因此耐湿可靠性优异。

[0017] 利用X射线光电子能谱法进行测定而得到的上述荧光体的氧相对于钾的比例也可以是0.20以上。

[0018] 根据本公开,可以提供耐湿可靠性优异的荧光体的制造方法。根据本公开,还可以提供耐湿性优异的荧光体。

附图说明

[0019] 图1是表示荧光体的一个例子的截面示意图。

具体实施方式

[0020] 以下,根据情况参照图例对本公开的实施方式进行说明。但是,以下实施方式是用来说明本公开的例示,其主旨并非是要将本公开限定为以下内容。另外,上下左右等的位置关系只要没有特别说明,就是指基于图例表示的位置关系。进而,各要素的尺寸比率不限于图例中图示的比率。

[0021] 本说明书中例示的材料只要没有特别说明,就可以单独使用1种或组合2种以上使用。存在有多种与组合物中的各成分相当的物质的情况下,组合物中的各成分的含量只要没有特别说明,就是指组合物中存在的该多种物质的合计量。

[0022] 荧光体的制造方法的一个实施方式是含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的荧光体的制造方法,具有下述工序:使氟化物荧光体与包含含有钾的化合物、还原剂和硅化合物的溶液接触。

[0023] 根据上述荧光体的制造方法,能够制造一种荧光体,具有含 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 的本体部、以及附着于上述本体部的表面、含有硅和氧的被覆部。制造的荧光体在氟化物荧光体的表面的至少一部分具有被覆部,因此耐湿可靠性优异。本说明书中耐湿可靠性是指将根据本说明书的实施例中记载的方法进行测定而得到的内量子效率的维持率作为指标进行评价的性能。

[0024] 使上述氟化物荧光体与上述溶液接触的工序例如可以是使上述氟化物荧光体分散于上述溶液中的方法,也可以是对上述氟化物荧光体喷雾上述溶液的方法。在上述工序中,配合氟化物荧光体、含有钾的化合物、还原剂、硅化合物的顺序可以适当调整。即,可以是对包含含有钾的化合物和还原剂的溶液添加氟化物荧光体和硅化合物的顺序,也可以是对包含含有钾的化合物和还原剂的溶液添加氟化物荧光体后再添加硅化合物的顺序。

[0025] 在使上述氟化物荧光体与上述溶液接触的工序是对包含含有钾的化合物和还原剂的溶液添加氟化物荧光体和硅化合物的方法的情况下,优选该工序在搅拌溶液的状态下进行一定时间。例如,上述工序优选为在对于包含含有钾的化合物和还原剂的溶液添加氟化物荧光体和硅化合物并搅拌约1分钟~72小时后,静置约1~30分钟而得到荧光体的工序。搅拌时间可根据溶液的pH、硅化合物的种类和配合量等进行调整。从反应性和生产率的观点出发,搅拌时间优选为3~24小时。对于在将上述氟化物荧光体与上述溶液接触的工序中得到的荧光体,例如,可以利用过滤、离心和倾析等进行固液分离并回收。

[0026] 氟化物荧光体可以是 K_2SiF_6 表示的氟化物,且4价的元素位点的一部分被锰取代。

在氟化物荧光体中,其构成元素即钾(K)、硅(Si)、氟(F)和锰(Mn)的一部分可被其它元素所取代,也可被价数不同的元素所取代而使晶体中的部分元素欠缺。其它元素例如可以为选自钠(Na)、锗(Ge)、钛(Ti)和氧(O)中的至少一种。

[0027] 氟化物荧光体可以使用市售的商品,也可以使用另外制备的荧光体。即,上述荧光体的制造方法可以进一步具备制备氟化物荧光体的工序。上述荧光体的制造方法除了制备氟化物荧光体的工序以外,还可以进一步具有将制备的氟化物荧光体清洗的工序、干燥的工序和分级的工序等。

[0028] 制备氟化物荧光体的工序例如可以是制备使成为钾源的化合物、成为硅源的化合物、成为氟源的化合物和成为锰源的化合物等溶解在氢氟酸或氟硅酸水溶液中的溶液,将该溶液加热并使其蒸发干固而制备出氟化物荧光体的工序;也可以是将上述溶液冷却来析出氟化物荧光体而制备氟化物荧光体的工序;或者,还可以是对上述溶液添加上述氟化物荧光体的不良溶剂而降低氟化物荧光体的溶解度,析出氟化物荧光体来制备氟化物荧光体的工序等。

[0029] 成为钾源的化合物例如可举出钾的氢氟化物(例如 KHF_2 等)和钾的氟化物(例如KF等)等。成为硅源的化合物例如可举出二氧化硅(SiO_2)、硅氟化氢(H_2SiF_6)和硅氟化钾(K_2SiF_6)等。氢氟酸和硅氢氟酸水溶液能使成为钾源的化合物溶解并成为氟源。应予说明,在使用氢氟酸水溶液时,氢氟酸的浓度例如可以是40~70质量%。在使用氢氟酸时,用于处理它的器具等优选为化学性稳定的氟树脂制。通过使用氟树脂制的器具等,能够抑制杂质的混入。

[0030] 成为锰源的化合物例如可以包含可供给+7价以下的锰的化合物,优选包含可供给+4价以下的锰的化合物,更优选包含可供给+4价的锰的化合物,进一步优选为可供给+4价的锰的化合物。成为锰源的化合物优选包含容易溶解于氢氟酸等的溶剂中而可在水溶液中形成 MnF_6^{2-} 配离子的化合物,更优选包含可在通式 K_2SiF_6 表示的氟化物晶体中固溶+4价的锰的 K_2MnF_6 ,进一步优选为 K_2MnF_6 。

[0031] 氟化物荧光体的粒径可以根据制造的荧光体的用途等进行调整。氟化物荧光体的体积中值粒径(D50)例如可以是5~30 μm 、10~30 μm 、20~30 μm 或25~30 μm 。通过使氟化物荧光体的体积中值粒径(D50)为30 μm 以下,从而在制造LED元件等时,可抑制荧光体和树脂的混合物在灌装用喷嘴发生阻塞等不良情况。应予说明,氟化物荧光体的体积中值粒径(D50),除了上述较大的体积中值粒径(D50)外,例如也可以是0.1~5 μm 或1~5 μm 。本说明书中的体积中值粒径(D50)是指由根据JIS Z 8825:2013记载的激光衍射·散射法进行测定的体积基准的累积分布曲线得到的值。

[0032] 与氟化物荧光体接触的溶液包含含有钾的化合物、还原剂和硅化合物。含有钾的化合物、还原剂和硅化合物例如可以是一部分或全部分散于溶液中的状态,也可以是完全溶解和电离等状态。

[0033] 含有钾的化合物可以是提升与氟化物荧光体接触的溶液中的钾(K)浓度的化合物。通过使上述溶液包含含有钾的化合物,能够抑制氟化物荧光体与溶液接触时溶解且氟化物荧光体的晶体结构等崩解。含有钾的化合物优选含有选自乙酸钾、硝酸钾和氢氧化钾中的至少1种,更优选含有乙酸钾。

[0034] 还原剂可以是在使氟化物荧光体与上述溶液接触的工序中能将氟化物荧光体所

含的锰进行还原的化合物。上述氟化物荧光体例如通过与水和大气中的水分等接触,其一部分会水解且在氟化物荧光体的表面形成含锰的有色的化合物(例如,黑色的化合物)。如果形成这样的有色的化合物,则会有氟化物荧光体或上述荧光体的光学特性降低的可能性。因此,作为对氟化物荧光体的处理,期望不使用水。与此相对,本公开的荧光体的制造方法中,通过上述溶液含有还原剂,能够抑制有色的化合物的形成,即使在溶剂中使用水,也能够制造光学特性优异的荧光体。

[0035] 还原剂是与硅化合物不同的化合物,优选为不含硅的化合物。还原剂可以包含选自产生羟基自由基的化合物中的至少1种。产生羟基自由基的化合物例如可举出过氧化氢等。还原剂优选含有过氧化氢,更优选为过氧化氢。过氧化氢能够抑制对氟化物荧光体本身的影响并还原价数为4以下的锰。

[0036] 硅化合物是含有氧和硅的化合物,是能够在氟化物荧光体的表面的至少一部分形成被覆部的化合物。硅化合物例如可以包含通式: $\text{Si}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 表示的化合物。上述通式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自独立地表示一价的烷基。这里, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同,也可以不同。上述一价的烷基例如可以是碳原子数1~12的烷基等。作为上述烷基,例如可以是甲基、乙基、丙基、丁基和戊基等直链状的烷基。 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以进行硅化合物的反应性的调整,以及根据上述溶液含有的氟化物荧光体的浓度、上述溶液的温度和pH等而进行调整。

[0037] 硅化合物例如可以是原硅酸四烷基酯等。作为原硅酸四烷基酯,例如可举出原硅酸四甲酯(TMOS)、原硅酸四乙酯(TEOS)和原硅酸四丙酯(TPOS)等。硅化合物优选含有原硅酸四乙酯,更优选为原硅酸四乙酯。原硅酸四乙酯容易取得,且可容易地控制反应。

[0038] 上述溶液除了含有钾的化合物、还原剂和硅化合物外,还可以包含其它成分。作为其它成分,例如可以包含水等溶剂、pH调节剂和表面活性剂等。

[0039] 溶剂例如可以包含选自水和醇中的至少1种。虽然在氟化物荧光体的处理中期望不使用水,但是,如上所述,在本公开的荧光体的制造方法中,由于上述溶液含有还原剂,因而可以使用水。另外,通过使上述溶液含有水,能够进一步促进硅化合物的反应。溶剂优选为含有水和醇的混合溶剂,更优选为水和醇的混合溶剂。通过使上述溶液含有水和醇,能够制造耐湿可靠性更优异的荧光体。醇例如可以是碳原子数1~5的直链状醇。更具体而言,醇可以包含选自甲醇、乙醇和丙醇中的至少1种。在混合溶剂的情况下,甲醇的含量以混合溶剂总量为基准,例如可以为10质量%以上、15质量%以上或30质量%以上,可以为60质量%以下或50质量%以下。在混合溶剂的情况下,甲醇的含量可以在上述的范围内进行调整,以混合溶剂总量为基准,例如可以为10~60质量%、10~50质量%或15~50质量%。

[0040] pH调节剂例如可举出乙酸、盐酸、氨和乙酸铵等。通过使上述溶液含有pH调节剂,能够容易地调整硅化合物的反应速度。pH调节剂优选含有乙酸。

[0041] 表面活性剂例如为阳离子型表面活性剂等。阳离子型表面活性剂例如可以是十六烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基氯化铵、聚乙烯吡咯烷酮等。通过使上述溶液含有表面活性剂,能够容易地调整荧光体的表面状态,能够制造耐湿可靠性更优异的荧光体。

[0042] 上述溶液中的含有钾的化合物的含量例如以氟化物荧光体100质量份为基准,可以为1质量份以上、4质量份以上、10质量份以上或13质量份以上。上述溶液中的含有钾的化合物的含量例如以氟化物荧光体100质量份为基准,可以为30质量份以下或25质量份以下。上述溶液中的含有钾的化合物的含量可以在上述的范围内进行调整,例如,以氟化物荧光

体100质量份为基准,可以为1~30质量份、1~25质量份、4~25质量份、10~25质量份或13~25质量份。

[0043] 上述溶液中的还原剂的含量可以根据氟化物荧光体含有的锰的总量进行调整。上述溶液中的还原剂的含量以氟化物荧光体含有的锰的总量为基准,优选为100质量份以上。上述溶液中的还原剂的含量的上限值没有特别限定,例如可以是3000质量份以下或1500质量份以下。上述溶液中还原剂的含量可以在上述的范围内进行调整,例如可以为100~3000质量份或100~1500质量份。

[0044] 上述溶液中的硅化合物的含量可以根据氟化物荧光体的体积中值粒径(D50)、上述溶液的温度和pH等进行调整。上述溶液中的硅化合物的含量相对于氟化物荧光体(D50:5 μm)100.0质量份,例如可以为0.02~3.0mol,上述溶液中的硅化合物的含量相对于氟化物荧光体(D50:30 μm)100.0质量份,例如可以为0.004~0.3mol。通过将硅化合物的含量设为上述下限值以上,能够进一步提高得到的荧光体的耐湿可靠性。通过将硅化合物的含量设为上述上限值以下,能够进一步高水平地兼具得到的荧光体的耐湿可靠性和发光特性。

[0045] 上述的荧光体的制造方法除了将上述氟化物荧光体和上述溶液接触的工序以外,例如还可以在上述工序后具有将荧光体进行加热处理的工序和粉碎的工序等。将荧光体进行加热处理的工序是使上述氟化物荧光体与上述溶液接触而得到的荧光体进行加热,减少溶剂等的含量的工序。将荧光体进行加热处理的工序例如可以为干燥工序。可以将干燥工序中的加热处理的温度作为干燥温度,干燥工序中的加热处理的时间作为干燥时间。加热处理的温度例如可以为250 $^{\circ}\text{C}$ 以下、200 $^{\circ}\text{C}$ 以下、150 $^{\circ}\text{C}$ 以下或100 $^{\circ}\text{C}$ 以下,也可以为60 $^{\circ}\text{C}$ 以上或80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。通过将加热处理温度设定为上述上限值以下,能够抑制得到的荧光体的耐湿可靠性的降低。加热处理的温度可在上述的范围内进行调整,例如可以为60~250 $^{\circ}\text{C}$ 、60~200 $^{\circ}\text{C}$ 、60~150 $^{\circ}\text{C}$ 、60~100 $^{\circ}\text{C}$ 或80~100 $^{\circ}\text{C}$ 。加热处理的时间例如可以为1分钟~24小时,从荧光体的水分减少率和生产率等观点出发,优选为2~10小时。

[0046] 本公开的一个实施方式是一种荧光体,具有含 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的本体部、以及附着于上述本体部且含硅和氧的被覆部;利用X射线光电子能谱法对上述荧光体的表面进行测定而得到的硅相对于钾的比例为0.52以上,上述本体部中的硅相对于钾的比例低于上述被覆部中的硅相对于钾的比例。

[0047] 图1是表示荧光体的一个例子的截面示意图。荧光体10具有本体部2、以及设置于本体部2的表面2a上的被覆部4。图1中被覆部4以附着于本体部2的表面2a上的附着物4a的集合体为例表示,但是,被覆部4也可以为均匀地设置于本体部2的表面2a上的层(例如多个附着物4a成为一体而形成的层)。另外,图1中被覆部4以被覆本体部2的表面整面为例表示,但也可以被覆本体部2的表面的至少一部分。

[0048] 利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的硅相对于钾的比例(Si/K)为0.52以上,也可以为0.55以上、0.60以上、0.70以上或0.80以上。通过使荧光体10的表面中的硅相对于钾的比例为0.52以上,荧光体10的耐湿可靠性优异。利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的硅相对于钾的比例(Si/K)例如可以为2.5以下或1.25以下。通过使上述荧光体10的硅相对于钾的比例为2.5以下,从而荧光体10能够维持良好的光学特性。利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的硅相对于钾的比例(Si/K)可以在上述的范围内进行调整,例如可以为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。上述的硅相对于钾的比例是指使用由利用X射线光电子能谱法对荧光体10进行测定的组成分析的结果得到的钾和硅的比例而算出的值。本说明书中的利用X射线光电子能谱法的测定根据后述的实施例记载的条件而进行。

[0049] 利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的氧相对于钾的比例(O/K)例如可以为0.20以上、0.30以上、0.50以上、0.70以上或0.80。利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的氧相对于钾的比例(O/K)例如可以为4.0以下或1.5以下。通过使荧光体10的氧相对于钾的比例为4.0以下,荧光体10能够维持良好的光学特性。利用X射线光电子能谱法对荧光体10的表面进行测定而得到的氧相对于钾的比例(O/K)可以在上述的范围内进行调整,例如可以为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。

[0050] 本体部2中的硅相对于钾的比例(Si/K)与被覆部4中的硅相对于钾的比例相比更低。本体部2的硅相对于钾的比例来自于上述氟化物荧光体中的硅相对于钾的比例。为 K_2SiF_6 时,其值理论上为0.5,根据制备条件而有变动,但一般为0.4~0.5。

[0051] 荧光体10的内量子效率例如可以设为80%以上。荧光体10在暴露于高温高湿环境的试验(温度:60℃、湿度:90%RH的条件下进行25小时,暴露试验)后,内量子效率可维持在70%以上。荧光体10的内量子效率在上述暴露于高温高湿环境的试验后,仍可充分维持初期的内量子效率。试验后的内量子效率相对于上述暴露于高温高湿环境的试验前的内量子效率的维持率例如可以为90%以上、93%以上或95%以上,耐湿可靠性优异。

[0052] 以上,对于一些实施方式进行了说明,对于共通的构成可适用彼此的说明。另外,本公开并不限于上述实施方式。

[0053] 实施例

[0054] 参照实施例和比较例对本公开的内容进行更详细的说明,但本公开并不限于以下实施例。

[0055] (实施例1)

[0056] [KMF(K_2MnF_6)的制备]

[0057] 在容量2000mL的氟树脂制烧杯中称量800mL的氢氟酸(浓度:40质量%),在其中溶解260.00g的氟化氢钾粉末(关东化学株式会社制)和12.00g的过锰酸钾粉末(关东化学株式会社制),由此制备氢氟酸水溶液。一边利用磁力搅拌器搅拌得到的氢氟酸水溶液,一边一点一点滴加8mL的过氧化氢溶液(浓度:30质量%,关东化学株式会社制)。在过氧化氢溶液的滴加量超过一定量时,开始析出黄色粉末,确认了烧杯内的溶液的颜色从紫色开始发生变化。

[0058] 在溶液变色后再搅拌溶液片刻,然后停止搅拌,使析出粉末沉淀。析出粉末沉淀后,除去上清液,在烧杯中添加甲醇(关东化学株式会社制),搅拌溶液。其后,停止搅拌溶液使析出粉末再次沉淀,除去上清液,再次添加甲醇并搅拌。重复上述操作直到烧杯内的溶液成为中性为止。烧杯内的溶液成为中性后,再次使析出粉末沉淀,通过过滤来回收析出粉末。通过将回收得到的析出粉末干燥而除去甲醇。由此得到19.00g的 K_2MnF_6 粉末。 K_2MnF_6 粉末的制备在常温下进行。

[0059] [氟化物荧光体:KSF(K_2SiF_6)的制备]

[0060] 使用如上所述制备的 K_2MnF_6 粉末按以下所示的方法制备KSF。首先,在容量500mL的

氟树脂制烧杯中称量200mL的氢氟酸(浓度:55质量%,Stella-chemifa公司制),在其中溶解25.6g的氟化氢钾粉末(富士膜和光纯药株式会社制),由此制备氢氟酸水溶液。边搅拌得到的氢氟酸水溶液,边添加6.9g的二氧化硅粉末(Denka株式会社制,商品名:FB-50R)和1.2g的上述 K_2MnF_6 粉末。目视确认将二氧化硅粉末添加至溶液时,立即开始生成黄色粉末(以 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 表示的化合物)。应予说明,将二氧化硅粉末添加至溶液时会因产生溶解热而使溶液温度上升,开始添加二氧化硅粉末后约3分钟后达到最高温度,其后,溶液温度降低至常温。可以认为这是由于二氧化硅粉末的溶解的完成所致。

[0061] 在二氧化硅粉末完全溶解后,持续搅拌溶液片刻,使黄色粉末的析出完成。停止搅拌,将溶液静置,由此使黄色粉末沉淀。其后,除去上清液,使用氢氟酸(Stella Chemifa公司制)和甲醇(关东化学株式会社制)清洗黄色粉末。清洗后,通过过滤来回收黄色粉末。使回收得到的黄色粉末干燥后,利用网眼75 μ m的尼龙制筛进行分级,作为通过筛的粉末,得到20.3g的黄色粉末状的KSF(氟化物荧光体)。上述KSF的体积中值粒径(D50)为28 μ m。

[0062] [荧光体的制造]

[0063] 将如上制备的KSF(氟化物荧光体)使用包含含有钾的化合物、锰还原剂和硅化合物的溶液进行处理,由此制备荧光体。具体如下。首先,在容器中称量0.14g的乙酸钾(AcK)、1g的过氧化氢溶液(H_2O_2 ,浓度:30质量%,关东化学株式会社制)、6.8g(23.1mmol)的四乙氧基硅烷(TEOS,关东化学株式会社制)、0.839g的乙酸(AcOH)和470g的离子交换水,由此制备水溶液。接着,添加10.0g的上述KSF,以250rpm的转速搅拌上述水溶液10小时。应予说明,以氟化物荧光体总量为基准,上述KSF中的锰量为0.97质量%。

[0064] 通过结束搅拌并静置水溶液而使固体成分沉淀。然后,除去上清液,添加甲醇并搅拌,从而进行固体成分的清洗。清洗后,通过过滤回收固体成分,在100 $^{\circ}$ C的条件下将回收的固体成分干燥3小时。干燥后,利用网眼75 μ m的尼龙制筛进行分级,作为通过筛的粉末,得到8.70g的黄色粉末状的荧光体。

[0065] (实施例2~5)

[0066] 将各成分的配合比例、处理条件和干燥条件如表1所示那样变更,除此以外,与实施例1同样地进行,得到荧光体。

[0067]

[表1]

	氟化物 荧光体 [质量份]	含有钾的 化合物 [质量份]	还原剂 [质量份]	硅化合物 [质量份]	其它 [质量份]	溶剂 [质量份]			处理条件		干燥条件	
						H ₂ O	MeOH	MeOH的 含量 [质量%]	转速 [rpm]	搅拌时间 [小时]	干燥温度 [°C]	干燥时间 [小时]
实施例 1	10	0.14	1	6.8	0.839	470	—	—	250	10	100	3
实施例 2	10	1.40	1	1.7	0.839	380	72	19.3	250	10	100	3
实施例 3	10	1.40	1	6.8	0.839	470	—	—	250	10	200	3
实施例 4	30	4.20	3	20.4	2.52	1410	—	—	360	10	100	3
实施例 5	10	1.40	1	6.8	0.839	470	—	—	250	10	100	3

[0068] <荧光体的评价>

[0069] 对于实施例1~5中制备的荧光体,按后述的方式利用X射线光电子能谱法进行表

面组成分析和量子效率的评价。另外,对在实施例1中所制备的通过包含含有钾的化合物、锰还原剂和硅化合物的溶液进行处理前的KSF(以下作为比较例1),也进行同样的评价。将结果示于表2。

[0070] [荧光体表面的利用X射线光电子能谱法的表面组成分析]

[0071] 使用X射线光电子能谱分析仪(Thermo Fischer Scientific Inc.制,商品名:K-Alpha系统)分别对实施例1~5中制备的荧光体和比较例1的KSF测定存在于表面的元素的比例(atom%)。具体而言,将单色化Al-K α 线用作X射线源,以输出:36W、检测角度:90°、传递能量:200.00eV(广谱)和50.0eV(窄谱[01s、F1s、Si2p、K2p、Ca2p、Cl2p、Mn2p])的条件下,对400 μ m \times 200 μ m的测定区域测定荧光体和KSF的表面中的元素的比例,算出硅相对于钾的比例(Si/K)和氧相对于钾的比例(O/K)。应予说明,电荷中和是使用电子枪放出100 μ A的电流而进行的。

[0072] [荧光体的量子效率的评价]

[0073] 使用光谱仪(大冢电子株式会社制,商品名:MCPD-7000)对实施例1~5制备的荧光体和比较例1的KSF的量子效率进行测定。应予说明,这是使用波长为455nm的近紫外光激发荧光体时的光的吸收率、内量子效率和外量子效率。

[0074] 首先,在积分球(ϕ 60mm)的侧面开口部(ϕ 10mm)设置反射率为99%的标准反射板(Labsphere公司制,商品名:Spectralon)。通过光纤将从发光光源(Xe灯)分光为455nm的波长的单色光导入至该积分球,利用分光器测定反射光的光谱。这时,由450~465nm的波长范围的光谱算出激发光光子数(Q_{ex})。

[0075] 然后,在凹型的比色管中以表面成为平滑的方式填充荧光体并将其设置在积分球的开口部,照射波长455nm的上述单色光,利用上述分光器测定激发的反射光和荧光的光谱。由得到的光谱数据算出激发反射光光子数(Q_{ref})和荧光光子数(Q_{em})。激发反射光光子数是在与激发光光子数相同的波长范围算出的,荧光光子数是在465~800nm的范围算出的。

[0076] 根据得到的三种光子数Q_{ex}、Q_{ref}、和Q_{em},算出外量子效率(=Q_{em}/Q_{ex} \times 100)、吸收率(=(1-Q_{ref}/Q_{ex}) \times 100)、和内量子效率(=Q_{em}/(Q_x-Q_{ref}) \times 100)。将结果示于表2。

[0077] 然后,在聚四氟乙烯性的表玻璃中分别称量3g的实施例1~5中制备的荧光体和比较例1的KSF,薄薄地摊开。将该表玻璃放入高温高湿器(大和科学株式会社制,商品名:IW222),将高温高湿器内设置为温度:60℃、湿度:90%RH。达到上述的温度和湿度后,维持25小时。然后,将荧光体和KSF从高温高湿器内取出。这样,在进行将荧光体和KSF暴露于高温高湿环境的试验后,与上述同样地测定出各荧光体和KSF的内量子效率(表2中以“试验后的内量子效率”表示),由下述式算出内量子效率的维持率。判断内量子效率的维持率越接近100%,该荧光体的耐湿可靠性越高。

[0078] [内量子效率的维持率(%)] = {[试验后的内量子效率]/[内量子效率]} \times 100

[0079] [表2]

	表面组成分析		量子效率 [%]				耐湿可靠性
	Si/K	O/K	吸收率	内量子效率	外量子效率	试验后的 内量子效率	内量子效率 的维持率 [%]
[0080] 实施例 1	0.56	0.25	79.0	83.8	66.2	78.6	93.8
实施例 2	0.59	0.47	78.6	87.1	68.5	82.3	94.5
实施例 3	0.79	0.79	79.2	83.2	65.9	78.8	94.7
实施例 4	0.93	1.00	77.9	86.6	67.5	84.0	97.0
实施例 5	1.00	1.21	79.0	83.0	65.6	83.1	100.1
比较例 1	0.41	0.04	79.4	78.7	62.5	64.7	82.2

[0081] 产业上的可利用性

[0082] 根据本公开,能够提供耐湿可靠性优异的荧光体的制造方法。根据本公开,还能够提供耐湿可靠性优异的荧光体。

[0083] 符号说明

[0084] 2…本体部、4…被覆部、10…荧光体。

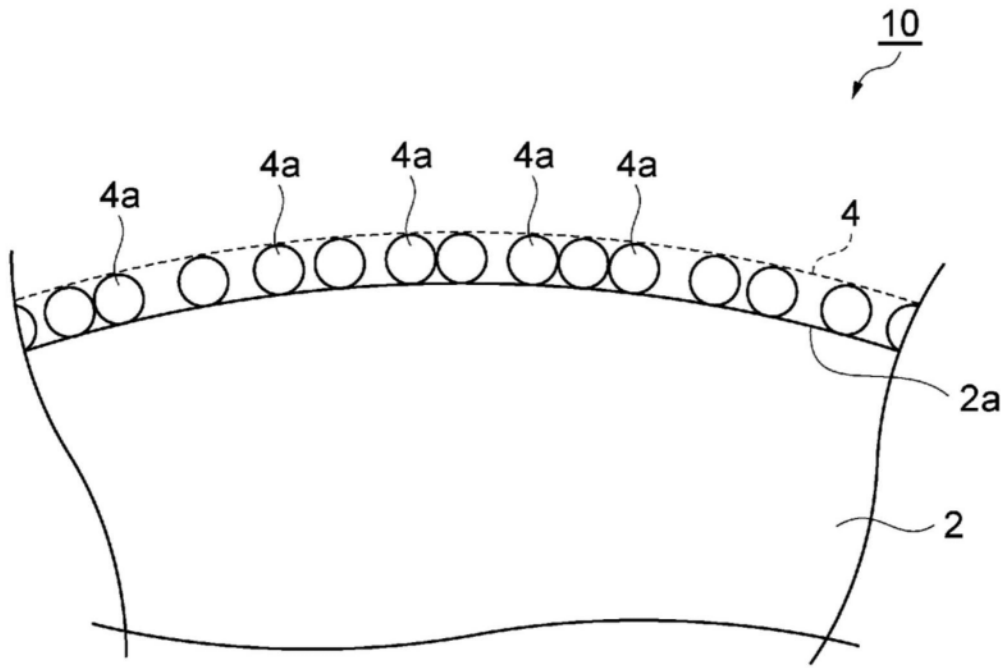


图1