



(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 I643937 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：103129173

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09K11/57 (2006.01)

F21K2/06 (2006.01)

H01L33/26 (2010.01)

(30)優先權：2014/08/21 美國

14/465,024

(71)申請人：通用電機股份有限公司 (美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
美國

(72)發明人：墨菲 詹姆士 MURPHY, JAMES EDWARD (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200946646A

US 8252613B1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 30 頁

(54)名稱

色彩安定之摻雜錳的磷光體之製法

PROCESSES FOR PREPARING COLOR STABLE MANGANESE-DOPED PHOSPHORS

(57)摘要

一種改善如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之色彩安定性的低氫氟酸或無氫氟酸方法，其包括使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸，及單離出如式 I 之經處理的磷光體，而該經處理的磷光體相對於如式 I 之未經處理的磷光體具有經改善的色彩安定性， $A_x[MF_y]:Mn^{+4}$ (I)

其中 A 是 Li、Na、K、Rb、Cs、 R_4 、或彼等之組合；M 是 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Nb、Ta、Bi、Gd、或彼等之組合；R 是 H、低碳數烷基、或彼等之組合；x 是 $[MF_y]$ 離子之電荷的絕對值；且 y 是 5、6 或 7。

Low-HF or HF-free processes for improving color stability of a Mn^{+4} doped phosphor of formula I include contacting the phosphor of formula I with a solution that contains hexafluorosilicic acid, and isolating a treated phosphor of formula I having improved color stability relative to an untreated phosphor of formula I $A_x[MF_y]:Mn^{+4}$ (I) wherein A is Li, Na, K, Rb, Cs, R_4 or a combination thereof; M is Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, or a combination thereof; R is H, lower alkyl, or a combination thereof; x is the absolute value of the charge of the $[MF_y]$ ion; and y is 5, 6 or 7.

指定代表圖：

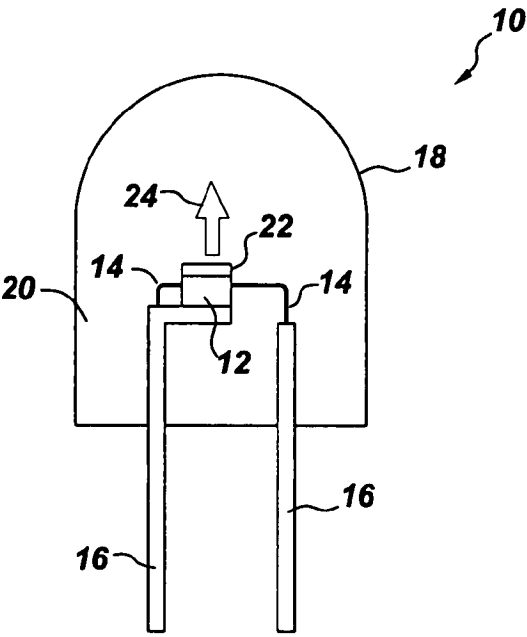


圖 1

- 符號簡單說明：
- 10 . . . 燈、照明設備
 - 12 . . . 發光二極體 (LED) 晶片
 - 14 . . . 導線
 - 16 . . . 導線架
 - 18 . . . 外殼
 - 20 . . . 封裝劑
 - 22 . . . 磷光體摻合物
 - 24 . . . 白光

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)

色彩安定之摻雜錳的磷光體之製法

Processes for preparing color stable manganese-doped phosphors

相關申請案之互相參照

[0001] 本專利申請案主張美國臨時專利申請案 61/868,633 號之優先權，此案申請日為 2013 年 8 月 22 日，專利名稱為「Processes for Preparing Color Stable Manganese-Doped Phosphors」，為了一切目的以引用的方式將其全部內容併入本案作為參考。

【技術領域】

[0002] 本發明係有關色彩安定之摻雜錳的磷光體之製法。

【先前技術】

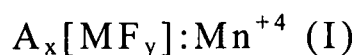
[0003] 把以 Mn^{+4} 激活的複合氟化物材料為基礎的紅色磷光體與黃/綠色磷光體（例如 YAG:Ce）或其他石榴石組成物併用，可從藍光 LED 發射出暖白光（黑體軌跡 CCTs<5000K，演色性指數（CRI）>80），其相當於現有的日光燈、白熾燈與鹵素燈所產生的暖白光。這些材料強吸收藍光且有效地發射介於約 610-635 nm 的略深紅/近紅

外線（NIR）光。因此，和發射出眼睛不易查覺之明顯較深紅光的紅色磷光體相比，發光效能增加至最大限度。在藍光激發（440-460 nm）下量子效率可超出 85%。

[0004] 儘管使用摻雜 Mn^{+4} 的氟化物主體之照明系統的效能與演色性指數（CRI）可以很高，但這些材料當中有許多在高溫高濕度環境中顯出有些不穩定，而這可能限制其在操作條件下需要長期安定性之商業系統的用途。US 8,252,613 描述藉由在合成後用六氟矽酸鹽之氫氟酸（HF）水溶液處理可減少此退化。然而氫氟酸之毒性是重大的考量，所以需要即使減少處理液中氫氟酸的含量或濃度仍可以繼續改善材料安定性的替代物。

【發明內容】

[0005] 因此，一方面，本發明係關於改善如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之色彩安定性的低氫氟酸或無氫氟酸方法，



其中

A 是 Li、Na、K、Rb、Cs、R₄、或彼等之組合；

M 是 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Nb、Ta、Bi、Gd、或彼等之組合；

R 是 H、低碳數烷基、或彼等之組合；

x 是 $[\text{MF}_y]$ 離子之電荷的絕對值；且

y 是 5、6 或 7。

該方法包括使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸，及單離出如式 I 之經處理的磷光體，而該如式 I 之經處理的磷光體相對於如式 I 之未經處理的磷光體具有改善之色彩安定性。

[0006] 另一方面，本發明係關於藉由本發明之方法製備的色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體，及含有該色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之磷光體摻合物。

[0007] 另一方面，本發明係關於能發射白光的照明設備。該照明設備包括一種半導體光源；與一種磷光體組成物，其與該光源輻射偶合，且包含藉由下列方法製備之色彩安定的如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體：使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸；及單離出如式 I 之經處理的磷光體，而該如式 I 之經處理的磷光體相對於如式 I 之未經處理的磷光體具有改善之色彩安定性。

【圖式簡單說明】

[0008] 當參照附圖來閱讀下列發明之詳述時可以更好地瞭解本發明之這些的與其他的特徵、方面與優勢，其中在整個圖示中，相同數字代表相同部件，其中：

[0009] 圖 1 是根據本發明之一具體實施例的照明設備之橫剖面示意圖。

[0010] 圖 2 是根據本發明之另一具體實施例的照明設備之橫剖面示意圖。

[0011] 圖 3 是根據本發明之又另一具體實施例的照

明設備之橫剖面示意圖。

[0012] 圖 4 是根據本發明之一具體實施例的照明設備之截斷側視立體圖。

[0013] 圖 5 是表面貼裝元件 (SMD) 背光 LED 之透視示意圖。

【實施方式】

發明之詳述

[0014] 一方面，本發明係關於改善如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之色彩安定性的低氫氟酸或無氫氟酸方法。該方法包括使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸，及單離出如式 I 之經處理的磷光體，而該經處理的磷光體相對於如式 I 之未經處理的磷光體具有改善之色彩安定性。該溶液還含有水，且可含有如式 $\text{A}_x[\text{MF}_y]$ 之鹽，例如 K_2SiF_6 。在有些具體實施例中，該溶液是無氫氟酸的，即含有少於 1% 的氫氟酸。在其他具體實施例中，與 US 8,252,613 之方法相比，該溶液是低氫氟酸的，茲因該方法之氫氟酸有些被六氟矽酸替代。被替代的氫氟酸量是在從約 25 wt% 到約 100 wt% 範圍內。在該溶液含有氫氟酸的情況，該溶液還可含有如式 $\text{A}_x[\text{MF}_y]$ 之鹽。

[0015] 如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體被揭示於 US 3,576,756、US 7,497,973、US 7,648,649、與 GB 1360690。如式 I 之磷光體可被描述為經 Mn^{+4} 激活的複合氟化合物或材料，或更明確地被描述為經 Mn^{+4} 激活的複合金屬或類

金屬氟化合物或材料。該化合物包括一種配位化合物，其含有至少一個配位中心，該配位中心被作為配位基的氟離子包圍且必要時電荷被抗衡離子補償。在一實例中， $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 之配位中心是Si且抗衡離子是K。以 Mn^{4+} 激活劑離子替代主體晶格中心的一些原子，在 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 的實例來說是Si，且也作為配位中心。該主體晶格（包含抗衡離子）可進一步修改激活劑離子的激發特性與發射特性。

[0016] 如式I之磷光體的配位中心（即式I中的M）可為Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Nb、Ta、Bi、Gd、或彼等之組合。Si，在特定具體實施例中，該配位中心可為Ge、Sn、Ti、Zr、或彼等之組合。較特定地，該配位中心可為Si、Ge、Ti、或彼等之組合，抗衡離子，或式I中的A，是Na、K、Rb、Cs、或彼等之組合，而y是6。如式I之磷光體的實例包括 $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_2[\text{SnF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cs}_2[\text{TiF}_6]$ 、 $\text{Rb}_2[\text{TiF}_6]$ 、 $\text{Cs}_2[\text{SiF}_6]$ 、 $\text{Rb}_2[\text{SiF}_6]$ 、 $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Na}_2[\text{ZrF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{ZrF}_7]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{BiF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{YF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{LaF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{GdF}_6]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{NbF}_7]:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{K}_3[\text{TaF}_7]:\text{Mn}^{4+}$ 。在特定具體實施例中，如式I之磷光體是 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 。

[0017] 摻雜 Mn^{4+} 的磷光體中的錳含量一般是在從約 0.4 wt%到約 0.9 wt%範圍內，其係依據該色彩安定之磷光體的總重量來計算。在特定具體實施例中，在磷光體是 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 情形，錳含量是在從約 0.53 wt%到約 0.76

wt%範圍內，較特定地是在從約 0.65 wt%到約 0.7 wt%範圍內。

[0018] 在本發明之方法中，顆粒形式的磷光體與溶液接觸之溫度並不重要，可為在從約 20°C 到約 70°C 範圍內，然而必要時可使用較高與較低的溫度。同樣地，製造色彩安定之磷光體所需要的時間週期一般是在從約 1 分鐘到約 5 小時範圍內，特定地是在從約 5 分鐘到約 1 小時範圍內，但也可使用其他時間週期。

[0019] 除了用含水酸處理之外，在與含有含氟氧化劑的氣氛接觸時，還可把如式 I 之磷光體退火或接受高溫。在處理前或後，可把該磷光體退火，且必要時可處理多次。在處理前把該磷光體退火的情況，在退火期間所滲入的雜質可被該處理除去。該含氟氧化劑可為 F_2 、 HF 、 BrF_5 、 NH_4HF_2 、 NH_4F 、 KF 、 AlF_3 、 SbF_5 、 ClF_3 、 BrF_3 、 SbF_5 、 KrF 、 XeF_2 、 XeF_4 、 NF_3 、或彼等之組合，特別是 F_2 。在氣氛中的氧化劑含量可變動，特別是配合時間與溫度的變動，以得到色彩安定之磷光體。在該含氟氧化劑是 F_2 的情況，儘管在一些具體實施例中較低濃度可能有效，該氣氛可包括至少 0.5% 的 F_2 。特定地，該氣氛可包括至少 5% 的 F_2 ，較特定地至少 20% 的 F_2 ，更特定地至少 35% 的 F_2 。該氣氛還可包括氮、氦、氖、氬、氪、氙、彼等與氟的任何組合。在特定具體實施例中，該氣氛係由約 20% 的 F_2 與約 80% 的氮氣組成。

[0020] 在該磷光體與含氟氧化劑接觸的溫度可為在

從約 200°C 到約 530°C 範圍內，特定地在從約 350°C 到約 500°C 範圍內。在本發明之不同具體實施例中，該溫度是至少 100°C，特定地是約 400°C，較特定地是約 475°C。使該磷光體與氧化劑接觸了足夠使磷光體轉變為色彩安定之磷光體的時間。時間與溫度有互相關係，且可一起被調整，例如增加時間但降低溫度，或提高溫度但減少時間。

[0021] 如本發明之一具體實施例的一種照明設備或發光組件或燈 10 請參見圖 1。照明設備 10 包括一種半導體照射光源，如發光二極體（LED）晶片 12 所示，及與該 LED 晶片電氣連接的導線 14。導線 14 可為被厚導線架 16 支承的細線，或該導線可為自承電極，且可省略導線架。導線 14 提供電流給 LED 晶片 12 致使晶片發光。

[0022] 該燈可包括當所發射之光被引導到該磷光體時，能產生白光的任何半導體藍光或 UV 光源。在一具體實施例中，該半導體光源是一種摻雜不同雜質之藍光 LED。因此，該 LED 可包含一種半導體二極體，其以任何合適的 III-V、II-VI 或 IV-IV 半導體層為基礎且具有約 250-550 nm 的發射波長。特別地，該 LED 可含有至少一層半導體層，其包含 GaN、ZnSe 或 SiC。例如，該 LED 可包含一種式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 所示之含氮的化合物半導體（其中 $0 \leq i$ ； $0 \leq j$ ； $0 \leq k$ 且 $i+j+k=1$ ），其具有大於約 250 nm 且小於約 550 nm 的發射波長。在特定具體實施例中，該晶片是一種近 UV 或藍光 LED，其具有從約 400 nm 到約 500 nm 的峰值發射波長。這類 LED 半導體是該領域已知

的。為了方便起見，該照射光源在本案中被描述為 LED。然而，本案中所用之術語旨在包含一切半導體照射光源，其包括（例如）半導體雷射二極體。再者，儘管本案所論述的本發明之示範性構造的泛論乃針對以無機 LED 為基底的光源，請理解該 LED 晶片可被另一種照射光源替代（除非另外指明），且半導體、半導體 LED、或 LED 晶片之任何引用只作為任何合適照射光源（包括但不限於有機發光二極體）之代表。

[0023] 該 LED 晶片 12 可被封裝於外殼 18 內，該外殼 18 包封了該 LED 晶片與封裝劑 20。該外殼 18 可為（例如）玻璃或塑膠。較佳地，該 LED 晶片 12 大致上是在封裝劑 20 的中心。該封裝劑 20 較佳地是環氧樹脂、塑膠、低溫玻璃、聚合物、熱塑性材料、熱固性材料、樹脂、或該領域已知的其他型式 LED 封裝材料。任意地，該封裝劑 20 是一種旋轉塗佈玻璃或其他高折射率材料。較佳地，該封裝劑 20 是一種環氧樹脂或聚合物材料，例如矽酮。對該 LED 晶片 12 與磷光體摻合物 22（含有本發明之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體）產生之光的波長而言，該外殼 18 與封裝劑 20 較佳地是透明或幾乎完全透光的。或者，該燈 10 可只包含封裝劑而不包含外殼 18。該 LED 晶片 12 可（例如）被導線架 16 支承，被自承電極（外殼 18 底部）支承，或被裝在該外殼或導線架上的支座（未顯示）支承。在有些具體實施例中，該 LED 晶片 12 被裝在反射杯（未顯示）內。該反射杯可用下列反射性材料製成

或可塗佈下列反射性材料：例如氧化鋁、二氧化鈦、或該領域已知的其他介電粉（特別是氧化鋁）。

[0024] 照明設備 10 包括磷光體摻合物 22，其與該 LED 晶片 12 輻射耦合。輻射耦合表示該元件彼此互相關連，故一元件輻射發射到另一元件上。藉由任一合適方法把磷光體摻合物 22 沉積到 LED 12 上。例如，可形成磷光體之水基懸浮液，且以磷光體層形式塗佈到該 LED 表面。在此一方法中，把內有磷光體顆粒隨機懸浮的矽酮漿料放置於該 LED 周圍。這方法只是磷光體摻合物 22 與 LED 12 的可能位置之範例。因此，可藉由把該磷光體懸浮液塗佈於該 LED 晶片 12 上並乾燥使磷光體摻合物 22 包覆於該 LED 晶片 12 之發光表面或直接在該 LED 晶片 12 之發光表面上形成。該外殼 18 與封裝劑 20 應均是透明的使白光 24 得以穿透那些元件。儘管不希望限制，但在有些具體實施例中，該磷光體組成物之中值粒徑是在從約 1 μm 到約 25 μm 範圍內，特別地是在從約 15 μm 到約 20 μm 範圍內。

[0025] 在其他具體實施例中，把磷光體摻合物 22 鋪撒於封裝劑 20 內，而不直接形成在 LED 晶片 12 上。可把磷光體（粉末形式）鋪撒於封裝劑 20 的一個區域內，或較佳地，鋪撒於整個封裝劑 20。該 LED 晶片 12 所發射的藍光與磷光體摻合物 22 所發射的光混合，而該混合光呈現出白光。若欲把磷光體鋪撒於封裝劑 20 內，則可把磷光體粉加到聚合物前驅物內，再把該聚合物前驅物裝載

於該 LED 晶片 12 周圍，然後可固化該聚合物前驅物以凝固聚合物。也可使用其他已知的磷光體鋪撒方法，例如轉移裝載。

[0026] 在另一具體實施例中，把磷光體摻合物 22 塗佈於外殼 18 表面，而不直接形成在 LED 晶片 12 上。儘管必要時可把該磷光體塗佈於外殼 18 的外表面，但較佳地是把磷光體組成物塗佈於外殼 18 的內表面。可把磷光體摻合物 22 塗佈於該外殼的整個表面或只塗佈於該外殼表面的頂部。LED 晶片 12 所發射的 UV/藍光與磷光體摻合物 22 所發射的光混合，而該混合光呈現出白光。當然，可把該磷光體定位於任二個位置或全部 3 個位置或其他合適位置，例如和該外殼分開或整合到該 LED 內。

[0027] 圖 2 圖示了如本發明之系統的第二種構造。圖 1 至 4 的相應數字（例如圖 1 中的 12 與圖 2 中的 112）係關於每一圖中的相應構造，除非另外指出。圖 2 之具體實施例的構造與圖 1 的相似，但把該磷光體材料 122 鋪撒於封裝劑 120 內，而不直接形成在 LED 晶片 112 上。可把磷光體（粉末形式）鋪撒於封裝劑的一個區域內，或較佳地，鋪撒於整個封裝劑體積內。該 LED 晶片 112 所發射的光（藉由箭頭 126 指出）與磷光體 122 所發射的光混合，而該混合光呈現出白光 124。若欲把磷光體鋪撒於封裝劑 120 內，則可把磷光體粉加到聚合物前驅物內，再把該聚合物前驅物裝載於該 LED 晶片 112 周圍。然後可固化該聚合物前驅物以凝固聚合物。也可使用其他

已知的磷光體鋪撒方法，例如轉移成型。

[0028] 圖 3 圖示了如本發明之系統的第三種可能的構造。圖 3 所示之具體實施例的構造與圖 1 所示的相似，但把該磷光體材料 222 塗佈於外殼 218 表面，而不直接形成在 LED 晶片 212 上。儘管必要時可把該磷光體塗佈於該外殼的外表面，但較佳地是把磷光體材料 222 塗佈於外殼 218 的內表面。可把磷光體 222 塗佈於該外殼的整個表面或只塗佈於該外殼表面的頂部。LED 晶片 212 所發射的光 226 與磷光體 222 所發射的光混合，而該混合光呈現出白光 224。當然，可把圖 1 至 3 的構造合併，和可把該磷光體定位於任二個位置或全部 3 個位置或其他合適位置，例如和該外殼分開或整合到該 LED 內。

[0029] 在前述構造的任一者中，該燈 10（如圖 1 示範的）還可包括眾多散射微粒（未顯示），該散射微粒被埋入封裝劑內。該散射微粒可包含（例如）氧化鋁或二氧化鈦。該散射微粒有效地使 LED 晶片所發射的定向光散射，較佳地，吸光量可忽略。

[0030] 如圖 4 之第四種構造所顯示，該 LED 晶片 412 可被裝在反射杯 430 內。該反射杯 430 可用下列反射性材料製成或可塗佈下列反射性材料：例如氧化鋁、二氧化鈦、或該領域已知的其他介電粉（特別是氧化鋁）。圖 4 之具體實施例的構造之剩餘部分與前述圖的任一者的相同，且可包括二個導線 416、導線 432、與封裝劑 420。反射杯 430 被第一導線 416 支承，而使用導線 432 來電氣

連接 LED 晶片 412 與第二導線 416。

[0031] 另一種構造（特別是對背光應用而言）是表面貼裝元件（SMD）型發光二極體 550，例如圖 5 中圖示的。此表面貼裝元件（SMD）是「側面發光型」且在導光構件 554 的凸出部分上有發光窗口 552。藉由把預先由浸流焊接等方式形成的 LED 配置於玻璃環氧基板上可製作該表面貼裝元件（SMD）型發光二極體 550，而該玻璃環氧基板上已有導電性圖案形成且用發光窗口 552 覆蓋該 LED。SMD 封裝可包含前述 LED 晶片，與被該 LED 晶片所發射的光激發的磷光體材料。

[0032] 當與發射出從 350 nm 到 550 nm 的光之 LED 與一或多種其他合適的磷光體一起使用時，所形成之照明系統會產生白光，其之特性會在後文更詳細地論述。燈 10 還可包括散射微粒（未顯示），該散射微粒被埋入封裝劑內。該散射微粒可包含（例如）氧化鋁或二氧化鈦。該散射微粒有效地使該 LED 晶片所發射的定向光散射，較佳地，吸光量可忽略。

[0033] 除了色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體以外，磷光體摻合物 22 還可包括一或多種其他的磷光體。當與發射出從約 250 nm 到 550 nm 的光之藍光或近 UV LED 一起被用於照明設備時，該組件會發射出白光。可把其他磷光體（例如綠色、藍色、橙色、或其他色彩磷光體）用於該摻合物中以客製化發射出的白光及產製高演色性指數（CRI）光源。當與發射出（例如）從 250 nm 到 550 nm 的光之 LED

晶片一起使用時，該照明設備較佳地包括把一些（較佳地全部）LED所發射的光轉變為藍光的藍色磷光體，然後可進而被本發明的色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體與磷光體摻合物有效地轉變。用於本發明之磷光體摻合物的合適磷光體包括（但不限於）：

$(Ba, Sr, Ca)_5(PO_4)_3(Cl, F, Br, OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$;
 $(Ba, Sr, Ca)BPO_5:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6^*vB_2O_3:Eu^{2+}$ (其中 $0 < v \leq 1$) ; $Sr_2Si_3O_8^*2SrCl_2:Eu^{2+}$;
 $(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$;
 $2SrO^*0.84P_2O_5^*0.16B_2O_3:Eu^{2+}$;
 $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu^{2+}$;
 $(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $ZnS:Cu^+, Cl^-$;
 $ZnS:Cu^+, Al^{3+}$; $ZnS:Ag^+, Cl^-$; $ZnS:Ag^+, Al^{3+}$;
 $(Ba, Sr, Ca)_2Si_{1-\xi}O_{4-2\xi}:Eu^{2+}$ (其中 $0 \leq \xi \leq 0.2$) ;
 $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$;
 $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)_2S_4:Eu^{2+}$;
 $(Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_{5-\alpha}O_{12-3/2\alpha}:Ce^{3+}$ (其中 $0 \leq \alpha \leq 0.5$) ; $(Ca, Sr)_8(Mg, Zn)(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Mn^{2+}$;
 $Na_2Gd_2B_2O_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$;
 $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$;
 $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}, Ce^{3+}$;
 $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$;
 $(Y, Lu)_2WO_6:Eu^{3+}, Mo^{6+}$; $(Ba, Sr, Ca)_\beta Si_\gamma N_\mu:Eu^{2+}$ (其中 $2\beta + 4\gamma = 3\mu$) ; $Ca_3(SiO_4)Cl_2:Eu^{2+}$;

$(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-u-v} \text{Ce}_v \text{Ca}_{1+u} \text{Li}_w \text{Mg}_{2-w} \text{P}_w (\text{Si}, \text{Ge})_{3-w} \text{O}_{12-u/2}$ (其中 $-0.5 \leq u \leq 1$, $0 < v \leq 0.1$, 與 $0 \leq w \leq 0.2$) ;
 $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-\phi} \text{Ca}_\phi \text{Si}_4 \text{N}_{6+\phi} \text{C}_{1-\phi} : \text{Ce}^{3+}$ (其中 $0 \leq \phi \leq 0.5$) ; 摻雜 Eu^{2+} 與 / 或 Ce^{3+} 的 $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})\alpha\text{-SiAlON}$;
 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiO}_2 \text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}, \text{Ce}^{3+}$; $3.5 \text{MgO}^* 0.5 \text{MgF}_2^* \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$;
 $\text{Ca}_{1-c-f} \text{Ce}_c \text{Eu}_f \text{Al}_{1+c} \text{Si}_{1-c} \text{N}_3$ (其中 $0 < c \leq 0.2$, $0 \leq f \leq 0.2$) ;
 $\text{Ca}_{1-h-r} \text{Ce}_h \text{Eu}_r \text{Al}_{1-h} (\text{Mg}, \text{Zn})_h \text{SiN}_3$ (其中 $0 < h \leq 0.2$, $0 \leq r \leq 0.2$) ;
 $\text{Ca}_{1-2s-t} \text{Ce}_s (\text{Li}, \text{Na})_s \text{Eu}_t \text{AlSiN}_3$ (其中 $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq f \leq 0.2$, $s+t > 0$) ; 與 $\text{Ca}_{1-\sigma-\chi-\phi} \text{Ce}_\sigma (\text{Li}, \text{Na})_\chi \text{Eu}_\phi \text{Al}_{1+\sigma-\chi} \text{Si}_{1-\sigma+\chi} \text{N}_3$ (其中 $0 \leq \sigma \leq 0.2$, $0 < \chi \leq 0.4$, $0 \leq \phi \leq 0.2$) 。

[0034] 磷光體摻合物中各種磷光體的比率可隨所欲之光輸出特性而變動。可調整不同具體實施例磷光體摻合物中之各種磷光體的相對比率，使得當在 LED 照明設備中摻合與使用各種磷光體的發光時，產生預定之國際照明委員會 (CIE) 色度圖上 x 與 y 值的可見光。如所陳述地，較佳地是產生白光。此白光可 (例如) 具有在從約 0.30 到約 0.55 範圍內的 x 值，與在從約 0.30 到約 0.55 範圍內的 y 值。然而，如所陳述地，磷光體組成物中各種磷光體的精確元素與含量可隨使用者需要而變動。

[0035] 當與發射出從 350 nm 到 550 nm 的光之 LED 與任意的一或多種另外的磷光體一起使用時，本發明之磷光體的使用考慮到白光 LED 裝置，其和以摻雜鈣的鈹鋁石榴石 (TAG) 為基底的照明裝置相比，具有較高的演色性指數 (CRI) 與較低的 CCT。可製作具有從約 2500 到

約 10000，較佳地從 2500 到 4500 的 CCT 值，及從約 70 到 95 的高 CRI 值的 LED 裝置。這允許 LED 裝置的 CIE 色度圖的 ccx 座標增加與 ccy 座標減少，而導致較「暖」色的 LED。

[0036] 本發明的色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體可用於前述以外的應用。例如，該材料可用作為下列內部的磷光體：日光燈、陰極射線管、電漿設備、或液晶顯示器（LCD）。該材料還可用作為下列內部的閃爍物質：電磁量能器、 γ 射線照相機、電腦斷層掃描器、或雷射。這些用途僅作為示範用而非限制用。

實施例

通用步驟

退火步驟

[0037] 把 PFS 磷光體放置於燃燒室中。使用機械真空泵抽空燃燒室，用氮氣與氮氟混合氣吹洗數次。待數個機械真空泵與吹洗循環後，用由 20% 氟氣與 80% 氮氣組成的氣氛充滿燃燒室到壓力約 1 大氣壓。然後加熱燃燒室到所欲之退火溫度。保持約 8 小時，然後冷卻燃燒室到室溫。抽空氟氮混合氣，用氮氣充滿及吹洗燃燒室數次以確保在打開燃燒室前徹底除去氟氣。

處理液之製備

[0038] 用 48% (w/w) HF 製備含有 HF 之水溶液，

用 35% (w/w) H_2SiF_6 製備含有 H_2SiF_6 的溶液。在使用 K_2SiF_6 之情況，把 K_2SiF_6 加到該溶液中，然後攪拌 30 分，通過 2.7 μm 孔徑濾紙重力過濾來除去未溶的 K_2SiF_6 。

水溶液處理

[0039] 把磷光體 (3 g) 慢慢加到該溶液 (26 ml) 中，攪拌該混合物 20 分。讓該磷光體沉降 1 分，然後傾倒掉上層液，過濾處理過的磷光體，用丙酮清洗 3 次，以真空乾燥 3 小時，過濾。

高溫高濕度 (HHTH) 安定性試驗

[0040] 依磷光體 (0.9 g) 對矽酮 (0.825 g) (A 劑 + B 劑) 之比率把磷光體粉混入雙劑式甲基矽酮黏合劑 (RTV-615, Momentive Performance Materials) 中，以製作高溫高濕度 (HTHH) 處理用的樣本。然後把磷光體/矽酮混合物倒入鋁製試樣座中，以 90°C 固化 20 分。把對照品樣本儲存於氮氣下，把曝露於高溫高濕度 (HTHH) 條件的樣本放置於 85°C /85% RH 可控氣氛室內。待 300 小時後移走這些 HTHH 樣本，比較 HTHH 樣本與對照品樣本在 450 nm 激發的發光強度。

高光通量條件 (雷射破壞) 安定性試驗

[0041] 發射 446 nm 光的雷射二極體與光纖耦合，而

該光纖的另一端有準直儀。輸出功率是 310 mW，樣本的光束直徑是 700 μm 。這相當於 80 W/cm^2 的通量在樣本表面上。用 1 公尺（直徑）積分球收集光譜功率分佈（SPD）光譜（雷射之散射光與受激磷光體之發光的組合），用光譜儀軟體（Specwin）處理數據。以 2 分鐘時間間隔記錄雷射發光與磷光體發光的集成功率（藉由分別整合從 400 nm 到 500 nm 與從 550 nm 到 700 nm 的 SPD）。把測定剛開始的 90 分鐘捨棄來避免由於雷射之熱穩定作用所產生的影響。按照下式計算出雷射破壞造成的強度損失百分率：

$$\text{強度損失(\%)} = 100 \frac{(\text{功率} - \text{起始功率})}{\text{起始功率}} = \text{雷射破壞}$$

儘管只有磷光體的發射體功率被繪出，但偵測了雷射發光的集成功率及其峰位以確保雷射在實驗期間保持穩定（變動小於 1%）。

比較例 1-4

[0042] 未曝露於水溶液處理的對照物包括所合成之 PFS 磷光體，即未經熱處理的物質（比較例 1）與 F_2 退火後的 PFS 磷光體（比較例 3）。如 US 8,252,613 描述地用含有 K_2SiF_6 之 HF 溶液處理相同之物質（比較例 2 與 4）。

實施例 1-7

[0043] 在實施例 1-5 中，如表 1 所示地用水溶液處

理所合成之 PFS 磷光體（無熱處理）。在實施例 6 與 7 中，如表 1 所示地在用六氟矽酸溶液處理前以氟氣氣氛把該 PFS 磷光體退火。

表 1			
	HF, ml	H ₂ SiF ₆ , ml	K ₂ SiF ₆ , g
比較例編號			
1	NA	NA	NA
2	26	0	1.4
實施例編號			
1	20	6	1.4
2	13	13	1.4
3	6	20	1.4
4	0	26	1.4
5	0	26	0
比較例編號			
3	NA	NA	NA
4	26		1.4
實施例編號			
6	0	26	1.4
7	0	26	0

[0044] 使實施例 1-7 與比較例 1-4 之磷光體經歷高溫高濕度（HHTH）條件及評估雷射破壞。結果請參見表 2。在這些實驗中，吸光度測量（Abs.）之粉體的斑塊（plaque）測量的標準偏差為 0.6%，量子效率測定（QE）之標準偏差有 1.7%，高溫高濕度（HHTH）測定之

標準偏差有 2%。當把 PFS 混入矽酮中且在積分球中測定（tape QE）時，測定 PFS 之量子效率與雷射破壞的標準偏差小於 0.5%。

表 2							
實施例 編號	比較例 編號	吸光度	QE	HTHH	Tape QE	雷射破壞	處理
	1	72	100	92	100	8	無
	2	71	100	99	102	7.2	100% HF
1		71	98	100	X	X	
2		71	98	98	X	X	
3		69	99	100	X	X	
4		70	98	97	101	6.8	無 HF
5		70	99	98	X	X	無 K ₂ SiF ₆
	3	67	100	X	100	0.6	無
	4	65	100	X	100	0.6	100% HF
6		64	105	X	101	0.3	無 HF
7		66	104	X	102	0.3	無 K ₂ SiF ₆

和未經處理之對照組相比，水溶液處理皆可有效地防止在曝露於高溫高濕度（HTHH）或高光通量條件後的強度減低。比較例 1 說明了未經處理之磷光體安定性試驗的特性損失。實施例 1-5 樣本在安定性試驗後的 QE 與強度相當於或優於比較例 2 的，該比較例 2 樣本被含有 HF 與 K₂SiF₆ 且無六氟矽酸的溶液處理。同樣地，實施例 6 與 7 樣本的效能相當於或優於比較例 4 樣本的。然而，用不含

HF 的溶液處理所產製的磷光體樣本在老化後有最佳的特性上的平衡。實施例 4、6 與 7 顯示雷射破壞顯著減少，而保持了 HHTH 效能和保持或改善了 QE。

[0045] 使用任一處理方法所產製之樣本被測定顯示粒徑無顯著變化。儘管粒徑無變化，但實施例 3 樣本的振實堆積密度是比較例 2 樣本的 1.6 倍，這表示經 H_2SiF_6 處理之材料比經 HF 處理之材料較少聚結。經處理之樣本被測定顯示吸光度輕微減少表示在處理後這些樣本的錳含量減少。

實施例 8：X 射線光電子光譜法

[0046] 表 3 顯示 X 射線光電子光譜法 (XPS) 之結果，其提供粉體表面之元素分析且具有約 0.1% 原子百分率的偵測極限。與斑塊吸光度測量一致，XPS 進一步提供在處理後表面錳含量減少到測定系統之偵測極限的證據。此外，在處理後表面碳與氧也減少。

表 3						
	%C	%O	%F	%K	%Si	%Mn
比較例 1	12.8	1.4	52.1	20.8	12.6	0.21
實施例 4	1.8	0.6	61.5	23.0	13.0	0.06
實施例 3	2.0	0.6	62.1	22.4	12.7	0.07
比較例 2	6.0	1.0	58.3	21.6	13.1	0.03

[0047] 儘管本案只圖示與描述了本發明之某些特徵，但該領域之習知技藝者會想到許多修改與變化。因此，吾人希望後附的申請專利範圍被理解為本發明之真實精神涵括一切這類修改與變化。

【符號說明】

- [0048]
- 10：燈、照明設備
 - 12：發光二極體（LED）晶片
 - 14：導線
 - 16：導線架
 - 18：外殼
 - 20：封裝劑
 - 22：磷光體摻合物
 - 24：白光

- 112：LED 晶片
- 120：封裝劑
- 122：磷光體材料,磷光體
- 124：白光
- 126：光
- 212：LED 晶片
- 218：外殼
- 222：磷光體材料,磷光體
- 224：白光
- 226：光
- 412：LED 晶片
- 416：導線
- 420：封裝劑
- 430：反射杯
- 432：導線
- 550：表面貼裝元件（SMD）型發光二極體
- 552：發光窗口
- 554：導光構件

I643937

發明摘要

※申請案號：103129173

※申請日：103 年 08 月 25 日

※IPC 分類：

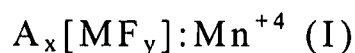
【發明名稱】(中文/英文)

色彩安定之摻雜錳的磷光體之製法

Processes for preparing color stable manganese-doped phosphors

【中文】

一種改善如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之色彩安定性的低氫氟酸或無氫氟酸方法，其包括使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸，及單離出如式 I 之經處理的磷光體，而該經處理的磷光體相對於如式 I 之未經處理的磷光體具有經改善的色彩安定性，



其中

A 是 Li、Na、K、Rb、Cs、 R_4 、或彼等之組合；

M 是 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、
La、Nb、Ta、Bi、Gd、或彼等之組合；

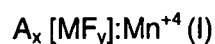
R 是 H、低碳數烷基、或彼等之組合；

x 是 $[\text{MF}_y]$ 離子之電荷的絕對值；且

y 是 5、6 或 7。

【 英文 】

Low-HF or HF-free processes for improving color stability of a Mn^{+4} doped phosphor of formula I include contacting the phosphor of formula I with a solution that contains hexafluorosilicic acid, and isolating a treated phosphor of formula I having improved color stability relative to an untreated phosphor of formula I



wherein

A is Li, Na, K, Rb, Cs, R₄ or a combination thereof;

M is Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd, or a combination thereof;

R is H, lower alkyl, or a combination thereof;

x is the absolute value of the charge of the $[\text{MF}_y]$ ion; and

y is 5, 6 or 7.

圖式

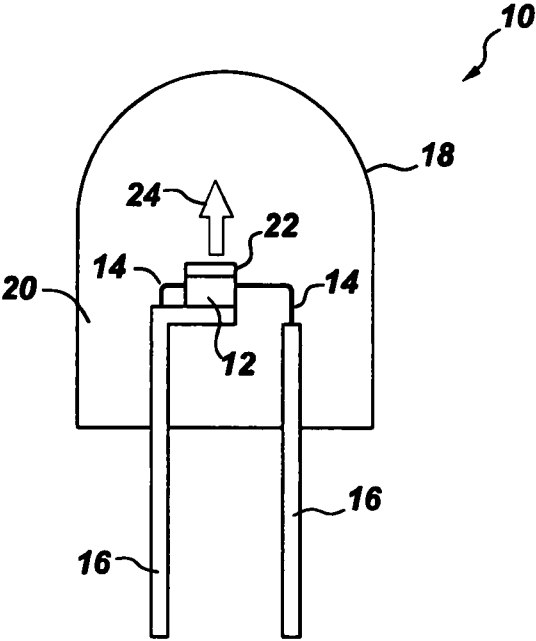


圖 1

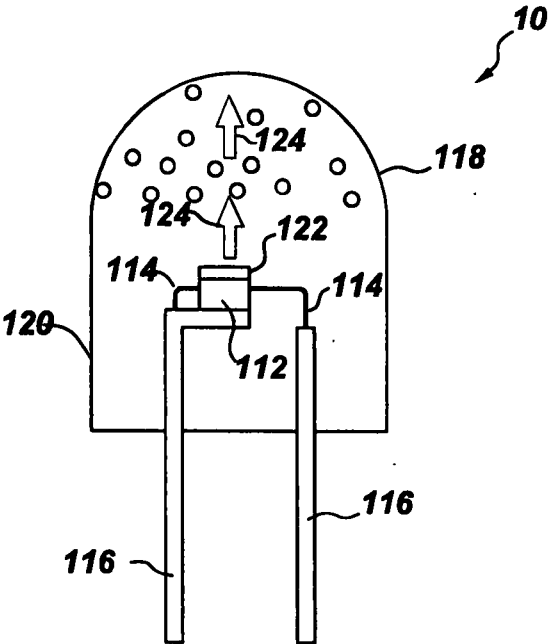


圖 2

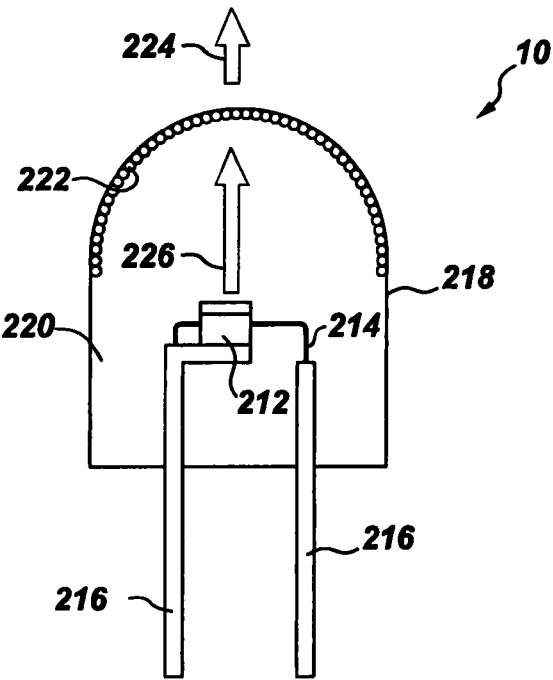


圖 3

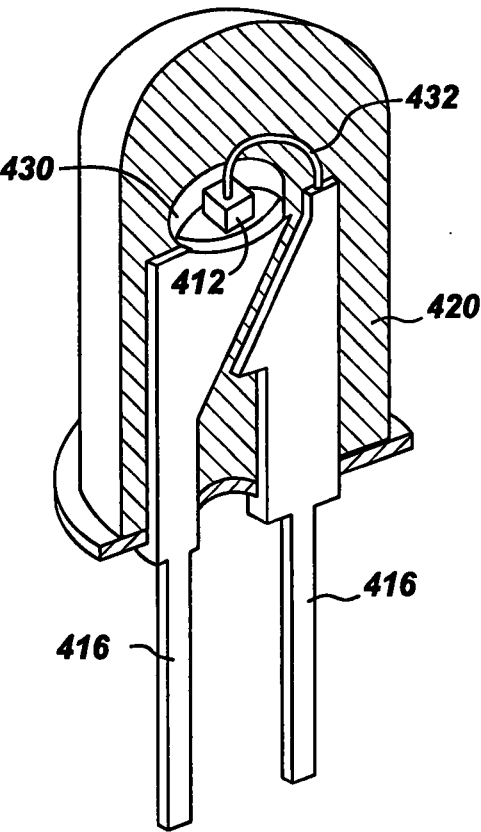


圖 4

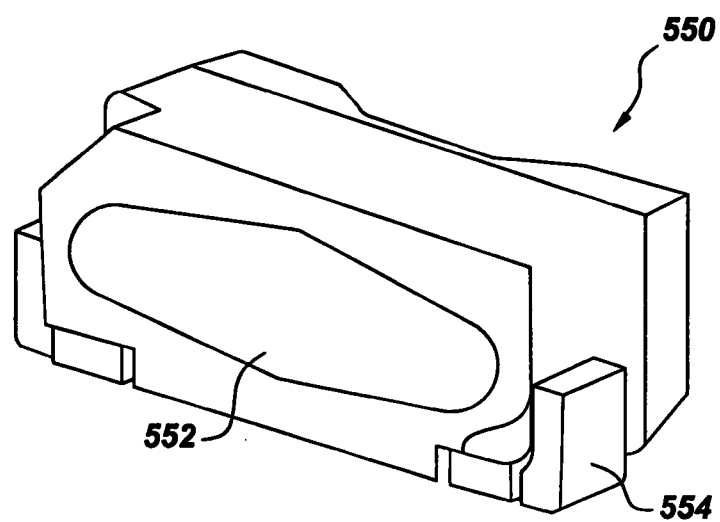


圖 5

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：燈、照明設備

12：發光二極體（LED）晶片

14：導線

16：導線架

18：外殼

20：封裝劑

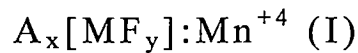
22：磷光體摻合物

24：白光

【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

1.一種改善如式 I 之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體之色彩安定性的方法，



該方法包含使如式 I 之磷光體與含有六氟矽酸的溶液接觸；及

單離出經處理之磷光體，而該經處理之磷光體相對於未經處理的磷光體具有改善之色彩安定性；

其中

A 是 Li、Na、K、Rb、Cs、或彼等之組合；

M 是 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Nb、Ta、Bi、Gd、或彼等之組合；

x 是 $[\text{MF}_y]$ 離子之電荷的絕對值；且

y 是 5、6 或 7。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶液還包含如式 $\text{A}_x[\text{MF}_y]$ 所示之鹽。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶液不含氫氟酸。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該溶液還包含氫氟酸。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其還包含在高溫下使該磷光體曝露於氟氣。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中 M 是 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、或彼等之組合。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該摻雜 Mn^{+4} 的磷光體是 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{+4}$ 。

8.一種色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體，其乃藉由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法製備。

9.一種磷光體摻合物，其包含藉由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法製備的色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體。

10.一種照明設備(10)，其包含：

一種半導體光源(13)；與

一種磷光體材料，其與該光源輻射偶合，且包含藉由如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法製備的色彩安定之摻雜 Mn^{+4} 的磷光體。