(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0024538
(43) 공개일자 2022년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/61 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/617 (2013.01)
C09K 11/616 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7001239
(22) 출원일자(국제) 2020년06월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/023237
(87) 국제공개번호 WO 2020/255881
국제공개일자 2020년12월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-115770 2019년06월21일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2초메, 1-1
(72) 발명자
이치카와, 마사요시
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2쵸메 1방 1고 덴카 주식회사 내
(74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

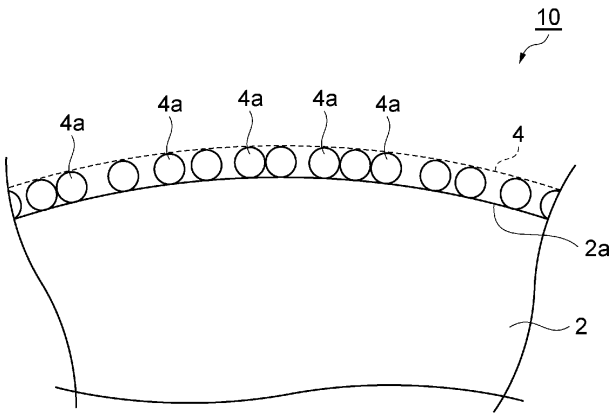
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **형광체 및 형광체의 제조 방법**

(57) 요 약

본 개시의 일측면은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 형광체의 제조 방법으로서, 불화물 형광체를, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액에 접촉시키는 공정을 갖는 형광체의 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

$K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 형광체의 제조 방법으로서,

불화물 형광체를, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액에 접촉시키는 공정을 갖는, 형광체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 칼륨을 포함하는 화합물이, 아세트산칼륨, 질산칼륨, 및 수산화칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 형광체의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 환원제가 과산화수소를 함유하는, 형광체의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용액이, 물 및 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 형광체의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 규소 화합물이, 일반식: $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$로 표시되는 화합물을 함유하고, 상기 일반식에 있어서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기를 나타내는, 형광체의 제조 방법.

청구항 6

$K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 본체부와, 상기 본체부에 부착되고, 규소 및 산소를 포함하는 피복부를 갖는 형광체로서,

상기 형광체의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율이 0.52 이상이며,

상기 본체부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율이, 상기 피복부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율보다 낮은, 형광체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 형광체의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 산소의 비율이 0.20 이상인, 형광체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 형광체 및 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광 다이오드(LED)는 화상 표시 장치, 디스플레이의 백라이트, 조명 등에 널리 사용되고 있다. LED를 사용한 화상 표시 장치에서는, 일반적으로 청색 발광 다이오드와, 황색 형광체를 갖는 LED가 사용되고 있다. 근년, 화상 표시 장치에 대한 고연색화의 요청으로부터, 황색 형광체 대신에 녹색 형광체 및 적색 형광체가 병용되어 사

용되게 되었다. 연색성을 향상시키는 관점에서, 여러가지 적색 형광체의 검토가 이루어져 있다.

[0003] 또한, LED를 사용한 화상 표시 장치 등에는 내습 성능이 우수할 것이 요구된다. 그 때문에, LED에 사용되는 형광체도 우수한 내습성이 요구된다. 한편, 적색 형광체로서 알려진 Mn^{4+}로 부활(賦活)된 불화물 형광체(예를 들어, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 등)는 내습성이 반드시 충분하다고는 할 수 없어, 불화물 형광체의 내습성의 개선이 검토되고 있다.

[0004] 예를 들어 특허문헌 1에서는 4가의 Mn으로 활성화된, 가시광의 단파장측의 광을 흡수하여 적색으로 발광 가능한 일반식 $K_2[M_{1-a}Mn^{4+}_aF_6]$(단 M은 Ti, Zr, Hf, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 1종이며, a는 $0<a<0.2$이다.)로 표시되는 불화물 형광체의 제조 방법으로서, 적어도 Mn과 F를 함유하는 용액과, 적어도 K와 F를 함유하는 용액과, 적어도 Si와 F를 함유하는 용액을 혼합하여, 조성이 상기 일반식으로 표시되는 형광체 코어를 형성하는 공정과, 상기 형광체 코어와, 환원제를 함유하는 용액을 혼합하고, 해당 형광체 코어에 4가 Mn의 농도를, 형광체 입자의 내부 영역보다 낮게 한 표면 영역을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 불화물 형광체의 제조 방법이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2015-028148호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시는, 내습 신뢰성이 우수한 형광체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시는 또한, 내습 신뢰성이 우수한 형광체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시의 일측면은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 형광체의 제조 방법으로서, 불화물 형광체를, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액에 접촉시키는 공정을 갖는 형광체의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 상기 형광체의 제조 방법은, 불화물 형광체에 상기 특정한 성분을 포함하는 용액을 접촉시키는 공정을 가짐으로써, 내습 신뢰성이 우수한 형광체를 제조할 수 있다.

[0009] 상기 칼륨을 포함하는 화합물이, 아세트산칼륨, 질산칼륨, 및 수산화칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함해도 된다.

[0010] 상기 환원제가 과산화수소를 함유해도 된다.

[0011] 상기 용액이, 물 및 알코올로 이루어지는 군에서 선택시키는 적어도 1종을 포함해도 된다.

[0012] 상기 규소 화합물이, 일반식: $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$로 표시되는 화합물을 함유해도 된다. 상기 일반식에 있어서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기를 나타낸다.

[0013] 본 개시의 일측면은, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 본체부와, 상기 본체부에 부착되고, 규소 및 산소를 포함하는 피복부를 갖는 형광체로서, 상기 형광체의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율이 0.52 이상이며, 상기 본체부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율이, 상기 피복부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율보다 낮은 형광체를 제공한다.

[0014] 상기 형광체는 본체부의 표면에 소정의 피복부를 갖는 것으로부터, 내습 신뢰성이 우수하다.

[0015] X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 상기 형광체의 칼륨에 대한 산소의 비율이 0.20 이상이어도 된다.

발명의 효과

[0016] 본 개시에 의하면, 내습 신뢰성이 우수한 형광체의 제조 방법을 제공할 수 있다. 본 개시에 의하면 또한, 내습성이 우수한 형광체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은, 형광체의 일례를 도시하는 모식 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 경우에 따라 도면을 참조하여, 본 개시의 실시 형태에 대하여 설명한다. 단, 이하의 실시 형태는 본 개시를 설명하기 위한 예시이며, 본 개시를 이하의 내용으로 한정하는 취지가 아니다. 또한, 상하 좌우 등의 위치 관계는 특별히 언급하지 않는 한, 도면에 나타내는 위치 관계에 기초하는 것으로 한다. 또한, 각 요소의 치수 비율은 도면에 도시된 비율로 한정되는 것은 아니다.

[0019] 본 명세서에 있어서 예시하는 재료는 특별히 언급하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중의 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0020] 형광체의 제조 방법의 일 실시 형태는 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 형광체의 제조 방법으로서, 불화물 형광체를, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액에 접촉시키는 공정을 갖는다.

[0021] 상기 형광체의 제조 방법에 의하면, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 본체부와, 상기 본체부의 표면에 부착되고, 규소 및 산소를 포함하는 피복부를 갖는 형광체를 제조할 수 있다. 제조되는 형광체는, 불화물 형광체의 표면의 적어도 일부에 피복부를 갖는 것으로부터, 내습 신뢰성이 우수하다. 본 명세서에 있어서 내습 신뢰성이란, 본 명세서의 실시예에 있어서 기재되는 방법에 의해 측정되는 내부 양자 효율의 유지율을 지표로 하여 평가되는 성능을 의미한다.

[0022] 상기 불화물 형광체를 상기 용액에 접촉시키는 공정은, 예를 들어 상기 용액 중에 상기 불화물 형광체를 분산시키는 방법이어도 되고, 상기 불화물 형광체에 상기 용액을 분무하는 방법이어도 된다. 상기 공정에 있어서, 불화물 형광체, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제, 규소 화합물을 배합하는 순서는 적절히 조정해도 된다. 즉, 칼륨을 포함하는 화합물 및 환원제를 포함하는 용액에 대하여 불화물 형광체 및 규소 화합물을 첨가하는 순서여도 되고, 칼륨을 포함하는 화합물 및 환원제를 포함하는 용액에 대하여 불화물 형광체를 첨가한 후에 규소 화합물을 첨가하는 순서여도 된다.

[0023] 상기 불화물 형광체를 상기 용액에 접촉시키는 공정이, 칼륨을 포함하는 화합물 및 환원제를 포함하는 용액에 불화물 형광체 및 규소 화합물을 첨가하는 방법인 경우, 당해 공정은 용액을 교반시키면서 일정 시간에 걸쳐서 행하여지는 것이 바람직하다. 상기 공정은, 예를 들어 칼륨을 포함하는 화합물 및 환원제를 포함하는 용액에 불화물 형광체 및 규소 화합물을 첨가하여 1분간 내지 72시간 정도 교반시킨 후, 1 내지 30분간 정도 정치함으로써 형광체를 얻는 공정인 것이 바람직하다. 교반 시간은 용액의 pH, 규소 화합물의 종류 및 배합량 등에 따라 조정해도 된다. 교반 시간은 반응성 및 생산성의 관점에서, 바람직하게는 3 내지 24시간이다. 상기 불화물 형광체를 상기 용액에 접촉시키는 공정으로 얻어지는 형광체는, 예를 들어 여과 분리, 원심 분리, 및 데칸테이션 등에 의해 고액 분리하여 회수할 수 있다.

[0024] 불화물 형광체는 K_2SiF_6으로 표시되는 불화물이며, 4가의 원소의 사이트의 일부가 망간으로 치환된 것이어도 된다. 불화물 형광체는 그의 구성 원소인 칼륨(K), 규소(Si), 불소(F), 및 망간(Mn)의 일부가 다른 원소로 치환되어 있어도 되고, 가수가 다른 원소에 의해 치환됨으로써 결정 중의 원소가 일부 결핍되어 있어도 된다. 다른 원소는, 예를 들어 나트륨(Na), 게르마늄(Ge), 티타늄(Ti), 및 산소(O)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이어도 된다.

[0025] 불화물 형광체는 시판되는 것을 사용해도 되고, 별도 조제한 것을 사용해도 된다. 즉, 상기 형광체의 제조 방법은 불화물 형광체를 조제하는 공정을 더 구비하고 있어도 된다. 상기 형광체의 제조 방법은 불화물 형광체를 조제하는 공정에 더하여, 조제된 불화물 형광체를 세정하는 공정, 건조시키는 공정, 및 분급하는 공정 등을 더 갖고 있어도 된다.

[0026] 불화물 형광체를 조제하는 공정은, 예를 들어 불화수소산 혹은 규불화수소산 수용액에, 칼륨원이 되는 화합물, 규소원이 되는 화합물, 불소원이 되는 화합물 및 망간원이 되는 화합물 등을 용해시킨 용액을 조제하고, 당해 용액을 가열하여 증발 건고시켜서 불화물 형광체를 조제하는 공정이어도 되고, 상기 용액을 냉각하여 불화물 형광체를 석출시켜서 불화물 형광체를 조제하는 공정이어도 되고, 또는 상기 용액에 상기 불화물 형광체의 빈용매를 첨가하여 불화물 형광체의 용해도를 저하시켜서, 불화물 형광체를 석출시킴으로써 불화물 형광체를 조제하는 공정 등이어도 된다.

[0027] 칼륨원이 되는 화합물은, 예를 들어 칼륨의 불화수소화물(예를 들어, KHF_2 등) 및 칼륨의 불화물(예를 들어, KF 등) 등을 들 수 있다. 규소원이 되는 화합물은, 예를 들어 이산화규소(SiO_2), 규불화수소(H_2SiF_6), 및 규불화칼륨(K_2SiF_6) 등을 들 수 있다. 불화수소산 및 규불화수소산 수용액은 칼륨원이 되는 화합물을 용해시킴과 함께, 불소원이 될 수 있다. 또한, 불화수소산 수용액을 사용하는 경우, 불화수소산의 농도는 예를 들어 40 내지 70 질량%여도 된다. 불화수소산을 사용하는 경우, 이것을 다루기 위한 기구 등은 화학적으로 안정적인 불소 수지제인 것이 바람직하다. 불소 수지제의 기구 등을 사용함으로써, 불순물의 혼입을 억제할 수 있다.

[0028] 망간원이 되는 화합물은, 예를 들어 +7가 이하의 망간을 공급할 수 있는 화합물을 포함해도 되고, 바람직하게는 +4가 이하의 망간을 공급할 수 있는 화합물을 포함해도 되고, 보다 바람직하게는 +4가의 망간을 공급할 수 있는 화합물을 포함해도 되고, 더욱 바람직하게는 +4가의 망간을 공급할 수 있는 화합물이다. 망간원이 되는 화합물은, 바람직하게는 불화수소산 등의 용매에 용해하기 쉽고, 수용액 중에서 MnF_6^{2-} 착이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 일반식: K_2SiF_6으로 표시되는 불화물 결정에 +4가의 망간을 고용할 수 있는 K_2MnF_6을 포함하고, 더욱 바람직하게는 K_2MnF_6이다.

[0029] 불화물 형광체의 입자경은 제조하는 형광체의 용도 등에 따라서 조정해도 된다. 불화물 형광체의 체적 메디안 직경(D50)은 예를 들어 5 내지 30㎛, 10 내지 30㎛, 20 내지 30㎛, 또는 25 내지 30㎛여도 된다. 불화물 형광체의 체적 메디안 직경(D50)이 30㎛ 이하인 것에 의해, LED 소자 등을 만들 때에, 형광체와 수지의 혼합물이 포팅용 노즐에서 막힘을 일으키는 등의 문제를 억제할 수 있다. 또한, 불화물 형광체의 체적 메디안 직경(D50)은 상술한 비교적 큰 체적 메디안 직경(D50) 외에, 예를 들어 0.1 내지 5㎛, 또는 1 내지 5㎛여도 된다. 본 명세서에 있어서 체적 메디안 직경(D50)은 JIS Z 8825:2013에 기재되는 레이저 회절·산란법에 준거하여 측정되는 체적 기준의 누적 분포 곡선으로부터 얻어지는 값을 의미한다.

[0030] 불화물 형광체에 접촉시키는 용액은, 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물을 포함한다. 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물은, 예를 들어 용액 중에 일부 또는 전부가 분산된 상태여도 되고, 완전히 용해 및 전리되거나 한 상태여도 된다.

[0031] 칼륨을 포함하는 화합물은, 불화물 형광체에 접촉시키는 용액 중의 칼륨(K) 농도를 높이는 화합물이어도 된다. 상기 용액이 칼륨을 포함하는 화합물을 포함함으로써, 불화물 형광체가 용액에 접촉되었을 때에 용해되어 불화물 형광체의 결정 구조 등이 무너지는 것을 억제할 수 있다. 칼륨을 포함하는 화합물은, 바람직하게는 아세트산칼륨, 질산칼륨, 및 수산화칼륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 아세트산칼륨을 포함한다.

[0032] 환원제는 불화물 형광체와 상기 용액을 접촉시키는 공정에 있어서, 불화물 형광체에 포함되는 망간을 환원할 수 있는 화합물이어도 된다. 상기 불화물 형광체는, 예를 들어 물 및 대기 중의 수분 등과 접촉함으로써, 그의 일부가 가수 분해되어 불화물 형광체의 표면에 망간을 포함하는 유색의 화합물(예를 들어, 흑색의 화합물)을 형성할 수 있다. 이러한 유색의 화합물이 형성되면 불화물 형광체 또는 상기 형광체의 광학 특성이 저하될 가능성이 있다. 따라서, 불화물 형광체에 대한 처리로서는 물을 사용하지 않는 것이 바람직하다고 되어 있다. 이에 반해, 본 개시의 형광체의 제조 방법에 있어서는, 상기 용액이 환원제를 포함함으로써 유색의 화합물의 형성을 억제할 수 있어, 용매에 물을 사용한 경우라도 광학 특성이 우수한 형광체를 제조할 수 있다.

[0033] 환원제는 규소 화합물과는 다른 화합물이며, 바람직하게는 규소를 함유하지 않는 화합물이다. 환원제는, 히드록실 라디칼을 생성하는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다. 히드록실 라디칼을 생성하는 화합물은, 예를 들어 과산화수소 등을 들 수 있다. 환원제는 바람직하게는 과산화수소를 함유하고, 보다 바람직하게는 과산화수소이다. 과산화수소는, 불화물 형광체 자체에 대한 영향을 억제하면서 가수가 4 이하인 망간을 환원할 수 있다.

[0034] 규소 화합물은 산소와 규소를 포함하는 화합물이며, 불화물 형광체의 표면의 적어도 일부에 피복부를 형성할 수 있는 화합물이다. 규소 화합물은, 예를 들어 일반식: $Si(OR^1)(OR^2)(OR^3)(OR^4)$로 표시되는 화합물을 함유해도 된다. 상기 일반식에 있어서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 각각 독립적으로 1가의 탄화수소기를 나타낸다. 여기서, R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 동일해도 되고, 달라도 된다. 상기 1가의 탄화수소기는, 예를 들어 탄소수 1 내지 12의 알킬기 등이어도 된다. 상기 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 및 펜틸기 등의 직쇄상의 알킬기여도 된다. R^1, R^2, R^3, 및 R^4는 규소 화합물의 반응성의 조정, 그리고 상기 용액에 포함되는 불화물 형광체의 농도, 상기 용액의 온도, 및 pH 등에 따라 조정해도 된다.

[0035] 규소 화합물은 예를 들어 오르토규산테트라알킬 등이어도 된다. 오르토규산테트라알킬로서는, 예를 들어 오르토규산테트라메틸(TMOS), 오르토규산테트라에틸(TEOS), 및 오르토규산테트라프로필(TPOS) 등을 들 수 있다. 규소 화합물은 바람직하게는 오르토규산테트라에틸을 함유하고, 보다 바람직하게는 오르토규산테트라에틸이다. 오르토규산테트라에틸은 입수 용이하며, 반응 제어도 용이하다.

[0036] 상기 용액은 칼륨을 포함하는 화합물, 환원제 및 규소 화합물 이외에, 기타의 성분을 포함해도 된다. 기타의 성분으로서는, 예를 들어 물 등의 용매, pH 조정제, 및 계면 활성제 등을 포함해도 된다.

[0037] 용매는, 예를 들어 물 및 알코올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다. 불화물 형광체의 처리에 있어서는 물을 사용하지 않는 것이 바람직하지만, 상술한 바와 같이 본 개시의 형광체의 제조 방법에 있어서는, 상기 용액이 환원제를 포함하는 것으로부터 물을 사용하는 것도 가능하다. 또한, 상기 용액이 물을 포함함으로써 규소 화합물의 반응을 보다 촉진할 수 있다. 용매는 바람직하게는 물 및 알코올을 포함하는 혼합 용매이며, 보다 바람직하게는 물 및 알코올의 혼합 용매이다. 상기 용액이 물 및 알코올을 함유함으로써, 내습 신뢰성이 보다 우수한 형광체를 제조할 수 있다. 알코올은, 예를 들어 탄소수 1 내지 5의 직쇄상 알코올이어도 된다. 알코올은 보다 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 및 프로판올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유해도 된다. 혼합 용매의 경우, 메탄올의 함유량은 혼합 용매 전량을 기준으로 하여, 예를 들어 10질량% 이상, 15질량% 이상, 또는 30질량% 이상이어도 되고, 60질량% 이하 또는 50질량% 이하여도 된다. 혼합 용매의 경우, 메탄올의 함유량은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 혼합 용매 전량을 기준으로 하여, 예를 들어 10 내지 60질량%, 10 내지 50질량%, 또는 15 내지 50질량%여도 된다.

[0038] pH 조정제는, 예를 들어 아세트산, 염산, 암모니아, 및 아세트산암모늄 등을 들 수 있다. 상기 용액이 pH 조정제를 포함함으로써, 규소 화합물의 반응 속도의 조정을 용이하게 할 수 있다. pH 조정제는 바람직하게는 아세트산을 포함한다.

[0039] 계면 활성제는, 예를 들어 양이온성 계면 활성제 등이다. 양이온성 계면 활성제는, 예를 들어 세틸트리메틸암모늄브로마이드, 세틸트리메틸암모늄클로라이드, 및 폴리비닐피롤리돈 등이어도 된다. 상기 용액이 계면 활성제를 포함함으로써 형광체의 표면 성상의 조정을 용이하게 할 수 있고, 내습 신뢰성이 보다 우수한 형광체를 제조할 수 있다.

[0040] 상기 용액에 있어서의 칼륨을 포함하는 화합물의 함유량은, 예를 들어 불화물 형광체 100질량부를 기준으로 하여 1질량부 이상, 4질량부 이상, 10질량부 이상, 또는 13질량부 이상이어도 된다. 상기 용액에 있어서의 칼륨을 포함하는 화합물의 함유량은, 예를 들어 불화물 형광체 100질량부를 기준으로 하여 30질량부 이하, 또는 25질량부 이하여도 된다. 상기 용액에 있어서의 칼륨을 포함하는 화합물의 함유량은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 불화물 형광체 100질량부를 기준으로 하여 1 내지 30질량부, 1 내지 25질량부, 4 내지 25질량부, 10 내지 25질량부, 또는 13 내지 25질량부여도 된다.

[0041] 상기 용액에 있어서의 환원제의 함유량은, 불화물 형광체에 포함되는 망간의 총량에 따라 조정해도 된다. 상기 용액에 있어서의 환원제의 함유량은, 바람직하게는 불화물 형광체에 포함되는 망간의 총량을 기준으로 하여 100질량부 이상이다. 상기 용액에 있어서의 환원제의 함유량의 상한값은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 3000질량부 이하, 또는 1500질량부 이하여도 된다. 상기 용액에 있어서의 환원제의 함유량은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 100 내지 3000질량부, 또는 100 내지 1500질량부여도 된다.

[0042] 상기 용액에 있어서의 규소 화합물의 함유량은 불화물 형광체의 체적 메디안 직경(D50), 상기 용액의 온도 및 pH 등에 따라 조정해도 된다. 상기 용액에 있어서의 규소 화합물의 함유량은, 불화물 형광체(D50: 5㎛) 100.0질량부에 대하여 예를 들어 0.02 내지 3.0mol이어도 되고, 불화물 형광체(D50: 30㎛) 100.0질량부에 대하여 예를 들어 0.004 내지 0.3mol이어도 된다. 규소 화합물의 함유량을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 형

광체의 내습 신뢰성을 보다 향상시킬 수 있다. 규소 화합물의 함유량을 상기 상한값 이하로 함으로써, 얻어지는 형광체의 내습 신뢰성과 발광 특성을 보다 고수준으로 양립할 수 있다.

[0043] 상술한 형광체의 제조 방법은, 상기 불화물 형광체를 상기 용액에 접촉시키는 공정 이외에, 예를 들어 상기 공정 후, 형광체를 가열 처리하는 공정 및 해쇄시키는 공정 등을 가져도 된다. 형광체를 가열 처리하는 공정은, 상기 불화물 형광체를 상기 용액에 접촉시킴으로써 얻어지는 형광체를 가열하여, 용매 등의 함유량을 저감시키는 공정이다. 형광체를 가열 처리하는 공정은, 예를 들어 건조 공정이어도 된다. 건조 공정에서의 가열 처리의 온도를 건조 온도라고 해도 되고, 건조 공정에서의 가열 처리의 시간을 건조 시간이라고 해도 된다. 가열 처리의 온도는, 예를 들어 250℃ 이하, 200℃ 이하, 150℃ 이하 또는 100℃ 이하여도 되고, 60℃ 이상 또는 80℃ 이상이어도 된다. 가열 처리 온도가 상기 상한값 이하인 것에 의해, 얻어지는 형광체의 내습 신뢰성의 저하를 억제할 수 있다. 가열 처리의 온도는 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 60 내지 250℃, 60 내지 200℃, 60 내지 150℃, 60 내지 100℃, 또는 80 내지 100℃여도 된다. 가열 처리의 시간은, 예를 들어 1분간 내지 24시간이어도 되고, 형광체의 수분 저감율 및 생산성 등의 관점에서, 바람직하게는 2 내지 10시간이다.

[0044] 형광체의 일 실시 형태는, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$를 포함하는 본체부와, 상기 본체부에 부착되고, 규소 및 산소를 포함하는 피복부를 갖는 형광체로서, 상기 형광체의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율이 0.52 이상이며, 상기 본체부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율이, 상기 피복부에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율보다 낮다.

[0045] 도 1은 형광체의 일례를 도시하는 모식 단면도이다. 형광체(10)는, 본체부(2)와, 본체부(2)의 표면(2a) 상에 마련된 피복부(4)를 갖는다. 도 1에 있어서 피복부(4)는, 본체부(2)의 표면(2a) 상에 부착된 부착물(4a)의 집합체인 예로 나타내고 있지만, 피복부(4)는 본체부(2)의 표면(2a) 상에 균일하게 마련된 층(예를 들어, 복수의 부착물(4a)이 일체가 되어서 형성된 층)이어도 된다. 또한, 도 1에 있어서 피복부(4)는 본체부(2)의 표면의 전체면을 피복한 예로 나타내고 있지만, 본체부(2)의 표면의 적어도 일부를 피복하는 것이어도 된다.

[0046] 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율(Si/K)은 0.52 이상인데, 0.55 이상, 0.60 이상, 0.70 이상, 또는 0.80 이상이어도 된다. 형광체(10)의 표면에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율이 0.52 이상인 것에 의해, 형광체(10)는 내습 신뢰성이 우수하다. 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율(Si/K)은 예를 들어 2.5 이하, 또는 1.25 이하여도 된다. 상기 형광체(10)의 칼륨에 대한 규소의 비율이 2.5 이하인 것에 의해, 형광체(10)는 양호한 광학 특성을 유지할 수 있다. 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 규소의 비율(Si/K)은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 0.52 내지 2.5, 0.55 내지 2.5, 0.60 내지 2.5, 0.70 내지 2.5, 0.80 내지 2.5, 또는 0.8 내지 1.25여도 된다. 상술한 칼륨에 대한 규소의 비율은, 형광체(10)에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 조성 분석의 결과로부터 얻어지는 칼륨 및 규소의 비율을 사용하여 산출되는 값을 의미한다. 본 명세서에 있어서 X선 광전자 분광법에 의한 측정은 후술하는 실시예에 기재된 조건에 따라서 행한다.

[0047] 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 산소의 비율(O/K)은 예를 들어 0.20 이상, 0.30 이상, 0.50 이상, 0.70 이상, 또는 0.80이어도 된다. 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 산소의 비율(O/K)은 예를 들어 4.0 이하, 또는 1.5 이하여도 된다. 형광체(10)의 칼륨에 대한 산소의 비율이 4.0 이하인 것에 의해, 형광체(10)는 양호한 광학 특성을 유지할 수 있다. 형광체(10)의 표면에 대한 X선 광전자 분광법에 의해 측정되는 칼륨에 대한 산소의 비율(O/K)은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 0.20 내지 4.0, 0.30 내지 4.0, 0.50 내지 4.0, 0.70 내지 4.0, 0.80 내지 4.0, 0.70 내지 1.5, 또는 0.80 내지 4.0이어도 된다.

[0048] 본체부(2)에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율(Si/K)이 피복부(4)에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율보다 낮다. 본체부(2)의 칼륨에 대한 규소의 비율은, 상술한 불화물 형광체에 있어서의 칼륨에 대한 규소의 비율에서 유래한다. K_2SiF_6일 경우, 그 값은 이론상은 0.5이며, 조제 조건에 따라서 변동은 있지만 일반적으로는 0.4 내지 0.5이다.

[0049] 형광체(10)의 내부 양자 효율은 예를 들어 80% 이상으로 할 수 있다. 형광체(10)는 또한, 고온 고습 환경에 노출시키는 시험(온도: 60℃, 습도: 90% RH의 조건 하에서 25시간 노출시키는 시험) 후라도, 내부 양자 효율을 70% 이상으로 유지할 수 있다. 형광체(10)의 내부 양자 효율은, 상기 고온 고습 환경에 노출시키는 시험 후라도 충분히 당초의 내부 양자 효율을 유지할 수 있다. 상기 고온 고습 환경에 노출시키는 시험 전의 내부 양자

효율에 대한 시험 후의 내부 양자 효율의 유지율은, 예를 들어 90% 이상, 93% 이상, 또는 95% 이상으로 할 수 있고, 내습 신뢰성이 우수하다.

[0050] 이상, 몇 가지의 실시 형태에 대하여 설명했지만, 공통되는 구성에 대해서는 서로의 설명을 적용할 수 있다. 또한 본 개시는, 상기 실시 형태에 전혀 한정되지 않는다.

[0051] **실시예**

[0052] 실시예 및 비교예를 참조하여 본 개시의 내용을 보다 상세하게 설명하지만, 본 개시는 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0053] (실시예 1)

[0054] [KMF(K_2MnF_6)의 조제]

[0055] 용량이 2000mL인 불소 수지제 비이커에 800mL의 불화수소산(농도: 40질량%)을 측정하여 취하고, 여기에 260.00g의 불화수소칼륨 분말(간또 가가꾸 가부시키가이샤제) 및 12.00g의 과망간산칼륨 분말(간또 가가꾸 가부시키가이샤제)을 용해시킴으로써 불화수소산 수용액을 조제하였다. 얻어진 불화수소산 수용액을 자기 교반 막대로 교반하면서, 8mL의 과산화수소수(농도: 30질량%, 간또 가가꾸 가부시키가이샤제)를 조금씩 적하하여 첨가하였다. 과산화수소수의 적하량이 일정량을 초과했을 때에 황색 분말이 석출되기 시작하여, 비이커 내의 용액의 색이 자색으로부터 변화된 것을 확인하였다.

[0056] 용액이 변색되고 나서 잠시동안 용액을 교반한 후, 교반을 정지하여 석출 분말을 침전시켰다. 석출 분말이 침전되었을 때에, 상청을 제거하고 나서 비이커에 메탄올(간또 가가꾸 가부시키가이샤제)을 첨가하고, 용액을 교반하였다. 그 후, 용액의 교반을 정지하여 석출 분말을 다시 침전시키고, 상청을 제거하고, 다시 메탄올을 첨가하여 교반하였다. 비이커 내의 용액이 중성이 될 때까지 상술한 조작을 반복하였다. 비이커 내의 용액이 중성이 되었을 때에, 다시 석출 분말을 침전시키고, 여과에 의해 석출 분말을 회수하였다. 회수된 석출 분말을 건조시킴으로써, 메탄올을 제거하였다. 이와 같이 하여, 19.00g의 K_2MnF_6 분말을 얻었다. K_2MnF_6 분말의 조제는 상온에서 행하였다.

[0057] [불화물 형광체: KSF(K_2SiF_6)의 조제]

[0058] 상술한 바와 같이 조제한 K_2MnF_6 분말을 사용하여, 이하에 나타내는 방법으로 KSF를 조제하였다. 먼저, 용량이 500mL인 불소 수지제 비이커에 200mL의 불화수소산(농도: 55질량%, 스텔라 케미파사제)을 측정하여 취하고, 여기에 25.6g의 불화수소칼륨 분말(후지 필름 와코준야쿠 가부시키가이샤제)을 용해시킴으로써 불화수소산 수용액을 조제하였다. 얻어진 불화수소산 수용액을 교반하면서, 6.9g의 이산화규소 분말(덴카 가부시키가이샤제, 상품명: FB-50R)과, 1.2g의 상기 K_2MnF_6 분말을 첨가하였다. 이산화규소 분말을 용액에 첨가하면 바로 황색 분말($K_2SiF_6:Mn^{4+}$로 표시되는 화합물)이 생성되기 시작하는 것을 눈으로 보아 확인하였다. 또한, 이산화규소 분말을 용액에 첨가하면 용해열의 발생에 의해 용액 온도가 상승했는데, 이산화규소 분말을 첨가하기 시작하고 나서 약 3분 후에 최고 온도에 도달하고, 그 후, 용액 온도는 상온까지 강하하였다. 이것은, 이산화규소 분말의 용해의 종료에 수반되는 것이라고 생각된다.

[0059] 이산화규소 분말이 완전히 용해된 후, 잠시동안 용액의 교반을 계속하여 황색 분말의 석출을 완료시켰다. 교반을 종료하고 용액을 정치함으로써 황색 분말을 침전시켰다. 그 후, 상청을 제거하고, 불화수소산(스텔라 케미파사제) 및 메탄올(간또 가가꾸 가부시키가이샤제)을 사용하여 황색 분말을 세정하였다. 세정 후, 여과에 의해 황색 분말을 회수하였다. 회수된 황색 분말을 건조시킨 후, 눈 크기가 75㎛인 나일론제 체를 사용하여 분급하고, 체를 통과한 분말로서 20.3g의 황색 분말상의 KSF(불화물 형광체)를 얻었다. 상기 KSF의 체적 메디안 직경(D50)은 28㎛였다.

[0060] [형광체의 제조]

[0061] 상술한 바와 같이 하여 조제한 KSF(불화물 형광체)를, 칼륨을 포함하는 화합물, 망간 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액으로 처리함으로써 형광체를 조제하였다. 구체적으로는, 이하와 같다. 먼저, 용기에 0.14g의 아세트산칼륨(AcK), 1g의 과산화수소수(H_2O_2, 농도: 30질량%, 간또 가가꾸 가부시키가이샤제), 6.8g(23.1mmol)의 테트라에톡시실란(TEOS, 간또 가가꾸 가부시키가이샤제), 0.839g의 아세트산(AcOH), 및 470g의 이온 교환수를

측정하여 취하고, 수용액을 조제하였다. 이어서, 10.0g의 상기 KSF를 첨가하고, 상기 수용액을 250rpm의 회전 속도로 10시간 교반하였다. 또한, 상기 KSF에 있어서의 망간량은 불화물 형광체 전량을 기준으로 하여 0.97질량%였다.

[0062] 교반을 종료하고 수용액을 정치함으로써 고형분을 침전시켰다. 그 후, 상청을 제거하고, 메탄올을 첨가하여 교반함으로써 고형분의 세정을 행하였다. 세정 후, 여과에 의해 고형분을 회수하고, 회수한 고형분을 100℃의 조건 하에서 3시간에 걸쳐서 건조시켰다. 건조 후, 눈 크기가 75㎛인 나일론제 체를 사용하여 분급하고, 체를 통과한 분말로서 8.70g의 황색 분말상의 형광체를 얻었다.

[0063] (실시예 2 내지 5)

[0064] 각 성분의 배합 비율, 처리 조건 및 건조 조건을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 형광체를 얻었다.

표 1

	불화물 형광체 [질량부]	용매 [질량부]						기타 [질량부]	규소 화합물 [질량부]	환원제 [질량부]	칼륨을 포함하는 화합물 [질량부]	처리 조건			건조 조건	
	KSF	H_2O	MeOH	MeOH의 함유량 [질량%]	H_2O_2	AcK	AcOH	TEOS	H_2O_2	AcK	회전수 [rpm]	교반 시간 [시간]	건조 온도 [℃]	건조 시간 [시간]
실시예 1	10	470	—	—	1	0.14	0.839	6.8	1	0.14	250	10	100	3
실시예 2	10	380	72	19.3	1	1.40	0.839	1.7	1	1.40	250	10	100	3
실시예 3	10	470	—	—	1	1.40	0.839	6.8	1	1.40	250	10	200	3
실시예 4	30	1410	—	—	3	4.20	2.52	20.4	3	4.20	360	10	100	3
실시예 5	10	470	—	—	1	1.40	0.839	6.8	1	1.40	250	10	100	3

[0065]

[0066] <형광체의 평가>

[0067] 실시예 1 내지 5에서 조제한 형광체에 대해서, 후술하는 바와 같이 X선 광전자 분광법에 의한 표면 조성 분석 및 양자 효율의 평가를 행하였다. 또한, 실시예 1에 있어서 조제한, 칼륨을 포함하는 화합물, 망간 환원제 및 규소 화합물을 포함하는 용액으로 처리하기 전의 KSF(이하에서는 비교예 1로 한다)에 대해서도 동일한 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0068] [형광체 표면의 X선 광전자 분광법에 의한 표면 조성 분석]

[0069] X선 광전자 분광 측정 장치(서모 피셔 사이언티픽사제, 상품명: K-Alpha 시스템)를 사용하여, 실시예 1 내지 5에서 조제한 형광체 및 비교예 1의 KSF 각각에 대하여 표면에 존재하는 원소의 비율(atom%)을 측정하였다. 구체적으로는, X선원으로서 단색화 Al-Kα선을 사용하여, 출력: 36W, 검출 각도: 90°, 패스 에너지: 200.00eV(와이드 스펙트럼) 및 50.0eV(내로우 스펙트럼[O1s,F1s,Si2p,K2p,Ca2p,Cl2p,Mn2p])의 조건 하에서, 400㎛×200㎛의 측정 영역에 대하여 형광체 및 KSF의 표면에 있어서의 원소의 비율을 측정하고, 칼륨에 대한 규소의 비율(Si/K) 및 칼륨에 대한 산소의 비율(O/K)을 산출하였다. 또한, 대전 중화는 전자총을 사용하여 100μA의 전류를 방출함으로써 행하였다.

[0070] [형광체의 양자 효율의 평가]

[0071] 분광기(오츠카 덴시 가부시키가이샤제, 상품명: MCPD-7000)를 사용하여, 실시예 1 내지 5에서 조제한 형광체 및 비교예 1의 KSF의 양자 효율의 측정을 행하였다. 또한, 파장이 455nm인 근자외광을 사용하여 형광체를 여기한 경우의 광의 흡수율, 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율이다.

[0072] 먼저, 적분구(φ60㎜)의 측면 개구부(φ10㎜)에 반사율이 99%인 표준 반사판(Labsphere사제, 상품명: 스펙트랄론)을 세팅하였다. 이 적분구에, 발광 광원(Xe 램프)으로부터 455nm의 파장으로 분광한 단색광을 광 파이버에 의해 도입하고, 분광기에 의해 반사광의 스펙트럼을 측정하였다. 그 때, 450 내지 465nm의 파장 범위의 스펙트럼으로부터 여기광 포톤수(Qex)를 산출하였다.

[0073] 이어서, 오목형의 셀에 표면이 평활해지도록 형광체를 충전한 것을 적분구의 개구부에 세팅하고, 파장 455nm의 상기 단색광을 조사하고, 여기의 반사광 및 형광의 스펙트럼을 상기 분광기에 의해 측정하였다. 얻어진 스펙트럼 데이터로부터 여기 반사광 포톤수(Qref) 및 형광 포톤수(Qem)를 산출하였다. 여기 반사광 포톤수는 여기광 포톤수와 동일한 파장 범위에서, 형광 포톤수는 465 내지 800nm의 범위에서 산출하였다.

[0074] 얻어진 3종류의 포톤수 Qex, Qref, 및 Qem으로부터, 외부 양자 효율(=Qem/Qex×100), 흡수율(=(1-Qref/Qex)×100), 및 내부 양자 효율(=Qem/(Qx-Qref)×100)을 산출하였다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[0075] 이어서, 실시예 1 내지 5에서 조제한 형광체 및 비교예 1의 KSF의 각각 3g을, 폴리테트라플루오로에틸렌성의 시계 접시에 칭량하고, 얇게 폈다. 당해 시계 접시를 고온 고습기(야마토 가가쿠 가부시키가이샤제, 상품명: IW222)에 넣고, 고온 고습기 내를 온도: 60℃, 습도: 90% RH로 세팅하였다. 상기 온도 및 습도가 되고 나서 25시간 유지하였다. 그 후, 형광체 및 KSF를 고온 고습기 내로부터 취출하였다. 이와 같이, 형광체 및 KSF를 고온 고습 환경에 노출시키는 시험을 행한 후, 상술과 마찬가지로 하여 각 형광체 및 KSF의 내부 양자 효율(표 2에서는 「시험 후의 내부 양자 효율」로 나타낸다)을 측정하고, 하기 식으로부터 내부 양자 효율의 유지율을 산출하였다. 내부 양자 효율의 유지율이 100%에 가까울수록, 당해 형광체의 내습 신뢰성이 높다고 판단하였다.

[0076] [내부 양자 효율의 유지율(%)]={[시험 후의 내부 양자 효율]/[내부 양자 효율]}×100

표 2

	표면 조성 분석		양자 효율 [%]				내습 신뢰성
	Si/K	O/K	흡수율	내부 양자 효율	외부 양자 효율	시험 후의 내부 양자 효율	내부 양자 효율의 유지율[%]
실시예 1	0.56	0.25	79.0	83.8	66.2	78.6	93.8
실시예 2	0.59	0.47	78.6	87.1	68.5	82.3	94.5
실시예 3	0.79	0.79	79.2	83.2	65.9	78.8	94.7
실시예 4	0.93	1.00	77.9	86.6	67.5	84.0	97.0
실시예 5	1.00	1.21	79.0	83.0	65.6	83.1	100.1
비교예 1	0.41	0.04	79.4	78.7	62.5	64.7	82.2

[0077]

산업상 이용가능성

[0078] 본 개시에 의하면, 내습 신뢰성이 우수한 형광체의 제조 방법을 제공할 수 있다. 본 개시에 의하면 또한, 내습 신뢰성이 우수한 형광체를 제공할 수 있다.

부호의 설명

[0079] 2: 본체부

4: 피복부

10: 형광체.

도면

도면1

