

徵為具備發出 440nm 以上 470nm 以下的波長區域的光之發光元件，以及含有前述螢光體的螢光體層。

【圖式簡單說明】

[0009]

圖 1 係根據實施形態之螢光體的 XPS 頻譜。

圖 2 係包含於實施形態的螢光體之 Mn、K、F、Si 的窄掃描之 XPS 頻譜。

圖 3 係顯示藉由 XPS 測定所檢測出的錳量與外部量子效率及內部量子效率之關係。

圖 4 係顯示有無弱酸洗淨所導致的螢光體吸收頻譜的變化。

圖 5 係根據實施形態之螢光體的激發頻譜。

圖 6 係相關於本發明之一實施形態的發光裝置的剖面圖。

圖 7 係相關於本發明之其他實施形態的發光裝置的剖面圖。

圖 8 係相關於本發明之其他實施形態的發光裝置的剖面圖。

圖 9 係顯示根據本實施例及比較例之螢光體的表面之 Mn 含有率、吸收率、內部量子效率、及外部量子效率。

【實施方式】

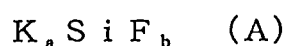
[0010] 以下，詳細說明本發明之實施形態。

[0011] 以下，說明本發明之實施形態。以下所示的實施形態，僅是顯示為了將本發明的技術思想具體化之用的螢光體及發光裝置，本發明並不限定於以下之例示。

[0012] 此外，本說明書並不把申請專利範圍所示的構件，特定於記載的實施形態。特別在實施形態所記載的構成零件的大小、材質、形狀、其配置等都不是用來限定本發明的範圍之用的，其只不過是說明例而已。又，各圖示所示的構件的大小或位置關係等有時會為了使說明更為明確而有誇張的表示。進而，針對相同名稱、符號也顯示相同或者同質的構件，省略詳細的說明。構成本發明的個要素，可以將複數要素以同一構件構成，以同一構件兼用複數的要素亦可，相反的把同一個構件的機能以複數構件分擔實現亦為可能。

[0013] 本案的發明人等，針對由矽氟化鉀所構成，以錳活化的螢光體反覆進行銳意研討與研究的結果，發現了螢光體的表面組成與螢光體的發光特性有關。

[0014] 相關於實施形態的紅色發光螢光體，主要是由矽氟化鉀所構成，以錳活化的螢光體。此處所謂主要由矽氟化鉀構成的螢光體，是指螢光體的基本的結晶構造為矽氟化鉀，構成結晶的元素的一部份以其他元素置換者。於此螢光體的表面，存在微量的錳，但表面的基本組成以下述式 (A) 表示。



式中，

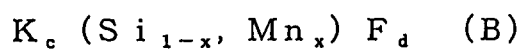
$1.5 \leq a \leq 2.5$ ，較佳為 $1.8 \leq a \leq 2.3$ 、且

$5.5 \leq b \leq 6.5$ ，較佳為 $5.7 \leq b \leq 6.2$ 。

接著，存在於螢光體的表面的錳量，比對螢光體全體的錳量更少，對於存在螢光體表面的全元素的總量在 0.2 莫耳百分比以下，較佳為 0.1 莫耳百分比以下。

[0015] 此處，藉由使 a 與 b 在前述範圍內，螢光體可以發揮優異的發光效率。

[0016] 另一方面，相關於實施形態的螢光體，作為全體，以係用下述式 (B) 表示者為佳。



式中，

$1.5 \leq c \leq 2.5$ ，較佳為 $1.8 \leq c \leq 2.2$ 、

$5.5 \leq d \leq 6.5$ ，較佳為 $5.7 \leq d \leq 6.2$ 、且

$0 < x \leq 0.06$ ，較佳為 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 。

[0017] 相關於實施形態的螢光體，作為賦活劑含有錳。不含錳的場合 ($x=0$)，即使以由紫外到藍色區域具有發光峰的光來激發也無法確認發光。亦即，前述式 (B) 之 x 有必要比 0 還大。此外，錳的含量變多時發光效率有改良的傾向，0.01 以上為佳。此外，為了得到紅色發光的螢光體錳的價數以 +4 價為佳。

[0018] 但是，錳的含量太多的場合，會產生濃度消光現象，螢光體的發光強度有變弱的傾向。為了避免這樣的不良情形，錳的含量 (x) 為 0.06 以下較佳，而以 0.05 以下較佳。

[0019] 分析對螢光體全體之各元素的含量，例如可以舉出以下的方法。K、Si、Mn 等金屬元素，係把合成的螢光體進行鹼性溶解，例如藉由 IRIS Advantage 型 ICP 發光分光分析裝置（商品名，Thermo Fisher Scientific 公司製造）以 ICP 發光分光法進行分析。此外，非金屬元素 F 藉由把合成的螢光體藉由熱加水分解來分離，例如藉由 DX-120 型離子色層分析法分析裝置（商品名，日本 Dionex 公司製造）進行分析。此外，F 的分析與前述金屬元素同樣進行鹼性溶解後，以離子色層分析法進行分析亦為可能。

[0020] 又，根據實施形態之螢光體，在化學量論上是不含氧的。然而，螢光體的合成製程中，或者藉由合成後的螢光體表面的分解等，會導致氧無可避免地混入螢光體中。螢光體中的氧的含量以零為最佳，但只要 [氧含量]/[(氟含量) + (氧含量)] 之比為比 0.05 更小的範圍的話，就不會大幅損及發光效率所以較佳。

[0021] 此外，根據實施形態的螢光體，亦可少量含有 Na、Rb、Cs 等鹼金屬，或 Ti、Ge、Sn 等其他元素。這些元素在少量含有的場合，螢光體也呈現類似的發光頻譜，可以達成所要的效果。但是，由螢光體的安定性、螢光體合成時的反應性等觀點來看，這些元素的含量以很少為佳。此外，若要合成含有這些元素的螢光體的話，亦有必要改變合成程序，為了抑制製造成本，以不使用式 (B) 所含的金屬元素以外的金屬元素為佳。

[0022] 此外，根據實施形態的螢光體，特徵為存在於其表面的錳量很少。此處，所謂螢光體的表面，意味著不僅露出於螢光體的表面的元素而已，還包括數十 nm 深為止的區域。這樣的螢光體表面的組成，可以藉由 X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) 來測定。

[0023] XPS 測定是對樣本照射 X 線，測定由樣本放出的光電子能量的手法。由樣本的深處放出的光電子不會在樣本內散射所以不會被檢測出，可以評估表面附近的狀態。因此，XPS 測定可以檢測出樣本的數個～數十個 nm 以內的表面狀態。

[0024] 具體而言，XPS 測定，可以藉由 Quantum-2000 型 X 線電子分光裝置 (商品名、ULVAC-PHI 公司製造) 等來進行測定。測定條件，可以隨著測定對象之螢光體的種類或粒子形狀等而變動，例如可以用以下的條件進行測定。

X 線源：AlK α 線、輸出：40W、測定面積： ϕ 200 μ m
通能 (pass energy)：寬掃描：187.85eV (1.60eV/Step)、
窄掃描：58.70eV (0.125eV/Step)

帶電中和槍：一起使用 e $^{-}$ ，Ar $^{+}$

取出角：45 $^{\circ}$

[0025] XPS 測定根據實施形態的螢光體，由所得到的 XPS 頻譜驗證檢測出的元素的話，除了構成螢光體的 K、Si、F 元素以外，還有不純物之 C，或者 O 等被檢測出。

此外，Mn 沒有被檢測出，或者即使檢測到也在存在於螢光體表面的所有元素的總量的 0.2 莫耳百分比以下。圖 1 顯示供實施形態的螢光體的定性分析之用的根據寬掃描之 XPS 頻譜。此外，於圖 2，於根據實施形態的螢光體，針對被檢測出的 Mn、K、F、及 Si，顯示根據窄掃描之 XPS 頻譜。可以於圖 2 所示的各個元素的頻譜從被檢測出的峰面積求出 Mn、K、F、及 Si 之組成值。

[0026] 本案發明人等，發現了以前述 XPS 頻譜檢測出的 Mn 量對存在於表面的全元素在 0.2 莫耳百分比以下，表面的基本組成以式 (A) 表示的螢光體外部量子效率及內部量子效率有變高的傾向。於根據實施形態的螢光體，內部量子效率成為 60% 以上。

[0027] 此處所謂的外部量子效率 η 是以以下所規定的吸收率 α 乘上內部量子效率 η' 而算出之值。

[數學式 1]

$$\text{吸收率}(\alpha) = \frac{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (I)$$

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

$$\text{外部量子效率}(\eta) = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (III)$$

式中，

$E(\lambda)$ ：往螢光體照射的激發光源之全頻譜（換算為光子數）

$R(\lambda)$ ：螢光體的激發光源反射光頻譜（換算為光子

數)

$P(\lambda)$: 螢光體的發光頻譜 (換算為光子數)。

[0028] 總之，外部量子效率 (η) 可以藉由 (I) \times (II) 算出。

[0029] 外部量子效率、內部量子效率、吸收率例如可以藉由 C9920-02G 型絕對 PL 量子產出率測定裝置 (商品名，濱松 Photonics 公司製造) 進行測定。作為測定前述發光特性時的激發光，可以使用峰波長 440~460nm 附近，半峰全幅值 5~15nm 的藍色光。

[0030] 藉由 XPS 測定所檢測出的錳量與外部量子效率及內部量子效率之關係如圖 3 所示。可知隨著被檢測出的表面錳量增加，效率，特別是內部量子效率會降低。

又，根據本案發明人等的檢討，可知藉由 XPS 測定所測定的表面的組成在以式 (A) 表示的組成範圍外的話，效率會降低。

[0031] 相關於實施形態的螢光體，可以藉由以下的方法來製造。根據實施形態的螢光體之製造方法係於使用過錳酸鉀試藥的合成方法，特徵在於取出被合成的螢光體時的洗淨步驟。

[0032] 首先，作為反應溶液，準備含有過錳酸鉀 (KMnO_4)、氟化氫 (HF)、及水的反應溶液。

[0033] 此反應溶液以 KMnO_4 與 HF 之莫耳比在 1/200 ~ 1/40 之範圍為佳。進而，溶液的 KMnO_4 濃度以 1 質量百分比以上為佳。超過前述範圍的話，會有合成的螢光體

的外部量子效率降低的問題，或者是反應性降低而無法合成充分量的螢光體導致高成本的問題。因此，有必要使用前述範圍的反應溶液。

[0034] 此外，針對反應溫度，一般可以採用 20～80℃ 的溫度範圍。關於前述反應時間，最佳時間會隨著反應溫度或矽原料的形狀而改變，但是反應溫度越高，矽原料的表面積越大，最佳反應時間有變得越短的傾向。

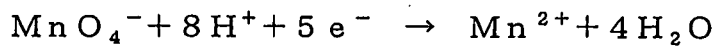
[0035] 使此反應溶液，與可成為矽源的原料接觸。一般而言，藉由對反應溶液中投入矽原料，使其反應。反應溫度沒有特別限定，但溫度越高有反應效率變好的傾向，所以在高的溫度進行反應為佳，但是由製造成本的觀點來看，以不要過度升溫為佳。

[0036] 又，矽源的形狀未特別限定，如稍後所述有必要使被形成於矽源表面的螢光體由矽源剝離，所以不是微粉末狀為佳。亦即，為了由矽源分離螢光體，以矽源的容積對被形成的螢光體的容積相對較大者為佳。例如，可以使用相對於被形成的螢光體結晶的容積，具有 20000 倍以上的容積的粒子、板狀材料、棒狀材料的形狀之矽源。使用容積大不相同的矽源的話，可以物理性地擦取被形成於其表面的螢光體結晶，藉由超音波振動等使螢光體結晶由矽源剝離之後，藉由過篩而進行分別。具體而言，可以舉出被形成於如矽晶圓那樣的矽基板、粒狀的非晶矽、被形成於矽基板的表面之二氧化矽膜等。

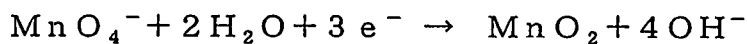
[0037] 接著把藉由反應合成的螢光體由反應溶液取

出，以含有弱酸的水溶液實施洗淨。藉由此洗淨，取除附著於螢光體表面的 KMnO_4 。根據本案發明人等的檢討，藉由此洗淨改善了合成的螢光體的效率。

這應該是根據以下的理由所致。作為原料使用的 KMnO_4 在水溶液中離子化為 K^+ 與 MnO_4^- 。已知產生的 MnO_4^- 會隨著溶液的 pH 而變化。具體而言，pH 為酸性狀態的話會依照以下的反應式，產生 Mn^{2+} 。



[0038] 另一方面，溶液的 pH 在中性附近的場合藉由以下的反應式產生 MnO_2 。



[0039] 藉由前述反應產生的 MnO_2 具有黑色的體色。因此，推測當 MnO_2 在螢光體表面產生時，會吸收螢光體的發光，降低內部量子效率。對此，於根據實施形態的螢光體之製造方法，把合成的螢光體由反應溶液取出後，接著以弱酸水溶液洗淨螢光體，所以除去附著於螢光體表面的 KMnO_4 。結果，應該會使藉由實施形態的製造方法所製造的螢光體成為具有優異的特性者。

[0040] 為了藉由洗淨除去 KMnO_4 ，也考慮使用強酸，例如鹽酸、硝酸、或硫酸等。但是，使用這樣的強酸的話，螢光體母體之 K_2SiF_6 結晶表面會溶解而表面組成會改變，使得發光效率降低的不良情形很容易發生。因此，有必要使用不容易使螢光體母體溶解的弱酸，例如 25°C 之 pKa 為 2 以上的酸。作為這樣的弱酸，具體而言可

以舉出氫氟酸、醋酸、碳酸、或磷酸等。其中，特別以 HF 可以充分除去 KMnO_4 同時不容易使螢光體母體溶解所以較佳。

[0041] 使用於洗淨的弱酸水溶液的濃度沒有特別限定，一般使用 1~50 質量百分比，較佳為 5~40 質量百分比之水溶液。

[0042] 在根據實施形態的方法，進行根據弱酸的洗淨後，進而，賦予例如使用純水等的清洗處理，進而洗淨螢光體除去酸。此清洗處理是為了由螢光體表面除去不要的弱酸而進行的。此外，例如 HF 為有害，所以將其除去為較佳。

[0043] 由反應溶液之螢光體的分離、根據弱酸的洗淨、清洗處理，例如可以在被配置於過濾機的過濾器上進行。亦即，可以使用過濾器由反應混合物除去反應母液，對殘留於過濾器上的螢光體粒子適用弱酸水溶液進行弱酸洗淨之後，除去弱酸水溶液，進而適用純水進行清洗處理。

[0044] 針對進行了使用 HF 的弱酸洗淨之樣本，以及不進行的樣本，進行了吸收頻譜測定。所得到的結果如圖 4 所示。在進行了弱酸洗淨的樣本，螢光體發光的 600~650nm 附近的螢光體的吸收很少，外部量子效率、內部量子效率被確認為良好。具體而言，根據實施形態的螢光體之 600~650nm 的吸收率在 10% 以下的場合，達成更優異的發光效率。

[0045] 在如此製造的螢光體粒子的表面，例如為了防濕或提高裝置製作時的塗附性，也可以藉由塗層處理形成表層。作為構成此表層的材料，可以舉出由聚矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂、四乙氧基矽烷（TEOS）、矽石、矽酸鋅、矽酸鋁、聚磷酸鈣、聚矽氧油、及聚矽氧脂所選擇之至少一種所構成者。矽酸鋅及矽酸鋁，例如分別以 $ZnO \cdot cSiO_2$ ($1 \leq c \leq 4$)、及 $Al_2O_3 \cdot dSiO_2$ ($1 \leq d \leq 10$) 表示。表層沒有必要完全覆蓋螢光體粒子表面，粒子表面的一部份露出亦可。於螢光體粒子的表面的一部分，存在如前所述的材質所構成的表層的話，表面全體未完全被覆蓋亦可得到其效果。表層，藉由在其分散液或溶液中使螢光體粒子浸漬特定時間後，藉由加熱等使其乾燥而配置。為了不損及作為螢光體之原本的機能，得到表層的效果，表層最好以螢光體粒子的 0.1~5% 的體積比例存在為佳。

[0046] 又，如前所述地形成表層的話，針對該螢光體粒子進行 XPS 測定的話，無法進行螢光體本身的 XPS 測定。亦即，測定螢光體粒子的表面組成的場合，必須要在往前述表面進行處理之前進行測定。

[0047] 此外，根據實施形態的螢光體可以因應於往使用的發光裝置的塗布方法而分級。隨著分級而調製粒徑的場合，對結晶粒子的物理性應力很少，所以少有發光特性降低。在使用於藍色區域具有發光峰的激發光之通常的白色 LED 等，一般以使用被分級為 1~50 μ m 的螢光體粒

子為佳。分級後的螢光體的粒徑過度小的話，會有發光強度降低的情形。此外，粒徑過度大的話，在塗布於 LED 時，會成為在螢光體層塗布裝置發生螢光體阻塞而使作業效率或生產率降低，完成的發光裝置的色不均的原因。

[0048] 相關於本發明的實施形態之螢光體，與藍色的波長區域具有發光峰的發光元件組合，可以得到相關於實施形態之 LED 發光裝置。相關於實施形態的 LED 發光裝置，比起使用從前的 $K_2SiF_6:Mn$ 紅色螢光體之 LED 發光裝置，發光強度更高。

[0049] 相關於實施形態的螢光體能夠以由紫外到藍色區域具有發光峰的激發光源來激發。將此螢光體用於發光裝置的場合，由圖 5 所示的根據實施形態的螢光體的激發頻譜可知，把在 440nm 以上 470nm 以下的波長區域具有發光峰的發光元件作為激發光源利用為佳。使用於前述的波長範圍外具有發光峰的發光元件，由發光效率的觀點來看並不好。作為發光元件，可以使用 LED 晶片或雷射二極體等固體光源元件。

[0050] 相關於實施形態的螢光體為進行紅色的發光之螢光體。亦即，藉由與綠色發光螢光體及黃色發光螢光體組合使用，可以得到白色發光裝置。使用的螢光體可以配合發光裝置的目的而任意選擇。例如，提供色溫度低的白色發光裝置時，藉由組合根據實施形態的螢光體與黃色發光螢光體，可以提供兼具效率與演色性的發光裝置。

[0051] 綠色發光螢光體及黃色發光螢光體，可以說

是在 520nm 以上 570nm 以下的波長區域具有主發光峰的螢光體。作為這樣的螢光體可以舉出例如 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{Sc},\text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 等矽酸鹽螢光體， $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等硫化物螢光體、 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})-\alpha\text{SiAlON}$ 等鹼土類氧氮化物螢光體等。又，所謂主發光峰，是發光頻譜之峰強度變得最大的波長，例示的螢光體的發光峰，在到目前為止的文獻中已被報告。又，被認為會因為螢光體製作時的少量的元素添加或些許的組成變動，而有 10nm 程度的發光峰的變化，這樣的螢光體也被包含於前述例示的螢光體。

[0052] 此外，在使用根據實施形態的螢光體之發光裝置，藍綠色發光螢光體、橙色發光螢光體、紅色發光螢光體也可以因應用途而使用。

[0053] 作為橙色發光螢光體、紅色發光螢光體，可以舉出 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 等矽酸鹽螢光體， $\text{Li}(\text{Eu},\text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$ 等鎢酸鹽螢光體， $(\text{La},\text{Gd},\text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 等氧硫化物螢光體， $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{S} : \text{Eu}$ 等硫化物螢光體， $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}$ 等氮化物螢光體等。藉由在根據實施形態的螢光體進而組合這些螢光體而使用，可以進而改善不僅僅是效率，也包括照明用途的演色性，或背光用途的色域。但是，使用的螢光體的數目太多的話，螢光體彼此進行吸收、發光的再吸收現象或螢光體的發光再度被照射於螢光體，產生散射現象，發光裝

置的效率會降低。

[0054] 於圖 6 顯示相關於本發明之一實施形態的發光裝置的剖面。

[0055] 圖示的發光裝置，發光裝置 200，具有成形導線架而成的導線 201 及導線 202，以及被一體成形於彼而構成的樹脂部 203。樹脂部 203，具有上部開口部比底面部更寬的凹部 205，於此凹部的側面設有反射面 204。

[0056] 凹部 205 的約略圓形底面中央部，藉由 Ag 糊等安裝著發光晶片 206。作為發光晶片 206，可以使用進行紫外發光者，或者是進行可見光區域的發光者。例如，可以使用 GaAs 系、GaN 系等半導體發光二極體等。發光晶片 206 的電極（未圖示），藉由 Au 等所構成的接合線 209 及 210，分別被連接於導線 201 及導線 202。又，導線 201 及 202 的配置，可以適宜變更。

[0057] 於樹脂部 203 的凹部 205 內，被配置螢光層 207。此螢光層 207，可以藉由把相關於實施形態的螢光體 208，以 5 重量百分比以上 50 重量百分比以下的比例分散於例如由聚矽氧樹脂所構成的樹脂層 211 中而形成。螢光體，藉由有機材料之樹脂或無機材料之玻璃等種種結合劑使其附著。

[0058] 作為有機材料的結合劑，除了前述的聚矽氧樹脂以外適合使用環氧樹脂、丙烯酸樹脂等耐光性優異的透明樹脂。作為無機材料的結合劑適用使用鹼土類硼酸鹽等之低融點玻璃等，為了附著粒徑大的螢光體適用此超微

粒子矽石、氧化鋁等，藉由沉澱法得到的鹼土類磷酸鹽等。這些結合劑可以單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

[0059] 此外，在使用於螢光層的螢光體，因應必要可以在表面施以塗層處理。藉由此表面塗層，可以防止螢光體因為熱、濕度、紫外線等外在原因而劣化。進而，可以調整螢光體的分散性，可以容易地進行螢光體層的設計。

[0060] 作為發光晶片 206，也可以使用 n 型電極與 p 型電極在同一面上的覆晶型者。在此場合，可以解消金屬線的斷線或剝離、金屬線導致的光吸收等起因於金屬線的問題，得到可信賴性高的高亮度半導體發光裝置。此外，於發光晶片 206 使用 n 型基板，採用如下所述的構成亦可。具體而言，在 n 型基板的背面形成 n 型電極，於基板上的半導體層上面形成 p 型電極，把 n 型電極或 p 型電極安裝於導線。p 型電極或 n 型電極，可以藉由金屬線連接於另一方的導線。發光晶片 206 的尺寸、凹部 205 的尺寸及形狀，可以適宜變更。

[0061] 於圖 7 顯示相關於本發明之其他實施形態的發光裝置的剖面圖。圖示的發光裝置，具有發光裝置 100，及被安裝於其上的半導體發光元件 106F，及覆蓋此半導體發光元件 106F 的密封體 111。發光裝置 100，具有由導線架所形成的導線 101、102，及與此一體成形而成的樹脂部 103。導線 101、102，以分別的一端接近對向的方式被配置。導線 101、102 的另一端，相互延伸於相反

方向，由樹脂部 103 往外部導出。

[0062] 於樹脂部 103 設有開口部 105，於開口部的底面，保護用齊納二極體 (Zener diode) 106E 藉由接著劑 107 安裝。在保護用齊納二極體 (Zener diode) 106E 之上，被實裝著半導體發光元件 106F。亦即，於導線 101 上二極體 106E 被安裝。由二極體 106E 到導線 102 被連接著金屬線 109。

[0063] 半導體發光元件 106F，為樹脂部 103 的內壁面所包圍，此內壁面朝向光取出方向傾斜，作為反射光的反射面 104 發揮作用。被填充於開口部 105 內的密封體 111，含有螢光體 110。半導體發光元件 106F，被層積於保護用齊納二極體 (Zener diode) 106E 之上。作為螢光體 110，使用相關於本發明的實施形態的螢光體。

[0064] 圖 8 顯示砲彈型發光裝置之例。半導體發光元件 51，透過安裝材 52 被實裝於導線 50'，以預浸材 54 覆蓋。藉由金屬線 53，使導線 50 被連接於半導體發光元件 51，以鑄造材 55 封入。於預浸材 54 中，含有相關於實施形態的螢光體。

[0065] 如前所述，相關於實施形態的發光裝置，例如白色 LED 不僅在一般照明等，也最適合用於彩色濾光片等濾光片與發光裝置組合使用的發光裝置，例如作為液晶用背光用的光源等。具體而言，可以作為液晶的背光光源或使用藍色發光層之無機電激發光裝置的紅色發光材料使用。

圖式

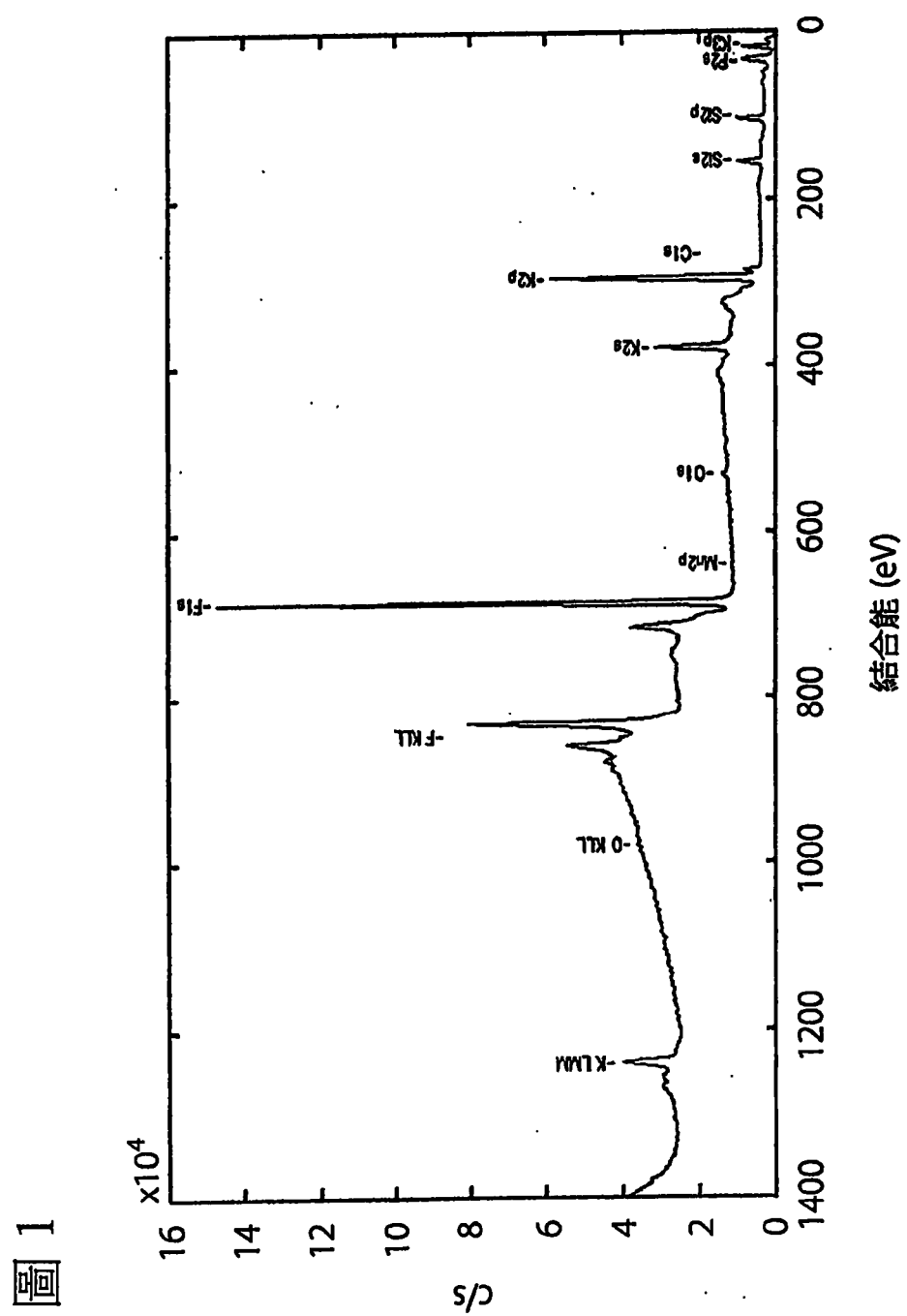


圖 1

圖 2

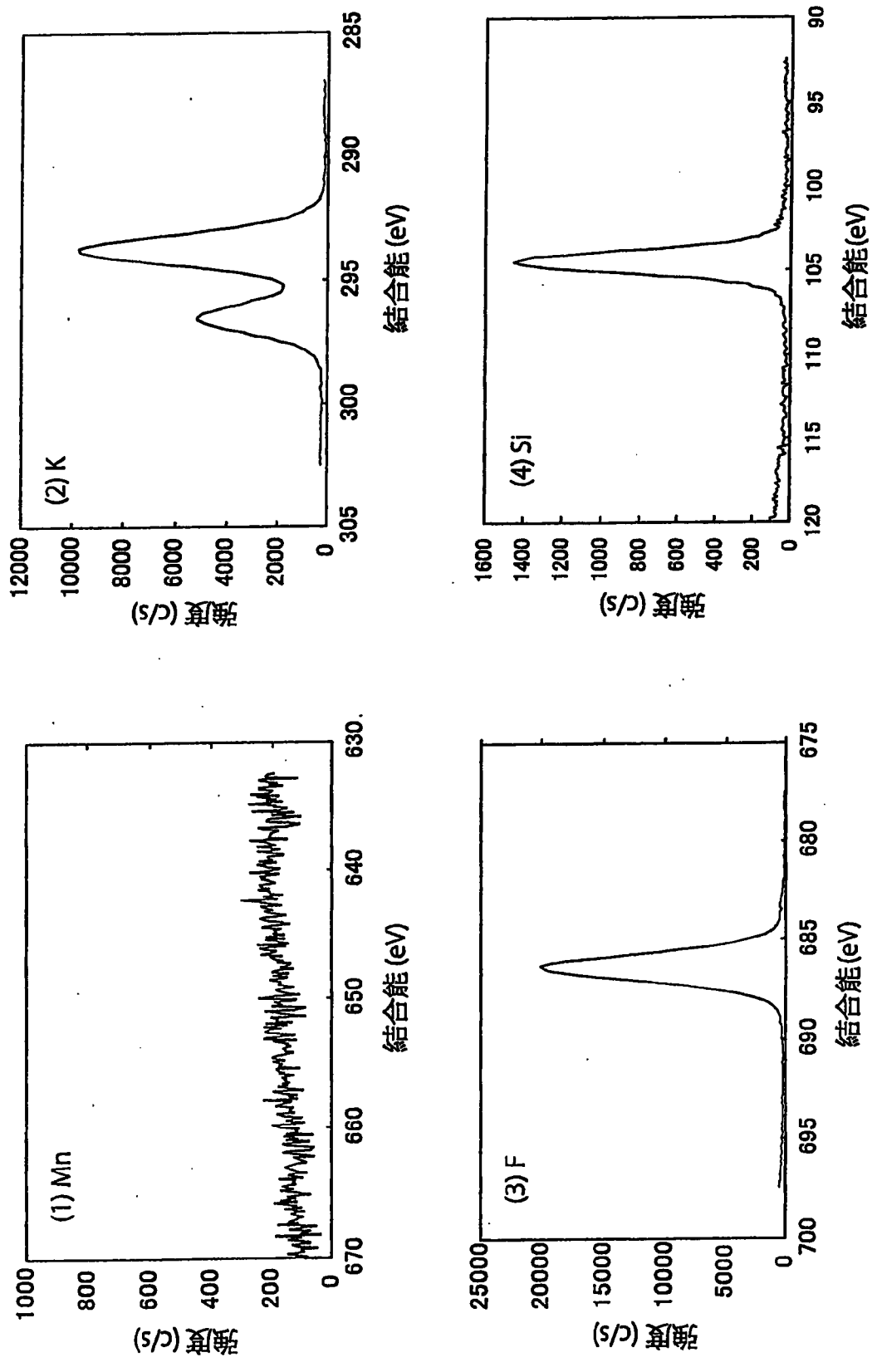


圖 3

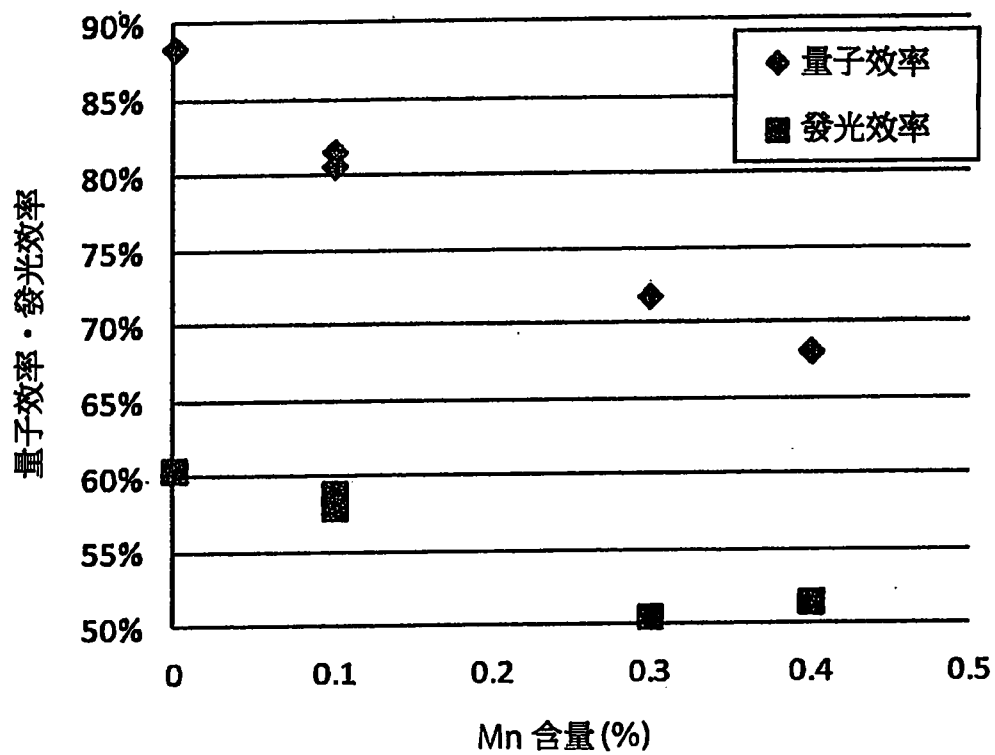


圖 4

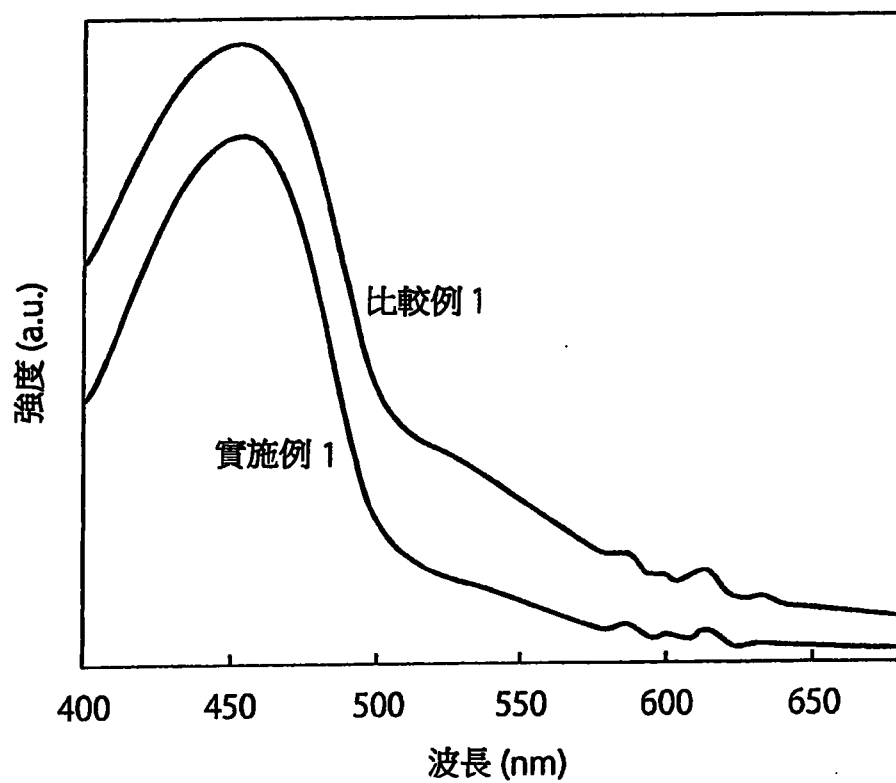


圖 5

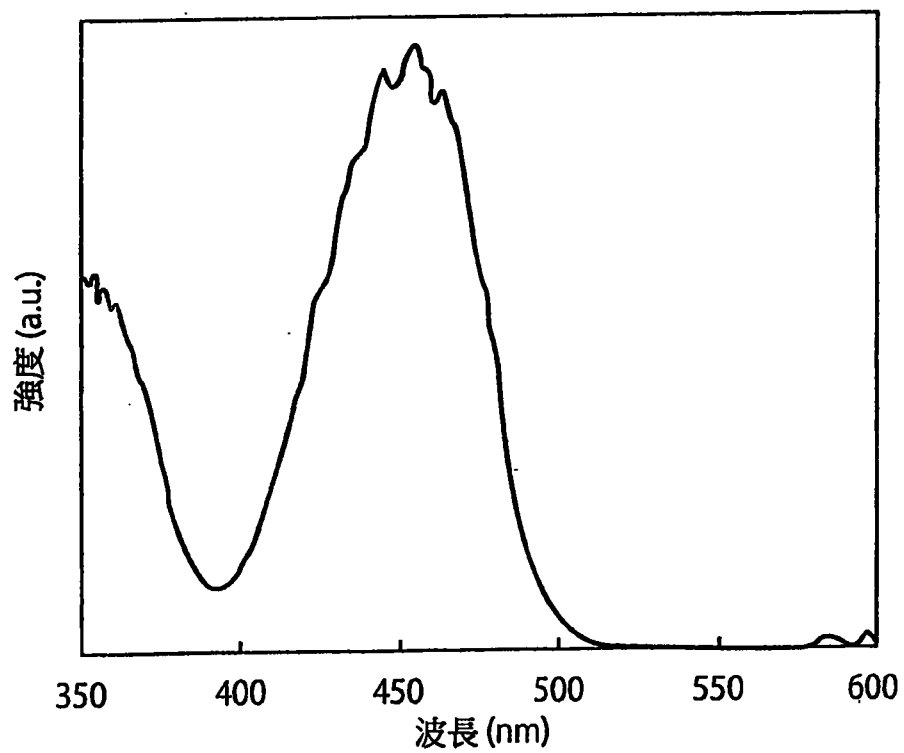


圖 6

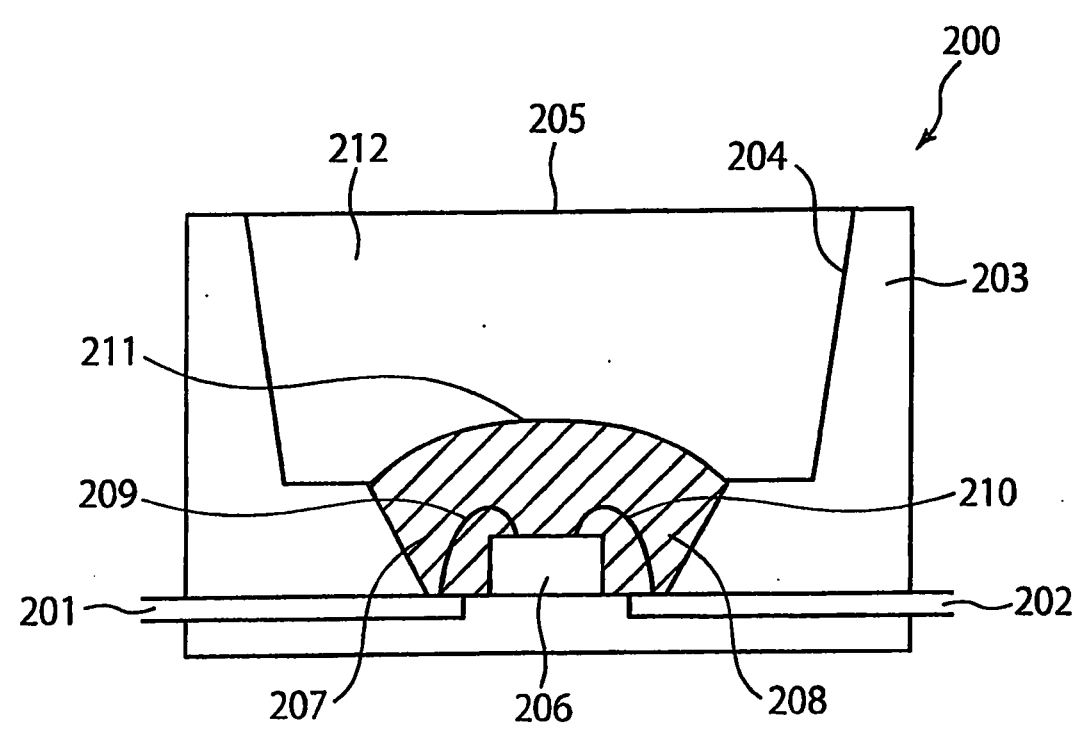


圖 7

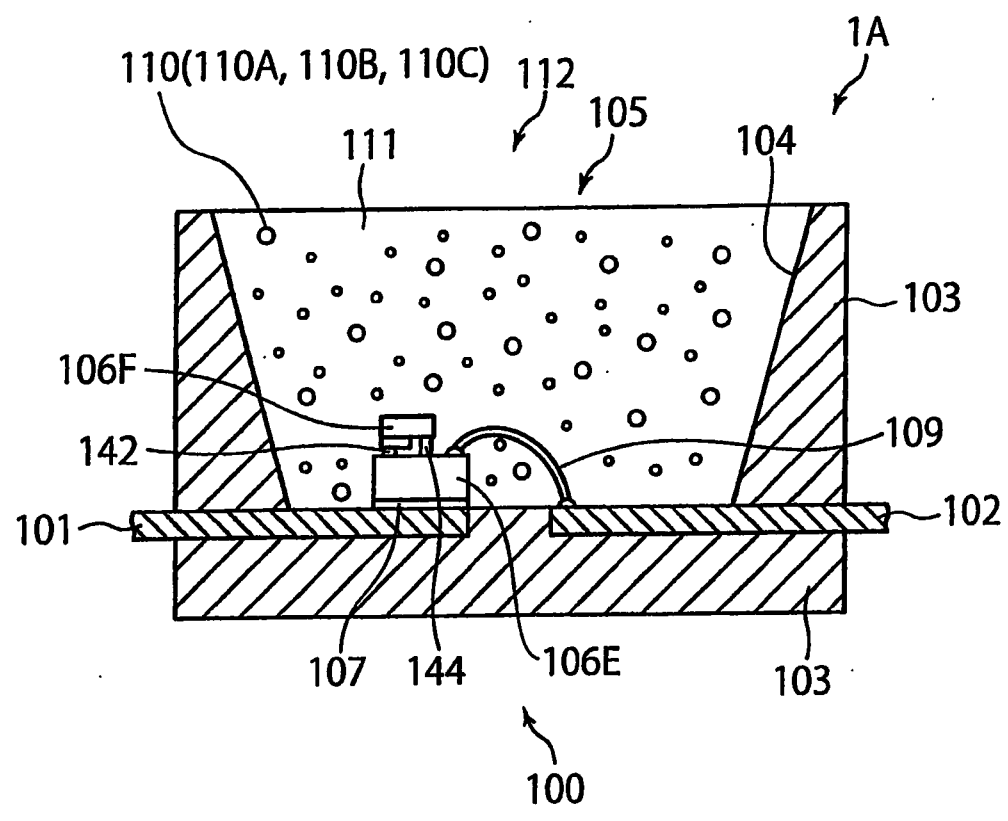


圖 8

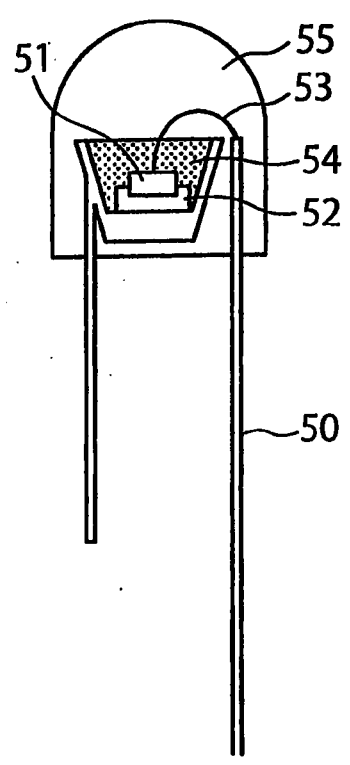
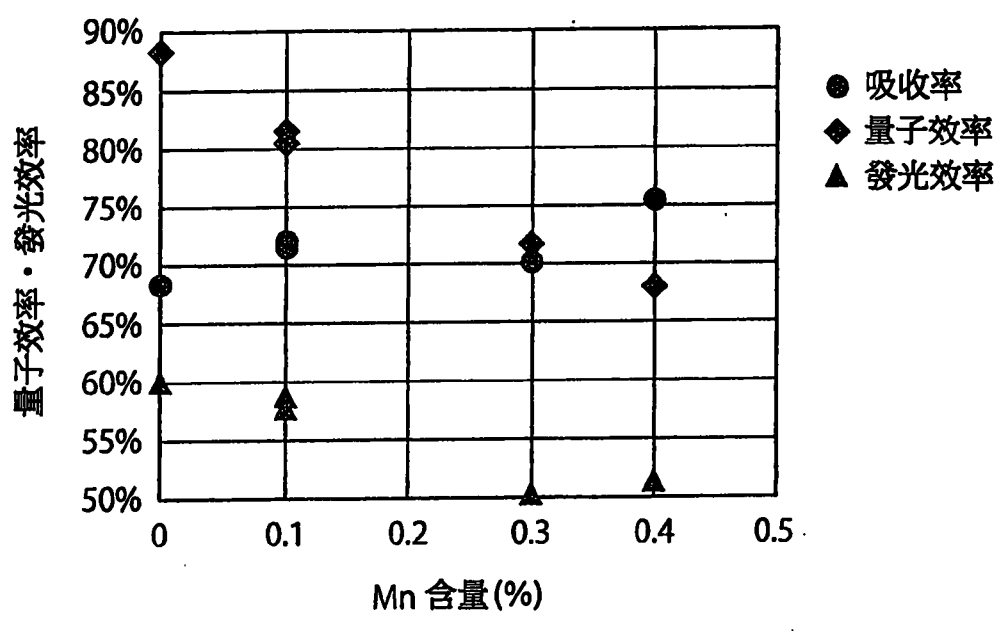


圖 9



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)

螢光體

【技術領域】

[0001] 本發明係關於螢光體、其製造方法、以及使用該螢光體之發光裝置。

【先前技術】

[0002] 發光二極體 (Light-emitting Diode: LED) 發光裝置，主要是由作為激發光源的 LED 晶片與螢光體之組合所構成，藉由該組合可以實現種種顏色的發光色。

[0003] 於放出白色光的白色 LED 發光裝置，使用放出藍色區域的光的 LED 晶片與螢光體之組合。例如，可以舉出放出藍色光的 LED 晶片，與螢光體混合物之組合。作為螢光體主要使用藍色的補色之黃色發光螢光體，作為擬似白色光 LED 發光裝置使用。其他還開發出使用放出藍色光的 LED 晶片，與綠色至黃色發光螢光體、及紅色發光螢光體之 3 波長型白色 LED。作為使用於這樣的發光裝置的紅色發光螢光體之一 $K_2SiF_6:Mn$ 螢光體係屬已知。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0004] [專利文獻 1] 日本特表 2009-528429 號公報

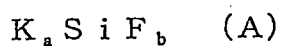
【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0005] 本發明之目的在於提供以在藍色區域具有發光峰的光來激發而發光的紅色螢光體，及相關的螢光體之製造方法，以及使用相關的螢光體之發光裝置。

[供解決課題之手段]

[0006] 相關於本發明之一實施態樣的紅色發光螢光體，特徵為：主要係由矽氟化鉀所構成，表面的基本組成以下列式 (A) 所表示的螢光體：



(式中， $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、且 $5.5 \leq b \leq 6.5$)

，以錳活化，存在於前述螢光體表面的錳量對存在於螢光體表面的全元素總量之比為 0.2 莫耳百分比以下。

[0007] 相關於本發明之一實施態樣的螢光體之製造方法，特徵為包含：

作為反應溶液準備含有過錳酸鉀及氟化氫的水溶液，
把矽源浸漬於前述反應溶液中使其反應，
把形成的螢光體分離之後，以弱酸洗淨，
清洗處理洗淨後的螢光體。

[0008] 相關於本發明之一實施形態的發光裝置，特

以下，顯示實施例與比較例進而詳細說明本發明，但本發明只要在不超出其趣旨的情況下，並不限定於以下的實施例。

[0066]

實施例 1~3 及比較例 1~2

作為原料，準備市售的矽單晶。此外，把 KMnO_4 粉末 10.8g 在 200ml 的 HF 水溶液（49%）與 200ml 的混合溶液中充分混合成為反應溶液。於前述反應溶液中在室溫（ 20°C ）使矽單晶反應 80 分鐘。此時，以反應溶液成為均勻的方式緩慢攪拌使其反應。分離所得到的螢光體，以 HF 水溶液（6 質量百分比）進行弱酸洗淨，進而以純水洗淨，得到實施例 1 的螢光體。針對此螢光體實施組成分析的結果，查明了螢光體的組成為 $\text{K}_{2.1}(\text{Si}_{0.98},\text{Mn}_{0.02})\text{F}_{5.8}$ 組成。此外，由藉由 XRD 測定所得到的繞射圖案驗證了結晶構造為 K_2SiF_6 。進而，螢光體表面的 Mn 含量為 0%。

[0067] 改變使用於洗淨的 HF 水溶液的濃度或洗淨次數等，合成實施例 2 及 3 以及比較例 1 及 2 的螢光體。所得到的螢光體的表面之 Mn 含有率、吸收率、內部量子效率、及外部量子效率如表 1 及圖 9 所示。

[0068]

【表 1】

樣本名	相對吸收率	相對內部量子效率	相對外部量子效率	Mn量(%)
實施例 1	100%	100%	100%	0.0
實施例 2	105%	92%	97%	0.1
實施例 3	105%	91%	96%	0.1
比較例 1	111%	77%	85%	0.4
比較例 2	103%	81%	84%	0.3

[0069]

實施例 4、比較例 3~5

對實施例 1，除了改變用於從反應溶液分離之後的弱酸洗淨之酸以外，其他同樣地進行，製造了螢光體。針對所得到的螢光體，測定對實施例 1 的螢光體之相對的產出率、相對的量子效率、相對的發光效率。所得到的結果如表 2 所示。

[0070]

【表 2】

	酸的種類	相對產出率	相對量子效率	相對發光效率
實施例 1	HF	1.000	1.000	1.000
實施例 4	HF(濃度為實施例1之 1/2)	1.021	0.955	0.948
比較例 3	HNO ₃	0.789	0.864	0.870
比較例 4	HNO ₃ (濃度為實施例3之2倍)	0.641		
比較例 5	H ₂ SO ₄	0.757	0.867	0.733

【符號說明】

[0071]

50、50'：導線

51：半導體發光元件

52：安裝材

53：接合線

54：預浸材

- 55：鑄造材
- 100：發光裝置
- 101：導線
- 102：導線
- 103：樹脂部
- 104：反射面
- 105：開口部
- 106E：齊納二極體（Zener diode）
- 107：接著劑
- 109：接合線
- 110：螢光體
- 111：密封體
- 142：凸塊
- 144：凸塊
- 200：發光裝置
- 201：導線
- 202：導線
- 203：樹脂部
- 204：反射面
- 205：凹部
- 206：發光晶片
- 207：螢光層
- 208：螢光體
- 209：接合線

210：接合線

211：樹脂層

發明摘要

※申請案號：104122538

※申請日：103 年 02 月 20 日

※IPC 分類：C09K 11/59 (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

螢光體

【中文】

本發明的課題在於提供發光效率高的紅色發光螢光體及其製造方法。

本發明之解決手段為提供一種紅色發光螢光體，主要係由矽氟化鉀所構成，表面的基本組成以下列式 (A)



所表示的螢光體；特徵為：以錳活化，存在於前述螢光體表面的錳量對存在於螢光體表面的全元素總量之比為 0.2 莫耳百分比以下。此螢光體，可以藉由以弱酸洗淨使含過錳酸鉀的反應溶液與矽源接觸使其反應而得到的產物的方式來製造。

【英文】

【代表圖】

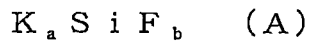
【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【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，係紅色發光螢光體，其特徵為：主要係由矽氟化鉀所構成，表面的基本組成以下列式 (A) 所表示的螢光體：



(式中， $1.5 \leq a \leq 2.5$ 、且 $5.5 \leq b \leq 6.5$)

，以錳活化，存在於前述螢光體表面的錳量對存在於螢光體表面的全元素總量之比為 0.2 莫耳百分比以下，

[氧含量]/[(氟含量) + (氧含量)]之比為比 0.05 更小。

2. 如申請專利範圍第 1 項之紅色發光螢光體，其中螢光體全體的組成式為下述式 (B)：



式中，

$$1.5 \leq c \leq 2.5、$$

$$5.5 \leq d \leq 6.5、且$$

$$0 < x \leq 0.05。$$

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中前述螢光體之 600~650nm 的吸收率在 10% 以下。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中內部量子效率 η' 為 60% 以上。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中不含鉀、錳、及矽以外的金屬元素。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中

具有由聚矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂、四乙氧基矽烷（TEOS）、矽石、矽酸鋅、矽酸鋁、聚磷酸鈣、聚矽氧油、及聚矽氧脂所選擇之至少一種所構成的表層。

7.如申請專利範圍第 6 項之螢光體，其中

前述表層的體積比例為螢光體粒子的 0.1~5 體積百分比（體積%）。