



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201809223 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：106124823

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 25 日

(51) Int. Cl. :

*C09K11/80 (2006.01)**H01L33/50 (2010.01)**F21V9/16 (2006.01)**G02F1/13357(2006.01)**F21Y115/10 (2016.01)*

(30) 優先權：2016/07/26

日本

2016-146477

2016/10/07

日本

2016-199406

(71) 申請人：迪睿合股份有限公司 (日本) DEXERIALS CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：阿部守晃 ABE, MORIAKI (JP)；菅野正輝 KANNO, MASAKI (JP)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 35 頁

(54) 名稱

紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置

(57) 摘要

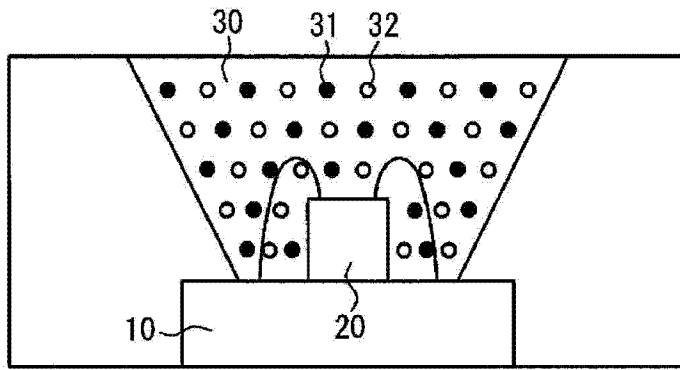
本發明提供一種使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。本發明的紅色螢光體的特徵在於：以下述式 (1) 的原子數比含有鹼土類金屬元素 (A)、銦 (Eu)、矽 (Si)、鋁 (Al)、氧 (O) 及氮 (N)，於組成中進而含有碳 (C)，

[化 1]



(式 (1) 中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )，且所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含鋇 (Ba)。

指定代表圖：



100

符號簡單說明：

- 10 . . . 元件基板
- 20 . . . 藍色發光二極體
- 30 . . . 混煉物
- 31 . . . 綠色螢光體
- 32 . . . 紅色螢光體
- 100 . . . 白色光源

【圖2】

特徵化學式：





201809223

## 【發明摘要】

申請日：106/07/25

IPC分類：C09K 11/80 (2006.01)  
H01L 33/50 (2010.01)  
F21V 9/16 (2006.01)  
G02F 1/13357 (2006.01)  
F21Y 115/10 (2016.01)

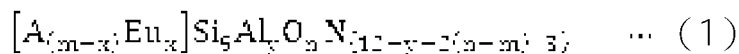
## 【中文發明名稱】

紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置

## 【中文】

本發明提供一種使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。本發明的紅色螢光體的特徵在於：以下述式(1)的原子數比含有鹼土類金屬元素(A)、鎔(Eu)、矽(Si)、鋁(Al)、氧(O)及氮(N)，於組成中進而含有碳(C)，

[化 1]



(式(1)中，m、n、x、y分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )，且所述鹼土類金屬元素(A)至少包含鋇(Ba)。

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

10：元件基板

20：藍色發光二極體

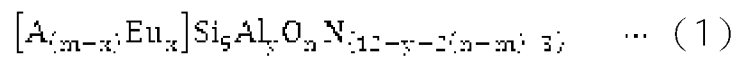
30：混煉物

31：綠色螢光體

32：紅色螢光體

100：白色光源

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置

### 【技術領域】

### 【0001】 [相關申請的交叉引用]

本申請案主張日本專利申請 2016-146477 號(2016 年 7 月 26 日申請)及日本專利申請 2016-199406 號(2016 年 10 月 7 日申請)的優先權，且將所述申請的揭示整體引入至本申請案中以進行參考。

【0002】 本發明是有關於一種紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。

### 【先前技術】

【0003】 先前，於照明裝置及液晶顯示裝置的背光燈中使用利用了發光二極體的白色光源。而且，所述白色光源中，廣泛使用在藍色發光二極體的發光面側配置有包含鈾的鈮鋁石榴石（以下記為「YAG (Yttrium Aluminum Garnet): Ce」) 黃色螢光體的白色光源。

【0004】 然而，於藍色發光二極體的發光面側配置有 YAG: Ce 黃色螢光體的白色光源中，由於 YAG: Ce 螢光體的發光光譜中無紅色成分，因此產生帶有藍色的白色光，色域變窄。因此，於使用了所述白色光源的照明裝置中，難以獲得純白色的光，難以進

行演色性優異的照明。

【0005】 因此，近年來，藉由將發光波長為長波長側的紅色螢光體與綠色螢光體或黃色螢光體併用，製作出更接近自然光的光的技術開始實用化，且亦積極地開發使演色性提高的白色光源。

【0006】 為了提高白色光的演色性，重要的是藉由紅色螢光體而發出的紅色光的強度，例如專利文獻 1 中提出了一種使用 II 族元素的氮氧化物系紅色螢光體。另外，專利文獻 2 中，提出了使用含有鹼土類金屬元素、鎔、矽、鋁、氧、氮及碳的氮氧化物系紅色螢光體的白色光源。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 [專利文獻 1]日本專利特開 2011-001530 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2012-178580 號公報

【發明內容】

【0008】 [發明所欲解決之課題]

藉由專利文獻 1 中記載的氮氧化物系紅色螢光體，可比先前的紅色螢光體發出發光強度更高的紅色光。然而，專利文獻 1 中記載的紅色螢光體中，於演色性提高的方面存在改善的餘地。因此，本發明者等人對以藍色發光二極體作為激發光源而改善將綠色螢光體或黃色螢光體、與紅色螢光體併用而獲得的白色光的演色性的手段進行了努力研究。

【0009】 此處，圖 1 為表示通常已知的視感度特性的概略的圖

表。即便為相同的發光強度的光，若波長不同，則人利用肉眼感測到的亮度的感覺明顯不同。如圖 1 所示般，人眼最敏感地感受到可見光中綠色區域（大致為波長 495 nm~580 nm）的光、尤其是波長 555 nm 的光。因此，波長 555 nm 下的發光強度的微小的差別會明顯影響演色性。

【0010】 且說，若紅色螢光體吸收綠色區域的波長的光，則自併用的綠色螢光體或黃色螢光體發出的綠色區域的波長的光強度下降。本發明者等人認為其結果為難以獲得目標亮度及高演色性。因此，本發明者等人著眼於紅色螢光體對於綠色區域、尤其是波長 555 nm 的光的反射率。若可獲得綠色區域的反射率高的紅色螢光體，則可抑制紅色螢光體對綠色區域的光的吸收。因此，於使用所述紅色螢光體時，可實現演色性優異的白色光。

【0011】 因此，本發明的目的在於提供使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體。進而，本發明的目的在於提供所述紅色螢光體的製造方法、以及使用所述紅色螢光體的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。

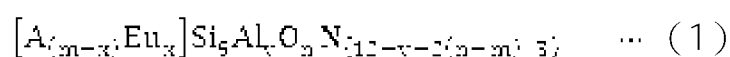
#### [解決課題之手段]

【0012】 本發明者等人為了達成所述諸目的而進行了努力研究，結果構想使用鋇（Ba）作為紅色螢光體的構成元素。而且，藉此發現可獲得使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體。

【0013】 本發明是基於本發明者等人的所述見解者，且用以解決所述諸課題的手段為如下所述。即，

< 1 > 一種紅色螢光體，其以下述式 (1) 的原子數比含有鹼土類金屬元素 (A)、銻 (Eu)、矽 (Si)、鋁 (Al)、氧 (O) 及氮 (N)，於組成中進而含有碳 (C)，

[化 1]



(式 (1) 中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )

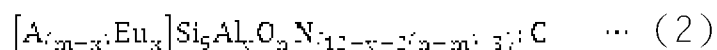
所述紅色螢光體的特徵在於：

所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含鋇 ( $Ba$ )。

根據所述 < 1 > 所述的紅色螢光體，可提供使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體。

【0014】 < 2 > 如所述 < 1 > 所述的紅色螢光體，其中所述紅色螢光體的組成式是由下述式 (2) 所表示，

[化 2]



(式 (2) 中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )。

【0015】 <3> 如所述<1>或<2>所述的紅色螢光體，其中所述式(1)中，所述鎔( $E_u$ )的物質質量相對於所述鎔( $E_u$ )及所述鹼土類金屬元素(A)的物質質量之和的比為0.06以上且0.09以下。

【0016】 <4> 如所述<1>~<3>中任一項所述的紅色螢光體，其中所述式(1)中，所述鹼土類金屬元素(A)至少包含鈣( $Ca$ )及銦( $Sr$ )，

所述鋇( $Ba$ )的物質質量相對於所述鈣( $Ca$ )、所述銦( $Sr$ )及所述鋇( $Ba$ )的物質質量之和的比為0.75以上。

【0017】 <5> 如所述<1>~<4>中任一項所述的紅色螢光體，其中波長555 nm下的反射率為38%以上。

【0018】 <6> 如所述<1>~<5>中任一項所述的紅色螢光體，其中波長580 nm下的反射率為58%以上。

【0019】 <7> 一種紅色螢光體的製造方法，其包括：

獲得將鹼土類金屬元素(A)的化合物、鎔氮化物、氮化矽、氮化鋁及三聚氰胺混合的混合物的混合步驟；

將所述混合物煅燒而獲得煅燒體的第1煅燒步驟；

將所述煅燒體粉碎而獲得煅燒體粉末的粉碎步驟；以及

將所述煅燒體粉末煅燒的第2煅燒步驟；並且

所述紅色螢光體的製造方法的特徵在於獲得如下紅色螢光體：

所述鹼土類金屬元素(A)至少包含鋇( $Ba$ )，

將所述鹼土類金屬元素(A)、鎔( $E_u$ )、矽( $Si$ )、鋁( $Al$ )、

氧（O）與氮（N）設為所述式（1）的原子數比，於組成中進而含有碳（C）。

根據所述〈7〉所述的紅色螢光體的製造方法，可提供使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體的製造方法。

【0020】 〈8〉 如所述〈7〉所述的紅色螢光體的製造方法，其中所述紅色螢光體的組成式是由所述式（2）所表示。

【0021】 〈9〉 一種白色光源，其特徵在於具有：

藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如所述〈1〉～〈6〉中任一項所述的紅色螢光體進行混煉。

根據所述〈9〉所述的白色光源，可提供能夠實現高演色性的白色光源。

【0022】 〈10〉 一種照明裝置，其於基板上配置有多個白色光源，且所述照明裝置的特徵在於：

所述白色光源具有：

藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如所述〈1〉～〈6〉中任一項所述的紅色螢光體進行混煉。

根據所述〈10〉所述的照明裝置，可提供能夠實現高演色性的照明裝置。

【0023】 <11> 一種顯示裝置，其特徵在於具有：顯示面板、以及對所述顯示面板進行照明的照明裝置，並且

所述照明裝置於基板上配置有多個白色光源，

所述白色光源具有：

藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如所述<1>～<6>中任一項所述的紅色螢光體進行混煉。

根據所述<11>所述的顯示裝置，可提供能夠實現高演色性的顯示裝置。

[發明的效果]

【0024】 根據本發明，可解決先前的所述諸問題並達成所述目的，可提供使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。

【圖式簡單說明】

【0025】

圖 1 為表示通常已知的視感度特性的概略的圖表。

圖 2 為使用依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的白色光源的示意圖。

圖 3 為使用依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的照明裝置的示意圖。

圖 4 為使用依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的顯示裝

置的示意圖。

圖 5 為表示實施例的螢光體的反射光譜的圖表。

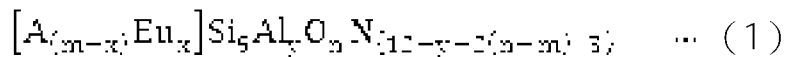
圖 6 為表示實施例的螢光體的發光光譜的圖表。

### 【實施方式】

#### 【0026】（紅色螢光體）

依照本發明的一實施形態的紅色螢光體於構成元素中包含鹼土類金屬元素（A）、銻（Eu）、矽（Si）、鋁（Al）、碳（C）、氧（O）及氮（N）。而且，所述紅色螢光體於所述構成元素中以下述式（1）的原子數比含有鹼土類金屬元素（A）、銻（Eu）、矽（Si）、鋁（Al）、氧（O）及氮（N）。

#### 【0027】 [化 3]



（式（1）中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ）

【0028】 式（1）所表示的螢光體包含屬於斜方晶系空間點群  $P_{m,n21}$  的晶體結構。所述晶體結構中，鋁（Al）與一部分的矽（Si）進行了置換。而且，將鹼土類金屬元素（A）的一部分置換為作為活化元素的銻（Eu）。再者，式（1）中的氮（N）的原子數比 $[12+y-2(n-m)/3]$ 是以式（1）內的各元素的原子數比的和成為中性的方

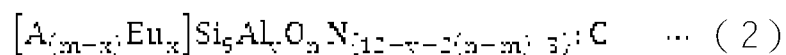
式計算。即，於將式（1）中的氮（N）的原子數比設為  $\alpha$ ，使構成式（1）的各元素的電荷受到補償的情況下，下述式成立。

$$2(m-x) + 2x + 4 \times 9 + 3y - 2n - 3\alpha = 0$$

因此，氮（N）的原子數比  $\alpha$  算出為  $[12+y-2(n-m)/3]$ 。式（1）中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  只要滿足所述範圍，則並無限制。再者，依照本實施形態的紅色螢光體中，只要為所述晶體結構，則無法排除製造步驟中不可避免的其他元素的混入。

【0029】 再者，雖然與鋁（Al）同樣地，碳（C）與一部分的矽（Si）進行了置換，但並不限定於將碳（C）全部置換，有時亦會侵入螢光體的晶格間而固溶。因此，依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的組成式可藉由下述式（2）而表示來代替所述式（1）。

【0030】 [化 4]



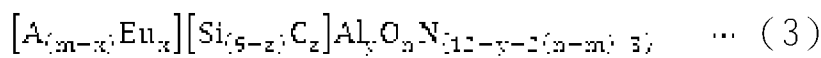
（式（2）中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ ）

另外，式（2）中的氮（N）的原子數比  $[12+y-2(n-m)/3]$  是與式（1）同樣地以式（2）內的各元素的原子數比的和成為中性

的方式計算。

【0031】 進而，於將碳（C）與矽（Si）全部進行了置換的情況下，依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的組成式可藉由下述式（3）而表示來代替所述式（2）。

【0032】 [化 5]



（式（3）中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < z < 9$ ）

另外，式（3）中的氮（N）的原子數比 $[12+y-2(n-m)/3]$ 是與式（1）同樣地以式（3）內的各元素的原子數比的和成為中性的方式計算。

【0033】 而且，依照本實施形態的紅色螢光體中，鹼土類金屬元素（A）至少包含鋇（Ba）。由本發明者等人實驗性地確認：式（1）所表示的紅色螢光體中，藉由鹼土類金屬元素（A）包含鋇（Ba），與不含鋇（Ba）的紅色螢光體相比，可增大綠色區域的反射率。如上所述，若尤其是波長 555 nm 下的反射率提高，則與其他波長區域相比，對視感度帶來的影響極高。因此，藉由使用依照本實施形態的紅色螢光體，可實現演色性優異的白色光。

【0034】 <鹼土類金屬元素（A）>

此處，本實施形態的鹼土類金屬元素（A）如上所述至少包含鋇（Ba）。鹼土類金屬元素（A）除了所述鋇（Ba）以外可包含鈣（Ca）、鐿（Sr）及鐳（Ra）。為了獲得所需的發光特性，鹼土類金屬元素（A）除了鋇（Ba）以外，於所述鈣（Ca）、鐿（Sr）及鐳（Ra）中較佳為包含一種或兩種以上，更佳為包含鈣（Ca）及鐿（Sr）的任一者或兩者。另外，亦可僅使用鋇（Ba）、鈣（Ca）及鐿（Sr）此三種作為鹼土類金屬元素（A）。

【0035】 於鹼土類金屬元素（A）除了鋇（Ba）以外至少包含鈣（Ca）及鐿（Sr）的情況下，鋇（Ba）的物質量相對於鈣（Ca）、鐿（Sr）及鋇（Ba）的物質量之和的比（莫耳比）較佳為 0.75 以上。即，若將鈣（Ca）的物質量表示為  $n_{Ca}$ 、鐿（Sr）的物質量表示為  $n_{Sr}$ 、鋇（Ba）的物質量表示為  $n_{Ba}$ ，並藉由下述式（4）來表示鋇（Ba）在鹼土類金屬元素（A）中所佔的莫耳比  $X_{Ba}$ ，則較佳為  $X_{Ba}$  為 0.75 以上。於鹼土類金屬元素（A）僅包含鋇（Ba）、鈣（Ca）及鐿（Sr）此三元素的情況下亦相同。

【0036】 [數 1]

$$X_{Ba} = \frac{n_{Ba}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba}} \cdots (4)$$

【0037】 藉由本發明者等人的研究而實驗性地確認：於  $X_{Ba}$  為 0.75 以上的情況下，可更確實地增大依照本實施形態的紅色螢光

體在綠色區域的反射率。再者， $X_{B_s}$  的上限並無特別限制，較佳為將  $X_{B_s}$  設為 0.95 以下，更佳為設為 0.90 以下。藉此，可更確實地增大綠色區域的反射率。另外，為了確實地獲得本發明的效果，亦較佳為  $X_{B_s}$  為 0.80 以上。

【0038】 另外，於鹼土類金屬元素 (A) 包含鈣 ( $C_a$ ) 的情況下，為了更確實地獲得本發明效果，若藉由下述式 (5) 來表示鈣 ( $C_a$ ) 在鹼土類金屬元素 (A) 中所佔的莫耳比  $X_{C_a}$ ，則較佳為將  $X_{C_a}$  設為 0.01 以上且 0.2 以下，更佳為設為 0.02 以上且 0.15 以下。進而，亦較佳為將  $X_{C_a}$  設為 0.1 以上且 0.13 以下。

【0039】 [數 2]

$$X_{C_a} = \frac{n_{C_a}}{n_{C_a} + n_{S_r} + n_{B_s}} \cdots (5)$$

【0040】 另一方面，於鹼土類金屬元素 (A) 包含鋇 ( $S_r$ ) 的情況下，為了更確實地獲得本發明效果，若藉由下述式 (6) 來表示鋇 ( $S_r$ ) 在鹼土類金屬元素 (A) 中所佔的莫耳比  $X_{S_r}$ ，則較佳為將  $X_{S_r}$  設為 0.01 以上且 0.3 以下，更佳為設為 0.1 以上且 0.27 以下。進而，亦較佳為將  $X_{S_r}$  設為 0.1 以上且 0.15 以下。

【0041】 [數 3]

$$X_{S_r} = \frac{n_{S_r}}{n_{C_a} + n_{S_r} + n_{B_s}} \cdots (6)$$

【0042】 <鎔 (Eu) >

此處，依照本實施形態的紅色螢光體中，所述式(1)中只要  $0 < x < 1$ ，則作為活化元素的鎔 (Eu) 並無任何限制，更佳為滿足以下的關係式。即，作為鎔 (Eu) 與作為置換對象的鹼土類金屬元素(A)的物質量的關係，較佳為鎔 (Eu) 的物質量相對於鎔 (Eu) 及鹼土類金屬元素 (A) 的物質量之和的比為 0.06 以上且 0.09 以下。即，若將鎔 (Eu) 的物質量表示為  $n_{Eu}$ ，並藉由下述式(7)來表示鎔 (Eu) 在鎔 (Eu) 及鹼土類金屬元素 (A) 的物質量的合計中所佔的莫耳比  $X_{Eu}$ ，則較佳為  $X_{Eu}$  為 0.06 以上且 0.09 以下。亦可將  $X_{Eu}$  設為 0.07 以上且 0.09 以下。

【0043】 [數 4]

$$X_{Eu} = \frac{n_{Eu}}{n_{Ca} + n_{Sr} + n_{Ba} + n_{Eu}} \quad \dots \quad (7)$$

【0044】 關於依照本實施形態的紅色螢光體，可將波長 555 nm 下的反射率設為 38%以上，亦可設為 40%以上，進而亦可設為 44%以上。另外，關於依照本實施形態的紅色螢光體，可將波長 550 nm 下的反射率設為 35%以上，亦可設為 37%以上，進而亦可設為 41%以上。另外，關於依照本實施形態的紅色螢光體，可將波長 580 nm 下的反射率設為 58%以上，亦可設為 60%以上，進而亦可設為 63%

以上。

**【0045】** <碳 (C) >

再者，依照本實施形態的紅色螢光體中，碳 (C) 的含量並無任何限制，可相對於紅色螢光體整體，以莫耳比計設為 0.01 mol% 以上且 0.50 mol% 以下。另外，較佳為將碳 (C) 的含量設為 0.05 mol% 以上，更佳為設為 0.10 mol% 以上。另一方面，較佳為將碳 (C) 的含量設為 0.40 mol% 以下，更佳為設為 0.20 mol% 以下。

**【0046】** (紅色螢光體的製造方法)

本發明的紅色螢光體的製造方法至少包括混合步驟、第 1 煨燒步驟、粉碎步驟及第 2 煨燒步驟，進而包括視需要適宜選擇的其他步驟。

**【0047】** 即，依照本發明的一實施形態的紅色螢光體的製造方法包括：獲得將鹼土類金屬元素 (A) 的化合物、鎔氮化物、氮化矽、氮化鋁及三聚氰胺混合的混合物的混合步驟；將所述混合物煨燒而獲得煨燒體的第 1 煨燒步驟；將所述煨燒體粉碎而獲得煨燒體粉末的粉碎步驟；以及將所述煨燒體粉末煨燒的第 2 煨燒步驟。而且，藉由經過所述各步驟，而獲得如下紅色螢光體：所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含銀 (Ba)，將所述鹼土類金屬元素 (A)、鎔 (Eu)、矽 (Si)、鋁 (Al)、氧 (O) 與氮 (N) 設為所述式 (1) 的原子數比，於組成中進而含有碳 (C)。

**【0048】** 本實施形態中，首先進行混合步驟。所述混合步驟中，

首先將鹼土類金屬元素 (A) 的化合物、銻氮化物、氮化矽、氮化鋁作為包含構成式 (1) 的元素的原料化合物來與作為碳源及氮源的三聚氰胺 ( $C_3H_6N_6$ ) 一起用作原料。

【0049】 作為鹼土類金屬元素 (A) 的化合物中使用的原料化合物，可使用鹼土類金屬元素的碳酸化合物、氫氧化物、氮化物、氧化物等。作為鋇 ( $Ba$ ) 的原料化合物，可使用碳酸鋇 ( $BaCO_3$ )、氫氧化鋇 ( $Ba(OH)_2$ )、氮化鋇 ( $Ba_2N_3$ )、氧化鋇 ( $BaO$ ) 等。

【0050】 另外，作為鈣 ( $Ca$ ) 的原料化合物，可使用碳酸鈣 ( $CaCO_3$ )、氫氧化鈣 ( $Ca(OH)_2$ )、氮化鈣 ( $Ca_2N_3$ )、氧化鈣 ( $CaO$ ) 等。進而，作為鋇的原料化合物，可使用碳酸鋇 ( $SrCO_3$ )、氫氧化鋇 ( $Sr(OH)_2$ )、氮化鋇 ( $Sr_2N_3$ )、氧化鋇 ( $SrO$ ) 等。

【0051】 而且，以所準備的各原料化合物中所含的式 (1) 的元素於煅燒後成為式 (1) 的原子數比的方式，以規定的莫耳比秤量各化合物。而且，將所秤量的各化合物混合而生成混合物。例如，若於氮氣環境中的手套箱內，於瑪瑙研鉢內進行混合，則生成混合物。

【0052】 再者，三聚氰胺成為助熔劑，因此只要相對於三聚氰胺以外的各原料化合物的總莫耳數的合計而以規定比例添加即可。

【0053】 其次，進行第 1 煅燒步驟。所述第 1 煅燒步驟中，對藉由所述混合步驟而獲得的混合物進行煅燒，而生成成為紅色螢光體的前驅物的第 1 煅燒物。例如，可於氮化硼製坩堝內放入所述混合物，於氫氣 ( $H_2$ ) 及/或氮氣 ( $N_2$ ) 環境中進行熱處理。所述

第 1 煨燒步驟中，例如只要將熱處理溫度設為 1200°C 以上且 1600°C 以下的範圍內，並進行 1 小時以上且 6 小時以下的熱處理即可。

【0054】 此處，所述第 1 煨燒步驟中，熔點為 250°C 以下的三聚氰胺被熱分解。此時，進行了熱分解的碳 (C)、氫 (H) 與各原料化合物中所含的一部分的氧 (O) 等結合。例如，於與碳酸鹽的氧 (O) 結合的情況下，成為碳酸氣體 (CO 或 CO<sub>2</sub>) 及 H<sub>2</sub>O 等，所述碳酸氣體或 H<sub>2</sub>O 氣化。另外，藉由進行了分解的三聚氰胺中所含的氮 (N) 而促進還原及氫化。

【0055】 緊接著第 1 煨燒步驟後進行粉碎步驟。粉碎步驟中，可將所述煨燒體粉碎而獲得煨燒體粉末。例如，於氫氣環境中的手套箱內使用瑪瑙研鉢將所述煨燒體粉碎，其後，若例如通過 #100 篩 (mesh) (網眼約為 200 μm)，則可獲得平均粒徑為 5 μm 以下左右的粒徑的煨燒體粉末。

【0056】 而且，進行第 2 煨燒步驟。所述第 2 煨燒步驟中，藉由對所述煨燒體粉末進行熱處理，可獲得依照本實施形態的紅色螢光體。例如，於氮化硼製坩堝內放入所述煨燒體粉末，於氮氣 (N<sub>2</sub>) 及/或氫氣 (H<sub>2</sub>) 環境中進行熱處理。所述第 2 煨燒步驟中，例如只要將環境加壓為例如 0.5 MPa 以上且 1.1 MPa 以下的範圍內，將熱處理溫度設定為 1600°C 以上且 2000°C 以下的範圍內，進行 1 小時以上且 6 小時以下的熱處理即可。另外，亦可藉由原料化合物，於氮氣 (N<sub>2</sub>) 及氫氣 (H<sub>2</sub>) 的還原環境中，將熱處理溫度設為 -30°C ~ 0°C。

【0057】 再者，亦可根據需要進行將所得的紅色螢光體進一步粉碎的步驟而進行微粉末化。若將如此獲得的微粉末（例如平均粒徑為數  $\mu\text{m}$  左右）的紅色螢光體例如與綠色螢光體的粉末一起在透明樹脂中混煉，則可均勻地混煉。

【0058】 再者，當然可理解所述製造條件僅為一例，可進行各種變更。而且，依照所述製造方法的實施形態，可獲得所述紅色螢光體。再者，本發明的紅色螢光體當然亦可藉由所述製造方法的實施形態以外的製造方法而獲得。

#### 【0059】 （白色光源）

使用圖 2 所示的示意圖對依照本發明的一實施形態的白色光源進行說明。依照本實施形態的白色光源 100 具有：藍色發光二極體 20，設置於元件基板 10 上；以及混煉物 30，配置於藍色發光二極體 20 上，於透明樹脂中對綠色螢光體 31 及本發明的紅色螢光體 32 進行混煉。再者，亦可使用黃色螢光體來代替綠色螢光體 31，亦可將兩者併用。

【0060】 元件基板 10 及藍色發光二極體 20、以及綠色螢光體 31 或黃色螢光體可使用公知者，白色光源 100 亦可根據需要具有焊盤部、電極、導線、反射膜等其他構成。

【0061】 白色光源 100 具有本發明的紅色螢光體 32，因此可實現高演色性。

#### 【0062】 （照明裝置）

使用圖 3 所示的示意圖對依照本發明的一實施形態的照明裝

置進行說明。依照本實施形態的照明裝置 200 是於基板 50 上配置有多個白色光源 100 的照明裝置 200。此處，白色光源 100 如上所述具有：藍色發光二極體 20，設置於元件基板 10 上；以及混煉物 30，配置於藍色發光二極體 20 上，於透明樹脂中對綠色螢光體 31 或黃色螢光體、以及本發明的紅色螢光體 32 進行混煉。

【0063】 基板 50 可使用公知者，白色光源 100 為如上所述。可將多個白色光源如圖 3 所示般設為正方晶格排列，亦可隔開間隔週期性地排列，或者亦可不規則地排列。另外，照明裝置 200 亦可具有未圖示的控制電路。

【0064】 照明裝置 200 具有本發明的紅色螢光體 32，因此可實現高演色性。

【0065】 （照明裝置）

使用圖 4 所示的示意圖對依照本發明的一實施形態的顯示裝置 400 進行說明。依照本實施形態的顯示裝置 400 具有顯示面板 300、以及對所述顯示面板 300 進行照明的照明裝置 200。此處，照明裝置 200 於基板 50 上配置有多個白色光源 100，白色光源 100 具有：藍色發光二極體 20，設置於元件基板 10 上；以及混煉物 30，配置於藍色發光二極體 20 上，於透明樹脂中對綠色螢光體 31 或黃色螢光體、以及本發明的紅色螢光體 32 進行混煉。顯示面板 300 可使用液晶面板等一般的構成。而且，顯示裝置 400 中，可自照明裝置 200 照射光 L 而入射至顯示面板 300，而進行圖像顯示。再者，白色光源 100 為如上所述。

【0066】 顯示裝置 400 具有本發明的紅色螢光體 32，因此可實現高演色性。

[實施例]

【0067】 以下，使用實施例對本發明進行更詳細的說明，但本發明並不受以下實施例的任何限定。

【0068】 (發明例 1)

以成為下述表 1 記載的莫耳比 (mol%) 的方式秤量碳酸鋇 ( $\text{BaCO}_3$ )、碳酸鈣 ( $\text{CaCO}_3$ )、碳酸鋇 ( $\text{SrCO}_3$ )、氮化鎔 ( $\text{EuN}$ )、氮化矽 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 及氮化鋁 ( $\text{AlN}$ )。進而，以相對於所述化合物的總莫耳數的合計而成為 50 mol% 的方式秤量三聚氰胺 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ )。而且，於氮氣環境中的手套箱內，於瑪瑙研鉢內混合，而獲得混合物。

【0069】 其次，於氮化硼製坩堝內放入所述混合物，於氫氣 ( $\text{H}_2$ ) 環境中於  $1550^\circ\text{C}$  下進行 2 小時熱處理而獲得煅燒體。而且，於氮氣環境下將所述煅燒體粉碎而製成煅燒體粉末。進而，將所述煅燒體粉末放入至氮化硼製坩堝內，於  $0.85\text{ MPa}$  的氮氣 ( $\text{N}_2$ ) 環境中於  $1800^\circ\text{C}$  下進行 2 小時熱處理而獲得紅色螢光體。最後，將所述紅色螢光體於氮氣環境下粉碎分級而製作紅色螢光體微粉末，從而製成發明例 1 的紅色螢光體。

【0070】 (先前例 1)

發明例 1 中，未使用碳酸鋇 ( $\text{BaCO}_3$ )，進而以成為下述表 1 記載的莫耳比 (mol%) 的方式進行秤量，除此以外，與發明例 1

同樣地製作先前例 1 的紅色螢光體。

【0071】 [表 1]

單位：mol%

	Ca	Sr	Ba	Eu	Si	Al
發明例 1	3.1	3.1	24.9	2.2	66.0	0.7
比較例 1	9.4	21.8	0.0	2.2	65.7	1.0

【0072】 (發明例 2~發明例 15)

發明例 1 中，使碳酸鋇 ( $BaCO_3$ )、碳酸鈣 ( $CaCO_3$ )、碳酸鋇 ( $SrCO_3$ )、氮化鎔 ( $EuN$ )、氮化矽 ( $Si_3N_4$ )、氮化鋁 ( $AlN$ ) 及三聚氰胺 ( $C_3H_6N_6$ ) 的各自的原料的調配量增減，且使配合比以外的條件與發明例 1 相同，而製作發明例 2~發明例 15 的紅色螢光體。

【0073】 <評價>

對以上的發明例 1~發明例 15 以及先前例 1 的紅色螢光體評價 A) 成分分析、B) 反射率及 C) 發光特性。

【0074】 A) 成分分析

對發明例 1~發明例 15 以及先前例 1 進行構成元素的質量分析，而算出各元素的原子數比 (莫耳比)。關於鈣 (Ca)、鋇 (Sr)、鋇 (Ba)、鎔 (Eu)、矽 (Si) 及鋁 (Al) 的各金屬元素的成分比，使用電感耦合高頻電漿-發光分光分析裝置 (島津製作所製造；ICPS-8100)，利用感應耦合電漿 (Inductively Coupled Plasma, ICP)

發光分光分析法進行質量分析。關於氧（O）及氮（N），使用氧氮分析裝置（日本力可（Japan LECO）製造；ONH-836），藉由惰性氣體搬送熔解紅外吸收法對氧（O）進行質量分析，藉由惰性氣體搬送熔解傳導法對氮（N）進行質量分析。而且，關於碳（C），使用碳硫分析裝置（日本力可（Japan LECO）製造；CS-844），藉由高頻加熱爐方式燃燒紅外線吸收法進行質量分析。將結果示於下述表 2 中。

【0075】 再者，表 2 中， $X'_{C_a}$ 、 $X'_{S_r}$ 、 $X'_{B_a}$ 、 $X'_{E_u}$ 、 $RM_{S_i}$ 、 $RM_{A_i}$  以如下方式定義。即， $X'_{C_a}$ 、 $X'_{S_r}$ 、 $X'_{B_a}$ 、 $X'_{E_u}$  是以百分率表述所述式（4）～式（7）者， $RM_{S_i}$ 、 $RM_{A_i}$  相當於紅色螢光體中的  $S_i$  及  $A_i$  各自的元素相對於 O、N、C 以外的所有金屬元素的原子數比（%）。另外，此處將  $S_i$  視為廣義的金屬元素。

$$\text{【0076】 } X'_{C_a} = 100 \times n_{C_a} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r})$$

$$X'_{S_r} = 100 \times n_{S_r} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r})$$

$$X'_{B_a} = 100 \times n_{B_a} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r})$$

$$X'_{E_u} = 100 \times n_{E_u} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r} + n_{E_u})$$

$$RM_{S_i} = 100 \times n_{S_i} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r} + n_{E_u} + n_{S_i} + n_{A_i})$$

$$RM_{A_i} = 100 \times n_{A_i} / (n_{B_a} + n_{C_a} + n_{S_r} + n_{E_u} + n_{S_i} + n_{A_i})$$

【0077】 [表 2]

	X <sub>12</sub>	X <sub>13</sub>	X <sub>14</sub>	X <sub>15</sub>	RM <sub>S</sub>	RM <sub>A</sub>	O [mol%]	N [mol%]	C [mol%]	反射率 (550 nm)	反射率 (555 nm)	反射率 (580 nm)	中心發光波長 (nm)
先前例 1	31.2	68.8	0.0	3.9	70.8	1.00	0.98	49.0	0.45	32%	35%	55%	651
發明例 1	12.0	11.1	76.8	7.9	71.9	0.61	3.41	50.4	0.15	37%	41%	61%	651
發明例 2	10.9	0.1	89.0	7.9	71.6	0.65	4.10	50.5	0.12	39%	42%	62%	651
發明例 3	10.0	11.0	79.0	7.2	70.0	0.64	6.90	54.8	0.13	37%	40%	61%	654
發明例 4	11.4	12.7	75.8	8.5	72.9	0.70	1.66	54.8	0.15	35%	38%	58%	655
發明例 5	12.3	13.1	74.7	8.9	73.2	0.70	1.25	56.1	0.15	33%	36%	56%	657
發明例 6	10.7	23.9	65.4	7.7	69.6	0.75	2.74	54.4	0.18	33%	36%	57%	648
發明例 7	11.8	26.1	62.1	8.6	70.5	0.77	1.13	56.9	0.18	34%	37%	57%	653
發明例 8	11.7	0.2	88.1	7.6	71.9	0.69	8.74	56.0	0.08	39%	42%	60%	661
發明例 9	11.9	0.1	88.0	8.4	73.8	0.72	3.73	55.2	0.10	39%	42%	61%	658
發明例 10	10.0	10.4	79.5	7.0	67.6	2.02	6.14	52.8	0.13	36%	39%	59%	656
發明例 11	10.7	11.0	78.2	7.7	67.6	2.22	3.22	54.8	0.17	36%	40%	60%	653
發明例 12	12.1	12.6	75.3	8.9	73.6	2.10	1.71	54.5	0.10	37%	40%	60%	657
發明例 13	2.8	12.3	85.0	7.1	67.8	0.69	7.74	54.8	0.12	41%	44%	63%	647
發明例 14	2.9	13.1	84.0	7.7	70.2	0.70	4.33	55.1	0.13	42%	46%	66%	644
發明例 15	3.5	14.5	82.1	8.9	73.9	0.66	1.28	55.0	0.13	41%	45%	65%	644

【0078】 再者，發明例 2、發明例 8、發明例 9 中，雖然未使用碳酸鋇 ( $\text{SrCO}_3$ ) 作為鋇的原料化合物，但如表 2 記載般檢測出微量的鋇。其原因在於：其他原料化合物中包含鋇作為雜質。

【0079】 B) 反射率

對發明例 1~發明例 15 以及先前例 1 的紅色螢光體進行分光評價而獲得反射光譜。當進行分光評價時，使用安裝有積分球單元（日本分光公司製造、ISF-513）的螢光分光光度計（日本分光公司製造、FP-6000）。作為測定試樣，將發明例 1~發明例 15 以及先前例 1 的紅色螢光體分別設置於螢光分光光度計的粉體測定單元（日本分光公司製造、PSH-002）上。粉體測定單元的窗玻璃為石英製，利用透過玻璃與反射的光學系統進行測定。再者，使用包含熱塑性樹脂的白板（藍菲光學（Labsphere）公司製造、斯派克特龍（Spectralon））作為標準試樣。

使進行分光而照射的測定光（激發光）的波長與進行分光而測定的反射光的波長相同，設定為激發側帶通：5 nm、螢光側帶通：5 nm、波長掃描：200 nm/分鐘、反應：2 秒而進行波長掃描，藉此獲得螢光體試樣的同步光譜。另一方面，將試樣設為白板，同樣地獲得同步光譜。藉由利用白板的同步光譜使螢光體試樣的同步光譜標準化，而獲得去除了螢光成分的螢光體的反射光譜。如此，自 400 nm~600 nm 為止每隔 1 nm 獲得反射光譜。作為代表例，將發明例 1、發明例 2 以及先前例 1 的紅色螢光體的反射光譜示於圖 5 中。另外，將各試樣的 550 nm、555 nm 及 580 nm 下

的反射率示於表 2 中。

【0080】 C) 發光特性

為了對發明例 1～發明例 15 以及先前例 1 的紅色螢光體評價發光特性，而使用所述螢光分光光度計，自 530 nm～770 nm 為止每隔 1 nm 測定螢光體的發光光譜。作為代表例，將發明例 1、發明例 2 以及先前例 1 的紅色螢光體的發光光譜示於圖 6 中。再者，圖 6 的發光強度比是以各紅色螢光體的發光峰值波長的發光強度為 1 而進行標準化者。發明例 1～發明例 15 以及先前例 1 的任一者的中心發光波長均為 644 nm～661 nm 的範圍內（平均：652 nm）。再者，相對於先前例 1 的中心發光波長的發光強度，於使用相同的激發光源的情況下，發明例 1～發明例 15 的各自的中心發光波長的發光強度均為同等程度，即便觀察到下降至多也為 5% 左右。

【0081】 根據以上結果確認到以下情況。

發明例 1～發明例 15 的紅色螢光體包含鋇 (Ba) 作為鹼土類金屬元素。因此，確認到即便於波長 550 nm、555 nm、580 nm 的任一者中，與不含鋇 (Ba) 的先前例 1 相比，發明例 1～發明例 15 的反射率均增大。尤其確認到於鋇 (Ba) 在鹼土類金屬元素中所佔的原子數比（莫耳比）超過 75% 的發明例 1～發明例 4、發明例 8～發明例 15 的紅色螢光體中，波長 550 nm 的反射率為 35% 以上，波長 555 nm 的反射率為 38% 以上，波長 580 nm 的反射率為 58% 以上，與先前例 1 的反射率相比，可顯著增大反射率。因

此，若於藍色發光二極體的發光面側將發明例 1～發明例 15 的紅色螢光體與綠色螢光體（或者黃色螢光體）混合配置，則可實現演色性優異的白色光。

[產業上之可利用性]

【0082】 根據本發明，可提供使綠色區域的反射率增大的紅色螢光體及其製造方法、以及使用其的白色光源、照明裝置以及顯示裝置。

【符號說明】

【0083】

10：元件基板

20：藍色發光二極體

30：混煉物

31：綠色螢光體

32：紅色螢光體

50：基板

100：白色光源

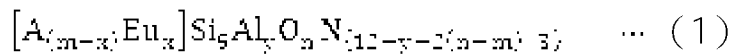
200：照明裝置

300：顯示面板

400：顯示裝置

## 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種紅色螢光體，其以下述式 (1) 的原子數比含有鹼土類金屬元素 (A)、銻 (Eu)、矽 (Si)、鋁 (Al)、氧 (O) 及氮 (N)，於組成中進而含有碳 (C)，

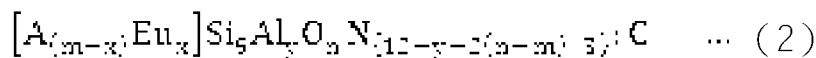


(式 (1) 中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )

所述紅色螢光體的特徵在於：

所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含鋇 (Ba)。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的紅色螢光體，其中所述紅色螢光體的組成式是由下述式 (2) 所表示，



(式 (2) 中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$  分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體，其中所述式 (1) 中，所述銻 (Eu) 的物質量相對於所述銻 (Eu) 及所述鹼土類金屬元素 (A) 的物質量之和的比為 0.06 以上且 0.09

以下。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體，其中所述式 (1) 中，所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含鈣 (Ca) 及鋇 (Sr)，

所述鋇 (Ba) 的物質質量相對於所述鈣 (Ca)、所述鋇 (Sr) 及所述鋇 (Ba) 的物質質量之和的比為 0.75 以上。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體，其中波長 555 nm 下的反射率為 38% 以上。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體，其中波長 580 nm 下的反射率為 58% 以上。

【第 7 項】一種紅色螢光體的製造方法，其包括：

獲得將鹼土類金屬元素 (A) 的化合物、鎔氮化物、氮化矽、氮化鋁及三聚氰胺混合的混合物的混合步驟；

將所述混合物煅燒而獲得煅燒體的第 1 煅燒步驟；

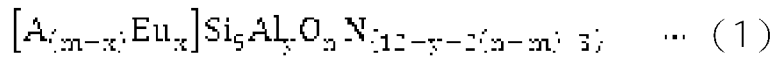
將所述煅燒體粉碎而獲得煅燒體粉末的粉碎步驟；以及

將所述煅燒體粉末煅燒的第 2 煅燒步驟；並且

所述紅色螢光體的製造方法的特徵在於獲得如下紅色螢光體：

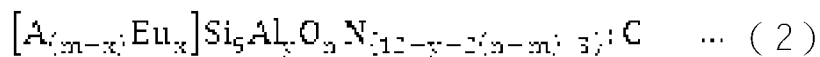
所述鹼土類金屬元素 (A) 至少包含鋇 (Ba)，

將所述鹼土類金屬元素 (A)、鎔 (Eu)、矽 (Si)、鋁 (Al)、氧 (O) 與氮 (N) 設為下述式 (1) 的原子數比，於組成中進而含有碳 (C)，



(式(1)中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$ 分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )。

【第 8 項】如申請專利範圍第 7 項所述的紅色螢光體的製造方法，其中所述紅色螢光體的組成式是由下述式(2)所表示，



(式(2)中， $m$ 、 $n$ 、 $x$ 、 $y$ 分別滿足  $3 < m < 5$ 、 $0 < n < 10$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ )。

【第 9 項】一種白色光源，其特徵在於具有：

藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體進行混煉。

【第 10 項】一種照明裝置，其於基板上配置有多個白色光源，且所述照明裝置的特徵在於：

所述白色光源具有：

藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體進行混煉。

【第 11 項】一種顯示裝置，其特徵在於具有：顯示面板、以及對所述顯示面板進行照明的照明裝置，並且

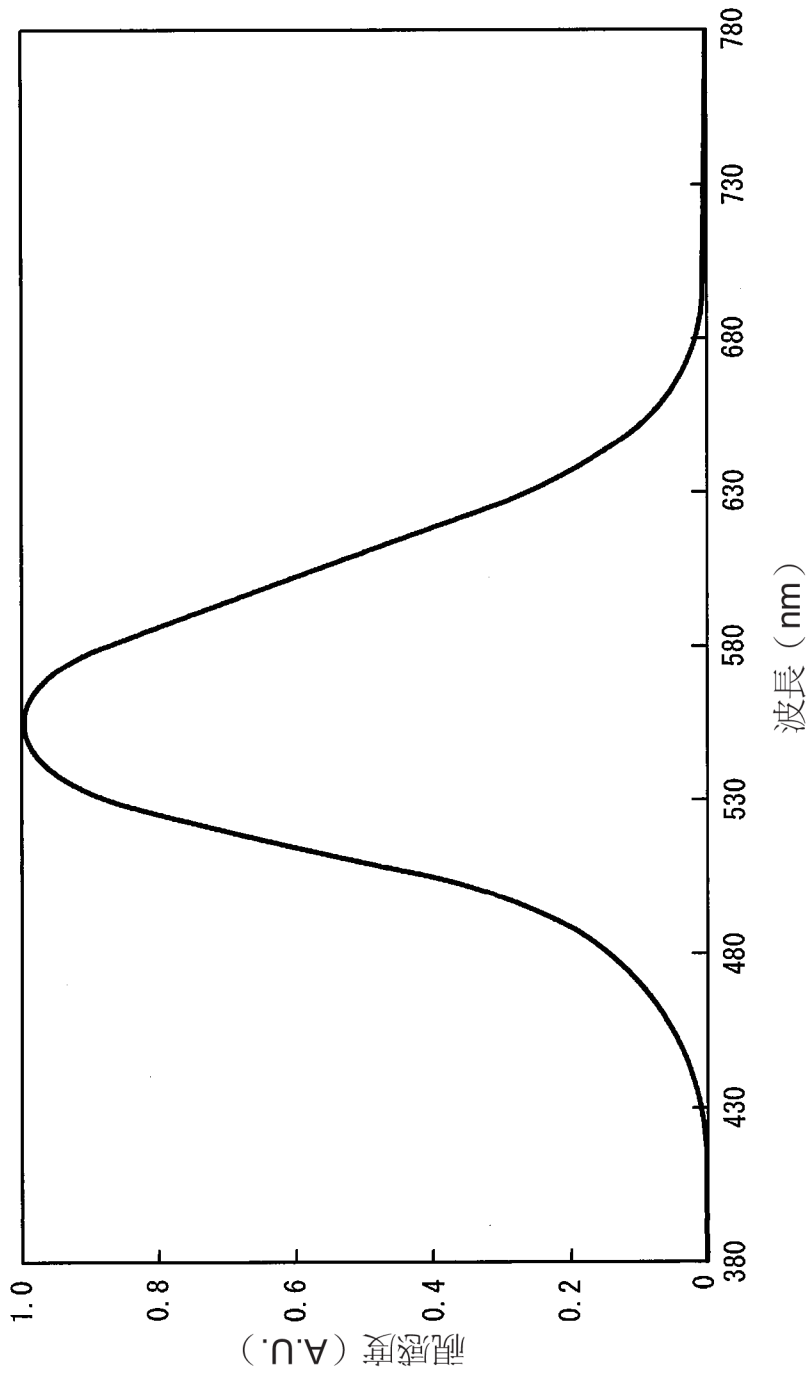
所述照明裝置於基板上配置有多個白色光源，

所述白色光源具有：

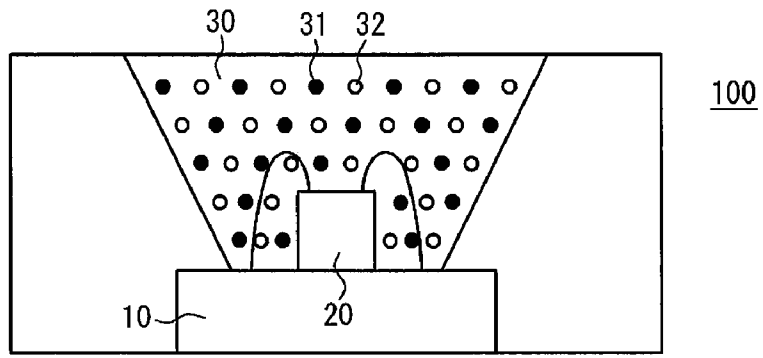
藍色發光二極體，設置於元件基板上；以及

混煉物，配置於所述藍色發光二極體上，於透明樹脂中對綠色螢光體或黃色螢光體、以及如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的紅色螢光體進行混煉。

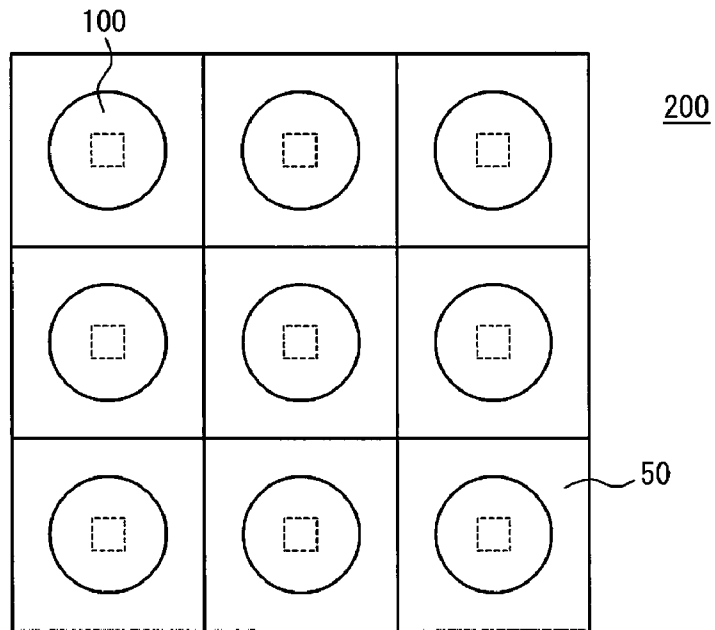
【發明圖式】



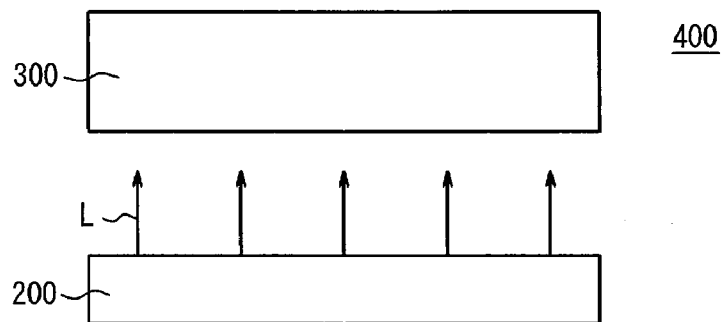
【圖1】



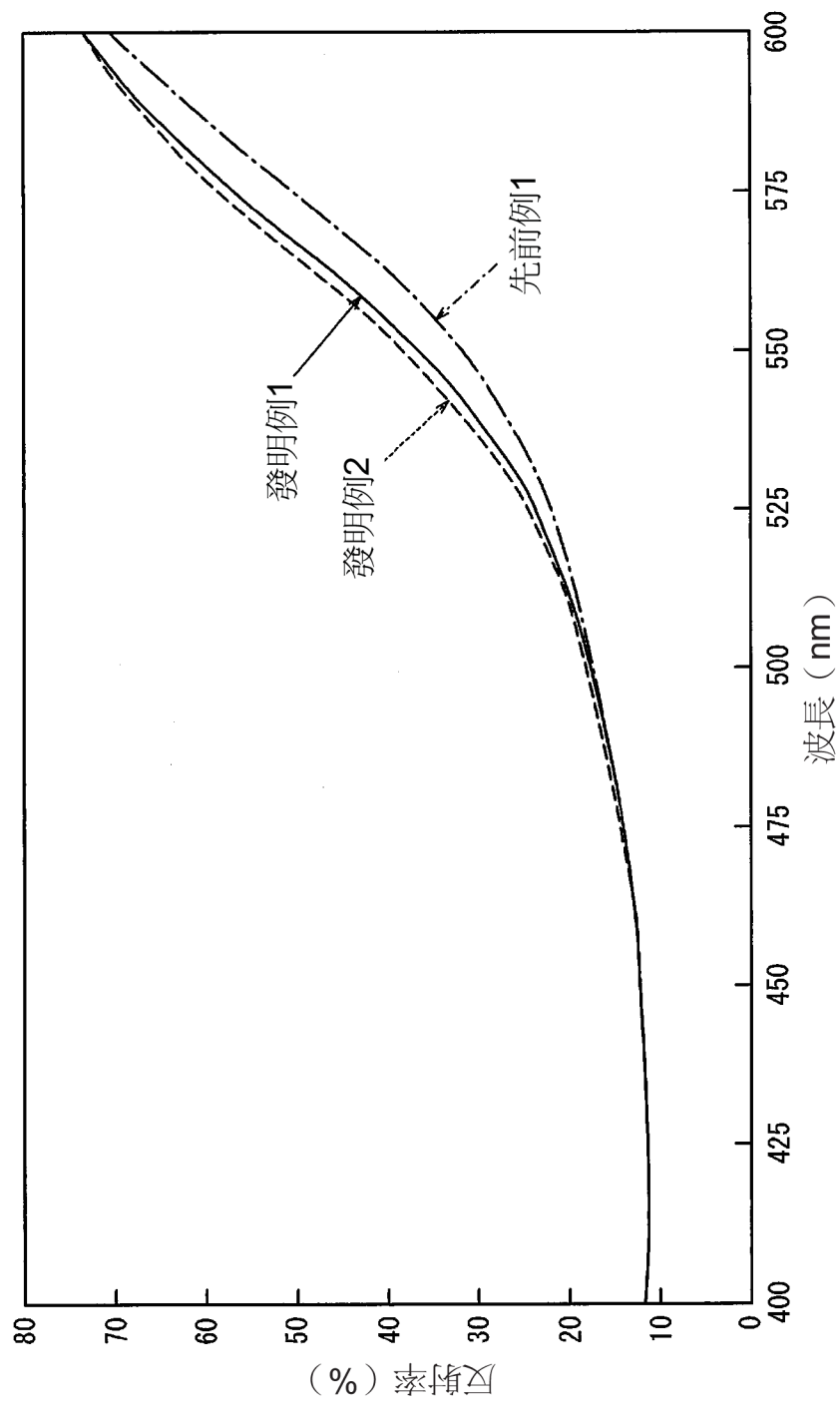
【圖2】



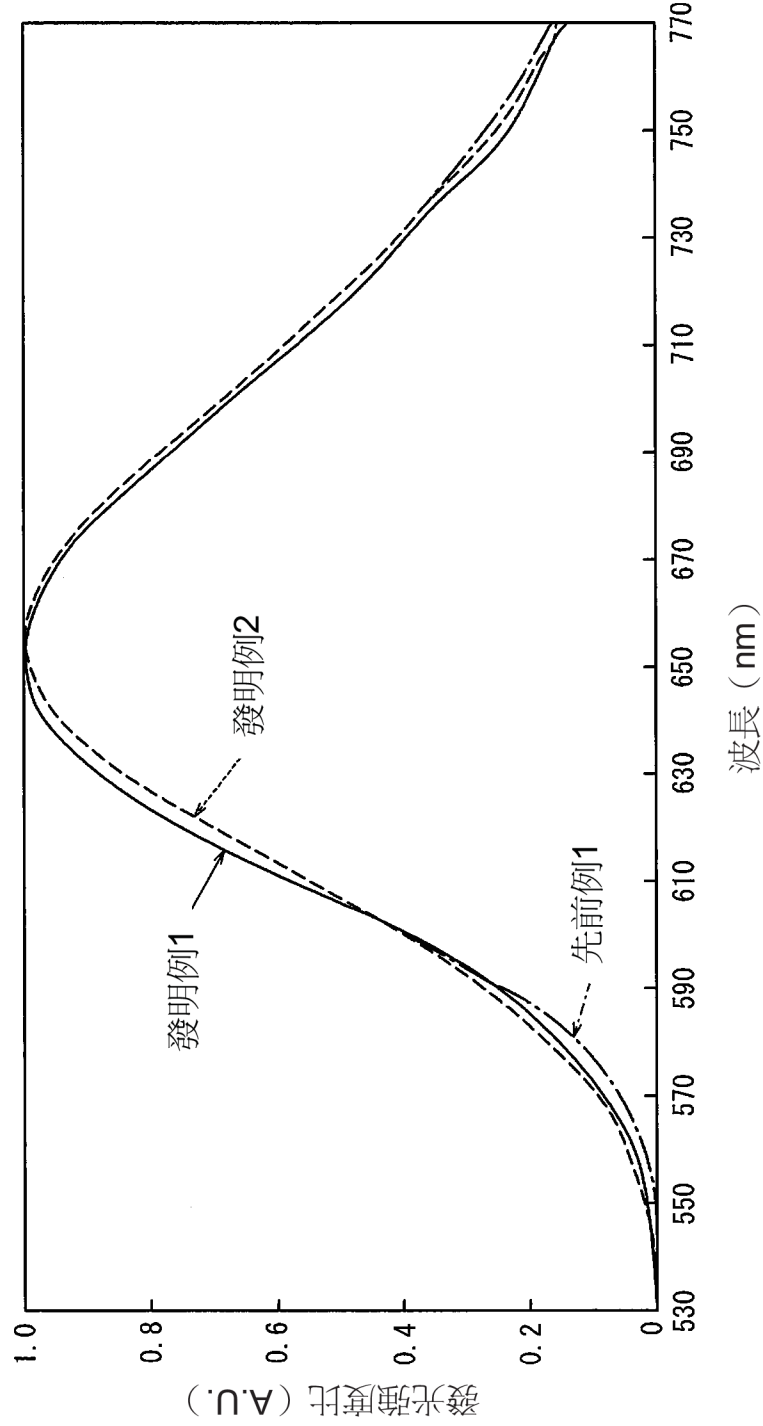
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】