



(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 I598320 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：103110494

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : C04B35/599 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

C04B35/64 (2006.01)

C09K11/08 (2006.01)

C09K11/80 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/21 日本

2013-058795

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：上田孝之 UEDA, TAKAYUKI (JP)；岩下和樹 IWASHITA, KAZUKI (JP)；酒井拓馬 SAKAI, TAKUMA (JP)；藤永昌孝 FUJINAGA, MASATAKA (JP)；治田慎輔 JIDA, SHINSUKE (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 1934219A

WO 2012/023414A1

審查人員：李南漳

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 40 頁

(54)名稱

氮氧化物螢光體粉末及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種氮氧化物螢光體粉末，該氮氧化物螢光體粉末具有 605 至 615nm 之螢光峰波長且由 α 型矽鋁氮氧化物螢光體所構成，並且外部量子效率比習知高。本發明之氮氧化物螢光體粉末，係以下述組成式所示： $\text{Ca}_{x1}\text{Eu}_{x2}\text{Si}_{12-(y+z)}\text{Al}_{(y+z)}\text{O}_z\text{N}_{16-z}$ (但是，式中， x_1, x_2, y, z 係 $1.10 \leq x_1 + x_2 \leq 1.70, 0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47, 2.6 \leq y \leq 3.6, 0.0 \leq z \leq 1.0$)，且由 α 型矽鋁氮氧化物所構成。又，本發明提供含有 50 至 10000ppm 之 Li 之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成之氮氧化物螢光體粉末。又，本發明係有關於該等氮氧化物螢光體粉末之製造方法，且較佳地，原料之成為矽源之物質係氧含量為 0.2 至 0.9 質量%，平均粒徑為 1.0 至 12.0 μm ，且比表面積為 0.2 至 3.0 m^2/g 之氮化矽粉末。

發明摘要

※ 申請案號：103110494

※ 申請日：103.3.20

※ IPC 分類：

C04B35/599(2006.01)
C04B35/622(2006.01)
C04B35/64(2006.01)
C09K11/08(2006.01)
C09K11/80(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氮氧化物螢光體粉末及其製造方法

【中文】

本發明提供一種氮氧化物螢光體粉末，該氮氧化物螢光體粉末具有605至615nm之螢光峰波長且由 α 型矽鋁氮氧化物螢光體所構成，並且外部量子效率比習知高。本發明之氮氧化物螢光體粉末，係以下述組成式所示： $\text{Ca}_{x1}\text{Eu}_{x2}\text{Si}_{12-(y+z)}\text{Al}_{(y+z)}\text{O}_z\text{N}_{16-z}$ (但是，式中， $x1$ ， $x2$ ， y ， z 係 $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x2/x1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$)，且由 α 型矽鋁氮氧化物所構成。又，本發明提供含有50至10000ppm之Li之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成之氮氧化物螢光體粉末。又，本發明係有關於該等氮氧化物螢光體粉末之製造方法，且較佳地，原料之成爲矽源之物質係氧含量爲0.2至0.9質量%，平均粒徑爲1.0至12.0 μm ，且比表面積爲0.2至3.0 m^2/g 之氮化矽粉末。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【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)

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)

氮氧化物螢光體粉末及其製造方法

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明係有關於一種適合由紫外至藍色光源之以藉稀土類金屬元素激發之 α 型矽鋁氮氧化物為主成分的氮氧化物螢光體粉末及其製造方法。具體而言，本發明係有關於一種螢光峰波長在605至615nm之範圍內，顯示實用之外部量子效率及螢光強度之氮氧化物螢光體粉末。

【先前技術】

背景技術

[0002]近年來，藉由實用化藍色發光二極體(LED)，活躍地進行利用該藍色LED之白色LED的開發。與現有白色光源比較，白色LED之消耗電力低、壽命長，因此進行對液晶面板用背光、室內外照明機品等之用途發展。

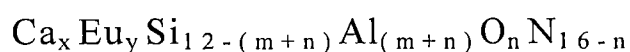
[0003]現在，所開發之白色LED係在藍色LED表面上塗布摻雜Ce之YAG(鈹鋁石榴石)。但是，摻雜Ce之YAG之螢光峰波長係在560nm附近，且混合該螢光之顏色與藍色LED之光而產生白色光時，成為稍微藍色之強白色光，因此該種白色LED有演色性不佳之問題。

[0004]對此，研究許多氮氧化物螢光體，特別是，藉

由Eu激發之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體產生比摻雜Ce之YAG之螢光峰波長長之大約580nm之峰波長的(黃至橙色)螢光是已知的(參照專利文獻1)，且使用前述 α 型矽鋁氮氧化物螢光體，或與摻雜Ce之YAG之螢光體組合，構成白色LED時，可製作色溫比只使用摻雜Ce之YAG之白色LED低之燈泡色的白色LED。

[0005]此外，需要演色性良好，且色再現性良好之白色LED，並且進行於藍色LED中組合綠色螢光體與紅色螢光體之白色LED之開發。但是，現有紅色螢光體包含許多700nm以上之發光，因此有發光效率不佳之問題。因此，需要發射峰波長在600至630nm左右之橙色至紅色螢光之螢光體作為紅色螢光體。

[0006]但是，通式：



所示之藉由Eu激發之含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體只開發值得實用之高亮度螢光體在峰波長580至605nm之範圍發射螢光之螢光體，而在比峰波長605nm大之波長範圍尚未開發值得實用之高亮度螢光體。

[0007]專利文獻2中揭示，添加在原料粉末中預先合成之 α 型矽鋁氮氧化物粉末作為粒成長之晶種，藉此得到表面平滑之粒子，並且由該合成粉末不粉碎處理地得到特定粒徑之粉末，因此發光效率優異之在595nm以上之波長具有峰波長之螢光體及其製造方法。

[0008]具體而言，揭示組成係 $(\text{Ca}_{1.67}, \text{Eu}_{0.08})(\text{Si}, \text{Al})_{12}$

(O,N)₁₆之 ($x+y=1.75$, $O/N=0.03$) α 型矽鋁氮氧化物螢光體，即藉由455nm之藍色光激發時得到之螢光光譜之峰波長在599至601nm之範圍內，且發光效率(=外部量子效率=吸收率 \times 內部量子效率)係61至63%的 α 型矽鋁氮氧化物螢光體。

[0009]但是，同一文獻中未揭示螢光峰波長比601nm大之螢光體且具有可實用發光效率之具體例。

[0010]專利文獻3中揭示特徵在於使用以通式： $(Ca_{\alpha}, Eu_{\beta})(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ (但是， $1.5 < \alpha + \beta < 2.2$ ， $0 < \beta < 0.2$ ， $O/N \leq 0.04$)所示之 α 型矽鋁氮氧化物為主成分，且比表面積係0.1至0.35m²/g之螢光體的發光裝置，使用該發光裝置之車用燈具，及頭燈。

[0011]同一文獻中揭示藉由455nm之藍色光激發時得到之螢光光譜之峰波長592、598及600nm之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體的實施例，且該等之發光效率(=外部量子效率)分別為61.0、62.7及63.2%。

[0012]但是，同一文獻中未揭示螢光峰波長比600nm大且具有可實用發光效率之具體例。

[0013]專利文獻4中揭示通式： $Ca_x Eu_y Si_{12-(m+n)} Al_{(m+n)} O_n N_{16-n}$ (但是， $1.37 \leq x \leq 2.60$ ， $0.16 \leq y \leq 0.20$ ， $3.6 \leq m \leq 5.50$ ， $0 \leq n \leq 0.30$ ， $m=2x+3y$)所示，且藉由在惰性氣體環境中燒成氮化矽粉末、鎔源及鈣源之混合物預先得到含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物前驅物後，在含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物前驅物中混合鋁源，且在惰性

氣體環境中再燒成而得到含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物燒成物，進一步在惰性氣體環境中熱處理得到之含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體粉末及其製造方法。

[0014]同一文獻中揭示藉由450nm之藍色光激發時得到之螢光光譜之峰波長由602nm至605nm之含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體的實施例，且該等之發光效率(=外部量子效率)分別為54%以上。

[0015]但是，同文獻中未揭示螢光峰波長比605nm大且具有可實用發光效率之具體例。

[0016]專利文獻5中揭示可在特定壓力之氣體中，在特定溫度範圍燒成藉由燒成構成矽鋁氮氧化物螢光體之金屬化合物混合物後，粉碎至特定粒徑、分級、進一步實施例熱處理，藉此具有比習知高亮度發光之特有性質之矽鋁氮氧化物螢光體及其製造方法。

[0017]但是，同一文獻中具體揭示的是只揭示峰之發光強度，且峰之發光強度係隨測量裝置、測量條件而變化，因此是否得到可實用之發光強度並不明確。

[0018]專利文獻6中記載藉由作成以Eu²⁺部分地取代Ca- α -矽鋁氮氧化物之Ca位置之通式 $(Ca_x, Eu_y)(Si_{12-(m+n)}Al_{m+n})(O_n N_{16-n})$ 之Ca-Eu- α -矽鋁氮氧化物中， x, y, m, n 係在 $0.5 \leq x < 2.0, 0 < y < 0.4, 0.5 < x+y < 2.0, 1.0 \leq m < 4.0, y \leq n < (x+y)$ 之範圍內，且在Ca- α -矽鋁氮氧化物之開始原料組成係 $Si_3N_4 - a(CaO \cdot 3AlN) - bEuO$ 與 $Si_3N_4 - c(Ca_3N_2 \cdot 6AlN) - bEuO$ 之2條組成線間之範圍內， $a,$

b, c係在 $0.5 \leq a < 2.5$, $0 < b < 0.4$, $15 \leq c < 0.85$ 之範圍內的矽鋁氮氧化物螢光體, 得到峰波長為593nm至620nm之矽鋁氮氧化物螢光體粉末。

[0019]但是, 同一文獻中具體揭示的是只揭示峰之發光強度, 且峰之發光強度係隨測量裝置、測量條件而變化, 因此是否得到可實用之發光強度並不明確。

先前技術文獻

專利文獻

[0020] 專利文獻1: 日本特開2002-363554號公報

專利文獻2: 日本特開2009-96882號公報

專利文獻3: 日本特開2009-96883號公報

專利文獻4: 日本特開2012-224757號公報

專利文獻5: 日本特開2005-008794號公報

專利文獻6: 日本特開2005-307012號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0021]雖然需要以改善白色LED之演色性及發光效率為目的, 或以得到所希望波長之由橙色至紅色發光, 值得實用之高亮度螢光體, 但是, 如上所述, 仍不知道在螢光峰波長係605至615nm之寬螢光峰波長中, 值得實用之高效率 α 型矽鋁氮氧化物螢光體。

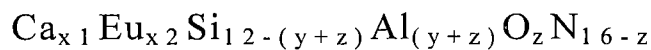
[0022]本發明之目的在於提供一種以具有605至615nm之螢光峰波長之由 α 型矽鋁氮氧化物螢光體所構成的氮氧

化物螢光體而言，外部量子效率比習知高之氮氧化物螢光體粉末。

用以解決之課題之手段

[0023]本發明人爲解決上述問題專心檢討，結果發現可得到下述氮氧化物螢光體粉末，從而完成本發明，該氮氧化物螢光體粉末係以下述組成式所示之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成者，

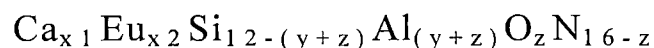
組成式：



(但是，式中， x_1 ， x_2 ， y ， z 係 $1.10 \leq x_1+x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$)，且其藉由被450nm之波長之光激發，而在峰波長605nm至615nm之寬波長區域發射螢光，且此時之外部量子效率特別大。

[0024]即，本發明係有關於以下述組成式所示之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成的氮氧化物螢光體粉末，

組成式：



(但是，式中， x_1 ， x_2 ， y ， z 係 $1.10 \leq x_1+x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$)。

[0025]又，本發明有關於前述氮氧化物螢光體粉末，其更包含50至10000ppm之Li。

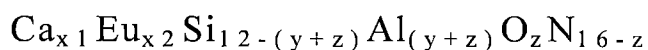
[0026]又，本發明係有關於前述氮氧化物螢光體粉末，其藉由被450nm之波長之光激發，而發射峰波長在605nm至615nm之寬波長區域的螢光，且此時之外部量子效率係

54%以上。

[0027]又，本發明係有關於前述氮氧化物螢光體粉末，其特徵在於藉雷射繞射/散射式粒徑分布測量裝置測出量之粒徑分布曲線中的50%徑(D₅₀)係10.0至20.0μm，且，比表面積係0.2至0.6m²/g。

[0028]又，本發明係有關於一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵在於其係作為用以製造氮氧化物螢光體粉末之原料使用的晶質氮化矽粉末，且含氧量係0.2至0.9質量%，平均粒徑為1.0至12.0μm，比表面積為0.2至3.0m²/g；該氮氧化物螢光體粉末係以下述組成式所示之由α型矽鋁氮氧化物所構成者，

組成式：

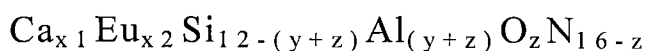


(但是，式中，x₁，x₂，y，z係1.10 ≤ x₁+x₂ ≤ 1.70，0.18 ≤ x₂/x₁ ≤ 0.47，2.6 ≤ y ≤ 3.6，0.0 ≤ z ≤ 1.0)。

[0029]又，在第二方面，本發明係有關於一種氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

第一步驟，為使成為下述組成式組成，

組成式：



(但是，式中，x₁，x₂，y，z係1.10 ≤ x₁+x₂ ≤ 1.70，0.18 ≤ x₂/x₁ ≤ 0.47，2.6 ≤ y ≤ 3.6，0.0 ≤ z ≤ 1.0)，

混合成為矽源之物質、成為鋁源之物質、成為鈣源之物質、及成為鎔源之物質，且在惰性氣體環境中，在1500

至2000°C之範圍內燒成，藉此得到前述通式所示之氮氧化物燒成物；及

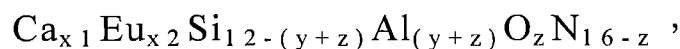
第二步驟，係熱處理前述氮氧化物燒成物。

[0030]又，在第二方面之第一態樣中，本發明係有關於一種氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其係在惰性氣體環境中或還原性氣體環境中，在1100至1600°C之範圍內進行前述第二步驟之熱處理。

[0031]又，在第二方面之第一態樣中，本發明係有關於一種氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其係在Li存在之條件下，在惰性氣體環境中，或在還原性氣體環境中，於1450°C至小於前述燒成溫度之溫度進行前述第二步驟之熱處理，且較佳地係以使包含50至10000ppm之Li。

[0032]在該第二方面，本發明係有關於一種氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其特徵在於前述成為矽源之物質係氮化矽粉末，且前述氮化矽粉末之含氧量係0.2至0.9質量%，平均粒徑為1.0至12.0 μm ，比表面積為0.2至3.0 m^2/g 。
發明效果

[0033]依據本發明，係提供一種以下述組成式所示之氮氧化物螢光體，



且其為藉由作成以 $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x2/x1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 所示之由 α 型矽鋁氮氧化物構成的氮氧化物螢光體粉末，或作成更包含50至10000ppm之Li的由 α 型矽鋁氮氧化物所構成的氮氧化物螢光體粉末，

並被450nm之波長之光激發，而在峰波長605nm至615nm之寬波長區域發射螢光，此時之外部量子效率特別大之高效率氮氧化物螢光體粉末。又，本發明提供可適用於該氮氧化物螢光體粉末之製造的氮化矽粉末，及該氮氧化物螢光體粉末之製造方法。

【圖式簡單說明】

[0034]圖1係顯示實施例1至19之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末的掃描式電子顯微鏡照片。

圖2係實施例4及比較例1、2之氮氧化物螢光體粉末的螢光光譜。

圖3係顯示實施例4之氮氧化物螢光體粉末的掃描式電子顯微鏡照片。

圖4係顯示實施例4之氮氧化物螢光體粉末之XRD圖像的圖。

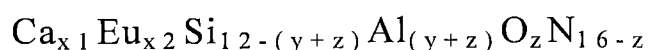
【實施方式】

用以實施發明之形態

[0035]在本揭示中，當限定數值時，應理解為考慮有效數字。例如，610至615nm之數值範圍意味609.5至615.4nm之範圍。

[0036]以下，詳細說明本發明。

[0037]本發明係有關於一種以下述組成式所示之氮氧化物螢光體，



且其為藉由作成以 $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x2/x1 \leq$

0.47, $2.6 \leq y \leq 3.6$, $0.0 \leq z \leq 1.0$ 所示之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成的氮氧化物螢光體粉末，並被450nm之波長之光激發，而在峰波長605nm至615nm之寬波長區域發射螢光，且此時之外部量子效率特別大者。

[0038] α 型矽鋁氮氧化物，特別是含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物係 α 型氮化矽之Si-N鍵之一部份被Al-N鍵及Al-O鍵取代，且Ca離子侵入固溶於晶格內並保持電中性之固溶體。

[0039] 本發明之氮氧化物螢光體粉末之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體係藉由除前述Ca離子外Eu離子亦侵入固溶於晶格內，激發含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物，且藉由藍色光激發，並且成爲前述通式所示之發射由黃色至橙色螢光體的螢光體。

[0040] 經激發一般稀土元素之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體係記載於專利文獻1，且以 $\text{Me}_\alpha \text{Si}_{12-(m+n)} \text{Al}_{(m+n)} \text{O}_n \text{N}_{16-n}$ (Me係Ca、Mg、Y或除了La及Ce以外之稀土元素之1種或2種以上)表示，又，金屬Me係由每3個含 $(\text{Si}, \text{Al})_3 (\text{N}, \text{O})_4$ 之4式量 α 型矽鋁氮氧化物之大單位胞最低1個，固溶至每1個單位胞最高1個。一般而言，當金屬元素Me爲2價時，在前述通式中，固溶範圍係 $0.6 < m < 3.0$ ，且 $0 \leq n < 1.5$ ，當金屬Me爲3價時， $0.9 < m < 4.5$ ，且 $0 \leq n < 1.5$ 。在該範圍以外，已知的是不會成爲 α 型矽鋁氮氧化物單相。

[0041] 金屬Me固溶於 α 型矽鋁氮氧化物之晶格內時爲了保持電中性，Si之一部份被Al取代。取代量係以式 $m = \beta \times \alpha$

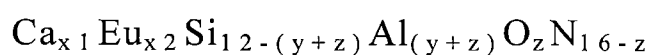
表示。式中之係數 β 係由固溶於 α 型矽鋁氮氧化物螢光體之金屬元素Me之價數，且式中之 α 係由固溶於 α 型矽鋁氮氧化物螢光體之金屬元素Me之量賦予之數值。固溶於 α 型矽鋁氮氧化物螢光體之金屬元素Me存在多數個時，可以 $m=\beta_1 \times \alpha_1 + \beta_2 \times \alpha_2$ 之方式表示。

[0042] 檢討在前述之一般地得到 α 型矽鋁氮氧化物單相的組成範圍內，隨著通式中之 m 、 n 之變化，發光波長等之螢光特性如何變化。另一方面，很難說充分檢討固溶於 α 型矽鋁氮氧化物螢光體之金屬元素Me之比率等，且固溶於 α 型矽鋁氮氧化物螢光體中之發光中心之Eu量變多時，產生被稱為濃度驟減之發光效率下降，因此只檢討Eu量比較小之組成範圍。發明人爲得到發射605nm以上之螢光峰波長之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體，專心檢討含Ca之矽鋁氮氧化物之組成，特別是與固溶於 α 型矽鋁氮氧化物之Ca、Eu之量的比率，發現在某特定組成範圍中，發射605nm以上之螢光峰波長，且此時之發光效率大幅地上升。

[0043] 接著，具體地說明本發明之氮氧化物螢光體粉末。

[0044] 本發明之氮氧化物螢光體粉末係以下述組成式所示之由 α 型矽鋁氮氧化物構成之氮氧化物螢光體粉末，

組成式：



其中， $1.10 \leq x_1 + x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 。

[0045]如前所述，表示Ca離子及Eu離子侵入 α 型矽鋁氮氧化物之固容量之值 x_1+x_2 係，如 $y=2x_1+3x_2$ 所示地，與Al對 α 型矽鋁氮氧化物之取代量之 y 有關之值。另一方面， x_2/x_1 係以滿足 $y=2x_1+3x_2$ 方式可任意決定之值。但是，以往，由於Eu量大時產生被稱為濃度驟減之發光效率下降，故只在 α 型矽鋁氮氧化物中不存在一定以上之量之組成區域進行檢討。即，在滿足 $1.10 \leq x_1+x_2 \leq 1.70$ ，且 $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ 之組成區域中，不進行檢討。本發明人發現 x_2/x_1 之比率大幅影響 α 型矽鋁氮氧化物之發光波長，且了解為得到具有605nm以上之螢光峰波長之 α 型矽鋁氮氧化物螢光體，藉 x_2/x_1 規定本發明是重要的。又，發現滿足 $1.10 \leq x_1+x_2 \leq 1.70$ ，且 $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ 之條件時，可得到由具有605nm以上之螢光峰波長，且具有高外部量子效率之 α 型矽鋁氮氧化物構成之氮氧化物螢光體粉末。

[0046] x_1+x_2 小於1.10，或 x_2/x_1 小於0.18時螢光峰波長小於605nm。又， x_1+x_2 大於1.70，或 x_2/x_1 大於0.47時螢光螢光強度小且外部量子效率小於54%。

[0047]在本發明中，前述 y 及 z 之範圍係 $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 。 y 及 z 係該範圍之組成時，提供在螢光峰波長605至615nm之範圍內，外部量子效率為54%以上之高效率氮氧化物螢光體粉末。

[0048]前述 y 大於3.6時，外部量子效率小於54%。又，前述 y 小於2.8時，螢光峰波長小於605nm。此外，前述 z 係有關氧對 α 型矽鋁氮氧化物之取代固容量之值。 z 大於1時，

螢光峰波長小於605nm。又，在 $0 \leq y < 1.0$ ， $0 \leq z < 1.5$ 之範圍內生成 β 型矽鋁氮氧化物，且外部量子效率小於54%。

[0049]又，在本發明中，前述 x_1 ， x_2 ， y ， z 宜為 $1.20 \leq x_1 + x_2 \leq 1.50$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.33$ ， $2.8 \leq y \leq 3.2$ ， $0.0 \leq z \leq 0.2$ 。 x_1 ， x_2 ， y 及 z 係該範圍之組成時，提供在螢光峰波長為610nm至615nm之範圍內，具有特別高至60%以上之外部量子效率之氮氧化物螢光體粉末。

[0050]本發明之氮氧化物螢光體粉末，在較佳態樣中，更包含50至10000ppm之Li，較佳的是50至1000ppm，且更佳的是100至600ppm。藉由含特定量Li，可更提高外部量子效率。

[0051]本發明之氮氧化物螢光體粉末係在使用CuK α 線之X光繞射(XRD)裝置辨識結晶相時，由分類為三方晶之 α 型矽鋁氮氧化物結晶相構成。

[0052]XRD測量之結晶相的辨識可使用X光圖像分析軟體進行。分析軟體可舉Rigaku公司製PDXL等為例。又，使用Rigaku公司製X光繞射裝置(Ultima IV Protectus)及分析軟體(PDXL)進行氮氧化物螢光體粉末之XRD測量。

[0053]氮氧化物螢光體粉末包含之Li含量(總Li含量)可使用感應耦合電漿發光光譜分析裝置(ICP-AES)定量分析。藉由利用磷酸、過氯酸、硝酸、氫氟酸加熱分解，且利用純水定容，並且利用ICP-AES定量分析氮氧化物螢光體粉末，可求得Li含量。

[0054]在本發明之較佳態樣中，製作以含Ca之 α 型矽鋁

氮氧化物爲主成分之氮氧化物螢光體燒成物後，在Li存在之條件下進行熱處理，因此Li存在氮氧化物螢光體粉末之表面附近。即，幾乎不存在以含Ca之 α 型矽鋁氮氧化物爲主成分之氮氧化物螢光體之晶格內，且大多存在粒子表面。

[0055]存在氮氧化物螢光體粉末內部之Li量可如下所述地求得。在1N硝酸中酸處理氮氧化物螢光體粉末5小時，藉此去除氮氧化物螢光體之表面層後，利用前述ICP-AES定量分析求得Li含量，且可由與前述總Li含量之差，利用式(1)算出表面Li量之比率。

$$((\text{總Li含量}-\text{粒子內Li含量})/\text{總Li含量})\times 100 \cdots \text{式(1)}$$

[0056]又，由前述硝酸處理前後之重量變化，假定氮氧化物螢光體粉末爲球形粒子算出蝕刻量(深度)時，係1至100nm之厚度。因此，可定義由表面存在1至100nm之Li定義爲表面Li量。存在表面附近之Li量係螢光體粉末之Li含量之50%以上，且較佳的是60%以上。在本發明中，存在表面附近之Li量爲螢光體粉末整體之Li含量的Li含量爲50%以上時，較佳地得到發光峰波長提高之效果、外部量子效率上升之效果。

[0057]爲理想地使用本發明之氮氧化物螢光體粉末作爲白色LED用螢光體，粒徑分布曲線中50%徑之 D_{50} 宜爲10.0至20.0 μm ，且比表面積宜爲0.2至0.6 m^2/g 。這是因爲 D_{50} 小於10.0 μm ，且比表面積大於0.6 m^2/g 時，發光強度低，又， D_{50} 大於20.0 μm ，且比表面積小於0.2 m^2/g 時，難以均

一分散螢光體於密封之樹脂中，且白色LED之色調產生不均。

[0058]控制本發明之氮氧化物螢光體粉末之粒徑及比表面積之方法可控制作為原料氮化矽粉末之粒徑。這是因為使用平均粒徑為 $1.0\mu\text{m}$ 以上之氮化矽粉末時，較佳地，氮氧化物螢光體粉末之 D_{50} 係 $10\mu\text{m}$ 以上，且比表面積為 0.2 至 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ，又，外部量子效率更大。

[0059]氮氧化物螢光體粉末之 D_{50} 係藉雷射繞射/散射式粒徑分布測量裝置測量之粒徑分布曲線中之50%徑。又，氮化矽粉末之比表面積係藉由島津公司製，FlowSorb2300型比表面積測量裝置(利用氮氣吸附法之BET法)測量。

[0060]本發明之氮氧化物螢光體粉末可藉由 450nm 之波長區域之光激發，發射峰波長在 605nm 至 615nm 之寬波長區域的螢光，且此時之外部量子效率顯示54%以上。因此，本發明之氮氧化物螢光體粉末可藉由藍色激發光有效率地得到長波之橙色至紅色螢光，且藉由與作為激發光使用之藍色光組合，可有效率地得到演色性良好之白色光。

[0061]螢光峰波長係藉由在日本分光製FP6500中組合積分球之固體量子效率測量裝置測量。螢光光譜修正可藉由副標準光源進行，但是螢光峰波長有時會因使用之測量及修正條件產生若干誤差。

[0062]又，外部量子效率可藉由在日本分光公司製FP6500中組合積分球之固體量子效率測量裝置，測量吸收率及內部量子效率，且由該等吸收率及內部量子效率之積

算出。

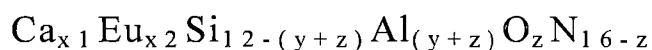
[0063]本發明之氮氧化物螢光體粉末可與習知之發光二極體等之發光源組合，在各種照明器具中作為發光元件使用。

[0064]激發光峰波長為330至500nm之範圍內之發光源特別適用於本發明之氮氧化物螢光體粉末。在紫外線區域中，氮氧化物螢光體粉末之發光效率高，可構成良好性能之發光元件。又，藍色光源發光效率亦高，且藉本發明之氮氧化物螢光體粉末之橙色至紅色螢光與綠色螢光體之綠色及藍色之激發光之組合，可構成良好晝白色至日光色之發光元件。

[0065]又，由於本發明之氮氧化物螢光體粉末之物體色顯示橙色至紅色，故可作為氧化鐵等，含有鐵、銅、錳及鉻等之重金屬之顏料的代替材料，使用於塗料及墨水等。此外，亦可作為紫外線、可見光吸收材料，使用於廣大用途。

[0066]接著，具體地說明本發明之氮氧化物螢光體粉末之製造方法。

[0067]本發明之氮氧化物螢光體粉末，可藉由以使成為下述組成式所示之組成，組成式：



其中， $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x2/x1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ ，混合成為矽源之物質、成為鎔源之物質、成為鈣源之物質及成為鋁源之物質，且在惰性氣體環

境中，在1500至2000°C之範圍內燒成而得到。

[0068]較佳地，進一步熱處理得到之燒成物。在第1態樣中，熱處理係在惰性氣體環境中或還原環境中，在1100至1600°C之範圍內熱處理。又，在第2態樣中，熱處理係在Li存在之條件下，特別地，在惰性氣體環境中，或，還原性氣體環境中，在1450°C至小於前述燒成溫度之溫度熱處理。

[0069]原料之作爲矽源之物質係選自於矽之氮化物、氮氧化物、氧化物或藉熱分解成爲氧化物之前驅物物質。特佳的是結晶性氮化矽，且藉由使用結晶性氮化矽，可得到外部量子效率高之氮氧化物螢光體粉末。

[0070]原料之作爲鎔源之物質係選自於鎔之氮化物、氮氧化物、氧化物或藉熱分解成爲氧化物之前驅物物質。可分別單獨地使用，亦可併用該等粉末。特佳的是氮化鎔(EuN)。藉由使用EuN可減少z，且輕易得到螢光峰波長爲605nm以上之氮氧化物螢光體粉末。

[0071]原料之作爲鈣源之物質係選自於鈣之氮化物、氮氧化物、氧化物或藉熱分解成爲氧化物之前驅物物質。可分別單獨地使用，亦可併用該等粉末。特佳的是氮化鈣(Ca₃N₂)。藉由使用Ca₃N₂可減少z，且輕易得到螢光峰波長爲605nm以上之氮氧化物螢光體粉末。

[0072]原料之作爲鋁源之物質可舉氧化鋁、金屬鋁、氮化鋁氧化物爲例。可分別單獨地使用，亦可併用該等粉末。特佳的是氮化鋁(AlN)。藉由使用AlN可減少z，且輕

易得到螢光峰波長為605nm以上之氮氧化物螢光體粉末。

[0073]又，作為本發明之氮氧化物螢光體粉末之製造原料之氮化矽粉末的平均粒徑宜為 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $12.0\mu\text{m}$ 以下。更佳的是 $3.0\mu\text{m}$ 以上且 $12.0\mu\text{m}$ 以下。平均粒徑小於 $1.0\mu\text{m}$ 時有含氧量增加之傾向，且外部量子效率容易變小。平均粒徑超過 $12.0\mu\text{m}$ 時，製造困難且不實用。又，氮化矽粉末之平均粒徑係由該氮化矽粉末之掃描式電子顯微鏡照片測量。具體而言，在掃描式電子顯微鏡照片內畫圓，且就與該圓連接之各個粒子，決定內接於粒子之最大圓，且以該圓之直徑為該粒子之直徑，藉由獲得該等粒子直徑之平均算出粉末之平均粒徑。作為對象之測量粒子數可為大約50至150個。

[0074]又，氮化矽粉末之比表面積宜為 0.2 至 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。更佳的是 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。晶質氮化矽粉末之比表面積小於 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 時，製造上困難且不實用，且在元件化方面產生缺點。表面積超過 $3\text{m}^2/\text{g}$ 時，外部量子效率容易變小，故宜為 0.2 至 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 。又，比表面積係藉由島津公司製，FlowSorb2300型比表面積測量裝置(利用氮氣吸附法之BET法)測量。

[0075]用於製造本發明之氮氧化物螢光體粉末之氮化矽粉末，如上所述，可較佳地使用晶質氮化矽粉末，且宜為 α 型氮化矽粉末。

[0076]本發明在一方面，用於製造本發明之氮氧化物螢光體粉末之氮化矽粉末，可特別使用含氧量少之晶質氮

化矽粉末，且較佳地使用 α 型氮化矽粉末。作為習知螢光體原料之氮化矽粉末之含氧量係1.0至2.0質量%，且依據本發明藉由將含氧量少至0.2至0.9質量%之氮化矽粉末用於螢光體原料，可得到比習知 α 型矽鋁氮氧化物螢光體之螢光强度高之氮氧化物螢光體粉末。氮化矽中之氧含量宜為0.2至0.8質量%，更佳的氧量係0.2至0.4質量%。氧量小於0.2質量%時，製造上困難，且氧量超過0.9質量%時，本發明之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性難以得到顯著之提高。又，含氧之測量係藉由LECO公司製氧氮同時分析裝置測量。

[0077]可較佳地用於本發明之氮氧化物螢光體粉末製造用的氮化矽粉末可熱分解含氮矽烷化合物及/或非晶質(非晶形)氮化矽粉末而得到。含氮矽烷化合物可舉矽二醯亞胺($\text{Si}(\text{NH})_2$)、矽四醯胺、矽氮醯亞胺、矽氯醯亞胺等為例。該等係藉由習知之方法，例如，使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等之鹵化矽與氨以氣相反應之方法，使液狀前述鹵化矽與液體氨反應之方法等製造。

[0078]又，非晶質氮化矽粉末係使用藉由習知方法，例如，在氮或氨氣環境下在 1200°C 至 1460°C 範圍內之溫度加熱分解前述含氮矽烷化合物之方法，使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等之鹵化矽與氨在高溫下反應之方法製造者。非晶質氮化矽粉末及含氮矽烷化合物之平均粒徑通常係 0.003 至 $0.05\mu\text{m}$ 。

[0079]前述含氮矽烷化合物、非晶質氮化矽粉末容易

加水分解，且容易氧化，因此該等原料粉末之秤量係在惰性氣體環境中進行。又，可控制流通於用以加熱分解前述含氮矽烷化合物之加熱爐之氮氣中的氧濃度在0至2.0vol%之範圍內。將前述加熱分解含氮矽烷化合物時之環境中之氧濃度規定為，例如，100ppm以下，且最好10ppm以下等，得到低含氧量之非晶質氮化矽粉末。非晶質氮化矽粉末之含氧量越低，得到之晶質氮化矽粉末之含氧量亦越低。又，藉由改良反應容器材質及粉末處理機器中粉末與金屬互相磨擦之狀態的習知方法，可減少混入非晶質氮化矽粉末之金屬不純物至10ppm以下。

[0080]接著，在1300至1700°C之範圍內，在氮或氨氣環境下燒成含氮矽烷化合物及/或非晶質氮化矽粉末得到晶質氮化矽粉末。藉由控制燒成之條件(溫度及升溫速度)，控制粒徑。在本發明之情形下，為得到低氧之晶質氮化矽粉末，必須控制在由含氮矽烷化合物燒成非晶質氮化矽粉末時之氮氣環境燒成同時含有之氧。為得到大粒徑之晶質氮化矽粉末，必須在由非晶質氮化矽粉末燒成晶質氮化矽粉末時，以40°C/h以下之方式緩慢地升溫。如此得到之晶質氮化矽粉末係，如圖1所示，呈大一次粒子大致單分散之狀態，且幾乎沒有凝集粒子、融合粒子。得到之晶質氮化矽粉末係金屬不純物100ppm以下之高純度粉末。藉由酸洗淨該晶質氮化矽粉末等之化學處理，可得到低氧之晶質氮化矽粉末。如此，可得到本發明之氧量為0.2至0.9質量%之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末。

[0081]又，如此得到之氮化矽粉末係與藉由金屬矽之直接氮化法製造之氮化矽不同，不需要強力之粉碎，因此，具有不純物量為極少至100ppm以下之特徵。得到本發明之晶質氮化矽粉末包含之不純物(Al,Ca,Fe)係100ppm以下，最好是20ppm以下，且外部量子效率大之氮氧化物螢光體粉末，故是理想的。

[0082]上述低氧含量之氮化矽粉末原料一般可較佳地用於製造本發明之氮氧化物螢光體粉末。特別地，即使製造在前述組成式中， x_1 ， x_2 ， y ， z 係 $1.10 \leq x_1 + x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 之氮氧化物螢光體粉末亦是有用的。在該組成中，氮化矽粉末原料具有上述低含氧量，並且其平均粒徑宜在前述之 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $12.0\mu\text{m}$ ，更佳地是在 $3.0\mu\text{m}$ 以上且 $12.0\mu\text{m}$ 以下之範圍，且其比表面積宜在 0.2 至 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳的是在 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下之範圍。氮化矽粉末原料之氧含量、平均粒徑及比表面積在該範圍時，得到之氮氧化物螢光體粉末被 450nm 之波長的光激發而發光而發出螢光的峰波長在 605 至 615nm 之波長區域的螢光，且此時之外部量子效率為 54% 以上，故是理想的。

[0083]又，上述低含氧量氮化矽粉末原料亦在製造前述組成式中，前述 x_1 ， x_2 ， y ， z 係 $1.20 \leq x_1 + x_2 \leq 1.50$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.33$ ， $2.8 \leq y \leq 3.2$ ， $0.0 \leq z \leq 0.20$ 之氮氧化物螢光體粉末時特別有用。在該組成中，氮化矽粉末原料具有上述低含氧量，並且其平均粒徑宜在前述之 $1.0\mu\text{m}$ 以上且

12.0 μm ，更佳地是在3.0 μm 以上且12.0 μm 以下之範圍，且其比表面積宜在0.2至3.0 m^2/g ，更佳的是在0.2 m^2/g 以上且1.0 m^2/g 以下之範圍。氮化矽粉末原料之氧含量、平均粒徑及比表面積在該範圍時，得到之氮氧化物螢光體粉末以450nm之波長之光激發而發光而發出螢光的峰波長在610至615nm之波長區域的螢光，且此時之外部量子效率為60%以上，故是理想的。

[0084]就燒成而言，為達成促進燒結，且在更低溫生成 α 型矽鋁氮氧化物結晶相之目的，宜添加作為燒結助劑之含Li化合物。使用之含Li化合物可舉氧化鋰、碳酸鋰、金屬鋰、氮化鋰為例，且可分別地單獨使用，亦可併用該等之粉末。更佳地，使用氮化鋰時，螢光峰波長大。又，含Li化合物之添加量係，相對氮氧化物燒成物1mol，0.01至0.5mol作為Li元素是適當的。

[0085]混合作為矽源之物質、作為鎔源之物質、作為鈣源之物質、及作為鋁源之物質之方法沒有特別限制，可採用本身習知之方法，例如，乾式混合之方法、在與原料各成分實質不反應之惰性溶劑中濕式混合後去除溶劑之方法等。混合裝置可合適地使用V型混合機、搖動混合器、球磨機、振動磨機、媒體攪拌磨機等。

[0086]藉由在惰性氣體環境中，在1500至2000 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內燒成作為矽源之物質、作為鎔源之物質、作為鈣源之物質及作為鋁源之物質之混合物，可得到前述組成式所示之氮氧化物燒成物。低於1500 $^{\circ}\text{C}$ 時，需要長時間加熱

來生成 α 型矽鋁氮氧化物，並不實用。高於 2000°C 時，氮化矽及 α 型矽鋁氮氧化物昇華分解且生成游離之矽，因此無法得到高外部量子效率之氮氧化物螢光體粉末。如果可在惰性氣體環境中，在 1500 至 2000°C 之範圍內燒成，燒成使用之加熱爐沒有特別限制。例如，可使用高頻感應加熱方式或電阻加熱方式之批式電爐、旋窯、流動化燒成爐、推式電爐等。填充混合物之坩堝可使用BN製之坩堝、氮化矽製之坩堝、石墨製之坩堝、碳化矽製之坩堝。藉燒成得到之氮氧化物燒成物係凝集少，且分散性良好之粉體。

[0087]藉由上述燒成得到之氮氧化物燒成物亦可進一步熱處理。在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中，在 1100 至 1600°C 之範圍內熱處理得到之氮氧化物燒成物，藉此可得到被 450nm 之波長之光激發，而發射峰波長在 605nm 至 615nm 之寬波長區域的螢光時之外部量子效率特別高之氮氧化物螢光體粉末。為得到外部量子效率更高之氮氧化物螢光體粉末，宜令熱處理溫度在 1500 至 1600°C 之範圍內。熱處理溫度不足 1100°C 時，或超過 1600°C 時，得到之氮氧化物螢光體粉末之外部量子效率小。在進行熱處理時之最高溫度之保持時間，為得到高外部量子效率，特佳的是 0.5 小時以上。即使進行熱處理超過 4 小時，隨著時間延長外部量子效率之提高大略停止，或幾乎不變，因此在進行熱處理時之最高溫度之保持時間宜在 0.5 至 4 小時之範圍內。

[0088]如果可在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中，

在1100至1600°C之溫度範圍內熱處理，熱處理使用之加熱爐沒有特別限制。例如，可使用高頻感應加熱方式或電阻加熱方式之批式電爐、旋窯、流動化燒成爐、推式電爐等。填充混合物之坩堝可使用BN製之坩堝、氮化矽製之坩堝、石墨製之坩堝、碳化矽製之坩堝。

[0089]藉由前述在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中，在1100至1600°C之溫度範圍內熱處理，可提高本發明之氮氧化物螢光體粉末之外部量子效率及螢光峰波長之發光強度。

[0090]藉由上述燒成條件得到之氮氧化物燒成物，在一較佳態樣中，進一步在Li存在之條件下熱處理。在惰性氣體環境中，或在還原性氣體環境中，在1450°C至小於前述燒成溫度之溫度範圍內熱處理得到之氮氧化物燒成物，藉此得到Li含量係50至10000ppm之氮氧化物螢光體粉末，且可得到被450nm之波長之光激發，而發射峰波長在605nm至615nm之波長區域的螢光時之外部量子效率特別高之氮氧化物螢光體粉末。

[0091]在Li存在之條件下熱處理可舉例如：在中間物之氮氧化物燒成物中，混合Li化合物且熱處理之方法；在熱處理使用之坩堝中事先放入Li化合物，且在1200至1600°C之溫度範圍內燒成，並且使用該坩堝，熱處理中間物之氮氧化物燒成物之方法；在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中，同時地熱處理放入氮氧化物燒成物之坩堝及放入Li化合物之坩堝的方法等。Li化合物可舉碳酸鋰、氧化

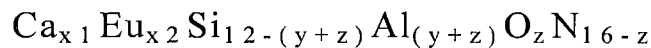
鋰、氮化鋰等爲例。又，在中間物之氮氧化物燒成物中混合Li化合物且熱處理之方法中，相對氮氧化物燒成物100g，添加之Li化合物量爲0.4g至18.5g是適當的。此外，在熱處理使用之坩堝中事先放入Li化合物，且在1200至1600°C之溫度範圍內燒成，並且使用該坩堝，熱處理中間物之氮氧化物燒成物之方法中，相對氮氧化物燒成物100g，Li化合物量爲0.4g至18.5g是適當的。

[0092]爲得到外部量子效率更高之氮氧化物螢光體粉末，宜令熱處理溫度在1450至1600°C之範圍內。熱處理溫度不足1450°C時，或超過1600°C時，得到之氮氧化物螢光體粉末之外部量子效率之改善幅度小。在進行熱處理時之最高溫度之保持時間，爲得到高外部量子效率，特佳的是0.5小時以上。即使進行熱處理超過4小時，隨著時間延長外部量子效率之提高大略停止，或幾乎不變，因此在進行熱處理時之最高溫度之保持時間宜在0.5至4小時之範圍內。

[0093]如果可在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中，在1450°C至小於前述燒成溫度之溫度範圍內熱處理，熱處理使用之加熱爐沒有特別限制。例如，可使用高頻感應加熱方式或電阻加熱方式之批式電爐、旋窯、流動化燒成爐、推式電爐等。填充混合物之坩堝可使用BN製之坩堝、氮化矽製之坩堝、石墨製之坩堝、碳化矽製之坩堝。

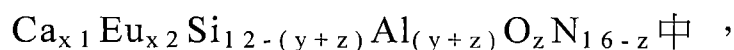
[0094]本發明之氮氧化物螢光體粉末之一較佳態樣係藉由前述之製造方法得到之螢光體粉末，更詳而言之，係

藉由混合作為矽源之物質、作為銻源之物質、作為鈣源之物質及作為鋁源之物質，且在惰性氣體環境中，在1500至2000°C之範圍內燒成，接著，在惰性氣體環境中或還原環境中，在1100至1600°C之範圍內熱處理而得到以下述組成式所示之氮氧化物螢光體粉末，組成式：



其中， $1.10 \leq x_1 + x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 。

[0095]本發明之氮氧化物螢光體粉末之另一較佳態樣係藉由前述之製造方法得到之螢光體粉末，更詳而言之，係藉由混合作為矽源之物質、作為銻源之物質、作為鈣源之物質及作為鋁源之物質，且在惰性氣體環境中，在1500至2000°C之範圍內燒成，接著，在Li存在之條件下，在惰性氣體環境中，或還原環境中，在1450°C至小於前述燒成溫度之溫度熱處理而得到以下述組成式所示，且進一步含有50至10000ppm之Li之含有 α 型矽鋁氮氧化物及氮化鋁的氮氧化物螢光體粉末，組成式：



其中 $1.10 \leq x_1 + x_2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$ 。

實施例

[0096]以下，列舉具體例，更詳細說明本發明。

[0097](實施例1)

將氮化矽、氮化銻、氮化鋁及氮化鈣，以成爲表1之氮

氧化物之設計組成之方式在經氮沖洗之套手工具箱內秤量，且使用乾式振動磨機混合，得到混合粉末。氮化矽粉末之比表面積、平均粒徑及氧量分別係 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ 及 0.29 質量%。將得到之混合粉末放入氮化矽製之坩堝中，且置入石墨電阻加熱式電爐，在一面使氮於電爐內流通，一面保持常壓之狀態下，升溫至 1725°C 後，在 1725°C 保持12小時，得到氮氧化物燒成物。

[0098] 壓碎得到之氮氧化物燒成物且藉分級得到粒徑5至 $20\mu\text{m}$ 之粉末後，將得到之粉末放入氧化鋁坩堝中，且置入石墨電阻加熱式電爐，在一面使氮於電爐內流通，一面保持常壓之狀態下，升溫至 1600°C 後，在 1600°C 保持1小時，得到本發明之氮氧化物螢光體粉末。

[0099] 得到之氮氧化物螢光體粉末之 D_{50} 係 $17.8\mu\text{m}$ ，且比表面積係 $0.24\text{m}^2/\text{g}$ 。本發明之氮氧化物螢光體粉末之 D_{50} 係藉雷射繞射/散射式粒徑分布測量裝置測量之粒徑分布曲線中之50%徑。又，前述氮氧化物螢光體粉末之比表面積係藉由島津公司製FlowSorb2300型比表面積測量裝置，且利用氮氣吸附法之BET法測量。

[0100] 又，進行得到之氮氧化物螢光體粉末之XRD測量。氮氧化物螢光體粉末係由 α 型矽鋁氮氧化物結晶相構成。

[0101] 又，為評價得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性，使用在日本分光製FP-6500中組合積分球之固體量子效率測量裝置，測量激發波長 450nm 之螢光光譜，同時測量

吸收率及內部量子效率。由得到之螢光光譜導出螢光峰波長及其波長之發光強度，且由吸收率及內部量子效率算出外部量子效率。又，作為亮度指標之相對螢光強度係以市售YAG：Ce系螢光體(Kasei Optonix公司製P46Y3)之同激發波長之發光光譜的最高強度值為100%時之螢光峰波長的發光強度相對值。實施例1之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性之評價結果、比表面積及 D_{50} 係顯示於表2。

[0102](實施例2至15)

除了以氮氧化物螢光體粉末成為表1之設計組成之方式，秤量混合實施例2至15之原料粉末以外，藉與實施例1同樣之方法得到氮氧化物螢光體粉末。藉與實施例1同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表2。又，實施例4及後述比較例1、2之發光光譜顯示於圖2中。可了解實施例4之螢光峰波長係610.0nm時，與比較例1之596.5nm、比較例2之602.5nm比較，大幅長波長化。

[0103]又，實施例4之氮氧化物螢光體粉末之掃描式電子顯微鏡照片顯示於圖3。由圖可知，成為粒徑比較齊一，且凝集少之螢光體粉末。又，在圖4中，顯示實施例4之XRD圖像。由圖明顯可知，由 α 型矽鋁氮氧化物結晶相單相構成。

[0104]又，由表1及表2可知，如實施例4、5、7、8、10、11所示，在前述通式中， $1.20 \leq x_1 + x_2 \leq 1.50$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.33$ ， $2.8 \leq y \leq 3.2$ ， $0.0 \leq z \leq 0.20$ 之範圍之氮氧化物

螢光體粉末係螢光峰波長為610nm至615nm之長波長螢光峰波長，且具有60%以上之特大外部量子效率。

[0105](實施例16至19)

除了以氮氧化物螢光體粉末成爲表1之設計組成之方式，使用氮化矽、氮化鋁、氧化鋁、氮化鈣、碳酸鈣、氧化鎘作爲原料粉末以外，藉與實施例1同樣之方法得到氮氧化物螢光體粉末。藉與實施例1同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表2。

[0106]如實施例16所示，可知在前述通式中， $1.20 \leq x_1 + x_2 \leq 1.50$ ， $0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.33$ ， $2.8 \leq y \leq 3.2$ ， $0.0 \leq z \leq 0.20$ 之範圍之氮氧化物螢光體粉末係螢光峰波長為610nm至615nm之長波長螢光峰波長，且具有60%以上之特大外部量子效率。

[0107](比較例1至11)

除了以氮氧化物螢光體粉末成爲表1之設計組成之方式，秤量混合比較例1至11之原料粉末以外，藉與實施例1同樣之方法得到氮氧化物螢光體粉末。藉與實施例1同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表2。

[0108](比較例12、13)

除了以氮氧化物螢光體粉末成爲表1之設計組成之方式，使用氮化矽、氮化鋁、氧化鋁、碳酸鈣、氧化鎘作爲原料粉末以外，藉與實施例1同樣之方法得到氮氧化物螢光

體粉末。藉與實施例1同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表2。

[0109](實施例20)

除了令原料之氮化矽粉末之氧量為0.75質量%以外，藉與實施例4同樣之方法得到氮氧化物螢光體粉末。藉與實施例4同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表3。可了解的是相對氮化矽粉末之氧量係0.29質量%之實施例4之熱處理後之外部量子效率63.8%，氧量係0.75質量%之實施例20之外部量子效率為小至59.7%。

[0110](實施例21至26)

除了使用記載於表3之原料之氮化矽粉末之比表面積、平均粒徑、氧量之氮化矽粉末以外，藉與實施例4同樣之方法得到氮氧化物螢光體粉末。藉與實施例4同樣之方法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之螢光特性、比表面積及 D_{50} 。其結果記載於表3。由表可知，氮化矽粉末之含氧量係0.2至0.9質量%，平均粒徑係1.0至12.0 μm ，且比表面積係3.0 m^2/g 以下時，外部量子效率特別大。

[0111][表1]

	x1	x2	y	z	x1+x2	x2/x1
實施例1	1.022	0.185	2.60	0.00	1.207	0.182
實施例2	0.876	0.283	2.60	0.00	1.159	0.322
實施例3	0.769	0.354	2.60	0.00	1.123	0.461
實施例4	1.100	0.200	2.80	0.00	1.300	0.182
實施例5	0.943	0.304	2.80	0.00	1.248	0.323
實施例6	0.828	0.382	2.80	0.00	1.209	0.461
實施例7	1.179	0.214	3.00	0.00	1.393	0.182
實施例8	1.011	0.326	3.00	0.00	1.337	0.323
實施例9	0.887	0.409	3.00	0.00	1.296	0.461
實施例10	1.257	0.229	3.20	0.00	1.486	0.182
實施例11	1.078	0.347	3.20	0.00	1.425	0.322
實施例12	0.946	0.437	3.20	0.00	1.383	0.461
實施例13	1.414	0.257	3.60	0.00	1.671	0.182
實施例14	1.212	0.391	3.60	0.00	1.603	0.322
實施例15	1.065	0.491	3.60	0.00	1.556	0.461
實施例16	1.011	0.326	3.00	0.20	1.337	0.323
實施例17	1.011	0.326	3.00	0.30	1.337	0.323
實施例18	1.011	0.326	3.00	0.50	1.337	0.323
實施例19	1.011	0.326	3.00	1.00	1.337	0.323
比較例1	1.310	0.060	2.80	0.30	1.370	0.046
比較例2	1.250	0.100	2.80	0.00	1.350	0.080
比較例3	1.124	0.184	2.80	0.00	1.308	0.163
比較例4	1.378	0.148	3.20	0.00	1.526	0.107
比較例5	1.285	0.210	3.20	0.00	1.495	0.163
比較例6	0.821	0.520	3.20	0.00	1.341	0.634
比較例7	0.640	0.640	3.20	0.00	1.280	1.000
比較例8	0.943	0.171	2.40	0.00	1.114	0.182
比較例9	0.980	0.147	2.40	0.00	1.127	0.149
比較例10	1.493	0.271	3.80	0.00	1.764	0.182
比較例11	1.552	0.232	3.80	0.00	1.784	0.149
比較例12	1.011	0.326	3.00	1.10	1.337	0.323
比較例13	1.011	0.326	3.00	1.50	1.337	0.323

[0112][表2]

	峰波長 [nm]	相對螢 光強度 [%]	吸收率 [%]	外部量 子效率 [%]	內部量 子效率 [%]	比表面積 [m ² /g]	D ₅₀ [μm]
實施例1	607.5	176	84.7	57.1	67.4	0.24	17.8
實施例2	609.5	173	85.3	56.3	66.0	0.26	16.7
實施例3	611.5	168	86.0	54.9	63.9	0.24	17.8
實施例4	610.0	188	84.7	63.8	75.3	0.29	15.2
實施例5	611.5	184	85.3	62.7	73.6	0.26	16.7
實施例6	612.0	178	86.0	59.4	69.1	0.24	17.8
實施例7	610.5	186	85.3	63.3	74.2	0.27	16.2
實施例8	612.5	183	86.3	62.5	72.4	0.29	15.2
實施例9	613.0	176	86.4	59.1	68.4	0.26	16.7
實施例10	611.5	178	85.6	60.9	71.2	0.25	17.3
實施例11	612.5	175	85.2	60.4	70.9	0.28	15.7
實施例12	613.5	170	85.5	58.9	68.9	0.26	16.7
實施例13	612.5	172	84.0	56.0	66.7	0.25	17.3
實施例14	614.0	166	83.8	54.4	64.9	0.24	17.8
實施例15	615.0	165	84.2	54.1	64.3	0.27	16.2
實施例16	611.5	181	85.9	62.4	72.7	0.23	18.4
實施例17	610.0	172	84.1	57.7	68.6	0.24	17.8
實施例18	608.5	168	83.7	54.9	65.6	0.26	16.7
實施例19	605.5	164	81.5	53.8	66.0	0.30	14.7
比較例1	596.5	169	82.8	55.2	66.7	0.30	14.7
比較例2	600.5	164	83.6	51.2	61.3	0.28	15.0
比較例3	604.5	173	83.3	56.3	67.6	0.29	15.2
比較例4	602.5	186	83.6	60.7	72.6	0.26	16.7
比較例5	604.5	183	86.2	61.9	71.8	0.27	16.2
比較例6	615.5	134	84.8	45.6	53.7	0.23	18.4
比較例7	616.5	88	85.1	32.9	38.7	0.24	17.8
比較例8	604.5	165	77.4	54.1	69.9	0.26	16.7
比較例9	603.5	170	77.4	55.5	71.7	0.26	16.7
比較例10	615.5	146	85.3	48.9	57.3	0.26	16.7
比較例11	613.0	141	86.0	47.5	55.2	0.30	14.7
比較例12	604.5	159	79.9	59.1	74.0	0.27	16.2
比較例13	602.0	157	77.2	51.9	67.2	0.23	18.4

[0113][表3]

	氮化矽粉末(原料)			螢光特性(熱處理前)				螢光特性(熱處理後)				氮氧化物螢光體粉末			
	比表面積 [m ² /g]	平均粒徑 [μm]	氧量 [質量 %]	峰波長 [nm]	相對螢光 強度 [%]	吸收率 [%]	外部量子 效率 [%]	內部量子 效率 [%]	峰波長 [nm]	相對螢光 強度 [%]	吸收率 [%]	外部量子 效率 [%]	內部量子 效率 [%]	比表面積 [m ² /g]	D ₅₀ [μm]
實施例4	0.3	8.0	0.29	610.5	106	86.2	37.9	44.0	610.0	188	84.7	63.8	75.3	0.29	15.2
實施例20	0.3	8.0	0.75	609.5	102	83.3	36.8	44.2	608.5	177	83.8	59.7	71.3	0.27	16.2
實施例21	1.0	3.0	0.34	611.0	100	84.3	36.2	43.0	610.5	183	83.2	61.0	73.4	0.30	14.7
實施例22	1.0	3.0	0.72	610.5	76	83.3	29.6	35.6	609.5	174	82.9	57.4	69.3	0.31	14.3
實施例23	2.5	1.5	0.53	610.5	102	84.1	36.8	43.7	610.0	178	83.3	58.5	70.2	0.29	15.2
實施例24	2.5	1.5	0.73	610.0	99	83.4	36.0	43.1	609.0	174	82.2	56.6	68.8	0.30	14.7
實施例25	10	0.2	0.89	610.5	92	83.9	34.0	40.6	609.5	163	83.1	54.4	65.4	0.33	13.4
實施例26	10	0.2	1.12	609.0	89	82.7	33.1	40.0	608.5	160	82.4	52.6	63.9	0.32	13.8

[0114](實施例27至32)

藉與實施例4同樣之方法製作氮氧化物燒成物。壓碎得到之氮氧化物燒成物且藉分級得到粒徑5至20μm之粉末後，對得到之粉末100g，添加表4所示之量之Li₂O，且藉研鉢混合。將該混合物放入氧化鋁坩堝中，且置入石墨電阻加熱式電爐，在一面使氮於電爐內流通，一面保持常壓之狀態下升溫至1600℃後，在1600℃保持1小時，得到由含有Li之α型矽鋁氮氧化物螢光體構成之氮氧化物螢光體。

[0115]藉ICP-AES分析法測量得到之氮氧化物螢光體粉末之Li含量。氮氧化物螢光體粉末包含之Li量記載於表4。由表4可知，Li含量在50至1000ppm之範圍內時，外部量子效率更提高，故特別好。

[表4]

表4

	Li ₂ O添加量*1 [g]	Li含量(熱處理後) [ppm]	螢光特性(熱處理後)				
			峰波長 [nm]	相對螢光強度 [%]	吸收率 [%]	外部量子效率 [%]	內部量子效率 [%]
實施例4	—	<10	610.0	188	84.7	63.8	75.3
實施例27	0.10	68	610.0	197	85.0	65.2	76.7
實施例28	0.20	114	610.5	207	84.9	67.2	79.1
實施例29	0.45	225	611.0	201	85.1	66.0	77.5
實施例30	1.35	579	610.5	194	84.5	64.4	76.2
實施例31	2.03	997	610.0	188	84.3	63.2	75.0
實施例32	3.86	1675	609.5	177	84.7	60.8	71.8

*1：對氮氧化物燒成物100g之Li₂O添加量

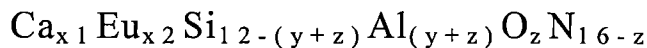
【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種氮氧化物螢光體粉末，係以下述組成式所示之由 α 型矽鋁氮氧化物所構成者，

組成式：

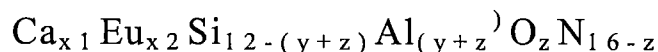


(但是，式中， $x1$ ， $x2$ ， y ， z 係 $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ， $0.18 \leq x2/x1 \leq 0.47$ ， $2.6 \leq y \leq 3.6$ ， $0.0 \leq z \leq 1.0$)。

2. 如請求項1之氮氧化物螢光體粉末，其藉由被450nm之波長的光激發，而發射峰波長在605nm至615nm之波長區域的螢光，且此時之外部量子效率係54%以上。
3. 如請求項1或2之氮氧化物螢光體粉末，其藉雷射繞射/散射式粒徑分布測量裝置測出之粒徑分布曲線中的50%徑(D_{50})係10.0至20.0 μm ，且，比表面積係0.2至0.6 m^2/g 。
4. 如請求項1或2之氮氧化物螢光體粉末，其中氮氧化物螢光體粉末更包含50至10,000ppm之Li。
5. 一種氮氧化物螢光體粉末之製造方法，該氮氧化物螢光體粉末係如請求項1至3中任一項所記載者；該製造方法之特徵在於具有下述步驟：

第一步驟，為使成為以下述組成式所示之組成，

組成式：



(但是，式中， $x1$ ， $x2$ ， y ， z 係 $1.10 \leq x1+x2 \leq 1.70$ ，

$$0.18 \leq x_2/x_1 \leq 0.47, 2.6 \leq y \leq 3.6, 0.0 \leq z \leq 1.0),$$

混合成爲矽源之物質、成爲鋁源之物質、成爲鈣源之物質、及成爲鎔源之物質，且在惰性氣體環境中，在1500至2000°C之範圍內燒成，藉此得到前述通式所示之氮氧化物燒成物；及

第二步驟，係熱處理前述氮氧化物燒成物，且

該熱處理是在惰性氣體環境中或還原性氣體環境中，在1100至1600°C之範圍內進行，或者

在惰性氣體環境中或在還原性氣體環境中，在1450°C至小於前述燒成溫度之溫度，於Li存在之條件下進行。

6. 如請求項5之氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其中前述成爲矽源之物質係氮化矽粉末，且前述氮化矽粉末之含氧量係0.2至0.9質量%，平均粒徑爲1.0至12.0 μm ，比表面積爲0.2至3.0 m^2/g 。
7. 如請求項5或6之氮氧化物螢光體粉末之製造方法，其係藉前述第二步驟之熱處理，得到包含50至10,000ppm之Li的氮氧化物螢光體粉末。

圖式

1/2

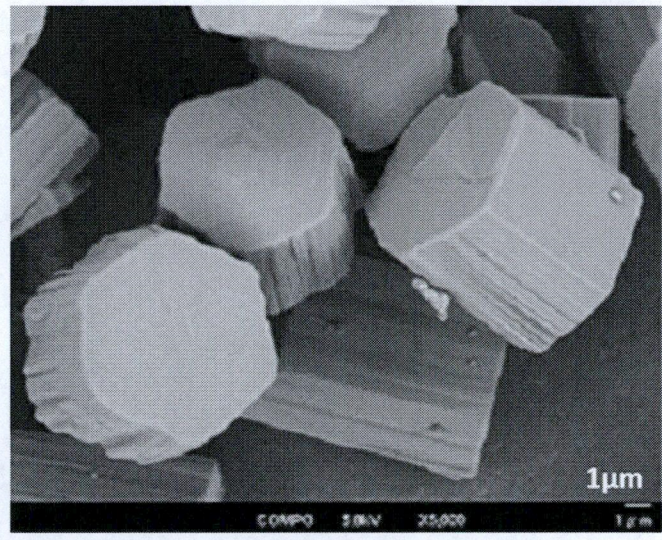


圖1

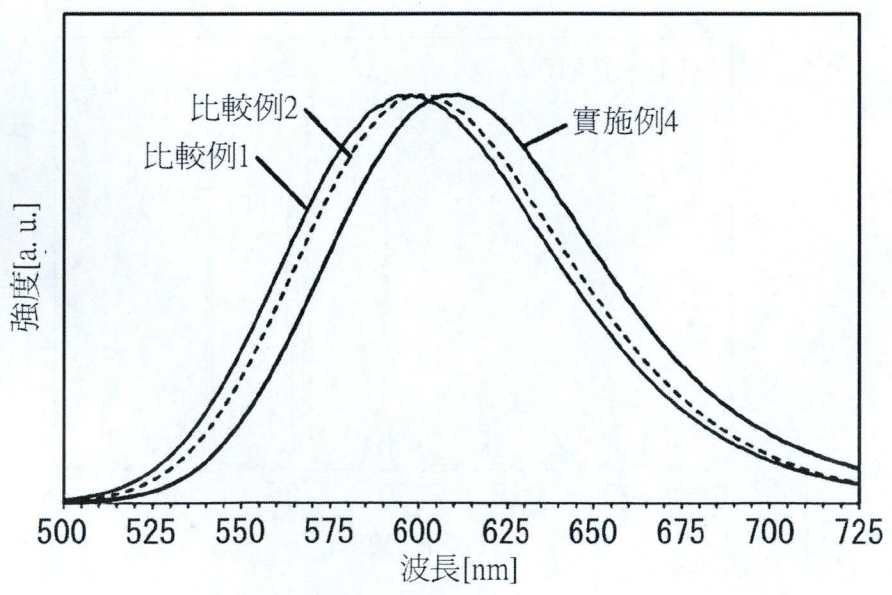


圖2

2/2

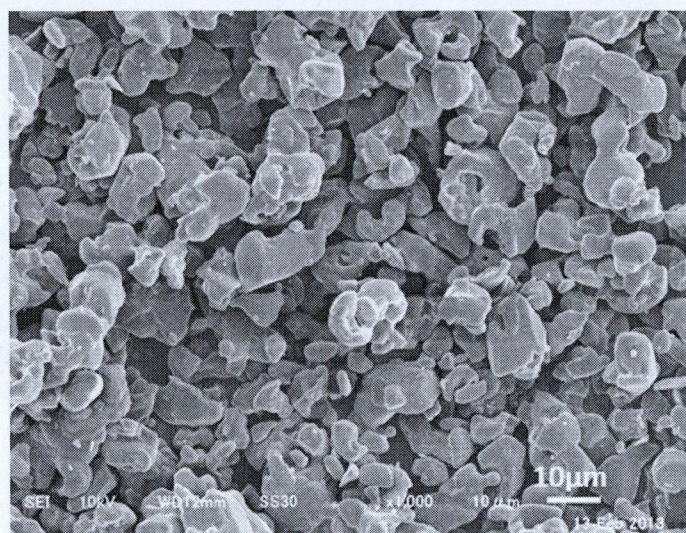


圖3

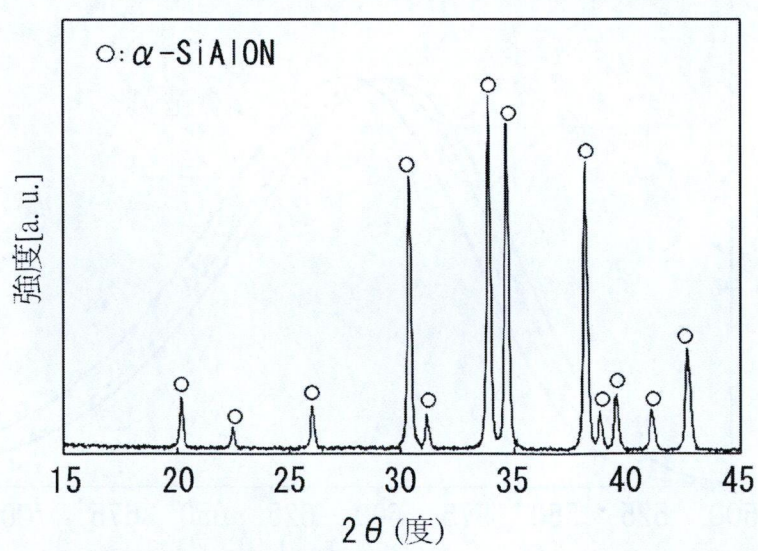


圖4