202346539

(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 202346539 A

(43)公開日： 中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：112109241 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl.： *C09K11/80 (2006.01)* *H01L33/50 (2010.01)*

(30)優先權：2022/03/15 日本 2022-040209

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
日本

(72)發明人：田中萌子 TANAKA, MOEKO (JP) ；野見山智宏 TOMOHIRO, NOMIYAMA (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

螢光體粉末、螢光體粉末之製造方法、及發光裝置

(57)摘要

本揭示之一態樣提供一種螢光體粉末，包含螢光體粒子，該螢光體粒子之主結晶相具有與 $CaAlSiN_3$ 相同的結晶結構，並以通式：$(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$ 表示，通式中，x 及 y 滿足 $0.0100 \leqq x \leqq 0.0300$ 及 $0.0500 \leqq y \leqq 0.0900$。

One aspect of the invention provides a phosphor powder containing phosphor particles having a primary crystal phase with the same crystal structure as $CaAlSiN_3$ and represented by the general formula $(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N,O)_3$ (wherein x and y in the general formula satisfy 0.0100 x 0.0300 and 0.0500 y 0.0900).

202345458
202346959
專利案號：112109241

【發明摘要】

【中文發明名稱】

螢光體粉末、螢光體粉末之製造方法、及發光裝置

【英文發明名稱】

PHOSPHOR POWDER, METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR POWDER, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

【中文】

本揭示之一態樣提供一種螢光體粉末，包含螢光體粒子，該螢光體粒子之主結晶相具有與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構，並以通式：$(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$表示，通式中，x及y滿足$0.0100 \leqq x \leqq 0.0300$及$0.0500 \leqq y \leqq 0.0900$。

【英文】

One aspect of the invention provides a phosphor powder containing phosphor particles having a primary crystal phase with the same crystal structure as $CaAlSiN_3$ and represented by the general formula $(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N,O)_3$ (wherein x and y in the general formula satisfy $0.0100 \leq x \leq 0.0300$ and $0.0500 \leq y \leq 0.0900$).

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】　無

【特徵化學式】　無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

螢光體粉末、螢光體粉末之製造方法、及發光裝置

【英文發明名稱】

PHOSPHOR POWDER, METHOD FOR PRODUCING PHOSPHOR POWDER, AND LIGHT-EMITTING DEVICE

【技術領域】

【0001】

本揭示係關於螢光體粉末、螢光體粉末之製造方法、及發光裝置。

【先前技術】

【0002】

具有發光二極體等發光元件之發光裝置，使用於一般照明、液晶顯示器用之背光、及LED顯示器等。LED顯示器中，例如使用具有：會發出藍色光之發光元件、及會吸收來自發光元件之一次光並發出波長相異之光之波長轉換體的發光元件。並且，就波長轉換體而言，例如使用紅色螢光體及綠色螢光體等各種螢光體。

【0003】

就紅色螢光體而言，已知有CASN螢光體及SCASN螢光體等CASN系螢光體(例如專利文獻1等)。這些CASN系螢光體一般係藉由將含有：銪氧化物或銪氮化物，及鈣氮化物、矽氮化物、和鋁氮化物的原料粉末予以加熱來合成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1:國際公報第2005/052087號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】

考量獲得顏色再現性高之LED顯示器之觀點，就綠色螢光體及紅色螢光體而言，使用在各自的波長域具有發光峰值波長且呈現充分發光強度之螢光體為重要。如Micro LED顯示器般，在藍色LED上配置填充有綠色螢光體或紅色螢光體之硬化樹脂層，並藉由以藍色一次光作為激發光之波長轉換來達成多色化時，上述硬化樹脂層需要追求高色域化。

【0006】

關於紅色螢光體，由於螢光體之發光光譜往長波長域位移，紅色感加深，與人眼視效函數曲線之重疊減少，因此有明亮度不足之傾向。也就是說，在紅色螢光體中，為了提高使用其之發光裝置之演色性而追求紅色感、以及追求明亮度這兩者之間，有難以兼顧的特性。

【0007】

本揭示之目的，在於提供可發出具有充分紅色感之螢光同時呈現優異明亮度之螢光體粉末、及其製造方法。本揭示之目的，也在於使用上述螢光體粉末來提供可發揮優異演色性之發光裝置。

[解決課題之手段]

【0008】

本揭示之一態樣，提供一種螢光體粉末，包含螢光體粒子，該螢光體粒子之主結晶相具有與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構，並以通式：(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y) AlSi(N, O)$_3$表示，通式中，x及y滿足0.0100≦x≦0.0300、及0.0500≦y≦0.0900。

【0009】

上述螢光體粉末，由於含有主結晶具有與$CaAlSiN_3$相同結晶結構的螢光體粒子，而可作為紅色螢光體發揮功能。並且，上述螢光體粉末，藉由將鍶(Sr)、鈣(Ca)及銪(Eu)之元素比設在上述預定範圍內，可發出具有充分紅色感的螢光，同時呈現優異的明亮度。能獲得如此效果的理由並未確定，但本案發明者們推測如下。首先，SCASN螢光體中，當組成式中之鈣的含有率變小(亦即，當晶格中之鈣位的一部分被替換成其他元素之比例提高)，發光光譜之半峰寬變窄，亮度提升，但有發光峰值波長往短波長側位移，螢光的紅色感降低之傾向。另一方面，當SCASN螢光體中組成式中之銪的含有率變大，伴隨銪的增加而發生濃度淬滅，發光效率降低，但有發光峰值波長往長波長側位移之傾向。推測由於鍶、鈣及銪係在晶格中共用相同位置的元素，因此在上述螢光體粉末中，藉由使組成式中之鍶、鈣及銪的比例滿足上述x及y之特定範圍，可提升發光亮度、及調整波長位置，藉此可增加與人眼視效函數曲線之重疊，並在使發光峰值位置停留在帶有充分紅色感的波長域之同時，提升發光強度。

【0010】

上述螢光體粉末，在照射波長455nm之光時之發光峰值波長可為635nm以上。藉由發光峰值波長為635nm以上，上述螢光體粉末可更理想地使用作為能發出更優異紅色感之螢光之紅色螢光體。

【0011】

本揭示之一態樣，提供一種發光裝置，具備：發出一次光的發光元件；及吸收上述一次光之一部分並發出具有比一次光之波長更長的波長之二次光的波長轉換體；上述波長轉換體含有上述螢光體粉末。

【0012】

上述發光裝置由於包含上述螢光體粉末，可發揮優異的演色性。上述發光裝置由於包含上述螢光體粉末，可期待能呈現充分的明亮度。

【0013】

本揭示之一態樣，提供一種螢光體粉末之製造方法，包括：煅燒步驟，藉由將含有：含鍶源、鈣源、鋁源、矽源、氮源、及銪源之原料粉末、及由CASN系化合物構成之成核劑的混合粉末予以加熱處理來獲得煅燒物；退火步驟，藉由將上述煅燒物以比起上述煅燒步驟中之加熱處理之溫度更低的溫度予以加熱處理來獲得退火處理物；上述原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值超過1.0000，按鋁之物質量為基準，鈣之物質量為0.0050以上，且銪之物質量為0.0880以下。

【0014】

上述螢光體粉末之製造方法，藉由在原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值超過1，且鈣及銪之物質量調整為預定之範圍內，此外，在成核劑存在的狀況下進行煅燒而構成所期望的粒子，藉此可製備以上述通式表示之螢光體粉末。至今為止，CASN系螢光體之製造中，普遍配合目的組成而進行原料混合，此時，會調整摻合比例而使鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值為1。例如，增加鈣量，而使上述比值偏離1時，會導致異相的生成，並導致發光效率降低。對此，藉由將鈣及銪之摻合量調整為預定之範圍內，可抑制上述異相的產生，發現藉由本揭示之製造方法，可製造上述螢光體。

[發明之效果]

【0015】

依據本揭示，可提供可發出具有充分紅色感之螢光同時呈現優異明亮度之螢光體粉末、及其製造方法。依據本揭示，亦可提供使用上述螢光體粉末而可發揮優異演色性之發光裝置。

【圖式簡單說明】

【0016】

[圖1]圖1係呈現視效函數曲線與SCASN螢光體之發光光譜的關係之示意圖。

【實施方式】

【0017】

以下說明本揭示之實施形態。惟，以下實施形態僅為用以說明本揭示的例示，本揭示並不受以下內容所限定。

【0018】

本說明書中例示的材料，若無特別說明，則可單獨使用1種或組合使用2種以上。組成物中之各成分之含量，在相當於該組成物中之各成分的物質存在有複數種之情況下，若無特別說明，則係指組成物中存在的該複數種物質之合計量。

【0019】

螢光體粉末之一實施形態，包含螢光體粒子，該螢光體粒子的主結晶相具有與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構，並以通式：$(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)\ AlSi(N, O)_3$表示，通式中，x及y滿足$0.0100 \leqq x \leqq 0.0300$、及$0.0500 \leqq y \leqq 0.0900$。通式$(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$中，x之值例如可為0.0105以上、0.0108以上、0.0110以上、或0.0117

以上，可為0.0280以下、0.0250以下、或0.0240以下。y之值例如可為0.0600以上、0.0700以上、或0.0750以上，可為0.0880以下、或0.0850以下。螢光體粉末表示螢光體粒子之集合。上述螢光體粒子可為CASN螢光體，亦可為SCASN螢光體。

【0020】

螢光體粒子之結晶結構可利用粉末X射線繞射法來確認。又，螢光體粒子之組成中之鍶(Sr)、鈣(Ca)、銪(Eu)、鋁(Al)、及矽(Si)之含量，可藉由將測定對象進行加壓酸分解並製備試樣溶液，並使用ICP發光分光分析裝置對其進行定量分析以決定。

【0021】

上述螢光體粉末之發光峰值波長之下限值，例如可為635nm以上、636nm以上、637nm以上、超過637nm、或638nm以上。藉由使發光峰值波長之下限值在上述範圍內，上述螢光體粉末可更理想地使用作為更能發揮優異紅色感傾向的紅色螢光體。上述螢光體粉末之發光峰值波長之上限值，例如可為645nm以下、642nm以下、640nm以下、未達640nm、或639nm以下。藉由使發光峰值波長之上限值在上述範圍內，可更增加上述螢光體粉末之發光光譜與人眼視效函數曲線的重疊，並可更理想地使用作為明亮度優異的紅色螢光體。上述螢光體粉末之發光峰值波長可在上述範圍內進行調整，例如可為635~645nm。

【0022】

上述螢光體粉末之發光峰值波長之半峰寬，相較為小。上述螢光體粉末之發光峰值波長之半峰寬之上限值，例如可為75.0nm以下、74.8nm以下、74.6nm以下、74.5nm以下、74.4nm以下、未達74.4nm、或74.3nm以下。藉由使上述半峰寬之上限值在上述範圍內，可更提升螢光體粉末之發光亮度。上述螢光體粉末之發光峰值波長之半峰寬之下限值，例如可為70.0nm以上、71.0nm以上、72.0nm以上、73.0nm以上、或73.5nm以上。藉由使上述半峰寬之下限值在上述

範圍內，可實現紅色感更優異的發光。上述螢光體粉末之發光峰值波長之半峰寬可在上述範圍內，例如可為70.0~75.0nm、或73.5~74.3nm。

【0023】

本說明書中，螢光體之發光峰值波長係指藉由照射波長455nm之光時之螢光光譜測定而決定的值。本說明書中，半峰寬係指半峰全幅(Full Width at Half Maximum: FWHM)，可由在照射波長455nm之光時藉由螢光光譜測定而得之螢光光譜來決定。

【0024】

螢光體粉末之平均粒徑之上限值，例如可為40.0μm以下、30.0μm以下、或25.0μm以下。藉由使上述平均粒徑之上限值在上述範圍內，於LED發光面使用螢光體粉末時，可抑制發光色之色度的變異。螢光體粉末之平均粒徑之下限值，例如可為0.1μm以上、0.5μm以上、或1.0μm以上。藉由使上述平均粒徑之下限值在上述範圍內，更可抑制亮度降低。螢光體粉末之平均粒徑可在上述範圍內進行調整，例如可設為0.1~40.0μm、0.5~30.0μm、或1.0~25.0μm。

【0025】

本說明書中之平均粒徑，係指在利用雷射繞射散射法進行測定之體積基準之粒徑分布曲線中，從小粒徑算起的累計值達全體的50%時之粒徑(D50、中位粒徑)。關於螢光體粉末之粒徑之分布曲線，係依循JIS R 1629:1997「雷射繞射散射法所為之精密陶瓷(Fine Ceramics)原料之粒徑分布測定方法」中記載的雷射繞射散射法所為之粒徑分布測定方法來進行。測定中可使用粒徑分布測定裝置。具體而言，首先，將成為測定對象之螢光體粉末0.1g投入離子交換水100mL中，添加少量六偏磷酸鈉，使用超音波均質機進行分散處理3分鐘後作為測定樣本，使用粒徑分布測定裝置測定粒度，從獲得的粒度分布決定D50。D50亦被稱作中位粒徑。又，就粒徑分布測定裝置而言，可使用例如Microtrac BEL股份有限公

司製之「Microtrac MT3300EX II」(製品名)。就超音波均質機而言，可使用例如日本精機製作所股份有限公司製之「Ultrasonic Homogenizer US-150E」(製品名，晶片尺寸：φ20mm、Amplitude：100%、震盪頻率：19.5KHz、振幅：約31μm)。

【0026】

上述螢光體粉末可發出具有充分紅色感的螢光同時呈現優異的明亮度，因此可理想地使用作為使用於LED等發光裝置及顯示裝置等之螢光體。如此般獲得之發光裝置等可呈現優異的演色性及充分的明亮度。

【0027】

上述螢光體粉末例如可利用以下方法進行製造。螢光體粉末之製造方法之一實施形態，包括：煅燒步驟，藉由將含有：含鍶源、鈣源、鋁源、矽源、氮源、及銪源之原料粉末、及由CASN系化合物構成之成核劑的混合粉末予以加熱處理來獲得煅燒物；退火步驟，藉由將上述煅燒物以比起上述煅燒步驟中之加熱處理之溫度更低的溫度予以加熱處理來獲得退火處理物。

【0028】

鍶源、鈣源、鋁源、矽源、氮源、及銪源，分別係指會成為鍶(Sr)、鈣(Ca)、鋁(AI)、矽(Si)、氮(N)及銪(Eu)之供給源之化合物或單體。又，就鍶源而言，使用例如氮化鍶時，氮化鍶為鍶源同時亦為氮源。

【0029】

鍶化合物可舉例如氮化鍶(Sr_3N_2)、氧化鍶(SrO)、及氫氧化鍶($Sr(OH)_2$)等。

【0030】

鈣化合物可舉例如氮化鈣(Ca_3N_2)、氧化鈣(CaO)、及氫氧化鈣($Ca(OH)_2$)等。

【0031】

鋁化合物可舉例如氮化鋁(AIN)、氧化鋁(Al_2O_3)、及氫氧化鋁($AI(OH)_3$)等。

【0032】

矽化合物可舉例如氮化矽(Si_3N_4)及氧化矽(SiO_2)等。就氮化矽而言，宜使用α分率高者。氮化矽之α分率例如可為80質量%以上、90質量%以上、或95質量%以上。氮化矽之α分率若在上述範圍內，則可促進無機化合物之一次粒子的成長。

【0033】

銪源，係指會成為銪之供給源之化合物或單體。就具有銪作為構成元素之化合物(銪化合物)而言，例如可為氮化物、氧化物、氮氧化物、及氫氧化物中之任一項，宜為氧化物。

【0034】

銪化合物可舉例如銪之氧化物(氧化銪)、銪之氮化物(氮化銪)、及銪之鹵化物等。銪之鹵化物可舉例如氟化銪、氯化銪、溴化銪、及碘化銪等。銪之化合物宜含有氧化銪。銪之化合物中之銪的價數可為2價或3價，宜為2價。

【0035】

上述原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值超過1.0000，按鋁之物質量為基準，鈣之物質量為0.0050以上，且銪之物質量為0.0880以下。

【0036】

上述原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值之下限值，例如可為1.0200以上、1.0300以上、1.0400以上、1.0450以上、或1.0500以上。藉由使上述比值之下限值在上述範圍內，能以更高水準兼顧獲得之螢光體粉末所發出的螢光光譜的紅色感及明亮度。上述原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值之上限值，例如可為1.5000以下、1.4000以下、1.3000以下、1.2000以下、或1.1000以下。藉由使上述比值之上限值在上述範圍內，可更充分地抑制異相的生成。上述原料粉末中，鍶、鈣、及銪合計

之物質量相對於鋁之物質量的比值可在上述範圍內進行調整，例如可為超過1.0000且1.5000以下、超過1.0000且1.3000以下、或1.0200~1.2000。

【0037】

上述原料粉末中之鈣之物質量之下限值，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0050以上、0.0100以上、0.0105以上、0.0108以上、0.0110以上、0.0130以上、或0.0150以上。藉由使鈣之物質量之下限值在上述範圍內，可實現紅色感更優異的發光。上述原料粉末中之鈣之物質量之上限值，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0280以下、0.0250以下、0.0240以下、或0.0220以下。藉由使鈣之物質量之上限值在上述範圍內，可更提升發光亮度。上述原料粉末中之鈣之物質量可在上述範圍內進行調整，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0050~0.0280。

【0038】

上述原料粉末中之銪之物質量之下限值，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0550以上、0.0600以上、0.0650以上、或0.0700以上。藉由使銪之物質量之下限值在上述範圍內，可實現紅色感更優異的發光。上述原料粉末中之銪之物質量之上限值，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0880以下、0.0860以下、0.0850以下、或0.0830以下。藉由使銪之物質量之上限值在上述範圍內，可更提升發光亮度。上述原料粉末中之銪之物質量可在上述範圍內進行調整，按鋁之物質量為基準，例如可為0.0550~0.0880。

【0039】

摻合於混合粉末中之由CASN系化合物構成之成核劑，只要係具有與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構者即可，亦可為含有發光中心元素者。

【0040】

煅燒步驟中之煅燒，例如可利用將為煅燒對象之混合粉末填充至耐熱性且附有蓋的容器中並連同容器予以加熱之方法進行。就構成耐熱性容器之素材而言，可舉例如氮化硼、鎢、鉬及鉭等。加熱可使用電爐等。

【0041】

煅燒步驟中，為了形成與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構並降低構成該結晶結構時之組成變異，係調整煅燒溫度、煅燒時間、煅燒壓力、及煅燒環境等條件而實施。

【0042】

煅燒步驟中之煅燒溫度，宜在整段步驟中維持固定。煅燒步驟中之煅燒溫度，例如可為1500°C以上、或1550°C以上。藉由使上述煅燒溫度之下限值在上述範圍內，可更降低獲得之煅燒物中之組成變異。煅燒步驟中之煅燒溫度，例如可為2000°C以下、1980°C以下、或1950°C以下。藉由使上述煅燒溫度之上限值在上述範圍內，可抑制為無機化合物之原料之各種化合物的揮發，又可抑制形成之無機化合物的分解，並抑制結晶結構毀壞。煅燒步驟中之煅燒溫度可在上述範圍內進行調整，例如可為1500~2000°C、或1550~1950°C。

【0043】

煅燒步驟中之煅燒時間之下限值，例如可為0.5小時以上、1.0小時以上、1.5小時以上、3.0小時以上、或4.0小時以上。藉由使上述煅燒時間之下限值在上述範圍內，可更促進為原料之各種化合物變換成具有與$CaAlSiN_3$結晶相相同的結晶結構之煅燒物，並可提升螢光體粉末之製造中之良率。煅燒步驟中之煅燒時間之上限值，例如可為30.0小時以下、20.0小時以下、10.0小時以下、或8.0小時以下。藉由使上述煅燒時間之上限值在上述範圍內，可更抑制煅燒物中之一次粒子之過度的結晶成長。煅燒步驟中之煅燒時間可在上述範圍內進行調整，例如可為0.5~30.0小時、1.5~10.0小時、或4.0~8.0小時。

【0044】

本說明書中，煅燒時間係指加熱對象物之周圍環境的溫度達到預定溫度後維持於該溫度之時間(維持時間)。

【0045】

煅燒步驟可在大氣壓下、或加壓下進行。在加壓環境下進行煅燒步驟時，煅燒步驟之煅燒壓力之下限值，例如可為0.1MPaG以上、或0.2MPaG以上。藉由使上述煅燒壓力之下限值在上述範圍內，可更抑制構成上述煅燒物之主結晶的分解。煅燒步驟之煅燒壓力之上限值，例如可為1.0MPaG以下、或0.9MPaG以下。藉由使上述煅燒壓力之上限值在上述範圍內，可更抑制上述無機化合物的分解。煅燒步驟之壓力可在上述範圍內進行調整，例如可為0.1~1.0MPaG、或0.1~0.9MPaG。

【0046】

本說明書中之壓力係指表壓。

【0047】

煅燒步驟宜在含有選自由稀有氣體、及鈍性氣體構成之群組中之至少一種的環境下進行。上述稀有氣體例如可含有氬氣、及氦氣等，可含有氬氣，亦可由氬氣構成。鈍性氣體例如可含有氮氣等，亦可由氮氣構成。

【0048】

退火步驟中，藉由將上述煅燒物以比起上述煅燒步驟中之加熱處理之溫度更低的溫度予以加熱處理，來獲得退火處理物。

【0049】

退火步驟中之加熱處理之溫度，例如可為1200°C以上、1250°C以上、或1300°C以上。藉由使上述加熱處理之溫度之下限值在上述範圍內，可降低煅燒步驟、粉碎步驟中產生的結晶缺陷，並可獲得發光效率更高的螢光體粉末。退

火步驟中之加熱處理之溫度，例如可為1450°C以下、1400°C以下、或1350°C以下。藉由使上述加熱處理之溫度之上限值在上述範圍內，可更抑制主相的分解並充分地降低結晶缺陷。退火步驟中之加熱處理之溫度可在上述範圍內進行調整，例如可為1200~1450°C、或1250~1350°C。

【0050】

退火步驟中之加熱處理之時間之下限值，例如可為0.5小時以上、1.0小時以上、1.5小時以上、3.0小時以上、或4.0小時以上。退火步驟中之加熱處理之時間之上限值，例如可為30.0小時以下、20.0小時以下、10.0小時以下、8.0小時以下、或5.0小時以下。退火步驟中之加熱處理之時間可在上述範圍內進行調整，例如可為0.5~30.0小時、1.5~10.0小時、或4.0~8.0小時。

【0051】

退火步驟可在大氣壓下、或加壓下進行。在加壓環境下進行退火步驟時，退火步驟之壓力之下限值，例如可為0.1MPaG以上、或0.2MPaG以上。藉由使上述壓力之下限值在上述範圍內，可更抑制螢光體粒子的分解。退火步驟之壓力之上限值，例如可為1.0MPaG以下、或0.9MPaG以下。藉由使上述壓力之上限值在上述範圍內，可更抑制形成之螢光體粒子的分解。退火步驟之壓力可在上述範圍內進行調整，例如可為0.1~1.0MPaG、或0.1~0.9MPaG。

【0052】

退火步驟宜在含有選自由稀有氣體、及鈍性氣體構成之群組中之至少一種的環境下進行。上述稀有氣體例如可含有氬氣、及氦氣等，可含有氬氣，亦可由氬氣構成。鈍性氣體例如可含有氮氣等，亦可由氮氣構成。

【0053】

上述螢光體粉末之製造方法，除了煅燒步驟及退火步驟以外，亦可包括其他步驟。其他步驟可舉例如解碎步驟、分級步驟、及酸處理步驟等。

【0054】

解碎步驟，由於例如有煅燒步驟中獲得之煅燒物、或退火步驟中獲得之退火處理物係以塊狀而獲得之情況，因此解碎步驟係將其予以解碎並調整粒度之步驟。粉碎步驟中，可使用研缽等，或亦可使用一般的粉碎機或解碎機。就粉碎機及解碎機而言，可舉例如球磨機、噴射磨機、及漢塞爾混合機(Henschel mixer)等。針對煅燒物之塊狀物，可利用比較高強度的方法等來解碎，但解碎退火處理物之塊狀物時，考量抑制對螢光體粒子的表面造成損傷、裂痕等之觀點，宜以和緩的條件進行解碎。考量以和緩條件進行解碎之觀點，例如，粉碎步驟宜利用有離子交換水等介質共存的濕式之球磨機粉碎來進行。又，球磨機中可使用氧化鋯球。

【0055】

分級步驟可為將會降低螢光體粉末之發光亮度等之微粒子成分予以去除之步驟。螢光體粉末所要求的光學特性之要求等級為高時，上述螢光體粉末之製造方法宜包括分級步驟。分級步驟例如可使用傾析法。分級步驟係藉由將處理對象物(例如經解碎步驟而得之螢光體粉末)投入分散介質中，製備分散液並攪拌後，使該分散液中之螢光體粉末沉澱，並去除上清，藉此而進行。去除上清後，過濾收集沉澱物，使其乾燥，藉此可獲得去除了微粒子成分之螢光體粉末。分級步驟中，可重複進行上述分散液之製備、上清之去除。就分散介質而言，可舉例如六偏磷酸鈉之水溶液等。

【0056】

酸處理步驟，可為藉由對螢光體粉末進行酸處理來減低對發光無貢獻的雜質含量之步驟。就酸而言，可舉例如氫氟酸、硫酸、磷酸、鹽酸、及硝酸等。酸可含有選自由氫氟酸、硫酸、磷酸、鹽酸、及硝酸構成之群組中之至少1種，亦可為混合酸，宜為鹽酸。酸處理步驟係藉由使螢光體粉末與上述酸進行接觸

來進行。具體而言，將上述螢光體粉末投入含有上述酸之水溶液中，製備分散液，邊攪拌邊以預定時間進行處理。

【0057】

酸處理步驟中之上述攪拌時間之下限值，例如可為0.1小時以上、0.5小時以上、或1.0小時以上。上述攪拌時間之上限值，例如可為6.0小時以下、3.0小時以下、或1.5小時以下。又，在酸處理步驟中，上述水溶液可在經冷卻、加溫、或煮沸的狀態下進行酸處理，此時之水溶液之溫度，例如可為20~90°C、或30~80°C。酸處理之後，可利用水清洗螢光體粉末並去除酸，並使螢光體粉末乾燥。乾燥時之溫度，例如可為100~120°C。乾燥時之時間，例如可為約12小時。

【0058】

上述螢光體粉末，就使用於顯示裝置等發光裝置之螢光體而言為理想。發光裝置之一實施形態，係一種發光裝置，具備：發出一次光的發光元件；及吸收上述一次光之一部分並發出具有比一次光之波長更長的波長之二次光的波長轉換體。

【0059】

發出一次光的發光元件，例如可為InGaN藍色LED等。

【0060】

上述波長轉換體含有上述螢光體粉末。上述波長轉換體除了上述螢光體粉末之外，亦可含有其他螢光體。就其他螢光體而言，例如亦可含有：除上述螢光體粉末以外之紅色螢光體、黃色螢光體、黃綠色螢光體、及綠色螢光體等。其他螢光體可因應使用螢光體組成物之用途來選擇，例如，可因應發光裝置所要求之亮度、顏色及演色性等而選擇並組合。就紅色螢光體而言，可舉例以往的CASN系螢光體等。就綠色~黃色螢光體(在從綠色到黃色之波長頻帶具有螢光波長之螢光體)而言，可舉例如YAG螢光體、LuAG螢光體等。就黃色螢光體而

言，可舉例如Ca-α-SiAlON螢光體等，就綠色螢光體而言，可舉例如β-SiAlON螢光體等。

【0061】

上述發光元件及波長轉換體亦可分散於密封樹脂等中。就密封樹脂而言，其自身宜為無色，可使用對可見光波長之透射性優異者。密封樹脂一般而言可使用被認定為透明者。就上述樹脂而言，例如可為矽氧樹脂或丙烯酸樹脂等。

【0062】

又，顯示器等顯示裝置中，為了傳達訊息，需要呈現充分的明亮度。為此，從顯示器被致使發光之發光成分宜屬於人眼之相對視效函數高之領域。相對視效函數一般係基於國際照明委員會(CIE)所定的標準相對視效函數曲線來決定。光所具有之發光光譜與標準相對視效函數曲線的重疊越多，人眼越會感覺明亮。標準相對視效函數曲線係在550nm附近具有峰值並分布於400~700nm且接近常態分布的曲線，例如，在明亮處人對於555nm附近的光感受最強。

【0063】

如圖1所示，一般而言，SCASN螢光體之發光光譜，由於具有與標準相對視效函數曲線重疊的領域，就紅色螢光體而言SCASN螢光體為有用。SCASN螢光體之發光光譜一般具有分布於600~800nm之發光光譜。此處，上述螢光體粉末，藉由組成式中之鍶、鈣、及銪之比例滿足上述x及y之特定範圍，發光光譜之峰值位置往短波長側位移，與標準相對視效函數曲線之重疊更大，呈現充分的明亮度。又，由於亦呈現出充分的紅色感，因此上述螢光體粉末可作為對於製造明亮度優異的顯示元件為有用的紅色螢光體。

【0064】

以上，針對幾個實施形態進行了說明，但本揭示並不受上述實施形態所限定。又，針對上述實施形態之說明內可互相適用。

[實施例]

【0065】

以下，參照實施例及比較例更詳細地說明本揭示的內容。惟，本揭示不受下列實施例所限定。

【0066】

(實施例1)

[成核劑之製備]

首先，於容器中放入60.61g之α型氮化矽(Si_3N_4、宇部興產股份有限公司製、等級SN-E10)、53.13g之氮化鋁(AIN、德山股份有限公司製、等級E)、及13.68g之氧化銪(Eu_2O_3、信越化學工業股份有限公司製)，預先混合。

【0067】

然後，在水分調整為1質量ppm以下、氧氣濃度調整為50ppm以下並維持於氮氣環境下的手套箱中，於上述容器進一步放入5.76g之氮化鈣(Ca_3N_2、Materion公司製)及106.82g之氮化鍶(Sr_3N_2、高純度化學研究所股份有限公司製、純度2N)，進行乾式混合，獲得混合物。

【0068】

在手套箱內，將240g之上述混合物填充至鎢製的附蓋容器。將此附蓋容器的蓋子蓋上並關閉後，從手套箱中取出，配置於具備碳素加熱器之電爐內。其後，充分真空排氣至電爐內的壓力成為0.1PaG以下。

【0069】

持續真空排氣，同時將電爐內的溫度升溫至600°C。到達600°C後，將氮氣導入電爐內，將電爐內的壓力調整為0.9MPaG。其後，在氮氣環境下，將電爐內的溫度升溫至1950°C，從到達1950°C後開始進行加熱處理8小時。其後，結束加

熱，冷卻至室溫。冷卻至室溫後，從容器回收紅色的塊狀物。將經回收之塊狀物利用研缽予以解碎及過篩，製備平均粒徑16μm之成核粒子(成核劑)。

【0070】

[螢光體粉末之製造]

分別量取51.50g之α型氮化矽(Si_3N_4、宇部興產股份有限公司製、等級SN-E10)、45.14g之氮化鋁(AIN、德山股份有限公司製、等級E)、15.50g之氧化銪(Eu_2O_3、信越化學工業股份有限公司製)、及24.00g之如上述般製備而得之成核劑，於容器中預先混合。

【0071】

然後，在水分調整為1質量ppm以下、氧氣濃度調整為50ppm以下並維持於氮氣環境下的手套箱中，進一步量取0.27g之氮化鈣(Ca_3N_2、Materion公司製)、及103.58g之氮化鍶(Sr_3N_2、高純度化學研究所股份有限公司製、純度2N)至上述容器中乾式混合。藉此獲得混合粉末。成核劑與原料粉末之進料量的關係(質量%)、及原料粉末中之各元素之進料量的詳細內容(mol比)示於表1。

【0072】

在手套箱內，將240g之上述混合粉末填充至鎢製的附蓋容器。將此附蓋容器的蓋子蓋上並關閉後，從手套箱中取出，配置於具備碳素加熱器之電爐內。其後，充分真空排氣至電爐內的壓力成為0.1PaG以下。

【0073】

持續真空排氣，同時將電爐內的溫度升溫至600°C。到達600°C後，將氮氣導入電爐內，將電爐內的壓力調整為0.9MPaG。其後，在氮氣環境下，將電爐內的溫度升溫至1950°C，從到達1950°C後開始進行加熱處理8小時。其後，結束加熱，冷卻至室溫。冷卻至室溫後，從容器回收紅色的塊狀物。對經回收之塊狀物進行解碎、過篩，並調整粒度而獲得煅燒粉。

【0074】

將獲得之煅燒粉填充至鎢容器內，迅速移至具備碳素加熱器之電爐內，充分真空排氣至爐內的壓力成為0.1PaG以下。持續真空排氣，同時開始加熱，在溫度到達600°C時，將氬氣導入爐內，將爐內環境的壓力調整為大氣壓力。開始導入氬氣後仍持續升溫至1350°C。從溫度到達1350°C後開始進行加熱處理8小時。其後，結束加熱並冷卻至室溫。冷卻至室溫後，從容器回收退火處理後之粉體。將回收而得之粉體予以過篩並調整粒度。如此般，獲得退火粉。

【0075】

將退火粉於室溫下投入2.0M之鹽酸中，浸泡1小時以使漿液濃度成為25質量%。藉此進行酸處理。酸處理後，邊攪拌鹽酸漿液邊進行煮沸處理1小時。將煮沸處理後之漿液冷卻至室溫並過濾，將酸處理液從固體成分分離，獲得酸處理物。將酸處理物置於設定為100~120°C之溫度範圍的乾燥機內12小時而使其乾燥，藉此獲得酸處理粉。

【0076】

將酸處理粉填充至氧化鋁製坩堝中，於大氣中，以10°C/分鐘之升溫速度進行升溫，於400°C加熱處理3小時。加熱處理後，放置至成為室溫，獲得加熱處理粉末。

【0077】

針對獲得之加熱處理粉末，使用X射線繞射裝置(理學股份有限公司製、商品名:UltimalV)，進行使用了CuKα射線之粉末X射線繞射。在獲得之X射線繞射圖案中，發現與$CaAlSiN_3$結晶相同的繞射圖案，確認了主結晶相具有與$CaAlSiN_3$結晶相同的結晶結構。將該加熱處理粉末作為實施例1之螢光體粉末。

【0078】

(實施例2、比較例1~4)

調整混合比以使原料粉末中之各元素之進料量的詳細內容(mol比)成為如表1所記載者，除此之外，以與實施例1相同之方式，製備螢光體粉末。

[0079]

[表1]

	混合粉末之進料							
	成核劑 [質量%]	原料粉末 [質量%]	原料粉末之詳細內容 [mol 比]					
			Sr	Ca	Eu	Al	Si	Sr+Ca+Eu
實施例 1	10.0	90.0	0.9700	0.0050	0.0400	1.0000	1.0000	1.0450
實施例 2	10.0	90.0	0.9550	0.0200	0.0700	1.0000	1.0000	1.0450
比較例 1	10.0	90.0	0.9750	-	0.0800	1.0000	1.0000	1.0550
比較例 2	10.0	90.0	0.8400	0.0050	0.1000	1.0000	1.0000	1.0450
比較例 3	10.0	90.0	0.9470	0.0130	0.0400	1.0000	1.0000	1.0000
比較例 4	10.0	90.0	0.9260	0.0240	0.0500	1.0000	1.0000	1.0000

[0080]

<螢光體粉末之評價>

針對如上述般實施例1~2、及比較例1~4獲得之螢光體粉末，分別依循後述方法，測定組成比、螢光之發光峰值波長及半峰寬、以及演色性指數及總光通量。結果如表2所示。

[0081]

[組成比]

對螢光體粉末進行加熱酸分解，製備試樣溶液，以此為對象進行使用了ICP發光分光分析裝置之定量分析，藉此決定構成螢光體粉末之元素之組成比。

[0082]

[螢光之發光峰值波長及半峰寬]

螢光體粉末之螢光光譜，係使用藉由編寫JIS及副標準光源進行了修正的分光螢光光度計(日立先端科技股份有限公司製、商品名:F-7000)來進行測定。測定中，使用附屬於光度計之固體試樣架座，測定對於激發波長：455nm之螢光光譜。由獲得之螢光光譜決定發光光譜之峰值波長及半峰寬。

【0083】

[演色性指數及總光通量]

針對螢光體粉末之演色性及總光通量，係將螢光體粉末與LuAG螢光體一同摻合於矽氧樹脂中，製備白色LED，以此作為評價樣本進行評價。

【0084】

首先，將螢光體粉末與LuAG黃色螢光體(受到波長455nm之激發光時之發光峰值波長為535nm)摻合於矽氧樹脂中，進行脫泡及混練，藉此獲得混練物。將獲得之混練物，灌封到接合了峰值波長450nm之藍色LED元件之表面安裝型之封裝體，使其熱硬化，藉此製備白色LED。此處，螢光體粉末與YAG螢光體之摻合量比，以通電發光時白色LED之色度座標(x、y)會成為(0.460、0.411)之方式進行調整。

【0085】

使用總光通量測定裝置(大塚電子股份有限公司製、組合了直徑500mm之積分半球及分光光度計(MCPD-9800)之裝置)，測定使獲得之白色LED通電發光時之特殊演色性指數R9、及總光通量。

【0086】

[表2]

	螢光體粉末								評價	
	組成比（mol比）					平均粒徑	發光峰值波長	半峰寬	演色性指數	總光通量
	Sr	Ca（α之值）	Eu（β之值）	Al	Si	[μm]	[nm]	[nm]	Ra	[10^4・lm]
實施例1	0.8508	0.0118	0.0824	1.0000	0.8353	22.0	639	74.3	67.0	1.85
實施例2	0.8241	0.0237	0.0761	1.0000	0.8259	21.3	638	74.3	61.7	1.88
比較例1	0.8556	0.0058	0.0709	1.0000	0.8919	23.3	637	73.3	56.6	1.90
比較例2	0.8130	0.0116	0.0856	1.0000	0.9052	23.0	640	74.5	73.9	1.84
比較例3	0.8845	0.0234	0.0463	1.0000	0.8264	31.3	633	72.6	41.0	1.95
比較例4	0.8587	0.0327	0.0865	1.0000	0.8267	29.5	635	73.0	54.8	1.90

[產業上利用性]

[0087]

依據本揭示，可提供可發出具有充分紅色感之螢光而同時呈現優異明亮度之螢光體粉末、及其製造方法。依據本揭示，亦可提供使用上述螢光體粉末而可獲得優異的演色性之發光裝置。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種螢光體粉末，包含螢光體粒子，

該螢光體粒子之主結晶相具有與$CaAlSiN_3$相同的結晶結構，

並以通式：$(Sr_{1-x-y}, Ca_x, Eu_y)AlSi(N, O)_3$表示，

通式中，x及y滿足$0.0100 \leqq x \leqq 0.0300$、及$0.0500 \leqq y \leqq 0.0900$。

【請求項2】

如請求項1之螢光體粉末，其中，該螢光體粉末在照射波長455nm之光時之發光峰值波長為635nm以上。

【請求項3】

一種發光裝置，具備：發出一次光的發光元件；及吸收該一次光之一部分並發出具有比起該一次光之波長更長的波長之二次光的波長轉換體；

該波長轉換體含有如請求項1或2之螢光體粉末。

【請求項4】

一種螢光體粉末之製造方法，包括：

煅燒步驟，藉由將含有：含鍶源、鈣源、鋁源、矽源、氮源、及銪源之原料粉末、及由CASN系化合物構成之成核劑的混合粉末予以加熱處理來獲得煅燒物；

退火步驟，藉由將該煅燒物以比起該煅燒步驟中之加熱處理之溫度更低的溫度予以加熱處理來獲得退火處理物；

該原料粉末中，

鍶、鈣、及銪合計之物質量相對於鋁之物質量的比值超過1.0000，

按鋁之物質量為基準，鈣之物質量為0.0050以上，且銪之物質量為0.0880以下。

【發明圖式】

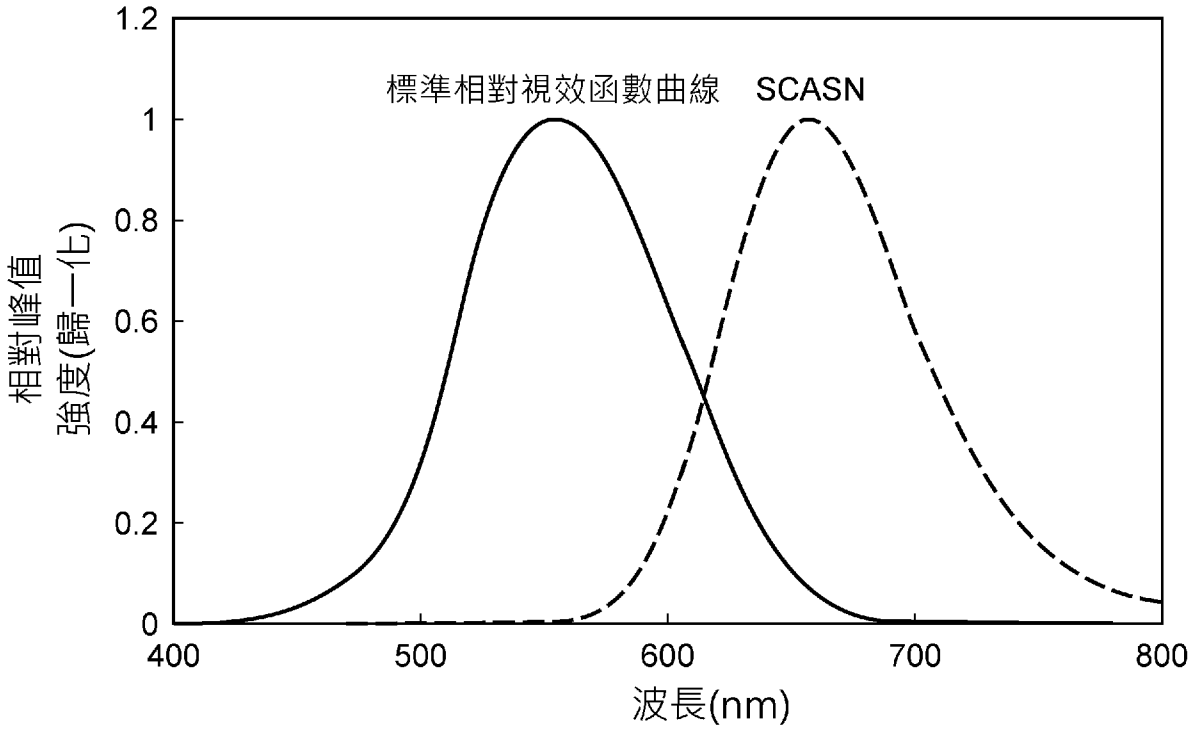

標準相對視效函數曲線 SCASN
相對峰值
強度(歸一化)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
500
600
700
800
波長(nm)

圖 1