

公告本

發明專利說明書

修正
APR月1日 2008
替換頁

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94125532

※ 申請日期：94/07/28

※IPC 分類：

C09K11/08 11/59
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

螢光體及其製造方法，暨光源

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

- (1) 同和電子科技股份有限公司 / Dowa Electronics Materials Co., Ltd.,
(DOWA エレクトロニクス株式会社)
- (2) 日亞化學工業股份有限公司 / Nichia Corporation (日亜化学工業株式会社)

代表人：(中文/英文)

- (1) 杉山文利 / Fumitoshi SUGIYAMA
- (2) 小川英治 / Eiji OGAWA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

- (1) 日本國東京都千代田區外神田四丁目 14 番 1 號
4-14-1, Sotokanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0021, Japan
- (2) 日本國德島縣阿南市上中町岡 491 番地 100
491 Oka, Kaminaka-Cho, Anan-Shi, TOKUSHIMA 774-8601, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

- (1)~(2) 日本 / Japan

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

- (1) 坂根堅之 / Kenji SAKANE
- (2) 永富晶 / Akira NAGATOMI
- (3) 後藤昌大 / Masahiro GOTOH
- (4) 山下修次 / Shuji YAMASHITA

國 籍：(中文/英文)

- (1)~(4) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004/07/28；2004-220630

2. 日本；2005/07/15；2005-207215

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種螢光體，其擁有發光尖峰波長在 580~680nm 之範圍，且具高發光強度的發光特性，並擁有對紫外~可見光(波長 250~550nm)的廣範圍波長區域之激發光具平坦且高效率激發帶之激發帶特性。

本發明之解決手段係例如準備 $\text{Ca}_3\text{N}_2(2\text{N})$ 、 $\text{AlN}(3\text{N})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{N})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(3\text{N})$ ，並秤取既定量的各原料，經混合後，在 1500℃ 下進行 6 小時的燒成，便獲得含有組成式 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 所示生成相，且具有滿足既定圖案之 X 射線繞射圖案的螢光體。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4(A)) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於 CRT、PDP、FED、EL 等顯示器裝置、螢光顯示管及螢光燈等照明裝置等中所使用的螢光體及其製造方法，暨使用該螢光體的光源。

【先前技術】

目前使用為照明裝置的放電式螢光燈、白熱燈泡等，均有含水銀等有害物質、壽命短等諸問題。但是，近年已逐漸開發可發出藍色或紫外光的 LED，藉由組合由此 LED 所發出的紫外~藍色光、與在紫外~藍色波長區域中具有激發帶的螢光體，使該螢光體發出白色光，並正針對此白色光是否能使用為新一代照明之一事，熱烈地展開研究、開發。此白色 LED 照明因為發熱少，且由半導體元件與螢光體所構成，因而具有：不致如習知白熱燈泡般的發生斷絲狀況，可長壽命使用，且對振動與開/關重複亮燈的耐性強，並不含水銀等有害物質等優點，屬於理想的照明裝置。此外，除照明之外，活用上述特徵，使用作為替代 CCFL(冷陰極管)用的液晶用背光源亦備受矚目。

其中，將上述 LED 與螢光體組合而獲得白色光的方式，一般認為有 2 種方式。其中一方式為組合藍色發光的 LED 與接收該藍色發光而激發並發出黃色發光的螢光體(例如 YAG:Ce)，藉由此藍色發光與黃色發光的光混色原理，便可獲得白色發光。

另一方式係組合：發出近紫外/紫外光的 LED 以及接收該

近紫外/紫外光而激發並發出紅色(R)光的紅色螢光體、發出綠色(G)光的綠色螢光體、發出藍色(B)光的藍色螢光體等，藉由該螢光體發出RGB外的其他光而獲得白色發光。此種藉由RGB外的其他光獲得白色發光的方法，係藉由RGB外的其他各種螢光體之組合與混合比等，除白色光以外，尚可獲得任意發光色，使照明裝置的應用範圍更加拓廣。而使用於該用途的螢光體，若屬於紅色螢光體便有如： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}$ 、 $(\text{La}、\text{Mn}、\text{Sm})_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ，若屬於綠色螢光體則有如： $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Al}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{BAM}:\text{Eu}, \text{Mn}$ ，若屬於藍色螢光體則有如： $\text{BAM}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cl}$ 、 $(\text{Sr}、\text{Ca}、\text{Ba}、\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}:\text{Eu}$ 。然後，藉由將該等RGB外的螢光體與發出近紫外/紫外光的LED等發光部相組合，便可獲得以發出白色或所需發色LED為代表的光源與照明裝置。

但是，關於由藍色LED與黃色螢光體(YAG:Ce)的組合所形成之白色LED照明，因為在可見光區域的長波長側發光尚嫌不足，因而會發出稍帶藍色的白色發光，導致無法獲得如燈泡般的略帶紅色之白色發光。

再者，由近紫外/紫外LED與RGB外的其他螢光體之組合所形成的白色LED照明，因為3色螢光體中，紅色螢光體的激發效率較差於其他螢光體，導致發光效率降低，因而不得不僅增加紅色螢光體的混合比例，導致提升亮度的螢光體不足，無法獲得高亮度白色。況且，因為該螢光體的發光光譜呈現尖銳狀態，因而具有演色性差的問題。

再者，就提升發光元件與螢光體的發光效率觀點，僅就上述 YAG:Ce 系黃色螢光體而言，YAG:Ce 系黃色螢光體在以藍色 LED 所發出的藍色光進行發光之情況，屬於效率佳的激發範圍，可獲得良好的黃色發光。但是，當以近紫外/紫外 LED 所發出的近紫外/紫外光，進行發光之情況，因為偏離於效率佳的激發範圍之外，因而無法獲得充分的發光。此現象意味著對 YAG:Ce 系黃色螢光體而言，效率佳的激發範圍過於狹窄。

另外，就 YAG:Ce 系黃色螢光體的效率佳之激發範圍過於狹窄的問題，在上述以藍色 LED 所發出藍色光進行發光的情況，亦因藍色 LED 製造時的發光元件誤差所衍生的發光波長誤差現象，導致該藍色 LED 的發光波長偏離 YAG:Ce 系黃色螢光體的最佳激發範圍之外，造成藍色與黃色的波長均衡狀態崩潰的狀況發生。而若演變至該狀況，便將發生由藍色光與黃色光合成所獲得的白色光色調產生變化的問題。在此，現況中，要避免 LED 製造時所發生的發光元件誤差現象頗為困難，因而為求避免該色調變化狀況，便尋求激發帶範圍較廣且具平坦特性的螢光體。

因應於此，最近便有下列報告：可獲得在長波長側具有良好激發，且半值寬較寬之發光尖峰的氧氮化物玻璃螢光體（例如參照專利文獻 1）；以矽龍（Sialon）為母體的螢光體（例如參照專利文獻 2、3）；氮化矽系等含氮的螢光體（例如參照專利文獻 4、5）。然而，該含氮螢光體因為相較於氧化物系螢光體等，共價鍵的比例偏多，因而具有即便在

波長 400nm 以上的光中仍具有良好激發帶的特徵，屬於受矚目的白色 LED 用螢光體，但是尚未能達到滿足現狀所要求的水準。

(專利文獻 1) 日本專利特開 2001-214162 號公報

(專利文獻 2) 日本專利特開 2003-336059 號公報

(專利文獻 3) 日本專利特開 2003-124527 號公報

(專利文獻 4) 日本專利特表 2003-515655 號公報

(專利文獻 5) 日本專利特開 2003-277746 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係經考慮上述實情之後而所完成者，目的在於提供一種擁有發光尖峰波長在 580~680nm 之範圍，且具高發光強度的發光特性，並擁有對紫外~可見光(波長 250~550nm)的廣範圍波長區域激發光，具平坦且高效率激發帶之激發帶特性的螢光體及其製造方法，暨使用該螢光體的光源。

(解決問題之手段)

本發明者等為解決上述課題而調製多數種螢光體試料。終於發現，在將該螢光體試料的原料進行燒成之步驟中，從使該燒成時的燒成爐內環境氣體一邊在燒成爐內進行流通一邊施行燒成之螢光體試料中，可獲得滿足上述發光特性、激發帶特性的本發明螢光體試料。於是，嘗試使用 X 射線繞射法進行本發明螢光體的結晶構造鑑定。具體而言，嘗試將本發明的螢光體之 X 射線繞射圖案、與

JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

卡進行比較，進行本發明螢光體的結晶構造鑑定。結果，雖發現認為類似本發明螢光體的已知結晶構造，但是卻未發現結晶面間隔一致的結晶構造，可判斷本發明螢光體具有新穎結晶構造。故，本發明者等便根據表示本發明螢光體的 X 射線繞射圖案，規範本發明螢光體。（此外，本發明中，所謂「X 射線繞射圖案」係以與 X 射線繞射光譜、X 射線繞射圖相同的意義使用。）

即，本發明第 1 構成的螢光體，係在依 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案中，當將最具強度的繞射尖峰相對強度設為 100% 時，

含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 及 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 之範圍內顯示相對強度 10% 以上之繞射尖峰之相，作為主要生成相。

第 2 構成的螢光體，係在

依 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案中，當將最具強度的繞射尖峰相對強度設為 100% 時，

含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 及 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 之範圍內顯示相對強度 10% 以上之繞射尖峰之相，作為主要生成相。

第 3 構成的螢光體，係在

依 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案中，當將最具強度的繞射尖峰相對強度設為 100% 時，

含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為

36.5°~37.5°、40.9°~41.9°、41.9°~42.9°、56.3°~57.3°、66.0°~67.0°、75.8°~76.8°及81.0°~83.0°之範圍內顯示相對強度10%以上之繞射尖峰之相，作為主要的生成相。

第4構成係第1至第3構成中任一構成之螢光體，其中，上述生成相的結晶系係斜方晶系。

第5構成係第1至第4構成中任一構成之螢光體，其中，上述生成相係依組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ 所示，

M元素係指II價價數的元素，A元素係指III價價數的元素，B元素係指從IV價價數的元素中至少選擇1種以上的元素；O係指氧，N係指氮，Z元素係指從稀土族元素或過渡金屬元素中至少選擇1種以上的元素；且

$$n=2/3m+a+4/3b-2/3o, m/(a+b) \geq 1/2, (o+n)/(a+b) > 4/3, o \geq 0;$$

$$m:a:b=1:1:1。$$

第6構成係第1至第4構成中任一構成之螢光體，其中，上述生成相係依組成式 $MmAaBbNn:Z$ 所示，

M元素係指II價價數的元素，A元素係指III價價數的元素，B元素係指從IV價價數的元素中至少選擇1種以上的元素；N係指氮，Z元素係指從稀土族元素或過渡金屬元素中至少選擇1種以上的元素；且

$$m:a:b:n=1:1:1:3。$$

第7構成係第5或第6構成之螢光體，其中，

M元素係從Mg、Ca、Sr、Ba、Zn中至少選擇1種以上的元素；A元素係Al；B元素係Si；Z元素係從Eu、Mn、Ce中至少選擇1種以上的元素。

第 8 構成係第 5 至第 7 構成中任一構成之螢光體，其中，
M 元素係 Ca，A 元素係 Al，B 元素係 Si，Z 元素係 Eu。

第 9 構成係第 1 至第 8 構成中任一構成之螢光體，係
當測定依 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案，並
將該 X 射線繞射圖案中最具強度的繞射尖峰相對強度設為
100%時，

該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $38.0^\circ \sim 40.0^\circ$ 之範圍內，並未存在有相對強度超過 5% 的繞射尖峰。

第 10 構成係第 5 至第 9 構成中任一構成之螢光體，其中，

當照射激發光為波長 250nm 至 550nm 範圍的 1 種以上單色光或連續光之時，發光光譜的最大尖峰波長係在 650nm 以上。

第 11 構成係第 5 至第 10 構成中任一構成之螢光體，其中，

該螢光體粒子的微晶大小 (D_x) 係 50nm 以上。

第 12 構成係第 5 至第 11 構成中任一構成之螢光體，其中，

該螢光體中所含生成相的晶格單位體積係 $275\text{\AA}^3$ 以上。

第 13 構成係第 5 至第 12 構成中任一構成之螢光體，其中，

該螢光體所含生成相的晶格之晶格常數係 $a=9.75\text{\AA}$ 以上、 $b=5.64\text{\AA}$ 以上、 $c=5.05\text{\AA}$ 以上。

第 14 構成的螢光體之製造方法，係第 1 至第 13 構成中

任一構成之螢光體的製造方法；包含有：秤取該螢光體原料粉體並進行混合，而獲得混合物的步驟；將上述混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟；以及將上述燒成物進行破碎而獲得螢光體的步驟；

其中，在上述將混合物進行燒成而獲得燒成物的步驟中，該燒成時的環境氣體係使用氮、氬、氮與氬的混合氣體、或氮與氬的混合氣體中之任一者。

第 15 構成係在第 14 構成之螢光體之製造方法中，其中，上述該燒成時的燒成爐內環境氣體，係使用含氮氣 80% 以上的氣體。

第 16 構成係在第 14 或第 15 構成之螢光體之製造方法中，其中，上述將混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟，係在使上述燒成爐內的環境氣體依 0.01L/min 以上進行流通的情況下，進行燒成。

第 17 構成係在第 14 至 16 構成中任一構成之螢光體之製造方法中，其中，上述將混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟，係將上述燒成爐內的環境氣體設定在 0.001MPa 以上、 0.1MPa 以下的加壓狀態。

第 18 構成的光源，係使用第 1 至第 13 構成中任一構成之螢光體。

(發明效果)

本發明第 1 至第 13 構成之螢光體係擁有發光尖峰波長在 $580\sim 680\text{nm}$ 範圍，特別在 650nm 以上的較長波長中，具有發光尖峰與高發光強度的優越發光特性，且擁有在紫外～

可見光(波長 250~550nm)的廣範圍波長區域中，具有平坦且高效率激發帶的激發帶特性。

依照本發明的第 14 至第 17 中任一構成的螢光體之製造方法，可依低價的製造成本輕易地製造出減少第 1 至第 13 構成中任一構成之螢光體組成中的氧，且在較長波長側擁有發光光譜尖峰，並提升發光效率的螢光體。

依照第 18 構成之發光裝置，可獲得具有所需發光色，且發光強度與亮度均高的高效率發光裝置。

【實施方式】

本發明的螢光體係含有依組成式例如 $MmAaBbOoNn:Z$ 所示生成相(以下亦有簡稱「生成相」的情況)的螢光體。其中，M 元素係上述螢光體的主要生成相中，從 II 價價數的元素中至少選擇 1 種以上的元素。A 元素係上述生成相中，III 價價數之至少 1 種以上的元素。B 元素係上述生成相中，IV 價價數之至少 1 種以上的元素。O 係氧，N 係氮。Z 元素係上述生成相中具激活劑作用的元素，從稀土族元素或過渡金屬元素中至少選擇 1 種以上的元素。另外，若該生成相具有依後述 X 射線繞射圖案所規範的結晶構造，該生成相的發光尖峰波長便在 580~680nm 範圍內，將發揮具有高發光強度的優越發光特性，且在紫外~可見光(波長 250~550nm)的廣範圍波長區域中，將發揮平坦且擁有高效率激發帶的激發帶特性。

再者，若該生成相形成化學性安定組成，該組成中便不易產生對發光無作用的不純物相，因而將可抑制發光特性

的降低，屬於較佳的構造。所以，為使生成相能形成化學性安定組成，該生成相最好為上述組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ ，且 $n=2/3m+a+4/3b-2/3o$ 、 $m/(a+b) \geq 1/2$ 、 $(o+n)/(a+b) > 4/3$ 、 $o \geq 0$ 的組成。其中， m 、 a 、 b 均不為 0。

再者，具有上述組成式 $MmAaBbO_oNn:Z$ 組成的生成相中，因為 M 元素係+II 價， A 元素係+III 價， B 元素係+IV 價的元素，且氧為-II 價的元素，氮為-III 價的元素，因此若屬於 m 、 a 、 b 、 o 、 n 成立 $n=2/3m+a+4/3b-2/3o$ 之關係的組成，各元素的價數合計便為零，將使生成相的組成形成更安定的化合物，屬較佳狀況。尤其是當 $o=0$ 、 $m:a:b:n=1:1:1:3$ 的情況，將形成發光特性、激發帶特性特別優越的螢光體。不過，不管何種情況均允許組成稍微偏離表示生成相組成的組成式。

但是，根據 $o=0$ 、 $m:a:b:n=1:1:1:3$ 所製得的螢光體，有含上述生成相與些微氧的情況。此氧可認為係從開始起便附著於原料表面上的氧、在燒成裝填時或燒成時因原料表面的氧化而混合的氧、以及燒成後吸附於螢光體表面上的氧。

若從後述實施例的螢光體分析結果中判斷，從發光效率的觀點，螢光體中所含氧濃度越少越好，相對於生成相質量，最好在 5wt% 以下，尤以 3wt% 以下的氧濃度為佳。

再者，當將上述生成相表示為 $MmAaBbO_oNn:Zz$ 時， Z 元素的添加量最好在 M 元素與激活劑 Z 元素的莫耳比 $z/(m+z)$ 為 0.0001 以上、0.5 以下的範圍內。若 M 元素與激活劑 Z

元素的莫耳比 $z/(m+z)$ 在該範圍內，將可避免因激活劑含有量過剩所衍生的濃度消光所造成之發光效率降低的狀況，另外，亦可避免因激活劑含有量過少所衍生的發光作用原子不足，造成發光效率降低的狀況。此外， $z/(m+z)$ 的值，尤以 0.0005 以上、0.1 以下的範圍內為佳。但是， $z/(m+z)$ 的數值範圍最佳值會因激活劑元素 Z 之種類與 M 元素之種類而有若干變動。另外，藉由激活劑元素 Z 的添加量控制，亦可使該生成相的發光波長尖峰波長位移設定，在亮度調整之際將有所助益。

另一方面，具有上述組成式 $MmAaBbOoNn:Z$ 組成的生成相中，藉由控制氧莫耳比 o，便可使生成相的結晶構造產生變化，可使該螢光體發光波長的尖峰波長在 600nm~660nm 範圍內進行位移。但是，當 $m=a=b=1$ 的情況，如上述，因為越增加氧濃度，螢光體的發光特性將越降低，因此，氧莫耳比 o 最好控制在 $0 \leq o \leq m$ 的範圍內。若氧含有量在 $0 \leq o \leq m$ 範圍內，將可抑制不純物組成的生成，可避免該生成相的發光強度降低。更佳為相對於生成相之質量在 3wt% 以下，且在 $0 \leq o \leq 0.1$ 範圍內，可避免後述 X 射線繞射圖案的主要尖峰位置偏離較佳布拉格角 (2θ) 範圍，並可使該螢光體發揮十足的發光強度。

本發明的螢光體製造之際，M 元素 (+II 價)、A 元素 (+III 價)、B 元素 (+IV 價) 的原料可使用各自的氮化物、氧化物、任何形式的化合物。例如亦可混合使用 M 元素的氮化物 (M_3N_2) / 氧化物 (MO)、或 A 元素、B 元素的氮化物 (AN 、 B_3N_4)。

然後，藉由控制此氮化物、氧化物、二者的調配比，便可在未改變 m 值的情況下，執行螢光體中的氧量、氮量控制。當然，所謂「氮化物」、「氧化物」，並不限於僅與氧化合的化合物、僅與氮化合的化合物，例如碳酸鹽、草酸鹽等在燒成中會分解，具有實質上構成氧化物之該元素與氧的化合物，而氮化物的情況，亦是具有該元素與氮的化合物。但是，在下述說明中為求方便，具有該元素與氧的化合物係以該元素的氧化物為例，具有該元素與氮的化合物則以該元素的氮化物為例進行說明。

例如若在依氧莫耳比 $o=0$ 、 $m=a=b=1$ 的條件進行秤取的情況，只要將各原料依莫耳比計，根據 $M_3N_2:AN:B_3N_4=1:3:1$ 進行秤取的話便可。此外，當此時激活劑的 Z 元素為如 II 價元素的情況，因為 Z 元素將取代部分的 M 元素，因此考慮此取代，當生成相以 $MmAaBbNn:Zz$ 表示之際，最好設定為 $(m+z)=a=b=1$ 。藉此，生成相的組成便可形成化學性安定的組成。此外，在依氧的莫耳比 $o=0.25$ 、 $m=a=b=1$ 之條件進行秤取的情況，只要將各原料依莫耳比計，根據 $M_3N_2:MO:AN:B_3N_4=0.75:0.75:3:1$ 進行秤取便可。

上述 M 元素最好為從 Be 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Cd 、 Hg 中至少選擇 1 種以上的元素，尤以從 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Zn 中至少選擇 1 種以上的元素為佳。

上述 A 元素最好為從 B (硼)、 Al 、 Ga 、 In 、 Tl 、 Y 、 Sc 、 P 、 As 、 Sb 、 Bi 等 III 價價數的元素中至少選擇 1 種以上的元素，尤以從 B 、 Al 、 Ga 中至少選擇 1 種以上的元素為

佳，更以 Al 為佳。Al 最好為氮化物的 AlN，其為一般使用的熱傳材料與構造材料，取得容易且廉價，對環境負擔亦較小。

上述 B 元素最好為從 C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、Cr、Pb、Zr 等 IV 價價數的元素中至少選擇 1 種以上的元素，尤以 Si 及 / 或 Ge 為佳，更以 Si 為佳。Si 最好為氮化物的 Si_3N_4 ，其係一般使用的熱傳材料與構造材料，取得容易且廉價，對環境負擔亦較小。

上述 Z 元素最好從稀土族元素或過渡金屬元素中至少選擇 1 種以上的元素，而為了使例如使用該螢光體的白色光源或白色 LED 能發揮演色性，最好該生成相的發光係屬於半值寬較寬的光譜。所以，從該觀點，最好為從 Eu、Mn、Sm、Ce 中至少選擇 1 種以上的元素。其中，最好使用 Eu，因為該生成相將具有從橙色至紅色，半值寬達 50nm 以上的發光光譜，且顯示出強發光，因而發光效率較高，頗適用為白色照明、白色 LED 用螢光體的激活劑。此外，藉由取代生成相組成中之部分 M 元素的 Z 元素種類，可獲得具有不同波長發光的螢光體。

特別係當使用該螢光體製作出演色性佳的發光裝置之情況，最好該螢光體的發光波長尖峰波長設定在 650nm 以上，尤以 655nm 以上為佳。其中，一般的螢光體之製造方法，係藉由提升屬激活劑的 Z 原子（其中，Z 原子為 Eu，以下亦有記為「Eu」的情況）濃度，便可使發光波長朝較長波長側位移，但是若過度提升 Eu 濃度，將引發降低發光效率

的濃度消光現象。所以，本發明者等便針對在未過度提升Eu濃度的前提下，使發光波長朝較長波長側位移之事進行探討，結果後有詳述，係藉由控制螢光體中所含結晶構造的单位晶格，便可更有效率地朝較長波長側位移的構造。

結果，可在不至降低發光效率的前提下，將該螢光體的尖峰波長設定在650nm以上，該螢光體的發光色度點，在CIE色度座標上大概呈現x在0.65以上，y在0.35以下的座標。結果，該螢光體的發光光譜便可在CIE色度座標上無限制地靠近右端紅色的座標，使發光裝置的紅色之色再現性變佳。此外，當將該螢光體與其他螢光體組合而製作發出白色光之光源的情況，相較於習知採用紅色螢光體（例如比較例1）製作同樣色溫度之白色光的情況，可削減紅色螢光體的混合比。

特別係在利用藍色LED與黃色螢光體（YAG:Ce）組合所形成的白色LED照明中，藉由混合入本發明的螢光體，當將該發光裝置的相關色溫度設定在7000K至2500K範圍內時，可形成具有該發光裝置的平均演色評估數Ra達80以上（尤其是R15達80以上，R9達60以上）之發揮非常優越演色性的發光裝置。而且，當發揮該演色性的情況，本發明的螢光體混合量相對於黃色螢光體（YAG:Ce），可設定在20%以下，結果，便可在不致降低黃色螢光體發光效率的前提下，獲得Ra達80以上之優越演色性的發光裝置。

當本發明的螢光體以粉體形式使用的情況，該螢光體粉體的平均粒徑最好在 $20\mu\text{m}$ 以下。理由是考慮因為螢光體

粉體中的發光主要係發生於粒子表面上，若平均粒徑（此外，本發明中所謂的「平均粒徑」係指中數粒徑(D50)）在 $20\mu\text{m}$ 以下，將可確保粉體每單位重量的表面積，俾避免亮度降低的緣故。此外，當將該粉體形成糊狀，並塗佈於發光體元件等之上的情況，亦可提高該粉體的密度，就此觀點而言，亦可避免亮度降低。另外，根據本發明者等的探討，雖詳細理由尚未明確，但是從螢光體粉末的發光效率觀點而言，得知最好平均粒徑大於 $0.1\mu\text{m}$ 。依上述，本發明螢光體粉體的平均粒徑最好在 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下，尤以 $3.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下的粒徑為佳。此處所謂的「平均粒徑(D50)」，係利用 Beckman Coulter 公司製 LS230(雷射繞射散射法)進行測定的值。又，從上述觀點，本發明螢光體粉末的比表面積(BET)值最好為 $0.05\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $5.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

其次，針對表示本發明螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，參照圖 1(A)、(B)進行說明。

圖 1(A)所示係本發明螢光體之一例，由後述實施例 1 的螢光體之 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案，(B)係該 X 射線繞射圖案與 JCPDS 卡的尖峰比較結果。其中，圖 1(B)中，佔上半部的尖峰數據係指將(A)所示的主要尖峰之布拉格角(2θ)與強度，依線份的位置與高度表現。而佔下半部的卡尖峰，係指將 JCPDS 卡所記載 $\text{CaAlSiN}_3(39-0747)$ 結晶主要尖峰之布拉格角(2θ)與強度，依線份的位置與高度表現。(但是，為二尖峰比較上的

方便，將 CaAlSiN_3 結晶的 JCPDS 卡尖峰強度上下顛倒記載。）

由圖 1(B)所示二尖峰的比較中明顯得知，雖本發明的螢光體與 JCPDS 卡所記載 CaAlSiN_3 結晶的主要尖峰整體圖案相類似，但是若更詳細觀察，本發明螢光體的尖峰均朝布拉格角 (2θ) 變小的方向位移，二者雖相類似，但是可判斷具有結晶面間隔不同的結晶構造。在此可將導致二者結晶構造差異的要因考慮為：JCPDS 卡所記載的 CaAlSiN_3 係原料使用 CaO 、 AlN 、 Si_3N_4 ，相對地，因為本發明的螢光體中相關 Ca_3N_2 、 AlN 、 Si_3N_4 與構成母體構造的元素，全部均使用氮化物原料，因此二者的結晶構造在構造中所存在的氧量將有所差異；以及，本發明螢光體的情況，部分 Ca 將取代為 Eu ；等原因。此外，因為主要尖峰整體圖案均相類似，因而應可認為本發明螢光體的生成相具有相同於 JCPDS 卡所記載 CaAlSiN_3 結晶之斜方晶系的結晶系。

由上述事實，本發明者等認為，本發明的螢光體雖與 JCPDS 卡所記載 CaAlSiN_3 結晶相類似，但是卻具有不同結晶面間隔的新穎結晶構造，並將該具有新穎結晶構造的本發明螢光體構造，利用表示該螢光體的 X 射線繞射圖案進行規範。

在此針對本發明螢光體所含生成相的 X 射線繞射圖案中主要尖峰進行說明。

由圖 1(A)得知，本發明螢光體中所含生成相係在布拉格角 (2θ) 中，於 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $40.9^\circ \sim 41.9^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 、

56.3°~57.3°、66.0°~67.0°、75.8°~76.8°及81.0°~83.0°範圍內具有特徵尖峰，尤其是在36.5°~37.5°、41.9°~42.9°範圍內的尖峰，屬於強度亦強的特徵尖峰，在56.3°~57.3°範圍內的尖峰則屬於僅次於其的特徵尖峰。該等尖峰均屬於當將該X射線繞射圖案中最具強度的繞射尖峰相對強度設定為100%時，便具有10%以上相對強度的繞射尖峰。該等特徵繞射尖峰均屬於結晶面間隔大於上述JCPDS卡所記載CaAlSiN₃結晶的結晶相，且單一生成。

再者，若從該繞射圖案的半值寬觀點看該等尖峰，半值寬全部在0.25°以下可獲得銳利的繞射尖峰。該銳利的繞射尖峰表示生成相不屬非晶質構造，而是具有優越的結晶性構造。

本發明螢光體所示的上述X射線回析圖案特徵、優越發光特性及良好激發帶特性間之詳細關聯關係，雖尚未明朗，但是大概可考慮為如下述。

首先，在X射線繞射圖案中，認為可依單相獲得目標生成相的尖峰圖案，與本發明螢光體具有優越發光特性及良好激發帶特性之間，判斷具有密接關係。在此，於該X射線繞射圖案中，未發現供製作螢光體所使用原料(Ca₃N₂、AlN、Si₃N₄、Eu₂O₃)的尖峰，可判斷係依單相獲得目標生成相的結果。即，螢光體製作時，若燒成溫度不足、原料裝填量不恰當，經燒成後的螢光體中，除了目標生成相之外，將存在多餘的上述原料，因為激發光所照射的每單位面積螢光體量將減少，且該多餘原料將吸收激發光或所發出的

光，因而將造成螢光體發光效率降低，導致無法獲得優越的發光特性。所以，在 X 射線繞射圖案中未發現上述原料尖峰的特徵，可判斷為表示測定對象的螢光體具有優越發光特性與良好激發帶。

另一現象係 X 射線繞射尖峰強度較強，可認為反映出生成相的結晶性高度。經由「生成相的結晶性較高」，可認為生成相中的 Eu^{2+} 周圍將形成容易發光的構造，且利用此構造的規則性連續，可獲得優越的發光特性。相對於此，當認為 X 射線繞射尖峰強度較弱、結晶性較低的情況，便可判斷發光中心的 Eu^{2+} 周圍構造秩序不足，因而 Eu^{2+} 與 Eu^{2+} 間之距離太靠近，引發濃度消光現象，或原本 Eu^{2+} 應進入之位基 (site) 無 Eu^{2+} 進入等狀況，無法獲得優越的發光特性。

最後，本發明者等發現，在 X 射線繞射圖案中，於布拉格角 (2θ) 為 $38.0\sim40.0^\circ$ 附近範圍內所出現的尖峰相對強度較弱，最好在 $38.5\sim39.5^\circ$ 與 $44.0\sim45.0^\circ$ 等二範圍內完全未出現繞射尖峰，反映出具有優越發光特性與良好激發帶特性。此現象可判斷在該布拉格角 (2θ) $38.0\sim40.0^\circ$ 附近所出現的尖峰，係屬於螢光體原料的 AlN 尖峰。即，如上述，雖針對在螢光體製作時，若燒成溫度不足、原料裝填量不恰當，燒成後的螢光體中將存在殘餘的原料，對發光特性等造成不良影響之事進行說明，尤其是若殘留 AlN，因為該 AlN 屬於灰色，因而吸收螢光體試料的發光與激發光，判斷直接關聯到發光強度降低狀況。所以，為了

獲得較強發光強度的螢光體，最好在 $38.0 \sim 40.0^\circ$ 附近的 AlN 繞射尖峰強度較弱，具體而言，測定依該螢光體之 CoK α 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案，且當將該 X 射線繞射圖案中最具強度之繞射尖峰的相對強度設定為 100% 時，最好不要存在有相對強度超過 5% 的繞射尖峰。尤以在 $38.5 \sim 39.5^\circ$ 與 $44.0 \sim 45.0^\circ$ 等二範圍中均完全未發現繞射尖峰（判斷係屬於 AlN 的繞射尖峰）為佳。

在此針對本發明螢光體的粉末 X 射線繞射圖案測定方法進行說明。

所測定的螢光體係在燒成後便採用研鉢、球磨機等粉碎手段，粉碎為既定（最好為 $1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ）平均粒徑，並於材質為鈦製之支撐架上填成平坦狀，然後再利用 XRD 裝置（理學電氣股份有限公司製「RINT 2000」）進行測定。測定條件係如下所示。

使用測定機：理學電氣股份有限公司製「RINT 2000」

X 射線管球：CoK α

管電壓：40 kV

管電流：30 mA

掃描方法： $2\theta / \theta$

掃描速度： $0.03^\circ / \text{min}$

取樣間隔： 0.01°

開始角度（ 2θ ）： 10°

終止角度（ 2θ ）： 90°

再者，相關布拉格角（ 2θ ）的偏移，可認為係 X 射線所

照射的試料面未平坦，以及因 X 射線測定條件（特別係掃描速度）的差異等而產生偏移狀況。所以，在上述特徵繞射尖峰所出現的範圍內亦產生若干偏移狀況，此現象係可被允許。在本說明書中，為了儘量抑制該偏移狀況，在將掃描速度設定為 $0.03^{\circ}/\text{min}$ 的前提下，在螢光體試料中混合入 Si，並藉由在 X 射線測定後修正 Si 尖峰偏移，俾求取布拉格角 (2θ)。

再者，本發明者等隨上述 XRD 的尖峰位置測定，亦以上述粉末 X 射線測定結果為基礎，採用 Rietveld 手法施行螢光體試料的結晶構造解析。所謂「Rietveld 手法」係指將從實際測定所獲得 X 射線的實測繞射強度與從預測此結晶構造並組合的結晶構造模型中理論性計算所獲得 X 射線的繞射強度進行比較，以減小二者間之差值的方式，利用最小平方法將後者模型中的各種構造參數進行精密化，俾導出更正確之結晶構造的模型。在 Rietveld 解析時，採用程式 "RIETAN-2000"，而所參考的結晶構造係使用 JCPDS 卡 39-0747 中所記載的 CaAlSiN_3 之結晶構造。

依該 Rietveld 手法所產生的結晶構造解析結果，如表 1 所示，提升螢光體試料的發光特性，且該螢光體試料的 a 軸、b 軸、c 軸、各晶格的晶格常數增加，隨此亦發現體積的增加。該體積增加係與螢光體試料中所含氧量的減少成比例，隨氧量的減少，晶格體積便增加。此現象的詳細理由雖尚未明確，但是若構成螢光體試料的 CaAlSiN_3 晶格中有氧進入，便將與晶格中的氮進行取代。在此，可認為因

為由氧混入所生成不純物相的晶格體積小於未混入相的晶格體積，因而若該不純物相的比例增大，整體螢光體試料的晶格體積將變小。所以，晶格常數及晶格體積變大之現象，可認為係因不純物相的比例減少，使晶的粒尺寸亦變大，因而生成更純的相。

本發明者等使用多種螢光體試料，調查螢光體發光特性與以不純物形式所含的氧量間之關係，結果判斷，為了獲得發光尖峰波長在 650nm 以上的螢光體，以不純物形式所含的氧量最好在 3.0wt% 以下，且各晶格的晶格常數最好為 $a=9.75\text{\AA}$ 以上、 $b=5.64\text{\AA}$ 以上、 $c=5.05\text{\AA}$ 以上、晶格體積在 $275.0\text{\AA}^3$ 以上，尤以 $a=9.80\text{\AA}$ 以上、 $b=5.65\text{\AA}$ 以上、 $c=5.06\text{\AA}$ 以上、晶格體積在 $280.5\text{\AA}^3$ 以上為佳。（此外，本發明中， a 軸、 b 軸、 c 軸的長度係為 $a > b > c$ 的順序。隨原子座標採用方式的不同， a 、 b 、 c 順序變換亦屬相同意義。）

再者，本發明者等採用上述螢光體試料，針對螢光體的發光特性與微晶尺寸間之關係進行調查。在此，微晶尺寸係依下述手法進行求取。

首先，針對利用本發明螢光體試料的粉末 X 射線繞射測定所獲得繞射圖案的複數繞射尖峰計算出半值寬 B ，採用 Scherrer 公式 $D_x = 0.9\lambda / B \cos \theta$ （其中， D_x 係微晶大小， λ 係測定所使用 X 射線的波長， B 係繞射尖峰的半值寬， θ 係繞射尖峰的布拉格角），從 2θ 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 、 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 範圍內的繞射尖峰，將微晶大小 (D_x) 平均化而求得。其中，微晶尺寸越大，表示所製得

螢光體粒子的結晶性越好，預估將提升發光效率。本發明者等採用多種螢光體試料調查螢光體的發光特性與微晶尺寸間之關係，結果得知為了獲得發光尖峰波長在 650nm 以上的螢光體，僅要微晶尺寸在 20nm 以上（最好為 50nm 以上，尤以 90nm 以上為佳）的話便可。

如上述，本發明者等採用 Rietveld 法或 Scherrer 公式，思及對螢光體試料的發光特性提升具有作用的結晶構造、晶格常數、微晶尺寸，且思及為能控制該結晶構造、晶格常數及微晶尺寸，控制螢光體試料中的氧濃度係屬重要因素。於是，本發明者等施行研究，遂思及到可控制螢光體試料中之氧濃度的螢光體之製造方法，說明如下。

首先，在螢光體的製造中，因為在燒成前的階段中之氧的混入源可認為係原料中所含的氧或坩鍋等所附著的氧等，因此減少該等氧量將屬重要環節。但是，頗難將該氧完全去除。在此，本發明者等便思及藉由在螢光體製造的燒成段階中，將燒成爐內的環境氣體設定為高溫的還原性環境，施行原料的分解/氮化，俾執行氧的去除。

再者，本發明者等探討如何減少經燒成後在螢光體中殘留氧量的策略，結果便思及在螢光體燒成時，使原料 Eu_2O_3 等之中所含的氧利用高溫的還原性環境釋放出，但將有再度與燒成時所生成螢光體的結晶相結合之可能性。所以，便思及在螢光體的燒成步驟中，使該環境氣體在燒成爐內流通，並控制該流通流量，俾將從試料所釋放出的氧運送出於燒成爐外的構想。具體而言，使該環境氣體在燒成爐

內進行連續式的流入／排氣而流通，確認該流通量在 $0.01\text{L}/\text{min}$ 以上將有降低試料中之氧量的效果，並確認隨流通量的增加，效果將趨於明顯。所以，從提升螢光體的發光特性觀點而言，最好從燒成初期起，便使導入於爐內的環境氣體依 $0.01\text{L}/\text{min}$ 以上進行流通，尤以 $1.0\text{L}/\text{min}$ 以上為佳。

另一方面，螢光體製造的燒成段階中之燒成爐壓力，最好為爐內不致混入大氣中之氧的加壓狀態。但是，若該加壓超過 0.1MPa ，因為在爐設備的設計上將需要特殊的耐壓設計，因此若考慮生產性，該加壓最好在 0.1MPa 以下。此外，若增加該加壓，螢光體粒子間的燒結將過度進行，導致燒成後的粉碎變為困難，因此該加壓最好在 0.001MPa 以上且 0.05MPa 以下。

在燒成爐內流通的環境氣體並不僅限於氮，亦可使用如氮、氮與氧的混合氣體、或氮與氫的混合氣體等任一種。但是，如上述，若該環境氣體中含有氧，因為將引發螢光體粒子的氧化反應，因而以不純物形式含有的氧最好儘可能減少，例如在 100ppm 以下為佳。此外，若環境氣體中含有水分，將如同氧的情況，因為在燒成時引發螢光體粒子的氧化反應，因而以不純物形式含有的水分最好儘可能減少，例如在 100ppm 以下為佳。所以，當環境氣體使用單一氣體的情況，最好為氮氣。雖亦可單獨使用氮氣進行燒成，但是因為相較於氮氣，氧氣的成本較高且屬於腐蝕性氣體，因此裝置及低溫時的排氣方法便需要特別的處置，所

以當使用氮的情況，最好採用與氮的混合氣體等將氮設為低濃度的方式。例如當使用氮氣與氮之混合氣體的情況，最好氮在80%以上、氮在20%以下。此外，當使用氮與其他氣體之混合氣體的情況，若提高除氮以外的氣體濃度，環境氣體中的氮分壓將降低，因此就從促進螢光體之氮化反應的觀點，最好使用含80%以上氮的惰性或還原性氣體。

其次，針對本發明螢光體之製造方法例，以 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ 之製造為例進行說明。

M元素、A元素、B元素的各氮化物原料可使用市售原料，但是因為純度越高越好，因此最好準備2N以上（尤以3N以上為佳）的原料。各原料粒子的粒徑，一般從促進反應的觀點，最好屬於微粒子，但是隨原料的粒徑、形狀，所獲得螢光體的粒徑、形狀亦將有所變化。所以，只要配合最終獲得螢光體所要求的粒徑，準備具有近似粒徑的氮化物原料、氧化物原料便可。

相關原料，從螢光體的生產性觀點而言，各原料的平均粒徑最好設定在 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下。當然，最好所有原料的平均粒徑均在 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下，但是至少藉由將形成母體構造的元素原料且融點較高的 AlN 、 Si_3N_4 使用上述平均粒徑的原料，便可製造出優越發光特性的該螢光體。

Z元素的原料亦可使用市售氮化物原料或氧化物原料，但是仍然是純度越高越好，最好準備2N以上（尤以3N以上為佳）的原料為佳。此外，因為Z元素的氧化物原料中所含

氧亦些微供應給生成相的組成中，因此當探討上述 M 元素原料、A 元素原料及 B 元素原料配方之際，最好考慮該氧供應量。另外，當在生成相的組成中欲儘可能不要含氧的情況，只要將 Z 元素單體或 Z 元素的氮化物使用作為原料便可。但是，如上述，藉由使環境氣體在燒成爐內進行流通，可在燒成時減少組成中的氧量，因而最好使用製造上可低價取得的 Z 元素之氧化物。

若為 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ 的製造，則例如 M 元素、A 元素、B 元素的氮化物，只要分別準備 $\text{Ca}_3\text{N}_2(2\text{N})$ 、 $\text{AlN}(3\text{N})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{N})$ 的話便可。Z 元素則準備 $\text{Eu}_2\text{O}_3(3\text{N})$ 。

將該等原料依各元素莫耳比為 $\text{Ca}:\text{Al}:\text{Si}:\text{Eu}=0.985:1:1:0.015$ 之方式，將各原料的混合比分別秤取 $\text{Ca}_3\text{N}_2:0.985/3\text{mol}$ 、 $\text{AlN}:1.0\text{mol}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4:1/3\text{mol}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3:0.015/2\text{mol}$ 並進行混合。

該秤取 / 混合在惰性環境下的手套箱內操作較為方便。因為各原料元素的氮化物較容易受到氧與水分的影響，因此環境所使用的惰性氣體最好使用經充分去除氧與水分的氣體。當各原料元素使用氮化物原料的情況，為避免原料發生分解狀況，混合方式最好採用乾式混合，使用球磨機或研鉢等的一般乾式混合方法即可。

將經混合完畢的原料裝入坩鍋中，並在氮等環境中，於 1000°C 以上（最好 1400°C 以上，尤以 $1500\sim1600^\circ\text{C}$ 為佳）中保持 0.5 小時以上，進行燒成。保持時間係因燒結溫度越高，燒結將越快速的進行，因而可縮短燒成時間。但是，

若燒成溫度過高，相反地，粒子間的燒結將激烈地促進粒子成長，導致發生粗大粒子，且將引發原料蒸發或還原，因此燒成溫度最好在 1600°C 以下。另一方面，即便燒結溫度較低的情況，藉由長時間保持該溫度，便可獲得目標發光特性。此外，因為燒結時間越久，粒子成長越進展，導致粒子形狀變大，因而配合目標粒子尺寸設定燒結時間即可。

再者，如上述，當該燒成之際，若使該環境氣體連續地在燒成爐內流通，藉由該流通量在 $0.01\text{L}/\text{min}$ 以上，可確認到螢光體結晶中之氧量減少的效果，且隨該流通量的增加，效果將趨於明顯。所以，最好從燒成初期起，便將導入於爐內的環境氣體設定在 $0.01\text{L}/\text{min}$ 以上的流通狀態，尤以 $1.0\text{L}/\text{min}$ 以上為佳。

再者，若坩鍋係使用 BN(氮化硼)製坩鍋，可避免從坩鍋混入不純物的狀況發生，屬較佳狀況。經燒成完畢後，從坩鍋中取出燒成物，並使用研鉢、球磨機等粉碎手段，依形成既定平均粒徑之方式進行粉碎，便可製得含有組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ 所示生成相的螢光體。

當 M 元素、A 元素、B 元素、Z 元素係使用其他元素的情況，以及改變激活劑的 Eu 之激活量的情況，亦是藉由將各原料裝填時的調配量配合既定組成比，並依如同上述相同的製造方法，便可獲得含有具既定組成式生成相的螢光體。

如上述所說明，因為本發明的螢光體在紫外~可見光(波長區域 $250\sim 550\text{nm}$)的廣範圍中具有良好激發帶，且該螢光

體的發光強度高，因而藉由組合發出該紫外~藍色光的發光部，便可獲得高輸出之光源及 LED，進一步獲得含有該等的照明單元。

即，將呈粉末狀的本發明螢光體，利用周知方法組合發光部（特別係發出波長區域 250nm 至 550nm 中之任何光的發光部），便可製得多種顯示器裝置、照明單元。例如藉由與發出紫外光的放電燈組合，便可製得螢光燈、照明單元及顯示器裝置，此外，組合發出紫外至藍色光的 LED 發光元件，亦可製得照明單元及顯示器裝置。另外，將本發明的螢光體與發出電子束的裝置相組合，亦可製得顯示器裝置。

（實施例）

以下，根據實施例，對本發明進行更具體的說明。

（實施例 1）

準備市售 Ca_3N_2 (2N)、 AlN (3N)、 Si_3N_4 (3N)、 Eu_2O_3 (3N)，分別依形成 $\text{Ca}_3\text{N}_2:0.985/3\text{mol}$ 、 $\text{AlN}:1.0\text{mol}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4:1/3\text{mol}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3:0.015/2\text{mol}$ 之方式，秤取各原料之後，在氮環境下的手套箱內使用研鉢進行混合。將經混合過的原料放入坩鍋中並放置於燒成爐內，在經加壓為 0.05MPa 的氮環境中，於保持該 0.05MPa 加壓狀態下，使 1.0L/min 氮進行流通，並在 1600℃ 中保持 3 小時而進行燒成後，在歷時 1 小時從 1600℃ 冷卻至 200℃，便獲得含有依組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.015}$ 所示生成相的螢光體。所獲得螢光體試料經 SEM 觀察，粒徑為 3~4 μm 。（以下，實施例 2~6 中，所獲得螢光體依 SEM 觀察的粒徑為 3~4 μm 。）

對所獲得螢光體照射波長 460nm 的激發光源，並測定發光特性。所測定的發光特性項目中，所謂「尖峰波長」係指發光光譜中發光最具強度之波長的尖峰波長，依 (nm) 表示。所謂「發光強度」係指尖峰波長的發光強度，依相對強度表示，且依該實施例 2 的強度為 100% 進行格式化；亮度係指根據 JIS Z8701 規範的 XYZ 表色系中之計算方法所求得 Y 值；色度係指根據 JIS Z8701 規範的算出方法，所求得色度 x、y。此外，螢光體粒子試料中所含氧/氮濃度 (O/N)，係使用 LECO 公司製氧/氮同時分析裝置 (TC-436) 進行測定，其他元素濃度則使用 ICP 進行測定的值。該螢光體各元素的濃度分析結果、發光特性、粉體特性之測定結果，如表 1 所示。其次，該螢光體試料的粉末 X 射線繞射圖案、與 JCPDS 卡的尖峰比較結果，如圖 1(A)、(B) 所示。

由圖 1(A)、(B) 得知，實施例 1 的螢光體結晶構造，將如實施形態中所說明般，JCPDS 卡所記載的 CaAlSiN_3 結晶、與 X 射線繞射圖案主要尖峰的整體圖案相類似。但是，二者的結晶構造因構造中所含氧量的差及部分 Ca 被 Eu 取代等原因，判斷將具有結晶面間隔不同的結晶構造。不過，不就可判斷本發明螢光體的生成相，與 JCPDS 卡所記載 CaAlSiN_3 結晶具有相同的斜方晶。

接著，相關實施例 1 螢光體生成相之 X 射線繞射圖案中的主要尖峰，如依實施形態所說明般，在布拉格角 (2θ) 的 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $40.9^\circ \sim 41.9^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 、 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 、

66.0°~67.0°、75.8°~76.8°及 81.0°~83.0°範圍中具有特徵尖峰，尤其是在 36.5°~37.5°、41.9°~42.9°範圍內的尖峰將屬於強度特強的特徵尖峰，在 56.3°~57.3°範圍內的尖峰則僅次於其的特徵尖峰。該等尖峰均屬於當將該 X 射線繞射圖案中，最具強度繞射尖峰的相對強度設定為 100%時，具有 10%以上相對強度的繞射尖峰。

再者，自將該等尖峰從該繞射圖案的半值寬觀點而言，可獲得半值寬全部在 0.25°以下的銳利繞射尖峰。該銳利繞射尖峰表示生成相非屬非晶質構造，而是具有結晶性優越的構造。

由氧/氮濃度的測定結果得知，該螢光體試料中的氧濃度、氮濃度分析值係 2.4wt%、28.5wt%。另一方面，由該螢光體試料的原料裝填量所計算出的氧濃度係 0.3wt%，氮濃度為 30wt%。

若將二者相比較，就氧濃度而言，相對於生成相中的氧濃度 0.3wt%，在試料中含有相當多的氧。此約 2wt%的多餘氧，可認為係從最初起便附著於原料表面上的氧，或在燒成裝填時與燒成時因原料表面遭氧化所混入的氧，以及經燒成後吸附於螢光體試料表面上的氧；可認為係除生成相構造之外另外存在的氧。

另一方面，相關氮濃度，相對於生成相中的氮濃度 28.5wt%，試料中幾乎含同量的氮(30wt%)。結果，可認為在生成相構造之外，幾乎並無另外存在氮。

再者，測定所獲得螢光體試料之表示激發帶的激發光

譜、表示發光特性的發光光譜，結果如圖 2、圖 3 所示。

圖 2 所示係縱軸為相對強度、橫軸為激發波長(nm)，將螢光體試料的激發光譜依實線進行描點。

由圖 2 的測定結果得知，實施例 1 的螢光體試料之激發光譜係橫跨 250nm~600nm 廣範圍的存在，可充分有效的利用紫外光~可見光的廣範圍光。

圖 3 所示係縱軸為相對強度、橫軸為發光波長(nm)，將螢光體試料的發光光譜依實線進行描點。

由圖 3 所示測定結果得知，實施例 1 的螢光體試料之發光光譜在 654nm 處具有尖峰值，橫跨視感度(visual sensitivity)較高的區域具有半值寬。

(實施例 2)

除將經混合的原料放入坩鍋中，在氮環境中保持於 1500℃ 中 3 小時而施行燒成，然後歷時 1 小時從 1500℃ 冷卻至 200℃，而獲得含組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ 所示生成相的螢光體之外，其餘均如同實施例 1 般的實施，獲得實施例 2 的螢光體。

該螢光體試料的氧/氮濃度、發光特性、粉體特性測定結果，如表 1 所示，將所獲得螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，以粗實線圖示於圖 4(A)~(G)中。

圖 4 中的(A)係橫跨布拉格角(2θ) $0^\circ\sim 90^\circ$ 總範圍的 X 射線繞射圖案；(B)~(G)係該布拉格角的特徵部分放大圖。其中，(B)係 $35^\circ\sim 40^\circ$ 、(C)係 $40^\circ\sim 45^\circ$ 、(D)係 $55^\circ\sim 60^\circ$ 、(E)係 $65^\circ\sim 70^\circ$ 、(F)係 $75^\circ\sim 80^\circ$ 、(G)係 $80^\circ\sim 85^\circ$ 的範圍。

(實施例 3)

除將各原料的混合比，改定為 $\text{Ca}_3\text{N}_2:(0.985-0.25)/3\text{mol}$ 、 $\text{CaO}:0.25\text{mol}$ 之外，其餘均如同實施例 2 般，製得實施例 3 的螢光體試料，並測定發光特性。該螢光體試料的氧/氮濃度、發光特性、粉體特性之測定結果，如表 1 所示，將所獲得螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，以細實線圖示於圖 4(A)~(G) 中。

(實施例 4)

除將各原料的混合比，改定為 $\text{Ca}_3\text{N}_2:(0.985-0.50)/3\text{mol}$ 、 $\text{CaO}:0.50\text{mol}$ 之外，其餘均如同實施例 2 般，製得實施例 4 的螢光體試料，並測定發光特性。該螢光體試料的氧/氮濃度、發光特性、粉體特性之測定結果，如表 1 所示，將所獲得螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，依粗虛線圖示於圖 4(A)~(G) 中。

(實施例 5)

除將各原料的混合比，改定為 $\text{Ca}_3\text{N}_2:(0.985-0.75)/3\text{mol}$ 、 $\text{CaO}:0.75\text{mol}$ 之外，其餘均如同實施例 2 般，製得實施例 5 的螢光體試料，並測定發光特性。該螢光體試料的氧/氮濃度、發光特性、粉體特性之測定結果，如表 1 所示，將所獲得螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，依細虛線圖示於圖 4(A)~(G) 中。

(實施例 6)

除將各原料的混合比，改定為 $\text{CaO}:0.985\text{mol}$ 之外，其餘均如同實施例 2 般的製得實施例 6 的螢光體試料，並如

同實施例 1 般，測定發光特性。該螢光體試料的氧/氮濃度、發光特性、粉體特性之測定結果，如表 1 所示，將所獲得螢光體的粉末 X 射線繞射圖案，依粗單點鎖線圖示於圖 4(A)~(G)中。

(表 1)

	氧/氮濃度		尖峰波長	發光強度	亮度	色度		粒徑	BET	微晶尺寸 (Dx)	晶格常數				耐久性 評估	真密度
	O	N				x	y				a軸	b軸	c 軸	單位體積		
	(wt%) (wt%)		(nm)	(%)	(%)			(μm)	(m ² /g)	(nm)	(Å)	(Å)	(Å)	(Å ³)	(%)	(g/cc)
實施例1	2.2	27.5	656.2	115.0	104.8	0.679	0.320	4.67	1.10	90.8	9.806	5.653	5.066	280.8	-0.1	3.252
實施例2	2.4	28.5	654.0	100.0	100.0	0.675	0.324	4.70	1.00	92.8	9.796	5.649	5.062	280.1	-1.1	3.248
實施例3	5.2	25.1	646.1	69.7	102.6	0.649	0.350	5.04	0.96	68.5	9.755	5.634	5.045	277.3	-5.0	3.206
實施例4	7.3	21.1	637.5	40.7	105.1	0.599	0.398	5.68	0.83	76.2	9.749	5.599	5.030	274.6	-7.0	3.190
實施例5	9.0	21.0	624.5	30.8	102.0	0.571	0.426	7.16	0.77	—	—	—	—	—	—	—
實施例6	11.3	20.7	611.0	22.4	98.4	0.540	0.451	9.75	0.63	—	—	—	—	—	—	—
實施例7	1.9	28.0	659.0	116.5	105.2	0.683	0.317	5.34	1.01	101.9	9.806	5.655	5.067	281.0	0.0	3.241
實施例8	1.8	28.5	659.5	117.7	105.3	0.683	0.316	5.39	0.99	102.6	9.808	5.656	5.068	281.1	0.0	3.243
比較例3	3.6	28.1	653.8	96.4	100.0	0.674	0.325	5.20	1.15	87.6	9.790	5.641	5.058	279.3	-2.1	3.233
PDF 39-0747	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.584	5.629	4.986	269.0	—	—

(相關實施例 2~6 之檢討)

1.) 螢光體中的氧、氮濃度

因為從實施例 2 朝實施例 6 逐漸改變原料中的 Ca_3N_2 與 CaO 之混合比率，增加氧裝填量，因此螢光體中的氧濃度分析值亦隨之增加。此外，螢光體中的氧濃度係大於從氧裝填量所計算出的 wt% 值。此現象可認為在實施例 2 至 6 的螢光體中，氧不僅含於螢光體構造中，亦吸附存在於螢光體粒子表面等。另一方面，關於氮濃度的分析值，相對於氮裝填量在試料中幾乎含同量的氮。由此結果將可判斷，係因為在生成相構造之外幾乎無另外存在的氮，氮僅含於螢光體構造中的緣故。

2.) 螢光體中的氧濃度與 X 射線繞射圖案間之關係

得知從實施例 2 朝實施例 6，螢光體發光強度係逐漸降低。理由為，當將實施例 2 的發光強度設定為相對強度 100% 時，實施例 3 的螢光體具有約 70% 的相對強度，但是實施例 4~6 則在 40% 以下。

在此針對從實施例 2 至實施例 6 的螢光體構造中所含氧量與 X 射線繞射圖案間之關係，參照圖 4(A)~(G) 進行說明。由圖 4(A)~(G) 中明顯得知，隨螢光體中的氧量增加，便以 $36.5^\circ\sim37.5^\circ$ 、 $41.9^\circ\sim42.9^\circ$ 範圍內的尖峰開始，使 $40.9^\circ\sim41.9^\circ$ 、 $56.3^\circ\sim57.3^\circ$ 、 $66.0^\circ\sim67.0^\circ$ 、 $75.8^\circ\sim76.8^\circ$ 及 $81.0^\circ\sim83.0^\circ$ 範圍內的特徵尖峰布拉格角 (2θ) 朝高角度側位移，並接近上述 JCPDS 卡中所記載 CaAlSiN_3 結晶。但是，因為隨該螢光體中的氧量增加，X 射線繞射尖峰強度亦趨

弱，因而判斷結晶性亦隨之降低。

此現象可認為隨螢光體構造中所含氧量的增加，該螢光體的結晶構造亦有所變化的緣故。此外，如實施例 4、實施例 5、實施例 6，當將 CaO 裝填超過 0.50mol 以上而增加氧裝填量的情況，因為將發生不純物相生成與殘留未反應原料，因而造成發光強度降低。

所以，從欲獲得發光強度較高之螢光體的觀點，得知較佳的螢光體係在依 $\text{CoK}\alpha$ 射線所形成的粉末 X 射線繞射圖案中，當將最具強度的繞射尖峰相對強度設定為 100% 時，顯示出相對強度在 10% 以上之繞射尖峰的主要尖峰布拉格角 (2θ) 在 $36.5^\circ\sim 37.5^\circ$ 及 $41.9^\circ\sim 42.9^\circ$ 範圍內，次強的特徵尖峰則在 $56.3^\circ\sim 57.3^\circ$ 範圍內，再次強的特徵尖峰則在 $40.9^\circ\sim 41.9^\circ$ 、 $66.0^\circ\sim 67.0^\circ$ 、 $75.8^\circ\sim 76.8^\circ$ 及 $81.0^\circ\sim 83.0^\circ$ 範圍內的實施例 2、3 所示螢光體。

3.) 螢光體中的氧濃度與發光波長尖峰波長間之關係

得知隨由實施例 2 朝向實施例 6，螢光體發光波長的尖峰波長從 654nm 朝 611nm 逐漸縮短。

4.) 螢光體中的氧濃度與發光亮度間之關係

在實施例 2 至 6 中，得知各實施例的螢光體亮度幾乎均為一定。此現象可認為隨著從實施例 2 朝實施例 6，螢光體發光強度逐漸降低，相對地，發光尖峰波長亦降低，進入人類視感度較高的區域中，所以亮度值便呈現幾乎一定值。

(實施例 7)

除將燒成溫度設定為 1500°C 、燒成時間設定為 6 小時、將氮流通量設定為 $5.0\text{L}/\text{min}$ 之外，其餘均如同實施例 1 般，製作 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 。

首先，準備市售的 $\text{Ca}_3\text{N}_2(2\text{N})$ 、 $\text{AlN}(3\text{N})$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4(3\text{N})$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3(3\text{N})$ 。此時所使用的原料全部為平均粒徑 $5.0\mu\text{m}$ 以下的原料。然後，依 $\text{Ca}_3\text{N}_2:0.985/3\text{mol}$ 、 $\text{AlN}:1\text{mol}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4:1/3\text{mol}$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3:0.015/2\text{mol}$ 之方式，秤取各原料。接著，將所有原料在氮環境下的手套箱內使用研鉢進行混合，並將該經混合過的原料裝入 BN 坩鍋中，在 0.05MPa 加壓的氮環境中，於保持該 0.05MPa 加壓的情況下，一邊使 $5.0\text{L}/\text{min}$ 的氮進行流通，並在 1500°C 中保持 6 小時而進行燒成，然後，歷時 1 小時從 1500°C 冷卻至 200°C ，便獲得含有組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ 所示生成相的螢光體試料。所獲得螢光體試料的粒徑係 $5.34\mu\text{m}$ ，比表面積為 $1.01\text{m}^2/\text{g}$ 。此外，相關該螢光體試料的發光特性與粉體特性如表 1 所示，而粉末 X 射線繞射圖案則如圖 7 所示。

(實施例 8)

除將氮的流通量改為 $10.0\text{L}/\text{min}$ 之外，其餘均如同實施例 7 般，獲得含有組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ 所示生成相的螢光體試料。粒徑為 $5.39\mu\text{m}$ ，比表面積為 $0.99\text{m}^2/\text{g}$ 。所獲得螢光體試料的發光特性、粉體特性及其他諸特性如表 1 所示，而粉末 X 射線繞射圖案則如圖 7 所示。

(實施例 1~8 之探討)

1.) 試料中的氧濃度控制

若將實施例 1 與實施例 7、8 的螢光體試料中之氧濃度進行比較，依實施例 7、8 所製得螢光體試料的氧濃度低於依實施例 1 所製得的試料。此理由可認為係藉由在螢光體試料燒成中不停地在燒成爐內流通著氮氣，且隨該流通量的增加，在燒成初期便將原料中及坩鍋等所附著的氧排放出於燒成爐外而降低氧濃度。此外，可認為將具有在燒成中，隨螢光體原料的燒結反應進行， Eu_2O_3 等之中所含的氧將被釋放出於結晶外，然後，該氧便不與所生成結晶相發生再結合，而排放出於燒成爐外的效果。燒成爐中的氮氣流通量雖可將依燒成爐內的容積或爐形狀而使適當值有所變化，但是不管何種情況，最好均流通 $1.0\text{L}/\text{min}$ 以上。

2.) 晶格與發光特性間之關係

其次，根據實施例 1 至 4 及 7 的螢光體試料粉末 X 射線繞射測定結果，使用 Rietveld 手法，施行該螢光體試料的結晶構造解析。此外，在 Rietveld 解析時使用程式 "RIETAN-2000"，相關參考的結晶構造則使用 JCPDS 卡 39-0747 所記載的 CaAlSiN_3 結晶構造。此外，針對由本發明的螢光體粉末 X 射線繞射測定所獲得之繞射圖案的複數繞射尖峰，計算出半值寬 B ，並利用 Scherrer 公式 $D_x = 0.9 \lambda / B \cos \theta$ (其中， D_x 係微晶大小， λ 係測定時所使用的 X 射線波長， B 係繞射尖峰的半值寬， θ 係繞射尖峰的布拉格角)，針對實施例 1 的螢光體試料，從 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 及 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 範圍內的繞射尖峰，將該螢光體試料的微晶大小平均化而求得。結果如表

1 所示。

得知實施例 1 的螢光體試料具有斜方晶系結晶構造，且 a 軸值為 $9.806\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.653\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.066\text{\AA}$ 值，晶格的單位體積（以下亦有記為「晶格體積」的情況）係 $280.82\text{\AA}^3$ 。此外，得知該螢光體試料的微晶尺寸大小 (Dx) 係 90.8nm ，在 50.0nm 以上。

得知實施例 2 的螢光體試料具有斜方晶系結晶構造，且 a 軸值為 $9.796\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.649\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.062\text{\AA}$ 的數值，晶格體積為 $280.15\text{\AA}^3$ 。此外，得知微晶尺寸大小 (Dx) 為 92.8nm ，在 50.0nm 以上。

同樣地，若針對實施例 3、4 的螢光體進行解析，得知實施例 3 的螢光體單位晶格係 a 軸值為 $9.755\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.634\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.045\text{\AA}$ 的數值，且晶格體積為 $277.26\text{\AA}^3$ ，微晶尺寸大小 (Dx) 為 68.5nm ；實施例 4 的螢光體單位晶格係 a 軸值為 $9.749\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.599\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.030\text{\AA}$ 的數值，且晶格體積為 $274.60\text{\AA}^3$ ，微晶尺寸大小 (Dx) 為 76.2nm 。

實施例 7 的螢光體試料具有斜方晶系結晶構造，且 a 軸值為 $9.806\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.655\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.067\text{\AA}$ ，晶格體積為 $280.99\text{\AA}^3$ ，得知微晶尺寸大小 (Dx) 為 101.9nm ，在 50.0nm 以上。同樣地，實施例 8 的螢光體試料亦具有斜方晶系結晶構造，且 a 軸值為 $9.808\text{\AA}$ 、b 軸值為 $5.656\text{\AA}$ 、c 軸值為 $5.068\text{\AA}$ 的數值，晶格體積為 $281.14\text{\AA}^3$ ，得知微晶尺寸大小 (Dx) 為 102.6nm ，在 50.0nm 以上。

由上述評估結果，發現螢光體試料發光特性之提升，且 a 軸、b 軸、c 軸、各晶格的晶格常數均有延伸，並隨此現象而提升晶格體積。而且，該晶格常數的延伸與晶格體積的提升，將與螢光體試料中所含氧量的減少成比例，若螢光體試料中的氧量減少，晶格體積將增加。雖此種隨螢光體試料中的氧量減少而使晶格體積增加的詳細原因尚未明朗，但是可認為藉由在螢光體試料中的 CaAlSiN_3 晶格中混入氧，而與晶格中的氮進行取代，或者因為經氧混入的不純物相晶格體積較小，因此若不純物相的比例增加，相對地晶格體積亦變小。所以，晶格常數與晶格體積大，且微晶亦大的相，可認為發光特性較優越，可生成更純的相。若從發光特性的觀點進行檢討，為了獲得發光尖峰波長 650nm 以上的螢光體，可認為以不純物形式所含的氧量最好在 3.0wt% 以下，且各晶格的晶格常數為 $a=9.75\text{\AA}$ 以上、 $b=5.64\text{\AA}$ 以上、 $c=5.05\text{\AA}$ 以上、晶格體積為 $275.0\text{\AA}^3$ 以上，尤以 $a=9.80\text{\AA}$ 以上、 $b=5.65\text{\AA}$ 以上 $c=5.06\text{\AA}$ 以上、晶格體積為 $280.5\text{\AA}^3$ 以上者為佳。因此，若與 JCPDS 卡 39-0747 中所記載 CaAlSiN_3 結晶構造相比較，本實施例螢光體試料的晶格常數與體積均顯得特別大。

再者，實施例 8 所示螢光體試料將顯示出最高的發光特性。

3.) 與粉末特性間之關係

實施例 1 與實施例 7、8 中所獲得螢光粒子，相較於實施例 3、4 中所獲得螢光粒子，平均粒徑 (D50) 較小。但是，

若依 SEM 觀察施行粒徑測定，實施例 3、4 的一次粒徑為 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ ，實施例 7、8 雖相同，但是僅些微部分存在有 $20\ \mu\text{m}$ 以上的巨大粒子，且亦發現一次粒子間的燒結狀況。依雷射繞射散射法所施行的粒徑測定結果，針對平均粒徑 (D50)，實施例 1、7、8 的粒子並無巨大的粒子，可獲得生成非常均勻粒子的結果。

由上述得知，若螢光體試料中所含結晶的晶格體積與微晶大小變大、或結晶中的氧量減少，在螢光體生成後可容易地生成均勻的螢光體粒子，且粒子特性與粉碎特性亦提升，屬最佳狀況。例如依實施例 7、8 所獲得螢光體試料的粒子，可獲得經粉碎後的粒度分布變動係數 (標準係數 / 平均徑) 顯示 1.0 以下，且具有粒度分布非常尖銳的最佳結果。

再者，對各螢光體試料施行真密度測定，得知發光特性較佳的螢光體顯示出 3.240g/cc 附近的數值。此外，在真密度的測定方面，係使用 QUANTACHROME 公司製的 Ultracycnometer 1000。為了比較，經針對實施例 3、4 的螢光體測定真密度，結果得知真密度有減少的傾向。此現象可認為生成不同於 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 相之真密度較低之不純物相的緣故，結果，可判斷整體的真實比重亦變輕。由上述得知，螢光體的真密度係在 $3.240\text{g/cc}\pm 3\%$ 的範圍內，最好在 $3.240\text{g/cc}\pm 1\%$ 的範圍內。

4.) 與耐久性的關係

相關實施例 1 至 4 及 7、8 的各螢光體試料，施行螢光

體的耐久性評估。

螢光體的耐久性評估方法，係將各試料在大氣中，於 300 °C 中施行 30 分鐘的熱處理，並對該熱處理前與熱處理後的試料，分別照射波長 460nm 的單色光，並評估此時的發光光譜強度差。具體而言，將該熱處理前之試料發光光譜中的最大尖峰相對強度設定為 100% 而規格化，接著依 % 求取該熱處理後試料之發光光譜中最大尖峰的相對強度，且依 % 求取隨該熱處理所衍生的最大尖峰相對強度降低比率。該評估結果如表 1 所示。得知對該熱處理的耐久性係隨螢光體試料中所含結晶的晶格體積增加而越提升，且隨結晶中的氧濃度降低而越提升，在結晶真密度 3.240 g/cc 附近越加提升。此理由可認為螢光體粒子中的微晶更加規則地排列，因而抑制微晶中的氧侵入狀況，俾抑制發光特性劣化狀況發生。

(比較例 1)

依據上述專利文獻 4、5 調製 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 螢光體，並測定 X 射線繞射圖案。此測定結果如圖 5 所示。圖 5 所獲得 X 射線繞射尖峰、與專利文獻 4 所記載文獻 (Schlieper and Schlick: Nitridosilicate I, Hochttemperatursynthese und Kristallstruktur von $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, Z.anorg. allg. Chem. 621, (1995), p. 1037) 中之構造解析結果進行比較，結果確認到該螢光體係專利文獻 4、5 所記載的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 螢光體。該螢光體的結晶系雖為單斜晶系，但是構造卻完全不同於本發明螢光體。

(比較例 2)

根據上述專利文獻 3 調製 α -矽龍螢光體調製，並測定 X 射線繞射圖案。此處所謂「 α -矽龍」係指氮化物與氧化物中間組成的氮氧化物系陶瓷，由矽、鋁、氧、氮等 4 元素所構成，在 α - Si_3N_4 的 Si 位置處取代固熔著 Al，在 N 位置則取代固熔著 O，而以 $(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4$ 四面體為骨架，屬於不同於 β -矽龍，可固熔金屬 M (M: Li、Mg、Ca、Y 及除 La 與 Ce 以外的鋼金屬， $0 < x \leq 2$) 的構造。結果， α -矽龍螢光體的 X 射線繞射尖峰顯示出類似 α - Si_3N_4 之 X 射線繞射尖峰的繞射圖案。測定結果如圖 6 所示。

圖 6 所示 X 射線繞射尖峰係類似 α - Si_3N_4 的圖案。在此，更進一步與 JCPDS 所報告的矽龍繞射圖案進行比較，結果 X 射線繞射尖峰一致，確認到圖 6 所示習知技術的螢光體係專利文獻 3 所記載的 α -矽龍螢光體。 α -矽龍的結晶系屬於六方晶系，此亦與本發明的螢光體在構造上完全不同。

(比較例 3)

除停止燒成爐內的氮流通之外，其餘均如同實施例 7，製作含有組成式 $\text{Ca}_{0.985}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{0.0150}$ 所示生成相的螢光體試料。所獲得螢光體試料的發光特性、粉體特性及其他諸特性，如表 1 所示。此外，如同實施例 1 至 8，經施行該螢光體的結晶構造解析，比較例 3 的螢光體單位晶格係 a 軸 $9.790\text{\AA}$ 、b 軸 $5.641\text{\AA}$ 、c 軸 $5.058\text{\AA}$ 的數值，晶格體積為 $279.3\text{\AA}^3$ ，微晶尺寸的大小 (Dx) 為 87.6nm 。

再者，得知比較例 3 的螢光體試料發光強度，較低於實

施例 7 的螢光體試料近乎 20%。此外，得知對熱處理的耐久性亦將降低。此現象可認為因為停止燒成爐內的氮流通，因而在燒成時的氧去除將未充分的進行，導致生成物中的氧量增加，且晶格體積、微晶大小亦將減少的緣故。

【圖式簡單說明】

圖 1(A)、(B)為本發明螢光體的主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案，及該 X 射線繞射圖案與 JCPDS 卡的尖峰比較。

圖 2 為本發明螢光體的主要生成相激發光譜圖。

圖 3 為本發明螢光體的主要生成相發光光譜圖。

圖 4-A 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-B 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-C 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-D 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-E 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-F 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 4-G 為本發明實施例 2~4 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

圖 5 為比較例的習知螢光體之 X 射線繞射圖案。

圖 6 為比較例的習知螢光體之 X 射線繞射圖案。

圖 7 為本發明實施例 7、8 的螢光體主要生成相之粉末 X 射線繞射圖案。

十、申請專利範圍：

1. 一種螢光體，其係含有生成相，上述生成相係以組成式 $MmAaBbOoNn:Z$ 表示；

M 元素係指 II 價價數之至少 1 種以上的元素，A 元素係指 III 價價數之至少 1 種以上的元素，B 元素係指 IV 價價數之至少 1 種以上的元素，O 係指氧，N 係指氮，Z 元素係指從稀土族元素或過渡金屬元素中選擇之至少 1 種以上的元素；且

$n = 2/3m + a + 4/3b - 2/3o$ 、 $m/(a+b) \geq 1/2$ 、 $(o+n)/(a+b) > 4/3$ 、 $o \geq 0$ ；且

$m:a:b = 1:1:1$ ；

在利用 $CoK\alpha$ 射線進行的粉末 X 射線繞射圖案中，當將最具強度的繞射尖峰之相對強度設為 100% 時，

含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 及 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 之範圍內顯示相對強度 10% 以上之繞射尖峰之相，作為主要生成相。

2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 及 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 之範圍內顯示相對強度 10% 以上之繞射尖峰之相，作為主要生成相。

3. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，含有在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $36.5^\circ \sim 37.5^\circ$ 、 $40.9^\circ \sim 41.9^\circ$ 、 $41.9^\circ \sim 42.9^\circ$ 、 $56.3^\circ \sim 57.3^\circ$ 、 $66.0^\circ \sim 67.0^\circ$ 、 $75.8^\circ \sim 76.8^\circ$ 及 $81.0^\circ \sim 83.0^\circ$ 之範圍內顯示相對強度 10% 以

上之繞射尖峰之相，作為主要生成相。

4. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述生成相的結晶系係斜方晶系。

5. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述生成相係以組成式 $M_m A_a B_b N_n : Z$ 表示；

M 元素係指 II 價價數之至少 1 種以上的元素，A 元素係指 III 價價數之至少 1 種以上的元素，B 元素係指 IV 價價數之至少 1 種以上的元素；N 係指氮，Z 元素係指從稀土族元素或過渡金屬元素中選擇之至少 1 種以上的元素；且

$$m:a:b:n=1:1:1:3。$$

6. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，M 元素係從 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 中選擇之至少 1 種以上的元素；A 元素係 Al；B 元素係 Si；Z 元素係從 Eu、Mn、Ce 中選擇之至少 1 種以上的元素。

7. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，M 元素係 Ca，A 元素係 Al，B 元素係 Si，Z 元素係 Eu。

8. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，當測定利用該螢光體之 $CoK\alpha$ 射線進行的粉末 X 射線繞射圖案，並將該 X 射線繞射圖案中最具強度的繞射尖峰之相對強度設為 100% 時，

在該 X 射線繞射圖案的布拉格角 (2θ) 為 $38.0^\circ \sim 40.0^\circ$ 之範圍內，並未存在相對強度超過 5% 的繞射尖峰。

9. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，當照射波長 250nm 至 550nm 範圍的 1 種以上單色光或連續光作為激發

光時，發光光譜的最大尖峰波長係在 650nm 以上。

10. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，該螢光體粒子的微晶(crystallite)大小(Dx)係 50nm 以上。

11. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，該螢光體中所含生成相的晶格之單位體積係 $275\text{\AA}^3$ 以上。

12. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，該螢光體所含生成相的晶格之晶格常數係 $a=9.75\text{\AA}$ 以上、 $b=5.64\text{\AA}$ 以上、 $c=5.05\text{\AA}$ 以上。

13. 一種螢光體之製造方法，係申請專利範圍第 1 項之螢光體的製造方法；其特徵為包含：

秤取該螢光體原料粉體並進行混合而獲得混合物的步驟；

將上述混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟；以及

將上述燒成物進行破碎而獲得螢光體的步驟；

在上述將混合物進行燒成而獲得燒成物的步驟中，該燒成時的環境氣體係使用氮、氬、氦與氫的混合氣體、或氮與氫的混合氣體中之任一者。

14. 如申請專利範圍第 13 項之螢光體之製造方法，其中，上述該燒成爐內之環境氣體係使用含氮氣 80% 以上的氣體。

15. 如申請專利範圍第 13 項之螢光體之製造方法，其中，在上述將混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟中，係一邊使上述燒成爐內的環境氣體以 0.01L/min

以上流通，一邊進行燒成。

16. 如申請專利範圍第 13 項之螢光體之製造方法，其中，在上述將混合物在燒成爐內進行燒成而獲得燒成物的步驟中，係將上述燒成爐內的環境氣體設定為 0.001MPa 以上、0.1MPa 以下的加壓狀態。

17. 一種光源，其特徵為，使用申請專利範圍第 1 項之螢光體。

十一、圖式：

圖 1

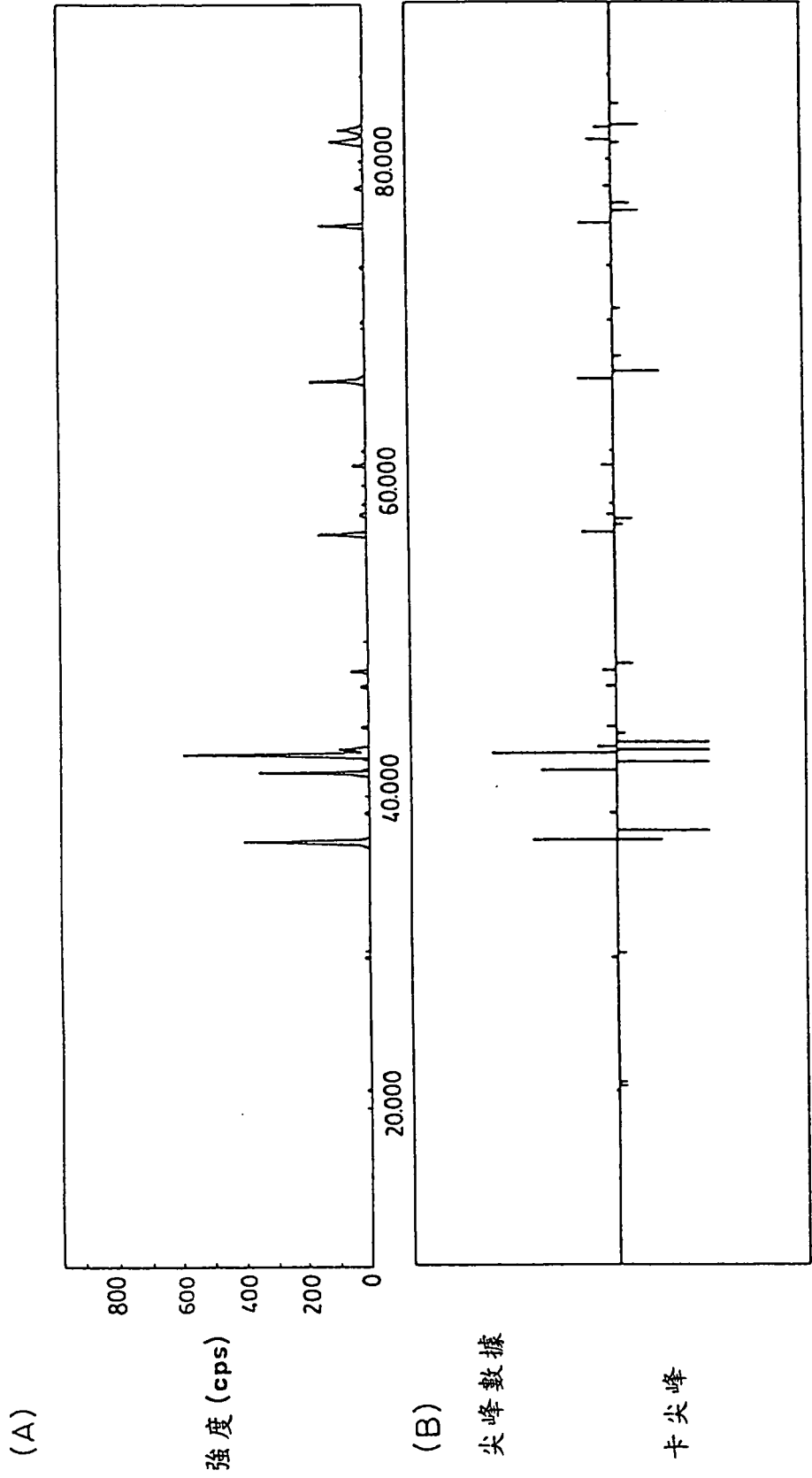


圖 2

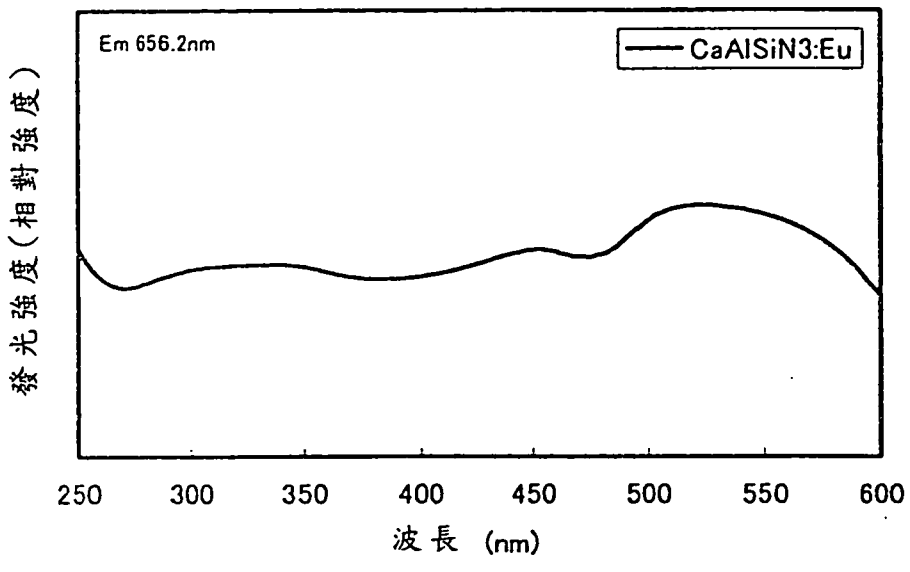


圖 3

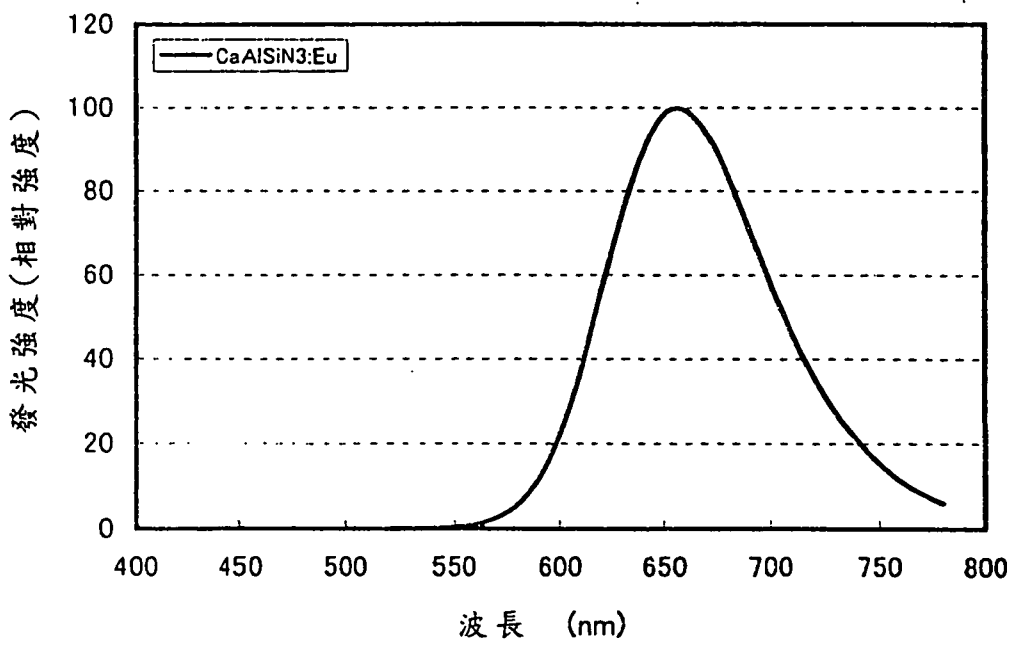


圖 4 - A

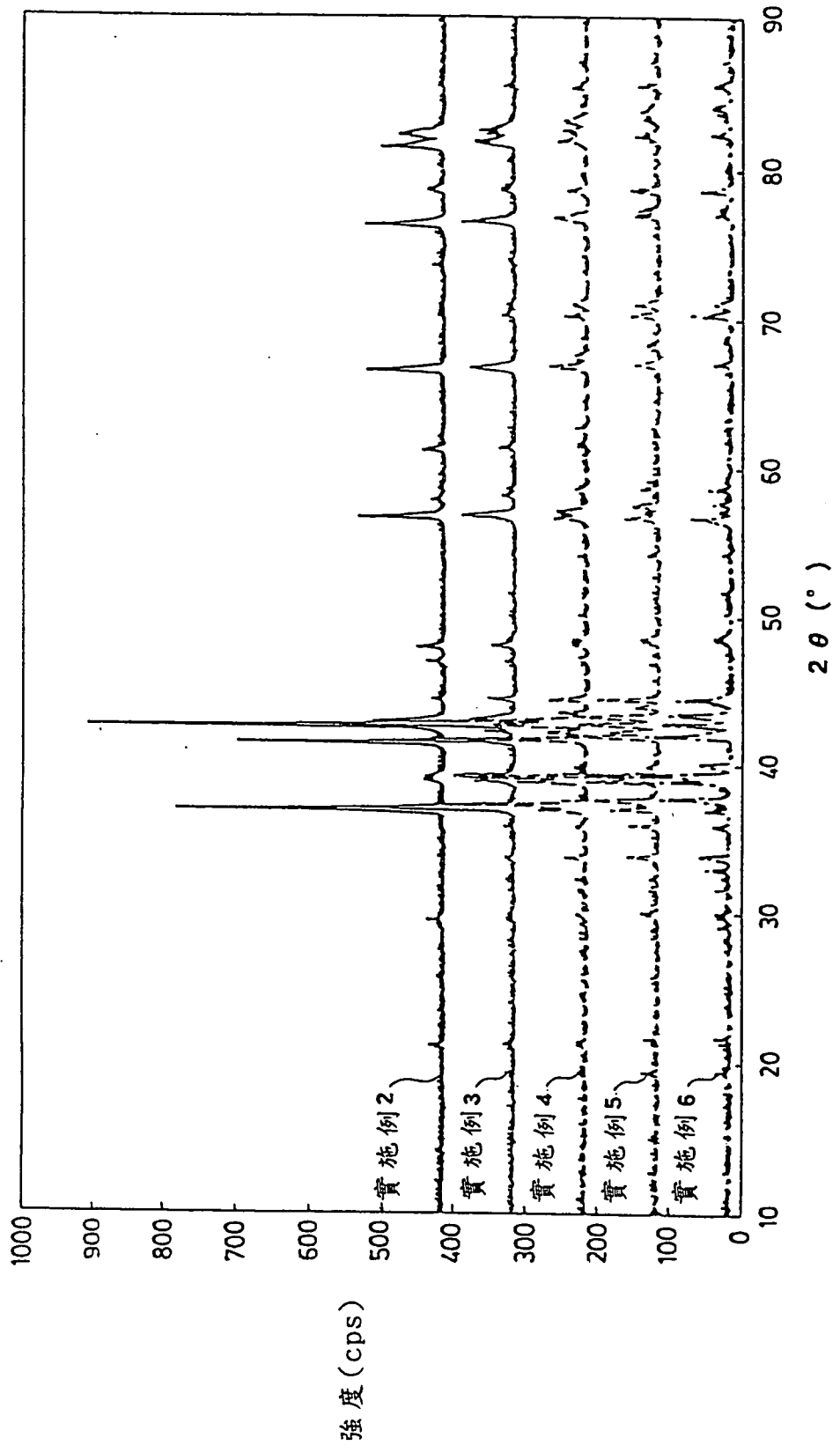


圖 4-B

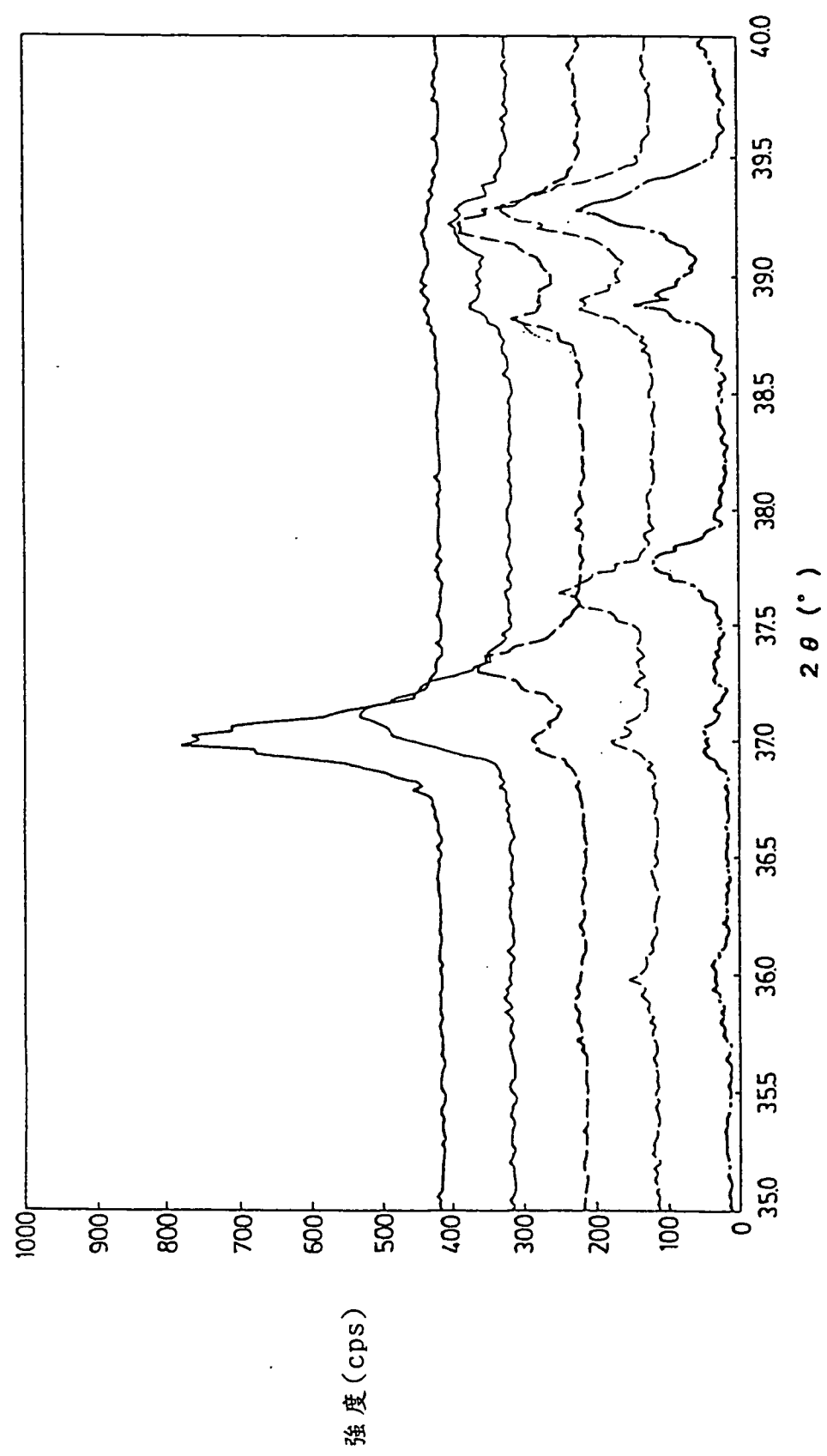


圖 4 - C

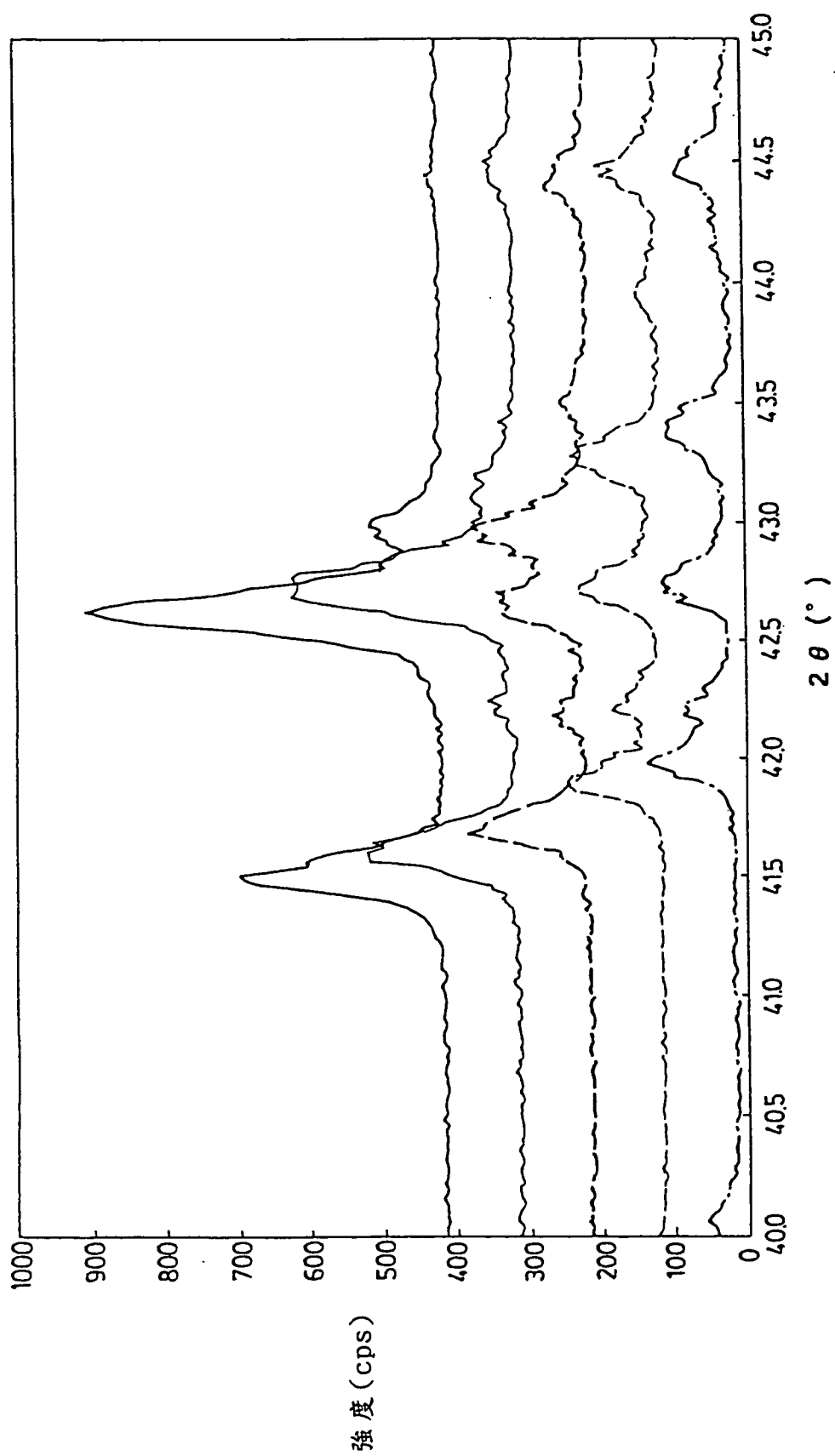


圖 4 - D

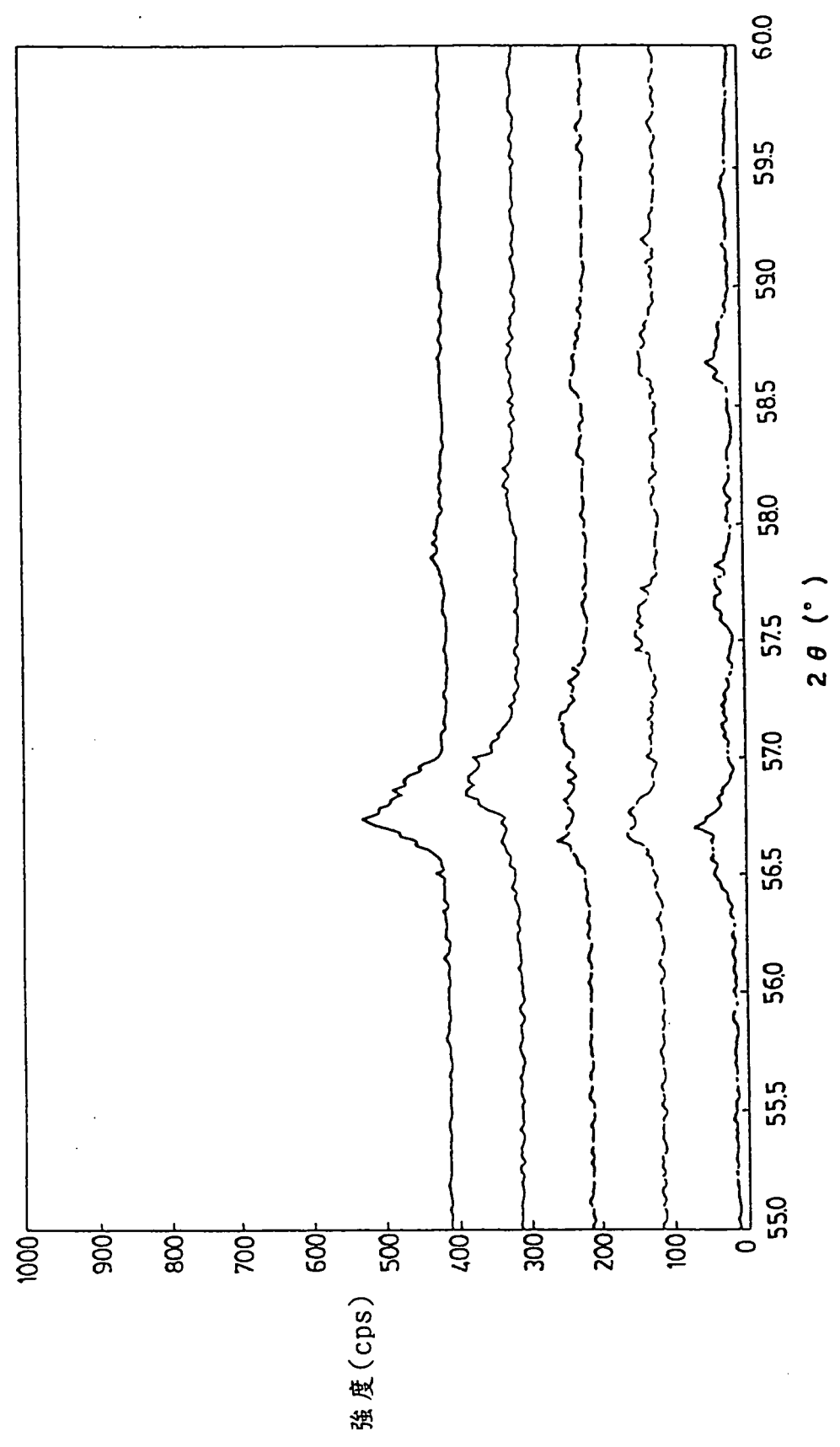


圖 4 - E

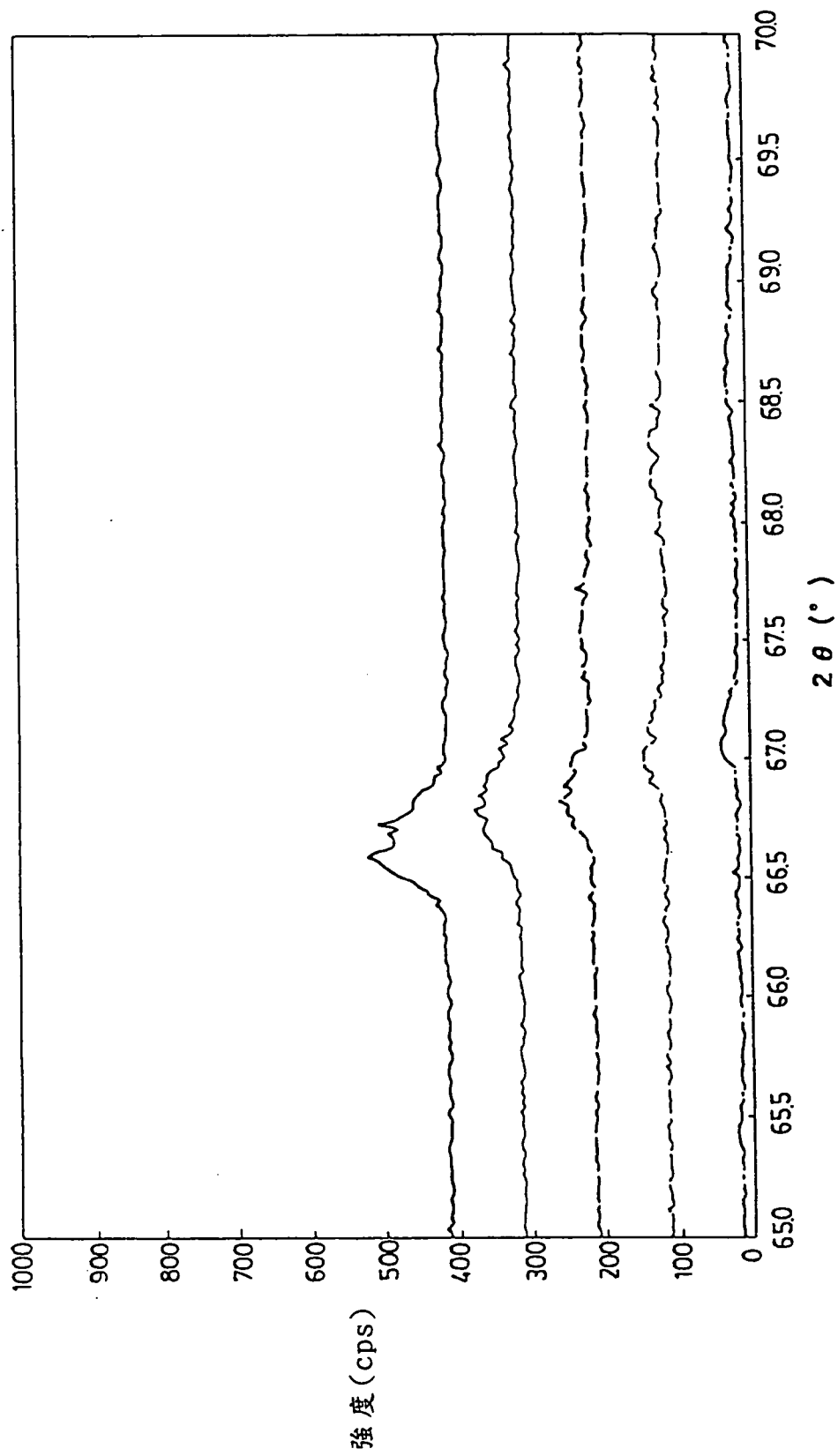
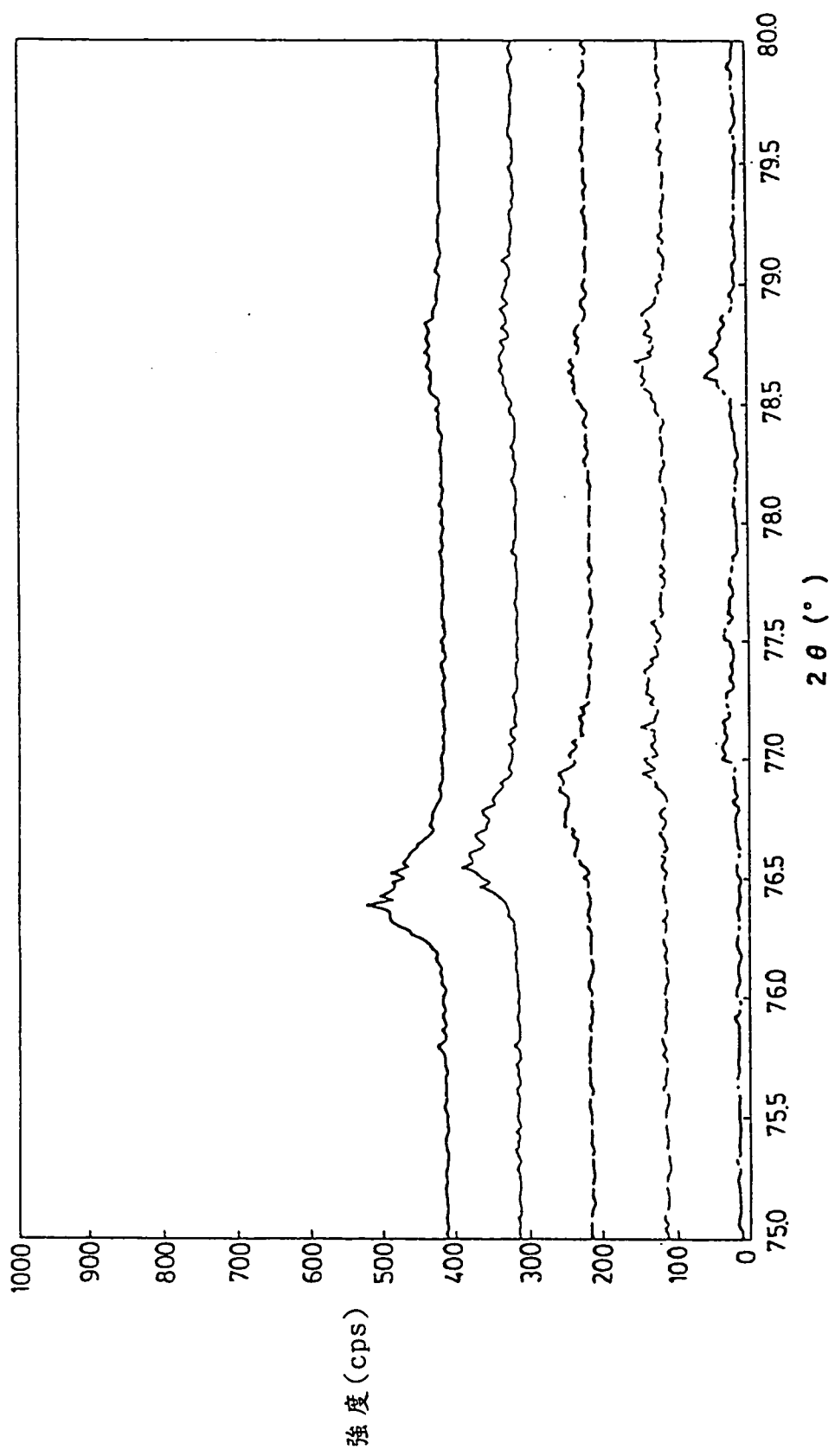


圖 4 - F



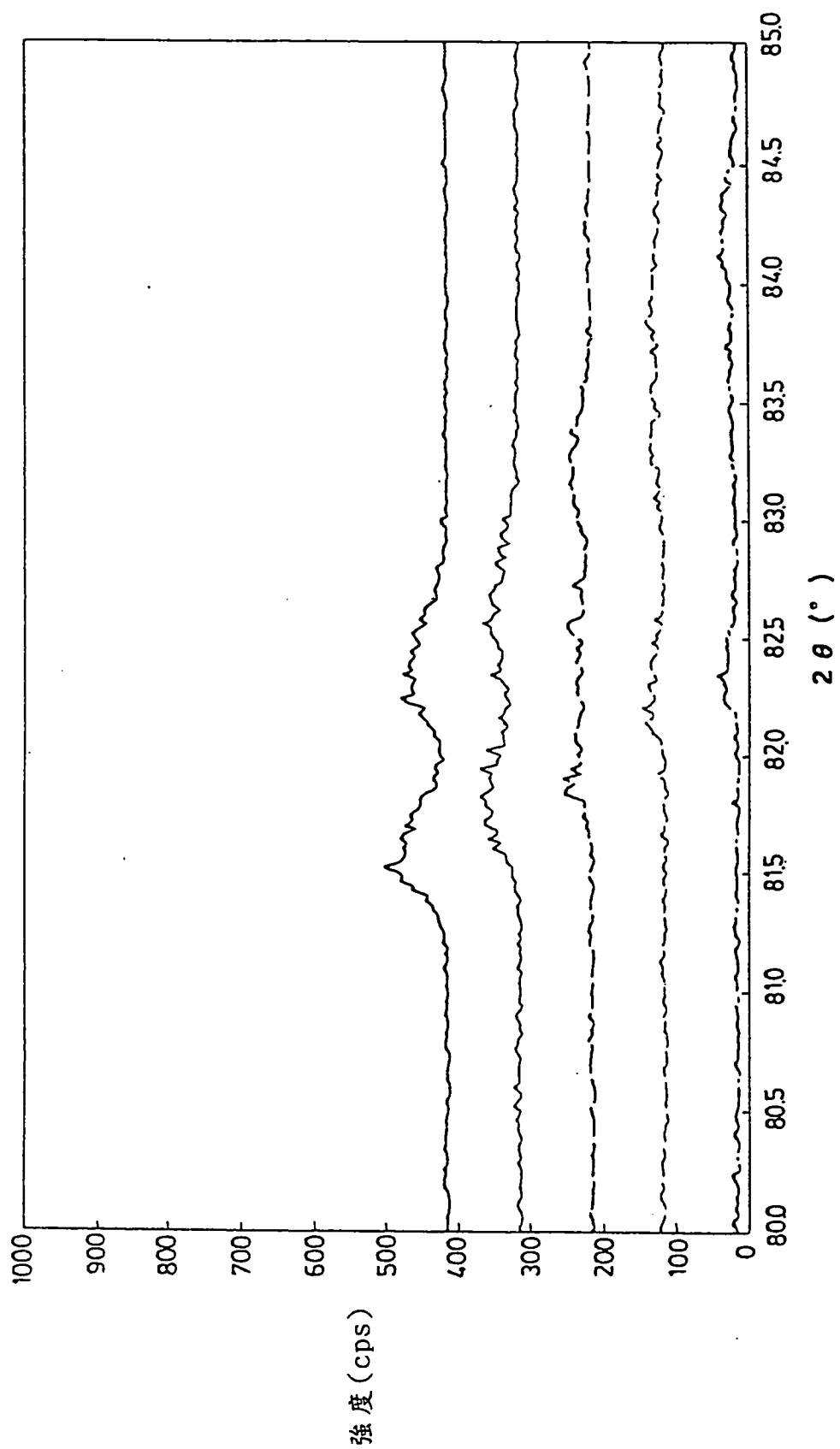


圖 5

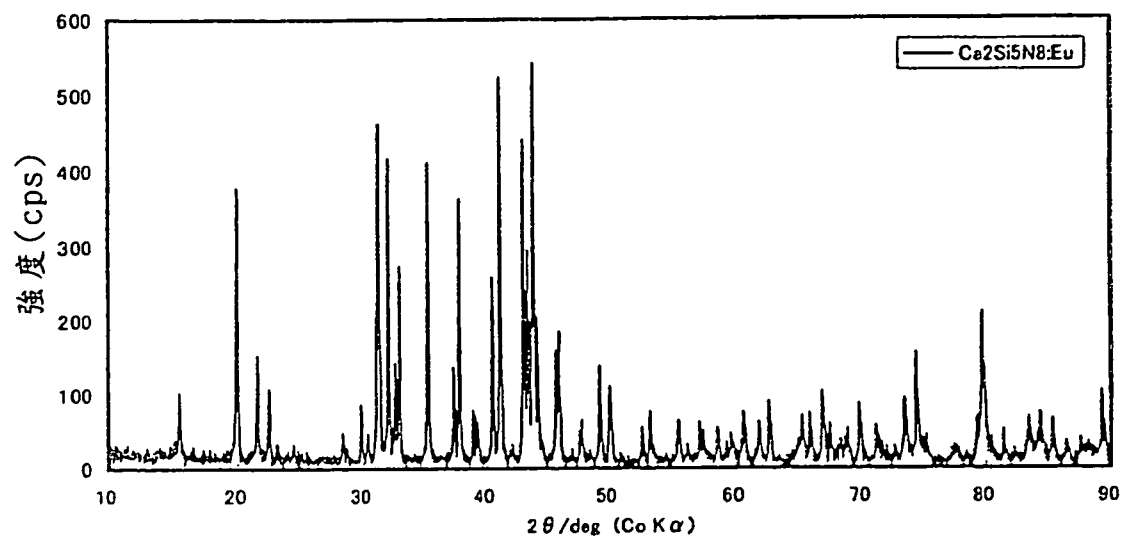


圖 6

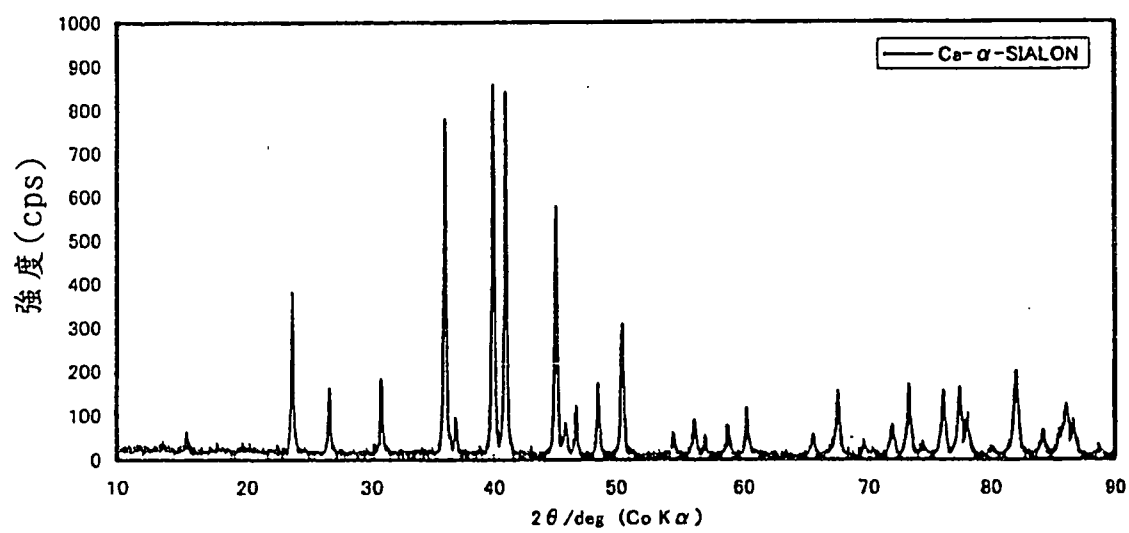


圖 7

