



(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 I515288 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：101100447

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C09K11/80 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2011/01/06 日本

2011-001123

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：塚谷敏彥 TSUKATANI, TOSHIHIKO (JP)；綿谷和浩 WATAYA, KAZUHIRO
(JP)；高井康 TAKAI, YASUSHI (JP)；美濃輪武久 MINOWA, TAKEHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 11-43672A

US 2006/0022580A1

US 2010/0048378A1

US 2010/0294939A1

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：11 共 34 頁

(54)名稱

螢光體粒子及其製造方法

PHOSPHOR PARTICLES AND MAKING METHOD

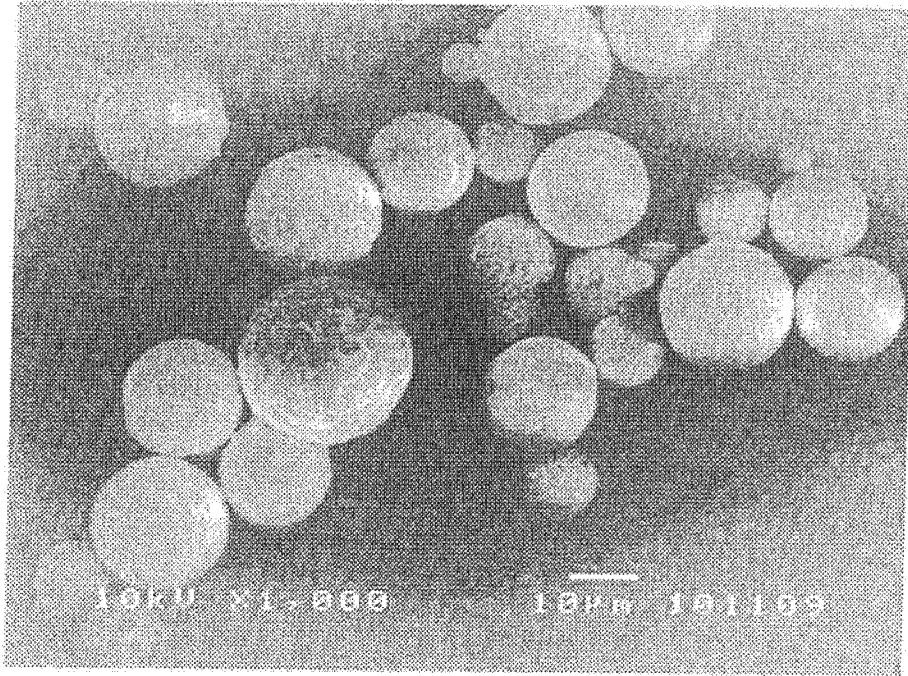
(57)摘要

本發明揭示一種球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體粒子，其由多個原粒子所組成，包括組成式為 $(A_xB_yC_z)_3C_5O_{12}$ 的石榴石相，其中 A 係 Y、Gd、和/或 Lu，B 係 Ce、Nd、和/或 Tb，C 係 Al 和/或 Ga，而 x、y 和 z 係在下列範圍內： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z=1$ 。該螢光體粒子製自含有元素 A、B、和 C 中之一或多者的氧化物粉末粒化，令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，和令所得粒子在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 熱處理。

Phosphor particles are provided in the form of spherical polycrystalline secondary particles consisting of a multiplicity of primary particles, including a garnet phase having the composition: $(A_xB_yC_z)_3C_5O_{12}$ wherein A is Y, Gd, and/or Lu, B is Ce, Nd, and/or Tb, C is Al and/or Ga, and x, y and z are in the range: $0.002 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 2/3$, and $x+y+z=1$. The phosphor particles are prepared by granulating powder oxides containing one or more of the elements A, B, and C, melting the granules in a plasma and solidifying outside the plasma, and heat treating the resulting particles in a non-oxidizing atmosphere at a temperature of higher than 800°C to $1,700^\circ\text{C}$.

指定代表圖：

圖 1



特徵化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適用於發光裝置（如一般目的之燈源、背光源和頭燈、和發光二極體）、且更特別是適用於包括能夠轉變來自光源的發射波長的螢光體之發光裝置、和發白光的二極體之螢光體粒子；及製備該螢光體粒子之方法。

【先前技術】

發光二極體（LED）是目前可取得之最有效的光源。特別地，白 LED 迅速擴展市場佔有率成為下一代光源以代替白熱燈、螢光燈、冷陰極螢光燈（CCFL）、和鹵素燈。白 LED 係藉由合併藍 LED 和能夠在藍光激發下發射的螢光體而達成。基本上，發黃光的螢光體與藍 LED 合併以製造擬白光。適當之發黃光的螢光體的例子包括 $\text{Y}_3\text{AlO}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_3(\text{Al},\text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y},\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、和 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 。

JP 3700502 揭示製造螢光體之方法，其藉由將稀土元素 Y、Gd 和 Ce 以化學計量比溶於酸中，該溶液以草酸共沉澱，共沉澱物經燃燒以得到共沉澱物的氧化物，其與氧化鋁混合，及於其中添加作為助熔劑的氟化銨。此混合物置於坩鍋中並在空氣中於 $1,400^\circ\text{C}$ 燃燒 3 小時。經燃燒的材料在球磨機中濕磨、清洗、分離、乾燥及最終過篩。

當螢光體係藉此慣用之粒子混合和固相反應的方法合成時，由於此合成仰賴在助熔劑中之晶體生長，所以此螢光體通常由固定原子比的元素所構成。引入作為發光中心的元素受到晶格的基質元素的離子半徑的影響。在助熔劑或熔融物中生長的情況中，有著元素具有不同的離子半徑的趨勢，特別是離子半徑大於基質元素的離子半徑之作為發光中心的元素在晶體生長期間內阻擋晶體。在 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 螢光體（其為 JP 3700502 中的典型例子）中，待引入的 Ce^{3+} 離子的離子半徑大於待取代的 Y^{3+} 離子的離子半徑。因此，以自來源粉末在助熔劑中之晶體生長為基礎的先前技術方法難將所欲的 Ce^{3+} 離子量引至晶體中，此因 Ce^{3+} 離子在晶體生長的期間內阻擋 $Y_3Al_5O_{12}$ 晶體之故。事實上，當分析藉此方法自晶體生長得到的螢光體粒子的元素分佈時，得知 Ce^{3+} 離子集中於晶粒以外的位置（例如請見圖 5）。

相關申請案

專利文件 1：JP 3700502（USP 5998925，EP 0936682）

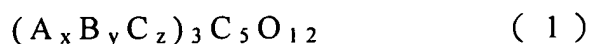
【發明內容】

發明總論

本發明之目的係提供發射效率優於先前技術的螢光體粒子，及製造該螢光體粒子之方法。

本發明者發現一種球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體

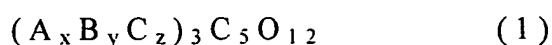
粒子，其由多個原粒子所組成，包含組成式（1）的石榴石相：



其中 A 係選自 Y、Gd、和 Lu 的至少一種稀土元素，B 係選自 Ce、Nd、和 Tb 中的至少一種稀土元素，C 係 Al 和 / 或 Ga，而 x、y 和 z 係在下列範圍內的正數： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z = 1$ ，該二次粒子的平均粒子尺寸為 5 至 50 微米，其引入作為發光中心的稀土元素 B 之分佈更均勻且有利地在製造白 LED 等等中作為藉藍 LED 的光激發時能夠於高效率發黃光的螢光體。

本發明者亦發現這些螢光體粒子可藉以下方式製得：提供含有組成式（1）中之元素 A、B、和 C 中之一或多者的一或多種氧化物粉末作為起始物，使用一種氧化物粉末，其中元素 A、B、和 C 存在之原子比 $C/(A+B) > 5/3$ 或混合二或更多種氧化物粉末使得元素 A、B 和 C 存在的原子比 $C/(A+B) > 5/3$ ，將氧化物粉末或氧化物粉末混合物粒化成平均粒子尺寸為 5 至 65 微米的顆粒，令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，藉此得到球狀粒子，和令粒子在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 熱處理。

一方面，本發明提供一種球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體粒子，其由多個原粒子所組成，包含組成式（1）的石榴石相：



其中 A 係選自 Y、Gd、和 Lu 的至少一種稀土元素，

B 係選自 Ce、Nd、和 Tb 中的至少一種稀土元素，C 係選自 Al 和 Ga 中之至少一種元素，而 x、y 和 z 係在下列範圍內的正數： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z = 1$ ，該二次粒子的平均粒子尺寸為 5 至 50 微米。

較佳地，該原粒子的粒子尺寸為 0.1 至 5 微米。

另一方面，本發明提供製造前文定義之螢光體粒子的方法，包括步驟：提供含有組成式 (1) 中之元素 A、B、和 C 中之一或多者的一或多種氧化物粉末作為起始物，使用一種氧化物粉末，其中元素 A、B、和 C 存在之原子比 $C/(A+B) > 5/3$ 或混合二或更多種氧化物粉末使得元素 A、B 和 C 存在的原子比 $C/(A+B) > 5/3$ ，將氧化物粉末或氧化物粉末混合物粒化成平均粒子尺寸為 5 至 65 微米的顆粒，令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，藉此得到球狀粒子，和令粒子在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 熱處理。

基本上未於粉末氧化物或粉末氧化物混合物中添加助熔劑。

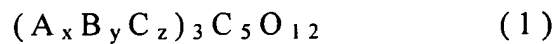
發明對照先前技術之功效

本發明之螢光體粒子中，作為發光中心的稀土元素之分散較先前技術的螢光體粒子更為均勻。此粒子有利地作為高發射效率之發黃光的螢光體。

【實施方式】

此處所謂的“螢光體”是指螢光物質。所謂的“粒子”和“粉末”對等，粉末係成群的粒子。

本發明的微粒螢光體材料係球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體粒子，其由多個原粒子所組成，包含組成式（1）的石榴石相：



其中 A 係選自釔（Y）、釹（Gd）、和鐳（Lu）的至少一種稀土元素，B 係選自鈾（Ce）、銩（Nd）、和鉕（Tb）中的至少一種稀土元素，C 係選自鋁（Al）和鎵（Ga）中之至少一種元素，而 x、y 和 z 係在下列範圍內的正數： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z = 1$ 。

石榴石相的晶體結構中，組成式（1）中以 B 代表的元素（下文中稱為元素 B）在晶格中的一些點作為組成式（1）中之以 A 代表的元素（下文中稱為元素 A）的發光中心取代物且組成式（1）中之以 C 代表的元素（下文中稱為元素 C）進一步取代（基本上，元素 C 取代元素 A 的點，但未特別限制取代點）。咸信在石榴石相中，促進元素 A（其較不易被取代）取代元素 B，使得元素 B 完全分散於螢光體粒子中。具有此晶體結構的此石榴石相無法藉先前技術方法製造。

包括此石榴石相的螢光體粒子之製法包含：提供含有組成式（1）中之元素 A、B、和 C 中之一或多者的一或多種氧化物粉末作為起始物，使用一種氧化物粉末，其中元素 A、B、和 C 存在之原子比 $C/(A+B) > 5/3$ 或混合二或

更多種氧化物粉末使得元素 A、B 和 C 存在的原子比 $C/(A+B) > 5/3$ ，較佳地， $C/(A+B) \geq 5.02/2.98$ ，且其上限較佳為 $C/(A+B) \leq 6/2$ ，更佳為 $C/(A+B) \leq 5.6/2.4$ ，將氧化物粉末或氧化物粉末混合物粒化成平均粒子尺寸為 5 至 65 微米的顆粒，令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，藉此得到球狀粒子，和令粒子在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 熱處理。

二或更多種起始氧化物混合，使得元素 A、B、和 C 以所欲比存在。此混合物經粒化。顆粒通過電漿，於此處熔化並變成液滴。隨著液滴移動通過電漿，其冷卻和固化。一旦熔化和固化，粒子轉變成非晶狀本質的複合氧化物粒子。形成的球狀粒子的平均粒子尺寸在 5 至 65 微米範圍內。不同於藉由令起始氧化物與助熔劑以固態混合及氧化物在助熔劑中燃燒以藉此而混合個別元素以製造螢光體粒子的慣用方法，本發明之方法之特徵在於將顆粒引至電漿中並再度固化，藉此，形成平均粒子尺寸為 5 至 50 微米之個別元素均勻分散的非晶狀球狀粒子。粒子中之組成的變化最小化亦為其特徵。

固化的球狀粒子於之後在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 、較佳 900°C 至 $1,600^{\circ}\text{C}$ 、更佳 $1,000^{\circ}\text{C}$ 至 $1,500^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理，得到含有組成式 (1) 的石榴石相之球狀晶狀粒子。

經此熱處理的球狀粒子由於它們由許多微小的晶狀原粒子經由原粒子的結晶作用和聚集作用形成而獲得，所以

可提供作為多晶狀二次粒子形式。

此原粒子特定地具有粒子尺寸為 0.1 至 5 微米且更特定為 0.1 至 3 微米。二次粒子特定地具有平均粒子尺寸為 5 至 50 微米且更特定為 10 至 30 微米。

不同於組成如 $(A_a B_b)_3 C_5 O_{12}$ (其 A、B、和 C 如組成式 (1) 中之定義，而 a 和 b 為符合 $a+b=1$ 的正數) 的石榴石相，雖然未限制本發明之螢光體粒子之石榴石相的結構，此組成如組成式 (1) 所示的石榴石相之結構經更多的元素 C 取代。威信基本上在此結構中，元素 B 未經元素 C 取代，而元素 A 經元素 C 取代。由於元素 C 的離子半徑小於元素 A，威信元素 C 佔據一些元素 A 的點亦有助於元素 B 摻入晶格中。

相較於以前技術方法，本發明的優點在於元素 B 在粒子內部之擴散較容易，此因為自熔融和固化所得粒子大部分為非晶狀且螢光體粒子的尺寸實質上在熱處理的結晶作用之前便已決定，及元素 B 更均勻地摻入晶體（因為元素 B 無法移動至粒子內部的其他點）中之故。

製備螢光體粒子的先前技術方法具有與在混合來源混合物和燃燒的步驟期間內添加助熔劑相關的問題。若使用助熔劑，則元素 B（其基本上引至螢光體粒子的石榴石相中）易於佔據對螢光無貢獻的部分，特定言之，與助熔劑組份合併而形成此部分。已證實，當螢光體粒子係藉先前技術方法製備，使用氟化鋇作為助熔劑和鈾作為元素 B 時，例如，藉由觀察 X 射線繞射分析上之判定為 $BaCeOF_3$

的峰及在電子探針微分析上的個別元素分佈得知（例如，請見圖 5 和 6）。

由於待取代的元素 A 的離子半徑較待引入作為螢光中心的元素 B 為小，藉先前技術方法製造的螢光體粒子具有作為螢光中心的元素 B 難在助熔劑中生長晶體的期間內進入晶格的趨勢。因此，咸信無法將作為螢光中心的元素 B 以高濃度引至螢光體粒子的石榴石相的晶格中。

反之，本發明之螢光體粒子具有元素 B 均勻地分散於螢光體粒子內部。能夠有效率地將作為螢光中的元素 B 引至螢光體粒子的石榴石相的晶格中（例如，請見圖 2）。

螢光體粒子中含括之組成式（1）表示之組成的石榴石相係螢光體粒子之晶體相中的主要相。較佳地，石榴石相構成所有晶體相的至少 99 體積%。

現在描述如何製造螢光體粒子。本發明之螢光體粒子中，石榴石相具有組成式（1）所示組成，且係由元素 A、B、和 C 以 $(A_xB_yC_z) : C : O = 3 : 5 : 12$ 的比所構成。若螢光體粒子係藉先前技術方法使用 $(A_xB_yC_z) : C$ 比低於 3 : 5 的來源材料組成物製備，則除了石榴石相以外，形成鈣鈦礦相（如 $YAlO_3$ ）和稀土複合氧化物相（如 $Y_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ ）形式。另一方面，若 $(A_xB_yC_z) : C$ 比高於 3 : 5，則除了石榴石相以外，形成氧化鋁相。任一情況都會導致有助於高效率發射的石榴石相之形成減少。使用上，這些螢光體粒子有激發光吸收率和發射量子效率降低之虞。

此不同於以有效方式製備本發明之螢光體粒子之方法。螢光體粒子係使用來源材料組成物（其中元素 A、B、和 C 以原子比 $C/(A+B) > 5/3$ 存在）製造。即使來源材料組成物具有此比例，本發明之方法成功地製造主要晶體相係石榴石相的螢光體粒子。

螢光體粒子係藉由先根據所欲螢光體粒子中的金屬物種，自單一金屬氧化物、複合金屬氧化物、和金屬氧化物混合物選擇金屬氧化物，以提供形成螢光體的組成物的方式製備。形成螢光體之組成物分散於去離子水或有機溶劑中以形成淤漿。

複合的金屬氧化物或金屬氧化物混合物可以例如藉下列方法製備。先藉由自構成螢光體粒子的金屬元素的鹽類（例如，Y、Gd、Lu、Ce、Nd、Tb、Al、和 Ga 的硝酸鹽或氯化物）選擇適當的金屬鹽，金屬鹽溶於水中，及令含水溶液共沉澱而製備共沉澱物。或者，其可藉由自前述金屬鹽和金屬氧化物選擇適當的起始物，形成彼之含水溶液或淤漿，及令含水溶液或淤漿共沉澱的方式製得。所得共沉澱物於 800 至 1,500°C 在空氣中燃燒，得到複合的氧化物或氧化物混合物。燃燒時間通常為 1 至 10 小時。

自藉此得到的複合氧化物或氧化物混合物，製備形成螢光體的組成物之淤漿。必要時，可將有機添加劑（如分散劑和黏合劑）加至形成螢光體的組成物之淤漿中。此淤漿可被任意研磨成較佳平均粒子尺寸為 0.01 至 2.0 微米的微粒之淤漿。藉由粒化技術，可自淤漿製備所欲粒子尺寸

之一般為球狀的顆粒（先質）。適當的粒化技術包括以二流體噴嘴或四流體噴嘴進行空氣霧化、流化床粒化、離心霧化、滾筒粒化（tumbling granulation）、攪動粒化、壓縮粒化（如藉橡膠或等壓加壓）、擠壓粒化、和粉碎粒化。因為自淤漿粒化，所以此粒子之間的組成均勻。此粒子尺寸較佳為 5 至 65 微米，特定言之，尺寸實質上對等於在熱處理之後自彼得得的螢光體粒子，例如，平均粒子尺寸相當於熱處理之後的螢光體粒子之 100 至 130%。

粒子通過電漿，於此處熔成液滴。此處所用的電漿源可為高頻電漿或直流電電漿。電漿溫度應高於來源金屬氧化物（包括稀土氧化物、氧化鋁、和氧化鎵）的熔點。

通過電漿，液滴經冷卻並再度固化成粒子。這些粒子係球狀非晶狀粒子，其在 XRD 分析上的峰極寬。此粒子的螢光體量子效率低，通常低為 40 至 60%。又，激發光的吸收率低為 50 至 70%。因此，源自電漿熔融物的粒子必須在非氧化氣氛（例如，稀有氣體氣氛（如氬或氦）、氮氣氛、或類似氣氛（其中，惰性氣體部分以還原氣體（如氫）代替））中熱處理，之後得到所欲的晶狀螢光體粒子。非氧化氣氛作為熱處理氣氛以防止作為發光中心的元素 B 的氧化反應。

熱處理溫度應高於 800°C，較佳為 900°C 或更高，更佳為 1,000°C 或更高以提供螢光體粒子中的完全晶體生長。由於螢光體粒子之熔合會對螢光體粒子的粒子尺寸分佈造成負面影響，所以加熱溫度必須高至 1,700°C，較佳高

至 $1,600^{\circ}\text{C}$ ，且更佳高至 $1,500^{\circ}\text{C}$ 。此熱處理可以二或更多個分開的模式進行以防止螢光體粒子熔合。就防止螢光體粒子熔合之目的，也可以控制熱處理氣氛，例如，藉由在氧化氣氛（基本上是空氣）中於溫度高至 800°C 加熱，及改變成還原氣氛以於溫度超過 800°C 加熱。

藉此得到的螢光體粒子中，形成組成所含元素 C 的量較先前技術者為多的石榴石相作為晶體相，且用於發射的元素 B 有效地進入晶體。通常，此螢光體粒子的激發光吸收率為至少 85%，特定為至少 90%，且於激發波長 450 奈米的內部量子效率至少 94%，展現高放發射效率。

此螢光體粒子適合作為用以轉化來自 LED 的發光組件的光之波長的螢光體。因此，此螢光體粒子可以有利地用於 LED 及作為使用 LED 的發光裝置和背光裝置。

實例

藉由舉例說明，下文提供實例且不受實例之限制。

實例 1

藉混合 99.9%純度平均粒子尺寸 1.0 微米的氧化釔（ Y_2O_3 ）粉末、99.0%純度平均粒子尺寸 0.5 微米的氧化鋁（ Al_2O_3 ）粉末、和 99.9%純度平均粒子尺寸 0.2 微米的氧化鈾（ CeO_2 ）粉末，其量使得莫耳比 Y：Al：Ce 為 2.94：5.5：0.06，得到粉末混合物。在球磨機中，1,000 克粉末混合物與 1,500 克去離子水、10 克聚（丙烯酸銨）、和

2 克羧酸甲基纖維素一起研磨共 6 小時。所得淤漿經由二流體噴嘴加以粒化，得到平均粒子尺寸為 22 微米的顆粒。此顆粒在空氣中於 1,000℃ 熱處理 2 小時以燒除有機物。

顆粒通過氫電漿，於此熔化。熔融物再度固化，得到球狀粒子。藉 XRD 進行定性分析，發現粒子為非晶狀。

球狀粒子在含有 1 體積 % 氫氣的氫氣中於 1,350℃ 熱處理 5 小時，得到螢光體粒子。

在電子顯微鏡下觀察藉此得到的螢光體粒子。顯微照片示於圖 1。由顯微照片證實每一螢光體粒子係由聚集的原粒子所構成的二次粒子且看似具有球狀或實質球狀。由顯微影像，測定螢光體粒子的平均粒子尺寸和構成螢光體粒子之原粒子的粒子尺寸。其結果示於表 1。

之後，藉由將螢光體粒子嵌入環氧樹脂中及研磨經固化的樹脂，取得螢光體粒子的截面。藉用以偵測個別元素分佈的電子探針微分析儀觀察此截面，其結果示於圖 2。分析結果證實元素 Ce 實質上均勻分佈於螢光體粒子中。

進一步以 XRD 分析螢光體粒子，其結果示於圖 3。螢光體粒子之主要相的繞射型式與鈮－鋁石榴石相的繞射峰一致，指出螢光體粒子含有石榴石相作為主要相。未觀察到氧化鋁和除了石榴石相以外的額外相。

使用積分球，測定螢光體粒子在激發波長為 450 奈米處之 480 至 780 奈米的發射波長範圍內的吸收率和內部量子效率。其結果亦示於表 1。

比較例 1

藉混合 99.9%純度平均粒子尺寸 1.0 微米的氧化釔 (Y_2O_3) 粉末、99.0%純度平均粒子尺寸 3.0 微米的氧化鋁 (Al_2O_3) 粉末、和 99.9%純度平均粒子尺寸 0.2 微米的氧化鈰 (CeO_2) 粉末，其量使得莫耳比 Y : Al : Ce 為 2.94 : 5.5 : 0.06，得到粉末混合物。在 1,000 克粉末混合物中添加 200 克氟化鋇作為助熔劑。此混合物經充分研磨，置於鋁坩鍋中，並在氬氣中於 1,400°C 處理 10 小時。經燃燒的產物經水洗、分離和乾燥，得到螢光體粒子。

在電子顯微鏡下觀察藉此得到的螢光體粒子。顯微照片示於圖 4。觀察晶面，此螢光體粒子看似具有多面體形狀。由顯微影像，測定螢光體粒子的平均粒子尺寸。其結果亦示於表 1。

之後，藉由將螢光體粒子嵌入環氧樹脂中及研磨經固化的樹脂，取得螢光體粒子的截面。藉用以偵測個別元素分佈的電子探針微分析儀觀察此截面，其結果示於圖 5。分析結果證實元素 Ce 不僅存在於石榴石晶體相中，亦存在於其他部分。

進一步以 XRD 分析螢光體粒子，其結果示於圖 6。螢光體粒子之主要相的繞射型式與釔－鋁石榴石相的繞射峰一致，指出螢光體粒子含有石榴石相作為主要相。除了石榴石相以外，觀察到 BaCeOF_3 相等。

使用積分球，測定螢光體粒子在激發波長為 450 奈米

處之 480 至 780 奈米的發射波長範圍內的吸收率和內部量子效率。其結果亦示於表 1。

比較例 2

藉混合 99.9%純度平均粒子尺寸 1.0 微米的氧化釔 (Y_2O_3) 粉末、99.0%純度平均粒子尺寸 0.5 微米的氧化鋁 (Al_2O_3) 粉末、和 99.9%純度平均粒子尺寸 0.2 微米的氧化鈾 (CeO_2) 粉末，其量使得莫耳比 Y: Al: Ce 為 2.94 : 4.8 : 0.06，得到粉末混合物。在球磨機中，1,000 克粉末混合物與 1,500 克去離子水、10 克聚（丙烯酸銨）、和 2 克羧酸甲基纖維素一起研磨共 6 小時。所得淤漿經由二流體噴嘴加以粒化，得到平均粒子尺寸為 15 微米的顆粒。此顆粒在空氣中於 1,000℃ 熱處理 2 小時以燒除有機物。

顆粒通過氫電漿，於此熔化。熔融物再度固化，得到球狀粒子。藉 XRD 進行定性分析，發現粒子為非晶狀。

球狀粒子在含有 1 體積%氫氣的氫氣中於 1,350℃ 熱處理 5 小時，得到螢光體粒子。

在電子顯微鏡下觀察藉此得到的螢光體粒子。顯微照片示於圖 7。由顯微照片證實每一螢光體粒子係由聚集的原粒子所構成的二次粒子且看似具有球狀或實質球狀。由顯微影像，測定螢光體粒子的平均粒子尺寸和構成螢光體粒子之原粒子的粒子尺寸。其結果示於表 1。

之後，藉由研磨嵌有螢光體粒子之經固化的環氧樹脂

，取得螢光體粒子的截面。藉用以偵測個別元素分佈的電子探針微分析儀觀察此截面，其結果示於圖 8。分析結果證實元素 Ce 凝集於螢光體粒子中。

進一步以 XRD 分析螢光體粒子，其結果示於圖 9。螢光體粒子之主要相的繞射型式與鈮－鋁石榴石相的繞射峰一致，指出螢光體粒子含有石榴石相作為主要相。除了石榴石相以外，觀察到鈮－鋁酸鹽（YAP）相等。

使用積分球，測定螢光體粒子在激發波長為 450 奈米處之 480 至 780 奈米的發射波長範圍內的吸收率和內部量子效率。其結果亦示於表 1。

實例 2

藉混合 99.9%純度平均粒子尺寸 1.0 微米的氧化鎳（ Lu_2O_3 ）粉末、99.0%純度平均粒子尺寸 0.5 微米的氧化鋁（ Al_2O_3 ）粉末、和 99.9%純度平均粒子尺寸 0.2 微米的氧化鈾（ CeO_2 ）粉末，其量使得莫耳比 Lu：Al：Ce 為 2.94：5.5：0.06，得到粉末混合物。在球磨機中，1,000 克粉末混合物與 1,500 克去離子水、10 克聚（丙烯酸鈉）、和 2 克羧酸甲基纖維素一起研磨共 6 小時。所得淤漿經由二流體噴嘴加以粒化，得到平均粒子尺寸為 20 微米的顆粒。此顆粒在空氣中於 1,400℃ 熱處理 2 小時以燒除有機物。

顆粒通過氬電漿，於此熔化。熔融物再度固化，得到球狀粒子。藉 XRD 進行定性分析，發現粒子為非晶狀。

球狀粒子在含有 1 體積 % 氫氣的氫氣中於 1,350℃ 熱處理 5 小時，得到螢光體粒子。

在電子顯微鏡下觀察藉此得到的螢光體粒子。顯微照片示於圖 10。由顯微照片證實每一螢光體粒子係由聚集的原粒子所構成的二次粒子且看似具有球狀或實質球狀。由顯微影像，測定螢光體粒子的平均粒子尺寸和構成螢光體粒子之原粒子的粒子尺寸。其結果示於表 1。

之後，藉由將螢光體粒子嵌入環氧樹脂中及研磨經固化的樹脂，取得螢光體粒子的截面。藉用以偵測個別元素分佈的電子探針微分析儀觀察此截面。分析的結果證實元素 Ce 實質上均勻分佈於螢光體粒子中。

進一步以 XRD 分析螢光體粒子，其結果示於圖 11。螢光體粒子之主要相的繞射型式與鋁 - 鋁石榴石相的繞射峰一致，指出螢光體粒子含有石榴石相作為主要相。未觀察到氧化鋁和除了石榴石相以外的額外相。

使用積分球，測定螢光體粒子在激發波長為 450 奈米處之 480 至 780 奈米的發射波長範圍內的吸收率和內部量子效率。其結果亦示於表 1。

表 1

	原粒子的粒子尺寸 (微米)	二次粒子的平均粒子尺寸 (微米)	吸收率 (%)	內部量子效率 (%)	外部量子效率 (%)
實例 1	0.5-1	18	0.91	0.95	0.86
實例 2	1-3	16	0.92	0.97	0.89
比較例 1	未觀察	23	0.88	0.91	0.80
比較例 2	1-3	19	0.87	0.88	0.77

空白頁

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101100447

※申請日：101 年 01 月 05 日

※IPC 分類：

C07F 11/80 (2006.01)
C04B 35/22 (2006.01)
H01C 33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

螢光體粒子及其製造方法

Phosphor particles and making method

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體粒子，其由多個原粒子所組成，包括組成式為 $(A_x B_y C_z)_3 C_5 O_{12}$ 的石榴石相，其中 A 係 Y、Gd、和 / 或 Lu，B 係 Ce、Nd、和 / 或 Tb，C 係 Al 和 / 或 Ga，而 x、y 和 z 係在下列範圍內： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z = 1$ 。該螢光體粒子製自令含有元素 A、B、和 C 中之一或多者的氧化物粉末粒化，令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，和令所得粒子在非氧化氣氛中於溫度高於 800°C 至 1700°C 熱處理。

三、英文發明摘要：

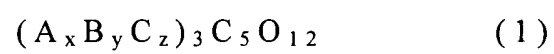
Phosphor particles are provided in the form of spherical polycrystalline secondary particles consisting of a multiplicity of primary particles, including a garnet phase having the composition: $(A_xB_yC_z)_3C_5O_{12}$ wherein A is Y, Gd, and/or Lu, B is Ce, Nd, and/or Tb, C is Al and/or Ga, and x, y and z are in the range: $0.002 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 2/3$, and $x+y+z=1$. The phosphor particles are prepared by granulating powder oxides containing one or more of the elements A, B, and C, melting the granules in a plasma and solidifying outside the plasma, and heat treating the resulting particles in a non-oxidizing atmosphere at a temperature of higher than 800°C to 1,700°C.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 1



【圖式簡單說明】

圖 1 係實例 1 的螢光體粒子的電子顯微照片。

圖 2 係藉電子探針微分析得到截面影像和圖，顯示在實例 1 中的螢光體粒子的截面上之元素分佈。

圖 3 係實例 1 的螢光體粒子的 X-射線繞射圖。

圖 4 係比較例 1 的螢光體粒子的電子顯微照片。

圖 5 係藉電子探針微分析得到截面影像和圖，顯示在比較例 1 中的螢光體粒子的截面上之元素分佈。

圖 6 係比較例 1 的螢光體粒子的 X-射線繞射圖。

圖 7 係比較例 2 的螢光體粒子的電子顯微照片。

圖 8 係藉電子探針微分析得到截面影像和圖，顯示在比較例 2 中的螢光體粒子的截面上之元素分佈。

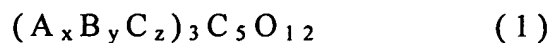
圖 9 係比較例 2 的螢光體粒子的 X-射線繞射圖。

圖 10 係實例 2 的螢光體粒子的電子顯微照片。

圖 11 係實例 2 的螢光體粒子的 X-射線繞射圖。

七、申請專利範圍：

1.一種球狀多晶狀二次粒子形式的螢光體粒子，其由多個原粒子所組成，包含組成式（1）的石榴石相：



其中 A 係選自 Y、Gd、和 Lu 的至少一種稀土元素，B 係選自 Ce、Nd、和 Tb 中的至少一種稀土元素，C 係選自 Al 和 Ga 中之至少一種元素，而 x、y 和 z 係在下列範圍內的正數： $0.002 < y \leq 0.2$ ， $0 < z \leq 2/3$ ，和 $x+y+z = 1$ ，該二次粒子的平均粒子尺寸為 5 至 50 微米。

2.如申請專利範圍第 1 項之螢光體粒子，其中該原粒子的粒子尺寸為 0.1 至 5 微米。

3.一種製備如申請專利範圍第 1 項之螢光體粒子之方法，包含步驟：

提供含有組成式（1）中之元素 A、B、和 C 中之一或多者的一或多種氧化物粉末作為起始物，

使用一種氧化物粉末，其中元素 A、B、和 C 存在之原子比 $C/(A+B) > 5/3$ 或混合二或更多種氧化物粉末使得元素 A、B 和 C 存在的原子比 $C/(A+B) > 5/3$ ，

將氧化物粉末或氧化物粉末混合物粒化成平均粒子尺寸為 5 至 65 微米的顆粒，

令顆粒在電漿中熔化及在電漿外固化，藉此得到球狀粒子，和

令粒子在非氧化氣氛中在介於高於 800℃ 及達至 1700℃ 之間的溫度來熱處理。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中未將助熔劑添加至氧化物粉末或氧化物粉末混合物中。

5.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該原粒子之粒子尺寸為 0.1 至 5 微米。