

發明專利說明書

公告本

760870

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95106840

※申請日期：95年03月01日

※IPC分類：C09K 11/77

H01L 33/00

一、發明名稱：(中) 螢光體與其製造方法，及使用其之發光元件
(英)**二、申請人：(共 1 人)**

1. 姓名：(中) 電氣化學工業股份有限公司

(英) DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中) 1. 晝間敏男

(英) 1. HIRUMA, TOSHIO

地址：(中) 日本國東京都中央區日本橋室町二丁目一番一號

(英) 1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 江本秀幸

(英) EMOTO, HIDEYUKI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 伊吹山正浩

(英) IBUKIYAMA, MASAHIRO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 野村謙二

(英) NOMURA, KENJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/02/28 ; 2005-052270 有主張優先權
2. 日本 ; 2005/04/15 ; 2005-118271 有主張優先權
3. 日本 ; 2005/05/19 ; 2005-146917 有主張優先權
4. 日本 ; 2005/10/19 ; 2005-304268 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：螢光體與其製造方法，及使用其之發光元件

本發明提供以藍色二極體（LED）或紫外線二極體為光源之白色二極體的螢光體材料。

其係由一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，（M1）係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y 及 鑷族元素（La 與 Ce 除外）所成群之元素；（M2）係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍（Sialon）所成之螢光體。其中該 α 型賽龍粉末中所含之氧量，比以該一般式為基準計算之值多 0.4 質量% 以下。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (4) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 11：藍色 LED 晶片
- 12： α 型賽龍螢光體
- 13：導線框
- 14：封閉樹脂
- 15：容器
- 16，17：導電性接頭

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，以紫外線或藍色激發而發可見光線之 α 型賽龍螢光體，其製造方法，使用其之發光元件，尤其白色LED者。

【先前技術】

母體材料中使用矽酸鹽、磷酸鹽、鋁酸鹽、或硫化物，發光中心使用過渡金屬或稀土類金屬之螢光體，廣為知悉。另一方面，就白色LED而言，藉由具有紫色線或藍色光等高能之激發源激發而發可見光線者極受注目而進行開發。不過，上述已往之螢光體曝露於激發源之結果，螢光體之亮度有降低的問題。亮度之降低極少的螢光體，最近，晶體結構穩定，且可使激發光或發光在長波長側移動之材料的氮化物或氧氮化物螢光體甚受矚目。

氮化物或氧氮化物螢光體，已知附加特定之稀土類元素的 α 型賽龍，具有適合之螢光特性，進行對白色LED之使用的檢討（參照專利文獻1~5、非專利文獻1）。又，附加稀土類元素之 $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{N}_8$ 或 CaSiAlN_3 或 β 型賽龍，亦具有同樣的螢光特性（參照專利文獻6、非專利文獻2、3）。其他亦有氮化鋁、氮化矽鎂、氮化矽鈣、氮化矽鋇、氮化鎵、氮化矽鋅等氮化物或氮氧化物之螢光體（依順序稱為氮化物螢光體、氧氮化物螢光體）的提案。

α 型賽龍，係將在氮化矽、氮化鋁、氧化鋁及晶格間

(2)

滲入固溶之元素的氧化物所成之混合粉末，藉由於氮中之高溫下予以燒成而得。藉由氮化矽與鋁化合物之比率、與滲入固溶元素之種類、及成爲發光中心的元素之比例等，可獲得多種的螢光特性。滲入固溶之元素有，Ca、Li、Mg、Y、或鑷族金屬（La與Ce除外），爲保持電的中性，具有Si-N鍵部份被Al-N鍵與Al-O鍵取代之結構。藉由使滲入固溶之元素的一部份成爲發光中心之稀土類元素，而顯現螢光特性。

縱令，目前所得之白色LED發光效率有不及螢光燈的情況，尤其從白色LED在產業上省能量之觀點而言，強力要求發光效率比螢光燈優越的LED。

白色，必要與單色不同的複數之色的組合；一般而言，白色LED係藉由紫外線LED或藍色LED、與以該LED爲激發源而發可見光之螢光體的組合所構成。因此，爲提升白色LED之效率時，與提升紫外線LED或藍色LED之LED本身的發光效率之同時，必要提升其所使用的螢光體之發光效率，進而提升所發之光發射於外部的效率。爲擴展白色LED之包含一般照明用的用途時，必要提升此等全部之效率。

如此之螢光體的合成方法有，例如爲 α 型賽龍粉末之情況，將可固溶於氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氧化矽（ SiO_2 ）、晶格內之金屬或元素的氧化物等混合粉末，在碳存在下，於氮氣氣體環境中進行加熱處理之還原氮化法（參照非專利文獻4~6）。

(3)

此方法具有原料粉末價格低廉，且可在1500℃前後之較低溫度下合成的特徵。但是，於合成之中途過程經由複數之中間生產物，同時產生SiO或CO等氣體成份之故，難以獲得單相者，組成之嚴密控制或粒度的控制極為困難。

又，將氮化矽、氮化鋁及此等之晶格內固溶的金屬或元素之氧化物等混合物在高溫下燒成，藉由使所得燒結體粉碎可得 α 型或 β 型賽龍粉末。但是，由於燒結體之粉碎操作，螢光體之發光強度有如後述的降低之問題。

又，白色LED用螢光體，一般而言，在環氧樹脂等封閉材料中作為微尺寸之粒子分散使用。但是，其分散狀態或與封閉材料之相性，對LED之光的發射效率有很大的影響。進而，以提升螢光體之發光效率或防止劣化為目的，亦對螢光體之表面塗覆進行檢討；其效果依螢光體而異之故，亦有完全無效果的情況，為不確定者（專利文獻7~9）。

進而，氮化物或氧氮化物之折射率，比白色LED中以往所使用之如YAG:Ce氧化物系螢光體大，又比重小之故，與氧化物螢光體同樣使用時，不能獲得作為LED之充分的發光特性。

專利文獻1：特開2002-363554號公報

專利文獻2：特開2003-336059號公報

專利文獻3：特開2003-124527號公報

專利文獻4：特開2003-206481號公報

專利文獻5：特開2004-186278號公報

(4)

專利文獻 6：特開 2004-244560 號公報

專利文獻 7：特開 2001-303037 號公報

專利文獻 8：特開 2000-204368 號公報

專利文獻 9：國際公開第 WO 96/09353 號說明書

非專利文獻 1：J. W. H. van Krebel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, p.145-161(1998)

非專利文獻 2：第 65 次應用物理學會學術演講會演講予稿集（2004 年 9 月，東北學院大學）No.3 p. 1282~1284

非專利文獻 3：第 52 次應用物理學關係連合演講會演講予稿集（2005 年 3 月，埼玉大學）No.3 p. 1615

非專利文獻 4：M. Mitomo et. al., "Preparation of α -SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation", Ceram. Int., 14, 43-48 (1988)

非專利文獻 5：J. W. T. van Rutten et al., "Carbothermal Preparation and Characterization of Ca- α -SiAlON", J. Eur. Ceram. Soc., 15, 599-604 (1995)

非專利文獻 6：K. Komeya et al., "Hollow Beads Composed of Nanosize Ca α -SiAlON Grains", J. Am. Ceram. Soc., 83, 995-997 (2000)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

如上所述，以往之技術中，氮化物螢光體或氧氮化物

(5)

螢光體之粉體，係僅將含構成元素之氮化物與含附加元素之化合物混合加熱，只以碳等使構成元素之氧化物的混合物還原而氮化，有不能獲得具有充分的特性之螢光體粉體的問題。

尤其，將含構成元素之氮化物與含附加元素之化合物混合加熱的自早期以來所知悉之氮化物或氧氮化物的製造方法中，藉由在燒成過程之液相燒結，粒子間連結極為堅硬之故，為獲得目標粒度之粉末，必要以過酷的条件進行粉碎處理。又，粉碎條件愈嚴酷雜質混入之機會愈多，同時在各粒子表面導入缺陷。螢光體，係其表面附近藉由激發光激發而發螢光之故，由於粉碎處理所導入之表面缺陷，對螢光特性大為影響，發光特性有劣化的問題。

進而，氮化物粉體含有不可避免之雜質的氧，此氧有固溶於粒內者，與以氧化物皮膜之形態存在於粒子表面者兩種。存在於粒子內之氧（以下稱為固溶氧）與存在於表面之氧（以下稱為表面氧）的量，依氮化物粉體之製造經歷、保管狀態、氮化物之種類等而異，因此，成為使用氮化物原料合成之螢光體的發光特性產生偏差之原因。

又，氮化物或氧氮化物之折射率比白色LED中以往所使用的如YAG:Ce氧化物系螢光體大，又比重小之故，與氧化物螢光體同樣使用時，不能獲得作為LED之充分的發光特性。

以往技術中， α 型賽龍螢光體之發光效率的改善，主要著眼於對成為結晶骨架之 α 型氮化矽之Al-N、Al-O連結

(6)

的取代量或對晶格內滲入固溶之元素的種類、量、比例之固溶組成而進行，就組成以外之要求並未檢討。

又，將在高溫下燒成而得的 α 型賽龍燒結體粉碎，可獲得 α 型賽龍粉末；由於粉碎操作 α 型賽龍粉末上所黏附之雜質的影響，螢光體之發光強度有降低的問題。

又，白色LED用螢光體，一般而言，在環氧樹脂等封閉材料中作為微尺寸之粒子分散使用。從對樹脂中之分散性或發色之偏差的觀點而言，粒子尺寸必要加以指定。 α 型賽龍螢光體，係由複數個微細的一次粒子燒結而成之二次粒子所構成。通常，以粒子分佈測定而得之粒度資訊為關於此二次粒子者，雖在使用於螢光體之際，就該二次粒子進行檢討，但未著眼於一次粒子。

本發明為解決上述課題，以提供發光效率優越之賽龍螢光體及使用其之發光元件，尤其以藍色LED或紫外線LED為光源之發光效率優異的白色LED為目的。

[解決課題之手段]

本發明的同仁，就氮化物螢光體或氧氮化物螢光體進行各種之實驗檢討，獲得藉由適當組合螢光體中之氧量、螢光體粒子表面之狀態、表面塗覆、封閉樹脂等各種要因，可大大左右該螢光體之螢光特性的結論，完成本發明。

尤其關於 α 型賽龍進行各種檢討之結果，特定結構之 α 型賽龍在500~600nm範圍的波長具有峰值，且發光效

(7)

率優越；又發現適合於LED，尤其適於以藍色LED或紫外線LED為光源之發光效率優異的白色LED。

即，本發明提供一種螢光體，其特徵為由一般式：
 $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，(M1)係一種以上選自Li、Mg、Ca、Y及鑷系金屬(La與Ce除外)所成群之元素；(M2)係一種以上選自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$]所示之 α 型賽龍所成的粉末狀螢光體；該 α 型賽龍粉末中之氧含量，比以該一般式為基準所計算之值多出不少於該值的0.4質量%之範圍。

又，本發明係由金屬之氮化物或氧氮化物之粒子所構成的粉末狀螢光體；其特徵為在該金屬氮化物或氧氮化物粒子之至少一部份表面上，具有厚度 $(10 \sim 180) / n$ (單位：毫微米)之透明膜。於此， n 為透明膜之折射率 $1.2 \sim 2.5$ ，本發明之較佳實施形態中， n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。如此之透明膜，以在賽龍粒子之至少一部份表面上亦同樣形成為佳。

本發明提供一種螢光體，其特徵係該一般式為：
 $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ [但， $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子的平均縱橫比為3以下，且該一次粒子之80% (個數百分率)以上者直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 。

進而，本發明提供一種螢光體，該一般式為：
 $(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ ；Eu含量為 $0.1 \sim$

(8)

0.35 at %、晶格常數 a 為 0.780 ~ 0.790 nm、晶格常數 c 為 0.560 ~ 0.580 nm。

上述各螢光體中，以 M1 至少含 Ca、M2 至少含 Eu 為佳，以該 M1 為 Ca，且 M2 為 Eu 更佳。

該螢光體，係 M1 至少含 Ca、M2 至少含 Eu，且 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ ；藉由照射發光波長之最大強度為 100 ~ 500 nm 紫外線或可見光，以在 550 ~ 600 nm 範圍之波長域具有峰值的發光特性為佳。

進而，該由 α 型賽龍之粉末所成的螢光體，其特徵係較佳為構成 α 型賽龍之粒子的平均粒徑為 1 ~ 20 μm ，更佳為構成 α 型賽龍之元素以外的雜質在 1 質量 % 以下。

進而，本發明提供一種發光元件，其特徵為含有作為構成要素之該螢光體，與在 240 ~ 480 nm 具有發光波長之最大強度的 LED。此發光元件，較佳為將 LED、與氮化物或氧氮化合物螢光體，埋置於折射率 1.58 ~ 1.85 之相同樹脂層，使該樹脂層表面以折射率 1.30 ~ 1.58 之樹脂被覆為佳。

本發明提供一種照明器具，其特徵為在由發光光源與螢光體所構成之照明器具中，至少使用該螢光體。該螢光體，係 M1 至少含 Ca、M2 至少含 Eu，且 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ ；以採用藉由具 100 ~ 500 nm 之波長的紫外線或可見光為激發源之照射，在 550 ~ 600 nm 範圍之波長具有峰值的發光特性之螢光體、與藉由具 100 ~ 500 nm 之波長的紫外線或可見光為激發源之照射，在 500 ~ 550 nm 範圍之波

(9)

長具有峰值的發光特性之螢光體為佳。

又，本發明提供一種照明器具，其係使用在由發光光源與螢光體所構成之照明器具中，該螢光體為一般式：

$(Ca \cdot Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 所示之 α 型賽龍；由 Eu 含量為 0.1 ~ 0.35at%、晶格常數 a 為 0.780 ~ 0.790nm、晶格常數 c 為 0.560 ~ 0.580nm 範圍之 α 型賽龍所成的螢光體。此照明器具中，較佳為紫外線或可見光為激發源之照射。

又，本發明提供一種螢光體之製造方法，其特徵為由一般式： $(M1)_X(M2)_Y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y及鑰族金屬（La與Ce除外）所成群之元素；M2係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成的螢光體之製造方法，使用不含氧之鈣化合物作為 Ca 的原料。

又，本發明提供一種螢光體之製造方法，其特徵為由一般式： $(M1)_X(M2)_Y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y及鑰族金屬（La與Ce除外）所成群之元素；M2係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成的螢光體之製造方法，併用不含氧之鈣化合物與含氧之鈣化合物作為 Ca 的原料。較佳為，使用不含氧之鈣化合物的量

(10)

，相對於含氧之鈣化合物，以莫耳比計為0.5倍以上，更佳為全原料中之氧量為4質量%以下。

進而，本發明提供一種螢光體之製造方法，其特徵為在該螢光體之製造方法中，於製造螢光體後，進而將該螢光體予以酸處理；較佳為使由一般式：

$Ca_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，(M2)為一種以上選自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$]所示之 α 型賽龍所成的粉末狀螢光體，懸浮於有機溶劑，在該懸浮液中滴下有機金屬錯合物或烷氧基金屬，在構成螢光體之 α 型賽龍粒子的至少一部份表面，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ (單位：毫微米)之透明膜的製造方法；或使該螢光體懸浮於水中，保持pH於一定同時滴下金屬鹽水溶液，在構成螢光體之 α 型賽龍粒子的至少一部份表面，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ (單位：毫微米)之透明膜的製造方法。於此， n 為透明膜之折射率 $1.2 \sim 2.5$ 。

[發明之功效]

本發明之較佳螢光體係，氮化物或氧氮化物、或特定組成的 α 型賽龍且氧含量特定之故，或者，藉由在構成該螢光體之粒子的至少一部份表面，設置具有所定折射率之透明材料的所定厚度之結構，可獲得比以往者優越之螢光特性，尤其在 $400 \sim 700 \text{ nm}$ 區域之發光特性優異的效果。藉此，可適合使用於各種LED，尤其藉由與在發光波長

(11)

240~480nm具有最大強度之LED組合，能獲得優異之白色LED。

具有本發明之特定結構的 α 型賽龍，在具有100~500nm之波長的紫外線或可見光，尤其440~480nm之可見光能高效率激發，能產生在550~600nm區域具有峰值之發光，適合於各種照明器具，尤其以藍色LED或紫外線LED為光源之白色LED，可獲得更高能量效率之優異的發光特性。

本發明之照明器具，採用由該 α 型賽龍所成的螢光體之故，在高溫下使用亮度改變極少，又可謀求長壽命化；尤其使用為可發440~480nm之可見光的藍色LED之發光光源時，藉由該發光光源之光與由 α 型賽龍的發光之組合，可輕易獲得白色光，能使用於各種用途。

依本發明之螢光體的製造方法，能穩定多量製造具有該特徵之螢光體。

[發明之實施形態]

本發明就氮化物螢光體或氧氮化物螢光體，進行各種實驗檢討之結果：

(1) 為特定組成之 α 型賽龍，且限制氧含量為特定之值，(2) 為在氮化物螢光體或氧氮化物螢光體之至少一部份表面設置具有所定折射率之透明材料的所定厚度之結構，(3) 為採 α 型賽龍之組成與其一次粒子之尺寸及形狀特定者，或(4) 將 α 型賽龍之組成與晶體結構予以

(12)

特定；藉此，可確保優異的螢光特性。

首先，就上述（1）予以詳細說明。還有，除特別規定外，百分率為質量％。

本發明之較佳螢光體，為由特定組成之 α 型賽龍所成。即， α 型賽龍為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，(M1)係一種以上選自Li、Mg、Ca、Y及鑷族金屬（La與Ce除外）所成群之元素；(M2)係一種以上選自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素]所示者；本發明中，選擇具有： $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$ 之關係的 α 型賽龍。如此組成之 α 型賽龍，在獲得螢光特性優越之螢光體上極為重要。

該組成中之M1，從價格低廉，可獲穩定之螢光特性的觀點而言，以Ca為較佳之選擇。進而，於此情況，從螢光特性優越之點而言，選擇Eu為M2。進而，Y相對於（X + Y），下限較佳為0.01以上，更佳為0.02以上；上限較佳為0.5以下，更佳為0.3以下。Y相對於（X + Y）超過上限（0.5）時，引起所謂的濃度消光、螢光體之發光強度降低；又，Eu價格昂貴之故使成本增加。又，Y相對（X + Y）未達0.01時，發光中心減少，亮度下降。

又，本發明具有，該特定組成之之 α 型賽龍粉末中所含之氧量，比以該一般式為基準所計算之值多出不超過0.4質量％，較佳為0.25質量％，更佳為0.15質量％之範圍的構成；藉由此構成與以往者比較，螢光特性可獲優越之

(13)

效果。此結果，該 α 型賽龍粉末中所含之氧量，就下限而言以0.8質量%以上為佳，以1.0質量%以上更佳；就上限而言以2.5質量%以下為佳，以2.0質量%以下更佳。

還有，採用該構成時，理由雖不清楚，但可獲得極力抑制粒子間之燒結的氮化物或氧氮化物螢光體，藉由破碎程度之粉碎，能獲得可更輕易微粒子化之效果。藉由此效果，可獲得作為螢光體之適合的粒度之特徵。此螢光體，藉由該特徵，在粉碎處理時極少產生表面缺陷，助長該發光特性優越之特徵。

其次，就(2)予以詳述。

本發明之見解係，具有在構成氮化物及氧氮化物粉末狀螢光體之粒子的至少一部份表面，配置所定厚度之特定透明膜的結構，能提升該螢光體之螢光特性。即，在粒子表面設置所定厚度之所定材質的透明膜時，以能提高螢光體之螢光特性的見解為基準。

就在粒子表面設置透明膜進行檢討之結果，透明膜存在於適當厚度範圍，比所定厚度薄時，難以設置高均一性之透明膜；又，減低螢光體粒子表面之缺陷，防止在粒子表面激發螢光體之光（簡稱激發光）的反射等效果減小；又，由於過厚膜本身引起光吸收，螢光體之發光效率有降低的傾向。再加上，為獲得優越之螢光特性的高再現性，僅確定厚度並不充分，以亦考量透明膜之折射率而決定為佳。

即是說，本發明中，螢光體為由金屬之氮化物或氧氮

(14)

化物的粒子所構成之粉末狀螢光體；其特徵為在其構成粒子之至少一部份表面，具有設置折射率 n （ $1.2 \sim 2.5$ ）、厚度（ $10 \sim 180$ ）/ n （單位：毫微米、 n ：透明膜之折射率）之透明膜的結構。採用此結構，可防止螢光體之粒子表面的缺陷之光反射或吸收，同時可提升激發光之螢光體的吸收率，能穩定提供高效率之螢光體。在該數值範圍外時，透明膜之厚度不能達成適當的厚度範圍，極不適合。還有，本發明之具有透明膜的粒子，理想上以設置於粒子表面全體為佳，如此之結構採用掃描式電子顯微鏡觀測時，如圖1所示。本例中氮化物或氧氮化物螢光體9之表面全體被透明膜10覆蓋。但是，本發明中，粒子表面之一部份，大約一半以上覆蓋時，可達成本發明之效果。

構成該透明膜之材質，為上述具有折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ 之透明（因應用途自紫外線至藍色區域，尤其在 $240 \sim 480\text{nm}$ 區域，透過率具有 80% 以上之透明性者為佳）材質者時，任何物質均可使用。如此之物質有，二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、氧化鎂、氟化鎂等無機物質；聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基苯乙烯等樹脂。其中，具有螢光體表面缺陷之減低效果時，以選擇無機物質為佳。

又，螢光體使用於LED等用途時，將螢光體埋置於樹脂而使用之例甚多；此情況，成為於該樹脂與螢光體表面之間介在該透明膜層。在此情況，透明膜之折射率，以該樹脂之折射率與螢光體構成粒子的折射率之間之值，在光學上更適合。例如氮化矽之折射率為 2.0 ，廣泛使用為構

(15)

成 LED 之封閉材料的環氧樹脂、或檢討為紫外線 LED 用之聚矽氧樹脂的折射率，均為 1.5 附近。就氮化物或氧氮化物螢光體之折射率而言，雖無公佈的數據，實驗上確認折射率較大。螢光體與封閉樹脂之折射率差大時，成為通過封閉樹脂到達螢光體表面之激發光在其表面反射的原因。因此，在螢光體表面形成具有適當之折射率的膜以減低折射率，即提升螢光體之螢光效率。因此，透明膜之折射率較佳的範圍為 1.5 ~ 2.0，更佳為 1.6 ~ 1.9。如此之物質有，氧化鎂或氧化鋁等。

透明膜之材質與其厚度，以因應透明膜材料與用途適當選擇為佳。舉具體例說明如下。即，氧化鎂的折射率為 1.75 左右之故，使其膜厚為 5 ~ 100 nm，螢光體使用於紫外線激發型白色 LED 之情況，透明膜之厚度為 5 ~ 70 nm，較佳為 10 ~ 60 nm；使用於藍色激發型白色 LED 之情況，透明膜之厚度為 10 ~ 100 nm，較佳為 15 ~ 80 nm。

藍色或紫外線發光元件之主成份為氮化鎵，其折射率甚大為 2.4 ~ 2.5。此情況，自發光元件高效率發射光之故，以高折射率之樹脂覆蓋發光元件為佳。並且螢光體之覆蓋樹脂（螢光體埋置樹脂）大多使用與覆蓋發光元件之樹脂相同者。如此之用途中，以使用聚碳酸酯樹脂、苈系環氧樹脂、苈系聚矽氧樹脂、苯基矽烷系聚矽氧樹脂、硫系環氧樹脂等高折射率樹脂為佳。再加上，提高在發光元件之外發射光的效率，使此等樹脂之外側以低折射率的樹脂覆蓋為佳。如此之樹脂有，環氧樹脂、聚矽氧樹脂、氟系

(16)

樹脂、氟系環氧樹脂等。

因此，發光元件中使用氮化物螢光體或氧氮化物螢光體之情況，就發光元件之結構而言，在螢光體（構成粒子）的表面設置氧化鋁或氧化鎂等折射率1.6~1.9之透明膜，使其與折射率1.58~1.85之樹脂，例如芴系環氧樹脂等較高折射率之樹脂混合，以其混合物將半導體元件（發光二極體）封閉，封閉材料之外周更以折射率1.3~1.58之樹脂，例如氟系環氧樹脂等較低折射率之樹脂包圍的結構時，能構成高發光效率之發光元件。

本發明係含有該螢光體，與在240~480nm具有發光波長之最大強度的LED作為構成要素之LED。該LED如上所述，螢光體具有優越的螢光特性，顯示優異之發光效率。進而，該螢光體中之螢光體構成粒子的至少一部份表面設置透明膜者，具有進一步優異的發光效率之故，甚為適合；進而，透明層之折射率為1.6~1.9者，使用於該螢光體埋置樹脂中之LED時，亦能顯現螢光體原來的優越螢光特性之故，更加適合。

其次，就（1）之螢光體，以M1為Ca之情況為例，詳細說明其製造方法如下。

α 型賽龍，係使用適當配合（a）氮化矽、（b）氮化鋁與氧化鋁之任一種以上、（c）含有M1之化合物、及（d）含有M2之化合物，使成為所期望的組成之混合原料，將其加熱合成而得。本發明中，如上所述，為達成氧含量為 $0 \leq n \leq 1.5$ ，且比以一般式為基準計算之值多出不超過

(17)

0.4質量%之範圍的條件，極力使用氧量少之原料。

即，本發明之螢光體的製造方法之一，其特徵為使用 (a) 氮化矽、(b) 氮化鋁、(c) 含Ca之化合物、(d) 含M₂之化合物為原料，且就該(c)含Ca之化合物而言，使用不含氧之鈣化合物。此情況，該不含氧之鈣化合物有，例如氯化鈣、硫化鈣、氰胺基化鈣、碳化鈣等。藉採用此構成，可穩定提供被粉碎性優越、螢光特性優異之螢光體。

本發明之螢光體的製造方法之較佳實施形態，就(c)含Ca之化合物而言，可併用不含氧之鈣化合物與含氧之鈣化合物。此情況，不含氧之鈣化合物有，上述之氯化鈣、硫化鈣、氮化鈣、氰胺基化鈣、碳化鈣等；含氧之鈣化合物有，例如氧化鈣、氫氧化鈣、碳酸鈣、硫酸鈣、硝酸鈣等。採用此構成時，可使用CaO等微粉之富於反應性原料或價格低廉的鈣化合物，能提供便宜的螢光體之故，產業上期待其碩大的效果。

又，併用不含氧之鈣化合物與含氧之鈣化合物的情況，其比例，前者相對於後者，Ca莫耳比以0.5倍以上為佳。此係藉由使用氧多之原料，所得螢光體之氧量增加，防止螢光特性下降之故。

進而，關於該混合原料，以 α 型賽龍之一般式表示的情況，為達成氧含量為 $0 \leq n \leq 1.5$ ，且比以一般式為基準計算之值多出不超過0.4質量%之範圍的條件，混合原料中氧量以較少為佳。依本發明的工作同仁之檢討，混合原

(18)

料中之氧含量為4質量%以下時，確實可獲得滿足該條件的螢光體之故，甚為適合。

進而，本發明中，螢光體（ α 型賽龍）更以進行酸處理為佳。依據本發明的工作同仁之檢討，使螢光體進行酸處理可減低螢光體之氧含量，其結果能提升螢光特性。又，藉由加工上此操作，能達到穩定獲得更進一步優越之螢光特性的螢光體之效果。酸處理所使用之酸，可為通常之酸，以能去除矽之氧化物的，例如氫氟酸、或氫氟酸－硝酸、氫氟酸－鹽酸等混酸為佳。

但是，本發明的工作同仁，具有螢光體中之氧含量，為藉由金屬成份之分析值所相當的一般式計算求出之氧含量以下的情況之經驗。此情況時不能獲得優越的螢光特性。即，實際之氧含量比由一般式求出之氧量少的情況，例如以X射線衍射法不能確認 α 型賽龍以外之結晶相的情況，有與 α 型賽龍不同之相存在，因而不能獲得充分之螢光特性。

其次，就（2）之螢光體，詳細說明其製造方法如下。

對螢光體表面形成透明膜之方法，可使用自早期以來所知悉之濕式法、CVD法、濺鍍法、真空蒸鍍法、噴霧熱分解法、等各種方法。其中，從裝置簡單、成本上具優勢的觀點而言，以濕式法與噴霧熱分解法為較佳之方法。以濕式法為例說明如下。

即，本發明之螢光體的製造方法，係將氮化物或氧氮化物螢光體，例如由具有上述之所期望組成的 α 型賽龍所

(19)

成之螢光體，懸浮於醇為首之有機溶劑中，在該懸浮液中滴下有機金屬錯合物或烷氧基金屬與鹼性水溶性，於螢光體粒子表面形成金屬氧化物或氫氧化物之皮膜；其後，因應需求藉由在空氣中或氮氣等惰性氣體中燒成，在構成螢光體之 α 型賽龍的至少一部表面，形成所定厚度之透明膜的方法。藉由控制滴下條件，可輕易控制設置於粒子表面之透明膜的厚度之故，能穩定提供再現性高之螢光特性優異的螢光體。

濕式法之其他的較佳實施形態，係將該螢光體構成粒子懸浮於水中，保持pH於一定同時滴下金屬鹽水溶液，在構成螢光體之 α 型賽龍粒子之至少一部份表面，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ （單位：毫微米）之透明膜的方法。 n 為透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$ 。在此方法之調整pH的鹼、酸或緩衝液中，使用攪拌機或超音波分散器使螢光體構成粒子懸浮，滴下金屬鹽水溶液，在螢光體表面形成該金屬之氧化物或氫氧化物的皮膜後，使經過濾、洗淨、乾燥，因應需求在空氣中或氮氣等惰性氣體中予以加熱處理之方法。

又，在此實施形態中，於形成透明膜後，藉由矽烷偶合劑，較佳為環氧系矽烷偶合劑，予以處理，在製作LED時可提升埋置樹脂與螢光體之密著性，又可提升螢光體對該樹脂之分散性，其結果能提升LED特性。

其次，就(3)之螢光體詳述如下。

本例之螢光體，係該一般式：

(20)

$(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ 所示，（但， $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 \leq Y \leq 0.7$ ），該構成 α 型賽龍粉末之一次粒子的平均縱橫比為3以下，且該一次粒子之80%（個數百分率）以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 以下。就此螢光體說明如下。

α 型賽龍，係在 α 型氮化矽中，Si-N鍵之一部份被Al-N鍵及Al-O鍵取代，為保持電的中性，使特定之陽離子滲入晶格內的固溶體，如一般式： $M_z(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 所示。於此，M為可滲入晶格內之元素；具體而言，為選自Li、Mg、Ca、Y及鑷族金屬（La與Ce除外）之一種以上。M之固溶量Z值，係由Si-N鍵之Al-N鍵及Al-O鍵的取代率，所決定之數值。

為顯現螢光特性，必要使M之一部份成為可固溶的發光中心之元素；為獲得可見光發光之螢光體，以使用一種以上選自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素為佳。滲入晶格內的固溶元素之中，以對發光沒幫助之元素為M1，成為發光中心之元素為M2時，一般式成為

$(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ 。於此，為獲 α 型賽龍單相同時顯現螢光特性，以在 $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 之範圍為佳。

一般而言， α 型賽龍，係將由上述氮化矽、氮化鋁、及滲入固溶之元素的化合物所成之混合粉末，藉由在高溫之氮氣氣體環境中加熱反應而得。在升溫之過程，透過氮化矽、氮化鋁，此等之表面氧化物，進而形成固溶元素之化合物的液相，引起物質之移動，生成 α 型賽龍。因此，

(21)

合成後之 α 型賽龍，係複數之一次粒子經燒結形成二次粒子，進而塊狀物之故，藉由將其粉碎成爲粉末狀。

本例之螢光體，係檢討發光特性與粒子形態之關係的結果，以一次粒子之尺寸與分佈及形狀，與發光特性緊密結合之見解爲基準而得者。即，本發明之螢光體，除具有上述組成以外，再加上選擇構成螢光體粉末之一次粒子的平均縱橫比爲3以下，進而，個數百分率之80%以上者的直徑爲3~10 μ m。較佳爲平均縱橫比爲2.5以下，個數百分率之85%以上者的直徑爲3~10 μ m。

一次粒子之縱橫比，例如從對LED用封閉樹脂之分散性或LED之發光強度，進而色調之偏差的觀點而言，以各向異性小之一方爲佳，一次粒子之平均縱橫比爲3以下時，實用上沒問題可使用。一次粒子之平均縱橫比，以藉由掃描式電子顯微鏡（SEM），就一次粒子至少500個以上測定縱橫比（長軸徑／短軸徑）之算術平均爲佳。

一次粒子之大小，以其分佈呈尖銳狀爲佳。一次粒子之尺寸分佈寬廣的情況，使用該螢光體時，發光強度及色調有產生偏差之情形。另一方面，一次粒子過小時，由於散射使光吸收率降低，同時粒子間進行堅固的燒結，爲獲得粉末（二次粒子）之所定粒度，必要過度的粉碎處理；由於粒子表面產生缺陷使發光特性惡化、處理性惡化等不適宜之情況。由上述之理由，本發明之一次粒子的大小，選擇具有直徑3~10 μ m者之個數百分率爲80%以上。還有，個數百分率，如後述，係藉由掃描式電子顯微鏡（

(22)

SEM)，就至少500個以上之一次粒子測定圓相當徑，決定其具有之百分率為佳。

又，本發明中，調查 α 型賽龍螢光體之微量添加元素與發光特性之關係的結果，氟為5~300ppm，較佳為20~270ppm，或硼為10~3000ppm，較佳為含有200~1000ppm時，可獲得進一步良好的發光特性之故，甚為適合。此現象，在氟為5ppm以上，硼為10ppm以上更加顯著。前者超過300ppm，後者超過3000ppm時，幾乎完全不能獲得效果之提升。當然，可含有氟與硼。還有，硼之測定可藉由ICP發光分析法，氟之測定可藉由離子色譜法而進行。

氟或硼之微量添加方法沒有特別的限制，就氟而言，以在原料之一部份使用氟化物的合成中，使過剩之氟揮發的方法為佳。又，就硼而言，於合成之際填充原料混合粉末之坩堝，使用六方晶氮化硼製者，利用藉由高溫中坩堝微量生成之含硼揮發物的方法，為微量且均勻添加之方法，極為適合。

又， α 型賽龍中之氟含量，在後述之加熱處理中，藉由將作為揮發性之氟含有物的原料中氟化合物之一部份揮發，可加以控制；或加熱處理後，以鹽酸或硫酸等酸進行處理，藉由去除殘留氟化合物可控制。

α 型賽龍的晶格內固溶之元素，M1選擇Ca、M2選擇Eu之情況，藉由照射具有100~500nm之波長的紫外線或可見光為激發源，可獲得在550~600nm範圍之波長域具有峰值，顯示黃~橙色之發光的螢光體。此螢光體，例如

(23)

藉由使用藍色LED為激發源、與自螢光體發光之黃色光的激發光之混合，可得白色LED之故，能提供以白色LED等為始之發白色光的照明器具，甚為適合。

關於在 α 型賽龍之晶格內固溶的元素，成為發光中心之Eu的原子量比，以在 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ 之範圍為佳。Y / (X + Y) 超過0.01時，不會由於發光中心少而使亮度下降；未達0.3時，不會由於固溶Eu離子間之干擾引起濃度消光，而使亮度降低。

以Ca與Eu固溶之 α 型賽龍的合成方法為例，說明獲得本例之螢光體的方法如下。但是，製造方法並非限定於此。

本例之螢光體，係使用氮化矽、氮化鋁、含鈣化合物及氧化銻之粉末為原料。此等原料中之氟源，以使用氟化物之沸點較高的氟化鈣為佳。但是，鈣源完全為氟化鈣時，難以獲得 α 型賽龍單相之故，以與碳酸鈣等在加熱後成為氧化鈣化合物混合為佳。

將上述各原料混合方法，可採用乾式混合之方法，在實質上不與原料各成份反應之惰性溶劑中進行濕式混合物，去除溶劑之方法等。還有，混合裝置適合使用V型混合機、鎖定式混合機、球磨機、振動磨機等。

將混合為所期望組成而得之粉末（以下稱為原料粉末），填充於至少該原料粉末接觸之面為由氮化硼所成的坩堝等容器內，藉由在氮氣氣體環境中於 $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$ 之溫度範圍，予以所定時間加熱，即得 α 型賽龍。容器材質使

(24)

用氮化硼，不僅是與原料各成份之反應性非常低，自容器產生之含硼微量揮發份，具有促進 α 型賽龍之一次粒子的結晶成長效果之故。還有，原料混合粉末之填充於容器內，從抑制加熱中粒子之間燒結之觀點而言，以儘可能增大體積為佳。具體而言，原料混合粉末對合成容器之填充率以40體積%以下為佳。

加熱處理之溫度為 1600°C 以上時，不會有大量未反應生成物存在，一次粒子之成長不充分的情況；又在 1800°C 以下時，不會有粒子間之顯著燒結，極適合。

加熱處理中之加熱時間，選擇不產生未反應物多量存在，一次粒子之成長不足、或粒子間造成燒結等不適宜情況之時間範圍。此加熱時間以2~24小時之程度為較佳範圍。

以上述操作所得的 α 型賽龍為塊狀之故，將其破碎、粉碎、及隨情況而異之分級處理與組合，成為所定尺寸的粉末，可獲得使用於各種用途之粉末狀螢光體。

為適合使用為LED螢光體，一次粒子複數個燒結所成之二次粒子的平均粒徑以 $3\sim 20\ \mu\text{m}$ 為佳。二次粒子之平均粒徑為 $3\ \mu\text{m}$ 以上時，發光強度不會降低；又平均粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 以下時，對封閉LED樹脂容易均勻分散，可控制發光強度及色調之偏差，實用上能使用。

由以上述製法而得之 α 型賽龍所成的塊狀物，比較上易粉碎性優越，以研鉢等容易粉碎為所定粒度。粉碎方法，當然可使用球磨機或振動磨機、噴射磨機等一般的粉碎

(25)

機。

其次，就（4）予以詳述。

本例之 α 型賽龍，係一般式：

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 所示，為獲得 α 型賽龍單相，同時顯現螢光特性，以 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 之範圍為佳；在此範圍內時，確實可獲得後述之發光特性。具體而言，本例之 α 型賽龍，係一般式：

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu含量為0.1~0.35at%、晶格常數a為0.780~0.790nm、晶格常數c為0.560~0.580nm之螢光體。較佳為，Eu含量為0.1~0.25at%、晶格常數a為0.780~0.789nm、晶格常數c為0.563~0.577nm。

上述一般式之 α 型賽龍亦有不能獲得充分的發光特性之情況。但是該 α 型賽龍之Eu含量為0.1~0.35at%、晶格常數a為0.780~0.790nm、晶格常數c為0.560~0.580nm之範圍時，能獲得發光特性優異之螢光體。

本例之晶格常數a為0.784~0.787nm、晶格常數c為0.569~0.572nm之範圍的 α 型賽龍，如後述之實施例的說明，藉由嚴密特定其組成可獲得。即，配合滿足Eu含量為0.1~0.35at%之原料，其後在將原料燒成之際控制氣體環境，同時合成 α 型賽龍可獲得。進而，在成爲 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 時，可更輕易獲得具有該特定範圍之晶格常數的 α 型賽龍。

一般而言， α 型賽龍係將由上述氮化矽、氮化鋁及滲

(26)

入固溶之元素的化合物所成之混合粉末，藉由在高溫之氮氣氣體環境中加熱反應而得。在升溫之過程，透過氮化矽、氮化鋁，此等之表面氧化物，進而形成固溶元素之化合物的液相，引起物質之移動，生成 α 型賽龍。因此，合成後之 α 型賽龍，係複數之一次粒子經燒結形成二次粒子，進而塊狀物之故，藉由將其粉碎成爲適合之粉末狀。

本例之 α 型賽龍，同樣的，合成後之 α 型賽龍使複數之一次粒子經燒結形成二次粒子，進而塊狀物之故，藉由將其粉碎、破碎等，可獲得由 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體。

由如此之粉碎、破碎而得之 α 型賽龍所成的粉末狀螢光體，構成 α 型賽龍粉末之粒子的平均粒徑爲 $1 \sim 20 \mu m$ ，能獲得更進一步之高發光特性。粒子之平均粒徑在該範圍時，可抑制由於微粉過細造成之散射使光吸收率降低，能抑制由於粗粉產生之發光強度及色調的偏差。

又，合成或粉碎之 α 型賽龍粉末，在其製造過程中容易混入各種雜質。依本發明的工作同仁檢討之結果的基準， α 型賽龍粉末中構成元素以外之雜質爲1質量%以下時，不會使發光強度降低，實用上能使用。

還有，爲抑制該雜質量之各原料的混合方法及混合裝置，將原料粉末在高溫之氮氣氣體環境中進行加熱反應的方法與條件、及合成後之粉碎方法等，實質上與該(3)之螢光體的製造方法相同，其說明予以省略。

本發明之螢光體(α 型賽龍)，具有自紫外線至可見

(27)

光之寬廣激發範圍，發可見光之光，適合於發光元件及照明器具。尤其，選擇Ca與Eu作為滲入 α 型賽龍之晶格內的元素而得之螢光體，具有尖峰波長為550~600nm之黃~橙色光的高亮度發光特性。

因此，本發明之 α 型賽龍係作為，以發光光源與螢光體為構成要素之發光元素、或使用該發光元件所構成的照明器具之螢光體使用；尤其以含有440~480nm之波長的可見光為激發源，藉由照射，具有在550~600nm範圍之波長具峰值的發光特性之故，以與藍色LED之組合，可輕易獲得白色光。又，該 α 型賽龍曝露於高溫不劣化之故；又，耐熱性優越，在氧化氣體環境及水份環境下之長時間的穩定性優異之故，反映此等之照明器具具有高亮度且長壽命的特徵。

本發明之照明器具，係使用至少一個發光光源與本發明之螢光體所構成。本發明之照明器具，包含LED、螢光燈等，可藉由例如特開平5-152609號公報、特開平7-99345號公報、專利第2,927,279號公報等記載之眾所周知的方法，製造使用本發明之螢光體的LED。還有，在此情況中，發光光源以使用發350~500nm波長之光的紫色線LED或藍色LED為佳，尤其以發440~480nm波長之光的藍色LED更佳；此等發光元件，有由Ga₂N或InGa₂N等氮化物半導體所成者，藉由調整組成，可成為發所定波長之光的發光光源。

進而，本發明之螢光體，在如此之照明器具中單獨使

(28)

用的方法以外，藉由併用其他之具發光特性的螢光體，亦能構成發所期望之色的照明器具。尤其以藍色LED為激發源之情況，本發明之螢光體，與顯示尖峰波長為500~550nm之綠-黃色光發光的螢光體之組合時，可成為寬廣色溫度之白色發光。如此之螢光體有，Eu固溶之 β 型賽龍等。又，進而藉由與 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 等紅色螢光體之組合，可達成現色性之提升。

圖2為本發明發光元件之一例的砲彈型LED之剖面模式圖。圖2中，1為置入螢光體之樹脂材料、2為半導體元件部、3為導線框、4為連線、5為砲彈型透明樹脂。本發明之螢光體，以混入螢光體置入樹脂材料1之形態，藉由與半導體元件部2組合，構成白色LED。

圖3為本發明發光元件之另一例的剖面模式圖。此發光元件，係以埋置本發明之螢光體6的樹脂層7，將設置於容器15之底部的半導體元件部2被覆，在此樹脂層7之上面以封閉樹脂8密封。

【實施方式】

[實施例]

其次以實施例、比較例為基準，更詳細說明本發明。

[實施例1]

[實施例1-1]

本實施例之 α 型賽龍，原料粉末之配合組成為，氮化

(29)

矽粉末（電化學工業公司製，9FW級）83.0質量份、與氮化鋁粉末（德山公司製，F級）10.5質量份、及氧化鎔粉末（信越化學工業公司製，RU級）1.5質量份、以及硫化鈣粉末（和光純藥工業公司製）5.5質量份。

其次，將上述原料粉末在乙醇溶劑中，以氮化矽質罐與球進行濕式球磨機混合3小時，經過濾、乾燥，即得混合粉末。以LECO公司製氧分析計測定混合粉末之氧量的結果，為1.2質量%。將混合粉末100g填充於內徑100mm、高度60mm之氮化硼製坩堝中，以碳加熱器之電爐，在大氣壓之氮氣氣體環境中，進行1750℃ 12小時之加熱處理。所得生成物以瑪瑙研鉢粉碎，通過45 μm篩目之篩。藉由此等操作，即得α型賽龍之螢光體的合成粉末。

由所得粉末之金屬成份分析值計算而得α型賽龍粉末之組成為： $\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$ ，組成 $X + Y = 0.53$ 、 $Y / (X + Y) = 0.09$ 。由組成計算之氧量為1.36質量%。所得α型賽龍螢光體之氧量，以LECO公司製氧分析計測定之結果為1.40質量%。又，就螢光特性，採用日立製作所公司製之螢光分光光度計測定的結果，在激發波長400nm測得之發光光譜的尖峰波長為580nm。

與其他之實施例、比較例的發光特性比較，以本實施例之尖峰波長的發光強度為100，其他之實施例、比較例在激發波長400nm測得之發光光譜的尖峰波長之發光強度，與其比較。

(30)

[實施例 1-2]

實施例 1-1 之原料粉末中的硫化鈣（以下以 CaS 表示）粉末 5.5 質量份，以硫化鈣粉末 2.8 質量份與碳酸鈣（以下以 CaCO_3 表示）粉末（關東化學公司製，特級試藥）3.8 質量份替代以外，與實施例 1-1 同樣進行，即製得 α 型賽龍螢光體。還有，此時之 CaS/CaCO_3 的莫耳比為 1。又，原料混合粉末之氧量為 3.4 質量%。

所得 α 型賽龍之組成為

$\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$ ，組成 $X + Y = 0.53$ 、 $Y / (X + Y) = 0.09$ 。由組成式計算之氧量為 1.36 質量%。以 LECO 公司製氧分析計測定之結果為 1.71 質量%。又，與實施例 1 同樣測定螢光特性之結果，以實施例 1 為 100 時，發光強度的相對值為 85。

[比較例 1-1]

除實施例 1-1 之原料粉末中的硫化鈣粉末 5.5 質量份，以碳酸鈣粉末（關東化學公司製，特級試藥）7.6 質量份替代以外，與實施例 1-1 同樣進行，即製得 α 型賽龍之螢光體。原料混合粉之氧量為 5.6 質量%。

所得 α 型賽龍之組成為

$\text{Ca}_{0.48}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_{10.4}\text{Al}_{1.6}\text{O}_{0.5}\text{N}_{15.5}$ ，組成 $X + Y = 0.53$ 、 $Y / (X + Y) = 0.09$ 。由組成計算之氧量為 1.36 質量%。以 LECO 公司製氧分析計測定之結果，為 1.80 質量%。又，發光強度的相對值為 65。

(31)

[實施例 1-3]

將實施例 1-2 所得之 α 型賽龍螢光體，分散於 48% 氫氟酸：60% 硝酸：蒸餾水 = 40：10：50（容積%）之混合溶液中，於 50°C 保持 2 小時，以蒸餾水洗淨、過濾，進而分散於濃硫酸：蒸餾水 = 50：50（容積%）之混合溶液中，於 90°C 保持 2 小時，以蒸餾水洗淨、過濾、乾燥。所得粉體之氧量為 1.55 質量%。又，發光強度之相對值為 90。

[比較例 1-2、實施例 1-4]

原料粉末之配合組成爲，氮化矽粉（電化學工業公司製，9FW 級）33.5 質量份、與氮化鋁粉（德山公司製，F 級）29.5 質量份、及氧化鎘粉（信越化學工業公司製，RU 級）2.5 質量份、以及氮化鈣（和光純藥工業公司製）35.0 質量份。

其次，將上述原料粉末在二甲苯溶劑中，以氮化矽質罐與球進行濕式球磨機混合 3 小時，經過濾、乾燥，即得混合粉末。將混合粉末 100g 填充於內徑 100mm、高度 60mm 之氮化硼製坩堝中，以碳加熱器之電爐，在壓力 0.9MPa 之氮氣氣體環境中，進行 1800°C 12 小時之加熱處理。所得生成物以瑪瑙研鉢粉碎，通過 45 μ m 篩目之篩，即得 CaAlSiN_3 ：Eu 螢光體粉末。

在激發波長 400nm 測得之發光光譜的尖峰波長爲 650nm。於下述之實施例、比較例中，在激發波長 400nm

(32)

測得之發光光譜的尖峰波長之發光強度，與以本實施例之尖峰波長中的發光強度為100（比較例1-2）相對比較。

將所得 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 螢光體粉末 5.0g，均勻分散於溶解乙氧基鎂 [化學式： $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$] 0.5g 之異丙醇 50ml 中。將分散液均勻攪拌，同時滴下 15% 氨水溶液 50ml。將所得漿料過濾、洗淨、乾燥，於 1100°C 氮氣氣體環境燒成 1 小時，即得附置氧化鎂被膜之螢光體。

以透過型電子顯微鏡觀測所得螢光體之結果，發光光譜強度為 115（實施例 1-4）。

又，就進行與上述同樣之操作而得的氧化鎂膜，以大塚電子公司製之反射分光膜厚計測定折射率的結果為 1.73。

[比較例 1-3]

除乙氧基鎂之量變更為 1.0g 以外，與實施例 1-4 同樣進行，即得附置氧化鎂被膜之螢光體。以過透型電子顯微鏡觀測所得螢光體之結果，氧化鎂膜之厚度約為 110nm。測定螢光光譜之結果，發光光譜強度為 96（以比較例 1-2 為 100 時）。

[實施例 1-5]

本實施例，係在 α 型賽龍螢光體表面形成透明膜的氧化鋁膜之例。在 0.1M 硼酸 0.1M 氯化鉀水溶液 50ml 中，加入 0.1M 氫氧化鈉水溶液 32ml，以蒸餾水 100ml 稀釋。於此

(33)

水溶液中，投入與實施例 1-1 同樣進行而得之 α 型賽龍螢光體末 5.0g，均勻分散。

使用氫氧化鈉水溶液，將上述漿料之 pH 維持於 9.0 ~ 10.5 之範圍，同時滴下 0.1M 硫酸鋁水溶液 10ml，即得在漿料之粒子表面黏附鋁氫氧化物微粒子的螢光體微粒子。將此螢光體粒子洗淨、乾燥後，藉由在空氣中進行 600°C 2 小時之假燒，即得在表面形成氧化鋁層之螢光體粉末。以透過型電子顯微鏡觀測螢光體粒子之結果，氧化鋁層之厚度約為 50nm。使用螢光分光光度計測定螢光光譜之結果，以實施例 1-1 為 100 時，發光強度之相對值為 108。

又，就進行與上述同樣的操作而得之氧化鋁層，與實施例 1-4 同樣進行，測定折射率之結果為 1.70。

[實施例 1-6]

本實施例，係在 α 型賽龍螢光體表面形成二氧化矽膜之例。將與實施例 1-1 同樣進行而得之氧氮化物螢光體粉末 5.0g，均勻分散於溶解四乙氧基矽烷 1.0g 之異丙醇 50ml 與蒸餾水 20ml 之混合液中。將分散液均勻攪拌，同時滴下 15% 氨水溶液 50ml，其後進行攪拌同時加熱回流 2 小時。將所得漿料過濾、洗淨、乾燥，於 600°C 氮氣氣體環境燒成 1 小時，即得附置非晶性二氧化矽被膜之螢光體。

以透過型電子顯微鏡觀測所得螢光體之結果，二氧化矽膜之厚度約為 70nm。測定螢光光譜之結果，發光光譜強度，以實施例 1-1 為 100 時，為 113。

(34)

又，就進行與上述同樣的操作而得之二氧化矽膜，與實施例 1-4 同樣進行，測定折射率之結果為 1.48。

[實施例 1-7]

將與實施例 1-5 同樣進行而得之附置氧化鋁被膜的氧氮化物螢光體 10g、與環氧系矽烷偶合劑（信越西利控公司製，KBE402）1.0g 共同加入水 100g 中，攪拌同時放置一夜。其後，將以過濾乾燥之矽烷偶合劑處理的氧氮化物螢光體 0.5g，在環氧樹脂（尙優雷庫公司製 NLD-SL-2101）5.0g 中混煉，塗覆於發光波長 470nm 之藍色 LED 上，進行真空脫氣，於 110℃ 施行加熱硬化，製成表面實裝 LED。測定於此表面實裝 LED 通以 10mA 電流所產生之光的發光光譜，以在 580nm 之強度為 100。

[實施例 1-8]

使用與實施例 1-6 同樣進行而得之附置二氧化矽被膜的氧氮化物螢光體，與實施例 1-7 同樣製成表面實裝 LED，測定發光光譜。

於 580nm 之強度，以實施例 1-7 為 100 時，為 95。

[實施例 1-9]

將替代實施例 1-7 記載之環氧樹脂的採用苈系環氧化合物之環氧樹脂（折射率 1.6）塗覆，在環氧樹脂硬化後，於表面塗佈氟系塗佈劑（東京產業洋紙公司製，INT350

(35)

， 折 射 率 1.36) ， 設 置 約 $1\ \mu\text{m}$ 之 氟 樹 脂 層 。 此 發 光 元 件 之 發 光 光 譜 於 580nm 的 強 度 ， 以 實 施 例 1-7 為 100 時 ， 為 108 。

[實施例 1-10]

將 與 實 施 例 1-4 同 樣 進 行 而 得 之 氮 化 物 螢 光 體 10g 、 與 環 氧 系 矽 烷 偶 合 劑 1.0g 共 同 加 水 100ml 蒸 餾 水 中 ， 攪 拌 同 時 放 置 一 夜 。 其 後 ， 過 濾 、 乾 燥 ， 測 定 發 光 光 譜 之 結 果 ， 於 650nm 之 發 光 強 度 ， 以 實 施 例 1-4 為 100 時 ， 為 104 。

[比較例 1-4]

採 用 與 實 施 例 1-1 同 樣 進 行 而 得 之 不 附 置 氧 化 鋁 被 膜 的 氧 氮 化 物 螢 光 體 ， 與 實 施 例 1-7 同 樣 進 行 ， 製 成 表 面 實 裝 LED 。 此 LED 之 發 光 光 譜 於 580nm 之 強 度 ， 以 實 施 例 1-7 為 100 時 ， 為 75 。

[比較例 1-5]

除 原 料 粉 末 之 配 合 組 成 變 更 為 ， 氮 化 矽 粉 末 51.0 質 量 份 、 與 氮 化 鋁 粉 末 30.0 質 量 份 、 及 氧 化 鎔 粉 末 (信 越 化 學 工 業 公 司 製 ， RU 級) 3.1 質 量 份 、 以 及 硫 化 鈣 粉 末 17.0 質 量 份 以 外 ， 與 實 施 例 1-1 同 樣 進 行 ， 即 製 得 氧 氮 化 物 螢 光 體 。 所 得 粉 末 以 X 射 線 衍 射 裝 置 分 析 之 結 果 ， 檢 測 出 為 數 甚 多 之 不 能 歸 屬 於 α 型 賽 龍 的 尖 峰 。 由 金 屬 成 分 之 分 析 值 計 算 α 型 賽 龍 時 ， 為 : $\text{Ca}_{1.54}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_{7.2}\text{Al}_{4.8}\text{O}_{1.5}\text{N}_{14.5}$ ， 組 成 $X + Y = 1.64$ 。 於 580nm 之 發 光 強 度 的 相 對 值 ， 以 實 施 例

(36)

1-1 爲 100 時， 爲 50。

[實施例 1-11]

將氮化矽粉末（電化學工業公司製，9FW級）90.1質量份、氮化鋁粉末（德山公司製，F級）9.0質量份、氧化鎘粉末（信越化學工業公司製，RU級）0.9質量份，在乙醇溶劑中，採用氮化矽製之罐與球混合2小時，經過濾乾燥，即得混合粉末。將混合粉末100g填充於內徑100mm、高度60mm之氮化硼製坩堝中，以碳加熱器之電爐，在0.9MPa之氮氣氣體環境中，進行1900℃ 12小時之加熱處理，所得生成物以瑪瑙研鉢粉碎，通過45 μ m篩目之篩。藉由此等操作，即得 β 型賽龍螢光體之合成粉末。採用日立製作所公司製之螢光分光光度計，就螢光特性進行測定之結果，在激發波長400nm測得之發光光譜的尖峰波長爲540nm。

使此粉體進行與實施例1-5同樣的處理，測定表面附置氧化鋁被膜之螢光特性。以不附置被膜之 β 型賽龍螢光體粉體在540nm的發光強度爲100時，附置被膜之螢光體粉體爲110。

[實施例 2]

[實施例 2-1]

使用電化學工業股份有限公司製之 α 型氮化矽粉末（NP200級）、德山股份有限公司製之氮化鋁粉末（F級）

(37)

、關東化學股份有限公司製之碳酸鈣粉末（特級試藥）、
和光純藥股份有限公司製之氟化鈣粉末（特級試藥）、信
越化學工業股份有限公司製之氧化鎔粉末（RU級）作為
原料粉末，依表 1 所示配合，使合成後成為 α 型賽龍單相
。

(38)

表1

	混合組成(質量%)						合成條件		
	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	CaF ₂	Eu ₂ O ₃	B ₂ O ₃	溫度(°C)	保持時間(hr)	
實施例 2-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	-	1700	16	
實施例 2-2	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07	-	1700	6	
實施例 2-3	81.35	10.19	3.52	2.75	2.19	-	1700	16	
比較例 2-1	80.98	10.14	7.43	-	1.45	-	1700	16	
比較例 2-2	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	1.00	1700	16	
比較例 2-3	81.65	10.22	3.74	2.92	1.45	-	1550	16	

(39)

將配合之原料用粉末，以異丙醇為溶劑，採用塑料製之罐與氮化矽質球，進行濕式球磨機混合，藉由旋轉式蒸發器去除溶劑，即得混合粉末。

將該混合粉末約 50g，填充於內徑 80mm、高度 50mm 之充分精緻的氮化硼質坩堝（電化學工業股份有限公司製，N-1 級），至容積密度約為 0.3g/cm^3 。蓋上與此坩堝同材質之頂蓋，在碳加熱器之電爐內，於氮氣大氣壓氣體環境中進行加熱處理。加熱時之最高溫度及保持時間如表 1 所示，所得試料以瑪瑙研鉢粉碎至通過 $75\mu\text{m}$ 篩目之篩為止。

相對於以上述操作而得之粉末，藉由 X 射線衍射法（XRD）確認結晶相及以里德魯德分析進行結晶相之定量評估，以及藉由雷射衍射散射法進行二次粒子之粒度分佈測定。又，藉由掃描式電子顯微鏡（SEM）進行粉末之觀測，由所得觀測像測定一次粒子之圓相當徑及縱橫比（長軸徑 / 短軸徑），算出圓相當徑之分佈（ $3\sim 10\mu\text{m}$ 之圓相當徑的一次粒子個數，佔全一次粒子個數之比例）及平均縱橫比。還有，評估係至少對 500 個以上之一次粒子進行。

又，採用螢光分光光度計，測定藍色光激發（波長 460nm ）中之螢光光譜，求出光譜之尖峰強度與尖峰波長。還有，尖峰強度依測定裝置或條件改變之故，單位為隨意單位，在同一條件下測定之實施例及比較例進行比較。

藉由 ICP 發光分析法，測定合成粉末中之硼量；氟量

(40)

係以下述之方法測定。將試料 0.5g 導入 1200℃ 之反應管內，以 95～96℃ 之水蒸氣進行水解，將產生之氣體吸收於 0.05 質量 % NaOH 水溶液 10ml 後，藉由離子色譜法測定。上述之評估結果如表 2 所示。

(41)

[表 2]

	B含量 (ppm)	F含量 (ppm)	平均二次粒子徑 (μm)	一次粒子(SEM)		發光特性(460nm激發)	
				3~10 μm 粒子比例(%)	平均縱橫比	尖峰強度(隨意)	尖峰波長(nm)
實施例 2-1	590	40	10	92	1.5	685	587
實施例 2-2	460	250	8.8	87	1.4	620	584
實施例 2-3	620	30	12	90	1.5	590	589
比較例 2-1	580	N.D.	14	40	1.3	360	590
比較例 2-2	4520	35	11	90	1.5	480	588
比較例 2-3	380	1200	7.5	20	1.1	430	582

(42)

XRD測定之結果，合成粉末為 α 型賽龍單相，平均粒徑（二次粒子）為 $10\ \mu\text{m}$ 。SEM觀測之結果，粒子形態為微尺寸之較等軸狀的一次粒子複數個燒結而成，一次粒子中，含有圓相當徑為 $3\sim 10\ \mu\text{m}$ 之比例為92%、平均縱橫比為1.5。硼含量為590ppm，且氟含量為40ppm。以波長460nm之藍色光激發時，顯示尖峰波長587nm之黃橙色發光。

[實施例 2-2、2-3]

以與實施例 2-1 同樣的方法、順序為基準，進行實施例 2-2 與 2-3。原料粉末配合級成及合成條件如表 1 所示，合成品之評估結果如表 2 所示。

[比較例 2-1~2-3]

以與實施例 2-1 同樣的方法、順序為基準，進行比較例 2-1~2-3。但，比較例 2-2 中，除實施例 2-1 之原料粉末以外，另添加和光純藥股份有限公司製之氧化硼粉末 1 質量%。

比較例 2-1 中，構成合成粉末之一次粒子的尺寸寬廣自亞 μm 至數 μm ，圓相當徑為 $3\sim 10\ \mu\text{m}$ 中所含一次粒子之比例為40%。發光光譜之尖峰波長為590nm，雖與實施例 2-1 接近，發光強度約為一半。比較例 2-2 中，硼含量為4520ppm、發光光譜之尖峰波長為588nm，發光強度約為實施例 2-1 之70%。比較例 2-3 中，氟含量為1200ppm、X射

(43)

線衍射之結果，除 α 型賽龍以外，確認有未反應之氮化矽、氮化鋁以及鎢之氧氟化物的存在。SEM觀測之結果，一次粒子係由少數之微尺寸的粒子、與多數之亞微粒子所構成，圓相當徑為 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 中所含一次粒子之比例低至 20%。發光強度為實施例 2-1 之約 60%。

[實施例 2-4]

將實施例 2-1 所得之 α 型賽龍螢光體 10g、與環氧矽烷偶合劑（信越西利控股份有限公司製，KBE402）1.0g 共同加入水 100g 中，攪拌同時放置一夜。其後，將以過濾乾燥之矽烷偶合劑處理的 α 型賽龍螢光體之適量，在環氧樹脂（尚優雷庫股份有限公司製 NLD-SL-2101）10g 中混煉，塗覆於發光波長 460nm 之藍色 LED 上，進行真空脫氣，於 110°C 將該樹脂加熱硬化，製成表面實裝 LED。

圖 4 為白色 LED（上述表面實裝 LED）之概略結構圖。即，如圖 4 所示，白色 LED 係將藍色 LED 晶片 11 連接於導電性接頭 16 而設置於容器 15 之底部，以連線 13 將藍色 LED 晶片 11 連接於其他之導電性接頭 17；將 α 型賽龍螢光體 12 與封閉樹脂（環氧樹脂）14 之混煉者塗覆於藍色 LED 晶片 11 之上，使封閉樹脂加熱硬化所構成。在此表面實裝 LED 通以 10mA 之電流，測定產生之光的發光光譜。發光特性及平均現色性評估結果如表 3 所示。即得高亮度且相關色溫度低（燈泡色）之照明器具。

(44)

[實施例 2-5]

將實施例 2-1 者，與以波長 460nm 激發顯示尖峰波長 535nm 之黃綠色發光，摻雜 Eu 之 β 型賽龍等兩種適量混合作為螢光體；藉由與實施例 2-4 同樣的方法，製成表面實裝 LED。發光特性及平均現色性評估結果如表 3 所示。即得晝光色且現色性比實施例 2-4 高之照明器具。

[表 3]

	燈泡效率 (lm/W)	色度座標(CIE1931)		相關色溫度 (K)	平均現色評 估數Ra
		色調x	色調y		
實施例2-4	40.0	0.454	0.408	2860	68.5
實施例2-5	28.5	0.313	0.322	6450	85.0

[實施例 3]

[實施例 3-1]

使用電化學工業公司製之 α 型氮化矽粉末（9FW 級）、德山公司製之氮化鋁粉末（F 級）、關東化學公司製之碳酸鈣粉末（特級試藥）、和光純藥公司製之氟化鈣粉末（特級試藥）、信越化學工業公司製之氧化鎔粉末（RU 級）作為原料粉末，參照表 4 之配合，使合成後成為 α 型賽龍單相。

(45)

[表 4]

	混合組成(質量%)				
	Si ₃ N ₄	AlN	CaCO ₃	CaF ₂	Eu ₂ O ₃
實施例 3-1	81.65	10.22	3.74	2.92	1.46
實施例 3-2	77.61	12.60	4.74	3.70	1.35
實施例 3-3	73.75	14.92	5.77	4.50	1.07
實施例 3-4	69.88	17.15	6.67	5.20	1.10
實施例 3-5	66.15	19.33	7.57	5.90	1.05
比較例 3-1	85.12	8.29	3.04	2.37	1.19
比較例 3-2	62.50	21.44	8.42	6.57	1.07
比較例 3-3	66.00	16.94	5.86	4.57	3.64

將上述原料粉末，在乙醇溶劑中，以氮化矽質之罐與球進行濕式球磨機混合3小時，使用旋轉式蒸發器等，經過濾、乾燥，即得混合粉末。

將混合粉末100g填充於內徑100mm、高度85mm之氮化硼製坩堝中，以碳加熱器之電爐，在大氣壓之氮氣氣體環境中，進行1700℃ 12小時之加熱處理。所得生成物以瑪瑙研鉢粉碎，通過45 μm篩目之篩。藉由此等操作，即得合成粉末。

所得粉末之XRD測定（採用馬庫賽遠斯公司製之MXP3為測定器）的結果，合成粉末為α型賽龍單相。

又，採用日立高科技公司製之分光螢光光度計（F-4500）測定藍色光激發（波長460nm）之螢光光譜，求出

(46)

光譜之尖峰強度與尖峰波長。還有，尖峰強度依測定裝置或條件改變之故，單位為隨意單位，在同一條件下測定之實施例及比較例進行比較，上述評估結果如表5所示。

[表 5]

	Eu 含量 (at%)	發光特性(460nm 激發)		晶格常數(nm)		平均二次粒徑 (μ m)	雜質合計含量 (Fe,Co,Ni)(ppm)
		尖峰強度(任意)	尖峰波長	a	c		
實施例3-1	0.175	570	587	0.781	0.567	11.8	300
實施例3-2	0.164	595	590	0.782	0.568	12	350
實施例3-3	0.132	615	591	0.784	0.570	13	330
實施例3-4	0.135	625	590	0.786	0.571	16	300
實施例3-5	0.134	617	588	0.787	0.572	17	500
比較例3-1	0.141	390	581	0.780	0.566	10.5	350
比較例3-2	0.134	150	587	0.788	0.572	18	13000
比較例3-3	0.450	485	595	0.786	0.571	15	500

(47)

(48)

以理學電工業公司製之螢光 X 射線 (ZSX100e)，以及 LECO 公司製之 O/N 分析 (TC-436) 進行組成分析，求出 Eu 含量。其結果，含量為 0.175 at%。

藉由雷射衍射散射法進行粒子之粒度分佈測定 (採用口魯達公司製之 LS230 測定機)。平均粒徑 (二次粒徑) 為 11.8 μ m。

藉由 ICP 發光分析法，進行合成粉末之雜質分析的結果，Fe、Co、Ni 之合計量為 300 ppm。

以 XRD 衍射測定晶格常數之測定方法，沒有特別的限制。例如有將試料與內部標準物質共同混合粉碎，採用 X 射線衍射裝置測定之方法。內部標準物質一般有氧化鋁、氧化鎂、二氧化矽等，以不與試料之尖峰重疊者為佳。X 射線衍射測定後，使用晶格常數之分析軟體進行晶格常數的精密化。分析軟體，有里加庫公司製之 JADE 等。

藉由 XRD 衍射測定晶格常數之結果，晶格常數 a 為 0.781 nm、晶格常數 c 為 0.567 nm。還有，晶格常數測定，係以 JIS K0131 為基準。

[實施例 3-2 ~ 3-5]

以與實施例 3-1 同樣的方法、順序為基準，參照表 4 配合原料，使所得 α 型賽龍之 m 值為 1.25 ~ 2。此配合原料與實施例 3-1 同樣予以處理，即得各種之合成粉末。

此等合成粉末之結果如表 5 所示。就發光特性而言，實施例 3-4 之尖峰強度最高。晶格常數 a、c 均為大數值。

(49)

[比較例 3-1 ~ 3-3]

以與實施例 3-1 同樣的方法、順序為基準，使比較例 3-1、3-2 之 m 值分別為 0.8 與 2.25，比較例 3-3 之 m 值為 1.75，Eu 含量為 0.35 at% 以上，配合原料；與實施例 3-1 同樣處理，即得合成粉末。

還有，將比較例 3-2 所得之合成粉末，使用鋼鐵製之罐，以振動磨機進行 1 分鐘粉碎後，使用瑪瑙研鉢粉碎，通過 $45 \mu\text{m}$ 篩目之篩。

此等合成粉末之評估結果，m 值 0.8（比較例 3-1）比實施例 3-1 之 m 值 1.0 的發光特性更低，同時晶格常數之值減小，m 值 2.25（比較例 3-2）雖比實施例 3-5 之 m 值 2 的發光特性下降，但晶格常數之值為最大。

又，比較例 3-3 之發光特性雖低，晶格常數之值與實施例 3-4 沒改變。

[產業上利用性]

本發明之螢光體，具有自紫外線至可見光的寬廣激發範圍，發可見光之光之故，適合於發光元件，尤其白色 LED；藉由與發光波長之最大強度為 $100 \sim 500 \text{nm}$ ，較佳為 $240 \sim 480 \text{nm}$ 之紫外線或可見光的激發光源之組合，適合於作為發光元件或照明器具之螢光體。

還有，2005 年 2 月 28 日提出申請之日本特許出願 2005-052270 號、2005 年 4 月 15 日提出申請之日本特許出願

(50)

2005-118271號、2005年5月19日提出申請之日本特許出願
2005-146917號、及2005年10月19日提出申請之日本特許
願2005-304268號等之各說明書、申請專利範圍及摘要的
全部內容引用於此，作為本發明之說明書的揭示。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明的螢光體之一例的剖面模式圖。

圖2為本發明的螢光體之一例的砲彈型LED之剖面模
式圖。

圖3為本發明的螢光體之另一例的剖面模式圖。

圖4為本發明之實施例4的照明器具（表面實裝LED）
之概略說明圖。

【主要元件符號說明】

- 1：置入螢光體之封閉材料
- 2：半導體元件部
- 3：導線框
- 4：連線
- 5：砲彈型透明樹脂
- 6：螢光體
- 7：樹脂層
- 8：封閉樹脂
- 9：氮化物或氧氮化物螢光體
- 10：透明膜

(51)

11：藍色LED晶片

12： α 型賽龍螢光體

13：導線框

14：封閉樹脂

15：容器

16、17：導電性接頭

民國 101 年 11 月 8 日修正

1-9頁

十、申請專利範圍

1. 一種螢光體，其係由金屬之氮化物或氧氮化物之粒子所構成之粉末狀螢光體；其特徵為在該金屬氮化物或氧氮化物粒子之至少一部份表面上，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜。

2. 一種螢光體，其特徵為由一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1 係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y 及 鑷族元素 (La 與 Ce 除外) 所成群之元素；M2 係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜。

3. 一種螢光體，其特徵為由一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1 係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y 及 鑷族元素 (La 與 Ce 除外) 所成群之元素；M2 係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 0

$\leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$]所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該 α 型賽龍粉末中所含之氧量，比以該一般式為基準所計算之值多出不超過該值之 0.4 質量% 之範圍；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 1.2 ~ 2.5，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 (1.2 ~ 2.5)] 之透明膜。

4. 一種螢光體，其特徵為由一般式：

$(M1)_X(M2)_Y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1 係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y 及 鑷族元素 (La 與 Ce 除外) 所成群之元素；M2 係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該一般式為

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu 含量為 0.1 ~ 0.35 at%、晶格常數 a 為 0.780 ~ 0.790 nm、晶格常數 c 為 0.560 ~ 0.580 nm；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 1.2 ~ 2.5，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 (1.2 ~ 2.5)] 之透明膜。

5. 一種螢光體，其特徵為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ 所示之 α 型賽龍 [但, $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子之平均縱橫比為 3 以下，且由該一次粒子之 80%（個數百分率）以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜。

6. 一種螢光體，其特徵為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ 所示之 α 型賽龍 [但, $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子之平均縱橫比為 3 以下，且由該一次粒子之 80%（個數百分率）以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該一般式為

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu 含量為 $0.1 \sim 0.35 at\%$ 、晶格常數 a 為 $0.780 \sim 0.790 nm$ 、晶格常數 c 為 $0.560 \sim 0.580 nm$ ；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜。

7. 一種螢光體，其特徵為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si,Al)_{12}(O,N)_{16}$ 所示之 α 型賽龍 [但, $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子之平均縱橫比為 3 以下，且由該一次粒子之 80% (個數百分率) 以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該一般式為

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu 含量為 0.1 ~ 0.35 at%、晶格常數 a 為 $0.780 \sim 0.790 nm$ 、晶格常數 c 為 $0.560 \sim 0.580 nm$ ；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜；

其中 M1 至少含有 Ca，且 M2 至少含有 Eu。

8. 一種螢光體，其特徵為由一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但, M1 係一種以上選自 Li、Mg、Ca、Y 及 鑷族元素 (La 與 Ce 除外) 所成群之元素；M2 係一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明

膜；

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

9. 一種螢光體，其特徵為由一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但，M1係一種以上選自Li、Mg、Ca、Y及鑷族元素（La與Ce除外）所成群之元素；M2係一種以上選自Ce、Pr、Eu、Tb、Yb及Er之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$]所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該一般式為

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu含量為 $0.1 \sim 0.35 \text{at}\%$ 、晶格常數 a 為 $0.780 \sim 0.790 \text{nm}$ 、晶格常數 c 為 $0.560 \sim 0.580 \text{nm}$ ；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜；

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

10. 一種螢光體，其特徵為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 所示之 α 型賽龍 [但， $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子之平均縱橫比為3以下，且由該一次粒子之80%（個數百分率）以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜；

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

11. 一種螢光體，其特徵為一般式：

$(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 所示之 α 型賽龍 [但， $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$]；構成該 α 型賽龍粉末之一次粒子之平均縱橫比為 3 以下，且由該一次粒子之 80% (個數百分率) 以上者之直徑為 $3 \sim 10 \mu m$ 之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體；

其中該一般式為

$(Ca, Eu)_{m/2}(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 、Eu 含量為 $0.1 \sim 0.35 \text{ at } \%$ 、晶格常數 a 為 $0.780 \sim 0.790 \text{ nm}$ 、晶格常數 c 為 $0.560 \sim 0.580 \text{ nm}$ 。

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透明膜；

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

12. 一種螢光體，其係由金屬之氮化物或氧氮化物之粒子所構成之粉末狀螢光體；其特徵為在該金屬氮化物或氧氮化物粒子之至少一部份表面上，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 ($1.2 \sim 2.5$)] 之透

明膜；

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

13. 一種螢光體，其係由金屬之氮化物或氧氮化物之粒子所構成之粉末狀螢光體；其特徵為在該金屬氮化物或氧氮化物粒子之至少一部份表面上，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜；

其中在賽龍粉末粒子之至少一部份表面具有透明膜，該透明膜之折射率 n 為 $1.2 \sim 2.5$ ，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜。

其中該透明膜之折射率 n 為 $1.5 \sim 2.0$ 。

14. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中 M1 至少含有 Ca，M2 至少含有 Eu，且 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.3$ ，藉由照射發光波長之最大強度為 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 之紫外線或可見光，在 $550 \sim 600 \text{ nm}$ 範圍之波長域，具有峰值之發光特性。

15. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中該 α 型賽龍粉末粒子之平均粒徑為 $1 \sim 20 \mu \text{ m}$ 。

16. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，其中構成該 α 型賽龍之元素以外之雜質為 1 質量 % 以下。

17. 如申請專利範圍第 2 項之螢光體之製造方法，其特徵為使由一般式：

$\text{Ca}_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ [但，M2 為一種以

上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體，懸浮於有機溶劑，在該懸浮液中滴下有機金屬錯合物或烷氧基金屬，在構成螢光體 α 型賽龍之粒子之至少一部份表面，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜。

18. 如申請專利範圍第 2 項之螢光體之製造方法，其特徵為使由一般式：

$Ca_x(M_2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ [但， M_2 為一種以上選自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 及 Er 之元素； $0.3 \leq X + Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y \leq 0.7$ 、 $0.6 \leq m \leq 3.0$ 、 $0 \leq n \leq 1.5$ 、 $X + Y = m/2$] 所示之 α 型賽龍所成之粉末狀螢光體，懸浮於水中，保持 pH 於一定同時滴下金屬鹽水溶液，在構成螢光體之 α 型賽龍粒子之至少一部份表面，形成厚度 $(10 \sim 180) / n$ [單位：毫微米， n ：透明膜之折射率 $(1.2 \sim 2.5)$] 之透明膜。

19. 一種發光元件，其特徵為在含有作為構成發光光源與螢光體要素之發光元件中，該螢光體至少為申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體。

20. 如申請專利範圍第 19 項之發光元件，其中該發光光源係發光波長之最大強度為 $240 \sim 480 \text{ nm}$ 之 LED。

21. 如申請專利範圍第 20 項之發光元件，其係將 LED、與申請專利範圍第 1 或 2 項之螢光體，埋入折射率 $1.58 \sim$

1.85之樹脂層，使該樹脂層表面以折射率1.3~1.58之樹脂被覆。

22. 一種照明器具，其特徵為使用申請專利範圍第19~21項中任一項之發光元件。

23. 如申請專利範圍第22項之照明器具，其係使用具有，藉由照射使具100~500nm之波長之紫外線或可見光作為激發源，在500~550nm範圍之波長具峰值之發光特性之螢光體。

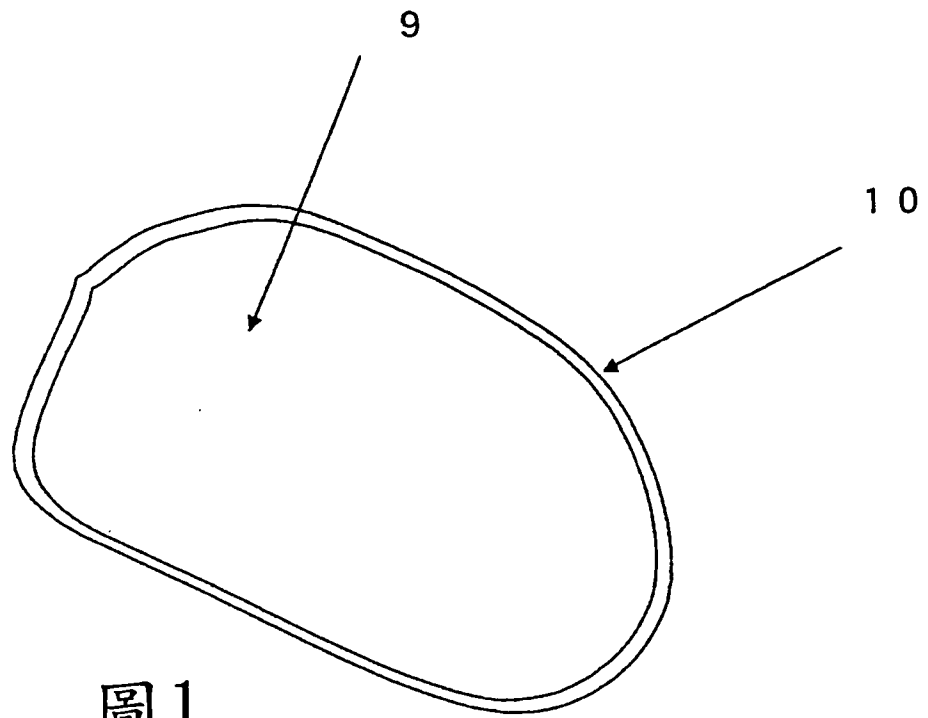


圖 1

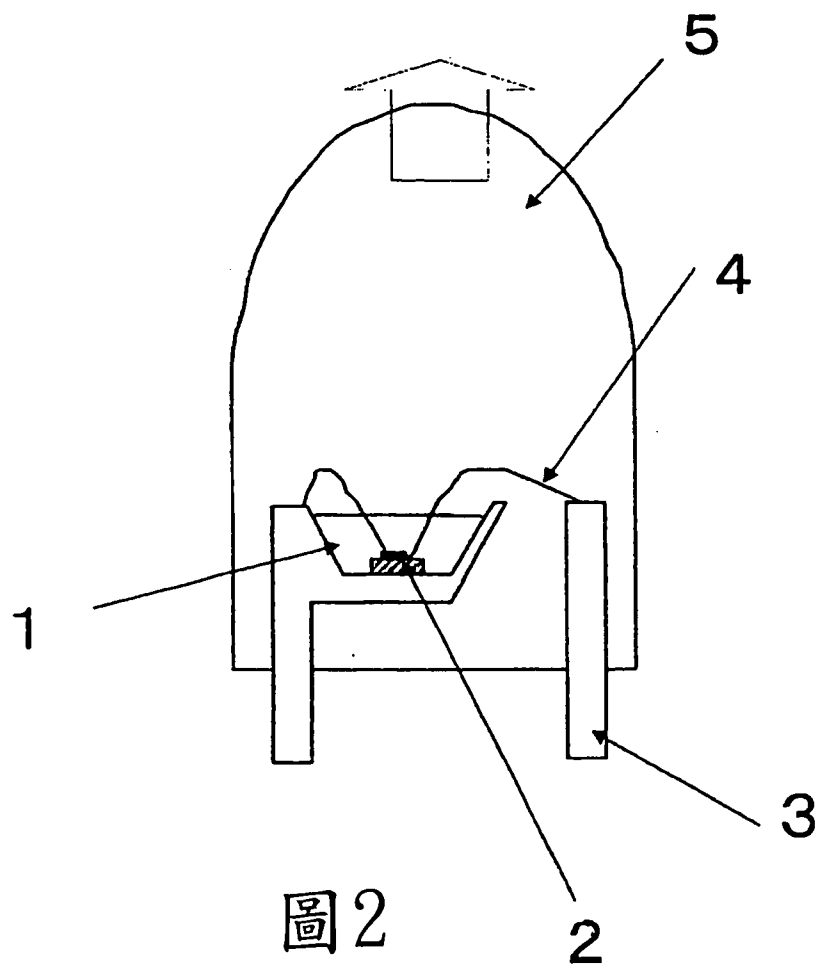


圖 2

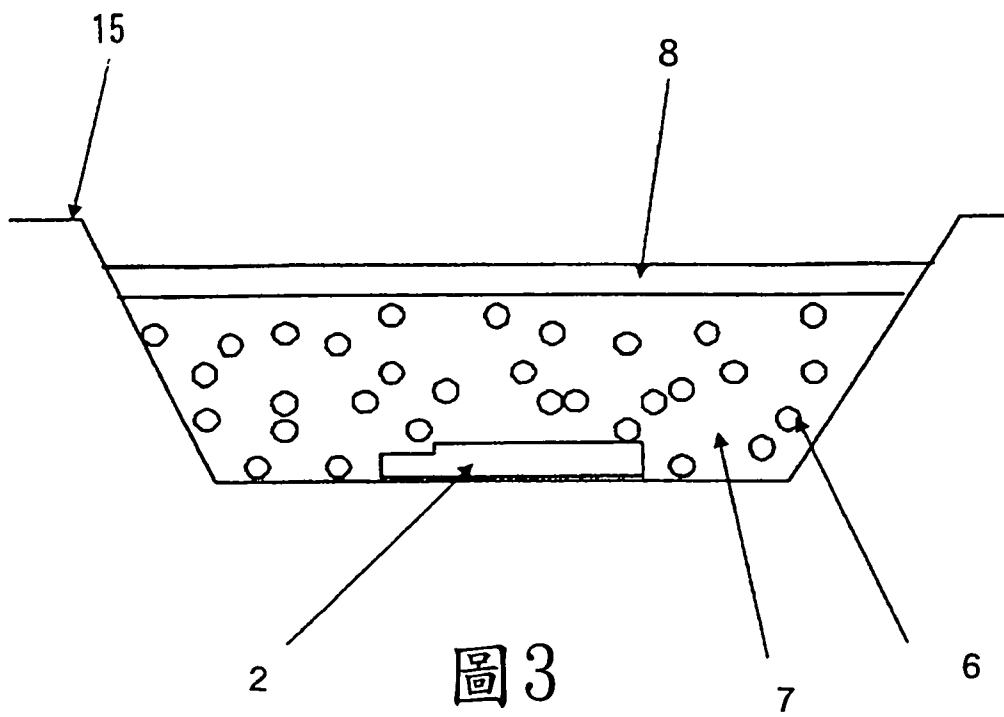


圖3

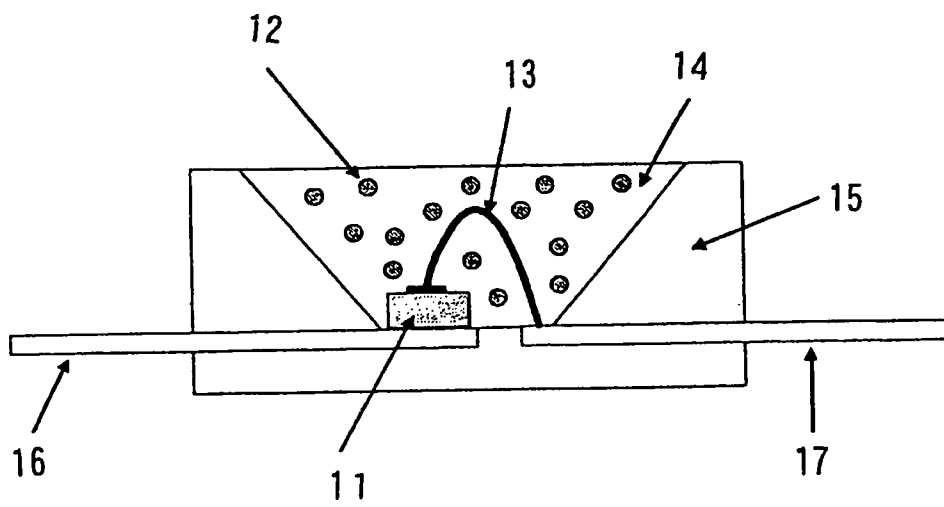


圖4