



(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 I555824 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21) 申請案號：101137688

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 12 日

(51) Int. Cl. : C09K11/64 (2006.01)

C09K11/80 (2006.01)

(30) 優先權：2011/10/12 日本

2011-224827

2012/03/28 日本

2012-072792

2012/03/29 日本

2012-075602

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

日本

(72) 發明人：藤永昌孝 FUJINAGA, MASATAKA (JP)；上田孝之 UEDA, TAKAYUKI (JP)；酒

井拓馬 SAKAI, TAKUMA (JP)；治田慎輔 JIDA, SHINSUKE (JP)

(74) 代理人：惲軼群；陳文郎

(56) 參考文獻：

TW 200632071A

CN 101842461A

審查人員：翁啟達

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：7 共 57 頁

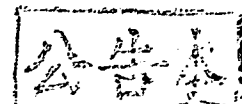
(54) 名稱

氮氧化物螢光體粉末、氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末及氮氧化物螢光體粉末之製造方法

(57) 摘要

本發明為一種含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，係由下述組成式所表示之組成所表示： $\text{Ca}_{x1}\text{Eu}_{x2}\text{Si}_{12-(y+z)}\text{Al}_{(y+z)}\text{O}_z\text{N}_{16-z}$

(但是，式中， $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為 $0 < x1 \leq 3.40$ 、 $0.05 \leq x2 \leq 0.20$ 、 $4.0 \leq y \leq 7.0$ 、 $0 \leq z \leq 1$)。前述氮氧化物螢光體粉末，其係被 450nm 波長光激發所發出的螢光之峰波長的光線的反射率為 80% 以上。一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，係結晶質氮化矽粉末，並且氧含量為 0.2~0.9 質量%。一種氮氧化物螢光體粉末的製造方法，具有：藉由將原料物質混合，在惰性氣體環境中 1500~2000°C 溫度範圍燒成，而得到前述一般式所表示之氮氧化物燒成物之第 1 步驟；及將前述氮氧化物燒成物在惰性氣體環境中 1100~1600°C 溫度範圍熱處理之第 2 步驟。



發明摘要

※ 申請案號：101137688

※ 申請日：101.10.12

※IPC 分類：

C09K 11/64 (2006.01)

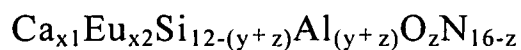
C09K 11/80 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

氮氧化物螢光體粉末、氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末及氮氧化物螢光體粉末之製造方法

【中文】

本發明為一種含有α型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，係由下述組成式所表示之組成所表示：



(但是，式中， $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為 $0 < x1 \leq 3.40$ 、 $0.05 \leq x2 \leq 0.20$ 、 $4.0 \leq y \leq 7.0$ 、 $0 \leq z \leq 1$)。前述氮氧化物螢光體粉末，其係被450nm波長光激發所發出的螢光之峰波長的光線的反射率為80%以上。一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，係結晶質氮化矽粉末，並且氧含量為0.2~0.9質量%。一種氮氧化物螢光體粉末的製造方法，具有：藉由將原料物質混合，在惰性氣體環境中1500~2000°C溫度範圍燒成，而得到前述一般式所表示之氮氧化物燒成物之第1步驟；及將前述氮氧化物燒成物在惰性氣體環境中1100~1600°C溫度範圍熱處理之第2步驟。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

氮氧化物螢光體粉末、氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末及氮氧化物螢光體粉末之製造方法

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其係適合於紫外線至藍色光的光源，由以稀土類金屬元素賦活的 α 型賽隆與氮化鋁所構成；該氮氧化物螢光體粉末的製造用氮化矽粉末；及製造方法。具體而言關於一種氮氧化物螢光體粉末，其係在螢光峰的波長為595~605nm的範圍表現出實用的外部量子效率及螢光強度；其氮氧化物螢光體粉末的製造用氮化矽粉末及製造方法。

【先前技術】

發明背景

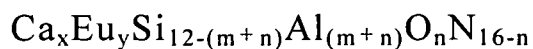
[0002]近年來，由於藍色發光二極體(LED)的實用化，利用此藍色LED的白色LED的開發正在積極進行。白色LED與現存的白色光源相比，消費電力較低、壽命較長，因此正在往液晶面板用背光、室內外的照明機器等的用途方面發展。

[0003]目前已開發出的白色LED是在藍色LED的表面塗佈摻雜Ce的YAG(鈮·鋁·石榴石)而成。然而，摻雜Ce的YAG之螢光峰的波長是在530nm附近，若將此螢光色與藍色LED的光線混合產生白色光，則會成為稍呈藍色的強白色

光，因此這種白色LED會有演色性差的問題。

[0004]相對於此，有許多氮氧化物螢光體正被研究，特別是已知藉由Eu賦活的 α 型賽隆螢光體，會在比摻雜Ce的YAG的螢光峰的波長還長的580nm左右的峰波長發出(黃~橙色)螢光(參照專利文獻1)，若使用前述 α 型賽隆螢光體，或將摻雜Ce的YAG螢光體加以組合而構成白色LED，則可製作出電燈泡色的白色LED，其色溫低於僅使用摻雜Ce的YAG的白色LED。

[0005]然而，下述一般式：



所表示之藉由Eu賦活的含Ca的 α 型賽隆螢光體且有實用價值的高亮度螢光體，目前還未被開發出來。

[0006]在專利文獻2中揭示了一種螢光體，其係藉由在原料粉末中添加預先合成的 α 型賽隆粉末作為使晶粒成長的晶種，可得到比以往還大且表面平滑的粒子，而且由於不需要粉碎處理即可由此合成粉末得到特定粒度的粉末，因此發光效率優異且在波長595nm以上具有螢光峰；與該螢光體之製造方法。

[0007]具體而言，揭示了一種 α 型賽隆螢光體，其組成為 $(\text{Ca}_{1.67}\text{Eu}_{0.08})(\text{Si}\text{Al})_{12}(\text{O}\text{N})_{16}$ ，式中 $x+y=1.75$ 、 $\text{O}/\text{N}=0.03$ ，並且在被455nm的藍色光激發的情況所得到的螢光光譜的峰波長在599~601nm的範圍，發光效率(=外部量子效率=吸收率×內部量子效率)為61~63%。

[0008]然而，在相同文獻的具體例中，並沒有例示具有

能夠實用的發光效率且螢光峰的波長小於599nm的螢光體及大於601nm的螢光體。

[0009]在專利文獻3中揭示了一種發光裝置，其特徵為：使用以一般式： $(Ca_{\alpha} \cdot Eu_{\beta})(Si \cdot Al)_{12}(O \cdot N)_{16}$ (但是， $1.5 < \alpha + \beta < 2.2$ 、 $0 < \beta < 0.2$ 、 $O/N \leq 0.04$)所表示之 α 型賽隆作為主成分，比表面積為 $0.1 \sim 0.35 \text{m}^2/\text{g}$ 的螢光體；一種使用此裝置的車輛用燈具以及頭燈。

[0010]在相同文獻中揭示了在被455nm的藍色光激發的情況所得到的螢光光譜的峰波長為592、598及600nm的 α 型賽隆螢光體之實施例，其發光效率(=外部量子效率)分別為61.0、62.7、及63.2%。

[0011]然而，在相同文獻中的具體例並沒有例示具有能夠實用的發光效率且螢光峰的波長小於592nm的螢光體及大於600nm的螢光體。

[0012]在專利文獻4中揭示了一種賽隆螢光體，其係，藉由燒成將可構成賽隆螢光體的金屬化合物混合物在特定壓力的氣體中並在特定溫度範圍燒成之後，進行粉碎並分級成特定粒徑，進一步藉由實施熱處理而得，並且具有與以往相比發光亮度更高的特有性質；與該螢光體之製造方法。

[0013]然而，在相同文獻中具體揭示的只有峰的發光強度，峰的發光強度會依照測定裝置、測定條件而改變，因此不一定可得到能夠實用的發光強度。在相同文獻中所具體揭示的是賽隆螢光體，其最強波長(=螢光峰的波長)為最長波長573nm。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0014][專利文獻1]日本特開2002-363554號公報

[專利文獻2]日本特開2009-96882號公報

[專利文獻3]日本特開2009-96883號公報

[專利文獻4]日本特開2005-008794號公報

【發明內容】

發明概要

[發明欲解決之課題]

[0015]爲了調整白色LED的色溫，此外爲了得到所希望波長的黃色至橙色發光，雖然需要有實用價值的高亮度螢光體，但是如以上所述般，在螢光峰的波長爲595～605nm的廣發光峰波長仍未發現有實用價值的高效率 α 型賽隆螢光體。

[0016]本發明目的爲提供一種新的氮氧化物螢光體，其係具有595～605nm的螢光峰的波長的氮氧化物螢光體，宜爲具有高於以往的外部量子效率。

[0017]另外本發明目的爲提供一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其係用以提供如上述般的氮氧化物螢光體。

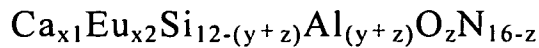
[0018]另外本發明目的爲提供一種氮氧化物螢光體之製造方法，其係用以提供如上述般的氮氧化物螢光體。

[用以解決課題之手段]

[0019]本發明人等爲了解決上述問題潛心檢討的結

果，發現藉由將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成以下述組成式所表示之組成並且燒成而得到的螢光體：

組成式：



(但是，式中，

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

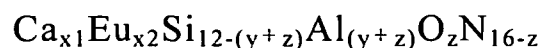
$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1)$$

，該螢光體係含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，可得到一種氮氧化物螢光體粉末，被450nm波長光激發而在峰波長為595nm至605nm的廣波長域發出螢光，此時的外部量子效率為適合的，而完成了本發明。

[0020]亦即，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成以下述組成式所表示之組成並且燒成所得：

組成式：



(但是，式中， $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1)$$

並且含有 α 型賽隆與氮化鋁。

[0021]本發明特別是關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$0 < x_1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 1.00。$$

[0022]另外本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

[0023]另外本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.70 < x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.05、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

[0024]另外本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.70 < x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.05、$$

$$0 \leq z \leq 0.10。$$

[0025]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在前述組成式中，氮化鋁的含量大於0質量%且小於32質量%。

[0026]另外，本發明關於一種含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，其特徵為，該 α 型賽隆藉由450nm波長光激發所發出的螢光的外部量子效率為60%以上。

[0027]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：在上述氮氧化物螢光體粉末中，光反射率為80%以上。

[0028]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：構成氮氧化物螢光體粉末的 α 型賽隆結晶相的晶格常數為 $7.93\text{\AA} \leq a = b \leq 7.99\text{\AA}$ 、 $5.75\text{\AA} \leq c \leq 5.80\text{\AA}$ 的範圍。

[0029]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：藉由雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置所測得的粒度分布曲線中的50%徑(D50)為 $10.0 \sim 20.0\mu\text{m}$ ，且比表面積為 $0.2 \sim 0.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0030]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：粒子表面的非晶質層少於2nm。

[0031]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其特徵為：被450nm波長光激發，而發出峰波長在595nm～605nm的波長域的螢光，此時的外部量子效率為60%以上。

[0032]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末，其

特徵為：前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30$$

，並且發出峰波長在602nm～605nm波長域的螢光，此時的外部量子效率為60%以上。

[0033]本發明再另一個形態關於一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵在於係作為用以製造上述氮氧化物螢光體粉末的原料來使用之結晶質氮化矽粉末，並且氧含量為0.2～0.9質量%。

[0034]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵為：前述氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末的平均粒徑為1.0～12.0 μm 。

[0035]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵為：前述氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末的比表面積為0.2～3.0 m^2/g 。

[0036]另外，本發明關於一種前述氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵在於係作為用以製造在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、進一步為1.70 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

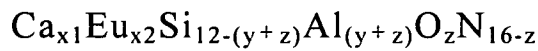
$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30、進一步為0 \leq z \leq 0.10$$

的氮氧化物螢光體粉末的原料來使用之結晶質氮化矽粉末。

[0037]本發明再另一個形態關於一種氮氧化物螢光體粉末的製造方法，其特徵為具有：藉由將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為銻源的物質合成下述組成式所表示之組成：

組成式：



(但是，式中， $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1)$$

，在惰性氣體環境中 $1500 \sim 2000^\circ\text{C}$ 溫度範圍燒成，而得到前述一般式所表示之氮氧化物燒成物之第1步驟；及將前述氮氧化物燒成物在惰性氣體環境中 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ 溫度範圍熱處理之第2步驟。

[0038]在此形態之中，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末的製造方法，其特徵為：前述作為矽源的物質為氮化矽粉末，前述氮化矽粉末的氧含量為 $0.2 \sim 0.9$ 質量%，平均粒徑為 $1.0 \sim 12.0 \mu\text{m}$ ，比表面積為 $0.2 \sim 3.0 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0039]另外，本發明關於一種氮氧化物螢光體粉末的前述製造方法，其特徵為：前述 $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

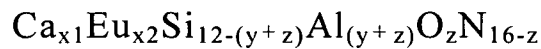
$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

[發明效果]

[0040] 依據本發明，藉由製作出一種氮氧化物螢光體粉末，下述組成式所表示之氮氧化物螢光體：

組成式：



其中，

將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成 $0 < x_1 \leq 3.40$ 、 $0.05 \leq x_2 \leq 0.20$ 、 $4.0 \leq y \leq 7.0$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 所表示之組成並且燒成所得到的螢光體，該螢光體係含有 α 型賽隆與氮化鋁，可提供一種新的氮氧化物螢光體粉末，其係被 450nm 波長線激發而在峰波長為 595nm 至 605nm 的廣波長域發出螢光。這種新的氮氧化物螢光體粉末，理想的情況具有藉由 450nm 波長光激發所發出的螢光的外部量子效率特別高這樣的特徵，而能夠作為高效率的氮氧化物螢光體粉末。另外，本發明還可提供一種氮化矽粉末，其係適合使用於該氮氧化物螢光體粉末的製造；及該氮氧化物螢光體粉末的製造方法。

【圖式簡單說明】

[0041] 圖1係表示實施例2之粉末X射線繞射圖型之圖。

圖2係表示實施例8之粉末X射線繞射圖型之圖。

圖3係表示比較例5之粉末X射線繞射圖型之圖。

圖4係表示實施例21之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末的掃描式電子束顯微鏡照片。

圖5係表示使用實施例21之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末所製作的氮氧化物螢光體粉末的掃描式電子束顯微鏡照片。

圖6係使用實施例21之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末所製作的氮氧化物螢光體粉末的粒子的剖面之掃描式穿透式電子顯微鏡照片。

圖7係圖6所示的氮氧化物螢光體粉末的粒子的剖面的表面附近之視野a的掃描式穿透式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

[0042]以下針對本發明詳細地說明。

[0043]本發明關於藉由製作出一種含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，其係將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成下述所表示之組成並且燒成而得：

由組成式 $\text{Ca}_{x1}\text{Eu}_{x2}\text{Si}_{12-(y+z)}\text{Al}_{(y+z)}\text{O}_z\text{N}_{16-z}$ 所表示之氮氧化物螢光體，

其中，

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

，而完成了一種被450nm波長光激發而在峰波長為595nm至605nm的廣波長域發出螢光的氮氧化物螢光體粉末，尤其是一種發光時的外部量子效率特別大的氮氧化物螢光體粉末。

[0044] α 型賽隆，特別是含Ca的 α 型賽隆，是指 α 型氮化矽之Si-N鍵結的一部分被取代為Al-N鍵結及Al-O鍵結，Ca離子侵入格子內而固溶，可保持電中性的固溶體。

[0045] 本發明之氮氧化物螢光體所含有的 α 型賽隆螢光體係由前述一般式所表示的螢光體，藉由前述Ca離子以及Eu離子侵入格子內而固溶可使含Ca的 α 型賽隆賦活，會被藍色光激發，可發出黃色至橙色的螢光。

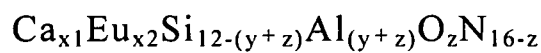
[0046] 一般以稀土類元素賦活的 α 型賽隆螢光體如專利文獻1所記載般，係以 $\text{MeSi}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (Me為Ca、Mg、Y、或La與Ce除外的鑷系金屬的一種或兩種以上)來表示，金屬Me的固溶量為在包含4個 $(\text{Si,Al})_3(\text{N,O})_4$ 的 α 型賽隆的大的單位晶胞中每3個單位晶胞最低1個至每個單位晶胞中最高1個。固溶極限一般而言，金屬元素Me為二價時，在前述一般式中 $0.6 < m < 3.0$ 且 $0 \leq n < 1.5$ ，金屬Me為三價時， $0.9 < m < 4.5$ 且 $0 \leq n < 1.5$ 。在此範圍以外不會成為 α 型賽隆單相。所以，至今的 α 型賽隆螢光體的檢討，在前述組成範圍內會受到限制。

[0047] 本發明人針對前述一般可得到 α 型賽隆單相的組成範圍外潛心檢討的結果，發現與可得到前述 α 型賽隆單相的組成範圍之螢光體相比，如本發明所述般，在以往無法

得到 α 型賽隆單相的組成區域，發光效率飛躍地提升。

[0048]接下來對本發明之氮氧化物螢光體粉末作具體說明。

[0049]本發明含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，係將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成下述組成式所表示之組成並且燒成所得到：



其中，

$$0 < x_1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1。$$

[0050]前述 x_1 及 x_2 表示侵入賽隆的Ca離子及Eu離子之固容量值，若 x_2 小於0.05、或大於0.20，另外，若 x_1 大於3.40，則無法使外部量子效率大於60%。 x_1 為1.37以上，進一步以大於1.70為佳。 x_2 係以0.16以上為佳。

[0051]前述 y 是為了在金屬元素固溶於賽隆時保持電中性而決定之值，並且在前述氮氧化物螢光體粉末中 $y=2(x_1)+3(x_2)$ 。式中 x_1 的係數2是由固溶於含Ca的 α 型賽隆螢光體的Ca離子的價數所產生的數值，式中 x_2 的係數3是由固溶於含Ca的 α 型賽隆螢光體的Eu離子的價數所產生的數值。另外，在本發明之氮氧化物螢光體中由於含有 α 型賽隆與氮化鋁，因此前述 y 係與氮化鋁的生成量有關連之值。亦即，在

成爲超出可得到 α 型賽隆單相的組成區域的 y 值的情況，會產生氮化鋁或其他含鋁的氮氧化物。

[0052]在本發明中，前述 y 及 z 的範圍爲 $4.0 \leq y \leq 7.0$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 。在 y 及 z 爲此範圍之組成的情況，可提供外部量子效率爲60%以上的高效率的氮氧化物螢光體粉末。

[0053]若前述 y 大於7.0，則所產生的氮化鋁結晶相的量變得過大，而無法使外部量子效率大於60%。另外，若前述 y 小於4.0，則無法使外部量子效率大於60%。進一步而言，前述 z 是關於 α 型賽隆中氧的取代固容量之值。若 z 大於1，則發光峰波長小於595nm。進一步在 $1 \leq y < 2.3$ 、 $0 \leq z < 1.5$ 或 $2.3 \leq y < 4.0$ 、 $0 \leq z < 1$ 的範圍，無法使外部量子效率大於60%。另外，在 $0 \leq y < 1.0$ 、 $0 \leq z < 1.5$ 的範圍會產生 β 型賽隆，無法使外部量子效率大於60%。

[0054]另外，在本發明中，前述 x_1 、 x_2 、 y 及 z 的範圍各自獨立而宜爲 $1.37 \leq x_1 \leq 3.40$ 、 $1.37 \leq x_1 \leq 2.60$ 、 $1.70 < x_1 \leq 2.60$ ； $0.16 \leq x_2 \leq 0.20$ ； $4.0 \leq y \leq 5.5$ 、 $4.5 \leq y \leq 5.5$ 、 $4.0 \leq y \leq 5.05$ 、 $4.5 \leq y \leq 5.05$ ； $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 0.30$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 。所以，相應於這些 x_1 、 x_2 、 y 及 z 的範圍的任意組合的組成爲合適的。 x_1 、 x_2 、 y 及 z 在這樣的範圍的組成，可提供外部量子效率合適的氮氧化物螢光體粉末。

[0055]另外，在本發明中，前述 y 及 z 的範圍係以 $4.6 \leq y \leq 5.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 爲佳。在 y 及 z 爲此範圍的組成的情況，可提供外部量子效率更大的高效率氮氧化物螢光體粉末。

[0056]另外，本發明的一個合適的氮氧化物螢光體粉末

係在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$0 < x_1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 1.00。$$

[0057]另外，本發明另一個合適的氮氧化物螢光體粉末係在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

[0058]本發明再另一個合適的氮氧化物螢光體粉末係在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.05、$$

$$0 \leq z \leq 0.10。$$

[0059]本發明再另一個合適的氮氧化物螢光體粉末係在前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 宜為 $1.70 < x_1 \leq 2.60$ 、 $0.16 \leq x_2 \leq 0.20$ 、 $4.50 \leq y \leq 5.05$ 、 $0 \leq z \leq 0.10$ 。

[0060]若藉由使用CuK α 線的X射線繞射(XRD)裝置來鑑定結晶相，則可知本發明之氮氧化物螢光體粉末係由分類成三方晶的 α 型賽隆結晶相與分類成六方晶的氮化鋁結晶相所構成。在 α 型賽隆結晶相的單相的情況，外部量子效

率會變小，另外，若氮化鋁結晶相過多，則外部量子效率會變小。氮氧化物螢光體粉末所含有的氮化鋁結晶相的含量係以在大於0質量%小於32質量%的範圍為佳。在此範圍內含有氮化鋁結晶相的情況，外部量子效率變大。氮化鋁結晶相的含量可在0.1質量%以上，進一步為1質量%以上，2質量%以上，4質量%以上，10質量%以上，以及在30質量%以下、25質量%以下的範圍。

宜為不含 α 型賽隆與氮化鋁以外的結晶相。可含有的其他結晶相可列舉 α 型氮化矽、氧化矽、氧化鈣、氮氧化鋁、氧化鋁等，其含量係以1質量%以下為佳。

[0061]本發明之氮氧化物螢光體粉末沒有必要含有 α 型賽隆與氮化鋁以外的雜質例如氟等。雜質的含量，特別是氟的含量為少於30ppm，進一步可為20ppm以下、10ppm以下、1ppm以下。

[0062]另外，藉由XRD測定可求得 α 型賽隆結晶相及氮化鋁結晶相的晶格常數。在本發明之氮氧化物螢光體粉末中，成分的 α 型賽隆結晶相的晶格常數，係以在下述範圍為佳

$$7.93\text{\AA} \leq a = b \leq 7.99\text{\AA}、$$

$$5.75\text{\AA} \leq c \leq 5.80\text{\AA}。$$

α 型賽隆結晶相的晶格常數在前述範圍外的情況，外部量子效率會變小。

[0063]進一步在本發明之氮氧化物螢光體粉末中，成分的 α 型賽隆結晶相的晶格常數係以在下述範圍為較佳

$$7.96\text{\AA} \leq a = b \leq 7.99\text{\AA}、$$

$$5.77\text{\AA} \leq c \leq 5.80\text{\AA}。$$

在此範圍內的情況，外部量子效率會變得較大。

[0064] 在本發明之氮氧化物螢光體粉末中，成分的氮化鋁結晶相的晶格常數係以在

$$3.11\text{\AA} \leq a = b \leq 3.12\text{\AA}、$$

$$4.97\text{\AA} \leq c \leq 4.99\text{\AA}$$

的範圍為佳。在氮化鋁結晶相的晶格常數為前述範圍內的情況，外部量子效率會變得較大。

[0065] XRD測定中的結晶相鑑定、晶格常數的精密化、及結晶相的定量化，可使用X射線圖型解析軟體來進行。解析軟體可列舉Rigaku公司製PDXL等。此外，氮氧化物螢光體粉末的XRD測定及晶格常數的精密化、利用裏特沃爾德法的結晶相的定量化是使用Rigaku公司製X射線繞射裝置(UltimaIVProtectus)及解析軟體(PDXL)來進行。

[0066] 本發明之氮氧化物螢光體粉末，係具有被450nm波長光激發所發出的螢光的峰波長為長波長這樣的特徵，如595nm~605nm、特別是602nm~605nm、進一步為603nm~605nm，而進一步，被450nm波長光激發所發出具有如上述般的長波長的峰波長的螢光的外部量子效率可達60%以上，特別是62%以上、64%以上，因此其有用性顯著。在本發明其中一個合適的形態中，被450nm波長光激發所發出的螢光的峰波長為602nm~605nm，特別是603nm~605nm，且可具有63%以上的外部量子效率。

[0067] 另外，本發明之氮氧化物螢光體粉末的光反射率

(被450nm的光線激發所發出的螢光之螢光光譜中的峰波長的光線的反射率)可為80%以上。進一步可為81%以上、83%以上、84%以上、85%以上。此光反射率高的氮氧化物螢光體粉末，可藉由將所製造的氮氧化物螢光體粉末進一步熱處理而得，熱處理後的氮氧化物螢光體粉末由於外部量子效率顯著提升，故為適合。

[0068]此光反射率可使用紫外·可見分光光度計或分光螢光光度計來作測定。在使用分光螢光光度計測定反射率的情況，希望能夠除去螢光造成的影響，並可在廣波長範圍作測定。在本發明中，使用將分光螢光光度計(日本分光公司製FP-6500)與積分球組合而成的測定裝置來測定反射率。具體而言進行同步掃描測定，測定與入射光同波長的反射光的強度，將反射基準(標準白板)的反射率定為100%，測定試樣粉末的反射率相對於標準白板的相對反射率以作為反射率。在300~800nm進行擴散反射率的測定，求得螢光光譜中的峰波長的反射率。

[0069]為了使本發明之氮氧化物螢光體粉末適合使用作為白色LED用螢光體，粒度分布曲線中的50%粒徑的 D_{50} 宜為10.0~20.0 μm ，且比表面積宜為0.2~0.6 m^2/g 。這是因為在 D_{50} 小於10.0 μm 以及在比表面積大於0.6 m^2/g 的情況，會有發光強度變低的情形，在 D_{50} 大於20.0 μm 以及在比表面積小於0.2 m^2/g 的情況，會有難以均勻分散於將螢光體密封的樹脂中，白色LED的色調產生偏差的情形。

[0070]控制本發明之氮氧化物螢光體粉末的粒徑及比

表面積的方法，可藉由控制作為原料的氮化矽粉末的粒徑。在使用平均粒徑(D_{50})為 $1.5\mu\text{m}$ 以上的氮化矽粉末的情況，氮氧化物螢光體粉末的 D_{50} 為 $10\mu\text{m}$ 以上，且比表面積為 $0.2\sim 0.6\text{m}^2/\text{g}$ ，外部量子效率變得較大，故為適合。

[0071]氮氧化物螢光體粉末的 D_{50} 係藉由雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置所測得的粒度分布曲線中的50%粒徑。另外，氮氧化物螢光體粉末的比表面積是藉由島津公司製FlowSorb 2300型比表面積測定裝置(利用氮氣吸附法的BET法)來作測定。

[0072]應留意本發明之氮氧化物螢光體粉末的上述粒徑及粒徑分布，是針對不將原料物質混合物燒成所得到的氮氧化物螢光體粉末粉碎(採用強力的破碎力)，藉由用以將燒成時所產生的凝集解開的所謂的解碎處理(實質上一次粒子不會破碎，而是將粒子間的凝集解開的處理)所得到的粉末而作敘述。已知若進行超過解碎程度的粉碎處理，則會有粒子表面損傷，螢光發光效率降低的情形。

[0073]另外，本發明之氮氧化物螢光體粉末的粒子表面的非晶質層宜為少於 2nm ，進一步以 1nm 以下為佳。若氮氧化物螢光體的粒子表面的非晶質層少於 2nm ，則外部量子效率會變得較高。

[0074]此外，本發明之氮氧化物螢光體粉末的粒子宜為在其粒子內不具有粒界相。氮氧化物螢光體的粒子如果是只有 α 型賽隆結晶相及氮化鋁結晶相而在粒子內部不具有粒界相，則外部量子效率變得更高。

[0075]本發明之氮氧化物螢光體的粒子的內部構造觀察，以及粒子表面的非晶質層的厚度測定，可藉由日本電子公司製掃描式穿透式電子顯微鏡JEM-2100F型Cs修正STEM(以下記為STEM)來進行。在本發明中，藉由Ar離子研磨法使含Ca的 α 型賽隆螢光體的粒子薄片化，藉由STEM並以200V之加速電壓觀察此粒子的剖面。

[0076]本發明之氮氧化物螢光體粉末可藉由450nm波長域的光的激發而發出峰波長在595nm至605nm波長域的螢光，特別是602nm至605nm，進一步為603nm至605nm，另外，此時的外部量子效率可表現出60%以上，特別是62%以上、63%以上、64%以上。藉此，本發明之氮氧化物螢光體粉末藉由藍色的激發光可有效率地得到長波的橙色螢光，另外，藉由作為激發光所使用的藍色光的組合，可有效率地得到演色性良好的白色光。

[0077]螢光峰的波長可藉由將日本分光公司製FP6500與積分球組合而成的固體量子效率測定裝置來作測定。螢光光譜修正可藉由副標準光源來進行，而螢光峰的波長，會有隨著所使用的測定機器或修正條件而產生若干差異的情形。

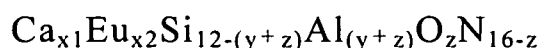
[0078]另外，外部量子效率可藉由將日本分光公司製FP6500與積分球組合而成的固體量子效率測定裝置測定吸收率及內部量子效率，由這些數值的積來計算。

[0079]本發明之氮氧化物螢光體粉末可與周知的發光二極體等的發光源組合而作為發光元件使用於各種照明器具。

[0080]特別是激發光的峰波長在330～500nm的範圍的發光源對於本發明之氮氧化物螢光體粉末而言為適合的。在紫外光區，氮氧化物螢光體粉末的發光效率高，可構成性能良好的發光元件。另外，即使是藍色光源發光效率也很高，藉由本發明之氮氧化物螢光體粉末的黃色至橙色螢光與藍色激發光的組合，可構成良好的晝白色至晝光色的發光元件。

[0081]接下來對於本發明之氮氧化物螢光體粉末的製造方法作具體說明。

[0082]本發明之氮氧化物螢光體粉末，是藉由將作為矽源的物質、作為銻源的物質、作為鈣源的物質、及作為鋁源的物質混合成下述組成式所表示之組成：



其中，

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1$$

，在惰性氣體環境中 1500～2000℃溫度範圍燒成所得到。宜為將所得到的燒成物，進一步在惰性氣體環境中 1100～1600℃溫度範圍進行熱處理。

[0083]原料的作為矽源的物質係選自矽之氮化物、氮氧化物、氧化物或藉由熱分解而成為氧化物的前驅物物質。尤其以結晶性氮化矽為佳，藉由使用結晶性氮化矽，可得

到外部量子效率高的氮氧化物螢光體。

[0084]原料的作為銻源的物質係選自銻的氮化物、氮氧化物、氧化物或藉由熱分解而成為氧化物的前驅物物質。合適的物質為氮化銻(EuN)。藉由使用 EuN ，可得到能夠使 z 值更小且峰波長更長的螢光體。

[0085]原料的作為鈣源的物質係選自鈣的氮化物、氮氧化物、氧化物或藉由熱分解而成為氧化物的前驅物物質。合適的物質為氮化鈣(Ca_3N_2)。藉由使用 Ca_3N_2 ，可得到能夠使 z 值更小且峰波長更長的螢光體。

[0086]原料的作為鋁源的物質可列舉氧化鋁、金屬鋁、氮化鋁，這些粉末分別可單獨使用或可併用。

[0087]另外，作為本發明之氮氧化物螢光體的製造原料的氮化矽粉末的平均粒徑，宜為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12.0\mu\text{m}$ 以下。更佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以上 $12.0\mu\text{m}$ 以下。在平均粒徑小於 $1.0\mu\text{m}$ 的情況，會有氧含量增加的傾向，螢光特性的效果會變小。若平均粒徑超過 $12.0\mu\text{m}$ ，則難以製造而並不實用。此外，氮化矽粉末的平均粒徑是由該氮化矽粉末的掃描式電子顯微鏡照片來測定。具體而言，在掃描式電子顯微鏡照片內描繪圓，針對與此圓相接的各個粒子，作出與粒子內接的最大的圓，將該圓的直徑定為該粒子的粒徑，可藉由將這些粒子的粒徑取平均而計算出粉末的平均粒徑。作為測定對象的待測粒子的數目約為 $50\sim 150$ 個。

[0088]另外，氮化矽粉末的比表面積係以 $0.2\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 為佳。更佳為 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上， $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。使結晶質氮化矽

粉末的比表面積小於 $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 的情況，製造困難而並不實用，在元件化時會發生不良狀況。若比表面積超過 $3\text{m}^2/\text{g}$ ，則螢光特性的效果變小，因此以 $0.2\sim 3.0\text{m}^2/\text{g}$ 為佳。此外，比表面積是藉由島津公司製FlowSorb 2300型比表面積測定裝置(利用氮氣吸附法的BET法)來作測定。

[0089]本發明之氮氧化物螢光體之製造所使用的氮化矽粉末如上述般，宜使用結晶質氮化矽粉末，而以 α 型氮化矽粉末為佳。

[0090]在本發明的一個形態中，本發明之氮氧化物螢光體之製造所使用的氮化矽粉末特別適合採用氧含量少的結晶質氮化矽粉末、 α 型氮化矽粉末。以往作為螢光體原料的氮化矽粉末的氧含量為 $1.0\sim 2.0$ 質量%，依據本發明，藉由將氧含量低達 $0.2\sim 0.9$ 質量%的氮化矽粉末使用於螢光體原料，可得到比以往的 α 賽隆系螢光體螢光強度更高的氮氧化物螢光體粉末。氮化矽中的氧含量宜為 $0.2\sim 0.8$ 質量%，更佳為氧含量為 $0.2\sim 0.4$ 質量%。使氧含量小於 0.2 質量%的情況，在製造上會有困難，若氧含量超過 0.9 質量%，則並未觀察到本發明之氮氧化物螢光體粉末的螢光特性的顯著提升。此外，氧含量的測定是藉由LECO公司製氧氮同時分析裝置來作測定。

[0091]本發明之氮氧化物螢光體粉末製造用所適合使用的氮化矽粉末，可藉由將含氮矽烷化合物及/或非晶質(無定形)氮化矽粉末熱分解而得到。含氮矽烷化合物可列舉二醯亞胺基矽($\text{Si}(\text{NH})_2$)、四醯胺基矽、氮醯亞胺基矽、氮醯

亞胺基矽等。該等可藉由周知的方法來製造，例如使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等的鹵素化矽與氨在氣相反應之方法、使液態的前述鹵素化矽與液體氨反應之方法等。

[0092]另外，非晶質氮化矽粉末可採用藉由周知的方法來製造出的粉末，例如將前述含氮矽烷化合物在氮氣或氨氣環境下 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1460^{\circ}\text{C}$ 範圍的溫度加熱分解之方法、使四氯化矽、四溴化矽、四碘化矽等的鹵素化矽與氨在高溫反應之方法等。非晶質氮化矽粉末及含氮矽烷化合物的平均粒徑通常為 $0.003 \sim 0.05\mu\text{m}$ 。

[0093]前述含氮矽烷化合物、非晶質氮化矽粉末容易水解並且容易氧化，因此這些原料粉末的秤量是在惰性氣體環境中進行。另外還可將流通於前述含氮矽烷化合物加熱分解所使用的加熱爐的氮氣中的氧濃度控制在 $0 \sim 2.0\text{vol}\%$ 的範圍。將前述含氮矽烷化合物加熱分解時的氣體環境中的氧濃度設定在例如 100ppm 以下，宜為 10ppm 以下等，可得到低氧含量的非晶質氮化矽粉末。非晶質氮化矽粉末的氧含量愈低，所得到的結晶質氮化矽粒子的氧含量亦愈低。另外，藉由將反應容器材質及粉末處理機器中的粉末與金屬互相摩擦的狀態加以改良的周知方法，混入非晶質氮化矽粉末的金屬雜質可減低至 10ppm 以下。

[0094]接下來，將含氮矽烷化合物及/或非晶質氮化矽粉末在 $1300 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ 的範圍並在氮氣或氨氣環境下燒成，而得到結晶質氮化矽粉末。藉由控制燒成的條件(溫度與昇溫速度)可控制粒徑。在本發明的情況，為了得到低氧的結

晶質氮化矽粉末，由含氮矽烷化合物燒成非晶質氮化矽粉末時，必須控制在氮氣環境燒成時所含的氧。爲了得到大粒徑的結晶質氮化矽粉末，由非晶質氮化矽粉末燒成結晶質氮化矽粉末時，必需以例如 $40^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下這樣的速度徐緩昇溫。以這種方式所得到的結晶質氮化矽粉末如圖4所示般，大的一次粒子大致爲單分散的狀態，幾乎沒有凝集粒子、熔接粒子。所得到的結晶質氮化矽粉末爲金屬雜質100ppm以下的高純度粉末。另外，藉由將此結晶質氮化矽粉末以酸洗淨等化學的處理，可得到低氧的結晶質氮化矽粉末。以這種方式，可得到本發明之氧含量爲 $0.2\sim 0.9$ 質量%的氮氧化矽螢光體粉末製造用氮化矽粉末。

[0095]另外，以這種方式所得到的氮化矽粉末，與藉由金屬矽的直接氮化法所製造的氮化矽不同地，並不須要強力的粉碎，因此會有雜質含量極少而爲100ppm以下這樣的特徵。藉由使本發明之結晶質氮化矽粉末中所含有的雜質(Al、Ca、Fe)在100ppm以下，宜爲20ppm以下，可得到外部量子效率大的氮氧化物螢光體粉末，故爲適合。

[0096]上述低氧含量的氮化矽粉末原料，一般而言適合使用於本發明之氮氧化物螢光體之製造。在製造前述組成式中，前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 爲 $1.37\leq x_1\leq 2.60$ 、 $0.16\leq x_2\leq 0.20$ 、 $4.50\leq y\leq 5.50$ 、 $0\leq z\leq 0.30$ 的氮氧化物螢光體粉末時亦爲有用。在此組成範圍中，氮化矽粉末原料具有上述低氧含量，同時其平均粒徑在前述的 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $12.0\mu\text{m}$ 的範圍，進一步宜爲在 $3.0\mu\text{m}$ 以上 $12.0\mu\text{m}$ 以下，其比表面積爲 $0.2\sim$

3.0m²/g，進一步宜為在0.2m²/g以上、1.0m²/g以下的範圍。若氮化矽粉末原料的氧含量、平均粒徑、及比表面積在此範圍，則所得到的氮氧化物螢光體被450nm波長光激發而發出螢光時，會發出峰波長在602nm~605nm波長域的螢光，此時的外部量子效率為60%以上，故為適合。

[0097]在燒成時為了促進燒結，宜為在較低溫產生 α 型賽隆結晶相，並添加作為燒結助劑的含Li的化合物。所使用的含Li的化合物可列舉氧化鋰、碳酸鋰、金屬鋰、氮化鋰，這些粉末分別可單獨使用或可併用。另外，含Li的化合物的添加量，係以相對於氮氧化物燒成物1mol而言含Li元素0.01~0.5mol為適當。

[0098]將作為矽源的物質、作為鎔源的物質、作為鈣源的物質、及作為鋁源的物質混合的方法並無特別限制，本身周知的方法，例如可採用乾式混合之方法、在實質上不會與原料各成分反應的非活性溶劑中濕式混合之後將溶劑除去之方法等。混合裝置適合使用V字型混合機、搖動式混合機、球磨機、振動式磨機、磨球攪拌式磨機等。

[0099]藉由將作為矽源的物質、作為鎔源的物質、作為鈣源的物質、及作為鋁源的物質之混合物在惰性氣體環境中1500~2000°C溫度範圍燒成，可得到前述組成式所表示之氮氧化物燒成物。若低於1500°C，則 α 型賽隆的生成需要長時間加熱而並不實用。若高於2000°C，則氮化矽及 α 型賽隆昇華分解而產生游離的矽，因此無法得到外部量子效率高的氮氧化物螢光體粉末。只要可在惰性氣體環境中1500

~2000°C範圍的燒成，則燒成所使用的加熱爐並無特別限制。可使用例如藉由高頻感應加熱方式或電阻加熱方式來加熱的批次式電爐、旋轉窯、流動化燒成爐、推式電爐等。填充混合物的坩堝可使用BN製的坩堝、氮化矽製的坩堝、石墨製的坩堝、碳化矽製的坩堝。藉由燒成所得到的氮氧化物燒成物為凝集少、分散性良好的粉體。

[0100]在本發明中，將藉由上述燒成所得到的氮氧化物燒成物進一步進行熱處理。藉由將所得到的氮氧化物燒成物在惰性氣體環境中，或還原性氣體環境中1100~1600°C溫度範圍熱處理，可得到在被450nm波長光激發而發出峰波長在595nm至605nm波長域的螢光時外部量子效率高的氮氧化物螢光體粉末。為了得到外部量子效率更高的氮氧化物螢光體粉末，宜將熱處理溫度定在1500~1600°C的範圍。在熱處理溫度低於1100°C或超過1600°C的情況，所得到的氮氧化物螢光體粉末的外部量子效率變小。尤其是在為了得到高外部量子效率而進行熱處理的情況下，在最高溫度的保持時間係以0.5小時以上為佳。即使進行熱處理超過4小時，隨著時間的延長，外部量子效率的提升停滯或幾乎不變，因此在進行熱處理的情況下在最高溫度的保持時間係以0.5~4小時的範圍為佳。

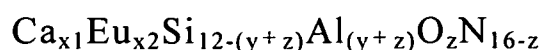
[0101]只要能夠在惰性氣體環境中或還原性氣體環境中1100~1600°C溫度範圍進行熱處理，則熱處理所使用的加熱爐並無特別限制。例如可使用藉由高頻感應加熱方式或電阻加熱方式來加熱的批次式電爐、旋轉窯、流動化燒

成爐、推式電爐等。填充混合物的坩堝可使用BN製的坩堝、氮化矽製的坩堝、石墨製的坩堝、碳化矽製的坩堝、氧化鋁製的坩堝。

[0102]藉由在前述惰性氣體環境中，或在還原性氣體環境中1100～1600℃溫度範圍進行熱處理，本發明之氮氧化物螢光體粉末的螢光峰的波長與熱處理前的氮氧化物燒成物相比，往長波長側位移0.5～2.5nm左右，同時外部量子效率以及在螢光峰的波長的發光強度提升。

[0103]以這種方式，經過熱處理後的本發明之氮氧化物螢光體粉末，可具有經過提升的外部量子效率。另外，熱處理後的本發明之氮氧化物螢光體粉末光反射率可為80%以上，進一步可為83%以上、85%以上。光的反射率高的氮氧化物螢光體粉末可具有經過提升的外部量子效率。

[0104]本發明之氮氧化物螢光體粉末的合適的一個形態係藉由前述記載之製造方法所得到的螢光體粉末，更詳細而言，藉由將作為矽源的物質、作為鎔源的物質、作為鈣源的物質、及作為鋁源的物質混合，在惰性氣體環境中1500～2000℃溫度範圍燒成，接下來，在惰性氣體環境中1100～1600℃溫度範圍進行熱處理所得到的下述組成式所表示之氮氧化物螢光體粉末：



其中，

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1。$$

[實施例]

[0105]以下列舉具體的例子，對本發明作進一步詳細說明。

[0106] (實施例1)

在經過氮氣吹驅的套手工作箱內秤量氮化矽與氮化鎘、氮化鋁、氮化鈣使其成為表1之氮氧化物的設計組成，並使用乾式振動磨機混合，而得到混合粉末。原料的結晶質氮化矽粉末的比表面積、平均粒徑及氧含量分別為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ 及 0.29% 。將所得到的混合粉末置入氮化矽製的坩堝，裝入石墨電阻加熱式電爐，使氮氣流通於電爐內，同時保持在常壓的狀態昇溫至 1725°C 後，在 1725°C 保持12小時，而得到氮氧化物燒成物。

[0107]將所得到的氮氧化物燒成物解碎，藉由分級得到粒徑為 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的粉末(熱處理前的氮氧化物螢光體粉末)後，將所得到的粉末置入氧化鋁坩堝，並裝入石墨電阻加熱式電爐，使氮氣流通於電爐內，同時保持在常壓的狀態昇溫至 1600°C 後，在 1600°C 保持1小時然後解碎，而得到本發明之氮氧化物螢光體粉末(熱處理後的氮氧化物螢光體粉末。以下在沒有特別註明為熱處理前的情況下，將此粉末稱為氮氧化物螢光體粉末。)

[0108]所得到的氮氧化物螢光體粉末的 D_{50} 為 $13.2\mu\text{m}$ 、比表面積為 $0.33\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0109]本發明之氮氧化物螢光體粉末的 D_{50} 係藉由雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置所測得的粒度分布曲線中的50%徑。另外，前述氮氧化物螢光體粉末的比表面積是使用島津公司製FlowSorb 2300型比表面積測定裝置藉由利用氮氣吸附法的BET法來作測定。

[0110]另外，對於所得到的氮氧化物螢光體粉末進行XRD測定。氮氧化物螢光體粉末係由 α 型賽隆結晶相與氮化鋁結晶相所構成，含量分別為94質量%與6質量%。進一步而言， α 型賽隆結晶相與氮化鋁結晶相的晶格常數分別為 $a = b = 7.959\text{\AA}$ 、 $c = 5.775\text{\AA}$ 以及 $a = b = 3.113\text{\AA}$ 、 $c = 4.987\text{\AA}$ 。

[0111]進一步爲了評估所得到的氮氧化物螢光體粉末(熱處理後)的螢光特性，使用將日本分光公司製FP-6500與積分球組合而成的固體量子效率測定裝置來測定激發波長爲450nm時的螢光光譜，同時測定吸收率與內部量子效率。由所得到的螢光光譜導出螢光峰的波長與在此波長的發光強度，由吸收率與內部量子效率計算出外部量子效率。另外，作爲亮度指標的相對螢光強度，係定爲將市售品的YAG:Ce系螢光體(化成Optonix公司製P46Y3)在相同激發波長下所得到的發光光譜的最高強度值定爲100%的情況下在螢光峰的波長的發光強度的相對值。將實施例1所關連之氮氧化物螢光體粉末的螢光特性的評估結果揭示於表1，另外將氮氧化物螢光體粉末的生成結晶相與含量、晶格常數、比表面積、及平均粒徑揭示於表2。

[0112]另外，對於熱處理前的氮氧化物螢光體粉末的螢

光特性藉由上述方法作測定，將其結果揭示於表1。

進一步測定熱處理前後的氮氧化物螢光體粉末的光反射率。將結果揭示於表3。

<光反射率之評估方法>

使用將分光螢光光度計(日本分光公司製FP-6500)與積分球組合而成的測定裝置來測定光反射率。具體而言進行同步掃描測定，測定與入射光相同波長的反射光的強度，將反射基準(標準白板)的反射率定為100%，測定試樣粉末的反射率相對於標準白板的相對反射率以作為光反射率。在300~800nm進行擴散反射率的測定，求得螢光光譜中的峰波長的光線的反射率。

[0113] 另外，以Ar離子研磨使所得到的氮氧化物螢光體粉末的粒子薄片化，並藉由STEM觀察此粒子的剖面。確認了在此粒子的內部沒有粒界。另外，在粒子表面所存在的結晶格子尚未確認的區域，藉由電子束繞射影像確認了為非晶質。在3處測定此區域的厚度的結果，確認了此粒子表面的非晶質區域的厚度，亦即非晶質層的厚度為少於2nm。

另外，粒子表面的非晶質層的厚度在本發明之實施例中全部為1nm以下。

[0114] (實施例2~11)

除了秤量實施例2~11所關連之原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成為表1之設計組成並且混合以外，藉由與實施例1同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對對所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性、平均粒徑、比表面積、生

成結晶相及含量、晶格常數藉由與實施例1同樣的方法作測定。將其結果記載於表1及表2。原料的結晶質氮化矽粉末的比表面積、平均粒徑及氧含量分別為 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ 及 0.29% 。另外，將實施例2及8之粉末X射線繞射圖型表示於圖1及2。由圖1及2可知，生成結晶相為 α 型賽隆相與氮化鋁相。

[0115]由表1可知，如實施例1~6、8所述般，在前述一般式中，在 $0 < x_1 \leq 3.40$ 、 $0.05 \leq x_2 \leq 0.20$ 、 $4.6 \leq y \leq 5.5$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 的範圍的氮氧化物螢光體粉末具有特別大的外部量子效率。

[0116]與實施例1同樣地對於熱處理前的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性作測定，將其結果揭示於表1，將熱處理前後的氮氧化物螢光體粉末的光反射率揭示於表3。

[0117] (實施例12、13)

除了將原料的結晶質氮化矽粉末的比表面積、平均粒徑及氧含量設定成實施例12為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 及 0.53% 、實施例13為 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 及 0.89% 以外，藉由與實施例1同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性、平均粒徑、比表面積、生成結晶相及含量、晶格常數藉由與實施例1同樣的方法作測定。將其結果記載於表1及表2。可知相較於氮氧化物螢光體粉末的比表面積為 $1.20\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑為 $8.9\mu\text{m}$ 的實施例13，氮氧化物螢光體粉末的比表面積為 $0.2\sim 0.6\text{m}^2/\text{g}$ 且平均粒徑為 $10.0\sim 20.0\mu\text{m}$ 的實施例1及12

的外部量子效率變大。

[0118] (比較例1~13)

除了秤量比較例1~13所關連之原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表1之設計組成並且混合以外，藉由與實施例1同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性、平均粒徑、比表面積、生成結晶相及含量、晶格常數藉由與實施例1同樣的方法作測定。將其結果記載於表1及表2。另外，將比較例5之粉末X射線繞射圖型表示於圖3。由圖3可知生成結晶相僅爲 α 型賽隆相。

[0119]與實施例1同樣地對於熱處理前的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性作測定，並將結果揭示於表1，將熱處理前後之氮氧化物螢光體粉末的光反射率揭示於表3。

[0120] [表1]

	x1	x2	y	z	氮化矽粉末(原料)				峰波長[nm]		相對螢光強度[%]		吸收率[%]		內部量子效率[%]		外部量子效率[%]		由熱處理所產生的外部量子效率提升率[%]
					比表面積(m ² /g)	平均粒徑(μm)	氧含量(質量%)	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	熱處理後	熱處理前	
實施例1								601	603	114	207	80.4	82.0	42.5	77.6	34.2	63.6	186.3	
實施例2						0.3	8.0	0.29	602	604	117	212	85.5	87.2	41.0	74.7	35.1	65.1	185.8
實施例3	2.15	0.100	4.6	0.5		0.3	8.0	0.29	599	601	113	206	81.8	83.5	41.6	75.9	34.0	63.4	186.3
實施例4	2.00	0.200	4.6	0.5		0.3	8.0	0.29	600	602	116	210	83.9	85.6	41.4	75.5	34.8	64.6	185.9
實施例5	2.15	0.100	4.6	1.0		0.3	8.0	0.29	597	599	113	206	81.2	82.9	41.9	76.5	34.0	63.4	186.3
實施例6	2.00	0.200	4.6	1.0		0.3	8.0	0.29	598	600	116	210	84.9	86.6	41.0	74.7	34.8	64.7	185.9
實施例7	1.85	0.100	4.0	0.5		0.3	8.0	0.29	597	599	113	205	77.7	79.3	43.5	79.5	33.8	63.0	186.5
實施例8	2.60	0.100	5.5	0.5		0.3	8.0	0.29	600	602	117	212	81.8	83.5	43.0	78.2	35.2	65.3	185.7
實施例9	2.85	0.100	6.0	0.5		0.3	8.0	0.29	602	604	108	196	82.2	83.9	39.1	71.9	32.2	60.3	187.5
實施例10	3.10	0.100	6.5	0.5		0.3	8.0	0.29	602	604	107	203	82.5	84.2	39.0	71.6	32.2	60.3	187.5
實施例11	3.35	0.100	7.0	0.5		0.3	8.0	0.29	603	605	107	194	82.4	84.1	38.8	71.3	32.0	60.0	187.6
實施例12	2.15	0.100	4.6	0.0		2.5	1.5	0.53	604	604		198		82.0		74.3		60.9	
實施例13	2.15	0.100	4.6	0.0		10.0	0.2	0.89	604	604		195		81.9		73.2		60.0	
比較例1	0.48	0.015	1.0	0.3		0.3	8.0	0.29	587	587	127	175	70.3	70.5	59.8	76.2	42.0	53.7	128.0
比較例2	0.98	0.015	2.0	0.3		0.3	8.0	0.29	598	598	133	175	71.0	71.3	61.4	75.5	43.6	53.8	123.4
比較例3	1.38	0.015	2.8	0.3		0.3	8.0	0.29	601	601	134	185	72.5	72.8	60.8	78.4	44.1	57.1	129.4
比較例4	0.23	0.015	0.5	0.5		0.3	8.0	0.29	582	582	99	128	64.0	64.2	51.5	60.8	32.9	39.0	118.5
比較例5	0.41	0.060	1.0	1.0		0.3	8.0	0.29	599	599	132	181	83.7	84.0	51.7	66.5	43.3	55.8	128.9
比較例6	0.70	0.015	1.5	1.0		0.3	8.0	0.29	582	582	133	176	72.1	72.4	60.8	74.8	43.8	54.2	123.5
比較例7	0.98	0.015	2.0	1.0		0.3	8.0	0.29	589	589	138	183	73.5	73.8	61.5	76.4	45.2	56.4	124.6
比較例8	1.23	0.015	2.5	1.0		0.3	8.0	0.29	593	593	135	187	74.1	74.4	59.9	77.3	44.4	57.5	129.6
比較例9	0.48	0.015	1.0	4.0		0.3	8.0	0.29	586	586	88	110	67.1	67.4	43.9	50.3	29.5	33.9	115.1
比較例10	1.23	0.015	2.5	3.0		0.3	8.0	0.29	589	589	88	111	68.3	68.6	43.3	49.7	29.6	34.1	115.3
比較例11	1.98	0.015	4.0	3.0		0.3	8.0	0.29	593	593	96	123	70.2	70.5	45.6	53.8	32.0	37.9	118.5
比較例12	2.98	0.015	6.0	1.5		0.3	8.0	0.29	599	599	98	134	74.5	74.8	43.7	55.3	32.6	41.4	126.9
比較例13	3.73	0.015	7.5	0.0		0.3	8.0	0.29	603	603	96	132	76.5	76.8	42.0	52.9	32.1	40.6	126.5



[0121] [表2]

	結晶相	結晶相含量[wt%]				α 型賽隆晶格常數			AIN 晶格常數		比表面積 [m ² /g]	平均粒徑 [um]
		α 型賽隆	AIN	AION		a[Å]	c[Å]	a[Å]	c[Å]			
實施例 1	α 型賽隆+AIN	94	6	-	-	7.959	5.775	3.113	4.987	0.33	13.2	
實施例 2	α 型賽隆+AIN	93	7	-	-	7.964	5.776	3.115	4.989	0.34	12.8	
實施例 3	α 型賽隆+AIN	91	9	-	-	7.973	5.789	3.115	4.976	0.31	14.1	
實施例 4	α 型賽隆+AIN	89	11	-	-	7.970	5.787	3.118	4.977	0.30	14.6	
實施例 5	α 型賽隆+AIN	87	13	-	-	7.984	5.795	3.119	4.972	0.33	13.2	
實施例 6	α 型賽隆+AIN	86	14	-	-	7.986	5.794	3.120	4.971	0.32	13.7	
實施例 7	α 型賽隆+AIN	98	2	-	-	7.935	5.751	3.111	4.974	0.29	15.1	
實施例 8	α 型賽隆+AIN	76	24	-	-	7.983	5.796	3.119	4.987	0.27	16.2	
實施例 9	α 型賽隆+AIN	72	28	-	-	7.985	5.797	3.120	4.987	0.29	16.0	
實施例 10	α 型賽隆+AIN	70	30	-	-	7.986	5.798	3.120	4.989	0.28	15.7	
實施例 11	α 型賽隆+AIN	69	31	-	-	7.987	5.799	3.120	4.989	0.28	15.9	
實施例 12	α 型賽隆+AIN	96	4	-	-	7.959	5.775	3.113	4.987	0.59	10.2	
實施例 13	α 型賽隆+AIN	94	6	-	-	7.959	5.775	3.113	4.987	1.20	8.9	
比較例 1	α 型賽隆	100	-	-	-	7.806	5.677	-	-	0.39	11.2	
比較例 2	α 型賽隆	100	-	-	-	7.827	5.693	-	-	0.37	11.8	
比較例 3	α 型賽隆	100	-	-	-	7.876	5.728	-	-	0.33	13.2	
比較例 4	α 型賽隆+β 型賽隆	72**	-	-	-	7.772	5.646	-	-	0.31	13.8	
比較例 5	α 型賽隆	100	-	-	-	7.817	5.685	-	-	0.36	11.6	
比較例 6	α 型賽隆	100	-	-	-	7.818	5.686	-	-	0.31	14.1	
比較例 7	α 型賽隆	100	-	-	-	7.839	5.699	-	-	0.29	15.1	
比較例 8	α 型賽隆	100	-	-	-	7.845	5.706	-	-	0.31	14.1	
比較例 9	α 型賽隆+AIN+AION	67	15	18	-	7.896	5.743	3.101	4.796	0.37	12.8	
比較例 10	α 型賽隆+AIN	85	15	-	-	7.892	5.741	3.089	4.853	0.28	16.6	
比較例 11	α 型賽隆+AIN	68	32	-	-	7.971	5.801	3.122	4.997	0.32	13.7	
比較例 12	α 型賽隆+AIN	65	35	-	-	7.992	5.806	3.126	4.997	0.27	16.2	
比較例 13	α 型賽隆+AIN	57	43	-	-	7.999	5.809	3.129	4.994	0.27	16.2	

* : 氮化鋁結晶相(Al_{2.81}O_{3.56}N_{0.44})
 ** : 含有β型賽隆結晶相 2.8wt%

[0122] [表3] 熱處理前後的光反射率

	熱處理後的反射率 [%]	熱處理前的反射率 [%]
實施例 1	86.3	75.4
實施例 2	83.9	75.9
實施例 3	84.9	75.3
實施例 4	84.6	75.7
實施例 5	85.4	75.4
實施例 6	83.9	75.8
實施例 7	87.9	75.2
實施例 8	86.8	76.0
實施例 9	81.6	74.4
實施例 10	81.4	74.4
實施例 11	81.1	74.3

[0123] (實施例21)

首先製作出本發明之氮氧化物螢光體粉末製造用結晶質氮化矽粉末。其方法如以下所述。

使四氯化矽濃度為50vol%的甲苯溶液與液態氨反應，而製作出粉體總體密度(視密度)0.13g/cm³之二醯亞胺基矽，將其在氮氣環境下並在1150℃下加熱分解，而得到粉體總體密度(視密度)為0.25g/cm³的非晶質氮化矽粉末。此外，在二醯亞胺基矽的加熱分解操作中，將氮氣導入相同操作所使用的加熱爐，使加熱爐中所流通的氮氣中的氧濃度成為0.0005vol%以下。所得到的非晶質氮化矽粉末所混入的金屬雜質，可藉由將反應容器材質及粉末處理機器中的粉末與金屬互相摩擦狀態加以改良的周知方法而減低至10ppm以下。

[0124]藉由將所得到的非晶質氮化矽粉末置入碳製的

坩堝，使用加熱爐，在氮氣環境中採用以下的溫度條件來進行燒成，而得到結晶質氮化矽粉末。花費1小時由室溫昇溫至1100°C，由1100°C昇溫至1400°C的昇溫速度定為10°C/h，花費1小時由1400°C昇溫至1500°C，在1500°C下保持1小時。所得到的結晶質氮化矽粉末在解碎處理後，供下述特性評估。

[O125] 將所得到的結晶質氮化矽粉末的掃描式電子顯微鏡照片表示於圖4。比表面積為0.3m²/g、平均粒徑為8.0μm、氧含量為0.29質量%。

[O126] 結晶質氮化矽粉末的比表面積是使用島津公司製FlowSorb 2300型比表面積測定裝置，藉由利用氮氣吸附法的BET法來作測定。前述結晶質氮化矽粉末的氧含量是藉由LECO公司製氧氮同時分析裝置來作測定。前述結晶質氮化矽粉末的平均粒徑是由前述結晶質氮化矽粉末的掃描式電子顯微鏡照片來測定。具體而言，掃描式電子顯微鏡照片內描繪圓，針對與此圓相接的約150個各個粒子，作出與粒子內接的最大的圓，將該圓的直徑定為該粒子的粒徑，藉由將這些粒子的粒徑取平均而計算出粉末的平均粒徑。

[O127] 藉由螢光X射線進行雜質分析的結果，Al為0ppm、Ca為16ppm、Fe為16ppm，且雜質含量為非常微量。

[O128] 在經過氮氣吹驅的套手工作箱內秤量此結晶質氮化矽粉末與氮化銻、氮化鋁、氮化鈣使其成為表4之氮氧化物螢光體粉末的設計組成，使用乾式振動磨機混合，而得到混合粉末。將所得到的混合粉末置入氮化矽製的坩

塢，裝入石墨電阻加熱式電爐，使氮氣流通於電爐內，同時保持在常壓的狀態昇溫至1725°C後，在1725°C保持12小時，而得到氮氧化物燒成物。

[0129]將所得到的氮氧化物燒成物解碎，藉由分級得到粒徑為5~20 μm 的粉末後，將所得到的粉末置入氧化鋁坩堝，裝入石墨電阻加熱式電爐，使氮氣流通於電爐內，同時保持在常壓的狀態昇溫至1600°C後，在1600°C保持1小時，而得到本發明之氮氧化物螢光體粉末。

[0130]將所得到的氮氧化物螢光體粉末的掃描式電子顯微鏡照片表示於圖5。D50為15.2 μm 、比表面積為0.29 m^2/g 。

[0131]本發明之氮氧化物螢光體粉末的D50係藉由雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置所測得的粒度分布曲線中的50%徑是使用堀場製作所股份有限公司製LA-910來作測定。另外，前述氮氧化物螢光體粉末的比表面積與前述結晶質氮化矽粉末的情況同樣地使用島津公司製FlowSorb 2300型比表面積測定裝置並藉由利用氮氣吸附法的BET法來作測定。

[0132]另外，以Ar離子研磨使所得到的氮氧化物螢光體粉末的粒子薄片化，並藉由STEM觀察此粒子的剖面。將氮氧化物螢光體粉末的粒子的剖面的STEM照片表示於圖6及圖7。可知在此粒子的內部沒有粒界。另外，粒子表面所存在的結晶格子尚未確認的區域，藉由電子束繞射像確認了為非晶質。在3處測定此區域的厚度的結果，確認了此粒子

表面的非晶質區域的厚度，亦即非晶質層的厚度為1nm。

[0133]另外，爲了評估所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性，使用將日本分光公司製FP-6500與積分球組合而成的固體量子效率測定裝置來測定偵測波長602~605nm的激發光譜以及激發波長450nm的螢光光譜，同時測定吸收率與內部量子效率。由所得到的螢光光譜導出螢光峰的波長與在此波長的發光強度，由吸收率與內部量子效率計算出外部量子效率。另外，作爲亮度指標的相對螢光強度，係定爲將市售品的YAG：Ce系螢光體(化成Optonix公司製P46Y3)的在相同激發波長下所得到的發光光譜的最高強度值定爲100%的情況下在螢光峰的波長的發光強度的相對值。將實施例21所關連之氮氧化物螢光體粉末的螢光特性的評估結果與該氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0134] (實施例22)

除了在將二醯亞胺基矽加熱分解而得到非晶質氮化矽粉末時，將氮氣導入加熱爐使流通於加熱爐的氮氣中之氧濃度成爲0.6vol%以外，藉由與實施例1相同的方法製作出結晶質氮化矽粉末。所得到的結晶質氮化矽粉末的比表面積爲 $0.3\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑爲 $8.0\mu\text{m}$ 、氧含量爲0.75質量%。

[0135]除了秤量含有實施例22所關連之結晶質氮化矽粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組

成並且混合以外，藉由實施例21同樣的方法得到與氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例22所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0136] (實施例23)

除了在將二醯亞胺基矽加熱分解而得到非晶質氮化矽粉末時，將氮氣導入加熱爐使流通於加熱爐的氮氣中的氧濃度成爲 0.0006vol%以下，並且在將非晶質氮化矽燒成時，將 1100°C 昇溫至 1400°C 的昇溫速度定爲 20°C/h 以外，藉由與實施例 1 相同的方法製作出結晶質氮化矽粉末。此情況的比表面積爲 1.0m²/g、平均粒徑爲 3.0μm、氧含量爲 0.34 質量%。

[0137]除了秤量含有實施例23所關連之結晶質氮化矽粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成具有表4之設計組成，並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例23所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0138] (實施例24)

除了在將二醯亞胺基矽加熱分解而得到非晶質氮化矽粉末時，將氮氣導入加熱爐使流通於加熱爐的氮氣中之氧濃度成爲 0.5vol%以下以外，藉由與實施例 23 相同的方法製作出結晶質氮化矽粉末。所得到的結晶質氮化矽的比表面積爲 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑爲 $3.0\mu\text{m}$ 、氧含量爲 0.72 質量%。

[0139]除了秤量含有實施例24所關連之結晶質氮化矽粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例24所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0140] (實施例25)

除了在將二醯亞胺基矽加熱分解而得到非晶質氮化矽粉末時，將氮氣導入加熱爐使流通於加熱爐的氮氣中之氧濃度成爲 0.0006vol%以下，並且在將非晶質氮化矽燒成時，將 1100°C 昇溫至 1400°C 的昇溫速度定爲 $35^\circ\text{C}/\text{h}$ 以外，藉由與實施例 21 相同的方法，製作出結晶質氮化矽粉末。比表面積爲 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑爲 $1.5\mu\text{m}$ 、氧含量爲 0.53 質量%。

[0141]除了秤量含有實施例25所關連之結晶質氮化矽

粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例25所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0142] (實施例26)

除了在將二醯亞胺基矽加熱分解得到非晶質氮化矽粉末時，將氮氣導入加熱爐使流通於加熱爐的氮氣中之氧濃度成爲0.5vol%以下以外，藉由與實施例25相同的方法，製作出結晶質氮化矽粉末。所得到的結晶質氮化矽的比表面積爲 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑爲 $1.5\mu\text{m}$ 、氧含量爲0.73質量%。

[0143]除了秤量含有實施例26所關連之結晶質氮化矽粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例26所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0144] (實施例27)

除了將氮氧化物燒成物之熱處理條件如表4所示作改變以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例27所關連之各氮氧化物螢光體粉末的原料的氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及各氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0145] (實施例28~29)

除了秤量原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與實施例28~29所關連之各氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及各氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0146] (比較例21)

除了秤量含有比較例21所關連之結晶質氮化矽粉末的原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。

[0147]對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與比較例21所關連之氮氧化物螢光體粉末的原料的結晶質氮化矽粉末

的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，以及該氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0148] (比較例22)

除了秤量原料粉末使氮氧化物螢光體粉末成爲表4之設計組成並且混合以外，藉由與實施例21同樣的方法得到氮氧化物螢光體粉末。對於所得到的氮氧化物螢光體粉末的螢光特性藉由與實施例21同樣的方法作測定。將其結果與氮氧化物螢光體粉末的原料的氮化矽粉末的氧含量、平均粒徑、比表面積的測定結果，另外，氮氧化物螢光體粉末的D50及比表面積的測定結果一併揭示於表4。

[0149] [表4]

	x1	x2	y	z	氮化矽粉末(原料)			熱處理溫度 [°C]	峰波長 [nm]	相對螢光強度 [%]	吸收率 [%]	外部量子效率 [%]	內部量子效率 [%]	螢光體粒子	
					比表面積 (m ² /g)	平均粒徑 (μm)	氮含量 (質量%)							比表面積 (m ² /g)	D50 (μm)
實施例21	2.00	0.20	4.60	0.00	0.3	8.0	0.29	1600	604.0	211.6	87.2	65.1	74.7	0.29	15.2
實施例22	2.00	0.20	4.60	0.00	0.3	8.0	0.75	1600	604.2	198.2	86.9	64.4	74.1	0.28	15.5
實施例23	2.00	0.20	4.60	0.00	1.0	3.0	0.34	1600	604.5	200.2	83.9	61.7	73.5	0.34	12.9
實施例24	2.00	0.20	4.60	0.00	1.0	3.0	0.72	1600	604.6	194.2	82.8	60.4	73.0	0.35	13.0
實施例25	2.00	0.20	4.60	0.00	2.5	1.5	0.53	1600	604.0	191.2	82.5	60.3	73.1	0.51	11.1
實施例26	2.00	0.20	4.60	0.00	2.5	1.5	0.73	1600	604.3	188.2	82.4	60.2	73.1	0.52	11.3
實施例27	2.00	0.20	4.60	0.00	0.3	8.0	0.29	1100	603.5	197.3	87.7	63.1	72.0	0.29	15.5
實施例28	2.00	0.20	4.60	0.30	0.3	8.0	0.29	1600	603.5	187.3	83.5	62.4	74.7	0.27	15.7
實施例29	2.60	0.17	5.50	0.00	0.3	8.0	0.29	1600	605.5	187.3	79.3	61.1	77.1	0.30	15.1
比較例21	1.25	0.10	2.80	0.00	0.3	8.0	0.29	1600	600.5	164.3	83.6	51.2	61.3	0.28	15.0
比較例22	1.52	0.15	3.50	0.00	0.3	8.0	0.29	1600	601.5	167.3	86.9	53.1	61.1	0.29	15.3

【符號說明】

(無)

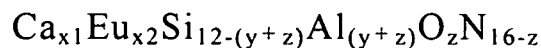
雙面影印

105 年 7 月 27 日 修正 專利範圍

申請專利範圍

1. 一種含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，係將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎔源的物質混合成以下述組成式所表示之組成並且燒成所得到：

組成式：

(但是，式中 $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.0 \leq y \leq 7.0、$$

$$0 \leq z \leq 1)。$$

2. 如申請專利範圍第1項之氮氧化物螢光體粉末，其中前述 $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$0 < x1 \leq 3.40、$$

$$0.05 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.5 \leq y \leq 5.5、$$

$$0 \leq z \leq 1。$$

3. 如申請專利範圍第2項之氮氧化物螢光體粉末，其中，前述 $x1$ 、 $x2$ 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

4. 如申請專利範圍第3項之氮氧化物螢光體粉末，其中前述x1、x2、y及z為

$$1.70 \leq x1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.05、$$

$$0 \leq z \leq 0.10。$$

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氮氧化物螢光體粉末，其中前述組成式中，氮化鋁的含量大於0質量%且小於32質量%。
6. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，其藉由450nm波長光激發所發出的螢光的外部量子效率為60%以上。
7. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之含有 α 型賽隆與氮化鋁之氮氧化物螢光體粉末，其光反射率為80%以上。
8. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氮氧化物螢光體粉末，其構成氮氧化物螢光體粉末的 α 型賽隆結晶相的晶格常數為 $7.93\text{\AA} \leq a = b \leq 7.99\text{\AA}$ 、 $5.75\text{\AA} \leq c \leq 5.80\text{\AA}$ 的範圍。
9. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氮氧化物螢光體粉末，其藉由雷射繞射/散射式粒度分布測定裝置所測得的粒度分布曲線中的50%徑(D50)為10.0~20.0 μm ，且比表面積為0.2~0.6 m^2/g 。
10. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氮氧化物螢光體

粉末，其粒子表面的非晶質層少於2nm。

11. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之氮氧化物螢光體粉末，其藉由450nm波長光激發，而發出峰波長在595nm～605nm的波長域的螢光，此時的外部量子效率為60%以上。

12. 如申請專利範圍第11項之氮氧化物螢光體粉末，其中前述x1、x2、y、z為

$$1.37 \leq x1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30、$$

並且發出峰波長在602nm～605nm的波長域的螢光，此時的外部量子效率為60%以上。

13. 一種氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其特徵在於：係作為用以製造如申請專利範圍第1至12項中任一項之氮氧化物螢光體粉末的原料來使用之結晶質氮化矽粉末，並且氧含量為0.2～0.9質量%，且其平均粒徑為1.0～12.0 μm 。

14. 如申請專利範圍第13項之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其比表面積為0.2～3.0 m^2/g 。

15. 如申請專利範圍第13或14項之氮氧化物螢光體粉末製造用氮化矽粉末，其係作為用以製造前述x1、x2、y、z為

$$1.37 \leq x1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30$$

的氮氧化物螢光體粉末的原料來使用之結晶質氮化矽粉末。

16. 一種如申請專利範圍第 1～12 項中任一項之氮氧化物螢光體粉末的製造方法，其特徵在於具有：

藉由將作為矽源的物質、作為鋁源的物質、作為鈣源的物質、及作為鎘源的物質混合成如申請專利範圍第 1～12 項中任一項之氮氧化物螢光體粉末的組成式所表示之組成，在惰性氣體環境中 1500～2000℃ 溫度範圍燒成，而得到前述一般式所表示之氮氧化物燒成物之第 1 步驟；及

將前述氮氧化物燒成物在惰性氣體環境中 1100～1600℃ 溫度範圍熱處理之第 2 步驟。

17. 如申請專利範圍第 16 項之氮氧化物螢光體粉末的製造方法，其中前述作為矽源的物質為氮化矽粉末，前述氮化矽粉末的氧含量為 0.2～0.9 質量%，平均粒徑為 1.0～12.0 μm ，比表面積為 0.2～3.0 m^2/g 。

18. 如申請專利範圍第 17 項之氮氧化物螢光體粉末的製造方法，其中前述 x_1 、 x_2 、 y 、 z 為

$$1.37 \leq x_1 \leq 2.60、$$

$$0.16 \leq x_2 \leq 0.20、$$

$$4.50 \leq y \leq 5.50、$$

$$0 \leq z \leq 0.30。$$

圖式

1/4

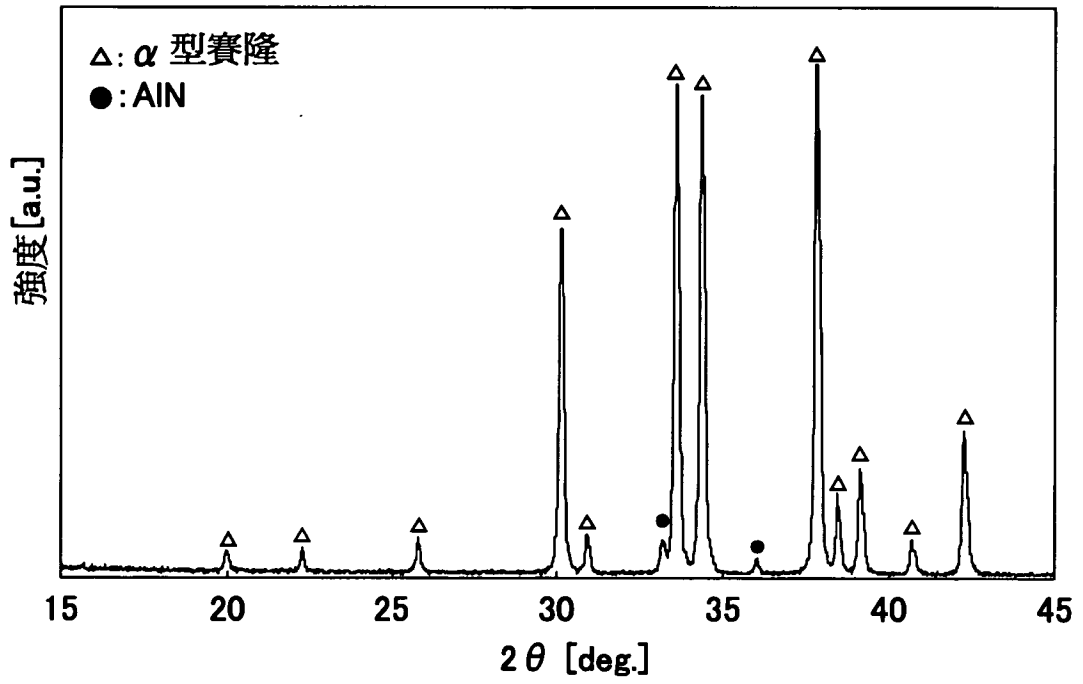


圖1

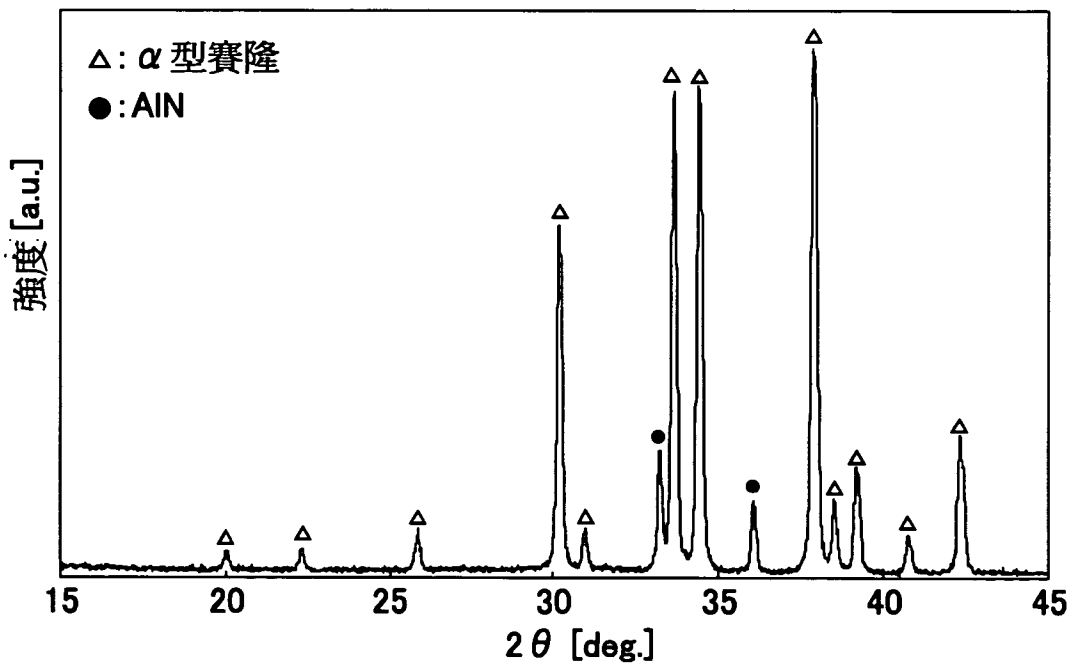


圖2

2/4

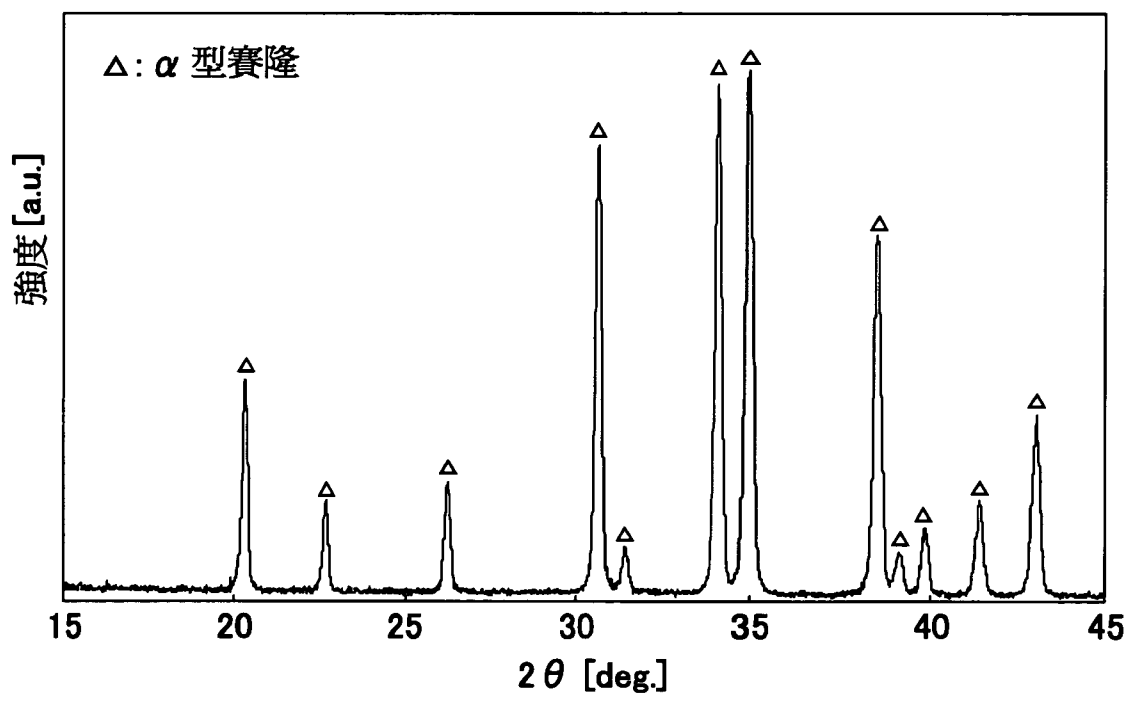


圖3