



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213509 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100132170

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C09K11/64 (2006.01)**
H01L33/50 (2010.01)

C04B35/64 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/16 日本

2010-208374

(71)申請人：電氣化學工業股份有限公司(日本)DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
(JP)

日本

(72)發明人：竹田豪 TAKEDA, GO (JP)；橋本久之 HASHIMOTO, HISAYUKI (JP)；市川真義
ICHIKAWA, MASAYOSHI (JP)；野見山智宏 NOMIYAMA, TOMOHIRO (JP)；山
田鈴彌 YAMADA, SUZUYA (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 28 頁

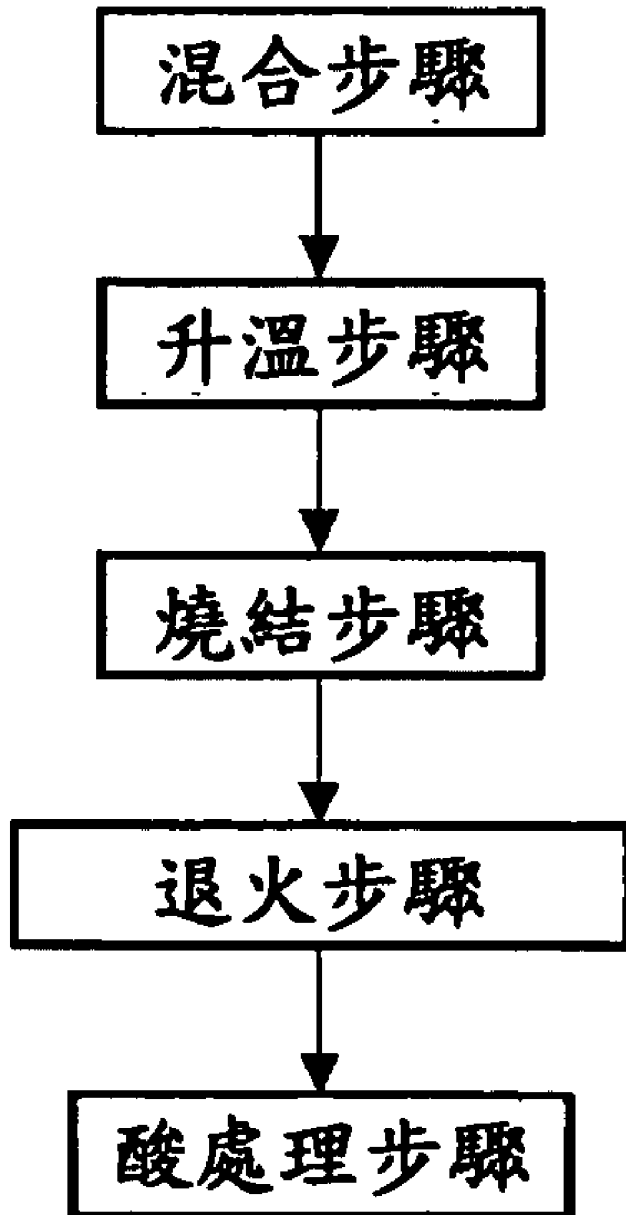
(54)名稱

β型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置

β-SIALON AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LIGHT EMITTING DEVICE

(57)摘要

一種β型矽鋁氮氧化物，其係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示，固溶有Eu的β型矽鋁氮氧化物，其中藉由電子自旋共振法所得之25°C下的 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g以下。β型矽鋁氮氧化物之製造方法係具有：混合步驟，其將原料混合；燒結步驟，其將混合步驟後的原料燒結為β型矽鋁氮氧化物；升溫步驟，其在使混合步驟後燒結步驟前的原料的環境溫度升溫至燒結步驟中的燒結溫度時，將由1500°C至燒結步驟中的燒結溫度的升溫速度形成為2°C/min以下來進行升溫；退火步驟，其對燒結步驟後的β型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及酸處理步驟，其對退火步驟後的β型矽鋁氮氧化物進行酸處理。藉由本發明，提供可實現高發光效率的β型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201213509 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100132170

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C09K11/64 (2006.01)**
H01L33/50 (2010.01)

C04B35/64 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/16 日本

2010-208374

(71)申請人：電氣化學工業股份有限公司(日本)DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
(JP)

日本

(72)發明人：竹田豪 TAKEDA, GO (JP)；橋本久之 HASHIMOTO, HISAYUKI (JP)；市川真義
ICHIKAWA, MASAYOSHI (JP)；野見山智宏 NOMIYAMA, TOMOHIRO (JP)；山
田鈴彌 YAMADA, SUZUYA (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 28 頁

(54)名稱

β型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置

β-SIALON AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LIGHT EMITTING DEVICE

(57)摘要

一種β型矽鋁氮氧化物，其係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示，固溶有Eu的β型矽鋁氮氧化物，其中藉由電子自旋共振法所得之25°C下的 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g以下。β型矽鋁氮氧化物之製造方法係具有：混合步驟，其將原料混合；燒結步驟，其將混合步驟後的原料燒結為β型矽鋁氮氧化物；升溫步驟，其在使混合步驟後燒結步驟前的原料的環境溫度升溫至燒結步驟中的燒結溫度時，將由1500°C至燒結步驟中的燒結溫度的升溫速度形成為2°C/min以下來進行升溫；退火步驟，其對燒結步驟後的β型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及酸處理步驟，其對退火步驟後的β型矽鋁氮氧化物進行酸處理。藉由本發明，提供可實現高發光效率的β型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可作為螢光體加以利用的 β 型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及將該 β 型矽鋁氮氧化物裝載在藍或紫外的發光二極體晶片的發光裝置。

【先前技術】

如專利文獻 1 之記載所示，為了使 β 型矽鋁氮氧化物的發光特性提升，特定藉由電子自旋共振法所得之 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度已為人所知。

電子自旋共振 (Electron Spin Resonance，亦稱為 ESR) 係指不成對電子的能階在磁場中因塞曼效應 (Zeeman effect) 而分裂，該不成對電子吸收與能階的分裂程度相同能量的電磁波的現象。由藉由 ESR 法所得的吸收光譜的吸收強度及吸收波長，可得 β 型矽鋁氮氧化物所含有的不成對電子存在數，亦即自旋密度或其狀態等相關資訊。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 國際公開第 2008/062781 號小冊

[非專利文獻]

[非專利文獻 1] 大久保和明等著，「NBS 標準螢光體的量子效率的測定」，照明學會誌，平成 11 年 (2000 年)，第 83 卷，第 2 號，p.87-93

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明之第 1 目的為提供一種即使在進行螢光體的短波長化或窄頻寬化的情形下，亦可重現性佳地實現更高發光強度的 β 型矽鋁氮氧化物，第 2 目的為提供一種 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，第 3 目的為提供一種使用 β 型矽鋁氮氧化物的發光裝置。

[解決課題之手段]

本發明人等詳細分析固溶有 Eu 的 β 型矽鋁氮氧化物合成時的諸多因子與合成後之固溶有 Eu 的 β 型矽鋁氮氧化物的發光特性的關係，藉此獲得當電子自旋共振法中在 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g 以下時，可製造結晶性良好且高發光強度的螢光體的見解，而思及本發明。

為了達成上述第 1 目的，本發明之 β 型矽鋁氮氧化物係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示，固溶有 Eu 者，其中藉由電子自旋共振法所得之 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g 以下。

為了達成上述第 2 目的，本發明之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法係具有：混合步驟，其將 β 型矽鋁氮氧化物的原料混合；升溫步驟，其將混合原料的環境溫度以 2°C/min 以下的速度由 1500°C 升溫至燒結溫度；燒結步驟，其將升溫步驟後的混合原料進行燒結；退火步驟，其對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及酸處理步驟，其對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理。

本發明之上述 β 型矽鋁氮氧化物之其他製造方法係具有：前述混合步驟、升溫步驟、燒結步驟、退火步驟及酸處理步驟，在燒結步驟與退火步驟之間，具有對 β 型矽鋁氮氧化物進行熱壓處理的熱壓處理步驟。

上述退火步驟較佳為將所燒結的 β 型矽鋁氮氧化物，在氮分壓為 10kPa 以下的情性氣體中在 1350°C 以上 1650°C 以下的環境下進行加熱處理，或在真空中在 1200°C 以上 1500°C 以下的環境下進行加熱處理。

上述酸處理步驟較佳為形成為將所燒結的 β 型矽鋁氮氧化物含浸在氫氟酸與硝酸的混酸中、或者含浸在氟化氫銨中的處理。

為達成上述第 3 目的，本發明之發光裝置係具備有上述 β 型矽鋁氮氧化物、及發光光源。

[發明之效果]

本發明之 β 型矽鋁氮氧化物係在紫外線至可見光之範圍寬廣的波長範圍內被激發，與習知的 β 型矽鋁氮氧化物相比較，在進行螢光體的短波長化或窄頻寬化時，亦可重現性佳地實現更高的發光強度，作為綠色的螢光體極為優異。因此，可適於使用在單獨或與其他螢光體組合而將各種發光元件、尤其紫外或藍的 LED 晶片作為光源的白色 LED。

藉由本發明之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，可重現性佳地製造電子自旋共振法中在 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g 以下的 β 型矽鋁氮氧化物。

本發明之發光裝置係使用具有高發光效率的β型矽鋁氮氧化物，因此可實現發光裝置的高亮度化。再者，亦可應用在液晶顯示面板的背光光源。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

以下使用圖示，詳加說明本發明之實施形態。

(β型矽鋁氮氧化物)

達成本發明之第1目的的β型矽鋁氮氧化物係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示之β型矽鋁氮氧化物為主結晶，作為發光中心而固溶有 Eu^{2+} 者。

ESR法中在 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g(公克)以下的β型矽鋁氮氧化物係主結晶本身未伴隨發光而使光吸收盡量消失，其結果即成為發光特性優異者。

前述自旋密度係指將以ESR法所測定出的自旋數，除以供測定之用的試料的質量(g(公克))所求出的平均單位質量的值。

(β型矽鋁氮氧化物之製造方法)

說明達成本發明之第2目的的β型矽鋁氮氧化物之製造方法。

本發明人等針對β型矽鋁氮氧化物，以ESR法進行檢討，發現因結晶缺陷而來所存在的不成對電子會吸收激發光及根據 Eu^{2+} 的螢光發光，而且該吸收未伴隨發光會使發光強度降低。接著，本發明人等為了使因該構造缺陷而來不成對電子存在量減低，關於β型矽鋁氮

化物，對製造方法更進一步作各種檢討。結果，獲得因 β 型矽鋁氮氧化物的燒結中的升溫步驟的升溫速度最適化或熱壓處理步驟的導入，不成對電子存在量會減少，而可提升發光強度的見解。

第 1 圖係說明 β 型矽鋁氮氧化物的第 1 製造方法的流程圖。

如第 1 圖所示，製造 β 型矽鋁氮氧化物的第 1 製造方法係具有：

混合步驟，其將上述 β 型矽鋁氮氧化物，亦即以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示之 β 型矽鋁氮氧化物的原料混合；

升溫步驟，其將混合原料的環境溫度以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下的速度由 1500°C 升溫至燒結溫度；

退火步驟，其對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及

酸處理步驟，其對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理。

在升溫步驟中，在升溫至 1500°C 之後，將由該溫度至燒結溫度的升溫速度設為 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下。之所以如上所示調整升溫速度，是為了提高 β 型矽鋁氮氧化物的結晶性，以達成自旋密度減低之故。以燒結溫度而言，以 $1850\sim 2050^\circ\text{C}$ 為佳。

以 β 型矽鋁氮氧化物的原料而言，係可使用氮化矽粉末、氮化鋁粉末、氧化鋁粉末及/或氧化矽粉末、甚至選自Eu的金屬、氧化物、碳酸鹽、氮化物或氮氧化物的Eu化合物。

以混合步驟而言，係有乾式混合方法、在與原料的各成分不會實質上起反應的惰性溶媒中進行濕式混合後去除溶媒的方法。以混合裝置而言，係可使用 V 型混合機、搖擺式混合機、球磨機、振動磨機等。

在燒結步驟中，較佳為將混合步驟後的原料填充在至少與原料的接觸面由氮化硼所形成的坩堝等容器內，而以燒結爐進行燒結。

燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物係形成為一個塊體，因此較佳為以顎式軋碎機、輥碎機予以破碎，之後以球磨機、振動磨機或射流粉碎機等予以粉碎。

退火處理步驟與酸處理步驟係去除了 β 型矽鋁氮氧化物以外所生成者的步驟。以退火處理步驟而言，較佳為在真空中在 1200°C 以上 1550°C 以下的溫度範圍進行熱處理的加熱步驟、或在氮分壓為 10kPa 以下的惰性環境中在 1300°C 以上 1600°C 以下的溫度範圍進行熱處理的加熱步驟的任一者來進行。以在酸處理步驟中所使用的酸而言，以氫氟酸與硝酸的混酸、或氟化氫銨為佳。

說明製造本發明之 β 型矽鋁氮氧化物的第 2 製造方法。

第 2 圖係說明 β 型矽鋁氮氧化物之第 2 製造方法的流程圖。如第 2 圖所示， β 型矽鋁氮氧化物的第 2 製造方法係具有第 1 製造方法的混合步驟、升溫步驟、燒結步驟、退火步驟及酸處理步驟，亦具有對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行熱壓處理的熱壓處理步驟。

熱壓處理 (Hot Isostatic Pressing, 以下稱為 HIP) 步驟係指將經燒結的 β 型矽鋁氮氧化物使用作為加壓媒體的惰性氣體, 在預定溫度中以預定壓力作等方性加壓的步驟。以惰性氣體而言, 係可使用氮氣或氫氣。

HIP 步驟中的較佳溫度為 1900°C 以上 2500°C 以下。較佳的下限為 2000°C , 更佳的下限為 2250°C 。較佳的上限為 2400°C 。

HIP 步驟中的較佳壓力為 70MPa 以上 200MPa 以下, 較佳的下限為 100MPa , 較佳的上限為 180MPa 。

藉由附加 HIP 步驟, 更加去除結晶缺陷, 自旋密度更加減低。藉此, 可製造發光強度更高的 β 型矽鋁氮氧化物。

(發光裝置)

說明使用達成本發明之第 3 目的的 β 型矽鋁氮氧化物的發光裝置。

第 3 圖係以模式顯示使用本發明之 β 型矽鋁氮氧化物的發光裝置 10 之構造之一例的剖面圖。如第 3 圖所示, 本發明之發光裝置 10 係由以下所形成: 作為發光光源 12 的 LED 晶片; 裝載發光光源 12 的第 1 引線框架 13; 第 2 引線框架 14; 被覆發光光源 12 的波長轉換構件 15; 將發光光源 12 與第 2 引線框架 14 電性相連的接合引線 16; 及覆蓋該等的合成樹脂製帽蓋 19。波長轉換構件 15 係由螢光體 18、及一面將螢光體 18 分散一面摻合的密封樹脂 17 所構成。

在第 1 引線框架 13 的上部 13a 設有凹部 13b。凹部 13b 係具有孔徑由其底面朝向上方逐漸擴大的形狀。凹部 13b 係為了反射來自發光光源 12 的光，以形成為鏡面為佳。

以發光光源 12 而言，係可使用各種 LED 晶片，較佳為發生作為近紫外至藍色光之波長的 350nm~500nm 的光的 LED 晶片。

以發光裝置 10 的波長轉換構件 15 所使用的螢光體 18 而言，係有 β 型矽鋁氮氧化物、 α 型矽鋁氮氧化物、 CaAlSiN_3 、YAG 的單體或混合體，以固溶在該等的元素而言，係有鎔 (Eu)、鈰 (Ce)、鋇 (Sr)、鈣 (Ca)。藉由將發光光源 12 與波長轉換構件 15 組合，可使具有高發光強度的光發光。

發光裝置 10 中，使用近紫外 LED 晶片或藍色 LED 晶片作為發光光源 12，並且使用 β 型矽鋁氮氧化物作為該 LED 晶片的螢光體 18，藉由將紅色發光螢光體、藍色發光螢光體、黃色發光螢光體或橙色發光螢光體的單體或混合體組合，可使各種波長的光發光。

若為以單體使用本發明之第 1 實施形態之 β 型矽鋁氮氧化物的發光裝置 10，以發光光源 12 而言，照射尤其含有 350nm 以上 500nm 以下之波長之近紫外光或可見光作為激發源，藉此以在 520nm 以上 550nm 以下的範圍的波長具有峰值的綠色進行發光。

本發明之發光裝置 10 係當以單體使用 β 型矽鋁氮氧化物來作為螢光體 18 時，具有較高的發光強度，反映出

β 型矽鋁氮氧化物所具有之在熱方面或在化學方面均為安定的特徵，在高溫下亦使亮度降低較少。

以下根據具體的實施例，更進一步詳加說明本發明。

(實施例 1)

在本實施例 1 之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法中，如第 1 圖所示，進行：將 β 型矽鋁氮氧化物的原料混合的混合步驟；將 β 型矽鋁氮氧化物的原料的環境溫度升溫至燒結步驟中的燒結溫度，並且將由 1500°C 至燒結步驟中的燒結溫度的升溫速度形成為 2°C/min 以下的升溫步驟；將被升溫的 β 型矽鋁氮氧化物的原料燒結為 β 型矽鋁氮氧化物的燒結步驟；在燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行退火處理的退火步驟；及對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理的酸處理步驟。

在混合步驟中，以原料而言，使用 α 型氮化矽粉末(電氣化學工業公司製 NP-400 級，氧含量 0.96 質量%、 β 相含量 14.8 質量%)、氮化鋁粉末(Tokuyama 公司製 F 級，氧含量 0.84 質量%)、氧化鋁粉末(大明化學公司製，TM-DAR 級)、氧化鎔粉末(信越化學工業公司製，RU 級)。以由原料中的 Al 量與氧化鎔粉末以外的氧量所計算出的 z 值為 0.25、氧化鎔粉末為 0.29 莫耳%的方式進行摻合，而得重量 1kg 的原料。

將所得的原料，使用搖擺式混合機(愛知電機公司製 RM-10)以 60 分鐘乾式混合後，全部通過篩孔 150 μ m 的不銹鋼製篩。

將全部通過不銹鋼製篩的原料填充在氮化硼製容器(電氣化學工業公司製, N-1 級), 以碳加熱器的電氣爐, 由室溫至 1500°C 以 10°C/min、至 2000°C 以 0.6°C/min 進行升溫, 在 0.9MPa 的加壓氮氣環境中, 在 2000°C 下進行 15 小時的燒結, 生成 β 型矽鋁氮氧化物。所生成的 β 型矽鋁氮氧化物的形狀為塊狀, 在進行輕度破碎後, 通過篩孔 45 μ m 的篩而粉體化。

對經粉體化的 β 型矽鋁氮氧化物, 進行使用銅的 $K\alpha$ 線的粉末 X 線繞射測定(XRD), 而進行結晶相的同化。結果, 以結晶相而言, 觀察到 β 型矽鋁氮氧化物的繞射線、及作為第二相而在 $2\theta = 33 \sim 38^\circ$ 附近觀察到複數的微小繞射線。其中為最高的繞射線強度係相對 β 型矽鋁氮氧化物的(101)面的繞射線強度為 1% 以下。

在退火步驟中, 對經粉體化的 β 型矽鋁氮氧化物, 藉由音速噴射粉碎機(日本空壓工業公司(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd)製, PJM-80SP)進行粉碎而進行粒度的調整後, 填充在圓筒型氮化硼製容器(電氣化學工業公司製, N-1 級), 以碳加熱器的電氣爐在大氣壓的 Ar 環境中, 在 1450°C 下進行 8 小時的加熱處理。

使加熱處理後的 β 型矽鋁氮氧化物全部通過篩孔 45 μ m 的篩。

以 XRD 測定加熱處理後的 β 型矽鋁氮氧化物後的結果, 檢測出微量的 Si。

對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理步驟。酸處理步驟係含浸在 50% 氫氟酸與 70% 硝酸的 1:1 混

酸中的步驟。在對酸處理步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物水洗後，使其乾燥。對乾燥後的 β 型矽鋁氮氧化物進行水中分級處理，去除直徑 $5\mu\text{m}$ 以下的微粉，已去除微粉的 β 型矽鋁氮氧化物為實施例1的 β 型矽鋁氮氧化物。

對實施例1的 β 型矽鋁氮氧化物以XRD進行測定後的結果，並未檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外的繞射峰值，晶格常數 a 為 7.6108\AA ，晶格常數 c 為 2.9124\AA 。已去除微粉的 β 型矽鋁氮氧化物之由藉由雷射散射法所為之粒度分布測定所得的平均粒徑為 $10.8\mu\text{m}$ 。

利用分光螢光光度計(日立先端科技公司製，F4500)，對實施例1的 β 型矽鋁氮氧化物進行螢光光譜的測定。

在實施例1之 β 型矽鋁氮氧化物的發光峰值強度為207%。在螢光光譜的測定中，測定以455nm的藍色光為激發光時的螢光光譜的峰值波長的高度，將相對於由以相同條件所測定出的化成Kasei Optonix公司製YAG:Ce螢光體(P46-Y3)所測定出的峰值波長的高度的相對值求出為發光峰值強度。激發光係使用經分光的氬燈光源。

實施例1的螢光體的CIE色度係色度 $x=0.343$ ，色度 $y=0.633$ 。關於實施例1的 β 型矽鋁氮氧化物的CIE色度，以瞬間多測光系統(大塚電子公司製，MCPD-7000)，以使用積分球來將相對於455nm之激發的螢光聚光的全光束的螢光光譜測定求出。測定時，係根據非專利文獻1來進行。

將實施例1之 β 型矽鋁氮氧化物50mg放入試料管，進行室溫的ESR法的測定。使用裝置為日本電子股份

有限公司製的 ESR 測定裝置 (JES-FE2XG 型)。測定條件係如以下所示。

磁場掃描範圍：3200～3400 gauss (320～340 mT)

磁場調變：100 kHz、5 gauss

照射微波：頻率 9.25 GHz、輸出 10 mW

掃描時間：240 秒

資料點數：2056 點

標準試料：將使 Mn^{2+} 在 MgO 作熱擴散者與試料同時進行測定。

ESR 光譜通常作為一次微分曲線來進行觀測，俾以敏銳地觀測電磁波的吸收光譜的凹凸。由於其吸收強度與自旋數成正比，因此將 ESR 吸收光譜進行 2 次積分而將微分曲線修正為積分曲線，由與標準試料的面積比來進行定量。

標準試料的自旋數係針對自旋數為已知的 1,1-二苯基-2-苦味肼 $((C_6H_5)_2NNC_6H_2(NO_2)_3$ ，以下稱為 DPPH) 的 1.0×10^{-5} mol/公升苯溶液 0.5 毫升 (3.0×10^{15} spins) 進行 ESR 測定，由標準試料與 DPPH 溶液的峰值面積比來求出。

實施例 1 的 β 型矽鋁氮氧化物的相對 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收的自旋密度為 1.4×10^{16} 個/g。

(實施例 2)

在實施例 2 之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法中，如第 2 圖所示，進行混合步驟、升溫步驟、燒結步驟，另外進行 HIP 步驟之後，進行退火步驟及酸處理步驟。

將由原料粉末中的 Al 量所計算出的 z 值設為 0.1，以將氧化鎔粉末成為 0.29 莫耳%的方式，摻合與實施例 1 中所使用的出發原料為相同的氮化矽粉末、氮化鋁粉末、氧化鎔粉末，與實施例 1 同樣地進行混合步驟。

之後，以與實施例 1 相同的條件進行升溫步驟、燒結步驟、粉碎處理。

將粉碎處理後的 β 型矽鋁氮氧化物在 155MPa 的氮環境下在 2350°C 下進行 1 小時的 HIP 步驟。

HIP 步驟後，與實施例 1 同樣地進行退火處理步驟、酸處理步驟、水中分級處理，而製作出實施例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物。

實施例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物經 XRD 測定結果，並未檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外的繞射峰值。其晶格常數 a 為 7.6086Å，晶格常數 c 為 2.9094Å。由藉由該雷射散射法所為之粒度分布測定所得的平均粒徑為 10.3 μ m。該發光峰值強度為 231%，CIE 色度係色度 x = 0.338，色度 y = 0.637。相對 g = 2.00 \pm 0.02 的吸收的自旋密度為 2.32 \times 10¹⁶ 個/g。

(實施例 3)

除了將由原料粉末中的 Al 量所計算出的 z 值設為 0.08 以外，係與實施例 2 同樣地製作實施例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物。

實施例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物經 XRD 測定結果，並未檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外的繞射峰值。其晶格常數 a 為 7.6067Å，晶格常數 c 為 2.909Å。由藉由該雷射

散射法所為之粒度分布測定所得的平均粒徑為 $9.2\mu\text{m}$ 。該螢光體的發光峰值強度為 206%，CIE 色度係色度 $x=0.323$ ，色度 $y=0.648$ 。相對 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收的自旋密度為 2.9×10^{16} 個/g。

(比較例 1)

比較例 1 的 β 型矽鋁氮氧化物除了在升溫步驟中，由室溫至 1500°C 以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、至 2000°C 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 進行升溫以外，係與實施例 1 同樣地製作。

針對比較例 1 的 β 型矽鋁氮氧化物進行 XRD 測定的結果，並未檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外的繞射峰值。比較例 1 的 β 型矽鋁氮氧化物的晶格常數 a 為 7.6111\AA ，晶格常數 c 為 2.9124\AA 。由藉由該雷射散射法所為之粒度分布測定所得的平均粒徑為 $10.5\mu\text{m}$ 。比較例 1 的發光峰值強度為 190%，其 CIE 色度係色度 $x=0.358$ ，色度 $y=0.622$ 。相對 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收的自旋密度為 1.84×10^{17} 個/g。

(比較例 2)

比較例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物係與實施例 2 同樣地進行至混合步驟、升溫步驟及燒結步驟來製作者，未施行燒結步驟後的 HIP 步驟、退火步驟、酸處理步驟及水中分級處理者。

在比較例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物中，XRD 測定結果，檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外之較弱的繞射峰值。比較例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物的晶格常數 a 為 7.6085\AA ，晶格常數 c 為 2.9096\AA 。由藉由該雷射散射法所為之粒

度分布測定所得的平均粒徑為 $10.4\mu\text{m}$ 。比較例 2 的螢光體的發光峰值強度為 105%，CIE 色度係色度 $x=0.309$ ，色度 $y=0.655$ 。比較例 2 的相對 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收的自旋密度為 2.27×10^{17} 個/g。

(比較例 3)

在比較例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物中，並未進行 HIP 步驟。除此以外，係以與實施例 2 相同的條件來製作。

針對比較例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物進行 XRD 測定後的結果，並未檢測出 β 型矽鋁氮氧化物以外的繞射峰值。比較例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物的晶格常數 a 為 7.6083\AA ，晶格常數 c 為 2.9095\AA 。由藉由雷射散射法所為之粒度分布測定所得的平均粒徑為 $22.0\mu\text{m}$ 。比較例 3 的發光峰值強度為 210%，其 CIE 色度係色度 $x=0.333$ ，色度 $y=0.641$ 。相對 $g=2.00\pm 0.02$ 的吸收的自旋密度為 2.13×10^{17} 個/g。

將實施例 1~3 與比較例 1~2 的 β 型矽鋁氮氧化物的評估結果顯示於表 1。

[表 1]

	原料粉 Z 值 (Al)	自旋密度 (個/g)	晶格常數 a (\AA)	晶格常數 c (\AA)	平均 粒徑 (μm)	色度 x	色度 y	發光峰值 強度 (%)
實施例 1	0.25	1.4×10^{16}	7.6108	2.9124	10.8	0.343	0.633	207
實施例 2	0.10	2.32×10^{16}	7.6086	2.9094	10.3	0.338	0.637	231
實施例 3	0.08	2.9×10^{16}	7.6067	2.909	9.2	0.323	0.648	206
比較例 1	0.25	1.84×10^{17}	7.6111	2.9124	10.5	0.358	0.622	190
比較例 2	0.10	2.27×10^{17}	7.6085	2.9096	10.4	0.309	0.655	105
比較例 3	0.10	2.13×10^{17}	7.6083	2.9095	22.0	0.333	0.641	210

如表 1 所示，實施例 1~3 的 β 型矽鋁氮氧化物係 ESR 的自旋密度均為 6.0×10^{16} 個/g 以下。若 β 型矽鋁氮氧化物的螢光光譜短波長化，色度 x 變低時，可知發光強度會降低。實施例 1 的 β 型矽鋁氮氧化物與比較例 1 相比，色度 x 較低，但具有較高的發光強度，實施例 2、3 的 β 型矽鋁氮氧化物與比較例 2 相比，具有較高的發光強度。

由實施例 1 與比較例 1 的比較可知，至燒結溫度為止的升溫速度會影響自旋密度及發光峰值強度。

由實施例 2 與比較例 3 的比較可知，HIP 步驟會影響自旋密度及發光峰值強度。此外，由實施例 3 與比較例 3 可知，即使減低 Z 值，亦可藉由進行 HIP 步驟來減低自旋密度，而且可得同等的發光峰值。

(實施例 4)

將使用實施例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物的發光裝置作為實施例 4 進行製作。本發明之實施例 4 之發光裝置 10 的構造係與第 3 圖相同。螢光體 18 係實施例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物、與具有 $\text{Ca}_{0.66}\text{Eu}_{0.04}\text{Si}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{0.7}\text{N}_{15.3}$ 的組成的 Ca- α 型矽鋁氮氧化物：Eu 螢光體的混合體。Ca- α 型矽鋁氮氧化物：Eu 螢光體 18 的發光峰值波長為 585nm，該螢光體 18 的 450nm 激發下的發光效率為 60%。

對密封樹脂 17 摻合螢光體 18 係如以下進行。亦即，將螢光體 18 預先個別地以矽烷耦合劑(信越矽酮公司製，KBE402)進行矽烷耦合處理，將經矽烷耦合處理的螢光體 18 混揉在作為封裝樹脂 17 的環氧樹脂中

(Sanyu-rec 公司製，NLD-SL-2101)，藉此形成為波長轉換構件 15。

以發光光源 12 而言，使用發光波長 450nm 的藍色 LED 晶片。將上述波長轉換構件 15 裝填 (potting) 在該藍色 LED 晶片 12 上，進行真空脫氣、加熱硬化，而製作出實施例 4 的表面構裝型的白色發光裝置 10。

(比較例 4)

比較例 4 的發光裝置 10 係除了使用比較例 2 的 β 型矽鋁氮氧化物來取代實施例 3 的 β 型矽鋁氮氧化物以外，係與實施例 4 為相同者。

使實施例 4 及比較例 4 的發光裝置 10 以同一通電條件發光，藉由亮度計來測定出在同一條件下的中心照度及 CIE 色度 (CIE1931)。若以色度座標 (x、y) 為 (0.31、0.32) 的白色發光裝置來比較中心照度時，實施例 4 的發光裝置 10 係相對比較例 4 的發光裝置為 1.4 倍的明亮度。

[產業上可利用性]

本發明之 β 型矽鋁氮氧化物係可適於使用作為以藍色或紫外光為光源的 LED 的螢光體。

本發明之發光裝置係可應用作為使用 LED 的照明裝置、訊號顯示機、液晶顯示面板的背光。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係說明 β 型矽鋁氮氧化物之第 1 製造方法的流程圖。

第 2 圖係說明 β 型矽鋁氮氧化物之第 2 製造方法的流程圖。

第 3 圖係以模式顯示本發明之發光裝置之構造的剖面圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-----|----------|
| 10 | 發光裝置 |
| 12 | 發光光源 |
| 13 | 第 1 引線框架 |
| 13a | 上部 |
| 13b | 凹部 |
| 14 | 第 2 引線框架 |
| 15 | 波長轉換構件 |
| 16 | 接合引線 |
| 17 | 密封樹脂 |
| 18 | 螢光體 |
| 19 | 帽蓋 |

發明專利說明書

PD1117999(7)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100132170

C09F11/64 (2006.01)

※申請日：100. 9. 07

※IPC 分類：C04B35/64 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

 β 型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置 β -SIALON AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND LIGHT
EMITTING DEVICE

二、中文發明摘要：

一種 β 型矽鋁氮氧化物，其係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示，固溶有 Eu 的 β 型矽鋁氮氧化物，其中藉由電子自旋共振法所得之 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g 以下。 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法係具有：混合步驟，其將原料混合；燒結步驟，其將混合步驟後的原料燒結為 β 型矽鋁氮氧化物；升溫步驟，其在使混合步驟後燒結步驟前的原料的環境溫度升溫至燒結步驟中的燒結溫度時，將由 1500°C 至燒結步驟中的燒結溫度的升溫速度形成為 2°C/min 以下來進行升溫；退火步驟，其對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及酸處理步驟，其對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理。藉由本發明，提供可實現高發光效率的 β 型矽鋁氮氧化物及其製造方法以及發光裝置。

三、英文發明摘要：

β -SiAlON into which Eu is dissolved as a solid state is represented by a general formula: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$. The spin density is 6.0×10^{16} per gram or less with respect to the absorption of $g=2.00 \pm 0.02$ at 25°C obtained by the electron spin resonance method. The method for producing β -SiAlON comprises a mixing process for mixing the raw materials; a sintering process for sintering the mixed raw materials to β -SiAlON; a heating process that the temperature rises from 1500°C to the sintering temperature at a rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ or less when the environment temperature of the mixed raw materials without being sintered rises to the sintering temperature; an annealing process for annealing the sintered β -SiAlON; and an acid treatment process for acid-treating the annealed β -SiAlON. This invention enables to provide β -SiAlON with high light emitting efficiency, the method for producing β -SiAlON and the light emitting device.

七、申請專利範圍：

1. 一種 β 型矽鋁氮氧化物，其係以一般式： $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示，固溶有 Eu 的 β 型矽鋁氮氧化物，其中藉由 β 型矽鋁氮氧化物之電子自旋共振法所得之 25°C 下的 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收所對應的自旋密度為 6.0×10^{16} 個/g 以下。

2. 一種 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其係如申請專利範圍第 1 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其具有：

混合步驟，其將 β 型矽鋁氮氧化物的原料混合；

升溫步驟，其將混合原料的環境溫度以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下的速度由 1500°C 升溫至燒結溫度；

燒結步驟，其將升溫步驟後的混合原料進行燒結；

退火步驟，其對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行退火處理；及

酸處理步驟，其對退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行酸處理。

3. 一種 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其具有如申請專利範圍第 2 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法的混合步驟、升溫步驟、燒結步驟、退火步驟及酸處理步驟，亦具有對燒結步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物進行熱壓處理的熱壓處理步驟。

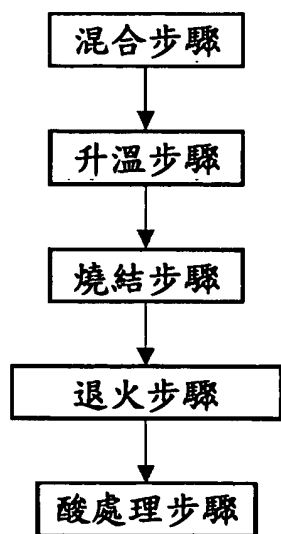
4. 如申請專利範圍第 2 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中將前述退火步驟，在氮分壓為 10kPa 以下的情性氣體中在 1350°C 以上 1650°C 以下的環境下進行加

熱處理，或在真空中在 1200°C 以上 1500°C 以下的環境下進行加熱處理。

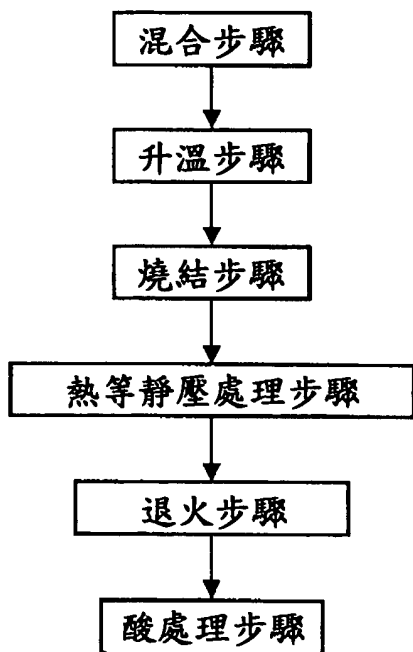
5. 如申請專利範圍第 3 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中將前述退火步驟，在氮分壓為 10kPa 以下的情性氣體中在 1350°C 以上 1650°C 以下的環境下進行加熱處理，或在真空中在 1200°C 以上 1500°C 以下的環境下進行加熱處理。
6. 如申請專利範圍第 2 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中前述酸處理步驟係將退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物含浸在氫氟酸與硝酸的混酸中，或者含浸在氟化氫銨中的處理。
7. 如申請專利範圍第 3 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中前述酸處理步驟係將退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物含浸在氫氟酸與硝酸的混酸中，或者含浸在氟化氫銨中的處理。
8. 如申請專利範圍第 4 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中前述酸處理步驟係將退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物含浸在氫氟酸與硝酸的混酸中，或者含浸在氟化氫銨中的處理。
9. 如申請專利範圍第 5 項之 β 型矽鋁氮氧化物之製造方法，其中前述酸處理步驟係將退火步驟後的 β 型矽鋁氮氧化物含浸在氫氟酸與硝酸的混酸中，或者含浸在氟化氫銨中的處理。
10. 一種發光裝置，其具備有：如申請專利範圍第 1 項之 β 型矽鋁氮氧化物、及發光光源。

八、圖式：

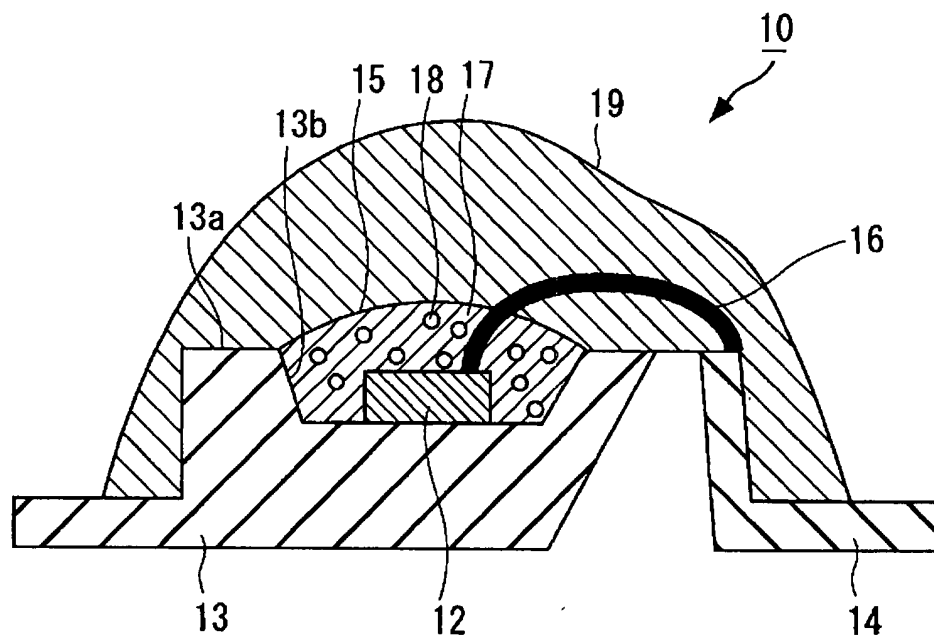
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



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：

無。