



(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 I844681 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：109117463

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 26 日

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

C09K11/02 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2019/05/31 日本

2019-102122

(71)申請人：日商電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)

日本

(72)發明人：赤羽雅斗 AKABANE, MASATO (JP) ; 江本秀幸 EMOTO, HIDEYUKI (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW 201331342A

CN 107779194A

JP 2015-1266423A

JP 2017-155209A

審查人員：游瀚霆

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

表面被覆螢光體粒子、以及發光裝置

(57)摘要

本發明之表面被覆螢光體粒子，包含：含螢光體之粒子、及被覆該粒子表面之被覆部，螢光體具有預定之組成，被覆部構成粒子最表面之至少一部分且含有  $\text{AlF}_3$ ；令使用  $\text{Cu-K}\alpha$  射線進行測定而得到的該表面被覆螢光體粒子之 X 射線繞射圖案中， $2\theta$  在  $23^\circ$  以上且  $26^\circ$  以下之範圍內的最大峰部 A 之發光強度為  $I_A$ 、 $2\theta$  在  $36^\circ$  以上且  $39^\circ$  以下之範圍內的最大峰部 B 之發光強度為  $I_B$  時， $I_A$ 、 $I_B$  符合  $I_A/I_B \leq 0.10$ 。

A surface-coated phosphor particle of the invention comprises a particle containing a phosphor and a coating section that coats the surface of the particle, wherein the phosphor has a predetermined composition, the coating section forms at least a portion of the outermost surface of the particle and contains  $\text{AlF}_3$ , and in an X-ray diffraction pattern of the surface-coated phosphor particle measured using a  $\text{Cu-K}\alpha$  beam, if the light emission intensity of a maximum peak A for which  $2\theta$  is within a range from  $23^\circ$  to  $26^\circ$  is deemed  $I_A$ , and the light emission intensity of a maximum peak B for which  $2\theta$  is within a range from  $36^\circ$  to  $39^\circ$  is deemed  $I_B$ , then  $I_A$  and  $I_B$  satisfy  $I_A/I_B \leq 0.10$ .



I844681

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

表面被覆螢光體粒子、以及發光裝置

## 【英文發明名稱】

SURFACE-COATED PHOSPHOR PARTICLE AND LIGHT EMITTING DEVICE

## 【中文】

本發明之表面被覆螢光體粒子，包含：含螢光體之粒子、及被覆該粒子表面之被覆部，螢光體具有預定之組成，被覆部構成粒子最表面之至少一部分且含有 $AlF_3$ ；令使用 $Cu-K\alpha$ 射線進行測定而得到的該表面被覆螢光體粒子之X射線繞射圖案中， $2\theta$ 在 $23^\circ$ 以上且 $26^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、 $2\theta$ 在 $36^\circ$ 以上且 $39^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時， $I_A$ 、 $I_B$ 符合 $I_A/I_B \leq 0.10$ 。

## 【英文】

A surface-coated phosphor particle of the invention comprises a particle containing a phosphor and a coating section that coats the surface of the particle, wherein the phosphor has a predetermined composition, the coating section forms at least a portion of the outermost surface of the particle and contains  $AlF_3$ , and in an X-ray diffraction pattern of the surface-coated phosphor particle measured using a  $Cu-K\alpha$  beam, if the light emission intensity of a maximum peak A for which  $2\theta$  is within a range from  $23^\circ$  to  $26^\circ$  is deemed  $I_A$ , and the light emission intensity of a maximum peak B for which  $2\theta$  is within a range from  $36^\circ$  to  $39^\circ$  is deemed  $I_B$ , then  $I_A$  and  $I_B$  satisfy  $I_A/I_B \leq 0.10$ .

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

表面被覆螢光體粒子、以及發光裝置

### 【英文發明名稱】

SURFACE-COATED PHOSPHOR PARTICLE AND LIGHT EMITTING  
DEVICE

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於表面被覆螢光體粒子、以及發光裝置。

### 【先前技術】

#### 【0002】

至今已開發出各式各樣的螢光體。就此種技術而言，例如，已知有專利文獻1記載之技術。專利文獻1已有針對 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4 : \text{Eu}$ 即SLAN螢光體之記載(專利文獻1之請求項1、段落0113等)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0003】

[專利文獻1]國際公開第2013/175336號

### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

**【0004】**

惟，本案發明人進行探討，結果發現上述專利文獻1記載的螢光體粒子，在高溫高濕環境下之發光強度特性方面仍有改善之餘地。

[解決課題之手段]

**【0005】**

已知針對藉由煅燒而得到的螢光體粒子，在高溫高濕環境下使用時發光強度會大幅降低。

**【0006】**

本案發明人更進一步探討，發現藉由對於表面被覆螢光體粒子施予適當加熱處理，能夠提升高溫高濕環境下之發光強度特性。雖詳細機制尚未知，但據推測係螢光體粒子表面層穩定化，即使在高溫高濕條件下仍可抑制發光特性的降低。

**【0007】**

基於如此之知識見解而深入探討，結果發現，將令使用Cu-K $\alpha$ 射線進行測定而得到的該表面被覆螢光體粒子之X射線繞射圖案中之 $2\theta$ 在 $23^\circ$ 以上且 $26^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、 $2\theta$ 在 $36^\circ$ 以上且 $39^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時的 $I_A/I_B$ 作為指標，藉此，可穩定地評價表面被覆螢光體粒子之表面層穩定化的程度，再者，藉由將 $I_A/I_B$ 設定在適當之數值範圍內，可達成高溫高濕環境下之發光強度特性優異之表面被覆螢光體粒子，從而完成本發明。

**【0008】**

依據本發明，

可提供一種表面被覆螢光體粒子，包含：

含螢光體之粒子、及

被覆該粒子表面之被覆部；

該螢光體具有通式 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ 表示之組成，惟 $M^1$ 係選自於由Sr、Mg、Ca及Ba中之1種以上之元素， $M^2$ 係選自於由Li、Na及K中之1種以上之元素， $M^3$ 係選自於由Eu、Ce及Mn中之1種以上之元素，該a、b、c、及d符合下列各式；

$$0.850 \leq a \leq 1.150$$

$$0.850 \leq b \leq 1.150$$

$$0.001 \leq c \leq 0.015$$

$$0 \leq d \leq 0.40$$

$$0 \leq d/(a+d) < 0.30$$

該被覆部構成該粒子之最表面之至少一部分且含有 $AlF_3$ ；

令使用Cu-K $\alpha$ 射線進行測定而得到的該表面被覆螢光體粒子之X射線繞射圖案中， $2\theta$ 在 $23^\circ$ 以上且 $26^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、 $2\theta$ 在 $36^\circ$ 以上且 $39^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時，

$$I_A、I_B \text{ 符合 } I_A/I_B \leq 0.10。$$

### 【0009】

又，依據本發明，可提供一種發光裝置，具有上述表面被覆螢光體粒子、及發光元件。

[發明之效果]

### 【0010】

依據本發明，可提供在高溫高濕環境下之發光強度特性優異的表面被覆螢光體粒子、以及使用其之發光裝置。

### 【實施方式】

#### 【0011】

針對本實施形態之表面被覆螢光體粒子進行說明。

#### 【0012】

本實施形態之表面被覆螢光體粒子係包含了含螢光體之粒子、及被覆粒子表面之被覆部之螢光體粒子。

#### 【0013】

表面被覆螢光體粒子含有之螢光體具有通式 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ 表示之組成。通式中， $M^1$ 係選自於由Sr、Mg、Ca及Ba中之1種以上之元素， $M^2$ 係選自於由Li、Na及K中之1種以上之元素， $M^3$ 係選自於由Eu、Ce及Mn中之1種以上之元素。通式中， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $4-d$ 、及 $d$ 表示各元素之莫耳比。

#### 【0014】

通式中之 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、及 $d$ 符合下列各式。

$$0.850 \leq a \leq 1.150$$

$$0.850 \leq b \leq 1.150$$

$$0.001 \leq c \leq 0.015$$

$$0 \leq d \leq 0.40$$

$$0 \leq d/(a+d) < 0.30$$

#### 【0015】

$M^1$ 係選自於由Sr、Mg、Ca及Ba中之1種以上之元素，宜至少包含Sr。 $M^1$ 之莫耳比a之下限，為0.850以上較理想，0.950以上更理想。另一方面， $M^1$ 之莫耳比a之上限，為1.150以下較理想，1.100以下更理想，1.050以下還更理想。藉由設 $M^1$ 之莫耳比a落在上述範圍內，可改善結晶結構穩定性。

#### 【0016】

$M^2$ 係選自於由Li、Na及K中之1種以上之元素，宜至少包含Li。 $M^2$ 之莫耳比b之下限，為0.850以上較理想，0.950以上更理想。另一方面， $M^2$ 之莫耳比b之上限，為1.150以下較理想，1.100以下更理想，1.050以下還更理想。藉由設 $M^2$ 之莫耳比a落在上述範圍內，可改善結晶結構穩定性。

#### 【0017】

$M^3$ 係添加至母體結晶之活化劑，亦即係構成螢光體之發光中心離子之元素，且為選自於由Eu、Ce及Mn中之1種以上之元素。 $M^3$ 可依據需求之發光波長而進行選擇，宜為至少包含Eu。

$M^3$ 之莫耳比c之下限，為0.001以上較理想，0.005以上更理想。另一方面， $M^3$ 之莫耳比c之上限，為0.015以下較理想，0.010以下更理想。藉由設 $M^3$ 之莫耳比c之下限落在上述範圍內，可得到充分之發光強度。此外，藉由設 $M^3$ 之莫耳比c之上限落在上述範圍內，可抑制濃度淬滅(concentration quenching)且使發光強度維持在足夠之值。

#### 【0018】

氧(O)之莫耳比d之下限，為0以上較理想，0.05以上更理想。另一方面，氧之莫耳比d之上限，為0.40以下較理想，0.35以下更理想。藉由設氧之莫耳比d落在上述範圍內，可穩定螢光體之結晶狀態且使發光強度維持在足夠之值。

此外，螢光體中之氧元素之含量，未達2質量%較理想，1.8質量%以下更理想。氧元素之含量，未達2質量%的話，可讓螢光體之結晶狀態穩定化，使發光強度維持在足夠之值。

#### 【0019】

$M^1$ 及氧之莫耳比，亦即，從 $a$ 、 $d$ 算出之 $d/(a+d)$ 之值之下限，為0以上較理想，0.05以上更理想。另一方面， $d/(a+d)$ 之值之上限，未達0.30較理想，0.25以下更理想。藉由設 $d/(a+d)$ 落在上述範圍內，可讓螢光體之結晶狀態穩定化且使發光強度維持在足夠之值。

#### 【0020】

被覆部構成上述含螢光體粒子之最表面的至少一部分。該被覆部包含了含有氟元素及鋁元素之含氟化合物。

#### 【0021】

含氟化合物中，氟元素和鋁元素直接共價鍵結較理想，更具體而言，含氟化合物含有 $AlF_3$ 較理想。又，含氟化合物亦可由含有氟元素及鋁元素之單一種化合物構成。

#### 【0022】

藉由含有含氟化合物之被覆部構成含螢光體之粒子之最表面之至少一部分，可改善構成粒子之螢光體之耐濕性。又，考量更進一步改善螢光體之耐濕性之觀點，被覆部含有 $AlF_3$ 較理想。

#### 【0023】

被覆部之態樣無特別限制。就被覆部之態樣而言，可列舉例如：許多粒子狀之含氟化合物分佈在含螢光體之粒子之表面之態樣、或含氟化合物連續性地

被覆於含螢光體之粒子之表面之態樣。被覆部也能以包覆粒子表面的一部分或包覆整體的方式構成。

### 【0024】

針對表面被覆螢光體粒子，利用使用Cu-K $\alpha$ 射線之X射線繞射而得到X射線繞射圖案。令得到的X射線繞射圖案中， $2\theta$ 在 $23^\circ$ 以上且 $26^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、 $2\theta$ 在 $36^\circ$ 以上且 $39^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 。

此時，本實施形態之表面被覆螢光體粒子中， $I_A$ 、 $I_B$ 符合 $I_A/I_B \leq 0.10$ 。

(X射線繞射圖案之測定方法)

針對表面被覆螢光體粒子，依據下述測定條件，使用X射線繞射裝置測定繞射圖案。

(測定條件)

X射線光源：Cu-K $\alpha$ 射線( $\lambda=1.54184\text{\AA}$ )，

輸出設定：40kV·40mA

光學系：集中法

檢測器：半導體檢測器

測定時光學條件：發散光柵= $2/3^\circ$

散射光柵=8mm

受光光柵=開放

繞射峰部之位置= $2\theta$ (繞射角)

測定範圍： $2\theta=20^\circ\sim 70^\circ$

掃描速度：2度( $2\theta$ )/sec，連續掃描

掃描軸：2 $\theta$ / $\theta$

試樣製備：將粉末狀之表面被覆螢光體粒子承載於樣品固定架。

峰部強度為進行了背景校正而得到的值。

#### 【0025】

依據本案發明人之知識見解，發現藉由對於表面被覆螢光體粒子施予適當之加熱處理，能夠提升高溫高濕環境下之發光強度特性。

雖詳細之機制尚未確定，但據推測係螢光體粒子之表面層穩定化，即使在高溫高濕條件下仍可抑制發光特性的降低所致。

#### 【0026】

依據如此之知識見解而深入探討，結果發現，將令利用X射線繞射法得到的X射線繞射圖案中之2 $\theta$ 在23°以上且26°以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、2 $\theta$ 在36°以上且39°以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時的 $I_A/I_B$ 作為指標，藉此，可穩定地評價表面被覆螢光體粒子之表面層穩定化的程度，再者，藉由將 $I_A/I_B$ 設在適當之數值範圍內，可達成在高溫高濕環境下之發光強度特性優異之表面被覆螢光體粒子。

#### 【0027】

$I_A/I_B$ 之上限，為0.10以下，為0.09以下較理想，0.08以下更理想，0.07以下還更理想。藉此，可改善高溫高濕環境下之發光強度特性。另一方面， $I_A/I_B$ 之下限無特別限制。

#### 【0028】

此處，發光強度 $I_A$ 之最大峰部A包含來自SrAlF<sub>5</sub>之峰部。發光強度 $I_B$ 之最大峰部B包含來自SLAN之峰部。

**【0029】**

本實施形態，例如藉由適當地選擇用於表面被覆螢光體粒子之原料成分之種類、摻合量、表面被覆螢光體粒子之製造方法等，從而可控制上述 $I_A$ 、 $I_A/I_B$ 。它們之中，就使上述 $I_A$ 、 $I_A/I_B$ 落在預期之數值範圍之要件而言，可列舉例如：在煅燒處理之後，進行酸處理及氫氟酸處理、以及使加熱處理之溫度落在適當之範圍內等。

**【0030】**

以下，針對表面被覆螢光體粒子之特性進行說明。

**【0031】**

表面被覆螢光體粒子中，對於波長300nm的光照射之漫反射率，例如，為56%以上，65%以上更理想，70%以上還更理想。

此外，表面被覆螢光體粒子中，對於螢光光譜之峰部波長的光照射之漫反射率，例如，為80%以上，83%以上較理想，85%以上更理想。

藉由具有如此之漫反射率，可更提高發光效率且更改善發光強度。

**【0032】**

以波長455nm之藍光進行激發時，表面被覆螢光體粒子亦可為如下之構成：峰部波長例如落在640nm以上且670nm以下之範圍內，且其半高寬例如落在45nm以上且60nm以下。藉由具有如此之特性，可期待有優異之演色性、色彩再現性。

**【0033】**

以波長455nm之藍光進行激發時，表面被覆螢光體粒子亦可為如下之構成：CIE-xy色度圖中之x值例如符合 $0.680 \leq x < 0.735$ 。

藉由具有如此之特性，可期待有優異之色彩再現性。x值為0.680以上的話，可更期待色純度良好之紅色發光，由於x值若為0.735以上之值，會超過CIE-xy色度圖內之最大值，故符合上述範圍較理想。

**【0034】**

以下，針對本實施形態之表面被覆螢光體粒子之製造方法進行說明。

**【0035】**

表面被覆螢光體粒子之製造方法，係製造一種螢光體粒子(表面被覆螢光體粒子)，其具有如下組成：包含選自於由Sr、Mg、Ca及Ba構成之群組中之至少1種之元素之M<sup>1</sup>；選自於由Li、Na及K構成之群組中之至少1種之元素M<sup>2</sup>；選自於由Eu、Ce及Mn構成之群組中之至少1種之元素M<sup>3</sup>；及由Al及N構成之群組。

**【0036】**

表面被覆螢光體粒子之製造方法，可包含：混合步驟、煅燒步驟、粉碎步驟、酸處理步驟、氫氟酸處理步驟、及加熱處理步驟。

針對各步驟進行詳述。

**【0037】**

(混合步驟)

混合步驟，係將為了可獲得作為目的之表面被覆螢光體粒子而稱量之各原料予以混合來得到粉末狀的原料混合物。

**【0038】**

將原料予以混合之方法無特別限制，例如使用研鉢、球磨機、V型混合機、行星式輥軋機等混合裝置進行充分地混合之方法。

又，對於會和空氣中之水分或氧氣發生激烈反應之氮化鋁、氮化鋰等，係使用內部置換成鈍性氣體環境之手套箱內或混合裝置來操作較適當。

#### 【0039】

混合步驟中，將Al之莫耳比設為3時之 $M^1$ 之投入量，按莫耳比計為1.10以上較理想。藉由設定 $M^1$ 之投入量按莫耳比計為1.10以上，可抑制在煅燒步驟中之 $M^1$ 因揮發等導致螢光體中之 $M^1$ 不足，而 $M^1$ 不易發生缺陷，結晶性可維持良好。據推測其結果可得到窄帶域之螢光光譜並提高發光強度。此外，在混合步驟中，將Al之莫耳比設為3時之 $M^1$ 之投入量，按莫耳比計為1.20以下較理想。藉由設定 $M^1$ 之投入量按莫耳比計為1.20以下，可抑制含 $M^1$ 之異相的增加，可輕易利用酸處理步驟去除異相並提高發光強度。

#### 【0040】

混合步驟中所使用之各原料，可包含選自於由螢光體之組成所含之金屬元素的金屬單體及含該金屬元素的金屬化合物構成之群組中之1種以上。就金屬化合物而言，可列舉例如：氮化物、氫化物、氟化物、氧化物、碳酸鹽、氯化物等。其中，考量可改善螢光體之發光強度之觀點，就含 $M^1$ 及 $M^2$ 之金屬化合物而言可適當地使用氮化物。具體而言，就含 $M^1$ 之金屬化合物而言，可列舉如： $Sr_3N_2$ 、 $Sr_2N$ 、 $SrN_2$ 、 $SrN$ 等。就含 $M^2$ 之金屬化合物而言，可列舉如： $Li_3N$ 、 $LiN_3$ 等。就含 $M^3$ 之金屬化合物而言，可列舉如： $Eu_2O_3$ 、 $EuN$ 、 $EuF_3$ 。就含Al之金屬化合物而言，可列舉如： $AlN$ 、 $AlH_3$ 、 $AlF_3$ 、 $LiAlH_4$ 等。

#### 【0041】

因應必要，亦可添加助熔劑。就助熔劑而言，可列舉如： $LiF$ 、 $SrF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $AlF_3$ 等。可單獨使用它們或將2種以上組合使用。

**【0042】**

(煅燒步驟)

煅燒步驟，係將上述原料之混合物例如填充至煅燒容器之內部並煅燒。

**【0043】**

煅燒器具備可提高氣密性之結構較理想。煅燒容器由在高溫之環境氣體下仍穩定，不易和原料之混合體及其反應產物進行反應之材質所構成較理想，例如，使用氮化硼製、碳製之容器、鉬或鈮或鎢等高熔點金屬製之容器較理想。

**【0044】**

煅燒容器之內部充滿氫氣、氮氣、氫氣、氮氣等非氧化性氣體之環境氣體較理想。

**【0045】**

[煅燒溫度]

煅燒步驟中之煅燒溫度之下限為900°C以上較理想，1000°C以上更理想，1100°C以上還更理想。另一方面，煅燒溫度之上限為1500°C以下較理想，1400°C以下更理想，1300°C以下還更理想。藉由將煅燒溫度設在上述範圍內，可減少煅燒步驟結束後之未反應原料，並可抑制主結晶相的分解。

**【0046】**

[煅燒環境氣體之種類]

就煅燒步驟中之煅燒環境氣體之種類而言，例如，可適當地使用包含氮元素之氣體。具體而言，可列舉如：氮氣及/或氫氣，尤其氮氣較理想。此外，同樣地也可適當地使用氫氣、氮氣等鈍性氣體。又，煅燒環境氣體可由1種之氣體構成，亦可為多種之氣體之混合氣體。

**【0047】**

[煅燒環境氣體之壓力]

煅燒環境氣體之壓力可因應煅燒溫度而選擇，通常為0.1MPa·G以上且10MPa·G以下之範圍之加壓狀態。煅燒環境氣體之壓力越高，螢光體之分解溫度越高，但考量工業生產性，為0.5MPa·G以上且1MPa·G以下較理想。

**【0048】**

[煅燒時間]

煅燒步驟中之煅燒時間，係選擇在不會發生存在大量未反應物、或不會發生螢光體之粒子成長不足、或不會發生生產性降低等問題之時間範圍內。煅燒時間之下限，為0.5小時以上較理想，1小時以上更理想，2小時以上還更理想。此外，煅燒時間之上限為48小時以下較理想，36小時以下更理想，24小時以下還更理想。

**【0049】**

(粉碎步驟)

粉碎步驟，係將煅燒步驟後之原料混合物(煅燒物)予以粉碎而得到粉碎物。

**【0050】**

藉由煅燒步驟而得到的煅燒物之狀態，會依據原料摻合、煅燒條件而為粉狀、塊狀等各種狀態。藉由分解-粉碎步驟及/或分級操作步驟，可將煅燒物製成預定尺寸之粉末狀。

**【0051】**

上述之分解-粉碎步驟為了防止有來自該處理的雜質混入，與煅燒物接觸之機器之構件為由氮化矽、氧化鋁、矽鋁氮氧化物(SiAlON)等構成較理想。

**【0052】**

又，粉碎物之平均粒徑亦能以表面被覆螢光體粒子之平均粒徑成為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下之方式進行調整。藉此，表面被覆螢光體粒子會具有優異的激發光之吸收效率及發光效率，可適用於LED用途等。

**【0053】**

(酸處理步驟)

酸處理步驟，係對於粉碎物使用含酸溶液進行酸處理。

**【0054】**

含酸溶液，可使用含有酸和溶劑之混合液，為酸和有機溶劑之混合液較理想，酸和有機溶劑之混合水溶液更理想。

**【0055】**

酸，例如亦可使用無機酸，具體而言，可列舉如：硝酸、鹽酸、乙酸、硫酸、甲酸、及磷酸等。該等可單獨使用或將2種以上組合使用。

**【0056】**

溶劑可使用水溶劑、有機溶劑。

**【0057】**

有機溶劑，可列舉例如：醇、丙酮等。其中，為醇較理想。就醇而言，例如可使用甲醇、乙醇、2-丙醇等。

**【0058】**

混合液中之有機溶劑之混合比率，例如亦能夠以相對於含有酸和溶劑之混合液100體積%，酸為0.1體積%以上且3體積%以下之方式製備。

**【0059】**

藉由酸處理，可溶解去除原料所含之雜質元素、來自煅燒容器之雜質元素、煅燒步驟產生的異相、於粉碎步驟中混入之雜質元素。由於同時也可去除微粉，故可抑制光的散射，且還改善螢光體之光吸收率。亦即，酸處理可洗淨異物等。

#### 【0060】

就酸處理之一例而言，使用酸進行洗淨後，亦可使用有機溶劑進行洗淨，也可使用含有酸和有機溶劑之混合液進行洗淨。此外，亦可使粉碎物分散、浸漬在含有酸之溶液中例如約0.5小時~5小時。

#### 【0061】

(氫氟酸處理步驟)

氫氟酸處理，係對於酸處理步驟後之粉碎物施予氫氟酸處理。

#### 【0062】

氫氟酸處理，就含氟元素之化合物而言，可適當地使用氫氟酸水溶液。

氫氟酸水溶液之濃度之下限，為20質量%以上較理想，25質量%以上更理想，30質量%以上還更理想。另一方面，氫氟酸水溶液之濃度之上限，為40%質量以下較理想，38質量%以下更理想，35質量%以下還更理想。

藉由令氫氟酸水溶液之濃度為上述下限值以上，可在含螢光體之粒子之最表面的至少一部分形成有含 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之被覆部。另一方面，令氫氟酸水溶液之濃度為上述上限值以下，可抑制粒子和氫氟酸的反應過於激烈。

#### 【0063】

粉碎物與氫氟酸水溶液的混合，可利用攪拌器等攪拌手段進行。

上述粉碎物與氫氟酸水溶液之混合時間之下限，為5分鐘以上較理想，10分鐘以上更理想，15分鐘以上更理想。另一方面，上述煅燒物與氫氟酸水溶液之

混合時間之上限，為30分鐘以下較理想，25分鐘以下更理想，20分鐘以下還更理想。

藉由將上述粉碎物與氫氟酸水溶液之混合時間設在上述範圍，可穩定地在含螢光體之粒子之最表面的至少一部份形成有含 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之被覆部。

#### 【0064】

本實施形態中，藉由適當地調整酸處理步驟中之酸及溶劑之種類、酸之濃度、氫氟酸處理步驟中之氫氟酸之濃度、氫氟酸處理之時間、氫氟酸處理後所進行之加熱處理步驟中之加熱溫度及加熱時間等，可形成被覆含螢光體之粒子之表面之被覆部。

#### 【0065】

(加熱處理步驟)

加熱處理，係將氫氟酸處理後之粉碎物在大氣中進行加熱。

#### 【0066】

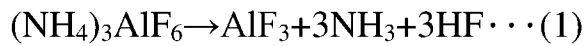
經氫氟酸處理而得到的產物含有 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 作為被覆部時，藉由實施加熱處理步驟，能夠將 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之一部分或全部變更為 $\text{AlF}_3$ 。

#### 【0067】

加熱處理步驟中之加熱溫度之下限，為 $220^\circ\text{C}$ 以上較理想， $250^\circ\text{C}$ 以上更理想。另一方面，上述加熱溫度之上限，為 $380^\circ\text{C}$ 以下較理想， $350^\circ\text{C}$ 以下更理想， $330^\circ\text{C}$ 以下還更理想。

#### 【0068】

藉由令加熱溫度為上述下限以上，可藉由進行下述反應式(1)而使 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 變換為 $\text{AlF}_3$ 。

**【0069】**

另一方面，藉由令加熱溫度為上述上限以下，可良好地維持螢光體之結晶結構並提高發光強度。

**【0070】**

加熱時間之下限，為1小時以上較理想，1.5小時以上更理想，2小時以上還更理想。另一方面，加熱時間之上限，為6小時以下較理想，5.5小時以下更理想，5小時以下還更理想。藉由將加熱時間設在上述範圍內，可確實地使 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 變換為耐濕性更高之 $\text{AlF}_3$ 。

**【0071】**

又，加熱處理步驟宜在大氣中或氮氣環境下實施。藉此，加熱環境之物質本身可不妨礙上述反應式(1)而產生目的之物質。

**【0072】**

以下，針對本實施形態之發光裝置進行說明。

本實施形態之發光裝置，具有表面被覆螢光體粒子及發光元件。

**【0073】**

就發光元件而言，可使用紫外LED、藍色LED、螢光燈之單體或將它們組合使用。發光元件，期望為可發出250nm以上且550nm以下波長之光，其中，為420nm以上且500nm以下之藍色LED發光元件較理想。

**【0074】**

就螢光體粒子而言，除了表面被覆螢光體粒子以外，還可併用擁有其它發光色之螢光體粒子。

就其它發光色之螢光體粒子而言，有藍色發光螢光體粒子、綠色發光螢光體粒子、黃色發光螢光體粒子、橙色發光螢光體粒子、紅色螢光體，可列舉例如 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{CaSc}_2\text{O}_4 : \text{Ce}$ 、 $\beta\text{-SiAlON} : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Sr}、\text{Ca}、\text{Ba})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11} : \text{Ce}$ 、 $\alpha\text{-SiAlON} : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 等。

#### 【0075】

其它之螢光體粒子無特別限制，可因應發光裝置所要求的亮度或演色性等而適當地進行選擇。藉由使表面被覆螢光體粒子和其它發光色之螢光體粒子混合存在，可達成如日光白或燈泡色等各種色溫之白色。

#### 【0076】

就發光裝置之具體例而言，可列舉例如：照明裝置、背光裝置、圖像顯示裝置及信號裝置。

#### 【0077】

發光裝置，藉由具備表面被覆螢光體粒子，可達成高發光強度且同時可提高可靠性。

#### 【0078】

以上，就本發明的實施形態進行描述，但這些僅為本發明的範例，可採用上述以外的各種構成。此外，本發明未受限於上述實施形態，在可達成本發明之目的之範圍內的變化、改良等亦包含在本發明中。

#### [實施例]

#### 【0079】

下列，參照實施例詳細地說明本發明，但本發明並不受限於該等實施例之記載。

## 【0080】

<螢光體粒子之製作>

(比較例1)

[混合步驟]

在大氣中，將AlN(德山股份有限公司製)、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(信越化學工業股份有限公司製)及LiF(富士軟片和光純藥股份有限公司製)進行稱量、混合後，利用網目150μm之尼龍篩將凝集分解破碎，得到預混合物。

將預混合物移動到維持在水分1ppm以下、氧氣1ppm以下之鈍性環境氣體之手套箱中。之後，以化學計量比(a=1、b=1)中a值超過15%且b值超過20%之方式將Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>(Taiheiyo Cement Corporation 製)及Li<sub>3</sub>N(Materion股份有限公司製)稱量後，追加摻合並混合後，再以網目150μm之尼龍篩將凝集分解破碎而得到螢光體之原料混合物。由於Sr及Li在煅燒中容易分散，故摻合了比理論值還多的量。

此處，Al之莫耳比設為3時，Sr之投入量按莫耳比計為1.15，且Eu之投入量按莫耳比計為0.01。相對於前述原料混合物及助熔劑之合計量100質量%，添加了5質量%之LiF。又，Eu如前述，Al之莫耳比設為3時之投入量，按莫耳比計為0.01。

## 【0081】

[煅燒步驟]

然後，將原料混合物填充至附蓋之圓筒型BN製容器(電化股份有限公司製)。

然後，將填充了螢光體之原料混合物之容器從手套箱中取出後，放入附設具備有石墨隔熱材之碳加熱器之電氣爐(富士電波工業股份有限公司製)，實施煅燒步驟。

在煅燒步驟開始時，先暫時將電氣爐內進行脫氣至真空狀態後，從室溫於0.8MPa·G之加壓氮氣環境下開始進行煅燒。電氣爐內之溫度到達1100°C後，維持溫度8小時並持續進行煅燒，之後冷卻至室溫。

#### 【0082】

##### [粉碎步驟]

將得到的煅燒物利用研鉢進行粉碎後，以網目75 $\mu\text{m}$ 之尼龍篩進行分級並回收。

#### 【0083】

##### [酸處理步驟]

對於MeOH(99%)(國產化學股份有限公司製)添加了HNO<sub>3</sub>(60%)(和光純藥股份有限公司製)之混合溶液中加入得到的煅燒物之粉體並攪拌3小時後，進行分級而得到螢光體粉末。

#### 【0084】

##### [氫氟酸處理步驟]

藉由將得到的螢光體粉末添加至30%氫氟酸水溶液中並攪拌15分鐘而實施氫氟酸處理步驟。氫氟酸處理步驟之後，使其全部通過網目45 $\mu\text{m}$ 之篩而分解凝集團塊，得到比較例1之螢光體粒子。

#### 【0085】

##### (比較例2)

對於藉由施予氫氟酸處理後並使其全部通過網目45 $\mu\text{m}$ 之篩來將凝集團塊分解而得之螢光體粉末，在大氣環境下實施200°C、4小時之加熱處理，除此之外，經與比較例1同樣之原料投入量及程序而得到比較例2之螢光體粒子。

**【0086】**

## (實施例1)

對於藉由施予氫氟酸處理後並使其全部通過網目45 $\mu\text{m}$ 之篩來將凝集團塊分解而得之螢光體粉末，在大氣環境下實施250°C、4小時之加熱處理，除此之外，經與比較例1同樣的原料之投入量及程序而得到實施例1之螢光體粒子。

**【0087】**

## (實施例2)

對於藉由施予氫氟酸處理後並使其全部通過網目45 $\mu\text{m}$ 之篩來將凝集團塊分解而得之螢光體粉末，在大氣環境下實施300°C、4小時之加熱處理，除此之外，經與比較例1同樣的原料之投入量及程序而得到實施例2之螢光體粒子。

**【0088】**

## (比較例3)

對於藉由施予氫氟酸處理後並使其全部通過網目45 $\mu\text{m}$ 之篩來將凝集團塊分解而得之螢光體粉末，在大氣環境下實施400°C、4小時之加熱處理，除此之外，經與比較例1同樣的原料之投入量及程序而得到比較例3之螢光體粒子。

**【0089】**

針對實施例1、2、比較例1~3得到的螢光體粒子，藉由使用了Cu-K $\alpha$ 射線之粉末X射線繞射測定(XRD測定)而調查結晶相，確認係具有結晶相皆為 $\text{Sr}_a\text{Li}_b\text{Eu}_c\text{Al}_3\text{N}_{4-d}\text{O}_d$ 表示之組成之螢光體。

**【0090】**

針對得到的螢光體粒子，求出將全結晶相合計之化學組成(亦即， $\text{Sr}_a\text{Li}_b\text{Eu}_c\text{Al}_3\text{N}_{4-d}\text{O}_d$ )之各元素之下標a~d。具體而言，針對Sr、Li、Al及Eu係使用

利用ICP發光分光分析裝置(SPECTRO股份有限公司製，CIROS-120)而得的分析結果，針對O及N係使用利用氧氮分析計(堀場製作所股份有限公司製，EMGA-920)而得之分析結果，並算出下標a~d。

各螢光體粒子之a~d之數值如表1所示。

### 【0091】

(利用X射線繞射法進行分析)

針對得到的螢光體粒子，使用X射線繞射裝置(Rigaku Corporation製UltimaIV)且使用Cu-K $\alpha$ 射線，並依據下述測定條件進行X射線繞射圖案測定。此外，由得到的X射線繞射圖案確認螢光體粒子之結晶結構。

(測定條件)

X射線光源：Cu-K $\alpha$ 射線( $\lambda=1.54184\text{\AA}$ )，

輸出設定：40kV·40mA

光學系：集中法

檢測器：半導體檢測器

測定時光學條件：發散光柵=2/3°

散射光柵=8mm

受光光柵=開放

繞射峰部之位置=2 $\theta$ (繞射角)

測定範圍：2 $\theta=20^\circ\sim 70^\circ$

掃描速度：2度(2 $\theta$ )/sec，連續掃描

掃描軸：2 $\theta/\theta$

試樣製備：將粉末狀之螢光體粒子承載於樣品固定架。

峰部強度係進行了背景校正而得到的值。

#### 【0092】

實施例1、2、及比較例3中， $2\theta$ 在 $24.5^\circ$ 以上且 $25.5^\circ$ 以下之範圍確認到對應 $\text{SrAlF}_5$ 之峰部(最大峰部A)。比較例1、2中，未確認到對應 $\text{SrAlF}_5$ 之峰部。

實施例1、2、及比較例1~3中， $2\theta$ 在 $36.5^\circ$ 以上且 $37.5^\circ$ 以下之範圍確認到對應 $\text{SLAN}$ 之峰部(最大峰部B)。

算出令最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時之 $I_A/I_B$ 。結果如表1所示。

#### 【0093】

此外，針對實施例1、2、及比較例3， $2\theta$ 在 $14^\circ$ 以上且 $15^\circ$ 以下之範圍內確認到對應 $\text{AlF}_3$ 之峰部。針對比較例1， $2\theta$ 在 $16.5^\circ$ 以上且 $17.5^\circ$ 以下之範圍內確認到對應 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之峰部。比較例1則觀察到對應 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 之小峰部。

#### 【0094】

(利用XPS進行表面分析)

針對得到的螢光體粒子，實施利用XPS所為之表面分析。

針對實施例1、2、及比較例1，可確認螢光體粒子之最表面中存在有Al及F，且Al和F共價鍵結。

#### 【0095】

藉由利用XPS所為之表面分析結果及利用上述X射線繞射法所為之分析，顯示了下述內容。

實施例1及實施例2，係螢光體粒子之最表面之至少一部分由 $\text{AlF}_3$ 構成之表面被覆螢光體粒子。

比較例1之螢光體粒子，則係螢光體粒子之最表面之至少一部分由 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 構成之表面被覆螢光體粒子。

## 【0096】

[表1]

		單位	比較例 1	比較例 2	實施例 1	實施例 2	比較例 3
加熱處理		°C	無	200	250	300	400
螢光體粒子 之組成 (莫耳比)	a		1.02	1.02	1.02	1	1.01
	b		0.99	0.98	0.98	0.97	0.97
	c		0.008	0.009	0.008	0.008	0.008
	d		0.34	0.11	0.08	0.07	0.15
	d/(a+d)		0.25	0.10	0.07	0.07	0.13
被覆部			$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	無	$\text{AlF}_3$	$\text{AlF}_3$	※
繞射峰部	來自 $\text{SrAlF}_5$ 之螢光強度 $I_A$		—	—	5.7	6.5	12.5
	來自 SLAN 之螢光強度 $I_B$		100	100	100	100	100
	$I_A/I_B$		—	—	0.057	0.065	0.125
波長 300nm 之漫反射率		%	76	77	75	73	69
於峰部波長之漫反射率		%	93	94	93	89	86
640~670nm 範圍之峰部波長之半高寬		nm	55	56	55	54	53
CIE x 值			0.711	0.712	0.711	0.709	0.709
螢光強度比	$I_{100}/I_0$	%	45	96	97	100	85
	$I_{200}/I_0$	%	※	92	96	99	76

## 【0097】

表1中，「-」意指無法獲得，「※」意指沒有實施。

## 【0098】

針對得到的螢光體粒子，基於以下之評價項目進行評價。

## 【0099】

(漫反射率)

漫反射率係利用將積分球裝置(ISV-469)安裝至日本分光股份有限公司製紫外可見分光光度計(V-550)而進行測定。使用標準反射板(spectralon)進行基線校正，並安裝上填充有所得到的螢光體粒子之固體試樣固定架，進行對於300nm及峰部波長之光之漫反射率的測定。

**【0100】**

(發光特性)

色度 $x$ 係利用分光光度計(大塚電子股份有限公司製MCPD-7000)進行測定，並利用下列程序而算出。

填充得到的螢光體粒子俾使凹型光析管之表面成為平滑，再安裝上積分球。利用光纖將從發光光源(Xe燈)分光出455nm波長之藍色單色光導入至此積分球。將此藍色單色光作為激發光源照射螢光體之試樣，進行試樣之螢光光譜測定。

從得到的光譜資料求出峰部波長及峰部之半高寬。

此外，色度 $x$ 係從螢光光譜資訊之465nm至780nm之範圍之波長區域資訊，依據JIS Z 8724：2015，算出JIS Z 8781-3：2016規定之XYZ色彩系統中之CIE色度座標 $x$ 值(色度 $x$ )。

**【0101】**

(高溫高濕試驗前後之發光強度比)

針對實施例1、2、比較例1~3得到的螢光體粒子，藉由下述程序而測定高溫高濕試驗開始前之發光強度( $I_0$ )。

然後，在60°C、90%RH之環境下，載置100小時或200小時(高溫高濕試驗)。

100小時之高溫高濕試驗後之發光強度( $I_{100}$ )、200小時之高溫高濕試驗後之發光強度( $I_{200}$ )係藉由下述程序進行測定。

利用得到的測定值並由下式： $I_{100}/I_0(\%)$ 、 $I_{200}/I_0(\%)$ 算出發光強度比。發光強度比之結果如表1所示。

**【0102】**

·發光強度之測定程序

使用經玫瑰紅B(Rhodamine B)及副標準光源進行校正的分光螢光光度計(日立先端科技股份有限公司製，F-7000)，測定螢光體粒子之發光強度。又，使用附屬在分光螢光光度計之固體試樣固定架並使用激發波長455nm之螢光光譜。

各實施例及各比較例之螢光體粒子之螢光光譜之峰部波長為656nm。將螢光光譜之峰部波長的強度值作為螢光體粒子之發光強度。

【0103】

實施例1、2之螢光體粒子，與比較例1~3相比，顯示出抑制高溫高濕試驗後之發光強度的降低之結果。因此，依據實施例1、2之螢光體粒子，可達成高溫高濕環境下之發光強度特性優異之表面被覆螢光體粒子。

【0104】

本申請案係主張以在2019年5月31日提申之日本申請案特願2019-102122號為基礎之優先權，並將其揭示之全部內容援引於此。

**【發明申請專利範圍】****【請求項1】**

一種表面被覆螢光體粒子，包含：

含螢光體之粒子、及

被覆該粒子表面之被覆部；

該螢光體具有通式 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ 表示之組成，惟 $M^1$ 係選自於由Sr、Mg、Ca及Ba中之1種以上之元素， $M^2$ 係選自於由Li、Na及K中之1種以上之元素， $M^3$ 係選自於由Eu、Ce及Mn中之1種以上之元素，該a、b、c、及d符合下列各式；

$$0.850 \leq a \leq 1.150$$

$$0.850 \leq b \leq 1.150$$

$$0.001 \leq c \leq 0.015$$

$$0 < d \leq 0.40$$

$$0 < d/(a+d) < 0.30$$

該被覆部構成該粒子之最表面之至少一部分，且含有 $AlF_3$ ，

令使用Cu-K $\alpha$ 射線進行測定而得到的該表面被覆螢光體粒子之X射線繞射圖案中， $2\theta$ 在 $23^\circ$ 以上且 $26^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部A之發光強度為 $I_A$ 、 $2\theta$ 在 $36^\circ$ 以上且 $39^\circ$ 以下之範圍內的最大峰部B之發光強度為 $I_B$ 時，

$I_A$ 、 $I_B$ 符合 $I_A/I_B \leq 0.10$ 。

**【請求項2】**

如請求項1之表面被覆螢光體粒子，其中，該 $M^1$ 至少包含Sr，該 $M^2$ 至少包含Li，該 $M^3$ 至少包含Eu。

**【請求項3】**

如請求項1或2之表面被覆螢光體粒子，其中，

對於波長300nm的光照射之漫反射率為56%以上，對於螢光光譜之峰部波長的光照射之漫反射率為80%以上。

**【請求項4】**

如請求項1或2之表面被覆螢光體粒子，其以波長455nm之藍光進行激發時，峰部波長落在640nm以上且670nm以下之範圍內，半高寬為45nm以上且60nm以下。

**【請求項5】**

如請求項1或2之表面被覆螢光體粒子，其以波長455nm之藍光進行激發時，發光色之色純度在CIE-xy色度圖中，x值符合 $0.680 \leq x < 0.735$ 。

**【請求項6】**

一種發光裝置，具有：如請求項1至5中任一項之表面被覆螢光體粒子、及發光元件。