



(21) 申請案號：101100885 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 10 日
 (51) Int. Cl. : C01B21/072 (2006.01) C09K11/77 (2006.01)
 (30) 優先權：2011/01/26 日本 2011-014269
 (71) 申請人：電化股份有限公司 (日本) DENKA COMPANY LIMITED (JP)
 日本
 (72) 發明人：野野垣良三 NONOGAKI, RYOZO (JP)；野見山智宏 NOMIYAMA, TOMOHIRO
 (JP)；川越美滿 KAWAGOE, MITSURU (JP)；山田鈴彌 YAMADA, SUZUYA (JP)
 (74) 代理人：丁國隆；黃政誠
 (56) 參考文獻：
 TW 200835776 US 2010/0237767A1
 審查人員：廖學章
 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：11 共 34 頁

(54) 名稱

α 型矽鋁氮氧化物、發光裝置及其用途

α -SIALON, LIGHT EMITTING DEVICE AND USE THEREOF

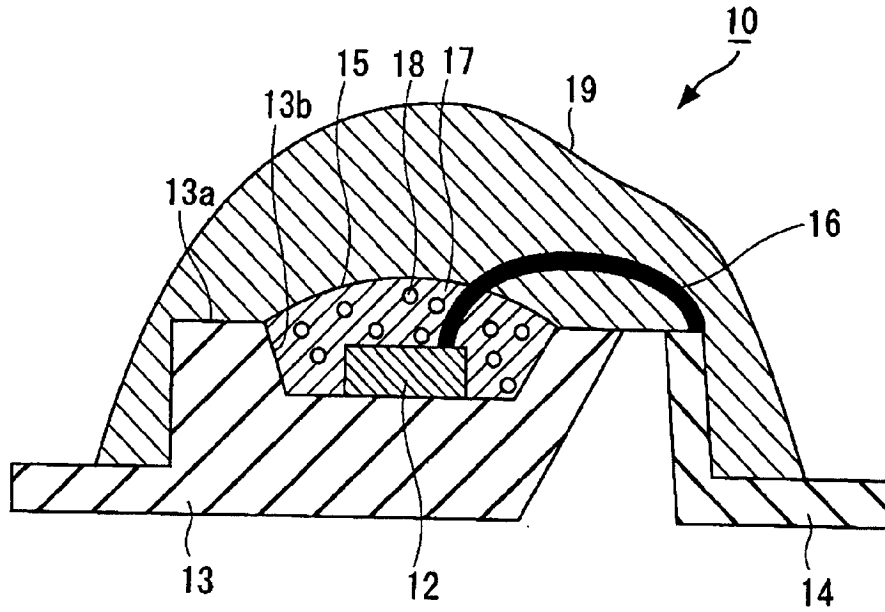
(57) 摘要

本發明提供一種可實現白色 LED 等發光裝置之高亮度化之將 Eu 活化的 α 型矽鋁氮氧化物、及發光裝置。 α 型矽鋁氮氧化物係以選自由一般式： $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中，M 為 Li、Mg、Ca、Y 及鑷族元素 (除了 La 與 Ce 以外) 所成群組的至少含有 Ca 的 1 種以上的元素) 所示，且由使 Eu 固溶的 α 型矽鋁氮氧化物所成； α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之 50% 面積平均直徑為 $5\mu m$ 以上，較佳為前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之 50% 面積平均直徑對二次粒子之 50% 面積平均直徑的比為 0.56 以上。發光裝置 10 係包含發光光源 12 及波長轉換構件 15；波長轉換構件 15 係含有吸收由發光光源 12 所發生之近紫外光至藍色光，而發生黃~橙色光的 α 型矽鋁氮氧化物 18。

The present invention provides an Eu-activated α -SiAlON capable of achieving high-luminance light emitting device such as white LED, and a light emitting device. The α -SiAlON is represented by the general formula: $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (wherein M represents at least one or more elements comprising Ca selected from the group consisting of Li, Mg, Ca, Y and lanthanide metals (except La and Ce), and consists of α -SiAlON having Eu²⁺ that is present in a solid solution form, wherein the 50% area-average diameter of primary particle of α -SiAlON is $5\mu m$ or more and the ratio of 50% area-average diameter of primary particle to 50% area-average diameter of second particle of α -SiAlON is 0.56 or more preferably. A light emitting device 10 comprises of a light source 12 and a wavelength conversion member 15. The wavelength conversion member 15 comprises a α -SiAlON 18 which absorbs blue light from near-ultraviolet light generated from the light source 12 to generate yellow-orange light.

指定代表圖：

第 2 圖



符號簡單說明：

10 . . . 發光裝置

12 . . . 發光光源

(LED 晶片)

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 . . . 接合導線

17 . . . 封裝樹脂

18 . . . 螢光體(α 型
矽鋁氮氧化物)

19 . . . 帽蓋

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於作為螢光體所被利用的 α 型矽鋁氮氧化物、利用其之發光裝置、照明裝置、訊號機、液晶面板、及影像顯示裝置。

【先前技術】

就氮化物、氮氧化物螢光體而言，已知特定的稀土類元素經活化後的 α 型矽鋁氮氧化物係具有有用的螢光特性，適用於白色LED等。 α 型矽鋁氮氧化物係 α 型氮化矽結晶的Si-N鍵結部分被Al-N鍵結與Al-O鍵結所置換，為了保持電氣中性，具有在結晶晶格間，特定的元素(Ca及Li、Mg、Y、或除了La與Ce以外的鑰族元素金屬)侵入固溶於晶格內的構造。藉由將進行侵入固溶的元素的一部分形成為作為發光中心的稀土類元素而呈現螢光特性。其中亦使Ca固溶，將其一部分以Eu置換後的 α 型矽鋁氮氧化物螢光體係在紫外光～藍色區域之範圍寬廣的波長範圍較為有效率地被激發，而顯示黃～橙色發光。就使如上所示之 α 型矽鋁氮氧化物的螢光特性更加提升的嘗試而言，已提出例如藉由分級處理，來選別具有特定平均粒徑的 α 型矽鋁氮氧化物(專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2009-96882號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明之目的在提供一種具有更高發光效率的 α 型矽鋁氮氧化物，以及利用該 α 型矽鋁氮氧化物之可高效率發光的發光裝置等。

[解決課題之手段]

本發明之 α 型矽鋁氮氧化物係以選自由一般式： $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中，M為Li、Mg、Ca、Y及鑰族元素(除了La與Ce以外)所成群組的至少含有Ca的1種以上的元素)所示之 α 型矽鋁氮氧化物， α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑為 $5\mu\text{m}$ 以上。

較佳為 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比為0.56以上。

較佳為 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子中之一一次粒子之平均個數為2.5以下。

較佳為 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之10%面積平均直徑為 $3\mu\text{m}$ 以上。

較佳為 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比為0.65以上。

較佳為 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑(50%體積平均直徑)為 $13\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。

本發明之發光裝置係包含發光光源與波長轉換構件，波長轉換構件係含有吸收由發光光源所發生之近紫外光至藍色光而發生螢光的螢光體，螢光體為上述 α 型矽鋁氮氧化物。

在螢光體，除了前述 α 型矽鋁氮氧化物以外，以含有使Eu固溶的 β 型矽鋁氮氧化物為佳。或者，除了前述 α 型

矽鋁氮氧化物以外，以含有使Eu固溶的 β 型矽鋁氮氧化物及 CaAlSiN_3 為佳。

就發光裝置中的發光光源而言，以發生 $300\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 的波長的光的LED晶片為佳。

本發明亦關於具有上述發光裝置的照明裝置、訊號機、液晶面板及影像顯示裝置。就訊號機而言，有配置在十字路口的交通訊號機、汽車或自動二輪車的方向指示器等；就影像顯示裝置而言，係有在液晶面板顯示影像的影像顯示裝置、在螢幕顯示影像的投影機等。

[發明之效果]

藉由本發明，可提供具有高發光效率的 α 型矽鋁氮氧化物，且可提供具有高發光效率的發光裝置、照明裝置、訊號機、液晶面板、及影像顯示裝置。

藉由本發明之發光裝置，由於使用前述可實現高發光效率的 α 型矽鋁氮氧化物，因此可提供高亮度的發光裝置。

【實施方式】

[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。

(α 型矽鋁氮氧化物)

本發明之實施形態之 α 型矽鋁氮氧化物係以選自由一般式： $(\text{M})_x(\text{Eu})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$ (其中，M為Li、Mg、Ca、Y及鑰族元素(除了La與Ce以外)所成群組的至少含有Ca的1種以上的元素)所示之 α 型矽鋁氮氧化物， α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑

為 $5\mu\text{m}$ 以上。

α 型矽鋁氮氧化物的固溶組成係以藉由上述一般式中的 x 與 y 及附隨於此的 Si/Al 比或 O/N 比所決定的 m 與 n 來表示。尤其就 M 而言，若使用 Ca ， α 型矽鋁氮氧化物在範圍寬廣的組成範圍內呈安定化，將其一部分以作為發光中心的 Eu 加以置換，藉此以紫外光～藍色之範圍寬廣的波長範圍的光予以激發，可得呈現黃～橙色之可見發光的螢光體。

一般的 α 型矽鋁氮氧化物由於不同於 α 型矽鋁氮氧化物的第二結晶相或不可避免地存在的非晶質相，因此無法藉由組成分析等來嚴謹規定固溶組成。就 α 型矽鋁氮氧化物的結晶相而言，以 α 型矽鋁氮氧化物單相為佳，亦可含有作為其他結晶相的 β 型矽鋁氮氧化物、氮化鋁或其類多型 (polytypoid) 等。

就 α 型矽鋁氮氧化物之製造方法而言，係有將由氮化矽、氮化鋁及侵入固溶元素的化合物所構成的混合粉末在高溫的氮氣環境中加熱而使其起反應的方法。在加熱步驟中，構成成分的一部分形成液相，物質在該液相移動，藉此生成 α 型矽鋁氮氧化物固溶體。合成後之 α 型矽鋁氮氧化物係複數等軸狀的一次粒子進行燒結而形成塊狀的二次粒子。本發明中的一次粒子係指粒子內的結晶方位相同，且可單獨存在的最小粒子。

本發明人等係研究發光特性與粒子性狀的關係，獲得可藉由 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之 50% 面積平均直徑或 10% 面積平均直徑 (以下將該等統稱為面積平均直

徑)來控制發光強度的發現，而完成本發明。

首先說明 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之面積平均直徑。假設 α 型矽鋁氮氧化物的各個一次粒子，亦即單結晶粒子有依剖面積由小而大的順序為 C_{A1} 、 C_{A2} 、 C_{A3} 、...、 C_{Ai} 、...、 C_{Ak} 的方式所排列的一次粒子的總體。在此所稱的一次粒子意指所有單結晶粒子，未區別地包含複數的一次粒子彼此透過粒界進行燒結而構成二次粒子者、及未構成二次粒子者。當將該一次粒子之總體的剖面積合計($C_{A1}+C_{A2}+C_{A3}+\dots+C_{Ai}+\dots+C_{Ak}$)設為100%來求出累積曲線時，將由相當於該累積曲線之10%、50%之點的一次粒子的剖面積(s_{10} 、 s_{50})所計算出的一次粒徑，分別設為一次粒子之10%面積平均直徑、50%面積平均直徑。

關於 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之面積平均直徑，亦可與上述同樣地進行說明。亦即，假設 α 型矽鋁氮氧化物的一次粒子進行燒結所形成的二次粒子係有依剖面積由小而大的順序為 C_{B1} 、 C_{B2} 、 C_{B3} 、...、 C_{Bi} 、...、 C_{Bk} 的方式所排列的二次粒子的總體。將該二次粒子之總體的剖面積合計($C_{B1}+C_{B2}+C_{B3}+\dots+C_{Bi}+\dots+C_{Bk}$)設為100%而求出累積曲線時，將由相當於該累積曲線之10%、50%之點的二次粒子的剖面積(S_{10} 、 S_{50})所計算出的二次粒徑，分別設為二次粒徑的10%面積平均直徑、50%面積平均直徑。

接著，說明用以求出一次粒子及二次粒子之面積平均直徑的具體方法。在求出面積平均直徑時，必須測定一次粒子及二次粒子之剖面積，且關於各個作成累積曲

線。粒子之剖面積係利用電子後方散射繞射像法(Electron backscatter diffraction, 以下亦稱為EBSD法)來進行測定。第1圖係顯示EBSD法之測定所使用之裝置之構成的模式圖。如第1圖所示, EBSD法所使用的裝置1係由在掃描型電子顯微鏡2附加有電子後方散射繞射像法測定裝置3的裝置所構成。掃描型電子顯微鏡2係由: 鏡筒部2A、載置試料4的載台部2B、載台控制部2C、電子線掃描部2D、控制用電腦2E等所構成。電子後方散射繞射像法測定裝置3係由: 用以檢測電子線5被照射在試料4而發生且朝向後方散射的電子6的螢光螢幕7; 對該螢光螢幕7的螢光影像進行攝像的攝像機8; 及進行未圖示之電子後方散射繞射像的資料取得及解析的軟體等所構成。

使用該裝置, 對試料4的 α 型矽鋁氮氧化物照射電子線而產生與結晶構造和結晶面對應的電子散射, 將該電子散射型式的形狀藉由軟體進行解析。更具體而言, 識別各個螢光體的粒子中的結晶方位, 藉由影像解析, 求出可按各個結晶方位作區別之一次粒子之剖面積。此時另外使用與計算出一次粒子之面積平均直徑為相同的EBSD影像, 求出複數的一次粒子彼此透過粒界進行燒結的二次粒子之剖面積。

接著, 由所得的剖面積, 如上所述作成累積曲線, 求出相當於10%、50%之點的一次粒子的剖面積 S_{10} 、 S_{50} , 使用該等, 由下式(1)、(2), 計算出相當於經圓周換算時之直徑之一次粒子之10%面積平均直徑及50%面積平均直徑。

$$\text{一次粒子之10\%面積平均直徑} = 2 \times (s_{10}/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{一次粒子之50\%面積平均直徑} = 2 \times (s_{50}/\pi)^{1/2} \quad (2)$$

同樣地，由所得的剖面積，如上所述作成累積曲線，求出相當於10%、50%之點的二次粒子的剖面積 S_{10} 、 S_{50} ，使用該等，由下式(3)、(4)，計算出相當於經圓周換算時之直徑之二次粒子之10%面積平均直徑及50%面積平均直徑。

$$\text{二次粒子之10\%面積平均直徑} = 2 \times (S_{10}/\pi)^{1/2} \quad (3)$$

$$\text{二次粒子之50\%面積平均直徑} = 2 \times (S_{50}/\pi)^{1/2} \quad (4)$$

具有前述一次粒子之面積平均直徑愈小，則存在於晶粒界的雜質愈增加，同時結晶性愈降低，且發光效率愈降低的傾向。本發明之一次粒子之50%面積平均直徑為 $5\mu\text{m}$ 以上。此外，一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比愈大，則二次粒子內的一次粒子間的粒界面積的比例愈小，發光效率愈大。較佳之一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比為0.56以上。

此外，二次粒子中之一一次粒子之平均個數愈少，則發光效率愈大。該一次粒子數對二次粒子數的比，係藉由計數藉EBSD法所得之 α 型矽鋁氮氧化物之影像內之二次粒子的個數、及構成二次粒子之一一次粒子的個數，取得一次粒子數對二次粒子數的比而進行計算。二次粒子中之一一次粒子之平均個數較佳為2.5以下。

一次粒子之10%面積平均直徑愈小，包含愈多一次粒徑較小者。若一次粒徑較小者較多時，晶粒界的比例

會增加，並且光的散射會增加，發光效率會降低。因此，較佳之一次粒子之10%面積平均直徑為 $3\mu\text{m}$ 以上。此外，一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比愈大，二次粒子內之一次粒子間的粒界面積的比例愈小，發光效率愈大。較佳之一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比為0.65以上。

一次粒子之面積平均直徑的控制係除了原料粉的組成、添加在原料粉之預先合成的 α 型矽鋁氮氧化物粉末的粒徑及添加量以外，可藉由加熱處理條件、合成物的粉碎條件等來進行。一次粒子之面積平均直徑的上限係配合後述二次粒子之大小的上限而自然地決定。

為了使 α 型矽鋁氮氧化物的發光強度更加提升，若將 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑設為 $13\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下即可。D50係體積基準之積算分率中的50%粒徑(50%體積平均直徑)。

前述 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑若太大時，在應用於白色LED等發光裝置時，會有樹脂中的分散狀態不佳，而發生亮度降低或顏色不均的傾向。因此， α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下，尤佳為 $20\mu\text{m}$ 以下。相反地， α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑若太小時，會有螢光體本身的發光效率降低、或因光散射而使發光裝置的亮度降低的傾向。因此D50粒徑較佳為 $13\mu\text{m}$ 以上。

α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之D50粒徑的控制係

可利用粉碎或分級來進行、或可在放入水中來去除粒徑小而不易沈積的二次粒子的步驟中進行。

本發明之 α 型矽鋁氮氧化物係尤其以近紫外光至藍色光有效率地予以激發，呈現在590~630nm的波長區域具有峰值的發光特性，因此作為以近紫外光或藍色LED為發光光源的發光裝置用的黃~橙螢光體極為優異。因此，本發明之 α 型矽鋁氮氧化物係單獨或與其他螢光體組合而可適於使用在各種發光元件，尤其以紫外光LED晶片或藍色LED晶片為光源的白色LED。

(α 型矽鋁氮氧化物之製造方法)

以下說明本發明之 α 型矽鋁氮氧化物之製造方法。 α 型矽鋁氮氧化物係在合成過程中，主要原料粉末的一部分起反應而形成液相，各元素透過該液相而移動，藉此進行固溶體形成與粒成長。就鈣原料而言，使用氮化鈣所合成之含氧率低的 α 型矽鋁氮氧化物係可進行高濃度的鈣的固溶。尤其若Ca固溶濃度較高時，可得在相較於使用氧化物原料之習知組成為較高波長側(590nm以上)具有發光峰值波長的螢光體。具體而言，在前述一般式中，以 $x+y > 1.5$ 為佳。亦可將Ca的一部分置換成Li、Mg、Y及鑰族元素(除了La與Ce以外)，來進行發光頻譜的微調整。

就上述以外的原料粉末而言，係有氮化矽、氮化鋁及Eu化合物。就Eu化合物而言，係有氧化鎔、在加熱後成為氧化鎔的化合物、及氮化鎔，較佳為以可減少系統內之氧量的氮化鎔為佳。

若將預先合成的 α 型矽鋁氮氧化物粉末添加在適量原料粉末，其成為粒成長的基點，可得短軸徑較大的 α 型矽鋁氮氧化物，藉由改變所添加的 α 型矽鋁氮氧化物的形態，可控制粒形狀。

就前述將各原料加以混合的方法而言，係有作乾式混合的方法、在不曾與原料各成分實質上起反應的惰性溶媒中進行濕式混合後將溶媒去除的方法。就混合裝置而言，係有V型混合機、搖擺式混合機、球磨機、振動磨機。關於在大氣中呈不安定的氮化鈣的混合，由於其加水分解或氧化會影響合成品特性，因此以在惰性氣體環境的手套箱內進行為佳。

將混合而得的粉末(以下僅稱為原料粉末)填充在與原料及所合成的螢光體之反應性低的材質的容器，例如氮化硼製容器內，在氮氣環境中，在 $1650\sim 1850^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍加熱預定時間，藉此獲得 α 型矽鋁氮氧化物螢光體。

藉由將加熱處理的溫度設為 1650°C 以上，可抑制未反應生成物的殘餘量，可使一次粒子充分成長，藉由設為 1850°C 以下，可抑制明顯的粒子間的燒結。

對容器內填充原料粉末，由在加熱中抑制粒子間燒結的觀點來看，以加大容積為佳。具體而言，在填充於原料粉末之容器時，以將堆積密度設為 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下為佳。

加熱處理中的加熱時間係形成為不會發生：存在多數未反應物、或一次粒子成長不足、或發生粒子間的燒

結等不良情形的時間範圍，以2小時以上24小時以下為佳。

藉由上述步驟，生成外形為錠狀之 α 型矽鋁氮氧化物。將該錠狀的 α 型矽鋁氮氧化物，藉由利用軋碎機、研鉢粉碎、球磨機、振動磨機、噴射磨機等粉碎機所為之粉碎步驟；及該等粉碎處理後的篩分級步驟，而得經調整二次粒子之D50粒徑的 α 型矽鋁氮氧化物的粉末。此外，藉由在去除分散在水溶液中而粒徑小而不易沈積的二次粒子的步驟中進行，可調整二次粒子之D50粒徑。

(發光裝置)

一面參照第2圖，一面說明本發明之實施形態之發光裝置。第2圖係以模式顯示使用 α 型矽鋁氮氧化物之本發明之發光裝置10之構造的剖面圖。如第2圖所示，本發明之發光裝置10係由：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作電性相連的接合導線16；及覆蓋該等的合成樹脂製帽蓋19所形成。波長轉換構件15係具有：螢光體18、及將螢光體18分散的封裝樹脂17。

在第1引線框架13的上部13a形成有發光二極體晶片裝載用的凹部13b作為發光光源12。凹部13b係具有孔徑由其底面朝向上方逐漸擴大的大致漏斗形狀，並且凹部13b的內面形成為反射面。在該反射面的底面晶粒接合有發光光源12的下面側的電極。形成在發光光源12之上方的另一方電極係透過接合導線16而與第2引線框架14的

表面相連接。

就發光光源12而言，係可使用各種LED晶片，尤其較佳為發生300nm~500nm的光作為近紫外光至藍色光的波長的LED晶片。

就發光裝置1的波長轉換構件15所使用的螢光體18而言，除了本發明之 α 型矽鋁氮氧化物以外，可使用鎔、鈾、鋇、鈦、鈣固溶的 β 型矽鋁氮氧化物、 CaAlSiN_3 、YAG的單體或混合體。藉由併用該等，可進行發光裝置10的光波長控制。

本發明之 α 型矽鋁氮氧化物係藉由照射300nm以上500nm以下的波長的近紫外光或可見光作為激發源，而具有在590nm以上630nm以下之範圍的波長具有峰值的黃~橙色的發光特性。因此，就發光光源12而言，使用近紫外光LED晶片或藍色LED晶片；就螢光體18而言，使用本發明之 α 型矽鋁氮氧化物、或將本發明之 α 型矽鋁氮氧化物、及波長為600nm以上700nm以下的紅色發光螢光體、藍色發光螢光體、綠發光螢光體的單體或混合體加以組合使用，藉此可得白色光。

本發明中的發光裝置10的發光色亦可藉由調整作為螢光體18所摻合的螢光體的發光波長或摻合比，來變更為電燈泡色等之白色光以外的顏色。

本發明之發光裝置10由於作為螢光體18所使用的 α 型矽鋁氮氧化物的發光效率高，因此具有高發光強度。

[實施例]

以下一面參照表1，一面詳加說明本發明之實施例。

[表 1]

		單位	實施例				比較 例1	
			1	2	3	4		
構成	一次粒子之50%面積平均直徑：D1 ₍₅₀₎	μm	5.7	7.7	11.7	11.9	4.8	
	二次粒子之50%面積平均直徑：D2 ₍₅₀₎	μm	9.5	13.4	18.5	21.5	8.8	
	D1 ₍₅₀₎ /D2 ₍₅₀₎			0.60	0.57	0.63	0.55	0.55
	一次粒子之10%面積平均直徑：D1 ₍₁₀₎	μm	3.0	4.0	5.8	5.9	2.7	
	二次粒子之10%面積平均直徑：D2 ₍₁₀₎	μm	4.4	6.1	7.2	8.4	4.2	
	D1 ₍₁₀₎ /D2 ₍₁₀₎			0.68	0.66	0.81	0.70	0.64
	二次粒子中之一次粒子的平均個數			2.0	2.0	2.1	2.8	2.6
	二次粒子之50%面積平均直徑：D50	μm	13.5	17.7	14.1	16.4	11.6	
評估	發光效率	%	66.6	69.1	66.5	64.2	60.9	
	發光峰值波長	μm	597	596	598	598	599	

< 實施例 1 >

(α型矽鋁氮氧化物之合成)

就原料粉末的摻合組成而言，將α型氮化矽粉末(電氣化學工業股份有限公司製NP400級)53.4質量%、氮化鋁粉末(Tokuyama股份有限公司製F級)19.3質量%、氧化鎘粉末(信越化學工業公司製RU級)0.9質量%、二次粒子之D50為12.1μm之預先合成的α型矽鋁氮氧化物添加粉末設為15.0重量%，對該等混合物，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，使其全部通過篩孔150μm的不銹鋼製篩而得預備混合粉末。

將該預備混合粉末放入至氮氣環境下的手套箱內，與高純度化學研究所公司製的氮化鈣粉末加以混合。混合比係形成為預備混合粉末：氮化鈣粉末=88.6：11.4質量比。之後，在相同的手套箱內，通過篩孔250μm的不銹鋼製篩而得原料混合粉末之後，將該原料混合粉末120g填充在內部容積為0.4公升之附蓋的圓筒型氮化硼

製容器(電氣化學工業公司製N-1級)。

將該原料混合粉末連同容器利用碳加熱器的電氣爐在大氣壓氮氣環境中，以1800℃進行16小時的加熱處理。原料混合粉末所含有的氮化鈣係容易在空氣中加水分解，因此填充有原料混合粉末的氮化硼製容器係在由手套箱取出後，迅速安置在電氣爐，立即進行真空排氣，防止氮化鈣的反應。

合成物係以研鉢輕微裂解，使其全部通過篩孔150 μm 的篩而得螢光體粉末。對該螢光體粉末，藉由使用CuK α 線的粉末X線繞射測定(X-ray Diffraction，以下稱為XRD測定)，來調查結晶相，結果所存在的結晶相為 α 型矽鋁氮氧化物單相。

(以EBSD所求出之10%面積平均直徑、及50%面積平均直徑)

使用EBSD法來測定實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之10%面積平均直徑、及50%面積平均直徑。就EBSD法而言，使用在掃描型電子顯微鏡(日本電子公司製FE-SEM、JSM-7001F型)2附加有電子後方散射繞射像法測定裝置(EDAX-TSL公司製OIM裝置)3的裝置來進行測定。

具體而言，對實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物照射電子線而產生與結晶構造和結晶方位相對應的散射，將該散射型式的形狀藉由軟體(EDAX-TSL公司製OIM，Ver5.2)進行解析而識別出各個螢光體粒子中的結晶方位。此外，將在各個結晶方位的粒子形狀進行影像解析，由前述

(1)至(4)式來計算出一次粒子之10%面積平均直徑、50%面積平均直徑、及二次粒子之10%面積平均直徑、50%面積平均直徑。此外，由所得的影像來計算出二次粒子中之一次粒子之平均個數。

將利用EBSD法所求出的結晶方位的測定條件顯示如下。

加速電壓：15kV

作動距離：15mm

試料傾斜角度：70°

測定區域：80 μ m \times 200 μ m

步幅(step size)：0.2 μ m

測定時間：50msec/級(step)

資料點數：約400,000點

(影像解析)

在進行影像解析時，藉由由第3圖之掃描型電子顯微鏡像(SEM像，電子的加速電壓為15kV，倍率為500倍)所示之實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物，製作第4圖的EBSD像來進行。在第4圖中，結晶方位相同部分以單一色區域表示，該單一色區域相當於一次粒子。作為解析對象的一次粒子數量愈多，統計上的解析精度愈為提升。若一次粒子數量為3000個以上，可得解析充分資料。藉由該影像解析所求出的實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑及10%面積平均直徑如表1所示，分別為5.7 μ m及3.0 μ m。一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比及一次粒子之10%面積

平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比分別為0.60及0.68，二次粒子中之一次粒子之平均個數為2.0。

(D50)

將實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子之粒度分布藉由雷射繞射散射法進行測定，求出D50。實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物的D50為13.5 μm 。

(發光峰值波長)

以凹型單元(cell)的表面成為平滑的方式填充實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物，且安裝積分球。使用光纖，將由發光光源(Xe燈)分光成455nm的波長的單色光導入至該積分球。將該單色光作為激發源，照射在 α 型矽鋁氮氧化物，使用分光光度計(大塚電子公司製，MCPD-7000)，進行試料的螢光頻譜測定而求出發光峰值波長。發光峰值波長為實施例1的峰值波長，如表1所示，為597nm。

(發光效率)

使用相同測定器，將反射率為99%的標準反射板(Labsphere公司製，商品名「Spectralon」)安置在試料部，測定出波長455nm之激發光的頻譜。此時，由450~465nm的波長範圍的頻譜計算出激發光光子數(Q_{ex})。接著，將 α 型矽鋁氮氧化物安置在試料部，由所得的頻譜資料計算出發光光子數(Q_{em})。發光光子數係在465~800nm的範圍內計算出。由所得之三種光子數求出發光效率($=Q_{em}/Q_{ex} \times 100$)。以波長455nm的藍色光激發時的發光效率為66.6%。

< 實施例 2 >

就實施例 2 之 α 型矽鋁氮氧化物的原料粉末的摻合組成而言，使用 α 型氮化矽粉末 44.0 質量%、氮化鋁粉末 15.9 質量%、氧化鎔粉末 0.8 質量%、將二次粒子之 D50 為 $13.5\mu\text{m}$ 之預先合成的 α 型矽鋁氮氧化物添加粉末設為 30.0 重量%的預備混合粉末，另外在氮氣環境下的手套箱內，以預備混合粉末與氮化鈣粉末的混合比(質量比)=90.7:9.3 加以混合。關於 α 型矽鋁氮氧化物添加粉末以外的原料粉末的等級，係使用與實施例 1 相同者。該等以外的條件係與實施例 1 同樣而製作出實施例 2 之 α 型矽鋁氮氧化物。

將實施例 2 之 α 型矽鋁氮氧化物之 SEM 像顯示於第 5 圖。將 EBSD 像顯示於第 6 圖。與實施例 1 相同地，計算出實施例 2 之 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之 50% 面積平均直徑及 10% 面積平均直徑的結果，如表 1 所示，分別為 $7.7\mu\text{m}$ 及 $4.0\mu\text{m}$ 。一次粒子之 50% 面積平均直徑對二次粒子之 50% 面積平均直徑的比及一次粒子之 10% 面積平均直徑對二次粒子之 10% 面積平均直徑的比分別為 0.57 及 0.66，二次粒子中之一次粒子之平均個數為 2.0。另外測定二次粒子之粒度分布，求出 D50 的結果，如表 1 所示，為 $17.7\mu\text{m}$ 。在實施例 2 之 α 型矽鋁氮氧化物之藉由分光螢光光度計所為之評估中，發光效率及峰值波長係如表 1 所示，為 69.1%、596nm。

< 實施例 3 >

就實施例 3 之 α 型矽鋁氮氧化物的原料粉末的摻合組

成而言，使用將 α 型氮化矽粉末設為56.6質量%、氮化鋁粉末設為20.4質量%、氧化鎔粉末設為1.0質量%、二次粒子之D50為 $19.4\mu\text{m}$ 之預先合成之 α 型矽鋁氮氧化物添加粉末設為10.0重量%的預備混合粉末，另外在氮氣環境下的手套箱內，以預備混合粉末與氮化鈣粉末的混合比=88.0：12.0質量比加以混合。關於 α 型矽鋁氮氧化物添加粉末以外的原料粉末，係使用與實施例1及2為相同者。接著，與實施例1及2同樣地，在填充於氮化硼製容器後，以電氣爐進行加熱處理而得合成物。之後，將合成物藉由超音速噴射粉碎機(日本Pneumatic工業公司製PJM-80型)以粉碎空氣壓力0.2MPa進行粉碎，使其全部通過篩孔 $150\mu\text{m}$ 的篩而得螢光體粉末。

將實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物之SEM像顯示於第7圖。將EBSD像顯示於第8圖。與實施例1及實施例2相同地，計算出實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑及10%面積平均直徑的結果，如表1所示，分別為 $11.7\mu\text{m}$ 及 $5.8\mu\text{m}$ 。一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比及一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比分別為0.63及0.81，二次粒子中之一一次粒子之平均個數為2.1。D50係測定二次粒子之粒度分布而加以計算的結果，如表1所示，為 $14.1\mu\text{m}$ 。在實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物之藉由分光螢光光度計所為之評估中，發光效率及峰值波長係如表1所示，為66.5%、598nm。此外，藉由上述分光螢光光度計，進行實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物的激

發頻譜的測定。在第9圖中顯示測定出實施例3之螢光體的波長598nm的螢光強度時的激發頻譜。本發明之螢光體係在紫外光~可見之範圍寬廣的波長範圍中被激發。尤其在波長300~500nm被有效率地激發，因此適於將近紫外光及藍色LED作為激發源的發光裝置。

<比較例1>

除了使用二次粒子之D50為10.4 μm 之預先合成的 α 型矽鋁氮氧化物添加粉末以外，係形成為與實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物的原料粉末為相同的摻合組成，製作出比較例1之 α 型矽鋁氮氧化物。

將比較例1之 α 型矽鋁氮氧化物之SEM像顯示於第10圖。將EBSD像顯示於第11圖。與實施例1至3相同，計算出比較例1之 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑及10%面積平均直徑的結果，如表1所示，為4.8 μm 及2.7 μm 。一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比及一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比分別為0.55及0.64，二次粒子中之一次粒子之平均個數為2.6。另外測定二次粒子之粒度分布，求出D50的結果，如表1所示，為11.6 μm 。在比較例1之 α 型矽鋁氮氧化物之藉由分光螢光光度計所為之評估中，發光效率及峰值波長如表1所示，為60.9%、599nm，為低於實施例1至3之發光效率的值。

<實施例4>

當將實施例3之加熱處理後所得之合成物藉由超音速噴射粉碎機進行粉碎時，將粉碎空氣壓力以低於實施

例3的0.15MPa進行粉碎，使其全部通過篩孔150 μ m的篩而得螢光體粉末。實施例4之 α 型矽鋁氮氧化物係一次粒子之50%面積平均直徑為5 μ m以上，但是 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比為未達0.56之例。實施例4之螢光體18的發光效率及峰值波長係如表1所示，為64.2%、598nm。

< 實施例5 >

參照第2圖，詳加說明使用 α 型矽鋁氮氧化物之發光裝置之例。螢光體18係實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物、及具有 $\text{Si}_{5.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{0.25}\text{N}_{7.75}:\text{Eu}$ 的組成的 β 型矽鋁氮氧化物： Eu 螢光體的混合體。 β 型矽鋁氮氧化物： Eu 螢光體的發光峰值波長為543nm，該螢光體的450nm激發下的發光效率為54%。

對封裝樹脂17摻合螢光體18係如下進行。將螢光體18預先個別以矽烷耦合劑(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混練在作為封裝樹脂17的環氧樹脂(SANYU REC公司製NLD-SL-2101)而藉此完成。

就發光光源12而言，係使用發光波長450nm的藍色LED晶片。

< 比較例2 >

比較例2之發光裝置係除了將實施例5之發光裝置10中作為螢光體18所使用之實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物變更為比較例1之 α 型矽鋁氮氧化物以外，係與實施例5同樣地製作。

使實施例5之發光裝置10及比較例2之發光裝置以同一條件發光，藉由亮度計來測定同一條件下的中心照度及CIE色度(CIE1931)。若在色度座標(x,y)為(0.31,0.32)的白色發光裝置比較中心照度，實施例5相對比較例2為1.22倍的明亮度。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示EBSD法之測定所使用的裝置的構成的模式圖。

第2圖係以模式顯示本發明之發光裝置之構造的剖面圖。

第3圖係顯示實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物的掃描型電子顯微鏡像(SEM像；Scanning Electron Microscope像)的圖。

第4圖係顯示實施例1之 α 型矽鋁氮氧化物之藉由EBSD法所得的像(EBSD像)的圖。

第5圖係顯示實施例2之 α 型矽鋁氮氧化物之SEM像的圖。

第6圖係顯示實施例2之 α 型矽鋁氮氧化物之EBSD像的圖。

第7圖係顯示實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物之SEM像的圖。

第8圖係顯示實施例3之 α 型矽鋁氮氧化物之EBSD像的圖。

第9圖係顯示測定實施例3之螢光體的波長598nm的螢光強度時的激發頻譜的圖。

第 10 圖 係 顯 示 比 較 例 1 之 α 型 矽 鋁 氮 氧 化 物 之 SEM 像 的 圖 。

第 11 圖 係 顯 示 比 較 例 1 之 α 型 矽 鋁 氮 氧 化 物 之 EBSD 像 的 圖 。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

- 1 EBSD 法 所 使 用 的 裝 置
- 2 掃 描 型 電 子 顯 微 鏡
- 2A 鏡 筒 部
- 2B 載 台 部
- 2C 載 台 控 制 部
- 2D 電 子 線 掃 描 部
- 2E 控 制 用 電 腦
- 3 電 子 後 方 散 射 繞 射 像 法 測 定 裝 置
- 4 試 料
- 5 電 子 線
- 6 經 後 方 散 射 的 電 子
- 7 螢 光 螢 幕
- 8 攝 像 機
- 10 發 光 裝 置
- 12 發 光 光 源 (LED 晶 片)
- 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 接合導線
- 17 封裝樹脂
- 18 螢光體(α 型矽鋁氮氧化物)
- 19 帽蓋

發明專利說明書

PD1118453(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：10/100885

C01B 21/072 (2006.01)

※申請日：101.1.10

※IPC 分類：

C09K 11/77 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

 α 型矽鋁氮氧化物、發光裝置及其用途 α -SIALON, LIGHT EMITTING DEVICE AND USE THEREOF

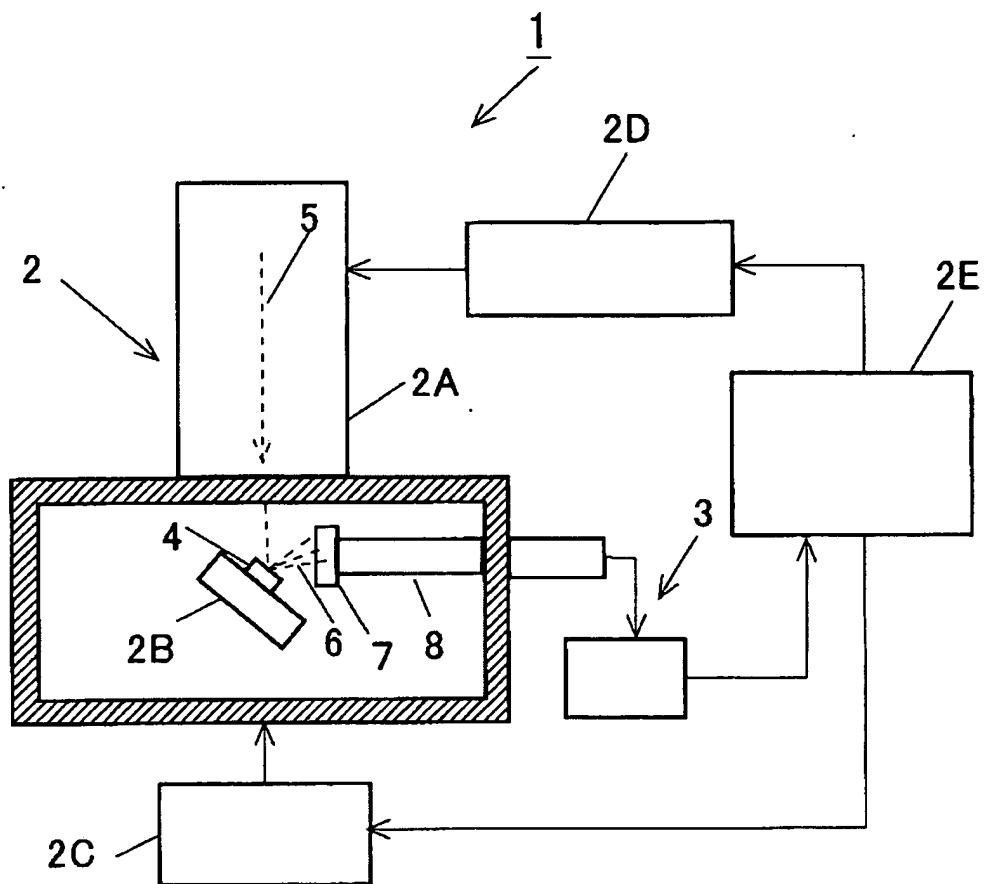
二、中文發明摘要：

本發明提供一種可實現白色LED等發光裝置之高亮度化之將Eu活化的 α 型矽鋁氮氧化物、及發光裝置。 α 型矽鋁氮氧化物係以選自由一般式： $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中，M為Li、Mg、Ca、Y及鑰族元素(除了La與Ce以外)所成群組的至少含有Ca的1種以上的元素)所示，且由使Eu固溶的 α 型矽鋁氮氧化物所成； α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑為 $5\mu m$ 以上，較佳為前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比為0.56以上。發光裝置10係包含發光光源12及波長轉換構件15；波長轉換構件15係含有吸收由發光光源12所發生之近紫外光至藍色光，而發生黃~橙色光的 α 型矽鋁氮氧化物18。

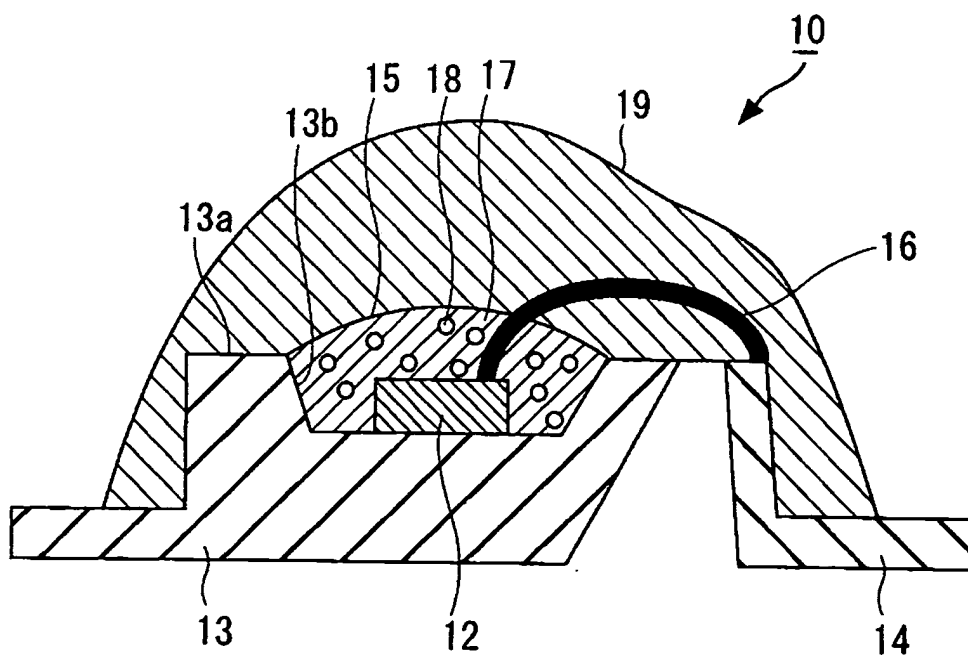
三、英文發明摘要：

The present invention provides an Eu-activated α -SiAlON capable of achieving high-luminance light emitting device such as white LED, and a light emitting device. The α -SiAlON is represented by the general formula: $(M)_x(Eu)_y(S)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (wherein M represents at least one or more elements comprising Ca selected from the group consisting of Li, Mg, Ca, Y and lanthanide metals (except La and Ce), and consists of α -SiAlON having Eu^{2+} that is present in a solid solution form, wherein the 50% area-average diameter of primary particle of α -SiAlON is $5\ \mu\text{m}$ or more and the ratio of 50% area-average diameter of primary particle to 50% area-average diameter of second particle of α -SiAlON is 0.56 or more preferably. A light emitting device 10 comprises of a light source 12 and a wavelength conversion member 15. The wavelength conversion member 15 comprises a α -SiAlON 18 which absorbs blue light from near-ultraviolet light generated from the light source 12 to generate yellow-orange light.

八、圖式：
第 1 圖



第 2 圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 2 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 發光裝置
- 12 發光光源(LED晶片)
- 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 接合導線
- 17 封裝樹脂
- 18 螢光體(α 型矽鋁氮氧化物)
- 19 帽蓋

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。

七、申請專利範圍：

1. 一種 α 型矽鋁氮氧化物，其係以一般式： $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中，M為選自由Li、Mg、Ca、Y及鏷族元素(除了La與Ce以外)所成群組的至少含有Ca的1種以上的元素)所示之 α 型矽鋁氮氧化物，其中前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑為 $5\mu\text{m}$ 以上，且二次粒子之D50粒徑(50%體積平均直徑)為 $13\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。
2. 如申請專利範圍第1項之 α 型矽鋁氮氧化物，其中前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之50%面積平均直徑對二次粒子之50%面積平均直徑的比為0.56以上。
3. 如申請專利範圍第1或2項之 α 型矽鋁氮氧化物，其中前述 α 型矽鋁氮氧化物之二次粒子中之一一次粒子之平均個數為2.5以下。
4. 如申請專利範圍第1或2項之 α 型矽鋁氮氧化物，其中前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之10%面積平均直徑為 $3\mu\text{m}$ 以上。
5. 如申請專利範圍第4項之 α 型矽鋁氮氧化物，其中前述 α 型矽鋁氮氧化物之一次粒子之10%面積平均直徑對二次粒子之10%面積平均直徑的比為0.65以上。
6. 一種發光裝置，其係包含發光光源與波長轉換構件的發光裝置，其中前述波長轉換構件係含有螢光體，前述螢光體為如申請專利範圍第1至5項中任一項之 α 型矽鋁氮氧化物。
7. 如申請專利範圍第6項之發光裝置，其中前述螢光體另

- 外含有Eu固溶 β 型矽鋁氮氧化物。
- 8.如申請專利範圍第6項之發光裝置，其中前述螢光體另外含有Eu固溶 β 型矽鋁氮氧化物、及 CaAlSiN_3 。
 - 9.如申請專利範圍第6至8項中任一項之發光裝置，其中前述發光光源為發生300nm~500nm的波長的光的LED晶片。
 - 10.一種照明裝置，其具有如申請專利範圍第6至9項中任一項之發光裝置。
 - 11.一種訊號機，其具有如申請專利範圍第6至9項中任一項之發光裝置。
 - 12.一種液晶面板，其具有如申請專利範圍第6至9項中任一項之發光裝置。
 - 13.一種影像顯示裝置，其具有如申請專利範圍第6至9項中任一項之發光裝置。