



(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 201412944 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102108826

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 13 日

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

C04B35/622 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2012/09/25 日本

2012-211074

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

(72)發明人：福田由美 FUKUDA, YUMI (JP)；松田直寿 MATSUDA, NAOTOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 30 頁

(54)名稱

螢光物質，發光裝置與製造螢光物質的方法

FLUORESCENT SUBSTANCE, LIGHT-EMITTING DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING
FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)摘要

根據本揭示之螢光物質在以具有於 250 至 500 nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，且於 560 nm 下具有 4×10^{-5} 或更小之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 。該物質係以下式(1)表示： $(M_{1-x}Ce_x)_2Al_zSi_{10-z}O_uN_w$ (1)。在該式中 M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數 $0 < x \leq 1$ ， $0.8 \leq y \leq 1.1$ ， $2 \leq z \leq 3.5$ ， $u \leq 1$ ， $1.8 \leq z-u$ 及 $13 \leq u+w \leq 15$ 。

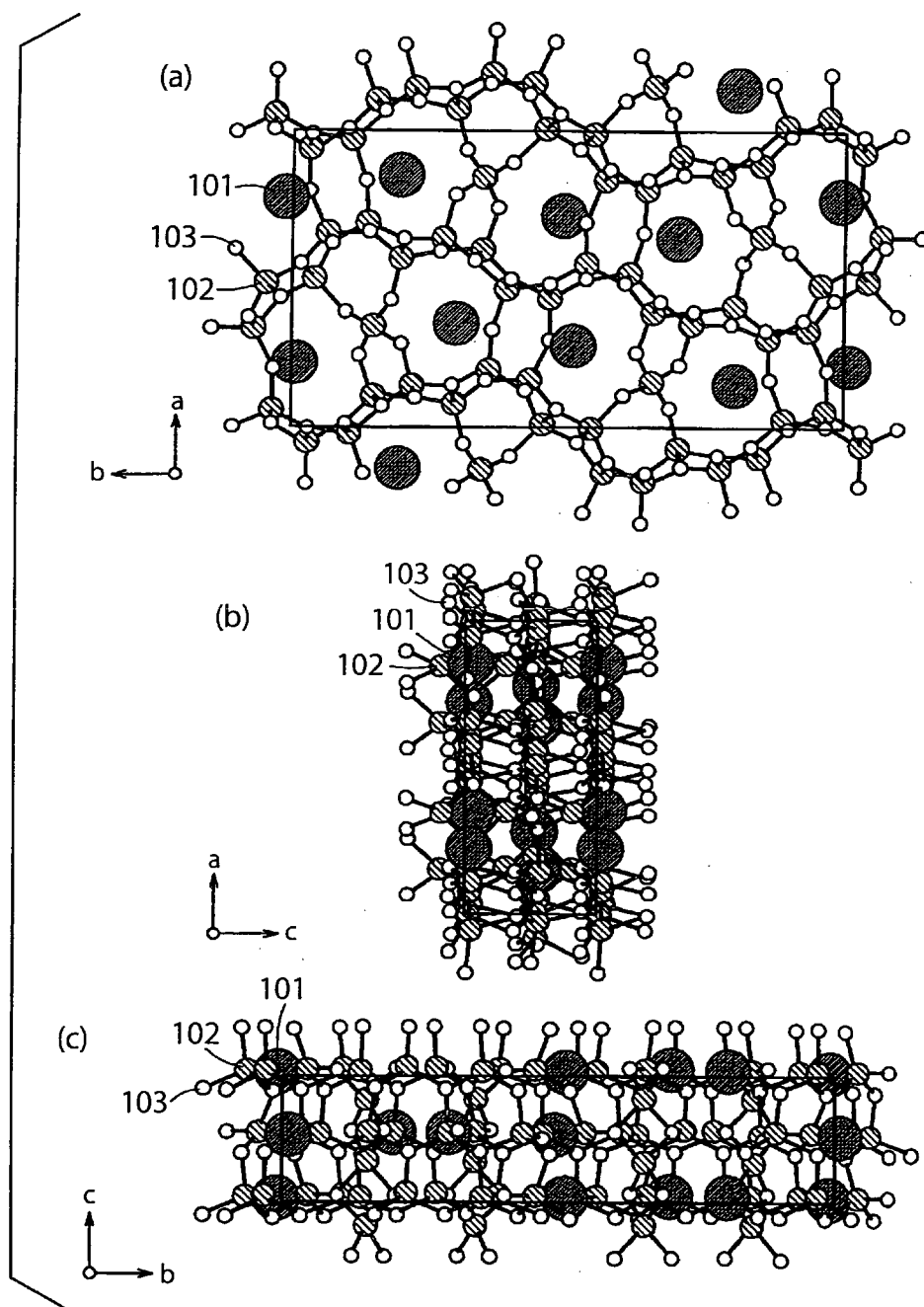


圖 1



(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 201412944 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102108826

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 13 日

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

C04B35/622 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2012/09/25 日本

2012-211074

(71)申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

(72)發明人：福田由美 FUKUDA, YUMI (JP)；松田直寿 MATSUDA, NAOTOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：6 共 30 頁

(54)名稱

螢光物質，發光裝置與製造螢光物質的方法

FLUORESCENT SUBSTANCE, LIGHT-EMITTING DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING
FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)摘要

根據本揭示之螢光物質在以具有於 250 至 500 nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，且於 560 nm 下具有 4×10^{-5} 或更小之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 。該物質係以下式(1)表示： $(M_{1-x}Ce_x)_2Al_zSi_{10-z}O_uN_w$ (1)。在該式中 M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數 $0 < x \leq 1$ ， $0.8 \leq y \leq 1.1$ ， $2 \leq z \leq 3.5$ ， $u \leq 1$ ， $1.8 \leq z-u$ 及 $13 \leq u+w \leq 15$ 。

發明摘要

※申請案號：102108826

※申請日：102 年 03 月 13 日

※IPC 分類：

C6PK 1/80 (2005.01)
C04B 35/62 (2005.01)
H01L 33/50 (2010.01)

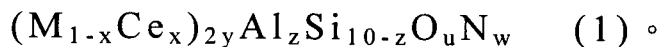
【發明名稱】(中文/英文)

螢光物質，發光裝置與製造螢光物質的方法

Fluorescent substance, light-emitting device and method for producing
Fluorescent substance

【中文】

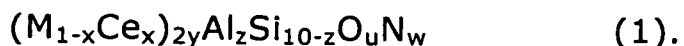
根據本揭示之螢光物質在以具有於 250 至 500 nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，且於 560 nm 下具有 4×10^{-5} 或更小之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 。該物質係以下式 (1) 表示：



在該式中 M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數 $0 < x \leq 1$ ， $0.8 \leq y \leq 1.1$ ， $2 \leq z \leq 3.5$ ， $u \leq 1$ ， $1.8 \leq z-u$ 及 $13 \leq u+w \leq 15$ 。

【英文】

The fluorescent substance according to the present disclosure emits luminescence with a peak in the wavelength range of 500 to 600 nm under excitation by light with a peak in the wavelength range of 250 to 500 nm, and has an optical absorption coefficient $\alpha_{560\text{nm}}$ of 4×10^{-5} or less at 560 nm. The substance is represented by the following formula (1):



In the formula, M is a metal element selected from the group consisting of Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na and K; and x, y, z, u and w are variables satisfying the conditions of $0 < x \leq 1$, $0.8 \leq y \leq 1.1$, $2 \leq z \leq 3.5$, $u \leq 1$, $1.8 \leq z - u$ and $13 \leq u + w \leq 15$, respectively.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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)

螢光物質，發光裝置與製造螢光物質的方法

Fluoresecent substance, light-emitting device and method for producing
Fluoresecent substance

相關申請案之交互參照

本申請案係根據且主張 2012 年 9 月 25 日申請的日本專利申請案第 2012-211074 號之優先權利益，該專利申請案之全部內容以引用方式納入本文中。

【技術領域】

本揭示之具體實例係有關一種螢光物質、一種發光裝置與一種製造螢光物質的方法。

【先前技術】

發白光之裝置包含（例如）由藍色 LED、在以藍光激發下發紅光之螢光物質、和另一在以藍光激發下發綠光之螢光物質所成的組合。然而，若含有在以藍光激發下發黃光之螢光物質，則可藉由使用較少種的螢光物質製造發白光之裝置。發黃光之螢光物質包括 Eu-活化之正矽酸鹽磷光體。

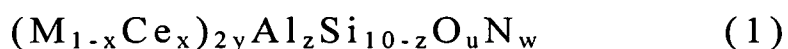
已對發黃光之螢光物質的使用進行各種研究發，且因

此對螢光物質的溫度特性、量子產率和顯色性質之相應需求不斷增加。

【發明內容】

現將參考附圖解釋具體實例。

本揭示之一具體實例提供一種螢光物質，其在以具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，其於 560nm 下具有 4×10^{-5} 或更小之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ ，且其以下式 (1) 表示：



其中 M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數

$$0 < x \leq 1,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1,$$

$$2 \leq z \leq 3.5,$$

$$u \leq 1,$$

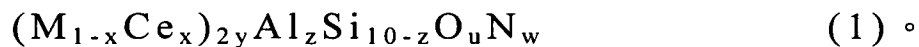
$$1.8 \leq z - u \text{ 及}$$

$$13 \leq u + w \leq 15。$$

該具體實例詳細描述於下。

根據該具體實例之螢光物質於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，且因此為一種能夠輻射在黃綠色至橙色之

顏色範圍的光之磷光體。因為主要發射黃顏色的光，所以該螢光物質在下文中通常被稱為“發黃光之磷光體”。發黃光之磷光體其特徵在於吸收小量在發射波長區的光。具體地說，該具體實例之螢光物質具有於 560nm 之 4×10^{-5} 或更小（較佳 2×10^{-5} 或更小）的吸收係數（ $\alpha_{560\text{nm}}$ ）。螢光物質本質上包含與 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 晶體結構相同的基質，且該基質係以發射中心元素諸如 Ce 活化。根據該具體實例的發黃光之磷光體係以下式（1）表示：



在該式中，M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K，且較佳為 Sr；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數

$$0 < x \leq 1, \text{ 較佳 } 0.001 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1, \text{ 較佳 } 0.85 \leq y \leq 1.06,$$

$$2 \leq z \leq 3.5, \text{ 較佳 } 2.5 \leq z \leq 3.3,$$

$$u \leq 1, \text{ 較佳 } 0.001 \leq u \leq 0.8,$$

$$1.8 \leq z-u, \text{ 較佳 } 2.0 \leq z-u, \text{ 及}$$

$$13 \leq u+w \leq 15, \text{ 較佳 } 13.2 \leq u+w \leq 14.2。$$

金屬元素 M 較佳為 Sr 以致於發射光譜可具有位於適當波長區內之峰。二或多種元素可組合使用作為金屬元素 M。

在式中，Ce 充當發射中心元素。一或多種選自由 Tb、Eu 和 Mn 所組成群組之元素可與 Ce 組合使用作用發射中心元素。

如上式 (1) 中所示，該金屬元素 M 至少部分用發射中心元素 Ce 置換。因為包含 Ce 作為發射中心元素，所以具體實例之螢光物質當以具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光激發時，發射黃綠色至橙色的顏色範圍之光，即，具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光。若至少 0.1mol% 之金屬元素 M 被 Ce 置換（亦即，若 x 為至少 0.001），則螢光物質可具有足夠發光效率。金屬元素 M 可 Ce 被完全取代（亦即，x 可為 1），但被 Ce 之置換率較佳為 50mol% 或更小（亦即，x 較佳為 0.5 或更小）以避免發射可能性減少（該種減少通常被稱為“濃度淬滅”）。因此，該變數 x 必需符合 $0 < x \leq 1$ ，較佳地 $0.001 \leq x \leq 0.5$ 的條件。

該變數 y 為 0.8 或更大，較佳 0.85 或更大，以便避免晶體缺陷的形成和防止效率降低。然而，另一方面，該變數 y 必需為 1.1 或更小，較佳 1.06 或更小以便過量鹼土金屬不會以變體相的形式沉積而減少發光效率。因此，該變數 y 必需符合 $0.8 \leq x \leq 1.1$ ，較佳地 $0.85 \leq x \leq 1.06$ 的條件。

該變數 z 必需為 2 或更大，較佳 2.5 或更大以便過量 Si 不會以變體相的形式沉積而減少發光效率。然而，另一方面，若其大於 3.5，則過量 Al 會以變體相的形式沉積而減少發光效率。該變數 z 因此必需為 3.5 或更小，較佳 3.3 或更小。因此，該變數 z 必需符合 $2 \leq z \leq 3.5$ ，較佳地 $2.5 \leq z \leq 3.3$ 的條件。

該變數 u 必需為 1 或更小，較佳 0.8 或更小以便晶體

缺陷不會增加而減少發光效率。然而，另一方面，其較佳為 0.001 或更大以便保持所要的晶體結構和適當地保持發射光譜的波長。因此，該變數 u 必需符合 $u \leq 1$ ，較佳地 $0.001 \leq u \leq 0.8$ 的條件。

$z-u$ 之值必需為 1.8 或更大，較佳 2.0 或更大以便具體實例的螢光物質可保持所要的晶體結構且也以便變體相不會在螢光物質之製法中形成。爲了相同的理由， $u+w$ 之值必需符合 $13 \leq u+w \leq 15$ ，較佳地 $13.2 \leq u+w \leq 14.2$ 的條件。

因爲符合所有上述條件，本具體實例的螢光物質在以具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光激發下可非常有效地發射具有極佳顯色性質之黃光。此外，根據本具體實例的發黃光之磷光體在溫度特性方面也爲極佳。

具體實例的發黃光之磷光體可以說是以 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 爲主，其中構成元素 Sr、Si、Al、O 和 N 係以其他元素置換及/或基質與其他金屬元素諸如 Ce 熔合以形成固溶體。這些修改諸如置換經常稍微改變晶體結構。然而，其中的原子位置，其取決於該等條件如晶體結構、被其中的原子佔據之位置和原子坐標，很少改變大至打斷骨架原子當中的化學鍵。

根據該具體實例之螢光物質係以基本上具有與 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 相同的晶體結構之無機化合物爲主，其條件爲構成元素 M 部分以發射中心離子 Ce 置換且各元素的含量被限制在特定範圍內。在彼等條件下，螢光物質顯示有利的性質以致具有極佳溫度特性和產生非常有效的冷光，

其光譜具有寬的半值寬。

根據該具體實例的發黃光之磷光體在發射波長區中具有低吸收係數。具體地說，於 560nm 之吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 必需為 4×10^{-5} 或更小，較佳 2×10^{-5} 或更小。因為在 560nm 之光學吸收被假設為主要歸因於 Ce^{4+} 離子，所以在 560nm 處的小吸收係數指示 Ce^{4+} 離子的含量較小。另一方面，若 Ce^{3+} 離子的含量為大的，在藍色範圍中吸收傾向於增加。因此，該磷光體較佳於 430nm 具有大吸收係數 $\alpha_{430\text{nm}}$ ，和因此 $\alpha_{560\text{nm}}/\alpha_{430\text{nm}}$ 之比率較佳為小的。具體地說， $\alpha_{560\text{nm}}/\alpha_{430\text{nm}}$ 之比率較佳為 5.5 或更小，進一步較佳為 4.5 或更小。

螢光物質之吸收係數可根據下式計算：

光學吸收係數

=光散射係數 $\times$ 吸收率²/2/反射率

=3.96/粒徑/密度

*吸收率²/（1-吸收率）。

在該式中，光散射係數可從粒徑和密度之測量值估計。吸收率可用分光光度計測量，和粒徑 d 也可用粒徑分析儀、螢光顯微鏡或螢光顯微鏡測量。

因為因此在發射範圍中具有近 560nm 的小光學吸收，所以螢光物質較少所謂的“再吸收”且因此改良發光效率。

在螢光物質中， Ce^{4+} 離子的量對 Ce^{3+} 離子的量之比可根據下式從具有介於 550 至 580nm 之間的峰波長之光的

吸收率 R_y ，具有於 800nm 峰波長之光的吸收率 R_r 、物質之粒徑 d 和密度 ρ 測定：

$$Ce^{4+}/Ce = 3.96/d/\rho \times \{R_y^2/(1-R_y) - R_r^2/(1-R_r)\} \times 10^4。$$

值 R_y 、 R_r 和粒徑可以如上所述之相同方式測量。

Ce^{4+} 離子的比例爲什麼可因此確定之理由爲：在可見光範圍的吸收不僅歸因於 Ce^{3+} 離子，亦歸因於平均範圍在全波長區之著色（ R_r ）和由 Ce^{4+} 離子在黃色範圍中選擇性著色（ R_y ）。

在該具體實例中， Ce^{4+} 離子的含量被認爲是與光學吸收有關，但也可被認爲是與晶體缺陷有關。具體地說，如果晶體中有許多缺陷，特別是氮缺陷，則 Ce^{4+} 離子的含量傾向於增加。具體實例的螢光物質爲多成分氧化物磷光體，且因此晶體缺陷（順磁性缺陷）可能在其中形成。因爲彼等缺陷傾向於氧化 Ce ，所以具有許多缺陷的晶體往往含有大量 Ce^{4+} 離子。因此，在根據該具體實例之螢光物質的晶體中較佳有少量缺陷。

彼等晶體缺陷可利用 ESR 以順磁性缺陷密度的形式測量。在 ESR 測量中，樣本則暴露於微波時磁場被掃過。當未成對電子放置在磁場中時，其能階被分裂。ESR 是一種測量分裂能階之間的轉移之光譜分析。依據磁場的增加，分裂能階之間的能隙也隨之增加。當此能隙微波的能量相匹配時，則觀察到微波被吸收。ESR 譜正常以微分曲線的形式表示，和因此吸收曲線或其信號強度可藉由分別積分該微分曲線一次或兩次而獲得。

具體實例的發黃光之磷光體可以任何方式製造。然而，如上所述因為 Ce^{4+} 離子在晶體中的含量影響磷光體的特性很大，所以重要的是控制 Ce^{4+} 離子的含量。

具體地說，具體實例的螢光物質可藉由混合和接著燒製含有該等元素之粉末材料製造。然而，在製造方法，較佳者為使用特定材料和控制燒製氛圍。

M 的材料可選自 M 之氮化物和碳化物。Al 的材料可選自 Al 之氮化物、氧化物和碳化物，和 Si 的材料可選自 Si 之氮化物、氧化物和碳化物。發射中心元素 Ce 的材料可選自 Ce 之氧化物、氮化物和碳酸鹽。

氮可由燒製步驟中所採用的氮化物材料或氮氣供應，和氧可由氧化物材料或氮化物材料之表面氧化物供應。

例如， Sr_3N_2 、 SrN 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 和 CeO_2 係以該負載量混合為目標含量。材料 Sr_3N_2 可用 Sr_2N 、 SrN 或類似物或其混合物置換。為了獲得均勻粉末混合物，最好是以不斷增加重量的順序混合粉末材料。

例如，在套手工作箱中於研鉢內混合材料。將混合物粉末置於坩堝中且然後在特定條件下燒製以獲得根據該具體實例之螢光物質。對於坩堝的材料沒有特別的限制，其由（例如）氮化硼、氮化矽、碳化矽、碳、氮化鋁、 SiAlON 、氧化鋁、鉬或鎢製造。

混合物粉末較佳在大於大氣壓之壓力下燒製。因為氮化矽在高壓下幾乎不分解，所以在大於大氣壓的壓力下燒製混合物是有利的。為了防止氮化矽在高溫下分解，壓力

較佳為 5atm 或更大和燒製溫度較佳在 1500 至 2000°C 之範圍內。如果符合彼等條件，則可得到目的燒製產物而沒有諸如材料和產物之昇華的問題。燒製溫度更佳在 1800 至 2000°C 之範圍內。

爲了避免 AlN 的氧化，燒製步驟較佳在氮氣中進行。該氛圍可含有量爲約 90atm% 或更小之氫。然而，如果燒製氛圍太還原，則在磷光體晶體中形成氮缺陷且因此 Ce^{4+} 離子之形成傾向於在螢光物質中被促進。此燒製步驟係在配備通常使用的碳製加熱器和絕緣之加熱爐中進行的情況下傾向增強。因此，當燒製材料時，需要控制燒製氛圍。例如，可能控制還原氣體諸如氫在氛圍中之含量，或材料混合物可置於有蓋的坩堝中。坩堝可進一步放置在有蓋外容器諸如護套，且然後進行燒製步驟。在此，坩堝和外容器不必蓋緊。如果只有氧化或還原氣體無法自由進出容器，則可控制 Ce^{4+} 離子的形成。

燒製步驟在上述溫度進行 0.5 至 4 小時之後，從坩堝取出燒製產物且然後粉碎。粉碎的產物較佳在相同條件下再次燒製。若採取一連串該等步驟，則粉碎和燒製再次重複 0 至 10 次，產物可獲取得優點爲晶粒較少熔融且因此所形成的粉末在組成物和晶體結構中爲均勻的。

燒製步驟之後，如果有必要的話，產物可進行後處理諸如洗滌，以獲得根據一具體實例的螢光物質。可藉由例如使用純水或酸進行洗滌。酸的例子包括：無機酸類，諸如硫酸、硝酸、鹽酸和氫氟酸；有機酸類，諸如甲酸、乙

酸和草酸；及其混合物。

用酸洗滌之後，如果有必要的話，產物可進行後退火處理。後退火處理（其可在（例如）含氮和氫之還原氛圍中進行）改良結晶性和發光效率。

根據本揭示之一具體實例的發光裝置包含含有上述螢光物質之發光層和能夠激發螢光物質之發光元件。圖 2 顯示示意性說明根據本揭示之一具體實例的發光裝置的垂直剖視圖。

圖 2 中所示之發光裝置包含在基板 200 之導線 201、202 和封裝杯 203。封裝杯 203 和基板 200 由樹脂製成。封裝杯 203 具有凹面 205，其中頂部開口大於底部。該凹面 205 內壁充當反射面 204。

在凹面 205 幾近圓形的底部中央，有安裝 Ag 糊劑或類似者之發光元件 206。發光元件 206 輻射具有在 400 至 500nm 波長範圍內的峰之光。發光元件 206 的例子包括發光二極體及雷射二極體，諸如 GaN 型半導體發光晶片，但彼等絕不限制發光元件。

發光元件 206 之 p 型和 n 型電極（不顯示）分別經由 Au 或類似物製造之接合線 207 和 208 連接至導線 201 和 202。導線 201 與 202 之位置可經適當修改。

該發光元件 206 可為倒裝晶片型，其中 n 型和 p 型電極係置於相同平面。此元件可避免有關導線之問題，諸如導線之斷路或移位及導線之吸光作用。因此，在該情況下，可能獲得可靠度及亮度皆極佳的半導體發光裝置。此

外，亦可能採用具有 n 型基板之發光元件以製造如下所述構成之發光裝置。在該裝置中，在該 n 型基板背面上形成 n 型電極，而預先鋪設在基板上之 p 型半導體層的頂表面上形成 p 型電極。n 型電極係安裝在導線之一上，且 p 型電極係藉由一線連接至另一導線。

在封裝杯 203 之凹面 205 中，有一發光層 209，其含有根據本揭示之一具體實例的螢光物質 210。在發光層 209 中，螢光物質 210 係以 5 至 60wt% 之量包含在由（例如）矽氧樹脂製造之樹脂層 211 中。如上所述，根據該具體實例之螢光物質包含 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 基質。因為該種氮化物具有高共價，所以具體實例的螢光物質一般是疏水性而使其具有與樹脂的良好相容性。因此，防止樹脂與螢光物質之間界面的散射而足以改良光萃取效率。

根據該具體實例之發黃光之磷光體具有溫度特性，且可非有效地發射具有極佳顯色性質的黃光。此磷光體係與輻射具有於 400 至 500nm 波長範圍內的峰之光的發光元件併用，並因此變得能夠提供一種發光性質極佳的發白光之裝置。

可適當改變該發光元件 206 之大小和種類及凹面 205 之尺寸與形狀。

根據本揭示之一具體實例的發光裝置不侷限於圖 2 中所示之封裝杯型，且可自由地應用於任何類型的裝置。例如，即使具體實例的螢光物質係用於殼型或表面安裝型 LED，可獲得相同的效果。

圖 3 顯示示意性說明根據該揭示的另一具體實例之發光裝置的垂直剖視圖。在所示裝置中，在釋熱絕緣基板 300 上之預先決定位置處形成 p 型和 n 型電極（不顯示），且發光元件 301 係放在其上。該釋熱絕緣基板係由（例如）AlN 製造。

發光元件 301 的底部上，提供元件的電極之一者且電連接到釋熱絕緣基板 300 的 n 型電極。發光元件 301 之其他電極係經由金線連接至釋熱絕緣基板 300 上之 p 型電極（不顯示）。發光元件 301 為輻射具有於 400 至 500nm 波長範圍內的峰之光的發光二極體。

發光元件 301 用內透明樹脂層 304、發光層 305 和外透明樹脂層 306 按此順序相繼形成圓頂狀。內和外透明樹脂層 304 和 306 係由（例如）矽氧樹脂製造。發光層 305 包含具體實例的發黃光之磷光體 210，其包含在由（例如）矽氧樹脂製造之樹脂層 211 中。

在圖 3 中所示之發光裝置的製法中，含有具體實例的發黃光之磷光體的發光層 305 可藉由使用技術諸如從分配器真空印刷和滴塗而很容易地形成。另外，由於位於內和外透明樹脂層 304 和 306 之間，所以發光層 305 也具有改良萃取效率的功能。

根據該具體實例之發光裝置中的發光層可不只含有該具體實例的發黃光之磷光體且也含有另一在以藍光激發下發綠色冷光之螢光物質和另一在以藍光激發下發紅色冷光之螢光物質。如果包含該發光層，則所製造的發白光之裝

置進一步改良顯色性質。

即使以在 250 至 400nm 波長範圍內的 UV 光激發，該具體實例的發黃光之磷光體發射黃色冷光。因此，該具體實例的螢光物質可與（例如）另一在以 UV 光激發下發藍光之螢光物質和 UV 發光元件諸如 UV 發光二極體組合，以製造一種發白光之裝置。在該發白光之裝置中，發光層可不只含有該具體實例的發黃光之磷光體且也含有在以 UV 光激發下發射具有在另一波長範圍內的冷光之螢光物質。螢光物質為（例如）在以 UV 光激發下發紅光之磷光體光或在以 UV 光激發下發綠光之磷光體。

如上所述，根據該具體實例之螢光物質具有良好溫度特性，且可非常有效地發射具有極佳顯色性質之黃光。具體實例的發黃光之磷光體係與輻射具有在 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光的發光元件組合，且因此變得可能藉由使用較少種類的螢光物質製造一種發光性質極佳的發白光之裝置。

以下為根據該具體實例之螢光物質和發光裝置的具體例子。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 之晶體結構。

圖 2 顯示示意性說明根據一具體實例之發光裝置的垂直剖視圖。

圖 3 顯示示意性說明根據另一具體實例之發光裝置的

垂直剖視圖。

圖 4 顯示實例 1 和比較例 1 中所得之螢光物質的發射光譜。

圖 5 顯示實例 1 和比較例 1 中所得之螢光物質的吸收光譜。

圖 6 顯示實例 1 和比較例 1 中所得之螢光物質的吸收光譜。

【實施方式】

實例 1

作為 Sr、Ce、Si 和 Al 之材料，分別製備 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 和 AlN 。在真空手套工作箱中， Sr_3N_2 、 CeCl_2 、 Si_3N_4 和 AlN 分別稱出 2.993g、0.155g、5.262g 和 1.537g 之量。然後在行星式球磨機中將粉末材料乾式混合。

將所得混合物放置在由氮化硼（BN）製造之坩堝中，並將坩堝放在氮化硼製造之具有 10mm 厚度之蓋子的容器（以下，為了方便起見，該容器稱為“護套”）。然後將混合物在氮氣中於 7.5atm 下在 1800℃ 燒製 1 小時。從坩堝取出燒製之產物，並在瑪瑙研鉢中粉碎。再次將粉碎的產物放在坩堝中，然後將其放置在由氮化硼製造之護套中，並在 1800℃ 下燒製 10 小時。隨後一連串之取出、粉碎和燒製之步驟再重複一次以獲得實例 1 的螢光物質。

所得物質係於黃色粉末之形式，且觀察到：以黑光

(black light) 激發時發黃色冷光。

比較例 1

重複實例 1 的步驟，除了燒製步驟在無氮化硼製造之護套下進行之外，得到比較例 1 的螢光物質。

所得物質係於黃色粉末之形式，且當以黑光激發時，觀察到發黃色冷光。

組成的評估

分析各所得螢光物質之組成，得到如下的結果。

表 1

	Sr	Al	Si	O	N	C	Ce
實例 1	7.50	9.75	29.0	1.60	52.0	0.09	0.16
比較例 1	7.24	9.86	29.0	1.50	52.0	0.14	0.16

順磁性缺陷的評估

測量所得螢光物質之順磁性缺陷而發現實例 1 和比較例 1 之磷光體分別具有 1.8×10^{-5} 自旋/g 和 4.3×10^{-5} 自旋/g 之缺陷。

發光性質的評估

圖 4 顯示螢光物質在以來自氙燈之具有於 450nm 的峰之光激發下的發射光譜。在圖 4 中，具有於 450nm 附近之窄半值寬的發射帶不是歸因於來自磷光體之冷光而是

激發光的反射。該光譜顯示於 554nm 之峰波長的強發射強度，且觀察到實例 1 之螢光物質產生高於比較例 1 之螢光物質的發射強度。此外，半值寬係利用高速多通道光檢測器測量，發現為 115nm。半值寬可視為指示從發光裝置輻射的白光之顯色性質的指數。具體地說，半值寬越寬，白光傾向於具有越佳顯色性質。因此，115nm 之半值寬指示實例 1 之螢光物質可有利地用於獲得具有極佳顯色性質之白光。

圖 5 顯示上述螢光物質之吸收係數光譜。吸收係數係根據下式計算：

光學吸收係數

=光散射係數*吸收率²/2/反射率

=3.96/粒徑/密度

*吸收率²/（1-吸收率）。

在圖 5 中，具有 430nm 附近的峰之吸收帶係歸因於 Ce³⁺離子。在該晶體中，Ce 離子可為三價或四價，但所有的 Ce 離子較佳為三價。這是因為其將藍光轉化成黃光的三價鈾離子。圖 6 顯示實例 1 之螢光物質具有高於比較例 1 之歸因於 Ce³⁺離子的吸收係數。圖 6 為圖 5 的較長波長範圍之放大圖，且在 500 至 600nm 的波長範圍內，實例 1 之螢光物質具有低於比較例 1 之吸收係數。下列顯示實例 1 和比較例 1 之螢光物質的於 560nm 之吸收係數 α_{560nm} 和於 430nm 之 α_{430nm} 。

表 2

	$\alpha_{430\text{nm}}$	$\alpha_{560\text{nm}}$	$\alpha_{560\text{nm}}/\alpha_{430\text{nm}}$
實例 1	0.081	3.6×10^{-5}	4.4×10^{-4}
比較例 1	0.073	4.4×10^{-5}	6.0×10^{-4}

上述結果指示於 560nm 之吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 為 4×10^{-5} 或更小和實例 1 之螢光物質包含比比較例 1 之螢光物質少的 Ce^{4+} 離子。

如果吸收在 500 至 600nm 波長範圍內的光，則螢光物質吸收從自身發射之黃光且因此損害量子效率。因此，較佳為螢光物質不吸收該波長範圍的光。在該波長範圍中的吸收被推定為是由於成 Ce^{4+} 離子，和上述結果被認為是因為使用防止 Ce^{4+} 離子之形成的 BN 護套。可以理解的是：在 430nm 處的吸收係數增加是由 Ce^{4+} 離子之減少（即，由 Ce^{3+} 離子的增加）所造成的。

本揭示之具體實例提供一種螢光物質，其具有良好的溫度特性且其可非常有效地發射有極佳顯色性質之黃光。本具體實例的發黃光之磷光體系與藍色 LED 組合使用，且因此變得可獲得發光性極佳的發白光之裝置。

雖然已描述某些具體實例，但該等具體實例僅以實例方式呈現，且不希望其限制本發明範圍。事實上，本文所描述之新穎方法與系統可以各種其他形式具體化；此外，在不違背本發明精神下，可對本文中所述之方法及系統的形式進行各種省略、取代及改變。所附申請專利範圍及其等效物意圖包含該等落在本發明之範圍及精神內的形式或

修改。

【符號說明】

200：基板

201,202：導線

203：封裝杯

204：反射面

205：凹面

206：發光元件

207,208：接合線

209：發光層

210：螢光物質

211：樹脂層

300：釋熱絕緣基板

301：發光元件

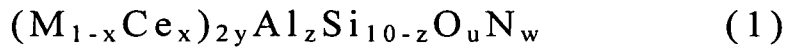
304：內透明樹脂層

305：發光層

306：外透明樹脂層

申請專利範圍

1.一種螢光物質，其在以具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光激發下發射具有於 500 至 600nm 波長範圍內的峰之冷光，其於 560nm 下具有 4×10^{-5} 或更小之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ ，且其以下式 (1) 表示：



其中 M 係選自由下列所組成群組的金屬元素：Ba、Sr、Ca、Mg、Li、Na 和 K；及 x、y、z、u 和 w 分別為符合以下條件的變數

$$0 < x \leq 1,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1,$$

$$2 \leq z \leq 3.5,$$

$$u \leq 1,$$

$$1.8 \leq z - u \text{ 及}$$

$$13 \leq u + w \leq 15.$$

2.根據申請專利範圍第 1 項之螢光物質，其中 M 為 Sr。

3.根據申請專利範圍第 1 項之螢光物質，其具有於 560nm 之光學吸收係數 $\alpha_{560\text{nm}}$ 及於 430nm 之 $\alpha_{430\text{nm}}$ ，且符合 $\alpha_{560\text{nm}}/\alpha_{430\text{nm}}$ 比為 5.5 或更小之條件。

4.一種發光裝置，其包含

發光元件，其輻射具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光，及

發光層，其包含當從該發光元件接收光時發黃光之磷

光體；其中

該發黃光之磷光體為根據申請專利範圍第 1 項之螢光物質。

5.根據申請專利範圍第 4 項之裝置，其中該發光層另外含有發綠光之磷光體及發紅光之磷光體。

6.一種發光裝置，其包含

發光元件，其輻射具有於 250 至 500nm 波長範圍內的峰之光，及

發光層，其含有當從該發光元件接收光時發黃光之磷光體及當從該發光元件接收光時發藍光之另一磷光體；其中

該發黃光之磷光體為根據申請專利範圍第 1 項之螢光物質。

7.一種製造根據申請專利範圍第 1 項之螢光物質之方法，其包含下列步驟：

混合選自 M 之氮化物和碳化物的 M 材料、選自 Al 之氮化物、氧化物和碳化物的 Al 材料、選自 Si 之氮化物、氧化物和碳化物的 Si 材料、和選自 Ce 之氧化物、氮化物和碳酸鹽的 Ce 材料，以獲得混合物；及

燒製該混合物。

8.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該混合物係在 5atm 或更高之壓力下於 1500 至 2000°C 之溫度燒製。

9.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該混合物係在氮氣中燒製。

10.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中該材料之混合物係放置在有蓋坩堝中且然後進行燒製步驟。

11.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其中該坩堝係進一步放在有蓋外容器中且然後進行燒製步驟。

12.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其在燒製步驟之後另外包含產物洗滌步驟。

圖式

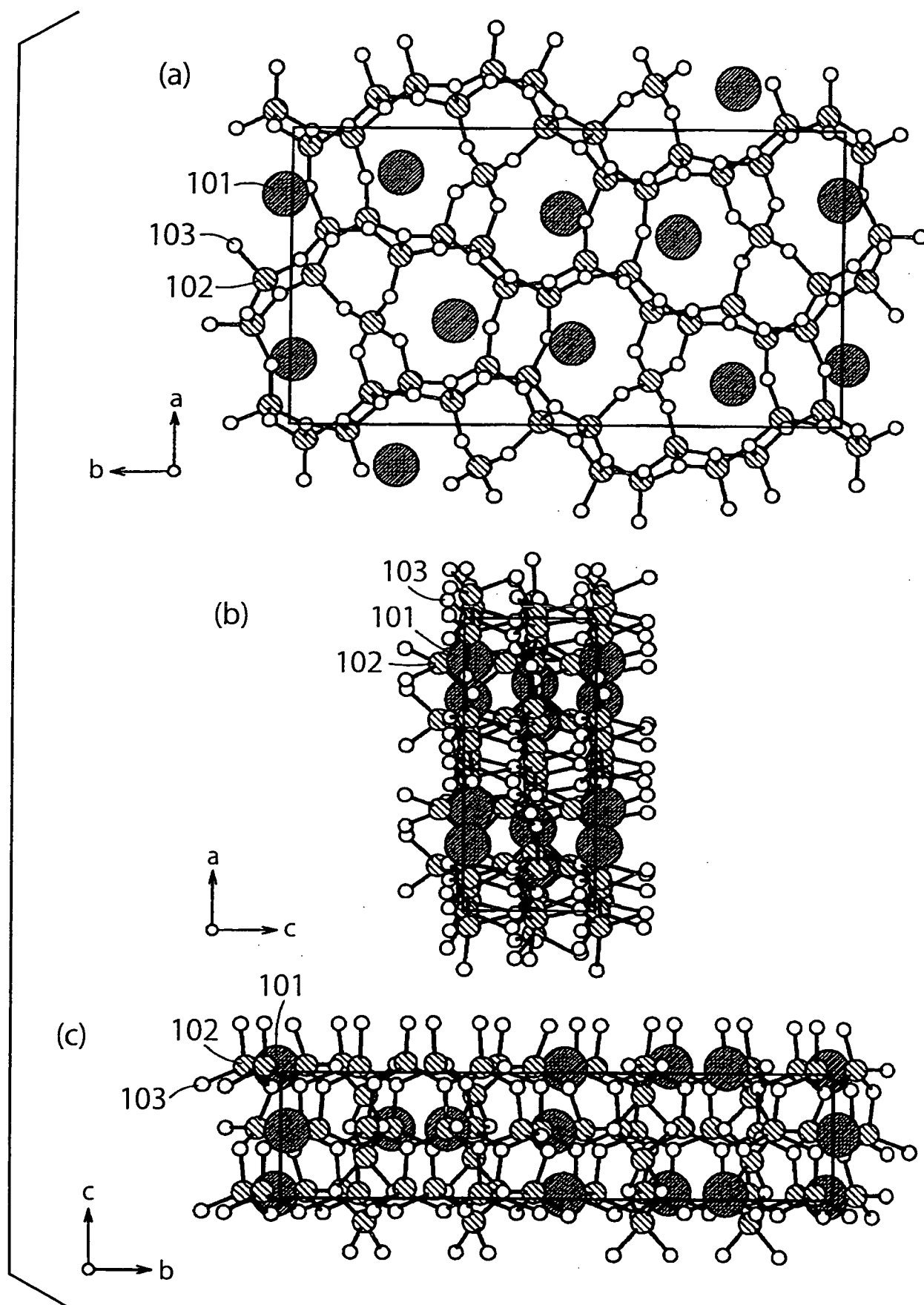


圖 1

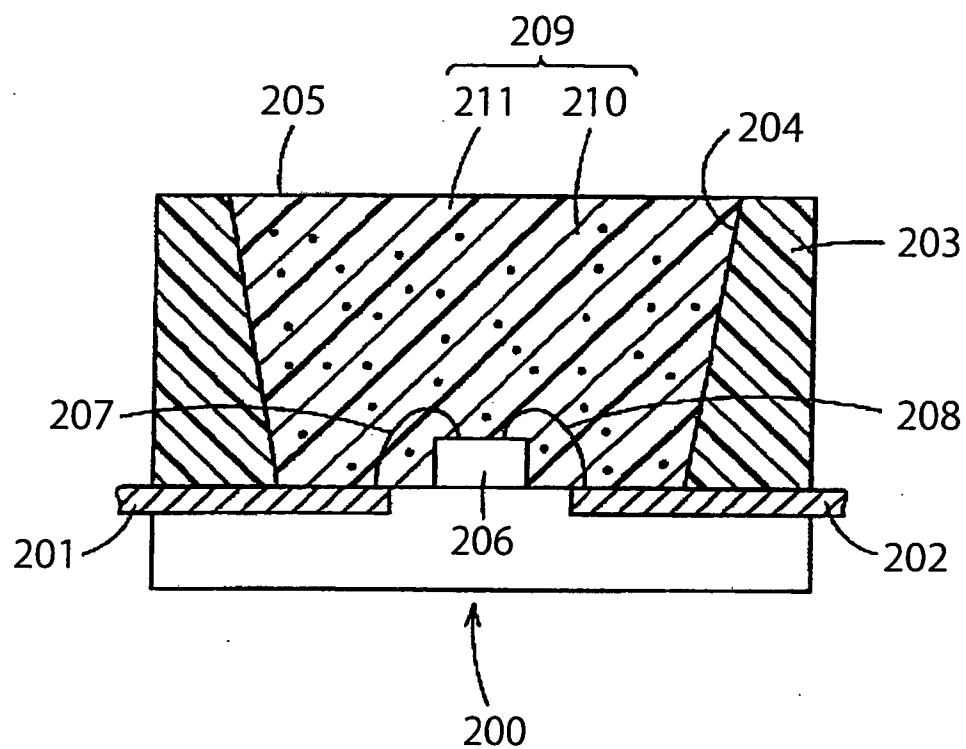


圖 2

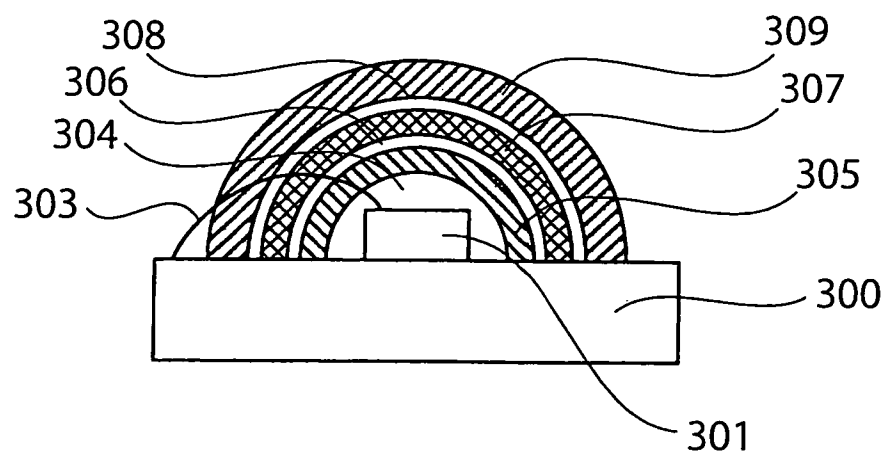


圖 3

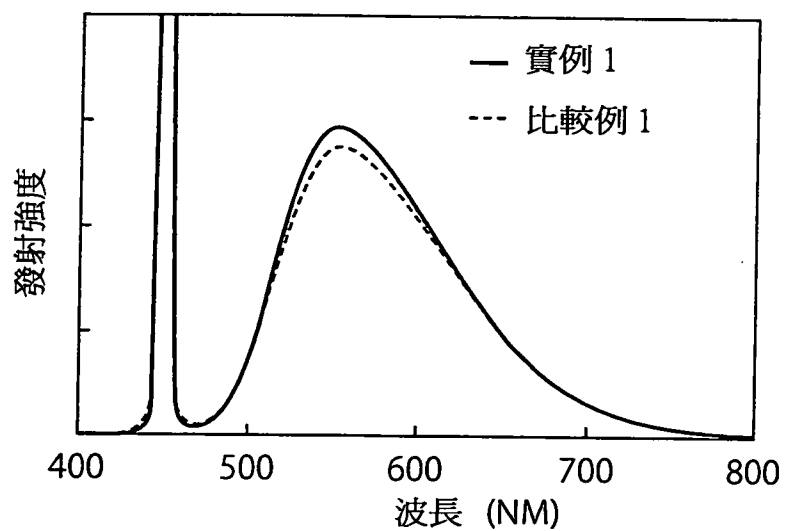


圖 4

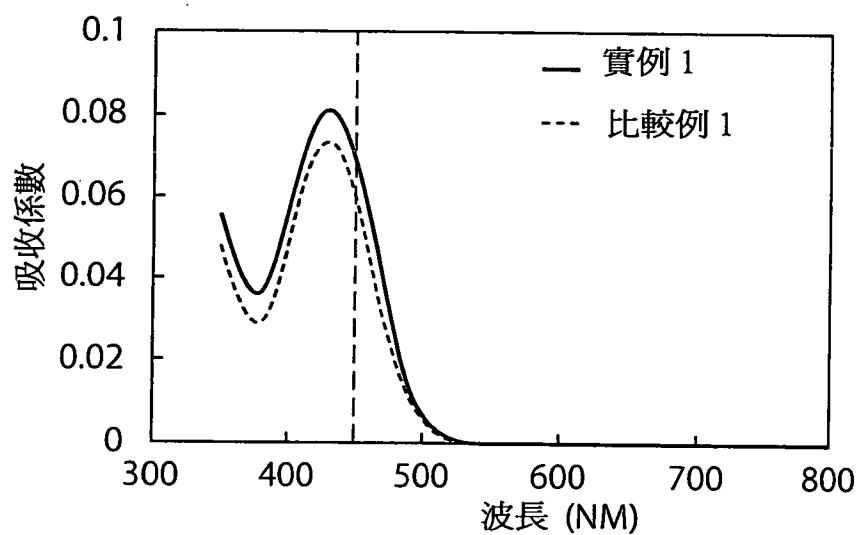


圖 5

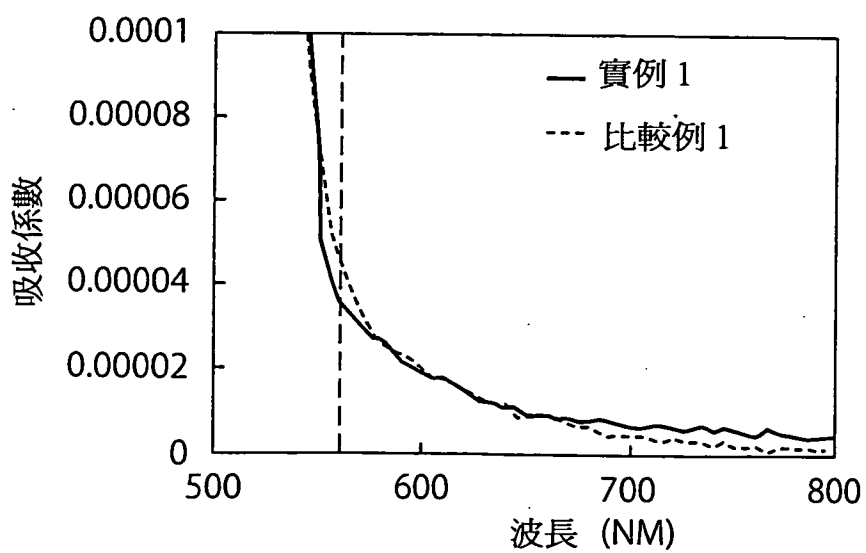


圖 6 5