

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004/09/22；2004-274782

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種以無機化合物作為主體之螢光體和其製造方法及用途。更加詳細地說，該用途係關於一種該螢光體所具有之性質，也就是利用發出 570nm 以上之長波長之螢光之特性的照明器具、影像顯示裝置之發光器具。

【先前技術】

螢光體係使用在螢光顯示管(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示面板(PDP)、陰極射線管(CRT)和白色發光二極體(LED)等。

即使在該等任一用途上，為使螢光體發光，而必須將用以激發螢光體之能量供應至螢光體，螢光體係藉由具有真空紫外線、紫外線、電子束、藍色光等之高能量之激發源而進行激發，發出可見光線。但是，螢光體係曝露於前述之激發源，結果，有所謂降低螢光體之亮度之問題發生，而要求並無亮度降低之螢光體。

因此，為了取代習知之矽酸鹽螢光體、磷酸鹽螢光體、鋁酸鹽螢光體、硫化物螢光體等螢光體，所以，提議賽龍(Sialon)螢光體，來作為並無亮度降低之螢光體。

該賽龍螢光體係概略藉由下述製程而進行製造。首先，以既定之莫耳比，來混合氮化矽(Si_3N_4)、氮化鋁(AlN)、碳酸鈣(CaCO_3)和氧化鎔(Eu_2O_3)，在 1 氣壓(0.1MPa)之氮中、1700°C 之溫度，保持 1 小時，藉由熱壓法而進行燒成及製造(例如，參考專利文獻 1)。

報告：活化由該製程所得到之 Eu 離子之 α 賽龍係藉由 450 至 500nm 之藍色光而進行激發來發出 550 至 600nm 之黃色光之螢光體。但是，在以紫外線 LED 作為激發源之白色 LED 或電漿顯示器等之用途，不僅是黃色，也要求發光於橙色或紅色之螢光體。此外，在以藍色 LED 作為激發源之白色 LED，為了提高現色性，而要求發光於橙色或紅色之螢光體。

在該案申請前之學術文獻(參考非專利文獻 1)，報告：作為發光於紅色之螢光體係在 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 結晶來活化 Eu 之無機物質($\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ ； $x=0.14\sim 1.16$)。此外，在發行物「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」(參考非專利文獻 2)之第 2 章，報告：以各種組成之鹼金屬和矽之 3 元氮化物、 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 、 Zn ； x 、 y 、 z 係各種值)作為母體之螢光體。

同樣在美國專利第 6682663 號(專利文獻 2)，提議及揭示 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$ ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 、 Zn ； $z=2/3x+4/3y$)。

在日本專利特開 2003-206481 號(專利文獻 3)、美國專利第 6670748 號(專利文獻 4)，記載：作為與此相異之其他氮化物或氧氮化物螢光體，係以 MSi_3N_5 、 $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$ 、 $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ 、 $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ 、 $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$ (其中， M 係 Ba 、 Ca 、 Sr 或稀土類元素)作為母體結晶而於此活化 Eu 或 Ce 之螢光體，在該當中，記載：發光於紅色之螢光體和使用該螢光體之 LED 照明單元。

其中，作為包含 Sr 之化合物係記載 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 。此外，在日本專利特開 2002-322474 號(專利文獻 5)，提議：在 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 或 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ 結晶來活化 Ce 之螢光體。

在日本專利特開 2003-321675 號(專利文獻 6)，記載：關於 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)} : \text{Z}$ (L 係 Ca、Sr、Ba 等 2 價元素，M 係 Si、Ge 等 4 價元素，Z 係 Eu 等活化劑)螢光體，記載：在添加微量 Al 時，具有抑制殘光之效果。

又，知道：藉由組合該螢光體和藍色 LED 而稍微帶有紅色之暖色系之白色發光裝置。此外，在日本專利特開 2003-277746 號(專利文獻 7)，揭示：作為 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)} : \text{Z}$ 螢光體係藉由各種 L 元素、M 元素、Z 元素所構成之螢光體。在日本專利特開 2004-10786 號(專利文獻 8)，記載關於 L-M-N : Eu、Z 系之範圍廣泛之組合，但是，並無顯示在以特定之組成物或結晶相作為母體之狀態下之發光特性提升之效果。

報告：以上敘述之專利文獻 2 及 5 至 8 所代表之螢光體係以 2 價元素和 4 價元素之氮化物來作為母體結晶，以各種不同之結晶相作為母體之螢光體；也知道發光於紅色，但是，在藉由藍色之可見光之激發方面，紅色之發光亮度係不充分。此外，由於組成而在化學上變得不穩定，在耐久性上，有問題發生。

此外，專利文獻 3、4 所示之 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 之發光亮度係不充分。

又，作為照明裝置之先前技術係習知藉由藍色發光二極體元件和藍色吸收黃色發光螢光體之組合所造成之白色發光二極體，實用化於各種照明用途。

作為其代表例係例舉日本專利第 2900928 號「發光二極體」(專利文獻 9)、日本專利第 2927279 號(專利文獻 10)「發光二極體」、日本專利第 3364229 號(專利文獻 11)「波長轉換注入型材料及其製造方法和發光元件」等。

在這些發光二極體，特別經常使用之螢光體係藉由通式 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce^{3+}$ 所示之藉由鈾所活化之鈮・鋁・石榴石系螢光體。

但是，由藍色發光二極體元件和鈮・鋁・石榴石系螢光體所構成之白色發光二極體係具有由於紅色成分之不足而成為藍白色發光之特徵，有所謂在現色性看到偏差之問題發生。

由於此種背景，因此，檢討：由於混合・分散 2 種螢光體而在鈮・鋁・石榴石系螢光體藉由其他紅色螢光體來補償呈不足之紅色成分之白色發光二極體。

作為此種發光二極體係可以例舉日本專利特開平 10-163535 號(專利文獻 12)「白色發光元件」、日本專利特開 2003-321675 號(專利文獻 6)「氮化物螢光體及其製造方法」等。

但是，即使在這些發明，關於現色性方面還殘留應該改善之問題點，而要求解決該課題之發光二極體。日本專利特開平 10-163535 號(專利文獻 12)所記載之紅色螢光體

係包含鎘，有環境污染之問題。

日本專利特開 2003-321675 號(專利文獻 6)所記載之以 $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_{0.03}$ 作為代表例之紅色發光螢光體系不包含鎘，但螢光體之亮度偏低，而就該發光強度方面，要求更進一步之改善。

參考文獻：

非專利文獻 1：H. A. Hoppe 共 5 名、Journal of Physics and Chemistry of Solids、2000 年、61 卷、第 2001～2006 頁

非專利文獻 2：「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」 J.W.H. van Krevel 著 TU Eindhoven 2000、ISBN 90-386-2711-4

專利文獻 1：日本專利特開 2002-363554 號公報

專利文獻 2：美國專利第 6682663 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2003-206481 號公報

專利文獻 4：美國專利第 6670748 號說明書

專利文獻 5：日本專利特開 2002-322474 號公報

專利文獻 6：日本專利特開 2003-321675 號公報

專利文獻 7：日本專利特開 2003-277746 號公報

專利文獻 8：日本專利特開 2004-10786 號公報

專利文獻 9：日本專利第 2900928 號公報

專利文獻 10：日本專利第 2927279 號公報

專利文獻 11：日本專利第 3364229 號公報

專利文獻 12：日本專利特開平 10-163535 號公報

發光效率之紅色成分之現色性良好之白色發光二極體或者是發出鮮明紅色之影像顯示裝置。

發現：本發明之螢光體之母體結晶係完全不同於向來報告之 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ 所代表之 2 價和 4 價元素之三元氮化物，藉由加入至 2 價和 4 價元素來使得 Al 成為主要之構成金屬元素之氧氮化物，而達成向來所沒有之亮度之紅色發光。又，本發明係以具有組成及結晶構造完全不同於專利文獻 3 等之向來報告之 $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$ 、 $MSi_5Al_2ON_9$ 、 $M_3Si_5AlON_{10}$ (M 係 Ca、Ba、Sr 等) 或非專利文獻 2 之第 11 章所記載之 $Ca_{1.47}Eu_{0.03}Si_9Al_3N_{16}$ 等之賽龍之結晶來作為母體的新穎螢光體。此外，不同於專利文獻 6 所記載之包含數百 ppm 程度之 Al 之結晶，以 Al 成為母體結晶之主要之構成元素之結晶來作為母體之螢光體。

一般而言，以 Mn 或稀土類元素作為發光中心元素 M 而活化於無機母體結晶之螢光體係藉由 M 元素周圍之電子狀態而改變發光色和亮度。例如，在以 2 價 Eu 也作為發光中心之螢光體，藉由改變母體結晶而報告有藍色、綠色、黃色、紅色之發光。也就是說，即使一眼看到為近似之組成，也在將母體之結晶構造或放入 M 之結晶構造中之原子位置予以改變時，發光色或亮度係完全不同，而為不同之螢光體。在本發明中，以不同於習知之 2 價和 4 價元素之 3 元氮化物之 2 價－3 價－4 價之多元氧氮化物，來作為母體結晶，並且，以完全不同於向來報告之賽龍組成之結晶，來作為母體，而向來並無報告以此種結晶作為母

體之螢光體。此外，以本發明之組成作為母體之螢光體係在比起以向來之結晶作為母體，更呈現高亮度之紅色發光方面，為良好之螢光體。

本發明人等係有鑑於前述實情而全心重複地進行研究，結果成功地提供一種藉由採取以下(1)～(14)所記載之構造而在特定波長區域來顯示高亮度之發光現象之螢光體。又，成功地使用(15)～(24)之方法而製造具有良好發光特性之螢光體。此外，也成功地提供一種藉由使用該螢光體來採取(25)～(34)所記載之構造而具有良好特性之照明器具、影像顯示裝置。也就是說，該構造係正如以下(1)～(34)所記載的。

(1)一種螢光體，其特徵為：以在藉由 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ (其中，A係由Mg、Ca、Sr或Ba所選出之1種或2種以上元素之混合，x係0.05以上、0.8以下之值)所示之結晶上固溶金屬元素M(其中，M係由Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb所選出之1種或2種以上元素)所構成之無機化合物為主成分。

(2)如前述(1)項之螢光體，其中，x係0.05以上、0.5以下之值。

(3)如前述(1)項或(2)項所記載之螢光體，其中，無機化合物係由以 $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}:M_y$ 所示之固溶體結晶而構成，y係 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 範圍之值。

(4)如前述(1)項至(3)項中任一項所記載之螢光體，其中，金屬元素M至少含有Eu。

(5)如前述(1)項至(4)項中任一項所記載之螢光體，其中，金屬元素 M 係 Eu，金屬元素 A 係 Sr。

(6)如前述(1)項至(4)項中任一項所記載之螢光體，其中，金屬元素 M 係 Eu，金屬元素 A 係 Ca。

(7)如前述(1)項至(4)項中任一項所記載之螢光體，其中，無機化合物係由以 $\text{Sr}_a\text{Ca}_b\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}:\text{Eu}_y$ 所示之固溶體結晶而構成，a、b 值係 $a+b=2-y$ 、 $0.2 \leq a/(a+b) \leq 1.8$ 範圍之值。

(8)如前述(1)項至(7)項中任一項所記載之螢光體，其中，無機化合物係平均粒徑 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下之粉體。

(9)一種螢光體，其特徵為：由前述(1)項至(8)項中任一項所記載之無機化合物和其他結晶相或非晶質相之混合物而構成，前述(1)項至(8)項中任一項所記載之無機化合物之含有量係 10 質量% 以上。

(10)如前述(9)項所記載之螢光體，其中，前述(1)項至(8)項所記載之無機化合物之含有量係 50 質量% 以上。

(11)如前述(9)項或(10)項所記載之螢光體，其中，其他結晶相或非晶質相係具有導電性之無機物質。

(12)如前述(11)項所記載之螢光體，其中，具有導電性之無機物質係包含由 Zn、Ga、In、Sn 所選出之 1 種或 2 種以上元素之氧化物、氧氮化物或氮化物、或該等之混合物。

(13)如前述(1)項至(12)項中任一項所記載之螢光體，

其中，藉由將具有 100nm 以上、550nm 以下之波長之紫外線或可見光、或者是電子束之激發源予以照射，而發出 570nm 以上、700nm 以下之波長之橙色或紅色光。

(14)如前述(13)項所記載之螢光體，其中，在照射激發源時，發光之顏色係 CIE 色度座標上之(x, y)值滿足 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 之條件。

(15)前述(1)項至(14)項中任一項所記載之螢光體之製造方法，其特徵為：藉由成為金屬化合物之混合物，進行燒成，而將可以構成由 M、A、Si、Al、O、N 所構成之組成物(其中，M 係由 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 所選出之 1 種或 2 種以上元素，A 係由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 所選出之 1 種或 2 種以上元素)之原料混合物，在 0.1MPa 以上、100MPa 以下之壓力之氮氣環境中，於 1200°C 以上、2200°C 以下之溫度範圍，進行燒成。

(16)如前述(15)項所記載之螢光體之製造方法，其中，金屬化合物之混合物係由 M 之金屬、氧化物、碳酸鹽、氮化物、氟化物、氯化物或氧氮化物和 A 之金屬、氧化物、碳酸鹽、氮化物、氟化物、氯化物或氧氮化物及氮化矽以及氮化鋁所選出之混合物。

(17)如前述(15)項或(16)項所記載之螢光體之製造方法，其中，在保持於相對堆積密度 40% 以下之填充率之狀態來將粉體或凝集體形狀之金屬化合物填充至容器後，進行燒成。

(18)如前述(17)項所記載之螢光體之製造方法，其中，

容器係氮化硼製。

(19)如前述(15)項至(18)項中任一項所記載之螢光體之製造方法，其中，該燒結手段係並非藉由熱壓而是專門藉由常壓燒結法或氣壓燒結法而成之手段。

(20)如前述(15)項至(19)項中任一項所記載之螢光體之製造方法，其中，藉著由粉碎、分級和氧處理所選出之1種或複數種方法而對於合成之螢光體粉末之平均粒徑，調整粒度成為50nm以上、20 μ m以下。

(21)如前述(15)項至(20)項中任一項所記載之螢光體之製造方法，其中，在1000°C以上、燒成溫度以下之溫度，對於燒成後之螢光體粉末或粉碎處理後之螢光體粉末或者是粒度調整後之螢光體粉末，來進行熱處理。

(22)如前述(15)項至(21)項中任一項所記載之螢光體之製造方法，其中，藉著在燒成後，以由水或酸之水溶液所構成之溶劑，來洗淨生成物，而減低包含於生成物之玻璃相、第二相或雜質相之含有量。

(23)如前述(22)項所記載之螢光體之製造方法，其中，酸係由硫酸、鹽酸、硝酸、氟化氫酸、有機酸之單體或混合物所構成。

(24)如前述(22)項或(23)項所記載之螢光體之製造方法，其中，酸係氟化氫酸和硫酸之混合物。

(25)一種照明器具，係由發光光源和螢光體所構成者，其特徵為：至少使用前述(1)項至(14)項中任一項所記載之螢光體。

(26)如前述(25)項所記載之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 330~500nm 之光之 LED。

(27)如前述(25)項或(26)項所記載之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 330~420nm 之光之 LED，藉由使用前述(1)項至(14)項中任一項所記載之螢光體、利用 330~420nm 之激發光而在 420nm 以上、500nm 以下之波長具有發光波峰之藍色螢光體以及利用 330~420nm 之激發光而在 500nm 以上、570nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體，來混合紅、綠和藍色光，以發出白色光。

(28)如前述(25)項或(26)項所記載之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 420~500nm 之光之 LED，藉由使用前述(1)項至(14)中任一項所記載之螢光體以及利用 420~500nm 之激發光而在 500nm 以上、570nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體，來發出白色光。

(29)如前述(25)項或(26)項所記載之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 420~500nm 之光之 LED，藉由使用前述(1)項至(14)項中任一項所記載之螢光體以及利用 420~500nm 之激發光而在 550nm 以上、600nm 以下之波長具有發光波峰之黃色螢光體，來發出白色光。

(30)如前述(29)項所記載之照明器具，其中，該黃色螢光體係固溶 Eu 之 Ca- α 賽龍。

(31)如前述(27)項或(28)項所記載之照明器具，其中，該綠色螢光體係固溶 Eu 之 β -賽龍。

(32)一種影像顯示裝置，係由激發源和螢光體所構成

$A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ (其中, x 係 0.05 以上、0.8 以下之值) 所示之由 Al 來取代 Si 之一部分且由 O 來取代 N 之一部分之取代型固溶體, 具有類似於 $A_2Si_5N_8$ 結晶之結晶構造。向來並無報告在 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 固溶 Al 和 O, 為本案發明人之新發現知識, 為在本發明中首次合成之結晶。

藉由在 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 母體結晶, 固溶金屬元素 M (其中, M 係由 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 所選出之 1 種或 2 種以上元素), 而發光於橙色或紅色之螢光體。藉由固溶 Al 和氧而增加 $A_2Si_5N_8$ 結晶之化學穩定性, 提高螢光體之耐久性。在取代量 x 小於 0.05 時, 化學穩定性提升之效果偏少, 而大於 0.8 時, 結晶構造係變得不穩定, 因此, 降低螢光體之亮度。所以, x 之範圍係以 0.05 以上、0.8 以下之值為佳。此外, 在 0.2 以上、0.5 以下之值, 因可得到兼具良好之化學穩定性和高亮度之螢光體, 因此, 最好是具有該範圍值之組成。

為螢光體之母體之 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 係具有相同於 $A_2Si_5N_8$ (其中, A 係 Mg、Ca、Sr 或 Ba) 之結晶構造, 在固容量小之組成, 僅改變格子常數。因此, 本發明之無機化合物係可以藉由 X 射線繞射而進行鑑定。

M 之固溶係替換至 A 元素之位置, 因而理想之組成係 $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 。在來自該組成之偏差變大時, 因增加以 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 作為母體之無機化合物以外之第二相之比例, 而降低亮度。作為無機化合物整體所佔有之 M 含有量之 y 值係 0.001 以上、0.5 以下範圍之值, 則得到高

亮度之螢光體。在小於 0.0001 原子%時，關係到發光之原子的量變少，因此，降低亮度，在大於 5 原子%時，因濃度消光，而降低亮度。

在 A 元素中，亮度特別高之元素係 Ca 及 Sr。因為使用該等螢光體之發光色不同，故可以配合用途而進行選擇。

在使用 Eu 來作為金屬元素 M 時，得到在 570~650nm 之範圍具有波峰之發光特性，因此，適合作為照明用途之紅色螢光體。

在本發明，亮度特別高之 A 和 M 之組合係 A 為 Ca 及 M 為 Eu 之 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 以及 A 為 Sr 及 M 為 Eu 之 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 。

特別是在需要中間色調之螢光體之狀態下，可以混合 Ca 和 Sr。其中，在以 $\text{Sr}_a\text{Ca}_b\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}:\text{Eu}_y$ 所示之固溶體結晶組成（其中， $a+b=2-y$ ）中，在 $a/(a+b)$ 值成為 0.2 以上、1.8 以下之組成，亮度變高，色調之變化大，因此較理想。

在使用本發明之螢光體來作為粉體之狀態下，由對於樹脂之分散性或粉體之流動性等方面來看的話，則平均粒徑係最好是 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以下。此外，藉由使得粉體成為該範圍之單結晶粒子而更加提高發光亮度。

為了得到高發光亮度之螢光體，無機化合物所包含之雜質係以極少為佳。特別是在包含許多 Fe、Co、Ni 之雜質元素時，妨礙發光，因此，可以進行原料粉末之選定及合成步驟之控制而使該等元素合計成為 500ppm 以下。

譜所構成者。該形態係可以根據用途而設定成為必要之光譜。

其中，在 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}:M_y$ 中，M 元素為 Eu 且 A 元素為 Ca 或 Sr 或兩者之混合組成之組成物係在藉由波長 200nm 至 600nm 範圍之光而進行激發時，在波長 600nm 以上、700nm 之範圍內，顯示具有波峰之發光，顯示作為紅色螢光之良好發光特性。

如上所得到之本發明之螢光體之特徵為：比起通常之氧化物螢光體或既有之賽龍螢光體，由電子束或 X 射線及紫外線具有可見光之範圍廣泛之激發範圍；進行 570nm 以上之橙色或紅色之發光；以及特別是以特定組成，呈現由 600nm 至 700nm 之紅色；藉由 CIE 色度座標上之 (x, y) 之值而顯示 $0.45 \leq x \leq 0.7$ 之範圍之紅色發光。藉由以上發光特性而適合於照明器具、影像顯示裝置。

除此之外，即使曝露於高溫，也不惡化，因此，具有良好之耐熱性，關於在氧化環境及水分環境下之長期間之穩定性，亦良好。

本發明之螢光體並無規定製造方法，可以藉由下列之方法而製造高亮度之螢光體。

藉由利用成為金屬化合物之混合物，進行燒成，而將可以構成由 M、A、Si、Al、O、N 所示組成物之原料混合物，在含有氮之惰性環境中，於 1200°C 以上、2200°C 以下之溫度範圍，進行燒成，可得到高亮度之螢光體。

在將含有 Eu、Ca、Si、Al、N、O 之螢光體予以合成之

狀態下，能夠以氮化鎔或氧化鎔、氮化鈣、氮化矽、氮化鋁之粉末之混合物，來作為起始原料。在這些氮化物原料，通常包含雜質之氧，而成為氧源。

又，在將含有鋇之組成予以合成之狀態下，除了前面敘述以外，在添加氮化鋇時，得到藉由鋇來取代結晶中鈣原子之一部分之無機化合物，得到高亮度之螢光體。

前述金屬化合物之混合粉末係可以在保持於堆積密度40%以下之填充率狀態下，進行燒成。所謂堆積密度係粉末之體積填充率，為在填充於一定容器時之質量和體積比除以金屬化合物之理論密度之值。容器係因和金屬化合物間之反應性偏低，因此，適合於氮化硼燒結體。

在堆積密度保持於40%以下之狀態來進行燒成者係由於在原料粉末之周圍具有自由空間之狀態，來進行燒成，藉由反應生成物結晶/成長於自由空間，而使得結晶間之接觸變少，因此，可以合成表面缺陷少之結晶。

接著，藉由在含有氮之惰性環境中，於1200°C以上、2200°C以下之溫度範圍，對於得到之金屬化合物之混合物進行燒成，而合成螢光體。使用於燒成之爐係燒成溫度為高溫，燒成環境為含有氮之惰性環境，因此，為金屬電阻加熱電阻加熱方式或石墨電阻加熱方式，係以爐高溫部之材料使用碳之電氣爐為佳。燒成方法係因並無由常壓燒結法或氣壓燒結法等之由外部來施加機械加壓之燒結方法，仍將堆積密度保持在高之狀態下，並進行燒成，故為佳。

在牢固地固定進行燒成所得到之粉體凝集體之狀態下，例如藉由球磨機、噴射磨機等工廠通常使用之粉碎機而進行粉碎。施行粉碎至平均粒徑成為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下為止。特別以平均粒徑 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下為佳。在平均粒徑超過 $20\text{ }\mu\text{m}$ 時，粉體之流動性和對於樹脂之分散性變差，在與發光元件組合而形成發光裝置時，因部位不同而發光強度變得不均勻。在成為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下時，螢光體粉體表面之缺陷量變多，因此，由螢光體之組成而降低發光強度。

在 1000°C 以上、燒成溫度以下之溫度，對於燒成後之螢光體粉末或粉碎處理後之螢光體粉末或者是粒度調整後之螢光體粉末，來進行熱處理時，在粉碎等之時，減少導入至表面之缺陷而提高亮度。

可以藉著在燒成後，以由水或酸之水溶液所構成之溶劑，來洗淨生成物，而減低包含於生成物之玻璃相、第二相或雜質相之含有量，來提高亮度。在該狀態下，酸係可以由硫酸、鹽酸、硝酸、氟化氫酸、有機酸之單體或混合物來選擇，其中，以使用氟化氫酸和硫酸之混合物時，雜質之除去效果較大。

正如以上所說明的，本發明之螢光體係比起習知之賽龍螢光體，顯示出更高之亮度，在曝露於激發源之狀態下之螢光體亮度之降低少，因此，成為適合於 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等之螢光體。

本發明之照明器具係至少使用發光光源和本發明之螢

光體所構成。作為照明器具係有 LED 照明器具、螢光燈等。在 LED 照明器具，可以使用本發明之螢光體，藉由日本專利特開平 5-152609 號、特開平 7-99345 號、日本專利第 2927279 號等所記載之習知方法而進行製造。在該狀態下，發光光源係最好是發出波長 330~500nm 之光，其中，最好是 330~420nm 之紫外線(或紫色)LED 發光元件或 420~500nm 之藍色 LED 發光元件。

作為該等發光元件係由 GaN 或 InGaN 等氮化物半導體所構成，可以藉由調整組成而成為發出既定波長之光之發光光源。

關於照明器具，除了單獨地使用本發明之螢光體之方法以外，可以藉由併用具有其他發光特性之螢光體而構成發出要求之顏色之照明器具。作為該一例係有 330~420nm 之紫外線 LED 發光元件和藉由該波長所激發而在 420nm 以上、480nm 以下之波長具有發光波峰之藍色螢光體以及在 500nm 以上、550nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體和本發明之螢光體之組合。作為此種藍色螢光體係可以列舉： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ，作為綠色螢光體係可以列舉： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、Mn 或在 β -賽龍固溶 Eu 之 β -賽龍：Eu。在該構造方面，於 LED 所發出之紫外線照射於螢光體時，發出紅、綠、藍之 3 色光，藉由其混合而成為白色之照明器具。

作為其他方法係有 420~500nm 之藍色 LED 發光元件和藉由該波長所激發而在 550nm 以上、600nm 以下之波長具

有發光波峰之黃色螢光體以及本發明之螢光體之組合。作為此種黃色螢光體係可以列舉：日本專利第 2927279 號所記載之 $(Y、Gd)_2(Al、Ga)_5O_{12}：Ce$ 或日本專利特開 2002-363554 號所記載之 α -賽龍：Eu。其中，因固溶有 Eu 之 $Ca-\alpha$ -賽龍係發光亮度高而良好。在該構造方面，於 LED 所發出之藍色光照射於螢光體時，發出紅、黃之 2 色光，混合這些和 LED 本身之藍色光而成為帶有白色或紅色之燈泡色之照明器具。

作為其他方法係有 420~500nm 之藍色 LED 發光元件和藉由該波長所激發而在 500nm 以上、570nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體以及本發明之螢光體之組合。作為此種綠色螢光體係可以列舉： $Y_2Al_5O_{12}：Ce$ 或在 β -賽龍固溶 Eu 之 β -賽龍：Eu。在該構造方面，於 LED 所發出之藍色光照射於螢光體時，發出紅、綠之 2 色光，混合這些和 LED 本身之藍色光而成為白色之照明器具。

本發明之影像顯示裝置係至少藉由激發源和本發明之螢光體而構成，有螢光顯示管(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示面板(PDP)和陰極射線管(CRT)等。確認到本發明之螢光體係藉由 100~190nm 之真空紫外線、190~380nm 之紫外線、電子束等之激發而進行發光，可以藉由這些激發源和本發明之螢光體之組合而構成前述之影像顯示裝置。

(實施例)

接著，藉由以下所示實施例而更加詳細說明本發明，但

是，此係揭示用以容易理解本發明之一種助益，本發明係並非限定於該等實施例。

實施例 1：

原料粉末係使用：平均粒徑 $0.5\ \mu\text{m}$ 、氧含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% 之氮化矽粉末、比表面積 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含有量 0.79% 之氮化鋁粉末、比表面積 $13.6\text{m}^2/\text{g}$ 之氧化鋁粉末、氮化鋁粉末、在氮中對於金屬鎔進行氮化而合成之氮化鎔粉末。

為了得到藉由組成式： $\text{Eu}_{0.001}\text{Sr}_{0.1323}\text{Al}_{0.0333}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{0.0333}\text{N}_{0.5}$ 所示之化合物（在表 1，顯示設計組成之參數，在表 2，顯示原料粉末之混合組成。），因此，分別秤量氮化矽粉末、氮化鋁粉末、氧化鋁粉末、氮化鋁粉末和氮化鎔粉末為 49 重量%、1.592 重量%、3.96 重量%、44.84 重量% 和 0.58 重量%，藉由瑪瑙研杵和研鉢而進行 30 分鐘之混合。

將得到之混合物，通過 $500\ \mu\text{m}$ 之篩，自然地落下至氮化硼製之坩堝，在坩堝填充粉末。粉體之堆積密度係大約 24%。此外，粉末之秤量、混合和成形之各個步驟係全部在可以保持於水分 1ppm 以下、氧 1ppm 以下之氮氣環境之手套工作箱中，進行操作。

將該混合粉末放入至氮化硼製之坩堝而安裝於石墨電阻加熱方式之電氣爐。燒成之操作係首先藉由擴散幫浦而使得燒成環境成為真空，以每小時 500°C 之速度，由室溫開始加熱至 800°C 為止，在 800°C ，導入純度 99.999 體積% 之氮，使得壓力成為 0.5MPa，以每小時 500°C 而升溫至

1700°C 為止，在 1700°C 保持 2 小時而進行。

在燒成後，在對於該得到之燒成體來進行粗粉碎後，使用氮化矽燒結體製之坩堝和研鉢，藉由手而進行粉碎，通過 30 μm 之孔之篩。在測量粒度分布時，平均粒徑係 8 μm 。

接著，使用瑪瑙研鉢而粉碎合成之化合物，進行使用 Cu 之 $K\alpha$ 射線之粉末 X 射線繞射測量。結果，將得到之圖表顯示在圖 1，將比較用之 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (合成於比較例 2) 之圖表顯示在圖 2。由 X 射線繞射而確認：合成之無機化合物係相同於 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 之同樣結晶構造，僅改變格子常數，為 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 之固溶體。此外，並無檢測到 $\text{Sr}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ 結晶以外之相。

確認：在該粉末，藉由發出波長 365nm 之光之燈而進行照射，結果，發光於紅色。使用螢光分光光度計而測量該粉末之發光光譜及激發光譜(圖 3)，結果，得知：激發及發光光譜之波峰波長係在 418nm 具有激發光譜之波峰，在藉由 418nm 之激發所造成之發光光譜，成為在 617nm 之紅色光具有波峰之螢光體。波峰之發光強度係 0.9475 次(count)。此外，計次值係由於測量裝置或條件而發生變化，因此，單位係任意單位。

在本發明，顯示：進行規格化而使得市面販賣之 YAG：Ce 螢光體(Kasei Optonix 公司製、P46Y3)之 450nm 之 568nm 之發光強度成為 1。

此外，由藉著 418nm 之激發所造成之發光光譜來求出之

CIE 色度係 $x=0.5776$ 、 $y=0.3616$ 之紅色。

在濕度 80%、溫度 80°C 之條件而曝露該螢光體 100 小時之際，幾乎看不到亮度之降低。

比較例 2：

使用相同於實施例 1 之起始原料粉末，為了得到藉由組成式： $\text{Eu}_{0.001}\text{Sr}_{0.1323}\text{Si}_{0.3333}\text{N}_{0.5333}$ 所示之並無包含 Al 及氧之化合物 ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$) (在表 1，顯示設計組成之參數，在表 2，顯示原料粉末之混合組成。)，因此，分別秤量氮化矽粉末、氮化鋇粉末和氮化鎔粉末為 54.5 重量%、44.89 重量%和 0.58 重量%，藉由瑪瑙研杵和研鉢而進行 30 分鐘之混合。以後，藉由相同於實施例 1 之步驟而合成螢光體。

接著，使用瑪瑙研鉢而粉碎合成之化合物，進行使用 Cu 之 $K\alpha$ 射線之粉末 X 射線繞射測量，結果係如圖 2 所示，檢測到 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 之單相。

確認：在該粉末，藉由發出波長 365nm 之光之燈而進行照射，結果，發光於紅色。使用螢光分光光度計而測量該粉末之發光光譜及激發光譜，結果，得知：激發及發光光譜之波峰波長係在 427nm 具有激發光譜之波峰，在藉由 427nm 之激發所造成之發光光譜，為在 612nm 之紅色光具有波峰之螢光體。波峰之發光強度係 1.0932 次。此外，由藉著 427nm 之激發所造成之發光光譜來求出之 CIE 色度係 $x=0.5413$ 、 $y=0.3275$ 之紅色。

在濕度 80%、溫度 80°C 之條件而曝露該螢光體 100 小

時之際，亮度係降低至 70%。

該螢光體係發光強度高於實施例 1，但化學之穩定性不佳。

比較例 3：

使用相同於實施例 1 之起始原料粉末，為了得到藉由組成式： $\text{Eu}_{0.001}\text{Sr}_{0.1323}\text{Al}_{0.1333}\text{Si}_{0.2}\text{O}_{0.1333}\text{N}_{0.4}$ 所示之化合物（在表 1，顯示設計組成之參數，在表 2，顯示原料粉末之混合組成。），因此，分別秤量氮化矽粉末、氮化鋁粉末、氧化鋁粉末、氮化鋇粉末和氮化鎔粉末為 32.6 重量%、6.347 重量%、15.79 重量%、44.7 重量%和 0.58 重量%，藉由瑪瑙研杵和研鉢而進行 30 分鐘之混合。以後，藉由相同於實施例 1 之步驟而合成螢光體。

接著，使用瑪瑙研鉢而粉碎合成之化合物，進行使用 Cu 之 $K\alpha$ 射線之粉末 X 射線繞射測量，結果，除了 $\text{A}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ 結晶以外，檢測到其他未知相。

確認：在該粉末，藉由發出波長 365nm 之光之燈而進行照射，結果，發光於紅色。使用螢光分光光度計而測量該粉末之發光光譜及激發光譜，結果，得知：激發及發光光譜之波峰波長係在 412nm 具有激發光譜之波峰，在藉由 412nm 之激發所造成之發光光譜，為在 624nm 之紅色光具有波峰之螢光體。波峰之發光強度係 0.6635 次。此外，由藉著 412nm 之激發所造成之發光光譜來求出之 CIE 色度係 $x=0.5969$ 、 $y=0.3967$ 之紅色。

在濕度 80%、溫度 80°C 之條件而曝露該螢光體 100 小

時之際，並無看到亮度之降低。

該螢光體係具有良好之化學穩定性，但發光強度之降低明顯。

實施例 4~10：

原料粉末係使用：平均粒徑 $0.5\mu\text{m}$ 、氧含有量 0.93 重量%、 α 型含有量 92% 之氮化矽粉末、比表面積 $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含有量 0.79% 之氮化鋁粉末、比表面積 $13.6\text{m}^2/\text{g}$ 之氧化鋁粉末、氮化鎂粉末、氮化鋇粉末、氮化鈣粉末、氮化鋇粉末、在氮中對於金屬鎔進行氮化而合成之氮化鎔粉末。

為了得到由表 1 所示設計組成之參數所構成之組成，因此，按照表 2 所示之混合組成而秤量粉末，藉由相同於實施例 1 之步驟而合成無機化合物。

接著，使用瑪瑙研鉢而粉碎合成之化合物。使用螢光分光光度計而測量該粉末之發光光譜及激發光譜，結果為表 3 所示之激發發光特性。

其中，實施例 5 所示之無機化合物 $(\text{CaSrSi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{0.5}\text{N}_{7.5}:\text{Eu})$ 係除了發光强度高且化學穩定性良好以外，發光波長為 637nm 且適合作為照明或影像顯示裝置用之螢光體之理想值，在實用上，為良好之組成。在藉由 X 射線繞射而測量該無機化合物時，確認：成為具有相同於 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 之結晶構造之固溶體。

在以下，將實施例及比較例之結果，整理於表 1~表 3。

表 1 係顯示各個例子 1~10 之設計組成之參數。

表 2 係顯示各個例子 1~10 之原料粉末之混合組成。

表 3 係顯示各個例子 1~10 之激發及發光光譜之波峰波長和波峰強度。

(表1)

	參數					組成式					
	x	y	Eu	Mg	Ca	Sr	Ba	Si	Al	O	N
實施例1	0.5	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
比較例2	0	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.3333	0	0	0.5333
比較例3	2	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.2	0.1333	0.1333	0.4
實施例4	0.5	0.001	0.001	0	0.1323	0	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
實施例5	0.5	0.001	0.001	0	0.0662	0.0662	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
實施例6	0.5	0.001	0.001	0	0	0	0.1331	0.2994	0.0333	0.0333	0.5
實施例7	0.1	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.326	0.0067	0.0067	0.5266
實施例8	0.2	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.3194	0.0133	0.0133	0.52
實施例9	0.3	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.3127	0.02	0.02	0.5133
實施例10	0.7	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.2861	0.0466	0.0466	0.4867

【表2】

	混合組成(質量%)							
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Mg ₃ N ₂	Ca ₃ N ₂	Sr ₃ N ₂	Ba ₃ N ₂	EuN
實施例1	49	1.592	3.96	0	0	44.84	0	0.58
比較例2	54.5	0	0	0	0	44.89	0	0.58
比較例3	32.6	6.347	15.79	0	0	44.7	0	0.58
實施例4	62.8	2.04	5.08	0	29.3	0	0	0.75
實施例5	55.1	1.788	4.45	0	12.84	25.19	0	0.65
實施例6	39.7	1.289	3.21	0	0	0	55.34	0.47
實施例7	53.2	0.318	0.79	0	0	45.07	0	0.58
實施例8	52.1	0.635	1.58	0	0	45.06	0	0.58
實施例9	51.1	0.952	2.37	0	0	45.05	0	0.58
實施例10	46.67	2.22	5.52	0	0	45.01	0	0.58

(表3)

	激發光譜		發光光譜	
	最大激發波長 (nm)	強度 (任意強度)	最大發光波長 (nm)	強度 (任意強度)
實施例 1	418	0.9205	617	0.9475
比較例 2	427	1.1237	612	1.0932
比較例 3	412	0.6794	624	0.6635
實施例 4	373	0.7179	597	0.7013
實施例 5	419	0.9853	637	0.9596
實施例 6	290	0.9046	585	0.905
實施例 7	263	1.4604	618	1.5071
實施例 8	248	1.1777	620	1.1117
實施例 9	248	1.0108	618	0.991
實施例 10	248	1.0255	624	1.0128

接著，就使用由本發明之氮化物所構成之螢光體之照明器具而進行說明。

實施例 11：

作為使用於照明器具之綠色螢光體係藉由以下順序而合成具有以下組成之螢光體(β 賽龍：Eu)。

首先，為了得到藉由組成式： $\text{Eu}_{0.00296} \text{Si}_{0.41395} \text{Al}_{0.01334} \text{O}_{0.00444} \text{N}_{0.56528}$ 所示之化合物，因此，分別混合氮化矽粉末和氮化鋁粉末及氧化鎔粉末 94.77 重量%、2.68 重量%和 2.556 重量%，放入至氮化硼製坩堝，在 1MPa 之氮氣中，在 1900°C，進行 8 小時之燒成。

得到之粉末係在 β - 賽龍來固溶 Eu 之無機化合物，如圖 4 之激發發光光譜所示，為綠色螢光體。

製作圖 5 所示之所謂砲彈型白色發光二極體燈(1)。具有 2 條導線(2、3)，其中，在 1 條(2)具有凹部，載置藍色發光二極體元件(4)。藍色發光二極體元件(4)之下部電極和凹部之底面係藉由導電性糊膏而呈電性連接，上部電極和另外 1 條導線(3)係藉由金細線(5)而呈電性連接。

螢光體係混合第 1 螢光體和第 2 螢光體。第 1 螢光體係在本實施例所合成之 β - 賽龍：Eu。第 2 螢光體係在實施例 1 所合成之螢光體。混合第 1 螢光體和第 2 螢光體者(7)係分散於樹脂，安裝於發光二極體元件(4)附近。分散該螢光體之第 1 樹脂(6)係為透明而被覆藍色發光二極體元件(4)之整體。包含凹部之導線前端部、藍色發光二極體元件、以及分散螢光體之第 1 樹脂係藉由透明之第 2 樹脂

裝置，使用 380nm 之紫外線 LED 來作為發光元件，將本發明之實施例 1 之螢光體和藍色螢光體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)及綠色螢光體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu、Mn}$)分散於樹脂層而成為覆蓋於紫外線 LED 上之構造。

在導電性端子上流動電流時，該 LED 係發出 380nm 之光，藉由該光而激發紅色螢光體及綠色螢光體和藍色螢光體，發出紅色及綠色和藍色光。確認：發揮作為混合這些光而發出白色光之照明裝置之功能。

接著，就使用本發明之螢光體之影像顯示裝置之設計例而進行說明。

實施例 15：

圖 8 係作為影像顯示裝置之電漿顯示面板之原理之概略圖。本發明之實施例 1 之紅色螢光體及綠色螢光體($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)和藍色螢光體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)係塗佈於各個電池 34、35、36 之內面。明顯地顯示：在通電於電極 37、38、39、40 時，在電池中，藉由 Xe 放電而產生真空紫外線，藉此而激發螢光體，發出紅、綠、藍之可見光，該光係透過保護層 43、介電質層 42 和玻璃基板 45 而可由外側觀察，發揮作為影像顯示之功能。

(產業上之可利用性)

本發明之氮化物螢光體係比起習知之賽龍或氧氮化物螢光體，顯示更高波長之發光，作為紅色之螢光體優異，且在曝露於激發源之狀態下之螢光體之亮度降低偏少，因此，成為適當地使用於 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED

等之氮化物螢光體。今後，可以期待在各種顯示裝置之材料設計方面，可大大活用而有助於產業之發展。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示螢光體(實施例 1)之 X 射線繞射圖表之圖。

圖 2 係顯示螢光體(比較例 2)之 X 射線繞射圖表之圖。

圖 3 係顯示螢光體(實施例 1)之發光及激發光譜之圖。

圖 4 係顯示 β - 賽龍:Eu 綠色螢光體之發光及激發光譜之圖。

圖 5 係本發明之照明器具(LED 照明器具)之概略圖。

圖 6 係顯示照明器具之發光光譜之圖。

圖 7 係本發明之照明器具(LED 照明器具)之概略圖。

圖 8 係本發明之影像顯示裝置(電漿顯示面板)之概略圖。

【主要元件符號說明】

1	砲彈型發光二極體燈
2、3	導線
4	發光二極體元件
5	結合線
6、8	樹脂
7	螢光體
11	基板安裝用晶片型白色發光二極體燈
12、13	導線
14	發光二極體元件
15	結合線

16、18	樹脂
17	螢光體
19	氧化鋁陶瓷基板
20	側面構件
31	紅色螢光體
32	綠色螢光體
33	藍色螢光體
34、35、36	紫外線發光單元
37、38、39、40	電極
41、42	介電質層
43	保護層
44、45	玻璃基板

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種具有高亮度之橙色或紅色發光特性且化學性質穩定之無機螢光體，此外，提供藉由使用該螢光體而現色性良好之照明器具及耐久性良好之畫像顯示裝置之發光器具。

以藉由 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ (其中，A 係由 Mg、Ca、Sr 或 Ba 所選出之 1 種或 2 種以上元素之混合，x 係 0.05 以上、0.8 以下之值) 所示之結晶作為活性物質，藉由固溶金屬元素 M (其中，M 係由 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 所選出之 1 種或 2 種以上元素) 於該物質而提供基本螢光體。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

圖 1

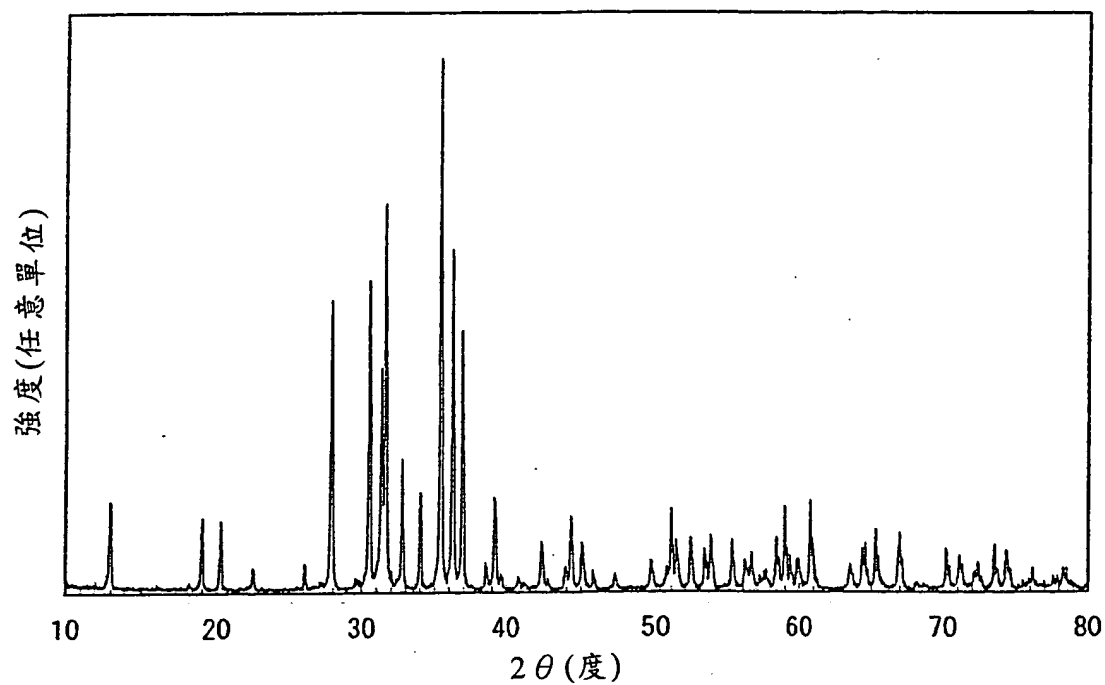


圖 2

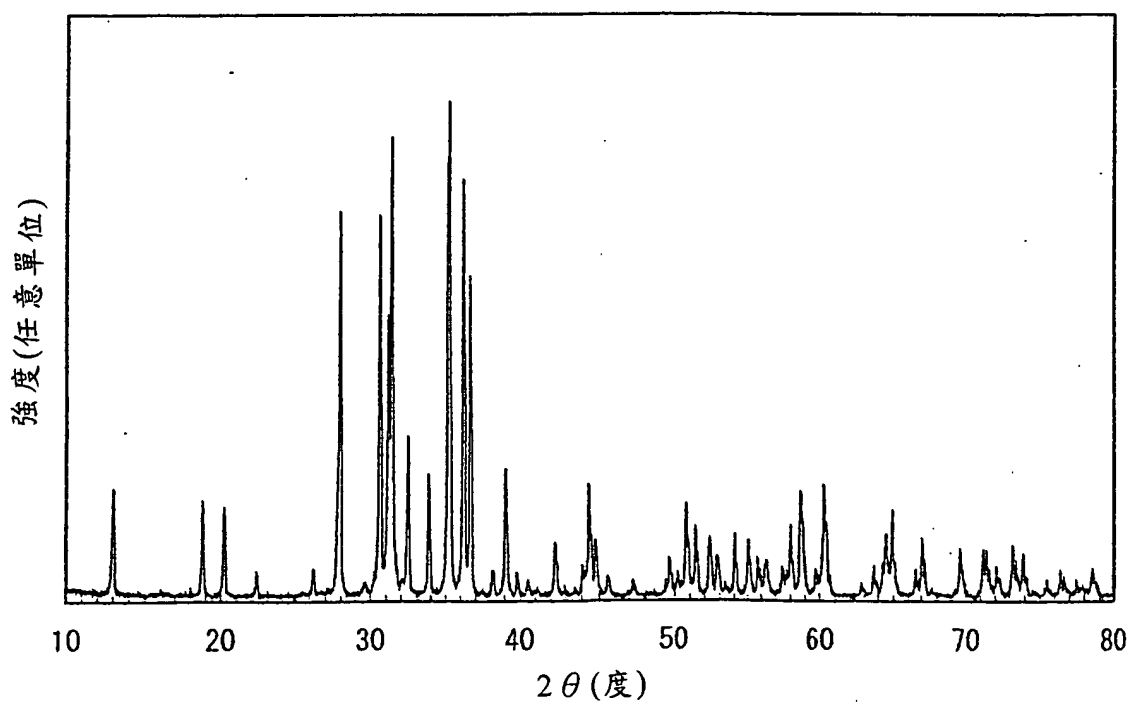


圖 3

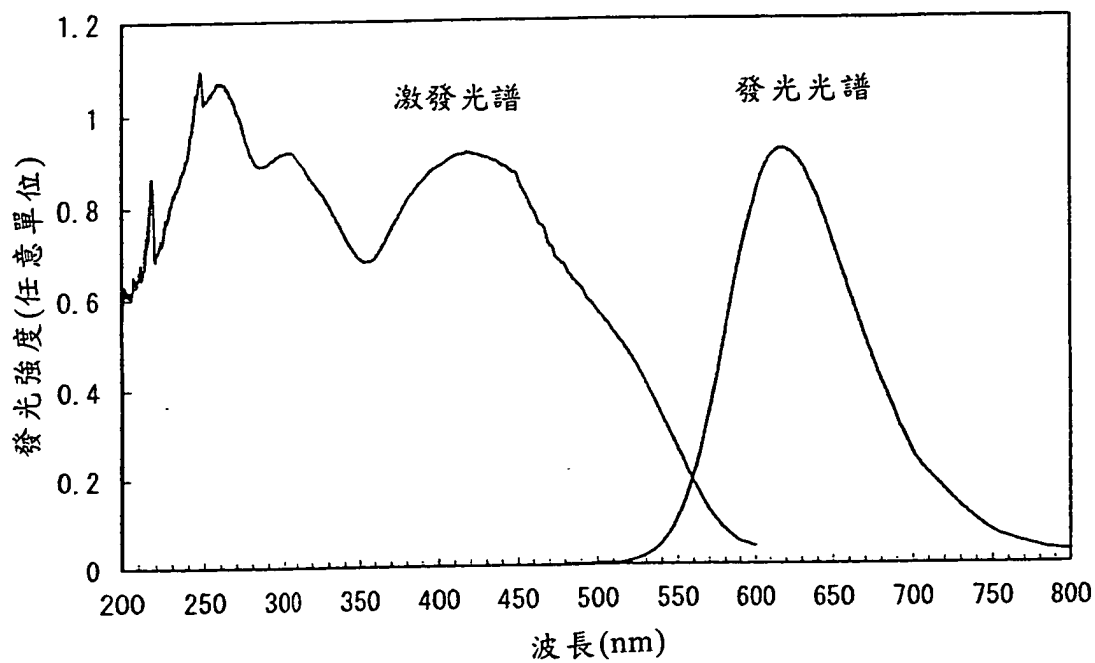


圖 4

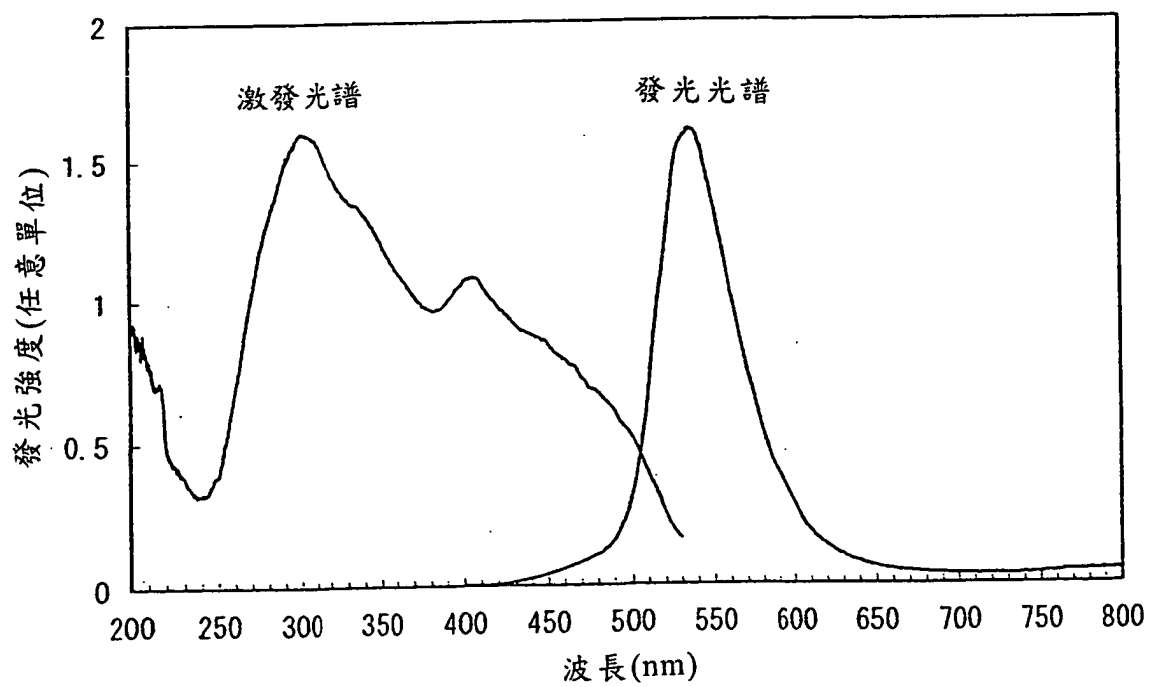


圖 5

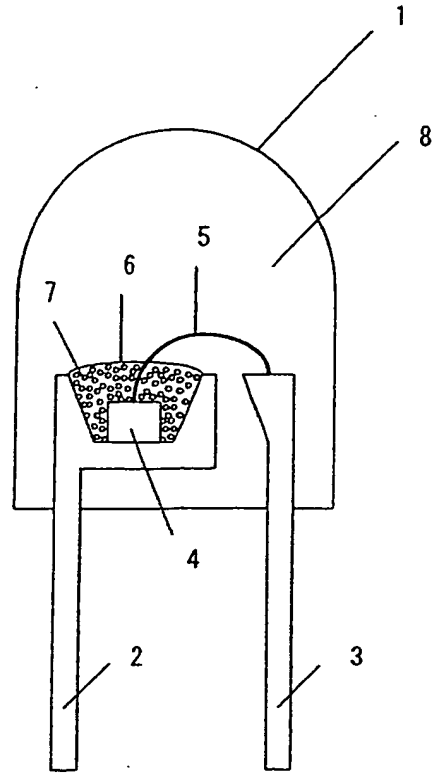


圖 6

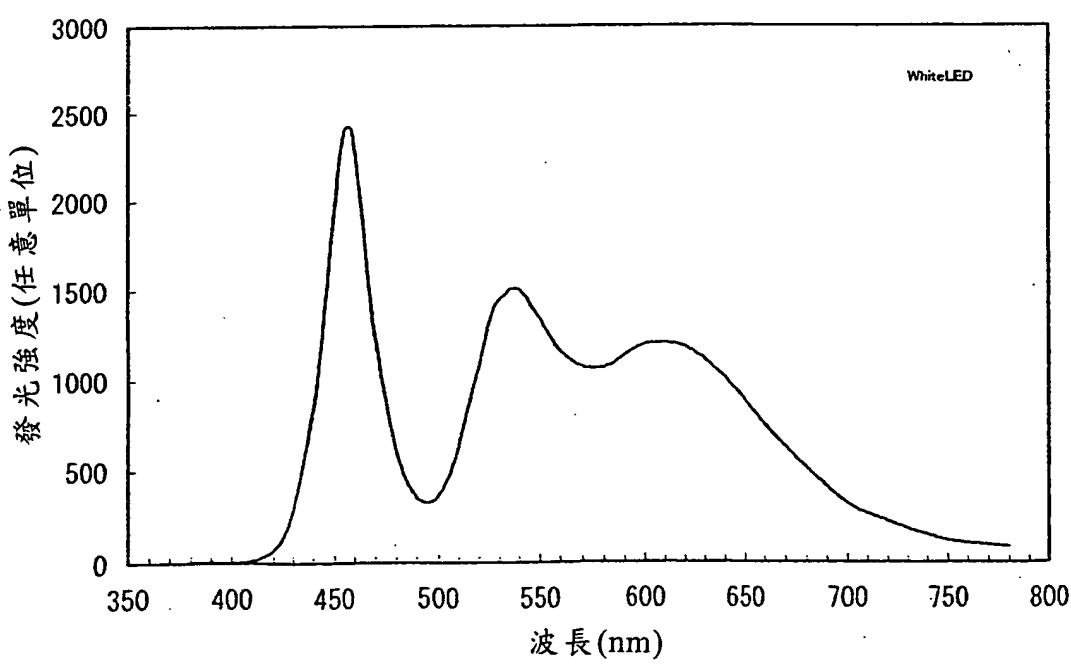


圖 7

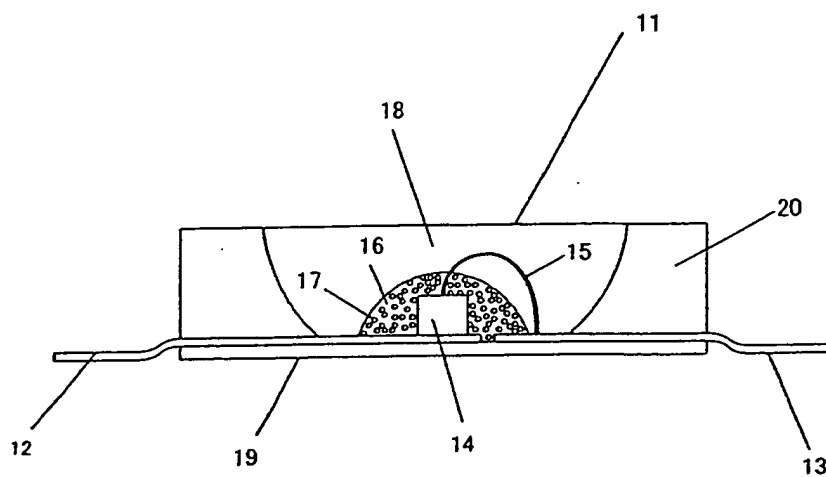
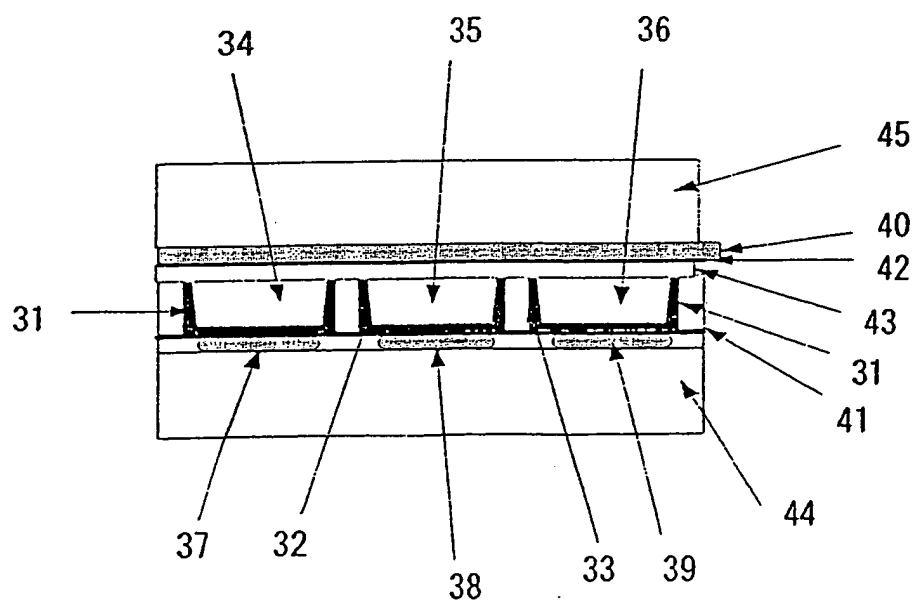


圖 8



七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

公告本

101

年 月 日修正替換頁
5. 02

MAY - 2 2012

替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：94132786

C09K 11/59 (2006.01)

※ 申請日期：94/09/22

C09K 11/64 (2006.01)

※IPC 分類：

C09K 11/55 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09K 11/77 (2006.01)

螢光體及使用其之照明器具與影像顯示裝置

H01L 33/00 (2006.01)

H04N 5/66 (2006.01)

H01J 17/49 (2012.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

獨立行政法人物質・材料研究機構

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE (獨立行政法人物質・材料研究機構)

代表人：(中文/英文)

岸輝雄 / Teruo KISHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國茨城縣つくば市千現一丁目 2 番 1 號

2-1, Sengen 1-chome, Tsukuba-shi, IBARAKI 305-0047 JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

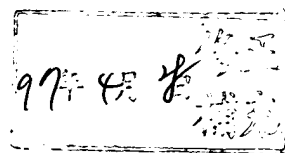
三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

廣崎尚登 / Naoto HIROSAKI (広崎尚登)

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan



【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明係企圖配合此種要求者，目的之一係提供一種具有高亮度之橙色或紅色發光特性，且化學性質穩定之無機螢光體。此外，本發明之另一目的係提供一種使用此種螢光體且現色性良好之照明器具及耐久性良好之影像顯示裝置之發光器具。

(解決問題之手段)

本案發明人等發現：在此種狀況下，就將以 Ca 或 Sr 等 2 價鹼土類元素和 Al 及 Si 作為主要金屬元素之無機酸氮化物結晶來成為母體之螢光體方面，進行詳細之研究，以具有特定組成之無機結晶來作為母體之螢光體係藉由習知之稀土類活化賽龍螢光體而發光於長波長之橙色或紅色，又，比起以向來報告之氮化物或氧氮化物來作為母體結晶之紅色螢光體，亮度更高，且具有良好之化學穩定性。

也就是說，就以包含成為發光離子之 M 元素(其中，M 係由 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 所選出之 1 種或 2 種以上元素)和 2 價 A 元素(其中，A 係由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 所選出之 1 種或 2 種以上元素)及 Si、Al、氮和氧之氧氮化物來作為主體之無機化合物而全心重複地進行研究，結果發現：特定組成之結晶相係發光於波長 570nm 以上之橙色或紅色，且成為化學穩定性良好之螢光體。

此外，還發現：藉由使用該螢光體而得到豐富於具有高

者，其特徵為：至少使用前述(1)項至(14)項中任一項所記載之螢光體。

(33)如前述(32)項所記載之影像顯示裝置，其中，激發源係電子束、電場、真空紫外線或紫外線。

(34)如前述(32)項或(33)項所記載之影像顯示裝置，其中，影像顯示裝置係螢光顯示管(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示面板(PDP)和陰極射線管(CRT)之任何一種。

(發明效果)

本發明之螢光體係藉由將包含 2 價鹼土類元素和 Al、Si、氧、氮之氧氮化物予以含有來作為主成分，而比起習知之賽龍或氧氮化物螢光體，顯示較高波長之發光，良好地作為橙色或紅色之螢光體。提供即使在曝露於激發源之狀態下，也使得該螢光體不降低亮度，適當地使用於 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等之有用之螢光體。

【實施方式】

以下，根據實施例、圖式而詳細地說明本發明。

本發明之螢光體係至少含有活化元素 M 和 2 價鹼土類元素 A、Al、Si、氮、氧之組成物。作為代表之構成元素係可以列舉 M 由 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 所選出之 1 種或 2 種以上元素，A 由 Mg、Ca、Sr 和 Ba 所選出之 1 種或 2 種以上元素。藉由該等構成元素而得到顯示在橙色或紅色區域之發光之螢光體。

構成本發明之螢光體之母體結晶係由以

在本發明，由螢光發光之方面來看的話，為該氧氮化物之構成成分之 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 組成物係高純度大量包含，如果可以的話，則最好是由單相來構成，但是，也可以在不降低特性之範圍，由和其他結晶相或非晶質相之混合物來構成。

在該狀態下，為了得到高亮度，最好是 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 組成物之含有量為 10 質量% 以上。此外，更加理想的是以 50 質量% 以上而顯著地提升亮度。

在本發明中，成為主成分之範圍係 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 組成物之含有量至少 10 質量% 以上。 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 組成物之含有量係可以進行 X 射線繞射，藉由導帶法之多相解析而求出。可以簡易地使用 X 射線繞射結果，由 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 組成物結晶和其他結晶之最強線之高度比而求出含有量。

在本發明之螢光體使用於藉由電子束所激發之用途之狀態下，可以藉由混合具有導電性之無機物質，而在螢光體賦予導電性。作為具有導電性之無機物質係可以列舉包含由 Zn、Ga、In、Sn 所選出之 1 種或 2 種以上元素之氧化物、氧氮化物或氮化物、或該等之混合物。

本發明之螢光體係發色於紅色，在需要混合於黃色、綠色、藍色等其他色之狀態下，可以配合需要而混合發出這些色之無機螢光體。

本發明之螢光體係因組成而激發光譜和螢光光譜有所不同，可以藉由適當地選擇及組合而設定具有各種發光光

(8)而進行密封。透明之第 2 樹脂(8)係整體概略成為圓柱形狀，其前端部成為透鏡形狀之曲面，通稱為砲彈型。

在本實施例，使得第 1 螢光體粉末和第 2 螢光體粉末之混合比例成為 5 比 1，以 35 重量 % 之濃度而使其混合粉末混合於環氧樹脂，使用分配器而滴下適當量該等物，將分散混合螢光體者(7)之第 1 樹脂(6)予以形成。得到之色度係 $x=0.33$ 、 $y=0.33$ 而為白色。在圖 6，顯示該白色發光二極體之發光光譜。

接著，說明該第 1 實施例之砲彈型白色發光二極體之製造順序。首先，在位處於 1 組導線之某一邊(2)之元件載置用之凹部，使用導電性糊膏而對於藍色發光二極體元件(4)進行模型接合，並電性連接導線和藍色發光二極體元件之下部電極，同時固定藍色發光二極體元件(4)。接著，對於藍色發光二極體元件(4)之上部電極和另外一邊之導線，進行線結合而呈電性連接。

預先使得混合比例成為 5 比 1 而混合綠色之第 1 螢光體粉末和紅色之第 2 螢光體粉末，在環氧樹脂，以 35 重量 % 之濃度來混合該混合螢光體粉末。接著，藉由分配器來塗佈適當量該等物質，以將此在凹部被覆藍色發光二極體元件，並進行硬化而形成第 1 樹脂部(6)。

最後藉由澆鑄法而利用第 2 樹脂，來密封包含凹部之導線前端部、藍色發光二極體元件以及分散螢光體之第 1 樹脂之整體。

在本實施例，在第 1 樹脂和第 2 樹脂之兩者，使用相同

之環氧樹脂，但是，亦可為矽酮樹脂等其他樹脂或玻璃等透明材料。最好是儘可能地選定由於紫外線光所造成之惡化少之材料。

實施例 12：

製作基板安裝用晶片型白色發光二極體燈(11)。將構圖顯示在圖 7。

在可見光線反射率高之白色之氧化鋁陶瓷基板(19)，固定 2 條之導線(12、13)，這些線之單邊係位處於基板之幾乎中央部，另外一邊係成為在突出至外部之電氣基板之安裝時所銲接之電極。導線中之 1 條(12)係在其單邊，載置及固定藍色發光二極體元件(14)以成為基板中央部。藍色發光二極體元件(14)之下部電極和下方之導線係藉由導電性糊膏而呈電性連接，上部電極和另外 1 條之導線(13)係藉由金細線(15)而呈電性連接。

螢光體係將混合第 1 樹脂和第 2 螢光體者(17)分散於樹脂，安裝於發光二極體元件附近。分散該螢光體之第 1 樹脂(16)係透明，被覆藍色發光二極體元件(14)之整體。

此外，在陶瓷基板上，固定有成為開孔於中央部之形狀之壁面構件(20)。壁面構件(20)係如圖 7 所示，其中央部成為用以抑制分散藍色發光二極體元件(14)及螢光體(17)之第 1 樹脂(16)之孔，面對著中央之部分係成為斜面。該斜面係用以使光射出至前方之反射面，該斜面之曲面形狀係考慮光之反射方向而進行決定。

此外，至少構成反射面之面係具有白色或金屬光澤之可

見光線反射率高之面。在本實施例，藉由白色之矽酮樹脂(20)而構成該壁面構件。壁面構件之中央部之孔係作為晶片型發光二極體燈之最終形狀而形成凹部，但是，在此，填充透明之第2樹脂(18)而密封分散藍色發光二極體元件(14)及螢光體(17)之第1樹脂(16)之全部。

在本實施例，在第1樹脂(16)和第2樹脂(18)，使用相同之環氧樹脂。第1螢光體和第2螢光體之混合比例以及達成之色度等係概略相同於第1實施例。

製造順序係除了在氧化鋁陶瓷基板(19)固定導線(12、13)和壁面構件(20)之部分以外，概略相同於第1實施例之製造順序。

實施例 13：

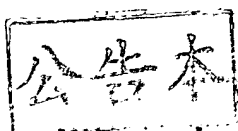
顯示不同於前面敘述之構造之照明裝置。在圖5之照明裝置，使用450nm之藍色LED來作為發光元件，將本發明之實施例1之螢光體和具有

$\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$ 之組成之Ca- α -賽龍：Eu之黃色螢光體，分散於樹脂層而成為覆蓋於藍色LED上之構造。

確認：在導電性端子上流動電流時，該LED係發出450nm之光，藉由該光而激發黃色螢光體及紅色螢光體，發出黃色及紅色光，發揮作為發出LED之光和混合黃色及紅色而發出電燈泡顏色之光之照明裝置之功能。

實施例 14：

顯示不同於前述配合之構造之照明裝置。在圖5之照明



101. 年 5 月 02 日修正本

MAY - 2 2012
替換本

十、申請專利範圍：

1. 一種螢光體，其特徵為：以在藉由 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ (其中，A 係由 Mg、Ca、Sr 或 Ba 所選出之 1 種或 2 種以上元素之混合，x 係 0.05 以上、0.8 以下之值) 所示之結晶上固溶金屬元素 M (其中，M 係 Eu) 所構成之無機化合物作為主成分。

2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，x 係 0.05 以上、0.5 以下之值。

3. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述無機化合物係由以 $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$ 所示之固溶體結晶而構成，y 係 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 範圍之值。

4. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述金屬元素 M 係 Eu，上述金屬元素 A 係 Sr 或 Ca。

5. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述無機化合物係由以 $Sr_aCa_bSi_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : Eu_y$ 所示之固溶體結晶而構成， $0.001 \leq y \leq 0.5$ ，a、b 值係 $a+b=2-y$ 、 $0.2 \leq a/(a+b) \leq 1.8$ 範圍之值。

6. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，上述無機化合物係平均粒徑 $0.1 \mu m$ 以上、 $20 \mu m$ 以下之粉體。

7. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，除了上述無機化合物之外，進一步包含其他結晶相或非晶質相，上述無機化合物之含有量係 10 質量% 以上。

8. 如申請專利範圍第 7 項之螢光體，其中，上述無機化合物之含有量係 50 質量% 以上。

9. 如申請專利範圍第 7 項之螢光體，其中，上述其他結晶相或非晶質相係具有導電性之無機物質。

10. 如申請專利範圍第 9 項之螢光體，其中，上述無機物質係包含由 Zn、Ga、In、Sn 所選出之 1 種或 2 種以上元素之氧化物、氧氮化物或氮化物、或該等之混合物。

11. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體，其中，藉由將具有 100nm 以上、550nm 以下之波長之紫外線或可見光、或者是電子束之激發源予以照射，而發出 570nm 以上、700nm 以下之波長之橙色或紅色光。

12. 如申請專利範圍第 11 項之螢光體，其中，在照射上述激發源時發光之顏色係 CIE 色度座標上之 (x, y) 值滿足 $0.4 \leq x \leq 0.7$ 之條件。

13. 一種照明器具，係由發光光源和螢光體所構成者，其特徵為：上述螢光體係包含申請專利範圍第 1 項之螢光體。

14. 如申請專利範圍第 13 項之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 330~500nm 之光之 LED。

15. 如申請專利範圍第 13 項之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 330~420nm 之光之 LED；上述螢光體係進一步包含利用上述光而在 420nm 以上且 500nm 以下之波長具有發光波峰之藍色螢光體以及利用上述光而在 500nm 以上且 570nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體。

16. 如申請專利範圍第 13 項之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 420~500nm 之光之 LED；上述螢光體係

進一步包含利用上述光而在 500nm 以上且 570nm 以下之波長具有發光波峰之綠色螢光體。

17. 如申請專利範圍第 13 項之照明器具，其中，該發光光源係發出波長 420~500nm 之光之 LED；上述螢光體係進一步包含利用上述光而在 550nm 以上且 600nm 以下之波長具有發光波峰之黃色螢光體。

18. 一種影像顯示裝置，係由激發源和螢光體所構成者，其特徵為：上述螢光體係包含申請專利範圍第 1 項之螢光體。