

公告本

發明專利說明書

98.4.1 頁
中文說明書替換本(98年4月)

(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：095123963

※ 申請日期：95.6.30

※IPC 分類：C09K

一、發明名稱：(中文/英文)

螢光體、其製造方法及照明器具

FLUORESCENCE MATERIAL AND MANUFACTURE THEREOF AND
LUMINAIRE

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

代表人：(中文/英文)

岸 輝雄

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國茨城縣筑波市千現1丁目2-1

1-2-1 SENGEN, TSUKUBA-SHI, IBARAKI-KEN 305-0047 JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 廣崎 尚登
HIROSAKI, NAOTO
2. 解榮軍
XIE, RONG-JUN
3. 三友 護
MITOMO, MAMORU

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 中國大陸 P.R.C.
3. 日本 JAPAN

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；2005年07月01日；特願2005-193283

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

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。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種將固熔有Li之 α 型賽隆結晶作為母體且亮度較高、亮度之溫度變化較小之螢光體。本發明之螢光體係以至少含有Li、A元素(其中，A選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb之1種或2種以上之元素)、Si、Al、氧、氮，且具有 α 型賽隆結晶構造，以通式 $(Li_{x_1}, A_{x_2}, M_{x_3})(Si_{12-(m+n)}Al_{m+n})(O_nN_{16-n})$ 表示之 α 型賽隆結晶(其中， x_1 為賽隆單位晶格中Li之固熔量， x_2 為賽隆單位晶格中A元素之固熔量， x_3 為賽隆單位晶格中Li與A以外之金屬元素M之固熔量)中之參數為特定範圍之值，且以藉由照射激發源而發出於波長400 nm至700 nm之範圍之波長中具有峰值之螢光之無機化合物作為主成分。

六、英文發明摘要：

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：

(無元件符號說明)

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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種將無機化合物作為主體之螢光體，其製造方法以及用途。進而詳細而言，該用途係關於一種利用有該螢光體所具有之性質、即發出530 nm至585 nm之長波長螢光之特性的照明器具、圖像顯示裝置之發光器具。

【先前技術】

螢光體用於真空螢光顯示器(VFD, Vacuum Fluorescent Display)、場發射顯示器(FED, Field Emitting Display)、電漿顯示板(PDP, Plasma Display Panel)、陰極射線管(CRT, Cathode Ray Tube)、白色發光二極體(LED, light emitting diode)等。於該等之任一用途中，為使螢光體發光，均必須將用以激發螢光體之能量供給至螢光體，且螢光體受到真空紫外線、紫外線、電子射線、藍色光等具有較高能量之激發源激發，會發出可見光線。然而，螢光體暴露於如上所述之激發源下之結果，存在於長期使用中螢光體亮度會下降之問題，故而需要亮度不會下降之螢光體。

於防災照明或者信號燈等可靠性有所要求之領域，如車載照明或行動電話之背光般小型輕量化受到期盼之領域，又，如車站之目的地嚮導圖般需要清晰度之領域等之中，一直使用有白色LED。該白色LED之發光色，即白色光係藉由光之混色而獲得者，且混合有作為發光源之波長430~480 nm之藍色LED所發出的藍色光與螢光體所發出之

黃色光。適合於如此之白色LED之螢光體微量配置於作為發光源之上述藍色LED晶片表面上。因此，對於該用途，需要有藉由藍色LED之照射而發出黃色光之螢光體。進而，考慮到減小因使用有裝置之使用環境溫度變化而導致的發光色波動之觀點，於螢光體中亦要求材料因溫度變化而產生之發光亮度的波動較小。

作為藉由藍色LED之照射而發出黃色光之材料，眾所周知有作為氧化物之石榴石 $((Y、Gd)_3(Al、Ga)_5O_{12}:Ce$ ，以下記為YAG:Ce)。該螢光體以一部分Gd取代Y·Al-石榴石之Y位置，並以一部分Ga取代Al位置，同時摻雜有作為光學活性離子之 Ce^{3+} (非專利文獻1)。該螢光體作為高效率螢光體而眾所周知，但由於溫度上升時其發光亮度會下降，故而於使用於白色LED等情形時會產生裝置之發光色會因溫度而波動之問題。

提議有將以 α 型賽隆為母體結晶之螢光體，作為發光之溫度波動較小之黃色螢光體。 α 型賽隆係Li、Ca、Mg、Y或者鑰系金屬滲入至 α 型 Si_3N_4 結晶之晶格間，而形成有填隙式固熔體之結晶。於 α 型 Si_3N_4 之結晶構造之單位晶格間具有2個直徑約0.1 nm之較大空間。於該空間內，若金屬固熔則其構造會變得穩定。因此含有金屬元素M之 α 型賽隆之通式以 $M_x(Si_{12-(m+n)}Al_{m+n})(O_nN_{16-n})$ 表示。於此，x係包含於 α 型 Si_3N_4 單位晶格中之M之原子數。又，m值係相當於取代 α 型 Si_3N_4 構造之Si-N鍵的Al-N鍵之數量者，故而存在於 $m=\delta x$ (其中， δ 為金屬M之價數)之關係中。n值係取代

Si-N鍵之Al-O鍵之數。藉由該晶格取代與金屬之填隙式固熔，中性可得到電性保持。 α -賽隆以金屬-氮鍵為主，故其為氮含量較高之固熔體。

於其申請前眾所周知(非專利文獻2~4)有如下情形，若以光學上為活性之金屬離子取代固熔於 α 型賽隆之晶格間之穩定化金屬的一部分則可形成螢光體。又，本發明者之一(三友)亦發現(專利文獻1、2)，將Ca- α -賽隆作為母材，且摻雜有 Eu^{2+} 之螢光材料若照射紫-藍之波長區域之可見光則會成為發出黃色光之材料。

可知悉該材料若照射藍色LED作為激發光則會發出作為其補色之黃色光，並可藉由混合兩者之光，而用作白色LED用之螢光體(專利文獻3)。然而，該等材料留有 Eu^{2+} 對 α 型賽隆晶格之固熔量較少，故發光強度不充分之問題。進而，揭示有於摻雜有 Eu^{2+} 之Ca- α -賽隆中，受到450至500 nm之藍色光激發而形成發出550至600 nm黃色光之螢光體之情形。然而，於發光效率最佳之成分中由於其發光波長為585至600 nm，故而將發出450至470 nm之光之藍色LED作為激發源之白色LED中，經過混合之顏色將成為色溫為3000 K左右之燈泡色，因此難以發出通常照明中所使用之色溫為5000 K至6500 K之白色、晝白色、晝光色。

關於將 α 型賽隆作為母體結晶之螢光體，對調整固熔金屬或固熔量進行有研究(專利文獻4)。其中，亦揭示有於Li- α -賽隆中摻雜有 Eu^{2+} 之螢光體，但其發光強度未達到實用程度，推測其原因在於，僅將所添加之Li與Eu少量固熔

於晶格內。又，專利文獻4所示之固熔有Eu之Li- α -賽隆螢光體之發光波長為585 nm，若與藍色LED組合，則將成為燈泡色，而為獲得白色(色度 $x=0.33$ 、 $y=0.33$)，要求有580 nm以下之發光波長之螢光體。即，於將Eu作為發光中心之 α 型賽隆中，需要發出波長更短之光的黃綠色螢光體。

作為照明裝置之先前技術，眾所周知有由藍色發光二極體元件與吸收藍色之黃色發光螢光體之組合而成的白色發光二極體，且實際運用於各種照明用途中。作為其代表例，可列舉專利第2900928號公報「發光二極體」(專利文獻5)、專利第2927279號公報(專利文獻6)「發光二極體」、專利第3364229號公報(專利文獻7)「波長轉換澆鑄材料及其製造方法以及發光元件」等。通過該等發光二極體而尤其經常使用之螢光體為以通式 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 表示且以鈣活化之鈮鋁石榴石(YAG:Ce)螢光體。

然而，包含藍色發光二極體元件與YAG:Ce螢光體之白色發光二極體，當溫度上升時則螢光體之發光亮度會下降，故而存有當照亮後裝置隨時間經過而變熱，則藍色光與黃色光之平衡會出現惡化導致發光色波動之問題。

考慮到如此之背景，以波長短於摻雜有 Eu^{2+} 之Ca- α -賽隆之短波長黃綠色進行發光，且亮度之溫度變化小於YAG:Ce螢光體之螢光體受到追捧。

專利文獻1：日本專利特開2002-363554號公報

專利文獻2：日本專利特開2003-336059號公報

專利文獻3：日本專利特開2004-186278號公報

專利文獻4：日本專利特開2004-67837號公報

專利文獻5：日本專利第2900928號公報

專利文獻6：日本專利第2927279號公報

專利文獻7：日本專利第3364229號公報

非專利文獻1：向井、中村，"白色以及紫外LED"，應用物理68, 152-55(1998)。

非專利文獻2：J. W. H. van Krevel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials luminescence properties and oxidation resistance," 學位論文, ISBN 90-386-2711-4, Eindhoven Technische Universiteit Eindhoven, 2000年。

非專利文獻3：J. W. H. van Krevel et al, "Long wavelength Ca^{3+} emission in Y-Si-O-N materials", J. Alloys and Compounds, 268, 272-277(1998)。

非專利文獻4：J. W. H. van Krevel et al, "Luminescence properties of terbium-, cerium-, or europium-doped α -sialon materials," J. Solid State Chem. 165, 19-24 (2002)。

非專利文獻5：R. J. Xie et al, "Preparation and Luminescence spectra of calcium-and rare-earth (R=Eu, Tb and Pr) ?codoped α -SiAlON ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 85, 1229-1234 (2002)。

發明所欲解決之問題

本發明係滿足如此之需求者，其目的之一在於提供一種化學性穩定之無機螢光體，該無機螢光體發出波長較以先前之Ca- α 賽隆為代表之稀土類活化賽隆螢光體更短之短波

長黃綠色之光，並具有較高亮度，且發光亮度之溫度變化較小。本發明之另一目的在於提供一種使用有該螢光體且溫度變化較小之照明器具及耐久性優良之圖像顯示裝置之發光器具。

【發明內容】

本發明者們於該狀況下，對將 α 型賽隆結晶作為母體之螢光體進行詳細研究，將固熔有具有特定成分之Li之 α 型賽隆結晶作為母體，並於其中活化有Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb等光學活性金屬之螢光體亮度之溫度變化較小，又，發出亮度較先前所揭示之將氮化物或氮氧化物作為母體結晶之螢光體更高之高亮度螢光。又，發現固熔有特定金屬之特定成分，發出波長更短之短波長黃綠色光。

即，對將含有Li與作為發光離子之A元素(其中，A係選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb中1種或2種以上之元素)之 α 型賽隆作為主體之無機化合物反覆銳意研究之結果，發現特定成分之結晶可成為高亮度且溫度波動較小之螢光體。其中，發現活化有Eu之無機化合物，可成為發出高亮度黃綠色光之螢光體。

進而，發現可藉由使用該螢光體，而獲得具有較高發光效率且溫度波動較小之白色發光二極體或發色鮮豔之圖像顯示裝置。

本發明之螢光體係將具有構成元素及成分與揭示於非專利文獻2之第11章中之 $CA_{1.47}Eu_{0.03}Si_9Al_3N_{16}$ 等賽隆完全不

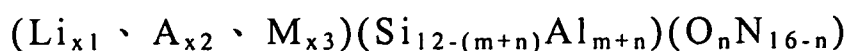
同之結晶作為母體之新穎之螢光體。

一般而言，將於無機母體結晶中活化有Mn或稀土類元素作為發光中心元素A之螢光體，會因為A元素周圍之電子狀態，而使其發光色與亮度出現變化。例如，揭示有如下情形，以2價Eu為發光中心之螢光體，可藉由改變母體結晶，而發出藍色、綠色、黃色，紅色之光。即，即使相似之成分，若改變母體之結晶構造或者裝入有A之結晶構造中的配位環境或構成元素，則發光色或亮度將變得完全不同，因此可視為不同螢光體。於本發明中，將與先前所揭示之氮化物或氮氧化物以及賽隆成分完全不同之成分作為母體，故而將如此之組合物作為母體之螢光體先前並無揭示。而且，將本發明之成分作為母體之螢光體，亮度高於以先前之結晶為母體之螢光體，特定成分則呈現黃綠色發光。

本發明者鑒於上述實際情況而反覆銳意研究之結果，成功提供一種螢光體，其藉由採取如以下(1)~(11)之構成，而於特定波長區域中呈現較高亮度之發光現象。又，使用如(12)~(26)之方法成功製造具有優良發光特性之螢光體。進而，亦成功提供一種藉由使用該螢光體，且採取如(27)~(36)之構成，而具有優良特性之照明器具、圖像顯示裝置，而其構成如以下(1)~(36)所揭示。

(1) 一種螢光體，其至少含有Li、A元素(其中，A係選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb中1種或2種以上之元素)、M元素(其中，M係Li以及A元素以外

之1種或2種以上之金屬元素)、Si、Al、氧、以及氮，且具有 α 型賽隆結晶構造，該 α 型賽隆結晶以通式表示：



(其中， x_1 為賽隆單位晶格中Li之固熔量， x_2 為賽隆單位晶格中A元素之固熔量， x_3 為賽隆單位晶格中M元素之固熔量)；且該 α 型賽隆結晶之參數為以下範圍之值：

$$1.2 \leq x_1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x_2 \leq 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

$$0 \leq x_3 \leq 1.0 \dots\dots\dots (3)$$

；且將藉由激發源照射而發出於波長為400 nm至700 nm範圍之波長中具有峰值之螢光之 α 型賽隆結晶作為主成分。

(2) 如上述(1)之螢光體，其中上述參數 x_1 與 x_3 為以下範圍之值：

$$1.6 \leq x_1 \leq 2.2 \dots\dots\dots (4)$$

$$0 \leq x_3 \leq 0.01 \dots\dots\dots (5)$$

(3) 如上述(1)或(2)之螢光體，其中上述參數 m 與 n 為以下範圍之值：

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 1.3 \dots\dots\dots (7)$$

(4) 如上述(1)至(3)中任一項之螢光體，其中上述A元素為Eu，且藉由照射激發源而發出於波長為530 nm至580 nm範圍之波長中具有峰值之螢光。

(5) 如上述(1)至(4)中任一項之螢光體，其以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中使 $a+b+c+d+e+f=1$)表示，且以滿足

以下條件之成分表現：

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \cdots \cdots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \cdots \cdots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \cdots \cdots (10)$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12 \cdots \cdots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \cdots \cdots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \cdots \cdots (13)。$$

(6) 如上述(1)至(5)中任一項之螢光體，其中參數 m 與 n 為以下範圍之值：

$$1.8 \leq m \leq 2.4 \cdots \cdots (14)$$

$$0.8 \leq n \leq 1.2 \cdots \cdots (15)$$

；且其以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中，使 $a+b+c+d+e+f=1$) 表示，並滿足以下條件：

$$0.005 \leq b/(a+b) \leq 0.06 \cdots \cdots (16)$$

；並且藉由照射激發源而發出於波長為 550 nm 至 575 nm 範圍之波長中具有峰值之螢光。

(7) 如上述(1)至(6)中任一項之螢光體，其可使用具有 100 nm 以上、且 500 nm 以下之波長之紫外線或者可見光作為激發源。

(8) 如上述(1)至(7)中任一項之螢光體，其中激發源受到照射時所發光之顏色以 CIE 色度座標上之 (x, y) 值，滿足以下條件：

$$0.2 \leq x \leq 0.5 \cdots \cdots (17)$$

$$0.4 \leq y \leq 0.7 \cdots \cdots (18)。$$

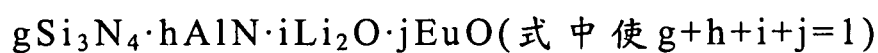
(9) 如上述1之螢光體，其進而包含上述 α 型賽隆結晶以外之其他結晶相或者非晶相，且上述 α 型賽隆結晶之含量為10質量%以上。

(10) 如上述(9)之螢光體，其中上述 α 型賽隆結晶之含量為50質量%以上。

(11) 如上述(9)或(10)之螢光體，其中上述其他結晶相或者非晶相為具有導電性之無機物質。

(12) 一種螢光體之製造方法，其製造如上述1至11中任一項之螢光體，且包含燒成步驟，該燒成步驟於氮氣環境中在 1500°C 以上且 2200°C 以下之溫度範圍內燒成作為金屬化合物之混合物且可藉由燒成而構成包含Li、A、Si、Al、O、N之組合物(其中，A係選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb中1種或2種以上之元素。根據需要包含可固熔於 α 型賽隆之金屬元素M，但M係Li以及A元素以外之1種或2種以上之金屬元素)之原料混合物。

(13) 如上述(12)之螢光體之製造方法，其中金屬化合物之混合物係與氮化矽、氮化鋁、氧化鋰或者藉由燒成而成為氧化鋰之化合物(添加量以 Li_2O 換算)、氧化銻或者藉由燒成而成為氧化銻之化合物(添加量以EuO換算)混合之混合物，其混合量(質量比)以



表示，且參數 g 、 h 、 i 、 j 為

$$0.64 \leq g \leq 0.79 \dots\dots\dots (19)$$

$$0.16 \leq h \leq 0.26 \dots\dots\dots (20)$$

$$0.03 \leq i \leq 0.33 \dots\dots\dots (21)$$

$$0.002 \leq j \leq 0.06 \dots\dots\dots (22)$$

之範圍之值。

(14) 如上述(12)或(13)之螢光體之製造方法，其中上述氮氣環境為0.1 MPa以上、且100 MPa以下之壓力範圍之氣體環境。

(15) 如上述(12)至(14)中任一項之螢光體之製造方法，其中上述原料混合物為粉體或者凝集體形狀，且於以保持為相對體積密度40%以下之填充率之狀態下填充上述原料混合物至容器之填充步驟之後，於上述燒成步驟中進行燒成。

(16) 如上述(15)之螢光體之製造方法，其中上述容器係氮化硼製品。

(17) 如上述(15)或(16)之螢光體之製造方法，其中上述原料混合物包含平均粒徑為500 μm以下之凝集體。

(18) 如上述(12)至(17)中任一項之螢光體之製造方法，其中進行上述燒成時，無需對上述原料混合物施加機械性壓縮力。

於此，所謂無需對原料混合物施加機械性壓縮力所而進行之燒成，例如可包含氣壓燒結法之燒成，當並不包含施加如熱壓般之機械性壓縮之燒成方法。

(19) 如上述(12)至(18)中任一項之螢光體之製造方法，其包含將藉由選自粉碎、分級、酸處理中1種或者多種方法而合成之螢光體粉末之平均粒徑，粒度調整為50 nm以上

且 20 μm 以下的粒度調整步驟。

(20) 如上述(12)至(19)中任一項之螢光體之製造方法，其包含以 1000°C 以上且燒成溫度以下之溫度對燒成後之螢光體進行熱處理之熱處理步驟。

於此，所謂燒成後之螢光體，可包含經過上述燒成處理之步驟之螢光體以及螢光體粉末，或進而經過粉碎處理後之螢光體粉末，或經過粒度調整後之螢光體粉末。

(21) 如上述(12)至(20)中任一項之螢光體之製造方法，其於上述燒成步驟中，於金屬化合物之混合物中添加燒成以燒成溫度以下之溫度生成液相之無機化合物。

(22) 如上述(21)之螢光體之製造方法，其中以上述燒成溫度以下之溫度生成液相之無機化合物包含選自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Eu 中 1 種或 2 種以上之元素之氟化物、氯化物、碘化物、溴化物、或者磷酸鹽之 1 種或 2 種以上者。

(23) 如上述(21)或(22)之螢光體之製造方法，其中以上述燒成溫度以下之溫度生成液相之無機化合物係氟化鋰，氟化鈣或者氟化鋁。

(24) 如上述(12)至(23)中任一項之螢光體之製造方法，其於上述燒成步驟後，藉由以包含水或者酸之水溶液之溶劑清洗生成物，而使包含於生成物中之玻璃相、第二相、或者雜質相之含量降低。

(25) 如上述(24)之螢光體之製造方法，其中上述酸包含硫酸、鹽酸、硝酸、氫氟酸、有機酸之單體或者混合物。

(26) 如上述(24)或(25)之螢光體之製造方法，其中上述酸為氫氟酸與硫酸之混合物。

(27) 一種照明器具，其係包含發光光源與螢光體者，其特徵在於，該螢光體至少包含上述(1)至(11)中任一項之螢光體。

(28) 如上述(27)之照明器具，其中上述發光光源係發出330~500 nm波長之光之發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)、有機EL元件、或者無機EL元件。

(29) 如上述(27)或(28)之照明器具，其中上述發光光源係發出330~420 nm波長之光之LED或者LD，且藉由使用如上述1至11中任一項之螢光體，因330~420 nm之激發光而於450 nm~500 nm之波長中具有發光峰值之藍色螢光體，以及因330~420 nm之激發光而於600 nm~700 nm波長中具有發光峰值之紅色螢光體，而混合藍色光、綠色光以及紅色光，並發出白色光。

(30) 如上述(27)或(28)之照明器具，其中上述發光光源係發出430~480 nm波長之藍色光之LED或者LD，且藉由使用如上述1至11中任一項之螢光體，而混合激發光源之藍色光與螢光體之黃色光，並發出白色光。

(31) 如上述(27)或(28)之照明器具，其中上述發光光源係發出430~480 nm波長之藍色光之LED或者LD，且藉由使用如上述1至11中任一項之螢光體，因430~480 nm之激發光而於580 nm~700 nm波長中具有發光峰值之橙色乃至紅色螢光體，而混合激發光源之藍色光、螢光體之黃色光、以

及螢光體之橙色乃至紅色光，並發出白色光。

(32) 如上述(31)之照明器具，其中上述紅色螢光體係活化有Eu之CaAlSiN₃。

(33) 如上述(31)之照明器具，其中上述橙色螢光體係活化有Eu之Ca- α 賽隆。

(34) 一種圖像顯示裝置，其係包含激發源與螢光體者，其特徵在於，該螢光體至少包含上述(1)至(11)中任一項之螢光體。

(35) 如上述(34)之圖像顯示裝置，其中上述激發源為電子束、電場、真空紫外線、或者紫外線。

(36) 如上述(34)或(35)之圖像顯示裝置，其中圖像顯示裝置係真空螢光顯示器(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示板(PDP)、陰極射線管(CRT)之任一個。

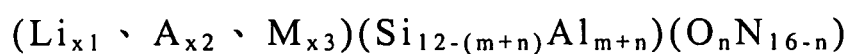
本發明之螢光體，藉由含有固熔有具有特定成分之Li之 α 型賽隆結晶作為母體，且含有使A元素(Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb)固熔之無機化合物作為主成分，而具有亮度較高，且亮度之溫度變化較小的優點。進而，添加有Eu等之特定成分，以波長短於先前之橙色或黃色賽隆螢光體之短波長進行發光，故作為優良之黃綠色螢光體較為優良。進而提供一種有效之螢光體，其化學穩定性優良，即使暴露於激發源下之情形時，亮度亦不會降低，且可較好使用於VFD、FED、PDP、CRT、白色LED等。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

本發明之螢光體為至少含有Li、活化元素A、Si、Al、氧、以及氮之組合物，且將 α 型賽隆結晶作為主成分。作為代表性構成元素，A可列舉選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb中1種或2種以上之元素。進而，根據需要，可將固熔於賽隆晶格中之Li與A元素以外之金屬元素M作為構成元素。作為金屬元素M可列舉Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Gd、Lu等。A元素由於起到接受激發源之能量而發出螢光之發光中心之功能，且添加元素不同而發光色不同，因此可行的是，於波長400 nm至700 nm範圍之波長之發光色中，以獲得用途所決定之所期望之顏色之方式，選定添加元素。其中，添加有Eu者，由於發色為波長為530 nm至580 nm之範圍波長中具有峰值之黃綠色，因此尤其適合於與藍色LED組合構成白色LED。M元素固熔於賽隆晶格中，發揮使結晶構造穩定之功能，其選自光學惰性元素。於本發明中，使賽隆晶格變得穩定之功能主要由Li承擔，即使不添加M元素，亦可形成穩定之賽隆，但於必須調整發光色等之情形時，可添加M元素。

含有Li、A元素並根據需要而含有M元素之 α 型賽隆結晶，以通式



表示。於本發明中，式中參數 x_1 、 x_2 、 x_3 取

$$1.2 \leq x_1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x_2 \leq 0.4 \cdots \cdots \cdots (2)$$

$$0 \leq x_3 \leq 1.0 \cdots \cdots \cdots (3)$$

之範圍之值， x_1 為固熔於賽隆之單位晶格中之Li原子之數量， x_1 若小於1.2，則添加Li所欲達到之高亮度化效果較小，而若大於2.4，則由於會析出 α 型賽隆以外之結晶相，故而可能使發光亮度降低。 x_2 為固熔於賽隆之單位晶格中作為活化元素之A原子之數量，且 x_2 若小於0.001，則由於光學活性離子過少，而導致亮度降低，而若大於0.4，則由於會產生A原子間之相互作用所引起之濃度淬滅，而可能使亮度降低。 x_3 為固熔於賽隆之單位晶格中之M原子之數量，且 x_3 可為零，即可無需特別添加M元素，但於必須調整發光色等之情形時，可於 x_3 為1以下之範圍內進行添加。若超過1，則添加Li所欲達到之亮度提高效果會變小，導致可能使亮度降低。

於上述所示之賽隆之成分範圍之中，參數 x_1 與 x_3 為

$$1.6 \leq x_1 \leq 2.4 \cdots \cdots \cdots (4)$$

$$1.0 \leq x_3 \leq 0.01 \cdots \cdots \cdots (5)$$

之範圍之值之成分，由於發光亮度尤其高故而較好。更好的是，實質上並不含有M元素，即 $x_3=0$ 。

於賽隆之成分式中，參數 m 與 n 為

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \cdots \cdots \cdots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 2 \cdots \cdots \cdots (7)$$

之範圍之值之成分，由於發光亮度尤其高，故而較好。

參數 m 係為保持金屬元素固熔所獲得之電性中性而決定

之值，存在於 $m=\delta x$ (其中， δ 為金屬 M 之價數) 之關係中。因此，當包含 Li 與 A 以及 M 之情形，該值由

$$m=\delta_{Li}\times x1+\delta_A\times x2+\delta_M\times x3$$

而決定。 δ_{Li} 為 Li^{+1} 離子之價數，且 $\delta_{Li}=1$ 。 δ_A 為 A 離子之價數，例如，於 Eu^{2+} 之情形時則 $\delta_{Eu}=2$ 。 δ_M 為 M 離子之價數，例如，於 Ca^{2+} 之情形時則 $\delta_{Ca}=2$ ，於 Lu^{3+} 之情形時則 $\delta_{Lu}=3$ 。

若 m 值小於 1.4，則由於金屬元素之固熔量較小，賽隆結晶難以穩定化，故而螢光體之亮度可能會降低。若 m 值大於 2.6，則由於賽隆以外之結晶相易於生成，故而亮度可能降低。

參數 n 係關於氧對 α 型 Si_3N_4 構造之置換型固熔量之值，且表示單位晶格中所包含之氧原子數量。再者，於單位晶格中所包含之氧原子與氮原子合計為 16 個，故而於單位晶格中所包含之氮原子之數量為 $16-n$ 個。

若 n 值小於 0.1，則由於金屬元素之固熔量較小，且賽隆結晶難以穩定化，故而螢光體之亮度可能降低。若 n 值大於 2，則賽隆以外之結晶相易於生成，故而亮度可能降低。

使用 Li_2O 、或者燒成中變化為該等化合物之 Li_2CO_3 等起始原料作為起始原料之情形時，若導入 $x1$ 個 Li 至結晶晶格中，則將導入有 $0.5\times x1$ 個 O。使用 EuO 、或者燒成中變化為該等化合物之起始原料之情形時，若導入 $x2$ 個 Eu 至結晶晶格中，則將導入有 $x2$ 個 O。又，使用 MO_y 、或者燒成中

變化為該等化合物之起始原料之情形時，若導入 x_3 個M至結晶晶格中，則將導入有 $0.5 \times \delta_M \times x_3$ 個O。n值定為該等之合計。

當使用該等氧化物作為起始原料之情形時，m值與n值為關聯值，故而相當於

$$1.4 \leq m \leq 2.6$$

之n值為

$$0.7 \leq n \leq 1.3。$$

若使用 Li_3N 或 EuN 等之Li或A或者M元素之金屬氮化物作為起始原料，則無需導入氧便可導入金屬元素，因此可使m值與n值作為獨立參數波動。為獲得所期望之發光特性，而需要減小n值之情形時，可行的是，使用Li或A或者M元素之金屬氮化物。

可藉由使作為起始原料之Al源之一部分AlN為 Al_2O_3 ，或者使作為Si源之一部分 Si_3N_4 為 SiO_2 ，而增大n值。

於本發明之賽隆中，於形成亮度較高，且溫度特性較好之黃綠色螢光體者之一個中，存在含有Li與Eu之 α 型賽隆螢光體。該成分以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中，使 $a+b+c+d+e+f=1$)表示，且滿足以下條件

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \dots\dots\dots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \dots\dots\dots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12 \dots\dots\dots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \dots\dots\dots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \cdots \cdots (13)。$$

a值為Li之含量，當其小於0.043時，則可能難以形成穩定之 α 型賽隆，且亮度降低。若其大於0.078時，則由於 α 型賽隆以外之結晶相之比例易於變多，而導致亮度可能降低。b值為Eu之含量，當其小於0.0002時，則發光離子之濃度易於變低，導致亮度可能降低。當其大於0.008時，則發光離子之濃度易於變高，產生由發光離子間之相互作用而引起之濃度淬滅，導致亮度可能降低。c值為Si之含量，當其小於0.27或者大於0.33時，則由於 α 型賽隆以外之結晶相之比例易於變多，而可能導致亮度降低。d值為Al之含量，當其小於0.08或者大於0.1時，則 α 型賽隆以外之結晶相之比例易於變多，導致亮度可能降低。e值為氧之含量，且該範圍之成分中亮度尤其高。f值為氮之含量，且該範圍之成分中亮度尤其高。

本發明之螢光體，可藉由照射激發源，而發出於波長為400 nm至700 nm範圍之波長中具有峰值之螢光。該波長之光相當於紫、藍、藍綠、綠、黃綠、黃、橙、紅色，可行的是，根據用途選定波長，以此合成發出該光之組合物。

作為激發源，可列舉具有100 nm以上且500 nm以下之波長之光(真空紫外線、紫外線、或者可見光)或電子射線、X射線、中子等放射線。進而，亦可用於電場之激發(無機EL元件)。

含有Li與Eu之 α 型賽隆螢光體內特定成分者，發出於波長為530 nm至580 nm之範圍之波長中具有峰值之螢光，且

激發源受到照射時發光之顏色為以CIE色度座標上之(x、y)值滿足以下條件之顏色

$$0.2 \leq x \leq 0.5$$

$$0.4 \leq y \leq 0.7$$

此為黃綠色螢光體，且尤其適合於組合有藍色LED之白色LED用途。

含有Li與Eu之 α 型賽隆螢光體中，參數m與n為

$$1.8 \leq m \leq 2.4$$

$$0.8 \leq n \leq 2$$

之範圍之值，且以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中使 $a+b+c+d+e+f=1$)表示，並滿足

$$0.005 \leq b/(a+b) \leq 0.06$$

之條件之成分之螢光體，由於藉由照射激發源而發出於波長為550 nm至575 nm之範圍之波長中具有峰值之螢光，因此作為白色LED用途之黃色螢光體具有尤其好之發光特性。

當使用本發明之螢光體作為粉體之情形時，考慮到對樹脂之分散性或粉體之流動性等方面，較好的是，平均粒徑為0.1 μm 以上且50 μm 以下。其中，5 μm 以上且10 μm 以下之粒徑操作性優良。又，可藉由使粉體為5 μm 以上且10 μm 以下之範圍粒徑之單晶粒子，而更加提高發光亮度。

為獲得發光亮度較高之螢光體，較好的是，包含於 α 型賽隆結晶中之雜質極少。尤其，若較多包含有Fe、Co、Ni雜質元素時，則發光會受到阻礙，因此可行的是，以使該

等元素合計為 500 ppm 以下之方式，選定原料粉末及控制合成步驟。

於本發明中，考慮到螢光發光方面，較為理想的是， α 型賽隆結晶以高純度極多含有，及盡可能包含單相，但亦可於特性不降低之範圍內，包含與其他結晶相或者非晶相混合之混合物。於該情形時，由於 α 型賽隆結晶之含量為 10 質量% 以上便可獲得較高亮度，故而較為理想。尤其好的是，50 質量% 以上，亮度可顯著提高。本發明中作為主成分之範圍，較好的是， α 型賽隆結晶之含量至少為 10 質量% 以上。 α 型賽隆結晶之含量可藉由進行 X 射線繞射，並通過瑞維德法之多相解析而求得。簡單而言，可利用 X 射線繞射結果，根據 α 型賽隆結晶與其他結晶之最強線之高度比求得含量。

當使用於藉由電子束激發本發明螢光體之用途之情形時，可藉由混合具有導電性之無機物質，而使螢光體賦有導電性。作為具有導電性之無機物質，可列舉包含選自 Zn、Al、Ga、In、Sn 之一種或兩種以上之元素之氧化物、氮氧化物、或氮化物、或者該等之混合物。

本發明之螢光體發色為波長 400 nm 至 700 nm 之範圍之特定顏色，但當必須與其他顏色混合之情形時，則可根據需要混合發色為該等顏色之無機螢光體。

以上述方式而獲得之本發明之螢光體具有如下特徵：與通常之氧化物螢光體或現有之賽隆螢光體相比，可具有自電子射線或 X 射線、以及紫外線至可見光之寬頻激發範

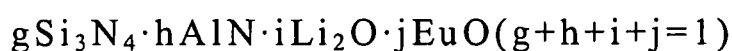
圍，發出波長400 nm至700 nm範圍之光，以及尤其特定之成分中可呈現波長530 nm至580 nm範圍之黃綠色，且發光為CIE色度座標上之(x、y)之值中x值為0.2以上且0.5以下，y值為0.4以上且0.7以下之範圍之黃綠色。根據以上發光特性，適宜於照明器具、圖像顯示裝置。此外，因溫度變化而導致之發光亮度之波動較小，於氧化氣體環境以及水分環境下長期穩定性亦為優良。

本發明之螢光體未規定製造方法，但可以下述方法製造亮度較高之螢光體。

於氮氣環境中在1500°C以上且2200°C以下之溫度範圍內燒成作為金屬化合物之混合物且可通過燒成而構成包含Li、A、Si、Al、O、N之組合物(其中，A為選自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、Tm、Yb中1種或2種以上之元素，根據需要包含可固熔於 α 型賽隆之金屬元素M)之原料混合物，藉此可獲得高亮度螢光體。

當合成含有Li、Eu、Si、Al、O、N之螢光體之情形時，可行的是，將與氮化矽、氮化鋁、氧化鋰或者藉由燒成而成為氧化鋰之化合物(添加量以Li₂O換算)，氧化鎔或者藉由燒成而成為氧化鎔之化合物(添加量以EuO換算)混合之混合物作為起始原料。

該情形時，原料粉末之混合量(質量比)由



表示，且參數g、h、i、j為

$$0.64 \leq g \leq 0.79 \dots\dots\dots (16)$$

$$0.16 \leq h \leq 0.26 \cdots \cdots (17)$$

$$0.03 \leq i \leq 0.33 \cdots \cdots (18)$$

$$0.002 \leq j \leq 0.06 \cdots \cdots (19)$$

之範圍之值，故而可獲得高亮度之螢光體。

當燒成使用氮氣環境為0.1 MPa以上且100 MPa以下之壓力範圍之氣體環境時，則易於生成穩定之 α 型賽隆，故容易獲得高亮度之螢光體，因此較佳。當氣體壓力低於0.1 MPa時，則於燒成溫度較高條件下原料之氮化矽將變得易於分解。當氣體壓力高於100 MPa時，則成本將會變高，對工業生產較為不利。

上述金屬化合物之混合粉末，可行的是以保持為體積密度40%以下之填充率之狀態進行燒成。所謂體積密度係指粉末之體積填充率，其係填充於固定容器時粉末質量與容器容積之比除以金屬化合物之理論密度之值。作為容器，由於氮化硼燒結體與金屬化合物之反應性較低，因此較為適宜。

將體積密度保持為40%以下之狀態進行燒成，其原因在於，若以原料粉末之周圍存在自由空間之狀態進行燒成，則將由於反應生成物於自由之空間中進行結晶成長，而使結晶彼此之接觸變少，故而易於合成表面缺陷較少之結晶。

其次，於含有氮之情性氣體環境中於1200°C以上且2200°C以下之溫度範圍內燒成所獲得之金屬化合物之混合物，藉此合成螢光體。用於燒成之爐，由於燒成溫度為高

溫且燒成氣體環境為含有氮之惰性氣體環境，故較好的是，金屬電阻加熱方式或者石墨電阻加熱方式，且使用有碳作為爐之高溫部材料之電爐。燒成方法於直接合成粉體之情形時，較好的是，常壓燒結法或氣壓燒結法等並不從外部施加機械性加壓之燒結方法而不採用熱壓法，原因在於其以保持較高體積密度之方式進行燒成。

當經燒成而獲得之粉體凝集體強固黏著之情形時，可藉由例如球磨機，噴射粉碎機等通常用於工業上之粉碎機進行粉碎。粉碎可實施至平均粒徑達到50 μm 以下為止。尤其好的是平均粒徑為0.1 μm 以上且5 μm 以下。若平均粒徑超過50 μm ，則粉體之流動性與向樹脂之分散性容易變差，導致與發光元件組合形成發光裝置時，根據部位發光強度容易變得不均勻。若其為0.1 μm 以下，則螢光體粉體表面之缺陷量會變多，故而可能會因螢光體之成分而使發光強度降低。

再者，於本說明書中，所謂平均粒徑，定義如下。粒子徑通過沈澱法進行測定時定義為沈澱速度相等之球體直徑，而於雷射散射法中定義為散射特性相同之球體直徑。又，將粒子徑之分佈稱作粒度(粒徑)分佈。於粒徑分佈中定義為，將大於某一粒子徑之質量總和占整個粉體50%時之粒子徑作為平均粒徑D50。該定義以及用語所有業者當眾所周知，例如，揭示於JISZ8901「試驗用粉體以及試驗用粒子」，或者粉體工學會編「粉體之基礎物性」(ISBN4-526-05544-1)之第1章等諸文獻中。於本發明中，使試料分

散於添加有六偏磷酸鈉之水中作為分散劑，且使用雷射散射式測定裝置，測定對於粒子徑之體積換算之綜合頻率分佈。再者，體積換算與重量換算之分佈相等。求得相當於該綜合(累積)頻率分佈中50%之粒子徑，作為平均粒徑D50。以下，於本說明書中，希望對如下情形有所留意，平均粒徑以藉由上述雷射散射法之粒度分佈測定方法而測定之粒度分佈之中央價(D50)為依據。希望可作如下理解，對於求得平均粒徑之方法，除上述以外亦開發有多種多樣之方法，目前亦持續現狀，且測定值亦有可能產生若干不同，但平均粒徑其自身之意思，意義明確，且未必限定於上述方法。

若以1000°C以上且燒成溫度以下之溫度對燒成後之螢光體粉末、或者粉碎處理後之螢光體粉末、或者粒度調整後之螢光體粉末進行熱處理，則於粉碎時等導入表面之缺陷將會減少，使亮度提高。

燒成後以含有水或者酸之水溶液之溶劑清洗生成物，藉此可降低包含於生成物中之玻璃相、第二相、或者雜質相之含量，使亮度提高。於該情形時，酸可選自硫酸、鹽酸、硝酸、氫氟酸、有機酸之單體或者混合物，其中若使用氫氟酸與硫酸之混合物，則雜質之去除效果較大。

如以上說明般，本發明之螢光體由於表現出亮度高於先前之賽隆螢光體，且暴露於激發源下時螢光體亮度降低較少，因此適於VFD、FED、PDP、CRT、白色LED等，其中較好適於組合有藍色LED之白色LED用途。

本發明之照明器具至少使用有發光光源與本發明之螢光體而構成。作為照明器，有LED照明器具、EL照明器具、螢光燈泡等。於LED照明器具中，可使用本發明之螢光體，並藉由如同揭示於日本專利特開平5-152609號公報、日本專利特開平7-99345號公報、日本專利第2927279號公報等眾所周知之方法進行製造。於該情形時，發光光源較為理想的是發出330~500 nm波長之光者，其中較好的是330~420 nm之紫外(或者紫)LED發光元件或者420~480 nm之藍色LED發光元件。

作為該等LED發光元件，包含有Ga₂N或InGa₂N等氮化物半導體，並可藉由調整成分，而成為可發出特定波長之光之發光光源。

照明器具中除單獨使用本發明之螢光體之方法以外，亦可藉由與具有其他發光特性之螢光體併用，而構成發出所期望顏色之照明器具。作為其一例，存在如下照明器具，其藉由使用330~420 nm之紫外LED發光元件，受到該波長激發而於450 nm以上且500 nm以下之波長中發光之藍色螢光體，本發明之黃綠色螢光體，以及藉由330~420 nm之激發光而於600 nm~700 nm中發光之紅色螢光體，而混合藍色光、綠色光及紅色光，而發出白光。作為如此之藍色螢光體可列舉BaMgAl₁₀O₁₇:Eu，作為紅色螢光體可列舉活化有Eu之CaAlSiN₃。

作為其他方法，存在組合發出430~480 nm波長之藍色光之LED發光元件與本發明之螢光體者。於該構成中，存在

有若將LED所發出之藍色光照射至螢光體，則可使之發出黃色之光，將其與LED本身之藍色光混合，發出白光之照明器具。

作為其他方法，存在有如下之照明器具，其藉由使用發出430~480 nm波長之藍色光之LED發光元件與本發明之螢光體，以及藉由430~480 nm之激發光而於580 nm~700 nm之波長中具有發光峰值之橙色乃至紅色螢光體，而混合激發光源之藍色光、螢光體之黃色光、以及螢光體之橙色乃至紅色光，而發出白光。作為紅色螢光體可列舉活化有Eu之CaAlSiN₃，作為橙色螢光體可列舉活化有Eu之Ca- α 賽隆。

本發明之圖像顯示裝置至少由激發源與本發明之螢光體而構成，且具有真空螢光顯示器(VFD)，場發射顯示器(FED)，電漿顯示板(PDP)，陰極射線管(CRT)等。可確認，本發明之螢光體，受到100~190 nm之真空紫外線、190~380 nm之紫外線、電子束等之激發會進行發光，且可藉由該等激發源與本發明之螢光體之組合，而構成如所上述之圖像顯示裝置。

實施例

其次，藉由以下所示之實施例進而詳細說明本發明，但該說明始終係用以幫助理解本發明而揭示者，本發明並不限定於該等實施例。

[實施例1~30]

於含有Li與Eu之 α 型賽隆中，對設計參數x1、x2、m、n

值(表1)，以及 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ 材料成分中之作為a、b、c、d、e、f值(表2)之成分加以研究。再者，本實施例中使 $x_3=0$ 。為依據該等設計，獲得 $g\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot h\text{AlN} \cdot i\text{Li}_2\text{O} \cdot j\text{EuO}$ 混合成分中之g、h、i、j值(表3)之設計成分，而以表4之成分混合氮化矽粉末、氮化鋁粉末、碳酸鋰粉末、以及氧化鎔粉末。用於表4成分之混合之原料粉末係比表面積 $11.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 之粒度且氧含量1.29重量%、 α 型含量95%之氮化矽粉末(宇部興產(股份)製造之SN-E10等級)，比表面積 $3.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 之粒度且氧含量0.85重量%之氮化鋁粉末((股份)德山製造之F等級)，碳酸鋰(Li_2CO_3 ；高純度科學研究所製造)粉末，以及氧化鎔(Eu_2O_3 ；純度99.9%、信越化學工業(股份)製造)。以達到表4之混合成分之方式稱量該等粉末，於大氣中使用瑪瑙研杵與研碇進行10分鐘混合後，通過 $500 \mu\text{m}$ 之篩使所得之混合物自然落下至氮化硼製之坩堝，將粉末填充至坩堝。粉體之體積密度為約25%~30%。

表1表示實施例1~30以及比較例之設計成分之參數，表2表示實施例1~30以及比較例之設計成分之參數，表3表示實施例1~30以及比較例之混合成分之參數，表4表示實施例1~30以及比較例之混合成分。

[表 1]

| 實施例 | $A/(a+b)$ | x_1 | x_2 | m | n |
|-----|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.005 | 1.584 | 0.008 | 1.600 | 0.800 |
| 2 | 0.010 | 1.568 | 0.016 | 1.600 | 0.800 |
| 3 | 0.020 | 1.536 | 0.032 | 1.600 | 0.800 |
| 4 | 0.040 | 1.472 | 0.064 | 1.600 | 0.800 |
| 5 | 0.060 | 1.408 | 0.096 | 1.600 | 0.800 |
| 6 | 0.100 | 1.280 | 0.160 | 1.600 | 0.800 |
| 7 | 0.005 | 1.782 | 0.009 | 1.800 | 0.900 |
| 8 | 0.010 | 1.764 | 0.018 | 1.800 | 0.900 |
| 9 | 0.020 | 1.728 | 0.036 | 1.800 | 0.900 |
| 10 | 0.040 | 1.656 | 0.072 | 1.800 | 0.900 |
| 11 | 0.060 | 1.584 | 0.108 | 1.800 | 0.900 |
| 12 | 0.100 | 1.440 | 0.180 | 1.800 | 0.900 |
| 13 | 0.005 | 1.980 | 0.010 | 2.000 | 1.000 |
| 14 | 0.010 | 1.960 | 0.020 | 2.000 | 1.000 |
| 15 | 0.020 | 1.920 | 0.040 | 2.000 | 1.000 |
| 16 | 0.040 | 1.840 | 0.080 | 2.000 | 1.000 |
| 17 | 0.060 | 1.760 | 0.120 | 2.000 | 1.000 |
| 18 | 0.100 | 1.600 | 0.200 | 2.000 | 1.000 |
| 19 | 0.005 | 2.178 | 0.011 | 2.200 | 1.100 |
| 20 | 0.010 | 2.156 | 0.022 | 2.200 | 1.100 |
| 21 | 0.020 | 2.112 | 0.044 | 2.200 | 1.100 |
| 22 | 0.040 | 2.024 | 0.088 | 2.200 | 1.100 |
| 23 | 0.060 | 1.936 | 0.132 | 2.200 | 1.100 |
| 24 | 0.100 | 1.760 | 0.220 | 2.200 | 1.100 |
| 25 | 0.005 | 2.376 | 0.012 | 2.400 | 1.200 |
| 26 | 0.010 | 2.352 | 0.024 | 2.400 | 1.200 |
| 27 | 0.020 | 2.304 | 0.048 | 2.400 | 1.200 |
| 28 | 0.040 | 2.208 | 0.096 | 2.400 | 1.200 |
| 29 | 0.060 | 2.112 | 0.144 | 2.400 | 1.200 |
| 30 | 0.100 | 1.920 | 0.240 | 2.400 | 1.200 |
| 比較例 | 0.050 | 0.810 | 0.045 | 0.900 | 0.450 |

[表 2]

| 實施例 | Li | Eu | Si | Al | O | N |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| | a | b | c | d | e | f |
| 1 | 5.353 | 0.027 | 32.441 | 8.110 | 2.703 | 51.365 |
| 2 | 5.300 | 0.054 | 32.450 | 8.112 | 2.704 | 51.379 |
| 3 | 5.195 | 0.108 | 32.468 | 8.117 | 2.706 | 51.407 |
| 4 | 4.984 | 0.217 | 32.503 | 8.126 | 2.709 | 51.463 |
| 5 | 4.772 | 0.325 | 32.538 | 8.134 | 2.711 | 51.518 |
| 6 | 4.348 | 0.543 | 32.609 | 8.152 | 2.717 | 51.630 |
| 7 | 5.982 | 0.030 | 31.217 | 9.063 | 3.021 | 50.686 |
| 8 | 5.923 | 0.060 | 31.227 | 9.066 | 3.022 | 50.702 |
| 9 | 5.806 | 0.121 | 31.246 | 9.071 | 3.024 | 50.732 |
| 10 | 5.571 | 0.242 | 31.284 | 9.082 | 3.027 | 50.794 |
| 11 | 5.335 | 0.364 | 31.322 | 9.093 | 3.031 | 50.855 |
| 12 | 4.862 | 0.608 | 31.398 | 9.115 | 3.038 | 50.979 |
| 13 | 6.602 | 0.033 | 30.010 | 10.003 | 3.334 | 50.017 |
| 14 | 6.538 | 0.067 | 30.020 | 10.007 | 3.336 | 50.033 |
| 15 | 6.409 | 0.134 | 30.040 | 10.013 | 3.338 | 50.067 |
| 16 | 6.150 | 0.267 | 30.080 | 10.027 | 3.342 | 50.134 |
| 17 | 5.890 | 0.402 | 30.120 | 10.040 | 3.347 | 50.201 |
| 18 | 5.369 | 0.671 | 30.201 | 10.067 | 3.356 | 50.336 |
| 19 | 7.215 | 0.036 | 28.818 | 10.931 | 3.644 | 49.356 |
| 20 | 7.144 | 0.073 | 28.829 | 10.935 | 3.645 | 49.374 |
| 21 | 7.004 | 0.146 | 28.850 | 10.943 | 3.648 | 49.410 |
| 22 | 6.722 | 0.292 | 28.892 | 10.959 | 3.653 | 49.482 |
| 23 | 6.439 | 0.439 | 28.934 | 10.975 | 3.658 | 49.554 |
| 24 | 5.871 | 0.734 | 29.019 | 11.007 | 3.669 | 49.700 |
| 25 | 7.819 | 0.039 | 27.642 | 11.847 | 3.949 | 48.703 |
| 26 | 7.743 | 0.079 | 27.653 | 11.851 | 3.950 | 48.723 |
| 27 | 7.591 | 0.158 | 27.675 | 11.861 | 3.954 | 48.761 |
| 28 | 7.286 | 0.317 | 27.719 | 11.880 | 3.960 | 48.838 |
| 29 | 6.980 | 0.476 | 27.763 | 11.898 | 3.966 | 48.916 |
| 30 | 6.366 | 0.796 | 27.851 | 11.936 | 3.979 | 49.072 |
| 比較例 | 2.807 | 0.156 | 36.909 | 4.679 | 1.560 | 53.890 |

[表 3]

| 實施例 | Si ₃ N ₄ | AlN | Li ₂ O | EuO |
|-----|--------------------------------|--------|-------------------|-------|
| | g | h | i | j |
| 1 | 50.000 | 37.500 | 12.375 | 0.125 |
| 2 | 50.000 | 37.500 | 12.250 | 0.250 |
| 3 | 50.000 | 37.500 | 12.000 | 0.500 |
| 4 | 50.000 | 37.500 | 11.500 | 1.000 |
| 5 | 50.000 | 37.500 | 11.000 | 1.500 |
| 6 | 50.000 | 37.500 | 10.000 | 2.500 |
| 7 | 46.269 | 40.299 | 13.299 | 0.134 |
| 8 | 46.269 | 40.299 | 13.164 | 0.269 |
| 9 | 46.269 | 40.299 | 12.896 | 0.537 |
| 10 | 46.269 | 40.299 | 12.358 | 1.075 |
| 11 | 46.269 | 40.299 | 11.821 | 1.612 |
| 12 | 46.269 | 40.299 | 10.746 | 2.687 |
| 13 | 42.857 | 42.857 | 14.143 | 0.143 |
| 14 | 42.857 | 42.857 | 14.000 | 0.286 |
| 15 | 42.857 | 42.857 | 13.714 | 0.571 |
| 16 | 42.857 | 42.857 | 13.143 | 1.143 |
| 17 | 42.857 | 42.857 | 12.571 | 1.714 |
| 18 | 42.857 | 42.857 | 11.429 | 2.857 |
| 19 | 39.726 | 45.205 | 14.918 | 0.151 |
| 20 | 39.726 | 45.205 | 14.767 | 0.301 |
| 21 | 39.726 | 45.205 | 14.466 | 0.603 |
| 22 | 39.726 | 45.205 | 13.863 | 1.205 |
| 23 | 39.726 | 45.205 | 13.260 | 1.808 |
| 24 | 39.726 | 45.205 | 12.055 | 3.014 |
| 25 | 36.842 | 47.368 | 15.632 | 0.158 |
| 26 | 36.842 | 47.368 | 15.474 | 0.316 |
| 27 | 36.842 | 47.368 | 15.158 | 0.632 |
| 28 | 36.842 | 47.368 | 14.526 | 1.263 |
| 29 | 36.842 | 47.368 | 13.895 | 1.895 |
| 30 | 36.842 | 47.368 | 12.632 | 3.158 |
| 比較例 | 66.355 | 25.234 | 7.570 | 0.841 |

[表 4]

| 實施例 | Si ₃ N ₄ | AlN | Li ₂ CO ₃ | Eu ₂ O ₃ |
|-----|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 | 73.927 | 16.202 | 9.640 | 0.230 |
| 2 | 73.828 | 16.180 | 9.530 | 0.460 |
| 3 | 73.631 | 16.137 | 9.310 | 0.920 |
| 4 | 73.238 | 16.051 | 8.870 | 1.840 |
| 5 | 72.850 | 15.966 | 8.440 | 2.740 |
| 6 | 72.085 | 15.799 | 7.600 | 4.520 |
| 7 | 70.944 | 18.056 | 10.740 | 0.260 |
| 8 | 70.839 | 18.029 | 10.620 | 0.520 |
| 9 | 70.626 | 17.975 | 10.370 | 1.030 |
| 10 | 70.207 | 17.868 | 9.880 | 2.050 |
| 11 | 69.792 | 17.763 | 9.390 | 3.050 |
| 12 | 68.980 | 17.556 | 8.440 | 5.020 |
| 13 | 68.017 | 19.876 | 11.820 | 0.280 |
| 14 | 67.905 | 19.843 | 11.680 | 0.570 |
| 15 | 67.681 | 19.777 | 11.410 | 1.130 |
| 16 | 67.239 | 19.649 | 10.860 | 2.250 |
| 17 | 66.804 | 19.521 | 10.320 | 3.350 |
| 18 | 65.949 | 19.271 | 9.260 | 5.520 |
| 19 | 65.142 | 21.662 | 12.890 | 0.310 |
| 20 | 65.025 | 21.622 | 12.730 | 0.620 |
| 21 | 64.793 | 21.546 | 12.430 | 1.230 |
| 22 | 64.333 | 21.392 | 11.830 | 2.450 |
| 23 | 63.878 | 21.241 | 11.230 | 3.650 |
| 24 | 62.991 | 20.946 | 10.070 | 5.990 |
| 25 | 62.321 | 23.414 | 13.930 | 0.340 |
| 26 | 62.200 | 23.369 | 13.760 | 0.670 |
| 27 | 61.960 | 23.278 | 13.430 | 1.330 |
| 28 | 61.485 | 23.100 | 12.770 | 2.640 |
| 29 | 61.017 | 22.924 | 12.120 | 3.940 |
| 30 | 60.102 | 22.581 | 10.850 | 6.460 |
| 比較例 | 84.238 | 9.361 | 5.060 | 1.340 |

將加入有混合粉末之坩堝設於石墨電阻加熱方式之電爐。燒成之操作如下：首先，通過擴散泵使燒成氣體環境為真空，以每小時 500°C 之速度由室溫加熱至 800°C 為止，且於 800°C 下導入純度為99.999體積%之氮，使壓力為1 MPa，以每小時 500°C 升溫至 1550°C 、 1600°C 、 1650°C 中任一溫度為止，保持該溫度8小時進行燒成。

其次，使用瑪瑙研砵粉碎經過合成之化合物，進行使用有Cu之 K_{α} 線之粉末X射線繞射測定。其結果，可確認到並未檢測出未反應之 Si_3N_4 、 AlN 、 Li_2O 、 Eu_2O_3 ，而於全部實施例中含有80%以上 α 型賽隆。

燒成後，將該獲得之燒成體進行粗粉碎之後，使用氮化矽燒結體製之坩堝與研砵用手加以粉碎，使之通過 $30\ \mu\text{m}$ 孔之篩。測定粒度分佈，平均粒徑為 $5\sim 8\ \mu\text{m}$ 。

藉由發出波長 $365\ \text{nm}$ 之光之燈泡照射該等粉末之結果，可確認發光為黃綠色至黃色。表5表示使用螢光分光光度計測定該粉末之發光光譜以及激發光譜之結果。於全部例中，獲得受到 $300\ \text{nm}\sim 450\ \text{nm}$ 波長之紫外線、紫光、藍光高效激發，而發出於波長為 $530\ \text{nm}$ 至 $580\ \text{nm}$ 之範圍之波長中具有峰值之黃綠色螢光之螢光體。再者計數值因測定裝置或條件而變化，故而單位為任意單位。即，僅可於以相同條件測定之本實施例以及比較例內進行比較。表5表示實施例1~30以及比較例之激發以及發光光譜之峰值波長與峰值強度。

[表 5]

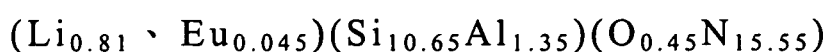
| 實施例 | 1550°C 燒成 | | | 1600°C 燒成 | | | 1650°C 燒成 | | |
|-----|------------|----------|----------|------------|----------|----------|------------|----------|----------|
| | 發光強度(任意單位) | 發光波長(nm) | 激發波長(nm) | 發光強度(任意單位) | 發光波長(nm) | 激發波長(nm) | 發光強度(任意單位) | 發光波長(nm) | 激發波長(nm) |
| 1 | 0.13 | 551 | 304 | 0.26 | 559 | 299 | 0.28 | 559 | 300 |
| 2 | 0.2 | 561 | 300 | 0.34 | 561 | 397 | 0.33 | 562 | 401 |
| 3 | 0.39 | 564 | 402 | 0.4 | 568 | 411 | 0.34 | 566 | 412 |
| 4 | 0.43 | 568 | 408 | 0.49 | 568 | 427 | 0.39 | 571 | 436 |
| 5 | 0.46 | 571 | 415 | 0.5 | 572 | 437 | 0.44 | 573 | 441 |
| 6 | 0.4 | 571 | 419 | 0.55 | 575 | 439 | 0.55 | 576 | 443 |
| 7 | 0.01 | 471 | 310 | 0.03 | 476 | 304 | 0.04 | 545 | 302 |
| 8 | 0.2 | 530 | 300 | 0.46 | 562 | 396 | 0.47 | 563 | 402 |
| 9 | 0.39 | 567 | 405 | 0.5 | 568 | 418 | 0.41 | 567 | 411 |
| 10 | 0.43 | 569 | 411 | 0.62 | 568 | 438 | 0.57 | 570 | 438 |
| 11 | 0.46 | 570 | 419 | 0.62 | 574 | 442 | 0.49 | 573 | 438 |
| 12 | 0.39 | 572 | 424 | 0.51 | 575 | 443 | 0.6 | 577 | 449 |
| 13 | 0.14 | 558 | 299 | 0.31 | 560 | 301 | 0.44 | 559 | 300 |
| 14 | 0.25 | 563 | 299 | 0.49 | 566 | 395 | 0.57 | 562 | 397 |
| 15 | 0.47 | 568 | 403 | 0.56 | 566 | 406 | 0.52 | 569 | 408 |
| 16 | 0.5 | 569 | 419 | 0.53 | 571 | 418 | 0.61 | 571 | 439 |
| 17 | 0.48 | 571 | 425 | 0.57 | 574 | 441 | 0.56 | 574 | 449 |
| 18 | 0.36 | 568 | 441 | 0.46 | 572 | 440 | 0.64 | 576 | 449 |
| 19 | 0.14 | 559 | 299 | 0.3 | 561 | 301 | 0.47 | 561 | 395 |
| 20 | 0.28 | 564 | 300 | 0.46 | 568 | 397 | 0.46 | 562 | 394 |
| 21 | 0.39 | 568 | 408 | 0.53 | 568 | 406 | 0.49 | 568 | 408 |
| 22 | 0.46 | 572 | 425 | 0.46 | 572 | 436 | 0.47 | 572 | 437 |
| 23 | 0.38 | 571 | 418 | 0.48 | 571 | 438 | 0.5 | 574 | 449 |
| 24 | 0.33 | 567 | 417 | 0.33 | 575 | 449 | 0.42 | 575 | 448 |
| 25 | 0.03 | 495 | 306 | 0.06 | 538 | 301 | 0.11 | 549 | 300 |
| 26 | 0.28 | 564 | 299 | 0.5 | 568 | 397 | 0.53 | 567 | 397 |
| 27 | 0.41 | 568 | 404 | 0.49 | 568 | 410 | 0.49 | 568 | 408 |
| 28 | 0.43 | 573 | 419 | 0.36 | 550 | 436 | 0.43 | 573 | 439 |
| 29 | 0.35 | 568 | 418 | 0.49 | 573 | 444 | 0.56 | 572 | 449 |
| 30 | 0.32 | 568 | 442 | 0.44 | 573 | 448 | 0.47 | 576 | 449 |

以 1650°C 燒成實施例 14 之成分之螢光體，其發光強度為 0.57，激發光譜之峰值波長為 397 nm，發光光譜之峰值波長為 562 nm。圖 1 表示該發光激發光譜。該螢光體特徵

為：可通過250 nm至500 nm之寬頻激發光得到激發，其中405 nm之紫LED之波長或450 nm之藍色LED之波長中之激發強度較高。螢光之色度為 $x=0.377$ 、 $y=0.365$ 。

[比較例]

使用與實施例相同之原料粉末，依據可合成以 $x_1=0.81$ ， $x_2=0.045$ ， $m=0.9$ ， $n=0.45$ 之參數表示且活化有Eu之Li- α -賽隆



之表1以及表2所示之設計成分，以表3以及表4所示之混合成分將原料加以混合，且以與實施例相同之步驟合成螢光體。根據X射線繞射，合成物檢測出 α 型賽隆，而 α 型賽隆以外之結晶相並未檢測到。表5以及圖2表示使用螢光分光光度計測定該粉末之激發光譜與發光光譜。螢光體之發光波長為583 nm，發光強度為0.13。比較例之成分屬於本發明之成分範圍之外，且成分較不適當，故而所獲得之螢光體之發光波長為長於本發明之長波長，且亮度亦較低。

其次，就使用有包含本發明之氮化物之螢光體之照明器具加以說明。

[實施例31]

製作有圖3所示之所謂炮彈型白色發光二極體燈泡(1)。存在有2根導線(2、3)，於其中1根(2)中具有凹部，並載置有藍色發光二極體元件(4)。藍色發光二極體元件(4)之下部電極與凹部底面藉由導電膏而電性連接，上部電極與另1根導線(3)藉由金細線(5)而電性連接。螢光體係實施例14

中所製作之螢光體。將螢光體(7)分散於樹脂中，並安裝於發光二極體元件(4)附近。分散有該螢光體之第一樹脂(6)透明且包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、分散有螢光體之第一樹脂藉由透明之第二樹脂(8)而得到密封。透明之第二樹脂(8)整體為大致圓柱形，其前端部為透鏡狀之曲面，並通稱為炮彈型。

於本實施例中，以35重量%之濃度將螢光體粉末摻至環氧樹脂中，並使用分滴器適量將其滴下，形成分散有螢光體(7)之第一樹脂(6)。所獲得之色度為 $x=0.33$ 、 $y=0.33$ ，且為白色。

其次，說明該實施例之炮彈型白色發光二極體之製造順序。首先，位於1組導線之一(2)的元件載置用凹部中，使用導電膏接合藍色發光二極體元件(4)，並電性連接導線與藍色發光二極體元件之下部電極，並且固定藍色發光二極體元件(4)。其次，打線接合藍色發光二極體元件(4)之上部電極與另一導線，並使之電性連接。以35重量%之濃度將螢光體粉末混入環氧樹脂中。繼而於凹部以包覆藍色發光二極體元件之方式用分滴器適量塗佈混有螢光體粉末之環氧樹脂，並使其硬化形成第一樹脂(6)。最後通過鑄塑法並利用第二樹脂密封包含凹部之導線前端部、藍色發光二極體元件、及分散有螢光體之第一樹脂整體。於本實施例中，第一樹脂與第二樹脂兩者使用有相同環氧樹脂，但亦可使用矽樹脂等其他樹脂或者玻璃等透明材料。較好的

是，盡可能選定不易因紫外線光而劣化之材料。

[實施例32]

製作有基板安裝用晶片型白色發光二極體燈泡(21)。圖4表示結構圖。於可見光線反射率較高之白色氧化鋁陶瓷基板(29)上固定有2根導線(22、23)，彼等導線之一端位於基板大致中央部，另一端分別露出至外部，且於安裝至電性基板時成為焊接之電極。導線中1根(22)於其一端上，以位於基板中央部之方式載置固定有藍色發光二極體元件(24)。藍色發光二極體元件(24)之下部電極與下方導線藉由導電膏而電性連接，上部電極與另1根導線(23)藉由金細線(25)而電性連接。

將螢光體(27)分散於樹脂中，且安裝於發光二極體元件附近。分散有該螢光體之第一樹脂(26)，透明且包覆藍色發光二極體元件(24)之整體。又，於陶瓷基板上中固定有中央部為開孔形狀之壁面部件(30)。壁面部件(30)，其中中央部成為用以容納分散有藍色發光二極體元件(24)以及螢光體(27)之第一樹脂(26)之孔，且面對中央之部分成為斜面。該斜面係用以於前方截取光之反射面，該斜面之曲面形考慮光之反射方向而決定。又，至少構成反射面之面為白色或者具有金屬光澤之可見光線反射率較高之面。於本實施例中，藉由白色矽樹脂(30)而構成該壁面部件。壁面部件之中央部之孔形成凹部，作為晶片型發光二極體燈泡之最終形狀，但於此以密封分散有藍色發光二極體元件(24)以及螢光體(27)之所有第一樹脂(26)之方式填充透明之

第二樹脂(28)。於本實施例中，於第一樹脂(26)與第二樹脂(28)中使用有相同之環氧樹脂。螢光體之添加比例、所實現之色度等與第一實施例大致相同。製造順序除於氧化鋁陶瓷基板(29)中固定導線(22、23)以及壁面部件(30)之部分以外，與第一實施例之製造順序大致相同。

其次，就使用有本發明之螢光體之圖像顯示裝置之設計例加以說明。

[實施例33]

圖5係作為圖像顯示裝置之電漿顯示板之原理性概略圖。將紅色螢光體($\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$)(31)與本發明實施例14之綠色螢光體(32)以及藍色螢光體($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)(33)塗佈於各個電路胞(34、35、36)之內面。電路胞(34、35、36)位於賦有介電層(41)與電極(37、38、39)之玻璃基板(44)上。若對電極(37、38、39、40)通電，則於電路胞中將藉由Xe放電而產生真空紫外線，藉此螢光體受到激發，而發出紅、綠、藍之可見光，且該光可經由保護層(43)、介電層(42)、玻璃基板(45)自外側得到觀察，故可起到圖像顯示之功能。

[實施例34~49]

於含有Li與Eu及第三金屬之 α 型賽隆中，為獲得用以研究設計參數x1、x2、x3、m、n值(表6)之設計成分，而以表7之成分混合氮化矽粉末、氮化鋁粉末、碳酸鋰粉末、氧化鎔粉末以及第三金屬元素之氧化物。以達到表7之混合成分之方式稱量該等粉末，於大氣中使用瑪瑙研杵與研

砵進行10分鐘混合後，通過500 μm 之篩，使所得到之混合物自然落下至氮化硼製之坩堝中，將粉末填充坩堝。粉體之體積密度為約25%~30%。

將加入有混合粉末之坩堝設於石墨電阻加熱方式之電爐上。燒成之操作如下：首先，通過擴散泵使燒成氣體環境為真空，以每小時500 $^{\circ}\text{C}$ 之速度由室溫加熱至800 $^{\circ}\text{C}$ 為止，於800 $^{\circ}\text{C}$ 下導入純度為99.999體積%之氮，使壓力為1 MPa，以每小時500 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至1650 $^{\circ}\text{C}$ 為止，於該溫度下保持8小時進行燒成。

其次，使用瑪瑙研砵粉碎經過合成之化合物，進行使用有Cu之 K_{α} 線之粉末X射線繞射測定。其結果，確認到並未檢測出未反應之起始原料，而於全部實施例中含有80%以上 α 型賽隆。

燒成後，將該獲得之燒成體進行粗粉碎之後，使用氮化矽燒結體製之坩堝與研砵以手加以粉碎，並使之通過30 μm 孔之篩。藉由發出波長365 nm之光之燈泡照射該等粉末之結果，可確認到發出有自藍色至紅色之範圍之各種各樣顏色之光。表8表示使用螢光分光光度計測定該粉末之發光光譜以及激發光譜之結果。於所有例中，獲得受到300 nm~450 nm波長之紫外線、紫光、藍色光高效激發，而發出於波長為450 nm至650 nm之範圍之波長中具有峰值之藍色至黃綠色螢光之螢光體。

[表 6]

| 實施例 | 參數 | | | | | 設計成分(莫耳%) | | | | | | | | | | | | |
|-----|------|------|------|---|---|--------------------------------|-------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| | x1 | x2 | x3 | m | n | Si ₃ N ₄ | AlN | Li ₂ O | Ce ₂ O ₃ | Pr ₂ O ₃ | EuO | Tb ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Tm ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Lu ₂ O ₃ | |
| 34 | 1.94 | 0.03 | 0 | 2 | 1 | 42.86 | 42.86 | 13.86 | 0 | 0 | 0.429 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 35 | 1.94 | 0.03 | 0 | 2 | 1 | 42.95 | 42.95 | 13.89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | 0 | |
| 36 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0.215 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 37 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0 | 0.215 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 38 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 39 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 40 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | 0 | 0 | 0 | |
| 41 | 1.91 | 0 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | 0 | 0 | |
| 42 | 1.85 | 0.03 | 0.03 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.27 | 0 | 0 | 0.430 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.215 | |
| 43 | 1.76 | 0.03 | 0.06 | 2 | 1 | 43.23 | 43.23 | 12.68 | 0 | 0 | 0.432 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.432 | |
| 44 | 1.40 | 0.03 | 0.18 | 2 | 1 | 43.99 | 43.99 | 10.26 | 0 | 0 | 0.440 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.320 | |
| 45 | 0.32 | 0.03 | 0.54 | 2 | 1 | 46.44 | 46.44 | 2.477 | 0 | 0 | 0.464 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4.180 | |
| 46 | 1.82 | 0 | 0.06 | 2 | 1 | 43.04 | 43.04 | 13.06 | 0.430 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.430 | |
| 47 | 1.64 | 0 | 0.12 | 2 | 1 | 43.23 | 43.23 | 11.82 | 0.865 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.865 | |
| 48 | 1.46 | 0 | 0.18 | 2 | 1 | 43.42 | 43.42 | 10.56 | 1.302 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.302 | |
| 49 | 0.92 | 0 | 0.36 | 2 | 1 | 43.99 | 43.99 | 6.745 | 2.639 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.639 | |

[表 7]

| 實施例 | 混合成分(重量%) | | | | | | | | | | | | |
|-----|--------------------------------|--------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| | Si ₃ N ₄ | AlN | Li ₂ CO ₃ | CeO ₂ | Pr ₆ O ₁₁ | Eu ₂ O ₃ | Tb ₄ O ₇ | Dy ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Tm ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Lu ₂ O ₃ | |
| 34 | 67.793 | 19.810 | 11.55 | 0 | 0 | 0.85 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 35 | 67.724 | 19.790 | 11.54 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.95 | 0 | |
| 36 | 67.926 | 19.849 | 11.39 | 0.834 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 37 | 67.932 | 19.851 | 11.39 | 0 | 0.82 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 38 | 67.877 | 19.835 | 11.38 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 39 | 67.879 | 19.835 | 11.38 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.90 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| 40 | 67.863 | 19.831 | 11.38 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.92 | 0 | 0 | 0 | |
| 41 | 67.859 | 19.829 | 11.38 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.93 | 0 | 0 | |
| 42 | 67.505 | 19.726 | 10.96 | 0 | 0 | 0.85 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.96 | |
| 43 | 67.220 | 19.643 | 10.39 | 0 | 0 | 0.84 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.91 | |
| 44 | 66.104 | 19.317 | 8.12 | 0 | 0 | 0.83 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.63 | |
| 45 | 62.965 | 18.400 | 1.77 | 0 | 0 | 0.79 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 16.08 | |
| 46 | 66.450 | 19.418 | 10.62 | 1.631 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1.89 | |
| 47 | 64.849 | 18.950 | 9.34 | 3.183 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3.68 | |
| 48 | 63.327 | 18.505 | 8.12 | 4.662 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5.39 | |
| 49 | 59.156 | 17.286 | 4.78 | 8.711 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10.07 | |

[表 8]

| 實施例 | 發光強度 (任意單位) | 發光波長 (nm) | 激發波長 (nm) |
|-----|----------------|--------------|--------------|
| 34 | 0.56 | 568 | 407 |
| 35 | 0.07 | 534 | 437 |
| 36 | 0.30 | 477 | 238 |
| 37 | 0.30 | 616 | 264 |
| 38 | 2.03 | 544 | 247 |
| 39 | 1.86 | 578 | 245 |
| 40 | 0.04 | 546 | 231 |
| 41 | 0.22 | 797 | 247 |
| 42 | 0.56 | 566 | 412 |
| 43 | 0.55 | 568 | 425 |
| 44 | 0.59 | 572 | 449 |
| 45 | 0.55 | 581 | 289 |
| 46 | 0.25 | 477 | 376 |
| 47 | 0.28 | 478 | 381 |
| 48 | 0.31 | 488 | 389 |
| 49 | 0.27 | 504 | 399 |

產業上之可利用性

本發明之氮化物螢光體以短於先前之賽隆或氮氧化物螢光體之波長發光，故可作為優良之黃綠色螢光體，進而即使暴露於激發源下時螢光體亮度之降低亦為較少，因此可適宜使用於VFD、FED、PDP、CRT及白色LED等中。今後，於各種顯示裝置中之材料設計時，可得到廣泛運用，且可期待對產業發展作出貢獻。

【圖式簡單說明】

圖1係表示螢光體(實施例14)之發光以及激發光譜之圖。

圖2係表示螢光體(比較例)之發光以及激發光譜之圖。

圖3係本發明之照明器具(炮彈型LED照明器具)之概略圖。

圖4係本發明之照明器具(基板安裝型LED照明器具)之概略圖。

圖5係本發明之圖像顯示裝置(電漿顯示板)之概略圖。

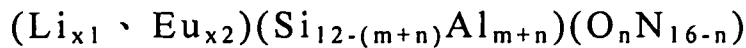
【主要元件符號說明】

| | |
|-------|-------------------|
| 1 | 炮彈型發光二極體燈泡 |
| 2、3 | 導線 |
| 4 | 發光二極體元件 |
| 5 | 接線 |
| 6、8 | 樹脂 |
| 7 | 螢光體 |
| 21 | 基板安裝用晶片型白色發光二極體燈泡 |
| 22、23 | 導線 |
| 24 | 發光二極體元件 |
| 25 | 接線 |
| 26、28 | 樹脂 |
| 27 | 螢光體 |
| 29 | 氧化鋁陶瓷基板 |
| 30 | 壁面部件 |
| 31 | 紅色螢光體 |
| 32 | 綠色螢光體 |

| | |
|-------------|----------|
| 33 | 藍色螢光體 |
| 34、35、36 | 紫外線發光電路胞 |
| 37、38、39、40 | 電極 |
| 41、42 | 介電層 |
| 43 | 保護層 |
| 44、45 | 玻璃基板 |

十、申請專利範圍：

1. 一種螢光體，其特徵在於以 α 型賽隆結晶作為主成分，且藉由激發源照射而發出於波長為400 nm至700 nm範圍之波長中具有峰值之螢光者；該 α 型賽隆結晶至少含有Li、Eu、Si、Al、氧、以及氮且具有 α 型賽隆結晶構造之以下記通式表示之 α 型賽隆結晶：



(其中， $x1$ 為賽隆單位晶格中Li之固溶量， $x2$ 為賽隆單位晶格中Eu之固溶量)；該 α 型賽隆結晶中，參數為以下範圍之值：

$$1.2 \leq x1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x2 \leq 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 1.3 \dots\dots\dots (7) ;$$

且該 α 型賽隆結晶以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中 $a+b+c+d+e+f=1$)表示，參數為以下範圍之值：

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \dots\dots\dots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \dots\dots\dots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12 \dots\dots\dots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \dots\dots\dots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \dots\dots\dots (13)。$$

2. 如請求項1之螢光體，其中上述參數 $x1$ 為以下範圍之值：

$$1.6 \leq x_1 \leq 2.2 \dots\dots\dots (4)。$$

3. 如請求項1之螢光體，其中藉由照射激發源而發出於波長為530 nm至580 nm範圍之波長中具有峰值之螢光。

4. 如請求項1之螢光體，其中參數m與n為以下範圍之值：

$$1.8 \leq m \leq 2.4 \dots\dots\dots (14)$$

$$0.8 \leq n \leq 1.2 \dots\dots\dots (15)$$

；且其以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中 $a+b+c+d+e+f=1$) 表示，並滿足以下條件：

$$0.005 \leq b/(a+b) \leq 0.06 \dots\dots (16)$$

；並且藉由照射激發源而發出於波長為550 nm至575 nm範圍之波長中具有峰值之螢光。

5. 如請求項1之螢光體，其可使用具有100 nm以上、且500 nm以下波長之紫外線或者可見光作為激發源。

6. 如請求項1之螢光體，其中激發源受到照射時所發出之顏色為CIE色度座標上之(x、y)值，且滿足以下條件：

$$0.2 \leq x \leq 0.5 \dots\dots\dots (17)$$

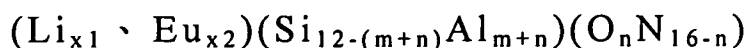
$$0.4 \leq y \leq 0.7 \dots\dots\dots (18)。$$

7. 如請求項1之螢光體，其進而包含上述 α 型賽隆結晶以外之其他結晶相或者非晶相，且上述 α 型賽隆結晶之含量為10質量%以上。

8. 如請求項7之螢光體，其中上述 α 型賽隆結晶之含量為50質量%以上。

9. 如請求項7之螢光體，其中上述其他結晶相或者非晶相為具有導電性之無機物質。

10. 一種螢光體之製造方法，其所製造之螢光體係以 α 型賽隆結晶作為主成分，且藉由激發源照射而發出於波長為400 nm至700 nm範圍之波長中具有峰值之螢光者；該 α 型賽隆結晶至少含有Li、Eu、Si、Al、氧、以及氮且具有 α 型賽隆結晶構造之以下記通式表示之 α 型賽隆結晶：



(其中， x_1 為賽隆單位晶格中Li之固溶量， x_2 為賽隆單位晶格中Eu之固溶量)；該 α 型賽隆結晶中，參數為以下範圍之值：

$$1.2 \leq x_1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x_2 \leq 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 1.3 \dots\dots\dots (7) ;$$

且該 α 型賽隆結晶以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中 $a+b+c+d+e+f=1$)表示，參數為以下範圍之值：

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \dots\dots\dots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \dots\dots\dots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12 \dots\dots\dots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \dots\dots\dots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \dots\dots\dots (13)$$

；該方法係包含燒成步驟，該燒成步驟於氮氣環境中在1500°C以上且2200°C以下之溫度範圍內燒成一原料混合物，該原料混合物為金屬化合物之混合物，且可藉由燒

成而構成包含Li、Eu、Si、Al、O、N之組合物。

11. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中金屬化合物之混合物係與氮化矽、氮化鋁、氧化鋰或者藉由燒成而成為氧化鋰之化合物(添加量以Li₂O換算)、氧化銻或者藉由燒成而成為氧化銻之化合物(添加量以EuO換算)混合之混合物，其混合量(質量比)以下式表示：

$$g\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot h\text{AlN} \cdot i\text{Li}_2\text{O} \cdot j\text{EuO} \text{ (式中使 } g+h+i+j=1)$$

；且參數g、h、i、j為以下範圍之值：

$$0.64 \leq g \leq 0.79 \dots\dots\dots (19)$$

$$0.16 \leq h \leq 0.26 \dots\dots\dots (20)$$

$$0.03 \leq i \leq 0.33 \dots\dots\dots (21)$$

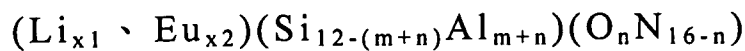
$$0.002 \leq j \leq 0.06 \dots\dots\dots (22)。$$

12. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中上述氮氣環境為0.1 MPa以上、且100 MPa以下之壓力範圍之氣體環境。
13. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中上述原料混合物為粉體或者凝集體形狀，且於以保持為相對體積密度40%以下之填充率之狀態下填充上述原料混合物至容器之填充步驟之後，於上述燒成步驟中進行燒成。
14. 如請求項13之螢光體之製造方法，其中上述容器為氮化硼製品。
15. 如請求項13之螢光體之製造方法，其中上述原料混合物包含平均粒徑為500 μm以下之凝集體。
16. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中進行上述燒成時，無需對上述原料混合物施加機械性壓縮力。

17. 如請求項10之螢光體之製造方法，其包含將螢光體粉末之平均粒徑粒度調整為50 nm以上、且20 μm以下的粒度調整步驟，該螢光體粉末係藉由選自粉碎、分級、酸處理中1種或者多種方法而合成者。
18. 如請求項10之螢光體之製造方法，其包含以1000°C以上、且燒成溫度以下之溫度對燒成後之螢光體進行熱處理之熱處理步驟。
19. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中於上述燒成步驟中，於金屬化合物之混合物中添加在燒成溫度以下之溫度形成液相之無機化合物，加以燒成。
20. 如請求項19之螢光體之製造方法，其中在上述燒成溫度以下之溫度形成液相之無機化合物包含選自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Eu中1種或2種以上之元素之氟化物、氯化物、碘化物、溴化物、或者磷酸鹽之1種或2種以上者。
21. 如請求項20之螢光體之製造方法，其中以上述燒成溫度以下之溫度形成液相之無機化合物為氟化鋰、氟化鈣或者氟化鋁。
22. 如請求項10之螢光體之製造方法，其中於上述燒成步驟後，藉由以包含水或者酸之水溶液之溶劑清洗生成物，而使包含於生成物中之玻璃相、第二相、或者雜質相之含量降低。
23. 如請求項22之螢光體之製造方法，其中上述酸包含硫酸、鹽酸、硝酸、氫氟酸、有機酸之單體或者混合物。

24. 如請求項 23 之螢光體之製造方法，其中上述酸為氫氟酸與硫酸之混合物。

25. 一種照明器具，其係包含發光光源與螢光體者，該螢光體係至少包含以 α 型賽隆結晶作為主成分，且藉由激發源照射而發出於波長為 400 nm 至 700 nm 範圍之波長中具有峰值之螢光之螢光體者；該 α 型賽隆結晶至少含有 Li、Eu、Si、Al、氧、以及氮且具有 α 型賽隆結晶構造、以通式表示之 α 型賽隆結晶：



(其中， $x1$ 為賽隆單位晶格中 Li 之固熔量， $x2$ 為賽隆單位晶格中 Eu 之固熔量)；該 α 型賽隆結晶中，參數為以下範圍之值：

$$1.2 \leq x1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x2 \leq 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 1.3 \dots\dots\dots (7) ;$$

且該 α 型賽隆結晶以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中 $a+b+c+d+e+f=1$) 表示，參數為以下範圍之值：

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \dots\dots\dots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \dots\dots\dots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

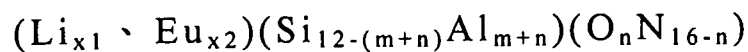
$$0.08 \leq d \leq 0.12 \dots\dots\dots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \dots\dots\dots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \dots\dots\dots (13)。$$

26. 如請求項 25 之照明器具，其中上述發光光源為發出 330~500 nm 波長之光之發光二極體(LED)、雷射二極體(LD)、有機EL元件、或者無機EL元件。
27. 如請求項 25 之照明器具，其中上述發光光源為發出 330~420 nm 波長之光之LED或者LD，且藉由使用以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體、藉 330~420 nm 之激發光而於 450 nm~500 nm 波長中具有發光峰值之藍色螢光體、以及藉 330~420 nm 之激發光而於 600 nm~700 nm 波長中具有發光峰值之紅色螢光體，而混合藍色光、以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體所發出之顏色之光、以及紅色光，而發出白色光。
28. 如請求項 25 之照明器具，其中上述發光光源為發出 430~480 nm 波長之藍色光之LED或者LD，且藉由使用以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體，而混合激發光源之藍色光與以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體所發出之顏色之光，而發出白色光。
29. 如請求項 25 之照明器具，其中上述發光光源為發出 430~480 nm 波長之藍色光之LED或者LD，且藉由使用以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體、藉 430~480 nm 之激發光而於 580 nm~700 nm 波長中具有發光峰值之橙色乃至紅色螢光體，而混合發光光源之藍色光、以 α 型賽隆結晶作為主成分之螢光體所發出之顏色之光、以及上述橙色乃至紅色螢光體之橙色乃至紅色光，而發出白色光。

30. 如請求項 29 之照明器具，其中上述紅色螢光體為活化有 Eu 之 CaAlSiN_3 。
31. 如請求項 29 之照明器具，其中上述橙色螢光體為活化有 Eu 之 Ca- α 賽隆。
32. 一種圖像顯示裝置，其係包含激發源與螢光體者，該螢光體係至少包含以 α 型賽隆結晶作為主成分，且藉由激發源照射而發出於波長為 400 nm 至 700 nm 範圍之波長中具有峰值之螢光之螢光體者；該 α 型賽隆結晶至少含有 Li、Eu、Si、Al、氧、以及氮且具有 α 型賽隆結晶構造、以下記通式表示之 α 型賽隆結晶：



(其中， x_1 為賽隆單位晶格中 Li 之固熔量， x_2 為賽隆單位晶格中 Eu 之固熔量)；該 α 型賽隆結晶中，參數為以下範圍之值：

$$1.2 \leq x_1 \leq 2.4 \dots\dots\dots (1)$$

$$0.001 \leq x_2 \leq 0.4 \dots\dots\dots (2)$$

$$1.4 \leq m \leq 2.6 \dots\dots\dots (6)$$

$$0.1 \leq n \leq 1.3 \dots\dots\dots (7) ;$$

且該 α 型賽隆結晶以成分式 $\text{Li}_a\text{Eu}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$ (式中 $a+b+c+d+e+f=1$) 表示，參數為以下範圍之值：

$$0.043 \leq a \leq 0.078 \dots\dots\dots (8)$$

$$0.0002 \leq b \leq 0.008 \dots\dots\dots (9)$$

$$0.27 \leq c \leq 0.33 \dots\dots\dots (10)$$

$$0.08 \leq d \leq 0.12 \dots\dots\dots (11)$$

$$0.027 \leq e \leq 0.1 \dots\dots\dots (12)$$

$$0.42 \leq f \leq 0.52 \quad (13)。$$

33. 如請求項32之圖像顯示裝置，其中上述激發源為電子射線、電場、真空紫外線、或者紫外線。
34. 如請求項32之圖像顯示裝置，其中圖像顯示裝置為真空螢光顯示器(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示板(PDP)、陰極射線管(CRT)之任一個。

十一、圖式：

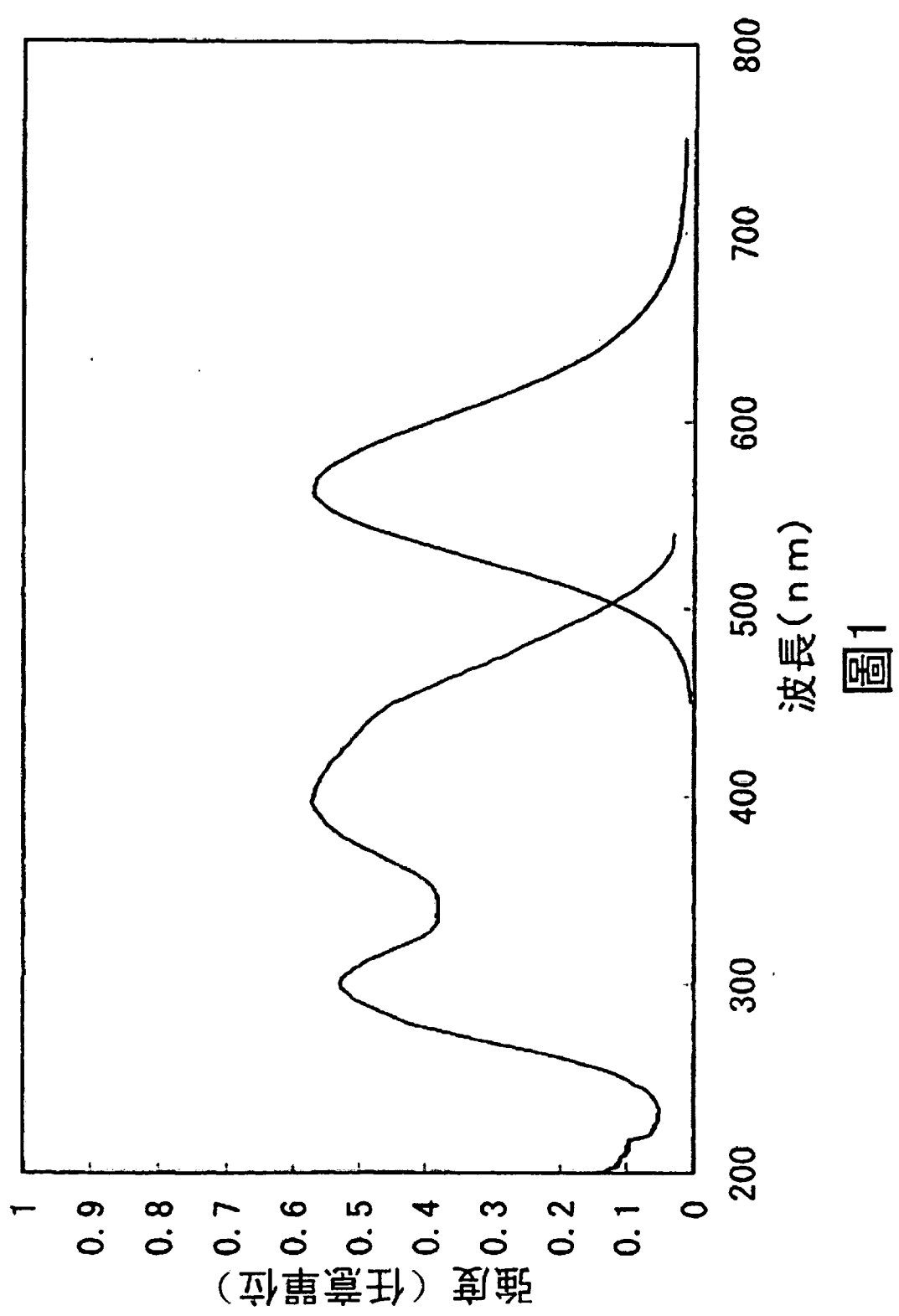


圖1

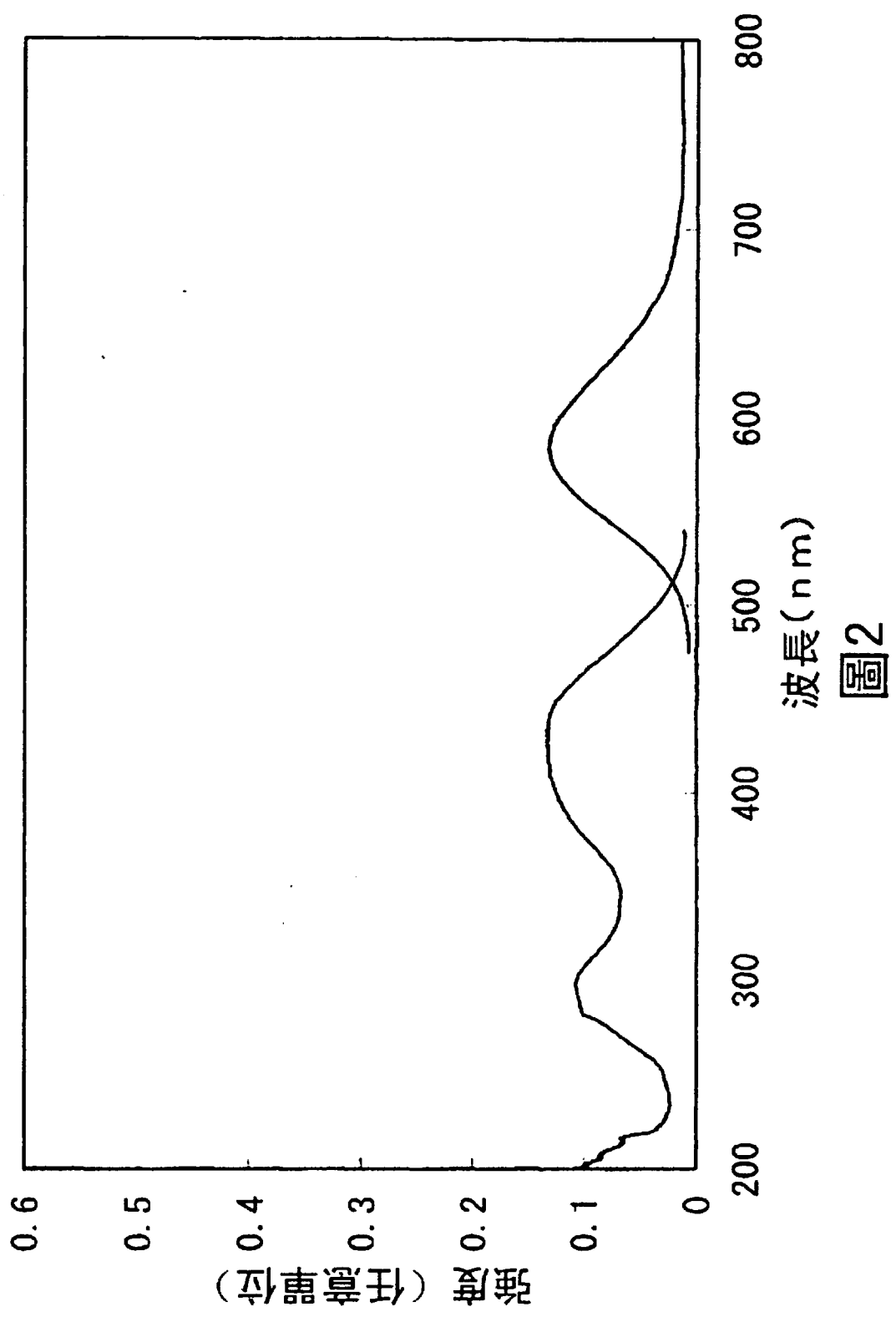


圖2

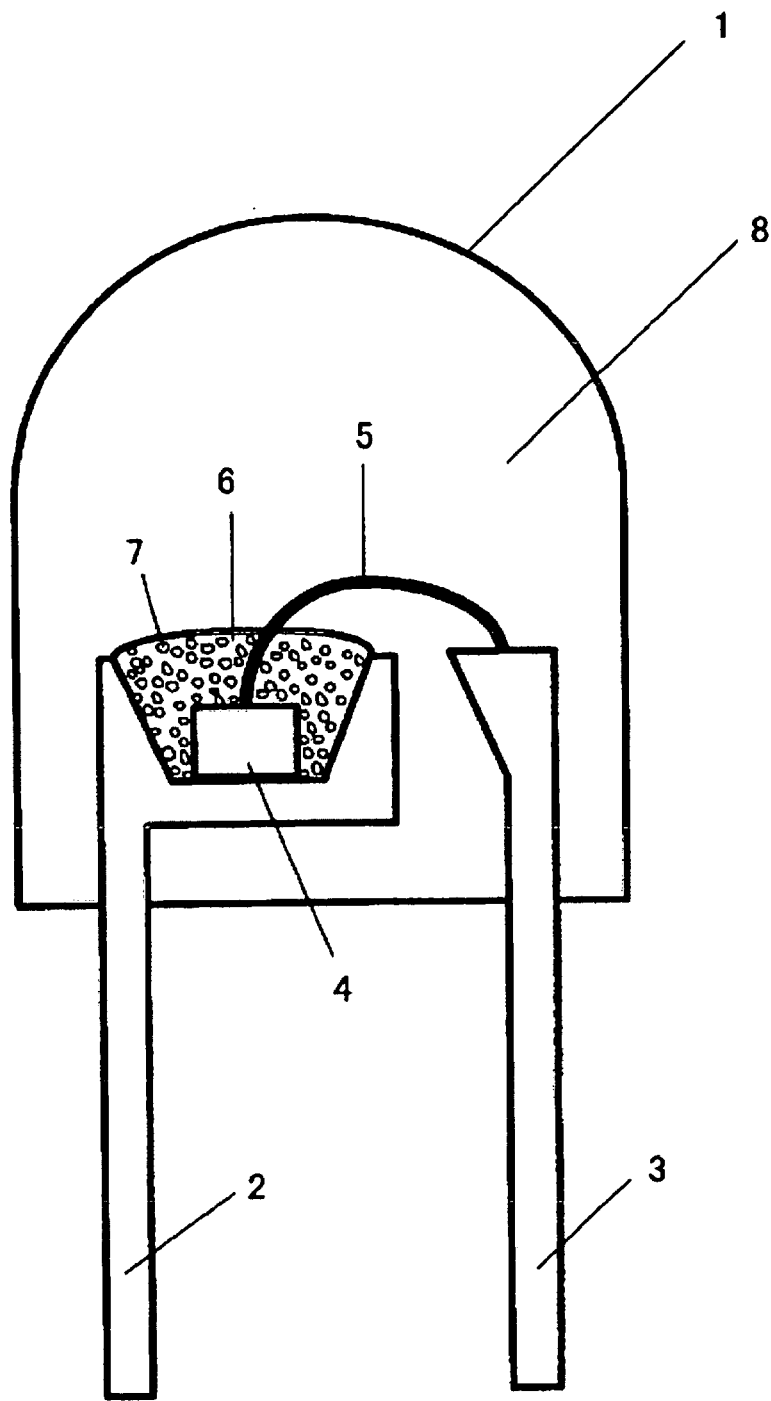


圖3

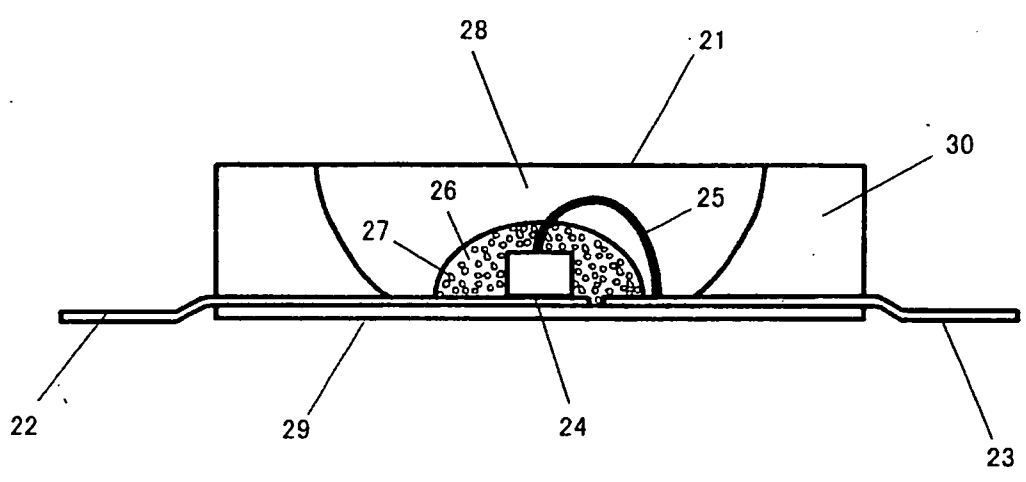


圖4

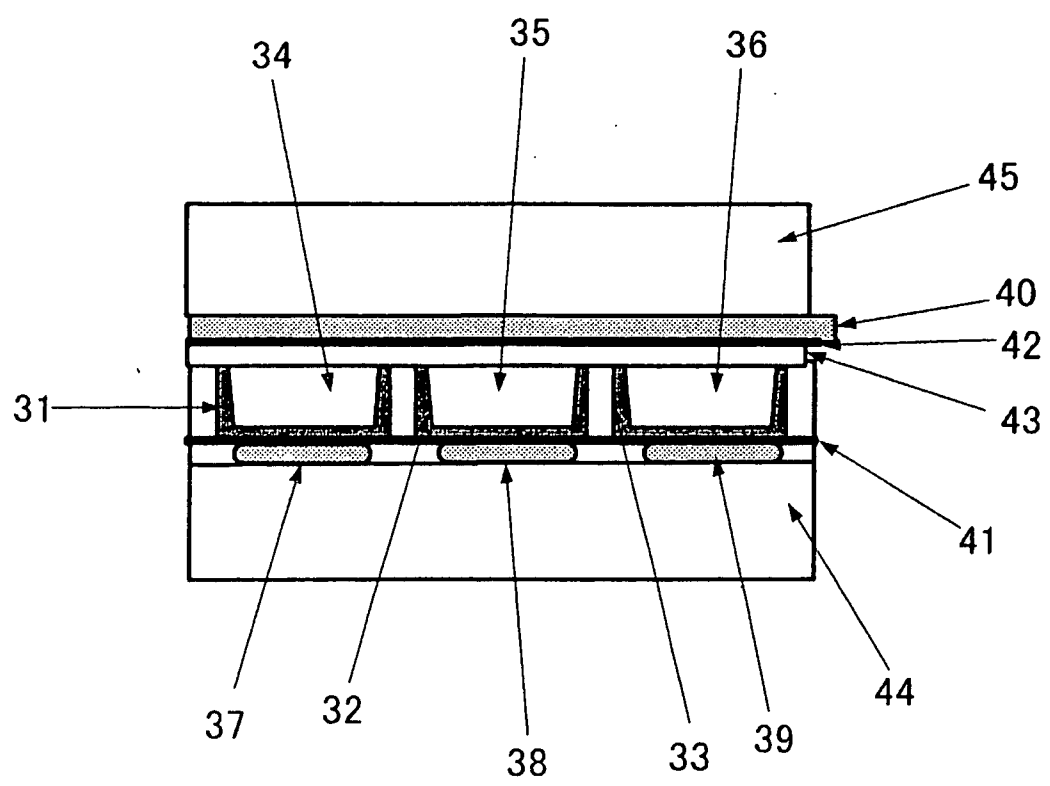


圖5