



(21)申請案號：100110357

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09K11/79 (2006.01)

C09K11/59 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(71)申請人：奇美實業股份有限公司 (中華民國) CHI MEI CORPORATION (TW)

臺南市仁德區三甲里三甲子 59 之 1 號

(72)發明人：莊淵仁 CHUANG, YUAN JEN (TW)；溫正雄 UEN, JEN SHRONG (TW)；林志龍

LIN, CHIN LUNG (TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

(56)參考文獻：

TW 200536152A

CN 1918262A

審查人員：黃琳絹

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法、其製得之螢光體及含有該螢光體之發光裝置

METHOD FOR PRECISE CONTROL OF ELEMENT COMPOSITION RATION OF FIRED PHOSPHOR, PHOSPHOR PRODUCED BY THE SAME AND LIGHT-EMISSION DEVICE CONTAINING THE PHOSPHOR

(57)摘要

本發明提供一種精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法及該方法製得之螢光體，以及特定地具有化學式(I)之紅色螢光體： $\text{Ca}_a \text{Sr}_b \text{Al}_c \text{Si}_d \text{O}_e \text{N}_f : \text{Eu}_g \dots$ (I)其中， $0 \leq a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $c=1$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $2.5 \leq f \leq 3.1$ ， $0.002 \leq g \leq 0.020$ ，其條件是 a 與 b 不能同時為 0，且該螢光體以波長為 455nm 的光照射激發時，所發出的光之 CIE1931 色座標(x,y)滿足下列關係式： $x=[(-0.1059b^3 + 0.068b^2 - 0.06b) + (2152.8g^3 - 309.2g^2 + 8.2943g) + 0.6324] \pm 0.01$ ； $y=[(0.1295b^3 - 0.0968b^2 + 0.0702b) + (-3299.2g^3 + 311.08g^2 - 7.9266g) + 0.3621] \pm 0.01$ ；本發明亦提供及一種包含上述紅色螢光體的發光裝置。

This present invention provides a method for precise control of element composition ratio of fired phosphor, a phosphor produced therefrom and specifically a red phosphor of formula (I): $\text{Ca}_a \text{Sr}_b \text{Al}_c \text{Si}_d \text{O}_e \text{N}_f : \text{Eu}_g$, wherein $0 \leq a < 1$, $0 < b < 1$, $c=1$, $0.8 \leq d \leq 1.2$, $0 \leq e \leq 0.5$, $2.5 \leq f \leq 3.1$, $0.002 \leq g \leq 0.020$, a and b cannot be zero simultaneously, and the (x, y) chromaticity coordinate in a CIE1931 chromaticity diagram of an emissive light produced by exciting the red phosphor with a light of 455nm wavelength satisfies the following equations: $x=[(-0.1059b^3 + 0.068b^2 - 0.06b) + (2152.8g^3 - 309.2g^2 + 8.2943g) + 0.6324] \pm 0.01$; $y=[(0.1295b^3 - 0.0968b^2 + 0.0702b) + (-3299.2g^3 + 311.08g^2 - 7.9266g) + 0.3621] \pm 0.01$; and the present invention also provides a light-emitting device containing the red phosphor.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100110357

CO9K 11/79

※ 申請日：100.3.25

※IPC 分類：

11/59

一、發明名稱：(中文/英文)

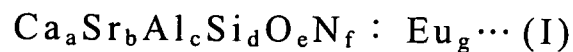
H01L 33/50

精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法、其製得之螢光體
及含有該螢光體之發光裝置

METHOD FOR PRECISE CONTROL OF ELEMENT COMPOSITION
RATIO OF FIRED PHOSPHOR, PHOSPHOR PRODUCED BY THE SAME
AND LIGHT-EMISSION DEVICE CONTAINING THE PHOSPHOR

二、中文發明摘要：

本發明提供一種精確控制燒成之螢光體結構成分比例
的方法及該方法製得之螢光體，以及特定地具有化學式(I)
之紅色螢光體：



其中， $0 \leq a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $c=1$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $2.5 \leq f \leq 3.1$ ， $0.002 \leq g \leq 0.020$ ，其條件是 a 與 b 不能同時為 0，且該螢光體以波長為 455nm 的光照射激發時，所發出的光之 CIE1931 色座標(x,y)滿足下列關係式：

$$x=[(-0.1059b^3+0.068b^2-0.06b)+(2152.8g^3-309.2g^2+8.2943g)+0.6324]\pm 0.01;$$

$$y=[(0.1295b^3-0.0968b^2+0.0702b)+(-3299.2g^3+311.08g^2-7.9266g)+0.3621]\pm 0.01;$$

本發明亦提供及一種包含上述紅色螢光體的發光裝置。

替換版

第 100110357 號發明專利申請案說明書替換頁(修正日期 101.06)

三、英文發明摘要：This present invention provides a method for precise control of element composition ratio of fired phosphor, a phosphor produced therefrom and specifically a red phosphor of formula (I) : $\text{Ca}_a\text{Sr}_b\text{Al}_c\text{Si}_d\text{O}_e\text{N}_f : \text{Eu}_g$, wherein $0 \leq a < 1$, $0 < b < 1$, $c=1$, $0.8 \leq d \leq 1.2$, $0 \leq e \leq 0.5$, $2.5 \leq f \leq 3.1$, $0.002 \leq g \leq 0.020$, a and b cannot be zero simultaneously, and the (x, y) chromaticity coordinate in a CIE1931 chromaticity diagram of an emissive light produced by exciting the red phosphor with a light of 455nm wavelength satisfies the following equations:

$$x=[(-0.1059b^3 + 0.068b^2 - 0.06b) + (2152.8g^3 - 309.2g^2 + 8.2943g) + 0.6324] \pm 0.01 ;$$

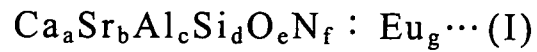
$$y=[(0.1295b^3 - 0.0968b^2 + 0.0702b) + (-3299.2g^3 + 311.08g^2 - 7.9266g) + 0.3621] \pm 0.01; \text{ and the present invention also provides a light-emitting device containing the red phosphor.}$$

四、指定代表圖：(無)

(一)本案指定代表圖為：()。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中，a、b、c、d、e、f及g係如說明書與申請專利範圍中所定義者。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法、該方法製得之螢光體，以及特別地一種適用於顯示器(Display)或發光二極體(Light-emitting diode)等裝置且經激發後發出紅色波長光之紅色螢光體。本發明亦提供一種包含一該紅色螢光體的發光裝置。

【先前技術】

在節能與環保的訴求下，開發高效率、省能源並符合環保需求的照明光源已成為重要的研究課題，其中尤以白光發光二極體(light-emitting diodes, LED)因具有體積小、發熱量低、耗電量小、壽命長等優點，且又無白熾燈泡高耗電、易碎及日光燈廢棄物含汞污染等缺點，進而被成為取代傳統照明燈具之重要技術。目前用於照明上的白光發光裝置大多數是以藍光為激發光源搭配黃色螢光體為主要潮流。然，上述白光發光裝置所發出之白光中紅光波段較不足，使得該白光之演色性與色彩飽和度明顯不足，且現有技術下的黃色螢光體發光效率不佳，使得白光輝度不佳，為解決上述問題，近年積極開發將黃色螢光體中混入可發出紅光之螢光體，以提升該白光之演色性與色彩飽和度，且透過該紅色螢光體來補足黃色螢光體發光效率不佳的缺點。

目前已知的紅色螢光體如 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 或賽隆(sialon)螢光體(一般式為 $\text{M}_z\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$)。

然而， $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 之螢光體由於晶體本身耐熱性不佳，長期使用時有輝度和演色性下降的缺點；賽隆螢光體雖然無耐久性問題，但是其發光輝度明顯不足，於商業使用上並不普及；而 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 之螢光體雖然有較佳的耐久性且相較於塞隆螢光體而言具有較佳的輝度，但業界仍期待具有更高輝度之螢光體，且能使發光裝置更具有較高之發光效率。

針對上述 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 系列之紅色螢光體，如 $\text{Ca}_m\text{Al}_a\text{Si}_b\text{N}_n:\text{Eu}_z$ ，其中， $(m+z):a:b:n=1:1:1:3$ ；或 $\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_x:\text{Eu}_a$ ，其中， $a+b=1$ ， $0.5 \leq c \leq 4$ ， $0.5 \leq d \leq 8$ ，皆可由以下概述之製備過程所製造。首先，使氮化矽、氮化鋁、碳酸鈣或氮化鈣以及氧化鎔依據預定之莫耳比例混合置於一燒成容器中，在 1700°C 之高溫及大於 10 大氣壓之高壓下於氮氣的環境中進行燒成所製得。此方法的缺點主要是須高壓操作(大於 10 大氣壓)，且較具危險性，能源與設備的成本亦高。再者，由該製法所製得之紅色螢光體所發出的光之色度值範圍較窄對提升該白光之演色性與色彩飽和度效益不大，再者，輝度改善的幅度也不大，仍無法滿足業界的需求。

由上述可知，仍需發展出一種可比現有技術下之相同體系的紅色螢光體更具有高輝度且高發光效率之紅色螢光體，並且於後續應用能提升該白光之演色性與色彩飽和度。

【發明內容】

替換版

第 100110357 號發明專利申請案說明書替換頁(修正日期 101.06)

因此，本發明之第一目的，即在提供一種精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法，該方法可製備出具有高輝度之螢光體。

於是，本發明精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法包含以下步驟：

提供一燒成容器，包括一具有一容室之主體及一用以封閉該容室之封閉件；

將一螢光體起始原料置於該主體之容室中；

將一密著劑塗佈於該主體及封閉件中至少一者；及

在非氧化性氣體環境下，將該燒成容器進行燒成處理後，獲得一螢光體。

本發明之第二目的，即在提供一種藉由上述製備方法所製得之螢光體。

特別地，本案發明人藉由上述製備方法，積極研究及開發出不同的紅色螢光體，有助於提升白光發光裝置所發出之白光之演色性與色彩飽和度，並且可滿足業界的對於高輝度紅色螢光體的需求，故本發明之第三目的，即在提供一種具有高輝度之紅色螢光體。

於是，該紅色螢光體，具有化學式(I)：



其中， $0 \leq a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $c=1$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $2.5 \leq f \leq 3.1$ ， $0.002 \leq g \leq 0.020$ ，其條件是 a 與 b 不能同時為 0，且該螢光體以波長為 455nm 的光照射激發時，所發出的光之 CIE1931 色座標(x,y)滿足下列關係式：

$$x=[(-0.1059b^3 + 0.068b^2 - 0.06b) + (2152.8g^3 - 309.2g^2 + 8.2943g) + 0.6324] \pm 0.01 ;$$

$$y=[(0.1295b^3 - 0.0968b^2 + 0.0702b) + (-3299.2g^3 + 311.08g^2 - 7.9266g) + 0.3621] \pm 0.01 。$$

本發明之第四目的，即在提供一種具有較佳演色性、色彩飽和度及高發光效率之發光裝置，其包含一包括一發光元件之發光單元及一如上所述之紅色螢光體。

本發明之功效在於：本發明透過密著劑的使用，致使各元素能以預定的比例有效地結合形成最佳化之螢光體組成，使所獲得之螢光體之化學式與入料組成式差異不大，不僅可降低成本，且同時可獲得一具有高輝度特性之螢光體，而使得本發明之螢光體所發出的光之色度及高輝度的特性是現有技術之相同體系之螢光體所無法得達到的，且該螢光體有助於提升白光發光裝置所發出之白光之演色性與色彩飽和度，可提供業界不同的選擇，故確實達到本發明之功效。

【實施方式】

本發明精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法包含以下步驟：提供一燒成容器，包括一具有一容室之主體及一用以封閉該容室之封閉件；將一螢光體起始原料置於該主體之容室中；將一密著劑塗佈於該主體及封閉件中至少一者；及在非氧化性氣體環境下，將該燒成容器進行燒成處理後，獲得一螢光體。

較佳地，於燒成處理時，該密著劑會形成緻密結構。

較佳地，於燒成處理時，該密著劑能使該主體與該封閉件無間隙地結合並使該燒成容器呈氣密狀態。

較佳地，該燒成容器的材質是擇自於塞隆(SiAlON)、鋁的氮化物(如 AlN)、氮化硼(如 BN)或此等一組合。更佳地，以氮化硼為材質之燒成容器為佳。

本發明螢光體於製備時，該螢光體起始原料包含至少一元素源，該元素源指的是組成該螢光體之元素的氮化物、氧化物或金屬。上述之「氧化物」並不限於僅與氧化合的化合物，如碳酸鹽、草酸鹽等在燒成處理中會分解成上述元素與氧的化合物，則該碳酸鹽或草酸鹽亦屬於該「氧化物」的範圍；「氮化物」的情況，亦是如同上所述。較佳地，該螢光體起始原料包括鋁源、矽源、鎔源，及鈣源或鋇源二者之至少一者。較佳地，該鋁源、矽源、鎔源、鈣源及鋇源分別是鋁的氮化物、矽的氮化物、鎔的氧化物、鈣的氮化物及鋇的氮化物。在本發明之一具體例中，該鋁的氮化物為氮化鋁(Aluminium nitride，化學式 AlN)、矽的氮化物為氮化矽(Silicon nitride，化學式 Si₃N₄)、鎔的氧化物為氧化鎔(Europium oxide，化學式 Eu₂O₃)，以及鈣的氮化物及鋇的氮化物分別為氮化鈣(Calcium nitride，化學式 Ca₃N₂)及氮化鋇(Strontium nitride，化學式 Sr₃N₂)。

較佳地，該鈣源中的鈣原子：鋇源中的鋇原子：鋁源中的鋁原子：矽源中的矽原子：鎔源中的鎔原子的莫耳用量比為 0.01~0.999：0~0.99：0.95~1：1：0.002~0.02；

更佳地，該鈣源中的鈣原子：鋇源中的鋇原子：鋁源中的鋁原子：矽源中的矽原子：鎔源中的鎔原子的莫耳用量比為 0.018~0.993：0~0.972：0.95~1：1：0.002~0.016。即，以矽源中的矽原子為 1 莫耳計，該鈣源中的鈣原子莫耳用量範圍為 0.018~0.993、該鋇源中的鋇原子莫耳用量範圍為 0~0.972、該鋁源中的鋁原子莫耳用量範圍為 0.95~1、及鎔源中的鎔原子莫耳用量範圍為 0.002~0.016。

本發明之螢光體中氧的來源可由鋁源、矽源、鎔源、鈣源或鋇源提供。較佳地，該起始原料還可包含一氧源，該氧源的作用在於提供該螢光體中氧元素的來源。本發明之具體例中，該氧源為氧化鋁(Aluminium oxide, 化學式 Al_2O_3)或氧化鎔。較佳地，以矽源中的矽原子為 1 莫耳計，該氧源中的氧原子為 0 莫耳~0.3 莫耳。更佳地，該氧源的使用量範圍為 0 莫耳~0.075 莫耳。

該螢光體起始原料中之各成分的純度越高越好，較佳地，以 2N 以上為佳；更佳地，以 3N(99.9%)以上為佳。為了獲得高輝度之螢光體，該螢光體起始原料中的雜質或處理過程中的污染物等應盡可能的小，特別是鐵元素、鈷元素、鎳元素、氟元素、硼元素、氯元素或碳元素等元素大量存在時，將抑制該螢光體發光效率。因此可選擇較高純度的原料和控制合成步驟避免污染，使得該鐵元素、鈷元素、鎳元素、氟元素、硼元素、氯元素或碳元素等元素的含量分別小於 1000 ppm。

隨著螢光體起始原料中各成分的粒徑及形狀的不同，

所獲得螢光體的粒徑及形狀亦將有所變化，因此該螢光體起始原料中各成分的粒徑並沒有特別的限制，只要能使最終所獲得螢光體符合所需之粒徑大小即可，較佳地，該螢光體起始原料中之各成份的粒徑從促進反應的觀點而言，該螢光體起始原料中之各成份的粒徑以微粒子為主。

由於該螢光體起始原料中之各成分較易受水分的影響且易被氧化，故秤取及混合該起始原料中之各成分(如 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 等)時，需在非活性氣體環境下的手套箱內進行操作較為適當，且該非活性氣體最好使用經充分去除水分的氣體。該螢光體起始原料的混合方式可為乾式法(如乾式球磨法)或濕式法(如濕式球磨法)等，並不侷限於單一方式。而混合裝置可使用球磨機或研鉢等一般所使用的裝置。

該密著劑塗佈於該主體的位置及該封閉件的位置並無特別的限制，可視該主體與該封閉件大小的對應關係，且該密著劑經加熱形成一緻密結構後，能使該主體與該封閉件無間隙地緊密結合即可。譬如，該主體與該封閉件的大小相似時，該密著劑可塗佈於該主體之頂緣及/或該封閉件對應該主體之頂緣位置之接觸部，又或者是，該封閉件大於該主體時，該密著劑可塗佈於該主體之側壁及/或該封閉件對應該主體之側壁位置之接觸部。

該密著劑並無特別的限制，其作用為於加溫時會形成緻密結構，而使該主體與該封閉件無間隙地結合，並使該燒成容器呈氣密狀態，進而提高該燒成容器的氣密性，以

隔絕該主體之容室與外界相通，更進一步可避免該螢光體起始原料中之各成分氣化或該螢光體起始原料於燒成過程被雜質或其他不純物所污染(如氧)，導致無法以預定比例形成所需之螢光體，較佳地，該密著劑包含氮化硼，及一鹼土族金屬氮化物或一氧化硼之中至少選擇一種。較佳地，該鹼土族金屬氮化物包括氮化鈹、氮化鈣、氮化鋇、氮化鎂、氮化鋇等。較佳地，基於該密著劑的總量為 1 莫耳，該密著劑中的氮化硼的含量為 0.5 莫耳以上，即，該密著劑含 50 莫耳%以上的氮化硼。較佳地，該密著劑含氧化硼、氮化鋇及 50 莫耳%以上的氮化硼。該密著劑的使用量則以能均勻塗覆該主體與該封閉件為主，使用量需視容器大小而定，並無特別限制。

該燒成處理並無特別的限制，目的在於將含有起始原料之燒成容器導入於一非氧化性氣體環境下並進行加溫，以使該螢光體起始原料能進行反應而形成一螢光體，較佳地，是採用常壓燒成法或氣壓(以氣體加壓)燒成法等。該燒成處理的加熱方式並沒有特別的限制，較佳地，該加熱方式是擇自於金屬電阻加熱方式、石墨電阻加熱方式或此等一組合。該燒成處理需於非氧化性氣體環境下進行，例如，於氮、氫、氬、氫或混合上述氣體等環境下。該燒成處理的操作溫度會影響該螢光體的粒徑大小，較低溫下燒成可得粒徑較細微之螢光體，而較高溫下燒成可得粒徑較大之螢光體，較佳地，該燒成處理的操作溫度範圍為 1200°C~2200°C。更佳地，該燒成處理的操作溫度範圍為

替換版

第 100110357 號發明專利申請案說明書替換頁(修正日期 101.06)

1400°C~2000°C。較佳地，該燒成處理的升溫速度範圍為 3°C/min~15°C/min。該燒成處理的操作時間依據該起始原料中的成分不同而有所差異，較佳地，該燒成處理的操作時間的範圍為 1 小時~12 小時。較佳地，該燒成處理的操作壓力在 0.5 MPa 以下進行燒成；更佳地，在 0.1 MPa 以下進行燒成。待燒成處理完成後，即可得到本發明之螢光體，且可進一步地將所獲得之螢光體使用球磨或工業用粉碎機械等方式粉碎，再經過水洗、過濾、乾燥或分級等步驟處理。

藉由上述製備方法中該密著劑的使用，於燒結處理時，使該密著劑形成緻密結構，繼而使該燒結容器呈氣密狀態的設計，本發明發展出新穎的紅色螢光體，其具有化學式(I)：



其中， $0 \leq a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $c=1$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $2.5 \leq f \leq 3.1$ ， $0.002 \leq g \leq 0.020$ ，其條件是 a 與 b 不能同時為 0。

較佳地， $0.05 \leq a \leq 0.9$ 。較佳地， $0.10 \leq b \leq 0.95$ 。較佳地， $0.15 \leq a+b < 1$ 。較佳地， $0.1 \leq a/b \leq 10$ 。

較佳地， $0.9 \leq d \leq 1.1$ 。

較佳地， $0 \leq e \leq 0.3$ 。較佳地， $2.7 \leq f \leq 3.0$ 。該螢光體之 a、b、c、d、e 及 f 在前述較佳範圍內時，發光輝度更佳。當 g 的數值小於 0.002 時，由於發光中心的 Eu 數量少，因此發光輝度降低；當 g 的數值大於 0.020 時，由於

Eu 原子間的相互干擾而造成濃度消光的現象，以致輝度減低。較佳地， $0.005 \leq g \leq 0.016$ ，此時發光輝度更佳。

較佳地，該螢光體還包含鐵元素、鈷元素、鎳元素、氟元素、硼元素、氯元素、碳元素中之至少一者且每種元素之含量在 1000 ppm 以下。

較佳地，該螢光體還進一步包含鎂元素及/或鋇元素，可提高該紅色螢光體的發光輝度，其中，該螢光體含有鎂的含量範圍為 20 ppm~1500 ppm，或鋇的含量範圍為 40 ppm~5000 ppm。

參閱圖 1，本發明螢光體的輝度及色度可經由一輝度量測裝置量測而得，該輝度量測裝置包含一黑色的箱體 11、一樣品槽 12、一光源 13、一光導引管 14、一反射鏡 15 及一輝度計 16(廠牌：TOPCON，型號：SR-3A)，其中，該樣品槽 12 置放在該箱體 11 中，該光源 13 設置在垂直該樣品槽 12 並高於該樣品槽 12 約 5 公分處，該光導引管 14 的直徑約為 2 公分且與該光源 13 成 45° 角設置，該反射鏡 15 設置在該光導引管 14 內，並與該樣品槽 12 距離約 8 公分，且該輝度計 16 與該反射鏡 15 的距離約為 40 公分，當於該樣品槽 12 中填滿螢光體並以該光源 13 照射後，螢光體發出的螢光會經由該光導引管 14 及反射鏡 15 的作用水平導引至該輝度計 16，此時可採用 field 1° 模式偵測該螢光體經光源照射後所發出之螢光輝度及色度。

輝度高低的比較需於相同色度值下相比較才有意義，且本文所謂色度值相同係指 x 色度座標及 y 色度座標相差分

別在 ± 0.002 之內。較佳地，以硫酸鋇經 455nm 波長的光反射後之反射光輝度為 1 單位計，本發明之紅色螢光體之相對輝度範圍為 55 單位 \sim 235 單位，相較於現有技術下相同體系之紅色螢光體(如本發明之比較例)的相對輝度約 71 單位 \sim 99 單位可知，於相同色度值下本發明之螢光體具有高輝度的特性，例如，本發明實施例 3 及比較例 2 中製得之螢光體所發出之光的 CIE 1931 色度座標(x,y)同為(0.654,0.344 \pm 0.002)，其輝度分別為 114 單位及 74 單位，可說明本發明之紅色螢光體具有高輝度的特性，且於後續應用在發光裝置上，能使該發光裝置具有較高的發光效率。

現有技術下相同體系之紅色螢光體以波長為 450nm \sim 460nm 的光照射激發時，其所發出的光之 CIE 1931 色度座標(x,y)範圍為 $0.617 \leq x \leq 0.6699$ ， $0.3263 \leq y \leq 0.382$ ，相較之下，本發明之紅色螢光體所發出的光具有較寬廣的色度值，其所發出的光之 CIE 1931 色度座標(x,y)範圍為 $0.588 \leq x \leq 0.683$ ， $0.315 \leq y \leq 0.409$ 。較佳地，本發明之紅色螢光體受波長為 455nm 的光照射時，該紅色螢光體所發出的光於 CIE 1931 色度座標(x,y)範圍為 $0.670 \leq x \leq 0.683$ ， $0.315 \leq y \leq 0.326$ ，其範圍更偏向 CIE 1931 色度圖上之紅色區域，是有利於後續應用在發光裝置上，可與發光元件及/或其它螢光體搭配出較佳色彩飽和度及較佳的演色性，提供業界不同的選擇，例如，在本發明之實施例 1 與實施例 14 例中，該紅色螢光體受波長為 455nm 的光照射時，該紅色螢光體所發出的光於 CIE 1931 色度座標(x,y)分別為(0.674,0.324)及

(0.680,0.317)，確實是更偏向 CIE 1931 色度圖上之紅色區域。一般隨著鋇的添加量增加可提高螢光體輝度外，也會提高螢光體所發出的光於 CIE 1931 色度座標中的 y 值，使得該螢光體所發出的光偏離色度座標中的紅色區域，而鎘的添加量增加雖可降低螢光體所發出的光於色度座標中的 y 值，使得該螢光體所發出的光偏向色度座標中的紅色區域，但會導致螢光體的輝度降低，但本發明之螢光體與習知或市售之相同體系螢光體相比可具有較低之 y 值且同時具有高輝度，代表著該本發明螢光體所發出的光更偏向色度座標中的紅色區域且具有較長的發光波長，不僅可滿足業界對於長波長螢光體之需求，同時也滿足對高飽和度和高輝度紅色螢光體之需求。

當本發明的螢光體以粉體的型態使用時，因為螢光體的發光主要係發生於粉體之表面上，若平均粒徑 (D_{50}) 在 $30\ \mu\text{m}$ 以下，將可提高粉體每單位重量的表面積，避免輝度降低。此外，將該螢光體結合該發光元件時，可提高該螢光體粉體塗佈在該發光元件的單位面積密度，亦可避免輝度降低，而若平均粒徑在 $1\ \mu\text{m}$ 以下則發光效率會變差。較佳地，該螢光體的平均粒徑範圍為 $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 30\ \mu\text{m}$ 。更佳地，該螢光體之平均粒徑範圍為 $3\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 25\ \mu\text{m}$ 。

將本發明方法製得之螢光體進行組成分析，發現代表各元素含量之 a 、 b 、 d 、 e 及 f 值，相較於入料組成式中的 a 、 b 、 d 、 e 及 f 值僅有些微偏差。此現象可認為在燒成處理的過程中有少量的成分分解或未進入該螢光體之晶格中

而被水洗去除，或者因分析誤差所造成。特別是 e 值的偏差，可能起因於：該螢光體起始原料中各成分表面所附著的氧、或於該螢光體起始原料秤量時、混合時及燒成處理過程中，因該螢光體起始原料中各成分表面氧化而形成的氧，或在經燒成處理後吸附於所形成之螢光體表面的水分或氧等所造成。此外，在含有氮氣及/或氬氣的環境中進行燒成處理時，該起始原料中各成分的氧也可能脫離而被氮所取代，而使得 e 值發生些微偏差。

綜上所述，本發明透過將密著劑塗佈於該主體及封閉件中至少一者的設計，可避免該螢光體起始原料中之各成分氣化或該螢光體起始原料於燒成過程被雜質或其他不純物所污染(如氧)，導致無法以預定比例形成所需之螢光體，進而無法使預計的成分比例形成該螢光體之晶格中，準確的控制燒成成份至理想的晶格可使該螢光體具有較高的輝度，且鋇及鈣為一易氣化之元素，其存在量的多寡對於發光輝度具有顯著的影響性，本發明製備方法透過密著劑的使用，使燒成容器呈氣密狀態，更能促使易氣化之元素(例如鋇元素、鈣元素)能有效地與各元素結合形成最佳化之螢光體組成，使所獲得之螢光體之實際組成式與入料組成式差異不大，不僅可降低成本，且同時可獲得一具有高輝度特性之螢光體，確實達到本案之功效。再者，本發明之螢光體所發出的光之色度及高輝度是於現有技術下相同體系之紅色螢光體所無法獲得的，且即使現有技術下相同體系之紅色螢光體所發出的光之色度值與本發明之紅色螢光體

相同，其也無法如同本發明之螢光體的組成式或高輝度的特性。雖然發明人目前無法確定該螢光體所發出的光之輝度提高及色度變化的原因，但發明人推測由於燒成容器之氣密性的限制，隔絕了污染物的進入與起始原料的揮發，因此螢光體之結晶構造較為完整，晶格缺陷較現有技術下相同體系之紅色螢光體少，能量傳遞效率較高，而使得螢光體發光效率較高，輝度也較佳。且本發明之紅色螢光體中 Eu 元素周圍結晶場與現有技術下相同體系之紅色螢光體中 Eu 元素周圍結晶場應有所差異，且本發明螢光體中 Eu 元素與 N 元素之平均距離應較現有技術下相同體系之紅色螢光體中 Eu 元素與 N 元素之平均距離長，較長的平均距離造成激發能階產生變化，以藍光為激發光源，則能有效吸收藍光波段，繼而使螢光體發光輝度提升，因而造成本發明之紅色螢光體之發光輝度較以往相同體系的紅色螢光體為高，且所發光色度值範圍較以往相同體系的紅色螢光體為廣。

本發明之螢光體適用於螢光顯示管(VFD)、場發射顯示器(FED)、電漿顯示器(PDP)、陰極射線管(CRT)、發光二極體(LED)等。

本發明發光裝置包含一包括一發光元件之發光單元及一如上所述之紅色螢光體。其中，該螢光體可受該發光元件所發出之光激發，並發出異於激發光之紅色光。

較佳地，該發光元件可為以硫化鋅或氮化鎵等為材質之半導體，而以發光效率而言，更佳地，以氮化鎵較佳。

該氮化鎵可藉由有機金屬化學氣相沉積法(MOCVD)或氮化物氣相磊晶法(HVPE)等方法於基板上形成，其中，以 $\text{In}_\alpha\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\alpha-\beta}\text{N}$ ($0 \leq \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $\alpha + \beta < 1$)所形成的發光元件最佳。

較佳地，該發光裝置中之發光元件可發出 300nm~550nm 波長的光。更佳地，發出 330nm~500nm 波長的光。

參閱圖 2，本發明發光裝置實施例包含一發光單元 21、一螢光層 22 及一封裝層 23。

其中，該發光單元 21 包括一可導電且具有一凹型承載面 212 的基座 211、一設置於該凹型承載面 212 且與該基座 211 電連接的發光元件 213、一與該發光元件 213 電連接的連接線 214、一與連接線 214 電連接的導線 215；其中，該基座 211 與該導線 215 可配合自外界提供電能至該發光元件 213，該發光元件 213 可將電能轉換成光能向外發出。本實施例是將一市售發光波長 455nm，InGaN 的發光元件 213(製造商：奇力光電)以導電銀膠(型號：BQ6886，製造商：UNINWELL)黏合在該基座 211 的凹型承載面 212 上，接著自該發光元件 213 頂面延伸出與該發光元件 213 電連接的該連接線 214 及該導線 215。

該螢光層 22 包覆該發光元件 213。該螢光層 22 中所含的螢光體 221 在受到該發光元件 213 所發出之光的激發後，會轉換發出異於激發光波長的光，於本實施例中，該螢光層 22 是將含有螢光體 221 的聚矽烷氧樹脂塗佈在該發光元件 213 外表面，並經乾燥硬化後而形成。

該封裝層 23 包覆該發光單元 21 部分的基座 211、連接線 214、部分的導線 215 及該螢光層 22。

本發明之發光裝置中，除了可將本發明之螢光體單獨使用外，亦可與具有其他發光特性之螢光體搭配一起使用，以構成可發出所需之顏色的發光裝置。

例如，將 330nm~420nm 之紫外光發光元件、發出 420nm~500nm 之藍色的螢光體(如 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)、發出 500nm~570nm 之綠色的螢光體(如 β -賽隆螢光體)以及本發明之螢光體之組合製備一發光裝置。當發光元件所發出之紫外光照射於該等螢光體時，會分別發出紅光、綠光及藍光，將該等光與發光元件之紫外光混合而成為白色之發光裝置(如照明器具、發光二極體等)。

又例如，將 420nm~500nm 之藍色發光元件、發出 550nm~600nm 之黃色的螢光體(如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$)以及本發明之螢光體組合製備一發光裝置。當發光元件所發出之藍光照射於該等螢光體時，會分別發出紅光及黃光，將該等光與發光元件之藍光混合而成為白色之發光裝置(如照明器具、發光二極體等)。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

< 實施例 >

[實施例 1]

秤取 0.277 莫耳之氮化鈣(Ca_3N_2)化合物、0.054 莫耳之

氮化鋇(Sr_3N_2)化合物、1 莫耳之氮化鋁(AlN ，純度 3N)、0.333 莫耳之氮化矽(Si_3N_4 ，純度 3N)及 0.004 莫耳之氧化鎔(Eu_2O_3 ，純度 4N)在氮氣環境下於手套箱中使用研鉢進行混合，形成一螢光體起始原料。

將該螢光體起始原料置入以氮化硼為材質之燒成容器中，將由氮化硼、氮化鋇與氧化硼以重量比 10:1:1 混合之密著劑塗佈於該主體之頂緣及該封閉件對應該主體之頂緣位置之接觸部，並以 500 克之氮化硼板重壓該燒成容器之封閉件的頂面，接著將含有起始原料之燒成容器置入含有高純度氮氣之高溫爐中，該氮氣氣體流量為 80 升/分，依 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升溫速度升溫至 1800°C ，並在 1800°C 下保持 12 小時，且高溫爐操作壓力維持在 0.1 MPa，以進行燒成。燒成後，依 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率降至室溫，再經由粉碎、球磨、水洗二次、過濾、乾燥及分級等步驟，即獲得該螢光體。

該螢光體經由氮氧分析儀及感應耦合電漿原子放射光譜儀進行分析，其組成為 Ca: 22.33 wt%、Sr: 8.96 wt%、Al: 18.77 wt%、Si: 19.49 wt%、Eu: 0.85 wt%、N: 27.92 wt%、O: 1.69 wt%。經由上述結果可計算出該螢光體化學式為 $\text{Ca}_{0.801}\text{Sr}_{0.147}\text{Al}_1\text{Si}_{0.998}\text{N}_{2.866}\text{O}_{0.152} : \text{Eu}_{0.008}$ 。且該螢光體之平均粒徑(D_{50})為 $7.5 \mu\text{m}$ 。

[實施例 2]

實施例 2 是以與實施例 1 相同的步驟來製備該螢光體，不同的地方在於：改變 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 AlN 、 Si_3N_4 、

Al₂O₃ 及 Eu₂O₃ 的使用量。將該等用量係整理於表 1 中。該螢光體經由氮氧分析儀及感應耦合電漿原子放射光譜儀進行分析，所得結果可計算出該螢光體化學式為 Ca_{0.625}Sr_{0.2972}Al₁Si_{0.997}N_{2.851}O_{0.171} : Eu_{0.008}。

[實施例 3~15]

實施例 3~15 是以與實施例 1 相同的步驟來製備該螢光體，不同的地方在於：改變 Ca₃N₂、Sr₃N₂、AlN、Si₃N₄、Al₂O₃ 及 Eu₂O₃ 的使用量。將該等用量係整理於表 1 中。同時將該等實施例之螢光體進行各項檢測項目，所得結果如表 2 所示。

[比較例 1~7]

比較例 1~7 是以與實施例 1 相同的步驟來製備該螢光體，不同的地方在於：改變 Ca₃N₂、Sr₃N₂、AlN、Si₃N₄ 及 Eu₂O₃ 的使用量及燒成條件，其中，該比較例 1~5 是於非氣密性條件下進行燒成處理。將該等用量係整理於表 1 中。同時將該等比較例之螢光體進行各項檢測項目，所得結果如表 2 所示。

【評價項目】

1. 輝度及色度座標：以波長為 455nm 的 LED 光源照射並使用圖 1 所示之輝度量測裝置進行量測，該輝度值量測差異為±0.3%以內、該色度值量測差異為±0.0005%以內。分別取硫酸鋇、實施例 1~15 及比較例 1~7 之螢光體填滿並經壓平使其均勻分布於該樣品槽進行量測。
2. 螢光體組成元素之分析：

2-1 感應耦合電漿原子放射光譜儀(Jobin YVON 製，型號 ULTIMA-2)分析：

秤取 0.1 克的實施例 1~15 及比較例 1~7 之螢光體於白金坩鍋內，加入 1 克的碳酸鈉(Na_2CO_3)混合均勻後，於 1200°C 高溫爐內進行熔融(溫度條件：由室溫升溫 2 小時到達 1200°C ，於 1200°C 下恆溫 5 小時)，待熔融後冷卻並加入 25 毫升 36 wt%的鹽酸，再置於加熱板上以 300°C 加熱溶解至澄清。於加熱後冷卻並置入 100 毫升的定量瓶中，加入純水至標線處，之後進行量測。

2-2 氮氧分析儀 (Horiba 製，型號 EMGA-620W) 分析：

將 20 毫克之實施例 1 及實施例 2 的螢光體置入錫膠囊內，放置於坩堝中進行量測。

3. D_{50} 平均粒徑分析：使用 Beckman Coulter Multisizer-3 儀器分析，以庫爾特法進行測定。 D_{50} 表示該次試驗中，粒徑小於該值的粒子累積體積佔粒子總體積的 50 %。

表 1

| 入料組成式 | | 各成分使用量(莫耳) | | | | | | | 燒成條件 | | | |
|-------------|----|--|--------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|---------|-----|
| | | Ca ₃ N ₂ | Sr ₃ N ₂ | AlN | Si ₃ N ₄ | Al ₂ O ₃ | Eu ₂ O ₃ | 氣密性 | 溫度(°C) | 時間(hr) | 壓力(MPa) | |
| 實 施 例 | 1 | Ca _{0.83} Sr _{0.162} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.277 | 0.054 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 2 | Ca _{0.65} Sr _{0.342} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.217 | 0.114 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 3 | Ca _{0.45} Sr _{0.542} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.15 | 0.181 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 4 | Ca _{0.25} Sr _{0.742} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.083 | 0.247 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 5 | Ca _{0.20} Sr _{0.792} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.067 | 0.264 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 6 | Ca _{0.05} Sr _{0.942} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.0167 | 0.314 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 7 | Ca _{0.02} Sr _{0.972} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.0067 | 0.324 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 8 | Ca _{0.05} Sr _{0.948} Al ₁ Si ₁ O _{0.003} N _{2.999} : Eu _{0.002} | 0.0167 | 0.316 | 1 | 0.333 | --- | 0.001 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 9 | Ca _{0.05} Sr _{0.946} Al ₁ Si ₁ O _{0.006} N _{2.997} : Eu _{0.004} | 0.0167 | 0.315 | 1 | 0.333 | --- | 0.002 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 10 | Ca _{0.05} Sr _{0.938} Al ₁ Si ₁ O _{0.018} N _{2.992} : Eu _{0.012} | 0.0167 | 0.313 | 1 | 0.333 | --- | 0.006 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 11 | Ca _{0.05} Sr _{0.934} Al ₁ Si ₁ O _{0.024} N _{2.989} : Eu _{0.016} | 0.0167 | 0.311 | 1 | 0.333 | --- | 0.008 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 12 | Ca _{0.45} Sr _{0.546} Al ₁ Si ₁ O _{0.006} N _{2.997} : Eu _{0.004} | 0.15 | 0.182 | 1 | 0.333 | --- | 0.002 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 13 | Ca _{0.45} Sr _{0.534} Al ₁ Si ₁ O _{0.024} N _{2.989} : Eu _{0.016} | 0.15 | 0.178 | 1 | 0.333 | --- | 0.008 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 14 | Ca _{0.992} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.331 | --- | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 15 | Ca _{0.65} Sr _{0.342} Al ₁ Si ₁ O _{0.087} N _{2.945} : Eu _{0.008} | 0.217 | 0.114 | 0.95 | 0.333 | 0.025 | 0.004 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| 比 較 例 | 1 | Ca _{0.90} Sr _{0.092} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.3 | 0.031 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | N | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 2 | Ca _{0.45} Sr _{0.542} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.15 | 0.181 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | N | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 3 | Ca _{0.20} Sr _{0.792} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.067 | 0.264 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | N | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 4 | Ca _{0.05} Sr _{0.942} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.0167 | 0.314 | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | N | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 5 | Ca _{0.992} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.331 | --- | 1 | 0.333 | --- | 0.004 | N | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 6 | Ca _{0.45} Sr _{0.549} Al ₁ Si ₁ O _{0.002} N _{2.999} : Eu _{0.001} | 0.15 | 0.183 | 1 | 0.333 | --- | 0.0005 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |
| | 7 | Ca _{0.45} Sr _{0.525} Al ₁ Si ₁ O _{0.038} N _{2.983} : Eu _{0.025} | 0.15 | 0.175 | 1 | 0.333 | --- | 0.0125 | Y | 1800 | 12 | 0.1 |

註：「----」表示未添加。

表 2

| 實施例 | | 入料組成式 | | | | | | | | | | 實際組成 | | | 燒成條件 | | 色度量測值 | | 輝度 | | D ₅₀ μm |
|-----|--|--------|--|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|----|------|----|----|------|---|-------|---------------------------|--------------------------|--|-----------------------|
| | | | | | | | | | | | | Sr | Eu | Al | 氣密性 | x | y | L _{實際例2} =100 | L _{BaSO4} =1 | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | Ca _{0.83} Sr _{0.162} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.1470 | 0.008 | 1 | Y | 0.674 | 0.324 | 83 | 75 | 9.1 | | | | | | | | | | | |
| 2 | Ca _{0.65} Sr _{0.342} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.2972 | 0.008 | 1 | Y | 0.666 | 0.332 | 100 | 90 | 8.5 | | | | | | | | | | | |
| 3 | Ca _{0.45} Sr _{0.542} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.4846 | 0.008 | 1 | Y | 0.654 | 0.344 | 127 | 114 | 8.0 | | | | | | | | | | | |
| 4 | Ca _{0.25} Sr _{0.742} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.6440 | 0.008 | 1 | Y | 0.640 | 0.358 | 160 | 144 | 7.8 | | | | | | | | | | | |
| 5 | Ca _{0.20} Sr _{0.792} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.7154 | 0.008 | 1 | Y | 0.634 | 0.364 | 176 | 158 | 7.7 | | | | | | | | | | | |
| 6 | Ca _{0.05} Sr _{0.942} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.8037 | 0.008 | 1 | Y | 0.621 | 0.378 | 240 | 216 | 9.8 | | | | | | | | | | | |
| 7 | Ca _{0.02} Sr _{0.972} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.8241 | 0.008 | 1 | Y | 0.617 | 0.382 | 242 | 218 | 9.5 | | | | | | | | | | | |
| 8 | Ca _{0.05} Sr _{0.948} Al ₁ Si ₁ O _{0.003} N _{2.999} : Eu _{0.002} | 0.8037 | 0.002 | 1 | Y | 0.588 | 0.409 | 216 | 194 | 9.9 | | | | | | | | | | | |
| 9 | Ca _{0.05} Sr _{0.946} Al ₁ Si ₁ O _{0.006} N _{2.997} : Eu _{0.004} | 0.8037 | 0.004 | 1 | Y | 0.601 | 0.397 | 256 | 230 | 9.5 | | | | | | | | | | | |
| 10 | Ca _{0.05} Sr _{0.938} Al ₁ Si ₁ O _{0.018} N _{2.992} : Eu _{0.012} | 0.8037 | 0.012 | 1 | Y | 0.631 | 0.368 | 220 | 198 | 9.6 | | | | | | | | | | | |
| 11 | Ca _{0.05} Sr _{0.934} Al ₁ Si ₁ O _{0.024} N _{2.989} : Eu _{0.016} | 0.8037 | 0.016 | 1 | Y | 0.635 | 0.363 | 210 | 189 | 9.8 | | | | | | | | | | | |
| 12 | Ca _{0.45} Sr _{0.546} Al ₁ Si ₁ O _{0.006} N _{2.997} : Eu _{0.004} | 0.4880 | 0.004 | 1 | Y | 0.640 | 0.358 | 146 | 131 | 8.1 | | | | | | | | | | | |
| 13 | Ca _{0.45} Sr _{0.534} Al ₁ Si ₁ O _{0.024} N _{2.989} : Eu _{0.016} | 0.4750 | 0.016 | 1 | Y | 0.666 | 0.332 | 104 | 94 | 8.2 | | | | | | | | | | | |
| 14 | Ca _{0.992} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0 | 0.008 | 1 | Y | 0.680 | 0.317 | 65 | 59 | 10.1 | | | | | | | | | | | |
| 15 | Ca _{0.65} Sr _{0.342} Al ₁ Si ₁ O _{0.087} N _{2.945} : Eu _{0.008} | 0.342 | 0.008 | 1 | Y | 0.662 | 0.336 | 109 | 98 | 8.9 | | | | | | | | | | | |
| 比較例 | | 1 | Ca _{0.90} Sr _{0.092} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.0586 | 0.008 | 1 | N | 0.662 | 0.334 | 79 | 71 | 9.5 | | | | | | | | | |
| | | 2 | Ca _{0.45} Sr _{0.542} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.2913 | 0.008 | 1 | N | 0.654 | 0.342 | 82 | 74 | 8.1 | | | | | | | | | |
| | | 3 | Ca _{0.20} Sr _{0.792} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.3296 | 0.008 | 1 | N | 0.640 | 0.355 | 88 | 79 | 8.6 | | | | | | | | | |
| | | 4 | Ca _{0.05} Sr _{0.942} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0.1220 | 0.008 | 1 | N | 0.614 | 0.379 | 89 | 80 | 9.5 | | | | | | | | | |
| | | 5 | Ca _{0.992} Al ₁ Si ₁ O _{0.012} N _{2.995} : Eu _{0.008} | 0 | 0.008 | 1 | N | 0.661 | 0.335 | 87 | 78 | 9.8 | | | | | | | | | |
| | | 6 | Ca _{0.45} Sr _{0.549} Al ₁ Si ₁ O _{0.002} N _{2.999} : Eu _{0.001} | 0.490 | 0.001 | 1 | Y | 0.621 | 0.378 | 110 | 99 | 7.9 | | | | | | | | | |
| | | 7 | Ca _{0.45} Sr _{0.525} Al ₁ Si ₁ O _{0.038} N _{2.983} : Eu _{0.025} | 0.469 | 0.025 | 1 | Y | 0.673 | 0.324 | 80 | 72 | 7.6 | | | | | | | | | |

由表 2 之實驗結果可知，本發明透過密著劑的使用，使燒成容器呈氣密狀態，可得到最佳化之螢光體組成，如實施例 5 與比較例 3 之紅色螢光體雖具有相同入料組成式 ($\text{Ca}_{0.20}\text{Sr}_{0.792}\text{Al}_1\text{Si}_1\text{O}_{0.012}\text{N}_{2.995}:\text{Eu}_{0.008}$)，但實施例 5 之紅色螢光體的化學式與入料組成式中的 Sr 差異不大(僅 9.7%)，反觀比較例 3 之紅色螢光體的化學式與入料組成式中的 Sr 差異甚大(58.4%)，且實施例 5 之紅色螢光體所發出的光之色度值(0.634,0.364)及輝度(158 單位)是不同於比較例 3 之紅色螢光體所發出的光之色度值(0.640,0.355)及輝度(79 單位)；再者，相較於相同色度值下之現有技術下相同體系的紅色螢光體，本發明之紅色螢光體所發出的光具有較高的輝度，如實施例 3 與比較例 2 之紅色螢光體所發出的光雖然具有相同色度值(0.654,0.342±0.002)，但實施例 3 之紅色螢光體所發出的光具有 114 單位的輝度而比較例 2 之紅色螢光體所發出的光具有 74 單位的輝度。綜上所述，皆說明在相同的入料組成式下現有技術相同體系之紅色螢光體是無法達到本發明之紅色螢光體所發出的光之色度值及高輝度的特性，且即使色度值相同下現有技術相同體系之紅色螢光體也與本發明之紅色螢光體的實際組成不同，且不具有高輝度的特性。同時，本發明實施例 14 之紅色螢光體所發出的光可具有較高的 x 值(0.680)和較低的 y 值(0.317)且具有高輝度特性，可滿足業界對於高飽和度和高輝度螢光體的需求。而實施例 1 及實施例 14 之紅色螢光體所發出的光之色度座標(x,y)分別為(0.674,0.324)及(0.680,0.317)是現有

技術下相同體系的紅色螢光體所無法達到的。且由比較例 6 及 7 之紅色螢光體的測試結果更可證明該螢光體中的元素如 Eu 需調整在本發明螢光體中的元素範圍，如此才能滿足高輝度之需求。

綜上所述，本發明製備方法透過密著劑的使用，致使各元素能以預定的比例有效地結合形成最佳化之螢光體組成，使所獲得之螢光體之化學式與入料組成式差異不大，不僅可降低成本，且同時可獲得一具有高輝度特性之螢光體，而使得本發明之螢光體所發出的光之色度及高輝度的特性是現有技術之相同體系之螢光體所無法得達到的，且該螢光體有助於提升白光發光裝置所發出之白光之演色性與色彩飽和度，可提供業界不同的選擇，故確實能達到本發明之目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 是輝度量測裝置的使用狀態示意圖；及

圖 2 是本發明發光裝置實施例的透視圖。

【主要元件符號說明】

| | | | |
|----------|------|----------|-------|
| 11····· | 箱體 | 212····· | 凹形承載面 |
| 12····· | 樣品槽 | 213····· | 發光元件 |
| 13····· | 光源 | 214····· | 連接線 |
| 14····· | 光導引管 | 215····· | 導線 |
| 15····· | 反射鏡 | 22····· | 螢光層 |
| 16····· | 輝度計 | 221····· | 螢光體 |
| 21····· | 發光單元 | 23····· | 封裝層 |
| 211····· | 基座 | | |

七、申請專利範圍：

1. 一種精確控制燒成之螢光體結構成分比例的方法，包含以下步驟：

提供一燒成容器，包括一具有一容室之主體及一用以封閉該容室之封閉件；

將一螢光體起始原料置於該主體之容室中；

將一密著劑塗佈於該主體及封閉件中至少一者；及

在非氧化性氣體環境下，將該燒成容器進行燒成處理後，獲得一螢光體。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，於燒成處理時，該密著劑會形成緻密結構。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，於燒成處理時，該密著劑能使該主體與該封閉件無間隙地結合並使該容器呈氣密狀態。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該密著劑包含氮化硼，及一鹼土族金屬氮化物或氧化硼之中至少選擇一種。
5. 根據申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中，基於該密著劑的總量為 1 莫耳，該密著劑中的氮化硼的含量為 0.5 莫耳以上。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該燒成處理的操作壓力範圍為 0.5MPa 以下。
7. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該燒成處理的操作溫度範圍為 1200°C~2200°C。

| |
|-----|
| 替換版 |
|-----|

第 100110357 號發明專利申請案說明書替換頁(修正日期 101.06)

8. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該燒成處理的升溫速度範圍為 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。
9. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該燒成處理的操作時間的範圍為 1 小時 \sim 12 小時。
10. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該螢光體起始原料包括鋁源、矽源、鎔源，及鈣源或鋇源二者之至少一者。
11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中，該鋁源、矽源、鎔源、鈣源及鋇源分別是鋁的氮化物、矽的氮化物、鎔的氧化物、鈣的氮化物及鋇的氮化物。
12. 根據申請專利範圍第 10 項所述之方法，其中，該鈣源中的鈣原子：鋇源中的鋇原子：鋁源中的鋁原子：矽源中的矽原子：鎔源中的鎔原子的莫耳用量比為 $0.01\sim 0.999 : 0\sim 0.99 : 0.95\sim 1 : 1 : 0.002\sim 0.02$ 。
13. 一種螢光體，其係藉由如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之方法所製得。
14. 一種螢光體，具有化學式(I)：



其中， $0 \leq a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $c=1$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $2.5 \leq f \leq 3.1$ ， $0.002 \leq g \leq 0.020$ ，其條件是 a 與 b 不能同時為 0，及該螢光體以波長為 455nm 的光照射激發時，所發出的光之 CIE1931 色座標(x,y)滿足下列關係式：

$$x=[(-0.1059b^3+0.068b^2 - 0.06b)+(2152.8g^3 - 309.2g^2 +$$

替換版

第 100110357 號發明專利申請案說明書替換頁(修正日期 101.06)

$8.2943g) + 0.6324] \pm 0.01$;

$$y = [(0.1295b^3 - 0.0968b^2 + 0.0702b) + (-3299.2g^3 + 311.08g^2 - 7.9266g) + 0.3621] \pm 0.01 .$$

15. 根據申請專利範圍第 14 項所述之螢光體，其中，以硫酸鋇經 455nm 波長的光反射後之反射光輝度為 1 單位計，該螢光體的相對輝度範圍為 55 單位 ~ 235 單位。
16. 根據申請專利範圍第 14 項所述之螢光體，其中，該螢光體所發出的光之 CIE 1931 色度座標 (x,y) 範圍為 $0.670 \leq x \leq 0.683$, $0.315 \leq y \leq 0.326$ 。
17. 根據申請專利範圍第 14 項所述之螢光體，其中， $0.1 \leq b \leq 0.95$ 。
18. 根據申請專利範圍第 14 項所述之螢光體，其中， $0.005 \leq g \leq 0.016$ 。
19. 一種發光裝置，包含：
 - 一發光單元，包括一發光元件；及
 - 一如申請專利範圍第 14 項所述之紅色螢光體。
20. 根據申請專利範圍第 19 項所述之發光裝置，其中，該發光元件發出的波長範圍為 300nm ~ 500nm 。

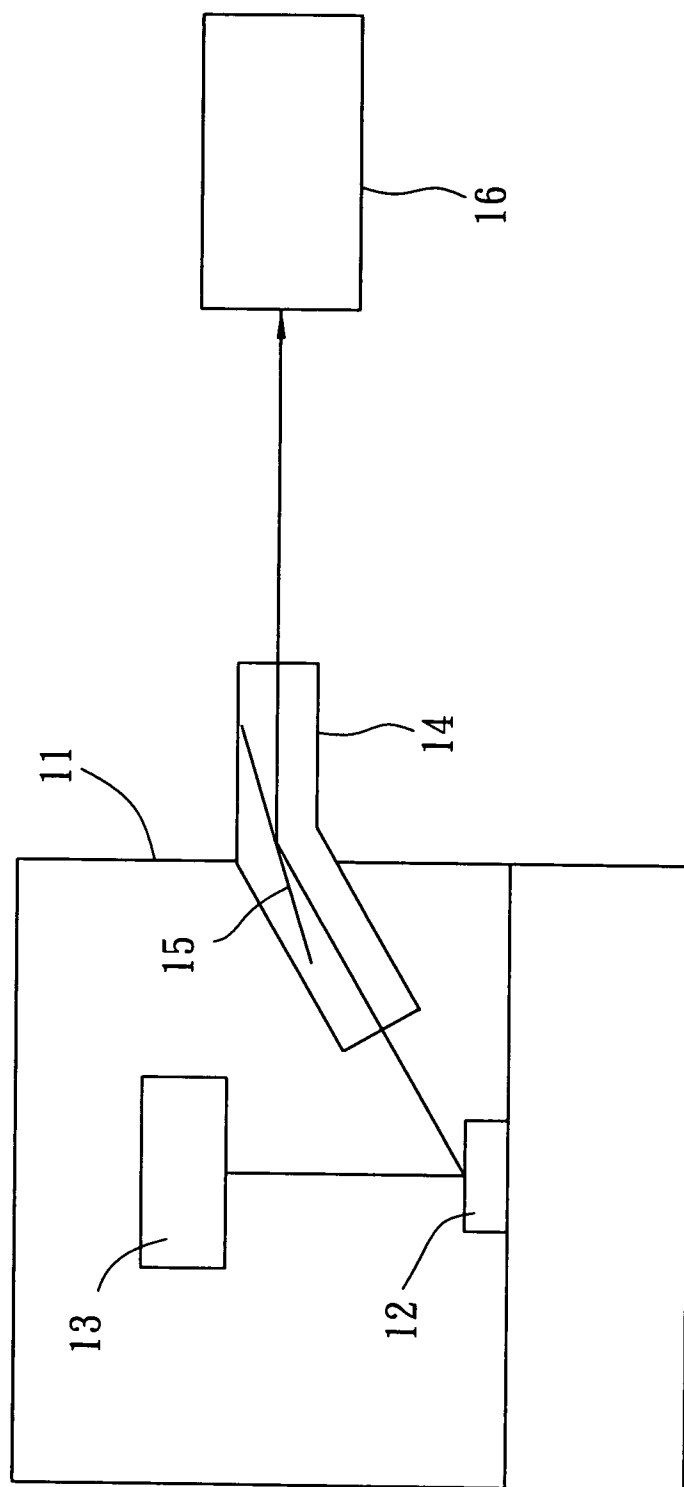


圖1

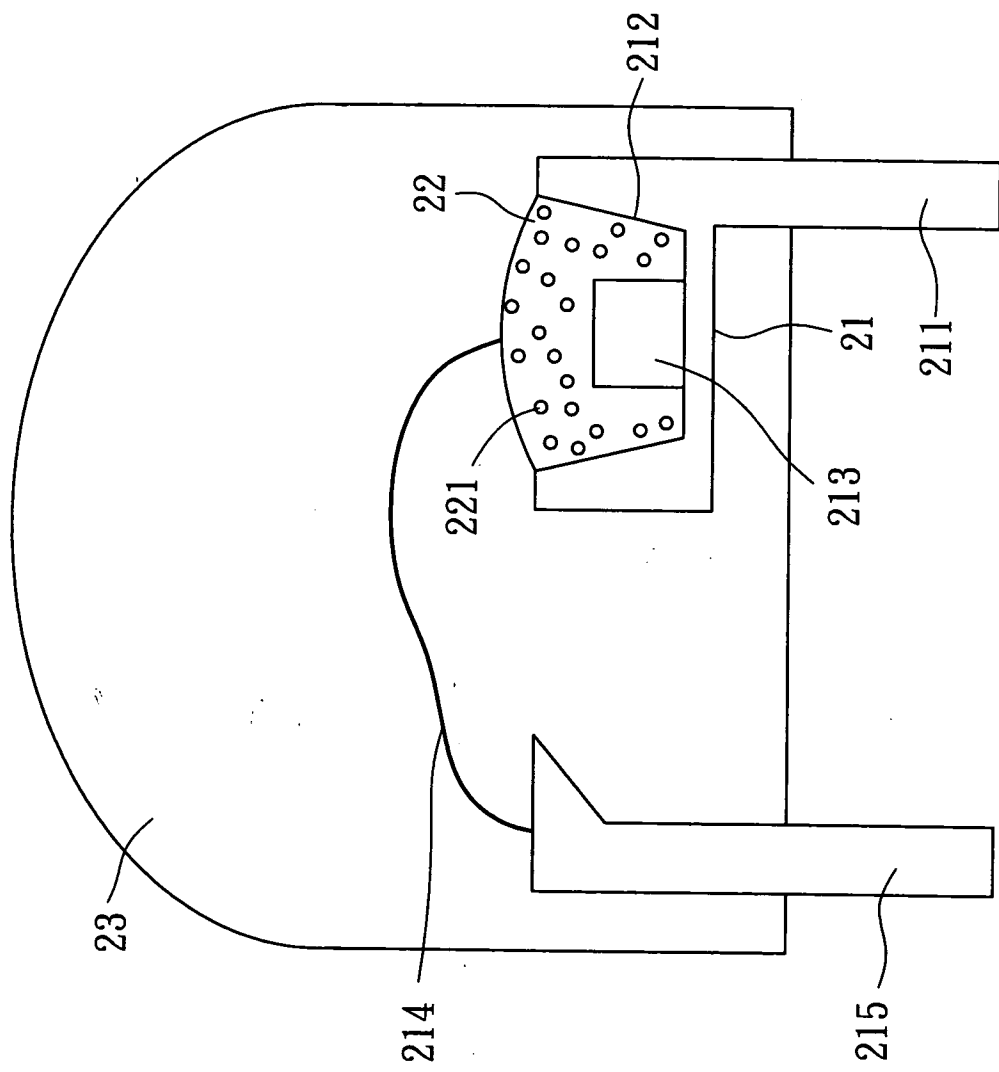


圖2