



(21)申請案號：098117255

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09K11/64 (2006.01)  
C09K11/08 (2006.01)

C09K11/80 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/12 南韓

10-2008-0079013

(71)申請人：三星電子股份有限公司 (南韓) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD (KR)  
南韓(72)發明人：鈴木秀雄 SUZUKI, HIDEO (JP)；尹喆洙 YOON, CHUL SOO (KR)；元炯植 WON,  
HYONG SIK (KR)；柳廷昊 RYU, JEONG HO (KR)；朴允坤 PARK, YOUN GON  
(KR)；金相炫 KIM, SANG HYUN (KR)

(74)代理人：詹銘文

(56)參考文獻：

TW 200536927A

TW 200730605A

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 0 頁

(54)名稱

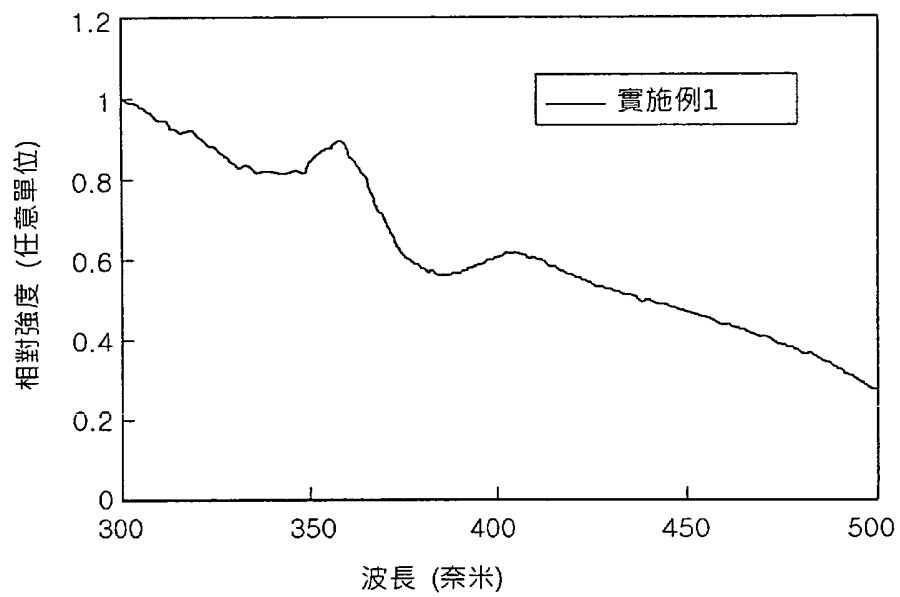
製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法METHOD FOR PREPARING  $\beta$ -SIALON PHOSPHOR

(57)摘要

本發明提供一種用以製備能夠控制以顯現如高亮度和所期望的粒子尺寸分佈之特性之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法。製備以式表示： $\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)}:\text{Ln}_z$  (其中，Ln 係稀土元素，並且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$  及  $0 < z \leq 1.0$ ) 之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法，其包含：混合起始材料以製備原料混合物；以及於含氮氛圍氣體中加熱該原料混合物，其中該起始材料包含具有包含金屬矽之矽原料之主要原料、至少一種選自金屬鋁和鋁化物所構成之群組之鋁原料及至少一種選自該稀土元素用以活化該主要原料之活化劑原料。

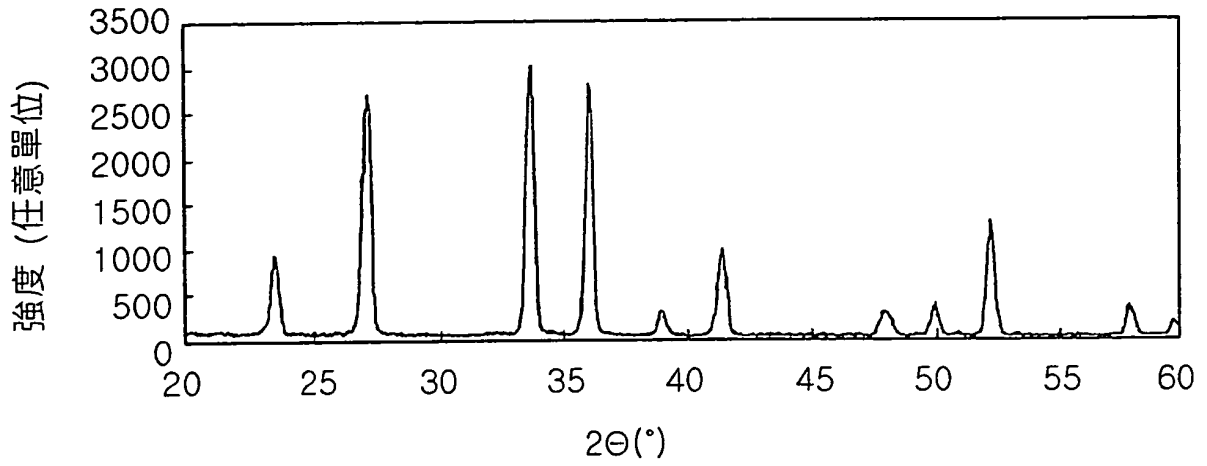
There is provided a method for preparing  $\alpha\beta$ -SiAlON phosphor capable of be controlled to show characteristics such as high brightness and desired particle size distribution. The method for preparing  $\alpha\beta$ -SiAlON phosphor represented by Formula:  $\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)}:\text{Ln}_z$  (wherein, Ln is a rare earth element, and the following requirements are satisfied:  $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$ , and  $0 < z \leq 1.0$ ) includes: mixing starting materials to prepare a raw material mixture; and heating the raw material mixture in a nitrogen-containing atmospheric gas, wherein the starting materials includes a host raw material including a silicon raw material including metallic silicon, and at least one aluminum raw material selected from the group consisting of metallic aluminum and aluminum compound, and at least activator raw material selected from the rare earth elements for activating the host raw material.

該代表圖無元件符號  
及其所代表之意義。

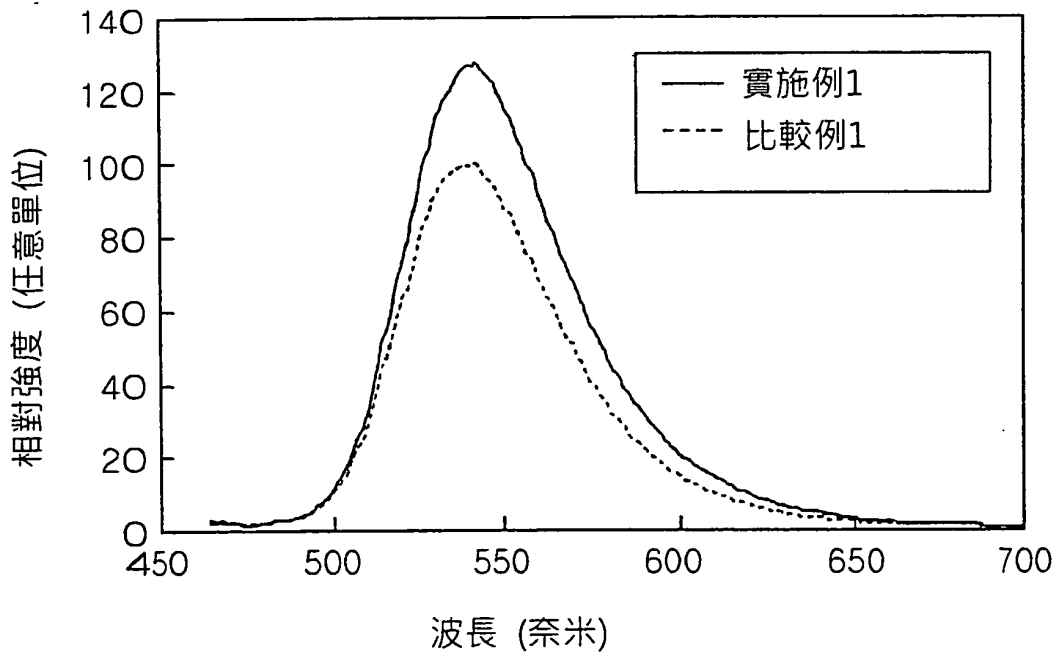


第 3 圖

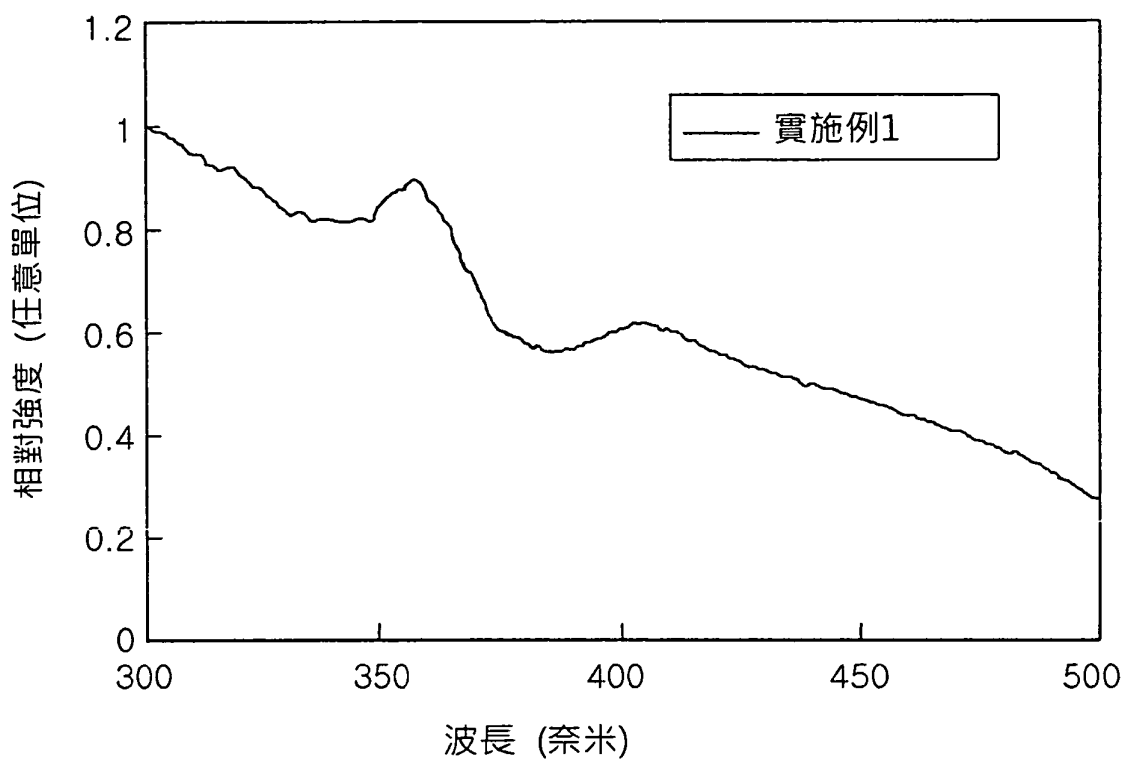
八、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

## 六、發明說明：

[相關專利申請案之交叉參考]

本專利申請案係主張於 2008 年 8 月 12 日在韓國智慧財產局提出申請之編號 2008-79013 韓國專利申請案之優先權，於此併入本專利申請案以為參考。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於製備  $\beta$ -賽隆磷光體 ( $\beta$ -SiAlON phosphor) 之方法，尤其係關於製備能夠控制以顯現如高亮度和所期望的粒子尺寸分佈之特性之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法。

### 【先前技術】

賽隆磷光體係一種包含如矽、鋁、氧及氮之化學成分之氮氧化磷光體，且已知有兩種具有不同晶體結構之賽隆磷光體： $\alpha$ -賽隆磷光體和  $\beta$ -賽隆磷光體。該  $\alpha$ -賽隆磷光體係描述於非專利參考文獻 1 中，而該  $\alpha$ -賽隆磷光體和利用該  $\alpha$ -賽隆磷光體之 LED 之使用係描述於專利參考文獻 1 至 4 中。再者，該  $\beta$ -賽隆磷光體係描述於專利參考文獻 5 中，且該  $\beta$ -賽隆磷光體和利用該  $\beta$ -賽隆磷光體之 LED 之使用係描述於專利參考文獻 6 中。

[非專利參考文獻 1] J.W.H. van Krebel "On new rare earth doped M-Si-Al-O-N materials", Tu Eindhoven The Netherland, P145-161(1998)

[專利參考文獻 1] 日本早期公開專利公開編號 2002-

363554

[專利參考文獻 2]日本早期公開專利公開編號 2003-

336059

[專利參考文獻 3]日本早期公開專利公開編號 2004-

238505

[專利參考文獻 4]日本早期公開專利公開編號 2007-31201

[專利參考文獻 5]日本早期公開專利公開編號 Sho60-

206889

[專利參考文獻 6]日本早期公開專利公開編號 2005-

255895

$\alpha$ -賽隆具有具單位結構和具形成於其中的兩個部位之晶體結構，且該單位結構係表示為式： $\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 。具有相對較小的離子半徑之金屬離子(如  $\text{Ca}^{2+}$ )可溶進入該等部位中，且該經金屬離子溶入之  $\alpha$ -賽隆可表示為式： $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}$ (其中，M 係金屬離子，v 表示金屬離子之原子價)。已知其中溶入有鈣(Ca)和活化劑鎔(Eu)之  $\alpha$ -賽隆係發射黃色光(yellow-emitting)之磷光體(如非專利參考文獻 1 和專利參考文獻 1 所示者)。該  $\alpha$ -賽隆磷光體具有範圍自紫外線至藍光的激發波長頻帶(excitation wavelength band)。然而，可預期的是，因為當以紫外線或藍光照射該  $\alpha$ -賽隆磷光體時能夠發射黃色光，所以可預期該  $\alpha$ -賽隆磷光體將用作為用於白光 LED 之發射黃色光之磷光體。

該發射黃色光之磷光體可藉由權衡氧化鎔和起始材料(如氮化矽、氮化鋁和碳酸鈣( $\text{CaCO}_3$ ), 均以粉末的形式使用)、混合特定數量之氧化鎔和起始材料以及在含氮氣體中以高溫燒成該混合物而製備。再者, 對於高純度原料之內容物含量已有提議(專利參考文獻 3), 或者對於使用金屬矽(專利參考文獻 4)以提供高亮度之提議。

同時, 已知  $\beta$ -賽隆具有以式:  $\text{Si}_{6-(x)}\text{Al}_{(x)}\text{O}_x\text{N}_{8-x}$  表示之晶體結構, 且不同於  $\alpha$ -賽隆,  $\beta$ -賽隆不具有形成晶體之巨大部位。專利參考文獻 5 和 6 揭露了藉由添加活化劑至  $\beta$ -賽隆而製備之  $\beta$ -賽隆磷光體。該專利參考文獻 5 提出了利用金屬元素(亦即, 銅、銀或錳)和稀土元素(亦即, 鎔)作為  $\beta$ -賽隆中之活化劑。再者, 專利參考文獻 5 和 6 分別記載了經鎔活化之  $\beta$ -賽隆。然而, 該專利參考文獻 5 所描述之經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體能夠於藍光發射頻帶 410 至 440nm 發光, 且該專利參考文獻 6 所描述之經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體係發射綠色光之磷光體。由以上結果, 可假設該經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體發射不同顏色光線係由於專利參考文獻 5 中之經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體具有低燒成溫度(low firing temperature), 而專利參考文獻 6 中所述之鎔無法充分溶解進入  $\beta$ -賽隆中。

專利參考文獻 6 中, 經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體之特性係當其曝露於紫外線至藍光範圍之光線中時, 則被激發發射綠色光。然而, 經鎔活化之  $\beta$ -賽隆磷光體已用於由藍光

LED 和磷光體或紫外光 LED 和磷光體所構成之白光 LED 作為發射綠色光之磷光體。尤其是，由於經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體具有大約 55nm 之窄小頻寬，故預期該經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體可用於需要高色彩再生之白光 LED 作為發射綠色光之磷光體，並顯現其良好之色彩純度。然而，由於經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體所顯現之亮度不足，故需要增進經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度。

該  $\beta$ -賽隆磷光體係藉由權衡如氮化矽和氮化鋁和活化劑之起始材料(均以粉末的形式使用)、混合特定數量之起始材料和活化劑，並且在含氮氛圍中以高溫燒成該混合物而製備。再者，專利參考文獻 6 已揭露製備經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法。在此，該經銷活化之  $\beta$ -賽隆磷光體係藉由權衡如氮化矽和氮化鋁(或氧化鋁)及氧化鎔之起始材料、混合特定數量之起始材料和氧化鎔，並且在含氮氛圍中以 1850°C 或以上的高溫燒成該混合物而製備。

如上所述，如專利參考文獻 6 所述之習知方法利用目前已知的氮化物原料，如氮化矽和氮化鋁，作為起始材料存在不可能得到具有充分高亮度之  $\beta$ -賽隆磷光體之問題。再者，當該習知方法係使用於如白光 LED 之應用領域中時，除了控制該  $\beta$ -賽隆磷光體之發光特性之外，還必須控制粒子尺寸分佈(如粒子尺寸或粒子形狀)，使得該粒子尺寸分佈會影響該白光 LED 裝置之亮度效率。再者，由於該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子尺寸分佈影響最終產品之製成



率，故必須對於該白光 LED 裝置使用適當之  $\beta$ -賽隆磷光體。

此外，有能力製造氮化矽及/或氮化鋁的生產者有限，因此用作為原料的多種高純度氮化矽及/或氮化鋁並不是那麼多。因此，所使用的氮化物原料有限，亦即，具有足夠高純度之氮化物原料並不會出現在一般等級的產品中及/或該氮化物原料的成本很高。也就是說，在亮度和粒子尺寸分佈視乎所使用的氮化物原料種類而定的情況下，氮化物原料的限制可能造成亮度下降和粒子尺寸分佈無法充分控制。

#### 【發明內容】

本發明係設計以解決習知技術之問題，因此本發明之目的係提供製備能夠控制以顯現如高亮度和所期望的粒子尺寸分佈之特性之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法。

根據本發明之態樣，提供了製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法，且該  $\beta$ -賽隆磷光體由以下式表示： $\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)}\text{Ln}_z$ （其中，Ln 係稀土元素，並且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ， $0 < y \leq 4.2$  及  $0 < z \leq 1.0$ ）。在此，該方法包含：混合起始材料以製備原料混合物；及於含氮氛圍氣體中加熱該原料混合物，其中該起始材料包含具有包含金屬矽 (metallic silicon) 之矽原料之主要原料、至少一種選自金屬鋁 (metallic aluminum) 和鋁化物所構成之群組的鋁原料及至少一種選自該稀土元素用以活化該主要原料之活化劑原

料。在此案例中，該稀土元素可能包含銻或鈾(Ce)。

再者，矽原料可包含金屬矽和矽化物，其中該矽化物至少包含一種選自氮化矽和氧化矽所構成之群組的矽化物。再者，該鋁化物可至少包含一種選自氮化鋁、氧化鋁及氫氧化鋁所構成之群組的鋁化物。

此外，該  $\beta$ -賽隆磷光體可能具有 500 至 570nm 之峰值波長(peak wavelength)。

此外，當加熱原料混合物時，該含氮氬圍氣體可能具有 90%或更高的  $N_2$  濃度和 0.1 至 20MPa 的氣壓，且該原料混合物的加熱溫度可能在 1850 至於 2200°C 的溫度範圍內。

#### 【實施方式】

於下文中，本發明的多個示範實施例將參照附加圖式詳細描述。然而，對於熟習本領域者而言，可在不背離本發明之範疇下進行修改或變更。然而，將提供本發明之示範實施例以使得熟習本領域者更清楚了解本發明。

根據本發明的一個示範實施例，一種用以製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法，其特徵在於該  $\beta$ -賽隆磷光體以下式表示： $Si_{(6-x)}Al_xO_yN_{(8-y)}:Ln_z$ (其中，Ln 係稀土元素，並且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$  及  $0 < z \leq 1.0$ )。在此，根據本發明之一示範實施例的方法包含：混合起始材料以製備原料混合物；以及於含氮氬圍氣體中加熱該原料混合物，其中該起始材料包含具有包含金屬矽之矽原料之主要原料、至少一種選自金屬鋁和鋁化物所構成之群組之鋁原料及至少

一種選自該稀土元素用以活化該主要原料之活化劑原料。

依據本發明的一個示範實施例，原料係混合並於含氮之氣體中加熱以製備  $\beta$ -賽隆磷光體。用作為原料之材料包含矽、鋁及活化劑(亦即，稀土金屬)。

該矽原料包含含有矽之原料。在此，僅金屬矽係用作為矽原料，或者包含除了金屬矽之外的其他種類矽之矽化物可混合並用作為矽原料。在此案例中，氮化矽或氧化矽可用作為矽化物。

為粉末形式且具有高純度(如鐵(Fe))之金屬矽係較佳之金屬矽。於金屬矽粉末的案例中，其粒子直徑或粒子分佈不會直接地影響該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子系統。然而，該金屬矽粉末的粒子直徑或粒子分佈透過燒結條件(sintering condition)或者原料組成而影響該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子尺寸分佈(如粒子尺寸或粒子形狀)，並且也影響該  $\beta$ -賽隆磷光體之放射。因此，該金屬矽粉末的粒子直徑宜係  $300\ \mu\text{m}$  或更小。

以反應度的觀點來看，該金屬矽的粒子直徑宜較小，而粒子直徑越小則該金屬矽的反應度越高。然而，由於混合之原料和燒結速率可能影響如粒子尺寸分佈和放射之特性，所以該金屬矽必須具有微小之粒子直徑，且該金屬矽並不限於粉末狀。

本文中所使用之鋁原料可至少包含一種選自金屬鋁和包含鋁之鋁化物所構成之群組之鋁原料。再者，該金屬鋁

和該鋁化物可共同使用。可使用於本文中之含鋁的鋁化物包含，例如，氮化鋁、氧化鋁及氫氧化鋁。當該金屬矽用作為矽原料時，必須使用該金屬鋁作為該鋁原料，但是僅可使用該鋁化物作為該矽原料。

當利用該金屬鋁作為該鋁原料時，為粉末形式且具有低雜質(如鐵)含量之金屬矽係較佳之金屬矽。由上述觀點來看，該金屬矽粉末的粒子宜具有  $300\ \mu\text{m}$  或更小的直徑。然而，由於如粒子尺寸分佈和放射之特性可能受到原料組成或者燒結速率的影響，故金屬鋁必須具有微小的粒子直徑，且該金屬鋁並不限於粉末狀。

可使用於本文中之活化劑原料包含一個自鎔、鈾、釷(Sm)、鐿(Yb)、鐳(Dy)、鐳(Pr)及錒(Tb)所構成之群組中選出的稀土金屬。可使用於本文中之活化劑原料之特例包含氧化物，如氧化鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、氧化釷( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、氧化鐿( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、氧化鈾(CeO)、氧化鐳( $\text{Pr}_7\text{O}_{11}$ )和氧化錒( $\text{Tb}_3\text{O}_4$ )；以及氮氧化鎔( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ )和氯化鎔等。較佳的情況是，該活化劑原料可為鎔或鈾。

該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子尺寸分佈可藉由調整該矽原料和該鋁原料之混合比例來控制。此外，該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子尺寸分佈也可藉由調整該矽原料中之金屬矽和矽化物之比例來控制，或者是藉由調整該鋁原料中之金屬鋁和鋁化物之比例來控制。如金屬矽或金屬鋁之原料之影響係詳述於以下範例中。

根據本發明的一個示範實施例所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體可為由以下式 1 所表示之磷光體。

式 1



於式 1 中，Ln 宜係稀土元素，並且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$  和  $0 < z \leq 1.0$ 。此  $\beta$ -賽隆磷光體可為發射綠色光之磷光體，且其峰值波長可能在 500 至 570nm 之範圍內。

如上所述，該  $\beta$ -賽隆磷光體係藉由稱重包含金屬矽之矽原料、包含金屬鋁和鋁化物之至少一者之鋁原料以及包含如鎔、銻、鈔、鏡、銻、鏷及鉍的稀土元素之活化劑，且將該活化劑與該矽原料和該鋁原料混合、氮化硼坩堝 (boron nitride crucible) 填入所產生之原料混合物，並且於含氮氬圍中燒成該原料混合物而製備。

該原料混合物於高溫之氮氬圍中反應以形成磷光體。於此，該含氮氣體宜具有 90% 或更高的  $\text{N}_2$  濃度。再者，該含氮氬圍氣體可具有 0.1 至 20Mpa 的氣體壓力。為了形成氮氬圍，氮化硼坩堝係置於真空下且接著將含氮氬圍氣體引入該氮化硼坩堝中。相反地，也可藉由將含氮氬圍氣體引入該氮化硼坩堝中形成氮氬圍，而不必將該氮化硼坩堝置於真空下。於此案例中，可非連續性地將含氮氬圍氣體引入氮化硼坩堝中。

當包含金屬矽之原料混合物於氮氬圍下燒成時，氮氣

體可作為氮的來源。在此，矽藉由與氮反應而氮化，因此形成賽隆磷光體。於此案例中，由於該矽原料、該鋁原料及該活化劑係於該矽之氮化之前或期間共同反應，故可能製備具有均勻成分(uniform composition)之賽隆磷光體。於此案例中，所製備之 $\beta$ -賽隆磷光體具有改善之亮度。

於該燒成操作中，該原料混合物宜加熱於 1850 至 2200 °C 之高溫。雖然該氣體壓力和該燒成溫度可根據該原料混合物之成分而變動，但該原料混合物宜在 0.8MPa 或更高的氣體壓力及 1900 至 2100°C 的高溫下燒結，以製備具有高亮度之賽隆磷光體。接著，經過加熱之原料混合物可研磨成為粉末及/或分類以便控制該粒子尺寸分佈。經研磨之原料混合物可於高溫再煅燒(re-fired)。

於下文中，根據本發明之一個示範實施例以製備 $\beta$ -賽隆磷光體之方法製備之 $\beta$ -賽隆磷光體係如下所詳述。

於下列實例中，原料混合物係藉由稱重矽原料和鋁原料作為主要原料以及活化劑，並且於球磨機(ball mill)或混合器中混合特定數量之主要原料和該活化劑而製備。該原料混合物係置入高溫、抗熱之容器中，如氮化硼坩堝(BN crucible)，且該氮化硼坩堝係承載於能夠於壓力下或者真空中加熱之電爐(electric furnace)中。也就是說， $\beta$ -賽隆磷光體係藉由在具有 0.2 至 2Mpa 氣體壓力之含氮氛圍氣體中以 20°C/分之速度加熱該原料混合物至 1800°C 或更高之溫度而製備。

實例 1 至 9 的磷光體係利用含有該金屬矽之矽原料、藉由變動鋁原料和活化劑原料的混合比例而製備，且比較實例 1 至 3 的磷光體係利用無金屬矽(metallic silicon-free)之矽材料製備。在此，銻化物係用作為活化劑原料，因此所有磷光體均係經銻活化之  $\beta$ -賽隆磷光體，且亦係發射綠色光和具有 520 至 560nm 峰值波長之磷光體。

(實例 1)

氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )和金屬矽( $\text{Si}$ )係用作為該矽原料，氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )係用作為該鋁原料，而氧化銻( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )係用作為該活化劑。稱重  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  之份量比，且利用混合器和過濾器(sieve)將 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的  $\text{Si}$ 、0.589 公克的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及 0.141 公克的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  混合。接著，所製備之原料混合物係置入 BN 坩堝中，且置入有原料混合物之 BN 坩堝係承載於氣體壓力電爐(gas pressured electric furnace)中。在此，燒成操作之第一步驟係於真空下自室溫加熱至  $500^\circ\text{C}$ ，而於接下來的步驟，將  $\text{N}_2$  氣體導入  $500^\circ\text{C}$  的電爐中，而接下來，該電爐於  $\text{N}_2$  氣體氛圍中以  $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  之上升速度自  $500^\circ\text{C}$  加熱至  $1950^\circ\text{C}$ ，然後於固定之氣體壓力(0.8Mpa 或更高)下以  $1950^\circ\text{C}$  持續燒成 5 小時。

將合成於高溫之磷光體自該電爐之 BN 坩堝中冷卻、提取，並加以研磨。接著，透過 100-網目(mesh)之過濾器將經過研磨之磷光體過濾。此經過過濾之磷光體係以氫氟酸

(hydrofluoric acid) 和 氫氯酸 (hydrochloric acid) 清洗、分散、充分地乾燥，並且透過 50-網目 (mesh) 之過濾器過濾以得到實例 1 之磷光體。

(實例 2)

除了使用 1.349 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、7.291 公克的 Si 而非 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的 Si 之外，以相同於實例 1 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(實例 3)

除了使用 6.744 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、4.051 公克的 Si 而非 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的 Si 之外，以相同於實例 1 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(實例 4)

除了使用 9.442 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、2.430 公克的 Si 而非 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的 Si 之外，以相同於實例 1 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(實例 5)

除了僅使用 8.101 公克的 Si 而未使用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作為該矽原料，而非 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的 Si 之外，以相同於實例 1 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(比較例 1)

除了僅使用 13.488 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  且未使用 Si 作為該矽原料，而非 4.047 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、5.671 公克的 Si 之外，以相同於實例 1 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。



## (實例 6)

氮化矽( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )和金屬矽(Si)係用作為該矽原料、氮化鋁(AlN)係用作為該鋁原料，且氧化鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )係用作為該活化劑。稱重  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、Si、AlN 及  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  之份量比，且利用混合器和過濾器將 5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si、0.379 公克的 AlN 以及 0.137 公克的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  混合。接著，所製備之原料混合物係置入 BN 坩堝中，且該 BN 坩堝係承載入氣體壓力電爐中。在此，藉由於氮氛圍下加熱該原料混合物至  $1450^\circ\text{C}$  持續達 5 小時而燒成該原料混合物。接著，冷卻並研磨所燒成之產物，亦即，得到 1<sup>st</sup> 燒成產物。該 1<sup>st</sup> 燒成產物係置入 BN 坩堝中，且該 BN 坩堝係接著設置於該氣體壓力電爐中。該電爐係於真空下加熱至  $500^\circ\text{C}$ ，且將  $\text{N}_2$  氣體導入  $500^\circ\text{C}$  的電爐中。接下來，該電爐於  $\text{N}_2$  氣體氛圍中以  $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  之上升速度自  $500^\circ\text{C}$  加熱至  $2000^\circ\text{C}$ ，且然後於固定之氣體壓力(0.8Mpa 或更高)下以  $2000^\circ\text{C}$  持續燒成 5 小時。

將燒成於高溫之磷光體自該電爐之 BN 坩堝中冷卻、提取，並加以研磨。接著，透過 100-網目之過濾器將經過研磨之磷光體過濾。此經過過濾之磷光體接下來係以氫氟酸和氫氯酸(清洗、分散、充分地乾燥，並且透過 50-網目之過濾器過濾以得到實例 6 之磷光體。

## (實例 7)

除了使用 7.554 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、1.944 公克的 Si 而非

5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si 之外，以相同於實例 6 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(實例 8)

除了僅使用 6.481 公克的 Si 而未使用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作為該矽原料，而非 5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si 之外，以相同於實例 6 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(比較例 2)

除了僅使用 10.791 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  而未使用 Si 作為該矽原料，而非 5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si 之外，以相同於實例 6 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(實例 9)

除了使用 6.744 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 4.051 公克的 Si 作為該矽原料、僅使用 0.312 公克的金屬鋁(Al)作為該鋁原料而不使用氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )或氮化鋁(AlN)以及使用 0.172 公克的氧化鎔( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )作為活化劑，而非 5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si、0.379 公克的氮化鋁及 0.137 公克的氧化鎔之外，以相同於實例 6 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光體。

(比較例 3)

除了僅使用 13.488 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  作為該矽原料而不使用 Si、使用 0.312 公克的金屬鋁作為該鋁原料以及使用 0.172 公克的氧化鎔作為該活化劑，而非 5.395 公克的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、3.241 公克的 Si、0.379 公克的氮化鋁及 0.137 公克的氧化鎔之外，以相同於實例 6 之方式製備  $\beta$ -賽隆磷光

體。

於下文中，使用於上述實例和比較例中的混合比例係表列於下列表 1 中。

[表 1]

實例 編號	氮化矽 (克)	矽 (克)	氧化鋁 (克)	氮化鋁 (克)	鋁 (克)	氧化鎔 (克)
實例 1	4.047	5.671	0.589	—	—	0.141
實例 2	1.349	7.291	0.589	—	—	0.141
實例 3	6.744	4.051	0.589	—	—	0.141
實例 4	9.442	2.430	0.589	—	—	0.141
實例 5	—	8.101	0.589	—	—	0.141
比較例 1	13.488	—	0.589	—	—	0.141
實例 6	5.395	3.241	—	0.379	—	0.137
實例 7	7.554	1.944	—	0.379	—	0.137
實例 8	—	6.481	—	0.379	—	0.137
比較例 2	10.791	—	—	0.379	—	0.137
實例 9	6.744	4.051	—	—	0.312	0.172
比較例 3	13.488	—	—	—	0.312	0.172

實例 1 中所合成之磷光體之結晶過程係利用粉末 X 射線繞射(powder X-ray diffraction(XRD))來識別，而此些結果顯示於第 1 圖中。由第 1 圖和 JCPDS 資料顯現出所合成之磷光體係  $\beta$ -賽隆磷光體。

再者，該  $\beta$ -賽隆磷光體之放射係藉由以 460nm 之激發光照射該  $\beta$ -賽隆磷光體來測量。接著，實例 1 和比較例 1

之  $\beta$ -賽隆磷光體之放射頻譜結果係顯示於第 2 圖中。實例 1 之  $\beta$ -賽隆磷光體係發射綠色光之磷光體，且其顯示 541nm 之放射峰值(emission peak)和最大值一半之全部寬度係 54.7nm。再者，實例 1 之  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度相較於比較例 1 之  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度提高了 27%。實例 1 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之激發頻譜係於 541nm 之放射最大值波長作為偵測光來測量。該等結果顯示於第 3 圖中。由上述結果，可了解到該  $\beta$ -賽隆磷光體之激發頻譜展開(excitation spectrum spanning)可於接近 500nm 之紫外線至可見光線觀察得到。

7 份實例 1 至 9 和比較例 1 至 3 中所製備之每一個  $\beta$ -賽隆磷光體、3 份紅色  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$  磷光體，以及 10 份矽氧樹脂(silicon resin)徹底地混合以形成漿狀物(slurry)。接著，將該漿狀物注入裝設有發射藍色光之 LED 裝置之座蓋(mount lid)上之杯子中，且接著於 130°C 下修復(cure)達 1 小時以利用該  $\beta$ -賽隆磷光體製備白光 LED。對於所製備之白光 LED 之亮度進行測量。

實例 1 至 9 和比較例 1 至 3 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之放射峰值波長以及該等  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度係表列於下列表 2 中。

[表 2]

實例編號	矽原料		鋁原料	放射峰值 波長(nm)	亮度 (%)
	種類	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (部份 之份量比)	種類		
實例 1	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	70/30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	127
實例 2	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	90/10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	124
實例 3	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50/50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	124
實例 4	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30/70	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	107
實例 5	Si	100/0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	118
比較例 1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0/100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	541	100
實例 6	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50/50	AlN	540	113
實例 7	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	30/70	AlN	538	115
實例 8	Si	100/0	AlN	540	106
比較例 2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0/100	AlN	540	100
實例 9	Si/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	50/50	Al	540	119
比較例 3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0/100	Al	536	100

由以上結果顯現出，由於實例 1 至 9 和比較例 1 至 3 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之放射峰值波長均係大約 540nm，故其均為發射綠色光之磷光體。以不同的 Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比例混合具有氧化鋁之鋁原料所得到之測試樣本(test sample)係使用於實例 1 至 5 和比較例 1 中。實例 1 至 5 中所製備之每一個  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度係與比較例 1 中亮度設定為 100%之  $\beta$ -賽隆磷光體作比較。以不同的 Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比例混合具有氮化鋁之鋁原料所得到之測試樣本係使用於

實例 6 至 8 和比較例 2 中。實例 6 至 8 中所製備之每一個  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度係與比較例 2 中亮度設定為 100%之  $\beta$ -賽隆磷光體作比較。以不同的 Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比例混合具有鋁金屬之鋁原料所得之測試樣本係使用於實例 9 和比較例 3 中。實例 9 中所製備之每一個  $\beta$ -賽隆磷光體之亮度係與比較例 3 中亮度設定為 100%之  $\beta$ -賽隆磷光體作比較。

由以上結果顯現出，所有實例之  $\beta$ -賽隆磷光體均顯示高於 100%之亮度，且相較於比較例之無金屬矽磷光體 (metallic silicon-free phosphors) 具有較高的亮度。也就是說，氧化鋁、氮化鋁及鋁金屬之任何一者係用作為該鋁原料時，顯現該等實例之含鋁金屬磷光體相較於該等比較例之無鋁金屬磷光體具有較高之亮度。尤其是，實例 1 至 3 之  $\beta$ -賽隆磷光體具有 124 至 127% 的亮度，相較於比較例 1 之磷光體之亮度高出至少 20%。因此，顯現出利用該金屬矽可能製備具有較高亮度之  $\beta$ -賽隆磷光體。

如上所述，根據本發明之一個示範實施例用以製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法可能有助於利用金屬矽作為某些或全部用以製備  $\beta$ -賽隆磷光體之矽原料，以製備具有高亮度之  $\beta$ -賽隆磷光體。

再者，由於該  $\beta$ -賽隆磷光體之粒子尺寸分佈於該  $\beta$ -賽隆磷光體之製備中可控制於期望之水平，故根據本發明之一個示範實施例用以製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法可能有助於利用該  $\beta$ -賽隆磷光體製造更加可靠的發光二極體

(LED)。

雖然本發明已結合多個示範實施例進行說明和描述，但是熟習本領域者可明白到本發明可進行許多修改或變動，而不背離本發明定義於附加之申請專利範圍之範疇與精神。

#### 【圖式簡單說明】

本發明之上述和其他態樣、特徵及其他優點將參照以下詳細之說明書內容並配合附加圖式得到更清楚的了解，其中：

第 1 圖係說明實例 1 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之 X 射線繞射分析結果之圖式；

第 2 圖係說明實例 1 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之放射頻譜之圖式；以及

第 3 圖係說明實例 1 中所製備之  $\beta$ -賽隆磷光體之激發頻譜之圖式。

#### 【主要元件符號說明】

無。

**公告本****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：98117255

※申請日期：98.5.25

※IPC 分類：C09K 11/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

11/80 (2006.01)

製備  $\beta$ -賽隆磷光體之方法

11/08 (2006.01)

METHOD FOR PREPARING  $\beta$ -SIALON PHOSPHOR

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種用以製備能夠控制以顯現如高亮度和所期望的粒子尺寸分佈之特性之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法。製備以式表示： $\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)}:\text{Ln}_z$ (其中，Ln 係稀土元素，並且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$  及  $0 < z \leq 1.0$ )之  $\beta$ -賽隆磷光體之方法，其包含：混合起始材料以製備原料混合物；以及於含氮氛圍氣體中加熱該原料混合物，其中該起始材料包含具有包含金屬矽之矽原料之主要原料、至少一種選自金屬鋁和鋁化物所構成之群組之鋁原料及至少一種選自該稀土元素用以活化該主要原料之活化劑原料。



### 三、英文發明摘要：

There is provided a method for preparing a  $\beta$ -SiAlON phosphor capable of be controlled to show characteristics such as high brightness and desired particle size distribution. The method for preparing a  $\beta$ -SiAlON phosphor represented by

Formula:  $\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)} : \text{Ln}_z$  (wherein, Ln is a rare earth element, and the following requirements are satisfied:  $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$ , and  $0 < z \leq 1.0$ ) includes: mixing starting materials to

prepare a raw material mixture; and heating the raw material mixture in a nitrogen-containing atmospheric gas, wherein the starting materials includes a host raw material including a silicon raw material including metallic silicon, and at least one aluminum raw material selected from the group consisting of metallic aluminum and aluminum compound, and at least activator raw material selected from the rare earth elements for activating the host raw material.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種製備  $\beta$ -賽隆磷光體方法，該方法包括：

秤取矽原料、至少一種鋁原料與至少一種活化劑原料作起始材料以製備該  $\beta$ -賽隆磷光體表示為式：

$\text{Si}_{(6-x)}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{(8-y)}:\text{Ln}_z$  (其中，Ln 係稀土元素，且滿足以下要求： $0 < x \leq 4.2$ ,  $0 < y \leq 4.2$  及  $0 < z \leq 1.0$ )，

混合該起始材料以製備原料混合物；以及

於含氮氬圍氣體中加熱該原料混合物，其中該起始材料包括：

包含該矽原料與該至少一種鋁原料之主要原料，其中該矽原料包含金屬矽且選擇性地包括矽化合物，該至少一種鋁原料選自金屬鋁和鋁化物所構成之群組中，至少該矽原料與該至少一種鋁原料兩者之一包含其金屬與其化合物；以及

至少一種選自該稀土元素用以活化該主要原料之活化劑原料，且

該方法包括控制該金屬矽與該矽化合物之混合比例與控制該金屬鋁與該鋁化合物之混合比例以控制  $\beta$ -賽隆磷光體之顆粒特性，其中該金屬矽為粉末狀且具平均顆粒直徑為 300 微米或以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該稀土元素包括鎔或鈰。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該矽原料包括金

- 屬矽和矽化物，其中該矽化物包括至少一種選自氮化矽和氧化矽所構成之群組之矽化物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該鋁化物包括至少一種選自氮化鋁、氧化鋁以及氫氧化鋁所構成之群組之鋁化物。
  5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該  $\beta$ -賽隆磷光體具有 500 至 570nm 之峰值波長。
  6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該含氮氬圍氣體具有 90%或更高之  $N_2$  濃度。
  7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該含氮氬圍氣體具有 0.1 至 20MPa 之氣體壓力。
  8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該原料混合物之加熱操作係於 1850 至 2200°C 之溫度實施。

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 3 ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

該代表圖無元件符號及其所代表之意義。

**五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

本案無化學式。