



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104024376 B

(45)授权公告日 2017.09.01

(21)申请号 201380004665.3

(22)申请日 2013.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104024376 A

(43)申请公布日 2014.09.03

(30)优先权数据  
2012-164558 2012.07.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2014.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/070243 2013.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/017613 JA 2014.01.30

(73)专利权人 国立研究开发法人物质·材料研  
究机构  
地址 日本茨城县筑波市千现一丁目2番地

(72)发明人 广崎尚登 武田隆史 舟桥司朗  
成松荣一郎

(74)专利代理机构 北京市磐华律师事务所  
11336  
代理人 董巍 谢梅

(51)Int.Cl.  
C09K 11/59(2006.01)  
C09K 11/08(2006.01)  
C09K 11/64(2006.01)  
C09K 11/79(2006.01)  
C09K 11/80(2006.01)  
H01L 33/50(2006.01)

审查员 邹少瑜

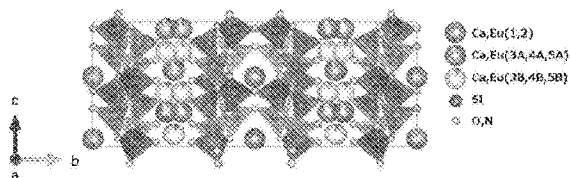
权利要求书4页 说明书37页 附图8页

(54)发明名称

荧光体及其制备方法、使用荧光体的发光装  
置、图像显示装置、颜料及紫外线吸收剂

(57)摘要

本发明提供一种荧光体,该荧光体包含含有  
A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素(其  
中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元  
素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以  
上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种  
或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种  
以上的元素)的具有与由Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶  
相同的结晶结构的无机结晶中(包含由  
Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶本身、或固溶有选自Mg、  
Sr、Ba、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、F  
的一种或两种以上的元素的固溶体)固溶有M元  
素(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb  
的至少一种元素)的无机化合物。



1. 一种荧光体,至少包含含有A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素的具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶中固溶有M元素的无机化合物,其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为Si;E为Al;X为O和N;M为Eu;

所述无机结晶为单斜晶系的结晶,

所述无机结晶具有空间群 $C_m$ 的对称性,晶格常数a、b、c为

$$a=0.70588\pm 0.05\text{nm}$$

$$b=2.37480\pm 0.05\text{nm}$$

$$c=0.96341\pm 0.05\text{nm}$$

的范围的值。

2. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

所述A元素为选自Ca、Ba和Sr的至少一种元素。

3. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

所述无机结晶由 $\text{Ca}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca},\text{Ba})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或 $(\text{Ca},\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 的组成式所表示,其中, $0\leq x\leq 4$ 。

4. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

所述无机化合物由包含所述M元素、所述A元素、所述D元素、所述E元素及所述X元素的组成式 $\text{M}_d\text{A}_e\text{D}_f\text{E}_g\text{X}_h$ 所表示,并且参数d、e、f、g、h满足

$$0.00001\leq d\leq 0.05$$

$$0.2\leq f$$

$$g\leq 0.05$$

的条件,

其中,公式中 $d+e+f+g+h=1$ 。

5. 根据权利要求4所述的荧光体,其中,

所述参数f、g满足

$$4/5\leq f/(f+g)$$

的条件。

6. 根据权利要求4或5所述的荧光体,其中,

所述参数d满足

$$0.01\leq d$$

的条件,

并且发出在570nm以上且615nm以下的波长上具有波峰的黄色至橙色的荧光。

7. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

所述无机化合物是平均粒径为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且20 $\mu\text{m}$ 以下的单晶颗粒或单晶的聚集体。

8. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

所述无机化合物所含有杂质元素Fe、Co及Ni的总计为500ppm以下。

9. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

除所述无机化合物之外,还包含与所述无机化合物不同的其他的结晶相或非晶相,并且所述无机化合物的含量为20质量%以上。

10. 根据权利要求9所述的荧光体,其中,

所述其他的结晶相或非晶相是具有导电性的无机物质。

11. 根据权利要求10所述的荧光体,其中,

所述具有导电性的无机物质是包含选自Zn、Al、Ga、In、Sn的一种或两种以上的元素的氧化物、氮氧化物、氮化物、或者这些的混合物。

12. 根据权利要求9所述的荧光体,其中,

所述其他的结晶相或非晶相是与所述无机化合物不同的无机荧光体。

13. 根据权利要求1所述的荧光体,其中,

激发源被照射后发出的光的颜色是CIE1931色度坐标上的(x,y)的值,并且满足

$$0 \leq x \leq 0.7$$

$$0 \leq y \leq 0.9$$

的条件。

14. 一种荧光体的制备方法,该制备方法是权利要求1至13任一项所述荧光体的制备方法,其中,

通过进行灼烧,即,在含有氮气的惰性气氛环境中,在1200℃以上且2200℃以下的温度范围内,对能够构成以下无机化合物的金属化合物的混合物进行灼烧,所述无机化合物为含有A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素的具有与由Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶中固溶有Eu的无机化合物,其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为Si;E为Al;X为O和N。

15. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,

所述金属化合物的混合物包括含有Eu的化合物、含有A的化合物、含有Si的化合物、含有X的化合物、和根据需要含有Al的化合物,其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;X为O和N。

16. 根据权利要求15所述的荧光体的制备方法,其中,

所述含有Eu的化合物是选自含有Eu的硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,

所述含有A的化合物是选自含有A的硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,

所述含有Si的化合物是选自含有Si的硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,

所述含有Al的化合物是选自含有Al的硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物。

17. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,

所述金属化合物的混合物至少含有铕的氮化物或氧化物、和选自钙、钡及锶的至少一种元素的氮化物或氧化物或碳酸盐、及氧化硅或氮化硅。

18. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,

含有所述氮气的惰性气氛环境的压力范围为0.1MPa以上且100MPa以下,

并且含有所述氮气的惰性气氛环境为氮气气氛环境。

19. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,

灼烧炉的发热体、隔热体或试剂容器使用石墨。

20. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物的形状为粉末体或凝聚体,并且在其松密度保持为40%以下的填充率的状态下,填充到容器后进行灼烧。
21. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,将所述金属化合物的混合物保持在氮化硼制的容器中。
22. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物的形状为粉末体或凝聚体,并且所述粉末体或凝聚体的平均粒径为500 $\mu\text{m}$ 以下。
23. 根据权利要求22所述的荧光体的制备方法,其中,使用喷雾干燥机、筛析、或气流分级。
24. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,所述灼烧采用常压烧结法或气压烧结法。
25. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,通过选自粉碎、分级、氧化处理的一种乃至多种的方法,将通过灼烧而合成的荧光体粉末的平均粒径调整至50nm以上且20 $\mu\text{m}$ 以下的粒度。
26. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,对灼烧后的荧光体粉末、粉碎处理后的荧光体粉末、或粒度调整后的荧光体粉末,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上且灼烧温度以下的温度下,进行热处理。
27. 根据权利要求14所述的荧光体的制备方法,其中,在所述金属化合物的混合物中,添加在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物,而进行灼烧。
28. 根据权利要求27所述的荧光体的制备方法,其中,所述在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物为选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物、或磷酸盐中的一种或两种以上的混合物。
29. 根据权利要求27所述的荧光体的制备方法,其中,通过灼烧后在溶剂中清洗,使在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物的含量降低。
30. 一种发光装置,其中,在至少包括发光体或发光光源和作为第一荧光体的荧光体的发光装置中,所述第一荧光体至少包括权利要求1至13任一项所述的荧光体。
31. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,所述发光体或发光光源为发出330nm~500nm的波长的光的发光二极管(LED)。
32. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,所述发光体或发光光源为发出330nm~500nm的波长的光的激光二极管(LD)或有机发光二极管(OLED)。
33. 根据权利要求30或31所述的发光装置,其中,所述发光装置为白色发光二极管、包括多个白色发光二极管的照明器具、或液晶面板用背光光源。

34. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
所述发光体或发光光源发出波峰波长为280nm~500nm的紫外光或可见光,  
并且通过混合所述第一荧光体发出的蓝色至橙色的光、和作为第二荧光体的其他荧光体发出的450nm以上的波长的光,而发出白色光或白色光以外的光。
35. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为420nm以上且500nm以下的光的作为第三荧光体的蓝色荧光体。
36. 根据权利要求35所述的发光装置,其中,  
所述第三荧光体选自AlN:(Eu,Si)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、SrSi<sub>9</sub>Al<sub>19</sub>O<sub>N<sub>31</sub></sub>:Eu、LaSi<sub>9</sub>Al<sub>19</sub>N<sub>32</sub>:Eu、 $\alpha$ -塞隆:Ce、JEM:Ce。
37. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为500nm以上且550nm以下的光的作为第四荧光体的绿色荧光体。
38. 根据权利要求37所述的发光装置,其中,  
所述第四荧光体选自 $\beta$ -塞隆:Eu、(Ba,Sr,Ca,Mg)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu、(Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu。
39. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为550nm以上且600nm以下的光的作为第五荧光体的黄色荧光体。
40. 根据权利要求39所述的发光装置,其中,  
所述第五荧光体选自YAG:Ce、 $\alpha$ -塞隆:Eu、CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce、La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce。
41. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为600nm以上且700nm以下的光的作为第六荧光体的红色荧光体。
42. 根据权利要求41所述的发光装置,其中,  
所述第六荧光体选自CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu、(Ca,Sr)AlSiN<sub>3</sub>:Eu、Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu、Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu。
43. 根据权利要求30所述的发光装置,其中,  
所述发光体或发光光源为发出320nm~450nm的波长的光的LED。
44. 一种图像显示装置,其中,  
在至少包括激发源和作为第一荧光体的荧光体的图像显示装置中,所述第一荧光体至少包括权利要求1至13任一项所述的荧光体。
45. 根据权利要求44所述的图像显示装置,其中,  
所述图像显示装置为真空荧光显示器(VFD)、场发射显示器(FED)、等离子显示器面板(PDP)、阴极射线管(CRT)、液晶显示器(LCD)的任一种。
46. 一种颜料,包含权利要求1至13任一项所述的荧光体。
47. 一种紫外线吸收剂,包含权利要求1至13任一项所述的荧光体。

## 荧光体及其制备方法、使用荧光体的发光装置、图像显示装置、颜料及紫外线吸收剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及荧光体、其制备方法及其用途。该荧光体包含含有A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素(其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种以上的元素)的由 $A_2(D,E)_5X_9$ 所示的结晶、或由 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶、或具有与 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶中固溶有M元素(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的一种或两种以上的元素)的无机化合物。

### 背景技术

[0002] 荧光体被用于真空荧光显示器(VFD(Vacuum-Fluorescent Display))、场发射显示器(FED(Field Emission Display))或表面传导电子发射显示器(SED(Surface-Conduction Electron-Emitter Display))、等离子显示器面板(PDP(Plasma Display Panel))、阴极射线管(CRT(Cathode-Ray Tube))、液晶显示器背光光源(Liquid-Crystal Display Backlight)、白色发光二极管(LED(Light-Emitting Diode))等。在这些的任一用途中,为了使荧光体发光,都需要向荧光体提供用于激发荧光体的能量。荧光体可以由真空紫外线、紫外线、电子束、蓝色光等具有高能量的激发源激发,从而发出蓝色光、绿色光、黄色光、橙色光、红色光等可见光线。但是,荧光体暴露于上述激发源的结果,荧光体的亮度容易下降,因此希望得到亮度不会下降的荧光体。为此提出了一种塞隆荧光体、氮氧化物荧光体、氮化物荧光体等以在结晶结构中含有氮的无机结晶为基体结晶的荧光体,作为即使在高能量的激发源激发下也会亮度下降少的荧光体,来取代现有的硅酸盐荧光体、磷酸盐荧光体、铝酸盐荧光体、硫化物荧光体等荧光体。

[0003] 该塞隆荧光体的一个例子,可以通过如下所述的制备工艺来制备。首先,以规定的摩尔比将氮化硅( $Si_3N_4$ )、氮化铝(AlN)、氧化铕( $Eu_2O_3$ )混合,在1气压(0.1MPa)的氮气中,1700°C的温度下保持一小时,从而通过热压法进行灼烧来制备(参见例如专利文献1)。由该工艺得到的激活 $Eu^{2+}$ 离子的 $\alpha$ 型塞隆( $\alpha$ -sialon),是由450nm至500nm的蓝色光激发而发出550nm至600nm的黄色光的荧光体。此外,已知在保持 $\alpha$ 塞隆的结晶结构的状态下,通过改变Si与Al的比例或氧与氮的比例,可使发光波长发生变化(参见例如专利文献2及专利文献3)。

[0004] 作为塞隆荧光体的其他例子,已知 $\beta$ 型塞隆( $\beta$ -sialon)中激活 $Eu^{2+}$ 的绿色荧光体(参见专利文献4)。在该荧光体中,在保持结晶结构的状态下,通过改变氧含量,可使发光波长变化为短波长(参见例如专利文献5)。此外,已知如果激活 $Ce^{3+}$ ,则成为蓝色荧光体(参见例如专利文献6)。

[0005] 氮氧化物荧光体的一个例子,已知以JEM相( $LaAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$ )作为基体结晶使Ce激活的蓝色荧光体(参见专利文献7)。在该荧光体中,在保持结晶结构的状态下,通过

以Ca置换La的一部分,可以使激发波长为长波长,同时可以使发光波长为长波长。

[0006] 作为氮氧化物荧光体的其他例子,已知以La-N结晶 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 作为基体结晶使Ce激活的蓝色荧光体(参见专利文献8)。

[0007] 氮化物荧光体的一个例子,已知以 $\text{CaAlSiN}_3$ 作为基体结晶使 $\text{Eu}^{2+}$ 激活的红色荧光体(参见专利文献9)。通过使用该荧光体,具有提高白色LED的显色性的效果。作为光学活性元素添加有Ce的荧光体是橙色的荧光体。

[0008] 如此,荧光体通过基体结晶与固溶于其中的金属离子(也称为激活离子或发光离子)的组合,可以使发光色产生变化。进而,由于基体结晶和激活离子的组合可以使发光光谱、激发光谱等发光特性、化学稳定性、或热稳定性产生变化,因此在基体结晶不同或激活离子不同的情况下,视为不同的荧光体。此外,即使化学组成相同而结晶结构不同的材料,由于基体结晶不同,也视为不同的荧光体。这样结晶结构不同的材料,通常发光特性或稳定性不同。

[0009] 另外,在众多的荧光体中,在保持基体结晶的结晶结构的状态下,能够通过置换构成元素的种类,而使发光色产生变化。例如:在YAG(yttrium-aluminum garnet、钇铝石榴石)中添加有Ce的荧光体发出绿色光,但是以Gd置换YAG结晶中的Y的一部分,以Ga置换Al的一部分的荧光体呈现黄色发光。另外,在 $\text{CaAlSiN}_3$ 中添加有Eu的荧光体中,已知通过以Sr置换Ca的一部分,可保持结晶结构不变而组成发生变化,并且使发光波长为短波长。如此,保持结晶结构不变而进行元素置换的荧光体,视为相同群组的材料。

[0010] 根据这些,在新的荧光体的开发中,发现具有新的结晶结构的基体结晶非常重要,通过激活这样的基体结晶中负责发光的金属离子而发现荧光特性,从而能够提出新的荧光体。

[0011] [专利文献]

[0012] 专利文献1:日本专利第3668770号专利说明书

[0013] 专利文献2:日本专利第3837551号专利说明书

[0014] 专利文献3:日本专利第4524368号专利说明书

[0015] 专利文献4:日本专利第3921545号专利说明书

[0016] 专利文献5:国际公开第2007/066733号公报

[0017] 专利文献6:国际公开第2006/101096号公报

[0018] 专利文献7:国际公开第2005/019376号公报

[0019] 专利文献8:日本专利特开2005-112922号公报

[0020] 专利文献9:日本专利第3837588号专利说明书

## 发明内容

[0021] 本发明是为了满足上述要求而作出的,其目的之一在于提供一种具有与现有的荧光体不同的发光特性(发光色或激发特性、发光光谱),并且在与波长470nm以下的LED组合时发光强度高,且化学稳定性及热稳定性良好的无机荧光体。本发明的另一个目的在于提供一种采用所述荧光体的耐久性优异的发光装置、及耐久性优异的图像显示装置。本发明的其他目的在于提供使用所述荧光体所含有的无机化合物的颜料及紫外线吸收剂。

[0022] 本发明人等在上述状况下,对以含有氮的新的结晶及以其他元素置换了该结晶结

构中的金属元素或N的结晶为基体结晶的荧光体,进行详细地研究,发现以由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶、具有与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶、或以这些固溶体结晶为基体结晶的无机荧光体,发出高亮度的荧光。此外,发现在特定的组成中,显示蓝色、或黄色至橙色的发光。

[0023] 另外,发现通过使用该荧光体,可以获得具有高发光效率并且温度变动小的白色发光二极管(发光装置)、或使用该二极管的照明器具、或显色鲜明的图像显示装置。

[0024] 本发明人鉴于上述情况反复进行了锐意研究,结果是通过采用以下所记载的结构,成功地提供了在特定波长区域以高亮度显示发光现象的荧光体。此外,使用后述的方法成功地制备了具有优异的发光特性的荧光体。另外,通过使用该荧光体并且采用以下所记载的结构,成功地提供了具有优异的特性的发光装置、照明器具、图像显示装置、颜料、紫外线吸收剂。该结构如下所述。

[0025] (1) 一种荧光体,至少包含含有A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素(其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种以上的元素)的由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶、具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶、或它们的固溶体结晶中,固溶有M元素(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的至少一种元素)的无机化合物。例如,包含A元素为Ca和Sr的组合的情况下M元素为Eu的黄色荧光体(波长570nm~615nm),或A元素为Ca、Ba和Sr的组合的情况下M元素为Eu的黄色荧光体,或A元素为Ca和Ba的组合的情况下M元素为Eu且Eu的固溶量多的黄色荧光体等。

[0026] (2) 根据上述(1)所述的荧光体,其中,具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶是由 $\text{A}_2(\text{D},\text{E})_5\text{X}_9$ 所示的结晶,所述A元素包含选自Ca、Sr和Ba的至少一种元素,所述D元素包含Si,所述X元素包含O和N,根据需要E元素包含Al。

[0027] (3) 根据上述(1)或(2)所述的荧光体,其中,具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶由 $\text{Ca}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca},\text{Ba})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ )的组成式所表示。

[0028] (4) 根据上述(1)至(3)任一项所述的荧光体,其中,所述M元素为Eu。

[0029] (5) 根据上述(1)至(4)任一项所述的荧光体,其中,具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶为单斜晶系的结晶。

[0030] (6) 根据上述(1)至(5)任一项所述的荧光体,其中,具有与由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶为单斜晶系的结晶,并且具有空间群 $\text{Cm}$ 的对称性,晶格常数a、b、c为

[0031]  $a=0.70588 \pm 0.05\text{nm}$

[0032]  $b=2.37480 \pm 0.05\text{nm}$

[0033]  $c=0.96341 \pm 0.05\text{nm}$

[0034] 的范围的值。这里,「 $\pm$ 」表示公差。例如,对于a,可以是 $0.70588-0.05\text{nm}$ 以上、或 $0.70588+0.05\text{nm}$ 以下的值(下面,相同)。

[0035] (7) 根据上述(1)至(6)任一项所述的荧光体,其中,所述无机化合物由包含所述M元素、所述A元素、所述D元素、所述E元素及所述X元素的组成式 $\text{M}_d\text{A}_e\text{D}_f\text{E}_g\text{X}_h$ (其中,公式中 $d+e+$



$f+g+h=1$ ) 所表示,并且以参数 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 满足

[0036]  $0.00001 \leq d \leq 0.05$

[0037]  $0.08 \leq e \leq 0.15$

[0038]  $0.2 \leq f \leq 0.4$

[0039]  $0 \leq g \leq 0.05$

[0040]  $0.45 \leq h \leq 0.65$

[0041] 的条件。

[0042] (8) 根据上述(7)所述的荧光体,其中,所述参数 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 满足

[0043]  $d+e = (2/16)+0.05$

[0044]  $f+g = (5/16)+0.05$

[0045]  $h = (9/16)+0.05$

[0046] 的条件。

[0047] (9) 根据上述(7)或(8)所述的荧光体,其中,所述参数 $f$ 、 $g$ 满足

[0048]  $4/5 \leq f/(f+g) \leq 5/5$

[0049] 的条件。

[0050] (10) 根据上述(7)至(9)任一项所述的荧光体,其中,所述X元素包含N和O,且所述无机化合物由组成式 $M_dA_eD_fE_gO_{h1}N_2$ (其中,公式中 $d+e+f+g+h1+h2=1$ 、及 $h1+h2=h$ )所表示,并且满足

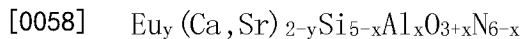
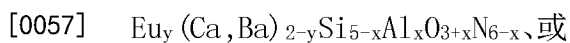
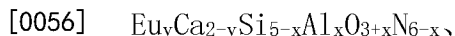
[0051]  $2/9 < h1 < (h1+h2) < 5/9$

[0052] 的条件。

[0053] (11) 根据上述(7)至(10)任一项所述的荧光体,其中,所述M元素至少包含Eu。

[0054] (12) 根据上述(7)至(11)任一项所述的荧光体,其中,所述A元素包含选自Ca、Ba和Sr的至少一种元素,所述D元素包含Si,所述X元素至少包含O和N,根据需要所述E元素包含Al。或者,可以是所述A元素包含Ca和Ba、Ca和Sr、或Ca、Ba和Sr。尤其优选所述A元素包含Ca和Sr。

[0055] (13) 根据上述(1)至(12)任一项所述的荧光体,其中,所述无机化合物的组成式使用参数 $x$ 和 $y$ ,并且由



[0059] 其中,

[0060]  $0 \leq x \leq 4$ 、

[0061]  $0.0001 \leq y \leq 1$ 。

[0062] 的组成式所表示。

[0063] (14) 根据上述(13)所述的荧光体,其中,所述参数 $y$ 满足 $0.05 \leq y \leq 0.7$ ,并且发出在570nm以上且615nm以下的波长上具有波峰的黄色至橙色的荧光。

[0064] (15) 根据上述(1)至(14)任一项所述的荧光体,其中,所述无机化合物是平均粒径为0.1 $\mu$ m以上且20 $\mu$ m以下的单晶颗粒或单晶的聚集体。

[0065] (16) 根据上述(1)至(15)任一项所述的荧光体,其中,所述无机化合物所含有的

Fe、Co及Ni杂质元素的总计为500ppm以下。

[0066] (17) 根据上述(1)至(16)任一项所述的荧光体,其中,所述的荧光体除所述无机化合物之外,还包含与所述无机化合物不同的其他的结晶相或非晶相,并且所述无机化合物的含量为20质量%以上。

[0067] (18) 根据上述(17)所述的荧光体,其中,所述其他的结晶相或非晶相是具有导电性的无机物质。

[0068] (19) 根据上述(18)所述的荧光体,其中,所述具有导电性的无机物质是包含选自Zn、Al、Ga、In、Sn的一种或两种以上的元素的氧化物、氮氧化物、或氮化物、或者这些的混合物。

[0069] (20) 根据上述(17)或(18)所述的荧光体,其中,所述其他的结晶相或非晶相是与所述无机化合物不同的无机荧光体。

[0070] (21) 根据上述(1)至(20)任一项所述的荧光体,其中,通过照射激发源,发出在450nm至615nm的范围的波长上具有波峰的荧光。

[0071] (22) 根据上述(21)所述的荧光体,其中,所述激发源是具有100nm以上且450nm以下的波长的真空紫外线、紫外线或可见光、电子束或X射线。

[0072] (23) 根据上述(1)至(22)任一项所述的荧光体,其中,所述的荧光体是在所述由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶、或具有与所述由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶中固溶有Eu而成,如果照射波长290nm至500nm的光,则发出波长为450nm以上且615nm以下的蓝色至橙色的荧光。

[0073] (24) 根据上述(1)至(23)任一项所述的荧光体,其中,激发源被照射后发出的光的颜色是CIE1931色度坐标上的(x,y)的值,并且满足

$$[0074] \quad 0 \leq x \leq 0.7$$

$$[0075] \quad 0 \leq y \leq 0.9$$

[0076] 的条件。

[0077] (25) 一种荧光体的制备方法,该制备方法是上述(1)至(24)任一项所述的荧光体的制备方法,其中,通过进行灼烧,即,在含有氮气的惰性气氛环境中,在1200℃以上且2200℃以下的温度范围内,对能够构成上述(1)所述的无机化合物的金属化合物的混合物进行灼烧。

[0078] (26) 根据上述(25)所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物包括含有M的化合物、含有A的化合物、含有D的化合物、含有X的化合物、和根据需要含有E的化合物(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的一种或两种以上的元素;A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种以上的元素)。

[0079] (27) 根据上述(26)所述的荧光体的制备方法,其中,所述含有M的化合物是选自含有M的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,所述含有A的化合物是选自含有A的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,所述含有D的化合物是选自含有D的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,所述含有E的化合物是选自含有E的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物。

[0080] (28) 根据上述 (25) 至 (27) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物至少含有铈的氮化物或氧化物、和选自钙、钡及锶的元素的氮化物或氧化物或碳酸盐、及氧化硅或氮化硅。

[0081] (29) 根据上述 (25) 至 (28) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,含有所述氮气的惰性气氛环境的压力范围为0.1MPa以上且100MPa以下,并且含有所述氮气的惰性气氛环境为氮气气氛环境。

[0082] (30) 根据上述 (25) 至 (29) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,灼烧炉的发热体、隔热体或试剂容器使用石墨。

[0083] (31) 根据上述 (25) 至 (30) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物的形状为粉末体或凝聚体,并且在保持为松密度为40%以下的填充率的状态下,填充到容器后进行灼烧。

[0084] (32) 根据上述 (25) 至 (31) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,将所述金属化合物的混合物保持在氮化硼制的容器中。

[0085] (33) 根据上述 (25) 至 (32) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,所述金属化合物的混合物的形状为粉末体或凝聚体,并且所述粉末体或凝聚体的平均粒径为500 $\mu\text{m}$ 以下。

[0086] (34) 根据上述 (33) 所述的荧光体的制备方法,其中,使用喷雾干燥机、筛析、或气流分级。

[0087] (35) 根据上述 (25) 至 (34) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,所述灼烧采用常压烧结法或气压烧结法。

[0088] (36) 根据上述 (25) 至 (35) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,通过选自粉碎、分级、氧化处理的一种乃至多种的方法,将通过灼烧而合成的荧光体粉末的平均粒径调整至50nm以上且20 $\mu\text{m}$ 以下的粒度。

[0089] (37) 根据上述 (25) 至 (36) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,对灼烧后的荧光体粉末、或粉碎处理后的荧光体粉末、或粒度调整后的荧光体粉末,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上且灼烧温度以下的温度下,进行热处理。

[0090] (38) 根据上述 (25) 至 (37) 任一项所述的荧光体的制备方法,其中,在所述金属化合物的混合物中,添加在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物,而进行灼烧。

[0091] (39) 根据上述 (38) 所述的荧光体的制备方法,其中,所述在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物为选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物、或磷酸盐中的一种或两种以上的混合物。

[0092] (40) 根据上述 (38) 或 (39) 所述的荧光体的制备方法,其中,通过灼烧后在溶剂中清洗,使在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物的含量降低。

[0093] (41) 一种发光装置,其中,在至少包括发光体或发光光源和荧光体(称为“第一荧光体”)的发光装置中,所述第一荧光体至少包括上述 (1) 至 (24) 任一项所述的荧光体。

[0094] (42) 根据上述 (41) 所述的发光装置,其中,所述发光体或发光光源为发出330nm~500nm的波长的光的发光二极管(LED)、激光二极管(LD)、半导体激光、或有机发光二极管(OLED)。

[0095] (43) 根据上述 (41) 或 (42) 所述的发光装置,其中,所述发光装置为白色发光二极管、包括多个白色发光二极管的照明器具、或液晶面板用背光光源。

[0096] (44) 根据上述 (41) 至 (43) 任一项所述的发光装置, 其中, 所述发光体或发光光源发出波峰波长为 280nm~500nm 的紫外光或可见光, 通过混合上述 (1) 至 (24) 任一项所述的荧光体发出的蓝色至橙色的光、和其他荧光体发出的 450nm 以上的波长的光, 而发出白色光或白色光以外的光。

[0097] (45) 根据上述 (41) 至 (44) 任一项所述的发光装置, 其中, 还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为 420nm 以上且 500nm 以下的光的蓝色荧光体。

[0098] (46) 根据上述 (45) 所述的发光装置, 其中, 所述蓝色荧光体选自  $\text{AlN: (Eu, Si)}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSi}_9\text{Al}_{19}\text{O}_{31}:\text{Eu}$ 、 $\text{LaSi}_9\text{Al}_{19}\text{N}_{32}:\text{Eu}$ 、 $\alpha$ -塞隆:Ce、 $\text{JEM}:\text{Ce}$ 。

[0099] (47) 根据上述 (41) 至 (46) 任一项所述的发光装置, 其中, 还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为 500nm 以上且 550nm 以下的光的绿色荧光体。

[0100] (48) 根据上述 (47) 所述的发光装置, 其中, 所述绿色荧光体选自  $\beta$ -塞隆:Eu、 $(\text{Ba, Sr, Ca, Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca, Sr, Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 。

[0101] (49) 根据上述 (41) 至 (48) 任一项所述的发光装置, 其中, 还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为 550nm 以上且 600nm 以下的光的黄色荧光体。

[0102] (50) 根据上述 (49) 所述的发光装置, 其中, 所述黄色荧光体选自  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 、 $\alpha$ -塞隆:Eu、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 。

[0103] (51) 根据上述 (41) 至 (50) 任一项所述的发光装置, 其中, 还包括由所述发光体或发光光源发出波峰波长为 600nm 以上且 700nm 以下的光的红色荧光体。

[0104] (52) 根据上述 (51) 所述的发光装置, 其中, 所述红色荧光体选自  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca, Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 。

[0105] (53) 根据上述 (41) 至 (52) 任一项所述的发光装置, 其中, 所述发光体或发光光源为发出为 320nm~450nm 的波长的光的 LED。

[0106] (54) 一种图像显示装置, 其中, 在至少包括激发源和第一荧光体的图像显示装置中, 所述第一荧光体至少包括上述 (1) 至 (24) 任一项所述的荧光体。

[0107] (55) 根据上述 (54) 所述的图像显示装置, 其中, 所述图像显示装置为真空荧光显示器 (VFD)、场发射显示器 (FED)、等离子显示器面板 (PDP)、阴极射线管 (CRT)、液晶显示器 (LCD) 的任一种。

[0108] (56) 一种颜料, 包含上述 (1) 至 (24) 任一项所述的无机化合物。

[0109] (57) 一种紫外线吸收剂, 包含上述 (1) 至 (24) 任一项所述的无机化合物。

[0110] 本发明的荧光体以由  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  所示的结晶、或作为具有与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  所示的结晶相同的结晶结构的其他结晶、或这些固溶体结晶为基体结晶, 并以这些结晶里固溶有激活元素的无机化合物作为主成分。由此, 显示亮度高的发光, 并且在特定的组成中作为蓝色、或黄色至橙色的荧光体较优异。本发明的荧光体由于即使在暴露于激发源的情况下, 亮度也不会降低, 因此适合用于白色发光二极管等发光装置、照明器具、液晶用背光光源、VFD、FED、PDP、CRT 等。此外, 本发明的荧光体由于吸收紫外线, 因此适合用于颜料及紫外线吸收剂。

## 附图说明

[0111] 图 1 是表示  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  结晶的结晶结构的图。

[0112] 图 2 是表示根据  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  结晶的结晶结构计算出的使用了  $\text{CuK}\alpha$  射线的粉末 X

射线衍射图案的图。

[0113] 图3是表示合成物的照片的图。

[0114] 图4是表示在实施例23中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0115] 图5是表示在实施例11中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0116] 图6是表示在实施例23中合成的荧光体的激发光谱及发光光谱的图。

[0117] 图7是表示在实施例11中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0118] 图8是表示在实施例45中合成的荧光体的激发光谱及发光光谱的图。

[0119] 图9是表示在实施例60中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0120] 图10是表示在实施例23中合成的合成物的物体色的图。

[0121] 图11是表示在实施例8中合成的合成物的物体色的图。

[0122] 图12是表示本发明的照明器具(炮弹型LED照明器具)的概要图。

[0123] 图13是表示本发明的照明器具(基板安装型LED照明器具)的概要图。

[0124] 图14是表示本发明的图像显示装置(等离子显示器面板)的概要图。

[0125] 图15是表示本发明的图像显示装置(场发射显示器面板)的概要图。

### 具体实施方式

[0126] 下面,参照附图,对本发明的荧光体详细地进行说明。

[0127] 本发明的荧光体,以至少包含含有A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素(其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种以上的元素)的基体结晶中固溶有M元素(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的至少一种以上的元素)的无机化合物为主成分。

[0128] 具体地,本发明的荧光体的含有上述A元素、D元素、X元素和根据需要含有E元素的基体结晶,是由Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶、或具有与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶、或这些结晶的固溶体结晶,并且通过以固溶有M元素的无机化合物为主成分,作为高亮度的荧光体发挥功能。本发明的荧光体能够发出蓝色至橙色的荧光。

[0129] 另外,在本说明书中,为了方便,将由Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶、或具有与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶、或这些结晶的固溶体结晶统称为Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>系结晶。

[0130] 由Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶是本发明人新合成,并且通过结晶结构分析确认为新结晶,是在本发明之前未被记载的结晶。

[0131] 图1是表示Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>结晶的结晶结构的图。

[0132] 本发明人合成了Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>结晶(固溶有Eu<sup>2+</sup>的Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>结晶)。合成的工序及详细的组成等可以参照后述的[Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>结晶的合成和结构分析]。

[0133] Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>是Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>结晶的一种,根据对Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>结晶进行的单晶结构分析可知,Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>结晶属于单斜晶系,并且属于Cm空间群(International Tables for Crystallography的8号空间群),具有表1所示的结晶参数和原子坐标位置,并且各构成元素在各位置中具有各自的占有率。

[0134] 在表1中,晶格常数a、b、c表示单位晶格的轴的长度,α、β、γ表示单位晶格的轴间的角度。原子坐标将单位晶格设为作为单位的0至1之间值,来表示单位晶格中的各原子的

位置。分析结果是,在该结晶中,存在有Eu、Ca、Si、Al、N、O的各原子,Eu存在于两种位置(Ca, Eu(1)至Ca, Eu(2));Ca存在于8种位置(Ca, Eu(1)至Ca, Eu(2)、Ca(3A)及Ca(3B)、Ca(4A)及Ca(4B)、Ca(5A)及Ca(5B));此外,Si存在于10种位置(Si(1)至Si(10));此外,O或N存在于20种位置(O, N(1)至O, N(20))。

[0135] 表1.  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ 结晶的结晶结构的数据

[0136] [表1]

结晶组成	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$			
式量[Z]	4			
结晶系	单斜			
空间群	Cm			
空间群号	8			
晶格常数	a	7.0588	Å	
	b	23.748	Å	
	c	9.6341	Å	
	$\alpha$	90	度	
	$\beta$	109.038	度	
	$\gamma$	90	度	
原子	原子坐标			位置占有率
	x	y	z	
Ca, Eu(1)	0.0735	1	0.0602	1
Ca, Eu(2)	1.0836	1	0.5599	1
[0137] Ca(3A)	-0.4138	1.2523	-0.3879	0.93
Ca(3B)	-0.2656	1.2272	-0.2361	0.07
Ca(4A)	0.7423	1.2261	0.2769	0.937
Ca(4B)	0.5758	1.2518	0.0979	0.063
Ca(5A)	0.4305	1.2258	-0.0548	0.926
Ca(5B)	-0.5757	1.2253	-0.5652	0.074
Si(1)	0.714	1.0638	0.747	1
Si(2)	-0.1534	1.1306	0.03	1
Si(3)	0.3262	1.1308	0.1473	1
Si(4)	0.3244	1.1278	0.6486	1
Si(5)	-0.1533	1.1285	-0.4724	1
Si(6)	0.7129	1.0636	0.2452	1
Si(7)	0.4584	1.0634	-0.066	1
Si(8)	0.0905	1.1404	0.3405	1
Si(9)	0.0826	1.1399	-0.1651	1
Si(10)	0.4588	1.0638	0.4318	1

[0138]	O,N(1)	0.805	1	0.3043	1
	O,N(2)	0.3651	1	-0.0493	1
	O,N(3)	0.6917	1.0792	0.5641	1
	O,N(4)	0.3664	1	0.4448	1
	O,N(5)	0.4763	1.0801	0.2604	1
	O,N(6)	0.4761	1.0778	-0.2393	1
	O,N(7)	0.871	1.1141	0.3579	1
	O,N(8)	-0.1267	1.1132	-0.1368	1
	O,N(9)	0.6937	1.0787	0.0639	1
	O,N(10)	0.298	1.1128	0.4688	1
	O,N(11)	0.8083	1	0.8032	1
	O,N(12)	0.0869	1.1228	0.1647	1
	O,N(13)	0.0832	1.1185	0.6628	1
	O,N(14)	0.3001	1.1158	-0.0352	1
	O,N(15)	-0.2341	1.1943	0.0386	1
	O,N(16)	0.0862	1.2076	0.3734	1
	O,N(17)	-0.2175	1.1937	-0.4739	1
	O,N(18)	0.0869	1.2078	-0.1536	1
	O,N(19)	0.4062	1.195	0.1813	1
	O,N(20)	0.3912	1.1923	-0.305	1

[0139] 根据使用表1的数据分析的结果可知,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  结晶是图1所示的结构, 具有在由Si和O或N的键合构成的四面体连接而成的结构中含有Ca元素的结构。在该结晶中, Eu等成为激活离子的M元素以置换Ca元素的一部分的形式被溶入到结晶中。

[0140] 作为与合成及结构分析后的与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$  结晶具有相同的结晶结构的结晶, 可以是  $\text{A}_2(\text{D}, \text{E})_5\text{X}_9$  结晶、 $\text{A}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  结晶和  $\text{A}_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$  结晶。代表性的A元素是Ca、Ca与Ba的混合、Ca与Sr的混合、或Ca与Ba与Sr的混合。

[0141] 在  $\text{A}_2(\text{D}, \text{E})_5\text{X}_9$  结晶中, 与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  结晶相同的结晶结构中, A能够进入Ca所进入的位置, D和E能够进入Si所进入的位置, X能够进入O和N所进入的位置。由此, 能够在保持结晶结构的状态下, 设为相对于A元素为2, 则D和E总计为5, X总计为9的原子数的比例。其中, 理想的是A、D、E的阳离子和X的阴离子之比满足保持结晶中的电中性的条件。

[0142] 在  $\text{A}_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$  结晶中, 与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  结晶相同的结晶结构中, Si和Al能够进入Si所进入的位置, O和N能够进入N所进入的位置。由此,

[0143] 能够在保持结晶结构的状态下, 设为相对于A元素为2, 则Si和Al总计为5, O和N总计为9的原子数的比例。其中, 理想的是Si/Al之比和O/N之比满足保持结晶中的电中性的条件。

[0144] 本发明的  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  系结晶能够通过X射线衍射或中子衍射来识别。作为表示与本发明所示的  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  系结晶的X射线衍射结果相同的衍射的物质, 有  $\text{A}_2(\text{D}, \text{E})_5\text{X}_9$  所示的结晶。另外, 有在与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  结晶相同的结晶结构中通过构成元素与其他元素置换, 来使晶

格常数或原子位置发生变化的结晶。

[0145] 这里,所谓以其他元素置换构成元素是指,例如 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶中的Ca的一部分或全部由Ca以外的A元素(其中,A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素)、或M元素(M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的一种或两种以上的元素)置换的物质。还有, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶中的Si的一部分或全部由Si以外的D元素(其中,D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素)置换的物质。还有, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶中的O和N的一部分或全部由O、N或氟置换的物质。

[0146] 理想的是这些置换以结晶中的整体的电荷为中性的方式进行置换。这些元素置换的结果为结晶结构未改变的物质是 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶。通过元素的置换,由于荧光体的发光特性、化学稳定性、热稳定性发生变化,因此可以在保持结晶结构的范围内根据用途而适时地选择。

[0147]  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶可以通过以其他元素置换其构成成分、或固溶Eu等激活元素,来使晶格常数发生变化,但结晶结构和原子所具有的位置、和根据其坐标被赋予的原子位置,并未变化到结构原子间的化学键发生断裂的程度。在本发明中,将下述情况定义为相同的结晶结构,而判断是否为 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶:由在Cm的空间群中对X射线衍射或中子衍射的结果进行特沃尔德解析(Rietveld analysis)而求出的晶格常数及由原子坐标计算出的Si-N的化学键的长度(接近原子间距离),与由表1所示的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶的晶格常数及由原子坐标计算出的化学键的长度相比为 $\pm 5\%$ 以内。该判断标准是,通过实验可知,如果在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中,化学键的长度变化超过 $\pm 5\%$ ,则化学键断裂而成为其他结晶,因此将其作为标准。

[0148] 另外,在固容量小的情况下,作为 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶的简便的判断方法,有下面的方法。由对新的物质测量得到的X射线衍射结果计算出的晶格常数、和使用表1的结晶结构数据计算出的衍射的波峰位置( $2\theta$ ),在主要波峰上一致时,则能够特定该结晶结构是相同的。

[0149] 图2是表示由 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ 结晶的结晶结构计算出的使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的粉末X射线衍射图案的图。

[0150] 由于在实际的合成中获得粉末形态的合成物,因此通过将获得的合成物的粉末X射线衍射图案与图2的粉末X射线衍射图案进行比较,能够判断是否获得了 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶的合成物。

[0151] 作为 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶的粉末X射线衍射图案的主要波峰,通过衍射强度较强的10条左右(根据条件,包括3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、或10条以上的条数)进行判断即可。表1在以该含义特定 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶方面是标准,非常重要。此外,也能够使用单斜结晶以外的其他晶系定义 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶的结晶结构的类似的结构,在这种情况下表现为使用不同的空间群、晶格常数及平面指数,但X射线衍射结果(例如,图2)及结晶结构(例如,图1)并未变化。因此,即使是使用有其他晶系的识别方法,识别结果也应该在本质上相同。为此,在本发明中,作为单斜结晶是进行X射线衍射的分析的物质。对于基于表1的物质的识别方法,在后述的实施例中进行具体描述,在此仅做简要说明。

[0152] 在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中,激活M元素可以获得荧光体,其中,M元素为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Tm、Yb的一种或两种以上的元素。根据 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶的组成、激活元素的



种类和量,可使激发波长、发光波长、发光强度等发光特性发生变化,因此根据用途进行选择即可。例如,包含 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物的荧光体,发出蓝色至橙色的荧光。

[0153] 具体地,在A元素为Ca、Ca和Sr的混合或Ca、Sr和Ba的混合、D元素为Si、X元素为N和O的混合、根据需要E元素为Al的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中,固溶有作为M元素的Eu的无机化合物是发出在570nm以上且615nm以下的波长范围具有波峰的黄色至橙色的荧光的荧光体(以下,将发出在570nm以上且615nm以下的波长范围具有波峰的黄色至橙色的荧光的荧光体只称为黄色荧光体)。

[0154] 在A元素为Ca和Ba的混合、D元素为Si、X元素为N和O的混合、根据需要E元素为Al的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中,固溶有作为M元素的Eu的无机化合物是根据Eu的固溶量,发出在450nm以上且490nm以下的波长范围具有波峰的蓝色的荧光的荧光体(以下,将发出在450nm以上且490nm以下的波长范围具有波峰的蓝色的荧光的荧光体只称为蓝色荧光体)、或黄色荧光体。

[0155] 在 $\text{A}_2(\text{D}, \text{E})_5\text{X}_9$ 所示的结晶中,至少在A元素中包含选自Ca、Sr和Ba的至少一种以上的元素、在D元素中包含Si、根据需要在E元素中包含Al、在X元素中包含O和N组成发光强度高。其中,以A元素为Ca、Ca和Ba的混合或Ca和Sr的混合或Ca、Ba和Sr的混合、D元素为Si、E元素为Al、X元素为N和O的组成的 $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$ 结晶、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$ 结晶、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$ 结晶、或 $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{O}, \text{N})_9$ 结晶为基体结晶的荧光体亮度尤其高。

[0156] 具有与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶是由 $\text{Ca}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Ba})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或 $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ )的组成式所表示的结晶,以这些结晶作为基体结晶的荧光体是,发光强度高并且通过改变组成能够控制色调的变化的荧光体。如果x满足 $0 \leq x \leq 4$ ,则由于能够增大发光强度,因此优选。

[0157] Eu作为激活元素M,可以获得尤其是发光强度高的荧光体。

[0158] 在上述结晶中固溶有作为激活元素的Eu的无机化合物,组成式使用参数x和y,并且由

[0159]  $\text{Eu}_y\text{Ca}_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、

[0160]  $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、

[0161]  $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Sr})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或

[0162]  $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$

[0163] 其中,

[0164]  $0 \leq x \leq 4$ 、

[0165]  $0.0001 \leq y \leq 1$

[0166] 所表示的荧光体,在保持稳定的结晶结构的状态下通过改变x和y的参数,在组成范围内,能够改变Eu/Ca的比例、Eu/(Ca+Ba)的比例、Eu/(Ca+Sr)的比例、Eu/(Ca+Ba+Sr)的比例、Si/Al的比例、及N/O的比例。由此,由于能够使激发波长或发光波长连续地变化,因此是容易进行材料设计的荧光体。例如,在 $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 中,y为0.1以上的情况下,由于激发光谱偏移至长波长一侧,因此可以获取蓝色激发黄色荧光体。由此,激发光谱

的波峰波长为400nm以上或440nm以上。

[0167] 在上述组成式中,  $x$  优选满足  $0 \leq x \leq 1$  的条件。由此, 能够增大发光强度。

[0168] 在上述组成式中,  $y$  优选满足  $0.05 \leq y \leq 0.7$  的条件。由此, 能够获得黄色荧光体。 $y$  更优选满足  $0.05 \leq y \leq 0.5$  的条件。由此, 能够获得发光亮度高的黄色荧光体。

[0169] 在上述组成式中的  $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$  中,  $y$  优选满足  $0.1 \leq y \leq 0.5$  的条件。由此, 由于激发光谱的波峰波长为400nm以上, 因此能够获得由使用有蓝色LED等的可见光激发的黄色荧光体。即, 如果  $y$  为0.1以上, 激发光谱偏移至长波长一侧, 波长为400nm以上的可见光作为激发源, 能够获得发光亮度高的黄色荧光体。

[0170] 在上述组成式中,  $y$  优选满足  $0.002 \leq y \leq 0.015$  的条件。由此, 能够获得蓝色荧光体。

[0171] 具有与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶是单斜晶系的结晶尤其稳定, 以此为基体结晶的荧光体发光强度高。

[0172] 具有与  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$  所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶为单斜晶系的结晶, 并且具有空间群  $\text{Cm}$  的对称性, 晶格常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  为:

[0173]  $a = 0.70588 \pm 0.05 \text{nm}$

[0174]  $b = 2.37480 \pm 0.05 \text{nm}$

[0175]  $c = 0.96341 \pm 0.05 \text{nm}$

[0176] 的范围的值, 这样的结晶尤其稳定, 以此为基体结晶的荧光体发光强度高。如果离开该范围, 存在结晶变得不稳定, 并且发光强度降低的情况。

[0177] 上述无机化合物由包括M元素、A元素、D元素、E元素及X元素的组成式  $\text{M}_d\text{A}_e\text{D}_f\text{E}_g\text{X}_h$  (其中, 公式中  $d+e+f+g+h=1$ ) 所表示, 并且参数  $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  满足

[0178]  $0.00001 \leq d \leq 0.05$

[0179]  $0.08 \leq e \leq 0.15$

[0180]  $0.2 \leq f \leq 0.4$

[0181]  $0 \leq g \leq 0.05$

[0182]  $0.45 \leq h \leq 0.65$

[0183] 的条件的荧光体尤其发光强度高。

[0184] 参数  $d$  是激活元素的添加量, 如果少于0.00001, 则发光离子的量不充分而亮度降低。如果多于0.05, 则由于发光离子间的相互作用导致浓度猝灭, 有可能发光强度降低。参数  $e$  是表示Ca等的A元素的组成的参数, 并且如果少于0.08或高于0.15, 则结晶结构变得不稳定且发光强度下降。参数  $f$  是表示Si等的D元素的组成的参数, 并且如果少于0.2或高于0.4, 则结晶结构变得不稳定且发光强度下降。参数  $g$  是表示Al等的E元素的组成的参数, 并且如果高于0.05, 则结晶结构变得不稳定且发光强度下降。参数  $h$  是表示O、N、F等的X元素的组成的参数, 并且如果少于0.45或高于0.65, 则结晶结构变得不稳定且发光强度下降。X元素是阴离子, 以与A、M、D、E元素的阳离子保持中性的电荷的方式, 决定X元素的比例的组成。

[0185] 另外, 参数  $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  满足

[0186]  $d+e = (2/16) + 0.05$

[0187]  $f+g = (5/16) + 0.05$

[0188]  $h = (9/16) + 0.05$

[0189] 的条件的无机化合物, 结晶结构稳定且发光强度尤其高。尤其是满足

[0190]  $d+e = 2/16$

[0191]  $f+g = 5/16$

[0192]  $h = 9/16$

[0193] 的条件的无机化合物, 即, 具有  $(M, A)_2(D, E)_5X_9$  的组成的结晶, 结晶结构尤其稳定且发光强度尤其高。

[0194] 另外, 参数  $f, g$  满足

[0195]  $4/5 \leq f/(f+g) \leq 5/5$

[0196] 的条件的无机化合物, 结晶结构稳定且发光强度高。

[0197] 在上述组成式中,  $X$  元素包含  $N$  和  $O$ , 由组成式  $M_dA_eD_fE_gO_{h_1}N_{h_2}$  (其中, 公式中  $d+e+f+g+h_1+h_2=1$ 、及  $h_1+h_2=h$ ) 所表示, 并且满足  $2/9 < h_1/(h_1+h_2) < 5/9$

[0198] 的条件的无机化合物, 结晶结构稳定且发光强度高。

[0199] 在上述组成式中, 作为激活元素的  $M$  元素至少包含  $Eu$  的荧光体, 是在本发明中发光强度尤其高的荧光体, 可以在特定的组成中获得蓝色荧光体或黄色荧光体。尤其是  $A$  元素为  $Ca$  单体、 $Ca$  和  $Sr$  的组合、或  $Ca, Sr$  和  $Ba$  的组合、 $M$  元素为  $Eu$  的情况下, 可以获得黄色荧光体。此外,  $A$  元素为  $Ca$  和  $Ba$  的组合、 $M$  元素为  $Eu$  的情况下, 在  $Eu$  的固容量多的组成中, 可以获得由波长  $400nm$  以上的可见光激发进行高亮度发光的黄色荧光体。

[0200] 例如,  $M$  元素为  $Eu$ 、参数  $d$  满足  $0.003 \leq d \leq 0.04$  的条件的无机化合物, 成为发出在  $570nm$  以上且  $615nm$  以下的波长上具有波峰的黄色至橙色的荧光的荧光体。参数  $d$  更优选满足  $d \leq 0.035$  的条件的无机化合物, 成为进行高亮度发光的黄色荧光体。

[0201] 例如,  $M$  元素为  $Eu$ 、 $A$  元素为  $Ca$  和  $Ba$  的组合、参数  $d$  满足  $0.006 \leq d \leq 0.035$  的条件的无机化合物, 成为由波长  $400nm$  以上的可见光激发进行高亮度发光的黄色荧光体。此外, 也可以是参数  $d$  满足  $0.00625 \leq d \leq 0.03125$  的条件的无机化合物。

[0202] 例如,  $M$  元素为  $Eu$ 、 $A$  元素为  $Ca$  和  $Ba$  的组合、参数  $d$  满足  $0.0001 \leq d \leq 0.001$  的条件的无机化合物, 发出在  $450nm$  以上且  $490nm$  以下的波长上具有波峰的蓝色的荧光。

[0203] 在上述组成式中,  $A$  元素至少包含选自  $Ca, Ba$  和  $Sr$  的至少一种以上的元素,  $D$  元素至少包含  $Si$ ,  $X$  元素至少包含  $O$  和  $N$  的无机化合物, 结晶结构稳定且发光强度高。另外,  $E$  元素包含  $Al$  的无机化合物, 尤其发光强度高。

[0204] 无机化合物是平均粒径为  $0.1\mu m$  以上且  $20\mu m$  以下的单晶颗粒或单晶的聚集体的荧光体发光效率高, 并且安装在  $LED$  上时操作性良好, 因此优选将粒径控制在该范围内。

[0205] 无机化合物所含有的  $Fe, Co$  及  $Ni$  杂质元素可能使发光强度降低。通过使荧光体中的这样的元素的总计为  $500ppm$  以下, 从而使发光强度降低的影响变小。

[0206] 作为本发明的一个实施方式, 本发明的荧光体是包含以上述的  $Ca_2Si_5O_3N_6$  系结晶为基体结晶并在该结晶中固溶有激活离子  $M$  的无机化合物、和与该无机化合物不同的其他结晶相或非晶相的混合物, 并且无机化合物的含量为  $20$  质量% 以上的荧光体。在利用  $Ca_2Si_5O_3N_6$  系结晶的荧光体单体不能获得目标特性时或附加导电性等功能时, 可以使用本实施方式。 $Ca_2Si_5O_3N_6$  系结晶的含量可以根据目标特性进行调整, 但含量为不足  $20$  质量% 时, 发光强度有可能降低。因此优选该质量% 以上的物质作为上述无机化合物的主成分。

[0207] 由于电子束激发的用途等荧光体需要导电性时,可以添加具有导电性的无机物质来作为其他结晶相或非晶相。

[0208] 具有导电性的无机物质,可以举出包含选自Zn、Al、Ga、In、Sn的一种或两种以上的元素的氧化物、氮氧化物、氮化物、或这些的混合物。具体地,有氧化锌、氮化铝、氮化铟、氧化锡等。

[0209] 在利用Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>系结晶的荧光体单体不能获得目标的发光光谱时,可以添加第二种的其他的荧光体。其他的荧光体,可以举出BAM荧光体、β-塞隆荧光体、α-塞隆荧光体、(Sr,Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>荧光体、CaAlSiN<sub>3</sub>荧光体、(Ca,Sr)AlSiN<sub>3</sub>荧光体等。另外,作为其他结晶相或非晶相,可以使用与上述的本发明的无机化合物不同的无机荧光体。

[0210] 作为本发明的一个实施方式,是通过照射激发源,在450nm至615nm范围的波长上具有波峰的荧光体。例如,激活Eu的Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>系结晶的荧光体,通过调整组成,在该范围具有发光波峰。

[0211] 作为本发明的一个实施方式,是通过激发源为具有100nm以上且450nm以下的波长的真空紫外线、紫外线或可见光、电子束或X射线而进行发光的荧光体。通过使用这些激发源,能够更有效地发光。

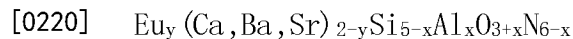
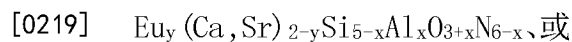
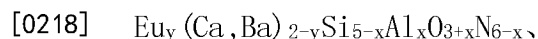
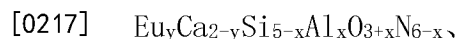
[0212] 作为本发明的一个实施方式,是包含在Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶、或具有与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶中固溶有Eu的无机化合物的荧光体。通过调整组成,如果照射波长为290nm至500nm的光,则发出波长为450nm以上且615nm以下的蓝色至橙色的荧光,因此可以用作白色LED等的蓝色至橙色发光的用途。

[0213] 作为本发明的一个实施方式,是照射激发源时发出的光的颜色是CIE1931色度坐标上的(x,y)的值,并且满足

$$[0214] \quad 0 \leq x \leq 0.7$$

$$[0215] \quad 0 \leq y \leq 0.9$$

[0216] 的范围的荧光体。例如,通过调整至以



[0221] 其中,

$$[0222] \quad 0 \leq x \leq 4,$$

$$[0223] \quad 0.0001 \leq y \leq 1$$

[0224] 所示的组成,可以获得发出该范围的色度坐标上的颜色的荧光体。可以用作白色LED等的蓝色至橙色发光的用途。

[0225] 这样得到的本发明的荧光体的特征在于:具有电子束、X射线、及从紫外线至可见光的幅度较宽的激发范围,在特定的组成中呈现450nm以上且615nm以下的蓝色至橙色,并且发光波长或发光幅度能够调节。通过这样的发光特性,本发明的荧光体适合于照明器具、图像显示装置、颜料、紫外线吸收剂。本发明的荧光体还具有即使暴露在高温下也不会劣化因而耐热性优异、在氧化气氛环境及水分环境下的长期的稳定性优异的优点,因此能够提供耐久性优异的制品。

[0226] 这样的本发明的荧光体的制备方法不做特别限定,例如,能够通过进行灼烧,即在含有氮气的惰性气氛环境中,在1200℃以上且2200℃以下的温度范围内,对能够构成以 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶为基体结晶并在该结晶中固溶有激活离子M的无机化合物的金属化合物的混合物进行灼烧而获得。本发明的主结晶为单斜晶系且属于空间群 $C_m$ ,但是通过灼烧温度等的合成条件,存在混入具有与此不同的结晶系或空间群的结晶的情况。但是,在这种情况下,由于发光特性的变化微小,因此能够用作高亮度荧光体。

[0227] 作为起始原料,例如金属化合物的混合物,可以使用含有M的化合物、含有A的化合物、含有D的化合物、含有X的化合物、根据需要含有E的化合物(其中,M为选自Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Yb的一种或两种以上的元素;A为选自Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素;D为选自Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf的一种或两种以上的元素;E为选自B、Al、Ga、In、Sc、Y、La的一种或两种以上的元素;X为选自O、N、F的一种或两种以上的元素)。

[0228] 作为起始原料,含有M的化合物是选自含有M的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物;含有A的化合物是选自含有A的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物;含有D的化合物是选自含有D的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物;含有E的化合物是选自含有E的金属、硅化物、氧化物、碳酸盐、氮化物、氮氧化物、氯化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,由于原料容易得到并且稳定性优异,因此优选使用。含有X的化合物是选自氧化物、氮化物、氮氧化物、氟化物、或氟氧化物的单体或两种以上的混合物,由于原料容易得到并且稳定性优异,因此优选使用。

[0229] 在制备激活Eu的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶的荧光体时,使用至少含有铕的氮化物或氧化物、和选自钙、钡及锶的至少一种元素的氮化物、氧化物或碳酸盐、及氧化硅或氮化硅的起始原料,由于灼烧时反应容易进行,因此优选使用。

[0230] 从灼烧温度为高温,并且灼烧气氛环境为含有氮的惰性气氛环境的方面考虑,用作灼烧的灼烧炉优选使用金属电阻加热方式或石墨电阻加热方式,并且采用碳作为灼烧炉的高温部的材料的电炉。

[0231] 在含有氮的惰性气氛环境为0.1MPa以上且100MPa以下的压力范围,由于可以抑制作为起始原料或产物的氮化物或氮氧化物的热分解,因此优选。含有氮的惰性气氛环境优选为氮气气氛环境。灼烧气氛环境中的氧分压为0.0001%以下时,由于可以抑制作为起始原料或产物的氮化物或氮氧化物的氧化反应,因此优选0.0001%以下。

[0232] 另外,灼烧时间根据灼烧温度而不同,通常为大致1~10小时。

[0233] 以粉末体或凝聚体形状来制备荧光体时,可以采用在将粉末体或凝聚体形状的金属化合物的混合物保持为松密度为40%以下的填充率的状态下,填充到容器后进行灼烧的方法。通过保持松密度为40%以下的填充率,能够使颗粒彼此间牢固地粘结。这里,所谓相对松密度是,填充到容器的粉末体的质量除以容器的容积所得到的值(松密度)与粉末体物质的真密度之比。除非事先说明,在本发明中,相对松密度只称为松密度。

[0234] 作为灼烧金属化合物的混合物时保持混合物的容器,可以使用各种耐热性材料,从对于本发明所使用的金属氮化物的材质劣化的不良影响较低的方面考虑,适于使用学术杂志Journal of the American Ceramic Society的2002年85卷5期1229页至1234页所记

载的、涂敷有用作 $\alpha$ -塞隆的合成的氮化硼的坩埚之类的涂敷有氮化硼的容器或氮化硼烧结体等氮化硼制的容器。如果在这种条件下进行灼烧,则硼或氮化硼会从容器混入制品中,如果是少量,则发光特性不会降低因此影响小。进而,通过添加少量的氮化硼,存在使制品的耐久性得到提高的情况,因此根据情况有时会优选。

[0235] 以粉末体或凝聚体形状来制备荧光体时,如果金属化合物的混合物的形状为粉末体颗粒或凝聚体,并且这些的平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 以下,则由于反应性和操作性优异,因此优选。

[0236] 作为使颗粒或凝聚体的平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 以下的方法,如果使用喷雾干燥机、筛析或气流分级,则作业效率和操作性优异,因此优选。

[0237] 以粉末体或凝聚体形状来制备荧光体时,不采用热压法,而优选采用常压烧结法或气压烧结法等不从外部机械性地施压的烧结方法。

[0238] 由于发光强度高,因此荧光体粉末的平均粒径优选为以标准体积的中值粒径( $d_{50}$ )计为 $50\text{nm}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。标准体积的中值粒径的测定,例如可以通过Micro-track或激光散射法来测定。通过使用选自粉碎、分级、氧化处理的一种至多种的方法,可以将通过灼烧而合成的荧光体粉末的平均粒径粒度调整至 $50\text{nm}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0239] 通过对灼烧后的荧光体粉末、或粉碎处理后的荧光体粉末、或粒度调整后的荧光体粉末,在 $1000^\circ\text{C}$ 以上且灼烧温度以下的温度下进行热处理,存在使粉末中所含有的缺陷或由粉碎引起的损伤得到修复的情况。缺陷或损伤有时会成为发光强度下降的主要原因,通过热处理使发光强度得到修复。

[0240] 在为了合成荧光体而进行灼烧时,可以添加在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物而进行灼烧。这样的形成液相的无机化合物可以作为助熔剂发挥作用,并促进反应或颗粒成长,从而获得稳定的结晶,并存在由此使发光强度得到提高的情况。

[0241] 在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物,是选自Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba的一种或两种以上的元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物、或磷酸盐中的一种或两种以上的混合物。由于这些无机化合物的熔点各不相同,因此可以根据合成温度分开使用。

[0242] 另外,通过灼烧后在溶剂中清洗,使在灼烧温度以下的温度下形成液相的无机化合物的含量降低,从而存在使荧光体的发光强度变高的情况。

[0243] 在将本发明的荧光体用于发光装置等用途时,优选以使其分散在液体介质中的形态来使用。此外,也能够作为含有本发明的荧光体的荧光体混合物来使用。对于本发明的荧光体分散在液体介质中而形成的物质,称为荧光体含有组成物。

[0244] 作为能够在本发明的荧光体含有组成物中使用的液体介质,只要在所期望的使用条件下显示液状的性质,并且使本发明的荧光体适当地分散,同时不产生不适反应等即可,能够根据目的等选择任意的液体介质。作为液体介质的例子,可以举出:固化前的加成反应型硅酮树脂、缩合反应型硅酮树脂、变性硅酮树脂、环氧树脂、乙烯聚合物类树脂、聚乙烯类树脂、聚丙烯类树脂、聚酯类树脂等。这些液体介质可以单独使用一种,也可以将两种以上以任意组合及任意比例同时使用。

[0245] 液体介质的用量可以根据用途等适当调整,但通常地,相对于本发明的荧光体的液体介质的重量比通常为3重量%以上,优选为5重量%以上,此外,通常为30重量%以下,优选为15重量%以下。

[0246] 此外,本发明的荧光体含有组成物,在本发明的荧光体及液体介质以外,还可以根据其用途等,含有其他的任意成分。作为其他的任意成分,可以举出:扩散剂、增粘剂、增量剂、干扰剂等。具体地,可以举出微粉硅胶等的二氧化硅类微粉、氧化铝等。

[0247] 本发明的发光装置,至少包括发光体或发光光源、和荧光体,荧光体至少包括上述的本发明的荧光体。

[0248] 作为发光体或发光光源,有LED发光器具、激光二极管发光器具、半导体激光、有机EL发光器具、荧光灯等。LED发光装置能够使用本发明的荧光体,通过日本专利特开平5-152609、特开平7-99345、第2927279号特许公报等所记载的公知的方法来制造。这种情况下,较为理想的是发出330nm~500nm的波长的光的发光体或发光光源,尤其优选为330nm~420nm的紫外(或紫)LED发光元件、或420nm~500nm的蓝色LED发光元件。作为这些LED发光元件,有由GaN或InGaN等的氮化物半导体构成的元件,通过调整组成,能够成为发出规定的波长的光的发光光源。

[0249] 作为本发明的发光装置,有包含本发明的荧光体的白色发光二极管、包含多个白色发光二极管的照明器具、或液晶面板用背光光源等。

[0250] 在这样的发光装置中,除本发明的荧光体以外,还可以包含选自激活Eu的 $\beta$ -塞隆绿色荧光体、激活Eu的 $\alpha$ -塞隆黄色荧光体、激活Eu的 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 橙色荧光体、激活Eu的(Ca, Sr)AlSiN<sub>3</sub>橙色荧光体、以及激活Eu的CaAlSiN<sub>3</sub>红色荧光体的一种或两种以上的荧光体。作为上述以外的黄色荧光体,也可以使用例如:YAG:Ce、(Ca, Sr, Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu等。

[0251] 作为本发明的发光装置的一个方式,有如下的发光装置:发光体或发光光源发出波峰波长为280nm~500nm的紫外光或可见光,并通过混合本发明的荧光体发出的蓝色至橙色光、和本发明的其他荧光体发出的450nm以上的波长的光,而发出白色光或白色光以外的光。

[0252] 作为本发明的发光装置的一个方式,除本发明的荧光体以外,还可以包含由发光体或发光光源发出波峰波长为420nm~500nm以下的光的蓝色荧光体。作为这样的蓝色荧光体,有AlN:(Eu, Si)、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、SrSi<sub>9</sub>Al<sub>19</sub>ON<sub>31</sub>:Eu、LaSi<sub>9</sub>Al<sub>19</sub>N<sub>32</sub>:Eu、 $\alpha$ -塞隆:Ce、JEM:Ce等。

[0253] 作为本发明的发光装置的一个方式,除本发明的荧光体以外,还可以包含由发光体或发光光源发出波峰波长为500nm以上且550nm以下的光的绿色荧光体。作为这样的绿色荧光体,例如有 $\beta$ -塞隆:Eu、(Ba, Sr, Ca, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:Eu、(Ca, Sr, Ba)Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu等。

[0254] 作为本发明的发光装置的一个方式,除本发明的荧光体以外,还可以包含由发光体或发光光源发出波峰波长为550nm以上且600nm以下的光的黄色荧光体。作为这样的黄色荧光体,有YAG:Ce、 $\alpha$ -塞隆:Eu、CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce、La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>:Ce等。

[0255] 作为本发明的发光装置的一个方式,除本发明的荧光体以外,还可以包含由发光体或发光光源发出波峰波长为600nm以上且700nm以下的光的红色荧光体。作为这样的红色荧光体,有CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu、(Ca, Sr)AlSiN<sub>3</sub>:Eu、Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu、Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu等。

[0256] 作为本发明的发光装置的一个方式,如果使用由发光体或发光光源发出320nm~450nm的波长的光的LED,则发光效率高,因此能够构成高效率的发光装置。

[0257] 另外,上述的发光装置的方式为例示,除本发明的荧光体以外,将蓝色荧光体、绿色荧光体、黄色荧光体或红色荧光体适当地组合,能够发出所期望的色调的白色光即可。

[0258] 本发明的图像显示装置至少包括激发源和荧光体,荧光体至少包括上述的本发明的荧光体。

[0259] 作为图像显示装置,有荧光显示管(VFD)、场发射显示器(FED)、等离子显示器面板(PDP)、阴极射线管(CRT)、液晶显示器(LCD)等。可以确认本发明的荧光体由100nm~190nm的真空紫外线、190nm~380nm的紫外线、电子束等的激发而发光,通过这些激发源和本发明的荧光体的组合,能够构成上述的图像显示装置。

[0260] 包含具有特定的化学组成的无机化合物为主成分的本发明的荧光体,由于具有白色或黄色的物体色,因此能够作为颜料或荧光颜料使用。即,如果对本发明的荧光体照射太阳光或荧光灯等的照明,则可以观察白色或黄色的物体色,从其显色良好、并且长时间不会劣化的方面考虑,本发明的荧光体适于无机颜料。为此,如果用于涂料、油墨、颜料、釉药、或添加到塑料制品中的着色剂等,能够长时间地高度地维持良好的显色。

[0261] 本发明的荧光体,由于吸收紫外线,因此也适合作为紫外线吸收剂。为此,如果用作涂料、或涂敷在塑料制品的表面、或捏和至塑料制品的内部,则紫外线的阻断效果较高,能够有效地保护制品以免因紫外线劣化。

[0262] 实施例

[0263] 通过以下所示的实施例对本发明进一步地详细说明,但其只是为了帮助更容易地理解本发明而公开的,本发明并不局限于这些实施例。

[0264] [合成中所使用的原料]

[0265] 合成中所使用的原料粉末是,比表面积为 $11.2\text{m}^2/\text{g}$ 的粒度的、氧含量为1.29重量%、 $\alpha$ 型含量为95%的氮化硅粉末(宇部兴产株式会社制造的SN-E10等级)、二氧化硅粉末( $\text{SiO}_2$ 、高纯度化学研究所制造)、比表面积为 $13.2\text{m}^2/\text{g}$ 的粒度的氧化铝粉末(大明化学工业制造的Diamicron)、氧化钙(高纯度化学制造)、氧化锶(高纯度化学制造)、氧化钡(高纯度化学制造)、氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、纯度99.9%、信越化学工业株式会社制造)。 $[\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ 结晶的合成和结构分析]

[0266] 将氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、氮化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{CaO}$ )及氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )以阳离子比为Ca:Eu:Si=13.84:2.16:40的比例,设计混合组成。称量这些原料为上述的混合组成,使用氮化硅烧结体制的杵和研钵,进行5分钟的混合。接着,将得到的混合粉末填充至氮化硼烧结体制的坩埚。混合粉末(粉末体)的松密度约为33%。

[0267] 将填充有混合粉末的坩埚安装在石墨电阻加热方式的电炉上。灼烧的操作如下:首先,通过扩散泵将灼烧气氛环境设为 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 以下压力的真空,并以每小时 $500^\circ\text{C}$ 的速度从室温加热至 $800^\circ\text{C}$ ,在 $800^\circ\text{C}$ 下导入纯度为99.999体积%的氮,而使炉内的压力为1MPa,并以每小时 $500^\circ\text{C}$ 的速度升温至 $1700^\circ\text{C}$ ,在该温度下保持2小时。用光学显微镜观察合成物,将结果表示在图3中。

[0268] 图3是表示合成物的照片的图。

[0269] 图3表示从合成物中提取的结晶颗粒。结晶颗粒的大小为 $55\mu\text{m} \times 13\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ 。

[0270] 使用具备能量分散型元素分析仪(EDS、Bruker AXS公司制造的QUANTAX)的扫描型电子显微镜(SEM、日立高新技术公司制造的SU1510),对结晶颗粒中含有的元素进行分析。其结果是,可以确认存在Ca、Eu、Si、O、N元素,并且测量得到Ca、Eu、Si的含有原子数的比例为13.84:2.16:40。



[0271] 接着,用有机类粘结剂将该结晶固定在玻璃纤维的前端。使用带 $\text{MoK}\alpha$ 射线的旋转对阴极的单晶X射线衍射装置(Bruker AXS公司制造的SMART APEXII Ultra),在X射线的输出为50kV50mA的条件下对其进行X射线衍射测定,可以确认该结晶颗粒是单晶。

[0272] 接着,使用单晶结构分析软件(Bruker AXS公司制造的APEX2),从X射线衍射测定结果求出结晶结构。将得到的结晶结构表示在表1中,将结晶结构的图表示在图1中。表1中记述有结晶系、空间群、晶格常数、原子的种类和原子位置,使用该数据,能够决定单位晶格的形状及大小以及其中的原子的排列。另外,氧和氮以某比例进入相同的原子位置,在作为整体平均化时而成为该结晶的组成比例。

[0273] 该结晶属于单斜晶系(monoclinic),且属于 $\text{Cm}$ 空间群(International Tables for Crystallography的8号空间群),晶格常数 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 为 $a=0.70588\text{nm}$ 、 $b=2.37480\text{nm}$ 、 $c=0.96341\text{nm}$ 、角度 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 为 $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=109.038^\circ$ 、 $\gamma=90^\circ$ 。此外,原子位置如表1所示。此外,在通常的塞隆系结晶中,氧和氮能够进入X所进入的位置,但由于Ca为+2元、Si为+4元,因此如果知道原子位置与Ca和Si的比例,则可以从结晶的电中性条件求出占据(O、N)位置的O和N比例。从EDS的测定值的Ca:Eu:Si的比例和结晶结构数据求出的该结晶的组成是 $\text{Ca}_{1.73}\text{Eu}_{0.27}\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ (即,是固溶有 $\text{Eu}^{2+}$ 的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶)。

[0274] 另外,起始原料组成与结晶组成不同的情况下,是由于生成了 $\text{Ca}_{1.73}\text{Eu}_{0.27}\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 以外的组成物作为少量的第二相,但本测定由于使用单晶,因此分析结果表示纯粹的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6:\text{Eu}^{2+}$ 结晶的结晶结构。

[0275] 进行类似组成的研究可知, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶在保持结晶结构的状态下,能够以Ba或Sr置换Ca的一部分或全部。即, $\text{A}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ (A为选自Ca、Ba及Sr的一种或两种或混合的元素)结晶具有与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶相同的结晶结构。另外,能够以Al置换Si的一部分、以氧置换N的一部分,可以确认该结晶是具有与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶相同的结晶结构的结晶群组中的一个组成。此外,也可以由电中性的条件记述由 $\text{Ca}_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca},\text{Ba})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或 $(\text{Ca},\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ )所示的组成。

[0276] 从结晶结构数据可以确认该结晶是至今未被记载的新的物质。由结晶结构数据计算出的粉末X射线衍射图案表示在图2中。今后,如果进行合成物的X射线衍射测定,并且测定出的粉末图案与图2相同,则能够判断为生成图1的 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶。另外,保持 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶的结晶结构不变而使晶格常数等发生变化时,根据通过粉末X射线衍射测定而得到的晶格常数的值和由表1的结晶结构数据,能够通过计算得到粉末X射线衍射图案,因此通过与计算图案比较,能够判断生成 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶。这里,所谓「测定出的粉末X射线衍射图案与图2相同」是指,粉末X射线衍射的主要波峰的波峰位置(2 $\theta$ )一致或实质上一致。

[0277] 对该结晶照射黑光,确认发出黄色至橙色的光。

[0278] [荧光体实施例及比较例:例1至例67]

[0279] 按照表2及表3所示的设计组成,称量原料以成为表4的混合组成(质量比)。根据使用原料的种类而产生组成不同,即表2及表3的设计组成与表4的混合组成不同的情况下,以金属离子量一致的方式决定混合组成。作为生成的荧光体整体,存在与设想的结晶的结晶组成的组成不一致的成分时,是生成物(荧光体)中混入有第二相,但由于其量微小,对荧光体的性能的影响小。因此,由于生成的荧光体包含单晶颗粒(也可以包含固溶有固溶元素的基体结晶),因此可以包括在本发明的荧光体中。使用氮化硅烧结体制的杵和研钵,对称量

的原料粉末进行5分钟的混合。然后,将得到的混合粉末填充至氮化硼制的坩埚。粉末体的松密度约为20%至30%。

[0280] 将填充有混合粉末的坩埚安装在石墨电阻加热方式的电炉上。灼烧的操作如下:首先,通过扩散泵将灼烧气氛环境设为 $1 \times 10^{-1}$ Pa以下压力的真空,并以每小时500℃的速度从室温加热至800℃,在800℃下导入纯度为99.999体积%的氮,而使炉内的压力为1MPa,并以每小时500℃的速度升温至表5所示的设定温度,在该温度下保持4小时。

[0281] 表2. 实施例及比较例中的设计组成(原子比)

[0282] [表2]

[0283]

例子		M 元素		A 元素			E 元素	D 元素	X 元素	
				Ca	Ba	Sr	Al	Si	O	N
比较例	1			2				5	3	6
实施例	2	Eu	0.0025	1.875	0.125			5	3	6
实施例	3	Eu	0.0025	1.75	0.25			5	3	6
实施例	4	Eu	0.0025	1.625	0.375			5	3	6
实施例	5	Eu	0.0025	1.5	0.5			5	3	6
实施例	6	Eu	0.0063	1.61875	0.375			5	3	6
实施例	7	Eu	0.0125	1.6125	0.375			5	3	6
实施例	8	Eu	0.0025	1.6225	0.375			5	3	6
实施例	9	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.125	4.875	3.125	5.875
实施例	10	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.25	4.75	3.25	5.75
实施例	11	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.5	4.5	3.5	5.5
实施例	12	Eu	0.0025	1.875	0.125			5	3	6
实施例	13	Eu	0.0025	1.75	0.25			5	3	6
实施例	14	Eu	0.0025	1.625	0.375			5	3	6
实施例	15	Eu	0.0025	1.5	0.5			5	3	6
实施例	16	Eu	0.0063	1.61875	0.375			5	3	6
实施例	17	Eu	0.0125	1.6125	0.375			5	3	6
实施例	18	Eu	0.0025	1.6225	0.375			5	3	6
实施例	19	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.125	4.875	3.125	5.875
实施例	20	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.25	4.75	3.25	5.75

[0284]

实施例	21	Eu	0.0025	1.6225	0.375		0.5	4.5	3.5	5.5
实施例	22	Eu	0.0625	1.5625	0.375			5	3	6
实施例	23	Eu	0.1250	1.5	0.375			5	3	6
实施例	24			1.5	0.5			5	3	6
实施例	25	Eu	0.0500	1.5	0.45			5	3	6
实施例	26	Eu	0.1000	1.5	0.4			5	3	6
实施例	27	Eu	0.1500	1.5	0.35			5	3	6
实施例	28	Eu		1.5	0.5			5	3	6
实施例	29	Eu	0.0500	1.5	0.45			5	3	6
实施例	30	Eu	0.0625	1.5625	0.375			5	3	6
实施例	31	Eu	0.1000	1.5	0.4			5	3	6
实施例	32	Eu	0.1500	1.5	0.35			5	3	6
实施例	33	Eu	0.3000	1.5	0.2			5	3	6
实施例	34	Eu	0.5000	1.4	0.1			5	3	6
实施例	35	Eu	0.4600	1.54				5	3	6
实施例	36	Eu	0.5000	1.5				5	3	6
实施例	37	Eu	0.6000	1.4				5	3	6
实施例	38			1.5		0.5		5	3	6
实施例	39	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	40	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	41	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	42	Eu	0.5000	1.4		0.1		5	3	6
实施例	43			1.5		0.5		5	3	6
实施例	44	Eu	0.0500	1.5		0.45		5	3	6
实施例	45	Eu	0.1000	1.5		0.4		5	3	6
实施例	46	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	47	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	48	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	49	Eu	0.1500	1.5		0.35		5	3	6
实施例	50	Eu	0.3000	1.5		0.2		5	3	6
实施例	51	Eu	0.4000	1.5		0.1		5	3	6
实施例	52	Eu	0.1000	1.5	0.35	0.05		5	3	6
实施例	53	Eu	0.1000	1.5	0.3	0.1		5	3	6
实施例	54	Eu	0.1000	1.5	0.2	0.2		5	3	6
实施例	55	Eu	0.1500	1.5	0.3	0.05		5	3	6
实施例	56	Eu	0.1500	1.5	0.25	0.1		5	3	6
实施例	57	Eu	0.1500	1.5	0.15	0.2		5	3	6
实施例	58	Eu	0.1000	1.5	0.35	0.05		5	3	6
实施例	59	Eu	0.1000	1.5	0.3	0.1		5	3	6
实施例	60	Eu	0.1000	1.5	0.2	0.2		5	3	6
实施例	61	Eu	0.1500	1.5	0.3	0.05		5	3	6
实施例	62	Eu	0.1500	1.5	0.25	0.1		5	3	6
实施例	63	Eu	0.1500	1.5	0.15	0.2		5	3	6

[0285]

实施例	64	Eu	0.1000	1.5		0.4	0.25	4.75	3.25	5.75
实施例	65	Eu	0.1000	1.5		0.4	0.5	4.5	3.5	5.5
实施例	66	Eu	0.1000	1.5		0.4	0.25	4.75	3.25	5.75
实施例	67	Eu	0.1000	1.5		0.4	0.5	4.5	3.5	5.5

[0286] 表3. 实施例及比较例中的设计组成 (参数)

[0287] [表3]

[0288]

例子	M 元素(d)			A 元素(e)			E 元素(g)	D 元素(f)	X 元素(h)	
				Ca	Ba	Sr	Al	Si	O	N
比较例	1			0.125				0.3125	0.1875	0.375
实施例	2	Eu	0.000156	0.117169	0.007811			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	3	Eu	0.000156	0.109358	0.015623			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	4	Eu	0.000156	0.101547	0.023434			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	5	Eu	0.000156	0.093735	0.031245			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	6	Eu	0.000156	0.101172	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	7	Eu	0.000391	0.100781	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	8	Eu	0.000781	0.101406	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	9	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.007813	0.304688	0.195313	0.367188
实施例	10	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.015625	0.296875	0.203125	0.359375
实施例	11	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.03125	0.28125	0.21875	0.34375
实施例	12	Eu	0.000156	0.117169	0.007811			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	13	Eu	0.000156	0.109358	0.015623			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	14	Eu	0.000156	0.101547	0.023434			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	15	Eu	0.000156	0.093735	0.031245			0.312451	0.187471	0.374941
实施例	16	Eu	0.000391	0.101172	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	17	Eu	0.000781	0.100781	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	18	Eu	0.000156	0.101406	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	19	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.007813	0.304688	0.195313	0.367188
实施例	20	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.015625	0.296875	0.203125	0.359375
实施例	21	Eu	0.000156	0.101406	0.023438		0.03125	0.28125	0.21875	0.34375
实施例	22	Eu	0.003906	0.097656	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	23	Eu	0.007813	0.09375	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	24			0.09375	0.03125			0.3125	0.1875	0.375
实施例	25	Eu	0.003125	0.09375	0.028125			0.3125	0.1875	0.375
实施例	26	Eu	0.00625	0.09375	0.025			0.3125	0.1875	0.375
实施例	27	Eu	0.009375	0.09375	0.021875			0.3125	0.195313	0.367188
实施例	28			0.09375	0.03125			0.3125	0.203125	0.359375
实施例	29	Eu	0.003125	0.09375	0.028125			0.3125	0.21875	0.34375
实施例	30	Eu	0.003906	0.097656	0.023438			0.3125	0.1875	0.375
实施例	31	Eu	0.00625	0.09375	0.025			0.3125	0.1875	0.375
实施例	32	Eu	0.009375	0.09375	0.021875			0.3125	0.1875	0.375

[0289]

实施例	33	Eu	0.01875	0.09375	0.0125			0.3125	0.1875	0.375
实施例	34	Eu	0.03125	0.0875	0.00625			0.3125	0.1875	0.375
实施例	35	Eu	0.02875	0.09625				0.3125	0.1875	0.375
实施例	36	Eu	0.03125	0.09375				0.3125	0.1875	0.375
实施例	37	Eu	0.0375	0.0875				0.3125	0.1875	0.375
实施例	38			0.09375		0.03125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	39	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	40	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	41	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	42	Eu	0.03125	0.0875		0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	43			0.09375		0.03125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	44	Eu	0.003125	0.09375		0.028125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	45	Eu	0.00625	0.09375		0.025		0.3125	0.1875	0.375
实施例	46	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	47	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	48	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	49	Eu	0.009375	0.09375		0.021875		0.3125	0.1875	0.375
实施例	50	Eu	0.01875	0.09375		0.0125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	51	Eu	0.025	0.09375		0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	52	Eu	0.00625	0.09375	0.021875	0.003125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	53	Eu	0.00625	0.09375	0.01875	0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	54	Eu	0.00625	0.09375	0.0125	0.0125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	55	Eu	0.009375	0.09375	0.01875	0.003125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	56	Eu	0.009375	0.09375	0.015625	0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	57	Eu	0.009375	0.09375	0.009375	0.0125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	58	Eu	0.00625	0.09375	0.021875	0.003125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	59	Eu	0.00625	0.09375	0.01875	0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	60	Eu	0.00625	0.09375	0.0125	0.0125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	61	Eu	0.009375	0.09375	0.01875	0.003125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	62	Eu	0.009375	0.09375	0.015625	0.00625		0.3125	0.1875	0.375
实施例	63	Eu	0.009375	0.09375	0.009375	0.0125		0.3125	0.1875	0.375
实施例	64	Eu	0.00625	0.09375		0.025	0.015625	0.296875	0.203125	0.359375
实施例	65	Eu	0.00625	0.09375		0.025	0.03125	0.28125	0.21875	0.34375
实施例	66	Eu	0.00625	0.09375		0.025	0.015625	0.296875	0.203125	0.359375
实施例	67	Eu	0.00625	0.09375		0.025	0.03125	0.28125	0.21875	0.34375

[0290] 表4. 实施例及比较例中的原料混合组成(质量比)

[0291] [表4]

[0292]

例子		原料混合组成(质量比)						
		Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	BaO	SrO	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
比较例	1	52.06	16.72		31.22			
实施例	2	57.64	8.20		28.80	5.25		0.12

[0293]

实施例	3	55.79	7.93		26.01	10.16		0.12
实施例	4	54.05	7.68		23.40	14.76		0.11
实施例	5	52.41	7.45		20.95	19.09		0.11
实施例	6	54.00	7.68		23.29	14.75		0.28
实施例	7	53.92	7.64		23.16	14.72		0.56
实施例	8	54.05	7.71		23.37	14.77		0.11
实施例	9	52.91	7.22	1.64	23.36	14.76		0.11
实施例	10	51.77	6.74	3.27	23.36	14.76		0.11
实施例	11	49.49	5.77	6.54	23.34	14.75		0.11
实施例	12	57.64	8.20		28.80	5.25		0.12
实施例	13	55.79	7.93		26.01	10.16		0.12
实施例	14	54.05	7.68		23.40	14.76		0.11
实施例	15	52.41	7.45		20.95	19.09		0.11
实施例	16	54.00	7.68		23.29	14.75		0.28
实施例	17	53.92	7.64		23.16	14.72		0.56
实施例	18	54.05	7.71		23.37	14.77		0.11
实施例	19	52.91	7.22	1.64	23.36	14.76		0.11
实施例	20	51.77	6.74	3.27	23.36	14.76		0.11
实施例	21	49.49	5.77	6.54	23.34	14.75		0.11
实施例	22	53.27	7.34		22.11	14.51		2.78
实施例	23	52.49	6.98		20.84	14.24		5.45
实施例	24	52.442	7.487		20.97	19.11		
实施例	25	52.461	7.282		20.92	17.15		2.19
实施例	26	52.48	7.079		20.87	15.21		4.37
实施例	27	52.5	6.876		20.82	13.28		6.53
实施例	28	52.442	7.487		20.97	19.11		
实施例	29	52.461	7.282		20.92	17.15		2.19
实施例	30	53.27	7.34		22.11	14.51		2.78
实施例	31	52.48	7.079		20.87	15.21		4.37
实施例	32	52.5	6.876		20.82	13.28		6.53
实施例	33	52.556	6.273		20.67	7.53		12.97
实施例	34	49.83	7.11		18.59	3.63		20.84
实施例	35	53.12	5.69		21.26			19.93
实施例	36	52.631	5.483		20.47			21.41
实施例	37	49.56	7.08		18.49			24.87
实施例	38	55.903	7.981		22.35		13.77	
实施例	39	56.614	5.266		21.85		9.42	6.85
实施例	40	58.385	3.33		21.94		9.46	6.88
实施例	41	60.171	1.377		22.04		9.5	6.91
实施例	42	50.42	7.20		18.81		2.48	21.08
实施例	43	55.903	7.981		22.35		13.77	
实施例	44	55.549	7.711		22.15		12.28	2.32
实施例	45	55.201	7.446		21.95		10.81	4.59

[0294]

实施例	46	54.86	7.185		21.75		9.38	6.83
实施例	47	56.614	5.266		21.85		9.42	6.85
实施例	48	58.385	3.33		21.94		9.46	6.88
实施例	49	60.171	1.377		22.04		9.5	6.91
实施例	50	53.872	6.43		21.19		5.22	13.29
实施例	51	53.24	5.949		20.82		2.57	17.42
实施例	52	52.805	7.123		20.99	13.39	1.29	4.39
实施例	53	53.136	7.167		21.13	11.55	2.6	4.42
实施例	54	53.807	7.258		21.39	7.8	5.27	4.48
实施例	55	52.824	6.918		20.95	11.45	1.29	6.57
实施例	56	53.152	6.962		21.07	9.6	2.6	6.61
实施例	57	53.822	7.049		21.34	5.83	5.26	6.7
实施例	58	52.805	7.123		20.99	13.39	1.29	4.39
实施例	59	53.136	7.167		21.13	11.55	2.6	4.42
实施例	60	53.807	7.258		21.39	7.8	5.27	4.48
实施例	61	52.824	6.918		20.95	11.45	1.29	6.57
实施例	62	53.152	6.962		21.07	9.6	2.6	6.61
实施例	63	53.822	7.049		21.34	5.83	5.26	6.7
实施例	64	52.884	6.462	3.32	21.94		10.81	4.59
实施例	65	50.567	5.48	6.64	21.92		10.8	4.59
实施例	66	52.884	6.462	3.32	21.94		10.81	4.59
实施例	67	50.567	5.48	6.64	21.92		10.8	4.59

[0295] 表5. 实施例及比较例中的灼烧条件

[0296] [表5]

[0297]

例子		灼烧条件		
		温度 (°C)	气氛环境压力 (MPa)	时间 (小时)
比较例	1	1700	1	2
实施例	2	1600	1	2
实施例	3	1600	1	2
实施例	4	1600	1	2
实施例	5	1600	1	2
实施例	6	1600	1	2
实施例	7	1600	1	2
实施例	8	1600	1	2
实施例	9	1600	1	2
实施例	10	1600	1	2
实施例	11	1600	1	2

[0298]

实施例	12	1700	1	2
实施例	13	1700	1	2
实施例	14	1700	1	2
实施例	15	1700	1	2
实施例	16	1700	1	2
实施例	17	1700	1	2
实施例	18	1700	1	2
实施例	19	1700	1	2
实施例	20	1700	1	2
实施例	21	1700	1	2
实施例	22	1600	1	2
实施例	23	1600	1	2
实施例	24	1600	1	4
实施例	25	1600	1	4
实施例	26	1600	1	4
实施例	27	1600	1	4
实施例	28	1700	1	2
实施例	29	1700	1	2
实施例	30	1700	1	2
实施例	31	1700	1	2
实施例	32	1700	1	2
实施例	33	1700	1	2
实施例	34	1700	1	2
实施例	35	1700	1	2
实施例	36	1700	1	2
实施例	37	1700	1	2
实施例	38	1600	1	4
实施例	39	1600	1	4
实施例	40	1600	1	4
实施例	41	1600	1	4
实施例	42	1700	1	2
实施例	43	1700	1	2
实施例	44	1700	1	2
实施例	45	1700	1	2
实施例	46	1700	1	2
实施例	47	1700	1	2
实施例	48	1700	1	2



	实施例	49	1700	1	2
	实施例	50	1700	1	2
	实施例	51	1700	1	2
	实施例	52	1600	1	4
	实施例	53	1600	1	4
	实施例	54	1600	1	4
	实施例	55	1600	1	4
	实施例	56	1600	1	4
	实施例	57	1600	1	4
[0299]	实施例	58	1700	1	2
	实施例	59	1700	1	2
	实施例	60	1700	1	2
	实施例	61	1700	1	2
	实施例	62	1700	1	2
	实施例	63	1700	1	2
	实施例	64	1600	1	4
	实施例	65	1600	1	4
	实施例	66	1700	1	2
	实施例	67	1700	1	2

[0300] 接着,使用玛瑙制的研钵粉碎合成的化合物,进行使用有CuK $\alpha$ 射线的粉末X射线衍射测定。将结果的一部分表示在图4及图5中。将主要的生成相表示在表6中。根据EDS的测定,可知合成物中所含有的元素。可以确认实施例2~8、12~18及22~63的合成物包含稀土类元素、碱土类金属、Si、O及N,实施例9~11、19~21及64~67的合成物包含稀土类元素、碱土类金属、Al、Si、O及N。

[0301] 图4是表示在实施例23中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0302] 图5是表示在实施例11中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0303] 实施例23中合成的合成物的粉末X射线衍射图案(图4)与结构分析的粉末X射线衍射图案(图2)显示为良好一致,可知Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>结晶与粉末X射线衍射图案相同,可以获得具有与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>相同的结晶结构的结晶。例如图2的2 $\theta$ =7.43度、13.77度、20.03度、23.19度、27.31度、29.51度、31.41度、37.51度、40.71度、63.97度的波峰与图5的2 $\theta$ =7.45度、13.85度、20.05度、22.9度、27.45度、29.4度、31.3度、37.5度、40.8度、63.95度的各个波峰,虽然在一部分上有强度高低的反弹,但由于基本上对应,因此显示为良好一致。

[0304] 同样地,实施例11中合成的合成物的粉末X射线衍射图案(图5)显示与结构分析的粉末X射线衍射图案(图2)良好一致,并且Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>结晶与粉末X射线衍射图案相同,可知可以获得具有与Ca<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>相同的结晶结构的结晶。例如图2的2 $\theta$ =7.43度、13.77度、20.03度、23.19度、27.31度、29.51度、31.41度、37.51度、40.71度、63.97度的波峰与图4的2 $\theta$ =7.4度、13.85度、20.1度、22.95度、27.4度、29.45度、31.4度、37.55度、40.7度、63.9度的各个波峰,虽然在一部分上有强度高低的反弹,但由于基本上对应,因此显示为良好一致。这里,2 $\theta$ 的角度的误差估计为 $\pm 1$ 度。

[0305] 另外,通过EDS的测定,可以确认实施例23的合成物包含Eu、Ca、Ba、Al、Si、O及N。可以确认Eu:Ca:Ba:Si的比例为1:12:3:40。可知实施例23的合成物是在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶中固溶有Eu的无机化合物。

[0306] 此外,可以确认实施例11的合成物包含Eu、Ca、Ba、Al、Si、O及N。可以确认Eu:Ca:Ba:Al:Si的比例为0.02:12.98:3:4:36。可知实施例11的合成物是在 $(\text{Ca},\text{Ba})_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{O},\text{N})_9$ 结晶(具体为 $(\text{Ca},\text{Ba})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ ( $X=0.5$ ))中固溶有Eu的无机化合物,并且由 $\text{Eu}_y(\text{Ca},\text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ ( $X=0.5, y=0.0025$ )所表示。

[0307] 虽然未图示,但通过其他实施例也获得相同的粉末X射线衍射图案。同样地,通过10条的主要波峰对与图2的主要波峰的对应分别进行判断。

[0308] 表6. 实施例及比较例中的主要生成相

[0309] [表6]

[0310]

例子		生成相	
		主相	副相
比较例	1	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2)$
实施例	2	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	3	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	4	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	5	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	6	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	7	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	8	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	



[0312]	实施例	46	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	47	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	48	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	49	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	50	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	51	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	52	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	53	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	54	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	55	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	56	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	57	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	58	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	59	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	60	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	61	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	62	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	63	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
	实施例	64	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构	
实施例	65	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构		
实施例	66	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构		
实施例	67	与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构		

[0313] 如表6所示,本发明的实施例的合成物,可以确认具有与 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 相同的结晶结构的相作为主要生成相,含有20质量%以上。混合原料组成与合成物的化学组成的差异,教导了在合成物中微量存在杂质第二相。

[0314] 以上,可以确认本发明的实施例的合成物,包含在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 系结晶中固溶有Eu等激活离子M的无机化合物作为主成分。

[0315] 灼烧后,将该得到的合成物(灼烧体)粉碎成粗粉末后,使用氮化硅烧结体制的坩埚和研钵用手粉碎,并通过 $30\mu\text{m}$ 的筛孔的筛网。测定粒度分布,平均粒径为 $3\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ 。

[0316] 以发出波长 $365\text{nm}$ 的光的灯对这些粉末照射的结果,可以确认发出蓝色至橙色的光。使用荧光分光光度计测定该粉末的发光光谱及激发光谱。将结果的一部分表示在图6~图9中。将激发光谱的波峰波长和发光光谱的波峰波长表示在表7中。

[0317] 图6是表示在实施例23中合成的荧光体的激发光谱及发光光谱的图。

[0318] 图7是表示在实施例11中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0319] 图8是表示在实施例45中合成的荧光体的激发光谱及发光光谱的图。

[0320] 图9是表示在实施例60中合成的合成物的粉末X射线衍射图案的图。

[0321] 表7. 实施例及比较例中的激发发光特性

[0322] [表7]

[0323]

例子	激发波峰波长 (nm)	发光波峰波长 (nm)	发光强度 (任意单位)
比较例 1			不发光
实施例 2	310	482	0.52
实施例 3	308	478	0.57
实施例 4	297	465	0.52
实施例 5	299	471	0.38
实施例 6	294	463	0.59
实施例 7	299	467	0.58
实施例 8	297	465	0.58
实施例 9	293	461	0.72
实施例 10	292	462	0.66
实施例 11	308	466	0.93
实施例 12	310	478	0.56
实施例 13	308	477	0.59
实施例 14	295	466	0.67
实施例 15	292	467	0.38
实施例 16	300	462	0.64
实施例 17	292	466	0.63
实施例 18	294	464	0.59
实施例 19	290	461	0.69
实施例 20	295	461	0.67
实施例 21	305	459	0.72
实施例 22	342	580	0.48
实施例 23	441	592	0.49
比较例 24			不发光
实施例 25	334	587	0.38
实施例 26	441	586	0.42
实施例 27	440	585	0.41
比较例 28			不发光

[0324]

实施例	29	326	579	0.37
实施例	30	324	578	0.44
实施例	31	440	588	0.37
实施例	32	441	591	0.35
实施例	33	443	594	0.39
实施例	34	481	606	0.14
实施例	35	365	590	0.9
实施例	36	448	603	0.75
实施例	37	445	602	0.11
比较例	38			不发光
实施例	39	440	599	0.43
实施例	40	442	606	0.51
实施例	41	440	605	0.75
实施例	42	448	604	0.17
比较例	43			不发光
实施例	44	439	584	0.74
实施例	45	448	590	0.80
实施例	46	326	590	0.79
实施例	47	320	597	0.93
实施例	48	317	600	0.92
实施例	49	441	613	1.00
实施例	50	448	598	0.73
实施例	51	447	602	0.72
实施例	52	412	585	0.47
实施例	53	335	585	0.47
实施例	54	324	589	0.62
实施例	55	440	587	0.45
实施例	56	328	591	0.51
实施例	57	324	590	0.71
实施例	58	332	588	0.40
实施例	59	328	589	0.45
实施例	60	324	587	0.56
实施例	61	441	589	0.44
实施例	62	331	591	0.46
实施例	63	325	592	0.64
实施例	64	316	592	0.78
实施例	65	318	591	0.53

[0325]	实施例	66	326	590	1.01
	实施例	67	330	592	0.71

[0326] 根据图6,可知实施例23的合成物在441nm下能够最有效率地进行激发,可知在441nm下进行激发时发光光谱呈现在592nm处具有波峰的黄色发光。此外,可以确认实施例23的合成物的发光色在CIE1931色度坐标上,为 $0 \leq x \leq 0.7$ 及 $0 \leq y \leq 0.9$ 的范围内。

[0327] 根据图7,可知实施例11的合成物在308nm下能够最有效率地进行激发,可知在308nm下进行激发时发光光谱呈现在466nm处具有波峰的蓝色发光。此外,可以确认实施例11的合成物的发光色在CIE1931色度坐标上,为 $0 \leq x \leq 0.7$ 及 $0 \leq y \leq 0.9$ 的范围内。

[0328] 根据图8,可知实施例45的合成物在448nm下能够最有效率地进行激发,可知在448nm下进行激发时发光光谱呈现在590nm处具有波峰的黄色发光。此外,可以确认实施例45的合成物的发光色在CIE1931色度坐标上,为 $0 \leq x \leq 0.7$ 及 $0 \leq y \leq 0.9$ 的范围内。

[0329] 根据图9,可知实施例60的合成物在324nm下能够最有效率地进行激发,可知在324nm下进行激发时发光光谱呈现在587nm处具有波峰的黄色发光。此外,可以确认实施例60的合成物的发光色在CIE1931色度坐标上,为 $0 \leq x \leq 0.7$ 及 $0 \leq y \leq 0.9$ 的范围内。

[0330] 根据表7,可以确认本发明的合成物是能够由波长290nm~380nm的紫外线、波长380nm~500nm的紫色或蓝色光激发,而发出蓝色至橙色的光的荧光体。

[0331] 以上,可知本发明的合成物包含在 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{O}_3\text{N}_6$ 结晶中固溶有Eu等激活离子M的无机化合物作为主成分,该无机化合物是荧光体。

[0332] 另外,根据表3及表7,可知通过控制为特定的组成,能够获得发出蓝色至橙色的光的荧光体。

[0333] 例如,如实施例22~实施例67的合成物所示,包含A元素为选自Ca、Ba和Sr的至少一种元素、根据需要E元素为Al、D元素为Si、X元素为N和O的组成的结晶中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物的荧光体,发出在570nm以上且615nm以下的范围的波长上具有波峰的黄色至橙色的荧光。详细地,这些合成物是在组成式 $\text{M}_d\text{A}_e\text{D}_f\text{E}_g\text{X}_h$  (这里,M为Eu、A元素为选自Ca、Ba和Sr的至少一种元素、根据需要E元素为Al、D元素为Si、X元素为N和O的组合, $d+e+f+g+h=1$ )中,d满足 $0.003 \leq d \leq 0.04$ 的无机化合物。

[0334] 更详细地,根据实施例35~实施例37,可知参数d满足 $d \leq 0.035$ 的无机化合物,成为进行高亮度发光的黄色荧光体。根据实施例22~实施例27及实施例29~实施例34的合成物,可知M元素为Eu、A元素为选自Ca和Ba的组合、参数d满足 $0.006 \leq d \leq 0.035$ 的无机化合物,激发光谱的波峰波长为400nm以上(在实施例中为440nm以上),通过激发尤其是波长400nm以上且500以下的可见光,成为进行高亮度发光的黄色荧光体。

[0335] 更详细地,实施例22~实施例67的合成物是在 $\text{Eu}_y\text{Ca}_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、 $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Sr})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 、或 $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 中,y满足 $0.05 \leq y \leq 0.7$ 的无机化合物,可知满足 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 的无机化合物是进行高亮度发光的黄色荧光体。

[0336] 尤其是根据实施例22~实施例34,显示在 $\text{Eu}_y(\text{Ca}, \text{Ba})_{2-y}\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{6-x}$ 中,满足 $0.1 \leq y \leq 0.5$ 的无机化合物,激发光谱的波峰波长为400nm以上,适合作为由使用有蓝色LED等的可见光激发的黄色荧光体。

[0337] 例如,如实施例2~实施例21的合成物所示,包含A元素为选自Ca、Ba和Sr的至少一

种元素、根据需要E元素为Al、D元素为Si、X元素为N和O的组合的结晶中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物的荧光体,发出在450nm以上且490nm以下的范围的波长上具有波峰的蓝色的荧光。详细地,这些合成物是在组成式 $M_dA_eD_fE_gX_h$ (这里,M为Eu、A元素为选自Ca、Ba和Sr的至少一种元素、根据需要E元素为Al、D元素为Si、X元素为N和O的组合, $d+e+f+g+h=1$ )中,d满足 $0.0001 \leq d \leq 0.001$ 的无机化合物。更详细地,这些合成物是在 $Eu_yCa_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ 、 $Eu_y(Ca,Ba)_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ 、或 $Eu_y(Ca,Sr)_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ 中,y满足 $0.002 \leq y \leq 0.015$ 的无机化合物。

[0338] 根据实施例35~实施例37,作为具有与 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶,显示可以获得包含在 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物作为主成分的荧光体。

[0339] 根据实施例22~实施例63,作为具有与 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶,显示可以获得包含在 $(Ca,Ba)_2Si_5O_3N_6$ 、 $(Ca,Sr)_2Si_5O_3N_6$ 及 $(Ca,Ba,Sr)_2Si_5O_3N_6$ 中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物作为主成分的荧光体。

[0340] 另外,根据实施例9~实施例11、实施例19~实施例21及实施例63~实施例67,作为具有与 $Ca_2Si_5O_3N_6$ 所示的结晶相同的结晶结构的无机结晶,显示可以获得包含在 $(Ca,Ba)_{2-x}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ 及 $(Ca,Sr)_{2-x}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ ,优选为 $0 \leq x \leq 1$ )中固溶有作为M元素的Eu的无机化合物作为主成分的荧光体。根据实施例35~实施例37,由于A元素只为Ca,因此也教导了在 $Ca_2Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ )中固溶有M元素的无机化合物作为主成分的荧光体。同样地,根据实施例52~实施例63,由于A元素可以以Ba和Sr置换Ca的一部分,因此也教导了在 $(Ca,Ba,Sr)_{2-x}Si_{5-x}Al_xO_{3+x}N_{6-x}$ (其中, $0 \leq x \leq 4$ )中固溶有M元素的无机化合物作为主成分的荧光体。

[0341] 图10是表示在实施例23中合成的合成物的物体色的图。

[0342] 图11是表示在实施例8中合成的合成物的物体色的图。

[0343] 如图10及图11所示,确认在实施例23及实施例8中获得的合成物分别具有黄色或白色的物体色,并且显色较优异。虽然未图示,但其他实施例的合成物也同样显示黄色或白色的物体色。

[0344] 以上,如果概括上述实施例的发光特性,可知实施例2~实施例21提供蓝色荧光体,实施例22~实施例34提供包含Ca、Ba的黄色荧光体,实施例35~实施例37提供包含Ca的黄色荧光体,实施例39~实施例51提供包含Ca、Sr的黄色荧光体,实施例52~实施例63提供包含Ca、Ba、Sr的黄色荧光体,实施例64~实施例67提供包含Ca、Sr、Al的黄色荧光体。此外,作为本发明的合成物的无机化合物通过照射太阳光或荧光灯等的照明,显示白色的物体色,因此能够用作颜料或荧光颜料。

[0345] [发光装置及图像显示装置的实施例:实施例68至71]

[0346] 对使用有本发明的荧光体的发光装置进行说明。

[0347] [实施例68]

[0348] 图12是表示本发明的照明器具(炮弹型LED照明器具)的概要图。

[0349] 制作图12所示的所谓炮弹型白色发光二极管灯(1)。有两条导线(2、3),其中一条(2)有凹部,放置有在365nm处具有发光波峰的紫外发光二极管元件(4)。紫外发光二极管元件(4)的下部电极和凹部的底面通过导电性基体而电连接,上部电极和另一条导线(3)通过



金属丝 (5) 而电连接。荧光体 (7) 分散在树脂中, 并安装在发光二极管元件 (4) 的附近。分散有该荧光体的第一树脂 (6) 为透明, 并且被覆紫外发光二极管元件 (4) 的整体。包括凹部的导线的前端部、蓝色发光二极管元件、分散有荧光体的第一树脂, 通过透明的第二树脂 (8) 而被密封。透明的第二树脂 (8) 整体为大致圆柱形状, 并且其前端部形成透镜形状的曲面, 通称为炮弹型。

[0350] 在本实施例中, 将实施例30中所制作的黄色荧光体与JEM:Ce蓝色荧光体以质量比混合成7:3的荧光体粉末, 并以37质量%的浓度混入环氧树脂, 使用分滴器适量地滴入该混合物, 从而形成分散有混合了荧光体 (7) 的第一树脂 (6)。得到的发光装置的显色为 $x=0.33$ 、 $y=0.33$ , 为白色。[实施例69]

[0351] 图13是表示本发明的照明器具 (基板安装型LED照明器具) 的概要图。

[0352] 制作图13所示的基板安装用芯片型白色发光二极管灯 (11)。在可见光反射率高的白色氧化铝陶瓷基板 (19) 上固定有两条导线 (12、13), 这些导线的一端位于基板的大致中央部, 另一端分别露出外部, 在向电基板安装时成为被焊接的电极。导线中的一条 (12) 以其一端成为基板中央部的方式, 放置并固定有发光波峰波长为450nm的蓝色发光二极管元件 (14)。蓝色发光二极管元件 (14) 的下部电极和下方的导线通过导电性基体而电连接, 上部电极和另一条导线 (13) 通过接合线 (15) 而电连接。

[0353] 将混合有第一树脂 (16)、实施例36中所制作的黄色荧光体与CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu红色荧光体以质量比混合成9:1的荧光体 (17) 的混合物, 安装在发光二极管元件的附近。分散有该荧光体的第一树脂为透明, 并且被覆蓝色发光二极管元件 (14) 的整体。此外, 在陶瓷基板上固定有在中央部开口的形状的壁面部件 (20)。壁面部件 (20) 其中央部形成有用于容纳蓝色发光二极管元件 (14) 及分散有荧光体 (17) 的树脂 (16) 的孔, 面向中央的部分为斜面。该斜面是用于将光取出至前方的反射面, 其斜面的曲面形状是考虑光的反射方向而确定的。此外, 至少构成反射面的面是白色或具有金属光泽的可见光线反射率高的面。在本实施例中, 通过白色的硅酮树脂构成该壁面部件 (20)。壁面部件的中央部的孔, 形成凹部来作为芯片型发光二极管灯的最终形状, 此处以密封蓝色发光二极管元件 (14) 及分散有荧光体 (17) 的第一树脂 (16) 的全部的方式, 填充有透明的第二树脂 (18)。在本实施例中, 第一树脂 (16) 和第二树脂 (18) 使用相同的环氧树脂。荧光体的添加比例、所达到的色度等与实施例68大致相同。

[0354] 对使用有本发明的荧光体的图像显示装置的设计例进行说明。

[0355] [实施例70]

[0356] 图14是表示本发明的图像显示装置 (等离子显示器面板) 的概要图。

[0357] 红色荧光体 (CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>) (31)、绿色荧光体 (β-塞隆:Eu<sup>2+</sup>) (32) 及本发明的实施例11的蓝色荧光体 (33), 涂敷在经由电极 (37、38、39) 及电介质层 (41) 配置于玻璃基板 (44) 上的各个单元 (34、35、36) 的内面。如果对电极 (37、38、39、40) 通电, 则在单元中通过Xe放电而产生真空紫外线, 由此, 荧光体被激发, 发出红、绿、蓝的可见光, 该光经由保护层 (43)、电介质层 (42)、玻璃基板 (45) 从外侧观察到, 从而作为图像显示装置发挥功能。

[0358] [实施例72]

[0359] 图15是表示本发明的图像显示装置 (场发射显示器面板) 的概要图。

[0360] 本发明的实施例11的蓝色荧光体 (56) 涂敷在阳极 (53) 的内面。通过在阴极 (52) 和

闸极(54)之间施加电压,从发射极(55)释放电子(57)。电子由于阳极(53)和阴极的电压而加速,与蓝色荧光体(56)碰撞而使荧光体发光。图像显示装置整体由玻璃(51)保护。图中表示由一个发射极和一个荧光体构成的一个发光单元,但实际上除蓝色以外,配置有多个红色、绿色的单元,从而构成发出多彩的颜色显示器。关于绿色或红色的单元中所使用的荧光体不做特别指定,只要使用由低速的电子束发出高亮度的荧光体即可。

[0361] 工业实用性

[0362] 本发明的荧光体,在与波长470nm以下的LED组合时发光强度高,且化学稳定性及热稳定性良好。进而,由于该荧光体在暴露于激发源的情况下,亮度也不会降低,因此是一种适合用于VFD、FED、PDP、CRT、白色LED等的荧光体。期待今后在各种显示装置的材料设计中广泛应用,并对产业的发展作出贡献。

[0363] 附图标记说明

[0364] 1、炮弹型发光二极管灯;2、导线;3、导线;4、发光二极管元件;5、接合线;6、树脂;7、荧光体;8、树脂;11、基板安装用芯片型白色发光二极管灯;12、导线;13、导线;14、发光二极管元件;15、接合线(金属丝);16、树脂;17、荧光体;18、树脂;19、氧化铝陶瓷基板;20、侧面部件;31、红色荧光体;32、绿色荧光体;33、蓝色荧光体;34、紫外线发光单元;35、紫外线发光单元;36、紫外线发光单元;37、电极;38、电极;39、电极;40、电极;41、介质层;42、介质层;43、保护层;44、玻璃基板;45、玻璃基板;51、玻璃;52、阴极;53、阳极;54闸极、;55、发射极;56、荧光体;57、电子。

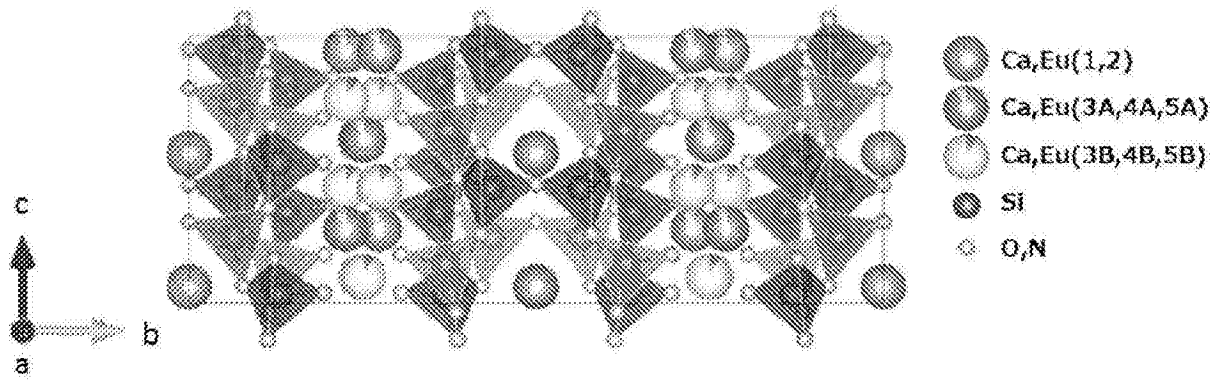


图1

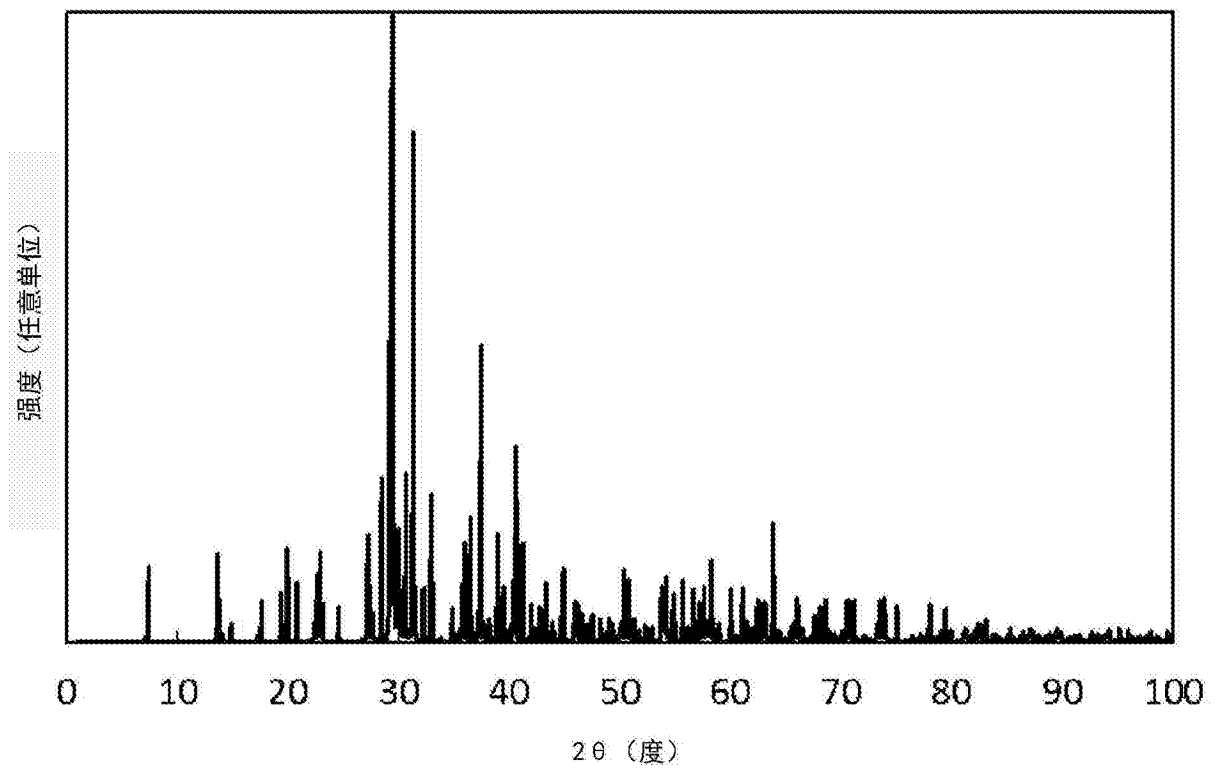


图2

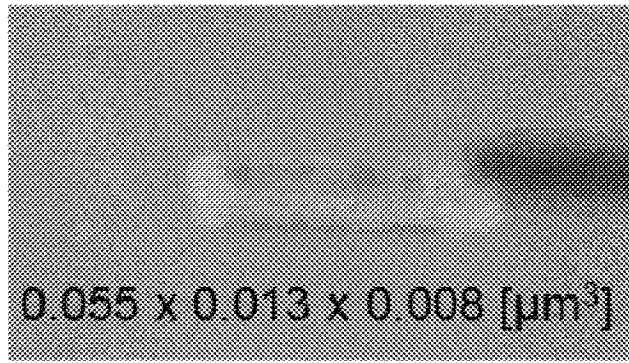


图3

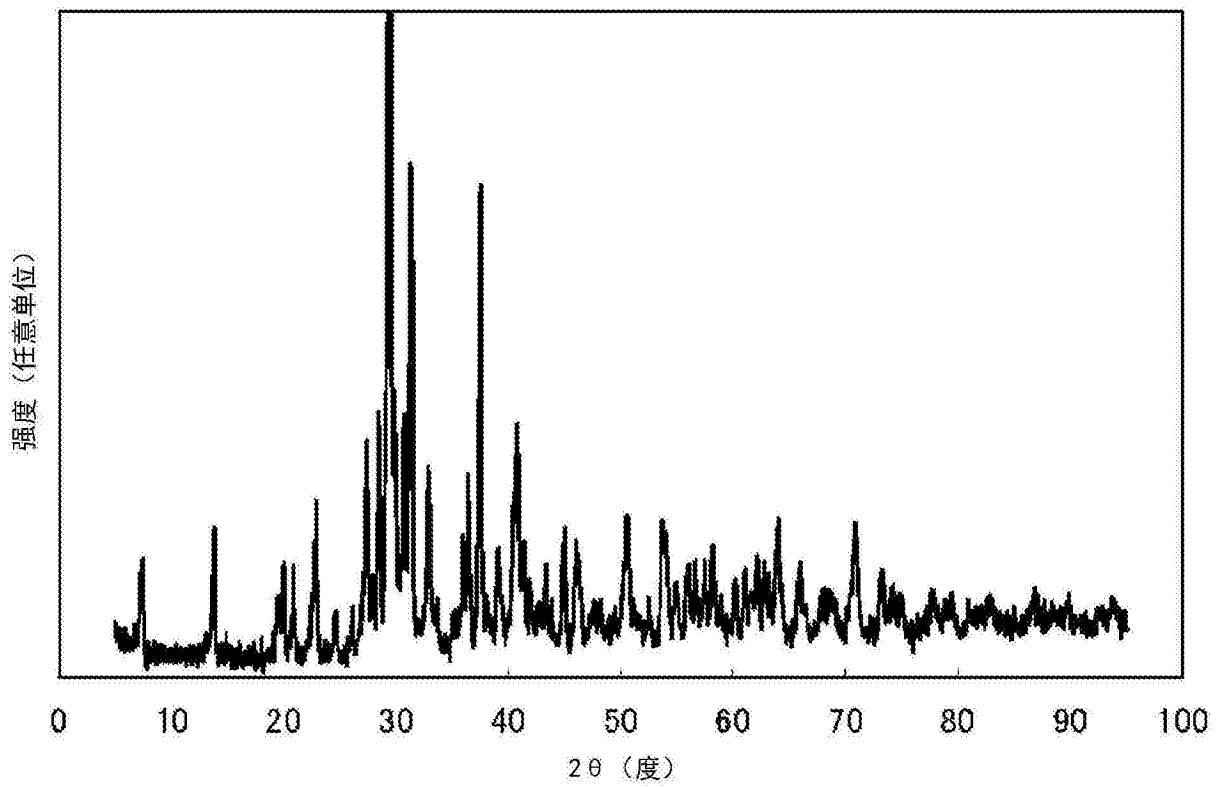


图4

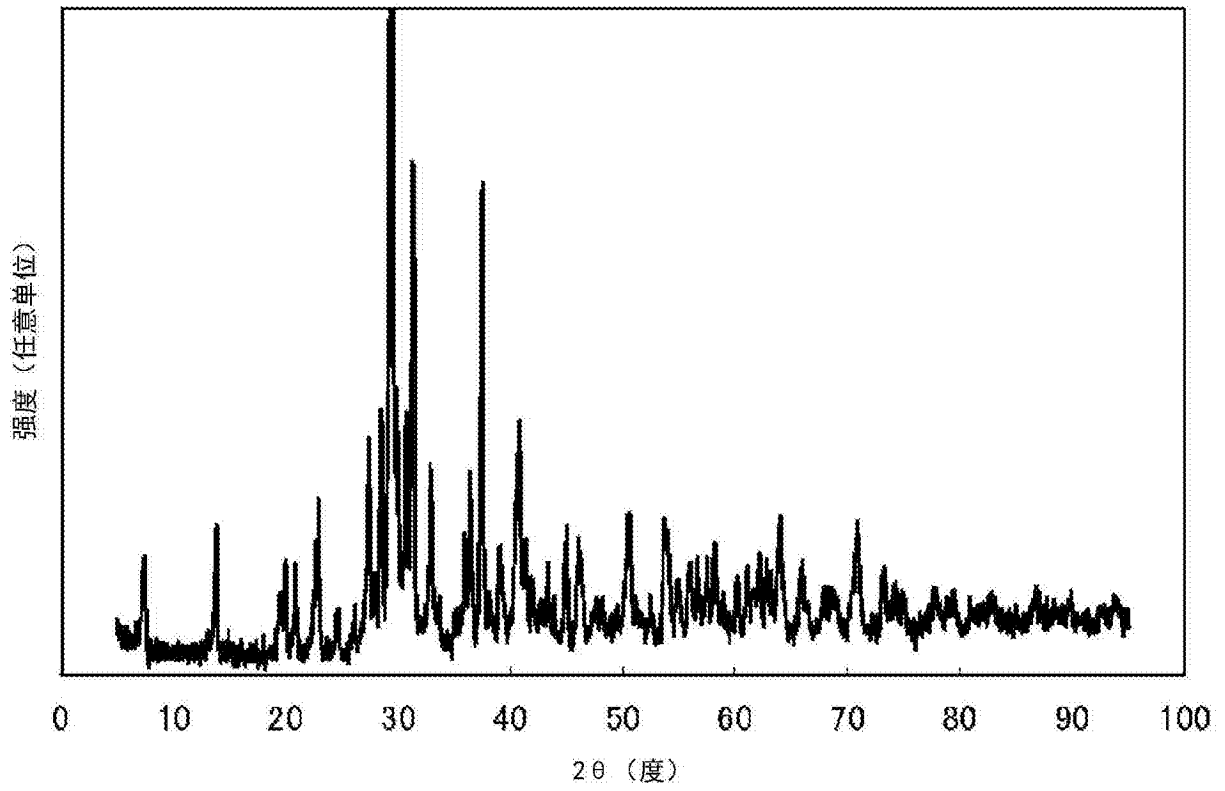


图5

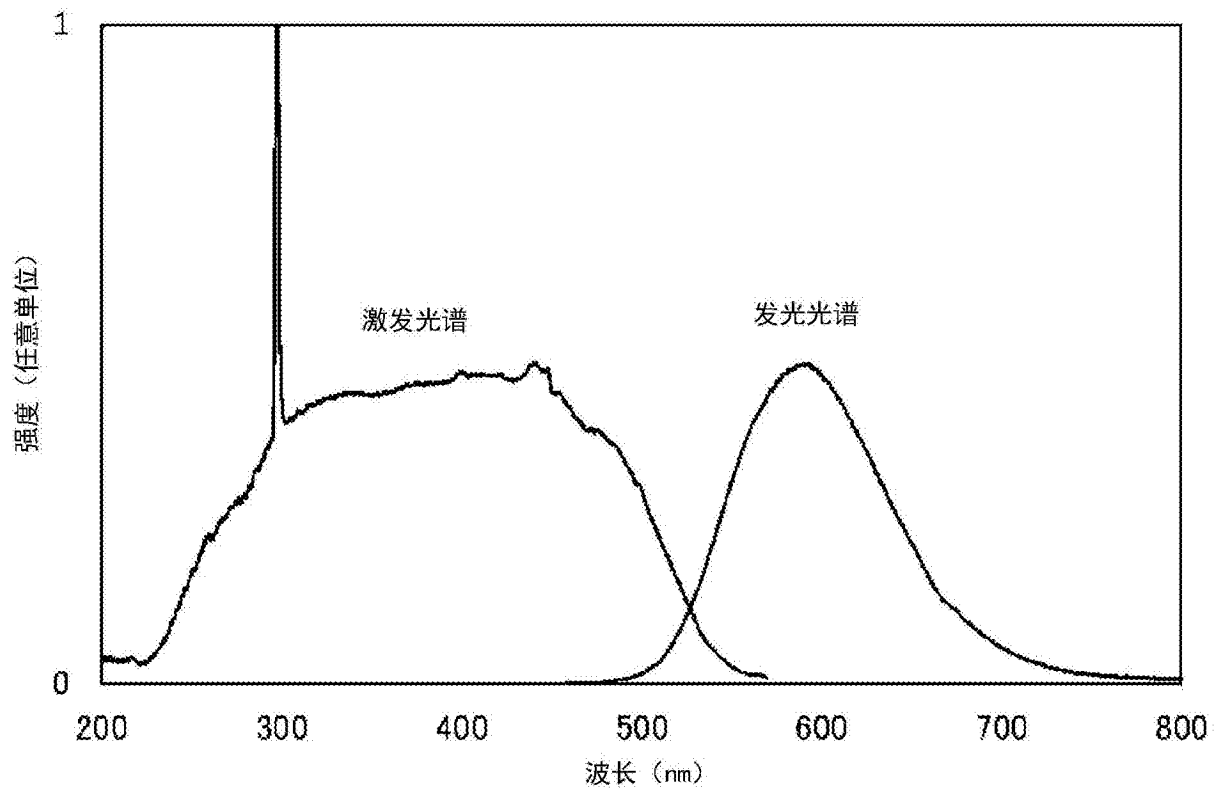


图6

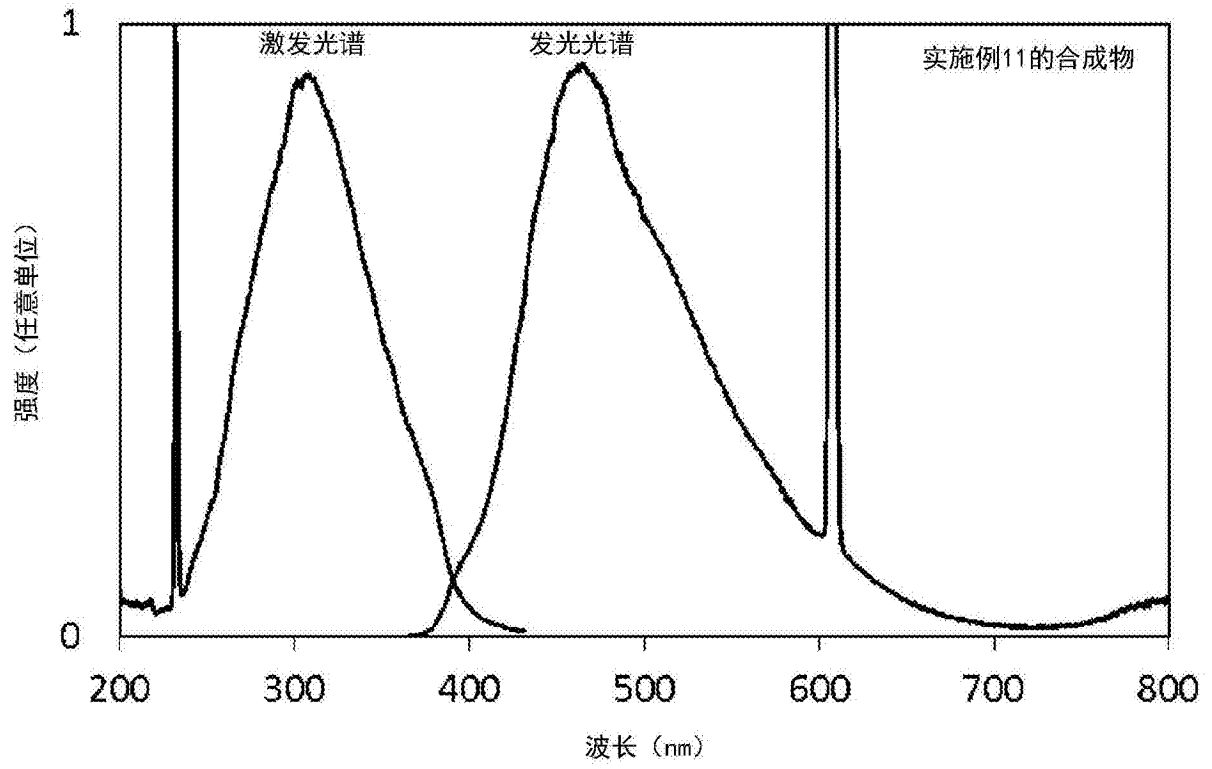


图7

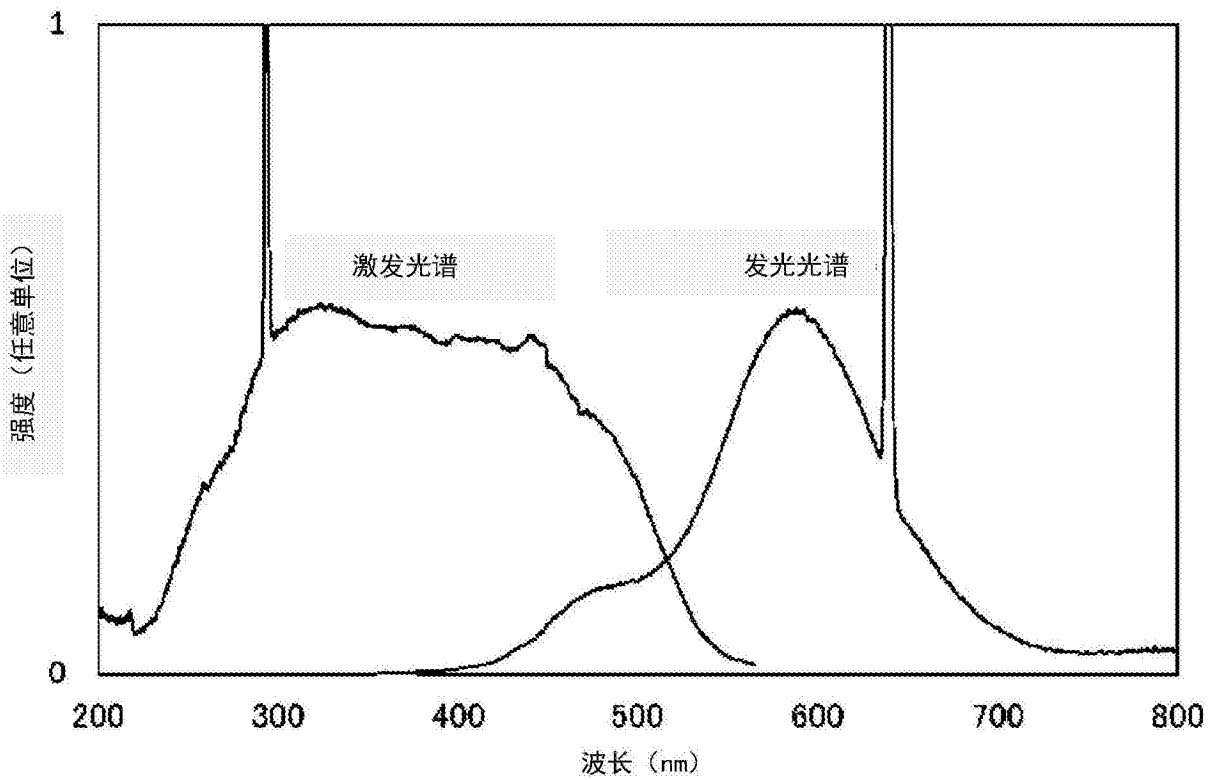


图8

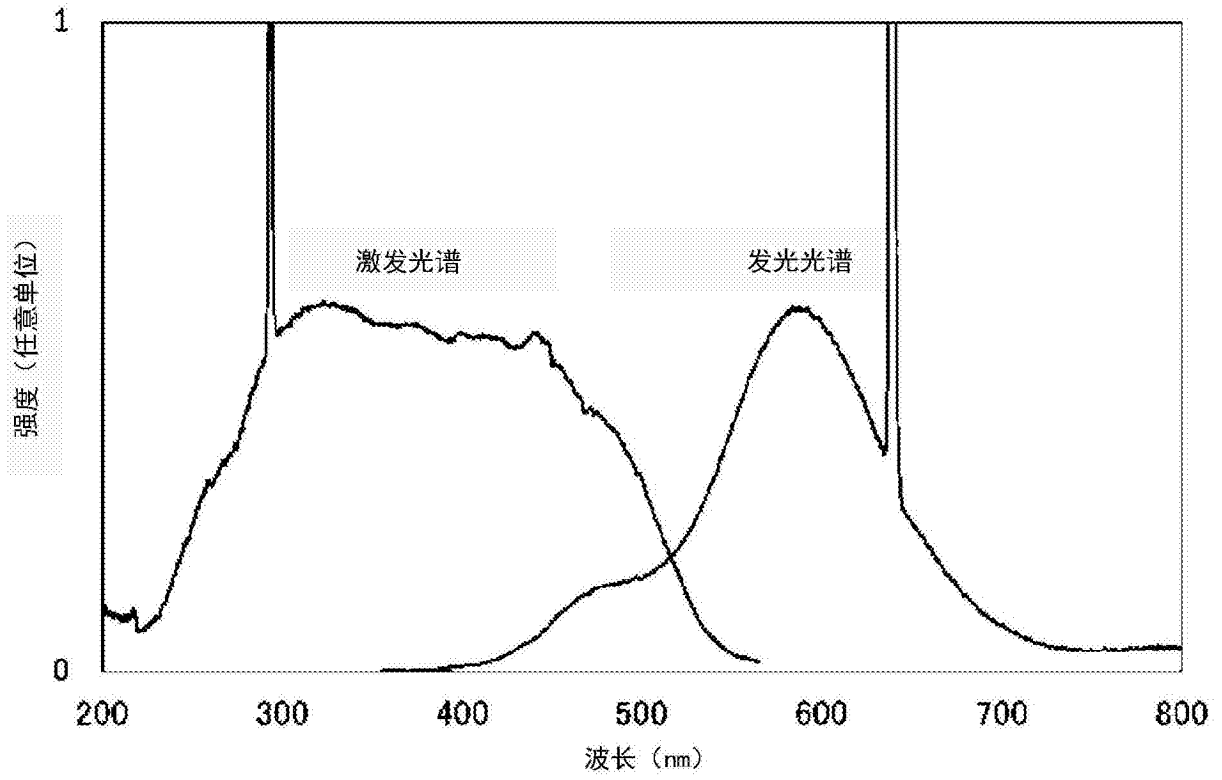


图9

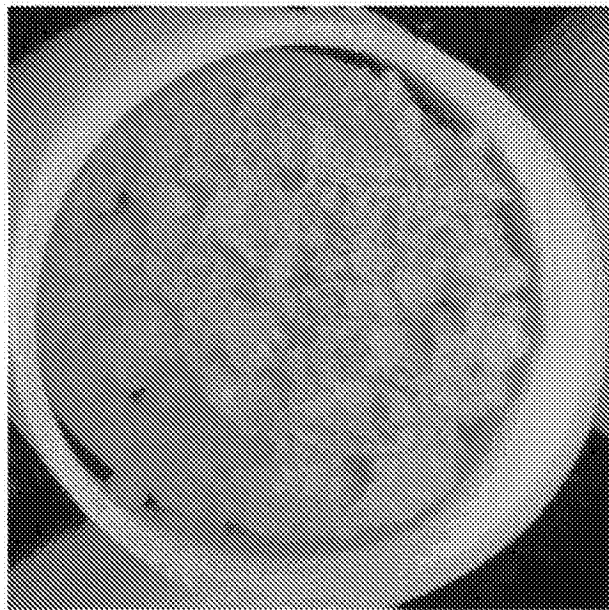


图10

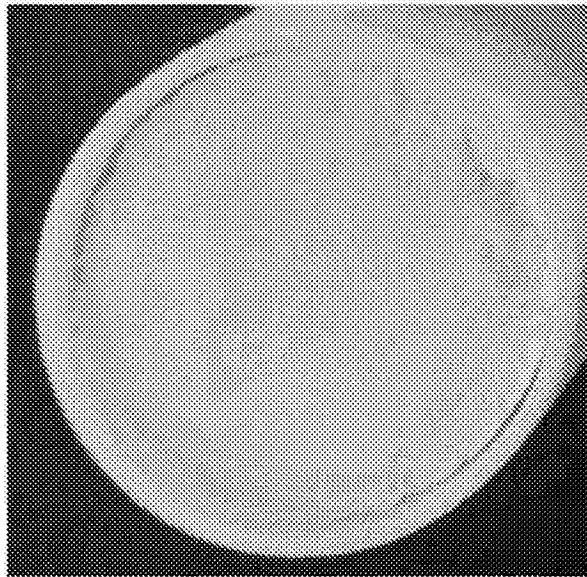


图11

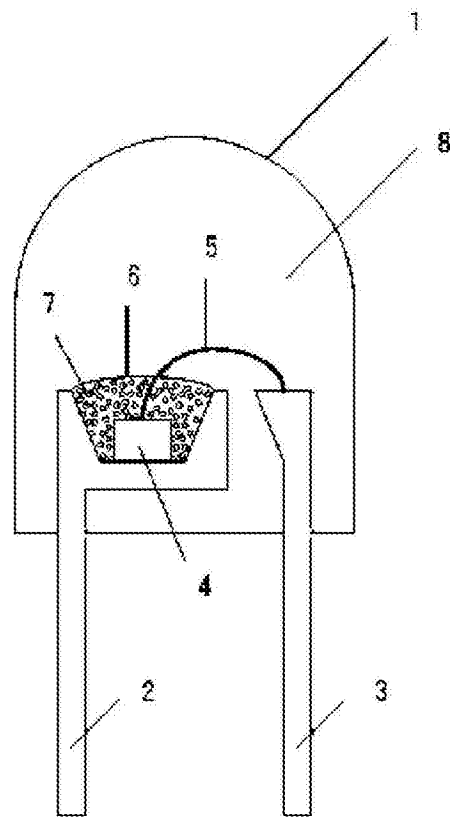


图12



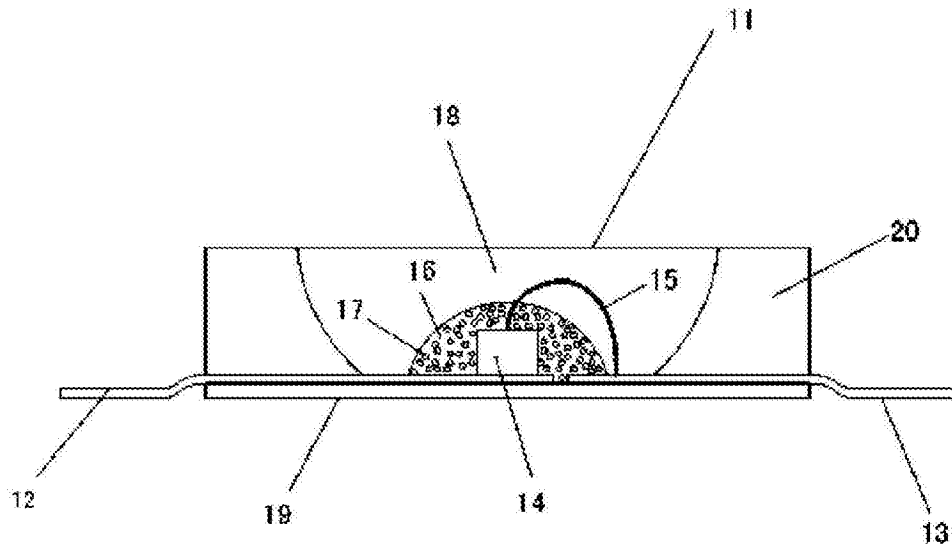


图13

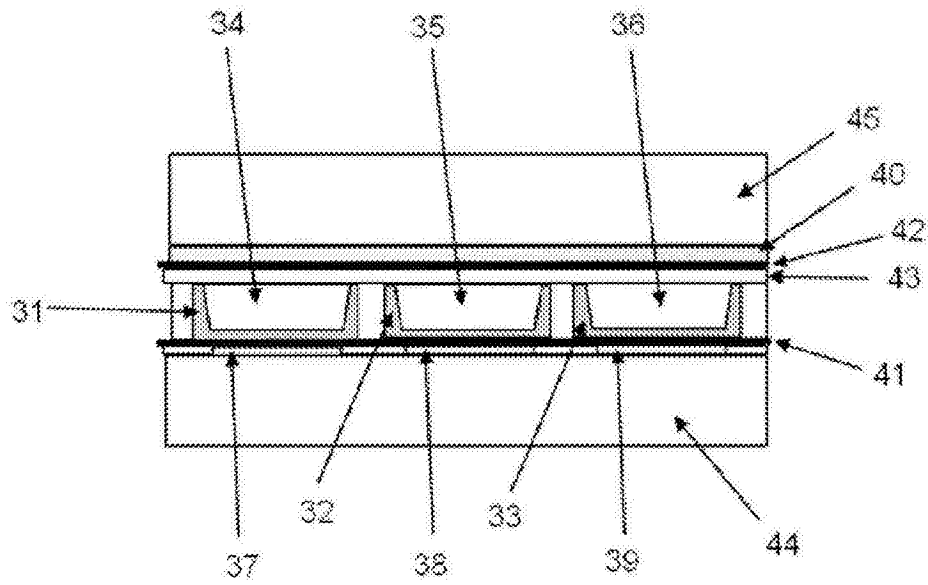


图14

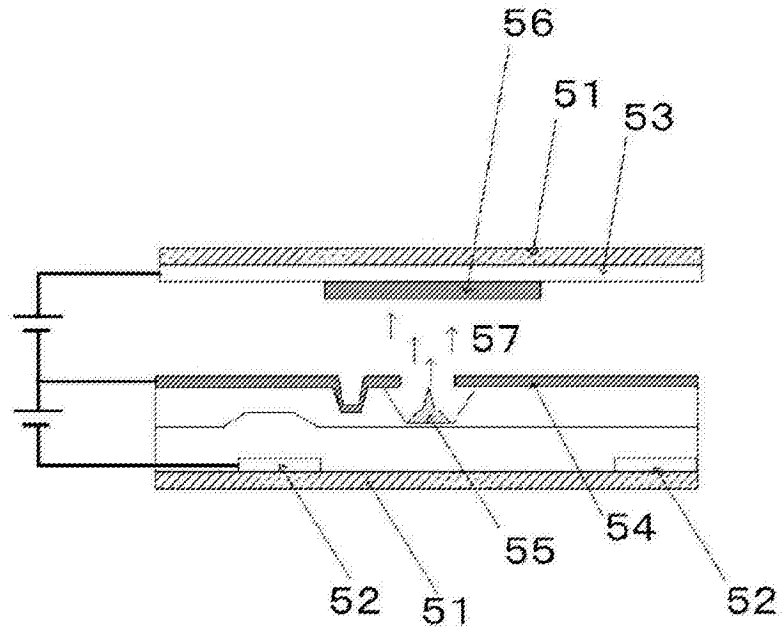


图15