

[19] Patents Registry
The Hong Kong Special Administrative Region
香港特別行政區
專利註冊處

[11] 1237809 B
CN 106967424 B

[12] **STANDARD PATENT (R) SPECIFICATION**
轉錄標準專利說明書

[21] Application no. 申請編號
17111891.8

[51] Int. Cl.
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)

[22] Date of filing 提交日期
16.11.2017

[54] METHOD OF PRODUCING NITRIDE FLUORESCENT MATERIAL, NITRIDE FLUORESCENT MATERIAL, AND LIGHT-
EMITTING DEVICE USING THE SAME
氮化物螢光體的製造方法、氮化物螢光體及發光裝置

[30] Priority 優先權
11.11.2015 JP 2015-221127
08.11.2016 JP 2016-217905
[43] Date of publication of application 申請發表日期
20.04.2018
[45] Date of publication of grant of patent 批予專利的發表日期
04.12.2020
CN Application no. & date 中國專利申請編號及日期
CN 201610994093.3 11.11.2016
CN Publication no. & date 中國專利申請發表編號及日期
CN 106967424 21.07.2017
Date of grant in designated patent office 指定專利當局批予專利日期
21.01.2020

[73] Proprietor 專利所有人
Nichia Corporation
日亞化學工業株式會社
491-100, Oka, Kaminaka-cho
Anan-shi Tokushima 774-8601
JAPAN
[72] Inventor 發明人
涌井貞一
細川昌治
[74] Agent and / or address for service 代理人及/或送達地址
LIU, SHEN & ASSOCIATES
Room 3716, 37/F, Sun Hung Kai Centre
30 Harbour Road, Wanchai
HONG KONG



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106967424 B

(45)授权公告日 2020.01.21

(21)申请号 201610994093.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.11.11

C09K 11/64(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106967424 A

审查员 黄轲轲

(43)申请公布日 2017.07.21

(30)优先权数据

2015-221127 2015.11.11 JP

2016-217905 2016.11.08 JP

(73)专利权人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

(72)发明人 涌井贞一 细川昌治

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沈雪

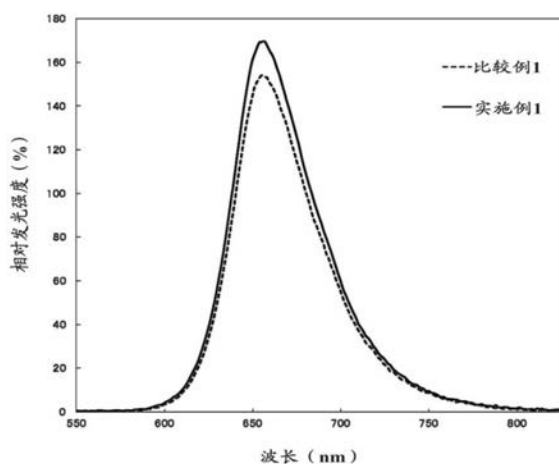
权利要求书2页 说明书17页 附图6页

(54)发明名称

氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及
发光装置

(57)摘要

本发明的目的在于提供具有高发光强度的氮化物荧光体的制造方法等,其中,所述氮化物荧光体包含具有式(I)所示组成的烧制物、且氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下(式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素, v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。),该制造方法包括:将具有式(I)所示组成的烧制物和20℃的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂混合的工序。 $M^a_v M^b_w M^c_x M^d_y N_z(I)$ 。



1. 一种氮化物荧光体的制造方法,其包括:

准备具有下述式 (I) 所示组成的烧制物,将所述烧制物和极性溶剂混合的工序,

所述极性溶剂是含有0.01质量%以上且12质量%以下的水的醇和/或酮, $M^a_v M^b_w M^c_x M^d_y N_z$ (I)

式 (I) 中,

M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素,

M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素,

M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素,

M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素,

v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。

2. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,所述极性溶剂中水的含量为0.1质量%以上且10质量%以下。

3. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,所述极性溶剂是20℃时的相对介电常数为10以上且35以下的溶剂。

4. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,所述极性溶剂为具有碳原子数1~4的直链或分支的烷基的低级醇和/或酮。

5. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,所述极性溶剂为选自甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇及丙酮中的至少1种。

6. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,在所述工序之后,包括对所述烧制物进行分级而得到平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ 以上的氮化物荧光体的工序。

7. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,在所述式 (I) 中,

M^a 包含Sr及Ca中的至少一者,

M^b 包含Li,

M^c 为Eu,

M^d 为Al。

8. 根据权利要求1所述的氮化物荧光体的制造方法,其中,得到的氮化物荧光体中的氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下。

9. 一种氮化物荧光体,其包含具有下述式 (I) 所示组成的烧制物,在烧制物粒子的表面或表面附近的至少一部分具有氢氧化物或氧化物,并且,氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下,

$M^a_v M^b_w M^c_x M^d_y N_z$ (I)

式 (I) 中,

M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素,

M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素,

M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素,

M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素,

v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。

10. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其中,氟元素的含量为0.1质量%以上且1质

量%以下。

11. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其内量子效率为80%以上。

12. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其中,在所述式(I)中,

M^a 包含Sr及Ca中的至少一者,

M^b 包含Li,

M^c 为Eu,

M^d 为Al。

13. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其中,在所述式(I)中, x 、 y 及 z 分别为满足 $0.001 < x \leq 0.02$ 、 $2.0 \leq y \leq 3.5$ 、 $3.0 \leq z \leq 4.0$ 的数。

14. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其中,被400nm以上且570nm以下的波长范围的光激发的荧光的发光峰值波长在630nm以上且670nm以下的波长范围内,外量子效率超过55%。

15. 根据权利要求9所述的氮化物荧光体,其中,所述氮化物荧光体的平均粒径为4.0 μ m以上且20 μ m以下。

16. 一种发光装置,其具备:

权利要求9~12中任一项所述的氮化物荧光体、和

激发光源。

17. 根据权利要求16所述的发光装置,其具备发光峰值波长与所述氮化物荧光体不同的第二荧光体,该第二荧光体包含具有选自下式所示的组成的荧光体中的至少1种:

$\text{Si}_{6-p}\text{Al}_p\text{O}_p\text{N}_{8-p}:\text{Eu}$, $0 < p \leq 4.2$

$(\text{Ca}, \text{Sr})_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br})_2:\text{Eu}$

$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$

$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$

$(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 及

$\text{K}_2(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti})\text{F}_6:\text{Mn}$ 。

18. 根据权利要求16所述的发光装置,其中,所述激发光源是发光元件,所述发光元件发出400nm以上且570nm以下的波长范围的光。

氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置。

背景技术

[0002] 将发光二极管 (Light Emitting Diode: 以下称为“LED”) 和荧光体组合而形成的发光装置已被广泛应用于照明装置、液晶显示装置的背光源等。例如, 在将发光装置用于液晶显示装置的情况下, 为了增大色彩再现范围, 优选使用半峰宽窄的荧光体。

[0003] 作为这样的荧光体, 包括发红色光的 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}$ (以下也称为“SLAN 荧光体”)。例如, 在专利文献1、非专利文献1 (Philipp Pust et al. “Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material” Nature Materials, NMAT4012, VOL13 September 2014) 中, 公开了半峰宽较窄、为70nm以下, 且发光峰值波长在650nm附近的SLAN荧光体。

[0004] SLAN 荧光体正如非专利文献1中公开的那样, 可以如下地制造: 以使Eu达到0.4mol%的化学计量比称量包含氢化锂铝 (LiAlH_4)、氮化铝 (AlN)、氢化锶 (SrH_2) 及氟化铕 (EuF_3) 的原料粉体, 进行混合之后加入到坩埚中, 在氢和氮的混合气体氛围的大气压下使温度为1000℃、烧制时间为2小时, 进行烧制。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1: 日本特表2015-526532号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1: Philipp Pust et al. “Narrow-band red-emitting $\text{Sr}[\text{LiAl}_3\text{N}_4]:\text{Eu}^{2+}$ as a next-generation LED-phosphor material” Nature Materials, NMAT4012, VOL13 September 2014

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 然而, SLAN 荧光体的发光强度存在进一步改善的余地。本发明的目的在于提供可得到具有高发光强度的氮化物荧光体的氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 解决上述问题的方法如下所述, 本发明包括以下的实施方式。

[0014] 本发明的第一实施方式涉及氮化物荧光体的制造方法, 所述氮化物荧光体包含具有下述式 (I) 所示组成的烧制物、且氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下,

[0015] 其中, 该制造方法包括: 准备具有上述式 (I) 所示组成的烧制物, 将上述烧制物和20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂混合的工序。

[0016] $\text{M}_v^a \text{M}_w^b \text{M}_x^c \text{M}_y^d \text{N}_z$ (I)

[0017] (式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素, v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。)

[0018] 本发明的第二实施方式涉及氮化物荧光体的制造方法,其包括准备具有下述式(I)所示组成的烧制物,将上述烧制物和极性溶剂混合的工序,

[0019] 上述极性溶剂为含有0.01质量%以上且12质量%以下的水的醇和/或酮。

[0020] $M_v^a M_w^b M_x^c M_y^d N_z$ (I)

[0021] (式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素, v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。)

[0022] 本发明的第三实施方式涉及氮化物荧光体,其包含具有下述式(I)所示组成的烧制物、且氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下。

[0023] $M_v^a M_w^b M_x^c M_y^d N_z$ (I)

[0024] (式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素, v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。)

[0025] 本发明的第四实施方式涉及具备氮化物荧光体和激发光源的发光装置。发明的效果

[0026] 根据本发明的一实施方式,能够提供可获得具有高发光强度的氮化物荧光体的氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置。

附图说明

[0027] [图1]图1为示出了发光装置的一例的剖面示意图。

[0028] [图2]图2是本发明的实施例和比较例的氮化物荧光体的X射线衍射图谱、和以 $Sr_3Al_2(OH)_{12}$ 、 $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ 、 $SrLiAl_3N_4$ 表示的化合物(SLAN)的X射线衍射图谱。

[0029] [图3]图3是针对本发明的实施例和比较例的氮化物荧光体,示出了相对于波长的相对发光强度的发光光谱。

[0030] [图4]图4为实施例1的氮化物荧光体的SEM照片。

[0031] [图5]图5为实施例4的氮化物荧光体的SEM照片。

[0032] [图6]图6为比较例6的氮化物荧光体的SEM照片。

[0033] 符号说明

[0034] 10:发光元件

[0035] 50:密封构件

[0036] 71:第一荧光体

[0037] 72:第二荧光体

[0038] 100:发光装置

具体实施方式

[0039] 以下,结合实施方式对本申请的氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置进行说明。需要说明的是,以下所示的实施方式是为了将本发明的技术思想具体化而给出的示例,本发明并不限于以下的氮化物荧光体的制造方法、氮化物荧光体及发光装置。需要说明的是,颜色名和色度坐标之间的关系、光的波长范围和单色光的颜色名之间的关系等,按照JIS Z8110进行。另外,就组合中各成分的含量而言,在组合中与各成分对应的物质存在多种的情况下,只要没有特殊说明,则表示组合中存在的该多种物质的总量。

[0040] [氮化物荧光体的制造方法]

[0041] 本发明的实施方式的氮化物荧光体的制造方法是包含具有下述式(I)所示组成的烧制物、且氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下的氮化物荧光体的制造方法,其中,该方法包括:准备具有上述式(I)所示组成的烧制物,将上述烧制物和20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂混合的工序。

[0042] $M^a_v M^b_w M^c_x M^d_y N_z$ (I)

[0043] 这里,式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、Si、B、Ga、In、Ge及Sn中的至少1种元素,特别优选为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素,v、w、x、y及z分别为满足 $0.8 \leq v \leq 1.1$ 、 $0.8 \leq w \leq 1.1$ 、 $0.001 < x \leq 0.1$ 、 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 的数。

[0044] 另外,本发明的实施方式的氮化物荧光体的制造方法包括:准备具有上述式(I)所示的组成的烧制物,将上述烧制物和极性溶剂混合的工序,上述极性溶剂为含有0.01质量%以上且12质量%以下的水的醇和/或酮。

[0045] 在本实施方式的氮化物荧光体的制造方法中,优选在上述式(I)所示的组成中, M^a 包含Sr及Ca中的至少一者, M^b 包含Li, M^c 为Eu, M^d 为Al。

[0046] 本实施方式的制造方法包括将通过热处理而得到的粒子状的烧制物和上述极性溶剂混合的工序。

[0047] 就通过本实施方式的制造方法得到的荧光体而言,可以认为,通过将具有上述式(I)所示的组成的烧制物和上述极性溶剂混合,可以在进行作为烧制物的粒体的分散的同时,利用极性溶剂中所含的水,在烧制物粒子的表面或表面附近的至少一部分形成例如氢氧化物、氧化物。由此,可以认为,通过对荧光体粒子的表面附近调整例如折射率,可以从荧光体粒子的内部高效地导出光,其结果,能够提高荧光体的发光强度。

[0048] [准备烧制物的工序]

[0049] 本实施方式的制造方法包括:为了获得烧制物,使用将各原料混合而成的原料混合物,对该原料混合物进行热处理,从而准备上述式(I)所示的烧制物。

[0050] (原料混合物)

[0051] 对于本实施方式的制造方法中使用的原料混合物而言,只要能够获得具有上述式(I)所示组成的烧制物,则对其原料混合物中所含的材料没有特殊限制。例如,原料混合物可以包含选自构成上述式(I)所示组成的金属元素的单质及它们的金属化合物中的至少1种原料。作为这样的金属化合物,可列举:氢化物、氮化物、氟化物、氧化物、碳酸盐、氯化物等。就原料而言,从提高发光特性的观点出发,优选为选自氢化物、氮化物及氟化物中的至

少1种。原料混合物中包含作为金属化合物的氧化物、碳酸盐、氯化物等的情况下,它们的含量优选在原料混合物中为5质量%以下、更优选为1质量%以下。金属化合物中,对于氟化物或氯化物,也可以制成阳离子的元素比率达到目标组成的化合物而添加到原料混合物中,还具有作为后述的助熔成分的效果。

[0052] 原料混合物中优选包含下述金属化合物:作为 M^a 而包含选自Sr、Ca、Ba及Mg中的金属元素的金属化合物、作为 M^b 而包含选自Li、Na及K中的金属元素的金属化合物、作为 M^c 而包含选自Eu、Mn、Tb及Ce中的金属元素的金属化合物、以及作为 M^d 而包含选自Al、Si、B、Ga、In、Ge及Sn中的金属元素的金属化合物。

[0053] 作为包含选自Sr、Ca、Ba及Mg中的金属元素(M^a 元素)的金属化合物(以下也称为“第一金属化合物”),具体可列举: SrN_2 、 SrN 、 Sr_3N_2 、 SrH_2 、 SrF_2 、 Ca_3N_2 、 CaH_2 、 CaF_2 、 Ba_3N_2 、 BaH_2 、 BaF_2 、 Mg_3N_2 、 MgH_2 、 MgF_2 ,优选为选自这些中的至少1种。

[0054] 第一金属化合物优选包含Sr及Ca中的至少一者。第一金属化合物包含Sr的情况下,Sr的一部分任选被Ca、Mg、Ba等置换。另外,第一金属化合物包含Ca的情况下,Ca的一部分任选被Sr、Mg、Ba等置换。由此,可以对氮化物荧光体的发光峰值波长加以调整。

[0055] 第一金属化合物也可以使用单体,还可以使用酰亚胺化合物、酰胺化合物等化合物。第一金属化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0056] 包含选自Li、Na及K中的金属元素(M^b 元素)的金属化合物(以下也称为“第二金属化合物”)优选至少包含Li,更优选为Li的氮化物及氢化物中的至少1种。第二金属化合物包含Li的情况下,Li的一部分任选被Na、K等置换,还可以包含构成氮化物荧光体的其它金属元素。

[0057] 作为包含Li的第二金属化合物,具体优选为选自 Li_3N 、 LiN_3 、 LiH 及 $LiAlH_4$ 中的至少1种。

[0058] 包含选自Al、Si、B、Ga、In、Ge及Sn中的金属元素(M^d 元素)的金属化合物(以下也称为“第三金属化合物”)可以是实质上仅包含选自Al、Si、B、Ga、In、Ge及Sn中的金属元素作为其金属元素的金属化合物,也可以是金属元素的一部分被其它金属元素置换而成的金属化合物。第三金属化合物优选为仅包含Al的金属化合物,也可以是Al的一部分被其它的选自第13族元素的Ga及In、以及第四周期的V、Cr及Co等中的金属元素置换而成的金属化合物,还可以是除了Al以外还包含Li等构成氮化物荧光体的其它金属元素的金属化合物。

[0059] 作为第三金属化合物,包含Al的金属化合物具体可列举 AlN 、 AlH_3 、 AlF_3 、 $LiAlH_4$ 等,优选为选自这些中的至少1种。

[0060] 第三金属化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0061] 包含选自Eu、Mn、Tb及Ce中的金属元素(M^c 元素)的金属化合物(以下也称为“第四金属化合物”)可以是实质上仅包含选自Eu、Mn、Tb及Ce中的金属元素作为其金属元素的金属化合物,也可以是金属元素的一部分被其它金属元素置换而成的金属化合物。

[0062] 第四金属化合物优选为包含Eu的金属化合物,也可以包含作为活化剂的Eu、但Eu的一部分被Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等所置换。可以认为,通过利用其它元素置换Eu的一部分,其它元素例如可作为共活化剂而发挥作用。通过使用共活化剂,可以对氮化物荧光体的发光特性进行调整。在将需要有Eu的混合物用作氮化物荧光体的情况下,可以根据需要而改变配合比。铕主要具有2价和3价的能级,本实施方式的氮化物

荧光体至少将 Eu^{2+} 作为活化剂使用。

[0063] 作为第四金属化合物,包含Eu的金属化合物具体可列举 Eu_2O_3 、 EuN 、 EuF_3 等,优选为选自这些中的至少1种。本实施方式的氮化物荧光体包含2价Eu作为发光的中心,但2价Eu容易被氧化,可以使用包含3价Eu的金属化合物来构成原料混合物。

[0064] 原料混合物中除了上述金属元素单质及金属化合物以外,还可以根据需要而含有这些以外的其它金属元素。其它金属元素通常可以以氧化物、氢氧化物等的形式来构成原料混合物,但并不限于这些,也可以是金属单质、氮化物、酰亚胺、酰胺、其它无机盐等,另外,还可以是预先包含在上述的原料混合物中的状态。

[0065] 原料混合物也可以包含助熔剂(flux)。通过使原料混合物包含助熔剂,原料间的反应得到进一步促进,进而固相反应可更为均匀地进行,因而能够得到粒径大、发光特性更优异的荧光体。可以认为,这是由于例如在制造方法中的热处理于 1000°C 以上且 1300°C 以下进行的情况下,在使用卤化物等作为助熔剂时,该温度与卤化物的液相的生成温度基本相同。作为用作助熔剂的卤化物,可使用稀土金属、碱土金属、碱金属的氯化物、氟化物等。作为助熔剂,可以以阳离子的元素比率达到目标物组成的化合物的形式而加入到原料混合物中,也可以以进一步在目标物组成中加入各原料之后添加的形式加入。特别优选氟化物。

[0066] 原料混合物包含助熔剂的情况下,助熔成分会促进反应性,但如果过多,则存在导致氮化物荧光体的制造工序中的作业性下降、或所得氮化物荧光体的发光强度降低的隐患。因此,助熔剂的含量在原料混合物中例如优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。原料混合物可包含例如 SrF_2 、 EuF_3 这样的氟化物。使用这样的氟化物的情况下,最终荧光体中所含的氟元素的含量优选为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0067] (热处理)

[0068] 本实施方式的制造方法包括:将上述原料混合物在氮气氛围中进行热处理,从而准备具有上述式(I)所示的组成的烧制物。

[0069] 具有上述式(I)所示的组成的烧制物可通过将混合有原料的混合物在例如温度为 1000°C 以上且 1400°C 以下、压力为0.2MPa以上且200MPa以下的包含氮气的气体氛围中进行热处理来准备。

[0070] 通过在包含氮气的加压气体氛围中、在给定的温度下对原料混合物进行热处理,可以有效地制造具有期望的组成、具有高发光强度的粒子状的烧制物。烧制物的粒子也可以作为荧光体粒子使用。

[0071] 对以达到上述式(I)所示的组成的方式准备的原料混合物进行热处理,从而得到烧制物。热处理可使用例如气体加压电炉。就热处理温度而言,可以在 1000°C 以上且 1400°C 以下的范围内进行,优选 1000°C 以上且 1300°C 以下、更优选 1100°C 以上且 1300°C 以下。热处理温度在 1000°C 以上时,可形成具有目标的上述组成比的烧制物,另外,在 1400°C 以下时,不会发生烧制物的分解,不存在破坏由烧制物得到的氮化物荧光体的发光特性的隐患。

[0072] 另外,热处理也可以采用在 800°C 以上且 1000°C 以下进行第一阶段的热处理、并缓慢升温而在 1000°C 以上且 1400°C 以下进行第二阶段的热处理的两步烧制(多步烧制)。原料混合物的热处理可使用石墨等碳材质、氮化硼(BN)材质、氧化铝(Al_2O_3)、W、Mo材质等的坩埚、舟皿等。

[0073] 就热处理气体氛围而言,优选在包含氮气的气体氛围中进行,包含氮气的气体氛

围可以是除了氮气以外还包含选自氢气、氩气、二氧化碳、一氧化碳、氨等中的至少1种的气体氛围。热处理气体氛围中的氮气的比率优选为70体积%以上、更优选为80体积%以上。

[0074] 热处理优选在0.2MPa以上且200MPa以下的加压气体氛围中进行。就目标的氮化物荧光体而言,越是达到高温则越容易分解,但通过形成加压气体氛围,可抑制分解、实现更高的发光强度。加压气体氛围以表压计,优选为0.2MPa以上且1.0MPa以下、更优选为0.8MPa以上且1.0MPa以下。通过在热处理时提高氛围气体的压力,可抑制荧光体化合物在热处理时发生的分解,从而得到发光特性高的荧光体。

[0075] 热处理的时间只要根据热处理温度、气体压力等适当选择即可。热处理的时间例如为0.5小时以上且20小时以下、优选为1小时以上且10小时以下。

[0076] 接着,作为本实施方式的制造方法的一例,针对可得到包含具有上述式(I)所示组成的烧制物的氮化物荧光体中的以 $\text{Sr}_{0.993}\text{Eu}_{0.007}\text{LiAl}_3\text{N}_4$ 为设计组成的烧制物的制造方法具体地进行说明,但氮化物荧光体的制造方法并不限定于以下的制造方法。

[0077] 作为构成原料混合物的金属化合物,使用 SrN_u (相当于 $u=2/3$ 、 SrN_2 和 SrN 的混合物)、 LiAlH_4 、 AlN 、 EuF_3 的各粉体,以使其达到 $\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Li}:\text{Al}=0.9925:0.0075:1.2:3$ 的方式在非活泼气体氛围的手套箱内进行称量。将这些粉体混合,以得到原料混合物。这里,由于Li在烧制时易发生飞散,因此要比理论组成比稍多地配合。需要说明的是,本实施方式并不限定于该组成比。

[0078] 通过在氮气氛围中对上述原料混合物进行热处理,可以得到以 $\text{Sr}_{0.993}\text{Eu}_{0.007}\text{LiAl}_3\text{N}_4$ 表示的粒子状的烧制物。但所述组成式中各元素之比是根据原料混合物的配合比率推定的理论组成比。各元素的系数是从组成式中除去的。一部分在烧制中发生飞散的F这样的元素也是从所述组成式中除去的。如上所述,实际的组成中包含一定量的氧元素。另外,通过使用也作为助熔成分而发挥效果的氟化物,会在烧制物中包含一定量的氟元素。组成式中的Sr、Eu、Li之比是将组成中所含的各元素之比以Al的组成比为3作为基准而算出的值。由于会发生热处理时的分解、飞散等,因此作为装料比的Sr、Eu、Li之比有时会不同于理论组成比。另外,通过变更各原料的配合比率,可以得到具有目标组成的氮化物荧光体。

[0079] 另外,还可以是上述以外的其它制造方法。包含具有上述式(I)所示目标组成的烧制物可如下地制造:以使各元素的金属单质达到给定组成比的方式进行称量,接着使其熔融而形成合金,然后将该合金粉碎,在氮气氛围中利用气体加压烧结炉、或采用热等静压法(Hot Isostatic Pressing:HIP)的HIP炉等,将粉碎后的合金进行烧制。

[0080] [烧制物和极性溶剂的混合工序]

[0081] 本实施方式的制造方法包括将具有上述式(I)所示的组成的烧制物和极性溶剂混合的工序。

[0082] 本实施方式的制造方法通过将具有上述式(I)所示的组成的烧制物和极性溶剂混合的工序而使烧制物的粒子分散。可以认为,在该过程中,烧制物粒子表面的至少一部分会受到极性溶剂的影响而在烧制物的粒子表面形成例如氢氧化物、氧化物。可以认为,这样得到的荧光体在表面的至少一部分具有与荧光体的组成不同的化合物,由此,通过在荧光体粒子的表面附近调整例如折射率,可以高效地导出光,其结果,可提高荧光体的发光强度。

[0083] 另外,本实施方式的制造方法通过包括将具有上述式(I)所示的组成的烧制物的

粒子和极性溶剂混合的工序,能够兼顾烧制物的粒子的分散、和烧制物粒子表面的折射率的调节这两个方面来进行,因此能够高效地制造发光强度高的氮化物荧光体。

[0084] (极性溶剂)

[0085] 在本发明的实施方式涉及的制造方法中,极性溶剂是在20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂、或是含有0.01质量%以上且12质量%以下的水的醇和/或酮。

[0086] 极性溶剂在20℃时的相对介电常数更优选为10以上、进一步优选为15以上。另外,极性溶剂在20℃时的相对介电常数优选为35以下。

[0087] 极性溶剂为含有0.01质量%以上且12质量%以下的水的醇和/或酮的情况下,也优选其在20℃时的相对介电常数为10以上且35以下。

[0088] 极性溶剂在20℃时的相对介电常数低于10时,由于与水的亲和性低,因此荧光体粒子的表面和水的反应不易发生,会导致烧制物的分散性降低,故不优选。极性溶剂在20℃时的相对介电常数超过70时,由于与水的亲和性过高而存在会因与水的反应而发生烧制物(荧光体)的分解的倾向,故不优选。

[0089] 作为20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂,可列举例如:乙酸乙酯、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺、二甲亚砜、具有碳原子数1~8的直链或分支的烷基的醇、甲酸、乙酸等羧酸、丙酮等酮。20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂优选为醇和/或酮。

[0090] 使用醇和/或酮作为极性溶剂的情况下,优选为具有碳原子数1~4的直链或分支的烷基的低级醇和/或酮。极性溶剂更优选为选自甲醇(相对介电常数33)、乙醇(相对介电常数24)、1-丙醇(相对介电常数20)、2-丙醇(相对介电常数18)及丙酮(相对介电常数21)中的至少1种。极性溶剂可以单独使用1种极性溶剂,也可以将2种以上极性溶剂组合使用。

[0091] 在本实施方式的制造方法中,极性溶剂也可以包含在20℃时的相对介电常数为80的水,在作为醇和/或酮的极性溶剂中的水的含量为0.01质量%以上且12质量%以下。另外,在20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂中的水的含量优选为0.01质量%以上且12质量%以下。极性溶剂中的水的含量更优选为0.1质量%以上且10质量%以下。一般而言,在荧光体粒子的分散时常常使用水。含有具有上述式(I)所述组成的烧制物的氮化物荧光体具有在超过一定量的水的存在下与水发生反应而发生分解的倾向。在本实施方式的制造方法中,通过使极性溶剂中含有一定量的水,可以在抑制构成荧光体粒子的烧制物的分解的同时,在烧制物的粒子表面的至少一部分形成组成与氮化物荧光体的组成不同的化合物。可以认为,由此会在荧光体粒子的表面附近调整例如折射率,而通过将光有效地导出至荧光体粒子的外侧,可提高荧光体的发光强度。

[0092] 在本实施方式的制造方法中,对于烧制物的粒子,优选在极性溶剂中进行搅拌。通过在极性溶剂中搅拌烧制物,可以使烧制物的粒子分散。在极性溶剂中对烧制物进行搅拌处理时,会促进烧制物的粒子的分散,因此也可以加入氧化铝球、氧化锆球等分散介质。可以认为,通过在极性溶剂中对烧制物进行搅拌,可以使烧制物的粒子分散、同时在粒子表面的至少一部分形成氢氧化物、氧化物。极性溶剂会使氮化物荧光体的发光特性提高,而与此相对,在非极性的溶剂中,难以取得发光特性的改善。可以认为,这是由于在极性溶剂中包含水的情况下,能够在荧光体粒子的表面的至少一部分形成例如氢氧化物、氧化物,而与此相对,非极性的溶剂由于与水的亲和性低,因此难以通过水在荧光体粒子的表面形成氢氧

化物、氧化物。

[0093] [分级工序]

[0094] 本实施方式的制造方法也可以在将烧制物和极性溶剂混合的工序之后,包括对氮化物荧光体进行分级而得到平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ 以上的氮化物荧光体的工序。通过分级工序,可以使氮化物荧光体的平均粒径达到给定值以上,从而能够得到相对于氮化物荧光体的激发光吸收率及发光强度得到进一步提高的氮化物荧光体。具体而言,分级工序通过采用过筛、溶液中的基于重力的沉降分级、离心分离等而得到平均粒径 $4.0\mu\text{m}$ 以上的氮化物荧光体。根据本实施方式的制造方法,优选通过分级工序而得到平均粒径 $4.0\sim 20\mu\text{m}$ 的氮化物荧光体,更优选得到平均粒径 $5.0\sim 18\mu\text{m}$ 的氮化物荧光体。

[0095] 通过本实施方式的制造方法而得到的氮化物荧光体的具体例如后所述,但通过本实施方式的制造方法而得到的氮化物荧光体具有式(I)所示的组成。另外,就通过本实施方式的制造方法而得到的氮化物荧光体而言,氮化物荧光体中的氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下。

[0096] 氮化物荧光体中所含的氧元素除了在被认为是通过将烧制物和极性溶剂混合而形成的氢氧化物、氧化物中所含的氧元素以外,还可以包含来自于通过将荧光体的粒子放置于大气中而在粒子表面形成的氢氧化物、氧化物的氧元素。推测将荧光体的粒子放置于大气中而产生的氢氧化物、氧化物是极微量的。

[0097] 通过本实施方式的制造方法而得到的氮化物荧光体具有上述式(I)所示的组成,也可以进一步含有氟元素。可以认为,氮化物荧光体中所含的氟来自于原料混合物、前述的助熔剂。

[0098] (氮化物荧光体)

[0099] 本发明的实施方式的氮化物荧光体包含具有下述式(I)所示组成的烧制物,且氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下。

[0100] $M_v^a M_w^b M_x^c M_y^d N_z$ (I)

[0101] 这里,式(I)中, M^a 为选自Sr、Ca、Ba及Mg中的至少1种元素, M^b 为选自Li、Na及K中的至少1种元素, M^c 为选自Eu、Mn、Tb及Ce中的至少1种元素, M^d 为选自Al、Si、B、Ga、In、Ge及Sn中的至少1种元素、特别优选为选自Al、B、Ga及In中的至少1种元素, v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别为满足 $0.8\leq v\leq 1.1$ 、 $0.8\leq w\leq 1.1$ 、 $0.001<x\leq 0.1$ 、 $2.0\leq y\leq 4.0$ 、 $3.0\leq z\leq 5.0$ 的数。

[0102] 需要说明的是,在本实施方式的氮化物荧光体中,虽然未记载于上述式(I)中示出的组成中,但含有氧元素。本实施方式的氮化物荧光体中所含的氧元素被认为主要是来自于在将烧制物的粒子和极性溶剂混合时在表面的至少一部分形成的氢氧化物、氧化物的氧元素。本实施方式的氮化物荧光体中所含的氧元素还可以包含由于将荧光体粒子放置于大气中而产生的来自于在粒子表面形成的氢氧化物、氧化物的氧元素。由于将荧光体粒子放置于大气中而产生的氢氧化物、氧化物是极微量的。未体现在上述式(I)所示组成的荧光体中的氧元素有时也来自于下述供给源。有时包含来自于下述的氧元素:(1)成为原料混合物的各种氮化物、氢化物、金属等中所含的微量的氢氧化物、氧化物、(2)热处理中原料混合物发生氧化而生成的氧化物、(3)生成后的氮化物荧光体上的附着物的氧元素。但来自于上述(1)~(3)的氧化物或附着物的氧元素的含量是极微量的。本实施方式的氮化物荧光体中所含的来自于上述(1)~(3)的氧化物或附着物的氧元素的含量是低于0.1质量%的极微量。

[0103] 一般而言,在氮化物荧光体中存在氧的情况下,通过控制氧的摩尔比,可以使荧光体的晶体结构发生变化,以使荧光体的发光峰值波长发生位移。另一方面,从高发光强度的观点出发,优选氮化物荧光体中所含的氧少者。可以认为,在氮化物荧光体中所含的氧的量增多时,其影响不只停留在荧光体粒子表面,也会达到内部,会导致氮化物荧光体的结晶构造变得不稳定。氮化物荧光体的结晶构造变得不稳定时,存在导致发光强度降低的倾向。因此,在氮化物荧光体包含氧的情况下,优选在氮化物荧光体的表面附近包含氧元素。

[0104] 本实施方式的氮化物荧光体中的氧元素的含量为2质量%以上且4质量%以下。氮化物荧光体中的氧元素的含量优选为2.2质量%以上且3.8质量%以下、更优选为2.5质量%以上且3.5质量%以下。

[0105] 氮化物荧光体中的氧元素的含量超过4质量%时,氧的含量增多,氧不只停留在荧光体粒子表面,也会达到内部,存在导致发光强度降低的倾向。另一方面,氮化物荧光体中的氧元素的含量低于2质量%时,难以在荧光体粒子的表面附近形成恰好仅能够使向荧光体粒子外部导出的光提高的氢氧化物、氧化物,存在难以提高发光强度的倾向。

[0106] 另外,本实施方式的氮化物荧光体也可以进一步包含氟元素,氟元素的含量优选为0.1质量%以上且1质量%以下。氮化物荧光体中所含的氟元素的含量更优选为0.2质量%以上0.8质量%以下、进一步优选为0.3质量%以上0.7质量%以下。可以推测,氮化物荧光体中所含的氟元素来自于原料混合物、前述的助熔剂。

[0107] 氮化物荧光体中的氟元素的含量为0.1质量%以上且1质量%以下时,氮化物荧光体的一部分发生分解而使氮化物荧光体中存在其它化合物的可能性降低,能够抑制因其它化合物的存在而导致的发光强度的降低。

[0108] 本实施方式的氮化物荧光体优选内量子效率为80%以上、更优选内量子效率为81%以上。由此,可提高氮化物荧光体的发光强度。

[0109] 本实施方式的氮化物荧光体优选外量子效率超过55%、更优选外量子效率为56%以上。由此,可使氮化物荧光体的发光强度提高。

[0110] 式(I)中,从提高发光强度的观点出发,优选 M^a 包含Ca及Sr中的至少一者。 M^a 包含Ca及Sr中的至少一者的情况下, M^a 中所含的Ca及Sr的总摩尔比率例如为85摩尔%以上、优选为90摩尔%以上。

[0111] 另外,从晶体结构稳定性的观点出发,在式(I)中,优选 M^b 至少包含Li。 M^b 包含Li的情况下, M^b 中所含的Li的摩尔比率例如为80摩尔%以上、优选为90摩尔%以上。

[0112] 此外,在式(I)中,优选 M^c 为Eu, M^d 为Al。在式(I)中, M^c 为Eu, M^d 为Al时,可以得到发光光谱的半峰宽窄、期望的波长范围的氮化物荧光体。

[0113] 只要式(I)中的 v 、 w 、 x 、 y 及 z 分别满足上述数值范围则没有特殊限制。从晶体结构稳定性的观点出发, v 及 w 的数值分别为0.8以上且1.1以下、优选为0.9以上且1.05以下。 x 为Eu活化量,适当选择以使其能够实现期望的特性即可。 x 为满足 $0.001 < x \leq 0.1$ 、优选 $0.001 < x \leq 0.02$ 、更优选 $0.002 \leq x \leq 0.015$ 的数。从晶体结构的稳定性的观点出发, y 为满足 $2.0 \leq y \leq 4.0$ 、优选 $2.0 \leq y \leq 3.5$ 的数。另外,也从晶体结构的稳定性的观点出发, z 为满足 $3.0 \leq z \leq 5.0$ 、优选 $3.0 \leq z \leq 4.0$ 的数。

[0114] 本实施方式的氮化物荧光体有时存在未体现在式(I)的组成中的杂质。作为氮化物荧光体中可能存在的杂质,可选自Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Mn、Fe、Ru、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、

Er、Tm、Yb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Tl、Pb及Bi。

[0115] 本实施方式的氮化物荧光体吸收紫外线~可见光的短波长侧区域、即400nm以上且570nm以下的波长范围的光而发射发光峰值波长在630nm以上且670nm以下的波长范围的荧光。通过使用该波长范围的激发光源,可以提供发光强度高的荧光体。激发光源优选使用在420nm以上且500nm以下具有主发光峰值波长的激发光源,更优选使用在420nm以上且460nm以下具有主发光峰值波长的激发光源。

[0116] 氮化物荧光体的发光光谱的发光峰值波长在630nm以上且670nm以下的范围,优选在640nm以上且660nm以下的范围。另外,发光光谱的半峰宽例如为65nm以下、优选为60nm以下。半峰宽的下限例如为45nm以上。

[0117] 氮化物荧光体以 M^c 为发光中心,在 M^c 为作为稀土元素的铕(Eu)的情况下,铕(Eu)成为发光中心。但本实施方式的发光中心并不仅仅限定于铕,也可以将发光中心的铕部分置换为其它稀土金属元素、碱土金属元素。所述其它元素与铕可作为共活化剂使用。在2价稀土离子的 Eu^{2+} 通过选择适当的母体结晶而稳定地进行发光。

[0118] 氮化物荧光体的平均粒径例如为4.0 μm 以上、优选为4.5 μm 以上、更优选为5.0 μm 以上。另外,平均粒径例如为20 μm 以下、优选为18 μm 以下。

[0119] 通过使平均粒径在给定值以上,存在氮化物荧光体的激发光吸收率及发光强度变得更高的倾向。这样,通过使后述的发光装置含有发光特性优异的氮化物荧光体,可提高发光装置的发光效率。另外,通过使平均粒径在给定值以下,可使发光装置的制造工序中的作业性提高。

[0120] 另外,氮化物荧光体优选以高频度含有具有上述平均粒径的荧光体粒子。即,优选氮化物荧光体具有窄的粒径分布。通过使用粒径的不均小的氮化物荧光体粒子,可抑制色斑,得到具有良好的色调的发光装置。

[0121] 在本说明书中,氮化物荧光体的平均粒径以及除其以外的荧光体的平均粒径为体积平均粒径,是可利用激光衍射式粒度分布测定装置(MALVERN公司制MASTER SIZER 2000)而测定的粒径(中值粒径)。

[0122] 氮化物荧光体优选粒子大部分具有结晶构造。例如玻璃体(非晶质)由于具有松散(loose)的结晶构造,荧光体中的成分比例不固定,存在产生色度不均等的风险。因此,为了避免这种情况,必须严密地对生产工序中的反应条件进行一致性管理。大部分具有结晶构造的荧光体容易制造和加工。另外,所述荧光体容易均匀地分散在树脂中,因此能够容易地形成后述的密封构件。荧光体粒子中结晶构造的含量表示具有发光性的结晶相的比例。氮化物荧光体优选具有至少50质量%以上、更优选80质量%以上的结晶相。具有50质量%以上具有发光性的结晶相时,可获得可耐实用的发光。

[0123] (发光装置)

[0124] 接着,针对利用氮化物荧光体作为波长转换构件的发光装置进行说明。本发明的实施方式的发光装置具备上述氮化物荧光体和激发光源。激发光源优选为发出400nm以上且570nm以下范围的光的光源。

[0125] 激发光源可使用发光元件。发光元件发出400nm以上且570nm以下的波长范围的光。发光元件的发光峰值波长优选在420nm以上且460nm以下的波长范围。通过使用在该范围具有发光峰值波长的发光元件作为激发光源,可以构成发出来自发光元件的光与来自荧

光体的荧光的混色光的发光装置。由于能够将从发光元件射向外部的光的一部分有效地用作发光装置的光,因此能够得到发光效率高的发光装置。

[0126] 作为发光元件,优选使用例如利用了氮化物系半导体($\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$, $0 \leq x, 0 \leq y, x+y \leq 1$)的发出蓝色或绿色的光的半导体发光元件。通过使用半导体发光元件作为光源,可以得到高效率、输出相对于输入的线性度高、耐机械冲击能力强且稳定的发光装置。发光元件的发光光谱的半峰宽例如可以为30nm以下。

[0127] 发光装置中所含的第一荧光体包含上述氮化物荧光体。氮化物荧光体具有上述式(I)所示的组成,可被400nm以上且570nm以下的波长范围的光激发,其发光峰值波长在630nm以上且670nm以下的波长范围内。

[0128] 第一荧光体例如可包含在覆盖激发光源的密封树脂中而构成发光装置。在激发光源被含有第一荧光体的密封树脂所覆盖的发光装置中,从激发光源射出的光的一部分被第一荧光体吸收并作为红色光而放射。通过使用发出400nm以上且570nm以下的波长范围的光的激发光源,能够更有效地利用所放射的光。由此,能够减少从发光装置出射的光的损失,可提供发光效率高的发光装置。

[0129] 发光装置中包含的第一荧光体的含量例如相对于密封树脂100质量份可以为1~50质量份、优选为2~30质量份。

[0130] 发光装置也可以包含发光峰值波长的范围与第一荧光体不同的第二荧光体。例如,发光装置通过适当具备放出蓝色光的发光元件和受其激发的第一荧光体及第二荧光体,可具有宽泛的色彩再现范围或高的显色性。

[0131] 作为第二荧光体,优选包含例如:具有选自下述式(IIa)、(IIb)、(IIc)、(IId)、(IIe)、(IIf)、(IIg)、(IIh)及(IIi)中的任一式所示组成的至少一种荧光体。作为第二荧光体,例如,从获得宽泛的色彩再现范围的方面出发,更优选包含具有式(IIc)、(IIe)、(IIh)或(IIi)所示组成的荧光体中的至少1种。

[0132] $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (IIa)

[0133] $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (IIb)

[0134] $\text{Si}_{6-p}\text{Al}_p\text{O}_p\text{N}_{8-p}:\text{Eu}$ ($0 < p \leq 4.2$) (IIc)

[0135] $(\text{Ca}, \text{Sr})_8\text{MgSi}_4\text{O}_{16}(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br})_2:\text{Eu}$ (IId)

[0136] $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (IIe)

[0137] $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (IIf)

[0138] $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (IIg)

[0139] $\text{K}_2(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti})\text{F}_6:\text{Mn}$ (IIh)

[0140] $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ (IIi)

[0141] 第二荧光体的平均粒径优选为2 μm 以上且35 μm 以下、更优选为5 μm 以上且30 μm 以下。通过使平均粒径在给定值以下,可使发光装置的制造工序中的作业性提高。

[0142] 第二荧光体的含量可根据目的等而适当选择。例如第二荧光体的含量相对于密封树脂100质量份可以为1~200质量份、优选为2~180质量份。

[0143] 第一荧光体与第二荧光体的含量比、例如第一荧光体相对于第二荧光体的含量比(第一荧光体/第二荧光体),以质量基准计可以为0.01~5、优选为0.05~3。

[0144] 第一荧光体及第二荧光体(以下也将第一荧光体及第二荧光体统一简称为“荧光

体”)优选与密封树脂共同构成包覆发光元件的密封构件。作为构成密封构件的密封树脂,可列举例如环氧树脂、有机硅树脂。

[0145] 密封构件中的荧光体的总含量例如相对于密封树脂100质量份可以为5~300质量份、优选为10~250质量份、更优选为15~230质量份、进一步优选为15~200质量份。

[0146] 密封构件中除了密封树脂及荧光体以外还可以进一步包含填料、光扩散材料等。作为填料、光扩散材料,可列举例如:二氧化硅、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化铝等。密封构件包含填料的情况下,其含量可根据目的等而适当选择。填料的含量例如相对于密封树脂100质量份可以为1~20质量份。

[0147] 结合附图对本实施方式的发光装置的一例进行说明。图1为示出本实施方式的发光装置的一例的剖面示意图。

[0148] 发光装置100具备:具有凹部的组件40、发光元件10、及包覆发光元件10的密封构件50。发光元件10被配置于组件40所形成的凹部内,通过导电性线缆60而与组件40中配置的正负一对引线电极20、30实现电连接。密封构件50通过将包含荧光体70的密封树脂填充于凹部内而形成,从而将发光元件10包覆。密封构件50包含例如对来自密封树脂和发光元件10的光进行波长转换的荧光体70。进一步,荧光体70包含第一荧光体71和第二荧光体72。正负一对引线电极20、30的一部分向组件40的外侧露出。经由这些引线电极20、30,发光装置100接受从外部接受电力的供给而发光。

[0149] 密封构件50不只作为波长转换构件,还作为用以保护发光元件10、第一荧光体71及第二荧光体72不受外部环境侵害的构件而发挥作用。图1中,第一荧光体71、第二荧光体72在密封构件50中不均地存在。通过这样地与发光元件10相接近地配置第一荧光体71、第一荧光体72,能够有效地对来自发光元件10的光进行波长转换,从而能够获得发光效率优异的发光装置。需要说明的是,包含第一荧光体71、第一荧光体72的密封构件50、和发光元件10的配置并不限定于与它们相接近地配置的方式,也可以考虑到热对于第一荧光体71、第一荧光体72的影响而在密封构件50中使发光元件10与第一荧光体71、第一荧光体72之间空出间隔地配置。另外,通过将第一荧光体71、第一荧光体72以基本均匀的比例混合在密封构件50的全体中,还可以获得色斑得到进一步抑制的光。

[0150] 实施例

[0151] 以下,结合实施例对本发明进行更为具体的说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0152] (制造例1)

[0153] 为了得到含有具有 $M^a_v M^b_w M^c_x M^d_y N_z$ 所示组成的烧制物的氮化物荧光体,使 M^a 为Sr、 M^b 为Li、 M^c 为Eu、 M^d 为Al,并使用 SrN_u (相当于 $u=2/3$ 、 SrN_2 和 SrN 的混合物)、 SrF_2 、 $LiAlH_4$ 、 AlN 、 EuF_3 作为各原料,将其以使以投料量比计的摩尔比为 $Sr:Li:Eu:Al=0.9925:1.2:0.0075:3$ 的方式,在非活泼气体氛围的手套箱内进行称量、混合,得到了原料混合物。这里,使 SrN_u 和 SrF_2 的质量比为94:6。另外,由于Li在烧制时容易发生飞散,因此相比于目标组成的值稍多地进行了配合。将原料混合物填充于坩埚,在氮气氛围中,使气体压力以表压计为0.92MPa(以绝对压力计为1.02MPa),在温度1100℃下进行3小时热处理,得到了烧制物(荧光体)1的粉体。

[0154] (实施例1)

[0155] 向乙醇(纯度99.5%以上、20℃时的相对介电常数24、含水量0.03质量%) 80ml中加入30g在制造例1中得到的烧制物1,进行了3小时搅拌处理。在搅拌处理后通过分级处理除去粗大粒子及微小粒子,进一步进行固液分离、干燥,得到了如表1所示地调整了平均粒径(Dm)的实施例1的氮化物荧光体。

[0156] (比较例1)

[0157] 使制造例1中得到的烧制物1为比较例1的氮化物荧光体。

[0158] (实施例2)

[0159] 以使乙醇中水的含量达到1质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了实施例2的氮化物荧光体。

[0160] (实施例3)

[0161] 以使乙醇中水的含量达到5质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了实施例3的氮化物荧光体。

[0162] (实施例4)

[0163] 以使乙醇中水的含量达到10质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了实施例4的氮化物荧光体。

[0164] (比较例2)

[0165] 以使乙醇中水的含量达到12.5质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例2的氮化物荧光体。

[0166] (比较例3)

[0167] 以使乙醇中水的含量达到15.0质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例3的氮化物荧光体。

[0168] (比较例4)

[0169] 以使乙醇中水的含量达到17.5质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例4的氮化物荧光体。

[0170] (比较例5)

[0171] 以使乙醇中的水的含量为20质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例5的氮化物荧光体。

[0172] (比较例6)

[0173] 以使乙醇中水的含量达到50质量%的方式添加了纯水,除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例6的氮化物荧光体。

[0174] (实施例5)

[0175] 将乙醇变更为2-丙醇(纯度99.7%以上、20℃时的相对介电常数18、含水量0.11质量%),除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了实施例5的氮化物荧光体。

[0176] (比较例7)

[0177] 将乙醇变更为己烷(纯度96%以上、20℃时的相对介电常数2、含水量低于0.01质量%),除此以外,在与实施例1相同的条件下得到了比较例7的氮化物荧光体。

[0178] <评价>

[0179] (X射线衍射图谱)

[0180] 针对所得氮化物荧光体测定了X射线衍射图谱(XRD)。测定利用试样水平型多功能

X射线衍射装置(制品名:UltimaIV、日本理学株式会社制)、使用CuK α 射线进行了测定。所得XRD图谱的例子如图2所示。

[0181] (平均粒径)

[0182] 针对所得氮化物荧光体,利用激光衍射式粒度分布测定装置(MALVERN公司制 MASTER SIZER 2000)测定了平均粒径。其结果如表1所示。

[0183] (发光特性)

[0184] 针对所得氮化物荧光体测定了发光特性。对于氮化物荧光体的粉体的发光特性,利用荧光分光光度计:QE-2000(大塚电子株式会社制)、使激发光的波长为450nm而进行了测定。由其得到的发光光谱求出了相对发光强度 I_p (%)、发光峰值波长 λ_p (nm)、内量子效率(%)、外量子效率(%)。其结果如表1所示。需要说明的是,相对发光强度 I_p (%)是以比较例1的氮化物荧光体为基准而算出的。

[0185] 另外,图3示出了比较例1及实施例1中得到的氮化物荧光体的发光光谱。图3的发光光谱表示相对于波长的相对发光强度。

[0186] (组成分析)

[0187] 针对所得氮化物荧光体,使用电感耦合等离子体发光分析装置(PerkinElmer公司制)、利用ICP发光分析法而求出Sr、Li、Eu、Al及N的各元素的组成比(摩尔比)。另外,利用堀场制作所制造的氧/氮分析装置测定了所得氮化物荧光体中O、F的含量(质量%)。其结果如表2所示。需要说明的是,各元素的组成比(摩尔比)是以Al的组成比(摩尔比)为3作为基准而求出的。

[0188] (SEM照片)

[0189] 使用扫描型电子显微镜(SEM),得到了实施例1、实施例4及比较例6的氮化物荧光体的SEM图像。图4为实施例1的氮化物荧光体的SEM照片,图5为实施例4的氮化物荧光体的SEM照片,图6为比较例6的氮化物荧光体的SEM照片。

[0190] [表1]

[0191]

	有机溶剂	含水量 (质量%)	平均 粒径 Dm(μm)	发光峰值 波长 $\lambda\text{p}(\text{nm})$	相对发光 强度 Ip(%)	内量子 效率 (IQE)(%)	外量子 效率 (EQE)(%)
比较例 1	无	-	20.8	656	100.0	77.0	55.0
实施例 1	乙醇	0.03	9.1	656	110.1	81.7	58.7
实施例 2		1.00	8.9	656	108.1	82.3	58.9
实施例 3		5.00	8.8	656	110.2	83.0	60.5
实施例 4		10.00	8.7	656	109.4	82.9	59.8
比较例 2		12.50	8.7	654	96.8	85.8	53.3
比较例 3		15.00	7.7	654	88.9	85.5	49.2
比较例 4		17.50	9.5	654	95.3	83.8	51.6
比较例 5		20.00	9.8	652	96.6	79.4	50.2
比较例 6		50.00	17.1	652	72.0	68.8	39.5
实施例 5	2-丙醇	0.11	8.8	656	109.7	81.9	58.3
比较例 7	己烷	<0.01	10.4	656	100.8	79.0	54.9

[0192]

[表2]

[0193]

	组成元素比					质量比(质量%)	
	Sr	Eu	Li	Al	N	O	F
比较例 1	1.019	0.007	1.032	3.000	3.527	1.65	0.65
实施例 1	1.001	0.007	1.013	3.000	3.568	2.86	0.52
实施例 2	1.012	0.007	1.037	3.000	3.569	3.27	0.53
实施例 3	0.988	0.007	1.016	3.000	3.572	2.60	0.50
实施例 4	1.005	0.007	0.993	3.000	3.500	3.42	0.52
比较例 2	1.074	0.008	1.086	3.000	2.679	12.18	0.01
比较例 3	1.095	0.008	1.081	3.000	1.820	19.00	0.01
比较例 4	1.072	0.008	1.084	3.000	2.172	17.95	0.01
比较例 5	1.035	0.007	1.060	3.000	2.018	16.82	0.07
比较例 6	1.082	0.008	1.023	3.000	1.011	19.14	0.07
实施例 5	1.001	0.007	1.013	3.000	3.521	2.53	0.50
比较例 7	1.020	0.007	1.067	3.000	3.260	5.81	0.46

[0194] 由表1所示的相对发光强度可知,实施例1~5的相对发光强度均高于比较例1。另外,由图3所示的发光光谱可知,实施例1的相对发光强度高于比较例1。另外,如表1所示,实施例1~5的内量子效率均在80%以上,高于比较例1及5~7的内量子效率。此外,实施例1~5的外量子效率均在58%以上,高于比较例的外量子效率。这样,实施例1~5的光转换效率提高,通过将它们用作构成发光装置的荧光体,能够得到可获得更大光束的发光装置。使用了含水量超过12质量%的极性溶剂的比较例2~4的外量子效率为55%以下,相对发光强度也低。如比较例5~6所示,可以推测,在极性溶剂中的水的含量为20质量%以上时,可促进基于水的荧光体粒子的分解,内量子效率低于80%,外量子效率也在55%以下,光的转换效率及相对发光强度均降低。

[0195] 图2自上方起依次示出了比较例1、比较例5、比较例6、比较例7、实施例1、实施例4、实施例5、以及用于参考的以 $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ 表示的化合物(SLAN)的XRD图谱。

[0196] 如图2所示,比较例1、5~7、实施例1、4、5的化合物具有与SLAN的XRD图谱相同的图谱,可以确认,它们均是组成以 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ 表示的化合物。而就比较例5、6而言,除了 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ 以外还存在 $\text{Sr}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 、 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等的峰,可以认为,荧光体粒子的一部分发生了分解。如图2所示,可以认为,比较例5、6由于除了 $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4$ 以外还存在少量的其它化合物,因此导致目标化合物的一部分发生分解,相对发光强度及内量子效率均降低。比较例7是代替乙醇而使用了20℃时的相对介电常数为2的己烷的例子。比较例7的相对发光强度未达到实施例1~5那样大,内量子效率也与其它比较例为同等程度,未观察到发光特性的改善。

[0197] 表2所示的Sr、Eu、Li、N的组成比(摩尔比)是以Al的组成比(摩尔比)为3作为基准而求出的值。需要说明的是,O(氧)元素、F(氟)元素以质量比(质量%)表示。实施例1~5的氧(O)元素相比于比较例1有所增加,达到了2~4质量%。可以认为,通过将烧制物粒子分散在20℃时的相对介电常数为10以上且70以下的极性溶剂中,会使与所述极性溶剂接触的所述粒子的比表面积增大,所述粒子的表面更强地受到上述极性溶剂的影响,由此使荧光体粒子中氧元素的含量增加。另外,实施例1~5中Eu的组成比(摩尔比)相对于投料量基本没有变化,Sr、Li的组成比(摩尔比)相对于投料量发生了少许变化。Li被认为在热处理阶段相对于投料量会发生较大幅度地减少,但由荧光体中Li的组成比(摩尔比)可知在基于上述极性溶剂的溶剂处理中基本未发生变化。就比较例2~6而言,由于使烧制物粒子分散在含水量较多的极性溶剂中,X射线衍射图谱(XRD)如上所述,氮化物荧光体粒子部分发生分解,烧制物中所含的氟(F)元素与所述极性溶剂中过量的水反应,氟元素被除去,因而与比较例1相比,氟(F)元素的含量变小。

[0198] 图4所示的实施例1的氮化物荧光体的SEM照片、图5所示的实施例4的氮化物荧光体的SEM照片从外观上不能确认到明显差异。另一方面,图6所示的比较例6的氮化物荧光体的SEM照片中可确认到氮化物荧光体的表面粗糙。图4及图5的SEM照片和图6的SEM照片相比,实施例1的氮化物荧光体及实施例4的氮化物荧光体的表面较为光滑,但就图6的比较例6的氮化物荧光体而言,可以推测,其受到氮化物荧光体部分发生分解的影响,表面变得粗糙。

[0199] 本实施方式的氮化物荧光体的发光强度优异,因此通过使用该氮化物荧光体,可

以提供光束大的发光装置。

[0200] 工业实用性

[0201] 使用了本公开中涉及的氮化物荧光体的发光装置,可适宜用作照明用的光源等。特别是,可适宜用作以发光二极管为激发光源的发光特性极为优异的照明用光源、LED显示器、液晶用背光源、信号器、照明式开关、各种传感器及各种指示器等。

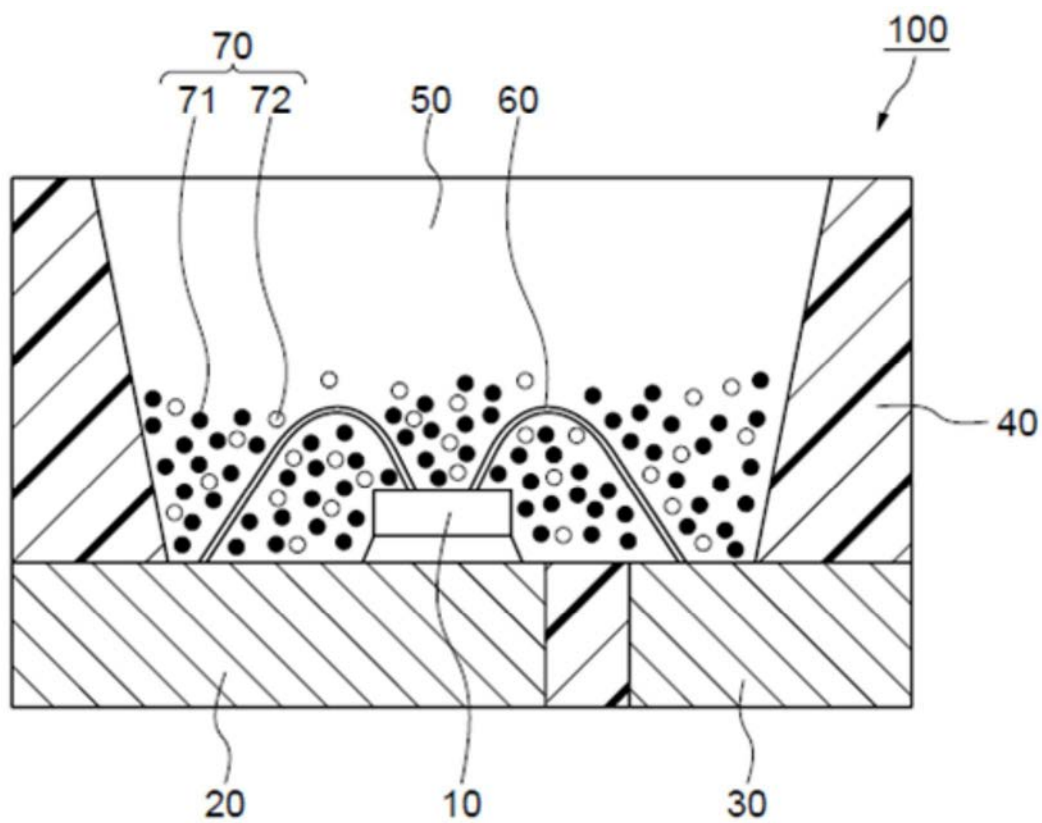


图1

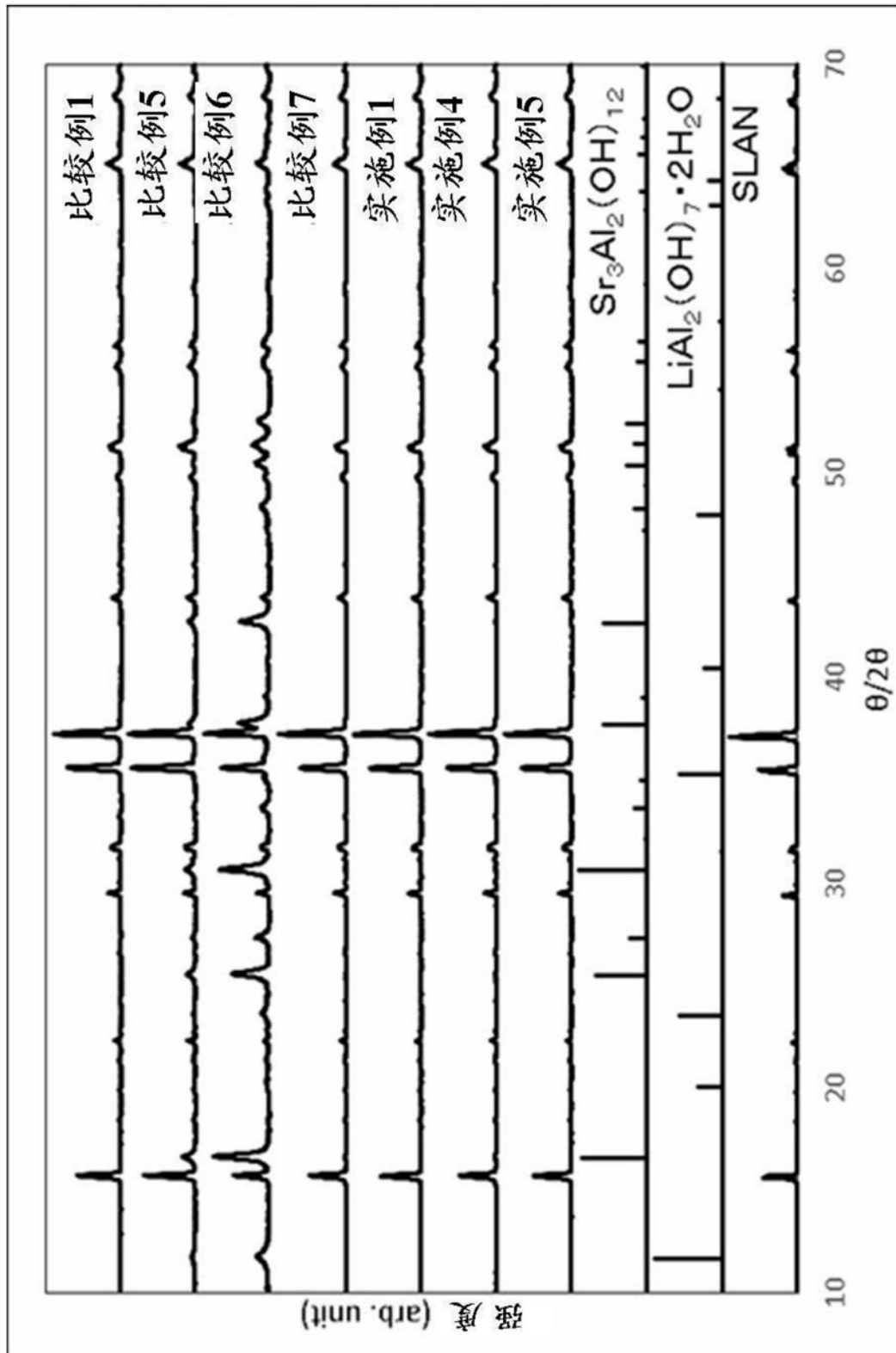


图2

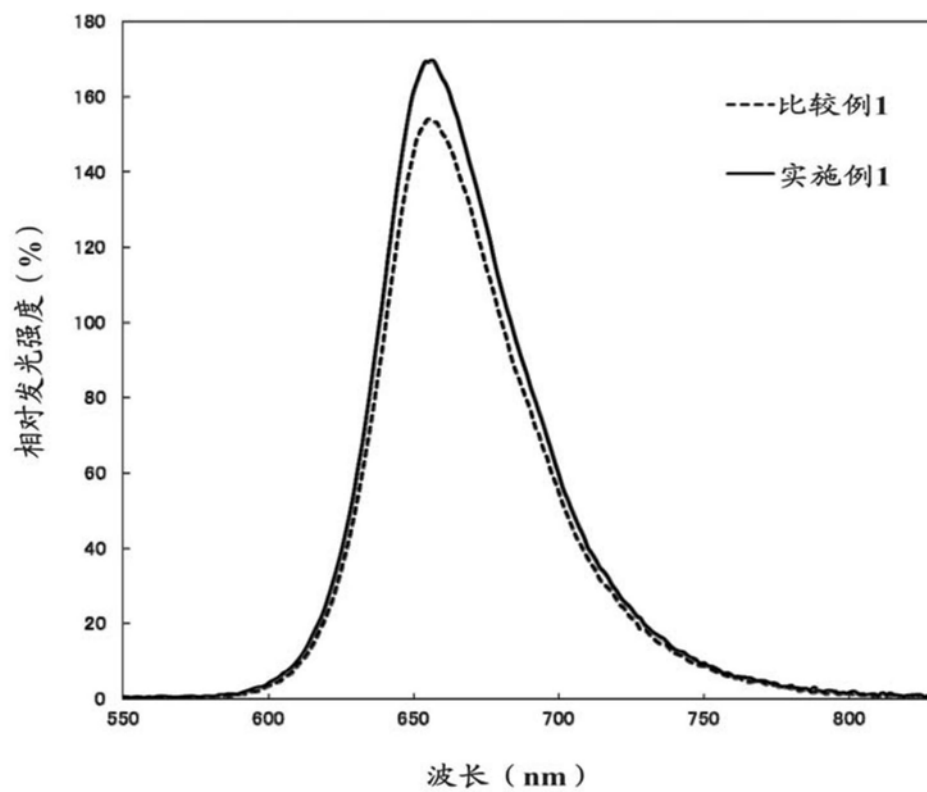


图3

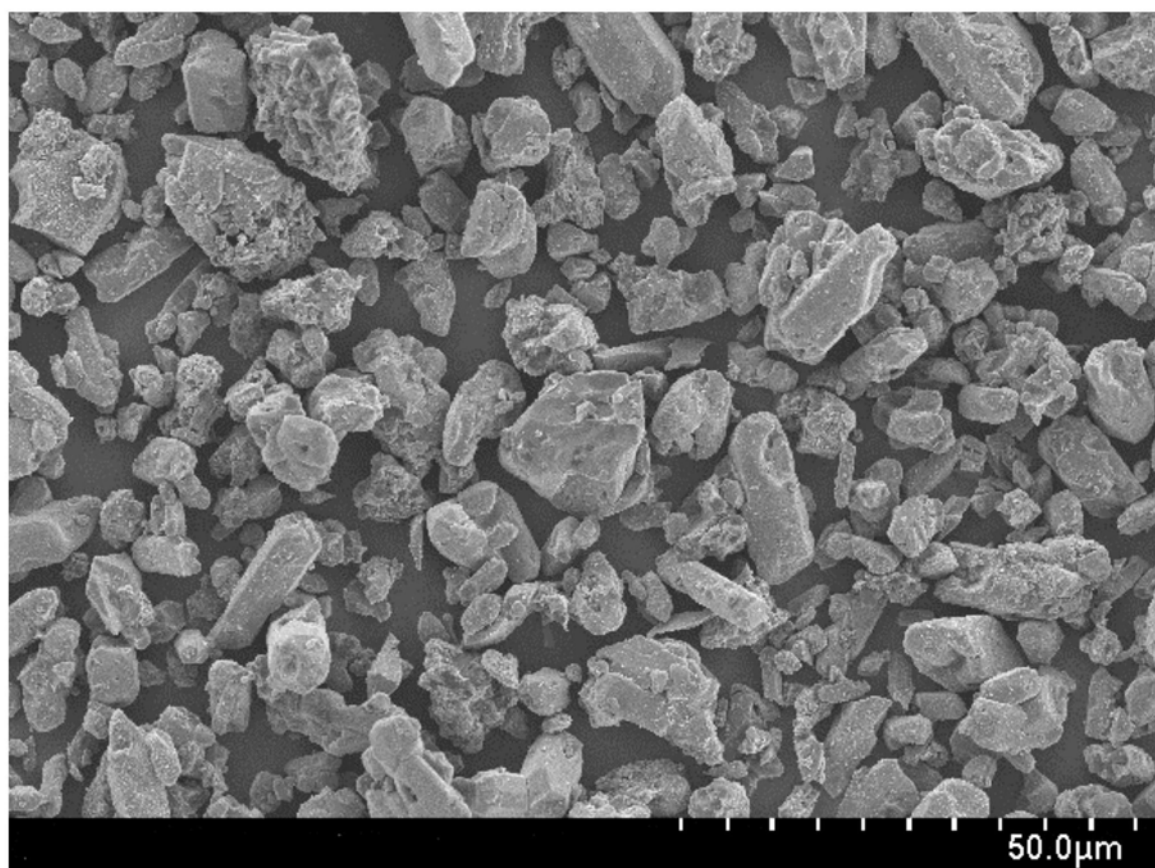


图4

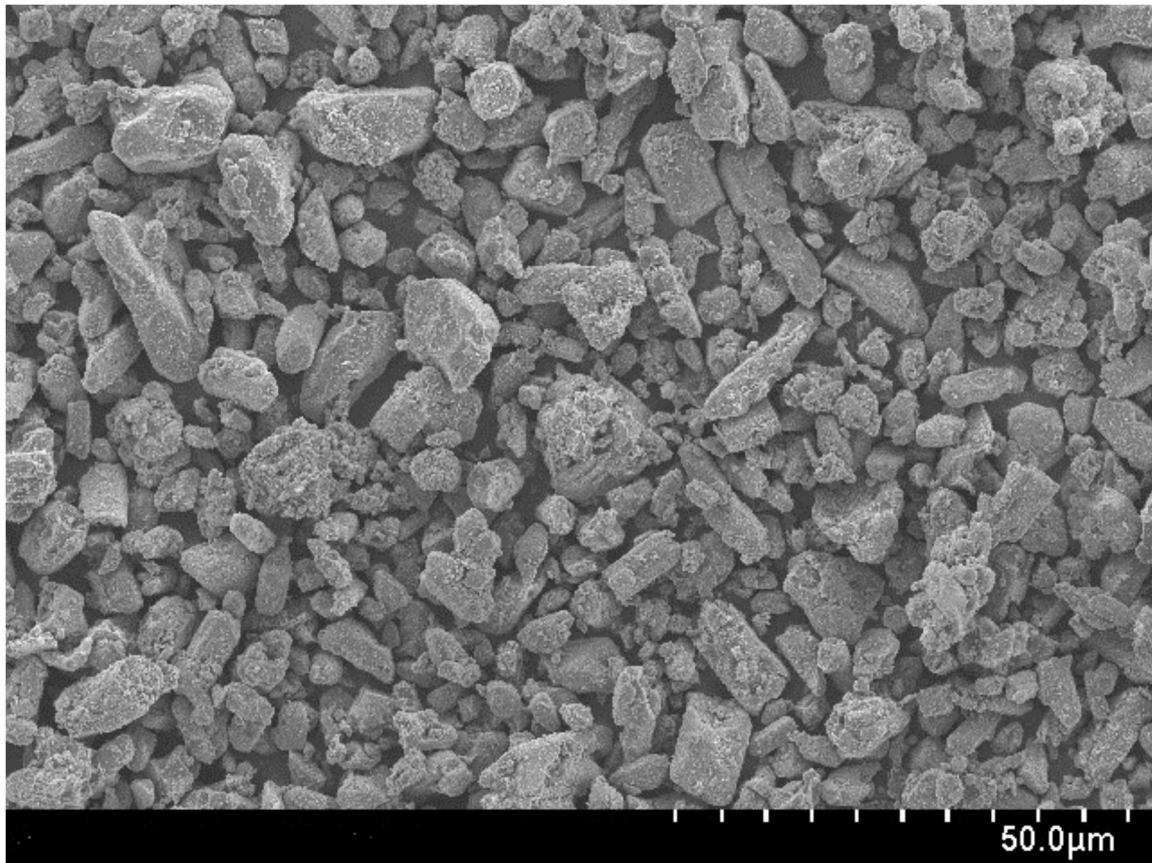


图5

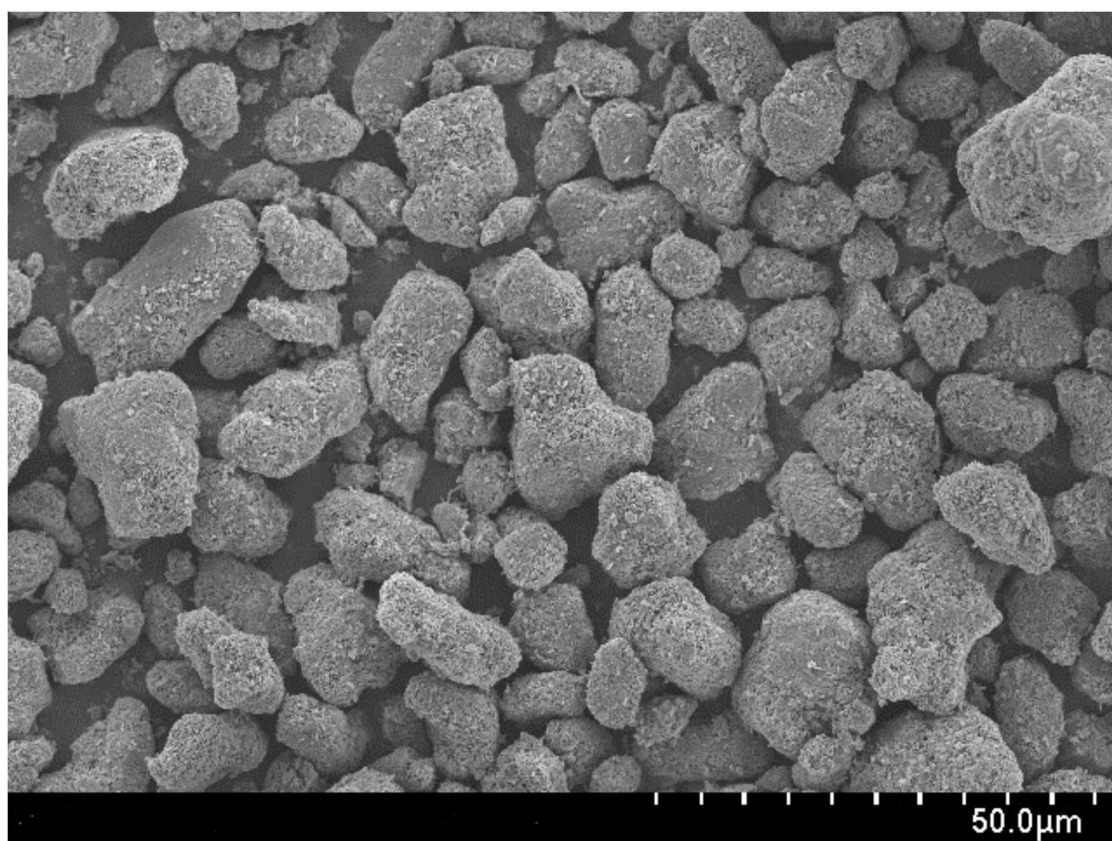


图6