



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044222 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200580036164.9

(22) 申请日 2005.09.16

(30) 优先权数据

274781/2004 2004.09.22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/017546 2005.09.16

(87) PCT申请的公布数据

W02006/033418 JA 2006.03.30

(73) 专利权人 独立行政法人物质・材料研究机  
构

地址 日本茨城县

(72) 发明人 广崎尚登 解荣军

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 钟晶

(51) Int. Cl.

C09K 11/59 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

H01J 29/20 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 200427022 A, 2004.01.29, 全文.

JP 2004189996 A, 2004.08.08, 全文.

JP 2004210921 A, 2004.07.29, 全文.

WO 2004029177 A1, 2004.04.08, 全文.

JP 2004189997 A, 2004.07.08, 全文.

WO 2004030109 A1, 2004.04.08, 全文.

审查员 狄延鑫

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 6 页

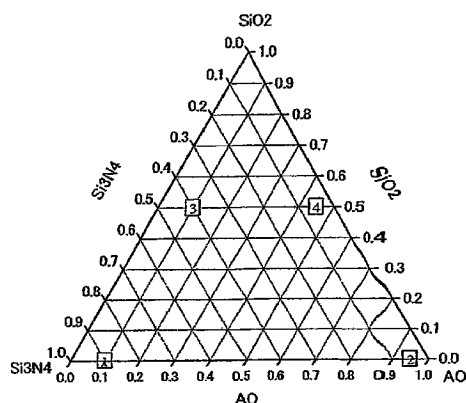
(54) 发明名称

荧光体及其制造方法和发光器具

(57) 摘要

本发明涉及含有碱土类的氧氮化物荧光体。本发明提供一种与现有的稀土类激活的赛隆荧光体相比具有发出长波长的橙色或红色光的高亮度的光,且化学上稳定的无机荧光体。由此,提供一种演色性优良的照明器具及耐久性优良的图像显示装置的发光器具。本发明的技术方案是,在以  $AO$  (其中,  $A$  是从  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$  中选择的一种或两种以上的元素,  $AO$  是  $A$  的氧化物),  $Si_3N_4$ 、 $SiO_2$  为端成分的模拟三元状态图上的组合物、 $pAO-qSi_3N_4-rSiO_2$  (其中,  $p+q+r=1$ ) 中,通过使至少金属元素  $M$  (其中,  $M$  是从  $Mn$ 、 $Ce$ 、 $Nd$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$  中选择的一种或两种以上的元素) 固溶在全部满足下述的式 (1) ~ (3) 的条件的组合物中而提供基本荧光体。

(1)  $0.05 \leq q \leq 0.9$  (2)  $0 \leq r \leq 0.5$  (3)。



1. 一种荧光体,其特征在于,

其主要成分是使至少金属元素 M 固溶在下述组合物中的无机化合物,其中, M 是 Eu;

所述组合物是以  $\text{AO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  为端成分的模拟三元状态图上的组合物,并且在  $p\text{AO}-q\text{Si}_3\text{N}_4-r\text{SiO}_2$  中,满足下述的式 (1) ~ (3) 的全部条件:

$$0.1 \leq p \leq 0.95 \quad (1)$$

$$0.05 \leq q \leq 0.9 \quad (2)$$

$$0 \leq r \leq 0.5 \quad (3),$$

其中, A 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的金属元素, AO 是 A 的氧化物,并且,  $p+q+r = 1$ ;

并且,所述无机化合物含有所述金属元素 M、所述金属元素 A、Si、氧、氮,并且以组成式  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  表示的元素 M、A、Si、O、N 之比满足以下式 (4) ~ (8) 的全部条件:

$$0.00001 \leq a \leq 0.03 \quad (4)$$

$$d = (a+b) \times f \quad (5)$$

$$e = ((4/3) \times c) \times g \quad (6)$$

$$f = 1 \quad (7)$$

$$g = 1 \quad (8);$$

所述组合物是  $\text{hSi}_3\text{N}_4+i\text{AO}$  组成的晶体或该晶体的固溶体,是  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体或其固溶体晶体,其中, h 和 i 在 0 以上 1 以下,并且  $0.2 \leq i/(h+i) \leq 0.95$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述金属元素 A 是 Sr。

3. 根据权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述金属元素 A 是 Ca 和 Sr 的混合或者 Ba 和 Sr 的混合。

4. 根据权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,由所述无机化合物和其它的晶相或非晶相的混合物构成,所述无机化合物的含量为 10 质量%以上。

5. 权利要求 1 所述的荧光体的制造方法,其特征在于,通过以金属化合物的混合物的形态进行烧成,将可以构成由 M、A、Si、O、N 构成的、根据需要含有 Al 的组合物的原料混合物在氮气氛围中于  $1200^\circ\text{C}$  以上  $2200^\circ\text{C}$  以下的温度范围内进行烧成,其中, M 是 Eu, A 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的元素。

6. 一种照明器具,至少由发光光源和荧光体构成,其特征在于:作为所述荧光体,至少使用权利要求 1 所述的荧光体。

7. 一种图像显示装置,至少由激发光源和荧光体构成,其特征在于:作为所述荧光体,至少使用权利要求 1 所述的荧光体。

## 荧光体及其制造方法和发光器具

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以无机化合物为主体的荧光体及其制造方法和用途。更详细地说,该用途涉及利用了该荧光体具有的性质,即发出 570nm ~ 700nm 的长波长荧光的特性的照明器具、图像显示装置的发光器具。

### 背景技术

[0002] 荧光体用于荧光显示管 (VFD)、场致发射显示器 (FED)、等离子体显示板 (PDP)、阴极射线管 (CRT)、白色发光二极管 (LED) 等。在这些任何一个用途中,为了使荧光体发光,有必要将激发荧光体用的能量供给荧光体,利用真空紫外线、紫外线、电子射线、蓝色光等具有高能量的激发光源激发荧光体而发出可见光线。

[0003] 然而,荧光体暴露在如上所述的激发光源下的结果,存在荧光体在长期使用过程中其亮度降低之类的问题,因而,要求亮度不降低的荧光体。为此,作为亮度不降低的荧光体,提出了以赛隆 (SiAlON) 荧光体代替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的技术方案。

[0004] 赛隆荧光体大致通过如下所述的制造工艺制造。首先,将氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、氮化铝 (AlN)、碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ),氧化铕 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 按规定的摩尔比混合,在 1 个大气压 (0.1MPa) 的氮气中于 1700℃ 的温度下保温 1 小时,利用热压法烧成制造 (例如,参照专利文献 1:日本特开 2002-363554 号公报)。

[0005] 已报道用这种方法得到的激活了铕离子的  $\alpha$  赛隆就成为被 450 ~ 500nm 的蓝色光激发而发出 550 ~ 600nm 的黄色光的荧光体。然而,在以紫外 LED 作为激发光源的白色 LED 或等离子体显示器等用途中,不要求发出黄色光、还要求发出橙色及红色光的荧光体。另外,在以蓝色 LED 作为激发光源的白色 LED 中,为了提高演色性要求可发出橙色和红色光的荧光体。

[0006] 作为发出红色光的荧光体,在本申请前的学术文献 (参照非专利文献 1: H. A. Hoppe 等 5 人,《固体物理和化学杂志 (Journal of Physics and Chemistry of Solids)》,2000 年、61 卷、2001-2006 页) 中,报告了激活了  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  晶体中的 Eu 的无机物质 ( $\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ ;  $x = 0.14 \sim 0.16$ )。再有,在刊物《关于新的稀土掺杂的 M-Si-Al-O-N 材料》 (参照非专利文献 2:《On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials》J. W. H. van Krevel 著, TU Eindhoven 2000, ISBN90-386-2711-4) 的第二章中,报告了以各种组成的碱金属和硅的三元氮化物,  $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ;  $x, y, z$  为各种值) 为母体的荧光体。同样,在美国专利 6682663 号 (专利文献 2) 中,报告了  $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$ ;  $z = 2/3x+4/3y$ )。

[0007] 作为另外的赛隆、氮化物或氧氮化物荧光体,在日本特开 2003-206481 号公报 (专利文献 3)、美国专利 6670748 号 (专利文献 4) 中,记载了以  $\text{MSi}_3\text{N}_5$ 、 $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$ 、 $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ 、 $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ 、 $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$  (其中, M 为 Ba、Ca、Sr 或稀土类元素) 为母体晶体,激活了其中的 Eu 或 Ce 的荧光体,在上述文献中还记载了发出红色光

的荧光体及使用了该荧光体的 LED 照明单元。

[0008] 这当中,作为  $\text{Eu}_a\text{Sr}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{O}_e\text{N}_f$  系的化合物,公知的有  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  以及  $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 。再有,在日本特开 2002-322474 号公报(专利文献 5)中,报告了激活了  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  及  $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$  晶体中的 Ce 的荧光体。

[0009] 在日本特开 2003-321675 号公报(专利文献 6)中,记载了有关  $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}:\text{Z}$  (L 为 Ca、Sr、Ba 等二价元素, M 为 Si、Ge 等四价元素, Z 为 Eu 等激活剂)的荧光体,还记载了若添加微量的 Al,具有抑制余辉的效果。另外,已知通过将该荧光体与蓝色 LED 组合,可以得到稍带有红色的暖色系的白色发光装置。

[0010] 再有,在日本特开 2003-277746 号公报(专利文献 7)中,报告了作为  $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}:\text{Z}$  的荧光体,由种种 L 元素、M 元素、Z 元素构成的荧光体。在日本特开 2004-10786 号公报(专利文献 8)中,虽然有关于 L-M-N:Eu、Z 系的宽范围组合的记载,但并没有表明以特定组合物或晶相为母体的场合可以提高发光特性的效果。

[0011] 以上所述的以专利文献 2~7 为代表的荧光体,虽然报告了以种种晶相为母体的荧光体,并且发出红色光的荧光体也是公知的,但通过以蓝色的可见光激发而发出红色光的发光亮度是不足的。另外,根据组成不同其化学稳定不好,耐久性存在问题。再有,由于初始原料使用 Ca 或 Sr 的金属或氮化物,因而,必须在隔绝了空气的状态下混合粉末,在生产率方面存在问题。

[0012] 作为照明装置的现有技术,将蓝色发光二极管元件和吸收蓝色光发出黄色光的荧光体组合而得到白色发光二极管是公知的,并在各种照明用途中已实用化。作为其代表例子,可列举日本特许第 2900928 号“发光二极管”(专利文献 9),日本特许第 2927279 号公报(专利文献 10)“发光二极管”,日本特许第 3364229 号(专利文献 11)“波长转换铸塑材料及其制造方法以及发光元件”。

[0013] 在这些发光二极管中,特别常用的荧光体是以通式  $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  表示的,用 Ce 激活的钇·铝·石榴石系荧光体。

[0014] 然而,由蓝色发光二极管元件和钇·铝·石榴石系荧光体构成的白色发光二极管,具有红色成分不足而发出青白色光的特征,其演色性有偏差。

[0015] 从这样的背景技术出发,研究出通过混合并分散两种荧光体,以另外的红色荧光体来弥补在钇·铝·石榴石系荧光体中不足的红色成分,的白色发光二极管。作为这样的发光二极管,可以列举日本特开平 10-163535 号公报(专利文献 12)的“白色发光元件”,日本特开 2003-321675 号公报(专利文献 6)的“氮化物荧光体及其制造方法”等。但是,这些发明中还遗留下有关演色性尚待改善的问题,要求解决了该问题的发光二极管。日本特开平 10-163535 号公报(专利文献 12)记载的红色荧光体含有镉,存在污染环境的问题。日本特开 2003-321675(专利文献 6)记载的以  $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}0.03$  为代表的发出红色光的荧光体虽然不含镉,但由于荧光体的亮度低,因而希望对其发光强度进一步改善。

## 发明内容

[0016] 发明要解决的问题

[0017] 本发明就是为了满足这些要求而提出的,其目的之一是有关含有碱土类的氧氮化物荧光体,提供一种与现有的稀土类激活的赛隆荧光体相比发出长波长的橙色或红色光的

具有高亮度的、化学上稳定的无机荧光体。

[0018] 进而,提供一种可以使用在大气中稳定的初始原料并适合于工业化生产的制造方法。作为本发明的另一目的是提供一种使用了这样的荧光体的演色性优良的照明器具及耐久性优良的图像显示装置的发光器具。

[0019] 解决问题的技术方案

[0020] 本发明的发明人在这种状况下,对以 Mg、Ca、Sr、Ba 等二价的碱土类元素(A)和 Si 为主要金属元素的无机多元氮化物晶体为母体的荧光体进行了详细的研究后发现,以具有  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系的特定组成、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  系的特定组成以及  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  系的特定组成的无机晶体为母体,对其激活了 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 等光学活性的金属的荧光体可在大气中以粉末混合,并且比至今所报告的以氮化物及氧氮化物为母体晶体的荧光体发出亮度更高的荧光。

[0021] 即,对于以含有作为发光离子的 M 元素(其中, M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 中选择的一种或两种以上的元素)、2 价元素 A(其中, A 为从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的元素)、Si、氮及氧的氧氮化物为主体的无机化合物反复进行深入研究的结果发现,在  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  的特定组成的晶体中,尤其是在  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体,  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  的固溶体晶体,  $\text{A}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  晶体,  $\text{A}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  的固溶体晶体,  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体或者  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  的固溶体晶体中,激活了 Eu 等 M 元素的无机化合物会成为发出高亮度的橙色或红色光的荧光体。

[0022] 进而发现,通过使用该荧光体,可以得到具有高发光效率的富有红色成分的演色性良好的白色发光二极管及发出鲜艳的红色的图像显示装置。

[0023] 此外还发现,本发明的荧光体的母体晶体与过去所报告的以  $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}$  为代表的 2 价和 4 价元素的三元氮化物完全不同,通过以  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  的特定的晶体为母体,可实现从来没有的亮度的发光。另外,本发明的荧光体是以具有与专利文献 3、4 等过去所报告的  $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ ,  $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ ,  $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$  (M 是 Ca、Ba、Sr 等),  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Si}_4\text{AlON}_7\text{:Eu}^{2+}$ , 以及非专利文献 2 的第十一章中记载的  $\text{Ca}_{1.47}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{N}_{16}$  等赛隆完全不同的组成和晶体结构的晶体为母体的新型的荧光体。

[0024] 通常,以作为发光中心元素 M 的 Mn 或稀土类元素,激活了无机母体晶体的荧光体,其发光颜色和亮度随 M 元素周围的电子状态而变化。例如,对于以 2 价的 Eu 为发光中心的荧光体,有通过变换母体晶体而发出蓝色、绿色、黄色、红色光的报导。

[0025] 即,即使是相似的组成,当变换母体的晶体结构或 M 进入到晶体结构中的原子位置时,其发光颜色和亮度都变得完全不同,而可视为不同的荧光体。本发明中,将与过去所报告的氮化物或氧化物及赛隆的组成完全不同的晶体作为母体,而将这种晶体作为母体的荧光体过去从未报告过。

[0026] 而且,以本发明的组成为母体的荧光体与以过去的晶体为母体的荧光体相比其亮度高,特定的组成还呈现红色发光。

[0027] 本发明人鉴于上述实际情况反复进行深入研究的结果,通过以下(1)项~(29)项记载的构成,成功地提供了在特定波长区域呈现高亮度的发光现象的荧光体。

[0028] 并且,利用(30)项~(45)项的方法成功地制造了具有优良发光特性的荧光体。

[0029] 再有,使用该荧光体,通过(46)项~(55)项记载的构成,还成功地提供了具有优良特性的照明器具,图像显示装置。本发明的构成如以下(1)项~(55)项记载的内容。

[0030] (1) 一种荧光体,其特征是,其主要成分是使至少金属元素 M(其中, M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 中选择的一种或两种以上的元素)固溶在下述组合物中的无机化合物,

[0031] 所述组合物是以 A0(其中, A 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的元素, A0 是 A 的氧化物)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  为端成分的模拟三元状态图上的组合物,并且在  $p\text{A}0-q\text{Si}_3\text{N}_4-r\text{SiO}_2$ (其中,  $p+q+r=1$ ) 中,满足下述的式 (1) ~ (3) 的全部条件。

$$[0032] \quad 0.1 \leq p \leq 0.95 \quad (1)$$

$$[0033] \quad 0.05 \leq q \leq 0.9 \quad (2)$$

$$[0034] \quad 0 \leq r \leq 0.5 \quad (3)$$

[0035] (2) 上述 (1) 项所述的荧光体,其特征是,以 A0、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  为端成分的模拟三元状态图上的组合物是晶相。

[0036] (3) 上述 (1) 项或 (2) 项所述的荧光体,其特征是,至少含有金属元素 M(其中, M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 选择的一种或两种以上的元素)、金属元素 A、Si、氧、氮,并且以组成式  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ (其中,  $a+b+c+d+e=1$ ) 表示的元素 M、A、Si、O、N 之比全部满足以下式 (4) ~ (8) 的条件。

$$[0037] \quad 0.00001 \leq a \leq 0.03 \quad (4)$$

$$[0038] \quad d = (a+b) \times f \quad (5)$$

$$[0039] \quad e = ((4/3) \times c) \times g \quad (6)$$

$$[0040] \quad 0.8 \leq f \leq 1.25 \quad (7)$$

$$[0041] \quad 0.8 \leq g \leq 1.25 \quad (8)$$

[0042] (4) 上述 (3) 项所述的荧光体,其特征是,  $f=1$ ,  $g=1$ 。

[0043] (5) 上述 (3) 项或 (4) 项所述的荧光体,其特征是,  $c \leq 3b$ 。

[0044] (6) 上述 (1) 项 ~ (5) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $h\text{Si}_3\text{N}_4+i\text{A}0$  组成的晶体(其中, h 和 i 在 0 以上 1 以下,并且  $0.2 \leq i/(h+i) \leq 0.95$ ) 或该晶体的固溶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0045] (7) 上述 (1) 项 ~ (6) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体或该固溶体晶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0046] (8) 上述 (7) 项所述的荧光体,其特征是,  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  的固溶体晶体是  $\text{A}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{2+x}\text{N}_{4-x}$ (其中,  $0 \leq x \leq 0.5$ )。

[0047] (9) 上述 (1) 项 ~ (6) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $\text{A}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  晶体或该固溶体晶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0048] (10) 上述 (9) 项所述的荧光体,其特征是,  $\text{A}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  的固溶体晶体是  $\text{A}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ (其中,  $0 \leq x \leq 0.5$ )。

[0049] (11) 上述 (1) 项或 (2) 项所述的荧光体,其特征是,至少含有金属 M(其中, M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 选择的一种或两种以上的元素)、金属元素 A、Si、氧、氮,并且以组成式  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$ (其中,  $a+b+c+d+e=1$ ) 表示的元素 M、A、Si、O、N 之比全部满足以下式 (9) ~ (13) 的条件。

$$[0050] \quad 0.00001 \leq a \leq 0.03 \quad (9)$$

$$[0051] \quad d = (a+b(1/2) \times c) \times f \quad (10)$$

[0052]  $e = c \times g$  (11)

[0053]  $0.8 \leq f \leq 1.25$  (12)

[0054]  $0.8 \leq g \leq 1.25$  (13)

[0055] (12) 上述 (11) 项所述的荧光体,其特征是,  $f = 1, g = 1$ 。

[0056] (13) 上述 (11) 项或 (12) 项所述的荧光体,其特征是,  $c \leq b$ 。

[0057] (14) 上述 (1) 项、(2) 项和 (11) 项~(13) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $h\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + i\text{AlO}$  组成的晶体 (其中,  $h$  和  $i$  在 0 以上 1 以下,并且  $0.2 \leq i/(h+i) \leq 0.95$ ) 或该晶体的固溶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0058] (15) 上述 (1) 项、(2) 项和 (11) 项~(14) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体或该固溶体晶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0059] (16) 上述 (15) 项所述的荧光体,其特征是,  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  的固溶体晶体是  $\text{A}_3\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4+x}\text{N}_{2-x}$  (其中,  $0 \leq x \leq 0.5$ )。

[0060] (17) 上述 (1) 项~(16) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,其主要成分是在  $\text{A}_3\text{Si}_{3-y}\text{O}_{3+y}\text{N}_{4-2y}$  晶体 (其中,  $0 \leq y \leq 1.8$ ) 或该固溶体晶体中,激活了 M 元素的无机化合物。

[0061] (18) 上述 (1) 项~(17) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是, M 中至少含有 Eu。

[0062] (19) 上述 (1) 项~(18) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是, A 中至少含有 Sr。

[0063] (20) 上述 (1) 项~(19) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是, M 是 Eu 而 A 是 Sr。

[0064] (21) 上述 (1) 项~(20) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是, A 是 Ca 和 Sr 的混合。

[0065] (22) 上述 (1) 项~(20) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是, A 是 Ba 和 Sr 的混合。

[0066] (23) 上述 (1) 项~(22) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,通过照射紫外线、可见光线、电子射线中的任何一种的激发光源,发出 570nm 以上 700nm 以下波长的橙色或红色的荧光。

[0067] (24.) 上述 (1) 项~(23) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,通过照射紫外线、可见光线、电子射线中的任何一种的激发光源,发出在 CIE 色度显示中  $y$  值为 0.44 以上 0.73 以下的荧光。

[0068] (25) 上述 (1) 项~(24) 项的任何一项所述的荧光体,其特征是,无机化合物是平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下的粉末。

[0069] (26) 一种荧光体,其特征是,由上述 (1) 项~(25) 项的任何一项所述的无机化合物与其它的晶相或非晶相的混合物构成,上述 (1) 项~(25) 项的任何一项所述的无机化合物的含量为 10 质量%以上。

[0070] (27) 上述 (26) 项所述的荧光体,其特征是,上述 (1) 项~(25) 项的任何一项所述的无机化合物的含量为 50 质量%以上。

[0071] (28) 上述 (26) 项或 (27) 项所述的荧光体,其特征是,其它的晶相或非晶相是具有导电性的无机物质。

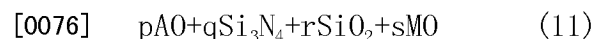
[0072] (29) 上述 (28) 项所述的荧光体,其特征是,具有导电性的无机物质是含有从 Zn、Ga、In、Sn 中选择的一种或两种以上的元素的氧化物、氧氮化物、或氮化物、或者它们的混合

物。

[0073] (30) 上述 (1) 项～(29) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,通过以金属化合物的混合物形态进行烧成,将可以构成由 M、A、Si、O、N 构成的、根据需要含有 Al 的组合物(其中,M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 中选择的一种或两种以上的元素,A 是从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的元素)的原料混合物在氮气氛围中于 1200℃以上 2200℃以下的温度范围内进行烧成。

[0074] (31) 上述 (30) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,金属化合物的混合物是 M 的金属、氧化物、碳酸盐、氮化物、氟化物、氯化物或氧氮化物,和 A 的金属、氧化物、碳酸盐、氮化物、氟化物、氯化物或氧氮化物,和氮化硅,和根据需要的氧化硅,和根据需要的氮化铝,和根据需要的氧化铝的混合物。

[0075] (32) 上述 (30) 项或 (31) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,金属化合物的混合物是将氧化铈、A 的氧化物或碳酸盐、氮化硅、根据需要的氧化硅,按照下述的式 (11)～(14) 所示的摩尔组成比(其中,使用 A 的碳酸盐时是表示氧化物换算的摩尔量)进行混合。



[0077] 其中,  $p+q+r+s = 1$

$$[0078] \quad 0.1 \leq p+s \leq 0.95 \quad (12)$$

$$[0079] \quad 0.05 \leq q \leq 0.9 \quad (13)$$

$$[0080] \quad 0 \leq r \leq 0.5 \quad (14)$$

[0081] (33) 上述 (32) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,  $r = 0$ 。

[0082] (34) 上述 (32) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,  $q = r$ 。

[0083] (35) 上述 (30) 项～(34) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,在金属化合物的混合物中添加可在烧成温度生成液相的熔剂化合物。

[0084] (36) 上述 (35) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,熔剂化合物是从元素 A 的氟化物、氯化物、硼酸盐中选择的化合物。

[0085] (37) 上述 (30) 项～(36) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,气体氛围是压力范围在 0.1MPa 以上 100MPa 以下的氮气氛围。

[0086] (38) 上述 (30) 项～(37) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,将粉末或聚集体状的金属化合物,以将填充率保持在相对松密度为 40% 以下的状态填充到容器中后进行烧成。

[0087] (39) 上述 (38) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,容器是氮化硼制容器。

[0088] (40) 上述 (30) 项～(39) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,该烧结手段是不采用热压,而专门采用常压烧结法或气压烧结法的手段。

[0089] (41) 上述 (30) 项～(40) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,通过从粉碎、分级、酸处理中选择的一种或多种方法,对合成的荧光体粉末的平均粒径进行粒度调整使其达到 50nm 以上 50  $\mu\text{m}$  以下。

[0090] (42) 上述 (30) 项～(41) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,在 1000℃以上且烧成温度以下的温度对烧成后的荧光体粉末,或粉碎处理后的荧光体粉末或者粒度调整后的荧光体粉末进行热处理。

[0091] (43) 上述 (30) 项～(42) 项的任何一项所述的荧光体的制造方法,其特征是,烧成

后用由水或酸的水溶液构成的溶剂对生成物进行清洗,以减少生成物中所含的玻璃相、第二相、熔剂成分相或杂质相的含量。

[0092] (44) 上述 (43) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,酸由硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、有机酸的单质或混合物构成。

[0093] (45) 上述 (43) 项或 (44) 项所述的荧光体的制造方法,其特征是,酸是氢氟酸和硫酸的混合物。

[0094] (46) 一种照明器具,至少由发光光源和荧光体构成,其特征是,至少使用了上述 (1) 项~(29) 项中任一项所述的荧光体。

[0095] (47) 上述 (46) 项所述的照明器具,其特征是,该发光光源是发出 330 ~ 500nm 波长的光的发光二极管(LED)、激光二极管或有机 EL 发光元件。

[0096] (48) 上述 (46) 项或 (47) 项所述的照明器具,其特征是,该发光光源是发出 330 ~ 420nm 波长的光的 LED,通过使用上述 (1) 项~(29) 项中任一项所述的荧光体,和根据 330 ~ 420nm 的激发光发出 420nm 以上 500nm 以下的波长的光的蓝色荧光体,及根据 330nm ~ 420nm 的激发光发出 500nm 以上 570nm 以下的波长的光的绿色荧光体,从而使红、绿、蓝色的光混合而发出白色光。

[0097] (49) 上述 (46) 项或 (47) 项所述的照明器具,其特征是,该发光光源是发出 420 ~ 500nm 波长的光的 LED,通过使用上述 (1) 项~(29) 项中任一项所述的荧光体,和根据 420 ~ 500nm 的激发光发出 500nm 以上 570nm 以下的波长的光的绿色荧光体,从而发出白色光。

[0098] (50) 上述 (46) 项或 (47) 项所述的照明器具,其特征是,该发光光源是发出 420 ~ 500nm 波长的光的 LED,通过使用上述 (1) 项~(29) 项中任一项所述的荧光体,和根据 420 ~ 500nm 的激发光发出 550nm 以上 600nm 以下的波长的光的黄色荧光体,从而发出白色光。

[0099] (51) 上述 (50) 项所述的照明器具,其特征是,该黄色荧光体是使 Eu 固溶了的 Ca- $\alpha$  赛隆。

[0100] (52) 上述 (48) 项或 (49) 项所述的照明器具,其特征是,该绿色荧光体是使 Eu 固溶了的  $\beta$ -赛隆。

[0101] (53) 一种图像显示装置,至少由激发光源和荧光体构成,其特征是,至少使用了权利要求 (1) 项~(29) 项中任一项所述的荧光体。

[0102] (54) 上述 (53) 项所述的图像显示装置,其特征是,激发光源是电子射线,电场、真空紫外线或紫外线。

[0103] (55) 上述 (53) 项或 (54) 项所述的图像显示装置,其特征是,该图像显示装置是荧光显示管(VFD)、场致发射显示器(FED)、等离子体显示板(PDP)、阴极射线管(CRT)中的任一种。

[0104] 发明的有益效果

[0105] 本发明的荧光体,由于作为主要成分含有以含有 2 价碱土类元素和 Si、氧、氮的  $M_aA_bSi_cO_dN_e$  的特定组成的晶体为母体晶体,特别是以  $A_2Si_3O_2N_4$  晶体,  $A_2Si_3O_2N_4$  的固溶体晶体,  $A_3Si_3O_3N_4$  晶体,  $A_3Si_3O_3N_4$  的固溶体晶体,  $A_3Si_2O_4N_2$  晶体或者  $A_3Si_2O_4N_2$  的固溶体晶体为母体晶体,并使 M 元素固溶在其中的无机化合物,因而,与过去的赛隆或氧氮化物荧光体相比呈现长波长的发光,作为橙色及红色的荧光体具有优越性。这种组成作为初始原料可使用

在空气中稳定的原料即  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MO}$  (M 的氧化物)、 $\text{AO}$  (A 的氧化物) 或  $\text{ACO}_3$  (A 的碳酸盐) 合成得到, 具有高的生产率。再有, 由于化学稳定性优良, 因而, 即使在暴露在激发光源的情况下, 其亮度也不会降低, 从而提供了适用于 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等的有用的荧光体。

#### 附图说明

[0106] 图 1 是以  $\text{AO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  为端成分的模拟三元状态图。

[0107] 图 2 是  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体的 X 射线衍射图。

[0108] 图 3 是荧光体 (实施例 1) 的发光和激发光谱图。

[0109] 图 4 是荧光体 (实施例 22) 的发光和激发光谱图。

[0110] 图 5 是  $\beta$ -赛隆:Eu 绿色荧光体的发光和激发光谱图。

[0111] 图 6 是本发明的照明器具 (LED 照明器具) 的简图。

[0112] 图 7 是照明器具的发光光谱图。

[0113] 图 8 是本发明的照明器具 (LED 照明器具) 的简图。

[0114] 图 9 是本发明的图像显示装置 (等离子体显示板) 的简图。

[0115] 图 10 是荧光体 (实施例 38) 的发光和激发光谱图。

[0116] 图 11 是荧光体 (实施例 39) 的发光和激发光谱图。

[0117] 图 12 是荧光体 (实施例 40) 的发光和激发光谱图。

[0118] 图中:

[0119] 1 是炮弹型发光二极管灯, 2、3、12、13 是引线, 4、14 是发光二极管元件, 5、15 是接合线, 6、8、16、18 是树脂, 7、17 是荧光体, 11 是基板安装用芯片型白色发光二极管灯, 19 是氧化铝陶瓷基板, 20 是侧面部件, 31 是红色荧光体, 32 是绿色荧光体, 33 是蓝色荧光体, 34、35、36 是紫外线发光单元, 37、38、39、40 是电极, 41、42 是电介质层, 43 是保护层, 44、45 是玻璃基板。

[0120] 具体实施方式

[0121] 下面, 根据附图详细说明本发明的实施例。

[0122] 本发明的荧光体是至少含有激活元素 M、2 价的碱土类元素 A、氮、氧和 Si 的组合物。作为代表的构成元素, M 可以列举从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 中选择的一种或两种以上的元素, A 可以列举从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选择的一种或两种以上的元素。由这些元素构成的、以  $\text{AO}$  (其为 A 的氧化物)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  为三角形各端成分的模拟三元状态图上的组合物为:

[0123]  $p\text{AO}-q\text{Si}_3\text{N}_4-r\text{SiO}_2$  (其中,  $p+q+r=1$ )

[0124]  $0.1 \leq p \leq 0.95$  (1)

[0125]  $0.05 \leq q \leq 0.9$  (2)

[0126]  $0 \leq r \leq 0.5$  (3)

[0127] 本发明的荧光体的主要成分为使至少金属元素 M (其中 M 是从 Mn、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 选择的一种或两种以上的元素) 固溶到完全满足以上条件的组合物中的无机化合物。在此, 如图 1 所示, 以  $\text{AO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  为端成分的模拟三元状态图, 其三角形的顶点是成为  $\text{AO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  的组成的标记, 而 (1)、(2)、(3) 的条件是由图 1 中的点

1、2、3 和 4 包围的四角形的区域的组成。

[0128] 本发明的荧光体的组成的组成式可用  $M_aA_bSi_cO_dN_e$  (其中,  $a+b+c+d+e = 1$ ) 表示, 表示光学活性的 M 元素的添加量的 a 值可从满足下式 (4) 的条件的值中选择。

$$[0129] \quad 0.00001 \leq a \leq 0.03 \quad (4)$$

[0130] a 值若小于 0.00001, 就会使有利于发光的元素量减少, 从而导致发光强度降低。a 值若大于 0.03, 则因 M 元素间的干涉而引起浓度消光, 从而导致发光强度降低。尤其优选 a 值在 0.0005 ~ 0.01 的范围内, 因其发光强度特别高。

[0131] 在本发明的无机化合物中, 作为发光强度特别高的组成, 可以列举满足以下式 (5) ~ (8) 的条件的组成。以下, 将该组合物称为  $Si_3N_4AO$  系。

$$[0132] \quad d = (a+b) \times f \quad (5)$$

$$[0133] \quad e = ((4/3) \times c) \times g \quad (6)$$

$$[0134] \quad 0.8 \leq f \leq 1.25 \quad (7)$$

$$[0135] \quad 0.8 \leq g \leq 1.25 \quad (8)$$

[0136] 该组成式是  $f = 1, g = 1$  时, 以  $AO, Si_3N_4$  和  $SiO_2$  为端成分的模拟三元状态图上的  $Si_3N_4$  和  $AO$  的连接线上的组成  $hSi_3N_4+iAO$ 。在此,  $hSi_3N_4+iAO$  表示以摩尔比  $h : i$  将  $Si_3N_4$  和  $AO$  混合后的组成。f 值和 g 值表示与组成的理想值  $hSi_3N_4+iAO$  组成的偏离, 优选接近于  $f = 1, g = 1$  的值。f 值和 g 值若小于 0.8 或大于 1.25, 由于生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0137] d 值是氧量, 其值以  $0.8 \times (a+b)$  以上且  $1.25 \times (a+b)$  以下为宜。其值在该范围以外时, 因生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0138] f 值是氮量, 其值以  $0.8 \times ((4/3) \times c)$  以上且  $1.25 \times ((4/3) \times c)$  以下为宜。其值在该范围以外时, 因生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0139] 在  $Si_3N_4AO$  系的组成中, 作为发光强度尤其高的母体晶体的组成, 可列举满足  $c \leq 3b$  条件的组成。该组成在  $f = 1, g = 1$  的理想组成的场合, 相当于  $Si_3N_4$  和  $AO$  的二元体系状态图上的  $Si_3N_4 \leq AO$  的组成。

[0140] 在  $Si_3N_4AO$  系中, 即使在  $Si_3N_4$  和  $AO$  的二元体系状态图上的组成中, 作为表示发出亮度特别高的红色光的母体, 也可以列举  $hSi_3N_4+iAO$  的组成 (其中, h 和 i 为 0 以上 1 以下的数值, 且为  $0.2 \leq i/(h+i) \leq 0.95$ )。尤其是  $A_2Si_3O_2N_4$  和  $A_3Si_3O_3N_4$  晶体的发光强度特别高。再有, 这些晶体的固溶体晶体也同样地表现出优良的发光特性。另外,  $ASi_6ON_8$  的发光强度也很高。通过以这些作为母体晶体, 并对其激活光学活性的 M 元素, 就可以得到显示高亮度发光的荧光体。

[0141]  $A_2Si_3O_2N_4$  晶体是由氮化硅 ( $Si_3N_4$ ) 和碱土类氧化物 ( $AO$ ) 按 1 : 2 的组成构成的无机化合物。关于  $A_2Si_3O_2N_4$  的晶体结构虽然现实状况是尚未完全搞清楚, 但将 X 射线衍射数据与本发明所示的衍射数据相同的晶体定义为  $A_2Si_3O_2N_4$  晶体。另外, 将通过固溶保持了晶体结构的原状而改变了晶格常数的晶体定义为  $A_2Si_3O_2N_4$  固溶体晶体。图 2 表示的是作为代表的  $A_2Si_3O_2N_4$  晶体的  $Sr_2Si_3O_2N_4$  晶体的 X 射线衍射结果。

[0142] 对于  $A_2Si_3O_2N_4$  的固溶体晶体, 虽然对固溶元素没有特别限定, 但作为化学稳定性特别优良的无机化合物, 可以列举  $A_2Si_{3-x}Al_xO_{2+x}N_{4-x}$  (其中,  $0 \leq x \leq 0.5$ )。该固溶体是将  $A_2Si_3O_2N_4$  晶体中的一部分 Si 用 Al 置换, 而将一部分 N 用 O 置换了的晶体。通过 Al 的固溶,

化学稳定性虽然提高,但  $x$  若超过 0.5,则晶体结构将不稳定并使亮度降低。

[0143] 作为可以得到与  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{AO}$  系不同的另外的高亮度的荧光体的主体,可以列举满足以下式 (10) ~ (13) 的组成。以下,将该组合物称为  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{OAO}$  系。

$$[0144] \quad d = (a+b+(1/2) \times c) \times f \quad (10)$$

$$[0145] \quad e = c \times g \quad (11)$$

$$[0146] \quad 0.8 \leq f \leq 1.25 \quad (12)$$

$$[0147] \quad 0.8 \leq g \leq 1.25 \quad (13)$$

[0148] 该组成式是  $f = 1$ 、 $g = 1$  时,以  $\text{AO}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  为端成分的模拟三元状态图上的连接  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  的中间点) 的线上的组成  $h\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}+i\text{AO}$ 。即,通过使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiO}_2$  的相同摩尔的混合物与  $\text{AO}$ 、 $\text{M}$  的氧化物加在一起的混合物反应就可以合成的组成。 $f$  值和  $g$  值表示与组成的理想值  $h\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}+i\text{AO}$  组成的偏离,优选接近于  $f = 1$ 、 $g = 1$  的值。 $f$  值和  $g$  值若小于 0.8 或大于 1.25,由于生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0149]  $d$  值是氧量,其值以  $0.8 \times (a+b+(1/2) \times c)$  以上、 $1.25 \times (a+b+(1/2) \times c)$  以下为宜。其值在该范围以外时,因生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0150]  $e$  值是氮量,其值以  $0.8 \times c$  以上、 $1.25 \times c$  以下为宜。其值在该范围以外时,因生成目标晶相以外的生成物而使发光强度降低。

[0151] 在  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{OAO}$  系的组成中,作为发光强度尤其高的母体晶体的组成,可列举满足  $c \leq b$  条件的组成。

[0152] 该组成在  $f = 1$ 、 $g = 1$  的理想组成的场合,相当于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{AO}$  的二元体系状态图上的  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} \leq 2\text{AO}$  的组成。

[0153] 在  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{OAO}$  系中,即使在  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{AO}$  的二元体系状态图上的组成中,作为表示发出亮度特别高的红色光的母体,也可以列举  $h\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}+i\text{AO}$  的组成 (其中, $h$  和  $i$  为 0 以上 1 以下的数值,且为  $0.2 \leq i/(h+i) \leq 0.9$ )。尤其是  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体的发光强度特别高。再有, $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  的固溶体晶体也同样地表现出优良的发光特性。通过以这些作为母体晶体,对其激活光学活性的  $\text{M}$  元素,就可以得到显示高亮度发光的荧光体。

[0154]  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体是由氧氮化硅 ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ) 和碱土类氧化物 ( $\text{AO}$ ) 按 1 : 3 的组成构成的无机化合物。另外,将通过固溶保持了  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体结构的原状而改变了晶格常数的晶体定义为  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  固溶体晶体。

[0155] 对于  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  的固溶体晶体,虽然对固溶元素没有特别限定,但作为化学稳定性特别优良的无机化合物,可以列举  $\text{A}_3\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4+x}\text{N}_{2-x}$  (其中, $0 \leq x \leq 0.5$ )。该固溶体是将  $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$  晶体中的一部分  $\text{Si}$  用  $\text{Al}$  置换,而将一部分  $\text{N}$  用  $\text{O}$  置换了的晶体。通过  $\text{Al}$  的固溶,化学稳定性虽然提高,但  $x$  若超过 0.5,则晶体结构将不稳定并使亮度降低。

[0156] 作为可得到另外的高亮度的荧光体的组成,可列举  $\text{A}_3\text{Si}_{3-y}\text{O}_{3+y}\text{N}_{4-2y}$  晶体 (其中, $0 \leq y \leq 1.8$ ) 或  $\text{A}_3\text{Si}_{3-y}\text{O}_{3+y}\text{N}_{4-2y}$  晶体。

[0157] 根据所要求的荧光颜色,虽然元素  $\text{M}$  可以从  $\text{Mn}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Ho}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$  中选定,但尤其是为了发出波长为  $570\text{nm} \sim 700\text{nm}$  的橙色光或红色光,至少要添加  $\text{Eu}$ 。作为白色 LED 的用途,为了发出波长为  $620\text{nm} \sim 630\text{nm}$  的颜色光,单独添加  $\text{Eu}$  即可。 $\text{Eu}$  在荧光体中,起 2 价离子的作用,随着从  $5d$  电子状态向  $4f$  电子状态跃迁而呈现发出宽范围的橙色或红色光。

[0158] 根据所要求的荧光颜色,虽然碱土类元素 A 可以从 Mg、Ca、Sr、Ba 中选定,但尤其是为了发出波长为 570nm ~ 700nm 的橙色光或红色光,适宜至少添加 Sr。组成中只有 Sr 时即可得到高亮度的荧光体。

[0159] 本发明中,作为 M 选定 Eu,作为 A 选定 Sr 的  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4:\text{Eu}$ ,由于发出作为白色 LED 用途时适宜的在 620nm ~ 630nm 波长具有发光峰的高亮度的荧光,所以适合于该用途。在此, $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4:\text{Eu}$  的标记表示以  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体为母体晶体,并将母体晶体中的一部分 Sr 用成为发光离子的 Eu 置换得到的物质。

[0160] 另外,作为与  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4:\text{Eu}$  发出同样的高亮度的红色光的无机化合物,可列举  $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2:\text{Eu}$ 。再有,作为它们的固溶体的  $\text{Sr}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{2+x}\text{N}_{4-x}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_3\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{4+x}\text{N}_{2-x}:\text{Eu}$  与不含铝的相比,由于化学稳定性优良,可根据用途灵活运用。

[0161] 本发明中,作为 A 除添加 Sr 外还含有 Ca 或 Ba 的荧光体,成为发光波长与只加 Sr 所不同的荧光体,当改变其混合量时,由于发光波长连续地变化,所以可根据用途选定组成。

[0162] 本发明的荧光体以粉末形态使用时,从对树脂的分散性和粉末的流动性等方面考虑,平均粒径优选 0.1  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下。另外,通过将粉末做成该范围的单晶粒子,发光亮度可进一步提高。

[0163] 为了得到发光亮度高的荧光体,最好无机化合物中所含的杂质尽可能少。尤其是,当所含的 Fe、Co、Ni 杂质元素较多时将阻碍发光,因而最好对原料粉末的选定和合成工序进行控制,使得杂质元素的总量在 500ppm 以下。

[0164] 本发明从发出荧光的方面考虑,虽然希望含有尽可能多的高纯度的作为该氧氮化物的构成成分的  $\text{A}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4:\text{M}$ 、 $\text{A}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2:\text{M}$  等的  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  无机化合物,尤其希望由单相构成,但在特性不降低的范围内也可以由与其它的晶相或非晶相的混合物构成。为了得到高亮度,优选  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  无机化合物的含量在 10 质量%以上。更优选 50 质量%以上,这样可使亮度显著提高。本发明中,作为主成分的范围是  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  无机化合物的含量至少为 10 质量%以上。 $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  无机化合物的含量可通过进行 X 射线衍射,利用里特贝尔特(リットベルト)法的多相分析求得。为了简便,可以使用 X 射线衍射结果,根据  $\text{M}_a\text{A}_b\text{Si}_c\text{O}_d\text{N}_e$  无机化合物与其它晶体的最强线的高度之比求得其含量。

[0165] 在使用于以电子射线激发本发明的荧光体的用途时,可以通过混合具有导电性的无机物质而使荧光体具有导电性。作为具有导电性的无机物质,可列举包含从 Zn、Ga、In、Sn 中选择的一种或两种以上的元素的氧化物、氧氮化物、或氮化物,或者它们的混合物。

[0166] 本发明的荧光体虽发出红色光,但需要与黄色、绿色、蓝色等其它颜色混合的场合,可以根据需要混合发出所需要颜色的无机荧光体。

[0167] 如上所述得到的本发明的荧光体,与通常的氧化物荧光体或现有的赛隆荧光体相比,具有在电子射线或 X 射线和紫外线以及可见光的宽范围具有激发范围,发出 570nm 以上的橙色或红色光,尤其是在特定的组成下呈现 600nm ~ 650nm 的红色光这些特征;在 CIE 色度座标上的 (x,y) 值显示 y 值为 0.44 以上 0.73 以下的颜色范围的红色光。根据以上的发光特性,很适用于照明器具、图像显示装置。除此而外,即使暴露在高温下也不劣化,其耐热性优良,在氧化氛围和水分环境下也具有优良的长期稳定性。

[0168] 本发明的荧光体虽然未规定其制造方法,但用下述方法可制造亮度高的荧光体。

[0169] 通过用金属化合物的混合物形态进行烧成,即通过将可以构成以 M、A、Si、O、N 表示的组合物的原料混合物(根据需要含 Al)在含有氮的惰性氛围中于 1200℃ 以上 2200℃ 以下的温度范围进行烧成,从而得到高亮度荧光体。

[0170] 在合成含有 Eu、Sr、Si、N、O 的荧光体的场合,最好将氧化铕、碳酸铈或氧化铈、氮化硅、根据需要的氧化硅的粉末混合物作为初始原料。

[0171] 上述的金属化合物的混合粉末最好在填充率保持在松密度为 40% 以下的状态下进行烧成。松密度是粉末的体积填充率,是将粉末充填到一定的容器中时的粉末质量与该容器的容积之比除以金属化合物的理论密度之值。作为容器,要求其金属化合物的反应性低,可适用氮化硼烧结体。

[0172] 之所以要将松密度保持在 40% 以下的状态下进行烧成是因为,若在原料粉末的周围有自由空间的状态下进行烧成的话,则由于反应生成物在自由空间中进行晶体生成,所以晶体彼此间的接触变少,从而可以合成出表面缺陷少的晶体。

[0173] 其次,通过将所得到的金属化合物的混合物在含有氮的惰性氛围中于 1200℃ 以上 2200℃ 以下的温度范围进行烧成,从而合成荧光体。由于烧成温度是高温且烧成氛围为含有氮的惰性氛围,因而烧成用炉采用金属电阻加热方式或石墨电阻加热方式,以使用碳作为炉的高温部材料的电炉为宜。为了在将松密度保持于稳定状态下进行烧成,烧成方法优选常压烧结法或气压烧结法等不从外部施加机械压力的烧结方法。

[0174] 当烧成得到的粉末聚集体牢固地结合时,利用工厂通用的例如球磨机、喷射式磨机等粉碎机进行粉碎。粉碎进行到平均粒径达到 50  $\mu\text{m}$  以下为止。特别优选平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  以上 5  $\mu\text{m}$  以下。若平均粒径超过 50  $\mu\text{m}$ ,粉末的流动性和向树脂中的分散性变差,在与发光元件组合而形成发光装置时,发光强度随部位不同而变得不均匀。若平均粒径为 0.1  $\mu\text{m}$  以下,则由于荧光体粉末表面的缺陷量增多,导致发光强度随荧光体的组成而降低。

[0175] 若在 1000℃ 以上且烧成温度以下的温度对烧成后的荧光体粉末或粉碎处理后的荧光体粉末或者粒度调整后的荧光体粉末进行热处理,则可以减少粉碎时等过程中对表面造成的缺陷而提高亮度。

[0176] 烧成后通过用由水或酸的水溶液构成的溶剂对生成物进行清洗,可以降低生成物中所含的玻璃相、第二相或杂质相的含量,从而可提高亮度。这时,酸可以从硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、有机酸的单质或混合物中选择,尤其是在使用氢氟酸和硫酸的混合物时,除去杂质的效果更好。

[0177] 如以上说明的那样,本发明的荧光体显示出比过去的赛隆荧光体更高的亮度,由于荧光体在暴露在激发光源的情况下的亮度降低很小,因而是很适用于 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等的荧光体。

[0178] 本发明的照明器具至少使用发光光源和本发明的荧光体构成。作为照明器具,有 LED 照明器具、荧光灯等。LED 照明器具可以使用本发明的荧光体,利用日本特开平 5-152609 号公报、特开平 7-99345 号公报、特许公报第 2927279 号等所记载的公知的方法来制造。这时,发光光源最好发出 330 ~ 500nm 波长的光,尤其是优选 330 ~ 420nm 的紫外(或者紫)LED 发光元件或者 420 ~ 500nm 的蓝色 LED 发光元件。

[0179] 作为这些发光元件,有由 GaN 或 InGaN 等氮化物半导体构成的元件,通过调整组

成,就可以成为发出预定波长的光的发光光源。

[0180] 在照明器具中,除了单独使用本发明的荧光体的方法外,通过同时使用具有其它发光特性的荧光体,就可以构成发出所要求的颜色的照明器具。作为其一个例子有 330 ~ 420nm 的紫外 LED 发光元件和被该波长激发而发出 420nm 以上 480nm 以下波长的光的蓝色荧光体、发出 500nm 以上 550nm 以下波长的光的绿色荧光体与本发明的荧光体的组合。作为这样的蓝色荧光体,可列举  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ , 作为绿色荧光体可列举  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}, \text{Mn}$ 。当 LED 发出的紫外线照射到荧光体上时,这种结构就发出红、绿、蓝三色的光,通过将它们混合而成为白色的照明器具。

[0181] 作为另外的方法,有 420 ~ 500nm 的蓝色 LED 发光元件和被该波长激发而发出 550nm 以上 600nm 以下波长的光的黄色荧光体与本发明的荧光体的组合。作为这样的黄色荧光体,可以列举日本特许公报第 2927279 号记载的  $(\text{Y}, \text{Gd})_2(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  或日本特开 2002-363554 号公报记载的  $\alpha$ -赛隆: $\text{Eu}$ 。尤其是使 Eu 固溶了的 Ca- $\alpha$ -赛隆因其发光亮度高而更好。当 LED 发出的蓝色光照射到荧光体上时,这种结构便发出红、黄二色光,这些光与 LED 自身的蓝色光混合,便成为白色或带红色的灯泡色的照明器具。

[0182] 作为另外的方法,有 420 ~ 500nm 的蓝色 LED 发光元件和被该波长激发而发出 500nm 以上 570nm 以下波长的光的绿色荧光体与本发明的荧光体的组合。作为这样的绿色荧光体,可以列举  $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  或  $\beta$ -赛隆: $\text{Eu}$ 。当 LED 发出的蓝色光照射到荧光体上时,这种结构便发出红、绿二色光,这些光与 LED 自身的蓝色光混合,便成为白色的照明器具。

[0183] 本发明的图像显示装置至少由激发光源和本发明的荧光体构成,有荧光显示管(VFD)、场致发射显示器(FED)、等离子体显示板(PDP)、阴极射线管(CRT)等。本发明的荧光体可以确认是由 100 ~ 190nm 的真空紫外线、190 ~ 380nm 的紫外线、电子射线等激发而发光,通过这些激发光源与本发明的荧光体的组合,可以构成如上所述的图像显示装置。

[0184] 实施例

[0185] 下面,通过以下所示的实施例进一步详细说明本发明,但这归根到底是为有助于更容易地理解本发明而公开的例子,本发明并不受这些实施例的限定。

[0186] 实施例 1

[0187] 首先,为了合成不含激活金属 M 的  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ , 对平均粒径为 0.5  $\mu\text{m}$ 、含氧量为 0.93 重量%、 $\alpha$  型含量为 92% 的氮化硅粉末和碳酸锶粉末进行称重,使其分别达到 32.21 重量%、67.79 重量%,在大气中使用玛瑙研磨棒和研钵进行了 30 分钟的混合后,使得到的混合物通过 500  $\mu\text{m}$  的筛自然落下到氮化硼制的坩埚中,而在坩埚中充填粉末。粉末的松密度约为 22%。将装入了混合粉末的坩埚放置在石墨电阻加热方式的电炉中。烧成操作如下进行:首先,用扩散泵使烧成氛围成为真空,以每小时 500℃ 的升温速度从室温加热到 800℃,在 800℃ 导入纯度为 99.999 体积%的氮气使压力达到 1MPa,再以每小时 500℃ 升温到 1800℃,并在 1800℃ 保温 2 小时。

[0188] 随后,用玛瑙研钵粉碎合成得到的化合物,使用 Cu 的  $K\alpha$  射线进行粉末 X 射线衍射测定。结果,所得到的图是图 2,未检测出未反应的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  及 SrO 或  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -SrO 系的报告已有的化合物。由图 2 的 X 射线衍射所示的物质被确认为单相的  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ 。

[0189] 接着,合成激活了 Eu 的  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$ 。原料粉末使用平均粒径为 0.5  $\mu\text{m}$ 、含氧量为 0.93 重量%、 $\alpha$  型含量为 92% 的氮化硅粉末,比表面积为 3.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ,碳酸锶粉末,氧化钬粉

末。为了得到以组成式  $\text{Eu}_{0.001818}\text{Sr}_{0.18}\text{Si}_{0.272727}\text{O}_{0.181818}\text{N}_{0.363636}$  表示的化合物（表 1 表示设计组成的参数，表 2 表示原料粉末的混合组成），对氮化硅粉末、碳酸锶粉末和氧化铕粉末进行称重，使其分别为 32.16 重量%、67.03 重量%和 0.81 重量%，在大气中使用玛瑙研磨棒和研钵进行 30 分钟的混合后，使得到的混合物通过  $500\text{ }\mu\text{m}$  的筛自然落下到氮化硼制的坩埚中，而在坩埚中充填粉末。粉末的松密度约为 22%。

[0190] 将装有混合粉末的坩埚放置在石墨电阻加热方式的电炉中。烧成操作如下进行：首先，用扩散泵使烧成氛围成为真空，以每小时  $500^{\circ}\text{C}$  的升温速度从室温加热到  $800^{\circ}\text{C}$ ，在  $800^{\circ}\text{C}$  导入纯度为 99.999% 的氮气使压力达到 1MPa，再以每小时  $500^{\circ}\text{C}$  升温到  $1800^{\circ}\text{C}$ ，并在  $1800^{\circ}\text{C}$  保温 2 小时。

[0191] 烧成后，将得到的烧成体粗粉碎后，使用氮化硅烧结体制的坩埚和研钵用手进行粉碎，使其通过  $30\text{ }\mu\text{m}$  网孔的筛。测定粒度分布的结果，平均粒径为  $10\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0192] 随后，用玛瑙研钵粉碎合成得到的化合物，使用 Cu 的  $K\alpha$  射线进行粉末 X 射线衍射测定。结果，所得到的图被确认是与  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_2\text{N}_4$  晶体具有相同晶体结构的晶体，未检测到除此以外的晶相。

[0193] 对该粉末用发出波长为 365nm 的光的灯照射的结果，确认为发出红色光。使用荧光分光光度计测定该粉末的发光光谱和激发光谱（图 3）的结果，确认是这样的荧光体：激发光谱和发光光谱的峰波长在 438nm 有激发光谱的峰，在被 438nm 激发的发光光谱中，在 624nm 的红色光有峰。峰的发光强度的计数值为 0.91。另外，由于计数值随测定装置和条件而变化，因而单位是任意单位。本发明中，以将市售的 YAG:Ce 荧光体（化成オプトニクス制，P46Y3）的发光强度定为 1 进行标准化表示。另外，从以 438nm 激发的发光光谱求得的 CIE 色度是  $x = 0.61$ ,  $y = 0.37$  的红色。

[0194] 实施例 2 ~ 37

[0195] 原料粉末使用平均粒径为  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、含氧量为 0.93 重量%、 $\alpha$  型含量为 92% 的氮化硅粉末，比表面积为  $3.3\text{m}^2/\text{g}$ 、氧含量为 0.79% 的氮化铝粉末，二氧化硅粉末，氧化铝粉末，碳酸锶粉末，氧化镁粉末，碳酸钙粉末，碳酸钡粉末，氧化铕。为了得到表 1 所示的设计组成的无机化合物，以表 2 所示的混合组成混合原料，以表 3 所示的烧成条件烧成后，根据情况再以表 3 所示的条件进行热处理。其它工序则采用与实施例 1 相同的方法，来合成无机化合物。

[0196] 使用荧光分光光度计测定该粉末的发光光谱和激发光谱的结果，得到了具有表 4 所示的激发光谱的峰波长，发光光谱的峰波长，发光光谱的峰发光强度的荧光体。

[0197] 实施例 22 的发光强度为 1.506，在这一组的实施例中最高。图 4 表示其发光激发光谱。激发光谱的峰波长为 438nm，发光光谱的峰波长为 619nm。另外，从以 438nm 光激发的发光光谱求得的 CIE 色度为  $x = 0.62$ ,  $y = 0.37$  的红色。

[0198] 将以上结果汇总表示于下表 1 ~ 表 4。其内容如下。

[0199] 表 1，表示各例 1 ~ 37 的设计组成的参数。

[0200] 表 2，表示各例 1 ~ 37 的原料粉末的混合组成。

[0201] 表 3，表示各例 1 ~ 37 的烧成条件和热处理条件。

[0202] 表 4，表示各例 1 ~ 37 的激发和发光光谱的峰波长和峰强度。

[0203] 表 1. 设计组成的参数

[0204]

| 实施例 | Eu(M)  | A(b参数) |        |        |        | Si     | O      | N      |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|     | a      | Mg     | Ca     | Sr     | Ba     | c      | d      | e      |
| 1   | 0.0018 | 0      | 0      | 0.1800 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 2   | 0.0011 | 0      | 0      | 0.1100 | 0      | 0.3333 | 0.1111 | 0.4444 |
| 3   | 0.0006 | 0      | 0      | 0.0619 | 0      | 0.3750 | 0.0625 | 0.5000 |
| 4   | 0.0004 | 0      | 0      | 0.0430 | 0      | 0.3913 | 0.0435 | 0.5217 |
| 5   | 0.0003 | 0      | 0      | 0.0330 | 0      | 0.4000 | 0.0333 | 0.5333 |
| 6   | 0.0003 | 0      | 0      | 0.0268 | 0      | 0.4054 | 0.0270 | 0.5405 |
| 7   | 0.0002 | 0      | 0      | 0.0225 | 0      | 0.4091 | 0.0227 | 0.5455 |
| 8   | 0.0002 | 0      | 0      | 0.0171 | 0      | 0.4138 | 0.0172 | 0.5517 |
| 9   | 0.0002 | 0      | 0      | 0.0152 | 0      | 0.4154 | 0.0154 | 0.5538 |
| 10  | 0.0011 | 0      | 0      | 0.1100 | 0      | 0.3333 | 0.1111 | 0.4444 |
| 11  | 0.0015 | 0      | 0      | 0.1485 | 0      | 0.3000 | 0.1500 | 0.4000 |
| 12  | 0.0017 | 0      | 0      | 0.1681 | 0      | 0.2830 | 0.1698 | 0.3774 |
| 13  | 0.0019 | 0      | 0      | 0.1911 | 0      | 0.2632 | 0.1930 | 0.3509 |
| 14  | 0.0020 | 0      | 0      | 0.2014 | 0      | 0.2542 | 0.2034 | 0.3390 |
| 15  | 0.0021 | 0      | 0      | 0.2110 | 0      | 0.2459 | 0.2131 | 0.3279 |
| 16  | 0.0022 | 0      | 0      | 0.2200 | 0      | 0.2381 | 0.2222 | 0.3175 |
| 17  | 0.0023 | 0      | 0      | 0.2285 | 0      | 0.2308 | 0.2308 | 0.3077 |
| 18  | 0.0024 | 0      | 0      | 0.2364 | 0      | 0.2239 | 0.2388 | 0.2985 |
| 19  | 0.0025 | 0      | 0      | 0.2475 | 0      | 0.2143 | 0.2500 | 0.2857 |
| 20  | 0.0027 | 0      | 0      | 0.2640 | 0      | 0.2000 | 0.2667 | 0.2667 |
| 21  | 0.0018 | 0      | 0      | 0.1800 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 22  | 0.0024 | 0      | 0      | 0.2364 | 0      | 0.2239 | 0.2388 | 0.2985 |
| 23  | 0.0025 | 0      | 0      | 0.2475 | 0      | 0.2143 | 0.2500 | 0.2857 |
| 24  | 0.0027 | 0      | 0      | 0.2640 | 0      | 0.2000 | 0.2667 | 0.2667 |
| 25  | 0.0073 | 0      | 0      | 0.1745 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 26  | 0.0018 | 0      | 0      | 0.1800 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 27  | 0.0011 | 0      | 0      | 0.1807 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 28  | 0.0005 | 0      | 0      | 0.1813 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 29  | 0.0073 | 0      | 0      | 0.1745 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 30  | 0.0036 | 0      | 0      | 0.1782 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 31  | 0.0011 | 0      | 0      | 0.1807 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 32  | 0.0005 | 0      | 0      | 0.1813 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 33  | 0.0036 | 0      | 0.0356 | 0.1425 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 34  | 0.0036 | 0.0891 | 0      | 0.0891 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 35  | 0.0036 | 0.0356 | 0      | 0.1425 | 0      | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 36  | 0.0036 | 0      | 0      | 0.0356 | 0.1425 | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |
| 37  | 0.0036 | 0      | 0      | 0.0891 | 0.0891 | 0.2727 | 0.1818 | 0.3636 |

[0205] 表 2. 初始原料的混合组成 (质量%)

[0206]

| 实施例 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | MgO | CaCO <sub>3</sub> | SrCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-----|--------------------------------|-----|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|
| 1   | 32.17                          | 0   | 0                 | 67.03             | 0                 | 0.81                           |
| 2   | 48.67                          | 0   | 0                 | 50.72             | 0                 | 0.61                           |
| 3   | 65.48                          | 0   | 0                 | 34.11             | 0                 | 0.41                           |
| 4   | 73.99                          | 0   | 0                 | 25.70             | 0                 | 0.31                           |
| 5   | 79.14                          | 0   | 0                 | 20.61             | 0                 | 0.25                           |
| 6   | 82.58                          | 0   | 0                 | 17.21             | 0                 | 0.21                           |
| 7   | 85.05                          | 0   | 0                 | 14.77             | 0                 | 0.18                           |
| 8   | 88.35                          | 0   | 0                 | 11.51             | 0                 | 0.14                           |

|    |       |       |      |       |       |       |
|----|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 9  | 89.51 | 0     | 0    | 10.36 | 0     | 0.12  |
| 10 | 48.67 | 0     | 0    | 50.72 | 0     | 0.61  |
| 11 | 38.73 | 0     | 0    | 60.54 | 0     | 0.73  |
| 12 | 34.51 | 0     | 0    | 64.72 | 0     | 0.78  |
| 13 | 30.12 | 0     | 0    | 69.05 | 0     | 0.83  |
| 14 | 28.32 | 0     | 0    | 70.83 | 0     | 0.85  |
| 15 | 26.73 | 0     | 0    | 72.40 | 0     | 0.87  |
| 16 | 25.30 | 0     | 0    | 73.81 | 0     | 0.89  |
| 17 | 24.02 | 0     | 0    | 75.08 | 0     | 0.90  |
| 18 | 22.86 | 0     | 0    | 76.22 | 0     | 0.92  |
| 19 | 21.32 | 0     | 0    | 77.75 | 0     | 0.94  |
| 20 | 19.16 | 0     | 0    | 79.87 | 0     | 0.96  |
| 21 | 32.17 | 0     | 0    | 67.03 | 0     | 0.81  |
| 22 | 22.86 | 0     | 0    | 76.22 | 0     | 0.92  |
| 23 | 21.32 | 0     | 0    | 77.75 | 0     | 0.94  |
| 24 | 19.16 | 0     | 0    | 79.87 | 0     | 0.96  |
| 25 | 32.04 | 0     | 0    | 64.74 | 0     | 3.22  |
| 26 | 32.17 | 0     | 0    | 67.03 | 0     | 0.81  |
| 27 | 32.18 | 0     | 0    | 67.33 | 0     | 0.48  |
| 28 | 32.19 | 0     | 0    | 67.56 | 0     | 0.24  |
| 29 | 31.96 | 0     | 0    | 63.23 | 0     | 4.81  |
| 30 | 31.79 | 0     | 0    | 60.23 | 0     | 7.98  |
| 31 | 31.59 | 0     | 0    | 56.52 | 0     | 11.89 |
| 32 | 31.39 | 0     | 0    | 52.86 | 0     | 15.75 |
| 33 | 33.56 | 0     | 9.39 | 55.37 | 0     | 1.68  |
| 34 | 42.32 | 11.92 | 0    | 43.65 | 0     | 2.12  |
| 35 | 35.55 | 4.00  | 0    | 58.66 | 0     | 1.78  |
| 36 | 27.26 | 0     | 0    | 11.25 | 60.13 | 1.37  |
| 37 | 28.90 | 0     | 0    | 29.81 | 39.84 | 1.45  |

[0207] 表 3. 烧成和热处理条件

[0208]

| 实施例 | 烧成条件       |            |               | 热处理条件      |            |               |
|-----|------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|
|     | 温度<br>(°C) | 时间<br>(时间) | 气体压力<br>(大气压) | 温度<br>(°C) | 时间<br>(时间) | 气体压力<br>(大气压) |
| 1   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 2   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 3   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 4   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 5   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 6   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 7   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 8   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 9   | 1800       | 2          | 10            |            |            |               |
| 10  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 11  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 12  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 13  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 14  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 15  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 16  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 17  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 18  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 19  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 20  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 21  | 1600       | 2          | 5             | 1600       | 2          | 5             |
| 22  | 1600       | 2          | 5             | 1600       | 2          | 5             |
| 23  | 1600       | 2          | 5             | 1600       | 2          | 5             |
| 24  | 1600       | 2          | 5             | 1600       | 2          | 5             |
| 25  | 1800       | 6          | 5             |            |            |               |
| 26  | 1800       | 6          | 5             |            |            |               |
| 27  | 1800       | 6          | 5             |            |            |               |
| 28  | 1800       | 6          | 5             |            |            |               |
| 29  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 30  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 31  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 32  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 33  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 34  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 35  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 36  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |
| 37  | 1600       | 2          | 5             |            |            |               |

[0209] 表 4. 激发光谱和发光光谱的峰波长和峰发光强度

[0210]

| 实施例 | 激发峰波长 | 发光峰波长 | 发光强度   |
|-----|-------|-------|--------|
|     | nm    | nm    | 任意单位   |
| 1   | 438   | 624   | 0.9070 |
| 2   | 412   | 615   | 0.4012 |
| 3   | 375   | 542   | 0.3488 |
| 4   | 376   | 538   | 0.2813 |
| 5   | 376   | 542   | 0.3232 |
| 6   | 376   | 539   | 0.2687 |
| 7   | 376   | 538   | 0.2326 |
| 8   | 378   | 538   | 0.2873 |
| 9   | 378   | 538   | 0.2075 |
| 10  | 415   | 621   | 0.1716 |
| 11  | 425   | 620   | 0.5103 |
| 12  | 420   | 621   | 0.1714 |
| 13  | 421   | 620   | 0.4294 |
| 14  | 420   | 621   | 0.1741 |
| 15  | 420   | 619   | 0.1522 |
| 16  | 418   | 620   | 0.0820 |
| 17  | 433   | 621   | 0.6707 |
| 18  | 433   | 623   | 0.8506 |
| 19  | 433   | 621   | 0.8315 |
| 20  | 445   | 621   | 0.9598 |
| 21  | 433   | 620   | 0.8713 |
| 22  | 438   | 619   | 1.5057 |
| 23  | 438   | 621   | 1.3682 |
| 24  | 446   | 623   | 1.3107 |
| 25  | 448   | 644   | 0.7740 |
| 26  | 448   | 633   | 0.7150 |
| 27  | 436   | 624   | 0.7000 |
| 28  | 437   | 621   | 0.6595 |
| 29  | 449   | 653   | 0.7778 |
| 30  | 449   | 663   | 0.8867 |
| 31  | 449   | 675   | 0.7430 |
| 32  | 492   | 680   | 0.6515 |
| 33  | 449   | 640   | 0.7259 |
| 34  | 380   | 542   | 0.5200 |
| 35  | 449   | 628   | 0.4474 |
| 36  | 368   | 520   | 0.7380 |
| 37  | 449   | 648   | 0.2595 |

[0211] 实施例 38

[0212] 为了得到对  $\text{CaSi}_6\text{ON}_8$  晶体激活了 Eu 的无机化合物  $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_5\text{ON}_8$ , 将氮化硅粉末、碳酸钙粉末和氧化铈粉末分别按 72.977 质量%、24.73 质量%和 2.29 质量%的比例混合, 在 0.45MPa 的氮气中于 1800℃烧成 2 小时而合成了 荧光体。其它的工艺过程按照与实施例 1 相同的方法进行了合成。若采用 X 射线衍射测定, 所得到的无机化合物具有与  $\text{CaSi}_6\text{ON}_8$  晶体相同的 X 射线衍射图形, 可以确认是对  $\text{CaSi}_6\text{ON}_8$  晶体激活了 Eu 的无机化合物。

[0213] 使用荧光分光光度计测定了这种粉末的发光光谱和激发光谱的结果可知, 得到了具有图 10 所示的激发光谱和发光光谱的特性的荧光体。

### [0214] 实施例 39

[0215] 为了得到对  $\text{SrSi}_6\text{O}_{18}$  晶体激活了 Eu 的无机化合物  $\text{Sr}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , 将氮化硅粉末、碳酸锶粉末和氧化铕粉末分别按 72.42 质量%、25.412 质量%和 2.168 质量%的比例混合, 在 0.45MPa 的氮气中于 1800℃烧成 2 小时而合成了荧光体。其它的工艺过程按照与实施例 1 相同的方法进行了合成。若采用 X 射线衍射测定, 所得到的无机化合物具有与  $\text{SrSi}_6\text{O}_{18}$  晶体相同的 X 射线衍射图形, 可以确认是对  $\text{SrSi}_6\text{O}_{18}$  晶体激活了 Eu 的无机化合物。

[0216] 使用荧光分光光度计测定了这种粉末的发光光谱和激发光谱的结果可知, 得到了具有图 11 所示的激发光谱和发光光谱的特性的荧光体。

### [0217] 实施例 40

[0218] 为了得到对  $\text{BaSi}_6\text{O}_{18}$  晶体激活了 Eu 的无机化合物  $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_5\text{O}_{18}$ , 将氮化硅粉末、碳酸钙粉末和氧化铕粉末分别按 64.555 质量%、33.513 质量%和 1.932 质量%的比例混合, 在 0.45MPa 的氮气中于 1800℃烧成 2 小时而合成了荧光体。其它的工艺过程按照与实施例 1 相同的方法进行了合成。若采用 X 射线衍射测定, 所得到的无机化合物具有与  $\text{BaSi}_6\text{O}_{18}$  晶体相同的 X 射线衍射图形, 可以确认是对  $\text{BaSi}_6\text{O}_{18}$  晶体激活了 Eu 的无机化合物。

[0219] 使用荧光分光光度计测定了这种粉末的发光光谱和激发光谱的结果可知, 得到了具有图 12 所示的激发光谱和发光光谱的特性的荧光体。

[0220] 下面, 说明使用了由本发明的氮化物构成的荧光体的照明器具。

### [0221] 实施例 41

[0222] 首先, 作为用于照明器具的绿色荧光体, 合成了使 Eu 固溶在  $\beta$ -赛隆中而成的荧光体  $\beta$ -赛隆:Eu。

[0223] 为了得到以组成式  $\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$  所示的化合物, 将氮化硅粉末、氮化铝粉末、氧化铕粉末分别按 94.77 重量%、2.68 重量%、2.556 重量%混合, 装入氮化硼制的坩埚中, 在 1MPa 的氮气中于 1900℃烧成了 8 小时。所得到的粉末是 Eu 固溶在  $\beta$ -赛隆中的无机化合物, 如图 5 的激发发光光谱所示为绿色荧光体。

[0224] 制作了图 6 所示的所谓炮弹型的白色发光二极管灯 1。有两条引线 2、3, 在其中一条 2 上有凹部并放置了蓝色发光二极管元件 4。蓝色发光二极管元件 4 的下部电极和凹部的底面用导电性粘结剂进行电连接, 上部电极和另一条引线 3 用细金线 5 电连接。

[0225] 荧光体是将第一荧光体和第二荧光体混合而成。第一荧光体是本实施例中合成的  $\beta$ -赛隆:Eu。第二荧光体是实施例 22 中合成的荧光体。将第一荧光体和第二荧光体混合而成的荧光体 7 分散在树脂中, 装在发光二极管元件 4 周围。分散有该荧光体的第一树脂 6 是透明的, 覆盖着整个蓝色发光二极管元件 4。包含凹部的引线的前端部, 蓝色发光二极管元件, 分散有荧光体的第一树脂再用透明的第二树脂 8 进行密封。透明的第二树脂 8 整体为近似圆柱形, 其前端部做成透镜形状的曲面, 被通称为炮弹型。

[0226] 本实施例中, 第一荧光体粉末与第二荧光体粉末的混合比例为 5 比 1, 将该混合粉末以 35 重量%的浓度混合在环氧树脂中, 用分配器将其适量滴下, 形成将混合的荧光体 7 分散了的第一树脂 6。所得到的色度为  $x = 0.33, y = 0.33$ , 是白色。图 7 表示该白色发光二极管的发光光谱。

[0227] 其次, 说明该第一实施例的炮弹型白色发光二极管的制造顺序。首先, 用导电性

粘结剂将蓝色发光二极管元件 4 小片接合 (die bonding) 在位于一组引线的一方 2 上的元件放置用凹部上,电连接引线和蓝色发光二极管元件的下部电极并固定蓝色发光二极管元件 4。随后,将蓝色发光二极管元件 4 的上部电极和另一方的引线进行引线接合 (wire bonding) 并电连接。

[0228] 预先将绿色的第一荧光体粉末和红色的第二荧光体粉末按 5 比 1 的混合比例混合,将该混合荧光体粉末以 35 重量%的浓度混合到环氧树脂中。随后,用分配器将其适量涂覆到凹部上使其覆盖蓝色发光二极管元件并使其固化,形成第一树脂部 6。最后,用第二树脂通过铸塑法将包含凹部的引线的前端部、蓝色发光二极管元件,分散有荧光体的第一树脂完全密封。

[0229] 本实施例中,第一树脂和第二树脂两者使用了相同的环氧树脂,但也可以是硅树脂等其它树脂或玻璃等透明材料。最好尽可能选择受紫外线光的影响性能降低小的材料。

[0230] 实施例 42

[0231] 制作了基板安装用芯片型白色发光二极管灯 11。其结构图示于图 8。

[0232] 在可见光线反射率高的白色氧化铝陶瓷基板 19 上,固定有两条引线 12、13,这些引线的一端位于基板的大致中央部位,其另一端分别引出到外部,在安装到电路板上时作为被焊接的电极。在引线中的一条 12 的一端上放置并固定蓝色发光二极管元件 14,使其位于基板的中央部位。蓝色发光二极管元件 14 的下部电极和下方的引线用导电性粘结剂电连接,上部电极和另一条引线 13 用细金线 15 电连接。

[0233] 荧光体是将第一荧光体和第二荧光体混合而成的荧光体 17 分散在树脂中,装在发光二极管元件周围。分散有该荧光体的第一树脂 16 是透明的,覆盖着整个蓝色发光二极管元件 14。另外,在陶瓷基板上固定有中央部分为开孔形状的壁面部件 20。壁面部件 20 如图示所示,其中央部位形成用于容纳蓝色发光二极管元件 14 及分散有荧光体 17 的第一树脂 16 的孔,将面对中央的部分做成斜面。该斜面是用于将光向前方导出的反射面,该斜面的曲面形状考虑光的反射方向决定。另外,至少将构成反射面的面做成具有白色或金属光泽的可见光线反射率高的面。本实施例中,用白色的硅树脂 20 构成该壁面部件。壁面部件的中央部位的孔作为芯片型发光二极管灯的最终形状虽形成凹部,但在这里充填有用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 的全部的透明的第二树脂 18。本实施例中,第一树脂 16 和第二树脂 18 使用了相同的环氧树脂。第一荧光体和第二荧光体的混合比例,所达到的色度等与第一实施例大致相同。制造顺序除了将引线 12、13 及壁面部件 20 固定在氧化铝陶瓷基板 19 上的部分之外,其余与第一实施例的制造顺序大致相同。

[0234] 实施例 43

[0235] 表示与上述不同的构成的照明装置。在图 6 的照明装置中,作为发光元件使用 450nm 的蓝色 LED,做成使本发明的实施例 1 的荧光体和具有  $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$  的组成的  $\text{Ca}-\alpha$ -赛隆:Eu 的黄色荧光体分散在树脂层中并覆盖在蓝色 LED 上的结构。当电流流过导电性端子时,该 LED 发出 450nm 的光,被该光激发黄色荧光体和红色荧光体而发出黄色和红色的光,很明显,可具有使 LED 的光与黄色和红色光混合,而发出灯泡颜色的光的照明装置的功能。

[0236] 实施例 44

[0237] 表示与上述配合不同的构成的照明装置。在图 6 的照明装置中,作为发光元件使用 380nm 的紫外 LED,做成使本发明的实施例 1 的荧光体和蓝色荧光体 ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ) 和绿色荧光体 ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu, Mn}$ ) 分散在树脂层中并覆盖在紫外 LED 上的结构。当电流流过导电性端子时,LED 发出 380nm 的光,被该光激发红色荧光体和绿色荧光体及蓝色荧光体而发出红色、绿色和蓝色的光,很明显,可具有使这些光混合而发出白色的光的照明装置的功能。

[0238] 下面,说明使用了本发明的荧光体的图像显示装置的设计例子。

[0239] 实施例 45

[0240] 图 9 是作为图像显示装置的等离子体显示板的原理简图。将本发明的实施例 1 的红色荧光体和绿色荧光体 ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ) 和蓝色荧光体 ( $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ) 涂覆在各个单元 34、35、36 的内表面上。当对电极 37、38、39、40 通电时,在单元中由于 Xe 放电而产生真空紫外线,由此激发荧光体,发出红、绿、蓝色的可见光,这些光通过保护层 43、介电质层 42、玻璃基板 45 后可以从外侧观察到,很明显,可具有图像显示的功能。

[0241] 工业实用性

[0242] 本发明的氮化物荧光体与过去的赛隆或氧氮化物荧光体相比,显示出以长的波长发光,由于作为红色荧光体的性能优良,进而荧光体在暴露于激发光源的情况下的亮度降低少,因而,是很适用于 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等的氮化物荧光体。今后,在各种显示装置的材料设计中,可以预期,能得到广泛地应用,将有利于产业的发展。

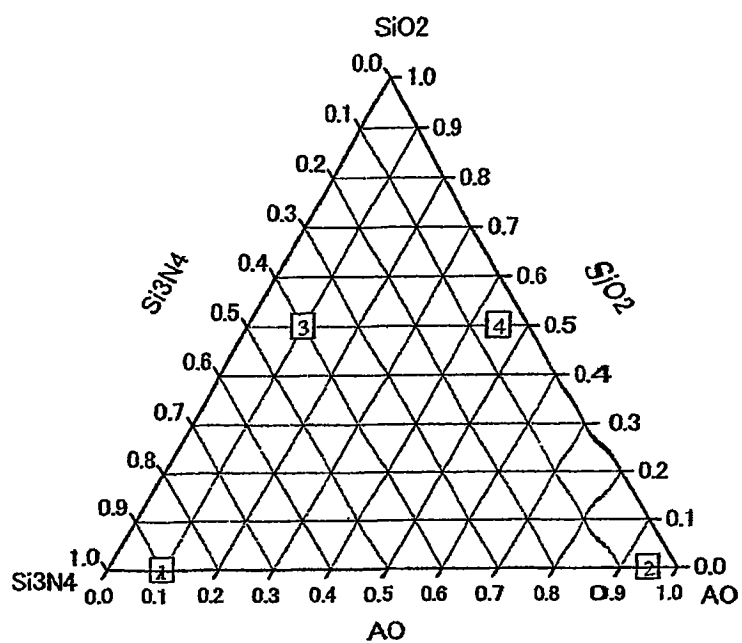


图 1

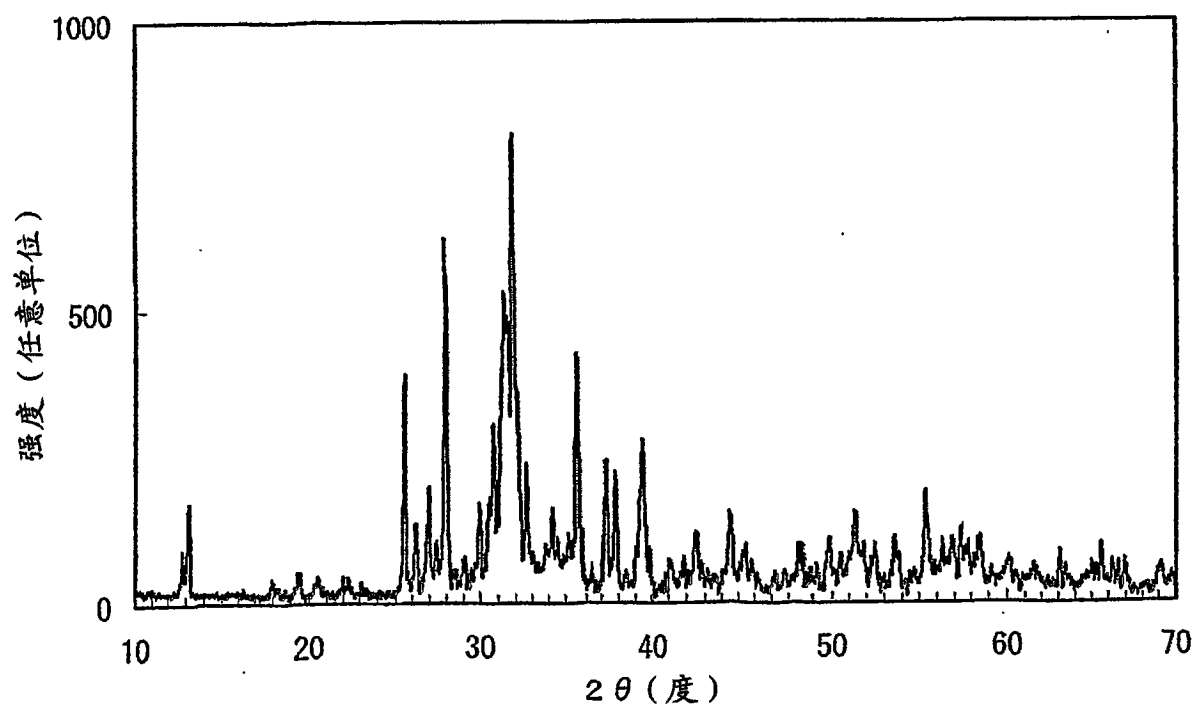


图 2

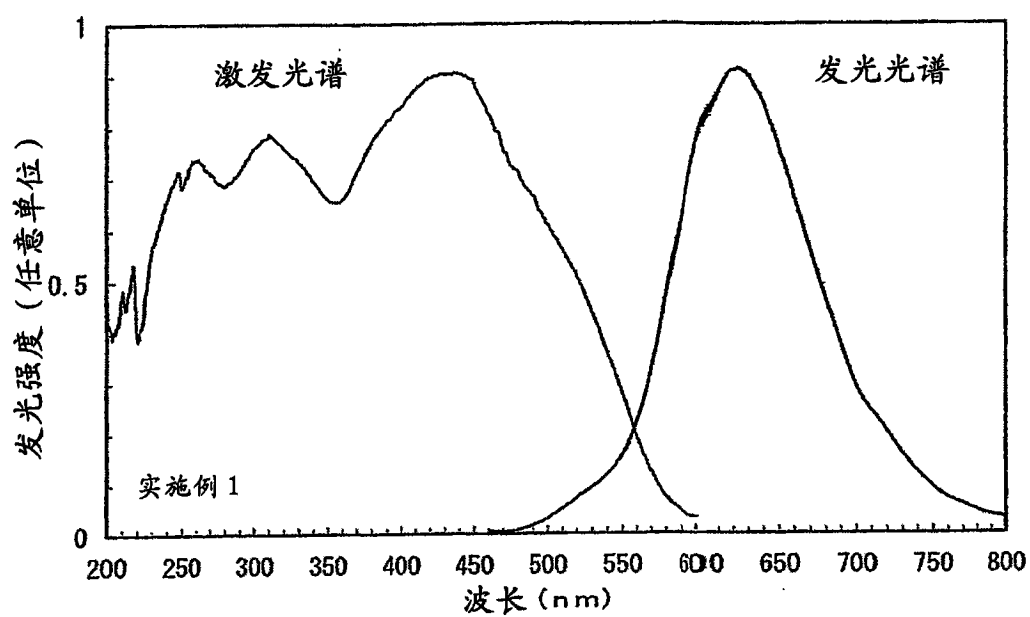


图 3

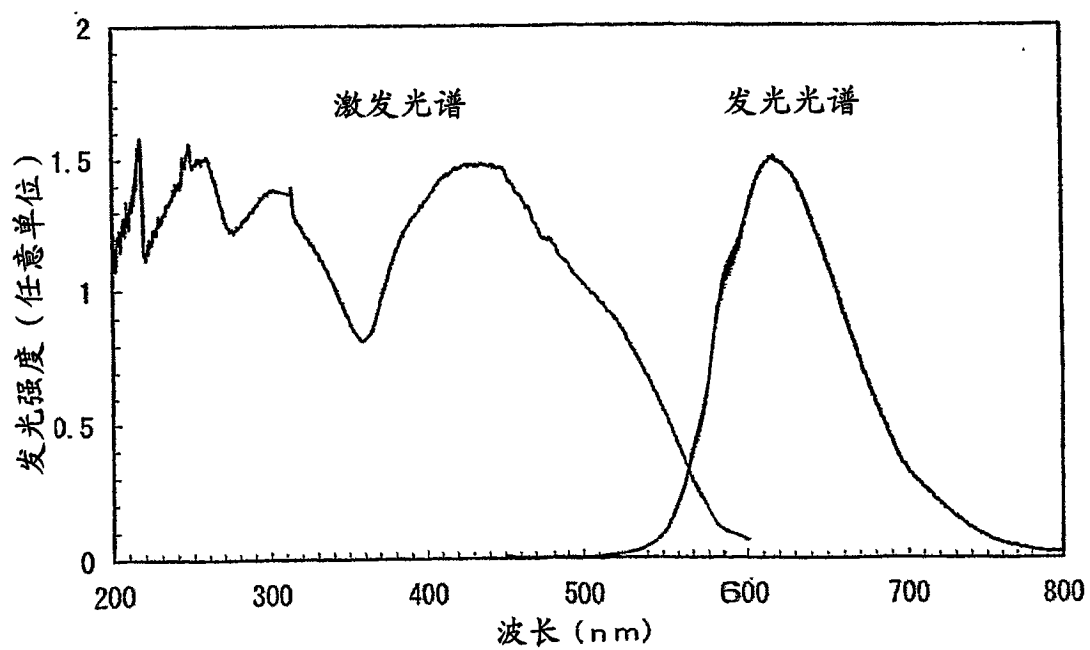


图 4

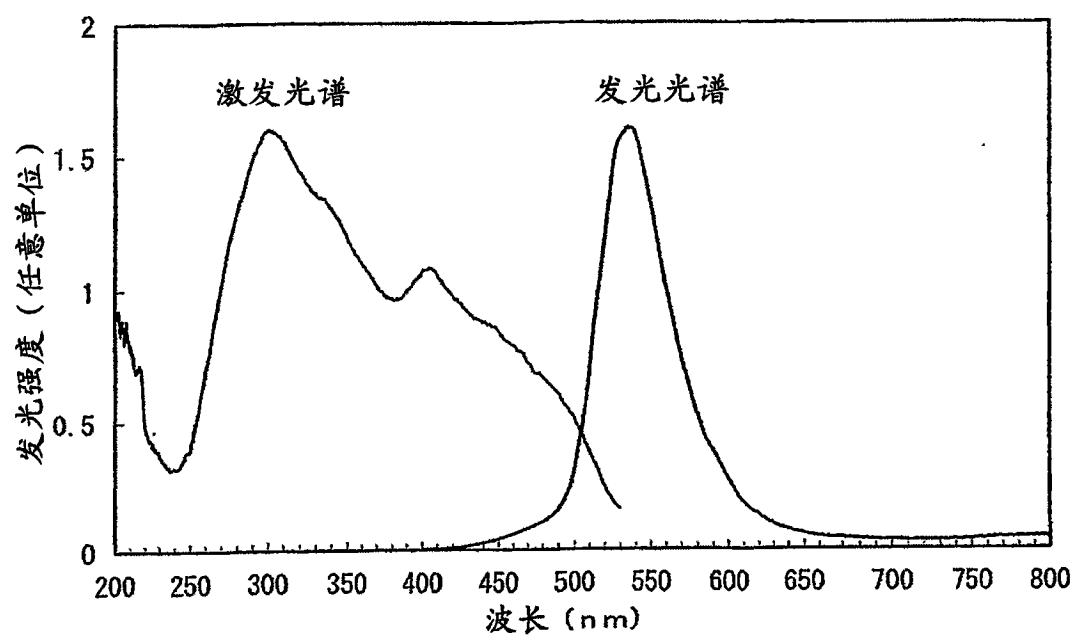


图 5

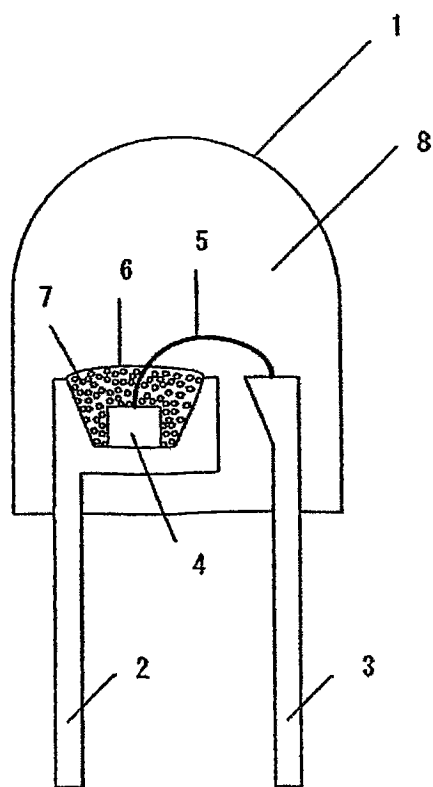


图 6

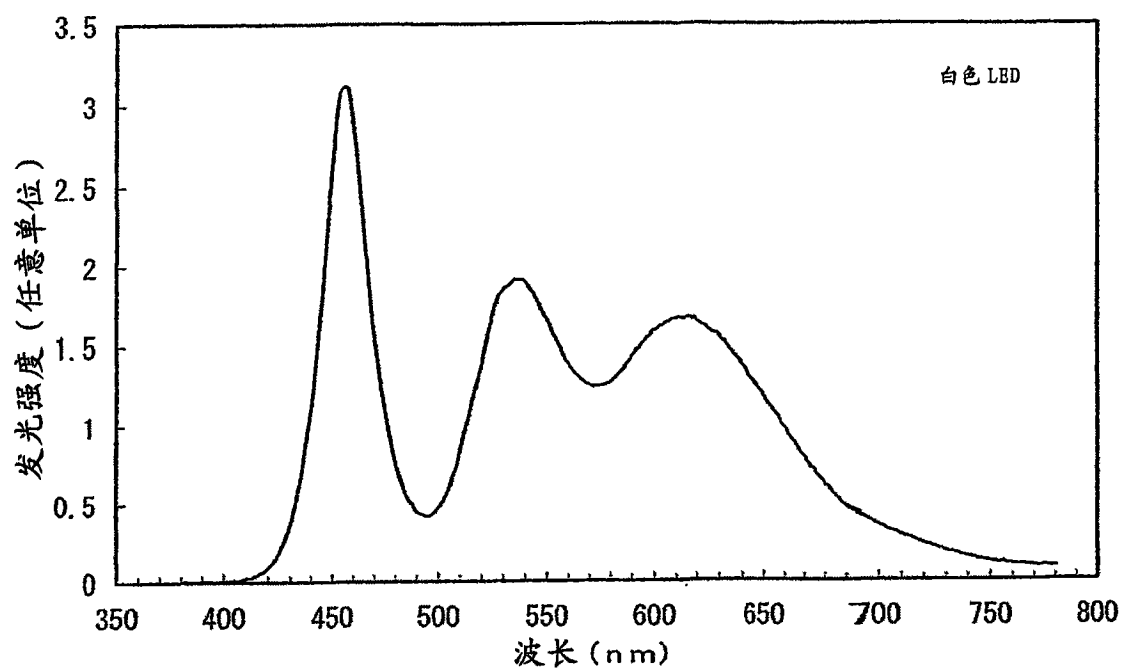


图 7

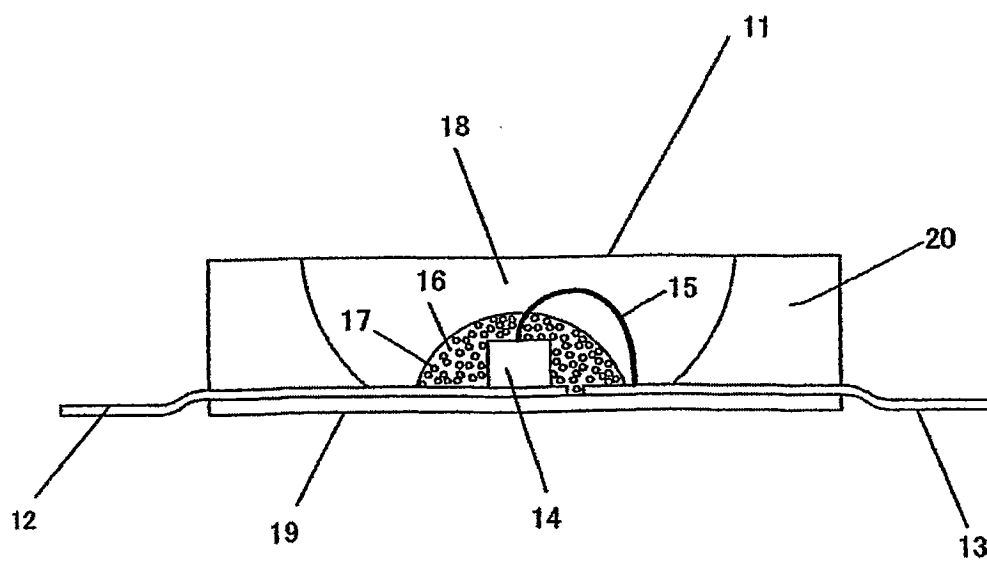


图 8

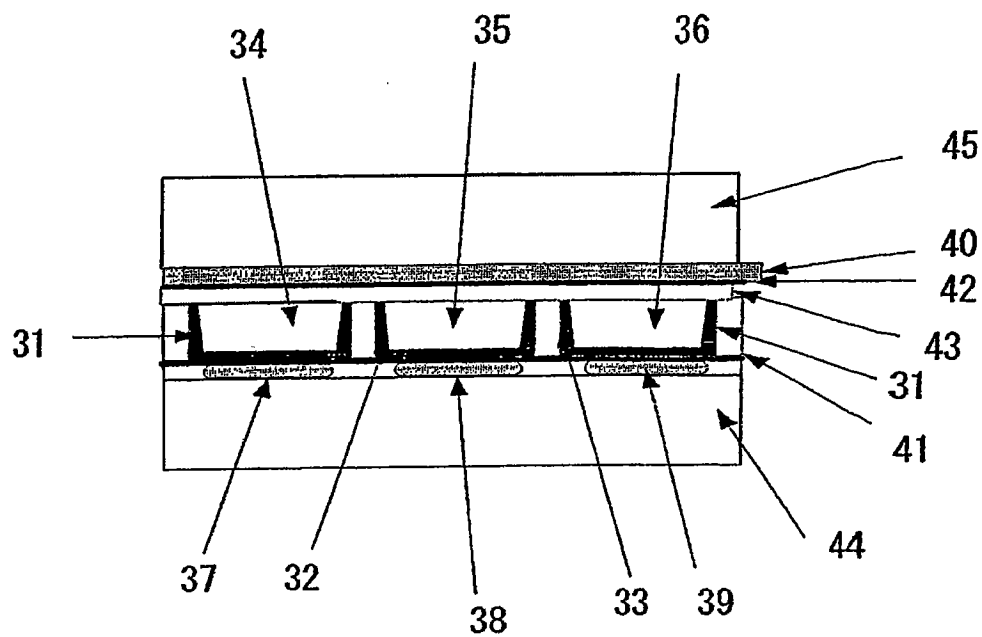


图 9

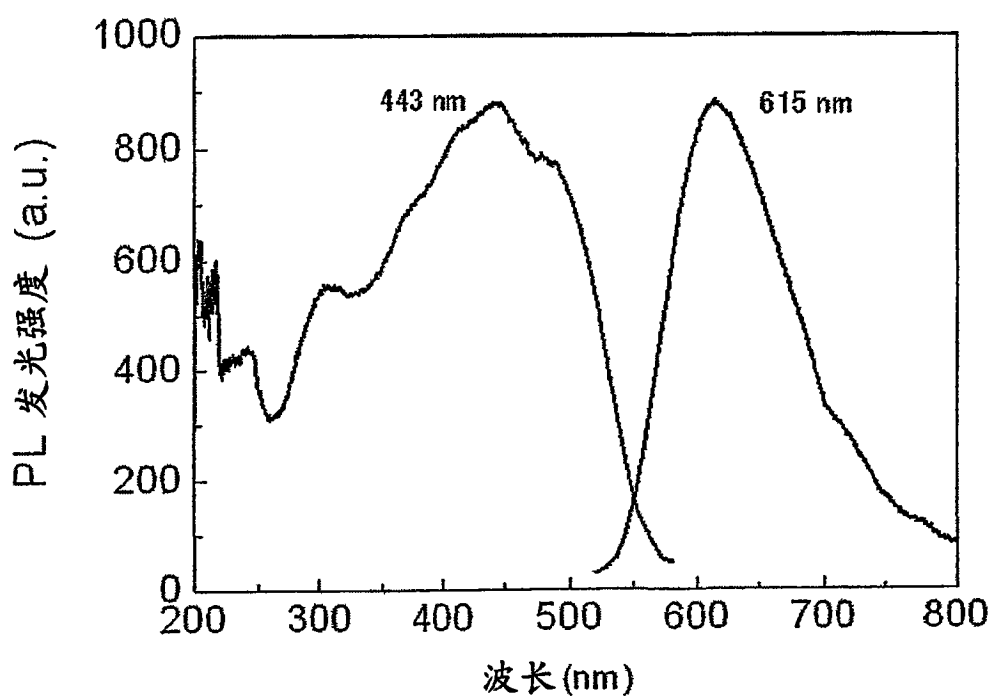


图 10

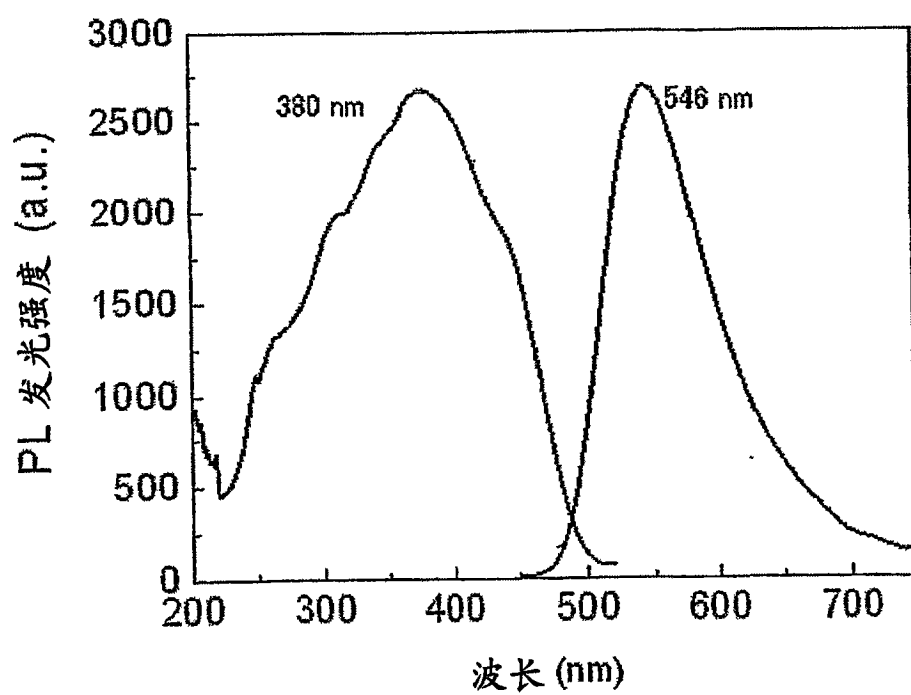


图 11

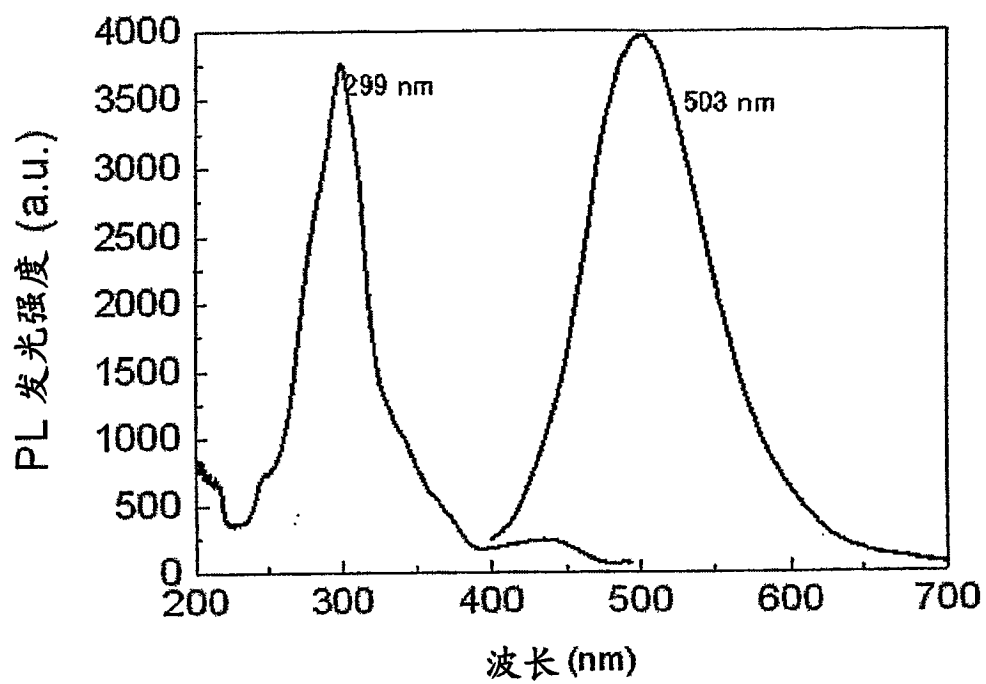


图 12