

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580000742.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/59 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

H01J 1/63 (2006.01)

H01J 11/02 (2006.01)

H01J 29/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100526421C

[51] Int. Cl. (续)

H01L 33/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200580000742.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.12 [33] JP [31] 070894/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/004596 2005.3.9

[87] 国际公布 WO2005/087896 日 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.21

[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

[56] 参考文献

JP60206889A 1985.10.18

JP2003124527A 2003.4.25

CN1280043A 2001.1.17

JP2003336059A 2003.11.28

审查员 狄延鑫

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 5 页 说明书 28 页 附图 11 页

[54] 发明名称

荧光体及其制造方法、照明器具以及图像显示装置

[57] 摘要

本发明提供了绿色辉度高于以往的稀土类激活赛纶荧光体、耐久性也比以往的氧化物荧光体优异的绿色荧光体。该荧光体是在具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物结晶中固溶了 Eu 而形成，并且通过照射激发源会发出在波长 500nm ~ 600nm 范围的波长具有峰值的荧光。

1. 荧光体，其特征在于，包含在具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的结晶中固溶有 Eu 的氮化物或者氧氮化物的结晶体，并且通过照射激发源会发出在波长 500nm~600nm 范围的波长具有峰值的荧光，所述具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的结晶为 β 型赛纶 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ，其中 $0 < z \leq 4.2$ ，Eu 为 2 价。

2. 权利要求 1 所记载的荧光体，其中，所述 z 的值为 $0 < z \leq 0.5$ 。

3. 权利要求 1 所记载的荧光体，其中，以组成式 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ 表示包含在上述氮化物或者氧氮化物的结晶中的 Eu、A 和 X 时，式中的 a 、 b 、 c 满足以下的关系 (i) ~ (iii)：

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \quad \dots\dots\dots (ii)$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \quad \dots\dots\dots (iii)$$

并且， $a + b + c = 1$ ，A 为选自 Si、Al 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的元素，X 为选自 O、N 中的 1 种或者 2 种元素。

4. 权利要求 3 所记载的荧光体，其中，以组成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ 表示所述氮化物或者氧氮化物的结晶时，式中的 a 、 b_1 、 b_2 、 c_1 、 c_2 满足以下的关系 (i) ~ (V)：

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$0.28 \leq b_1 < 0.46 \quad \dots\dots\dots (ii)$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots (iii)$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots (iv)$$

$$0.4 \leq c_2 < 0.62 \quad \dots\dots\dots (V)$$

并且， $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$ 。

5. 权利要求 4 所记载的荧光体，其中，在所述组成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ 中， b_1 和 b_2 的关系、 c_1 和 c_2 的关系满足以下的关系：

$$0.41 \leq b_1 + b_2 \leq 0.44$$

$$0.56 \leq c_1 + c_2 \leq 0.59。$$

6. 权利要求 1 所记载的荧光体，其中，所述激发源为具有 100nm~500nm

波长的紫外线或者可见光。

7. 权利要求 6 所记载的荧光体, 其中, 所述激发源为具有 400nm~500nm 波长的紫色或者蓝色光。

8. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 所述激发源为电子射线或者 X 射线。

9. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 峰值波长为 500nm~550nm 范围。

10. 权利要求 1 记载的荧光体, 其中, 被照射所述激发源时, 发光色为 CIE 色度坐标上的 (x, y) 值, x、y 满足以下的关系 (i)、(ii):

$$0 \leq x \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$0.5 \leq y \leq 0.83 \quad \dots\dots\dots (ii)。$$

11. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 所述氮化物或者氧氮化物的结晶包含平均粒径为 50nm~20 μ m 的单晶。

12. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 所述氮化物或者氧氮化物的结晶为具有长宽比的平均值是 1.5~20 的值的单晶。

13. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 包含在所述氮化物或者氧氮化物的结晶中的 Fe、Co、Ni 杂质元素的总量为小于等于 500ppm。

14. 权利要求 1 所记载的荧光体, 其中, 所述氮化物或者氧氮化物的结晶以包含其他结晶或者非结晶化合物的混合物的方式被生成, 在该混合物中的所述氮化物或者氧氮化物的结晶的含量为大于等于 50 质量%。

15. 权利要求 14 所记载的荧光体, 其中, 所述其他结晶或者非结晶化合物为导电性的无机化合物。

16. 权利要求 15 所记载的荧光体, 其中, 所述导电性的无机化合物为包含选自 Zn、Ga、In、Sn 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的元素的氧化物、氧氮化物或者氮化物。

17. 制造权利要求 1~16 中任一项所记载的荧光体的制造方法, 其特征在于, 包括在氮气氛围中在 1820℃~2200℃的温度范围烧成含有 Eu 的金属、氧化物、碳酸盐、氮化物、氟化物、氯化物或者氧氮化物, 氮化硅以及氮化铝的原料混合物的工序。

18. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在所述烧成工序中,

所述氮气氛围是 0.1MPa~100MPa 压力范围的氮气氛围。

19. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在所述烧成工序之前, 还包括将粉末或者凝集体形状的金属化合物以保持堆积密度小于等于 40% 的填充率的状态填充到容器中, 得到所述原料混合物的工序。

20. 权利要求 19 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述容器为氮化硼制成。

21. 权利要求 19 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述金属化合物的凝集体的平均粒径为小于等于 500 μm 。

22. 权利要求 21 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括通过喷雾干燥器、筛分或者风力分级, 使所述金属化合物的凝集体的平均粒径为小于等于 500 μm 的工序。

23. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 该烧成方法不是采用热压, 而是专门采用常压烧结法或者气压烧成法。

24. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括通过选自粉碎、分级、酸处理中的 1 种或者多种方法, 对烧成的荧光体进行粒度调整, 调整成平均粒径为 50nm~20 μm 的粉末的工序。

25. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括在大于等于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、小于所述烧成工序中的烧成温度的温度下, 对所述烧成工序后的荧光体进行热处理的工序。

26. 权利要求 24 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括在大于等于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 、小于所述烧成工序中的烧成温度的温度下, 对所述所述粒度调整工序后的荧光体进行热处理的工序。

27. 权利要求 17 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述原料混合物包含在小于等于所述烧成工序中的烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物。

28. 权利要求 27 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物为选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物或者磷酸盐。

29. 权利要求 28 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物为氟化钙。

30. 权利要求 27 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 所述原料混合物包含相对于 100 重量份该原料混合物为 0.1 重量份~10 重量份的、在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物。

31. 权利要求 27 所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在所述烧成工序后, 还包括用溶剂进行洗涤, 使所述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物的含量减少的工序。

32. 照明器具, 其是包含发光光源和荧光体的照明器具, 其特征在于, 该荧光体包括权利要求 1~16 中任一项所记载的荧光体。

33. 权利要求 32 所记载的照明器具, 其中, 所述发光光源至少包括发出 330nm~500nm 波长的光的发光二极管 LED、激光二极管 LD 中的任一种。

34. 权利要求 32 所记载的照明器具, 其中, 所述发光光源为发出 330~420nm 波长的光的发光二极管 LED 或者激光二极管 LD; 所述荧光体包括通过 330~420nm 的激发光在 420nm~500nm 波长具有发光峰的蓝色荧光体以及通过 330~420nm 的激发光在 600nm~700nm 波长具有发光峰的红色荧光体; 该照明器具混合蓝色光、绿色光和红色光而发出白色光。

35. 权利要求 32 所记载的照明器具, 其中, 所述发光光源为发出 420~500nm 波长的光的发光二极管 LED 或者激光二极管 LD; 所述荧光体包括通过 420~500nm 的激发光在 600nm~700nm 波长具有发光峰的红色荧光体; 该照明器具通过混合发光光源的蓝色光以及荧光体发出的绿色光和红色光而发出白色光。

36. 权利要求 32 所记载的照明器具, 其中, 所述荧光体还包括通过 300~420nm 或者 420~500nm 的激发光在 550nm~600nm 波长具有发光峰的黄色或者橙色荧光体。

37. 权利要求 32 所记载的照明器具, 其中, 所述发光光源为发出 420~500nm 波长的光的 LED 或者 LD; 所述荧光体还包括通过 420~500nm 的激发光在 550nm~600nm 波长具有发光峰的黄色或者橙色荧光体; 该照明器具通过混合所述发光光源的蓝色光以及荧光体发出的绿色光和黄色或者橙色

光而发出白色光。

38. 权利要求 36 所记载的照明器具，其中，所述黄色或者橙色荧光体为固溶有 Eu 的 Ca- α 赛纶。

39. 权利要求 35 所记载的照明器具，其中，所述红色荧光体包括在具有 CaAlSiN₃ 型晶体结构的无机物质中固溶有 Eu 的荧光体。

40. 权利要求 41 所记载的照明器具，其中，所述具有 CaAlSiN₃ 型晶体结构的无机物质为 CaAlSiN₃。

41. 图像显示装置，其是包含激发源和荧光体的图像显示装置，所述荧光体包括权利要求 1~16 中任一项所记载的荧光体。

42. 权利要求 41 所记载的图像显示装置，其中，所述图像显示装置至少包括荧光显示管 VFD、场致发射显示器 FED、等离子体显示板 PDP、阴极射线管 CRT 中的任意一种。

荧光体及其制造方法、照明器具以及图像显示装置

技术领域

本发明涉及具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的荧光体及其制造方法以及其用途。更具体来说,该用途涉及利用了该荧光体所具有的性质,即利用了被250nm~500nm波长的紫外线、可见光或者电子射线激发后会发出在500nm~600nm波长具有发光峰的绿色荧光的特性的照明器具及图像显示装置。

背景技术

荧光体被用于荧光显示管(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。对于其中的任意一种用途,为了使荧光体发光,需要向荧光体供给激发荧光体用的能量,荧光体被真空紫外线、紫外线、电子射线、蓝色光等具有高能量的激发源激发,会发出可见光线。但是,荧光体暴露于如上所述的激发源下的结果是,荧光体的辉度会降低,并发生劣化,从而要求辉度降低少的荧光体。因此,代替以往的硅酸盐荧光体、磷酸盐荧光体、铝酸盐荧光体、硫化物荧光体等荧光体,作为辉度降低少的荧光体提出了赛纶(Sialon)荧光体。

作为该赛纶荧光体的一例,可以通过以下简要描述的制造工艺来制造。首先,以规定的摩尔比混合氮化硅(Si_3N_4)、氮化铝(AlN)、氧化铕(Eu_2O_3),再在1个大气压(0.1MPa)的氮气中在1700℃的温度下保持1小时,通过热压法进行烧成而制造(例如参照专利文献1)。已报道过用该工艺得到的激活了Eu离子的 α 型赛纶被450~500nm的蓝色光激发后,会成为发出550~600nm的黄色光的荧光体。

进而,已知有以JEM相($\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$)为母结晶、激活了Ce的蓝色荧光体(参照专利文献2),以 $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 为母结晶、激活了Ce的蓝色荧光体(参照专利文献3),以 CaAlSiN_3 为母结晶、激活了Eu的红色荧光体(参照专利文献4)。

但是,对于以紫外 LED 为激发源的白色 LED 和等离子显示器等用途,不仅是蓝色和黄色,还要求发出绿色光的荧光体。

作为其他的赛纶荧光体,已知有向 β 型赛纶中添加了稀土类元素的荧光体(参照专利文献 5),表明激活了 Tb、Yb、Ag 的 β 型赛纶会成为发出 525nm~545nm 的绿色光的荧光体。但是,由于合成温度低至 1500℃,激活元素在结晶内没有充分地固溶,会残留在晶界相,从而得不到高辉度的荧光体。

[参考文献]

专利文献 1: 特开 2002-363554 号公报

专利文献 2: 特愿 2003-208409 号

专利文献 3: 特愿 2003-346013 号

专利文献 4: 特愿 2003-394855 号

专利文献 5: 特开昭 60-206889 号公报

发明内容

本发明的目的是,解决上述问题,提供绿色辉度比以往的稀土类激活赛纶荧光体高、且耐久性也比以往的氧化物荧光体优异的绿色荧光体。

本发明人在这种情况下针对包含 Eu 以及 Si、Al、O、N 元素的氮化物反复进行了深入的研究,结果发现,具有特定的组成区域范围、特定的固溶状态和特定的结晶相的氮化物会成为在 500nm~600nm 范围的波长具有发光峰的荧光体。即,发现了以具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或者氧氮化物为母结晶、作为发光中心添加了 2 价 Eu 离子的固溶体结晶体,会成为在 500nm~600nm 范围的波长具有发光峰的荧光体。特别是发现,在大于等于 1820℃ 的温度合成的 β 型赛纶通过 Eu 固溶到 β 型赛纶的结晶体中,会发出在 500nm~550nm 波长具有峰值的、色纯度良好的绿色荧光。

β 型 Si_3N_4 晶体结构被定义为具有 P6_3 或者 $\text{P6}_3/\text{m}$ 对称性、且具有表 1 的理想原子位置的结构(参照非专利文献 1)。作为具有该晶体结构的氮化物或者氧氮化物,已知有 β 型 Si_3N_4 、 β 型 Ge_3N_4 和 β 型赛纶($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 其中 $0 \leq z \leq 4.2$) 等。另外还知道, β 型赛纶在小于等于 1700℃ 的合成温度下金属元素不会固溶到结晶体中,作为烧结助剂等添加的金属氧化物在晶界处形成玻璃相而残留。在赛纶晶体中导入金属元素的场合,可以使用专利文献 1

所记载的 α 型赛纶。表 1 中表示基于 β 型氮化硅的原子坐标的晶体结构数据。

[参考文献]

非专利文献 1: CHONG-MIN WANG 等 5 人著,《Journal of Materials Science》, 1996 年、31 卷、5281~5298 页

表 1. β 型 Si_3N_4 结晶的原子坐标

	x/a	y/a	z/c
Si: 6(h)	0.7686	0.1744	0.2500
N1: 6(h)	0.0298	0.3294	0.2628
N2: 2(c)	0.6667	0.3333	0.2392

空间群: $P6_3$

晶格常数 $a=0.7595\text{nm}$, $c=0.29023\text{nm}$

R.Grun, Acta Crystallogr. B35(1979) 800

β 型 Si_3N_4 和 β 型赛纶正被作为耐热材料进行研究,在专利文献 5 中关于使光学活性元素固溶到主体结晶中以及将固溶后的结晶体用作荧光体的记载,仅仅是针对特定元素进行了调查。

根据专利文献 5,作为在 $500\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 范围的波长具有发光峰的荧光体,仅记载了添加有 Tb、Yb、Ag 的情况。但是,添加了 Tb 的荧光体,激发波长为小于等于 300nm ,不能用于白色 LED 用途,并且由于发光寿命长,从而会残留有余像,难以适用于显示器用途。另外,添加有 Yb 或 Ag 的荧光体存在辉度低的问题。此后,截止到完成本发明时,没有对将具有 β 型 Si_3N_4 结构的晶体用作荧光体而进行过研究。

即,固溶有特定金属元素的、具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或者氧氮化物受到紫外线和可见光、电子射线或 X 射线激发后,可以用作具有高辉度的绿色发光的荧光体这一重要发现,是由本发明人首次发现。本发明人以该认识为基础进一步反复地进行深入研究,结果,通过采用以下 (1)~(43) 所记载的构成,成功地提供了在特定波长区域显示出高辉度的发光现象的荧光体、该荧光体的制造方法以及具有优异特性的照明器具、图像显示装置。

该构成如以下(1)~(43)所记载。

(1) 荧光体, 该荧光体包含在具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的结晶体中固溶有Eu的氮化物或者氧氮化物的结晶体, 并且通过照射激发源会发出在波长500nm~600nm范围的波长具有峰值的荧光。

(2) 上述(1)所记载的荧光体, 其中, 上述具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的结晶体包括 β 型赛纶($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 其中 $0 \leq z \leq 4.2$)。

(3) 上述(2)所记载的荧光体, 其中, 上述 z 的值为 $0 \leq z \leq 0.5$ 。

(4) 上述(1)~(3)的任意一项所记载的荧光体, 其中, 以组成式 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (式中, $a+b+c=1$) 表示包含在上述氮化物或者氧氮化物的结晶体中的Eu、A (其中, A为选自C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In中的1种或者2种或2种以上的元素) 和X (其中, X为选自O、N中的1种或者2种元素) 时, 式中的 a 、 b 、 c 满足以下的关系(i)~(iii):

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \dots\dots\dots \text{(i)}$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \quad \dots\dots\dots \text{(ii)}$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \quad \dots\dots\dots \text{(iii)}。$$

(5) 上述(1)~(4)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 以组成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$ (式中, $a+b_1+b_2+c_1+c_2=1$) 表示上述氮化物或者氧氮化物的结晶体时, 式中的 a 、 b_1 、 b_2 、 c_1 、 c_2 满足以下的关系(i)~(V):

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \dots\dots\dots \text{(i)}$$

$$0.28 \leq b_1 \leq 0.46 \quad \dots\dots\dots \text{(ii)}$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots \text{(iii)}$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots \text{(iV)}$$

$$0.4 \leq c_2 \leq 0.62 \quad \dots\dots\dots \text{(V)}。$$

(6) 上述(5)所记载的荧光体, 其中, 在上述组成式 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$ 中, b_1 和 b_2 的关系、 c_1 和 c_2 的关系满足以下的关系:

$$0.41 \leq b_1 + b_2 \leq 0.44$$

$$0.56 \leq c_1 + c_2 \leq 0.59。$$

(7) 上述(1)~(6)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 上述激发源为具有100nm~500nm波长的紫外线或者可见光。

(8) 上述(7)所记载的荧光体, 其中, 上述激发源为具有 400nm~500nm 波长的紫色或者蓝色光。

(9) 上述(1)~(6)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 上述激发源为电子射线或者 X 射线。

(10) 上述(1)~(9)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 峰值波长为 500nm~550nm 的范围。

(11) 上述(1)~(10)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 被照射上述激发源时, 发光色为 CIE 色度坐标上的 (x, y) 值, x、y 满足以下的关系 (i)、(ii):

$$0 \leq x \leq 0.3 \quad \dots\dots\dots (i)$$

$$0.5 \leq y \leq 0.83 \quad \dots\dots\dots (ii)。$$

(12) 上述(1)~(11)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 上述氮化物或者氧氮化物的结晶体包含平均粒径为 50nm~20 μ m 的单晶。

(13) 上述(1)~(12)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 上述氮化物或者氧氮化物的结晶体为具有长宽比的平均值是 1.5~20 的值的单晶。

(14) 上述(1)~(13)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 包含在上述氮化物或者氧氮化物的结晶体中的 Fe、Co、Ni 杂质元素的总量为小于等于 500ppm。

(15) 上述(1)~(14)中的任意一项所记载的荧光体, 其中, 上述氮化物或者氧氮化物的结晶体是以包含其他结晶或者非结晶化合物的混合物的方式被生成, 该混合物中的上述氮化物或者氧氮化物的结晶体的含量为大于等于 50 质量%。

(16) 上述(15)所记载的荧光体, 其中, 上述其他结晶或者非结晶化合物为导电性的无机化合物。

(17) 上述(16)所记载的荧光体, 其中, 上述导电性的无机化合物是含有选自 Zn、Ga、In、Sn 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的元素的氧化物、氧氮化物、氮化物或者它们的混合物。

(18) 荧光体的制造方法, 用于制造上述(1)~(17)中的任意一项所记载的荧光体, 该方法包括在氮气氛围中在 1820℃~2200℃ 的温度范围烧成

原料混合物的工序。

(19) 上述(18)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述原料混合物包含 Eu 的金属、氧化物、碳酸盐、氮化物、氟化物、氯化物或者氧氮化物, 氮化硅以及氮化铝。

(20) 上述(18)或(19)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在上述烧成工序中, 上述氮气氛围为 0.1MPa~100MPa 压力范围的氮气氛围。

(21) 上述(18)~(20)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在上述烧成工序之前, 还包括将粉末或者凝集体形状的金属化合物以保持堆积密度小于等于 40%的填充率的状态填充到容器中, 得到上述原料混合物的工序。

(22) 上述(21)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述容器为氮化硼制成。

(23) 上述(21)或(22)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述金属化合物的凝集体的平均粒径为小于等于 500 μm 。

(24) 上述(23)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括通过喷雾干燥器、筛分或者风力分级, 使上述金属化合物的凝集体的平均粒径为小于等于 500 μm 的工序。

(25) 上述(18)~(24)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 烧成方法不是采用热压, 而是专门采用常压烧结法或者气压烧成法。

(26) 上述(18)~(25)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括通过选自粉碎、分级、酸处理中的 1 种或者多种方法, 对烧成的荧光体进行粒度调整, 调整成平均粒径为 50nm~20 μm 的粉末的工序。

(27) 上述(18)~(26)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 还包括在大于等于 1000℃、且小于上述烧成工序中的烧成温度的温度下, 对上述烧成工序后的荧光体或者上述粒度调整工序后的荧光体进行热处理的工序。

(28) 上述(18)~(27)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述原料混合物包含在小于等于上述烧成工序中的烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物。

(29) 上述(28)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物包括选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物或者磷酸盐的 1 种或者 2 种或 2 种以上的混合物。

(30) 上述(29)所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物为氟化钙。

(31) 上述(28)~(30)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 上述原料混合物包含相对于 100 重量份该原料混合物为 0.1 重量份~10 重量份的在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物。

(32) 上述(28)~(31)中的任意一项所记载的荧光体的制造方法, 其中, 在上述烧成工序后, 还包括用溶剂进行洗涤, 以使上述在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物的含量减少的工序。

(33) 照明器具, 包含有发光光源和荧光体, 其特征在于, 该荧光体包括上述(1)~(17)中的任意一项所记载的荧光体。

(34) 上述(33)所记载的照明器具, 其中, 上述发光光源至少包括发出 330nm~500nm 波长的光的发光二极管(LED)、激光二极管(LD)、无机电致发光元件、有机电致发光元件中的任一种。

(35) 上述(33)或(34)所记载的照明器具, 其中, 上述发光光源为发出 330~420nm 波长的光的发光二极管(LED)或者激光二极管(LD); 上述荧光体包括通过 330~420nm 的激发光在 420nm~500nm 波长具有发光峰的蓝色荧光体以及通过 330~420nm 的激发光在 600nm~700nm 波长具有发光峰的红色荧光体; 该照明器具混合蓝色光、绿色光和红色光而发出白色光。

(36) 上述(33)或(34)所记载的照明器具, 其中, 上述发光光源为发出 420~500nm 波长的光的发光二极管(LED)或者激光二极管(LD); 上述荧光体包括通过 420~500nm 的激发光在 600nm~700nm 波长具有发光峰的红色荧光体; 该照明器具通过混合发光光源的蓝色光以及荧光体发出的绿色光和红色光而发出白色光。

(37) 上述(33)~(36)所记载的照明器具, 其中, 上述荧光体还包括通过 300~420nm 或者 420~500nm 的激发光在 550nm~600nm 波长具有发光峰

的黄色（或者橙色）荧光体。

（38）上述（33）或（34）所记载的照明器具，其中，上述发光光源为发出420~500nm波长的光的LED或者LD；上述荧光体还包括通过420~500nm的激发光在550nm~600nm波长具有发光峰的黄色（或者橙色）荧光体；该照明器具通过混合上述发光光源的蓝色光以及荧光体发出的绿色光和黄色（或者橙色）光而发出白色光。

（39）上述（37）或（38）所记载的照明器具，其中，上述黄色（或者橙色）荧光体为固溶有Eu的Ca- α 赛纶。

（40）上述（36）或（38）所记载的照明器具，其中，上述红色荧光体包括在具有CaAlSiN₃型晶体结构的无机物质中固溶有Eu的荧光体。

（41）上述（40）所记载的照明器具，其中，上述具有CaAlSiN₃型晶体结构的无机物质为CaAlSiN₃。

（42）图像显示装置，该图像显示装置包含有激发源和荧光体，其特征在于，上述荧光体包括上述（1）~（17）中的任意一项所记载的荧光体。

（43）上述（42）所记载的图像显示装置，其中，上述图像显示装置至少包括荧光显示管（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。

本发明的荧光体，通过含有具有 β 型Si₃N₄晶体结构的氮化物或者氧氮化物的结晶相的固溶体作为主成分，与以往的赛纶或氧氮化物荧光体相比，在500nm~600nm的波长区域的发光强度高，作为绿色的荧光体优异。即使暴露于激发源的场合，该荧光体的辉度也不会降低，从而提供可适宜用于VFD、FED、PDP、CRT、白色LED等的成为有用荧光体的氮化物。

附图说明

图1是实施例1的无机化合物的X射线衍射图；

图2是表示实施例1的无机化合物的扫描型电子显微镜（SEM）图像的图；

图3-1是表示实施例1的无机化合物的透射型电子显微镜（TEM）图像的图；

图3-2是以高分辨率表示实施例1的无机化合物的透射型电子显微镜

(TEM) 图像的图;

图 3-3 是表示利用附属于 TEM 的电子射线能量损失分析器 (EELS) 得到的粒子内 Eu 的观测光谱的图;

图 4-1 是表示实施例 1 的无机化合物的发光特性的发光光谱;

图 4-2 是表示通过实施例 1 的无机化合物的阴极发光检测器 (CL) 观察到的图像的图;

图 5 是实施例 1 的利用荧光测定得到的激发光谱和发光光谱;

图 6 是比较例 2 的发光光谱;

图 7 是比较例 3~5 的发光光谱;

图 8 是比较例 6 的发光光谱;

图 9 是实施例 31 的酸处理前的发光光谱;

图 10 是比较例 31 的酸处理后的发光光谱;

图 11 是本发明的照明器具 (LED 照明器具) 的简要图;

图 12 是本发明的图像显示装置 (等离子显示板) 的简要图。

符号说明

1. 本发明的绿色荧光体 (实施例 1)、红色荧光体和蓝色荧光体的混合物, 本发明的绿色荧光体 (实施例 1) 和红色荧光体的混合物, 或者本发明的绿色荧光体 (实施例 1) 和黄色荧光体的混合物

2. LED 芯片

3、4. 导电性端子

5. 引线焊接

6. 树脂层

7. 容器

8. 红色荧光体

9. 绿色荧光体

10. 蓝色荧光体

11、12、13. 紫外线发光单元

14、15、16、17. 电极

18、19. 介电体层

20.保护层

21、22.玻璃基板

具体实施方式

以下基于本发明的实施例详细地进行说明。

本发明的荧光体,是含有具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或者氧氮化物的结晶相的固溶体(以下称为 β 型 Si_3N_4 属结晶)作为主成分而形成的。 β 型 Si_3N_4 属结晶可以通过X射线衍射或中子衍射进行鉴别,除了显示与纯粹的 β 型 Si_3N_4 相同的衍射的物质以外,通过构成元素与其他元素置换,晶格常数发生变化的物质也是 β 型 Si_3N_4 属结晶。进而,由于固溶形态,在结晶中会导入点缺陷、面缺陷、堆垛层错,固溶元素有时在晶粒内的缺陷处富集,但是此时利用X射线衍射得到的图表的形态没有变化的物质也是 β 型 Si_3N_4 属结晶。另外,由于缺陷形成的周期性,有时会形成具有长周期结构的多型体,这种情况下基本结构为 β 型 Si_3N_4 晶体结构的物质也是 β 型 Si_3N_4 属结晶。

这里所说的纯粹的 β 型 Si_3N_4 晶体结构,是属于具有 $P6_3$ 或者 $P6_3/m$ 对称性的六方晶系,且被定义为具有表1的理想原子位置的结构的(参照非专利文献1)结晶。在实际的晶体中,各原子的位置根据占据各位置的原子种类会从理想位置变化 ± 0.05 左右。

其晶格常数为 $a=0.7595\text{nm}$ 、 $c=0.29023\text{nm}$,不过,由于作为其构成成分的Si被Al等元素置换,或者N被O等元素置换,或者Eu等金属元素固溶,晶格常数会发生变化。但是通过结晶结构和原子占据的位置及其坐标所给予的原子位置不会产生大的变化。从而,只要给出晶格常数和纯粹的 β 型 Si_3N_4 的面指数,就可以一义地确定X射线衍射的衍射峰的位置(2θ)。并且,对于新物质从测定的X射线衍射结果计算出的晶格常数与使用表4的用面指数计算出的衍射峰位置(2θ)的数据一致时,可以确定该晶体结构相同。

作为具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物结晶,如果结晶结构是相同的,就不用特别确定其物质,可举出 β 型 Si_3N_4 、 β 型 Ge_3N_4 、 β 型 C_3N_4 和它们的固溶体。作为固溶体,可以用C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In元素置换 β 型 Si_3N_4 晶体结构的Si的位置,可以用O、N元素置换N的位置。进而,这些元素的置换不仅包括置换1种元素,还包括同时置换2种或2种

以上元素的情况。这些晶体中，特别是 β 型 Si_3N_4 和 β 型赛纶($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ，其中 $0 < z < 4.2$)可以得到高辉度。

本发明中，从荧光发光的角度考虑，作为其构成成分具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相，优选高纯度且极多地被含有，并且尽可能由单相构成，不过，在不降低特性的范围也可以由与其他结晶相或者非结晶相的混合物而构成。此时，具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相的含量为大于等于50质量%时可以得到高的辉度，因此优先选用。在本发明中对于主成分的范围，具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相的含量至少为大于等于50质量%。

通过以具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶为母结晶，并使金属元素Eu固溶到母结晶中，2价的Eu离子起到发光中心的作用，可以表现出荧光特性。进而，在 β 型赛纶晶体中包含Eu的物质，即在晶体中包含Al和Eu的物质，绿色的发光特性特别优异。

通过对本发明的荧光体照射激发源，会发出在波长500nm~600nm范围的波长具有峰值的荧光。在该范围具有峰值的发光光谱发出绿色光。其中，对于在波长500nm~550nm范围的波长具有峰值的尖锐形状的光谱，当CIE色度坐标上的(x、y)值取 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.5 \leq y \leq 0.83$ 的值时，发光色为色纯度良好的绿色。

作为荧光体的激发源使用100nm~500nm波长的光(真空紫外线、深紫外线、紫外线、近紫外线、紫色至蓝色的可见光)和电子射线、X射线等时，会发出高辉度的荧光。

本发明中，只要是具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶即可，组成的种类没有特别限定，但是下面的组成中具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶的含有比例高，可以得到辉度高的荧光体。

作为具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶的含有比例高、可以得到辉度高的荧光体的组成，可以是下面范围的组成。含有Eu、A(其中，A为C、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、In元素)和X(其中，X为选自O、N中的1种或者2种元素)，以组成式 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (式中， $a+b+c=1$)表示，a、b、c的值选自满足以下的全部条件(i)~(iii)的值。

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \cdots \cdots \cdots (i)$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \quad \cdots \cdots \cdots (ii)$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \quad \cdots \cdots \cdots (iii)$$

a 表示构成发光中心的元素 Eu 的添加量，以原子比计可以使其为 0.00001~0.1。a 值小于 0.00001 时，构成发光中心的 Eu 数量少，因而发光辉度会降低。大于 0.1 时，由于 Eu 离子间的干涉，会发生浓度消光，从而辉度会降低。

b 为构成母结晶的金属元素的量，以原子比计可以使其为 0.38~0.46。优选 b=0.429。b 值超出该范围时，结晶中的键变得不稳定， β 型 Si_3N_4 结构以外的结晶相的生成比例会增加，绿色的发光强度会降低。

c 为构成母结晶的非金属元素的量，以原子比计可以使其为 0.54~0.62。优选 c=0.571。c 值超出该范围时，结晶中的键变得不稳定， β 型 Si_3N_4 结构以外的结晶相的生成比例会增加，绿色的发光强度会降低。

以 β 型赛纶为母结晶、以 Eu 为发光中心的情况，特别是下面的组成可以得到辉度高的荧光体。以 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b_1}\text{Al}_{b_2}\text{O}_{c_1}\text{N}_{c_2}$ （式中， $a + b_1 + b_2 + c_1 + c_2 = 1$ ）表示，a、 b_1 、 b_2 、 c_1 、 c_2 选自满足以下的全部条件 (i) ~ (V) 的值。

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \quad \cdots \cdots \cdots (i)$$

$$0.28 \leq b_1 \leq 0.46 \quad \cdots \cdots \cdots (ii)$$

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.3 \quad \cdots \cdots \cdots (iii)$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.3 \quad \cdots \cdots \cdots (iv)$$

$$0.44 \leq c_2 \leq 0.62 \quad \cdots \cdots \cdots (V)$$

b_1 为 Si 的量，以原子比计可以使其为 0.28~0.46。 b_2 为 Al 的量，以原子比计可以使其为 0.001~0.3。另外， b_1 和 b_2 的值的合计量可以使其为 0.41~0.44，优选为 0.429。 b_1 和 b_2 的值超出该范围时， β 型赛纶以外的结晶相的生成比例会增加，绿色的发光强度会降低。

c_1 为氧的量，以原子比计可以使其为 0.001~0.3。 c_2 为氮的量，以原子比计可以使其为 0.54~0.62。另外， c_1 和 c_2 的值的合计量可以使其为 0.56~0.59。优选 c=0.571。 c_1 和 c_2 的值超出该范围时， β 型赛纶以外的结晶相的生成比例会增加，绿色的发光强度会降低。

另外，在特性不劣化的范围内，这些组成中也可以含有作为杂质的其他元素。会使发光特性劣化的杂质为 Fe、Co、Ni 等，这三种元素的总量超过 500ppm 时，发光辉度就会降低。

本发明中，作为结晶相优选由具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相的单相构成，不过，在特性不降低的范围内，也可以由与其他结晶相或者非结晶相的混合物构成。此时，具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相的含量为大于等于 50 质量%时，可以得到高的辉度，因此优先选用。

在本发明中对于主成分的范围，具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相的含量至少为大于等于 50 质量%。含量的比例可以进行 X 射线衍射测定，由具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶相和除其以外的结晶相的各自相的最强峰的强度比而求出。

对于由与其他结晶相或者非结晶相的混合物构成的荧光体，可以形成与具有导电性的无机物质的混合物。对于 VFD 和 PDP 等，在用电子射线激发本发明的荧光体时，为了使电子不滞留在荧光体上而逃逸到外部，优选具有一定程度的导电性。

作为导电性物质，可举出含有选自 Zn、Ga、In、Sn 中的 1 种或者 2 种或 2 种以上元素的氧化物、氧氮化物、氮化物或者它们的混合物。其中，氧化铟和铟-锡氧化物 (ITO) 由于荧光强度的降低少，导电性高，因而优先选用。

本发明的荧光体的形态没有特别限制，以粉末形式使用的场合，由于为平均粒径 50nm~20 μm 的单晶时可以得到高辉度，因此优先选用。进而，具有长宽比（粒子的长轴长度与短轴长度的比值）的平均值为 1.5~20 的值的单晶，辉度更高。平均粒径大于 20 μm 时，用于照明器具或图像显示装置时分散性会变差，并产生色斑，因而不可取。

小于 50nm 时，粉末会凝集，从而操作性会变差。长宽比（粒子的长轴长度与短轴长度的比值）的平均值大于等于 1.5 的单晶粒子，发光辉度特别高。这是由于，高温下具有 β 型氮化硅结构的结晶体生长时，Eu 等金属元素会较多量地被导入结晶体中，损害荧光的晶体缺陷较少，透明性高，从而发光辉度提高。但是，长宽比超过 20 时，会形成针状结晶，从环境方面考虑并

不可取。此时，可以按照本发明的制造方法进行粉碎。

本发明的荧光体的制造方法没有特别限制，作为一例可举出下面的方法。

在氮气氛围中烧成原料混合物，该原料混合物是金属化合物的混合物，且通过烧成可以形成 $\text{Eu}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e$ 组成。最佳烧成温度根据组成而不同，不能一概而论，一般地在 $1820^\circ\text{C}\sim 2200^\circ\text{C}$ 的温度范围可以稳定地得到绿色的荧光体。烧成温度低于 1820°C 时，构成发光中心的 Eu 元素不会固溶到具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的结晶中，会残留在氧含量高的晶界相中，因此形成以氧化物玻璃为基质的发光，成为蓝色等低波长的发光，得不到绿色的荧光。在专利文献 5 中，烧成温度为 1550°C ，Eu 残留在晶界。即，在专利文献 5 中即使同样以 Eu 为激活元素的情况，发光波长也是 $410\sim 440\text{nm}$ 的蓝色，与本发明的荧光体的发光波长 $500\sim 550\text{nm}$ 存在本质的不同。另外，烧成温度如果大于等于 2200°C ，则需要特殊的装置，在工业生产上不可取。

金属化合物的混合物可以是选自 Eu 的金属、氧化物、碳酸盐、氮化物、或者氧氮化物的含 Eu 的金属化合物与氮化硅以及氮化铝的混合物。这些物质富于反应性，可以得到高纯度的合成物，除此以外，作为工业原料具有容易生产、获得的优点。

为了提高烧成时的反应性，根据需要可以向金属化合物的混合物中添加在小于等于烧成温度的温度下会生成液相的无机化合物。作为无机化合物，优选在反应温度下会生成稳定的液相的化合物，可以使用 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba 元素的氟化物、氯化物、碘化物、溴化物或者磷酸盐。

进而，这些无机化合物除了单独添加以外，也可以混合 2 种或 2 种以上。其中，由于氟化钙提高合成的反应性的能力高，因此特别适宜。无机化合物的添加量没有特别限制，相对于 100 重量份作为初始原料的金属化合物的混合物，添加量为 0.1 重量份~10 重量份时效果特别显著。

少于 0.1 重量份时，反应性的提高少；超过 10 重量份时，荧光体的辉度会降低。添加这些无机化合物进行烧成时，反应性会提高，可以在比较短的时间内促进晶粒长大，生长出粒径大的单晶，从而荧光体的辉度会提高。进而，烧成后通过用溶解无机化合物的溶剂进行洗涤，烧成得到的反应物中所包含的无机化合物的含量如果减少，则荧光体的辉度会提高。作为这样的溶

剂，可举出水、乙醇、硫酸、氢氟酸、硫酸和氢氟酸的混合物。

氮气氛围可以是 0.1MPa~100MPa 压力范围的气体氛围。更优选为 0.5MPa~10MPa。将氮化硅用作原料时，如果加热至大于等于 1820℃ 的温度，氮气氛围低于 0.1MPa，则原料会热分解，因而不可取。高于 0.5MPa 时，几乎不会分解。如果是 10MPa 则足以，大于等于 100MPa 时，需要特殊的装置，不适于工业生产。

采用将粉末或者凝集体形状的金属化合物以保持堆积密度小于等于 40% 的填充率的状态填充到容器后进行烧成的方法，可以得到特别高的辉度。以粒径数 μm 的微粉末作为初始原料时，结束混合工序的金属化合物的混合物会形成粒径数 μm 的微粉末凝集成数百 μm ~数 mm 大小的形态（称为粉末凝集体）。在本发明中，在将粉末凝集体保持堆积密度小于等于 40% 的填充率的状态进行烧成。

即，通常的赛纶的制造是采用热压法或者金属模具成形后进行烧成，并以粉末的填充率高的状态进行烧成，然而，在本发明中不对粉末施加机械力，并且不事先使用金属模具等进行成形，直接将混合物的粉末凝集体的粒度一致的原料以堆积密度小于等于 40% 的填充率填充到容器等中。根据需要，可以对该粉末凝集体进行造粒，并利用筛分或者风力分级等控制粒度为平均粒径小于等于 $500\mu\text{m}$ 。另外，也可以使用喷雾干燥器等直接造粒成小于等于 $500\mu\text{m}$ 的形状。再者，容器使用氮化硼制的容器时，具有与荧光体的反应少的优点。

将堆积密度保持成小于等于 40% 的状态进行烧成是由于，如果以在原料粉末的周围存在自由空间的状态进行烧成，则由于反应生成物在自由空间中结晶生长，结晶彼此间的接触少，从而可以合成表面缺陷少的结晶。由此可以得到辉度高的荧光体。堆积密度超过 40% 时，烧成过程中会发生部分致密化，形成致密的烧结体，从而会妨碍晶体生长，荧光体的辉度会降低。另外，得不到微细的粉末。此外，粉末凝集体的大小小于等于 $500\mu\text{m}$ ，烧成后的粉碎性优异，因此特别优选。

接着，以上述条件烧成填充率小于等于 40% 的粉末凝集体。从烧成温度为高温、烧成氛围为氮气的角度考虑，用于烧成的炉子优选为金属电阻加热

方式或者石墨电阻加热方式、且作为炉的高温部的材料使用碳的电炉。至于烧成方法，常压烧结法和气压烧结法等不从外部施加机械压力的烧结方法由于可以保持高的堆积密度进行烧成，因此优先选用。

烧成后得到的粉末凝集体牢固地粘结的情况，例如利用球磨机、喷射磨等工厂通常使用的粉碎机进行粉碎。尤其是球磨机粉碎易于控制粒径。此时使用的磨球和内衬优选氮化硅烧结体或者赛纶烧结体制成。特别优选与成为制品的荧光体相同组成的陶瓷烧结体制成。粉碎进行到平均粒径小于等于 $20\mu\text{m}$ 。特别优选平均粒径为 $20\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。平均粒径超过 $20\mu\text{m}$ 时，粉末的流动性和在树脂中的分散性会变差，与发光元件组合而形成发光装置时，各部位发光强度不均一。小于 20nm 时，处理粉末的操作性变差。仅靠粉碎不能得到目标粒径的情况下，可以组合使用分级。作为分级的方法，可使用筛分、风力分级、液体中的沉淀法等。

作为粉碎分级的方法之一也可以进行酸处理。在多数情况，烧成后得到粉末凝集体呈现出具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的单晶被微量的、以玻璃相为主体的晶界相牢固地粘接的状态。此时，如果浸入特定组成的酸中，以玻璃相为主体的晶界相会选择性地溶解，单晶会分离。这样，所得到的各粒子不是单晶的凝集体，而是由 1 个具有 β 型 Si_3N_4 晶体结构的氮化物或氧氮化物的单晶构成的粒子。由于这样的粒子由表面缺陷少的单晶构成，因此荧光体的辉度特别高。

作为可有效用于该处理的酸，可举出氢氟酸、硫酸、盐酸、氢氟酸和硫酸的混合物。其中，氢氟酸和硫酸的混合物对玻璃相的除去效果高。

利用以上工序可以得到微细的荧光体粉末，但是为了进一步提高辉度，热处理是有效的。此时，可以在大于等于 1000°C 、小于等于烧成温度的温度对烧成后的粉末或者通过粉碎或分级进行粒度调整后的粉末进行热处理。如果低于 1000°C 的温度，则除去表面缺陷的效果较小。如果大于等于烧成温度，则粉碎后的粉末彼此间会再次粘结，因此并不可取。适于热处理的气氛根据荧光体的组成而不同，可以使用选自氮气、空气、氨气、氢气中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的混合气氛，氮气氛围除去缺陷的效果特别优异，因此优先选用。

以上所述得到的本发明的氮化物，与通常的氧化物荧光体和现有的赛纶荧光体相比，其特征是具有紫外线~可见光的宽的激发范围，会发出在500nm~600nm范围具有峰值的绿色光，适宜于照明器具、图像显示装置。除此以外，即使暴露于高温下也不会劣化，因而耐热性优异，在氧化氛围和水分环境下的长期稳定性也优异。

本发明的照明器具至少使用发光光源和本发明的荧光体而构成。作为照明器具具有LED照明器具、荧光灯、EL照明器具等。对于LED照明器具，可以使用本发明的荧光体，采用特开平5-152609、特开平7-99345、特许公报第2927279号等中所记载的公知方法来制造。此时，发光光源优选发出330~500nm波长的光的发光光源，尤其优选330~420nm的紫外(或者紫)LED发光元件或者LD发光元件和420~500nm的蓝色LED或者LD发光元件。

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，通过调整组成可以形成发出规定波长的光的发光光源。

在照明器具中除了单独使用本发明的荧光体的方法以外，通过与具有其他发光特性的荧光体并用，可以构成会发出所期望色彩的照明器具。作为其一例，例如有330~420nm的紫外LED或者LD发光元件、被该波长激发后在420nm~500nm波长具有发光峰的蓝色荧光体、在600nm~700nm波长具有发光峰的红色荧光体以及本发明的绿色荧光体的组合。作为这种蓝色荧光体，可举出 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ；作为红色荧光体，可举出特愿2003-394855中记载的 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 。对于该构成，LED或者LD发出的紫外线照射到荧光体上时，会发出红、绿、蓝三色光，通过该混合可形成白色的照明器具。

作为另一方法，存在有420~500nm的蓝色LED或者LD发光元件、被该波长激发后在600nm~700nm波长具有发光峰的红色荧光体以及本发明的荧光体的组合。作为这种红色荧光体，可举出特愿2003-394855中记载的 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 。对于该构成，LED或者LD发出的蓝色光照射到荧光体上时，会发出红、绿双色光，该双色光与LED或者LD自身的蓝色光混合，会形成白色或者带有红色的灯泡色的照明器具。

作为又一方法，存在有420~500nm的蓝色LED或者LD发光元件、被该波长激发后在550nm~600nm波长具有发光峰的黄色或者橙色荧光体以及本

发明的荧光体的组合。作为这种黄色或者橙色荧光体,可举出特开平 9-218149 中记载的 $(Y, Gd)_2(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 和特开 2002-363554 中记载的 α -赛纶:Eu。其中,固溶有 Eu 的 Ca- α -赛纶发光辉度高,因此可以适宜使用。对于该构成,LED 或者 LD 发出的蓝色光照射到荧光体上时,会发出黄色或橙色和绿色的双色光,该双色光与 LED 或者 LD 自身的蓝色光混合,会形成白色的照明器具。另外,通过改变 2 种荧光体的配合量,可以调整成蓝白光、白色、带有红色的灯泡色的广泛色彩的光。

本发明的图像显示装置至少由激发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。本发明的荧光体被确认受到 100~190nm 的真空紫外线、190~380nm 的紫外线、电子射线等的激发会发光,通过这些激发源和本发明的荧光体组合,可以构成如上所述的图像显示装置。

下面,通过以下所述的实施例进一步详细地说明本发明,但是其充其量是用于帮助容易地理解本发明,本发明并不限于这些实施例。

实施例 1

原料粉末使用平均粒径 $0.5\mu m$ 、氧含量 0.93 重量%、 α 型含量 92%的氮化硅粉末,比表面积 $3.3m^2/g$ 、氧含量 0.79%的氮化铝粉末,纯度 99.9%的氧化铕粉末。

为了得到以组成式 $Eu_{0.00296}Si_{0.41395}Al_{0.01334}O_{0.00444}N_{0.56528}$ 所表示的化合物(表 2 中示出设计组成,表 3 中示出原料粉末的混合组成和烧成温度),称量 94.77 重量%的氮化硅粉末、2.68 重量%的氮化铝粉末和 2.556 重量%的氧化铕粉末,使用氮化硅烧结体制的罐、氮化硅烧结体制的磨球和正己烷,通过湿式球磨机混合 2 小时。

采用旋转蒸发器除去正己烷,得到混合粉末的干燥物。使用玛瑙研钵和研钵棒粉碎得到的混合物后,通过 $500\mu m$ 的筛子,从而得到流动性优异的粉末凝集体。使该粉末凝集体自然落下而加入直径 20mm、高度 20mm 大小的氮化硼制坩埚中,结果是堆积密度为 30 体积%。堆积密度由投入的粉末凝集体的重量和坩埚的内容积来计算。

接着,将坩埚放置在石墨电阻加热方式的电炉中。对于烧成操作,首先

通过扩散泵使烧成氛围形成真空；再以每小时 500℃的速度从室温加热至 800℃，在 800℃导入纯度为 99.999 体积%的氮气，使压力为 1MPa；进而以每小时 500℃升温至 1900℃，在 1900℃保持 8 小时。

使用玛瑙研钵将合成的试样粉碎成粉末，进行利用 Cu 的 $K\alpha$ 射线的粉末 X 射线衍射测定 (XRD)。其结果是，得到的图表显示图 1 所示的图案，具有 β 型氮化硅结构，经过组成分析，由于含有 Al 和 O，可以知道生成了 β 型赛纶。粗粉碎该得到的烧成体后，用氮化硅制的研钵和研钵棒实施粉碎。测定粒度分布，结果平均粒径为 4 μ m。

按下述方法进行该粉末的组成分析。首先，在铂坩埚中加入 50mg 试样，添加 0.5g 碳酸钠和 0.2g 硼酸并加热熔融后，溶解在 2ml 盐酸中，定容为 100ml 而制作测定用溶液。通过对该液体试样进行 ICP 发光光谱分析，对粉末试样中的 Si、Al、Eu、Ca 量进行定量。另外，将 20mg 试样装入锡容器中，再将其放入镍筐中，使用 LECO 社制 TC-436 型氧氮分析仪对粉末试样中的氧和氮进行定量。

进而，为了将粉末中的微量成分的杂质量定量，混合 50mg 试样和 50mg 石墨粉末，并装入石墨电极中，然后使用日本ジャーレルアツシユ制的 CID-DCA 发光光谱分析装置，对 B、Fe、Ca、Mg、Al、Cr 的杂质量进行定量。利用 ICP 发光光谱分析和氧氮分析仪的测定结果是 Eu: 2.16 ± 0.02 质量%、Si: 55.6 ± 0.1 质量%、Al: 1.64 ± 0.1 质量%、N: 38.0 ± 0.1 质量%、O: 2.1 ± 0.1 质量%。

由全部元素的分析结果计算出的合成的无机化合物的组成(原子数表示)为 $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$ 。与表 2 所示的设计组成($\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$) 相比，氧含量特别高。这是因为用作原料的氮化硅、氮化铝中所包含的杂质氧所致。本发明的赛纶组成理想的是 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (其中 $0 < z < 4.2$) 的组成，但是该组成中的 N 的一部分被 O 置换的情况也包含在本发明的范围中，即使在该情况下，也可以得到高辉度的绿色荧光体。

另外，通过 CID-DCA 发光光谱分析检测出的杂质元素，Y 为 0.009 质量%，B 为 0.001 质量%，Fe 为 0.003 质量%，Ca 为小于等于 0.001 质量%，Mg 为小于等于 0.001 质量%，Cr 为小于等于 0.001 质量%。

用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察该粉末的形态。如图 2 所示, 可以确认为短径 100~500nm、长径 4 μ m 左右的针状结晶。这种形态的结晶表明在自由空间中经气相或者液相而进行结晶生长, 与在小于等于 1800 $^{\circ}$ C 的低温下的合成存在本质的不同。

以透射型电子显微镜 (TEM) 观察该粉末的形态 (图 3-1、图 3-2)。如图 3-1 所示, 其特点在于, 粒子是不存在晶界相的单晶, 晶粒内的缺陷少。另外, 通过高分辨率的观察 (图 3-2) 可以确认, 在单晶粒子的表面存在 0.7nm 的非结晶相, 但是不存在其他的非结晶和结晶相。

这里, 该非结晶相是粒子表面被氧化所产生的氧化硅。为了调查该粒子内的 Eu 的存在, 使用附属于 TEM 的电子射线能量损失分析器 (EELS) 测定 Eu 的光谱 (图 3-3)。在粒子表面 (图 3-3 中的图表 (a)) 和粒子中央 (图 3-3 中的图表 (b)) 中, 表示 Eu 的电子状态的光谱几乎相同, 可以确认这些光谱与作为参照试样的氧化铕 (Eu_2O_3 , 图 3-3 中的图表 (c)) 的光谱相同。即可以确认, Eu 存在于晶粒内, 并没有偏在非结晶的表面相。

利用具有阴极发光 (CL) 检测器的 SEM 观察该粉末的均一性, 评价阴极发光图像 (CL 图像)。该装置通过照射电子射线, 检测产生的可见光, 并得到作为二维信息的照片图像, 可以知道在什么位置、哪种波长的光发光。通过图 4-1 的发光光谱观察, 可以确认该荧光体被电子射线激发会显示出 530nm 波长的绿色发光。另外, 根据观察数十个粒子的 CL 图像 (图 4-2), 可以确认没有特定部位发光的地方, 粒子内均一地发出绿色光。再者, 可以确认没有特别强地进行发光的粒子, 数十个粒子全部均一地发出绿色光。

这里, 在 CL 图像中观察到的白色部分是发出 530nm 的光的部分, 以黑白浓淡表示, 越白则表明绿色发光越强。

综合以上的 XRD 图表、SEM 图像、TEM 图像、EELS 光谱、CL 图像的观察结果, 可以确认该粉末:

(1) 是以具有 β 型 Si_3N_4 结构的 β -赛纶为母结晶, 其中固溶有 Eu 的无机物质;

(2) 组成为 $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$;

(3) Eu 均一地分布在 β -赛纶的结晶中;

- (4) 没有形成第二相和晶界相等其他相，是单相物质；
- (5) 各粒子是 1 个单晶；
- (6) 各粒子均一地发光。

具有这样特征的荧光体以往没有报道过，系本发明人首次发现。

利用发出波长 365nm 的光的灯对该粉末进行照射，结果可以确认发出绿色光。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 5），结果可以知道该粉末是在 303nm 具有激发光谱的峰值，在利用 303nm 的激发得到的发光光谱中在 535nm 的绿色光具有峰值的荧光体。

峰值的发光强度为 3948 脉冲数（count）。这里，脉冲数值根据测定装置和条件而变化，因此单位是任意单位。即，仅仅可以比较用同一条件测定的本实施例和比较例。以 303nm 激发而发出的光的 CIE 色度为 $x=0.32$ 、 $y=0.64$ 的绿色。

进而基于与实施例 1 同样的方法、步骤进行实施例 2~24。将其设计组成和原料粉末的混合组成汇总示于表 2、表 3 中。

表 2. 设计组成

实施例	设计组成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.002966	0.413952	0.013348	0.004449	0.565284
2	0.001427	0.421541	0.006419	0.002140	0.568474
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768
6	0.009105	0.409712	0.010622	0.013657	0.556904
7	0.003063	0.413476	0.013783	0.004594	0.565084
8	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
9	0.000308	0.415193	0.015224	0.000461	0.568814
10	0.019417	0.388350	0.022654	0.029126	0.540453
11	0.006601	0.396040	0.029703	0.009901	0.557756
12	0.001994	0.398804	0.032237	0.002991	0.563975
13	0.000666	0.399600	0.032967	0.000999	0.565768
14	0.001069	0.391808	0.035619	0.037222	0.534283
15	0.000357	0.392507	0.035682	0.036218	0.535236
16	0.001069	0.356189	0.071238	0.072841	0.498664
17	0.000357	0.356824	0.071365	0.071900	0.499554
18	0.000119	0.357037	0.071407	0.071586	0.499851
19	0.000119	0.285629	0.142815	0.142993	0.428444
20	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
21	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
22	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
23	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
24	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
25	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
26	0.001198	0.359353	0.079257	0.001797	0.558395
27	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
28	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
29	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937
30	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937

比较例	设计组成 (原子比)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.000000	0.392857	0.035714	0.035714	0.535714
2	0.000858	0.427652	0.000000	0.001287	0.570203
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768

表 3. 混合物组成和烧成温度

实施例	混合组成 (质量%)				烧成温度 ℃
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
1	94.770	2.680	0.000	2.556	1900
2	97.460	1.300	0.000	1.241	1900
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900
6	90.390	2.050	0.000	7.559	1900
7	94.600	2.760	0.000	2.637	1900
8	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
9	96.630	3.110	0.000	0.269	1900
10	80.690	4.130	0.000	15.183	1900
11	88.620	5.830	0.000	5.558	1900
12	91.770	6.500	0.000	1.727	1900
13	92.710	6.710	0.000	0.582	1900
14	90.670	2.410	5.990	0.931	2000
15	91.240	2.420	6.030	0.312	2000
16	82.300	4.810	11.960	0.929	2000
17	82.810	4.840	12.040	0.312	2000
18	82.980	4.850	12.060	0.104	2000
19	66.180	9.670	24.050	0.104	2000
20	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
21	96.170	3.030	0.000	0.804	2000
22	92.480	6.650	0.000	0.870	1900
23	92.480	6.650	0.000	0.870	2000
24	88.130	10.930	0.000	0.948	1900
25	88.130	10.930	0.000	0.948	2000
26	82.930	16.030	0.000	1.040	1900
27	98.130	1.110	0.000	0.770	1900
28	98.130	1.110	0.000	0.770	2000
29	97.490	1.730	0.000	0.780	1900
30	97.490	1.730	0.000	0.780	2000

比较例	混合组成 (质量%)				烧成温度 ℃
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
1	91.521	2.431	6.048	0.000	2000
2	99.251	0.000	0.000	0.749	2000
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900

实施例 2~24

使用与实施例 1 同样的原料粉末，为了得到表 2 所示的组成，称量规定量的氮化硅粉末、氮化铝粉末和氧化铈粉末，使用氮化硅烧结体制的坩埚、氮化硅烧结体制的磨球以及正己烷，用湿式球磨机混合 2 小时。

用旋转蒸发器除去正己烷，得到混合粉末的干燥物。使用玛瑙研钵和研钵棒粉碎得到的混合物后，通过 $500\mu\text{m}$ 的筛子，得到流动性优异的粉末凝集体。

使该粉末凝集体自然落下而加入直径 20mm、高度 20mm 大小的氮化硼制坩埚中。接着，将坩埚放置在石墨电阻加热方式的电炉中。对于烧成操作，首先通过扩散泵使烧成氛围形成真空；再以每小时 500°C 的速度从室温加热至 800°C ，在 800°C 导入纯度为 99.999 体积%的氮气，使压力为 1MPa；进而以每小时 500°C 升温至 1900°C 或者 2000°C ，在该温度下保持 2 小时。

得到的烧成物均包含大于等于 50 质量%的 β 型 Si_3N_4 或者 β 型赛纶，进行荧光分光测定的结果是，如表 3 所示可以得到被紫外线~可见光激发后会发出在 500nm~550nm 间的波长具有峰值的绿色光的荧光体。以下表 4 中汇总表示上述实施例和下述公开的比较例的光学特性。

表 4. 实施例和比较例的荧光特性

实施例	烧成温度 ℃	激发波长 (nm)	发光波长 (nm)	强度 任意单位
1	1900	303	535	3948
2	1900	300	525	648
3	1900	298	524	95
4	1900	299	525	428
5	1900	299	525	731
6	1900	300	526	279
7	1900	300	527	1437
8	1900	300	527	1861
9	1900	299	526	960
10	1900	299	527	292
11	1900	300	535	340
12	1900	300	528	1553
13	1900	298	528	1783
14	2000	466	538	302
15	2000	305	535	677
16	2000	467	544	1366
17	2000	308	543	1962
18	2000	306	542	1491
19	2000	405	546	1767
20	1900	301	534	3996
21	2000	307	535	6545
22	1900	303	535	4391
23	2000	304	530	4826
24	1900	303	529	2996
25	2000	305	528	4248
26	1900	302	529	3544
27	1900	302	526	2812
28	2000	302	527	2079
29	1900	302	528	5215
30	2000	301	528	4183

比较例	烧成温度 ℃	激发波长 (nm)	发光波长 (nm)	强度 任意单位
1	2000			
2	2000	344	592	285
3	1800	266	415	1271
4	1800	268	414	2024
5	1800	268	414	2318

比较例 1~5

除了表 2 和表 3 所示的组成和烧成温度以外,按照与实施例 2~24 同样的方法制作无机化合物粉末。

比较例 1 是接近于实施例 14 的组成,但是不含有 Eu。在 2000℃烧成 2 小时而得到的无机化合物为 $z=0.5$ 的 β -赛纶,但是由于不含有 Eu,即使用 200nm~500nm 范围的光激发也根本不发光。

比较例 2 是接近实施例 20 的组成,但是不含有 Al。在 2000℃烧成 2 小时而得到的无机化合物为 β - Si_3N_4 ,但是由于在该条件下 Eu 不会固溶到晶粒内,而是残留在晶界玻璃相中,因此如图 6 所示没有显示出绿色发光。

比较例 3~5 分别是与实施例 16~18 相同的组成,但是烧成温度低。在 1800℃烧成 2 小时而得到的无机化合物为 $z=1$ 的 β -赛纶,但是由于烧成温度低, Eu 的大部分没有固溶到晶粒内,而是残留在晶界相中,因而用紫外线激发时,如图 7 所示为蓝色发光,没有显示出绿色发光。

比较例 6

为了合成专利文献 5 的实施例 23 中记载的 $\text{Si}_3\text{Al}_{2.97}\text{Eu}_{0.03}\text{O}_{8.03}\text{N}_{4.97}$ 组成的含有 Eu 的 $z=3$ 的 β -赛纶,称量 48.828 重量%的 Si_3N_4 粉末、13.84 重量%的 AlN 粉末、35.49 重量%的 Al_2O_3 粉末、1.84 重量%的 Eu_2O_3 粉末,基于与实施例 1 同样的方法、步骤制作混合粉末。使用与实施例 1 同样的烧成炉,在作为专利文献 5 的实施例 23 中记载的烧成条件的 1 个大气压的氮气中、1550℃下对混合粉末烧成 3 小时。

测定得到的粉末的激发发光光谱,结果如图 8 所示为 410nm 波长的紫色发光,与本发明的绿色发光不同。

实施例 31

使用氮化硅烧结体制的罐、氮化硅烧结体制的磨球以及正己烷,通过湿式球磨机将与实施例 1 同样组成的粉末混合 2 小时。

通过旋转蒸发器除去正己烷,得到混合粉末的干燥物。使用玛瑙研钵和研钵棒粉碎得到的混合物后,通过 500 μm 的筛子,得到流动性优异的粉末凝集体,然后填充到氮化硼制的坩埚中。接着,将坩埚放置在石墨电阻加热方式的电炉中。对于烧成操作,首先通过扩散泵使烧成氛围形成真空;再以每

小时 500℃的速度从室温加热至 800℃，在 800℃导入纯度为 99.999 体积%的氮气，使压力为 1MPa；进而以每小时 500℃升温至 2000℃，在 2000℃保持 8 小时后，在 1700℃实施 24 小时热处理。

用氮化硅制的研钵将得到的烧成物轻微粉碎后，向特氟隆制的烧杯中投入约 5g 粉末，向其中添加 380ml 蒸馏水、10ml 氢氟酸（和光纯药制、特级、46%浓度）和 10ml 硫酸（和光纯药制、特级、95%浓度），然后用磁力搅拌器搅拌混合 2 小时。随后，用蒸馏水洗涤，除去酸。

酸处理前和酸处理后的激发发光光谱分别示于图 9 和图 10 中。通过该工序，可以得到高辉度的绿色荧光体。酸处理后的荧光体具有超过市售的 YAG:Ce 的绿色荧光体的发光强度。用扫描型电子显微镜观察该粉末，结果是粒径 3 μ m 左右的、长宽比接近 1 的球状的粉末。进而，用高分辨率的透射型电子显微镜进行观察，结果可以确认在结晶内存在面缺陷，Eu 存在于缺陷部。

接着，针对使用了本发明的由氮化物构成的荧光体的照明器具进行说明。

图 11 是作为照明器具的白色 LED 的结构示意图。

形成如下结构：作为发光元件使用 460nm 的蓝色 LED2，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 Ca- α -赛纶:Eu 的黄色荧光体分散在树脂层中，并覆盖在蓝色 LED2 上。

在导电性端子流通电流时，该 LED2 会发出 460nm 的光，黄色荧光体和绿色荧光体被该光激发后发出黄色和绿色的光，LED 的光、黄色和绿色混合而形成会发出白色光的照明装置。该照明器具与单独使用黄色荧光体单体的情况相比，由于存在绿色成分，显色性高。

下面说明通过与上述配合不同的配合设计而制作的照明装置。形成如下结构：首先，作为发光元件使用 460nm 的蓝色 LED，使本发明的实施例 1 的荧光体和红色荧光体（ $\text{CaSiAlN}_3\text{:Eu}$ ）分散在树脂层中，并覆盖在紫外 LED 上。在导电性端子流通电流时，该 LED 会发出 460nm 的光，红色荧光体和绿色荧光体被该光激发后发出红色和绿色的光。LED 自身发出的蓝色光和来自这些荧光体的光混合而形成会发出白色光的照明装置。

进一步说明通过与上述配合不同的配合设计而制作的照明装置。

形成如下结构：首先，作为发光元件使用 380nm 的紫外 LED，使本发明的实施例 1 的荧光体、蓝色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) 和红色荧光体 ($\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$) 分散在树脂层中，并覆盖在紫外 LED 上。在导电性端子流通电流时，该 LED 会发出 380nm 的光，红色荧光体、绿色荧光体和蓝色荧光体被该光激发后发出红色、绿色和蓝色的光。这些光混合而形成会发出白色光的照明装置。

接着，针对使用了本发明的氮化物荧光体的图像显示装置的设计例进行说明。

图 12 是作为图像显示装置的等离子显示板的原理示意图。本发明的实施例 1 的绿色荧光体、红色荧光体 ($\text{Y(PV)}\text{O}_4:\text{Eu}$) 和蓝色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) 分别被涂布在单元 11、12、13 的内面。对电极 14、15、16、17 通电时，在单元中由于 Xe 放电会产生真空紫外线，荧光体由此被激发，发出红、绿、蓝色的可见光，该光经保护层 20、介电体层 19、玻璃基板 22 从外侧被观察到，从而可以发挥图像显示的功能。

产业上利用的可能性

本发明的氮化物荧光体显示出与以往的赛纶和氧氮化物荧光体不同的绿色发光，进而暴露于激发源时荧光体的辉度的降低少，因此是可以适宜用于 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等的氮化物荧光体。在今后的各种显示装置中的材料设计方面，可以期待大量被应用，并有助于产业的发展。

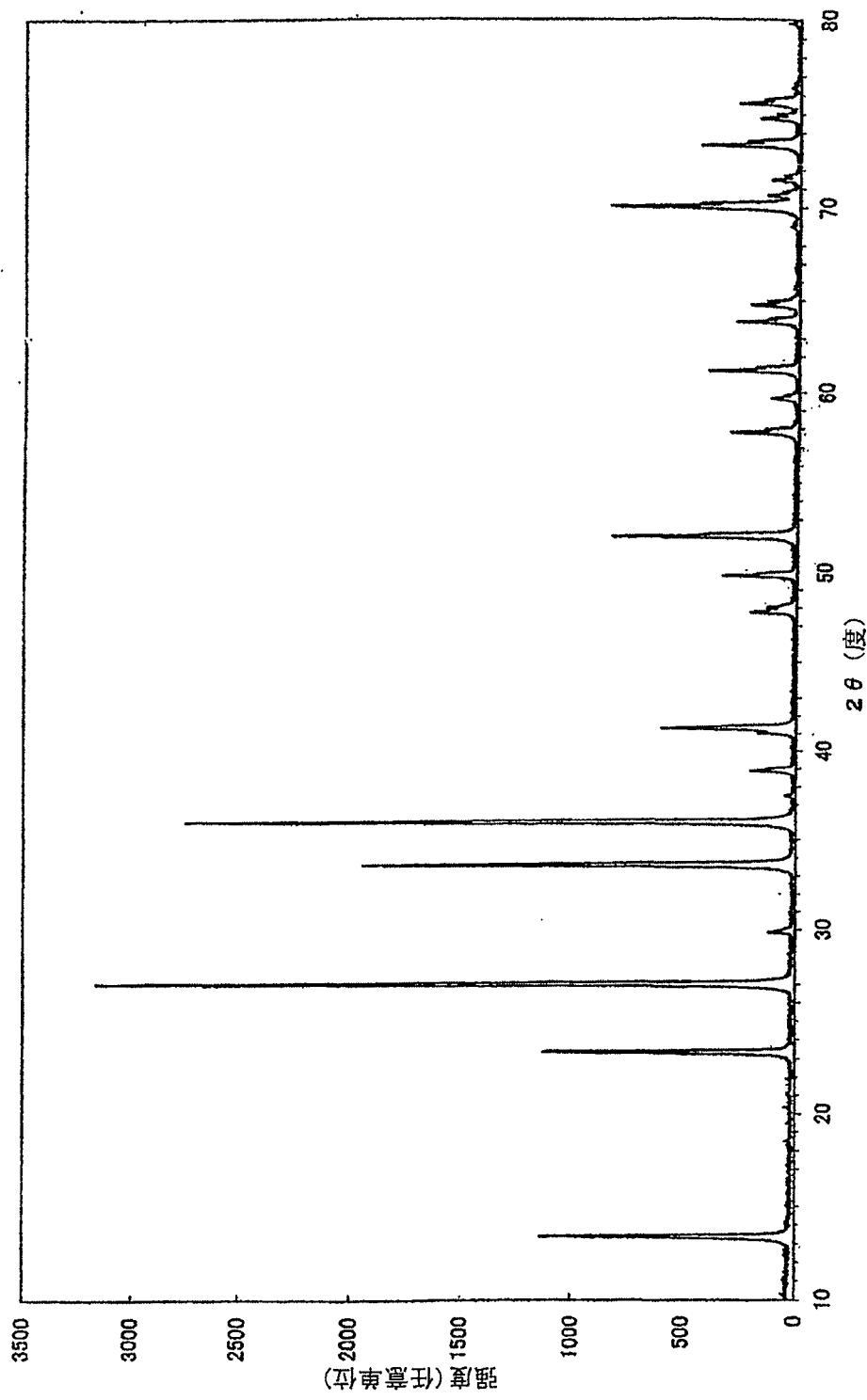


图 1

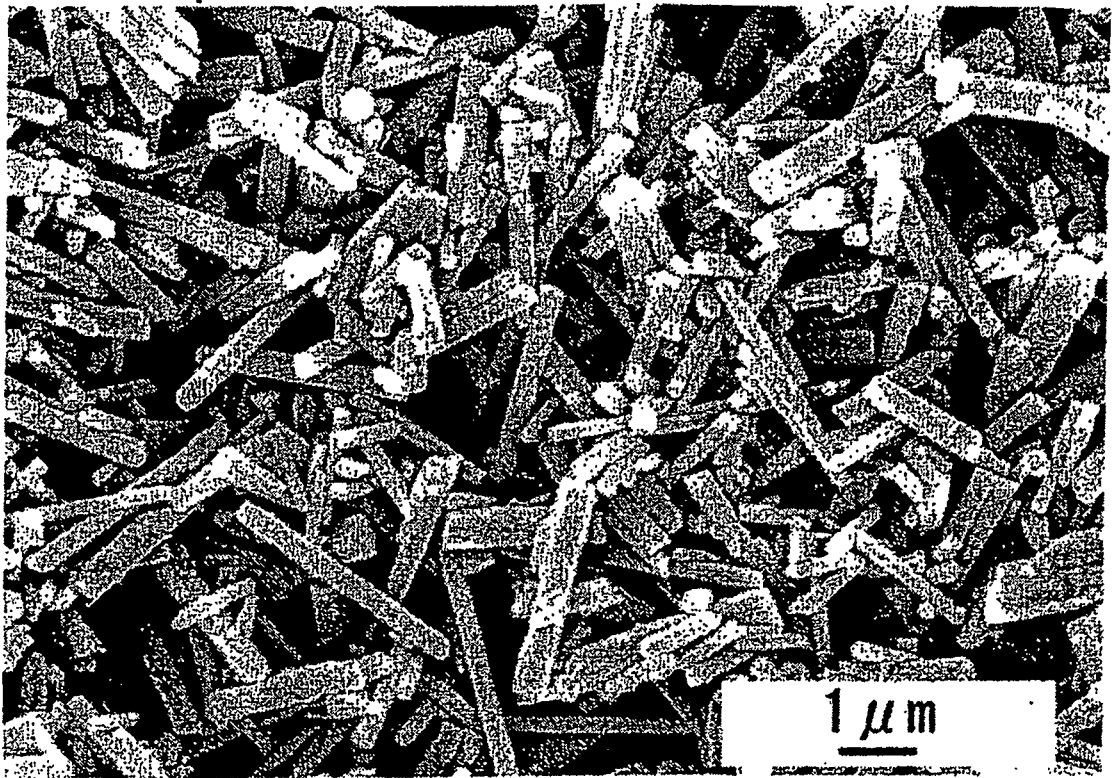


图 2

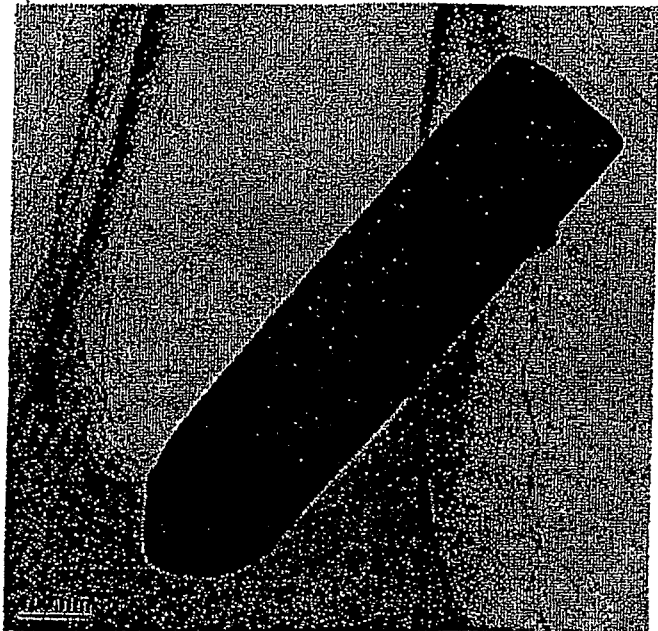


图 3-1

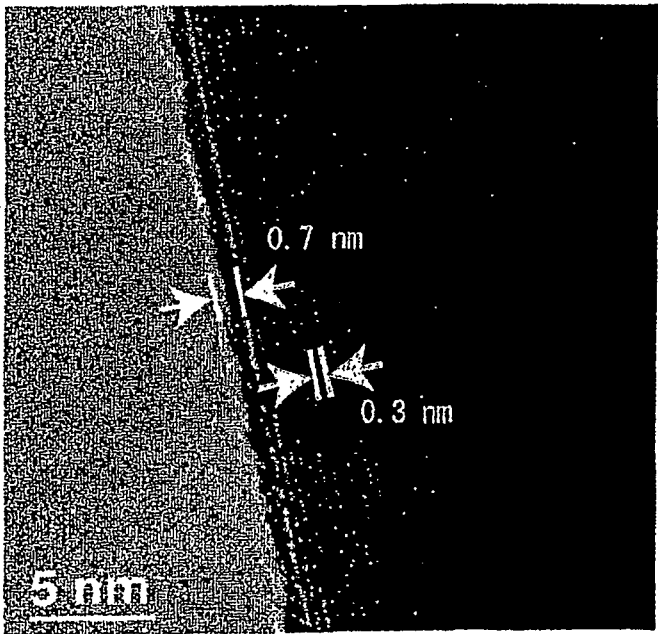


图 3-2

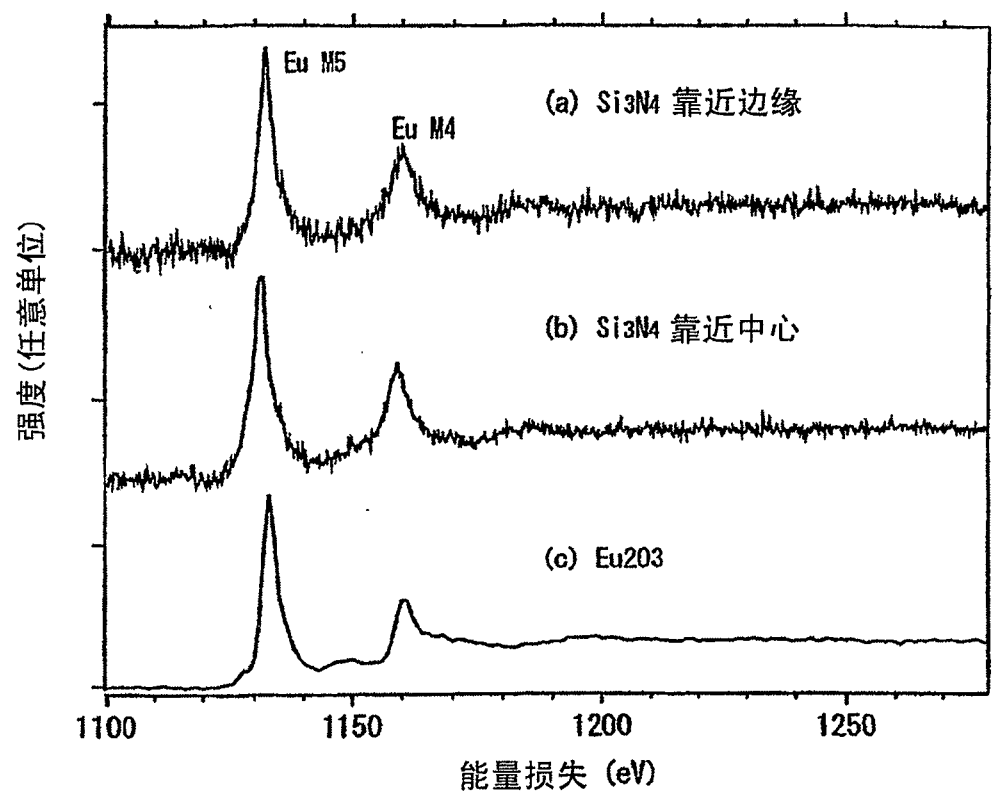


图 3-3

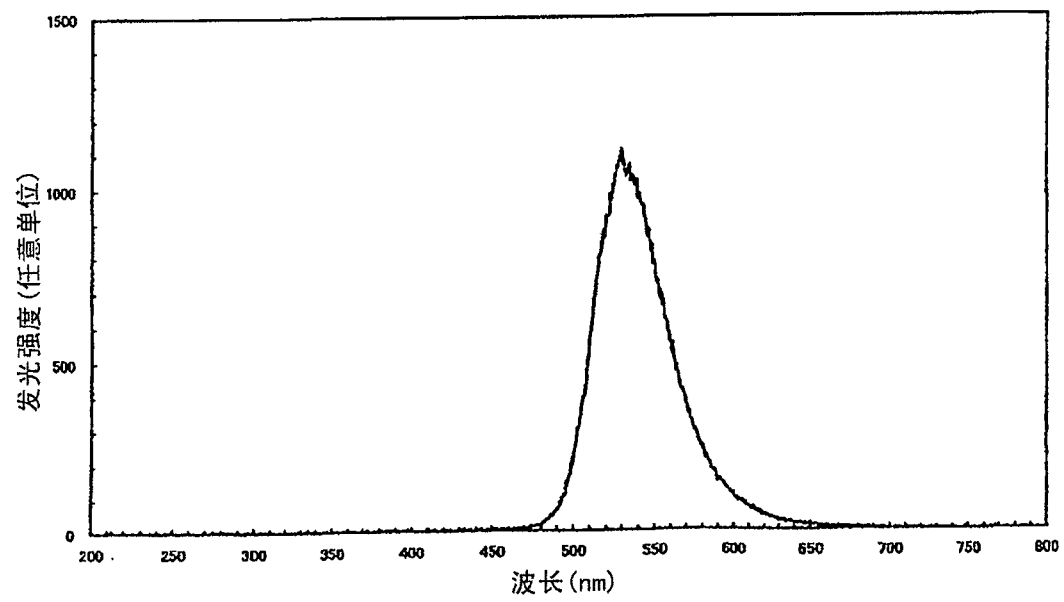


图 4-1

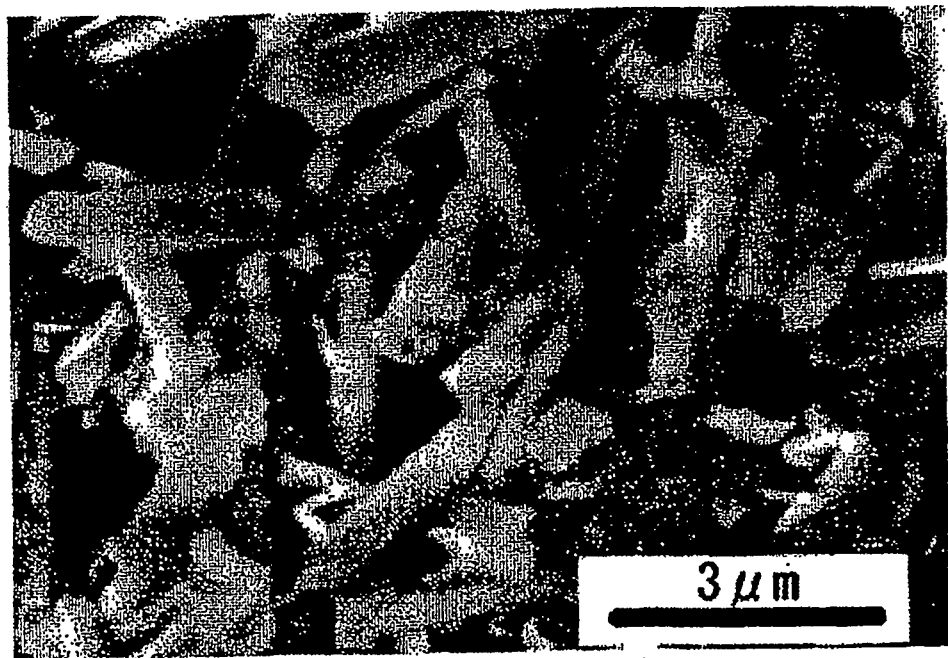


图 4-2

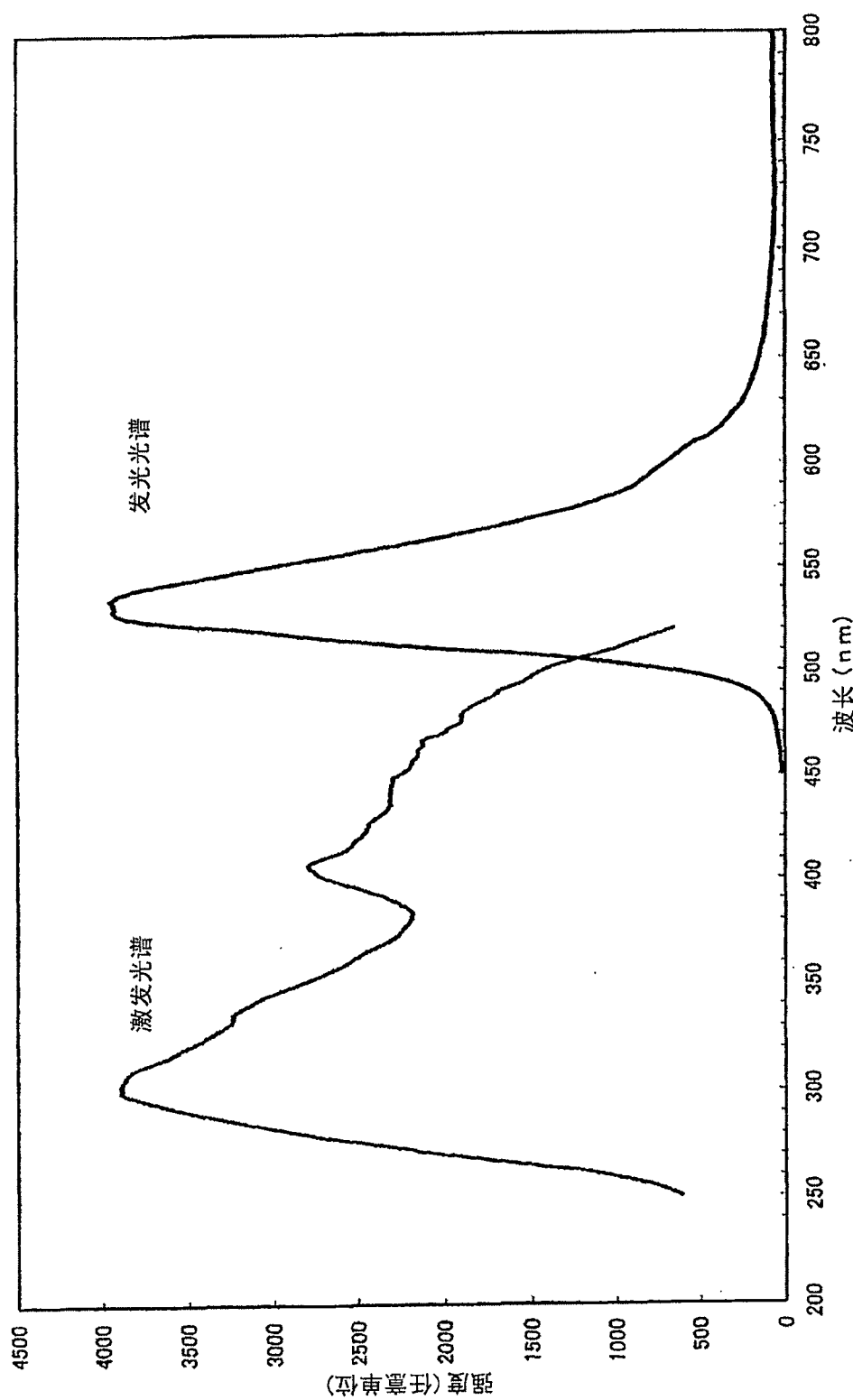


图 5

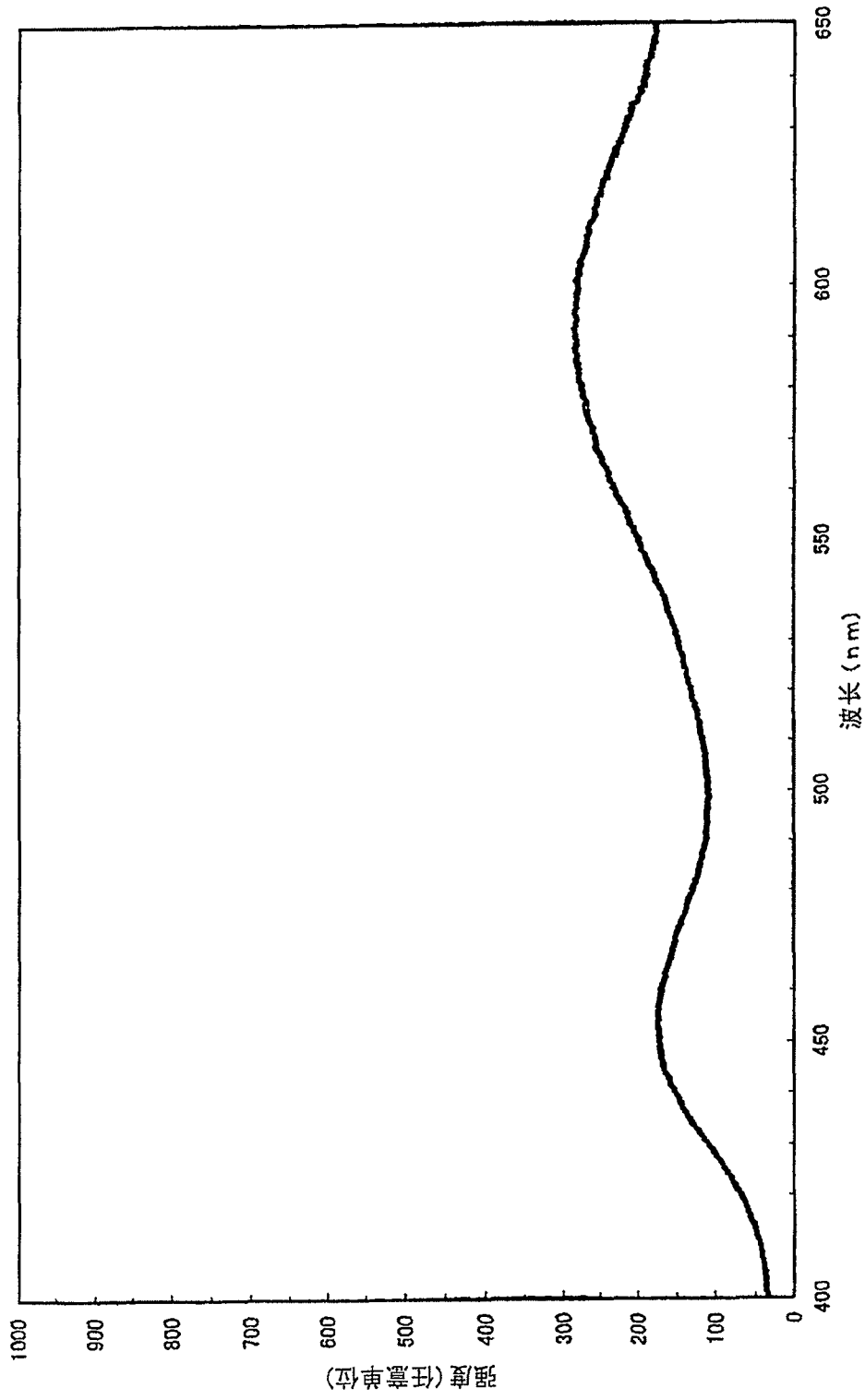


图 6

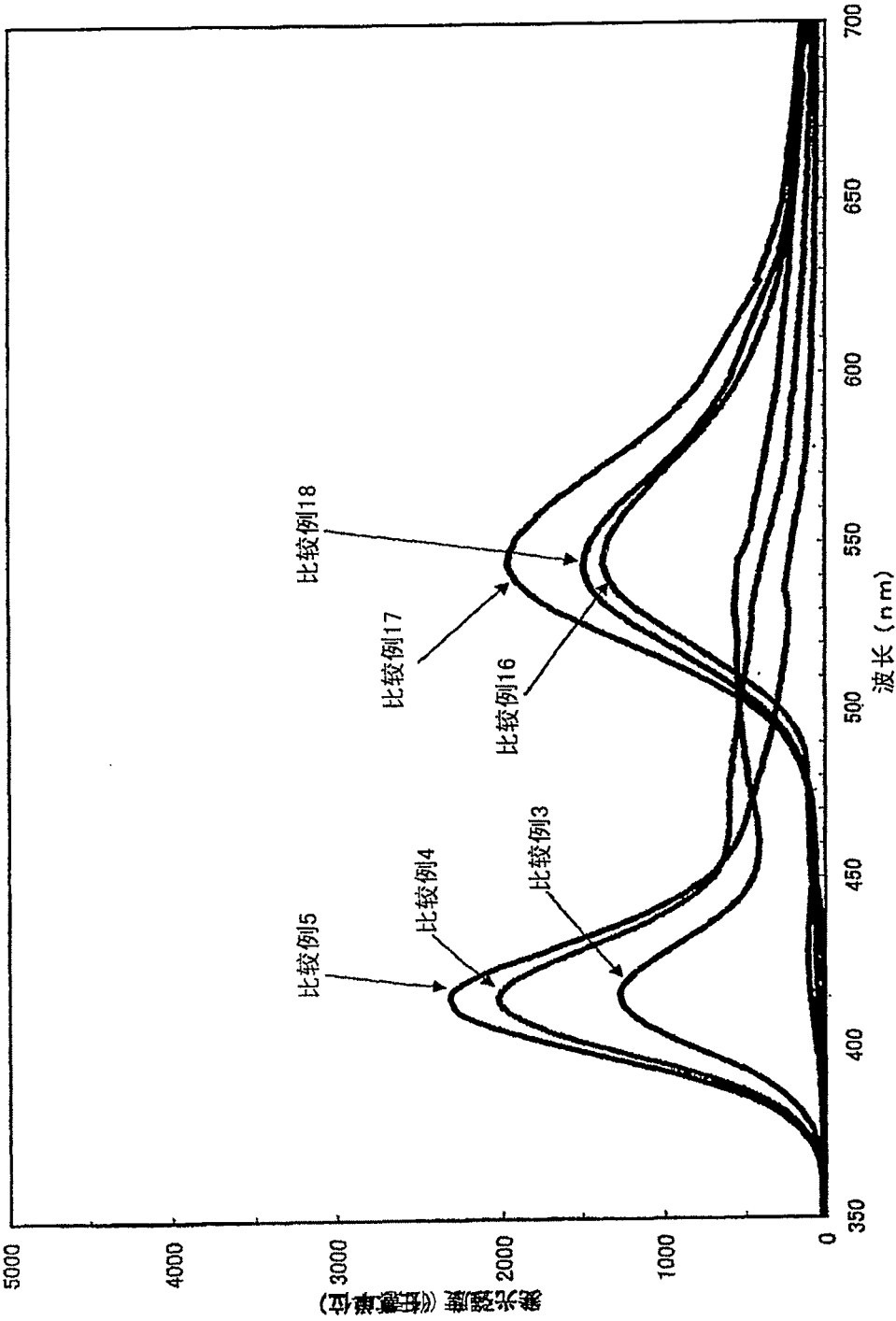


图 7

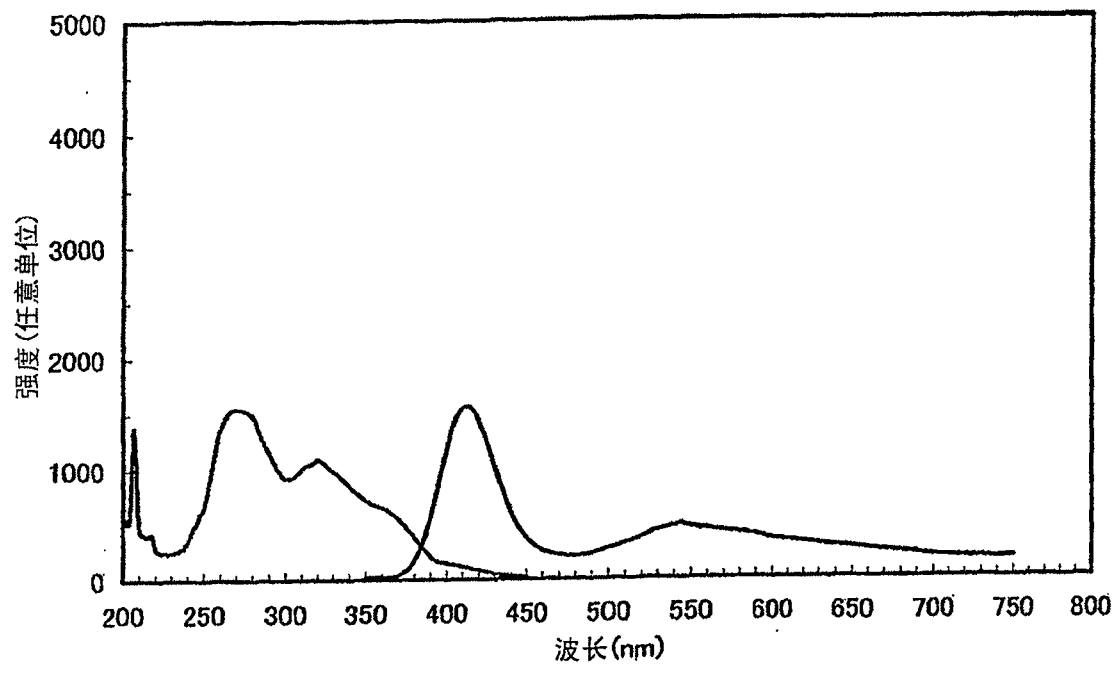


图 8

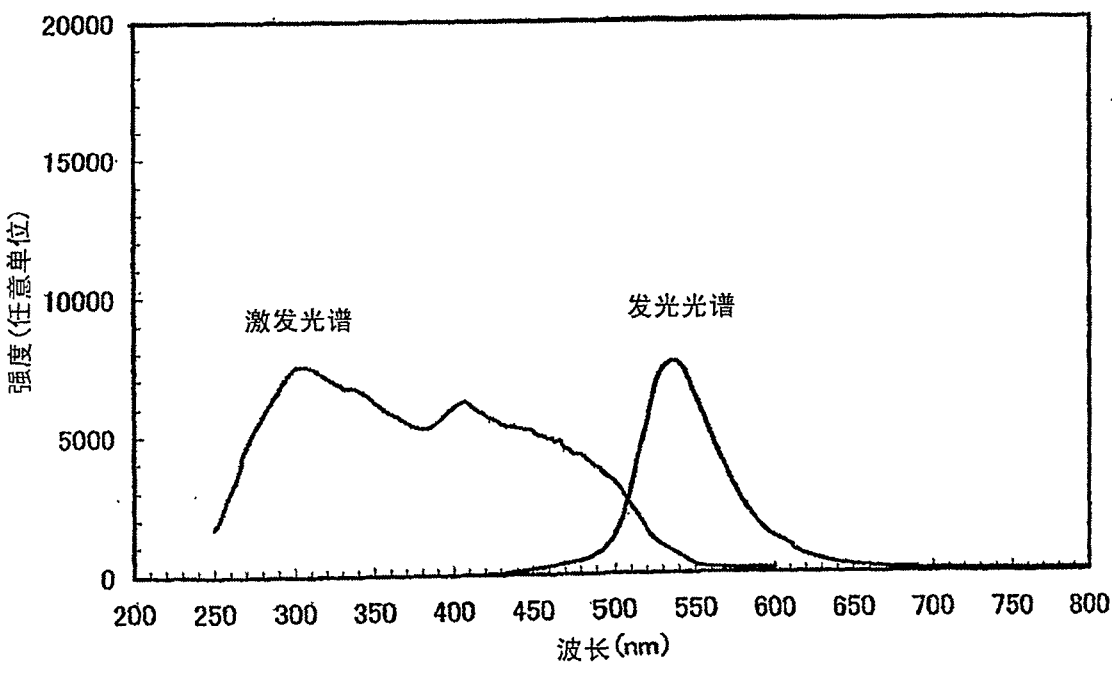


图 9

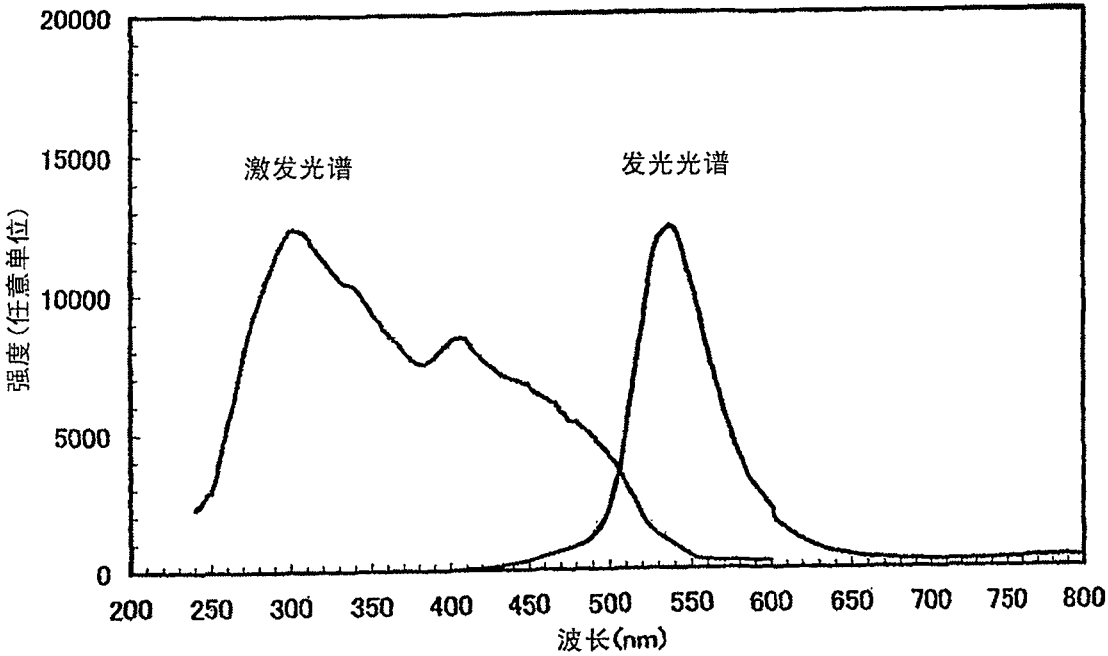


图 10

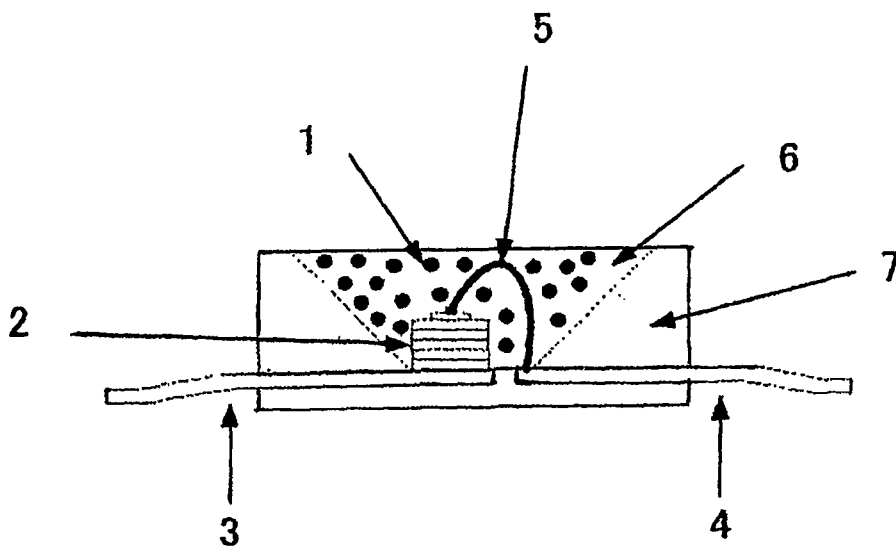


图 11

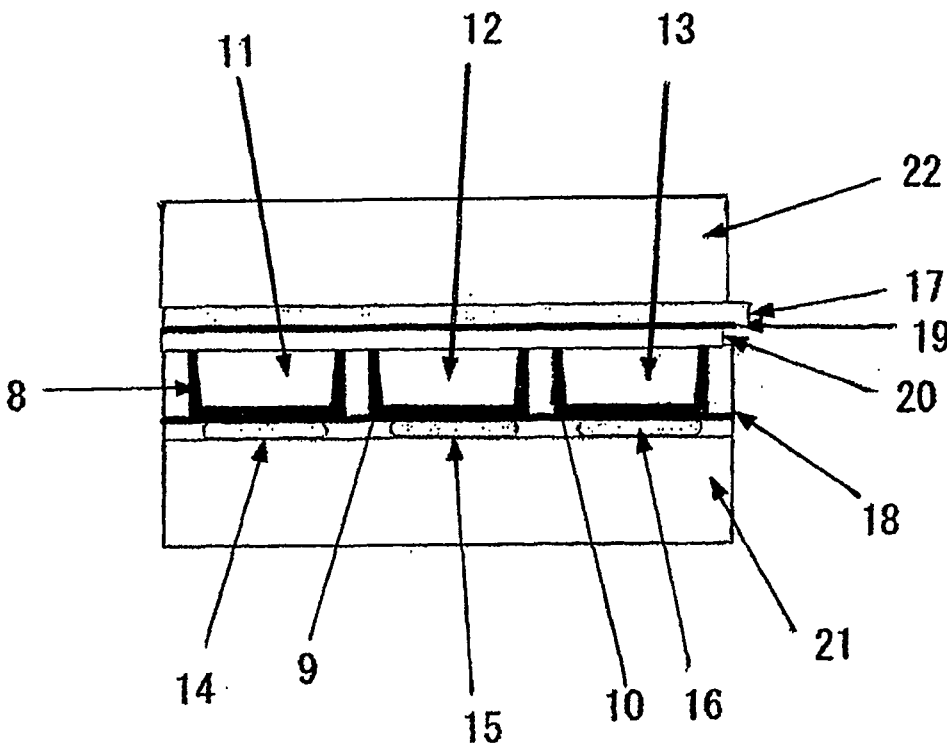


图 12