

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009095.2

[51] Int. Cl.

C01B 21/082 (2006.01)

C04B 35/599 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/59 (2006.01)

C09K 11/64 (2006.01)

C09K 11/79 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1934029A

[51] Int. Cl. (续)

C09K 11/80 (2006.01)

[22] 申请日 2005.4.22

[21] 申请号 200580009095.2

[30] 优先权

[32] 2004.4.26 [33] JP [31] 129133/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/008313 2005.4.22

[87] 国际公布 WO2005/102921 日 2005.11.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.21

[71] 申请人 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 末广隆之

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 葛松生

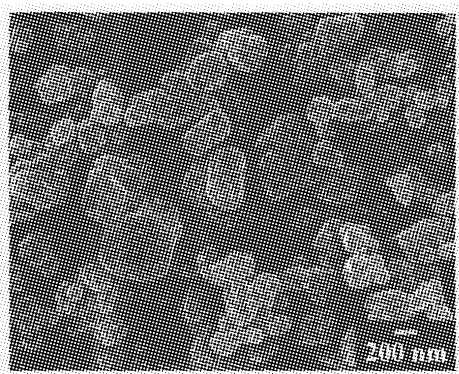
权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 3 页

[54] 发明名称

氧氮化物粉末及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供了适用于荧光体、没有杂质混入而引起的着色、以微小的 α -赛纶粉末为主体的氧氮化物。通过对于至少含有 M、Si、Al、O 元素 (其中, M 为选自 Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的 1 种或大于等于 2 种的混合物) 的前体化合物, 在还原氮化气氛中进行加热处理, 使前体中的氧含量减少, 同时使氮含量增加, 制造氧氮化物粉末。



1. 氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，对于至少含有 M、Si、Al、O 元素（其中，M 为选自 Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的 1 种或大于等于 2 种的混合物）的前体化合物，在还原氮化气氛中进行加热处理，使前体中的氧含量减少，同时使氮含量增加。

2. 根据权利要求 1 记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，前体化合物中含有氮（N）。

3. 氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，对于权利要求 1 或 2 中记载的前体化合物，在还原氮化气氛中进行加热处理，使前体中的氧含量减少，同时使氮含量增加，从而生成由 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$, $0 < m \leq 6$, $0 \leq n \leq 3$) 表示的 α -赛纶。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，前体化合物是下列化合物的混合物：通过加热转变成二氧化硅、氧氮化硅或氮化硅的化合物（化合物 SiX），通过加热转变成 M 的氧化物、氧氮化物或氮化物的化合物（化合物 MX），以及，通过加热转变成氧化铝、氧氮化铝或氮化铝的化合物（化合物 AlX）。

5. 根据权利要求 4 记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，SiX 是选自二氧化硅（ SiO_2 ）、氧氮化硅（ Si_2N_2O ）、氮化硅（ Si_3N_4 ）中的 1 种或大于等于 2 种的混合物。

6. 根据权利要求 4 至 5 中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，MX 是选自 M 的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物中的 1 种或大于等于 2 种的混合物。

7. 根据权利要求 4 至 6 中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，AlX 是选自铝的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物中的 1 种或大于等于 2 种的混合物。

8. 根据权利要求 4 至 7 中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，MX 粒子及 AlX 粒子的平均粒径小于 SiX 粒子的平均粒径。

9. 根据权利要求4至7中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，SiX的平均粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求4至9中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，MX及AlX附着在SiX的表面上。

11. 根据权利要求4至10中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，前体化合物是使SiX粒子分散在将MX和AlX溶解于溶剂而形成的溶液中后经干燥、脱溶剂得到的，M和Al的化合物附着在SiX粒子表面上的形态的混合物。

12. 根据权利要求4至11中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，前体化合物是使SiX分散在溶解了MX和AlX的水溶液中后加入柠檬酸，经过干燥、脱水得到的复合柠檬酸盐。

13. 根据权利要求4至12中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，前体化合物是按以下所述得到的化合物，即，使SiX分散在溶解了MX和AlX的水溶液中，然后加入柠檬酸，经过干燥、脱水得到复合柠檬酸盐，对所得到的复合柠檬酸盐进行加热处理，分解、除去柠檬酸。

14. 根据权利要求1至13中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，还原氮化气氛中至少含有氨气。

15. 根据权利要求1至14中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，还原氮化气氛是氨气和烃气的混合气体气氛。

16. 根据权利要求15记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，烃气是甲烷或丙烷气体。

17. 根据权利要求1至16中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，M至少包含Ca。

18. 根据权利要求1至17中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，M至少包含Eu。

19. 根据权利要求1至18中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其特征在于，通过向前体化合物中添加选自钙、钾、铝中的元素的氟化物、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐中的1种或大于等于2种的反应促进剂，然后在还原氮化气氛中进行加热处理，使前体中的氧含量减少，同时使氮含量

增加,从而生成由 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$, $0 < m \leq 6$, $0 \leq n \leq 3$) 表示的 α -赛纶。

20. 氧氮化物粉末,其特征在于,是采用权利要求 1 至 19 中任一项记载的方法制造的、由 $Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 的组成表示的 α -赛纶粉末,满足下列全部条件:

$$0.4 \leq x_1 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x_2 \leq 0.4$$

$$0.8 \leq m \leq 3$$

$$0 \leq n \leq 2。$$

氧氮化物粉末及其制造方法

技术领域

本发明涉及氧氮化物粉末及其制造方法，更具体地说，本发明涉及适用于荧光体、没有杂质混入而引起的着色、以微细的 α -赛纶（sialon）为主体的氧氮化物粉末及其制造。

背景技术

α -赛纶是由通式 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 表示的化合物，是在 α 型的氮化硅晶体中 Al 和 O 置换式固溶的同时，金属元素 M 间隙式固溶得到的物质。x、m 和 n 是决定固容量（组成）的参数，它们的取值范围是： $0 < x \leq 2$ ， $0 < m \leq 6$ ， $0 \leq n \leq 3$ 。

作为形成 α -赛纶的金属元素 M，已知有 Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等。由于 α -赛纶的烧结体具有优良的耐热性或耐蚀性，因此适用于切削工具或耐热机械部件。

另外，最近，期望通过使 Eu 等旋光性金属固溶于 α -赛纶晶格中，形成被紫外线或蓝光激发发出可见光的荧光体的用途（参见专利文献 1）。

α -赛纶的制造方法一般是反应烧结法，即，将氮化硅粉末、氮化铝粉末、M 金属氧化物的混合粉末成型，加热至 $1700 \sim 1800^\circ\text{C}$ ，得到烧结体的固形物。另外，作为粉末状的 α -赛纶的合成方法，已知将在氧化硅、氧化铝、M 金属氧化物中添加了碳粉末的混合物在氮气流中加热至 $1400 \sim 1700^\circ\text{C}$ 得到粉末的碳还原氮化法（参见专利文献 2）。

但是，采用反应烧结法得到的是致密的烧结体，得不到微细的粉末体。另外，采用碳还原氮化法虽然可以得到粒径 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 的微细的 α -赛纶粉末体，但由于最终生成物中残留有添加的碳而引起着色，因此不适于光学用途。

作为 α -赛纶以外的高纯度的氮化物粉末的合成法，已知将氧化铝粉末在氨和烃的混合气中还原氮化得到氮化铝粉末的方法（参见专利文献 3）。

此外，还报导了将氧化硅粉末在氨和烃的混合气中还原氮化得到氮化硅粉末的方法（参见专利文献 4）。

但是，对于 α -赛纶来说，目前还没有研制出杂质较少的高纯度微细粉末的合成

法。

参考文献

专利文献 1: 特开 2002-363554 号公报

专利文献 2: 特公平 4-60050 号公报

专利文献 3: 特开 2002-97006 号公报

专利文献 4: 特公平 7-91043 号公报

发明内容

本发明的目的是, 提供适于荧光体用途、没有因混入杂质而引起着色的、以微细的 α -赛纶粉末为主体的氧氮化物粉末。

在上述情况下, 本发明人针对含有构成赛纶的元素的前体化合物, 对于使还原氮化气氛的气体反应的方法反复进行了深入的研究, 结果发现, 具有特定前体组成的物质通过烧成反应而成为 α -赛纶粉末, 对该发现进一步进行研究的结果得知, 通过采用以下 (1) ~ (20) 中记载的构成, 得到影响光学特性的碳杂质少的微细粉末。

本发明是基于这些研究结果而完成的。其构成方案如下面 (1) ~ (20) 的记载。

(1) 氧氮化物粉末的制造方法, 其特征在于, 对于至少含有 M、Si、Al、O 元素 (其中, M 为选自 Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中的 1 种或大于等于 2 种的混合物) 的前体化合物, 在还原氮化气氛中进行加热处理, 使前体中的氧含量减少, 同时使氮含量增加。

(2) 上述 (1) 中记载的氧氮化物粉末的制造方法, 其中, 前体化合物中含有氮 (N)。

(3) 氧氮化物粉末的制造方法, 其特征在于, 对于上述 (1) 或 (2) 中记载的前体化合物, 通过在还原氮化气氛中进行加热处理, 使前体中的氧含量减少, 同时使氮含量增加, 从而生成由 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$, $0 < m \leq 6$, $0 \leq n \leq 3$) 表示的 α -赛纶。

(4) 上述 (1) 至 (3) 中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法, 其中, 前体化合物是下述化合物的混合物: 通过加热转变成二氧化硅、氧氮化硅或氮化硅的化合物 (化合物 SiX); 通过加热转变成 M 的氧化物、氧氮化

物或氮化物的化合物（化合物 MX）；以及，通过加热转变成氧化铝、氧氮化铝或氮化铝的化合物（化合物 AlX）。

（5）上述（4）中记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，SiX 是选自二氧化硅（ SiO_2 ）、氧氮化硅（ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ）、氮化硅（ Si_3N_4 ）中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的混合物。

（6）上述（4）至（5）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，MX 是选自 M 的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的混合物。

（7）上述（4）至（6）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，AlX 是选自铝的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物中的 1 种或者 2 种或 2 种以上的混合物。

（8）上述（4）至（7）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，MX 粒子和 AlX 粒子的平均粒径小于 SiX 粒子的平均粒径。

（9）上述（4）至（7）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，SiX 的平均粒径小于等于 $2\mu\text{m}$ 。

（10）上述（4）至（9）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，MX 和 AlX 附着在 SiX 的表面上。

（11）上述（4）至（10）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，前体化合物是将 SiX 粒子分散于使 MX 和 AlX 溶解于溶剂而形成的溶液中，然后经干燥、脱溶剂得到的状态为 M 和 Al 的化合物附着在 SiX 粒子表面上的混合物。

（12）上述（4）至（11）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，前体化合物是将 SiX 分散于溶解有 MX 和 AlX 的水溶液中后加入柠檬酸，经干燥、脱水得到的复合柠檬酸盐。

（13）上述（4）至（12）中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，前体化合物是按以下所述得到的化合物，即，使 SiX 分散在溶解了 MX 和 AlX 的水溶液中，然后加入柠檬酸，经过干燥、脱水得到复合柠檬酸盐，对所得到的复合柠檬酸盐进行加热处理，分解、除去柠檬酸。

(14) 上述(1)至(13)中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，还原氮化气氛中至少含有氨气。

(15) 上述(1)至(14)中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，还原氮化气氛是氨与烃气的混合气体气氛。

(16) 上述(15)中记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，烃气是甲烷或丙烷气体。

(17) 上述(1)至(16)中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，M至少包含Ca。

(18) 上述(1)至(17)中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，M至少包含Eu。

(19) 上述(1)至(18)中任一项记载的氧氮化物粉末的制造方法，其中，通过向前体化合物中添加选自钙、钾、铝中的元素的氟化物、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐中的1种或大于等于2种的反应促进剂，然后，在还原氮化气氛中进行加热处理，使前体中的氧含量减少，同时使氮含量增加，从而生成由 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$, $0 < m \leq 6$, $0 \leq n \leq 3$) 表示的 α -赛纶。

(20) 氧氮化物粉末，其特征在于，是采用上述(1)至(19)中任一项记载的方法制造的、由 $Ca_{x1}Eu_{x2}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 的组成表示的 α -赛纶粉末，满足下列全部条件：

$$0.4 \leq x_1 \leq 1.5$$

$$0.01 \leq x_2 \leq 0.4$$

$$0.8 \leq m \leq 3$$

$$0 \leq n \leq 2。$$

附图的简要说明

图1是表示含有Ca的 α -赛纶(实施例1)前体的SEM的图。

图2是表示含有Ca的 α -赛纶(实施例1)合成物的X射线衍射花样的图。

图3是表示含有Ca的 α -赛纶(实施例1)合成物的SEM的图。

图4是表示含有Eu的氧氮化物(实施例3)的激发、发光光谱的图。

图5是表示含有Eu的氧氮化物(实施例4)的激发、发光光谱的图。
具体实施方式

下面,基于以下实施例及附图对本发明进行详细说明。

本发明中,作为前体化合物,使用至少含有M、Si、Al、O元素(其中,M为选自Li、Mg、Ca、Sr、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu中的1种或大于等于2种的混合物)的物质。

另外,根据需要,可以使用除这些元素外还含有氮(N)的物质。在构成前体的元素中,大部分的M、Si、Al在烧成中不挥发而残留在反应物中。

另一方面,一部分的O在烧成中与气氛气体反应而被去除到反应物之外,取而代之的是N从反应气体中被引入反应物中。这样,就由前体化合物合成了由M-Si-Al-O-N构成的 α -赛纶组成的氧氮化物。

作为前体化合物,可以使用下述化合物的混合物:通过加热转变成二氧化硅、氧氮化硅或氮化硅的化合物(化合物SiX),通过加热转变成M的氧化物、氧氮化物或氮化物的化合物(化合物MX),以及,通过加热转变成氧化铝、氧氮化铝或氮化铝的化合物(化合物AlX)。

所说的通过加热转变成二氧化硅的化合物,是在空气或含氧气氛中或者在惰性气氛中加热时转变为二氧化硅的化合物;所说的通过加热转变成氧氮化硅或氮化硅的化合物,是在氮气或氨气等构成气体的分子中含有氮元素的气体气氛中或惰性气氛中加热时转变为氧氮化硅或氮化硅的化合物。

作为SiX,可以举出二氧化硅(SiO_2 :石英玻璃、硅溶胶、硅胶、结晶硅)、氧氮化硅($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)、氮化硅(Si_3N_4 : α 型晶体、 β 型晶体、无定型)等。

所说的通过加热转变成M的氧化物的化合物,是在空气或含氧的气氛中或者在惰性气氛中加热时转变为M的氧化物的化合物;所说的通过加热转变成M的氧氮化物或氮化物的化合物,是在氮气或氨等构成气体的分子中含有氮元素的气体气氛中或在惰性气氛中加热时转变为M的氧氮化物或氮化物的化合物。

作为MX,可以举出M的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物、氟化物、有机酸盐、柠檬酸盐等。

所说的通过加热转变成氧化铝的化合物，是在空气中或含氧气氛中或者在惰性气氛中加热时转变为氧化铝的化合物；所说的通过加热转变成氧氮化铝或氮化铝的化合物，是在氮气或氨气等构成气体的分子中含有氮元素的气体气氛中或惰性气氛中加热时转变为氧氮化铝或氮化铝的化合物。

作为 AlX，可以举出 Al 的氧化物、氢氧化物、醇盐、碳酸盐、硝酸盐、氯化物、氟化物、有机酸盐、柠檬酸盐等。

前体中的 M、Si、Al 的元素的比例，可以按照还原氮化后形成 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$) 来确定 M、Si、Al 的比例。O 和 N 的比例可以是与最终制品的比例相比 O 更多的组成。

在对这样确定的组成的前体进行烧成时，可以通过烧成反应的时间进行控制，使得反应在 O/N 比达到规定值时结束，从而得到规定组成的 α -赛纶。

希望得到特别微细的粉末时，可以利用下面的方法。使用 SiX 的平均粒径小于等于 $2\mu m$ 的物料，使 MX 粒子及 AlX 粒子的平均粒径小于 SiX 粒子的平均粒径，更优选的是，可以使用具有 MX 及 AlX 附着在 SiX 表面的状态的前体。

从这种形态的前体起始，通过在加热中使 MX 和 AlX 在 SiX 表面反应，在比较低的温度下高效地形成 α -赛纶，可以合成与 SiX 的大小相近的微细的 α -赛纶。

在该方法中，作为 SiX，从反应性和得到微细的粉末方面考虑，二氧化硅和氮化硅作为起始原料是特别优良的。

得到这种状态的前体的方法没有特别规定，采用下面的方法能够高效地得到控制了附着状态的前体。

使含 M 的化合物和含铝的化合物溶解于溶剂中，将 SiX 粒子（优选二氧化硅或氮化硅粒子）分散在上述溶液中，经过干燥、脱溶剂，得到 M 和 Al 的盐附着于 SiX 粒子表面上的形态的前体化合物。

作为该工序的一种方法，可以举出，使 SiX 均一地分散在 MX 和 AlX 的水溶液中，边搅拌边添加柠檬酸，使 MX 和 AlX 的柠檬酸盐附着在 SiX 粒子的表面后干燥、脱水，将得到的复合柠檬酸盐前体化合物烧成而合成的方法。

作为这里使用的 MX，可以举出 M 的硝酸盐或氯化物，作为 AlX 可以举

出铝的硝酸盐或氯化物。

作为其他方法，可以举出，将MX和AlX溶于水或溶剂中，使SiX均一地分散于其中，然后喷雾干燥，将得到的MX和AlX附着于SiX粒子表面的前体化合物烧成的方法。

本发明中，通过在还原氮化气氛中对前体化合物进行加热处理，减少前体中的氧含量同时增加氮含量，进行生成由 $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ ($0 < x \leq 2$) 表示的 α -赛纶的还原氮化处理。

还原氮化处理中使用的气氛气体，使用氨气或氨气与烃气的混合气体。另外，根据需要，也可以是与氮气或氩气等的混合气体。

使用氨气时，氨气中的氢除去前体中的氧，氨气中的氮取而代之进入前体。使用氨气和烃气的混合气体时，烃气和前体中的氧反应，生成H₂O或CO而被除去，氨气中的氮取而代之进入前体。

作为烃气，必须在反应条件下是气体，可以使用甲烷、丙烷或LNG等短链烃气。

混合气体中的烃气与氨气的比例，最好是小于等于3容积%。超过3容积%时，烧成中碳析出，残留在粉末体中。最适宜的气体流速根据反应容器而有所不同，0.01~0.1m/秒是适当的值。

反应温度为1300℃~1800℃，优选1400℃~1600℃。在该温度范围内，低温烧成时得到微细粉末，高温烧成时得到粒径稍大的结晶性好的粉末。反应时间根据原料粉末的组成或种类而有所不同，但在气体还原氮化引起的氧含量减少和氮含量增加在达到 α -赛纶的理论值时结束为宜。典型的反应时间为0.5~5小时。

在本发明中，根据需要，为了促进气体还原氮化反应，可以向前体化合物中添加选自钙、钾、铝中的元素的氟化物、氯化物、硫酸盐、磷酸盐、硼酸盐中的1种或大于等于2种的反应促进剂，然后在还原氮化气氛中进行加热处理。

这些反应促进剂在高温下生成液相而使扩散变得活跃，因此促使反应高效进行。此外，还促进晶粒长大，因此在制造大粒径的粉末时添加这些反应促进剂是适宜的。

在上述的反应促进剂中,氟化钙(CaF_2)、氯化钙(CaCl_2)、氟化铝(AlF_3)、氯化铝(AlCl_3)的效果比较大。

相对于 100g 前体化合物,反应促进剂的添加比例为 0.5g~20g 是适宜的。少于 0.5g 时反应促进效果较小,多于 20g 时生成其他的组合物,因而都不可取。

另外,根据需要,可以在反应后用溶解反应促进剂的溶剂(水、有机溶剂、酸)进行处理。其中,氢氟酸、硫酸、盐酸、硝酸的 1 种或大于等于 2 种的混合物的水溶液的除去反应促进剂的效果比较高。

本发明没有特别规定 α -赛纶的组成,在以 Ca- α -赛纶作为母体结晶合成旋光性稀土元素(Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 等)的荧光体时,可以使用 MX 中至少含有 Ca 和活化元素的组成。特别是 MX 中含有 Ca 和 Eu 的物质形成高辉度的荧光体。

采用上述记载的方法制造的 α -赛纶粉末中,以 $\text{Ca}_{x_1}\text{Eu}_{x_2}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 的组成表示的、全部满足 $0.4 \leq x_1 \leq 1.5$ 、 $0.01 \leq x_2 \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 的条件的组成的粉末,形成发黄色光的荧光体。

该组成的 α -赛纶粉末中,2 价的 Eu 离子成为发光中心,吸收紫外线或蓝色可见光而发出黄色光。它是适用于与蓝色 LED 组合的白色 LED 照明器具的荧光体。

实施例

下面,通过以下的实施例对本发明进行进一步的详细说明,但这些实施例显然是作为使本发明容易理解的一种帮助而公开的,本发明不受这些实施例限制。

实施例 1:

为了得到 $m=1.6$ 、 $n=0.8$ 表示的添加 Ca 的 α -赛纶组成式 $\text{Ca}_{0.8}\text{Si}_{9.6}\text{Al}_{2.4}\text{O}_{0.8}\text{N}_{15.2}$, 进行以下合成。

采用溶胶-凝胶法由高纯度烷氧基硅烷合成得到平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的球状的非晶质二氧化硅粉末,将其添加到含有 Ca 和 Al 的水溶液中,边搅拌混合边添加柠檬酸。

通过该操作,使 Ca 和 Al 的柠檬酸盐吸附于二氧化硅表面上,然后边搅

拌边加热，除去水分而使其干燥。然后，在空气中加热至 700°C ，使柠檬酸盐转变为氧化物。将得到的煅烧物在玛瑙乳钵中研磨拆解得到粉末状的前体化合物。前体化合物的组成（单位摩尔%）是 $6.9\%\text{CaO}-10.34\%\text{Al}_2\text{O}_3-82.76\%\text{SiO}_2$ 。

用扫描型电子显微镜（SEM）观察前体，结果如图1所示，只观察到球状的二氧化硅，确认了 CaO 和 Al_2O_3 没有凝集而作为层状的微细粉末吸附于二氧化硅表面。

接着，将该前体化合物约 0.5g 放入氧化铝舟皿中，将舟皿置于内径 24mm 的氧化铝炉心管中，在炉心管的外部设置了具有发热体的管状炉。

从炉心管的一端以 325ml/分的流量导入氨气，以 500°C /小时的速度升温至 700°C 。根据该温度，将氨气流量设定为 1300ml/分，同时以 19.5ml/分的流量向炉内导入甲烷气体，继续以 200°C /小时的速度升温至 1500°C 。

在该温度下保持 2 小时后，停止供给甲烷气体，在氨气气流中冷却至室温。

得到的合成物保持前体的状态，在玛瑙乳钵中可以简单研磨拆解。

对得到的粉末的 X 射线衍射花样（图 2）研究的结果，其为 α -赛纶、 β -赛纶（第 2 相）、氮化铝（第 3 相）的混合物，根据 Rietveld 分析的结果， α -赛纶的含量为 86 重量%。

用 SEM 观察该粉末时，如图 3 所示，观察到的微细均一的状态。另外，测定粒度分布，平均粒径为 $1.8\mu\text{m}$ 。

实施例 2

为了得到 $m=1.8$ 、 $n=0.9$ 表示的添加 Y 的 α -赛纶组成式 $\text{Y}_{0.6}\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7}\text{O}_{0.9}\text{N}_{15.1}$ ，进行以下合成。

采用溶胶-凝胶法由高纯度烷氧基硅烷合成得到平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的球状的非晶质二氧化硅粉末，将其添加到含有 Y 和 Al 的水溶液中，边搅拌混合边添加柠檬酸。

通过该操作，使 Y 和 Al 的柠檬酸盐吸附于二氧化硅表面，然后边搅拌边加热，除去水分而使其干燥。

然后，在空气中加热至 700°C ，使柠檬酸盐转变为氧化物。将得到的煅

烧物在玛瑙乳钵中研磨拆解得到粉末状的前体化合物。前体化合物的组成(单位摩尔%)为, 2.74% Y_2O_3 -12.33% Al_2O_3 -84.93% SiO_2 。

用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察前体, 只观察到球状的二氧化硅, 确认了 Y_2O_3 和 Al_2O_3 没有凝集而作为微细的膜状吸附于二氧化硅的表面。

接着, 将该前体化合物约 0.5g 放入氧化铝舟皿, 将舟皿置于内径 24mm 的氧化铝炉心管中, 炉心管的外部设置了具有发热体的管状炉。从炉心管的一端以 325ml/分的流量导入氨气, 以 500℃/小时的速度升温至 700℃。

由该温度开始, 将氨气流量设定为 1300ml/分, 同时以 19.5ml/分的流量向炉内导入甲烷气体, 继续以 200℃/小时的速度升温至 1500℃。

在该温度下保持 1 小时后, 停止供给甲烷气体, 在氨气流中冷却至室温。

接着, 将得到的粉末填充入氮化硼制的坩埚中, 将坩埚放置在石墨电阻加热式电炉中。

烧成操作为, 首先, 利用扩散泵使烧成气氛成为真空, 以每小时 500℃ 的速度从室温加热至 800℃, 在 800℃ 下导入纯度为 99.999 体积%的氮, 使压力成为 0.5MPa, 以每小时 500℃ 的速度升温至 1700℃, 于该温度下保持 4 小时。

所得到的合成物保持前体的形态, 在玛瑙乳钵中简单研磨拆解。

对得到的粉末的 X 射线衍射花样研究的结果, 其为 α -赛纶、 β -赛纶、氮化铝的混合物, α -赛纶的含量为 95 重量%。

用 SEM 观察该粉末, 观察到微细、均一的状态。另外, 测定粒度分布, 平均粒径为 4.3 μm 。

实施例 3

为了得到添加 Ca 和 Eu 的组成式 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.375}\text{N}_{14.625}$, 进行以下合成。

采溶胶-凝胶法由高纯度烷氧基硅烷合成得到平均粒径 0.3 μm 的球状的非晶质二氧化硅粉末, 将其添加到含有 Ca、Eu 及 Al 的水溶液中, 边搅拌混合边添加柠檬酸。

通过该操作, 使 Ca、Eu 及 Al 的柠檬酸盐吸附于二氧化硅表面后, 边搅

拌边加热，除去水分而使其干燥。然后，在空气中加热至 700℃，使柠檬酸盐转变为氧化物。

将得到的煅烧物在玛瑙乳钵中研磨拆解得到粉末状的前体化合物。前体化合物的组成（单位摩尔%）为 6.7%CaO-1.12%Eu₂O₃-15.08%Al₂O₃-77.09%SiO₂。

接着，将该前体化合物约 0.5g 放入氧化铝舟皿中，将舟皿置于内径 24mm 的氧化铝炉心管中，在炉心管的外部设置了具有发热体的管状炉。

从炉心管的一端以 325ml/分的流量导入氨气，以 500℃/小时的速度升温至 700℃。由该温度起，将氨气流量设定为 1300ml/分，同时将甲烷气体以 19.5ml/分的流量导入炉内，继续以 300℃/小时的速度升温至 1350℃。在该温度下保持 2 小时后，停止供给甲烷气体，在氨气气流中冷却至室温。

接着，将得到的粉末填充入氮化硼制的坩埚中，将坩埚放置在石墨电阻加热式电炉中。进行烧成操作，首先，利用扩散泵使烧成气氛成为真空，以每小时 500℃的速度从室温加热至 800℃，在 800℃下导入纯度为 99.999 体积%的氮，使压力成为 0.5MPa，以每小时 500℃的速度升温至 1550℃，于该温度下保持 8 小时。

所得到的合成物保持前体的形态，在玛瑙乳钵中简单研磨拆解。根据粉末 X 射线衍射花样的 Rietveld 分析的结果，α-赛纶的含量为 82 重量%。

用 SEM 观察该粉末，观察到微细均一的状态。另外，测定粒度分布，平均粒径为 3.6μm。

得到的 α-赛纶的荧光测定结果如图 4 所示，确认其具有由 200nm~500nm 的紫外线及可见光激发而发出 590nm 黄色光的荧光特性。

其中，效率最高的激发波长为 450nm。这样的荧光体是专利文献 1 中记载的荧光体，采用本发明的方法，可以制造活化 Eu 的 α-赛纶荧光体的微细粉末。

实施例 4

为了得到添加 Ca 和 Eu 的组成式 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.375}\text{N}_{14.625}$ ，进行以下合成。

将平均粒径 0.5μm、氧含量 0.93 重量%、α 型含量 92%的氮化硅粉末添

加到含有 Ca、Eu 及 Al 的水溶液中，边搅拌混合边添加柠檬酸。通过该操作，使 Ca、Eu 及 Al 的柠檬酸盐吸附于氮化硅表面后，边搅拌边加热，除去水分而使其干燥。然后，在空气中加热至 700℃，使柠檬酸盐转变为氧化物。

将得到的煅烧物在玛瑙乳钵中研磨拆解得到粉末状的前体化合物。前体化合物的组成（单位摩尔%）为 13.79%CaO-2.3%Eu₂O₃-31.03%Al₂O₃-52.87%Si₃N₄。

接着，将该前体化合物约 0.5g 放入氧化铝舟皿内，将舟皿置于内径 24mm 的氧化铝炉心管中，在炉心管的外部设置了具有发热体的管状炉。从炉心管的一端以 325ml/分的流量导入氨气，以 500℃/小时的速度升温至 700℃。

由该温度开始，将氨气流量设定为 1300ml/分，同时将甲烷气体以 19.5ml/分的流量导入炉内，继续以 300℃/小时的速度升温至 1300℃。在该温度下保持 2 小时后，停止供给甲烷气体，在氨气气流中冷却至室温。

接着，将得到的粉末填充入氮化硼制的坩埚中，将坩埚放置在石墨电阻加热式电炉中。进行烧成操作，首先，利用扩散泵使烧成气氛成为真空，以每小时 500℃的速度从室温加热至 800℃，在 800℃下导入纯度为 99.999 体积%的氮，使压力成为 0.5MPa，以每小时 500℃的速度升温至 1700℃，于该温度下保持 4 小时。

所得到的合成物保持前体的形态，在玛瑙乳钵中简单研磨拆解。根据粉末 X 射线衍射花样的 Rietveld 分析的结果，α-赛纶的含量为 90 重量%。

用 SEM 观察该粉末，该粉末是微细的。另外，测定粒度分布，平均粒径为 3.3μm。

得到的 α-赛纶的荧光测定结果如图 5 所示，确认其具有由 200nm~500nm 的紫外线及可见光激发而发出 600nm 橙色光的荧光特性。

其中，效率最高的激发波长为 410nm。这样的荧光体是专利文献 1 记载的荧光体，采用本发明的方法，可以制造活化 Eu 的 α-赛纶荧光体的微细粉末。

实施例 5~11

使用与实施例 1 相同的前体化合物，在各种条件下进行还原氮化处理，得到表 1 所示的粉末。

表 1

	合成温度 (℃)	保持时间 (小时)	升温速度 (℃/小时)	氮化反 应率 (%)	主构成相
实施例 5	1500	2.0	500	100	α -赛纶、 β -赛纶 (33%)
实施例 6	1500	2.0	750	100	α -赛纶、 β -赛纶 (46%)
实施例 7	1500	2.0	300	100	α -赛纶、 β -赛纶 (30%)
实施例 8	1400	2.0	200	97	α -赛纶
实施例 9	1425	4.0	200	99	α -赛纶
实施例 10	1450	1.0	200	98	α -赛纶
实施例 11	1500	0.5	200	100	α -赛纶

工业上应用的可能性

采用本发明的制造方法得到的赛纶荧光体，比以往的赛纶粉末更微小且纯度更高，特别适合作为荧光体。这样的微细的荧光体粉末，适合用在 VFD、FED、PDP、CRT、白色 LED 等中，在此类领域的材料设计中，提供具有新颖性的有用的材料，其意义重大，预期将为工业发展做出显著的贡献。

图1

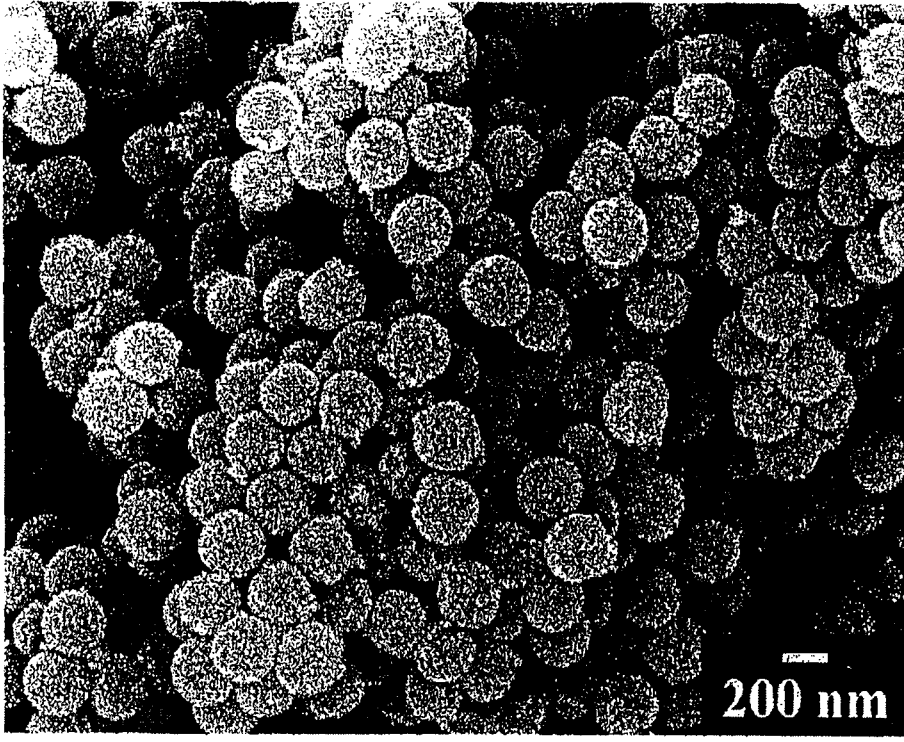
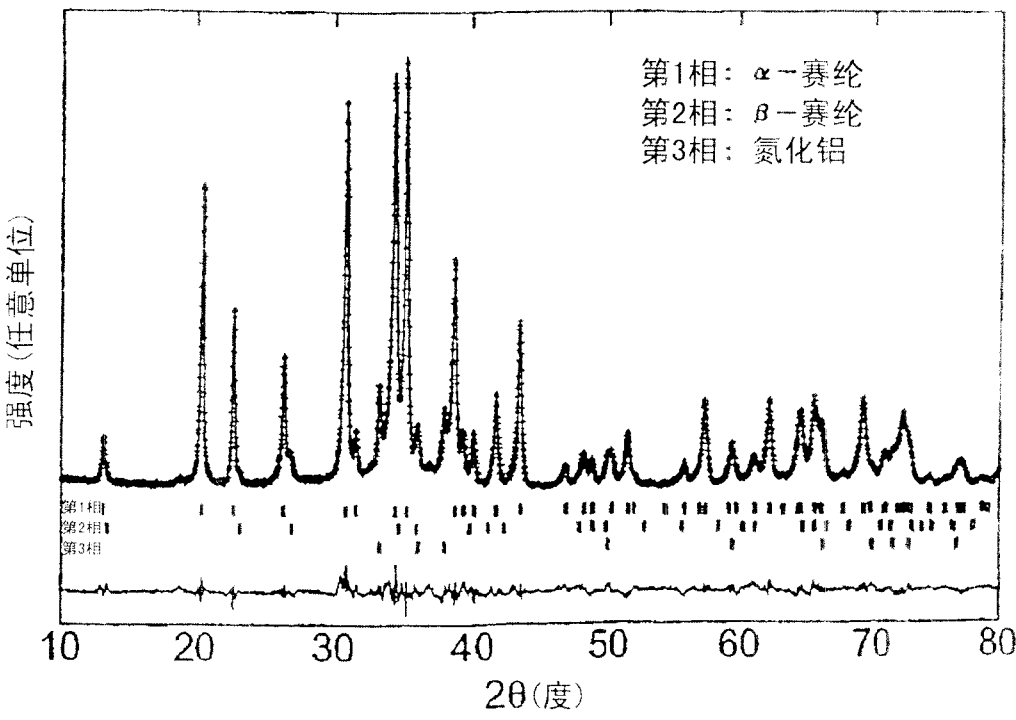


图2



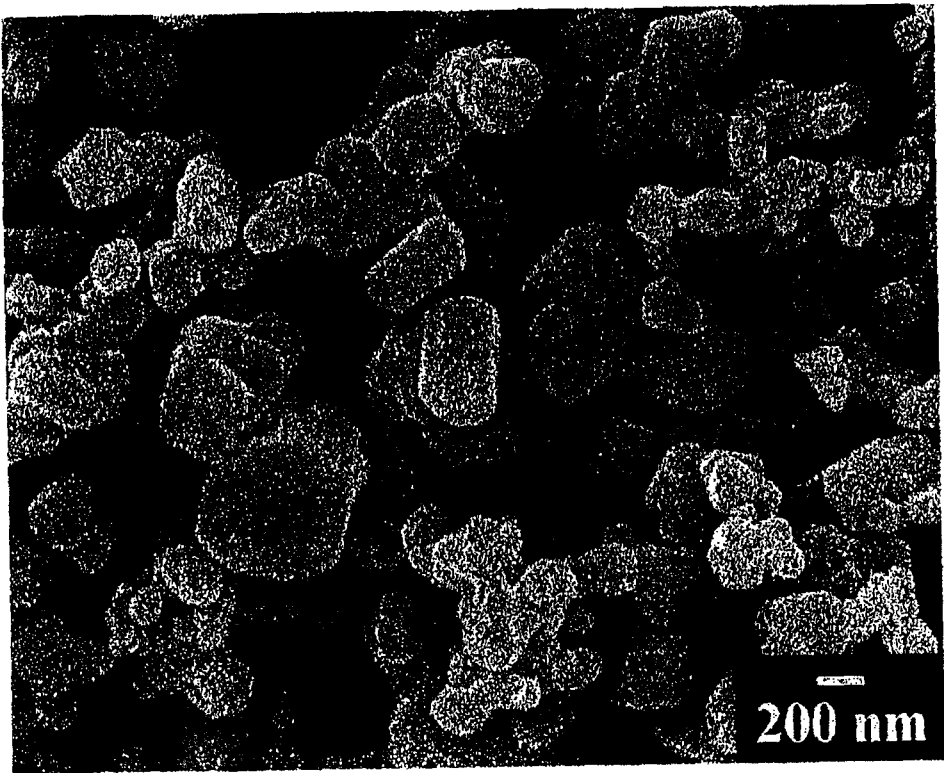


图3

图4

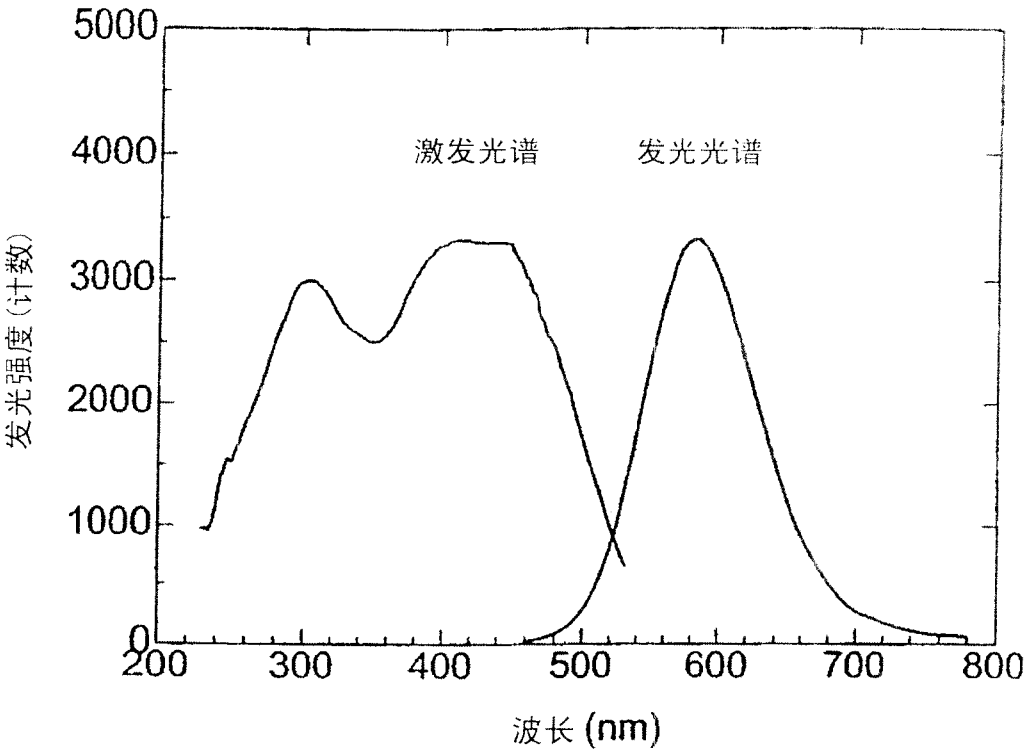


图5

