



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101600778 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 23

(21) 申请号 200780050029. 9

(22) 申请日 2007. 11. 20

(30) 优先权数据
312369/2006 2006. 11. 20 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日
2009. 07. 16

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/072443 2007. 11. 20

(87) PCT申请的公布数据
W02008/062781 JA 2008. 05. 29

(73) 专利权人 电气化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 江本秀幸 南云敏朗

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.
C09K 11/64(2006. 01)
C09K 11/08(2006. 01)
H01L 33/00(2006. 01)

(56) 对比文件
CN 1839191 A, 2006. 09. 27, 权利要求
2, 33, 35.

审查员 王大为

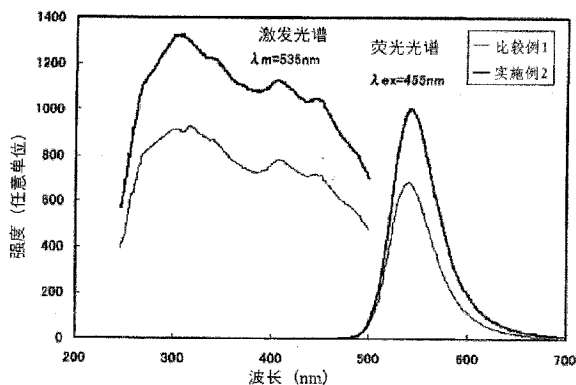
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

荧光物质及其生产方法、以及发光器件

(57) 摘要

提供了一种荧光物质,该荧光物质包括 Eu 激活的 β -赛隆并且能够增强发光器件,如使用蓝光或紫外光作为光源的白色 LED 的亮度。该荧光物质具有作为其主组分的由通式 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ 表示的 β -赛隆并且含有 Eu, 其中,在 25°C 下,对应于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收,由电子自旋共振光谱法测量的自旋密度是 $2.0 \times 10^{17}/g$ 以下。在以上荧光物质中,优选该 β -赛隆的晶格常数 a 是 0.7608-0.7620nm,晶格常数 c 是 0.2908-0.2920nm,并且 Eu 的含量是 0.1-3 质量%。



CN 101600778 B

1. 一种荧光物质,其具有作为主组分的 β -赛隆,该 β -赛隆由通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 表示并且含有 Eu,其中 z 是 0 至 4.2,在 25°C 下,对应于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收,由电子自旋共振光谱法测量的自旋密度是 $2.0 \times 10^{17}/\text{g}$ 以下,所述 β -赛隆具有 0.7608nm 至 0.7620nm 的晶格常数 a,0.2908nm 至 0.2920nm 的晶格常数 c,以及 0.1 质量%至 3 质量%的 Eu 含量。

2. 根据权利要求 1 所述的荧光物质,其中,在由粉末 x 射线衍射评价时,相对于 β -赛隆的 (101) 面的衍射线的强度而言,对于硅的 (111) 面的衍射线的强度是 1% 以下。

3. 根据权利要求 1 所述的荧光物质,其中,在由粉末 x 射线衍射评价时,相对于 β -赛隆的 (101) 面的衍射线的强度而言,除了所述 β -赛隆和硅的衍射线以外的衍射线的强度是 10% 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的荧光物质,其中,由激光衍射 / 散射测量的粒度分布如下:体积累计 50% 直径 D50 是 $6 \mu\text{m}$ 至 $30 \mu\text{m}$,10% 直径 D10 是至少 $4 \mu\text{m}$,并且比表面积是 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

5. 一种发光器件,其包括根据权利要求 1 所述的荧光物质,以及光源。

6. 根据权利要求 5 所述的发光器件,其包括除了所述荧光物质之外的另一种荧光物质,该另一种荧光物质具有 600nm 至 700nm 的发射峰值波长。

7. 根据权利要求 5 所述的发光器件,其使用发射出紫外光或可见光的光源作为所述光源。

8. 一种生产根据权利要求 1 所述的荧光物质的方法,其包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β -赛隆,该第二步骤使它在 1450°C 至 1650°C 的温度范围内在氮气氛围下进行至少一个小时的热处理以降低晶体缺陷密度。

9. 一种生产根据权利要求 1 所述的荧光物质的方法,其包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β -赛隆,该第二步骤使它在真空中在 1200°C 至 1550°C 的温度范围内进行热处理,并且进一步使它进行酸处理以降低晶体缺陷密度。

10. 一种生产根据权利要求 1 所述的荧光物质的方法,其包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β -赛隆,该第二步骤使它在具有除了氮之外的气体作为其主组分并且氮的分压为 10KPa 以下的惰性气体的气氛中,在 1300°C 至 1600°C 的温度范围内进行热处理,并且进一步使它进行酸处理以降低晶体缺陷密度。

荧光物质及其生产方法、以及发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种荧光物质以及使用该物质的一种发光器件,该荧光物质可用于不同的发光器件,如白色发光二极管(白色 LED),该发光器件具有蓝色发光二极管(蓝色 LED)或紫外发光二极管(紫外 LED)。

背景技术

[0002] 专利文献 1 披露了一种白色 LED,它将一种荧光物质与发出在蓝色至紫色范围内较短波长可见光的一种半导体发光器件相结合,以混合该半导体发光器件发出的光和由该荧光物质波长-变换的光从而产生白光。

[0003] 在另一方面,使用硅酸盐类、磷酸盐类、铝酸盐类以及硫酸盐类作为基质材料并且在发光中心内使用过渡金属或稀土金属的荧光物质是广为人知的。

[0004] 随着白色 LED 的输出功率增加,荧光物质的耐热性和耐久性的要求已经变得更高。然而,当使用以上指出的常规的已知荧光物质时,由在较高温度环境中使用引起的荧光物质的发光度降低以及由于在蓝光和紫外激发光源下长期暴露导致的荧光物质的劣化能够导致白色 LED 内发光度降低和颜色偏移。

[0005] 近来,包含氮化物类和氮氧化物类具有稳定晶体结构的荧光物质已经成为非常令人感兴趣的对象,因为这些荧光物质随温度增加而发光度很少降低并且具有优异的耐久性。

[0006] 氮化物或氮氧化物荧光物质的典型实例是赛隆类,它们是氮化硅的固溶体。正像氮化硅一样,赛隆类能够具有 α -型或 β -型晶体结构。已知含有特定稀土元素的 α -赛隆具有有效的荧光性质,并且已经考虑将它们应用于白色 LED 以及类似器件(见专利文献 2-4 和非专利文献 1)。

[0007] 在另一方面,还已经发现了含有稀土元素的 β -赛隆具有相似的荧光性质(见专利文献 5)。

[0008] β -赛隆是 β -氮化硅的固溶体,具有由 Al 取代的 β -氮化硅晶体的 Si 的位置,以及由 O 取代的 N 的位置。因为在单位晶格中存在两个原子式量的原子,所以使用了通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 。在此, z 是 0-4.2,所以该固溶体的范围非常宽,并且 (Si, Al)/(N, O) 的摩尔比必须保持在 3/4。 β -型氮化硅的晶体结构具有 $P6_3$ 或 $P6_3/m$ 对称性,被定义为具有理想原子位置的结构(见专利文献 5)。另外,一般而言,通过将作为原料的氧化硅和氮化铝、或氧化铝和氮化铝加入至氮化硅并且加热能够获得 β -赛隆。

[0009] 通过在 β -赛隆的晶体结构中包括 Eu^{2+} ,形成已知为 Eu-激活的 β -赛隆的一种荧光物质,在通过紫外到蓝光激发时,该荧光物质发出了在 520-550nm 波长范围内的绿光,该荧光物质能够在发光器件(如白色 LED)中用作绿光组分。即使在已经由 Eu^{2+} 激活的荧光物质中, Eu-激活的 β -赛隆具有极尖锐的发射光谱,并且是适合于在需要红光、绿光和蓝光的窄带的液晶显示面板中产生背光源的绿光组分的荧光物质。

[0010] 专利文献 1:日本专利号 2927279

- [0011] 专利文献 2 :日本专利号 3668770
- [0012] 专利文献 3 :日本专利号 3726131
- [0013] 专利文献 4 :日本专利申请公开号 2003-124527A
- [0014] 专利文献 5 :日本专利申请公开号 2005-255895A
- [0015] 非专利文献 1 :W. J. van Krebel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, pp. 145-161 (1998)。

发明内容

[0016] 本发明所要解决的问题

[0017] 然而,具有 Eu- 激活的 β - 赛隆作为其主组分的常规的荧光物质具有差的发光效率,并且因此很难在实际中使用。

[0018] 本发明考虑了上述问题,并且本发明的目的是提供具有 Eu- 激活的 β - 赛隆作为主组分、能够实现高发光效率的一种荧光物质。

[0019] 解决问题的方法

[0020] 本发明提供了一种荧光物质,该荧光物质具有作为主组分的 β - 赛隆,该 β - 赛隆由通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 表示并且含有 Eu,其中,在 25°C 下对应于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收,由电子自旋共振光谱法测量的自旋密度是 $2.0 \times 10^{17}/\text{g}$ 以下。

[0021] 当受到在宽的波长范围内紫外到可见光的激发时,具有这种形式的荧光物质以高效率发出波长主要在 520nm 以上至 550nm 以下的绿光,并且因此作为绿色荧光物质是优异的。因此,它适合于单独或与其他荧光物质相结合用在不同形式的发光元器件内,特别是具有紫外 LED 或蓝色 LED 作为光源的白色 LED 内。

[0022] 另外,本发明提供了一种发光器件,该发光器件包括上述荧光物质和光源。

[0023] 因为这样的发光器件使用了具有上述 β - 赛隆作为主组分的荧光物质,所以它反映了 β - 赛隆的热和化学稳定特性,即使在高温下使用时也具有很少的发光度损失并且具有长使用寿命。

[0024] 另外,本发明提供了一种生产荧光物质的方法,该方法包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β - 赛隆,该第二步骤使它在最低 1450°C 和最高 1650°C 的温度范围内进行至少一个小时的热处理以降低晶体缺陷密度。

[0025] 另外,本发明提供一种生产荧光物质的方法,该方法包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β - 赛隆,该第二步骤使它在真空中在最低 1200°C 和最高 1550°C 的温度范围内进行热处理,并且进一步使它进行酸处理以降低晶体缺陷密度。

[0026] 另外,本发明提供了一种生产荧光物质的方法,该方法包括第一步骤以及第二步骤,该第一步骤形成含有 Eu 的 β - 赛隆,该第二步骤使它在具有除了氮之外的气体作为其主组分并且氮的分压为 10kPa 以下的惰性气体的气氛中在最低 1300°C 和最高 1600°C 的温度范围内进行热处理,并且进一步使它进行酸处理以降低晶体缺陷密度。

[0027] 使用任一生产荧光物质的以上方法,可以仅通过使由常规的已知方法获得的 Eu- 激活的 β - 赛隆进行简单的热处理或酸处理,以良好的可重现性生产在如以上指出的发光性质方面优异的荧光物质。

[0028] 本发明的效果

[0029] 本发明的荧光物质是具有 Eu- 激活的 β - 赛隆作为其主组分并且能够实现高发光效率的荧光物质。另外,本发明的生产荧光物质的这些方法能够高度地可重现地生产在发光性质方面优异的荧光物质。另外,通过使用像以上指出的能够实现高的发光效率的荧光物质,本发明的发光器件能够实现高的发光度。

附图说明

[0030] [图 1] 该曲线显示出根据比较例 1 和实施例 2 的荧光粉末的激发光谱 (在 535nm 波长处检测到) 和发射光谱 (在 455nm 波长处激发)。

具体实施方式

[0031] 以下,将详细地解释实现本发明的方式和本发明的历史。

[0032] < 发明历史 >

[0033] 如已经解释过的,具有 Eu- 激活的 β - 赛隆作为主组分的常规的荧光物质具有差的发光效率,并且使用它们的发光器件 (如白色 LED) 不能实现足够的发光度,这使它们很难在实际中使用。

[0034] 鉴于上述问题,为了提供包含 Eu- 激活的 β - 赛隆的、能够在白色发光器件 (该发光器件具有从蓝色 LED 或紫外 LED 中发出的蓝光至紫外光作为光源) 中实现高的发光度的荧光物质,开发了本实施方案的荧光物质。

[0035] 换言之,本实施方案的荧光物质的主组分是在由通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (其中 z 是 0 至 4.2) 表示的 β - 赛隆的基质晶体中具有作为发光中心的 Eu^{2+} 的一种物质。因为由于在形成该发光中心的离子中的电子跃迁产生了荧光,所以为了增加发光效率尽可能地降低该基质晶体自身的光吸收是关键性的。

[0036] 以研究 Eu- 激活的 β - 赛隆中的基质晶体的影响为目的,本发明人将吸收性能与不含 Eu 的 β - 赛隆的吸收性能做了比较,并且发现从紫外到可见光的宽带波长范围内的入射光的大约 10% 至 30% 被 Eu- 激活的 β - 赛隆吸收,因此引起了发光效率的大量降低。

[0037] 此外,本发明人将他们的注意力放在了由作为宽波长范围内可能的吸收因素的晶体缺陷引起的不成对电子上,并且进行了电子自旋共振 (ESR) 以便研究其状态。在此使用的 ESR 是指在磁场中,由于塞曼效应,不成对电子的能级被分裂,能使电子吸收与分裂的能级之间的差值等量的电磁能的现象。从由 ESR 获得的吸收谱的该吸收强度以及吸收波长,可以提取诸如存在的不成对电子的数量 (自旋密度) 以及它们的状态的信息。

[0038] 另外,本发明人通过 ESR 研究 Eu- 激活的赛隆,他们发现的结果是由于晶体缺陷而存在的不成对电子从 Eu^{2+} 吸收激发光和荧光,并且该吸收不伴有发射,因此降低了发光效率。此外,作为考虑用于含有 Eu- 激活的 β - 赛隆的荧光物质的各种合成方法以及类似方法以减少由于结构缺陷而存在的不成对电子的数量的结果,他们发现,通过使一旦已经在高温下合成的 β - 赛隆在低于该合成温度的温度下进行热处理,并且在某些情况下进行酸处理,能够降低不成对电子的数量并极大地提高发光效率,由此产生了本实施方案的荧光物质。

[0039] < 荧光物质 >

[0040] 本实施方案的荧光物质具有作为其主组分的一种物质,该物质在由通式

$\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 表示的 β -赛隆的基质晶体中具有作为发光中心的 Eu^{2+} 。

[0041] 由于在 Eu^{2+} 的 4f 轨道与 5d 轨道之间的电子跃迁的结果产生了吸收和发射。发光颜色取决于在 Eu^{2+} 周围的晶体场的状态。当 β -赛隆被用作基质晶体时,产生了具有 520-550nm 主波长的绿光。在这种荧光物质中,重要的是将在这些发光中心中的 4f 电子有效地激发并且发光而没有将其转化成热,但是除此以外,为了增加该荧光物质的发光效率,同样重要的是在与发光无关的区域内(如在基质晶体本身中)抑制不伴有发射的吸收。

[0042] 本发明的荧光物质的实质是使其在室温下(25°C)下对应于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收,由电子自旋共振测量的自旋密度是 $2.0 \times 10^{17}/\text{g}$ 以下。当满足这种条件时,同样满足了前面提到的基质晶体本身尽可能不吸收不伴有发射的光的条件,其结果是获得了在发光性能方面优异的荧光物质。

[0043] 自旋密度是指每单位质量的由 ESR 测量的自旋数,这是通过除以为了测量而提供的样品质量来确定的。在 $g = 2$ 附近的自旋数与晶体缺陷之间存在密切的关系。特别是,在具有 Eu^{2+} -掺杂的 β -赛隆作为主组分的荧光物质中,该 Eu^{2+} 能够倾向于进入该 β -赛隆晶体并且增加缺陷密度,从而增加了能够引起发光效率降低的不成对电子的数量。特别是,超过 $2.0 \times 10^{17}/\text{g}$ 的自旋密度能够极大地降低发光效率,因此在实际中是不可取的。

[0044] β -赛隆的晶格常数主要是由用 Al-O 键取代 Si-N 键的数量决定的,换言之,即由数值 z 决定的。优选地,本实施方案的荧光物质是 β -赛隆具有至少 0.7608nm 至至多 0.7620nm 的晶格常数 a 、至少 0.2908nm 至至多 0.2920nm 的晶格常数 c 的物质。 β -赛隆的晶体晶格尺寸越大,它能够越容易包含 Eu,特别是当晶格常数 a 和 c 在以上指出的范围内时,它能够容易地包含足够的 Eu 以实现足够的发光度并且因此是优选的。

[0045] 优选地,Eu 含量应当在至少 0.1 质量%至至多 3 质量%的范围内。根据由本发明人进行的这些研究,如果 Eu 含量是在上述范围内,那么就能够实现足够的发光度。

[0046] 尽管该荧光物质优选应当包含尽可能多的高纯度 β -赛隆晶体相,并且为了实现良好的荧光,应当包含单一的 β -赛隆晶体相,但该荧光物质能够是含有某些不可避免的非晶相和其他晶体相的混合物,只要它们处于不降低这些性能的范围之内。

[0047] 当生产本实施方案的荧光物质时,有必要记住游离硅能够具有非常不利影响,并且 β -赛隆和形成其原料的氮化硅在高温下是热力学不稳定的,使它们易分解而产生硅。因此,在生产该物质时,一般是通过在生产气氛中增加氮的分压来抑制分解。

[0048] 因为硅吸收从紫外到可见光的宽的波长范围内的光并且将其转化为热,所以即使在该荧光物质中微量存在也能够极大地妨碍荧光的产生。根据由本发明人进行的分析的结果,当通过粉末 x 射线衍射进行评价时,与 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度相比,优选地,硅的 (111) 面的衍射线的强度应当是 1% 以下。

[0049] 硅以外的不同于 β -赛隆的晶体相,与 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度相比,优选地,它们全部应当具有 10% 以下的衍射线强度。

[0050] 优选地,本实施方案的荧光物质应当具有由激光衍射/散射测量的粒度分布,以致体积累计 50% 直径 (D50) 是至少 $6 \mu\text{m}$, 并且 10% 直径 (D10) 是至少 $4 \mu\text{m}$ 。因为几微米以下的颗粒不但具有由于晶体缺陷以及类似物的影响而导致的该荧光物质本身的低发光强度,它们还在尺寸上接近可见光的波长,所以通过组装使用具有低含量的这种小颗粒的荧光物质的 LED,可以抑制在含有该荧光物质的层中强的光散射,由此提高该 LED 的发光效

率（光提取效率）。

[0051] 另外，本实施方案的荧光物质优选地具有 $30\ \mu\text{m}$ 以下的 D50。通过将 D50 调整为 $30\ \mu\text{m}$ 以下，能够将其更容易地均匀地混合到密封 LED 的树脂内，因此减少 LED 中的颜色差异以及被照明的表面的颜色的不均匀性。

[0052] 总体上讲，通过高温下在氮气气氛中加热由氮化硅、氮化铝、氧化铝或氧化硅组成的混合粉末以诱发反应来获得 β -赛隆。在升温阶段的过程中，一部分组分形成液相，物质能够通过该液相移动以产生 β -赛隆的固溶体。结果是，合成的 β -赛隆形成复杂形状的二次颗粒，其中多个一次颗粒（单结晶颗粒）已经被烧结在一起。因此，为了使该荧光物质处于以上指出的粒度范围内，必须将其粉碎和分级。

[0053] 此外，在本实施方案的荧光物质中，除了具有上述粒度外，优选地，该荧光物质粉末具有 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下的比表面积。这是因为假定在相同的粒度下，由单结晶组成的颗粒或由少量相对大的一次颗粒形成的颗粒将比由大量小的一次颗粒形成的颗粒具有更高的发光效率。另外，该荧光物质的颗粒的表面越光滑，越能抑制在颗粒表面的光的散射，因此不但增加了激发光进入颗粒的接受效率，而且当组装 LED 时增加了在该荧光物质颗粒与密封树脂之间界面处的接触紧密性。该一次粒度和颗粒的表面光滑度是与比表面积高度相关联的，有鉴于此，优选该比表面积应当在上述范围之内。

[0054] < 荧光物质生产方法 >

[0055] 以下，将解释用于获得本发明的荧光物质的方法的实例。

[0056] 第一步骤是生产含有 Eu 的 β -赛隆的步骤。尽管这能够使用常规已知的生产方法来进行，但将在以下解释该方法的一个具体实例。该方法包括将各种原料混合到一起以获得混合的组合物，该混合的组合物含有作为主组分的 Si、Al、N、O 和 Eu（它们是含有 Eu 的 β -赛隆的组成元素），并且包含不可避免的杂质，然后在氮气气氛中加热该生成的混合的组合物以合成含有 Eu 的 β -赛隆。

[0057] 然而如以上提到的加热温度不能统一地限定，因为它将根据该含有 Eu 的 β -赛隆的希望组成而不同，通常，在最低 1820°C 和最高 2200°C 的温度范围内能够获得稳定的绿色荧光物质。如果加热温度是最低 1820°C ，那么 Eu 能够进入到 β -赛隆晶体以生成具有足够的发光度的荧光物质。如果加热温度是最高 2200°C ，那么不需要通过使用极高的氮气压力来抑制 β -赛隆的分解，因此不需要任何特殊的设备，由于产业化原因这是可取的。

[0058] 原料可以是公开已知的那些，例如氮化硅 (Si_3N_4)、氮化铝 (AlN)、氧化硅 (SiO_2) 和 / 或氧化铝 (Al_2O_3)，Eu 化合物可以选自 Eu 的金属类、氧化物类、碳酸盐类、氮化物类和氮氧化物类。将这些混合以在反应后获得指定的 β -赛隆成分。

[0059] 在混合以上指出的起始原材料时，可以使用干混的方法、或在惰性溶剂（其基本上不与原料组分反应）中湿混接着去除该溶剂的方法。混合设备可以是 V-型混合器、摇动混合器、球磨机或振动磨碎机。

[0060] 将上述混合的原料粉末干燥（如果需要）之后，可以将其装进容器内，例如装进至少在接触该原料的表面包含氮化硼的坩埚内，然后在氮气气氛中加热以促进在原料粉末中的固溶反应，由此生成 β -赛隆。为了抑制在固溶反应中颗粒之间的烧结，应当将该混合的原料粉末尽可能松散得装进该容器内。确切地说，优选地，应当以 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 这样的堆密度将该混合的原料粉末装进该合成容器内。

[0061] 所合成的物质将是颗粒或块状的形式。可以使其进行破碎、粉化和 / 或分级相结合的处理以获得预定大小的粉末。为了被适宜地作用于 LED 的荧光物质, 粒度分布必须具有如以上设计的 D50 和 D10 值, 但是优选地, 最终粒度调整应当通过以下说明的晶体缺陷去除步骤来进行, 其中该过程应使 D50 大约为 $30\ \mu\text{m}$ 以下。

[0062] 作为具体处理的实例, 可以使用具有 $45\ \mu\text{m}$ 孔径的筛子将该合成的物质进行分级, 并且可以将通过筛子的粉末送到下一个过程, 或可以使用常见的粉碎机 (如球磨机、振动粉碎机或喷射式粉碎机) 将该合成的物质破碎成预定的粒度。在后一方法中, 过度的粉化不但会产生能够容易散射光的微粒, 而且还会在该颗粒表面产生晶体缺陷, 因此降低发光效率。根据本发明人的分析, 只通过用筛子分级而没有经过粉化过程获得的粉末和通过用喷射式粉碎机破碎至 D50 至少大约 $6\ \mu\text{m}$ 获得的粉末最后显示出高的发光效率。

[0063] 使由以上实例的方法合成的包括含有 Eu 的 β -赛隆的荧光物质进行第二过程, 该第二过程降低晶体缺陷并且减小通过 ESR 光谱测量的在 $g = 2.00 \pm 0.02$ 时的自旋密度。

[0064] 在第二步骤中, 优选的第一实施方案包括使在该第一步骤中合成的荧光物质粉末在氮气气氛中在最低 1450°C 和最高 1650°C 的温度范围内进行热处理。在最低 1450°C 的温度下, 该物质更容易扩散所以晶体缺陷的降低效果就更大, 并且如果该过程是在 1650°C 或更低的温度下, 能够阻止颗粒间的烧结, 因此阻止该二次颗粒变得太大并且阻止晶体缺陷浓度增加。优选地, 该热处理时间应当是在以上温度范围保持至少一个小时。通过保持至少一个小时, 能够获得足够的降低晶体缺陷的效果。

[0065] 根据本发明人的分析, 通过将氮气气氛的压力设置为接近大气压, 并且优选至少 1atm 至至多 3atm , 能够有效地降低晶体缺陷的浓度。

[0066] 作为降低晶体缺陷的第二步骤的优选第二实施方案, 以下方法也是有用的。

[0067] 使在该第一步骤中获得的包括含有 Eu 的 β -赛隆的荧光物质在真空中在最低 1200°C 和最高 1550°C 进行热处理, 然后进行酸处理。

[0068] 由于在这个步骤中的热处理, 通过 ESR 光谱测量的在 $g = 2.00 \pm 0.02$ 时的不成对电子的数量大大地降低。然而, 在这些条件下, 该 β -赛隆部分分解产生了 Si。因为硅吸收从紫外到可见光的宽波长范围内的光, 如果存在于荧光物质中, 它能够极大地降低发光度。因此, 通过酸处理的方式溶解并且除去由 β -赛隆的分解产生的 Si, 能够获得高发光度的荧光物质。

[0069] 在真空中的热处理降低晶体缺陷密度的理由被认为如下。在高温和低压下, β -赛隆变得热力学不稳定, 因此分解成 Si、 N_2 、AlN 和其多型体, 但是具有较高晶体缺陷浓度的 β -赛隆更容易分解。因此, 通过调整热处理温度和真空度, 可以选择性地只分解那些具有高的晶体缺陷浓度的部分, 由此降低了晶体缺陷密度。

[0070] 尽管适合的热处理温度将根据真空度而不同, 但优选地, 它应当是在最低 1200°C 和最高 1550°C 的温度范围内。在 1200°C 或更高时, β -赛隆的分解进行并且降低了晶体缺陷密度。在 1550°C 或更低时, 能够抑制 β -赛隆的急剧分解。

[0071] 作为降低晶体缺陷的第二步骤的优选第三实施方案, 以下方法也是有用的。

[0072] 使在该第一步骤中获得的包括含有 Eu 的 β -赛隆的荧光物质在具有除了氮之外的气体作为其主组分并且氮的分压为最高 10KPa 的惰性气氛中进行在最低 1300°C 和最高 1600°C 下的热处理, 然后进行酸处理。

[0073] 这个步骤的效果与上述在真空中热处理的步骤的效果是完全相同的,并且通过降低在热处理气氛中的氮的分压,增加晶体缺陷浓度并且导致不稳定的氮化物和氮氧化物相的分解。

[0074] 根据本发明人的分析,为了降低晶体缺陷密度,调整热处理条件以使加热之后 Si 的量在至少 1wt% 至至多 30wt% 的范围内是关键。

[0075] 通过使用公知的技术(如通过酸或碱溶解和去除)能够实现除去由 β -赛隆的热分解所产生的 Si。在它们之中,由氢氟酸和硝酸的混合物进行的溶解是优选的,因为能够快速除去 Si,并且能够除去倾向于作为 β -赛隆合成的副产物形成的 AlN 多形体。

[0076] 尽管在上述第一步骤中的加热之后冷却时,该第二步骤的热处理可以接着该第一步骤的热处理进行,但是调整至预定的粒度之后进行热处理是更有效的。这是因为,它不但能除去在烘焙过程中形成的晶体缺陷,而且能除去在破碎和粉化过程中形成的晶体缺陷。在该第二步骤的热处理过程中,颗粒之间的烧结根本没有进行,并且粒度大部分保持得像热处理之前,没有改变,所以不需要在热处理之后再行进行粒度调整。

[0077] < 发光器件 >

[0078] 在本实施方案中具有 β -赛隆作为主组分的荧光物质被用于发光器件,该发光器件具有光源和荧光物质,并且特别是该荧光物质具有发光性能,该发光性能是在以激发光源(含有至少 350nm 至至多 500nm 波长的紫外或可见光的形式)照射时产生光(具有至少 520nm 至至多 550nm 范围内的峰值波长)的性能,所以在和紫外 LED 或蓝色 LED 结合(如需要进一步和红色荧光物质和/或蓝色荧光物质结合)时它能够容易地得到白光。

[0079] 另外,因为在高温时 β -赛隆具有很少的发光度损失,所以使用这种物质的发光器件将具有很少的发光度损失或颜色偏移,甚至在暴露于高温时将不会劣化,此外在氧化气氛和水相环境中,在耐热性和长期稳定性方面是优异的,其结果是该发光器件也具有高的发光度和长寿命。

[0080] 本实施方案的发光器件是使用至少一个光源和荧光物质形成的,该荧光物质具有作为其主组分的本实施方案的 β -赛隆。本实施方案的发光器件包括 LED、荧光灯以及类似物。例如,能够通过如在日本专利申请公开号 H5-152609A,日本专利申请公开号 H7-99345A 和日本专利号 2927279 中描述的公知方法生产使用本实施方案的荧光物质的 LED。在这种情况下,发出至少 350nm 至至多 500nm 波长的光的紫外 LED 或蓝色 LED(更优选地,发出至少 440nm 至至多 480nm 波长的光的蓝色 LED)应当被用作该光源。这种发光器件的实例包括氮化物半导体(如 GaN 和 InGaN),其组成能够进行调整以形成发出预定波长的光的光源。

[0081] 除了简单地使用只具有本实施方案的荧光物质的上述发光器件之外,它能够与具有其他发光性能的荧光物质相结合以组成发出希望颜色的发光器件。特别是,在蓝色 LED 被用作该激发光源时,本实施方案的荧光物质能够与黄色荧光物质(具有在至少 575nm 至至多 590nm 范围内的发射峰)结合,由此生成具有宽范围色温的白光。这种荧光物质的实例是 Eu 在 α -赛隆中的固溶体。

[0082] 另外,通过进一步结合红色荧光物质(具有至少 600nm 至至多 700nm 的发射峰值波长),例如通过与 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 或类似物结合,实现了显色性和色彩再现性的改进,因此提供白色光源,该白色光源具有使其适合于各种类型的室内和室外照明的良好的显色性、使其适合于作为液晶显示器件的背光光源的良好的色彩再现性,而且在高温性能方面优异。

[0083] < 功能及效果 >

[0084] 以下,将再一次简要解释本实施方案的功能及效果。

[0085] 本实施方案的荧光物质具有作为其主组分的由通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 表示的含有 Eu 的 β -赛隆,其特征在于,在 25°C 下对应于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收,由电子自旋共振光谱测量的自旋密度是 $2.0 \times 10^{17}/\text{g}$ 以下。

[0086] 这种组成的荧光物质,在通过从紫外到可见光的宽的波长范围内的光激发时,以高效率发出具有主波长在至少 520nm 至至多 550nm 范围内的绿光,因此作为绿色荧光物质是优异的。为此原因,它适合于单独或与其他荧光物质相结合用在不同形式的发光器件中,特别是具有紫外 LED 或蓝色 LED 作为光源的白色 LED 中。

[0087] 另外,上述荧光物质优选地是这样的:主组分 β -赛隆具有至少 0.7608nm 至至多 0.7620nm 的晶格常数 a,至少 0.2908nm 至至多 0.2920nm 的晶格常数 c,并且至少 0.1 质量% 至至多 3 质量% 的 Eu 含量。

[0088] 随着 β -赛隆的晶体晶格尺寸变得更大,它能够更易于容纳 Eu,并且具体的是,在晶格常数 a 和 c 在以上指出的范围内时,它能够容易地包含足够的 Eu 以实现足够的发光度,因此是优选的。另外,如果 Eu 含量是在以上给出的范围内就能够实现适当的发光度。

[0089] 另外,上述的荧光物质应当是这样的:在通过粉末 x 射线衍射评价时,硅的 (111) 面的衍射线的强度至多是 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度的 1%,并且除了硅和 β -赛隆的那些衍射线强度之外的衍射线强度至多是 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度的 10%。

[0090] 因为硅吸收从紫外到可见光的宽的波长范围内的光并且将其转化为热,所以即使在荧光物质中微量存在也能够极大地妨碍发出荧光。相反地,如果硅的 (111) 面的衍射线强度在以上指出的范围内,荧光的发光度将增加。另外,如果除了硅和 β -赛隆的那些衍射线强度之外的衍射线强度在以上指出的范围内,那么意味着几乎不存在除了硅之外的杂质,因此同样增加荧光的发光度。

[0091] 另外,优选地,该荧光物质应当具有由激光衍射 / 散射测量的以下的粒度分布:体积累计 50% 直径 (D50) 是至少 $6 \mu\text{m}$, 10% 直径 (D10) 是至少 $4 \mu\text{m}$, 并且比表面积是至多 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0092] 在使用这种具有低含量的小颗粒的荧光物质组装 LED 时,能够抑制在含有该荧光物质的层中的光的强散射,因此提高该 LED 的发光效率(光提取效率)。另外,通过调整 D50 为 $30 \mu\text{m}$ 以下,能够将其更容易地均匀地混合到密封 LED 的树脂内,也减少了在 LED 内的颜色差异以及被照明的表面的颜色的不均匀性的起因。

[0093] 另外,本实施方案发光器件包括上述的荧光物质和光源。

[0094] 这样组成的发光器件使用具有 β -赛隆作为主组分的上述荧光物质,所以作为 β -赛隆的热稳定和化学稳定特性的反映,它具有的特性是即使在高温下使用时发光度也很少损失,并且具有很长的使用寿命。

[0095] 另外,上述发光器件优选包括除了上述荧光物质之外的另一种荧光物质,该另一种荧光物质具有至少 600nm 至至多 700nm 的峰值发射波长,并且能够使用发出紫外或可见光的光源作为上述光源。

[0096] 因此,在具有 β -赛隆作为其主组分的荧光物质的情况下,通过使用蓝色 LED(能够发出至少 440nm 至至多 480nm 波长的可见光)、或紫外 LED(能够发出至少 350nm 至至多

410nm 波长的紫外光) 作为该光源, 或通过将光源与具有 β -赛隆作为其主组分的荧光物质和如果需要的其他红色或蓝色荧光物质结合, 能够容易地生产该发光器件以产生白光。结果是, 这种发光器件适用于不同的用途, 例如用于显示装置(如液晶显示器)用的背光, 或如各种类型的室内和室外照明。

[0097] 另外, 根据本实施方案的生产荧光物质的方法可以包括第一步骤以及第二步骤, 该第一步骤生产含有 Eu 的 β -赛隆, 该第二步骤使它在氮气气氛中在最低 1450°C 和最高 1650°C 的温度范围内进行至少一个小时的热处理, 以由此降低晶体缺陷密度。

[0098] 另外, 根据本实施方案的生产荧光物质的方法可以包括第一步骤以及第二步骤, 该第一步骤生产含有 Eu 的 β -赛隆, 该第二步骤使它在真空中在最低 1200°C 和最高 1550°C 的温度范围内进行热处理, 并且进一步使它进行酸处理, 以由此降低晶体缺陷密度。

[0099] 另外, 根据本实施方案的生产荧光物质的方法可以包括第一步骤以及第二步骤, 该第一步骤生产含有 Eu 的 β -赛隆, 该第二步骤使它在具有除了氮之外的气体作为其主组分并且氮的分压为最高 10KPa 的惰性气氛中在最低 1300°C 和最高 1600°C 的温度范围内进行热处理, 并且进一步使它进行酸处理, 以由此降低晶体缺陷密度。

[0100] 以上所述的生产荧光物质的所有方法, 通过对由常规的已知生产方法获得的 Eu-激活的 β -赛隆进行简单的热处理和酸处理, 能够高度地可重现地生产如以上所述的在发光性能方面优异的荧光物质。

[0101] 尽管在上面已经描述了本发明的实施方案, 但这些只是本发明的各个可能方面的实例。除了描述的那些之外的多种不同组成能够同样优异地加以利用。

[0102] 实施例

[0103] 以下, 将参考附图解释本发明的多个实施方案。

[0104] (比较例 1)

[0105] 含有 Eu 的 β -赛隆的合成

[0106] 将 95.5 质量% 的来自 Ube Industries 的 α -氮化硅粉末(品级“SN-E10”, 氧含量为 1.2 质量%, β 相含量为 4.5 质量%)、3.3 质量% 的来自 Tokuyama 的氮化铝粉末(品级“F”, 氧含量为 0.9 质量%)、0.4 质量% 的来自 Taimei Chemicals 的氧化铝粉末(品级“TM-DAR”)以及 0.8 质量% 的来自 Shin-Etsu Chemical 的氧化铈粉末(品级“RU”)混合以获得 1Kg 的原料混合物。

[0107] 使用摇动混合器(Aichi Electric RM-10)将上述的原料混合物干混 60 分钟, 然后通过具有 150 μ m 孔径的不锈钢筛子, 以获得用于荧光物质合成的原料粉末。在将该原料粉末装进 100ml 的量筒并用其总体积除该粉末的质量以得到其密度时, 得到的密度是 0.4g/cm³。

[0108] 将 160g 的原料粉末装进有盖的圆筒形氮化硼容器(具有直径 10cm \times 高 10cm 的内部测得尺寸)(Denki Kagaku Kogyo, 品级“N-1”)内, 并且使用具有碳加热器的电炉使其在 0.9MPa 的加压氮气氛中在 1950°C 下进行 12 小时的热处理。生成产物是一种松散地聚集块的形式, 用戴着干净橡胶手套的人手操作时能够容易地将其粉碎。以这种方式轻微粉碎后, 将该粉末通过具有 45 μ m 孔径的筛子。这种操作的结果是获得了 150g 的合成粉末。

[0109] 将 50mg 如以上所述获得的合成粉末放进 ESR 样品管, 并且在室温下对其进行 ESR 测量。该测量使用 JEOL JE S-FE2XG E SR 光谱仪进行。另外, 测量的条件如下:

[0110] 磁场扫描范围 :3200-3400 高斯 (320-340mT)

[0111] 磁场调制 :100kHz, 5 高斯

[0112] 辐射微波 :10mW, 9.25GHz

[0113] 扫描时间 :240 秒

[0114] 数据点 :2048 点

[0115] 标准样品 :同时测量具有热分散的 Mn^{2+} 的 MgO 的样品。

[0116] 为了在电磁吸收谱中增强峰和谷,通常将 ESR 光谱作为一阶导数曲线来进行观察。因为该吸收与自旋的数量成比例,将该 ESR 吸收谱积分两次以将该导数曲线变为积分曲线,以确定与标准样品的面积比定量。

[0117] 通过对 0.5ml 的 1,1-二苯基-2-苦基肼 ($(C_6H_5)_2NNC_6H_2(N_2)_3$, 以下简称为“DPPH”) 的 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 苯溶液进行 ESR 测量,该 DPPH 具有已知的自旋数量 (3.0×10^{15} 自旋), 并且使用该标准样品与该 DPPH 溶液之间的峰面积比来确定在该标准样品中的自旋数量。

[0118] 发现比较例 1 对于吸收 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的自旋密度为 $3.0 \times 10^{17}/g$ 。

[0119] 将比较例 1 的合成粉末进行粉末 x 射线衍射 (XRD) (使用铜 $K\alpha$ 线), 并且在识别晶体相并且测量 β -赛隆的晶格常数时观察 β -赛隆的晶体相, 并且作为第二相, 在 $2\theta = 33-38^\circ$ 的附近观察到许多小的衍射线。在这些中, 即使最强的衍射线也具有相对于 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度为至多 1% 的强度。晶格常数是 $a = 0.7612\text{nm}$ 和 $c = 0.2912\text{nm}$ 。通过 ICP 发射光谱确定的 Eu 含量是 0.60 质量%, 并且通过激光散射由粒度分布测量确定的平均粒度是 $19 \mu\text{m}$ 。

[0120] 然后, 使用荧光分光光谱仪 (Hitachi High-Tech F4500) 进行激发 / 荧光光谱测量。图 1 示出了在比较例 1 中获得的荧光物质粉末的激发 / 荧光光谱的测量结果。通过从紫外到蓝光的宽范围波长使比较例 1 的荧光物质受到激发, 并且显示了具有 540nm 的峰值波长和 54nm 的半宽度的相当尖的荧光光谱。由在 450nm 激发的情况下的荧光光谱确定的 CIE 色度是在 $x = 0.337$ 和 $y = 0.635$ 的绿色。然后, 使用积分球测量比较例 1 的荧光物质的总光通量 (参考文献 :Kazuaki Ôkubo 等人, “NBS hyôjun keikôtai no ryôshi kôritsu no sokutei”, Journal of Illuminating Engineering Institute of Japan, 1999, 83 卷, 2 期, 87-93 页)。该激发光束是分光的 (spectralized) 氙灯光源。在用具有 405nm 波长的近-紫外光激发时, 吸收、内部量子效率和发光效率分别是 84%、42% 和 34%, 并且在用具有 450nm 波长的蓝光激发时, 它们分别是 82%、39% 和 28%。

[0121] (实施例 1)

[0122] 将 20g 比较例 1 的合成粉末装进有盖的圆筒形氮化硼容器 (具有直径 60cm × 高 40cm 的内部测得尺寸) (Denki Kagaku Kogyo, 品级 “N-1”) 内, 并且使其在具有碳加热器的电炉内在大气压下在氮气气氛中在 1600°C 下进行 8 小时的热处理。生成的粉末在烧结时没有发生收缩, 具有与加热之前大部分相同的性能并且全部通过具有 $45 \mu\text{m}$ 孔径的筛子。

[0123] (比较例 2)

[0124] 除在 9atm 的 N_2 气气氛中在 1950°C 下热处理 8 小时以外, 在与实施例 1 完全相同的条件下进行热处理。观察到生成粉末在烧结时在颗粒之间有一些收缩, 并且通过具有 $45 \mu\text{m}$ 孔径的筛子的通过率是大约 60%。

[0125] (比较例 3)

[0126] 除在 1Pa 的真空中在 1400°C 下热处理 8 小时以外,在与实施例 1 完全相同的条件下进行热处理。生成粉末的颜色从处理之前的绿色变成褐绿色。该生成粉末在烧结时没有收缩,并且全部通过具有 45 μm 孔径的筛子。XRD 测量的结果是,检测到微量的 Si。

[0127] (实施例 2)

[0128] 将在比较例 3 中获得的粉末在 50%氢氟酸和 70%硝酸的 1 : 1 酸混合液中进行处理。在处理过程中,该悬浮物从褐绿色变成亮绿色。将其漂洗并且干燥以获得荧光物质粉末。图 1 示出了在实施例 2 中获得的荧光物质粉末的激发 / 荧光光谱测量的结果。

[0129] (实施例 3)

[0130] 除在大气压下在氩气气氛中在 1450°C 下热处理 8 小时以外,在与实施例 1 完全相同的条件下进行热处理。所生成粉末的颜色从处理之前的绿色变成深绿色。所生成粉末在烧结时没有发生收缩,并且全部通过具有 45 μm 孔径的筛子。

[0131] 将以这种方法获得的粉末在 50%氢氟酸和 70%硝酸的 1 : 1 酸混合液中进行处理。将其漂洗并且干燥以获得荧光物质粉末。

[0132] (比较例 4)

[0133] 除原料不包含氧化铈粉末的事实以外,将具有 β - 赛隆作为主组分的粉末在与比较例 1 完全相同的条件下合成。

[0134] (比较例 5)

[0135] 将在比较例 2 中获得的粉末在与实施例 1 完全相同的条件下进行热处理,以获得粉末。

[0136] 表 1 示出了在 ESR 光谱中在室温下对于 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收的自旋密度、XRD 测量结果、由 ICP 发射光谱确定的 Eu 含量以及由粒度分析仪测量的平均粒度,表 2 示出了由荧光分光光谱仪测量的荧光性能,并且表 3 示出了实施例 1-3 和比较例 1-5 的粉末的量子效率的测量结果。

[0137] [表 1]

[0138]

	自旋密度(自旋/g)	XRD 测量			Eu 含量(质量%)	平均粒度(μm)
		类型	晶格常数 a (nm)	晶格常数 c (nm)		
(比较例 1)	3.0×10^{17}	β , AlN 多形体 (<1%)	0.7612	0.2912	0.60	19
(实施例 1)	1.4×10^{17}	β , AlN 多形体 (<1%)	0.7611	0.2913	0.60	19
(比较例 2)	3.2×10^{17}	β , AlN 多形体 (<1%)	0.7610	0.2912	0.58	26
(比较例 3)	8.8×10^{17}	β , AlN 多形体 (<1%), Si (6.5%)	0.7611	0.2912	0.65	18
(实施例 2)	8.7×10^{16}	β 单相	0.7612	0.2912	0.58	18
(实施例 3)	7.9×10^{16}	β 单相	0.7612	0.2912	0.52	18
(比较例 4)	6.5×10^{16}	β , AlN 多形体 (<1%)	0.7609	0.2910	ND	10
(比较例 5)	1.2×10^{16}	β 单相	0.7609	0.2909	ND	11

[0139] *AlN 多形体和 Si 之后的圆括号内的数字表示相对于 β -赛隆的 (101) 面的衍射线强度而言的最强衍射线的强度比例。

[0140] [表 2]

[0141]

	相对峰强度 (%)	峰值波长 (nm)	半宽度 (nm)	CIE1931 色度 x	CIE1931 色度 y
(比较例 1)	100	540	54	0.337	0.635
(实施例 1)	130	541	54	0.341	0.631
(比较例 2)	90	541	54	0.344	0.629
(比较例 3)	10	537	57	0.302	0.582
(实施例 2)	150	542	55	0.347	0.628
(实施例 3)	160	543	54	0.350	0.625
(比较例 4)	无荧光发射				
(比较例 5)	无荧光发射				

[0142] [表 3]

[0143]

	激发 405nm			激发 450nm		
	吸收 (%)	内部量子效率 (%)	发光效率 (%)	吸收 (%)	内部量子效率 (%)	发光效率 (%)
(比较例 1)	84	42	34	72	39	28
(实施例 1)	83	59	49	73	57	42
(比较例 2)	84	37	31	72	36	26
(比较例 3)	91	3	3	90	2	2
(实施例 2)	84	71	60	73	69	50
(实施例 3)	85	77	65	75	70	53

[0144] 在使通过常规的方法(比较例 1)合成的荧光物质在低于该合成温度 350°C 的温度下进行进一步的热处理(实施例 1)时,自旋密度降低而晶体相、晶格尺寸、Eu 含量以及颗粒尺寸和形状没有任何变化。随着由晶格缺陷引起的自旋密度的降低,内部量子效率增加,并且发光效率提高。

[0145] 在使比较例 1 的荧光物质在 1950°C 的合成温度下进行热处理(比较例 2)时,晶体相、晶格尺寸和 Eu 含量没有明确变化,但是晶粒生长和颗粒之间的烧结(二次颗粒的粗大化)进行。在这种热处理的情况下,自旋密度大部分保持不变,但是没有观察到发光效率的提高。

[0146] 在使比较例 1 的荧光物质在 1400°C 下进行热处理(比较例 3)时, β -赛隆的部分分解产生了少量的 Si。因为这种 Si 在很宽的波长范围中吸收可见光(而不发射),所以发

光效率非常低。然而,通过热处理降低了自旋密度并且通过酸处理溶解和除去 Si (实施例 2),其结果是显著增加了内部量子效率并且与比较例 1 的荧光物质相比提高了发光效率。此时,在发光 (emit) 颜色和如图 1 所示的发射光谱的形状中未观察到变化。

[0147] 在使比较例 1 的荧光物质在大气压下在氩气气氛中在 1450℃ 下进行热处理时,产生了与比较例 3 一样的少量的 Si,但是通过进一步的酸处理 (实施例 3) 溶解和除去了这种 Si,其结果是,与实施例 2 一样,显著增加了内部量子效率,并且提高了发光效率。在真空中和在氩气气氛中的热处理显示出相似的表现。换言之,这两者都证明了在氮的低分压条件下的热处理对提高性能是有效的。

[0148] 比较例 4 的不含 Eu 的合成粉末具有比在相同条件下合成的比较例 1 更低的自旋密度,表明 Eu 在 β -赛隆中的固溶体本身形成了新的晶体缺陷。然而,在这种情况下,尽管自旋密度低,由于没有形成发光中心的 Eu^{2+} ,所以不发生荧光发射。另外,即使没有 Eu 时,因为在真空热处理之后降低了自旋密度 (比较例 5),所以这种处理对与 Eu 的固溶体无关的晶体缺陷的降低是有效的。

[0149] 根据图 1 的激发 / 荧光光谱,能够使具有 β -赛隆作为主组分的荧光物质使用紫外 LED 或蓝色 LED 发出的具有 350-500nm 波长的光作为激发光束发出强绿光。因此,使用蓝色或紫外发光二极管作为上述实施例的荧光物质的激发光源,或使用与发出其他颜色的其他荧光物质相结合的其他实施例的荧光物质能够获得具有良好发射性能的白色 LED。

[0150] (实施例 4)

[0151] 将实施例 2 中获得的荧光物质和具有组成为 $\text{Ca}_{0.66}\text{Eu}_{0.04}\text{Si}_{9.9}\text{Al}_{2.1}\text{O}_{0.7}\text{N}_{15.3}$ 的 Ca- α -赛隆:Eu 荧光物质 (发射峰值波长:585nm,在 450nm 激发时的发光效率:60%) 分别用硅烷偶联剂 (Shin-Etsu Silicone KBE402) 处理。将用硅烷偶联剂处理的这两种荧光物质以多种比例捏合至环氧树脂 (Sanyu RecNLD-SL-2101) 中,灌装进发射波长 450nm 的蓝色 LED 器件内,进行真空除气并且热固化以生产实施例 4 的表面贴装 LED (发光器件)。

[0152] (比较例 6)

[0153] 另外,用比较例 1 的荧光物质替换在实施例 4 的发光器件中的实施例 2 的荧光物质,以生产比较例 6 的白色发光器件。

[0154] 将实施例 4 和比较例 6 的发光器件在相同的通电条件下照亮,并且用照度计测量在同一条件下它们的中心照度和色度 (CIE1931)。在将该中心照度与具有 (0.31,0.32) 的色度坐标 (x, y) 的白色发光器件相比较时,发现实施例 4 的发光器件比较例 6 的发光器件亮 1.5 倍。

[0155] (实施例 5)

[0156] 采用与实施例 4 相同的方法,使用实施例 2 中获得的荧光物质和具有组成为 $\text{Ca}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{AlSiN}_3$ 的红色荧光物质 (发射峰值波长:650nm,在 450nm 激发时的发光效率:70%) 制备实施例 5 的白色发光器件,该白色发光器件具有 (0.31,0.32) 的色度坐标 (x, y)。实施例 5 的发光器件与实施例 4 和比较例 6 的发光器件相比具有优异的显色性。

[0157] (实施例 6-8)

[0158] 将 95.4 质量%的来自 Ube Industries 的 α -氮化硅粉末 (品级“SN-E10”,氧含量为 1.2 质量%, β 相含量为 4.5 质量%)、3.3 质量%的来自 Tokuyama 的氮化铝粉末 (品级“E”,氧含量为 0.8 质量%)、0.7 质量%的来自 Taimei Chemicals 的氧化铝粉末 (品级

“TM-DAR”)与 0.8 质量%的来自 Shin-Etsu Chemical 的氧化铈粉末 (品级“RU”)进行混合,以获得 1Kg 的原料混合物。

[0159] 使用 V- 型混合器将上述原料混合物干混 30 分钟,并且全部通过 150 μm 孔径的筛子。将 900g 装进有盖的圆筒形氮化硼容器 (具有直径 16cm \times 高 16cm 的内部测得尺寸) (Denki KagakuKogyo, 品级“N-1”)内,并且使用具有碳加热器的电炉使其在 0.9MPa 的加压氮气气氛中在 2000 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 15 小时的热处理。所生成的产物是松散聚集块的形式,用戴着干净橡胶手套的人手操作时,能够容易地将其粉碎。以这种方式稍微的粉碎后,将该粉末通过具有 150 μm 孔径的筛子筛选。这种操作的结果是获得了大约 880g 的合成粉末。

[0160] 另外,用超声喷射式粉碎机 (Nippon Pneumatic PJM-80SP) 将以上提到的合成粉末破碎以获得实施例 6-8 的粉碎的粉末。这种粉碎机能够通过供给样品到粉碎室的速度和粉碎气压来控制被粉碎的粉末的粒度。该粉碎的粉末的粉碎条件和粒度分布如表 4 所示。

[0161] [表 4]

[0162]

	粉碎条件		粒度分布 (μm)		
	样品供给 速率 (g/h)	粉碎气压 (MPa)	D10	D50	D90
(实施例 6)	3000	0.2	4.9	11.2	23.2
(实施例 7)	480	0.5	4.3	8.0	12.2
(实施例 8)	250	0.6	2.8	5.1	9.8

[0163] 如实施例 3 一样,使以上所述的粉碎的粉末在大气压下在氩气氛中进行热处理并且进行氢氟酸和硝酸的酸混合液的处理。在室温下在 $g = 2.00 \pm 0.02$ 的吸收处的 ESR 光谱的自旋密度都小于 $1 \times 10^{17}/\text{g}$, 并且 XRD 测试发现该晶体相都是 β -赛隆单相,具有 0.7610nm 的晶格常数 a 和 0.2913nm 的晶格常数 c。由粒度分析仪测量的粒度分布以及由气体吸附和 BET 多点分析测量的比表面积如表 5 所示,并且由 450nm 波长的蓝光激发时的荧光性能如表 6 所示。

[0164] [表 5]

[0165]

	比表面积(m ² /g)	粒度分布(μm)		
		D10	D50	D90
(实施例 6)	0.28	5.2	11.7	24.0
(实施例 7)	0.45	4.6	8.2	12.8
(实施例 8)	0.76	3.0	5.2	10.0

[0166] [表 6]

[0167]

	相对峰强度(%)	半宽度(nm)	CIE1931 色度		吸收(%)	内部量子效率(%)	发光效率(%)
			x	y			
(实施例 6)	167	55	0.352	0.625	69	77	53
(实施例 7)	150	55	0.345	0.628	65	78	51
(实施例 8)	126	55	0.338	0.630	49	80	39

[0168] 在实施例 6 的极其弱的粉碎条件下,二次颗粒被简单地分离成一次颗粒,并且没有发生这些一次颗粒的破坏。因此,尽管与未破碎的荧光物质(例如,实施例 3)相比该平均粒度可能小,但它实现了大约相同水平的荧光。在进一步增强该粉碎条件时,降低了该荧光物质的粒度,因此降低了发光效率,特别是吸收率。

[0169] (实施例 9 和 10)

[0170] 通过湿沉降对实施例 6 和实施例 8 的荧光物质进行微粒子去除(对应于实施例 9 和实施例 10)。将 10g 该荧光物质粉末良好地分散在 500ml 蒸馏水中,向其中加入六甲基磷酸钠作为分散剂,此后,将产物转移到内部直径 80mm 和高度 140mm 的容器中,在实施例 9 的情况下保持 12 分钟并且在实施例 10 的情况下保持 80 分钟,然后从表面除去 90mm 的上层液体。再一次进行加入六甲基磷酸钠的水溶液、分散、保持预定的时间、并且除去上层液体的过程,直到上层液体变得透明。然后,将沉淀剂过滤并充分漂洗以除去分散剂,并且进行干燥以获得去除了微粒子的荧光物质粉末。由 ICP 发射光谱确定的 Eu 含量、由粒度分析仪测量的粒度分布以及由气体吸附测量和由 BET 多点分析确定的比表面积如表 7 所示,并且由 450nm 波长的蓝光激发时的荧光性能如表 8 所示。

[0171] [表 7]

[0172]

	比表面积 (m ² /g)	粒度分布(μm)		
		D10	D50	D90
(实施例9)	0.24	8.4	15.0	26.4
(实施例10)	0.40	4.4	7.2	11.8

[0173] [表 8]

[0174]

	相对峰 强度 (%)	半宽度 (nm)	CIE1931色度		吸收 (%)	内部量子 效率 (%)	发光效 率 (%)
			x	y			
(实施例9)	190	55	0.357	0.623	72	80	58
(实施例10)	154	55	0.348	0.626	60	82	49

[0175] 如表 7 和表 8 所示,从该荧光物质粉末中去除微粒子后,提高了荧光性能。

[0176] 以上已经结合实施例解释了本发明。这些实施例仅是具体的可行性的范例,并且本领域的普通技术人员将认识到各种改变是可能的,而本发明也包括此类改变。

[0177] 工业实用性

[0178] 根据本发明的具有 β-赛隆作为其主组分的荧光物质在通过从紫外到蓝光的宽范围波长的光激发时,发出非常亮的绿光,因此适合于用作具有蓝光或紫外光作为光源的白色 LED 中的荧光物质,它能够适合于用在照明设备和图像显示设备中。

[0179] 此外,因为本发明的荧光物质具有在高温下很小的发光度损失和优异的耐热性以及耐湿性,在应用于以上提到的照明设备和图像显示设备的领域时,由环境温度变化引起的亮度和发光颜色的变化很小,并且它们在长期稳定性方面能够提供优异的性能。

[0180] 此外,根据本发明的生产荧光物质的方法能够稳定地提供具有上述性能的荧光物质,并且因此对工业是有用的。

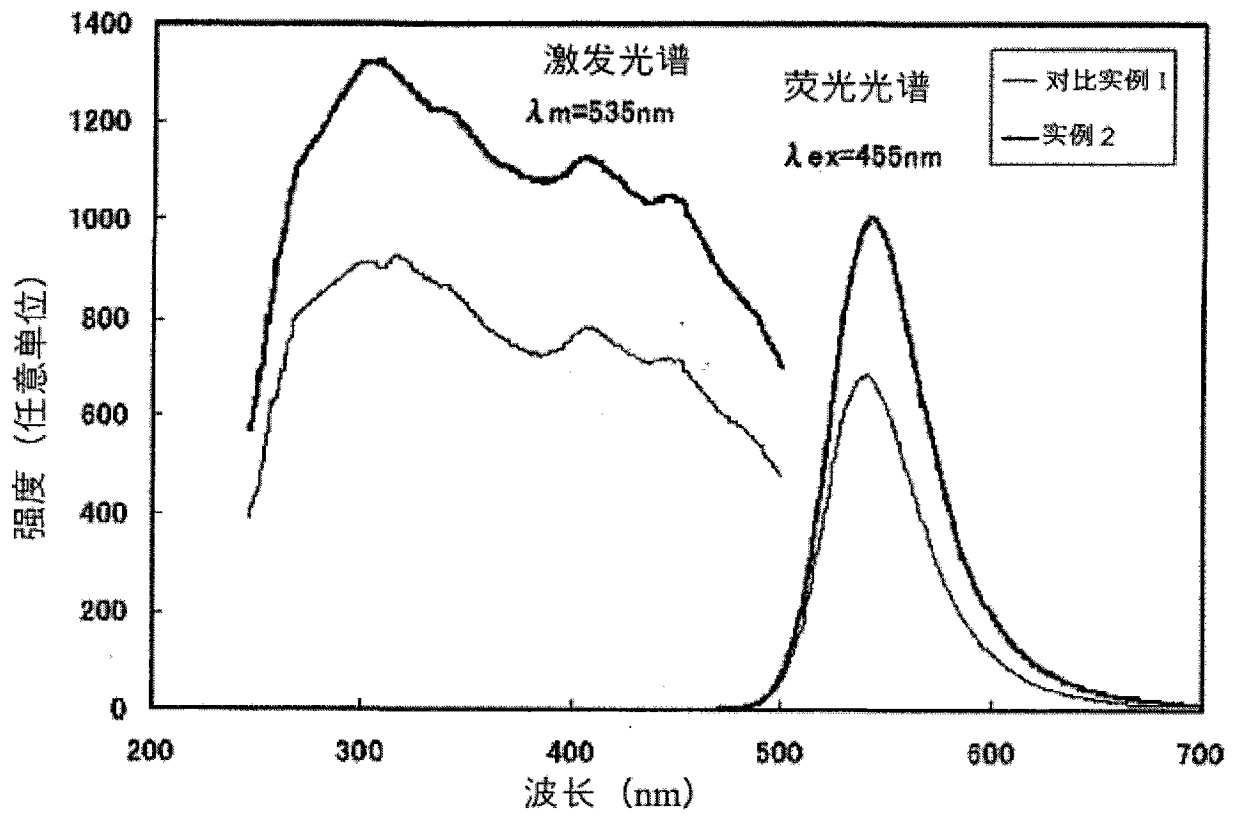


图 1