

[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 200580033438.9

[51] Int. Cl.

C01B 21/082 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

C09K 11/80 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月12日

[11] 公开号 CN 101035740A

[22] 申请日 2005.6.14

[21] 申请号 200580033438.9

[30] 优先权

[32] 2004.7.30 [33] JP [31] 224812/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/011198 2005.6.14

[87] 国际公布 WO2006/011317 日 2006.2.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.30

[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

共同申请人 电气化学工业株式会社

[72] 发明人 三友护 广崎尚登 江本秀幸

伊吹山正浩

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

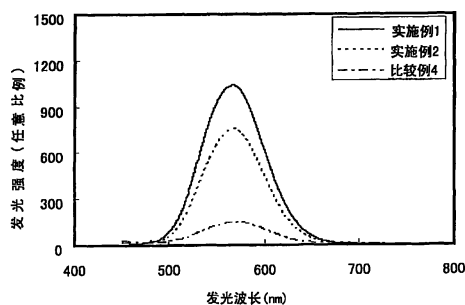
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

[54] 发明名称

α 型塞隆粉末及其制造方法

[57] 摘要

将由氮化硅、氮化铝、含 M1 的化合物、含 M2 的化合物以及根据需要可选择加入的氧化铝所组成的混合粉末填充到容器中，使其堆积密度不超过 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，通过在氮气气氛中于 $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ 的加热处理来合成下述通式： $(\text{M}1)_x(\text{M}2)_y(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ （其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系金属（La 和 Ce 除外）中的 1 种以上的元素，M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上的元素， $0.3 < X + Y < 1.5$ ，且 $0 < Y < 0.7$ ）所示的 α 型塞隆，对该 α 型塞隆进行粉碎处理以制造 α 型塞隆粉末。制得的 α 型塞隆粉末可以用于以蓝色 LED 或紫外 LED 作为光源的白色 LED 的荧光体材料。



1. 一种 α 型塞隆粉末的制造方法, 所述 α 型塞隆以下列通式表示:
 $(M1)_x (M2)_y (Si, Al)_{12} (O, N)_{16}$, 其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和除 La 和 Ce 之外的镧系金属中的 1 种以上的元素, M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上的元素, $0.3 < X+Y < 1.5$, 且 $0 < Y < 0.7$, 所述制造方法的特征在于:

将由 (a) 氮化硅、(b) 氮化铝、(c) 含 M1 的化合物、(d) 含 M2 的化合物以及根据需要可选择加入的 (e) 氧化铝所组成的混合粉末填充到容器中, 使其堆积密度不超过 1.5g/cm^3 ;

通过在氮气气氛中于 $1600\sim 2000^\circ\text{C}$ 下的加热处理得到 α 型塞隆;

对经过所述加热处理得到的 α 型塞隆进行粉碎处理以制成 α 型塞隆粉末;

由所述粉碎处理得到的 α 型塞隆粉末的平均粒径为 $1\ \mu\text{m}$ 以上, 且所有 α 型塞隆粉末的 90 体积% 具有 $15\ \mu\text{m}$ 以下的粒径。

2. 权利要求 1 记载的 α 型塞隆粉末的制造方法, 其特征在于: 所述混合粉末中的 M1 为 Ca, 且 $0.01 < Y/(X+Y) < 0.7$ 。

3. 权利要求 1 或 2 记载的 α 型塞隆粉末的制造方法, 其特征在于: 所述容器的至少与所述混合粉末接触的部分由氮化硼构成。

4. 一种 α 型塞隆粉末, 其特征在于: 其是采用权利要求 1~3 中任一项记载的 α 型塞隆粉末的制造方法制造的。

5. 权利要求 4 记载的 α 型塞隆粉末, 其特征在于: 所述 α 型塞隆粉末的平均粒径为 $2\sim 7\ \mu\text{m}$, 所有 α 型塞隆粉末的 80 体积% 在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的粒径范围。

α 型塞隆粉末及其制造方法

技术领域

本发明涉及 α 型塞隆粉末及其制造方法，该 α 型塞隆粉末可用于以蓝色发光二极管或紫外发光二极管作为光源的白色发光二极管的荧光体等。

背景技术

作为 α 型氮化硅的固溶体的 α 型塞隆 (α -sialon) ($\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$) 由于硬度高而耐磨损性优良、高温强度和耐氧化性优良，因而用于滑动部件和高温结构部件等用途中。

该 α 型塞隆具有如下的结构：由特定元素 (Ca 以及 Li、Mg、Y 或除了 La 和 Ce 以外的镧系金属) 插入并固溶在晶格间，为了保持电中性， $\text{Si}-\text{N}$ 键部分地被 $\text{Al}-\text{N}$ 键置换 (一部分还可以被 $\text{Al}-\text{O}$ 键置换)。近年来发现，通过适宜选择这种插入并固溶的元素，可使其表现出对白色发光二极管 (以下简称为白色 LED) 有用的荧光特性，关于其实际应用的研究工作正在进行中 (参照下述文献 1~6)。

以往的 α 型塞隆用于滑动部件和结构部件等中，因而是作为致密的烧结体而制造出来的。这时，在氮气气氛中，采用常压烧结、气压烧结、热压烧结等方法对由氮化硅 (Si_3N_4)、氮化铝 (AlN) 和固溶元素的氧化物等组成的混合粉末同时进行固溶体的生成和致密化。这是为了在烧结的过程中，在借助氮化硅和氮化铝的表面氧化物层与固溶元素的氧化物生成的液相进行致密化的同时，在烧结的后期，通过液相在晶粒内部固溶而避免玻璃相残留在晶粒边界。

当将 α 型塞隆粉末作为起始原料时，即使在其分解温度接近的温度下进行烧结也不会致密化，因而必须有用于生成液相的助剂，结果其

以晶粒边界玻璃相残留下来。这种晶粒边界玻璃相由于对机械性能不理想等原因，因此在 α 型塞隆用于滑动部件和结构部件等的用途中，几乎不使用 α 型塞隆粉末作为起始原料。

另一方面，白色LED用荧光体是以亚微米~微米级的颗粒分散在环氧树脂等密封材料中来使用的，但是鉴于上述原因，目前的状况是 α 型塞隆粉末并没有在市场上销售。

作为 α 型塞隆粉末的代表性的合成方法，可以列举在氮气气氛中，在碳存在下，对氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)和在晶格内固溶的金属氧化物等的混合粉末进行加热处理的还原氮化法(参见下述文献7~9)。

文献1: 特开2002-363554公报

文献2: 特开2003-336059公报

文献3: 特开2003-124527公报

文献4: 特开2003-206418公报

文献5: 特开2004-67837公报

文献6: J.W.H. van krebel, "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", TU Eindhoven, The Netherlands, pp.145-161(1998)

文献7: M.Mitomo et al., "Preparation of α -SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation", Ceram.Int., Vol.14, pp.43-48(1988)

文献8: J.W.T. van Rutten et al., "Carbothermal Preparation of Ca- α -SiAlON", J.Eur. Ceram. Soc., Vol.15, pp.599-604(1995)

文献9: K.Komeya et al., "Hollow beads Composed of Nanosize Ca α -SiAlON Grains", J.Am.Ceram. Soc., Vol.83, pp.995-997(2000)

上述方法的特点是，原料粉末廉价，并且可以在1500℃左右的较低温度下合成，但是在合成过程中，在经过多种中间产物的同时，产生SiO和CO等气体成分，因此难以得到单相的产物，难以严格地控制组成和控制粒度。

通过高温下烧成氮化硅、氮化铝和在晶格内固溶的元素的氧化物等的混合物，并粉碎得到的 α 型塞隆烧结体，也可以得到 α 型塞隆粉末。

在以往的 α 型塞隆粉末的制造方法中，为了通过烧成过程中的液相烧结使得粒子间的结合变得牢固，得到所需粒度的粉末，需要在严酷的条件下进行粉碎处理。问题在于，粉碎处理条件越严酷，则杂质混入的机会越多，同时在各个粒子表面引入缺陷。

采用以往的 α 型塞隆粉末的制造方法得到的 α 型塞隆粉末在用作荧光体时，因为是粒子表面部分主要响应激发光，所以存在的问题是：因粉碎处理引入的表面缺陷会对荧光特性产生较大的影响，使得发光特性变差。

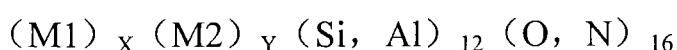
发明内容

鉴于上述的问题，本发明旨在提供一种成为以蓝色发光二极管（以下简称蓝色LED）或紫外发光二极管（以下简称紫外LED）作为光源的白色LED的荧光体材料的 α 型塞隆粉末以及重现性良好、稳定且大量地制造该 α 型塞隆粉末的方法。

本发明者等对可以用于以蓝色LED或紫外LED作为光源的白色LED的荧光体的 α 型塞隆粉末的制造进行了实验性的研究。结果发现，通过在特定的状态下填充规定的原料混合粉末，然后在特定条件下进行加热并粉碎处理为特定粒度，可以容易地得到由发光特性优良的 α 型塞隆粉末获得的荧光体，而且在制造时，在特定材质的坩锅内进行时可以更容易地得到由 α 型塞隆粉末获得的荧光体，由此完成了本发明。

在以下的内容中，将原料粉末的重量除以该原料粉末所占的体积得到的密度称为堆积密度，当包含有在合成的前阶段消失的粘合剂和成孔材料时不将他们计算在内。

为了实现上述目的，本发明涉及一种 α 型塞隆粉末的制造方法，所述 α 型塞隆以下列通式表示：



(其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系金属 (La 和 Ce 除外) 中的 1 种以上的元素, M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上的元素, $0.3 < X + Y < 1.5$, 且 $0 < Y < 0.7$), 所述制造方法的特征在于: 将由 (a) 氮化硅、(b) 氮化铝、(c) 含 M1 的化合物、(d) 含 M2 的化合物以及根据需要可选择加入的 (e) 氧化铝所组成的混合粉末填充到容器中, 使其堆积密度不超过 1.5g/cm^3 , 通过在氮气气氛中于 $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ 下的加热处理得到 α 型塞隆, 对经过加热处理得到的 α 型塞隆进行粉碎处理以制成 α 型塞隆粉末, 由粉碎处理得到的 α 型塞隆粉末的平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以上, 且所有 α 型塞隆粉末的 90 体积% 具有 $15 \mu\text{m}$ 以下的粒径。

上述制造方法中, 优选的是: 混合粉末中的 M1 为 Ca, 且 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.7$ 。容器优选的是: 至少与混合粉末接触的部分由氮化硼构成。

根据上述制造方法, 可以稳定且大量地制造具有适合于白色 LED 用的荧光体的组成和粒度的 α 型塞隆粉末。由此制造的 α 型塞隆粉末是通过温和的粉碎处理加工条件而制成粉末。因此, 不会引入因加工应变 (working strain) 而产生的表面缺陷, 所以发光特性优良。

本发明的 α 型塞隆粉末的特征在于, 其是采用上述制造方法得到的 α 型塞隆粉末。该 α 型塞隆粉末优选为: 平均粒径为 $2 \sim 7 \mu\text{m}$, 且所有 α 型塞隆粉末的 80 体积% 在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的粒径范围。根据这种构成, 可以在温和的粉碎处理加工条件下得到 α 型塞隆粉末。该 α 型塞隆粉末没有表面缺陷, 可以成为下述荧光体, 即可以由蓝色 LED 或紫外光 LED 的激发而在其峰值波长发出黄色光。

附图说明

图 1 是表示实施例 1 和比较例 4 的 α 型塞隆粉末的粒度分布的图表。

图 2 是实施例 1、2 和比较例 4 中的 α 型塞隆粉末的激发光谱图。

图 3 是实施例 1、2 和比较例 4 中的 α 型塞隆粉末的由外部激发光

引起的发光光谱图。

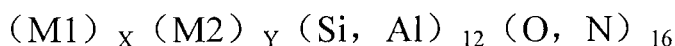
具体实施方式

基于以下的详细说明以及表示本发明的几个实施方式的附图，可以更好地理解本发明。另外，附图中所示的各实施例不构成对本发明的特定和限定，仅仅是为了容易地说明和理解本发明。

下面参照附图，对本发明的实施方式进行详细的说明。

首先，对本发明的 α 型塞隆粉末的制造方法进行说明。

本发明的 α 型塞隆如下述通式所示：



(其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系金属 (La 和 Ce 除外) 中的 1 种以上的元素，M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上的元素， $0.3 < X + Y < 1.5$ ，且 $0 < Y < 0.7$)，

进而可以通过加热处理由 (a) 氮化硅 (Si_3N_4)、(b) 氮化铝 (AlN)、(c) 含 M1 的化合物、(d) 含 M2 的化合物以及根据需要可选择加入的 (e) 氧化铝所组成的混合粉末而得到。通过粉碎处理如上所述得到的 α 型塞隆，可以制得 α 型塞隆粉末。

上述 α 型塞隆的通式中，M1 表示在 α 型塞隆的晶格内固溶的元素。作为这种元素，已知的有 Li、Ca、Mg、Y 和镧系元素 (La 和 Ce 除外)。根据本发明者等的研究，当选择 Ca 作为 M1 时，作为上述 α 型塞隆的通式的组成，优选 $0.01 < Y / (X + Y) < 0.7$ 。

优选上述组成的原因在于：这样可以使 α 型塞隆的晶体构造稳定化，难以引起向 β' 相的转移，容易得到 α 型塞隆单相的材料。因此，推测在制造 α 型塞隆时，通过使 Ca 与成为后述的发光中心的元素同时固溶，可以得到特别是发光特性良好的材料。关于 La 和 Ce，已知其不能单独固溶，而与其他元素一起添加时可微量固溶。

上述 α 型塞隆的通式中，关于第二金属 (M2)，为了使其形成发光中心，发挥荧光特性，选择镧系金属。特别是从荧光特性优良的角度出

发，优选选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上的金属。

按照得到所需组成的 α 型塞隆的比例混合上述原料，使其保持粉末状或者将其制成颗粒状或成形物的形态，填充到至少该原料所接触的面是由氮化硼构成的坩锅等容器内。

然后，将填充了上述原料的容器以原料堆积密度不超过 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的填充状态，在氮气气氛中于 $1600\sim 2000^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行规定时间的加热处理。通过该加热处理，进行原料的固溶反应，合成 α 型塞隆。

作为上述原料的各材料优选是高纯度、并且富有反应性的粉末状。由于在作为非氧化物原料的氮化硅粉末和氮化铝粉末的颗粒表面上不可避免地存在氧化物，因此在确定原料配比组成时必须考虑到这一点。氮化硅粉末存在 α 型和 β 型这两种晶系，可以是任何一种，也可以由两者混合而成。

进而，关于含 M1 的化合物、含 M2 的化合物，可以使用 M1 和 M2 的氧化物或氮化物。也可以使用可通过热分解使得 M1 和 M2 的氧化物、氮化物、氧氮化物中任一种残留下来的材料。对于根据需要添加的材料即氧化铝，优选是高纯度、并且富有反应性的粉末状。

在本发明中，是按照所需比例混合上述原料后制成原料粉末，但要是通过 1600°C 以上的加热处理就可迅速反应生成 α 型塞隆即可，因此没有必要所有的原料都为粉末状。

将上述原料粉末填充到容器内时，以粉末状、颗粒状或它们的成形物中的任一种形态填充均可，最重要的是要使其堆积密度在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。堆积密度是原料粉末的重量除以该原料粉末所占的体积得到的密度，当包含在合成的前阶段消失的粘合剂和成孔材料时不将它们计算在内。使填充到容器内的原料的堆积密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的原因是：可通过反应中过渡生成的液相抑制烧结的进行。若堆积密度大于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，则会由于高温加热处理而进行伴有明显收缩的烧结，不仅使得之后的粉碎处理条件变得严苛，而且粉碎处理对颗粒表面的损伤大，会对作为荧光体的发光特性产生不良影响，因此不优选。

作为上述容器，使用至少该原料所接触的面是由氮化硼构成的坩锅等容器的原因是：氮化硼不会与作为 α 型塞隆的主原料粉末的氮化硅和氮化铝反应，以及不会与其反应产物的 α 型塞隆反应，而且在直到2000℃的合成温度和氮气气氛下不分解也不熔融，能够稳定地存在。因此，容器上只要仅仅原料粉末所接触的部分为氮化硼即可，其它部分没有必要是氮化硼。也可以使用例如在碳等其它材料的容器内表面上涂覆了规定厚度的氮化硼的容器。

另一方面，若使用高温烧成用的代表性材料即碳作为坩锅，则原料的氮化硅与碳反应，生成热力学稳定的碳化硅(SiC)，因而不优选。其它坩锅材料如氧化铝或氧化镁(MgO)、氮化硅、钼(Mo)或钨(W)等高熔点金属要与原料粉末反应，引起 α 型塞隆的组成偏差或组成不均，或作为杂质混入，对 α 型塞隆中的发光特性产生不良影响，因此不优选。

从 α 型塞隆的合成反应的角度出发，只要在通常的氮气气氛中，则上述容器的盖子不是必需的。但是，为了防止炉内的绝热材料等异物的混入，优选使用盖子。对于盖子和容器外表面的材质，只要在合成条件的温度下不与气氛气体反应，则不论什么材质均可。

若上述加热处理温度低于1600℃，则未反应物大量残留，若超过2000℃，则不仅会引起颗粒间的烧结，而且氮化硅原料或 α 型塞隆以及氮化硼容器也进行热分解，因此不优选。合成温度的优选范围是1650~1850℃。

作为上述加热处理的加热时间，优选范围是1~20小时左右。若加热时间不足1小时，则未反应物容易残留，所以不优选。若加热时间超过20小时，则颗粒间的烧结过度地进行，而且成本提高，因此不优选。

关于上述加热处理时的气氛，若不足1800℃则常压的氮气即可。若在1800℃以上，为了抑制氮化硅原料和 α 型塞隆的热分解，优选较高的氮气压。当氮气压超过1MPa时，合成炉必须耗费巨大的费用，因此优选选择1MPa以下的氮气。

对由此合成的 α 型塞隆进行粉碎处理,可以制造 α 型塞隆粉末。由于上述合成后的 α 型塞隆是块状的,因此组合碎解处理、粉碎处理、分级处理等各处理工序使该块状的 α 型塞隆成为规定粒径的 α 型塞隆粉末。由此制得的 α 型塞隆粉末可以用于各种用途。

作为上述 α 型塞隆粉末的粒径,根据发明者等的研究结果,为了用作白色LED用的荧光体,优选下述的特定粒度: α 型塞隆粉末的平均粒径为 $1\sim 10\mu\text{m}$,且所有 α 型塞隆粉末的90体积%为 $15\mu\text{m}$ 以下。若所有 α 型塞隆粉末的90体积%超过 $15\mu\text{m}$,则在环氧树脂等密封材料的分散工序中容易引起沉降,难以均匀分散,因而不优选。若 α 型塞隆粉末的平均粒径小于 $1\mu\text{m}$,则晶体破坏了的颗粒的比例必然提高,产生发光特性变差、引起二次凝聚等、操作性变差等不适宜的情况,所以不优选。

为了使密封于树脂中的荧光体高效率地转换蓝色LED和紫外LED的光,必须使荧光体的粒径为微米级,并使粒度均匀的颗粒在密封树脂中均匀分散。为此,优选的是: α 型塞隆粉末的平均粒径为 $2\sim 7\mu\text{m}$,且所有 α 型塞隆粉末的80体积%为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的范围内。

另外,关于前述碎解和粉碎处理,前述 α 型塞隆块状物的易粉碎性优良,用研钵等就可以容易地粉碎,当然球磨机、振动磨机等普通的粉碎机也可以使用。

下面根据实施例对本发明进行更详细的说明。

实施例1

实施例1中,作为原料粉末,使用(a)氮化硅粉末(宇部兴产制造,E10级)、(b)氮化铝粉末(Tokuyama制造,F级)、(c)碳酸钙粉末(关东化学制造,特级试剂)、(d)氧化铕粉末(信越化学工业制造,RU级),以制备 α 型塞隆粉末。混合比设为(a)氮化硅(Si_3N_4):(b)氮化铝(AlN):(c)碳酸钙(CaCO_3):(d)氧化铕(Eu_2O_3)=52.3:36.2:10.9:0.6(摩尔比),在乙醇溶剂中,用氮化硅质的罐和球进行1小时的

湿式球磨混合，过滤，干燥，得到混合粉末。

将 25g 该混合粉末填充到内径为 50mm、高为 40mm 的氮化硼制坩锅中，轻轻地进行敲击。这时，根据填充高度求出的混合粉末的堆积密度为 $0.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。在该坩锅上盖上氮化硼制的盖子，用碳加热器的电炉在大气压氮气气氛中，在 1750°C 下进行 4 小时的加热处理。混合粉末在加热处理后成为黄色的块状产物，可以容易地从坩锅中回收。得到的块状产物用玛瑙研钵破碎，使其通过网眼为 $45\ \mu\text{m}$ 的筛，得到合成粉末。

对实施例 1 的合成粉末，通过 X 射线衍射 (XRD) 鉴定晶相，通过激光衍射散射法测定粒度分布。根据 XRD 测定可知，实施例 1 的产物的晶相为 α 型塞隆单相。

图 1 是表示实施例 1 和后述实施例 4 的 α 型塞隆粉末的粒度分布的图表。图 1 中，横轴为粒径 (μm)，纵轴为累积频率 (体积%)。实施例 1 的粒度分布用实线表示。由图 1 可知，实施例 1 的 α 型塞隆粉末的平均粒径为 $4.5\ \mu\text{m}$ ，且 90 体积%粒径为 $9.1\ \mu\text{m}$ 。此外， $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内的粉末占有所有 α 型塞隆粉末的 91.0 体积%，具有适合白色 LED 用荧光体的粒度。

实施例 2

实施例 2 中，将 25g 与实施例 1 相同的混合粉末原料用内径为 40mm 的模具在 20MPa 的压力下进行单轴加压成形，得到堆积密度为 $1.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 的成形物。将该成形物放入与实施例 1 相同的坩锅中，在同样的条件下进行加热处理。加热处理后的成形物的堆积密度变为 $1.4\ \text{g}/\text{cm}^3$ ，与加热处理前相比略为致密化。然后，与实施例 1 同样地，进行研钵粉碎使其可以通过网眼为 $45\ \mu\text{m}$ 的筛，制成合成粉末。实施例 2 的产物的粉碎性比实施例 1 的稍差。

根据 XRD 测定可知，实施例 2 的产物的晶相为 α 型塞隆单相。根据实施例 2 的 α 型塞隆粉末的粒度分布测定，得到了平均粒径为 $6.5\ \mu\text{m}$ 、90 体积%粒径为 $13.0\ \mu\text{m}$ 、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内的粉末占有所有 α 型塞

隆粉末的 82 体积%的粒度分布特性，具有适合白色 LED 用荧光体的粒度。

下面对比较例的 α 型塞隆粉末的制造方法进行说明。

比较例 1

作为比较例 1，除了加热处理在 1500℃ 下进行以外，在与实施例 1 相同的条件下制造 α 型塞隆粉末。得到的粉末的颜色为黄白色。根据 XRD 测定可知，比较例 1 中，按照峰强度的顺序存在 α 型氮化硅 > α 型塞隆 > 氧化铝的晶相，固溶反应不充分，没有得到适合荧光体的 α 型塞隆粉末。

比较例 2

作为比较例 2，除了使用石墨制坩锅以外，在与实施例 1 相同的条件下合成粉末。得到的粉末的颜色为浅绿色。比较例 2 中，回收合成粉末后的石墨坩锅较大程度地被腐蚀。根据 XRD 测定可知，比较例 2 中，按照峰强度的顺序存在 β 型碳化硅 > α 型氮化硅 > α 型塞隆 > β 型塞隆的晶相，并且观察到生成了原料中的氮化硅与石墨坩锅的反应产物即 β 型碳化硅等反应物等， α 型塞隆的生成被抑制。因此，没有得到适合荧光体的 α 型塞隆粉末。

比较例 3

作为比较例 3，除了使用氮化硅制坩锅以外，在与实施例 1 相同的条件下合成粉末。得到的粉末的颜色为黄色。比较例 3 中，合成粉末与坩锅牢固地反应，只能回收一部分的产物，氮化硅制坩锅不能再次使用。因此，没有得到适合荧光体的 α 型塞隆粉末。

比较例 4

将实施例 2 的成形物进一步在 200MPa 的压力下进行冷等静压成形

(CIP), 制成堆积密度为 1.8g/cm^3 的成形物, 在与实施例 2 相同的条件下进行加热处理。加热处理后的成形物的堆积密度致密化为 2.7g/cm^3 , 所以不能用玛瑙研钵进行粉碎。因此用锤子进行粗粉碎后, 使用氮化硅制的球和罐, 在水中进行 10 小时的球磨粉碎, 过滤、干燥后, 使其通过网眼为 $45\ \mu\text{m}$ 的筛, 制成合成粉末。根据 XRD 测定可知, 比较例 4 的晶相为 α 型塞隆单相。如图 1 所示, 根据比较例 4 的粒度分布测定可知, α 型塞隆粉末的平均粒径为 $0.8\ \mu\text{m}$, 且 90 体积% 粒径为 $2.2\ \mu\text{m}$ (参照图 1 的虚线)。此外, 在 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 范围内的粉末占有所有 α 型塞隆粉末的 39.3 体积%。

下面对得到了 α 型塞隆单相的粉末的实施例 1、2 和比较例 4 作为荧光体的发光特性进行说明。

用荧光分光光度计评价上述实施例和比较例的 α 型塞隆粉末的激发光谱和由外部激发光引发的荧光光谱。图 2 是表示实施例 1、2 和比较例 4 中的 α 型塞隆粉末的激发光谱的图。图 2 中, 横轴表示激发波长 (nm), 纵轴表示发光强度 (任意比例)。

根据图 2 可知, 实施例 1 和 2 的 α 型塞隆粉末可以在 $350\sim 500\text{nm}$ 的宽广的波长范围内得到归属于 $\text{Eu}-(\text{O}, \text{N})$ 的电荷移动吸收带的高强度激发, 而且实施例 1 的 α 型塞隆粉末的发光强度比实施例 2 的更强。与此相对照, 在比较例 4 的情况下, 发光强度明显减弱。由此可知, 根据由实施例 1 和 2 的 α 型塞隆粉末得到的荧光体, InGaN 系蓝色 LED ($450\sim 500\text{nm}$) 可以用作激发光。

图 3 是表示实施例 1、2 和比较例 4 中的 α 型塞隆粉末的由外部激发光引起的发光光谱图。图 3 中, 横轴表示激发波长 (nm), 纵轴表示发光强度 (任意比例)。外部激发光的波长为 400nm 。由图 3 可知, 由实施例 1、2 的 α 型塞隆粉末得到的荧光体的外部激发光产生的发光光谱在约 570nm 处具有峰, 发出高强度的黄色光, 实施例 1 的 α 型塞隆粉末荧光体的发光强度比实施例 2 的更强。与此相对照, 在比较例 4 的

情况下，虽然在约 570nm 处存在峰而发出黄色光，但是发光强度较弱，为实施例 1 的约 1/5。由此可见，由实施例 1 和 2 的 α 型塞隆粉末得到的荧光体可以将 InGaN 系蓝色 LED (450~500nm) 作为激发光，发出高强度的黄色光。

根据上述结果可知，实施例 1、2 和比较例的发光强度的差异依赖于堆积密度，只要堆积密度在大约 1.5 g/cm^3 以下，则发光特性优良。即，只要堆积密度在大约 1.5 g/cm^3 以下，则 α 型塞隆粉末产物的粉碎处理可以容易地实施，不会引入由于加工应变而产生的表面缺陷。

本发明不受上述实施例的限制，在权利要求中记载的本发明范围内可以有各种变形，这些变形当然也包含于本发明的范围内。

根据本发明，能够稳定且大量地制造适合于以蓝色 LED 或紫外 LED 作为光源的白色 LED 的 α 型塞隆粉末，由该 α 型塞隆粉末得到的荧光体具有适宜作为白色 LED 用荧光体的粒度，并且没有表面缺陷，所以发光特性优良。

根据本发明的 α 型塞隆粉末及其制造方法，可以以良好的重现性和良好的量产性制造具有适合作为荧光体的组成和粒度的 α 型塞隆粉末。由此制造的 α 型塞隆粉末通过温和的粉碎处理加工条件而制成的 α 型塞隆粉末荧光体因为没有引入由加工应变所导致的表面缺陷，所以发光特性优良。因此，使用本发明的 α 型塞隆粉末的荧光体可以用作以蓝色发光二极管或紫外发光二极管作为光源的白色发光二极管的荧光体。

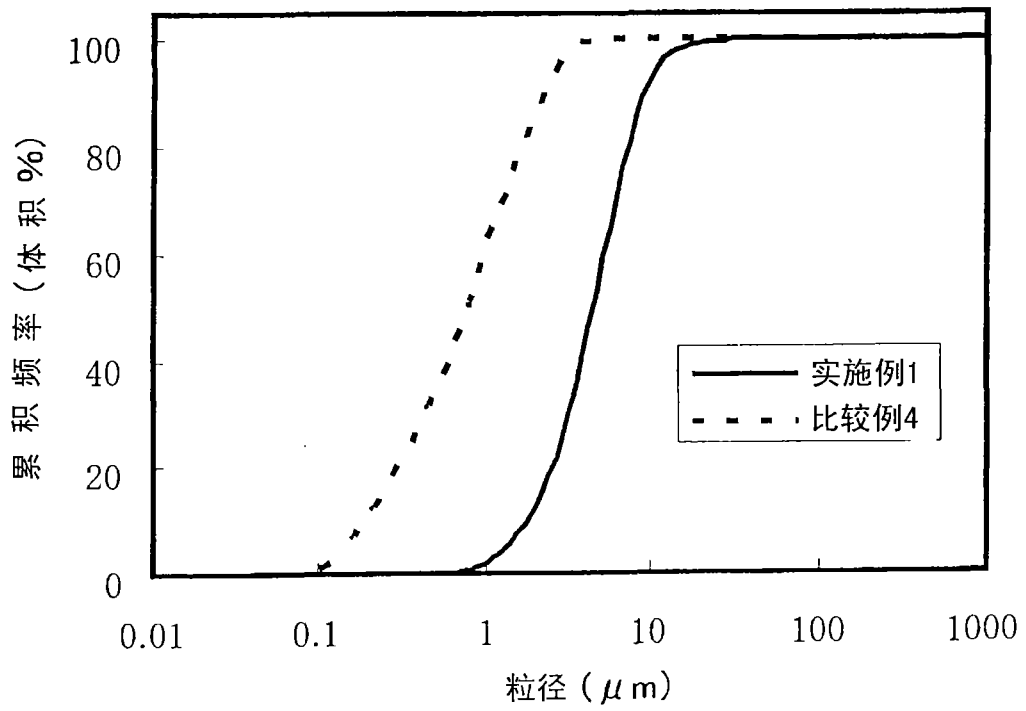


图1

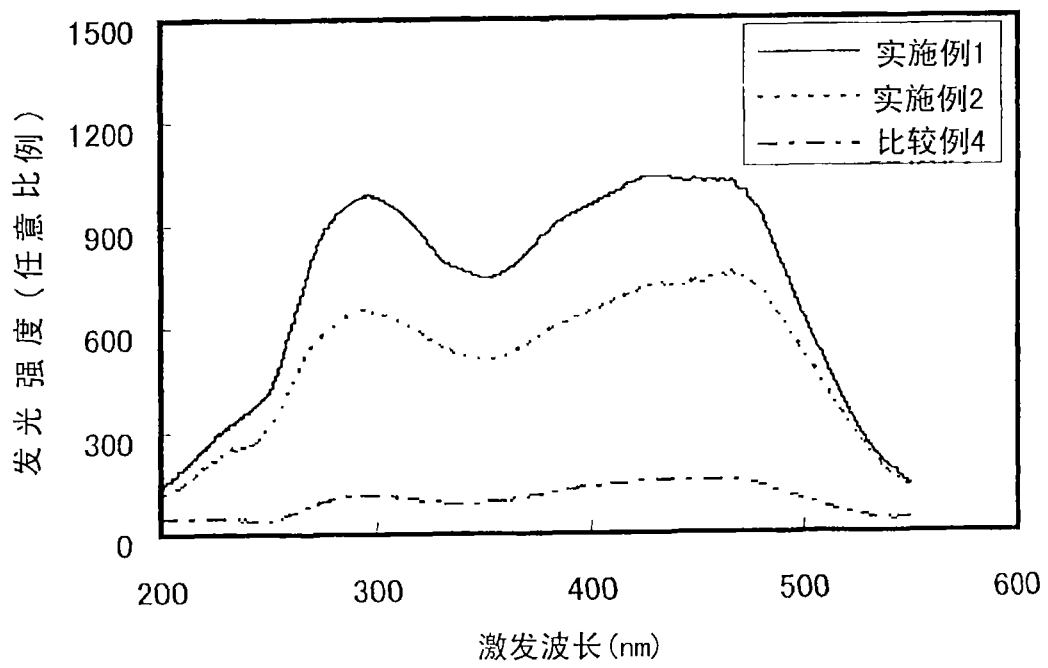


图2

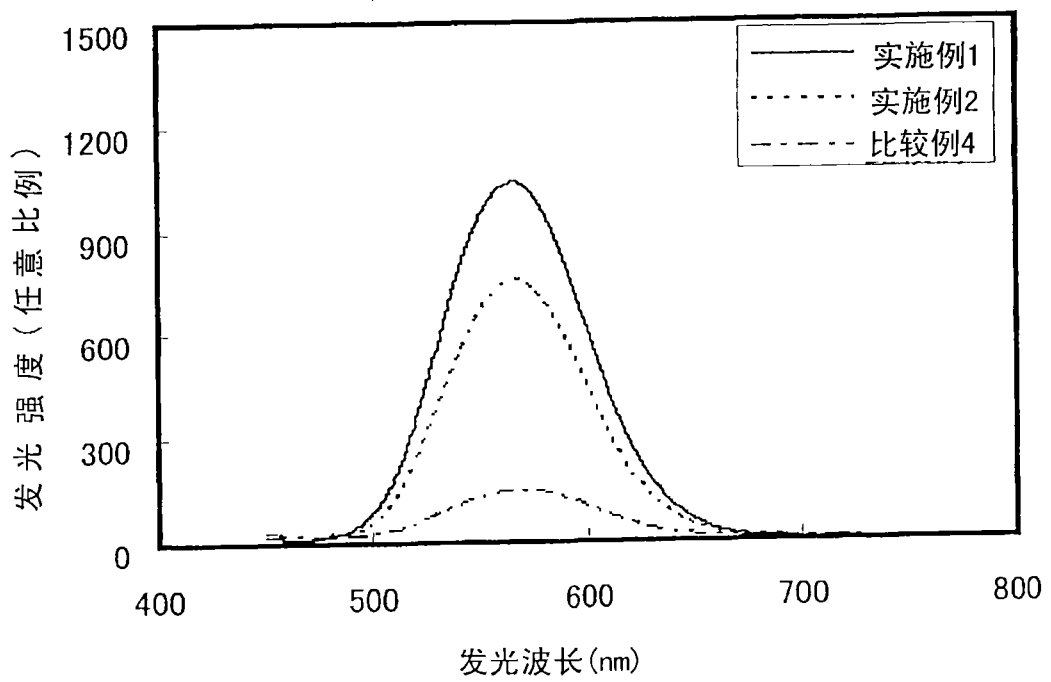


图3