



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443432 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200780016969.6

C09K 11/08(2006.01)

(22) 申请日 2007.05.08

C09K 11/80(2006.01)

H01L 33/00(2006.01)

(30) 优先权数据

131018/2006 2006.05.10 JP

168759/2006 2006.06.19 JP

(56) 对比文件

WO 2005/123876 A1, 2005.12.29, 权利要求书.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.11.10

审查员 张恒君

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/059527 2007.05.08

(87) PCT申请的公布数据

W02007/129713 JA 2007.11.15

(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 伊吹山正浩 川崎卓

(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)

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

赛隆荧光粉及其制备方法以及使用该荧光粉的照明器具和发光元件

(57) 摘要

一种荧光粉,它能够提供使用蓝色LED或者紫外LED作为光源且发光效率优异的白色LED,该荧光粉是以通式  $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$  表示的  $\alpha$  型赛隆作为主成分、比表面积为  $0.2 \sim 0.5m^2/g$  的粉末,其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素(除 La 和 Ce 外)中的 1 种以上元素, M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素,  $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ , 而且  $0 < Y \leq 0.7$ 。

1. 一种赛隆荧光粉的制备方法,其特征在于,

该赛隆荧光粉是以通式  $(M1)_x(M2)_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$  表示的  $\alpha$  型赛隆作为主成分、比表面积为  $0.2 \sim 0.5 \text{m}^2/\text{g}$  的粉末,其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和除 La 和 Ce 之外的镧系元素中的 1 种以上元素,M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素, $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ ,且  $0 < Y \leq 0.7$ ,

上述  $\alpha$  型赛隆的晶格常数 a 为  $0.780 \sim 0.788 \text{nm}$ ,晶格常数 c 为  $0.565 \sim 0.573 \text{nm}$ ,

在用 X 射线衍射法评价由上述  $\alpha$  型赛隆形成的粉末时, $\alpha$  型赛隆以外的结晶相的衍射强度相对于  $\alpha$  型赛隆的 (102) 面的衍射线强度,均为 10% 以下,

所述赛隆荧光粉的制备方法为,在密度为  $1.75 \text{g}/\text{cm}^3$  以上的氮化硼制的坩埚内填充起始原料,在氮化物气氛中烧结,

前述起始原料中含有 5 ~ 30 质量% 的  $\alpha$  型赛隆。

2. 根据权利要求 1 所述的赛隆荧光粉的制备方法,其特征在于,前述起始原料中含有的  $\alpha$  型赛隆的比表面积为  $0.5 \sim 2 \text{m}^2/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的赛隆荧光粉的制备方法,其特征在于,前述坩埚由热分解性氮化硼制成。

## 赛隆荧光粉及其制备方法以及使用该荧光粉的照明器具和发光元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及由紫外线或蓝色光激发以发射可见光的赛隆 (sialon) 荧光粉及其制备方法以及使用该荧光粉的照明器具和发光元件。进一步更详细地说,本发明涉及可用于蓝色发光二极管 (蓝色 LED) 或者紫外发光二极管 (紫外 LED) 的荧光粉及其制备方法以及使用该荧光粉的照明器具和发光元件,尤其为白色发光二极管 (白色 LED)。

### 背景技术

[0002] 作为荧光粉,众所周知使用硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐、硫化物作为母体材料并使用过渡金属或稀土金属作为发光中心的荧光粉。

[0003] 另一方面,通过具有紫外线或蓝色光等高能量的激发源激发而发射可见光的这种白色 LED 引起了人们的关注并且正在被开发。然而,当在该用途中使用前述现有的荧光粉时,受激发源照射的结果,产生荧光粉亮度降低的问题。

[0004] 作为亮度降低少的荧光粉,最近,氮化物、氮氧化物荧光粉已经受到了人们的注目,它们是具有稳定晶体结构并且能够将激发光、发光向长波长侧迁移的材料。

[0005] 作为氮化物、氮氧化物荧光粉,已知的是,特定稀土元素被活化的  $\alpha$  型赛隆 (Si-Al-O-N) 具有有用的荧光特性,并且研究了其在白色 LED 等中的应用 (参见专利文献 1 ~ 5、非专利文献 1 和 2)。

[0006]  $\alpha$  型赛隆具有如下的结构: $\alpha$  型氮化硅晶体的 Si-N 键部分地被 Al-N 键和 Al-O 键取代,为了保持电中性,在晶格之间特定元素 (Ca 和 Li、Mg、Y 或者除了 La 和 Ce 以外的镧系金属) 侵入固溶到晶格内。通过使一部分侵入固溶的元素成为形成发光中心的稀土元素,从而表现荧光特性。

[0007]  $\alpha$  型赛隆通过将包括氮化硅、氮化铝、根据需要的氧化铝以及侵入固溶的元素的氧化物等的混合粉末在氮气气氛和高温下烧结来获得。根据氮化硅和铝化合物之间的比例、侵入固溶的元素的类型以及成为发光中心的元素的比率等,可以获得各种各样的荧光特性。尤其,将作为侵入固溶元素的 Ca 与作为发光中心的 Eu 固溶的  $\alpha$  型赛隆,有效地在紫外~蓝色区的宽波长范围内被激发,发射黄~橙色光。因此,通过将它与互补色的蓝色发光 LED 组合,预期可用于白色 LED 用途。

[0008] 还发现,通过活化稀土元素获得的  $\text{Ca}_2(\text{Si}, \text{Al})_5\text{N}_8$ 、 $\text{CaSiAlN}_3$  或  $\beta$  型赛隆也具有同样的荧光特性 (参见专利文献 6、7、非专利文献 2、3)。

[0009] 另外,提出了氮化铝、氮化硅镁、氮化硅钙、氮化硅钡、氮化镓、氮化硅锌等氮化物、氮氧化物的荧光粉 (以下依次称之为氮化物荧光粉和氮氧化物荧光粉)。

[0010] 作为这些荧光粉的合成方法,例如在  $\alpha$  型赛隆粉末的情况下,已知有一种还原氮化法,其为将氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )、可在晶格内固溶的金属或元素的氧化物等的混合粉末在碳的存在下、在氮气气氛中加热处理的还原氮化法 (参见非专利文献 4 ~ 6)。

[0011] 虽然非专利文献 4 ~ 6 中所报告的方法具有原料粉末廉价并且可以在大约 1500°C

的较低温度下合成的特点,但由于在合成过程中经由许多中间产物并且产生了 SiO<sub>2</sub>、CO 等气体成分,所以很难获得单相物质,并且难以严格控制组成、难以控制粒度。

[0012] 另外,通过的高温下将氮化硅、氮化铝和固溶到它们的晶格内的金属或元素的氧化物等的混合物烧结,将所得的烧结体粉碎,也可获得赛隆粉末,但具有由于粉碎操作导致荧光粉的发光强度降低的问题。

[0013] 如上述,在现有技术中,仅将包含构成元素的氮化物和包含活化元素 (activating elements) 的化合物混合和加热,或者仅将构成元素的氧化物的混合物用碳等进行还原氮化的话,不能获得具有充分特性的氮化物荧光粉或者氮氧化物荧光粉。

[0014] 尤其,在赛隆荧光粉的情况下,在使用包含其构成元素的钙、钇等固溶元素和铈、铕等活化元素的氧化物作为原料的制备方法中,通过烧结过程中的液相烧结,粒子间的结合变得牢固,为了获得目标粒度的粉末,有必要在过于严格条件下进行粉碎处理。在该情况下,粉碎条件越严格,混入的杂质越多,并且存在在各个颗粒表面上产生缺陷、发光特性劣化的问题。

[0015] 为了解决该问题,本发明人等提出了一种制备方法,其为通过使用不含氧的原料,例如氟化钙、氯化钙等原料以及设计烧结用原料的混合方法等,由此几乎不需要粉碎处理的制备方法,且该方法可以提高发光强度 (参见专利文献 8、9)。

[0016] 作为白色,需要与单色光不同的多种颜色的组合,普通的白色 LED 通过将紫外 LED 或蓝色 LED 与使用这些光作为激发源并且发射可见光的荧光粉组合来构成 (例如参见专利文献 10 和 11)。因此,为了提高白色 LED 的效率,需要提高紫外 LED 或蓝色 LED 的 LED 本身的发光效率,并且提高在 LED 中使用的荧光粉的效率,进一步提高发出的光输出到外部的效率。为了扩大白色 LED 的包括一般照明用途在内的用途,有必要提高所有这些的效率。

[0017] 专利文献 1:日本特许第 3668770 号公报

[0018] 专利文献 2:日本特开 2003-336059 号公报

[0019] 专利文献 3:日本特开 2003-124527 号公报

[0020] 专利文献 4:日本特开 2003-206481 号公报

[0021] 专利文献 5:日本特开 2004-186278 号公报

[0022] 专利文献 6:日本特开 2004-244560 号公报

[0023] 专利文献 7:日本特开 2005-255895 号公报

[0024] 专利文献 8:日本特开 2008-45271 号公报

[0025] 专利文献 9:日本特公表 2005-123876 号公报

[0026] 专利文献 10:日本特开平 5-152609 号公报

[0027] 专利文献 11:日本特开平 7-099345 号公报

[0028] 非专利文献 1:J. W. H. van Krebel, "On New Rare-Earth Doped M-Si-Al-O-N Materials", TU Eindhoven, The Netherlands, 145-161 (1998)

[0029] 非专利文献 2:第 52 次应用物理学关系联合讲演会讲演预备稿集 (2005 年 3 月, 埼玉大学) 第 1614-1615 页

[0030] 非专利文献 3:第 65 次应用物理学学术讲演会讲演预备稿集 (2004 年 9 月, 东北学院大学) No. 3, 第 1282-1284 页

[0031] 非专利文献 4:M.Mitomo 等人,“Preparation of  $\alpha$ -SiAlON Powders by Carbothermal Reduction and Nitridation”, Ceram. Int., 14, 43-48 (1988)

[0032] 非专利文献 5:J.W.T. van Rutten 等人,“Carbothermal Preparation and Characterization of Ca- $\alpha$ -SiAlON”, J. Eur. Ceram. Soc., 15, 599-604 (1995)

[0033] 非专利文献 6:K.Komeya 等人,“Hollow Beads Composed of Nanosize Ca  $\alpha$ -SiAlON Grains”, J. Am. Ceram. Soc., 83, 995-997 (2000)

## 发明内容

[0034] 发明要解决的问题

[0035] 白色 LED 用荧光粉一般作为微米级颗粒分散于环氧树脂、硅树脂等密封材料中来使用。在  $\alpha$  型赛隆荧光粉的情况下,该颗粒变成由多个细小的初级颗粒烧结而成的二级颗粒。虽然研究了粒度、分布等,但该二级颗粒的表面性状没有受到关注。

[0036] 但是,即使如专利文献 8 和 9 所公开的那样设计,由于所获得的荧光粉颗粒由粒径  $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$  左右的初级颗粒不规则地粘着而形成的二级颗粒组成,在显著凹凸的复杂的二级颗粒表面、二级颗粒内部的初级颗粒间的界面中产生了光散射、光吸收,使得荧光粉的发光效率降低。

[0037] 另外,普通的氮化硅、氮化铝等原料粉的平均粒径为  $1 \mu\text{m}$  以下,在使用它们作为原料根据现有技术方法合成氮化物、氮氧化物荧光粉时,因为所得粉体必然具有宽的粒度分布,尤其大量含有强烈散射可见光的粒径为数  $\mu\text{m}$  以下的粉体,所以有发光效率降低的问题。

[0038] 另一方面,迄今获得的白色 LED,其发光效率不及荧光灯。从工业上节能的观点来看,渴望获得发光效率优于荧光灯的 LED,尤其白色 LED。使用赛隆荧光粉等的氮氧化物、氮化物荧光粉的白色 LED 虽然效率高于白炽灯,但为了扩大包括一般照明用途在内的用途,必须进一步提高发光效率,因此,提高荧光粉的发光效率已经成为工业上的重要课题。

[0039] 鉴于上述课题,本发明对  $\alpha$  型赛隆荧光粉进行了各种研究,第一个目的是提供在  $540 \sim 600\text{nm}$  波长范围内具有峰、发光效率优异的白色 LED,尤其是以蓝色 LED 或紫外 LED 为光源的发光效率优异的白色 LED。

[0040] 本发明的第二个目的是解决上述现有技术中存在的问题,提供发光效率优异的 LED,例如白色 LED,尤其是以蓝色 LED 或紫外 LED 为光源的白色 LED,并且以工业规模稳定地提供具有适于该 LED 的优异荧光特性的荧光粉。

[0041] 解决问题的方法

[0042] 本发明人等研究了以  $\alpha$  型赛隆作为母体材料的荧光粉,结果发现,通过使用特定的  $\alpha$  型赛隆的侵入固溶元素,将晶格尺寸设定在适当的范围内,进而使二级颗粒的表面性状平滑,由此可以获得在  $540 \sim 600\text{nm}$  波长范围内具有峰、发光效率优异的荧光粉,使用该荧光粉可以获得发光特性优异的照明器具,从而完成了本发明。

[0043] 另外,本发明人等发现,通过在原料粉末中添加作为颗粒生长的核的种子颗粒、在合成过程中使用致密的氮化硼制的坩埚,可以提高二级颗粒的表面平滑性,从而完成了本发明。

[0044] 为了实现上述第一个目的,本发明的赛隆荧光粉特征在于,其为以通式  $(M1)_x(M2)$

${}_y(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  表示的  $\alpha$  型赛隆作为主成分、比表面积为  $0.2 \sim 0.5 \text{m}^2/\text{g}$  的粉末, 其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素 (除 La 和 Ce 外) 中的 1 种以上元素, M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素,  $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ , 且  $0 < Y \leq 0.7$ 。

[0045] 上述方案中,  $\alpha$  型赛隆荧光粉的特征在于, 晶格常数  $a$  为  $0.780 \sim 0.788 \text{nm}$ , 晶格常数  $c$  为  $0.565 \sim 0.573 \text{nm}$  的范围。

[0046] 在上述方案中, 在用 X 射线衍射法评价由  $\alpha$  型赛隆荧光粉形成的粉末时, 优选的是,  $\alpha$  型赛隆以外的结晶相的衍射强度相对于  $\alpha$  型赛隆的 (102) 面的衍射线强度, 均为 10% 以下。

[0047] 在上述方案中, 优选的是, M1 至少包含 Ca, M2 至少包含 Eu, 而且  $0 < Y \leq 0.1$ , 通过用具有  $250 \sim 500 \text{nm}$  波长的紫外线或可见光作为激发源照射, 显示出在  $540 \sim 600 \text{nm}$  范围的波长区域具有峰的发光特性。

[0048] 本发明的用上述通式表示的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的制备方法特征在于, 起始原料含有  $5 \sim 30$  质量% 的  $\alpha$  型赛隆。

[0049] 在上述方案中, 起始原料中含有的  $\alpha$  型赛隆的比表面积优选为  $0.5 \sim 2 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0050] 本发明的上述赛隆荧光粉的另一制备方法的特征在于, 在密度为  $1.75 \text{g}/\text{cm}^3$  以上的氮化硼制的坩埚内填充起始原料, 在氮化物气氛中烧结。坩埚优选氮化硼由热分解性氮化硼 (P-BN) 制成。

[0051] 本发明的照明器具特征在于, 其由发光光源和荧光粉组成, 使用至少前述赛隆荧光粉或者用前述制备方法获得的赛隆荧光粉。

[0052] 本发明人等为了提高由赛隆制成的荧光粉 (以下简称为赛隆荧光粉) 的发光强度, 对各种粉体分析了它们的特性、组成, 通过实验证明, 发现通过控制荧光粉颗粒的颗粒形状、粒径、组成分布等, 可以有效地提高发光强度, 从而完成了本发明。

[0053] 为了实现本发明的第二个目的, 本发明的第二种赛隆荧光粉的特征在于, 荧光粉的组成颗粒的平均圆形度为 0.75 以上, 荧光粉的粒度分布  $D_{50}$  为  $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ,  $D_{10}$  为  $2.0 \mu\text{m}$  以上。

[0054] 本发明的赛隆荧光粉的另一方案的特征在于, 荧光粉颗粒中所含有的与发光有关的元素的浓度在颗粒内部低、在颗粒外周部高。

[0055] 在上述方案中, 优选的是, 赛隆荧光粉颗粒外周部的与发光有关的元素的浓度为颗粒内部的与发光有关的元素的浓度的 1.2 倍以上。

[0056] 在上述方案中, 优选的是, 荧光粉是通式  $(\text{M1})_x(\text{M2})_y(\text{Si})_{12-(m+n)}(\text{Al})_{m+n}(\text{O})_n(\text{N})_{16-n}$  表示的  $\alpha$  型赛隆荧光粉, 其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Sr、Y 和镧系金属 (除 La 和 Ce 外) 中的 1 种以上元素, M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素,  $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ ,  $0 < Y \leq 0.7$ ,  $0.6 \leq m < 3.0$ ,  $0 \leq n \leq 2.5$ ,  $X+Y = m/(\text{M1 和 M2 的平均价数})$ 。优选的是, M1 是 Ca, M2 是 Eu。

[0057] 本发明的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的制备方法的特征在于, 将含硅材料、含铝材料以及包含 M1 (选自 Li、Mg、Ca、Sr、Y 和镧系金属 (除 La 和 Ce 以外) 中的 1 种以上元素) 和 M2 (选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素) 的原料混合, 制成颗粒, 将该颗粒在氮气气氛中、在  $1500 \sim 2100^\circ\text{C}$  的温度下加热, 获得  $\alpha$  型赛隆荧光粉。优选的是, 在原料中添加预先合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉并混合。

[0058] 本发明的  $\beta$  型赛隆荧光粉的制备方法的特征在于,将含硅材料、含铝材料以及包含 M3(选自 Mn、Ce 和 Eu 中的 1 种以上元素)的原料混合,制成颗粒,将该颗粒在氮气气氛中、在 1500 ~ 2100°C 的温度下加热,获得  $\beta$  型赛隆荧光粉。优选的是,在原料中添加预先合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉并混合。

[0059] 本发明的发光元件的特征在于,作为构成要素,包含上述赛隆荧光粉和发光波长的最大强度在 240 ~ 480nm 处的发光二极管。

[0060] 发明效果

[0061] 与现有技术相比,本发明的第一赛隆荧光粉的二级颗粒的大小没有改变,而初级颗粒较大,此外颗粒表面是平滑的,所以能够高效地在颗粒内吸收激发光,从而具有优异的发光特性。另外,由于本发明的照明器具使用上述荧光粉,所以获得了良好的发光特性。

[0062] 本发明的第二赛隆荧光粉由于具有特定的颗粒形状、组成分布,因此具有下述特征:即使单独测定荧光粉,也具有高发光强度、发光效率。此外,如果分散在密封用树脂中,能够良好地在树脂中分散,使用它密封的 LED 元件由于不易引起在该密封树脂层中的不必要的光散射、光吸收,因此 LED 元件的发光效率得到提高。

[0063] 本发明的赛隆荧光粉由于具有前述特征,所以它能够优选用于各种 LED,尤其,与发光波长在 240 ~ 480nm 处具有最大强度的 LED 组合,可以提供白色 LED。

[0064] 根据本发明的赛隆荧光粉的制备方法,获得了能够稳定而大量提供具有前述特征的荧光粉的效果。

## 具体实施方式

[0065] 以下详细说明本发明。首先,说明本发明的第一个实施方式的赛隆荧光粉。

[0066]  $\alpha$  型赛隆是一种固溶体,其中  $\alpha$  型氮化硅中的 Si-N 键的一部分被 Al-N 键和 Al-O 键取代,为了保持电中性,特定的阳离子侵入晶格内,并且用通式  $M_z(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$  来表示。这里, M 是可侵入到晶格内的元素,是 Li、Mg、Ca、Y 和镧系金属(除 La 和 Ce 以外)。M 的固溶量 Z 值是由 Si-N 键被 Al-N 键取代的取代率所决定的数值。

[0067] 为了表现荧光特性, M 的一部分有必要是可固溶并且成为发光中心的元素,为了获得发射可见光的荧光粉,优选使用 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er。在侵入固溶到晶格内的元素中,对发光没有帮助的元素是 M1,用作发光中心的元素是 M2,该通式可以表示为  $(\text{M1})_x(\text{M2})_y(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}$ 。这里,为了表现荧光特性,值 X 和 Y 优选是在  $0.3 \leq X+Y \leq 1.5$ 、 $0 < Y < 0.7$  的范围。

[0068]  $\alpha$  型赛隆一般通过将包括氮化硅、氮化铝、氧化铝和侵入固溶元素的混合粉末在高温和氮气气氛中加热并反应来获得。在升温过程中,构成组分的一部分形成液相,借此物质发生移动,从而生成  $\alpha$  型赛隆固溶体。因此,由于所合成的  $\alpha$  型赛隆是多个初级颗粒烧结而形成的二级颗粒,进一步形成块状物,所以通过粉碎等工序,形成粉末状。

[0069] 本发明人等研究了发光特性与颗粒性状之间的关系,结果发现,颗粒的比表面积与发光特性密切相关,从而完成了本发明。颗粒的比表面积不仅显示该颗粒的平滑性,而且是微粉存在状态的灵敏参数。

[0070] 也就是说,在本发明的荧光粉中,除了前述组成外,荧光粉的粉末的比表面积优选为  $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。如果比表面积超过  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ,由于颗粒表面与微粒引起的光散射,激发光

进入到颗粒内的效率降低,发光特性降低,因此是不优选的。比表面积小于  $0.2\text{m}^2/\text{g}$  的荧光粉难以用离散的初级颗粒获得,必需用致密烧结的颗粒来实现,二级颗粒必然变得很大,远远偏离了 LED 等荧光粉的优选尺寸,因此是不优选的。

[0071] 另外,本发明的荧光粉虽然以  $\alpha$  型赛隆为主成分,但在颗粒界面形成了组成不同的颗粒界相,并且为了便于形成结晶态或非晶态的第二相,荧光粉粉末的全部组成未必对应于  $\alpha$  型赛隆的固溶组成。在  $\alpha$  型赛隆晶体中,随着铝和氧的固溶量的增加,晶格尺寸增加。因此,针对该  $\alpha$  型赛隆的晶格常数进行了研究,结果发现,在晶格常数  $a$  为  $0.780 \sim 0.788\text{nm}$  和晶格常数  $c$  为  $0.565 \sim 0.573\text{nm}$  的情况下,获得了良好的发光特性。

[0072] 在本发明中,从荧光发光的观点来看,希望尽可能多地含有高纯度  $\alpha$  型赛隆结晶相,可能的话,希望由单相组成,但即使是包含若干量的不可避免的非晶态相和别的结晶相的混合物,只要不降低特性就没关系。根据本发明人等的研究结果,在用粉末 X 射线衍射法评价时,优选的是,  $\alpha$  型赛隆以外的结晶相的衍射强度相对于  $\alpha$  型赛隆的 (102) 面的衍射强度,均为 10% 以下。如果存在超过 10% 的结晶相,发光特性会降低。

[0073] 作为在  $\alpha$  型赛隆晶格内固溶的元素,在 M1 选择为 Ca、M2 选择为 Eu 时,作为激发源,照射具有  $250 \sim 500\text{nm}$  波长的紫外线或者可见光,由此能够获得在  $540 \sim 600\text{nm}$  波长范围内具有峰、并显示发光为黄~橙色的荧光粉。例如,如果使用蓝色 LED 作为激发源,由于将由荧光粉发射的黄色光与激发光混合而能够获得白色 LED,所以能够提供以白色 LED 为首的发射白光的照明器具,故该荧光粉是优选的。

[0074] 关于  $\alpha$  型赛隆的晶格内固溶的元素,用作发光中心的 Eu 的原子量比优选在  $0 < Y \leq 0.1$  的范围内。如果 Y 超过 0.1,通过固溶的 Eu 离子间的干涉,产生浓度消光,从而发光亮度降低。

[0075] 作为获得本发明的赛隆荧光粉的方法,以下说明将 Ca 与 Eu 固溶的  $\alpha$  型赛隆的合成方法。

[0076] 使用氮化硅、氮化铝、含钙的化合物和氧化铈的粉末作为原料。本发明的荧光粉的制备方法的特征在于,为了获得规定组成,在配合前述原料粉末得到的物质中,含有 5 ~ 30 质量% 的预先合成的  $\alpha$  型赛隆粉末。

[0077] 预先在原料粉末中配合的  $\alpha$  型赛隆粉末在加热处理时选择性用作颗粒形成的基点,促进初级颗粒的生长,并且与初级颗粒的粗大化和表面平滑性的提高有关。此外,如果在原料粉末中预先添加  $\alpha$  型赛隆粉末,在合成过程中具有抑制烧结的效果,因此产生了容易粉碎的赛隆。该赛隆不需要过度粉碎,通过简单的解聚处理 (deagglomeration processing) 可以获得期望粒度的粉末,具有抑制形成如下微粒的效果:其为伴随着使发光特性降低的粉碎处理而形成的微粒。

[0078] 如果  $\alpha$  型赛隆粉末的添加量为 5 质量% 以上,在除添加了  $\alpha$  型赛隆颗粒以外的部分中,不会引起新的  $\alpha$  型赛隆颗粒的形成、烧结以及颗粒生长,能够获得比表面积小的粉末。如果  $\alpha$  型赛隆粉末的添加量为 30 质量% 以下,能够防止颗粒生长的基点过多、单个颗粒的生长变少,难以获得充分平滑的颗粒表面的情况,因此是优选的。

[0079] 对原料中预先含有的  $\alpha$  型赛隆粉末的构成元素以及组成没有限制。这是因为在紫外线~蓝色光激发中,主要在粉末表面附近的区域中表现荧光特性。然而,使用含有不同发光中心元素或者含有阻碍发光的杂质元素如铁等的  $\alpha$  型赛隆粉末,由于显著影响了在



其表面所形成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉层的特性,因此是不优选的。

[0080] 在本发明中,优选的是,预先添加的  $\alpha$  型赛隆粉末的比表面积为  $0.5 \sim 2\text{m}^2/\text{g}$ 。如果比表面积为  $2\text{m}^2/\text{g}$  以下,能够充分获得对颗粒生长的效果,另一方面,如果比表面积为  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  以上,合成粉末的二级颗粒粒径显著变大,不需要最终的粉碎处理等,结果能够容易获得  $0.2 \sim 0.5\text{m}^2/\text{g}$  的目标比表面积,因此是优选的。

[0081] 关于将含有前述  $\alpha$  型赛隆的各种原料混合的方法,可以采用干式混合方法、在基本上不与原料各成分反应的惰性溶剂中进行湿式混合后除去溶剂的方法等。另外,作为混合装置,优选使用 V 型混合机、摇摆式混合机、球磨机、振动式磨机等。

[0082] 将通过混合而获得所需组成的粉末(以下称为原料粉末)填充到至少与该原料粉末未接触的面由氮化硼制的坩埚等容器内,在氮气气氛中、在  $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$  的温度下加热规定时间,获得  $\alpha$  型赛隆。使用氮化硼作为容器材料的原因是它与原料各成分的反应性非常低,但本发明人等发现,通过提高坩埚中使用的氮化硼的密度,可以得到如下效果:与在原料粉末中添加  $\alpha$  型赛隆粉末的情况同样地增大了初级颗粒,且使其表面平滑。

[0083] 坩埚中使用的氮化硼的密度优选为  $1.75\text{g}/\text{cm}^3$  以上。如果密度低于  $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ ,坩埚中容易发生气体透过,促进了坩埚内填充的原料粉末中含有的成分的挥发,不仅引起组成改变,而且引起存在于炉内的一氧化碳气体、氰气(cyan gas)等侵入到坩埚内,并与原料粉末反应、抑制颗粒生长,因此是不优选的。坩埚的密度优选尽可能高,尤其通过气相法制备的热分解性氮化硼(P-BN)是非常致密的,因此是优选使用的。

[0084] 从抑制加热时颗粒之间的烧结的观点来看,原料粉末在容器内的填充量优选尽可能高。具体地说,为了以更高效率合成荧光粉用的  $\alpha$  型赛隆,原料粉末在合成容器内填充时的体积密度优选为  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  以下。

[0085] 如果加热处理温度在  $1600^\circ\text{C}$  以上,可避免未反应产物大量存在或者初级颗粒的生长不充分,如果该温度在  $1800^\circ\text{C}$  以下,可避免颗粒间的显著烧结。

[0086] 选择加热处理中的加热时间,以避免诸如未反应产物大量存在或者初级颗粒生长不充分或者颗粒间发生烧结的不利情况,根据本发明人等的研究,加热时间优选在  $2 \sim 24$  小时范围内。

[0087] 由于根据上述操作所获得的  $\alpha$  型赛隆为块状,通过将块状解聚、粉碎以及根据情况与分级处理组合,获得规定尺寸的粉末,可以获得适用于各种用途的粉末状荧光粉。

[0088] 为了适合用作白色 LED 用荧光粉,二级颗粒的平均粒径为  $3 \sim 30 \mu\text{m}$ 。如果二级颗粒的平均粒径为  $3 \mu\text{m}$  以上,发光强度不会降低,如果平均粒径为  $30 \mu\text{m}$  以下,很容易在密封 LED 的树脂中均匀分散,发光强度和色调的不均不会发生,因此可以在实际中应用。

[0089] 由上述制备方法获得的  $\alpha$  型赛隆构成的块状物具有较优异的易粉碎性,能够容易地在研钵内粉碎至规定粒度,当然,允许使用球磨机、振动式磨机或喷射磨机等普通粉碎机。

[0090] 本发明的赛隆荧光粉由于具有从紫外线到可见光的宽的激发范围并且发射可见光,所以可有利地用于照明器具。尤其,选择 Ca 和 Eu 作为侵入到  $\alpha$  型赛隆的晶格内的元素而获得的荧光粉,根据 Si-N 键被 Al-N 键和 Al-O 键取代的取代率,能够将峰波长控制在  $540 \sim 600\text{nm}$  的黄~橙色光,并且具有高亮度发光特性。因此,具有通过与蓝色 LED 组合容易获得白色光的特征。另外,  $\alpha$  型赛隆具有优异的耐热性,即使经受高温也不会劣化,并且

在氧化气氛和水分环境下具有优异的长期稳定性。

[0091] 本发明的照明器具至少使用发光光源和本发明的荧光粉来构成。本发明的照明器具包括LED照明器具、荧光灯等。例如,根据在专利文献10和11等中公开的公知方法,使用本发明的荧光粉,可以制造LED照明器具。在该情况下,发光光源优选是发射350~500nm波长的光的紫外LED或者蓝色LED,这些发光元件为由GaN、InGaN等氮化物半导体构成的发光元件,通过调节组成,能形成发射规定波长的光的发光光源。

[0092] 在照明器具中,除了单独使用本发明的荧光粉的方法以外,通过联合使用具有其它发光特性的荧光粉,可以形成发射所需颜色的照明器具。

[0093] 接着,说明本发明的第二实施方式的赛隆荧光粉。

[0094] 为了实现本发明的第二个目的,本发明人等对氮化物荧光粉、氮氧化物荧光粉进行了各种实验研究,结果发现,在二级颗粒的形状、粒度分布适宜的情况下,能够确保优异的荧光特性,以及与发光有关的元素在颗粒内具有适当的浓度分布的情况下,显示了优异的荧光特性,从而完成了本发明。

[0095] 本发明的第二赛隆荧光粉的荧光粉构成颗粒的平均圆形度为0.75以上,该荧光粉的粒度分布特征在于,按体积基准的累积分数中的50%直径(以下用 $D_{50}$ 表示) $D_{50}$ 为5~30 $\mu\text{m}$ , $D_{10}$ 为2.0 $\mu\text{m}$ 以上。

[0096] 本发明的赛隆荧光粉颗粒的平均圆形度为0.75以上,优选为0.8以上,更优选为0.85以上。平均圆形度是指用算式(与颗粒面积相等的圆的周长) $\div$ (颗粒周长)定义的圆形度的平均值,可以通过颗粒形状测定装置如流式颗粒图像分析装置(Systemex Corporation制造的FPIA-3000)来测定。为了减小测量值的偏差,测定的颗粒数理想地为500个以上,采用圆形度的个数平均值。所测定的颗粒的尺寸为0.5~100 $\mu\text{m}$ 的面积圆当量直径(diameter of an area circle)。

[0097] 在该粒度分布中,本发明的赛隆荧光粉的按体积基准的累积分数中的50%直径( $D_{50}$ )为5~30 $\mu\text{m}$ ,优选为10~25 $\mu\text{m}$ 。如果 $D_{50}$ 为5 $\mu\text{m}$ 以上,用荧光分光光度计测定的赛隆荧光粉的发光强度不会降低,另外,不会产生如下的不足:在组装成LED时包含荧光粉的层内的光散射变得显著,且光的输出效率降低,LED发光效率降低。如果 $D_{50}$ 为30 $\mu\text{m}$ 以下,用分光荧光光度计测定的荧光粉的发光强度充分大,使用它的LED的发光效率也充分大,不会造成粒径过大,例如在树脂中混合使用时在树脂中沉降,从而难以使用,或者造成LED的色度不均、照射面颜色不均匀。

[0098] 此外,本发明的赛隆荧光粉的粒度分布中,按体积基准的累积分数中的10%直径( $D_{10}$ )为2 $\mu\text{m}$ 以上,优选为4.5 $\mu\text{m}$ 以上,更优选为7.0 $\mu\text{m}$ 以上。如果 $D_{10}$ 为2 $\mu\text{m}$ 以下,虽然原因不明,但用荧光分光光度计测定的荧光粉的发光强度降低。另外,如果在LED中装配,由于在可见光波长附近的小粒径的颗粒的个数较多,所以在含有荧光粉的层内,光强烈散射,LED的发光效率(光的输出效率)降低。这些数值还与荧光粉的折射率相关,所以最适合的数值根据荧光粉材料而不同, $\alpha$ 型赛隆与 $\beta$ 型赛隆具有不同的晶体结构,但具有基本上相同的密度和折射率,从而可以用相同的数值来规定。另外,与以往广泛使用的氧化物、硫化物荧光粉相比,由于折射率更大,所以赛隆荧光粉的粒度分布中的这些最适合的数值变大。

[0099] 粒度分布的测定法包括激光衍射散射法、离心沉降光透射法、X射线透射法、光屏

蔽法、电感应法等,但从再现性良好且操作比较简便的观点来看,采用激光衍射散射法。作为样品测量之前的处理,在滴加磷酸钠水溶液等分散剂的水中投入少量样品,用超声波进行分散。

[0100] 本发明的赛隆荧光粉特征在于,荧光粉颗粒中含有的与发光有关的元素的浓度在颗粒内部低,而在外周部高。优选的是,荧光粉颗粒外周部的浓度为颗粒内部的浓度的 1.2 倍以上。本发明人等用实验证明,通过这样控制荧光粉中的与发光有关的元素的浓度,提高了在 LED 中组装时的 LED 的发光效率。

[0101] 上述赛隆荧光粉中含有的与发光有关的元素通常指的是称为发光中心的金属离子。在赛隆的情况下,作为发光中心,可以包括许多稀土元素离子,例如 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb、Er 的离子,以及过渡金属元素离子,例如 Mn 离子等。为了使荧光粉吸收激发光而发出充分强度的荧光,有必要包含一定浓度以上的这些元素,但如果浓度过高,通常会产生浓度消光而降低发光强度,所以必须控制荧光粉中的与发光有关的元素的浓度在适当的值。该浓度范围根据荧光粉而不同。

[0102] 荧光粉粉体的外周部和内部的与发光有关的元素的浓度可以通过如下所述的方法来测定。用环氧树脂包埋荧光粉粉体,用氦离子束断面制备装置切断。用电子显微镜观察切断面,观测切断的荧光粉颗粒,用根据能量分散型 X 射线分析 (EDX) 的线分析和根据电子束显微分析 (EPMA) 的面分析来分析荧光粉切断面的元素。由于用 EDX 和 EPMA 求得的计数与存在的元素数量成比例,如果在同样分析条件下测定并计算所述计数的比值,由于计数比变成浓度比,因此可以测定内部与外周部的浓度比。

[0103] 另外,本发明的赛隆荧光粉颗粒的内部定义如下。在如上述获得的颗粒截面中,求出从颗粒外周部的切线的垂直方向上的颗粒长度的最大值(以下该值被称为在颗粒切线垂直方向上的最大长度)。所谓赛隆荧光粉颗粒的内部是指该最大值向内侧 20% 的线的内侧部分。外周部是指向内侧 20% 的线的外侧部分。另外,与发光有关的元素的浓度在颗粒内部低、在颗粒外周部高的状态并非意味着整个内部的浓度比整个外周部低,而是指具有  $D_{50}$  附近的粒径的颗粒截面中,颗粒内部的大约  $1\ \mu\text{m}$  的尺寸内的平均浓度低于颗粒外周部的大约  $1\ \mu\text{m}$  的尺寸内的平均浓度。

[0104] 线分析可以比较大约  $1\ \mu\text{m}$  的长度的线分析值的平均值,而面分析可以计算  $1\ \mu\text{m}$  的分析值的平均值。另外,测定部位可以是颗粒内部浓度最低的部分和外周部浓度最高的部分,测定该浓度,计算比例。优选的是,该浓度比为 1.2 以上。如果比 1.2 小,浓度差变小,外周部与内部的发光的差异变小,不能充分获得本发明的效果。以下推断获得本发明的效果的原因。

[0105] 如果用荧光分光光度计测定荧光粉的发光强度,粒径大的具有提高发光强度的趋势。然而在实际组装 LED 和测定其发光效率时,使用粒径大的荧光粉会降低发光效率。这种差异认为归结为以下原因:在使用荧光分光光度计测定时,激发光的入射方向和荧光的测定方向存在于填充荧光粉的测定池的一面的同一侧,但在 LED 的情况下,是测定透过分散有荧光粉的层的光。认为,粒径大的荧光粉不透过光,吸收比例变高,尤其在初级颗粒聚集的二级颗粒中,二级颗粒内部界面中容易发生光的散射和吸收,即使在二级颗粒内部发光,所述光也难以输出到荧光粉颗粒的外部,从而降低 LED 的发光效率。

[0106] 为了避免这种情况,尽可能将引起光的散射和吸收的二级颗粒内的界面减到最

小,也就是说,认为重要的是减少构成二级颗粒的初级颗粒的数目以及将二级颗粒中的除了赛隆以外的结晶相、杂质减至最少。另外认为,如果在二级颗粒表面附近发光,则光能够容易地输出到荧光粉的外部,减小在二级颗粒内部的光的过量吸收。

[0107] 认为在本发明中,在荧光粉颗粒外周部的与发光有关的元素的浓度高、颗粒内部的浓度低的情况下,只要将外周部的与发光有关的元素的浓度抑制至不产生浓度消光的程度,在外周部可以发生比内部更强烈的激发光吸收与发光,所述光容易输出到荧光粉颗粒外部,从而实现上述目的。

[0108] 关于  $\alpha$  型赛隆,公知用通式  $(M1)_x(M2)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$  来表示,其中 M1 是选自 Li、Mg、Ca、Y 和镧系金属(除 La 和 Ce 外)中的 1 种以上元素,M2 是选自 Ce、Pr、Eu、Tb、Yb 和 Er 中的 1 种以上元素。在本发明中,尤其选择具有以下关系式的  $\alpha$  型赛隆:  $0.3 \leq X+Y \leq 1.5, 0 < Y \leq 0.7, 0.6 \leq m \leq 3.0, 0 \leq n \leq 2.5, X+Y = m / (M1 \text{ 和 } M2 \text{ 的平均价数})$ 。

[0109] 由于 M1 可以是 1 ~ 3 价,M2 可以是 2 ~ 4 价,所以从各元素的价数和含量计算,可以算出上述平均价数。例如,在 M1 的 60% 是  $Li^+$ , M1 的 40% 是  $Ca^{2+}$ , M2 是  $Ce^{3+}$ , X 是 0.8 和 Y 是 0.2 的情况下,平均价数为 1.72。进一步,相对于 X+Y, Y 的下限为 0.01 以上,优选为 0.02 以上,上限为 0.5 以下,优选为 0.3 以下。如果 Y 超过 上限,产生所谓的浓度消光,荧光粉的发光强度降低,另外, M2 通常价格高,从而增高成本。

[0110] 本发明优选的实施方式为前述 M1 是 Ca, M2 是 Eu。在该情况下,所获得的荧光粉吸收可见光到紫外光,显示 565 ~ 610nm 范围内具有峰的发光,发光效率高,根据操作温度的发光强度、发光波长变化小,耐湿可靠性高、高温耐久性提高。这优选用作使用蓝~紫外 LED 的白色 LED 用荧光粉。

[0111] 本发明是赛隆荧光粉,其特征在于,使用通式  $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$  (其中  $0.01 \leq z \leq 4.2$ ) 所示的  $\beta$  型赛隆作为母体材料,并且含有 0.01 ~ 10atm% 的金属元素 M3 (其中 M3 是选自 Mn、Ce 和 Eu 中的 1 种以上元素)。在该范围内能够获得高的发光强度。优选的是,  $0.1 \leq z \leq 0.5$ , M3 是 Eu, 其含量为 0.03 ~ 0.3atm%。更优选的是,  $0.2 \leq z \leq 0.4$ , Eu 含量为 0.05 ~ 0.25atm%。

[0112] 本发明是一种制备赛隆荧光粉的方法,其特征在于,将含硅材料、含铝材料、根据需要的包含 M1、M2 和 M3 的原料混合,制成颗粒,在 1500 ~ 2100°C、在氮气气氛下加热。本发明人等认识到,在原料阶段形成颗粒,此后进行适当的处理,烧结反应后的二级颗粒形状反映了所述颗粒的形状,从而完成了本发明。

[0113] 含硅材料通常使用氮化硅粉,但一部分可以置换为氧化硅、沸石、聚硅氮烷、金属硅等,或者可将 2 种以上混合使用。含铝材料除了氮化铝以外可以使用氧化铝、氨基铝烷(aminoalan)、亚氨基铝烷(iminoalan)、金属铝等,或者可将 2 种以上混合使用。作为含 M1 材料、含 M2 材料、含 M3 材料,可以使用 M1、M2 和 M3 的氮化物、氧化物、碳酸盐、硝酸盐、草酸盐、氟化物、碳化物、氢氧化物、金属等,还可以将 2 种以上混合使用。

[0114] 可以采用各种方法来制备颗粒。其中,如果使用喷雾干燥机,可以形成适当粒度的颗粒。用喷雾干燥机制备颗粒的方法如以下进行。首先,准备装入了球的球磨罐,在罐内按规定量称量并投入溶剂如乙醇等、原料和少量的粘结剂以及根据需要的分散材料等,进行混合,制备浆料。喷雾干燥机通过预先吹入热风来加热。将该浆料供给设置在该喷雾干

燥机上部的喷嘴,通过设置在热风的下部部的流体分离器回收颗粒。

[0115] 球磨罐优选由即使磨耗并混入后影响也很小的物质,例如聚酰胺树脂制成。球可以使用氮化硅球、高纯度氧化铝球等由硅、铝等构成赛隆的金属作为主组分的材料制成。粘结剂可以使用聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚丙烯酸、甲基纤维素等。除了乙醇外,溶剂还可以使用甲醇、异丙醇、丙酮等。还可以在粘结剂中混入少量的丁醇、甲苯、二甲苯等,以便调节粘结剂的溶解性和浆料性状。另外,在使用可溶于水的粘结剂通过短时间混合制备浆料的情况下,还可以使用水作为溶剂。然而,在使用容易水解的原料例如氮化铝粉的情况下,需要注意,在水中长时间浸渍或者水温高的情况下会引起水解。为了延长水系浆料的使用时间,可以通过公知方法将作为原料使用的易水解的粉进行表面处理。

[0116] 由于颗粒的形状对通过后续烧结获得的荧光粉的二级颗粒的形状产生影响,所以有必要将颗粒的形状、球形度、粒度分布、颗粒硬度等定为适当的值。颗粒的形状、粒径可以通过原料配合、喷雾干燥机的流体喷嘴、旋转喷嘴等喷出浆料的喷嘴的方式、流体的流速、浆料的供给量、热风入口温度等来控制。有必要事先研究颗粒的制备条件,以防止所得颗粒变为中空或破裂。为了使烧结后获得的荧光粉的平均粒径在  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  的范围内,在本发明中,可以选择使得颗粒粒径为大约  $10 \sim 35 \mu\text{m}$  的条件。另外,如果颗粒的粒度分布宽度小,则会提高所得赛隆 荧光粉的特性。

[0117] 所得颗粒投入到颗粒接触面由氮化硼、氮化硅、氮化铝或者它们的复合材料制成的坩埚内,脱除粘结剂。脱除粘结剂的温度是大约  $600^\circ\text{C}$  以下,加热装置可以适当选择为电阻加热炉、煤气炉等,脱除粘结剂时的气氛可以适当选择为氮气、空气、燃烧气体、真空等。由于脱除粘结剂时产生的气体可以破坏颗粒,所以必需调节升温分布、真空度,以避免破坏颗粒。另外,在原料中使用在加热升温时产生气体的材料如碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐、氟化物的情况下,为了使颗粒不由于所产生的气体而被破坏,必需控制升温速度、真空度。

[0118] 根据烧结温度条件,合成赛隆的烧结炉可以采用使用氧化铝纤维作为绝热材料的气氛控制电炉、使用碳绝热材料的石墨加热器加热电炉等。脱除粘结剂可以用同一个炉进行。赛隆通过在  $1500 \sim 2100^\circ\text{C}$  下烧结来合成。 $\alpha$  型赛隆在  $1500 \sim 1850^\circ\text{C}$ , 优选  $1600 \sim 1800^\circ\text{C}$  下合成, $\beta$  型赛隆在  $1800 \sim 2100^\circ\text{C}$ , 优选  $1900 \sim 2050^\circ\text{C}$  下合成。如果未达到该温度,虽然形成了各种赛隆,但由于发光中心元素没有充分固溶到赛隆的晶体中,从而发光强度降低。如果超过该温度,虽然原因不明,但发光强度降低。烧结时间适宜选择在  $4 \sim 36$  小时范围内。另外,在  $1800^\circ\text{C}$  以上进行合成反应时,设定气氛中的氮气压力高于氮化硅的分解压力,以防止产生硅金属。

[0119] 这样,如果在形成原料粉的颗粒之后烧结,可以提高所得荧光粉颗粒的圆形度,且可以控制平均粒径、粒度分布,所以能够提高荧光粉的发光效率以及使用该荧光粉的 LED 的发光效率。另外,在形成颗粒之后烧结的情况下,通过调节条件,能够产生所得赛隆荧光粉颗粒内部和外周部的与发光有关的元素的分布。在外周部浓度比内部高的情况下,荧光粉和使用它的 LED 的发光效率得到提高。

[0120] 本发明是制备赛隆荧光粉的方法,其特征在于,将预先合成的赛隆粉加入到原料粉中并进行混合。根据该方法,所添加的荧光粉颗粒生长得更大,并且可以制备荧光粉颗粒外周部的与发光有关的元素的浓度在颗粒内部低、在颗粒外周部高的荧光粉颗粒。由此,可以进一步提高荧光粉的发光强度以及提高使用它的 LED 的发光效率。

[0121] 所添加的赛隆粉优选是圆形度高,例如 0.75 以上的颗粒,这样赛隆结晶可以在其外周生长,从而可以获得圆形度高并且更大的颗粒。由此,可以制备由较少的初级颗粒构成的二级颗粒,这样可以降低荧光粉颗粒内部的不必要的光散射、光吸收,从而进一步提高荧光粉的发光强度以及使用它的 LED 的发光效率。

[0122] 在合成  $\alpha$  型赛隆的情况下,原料中添加的赛隆粉使用  $\alpha$  型赛隆,在合成  $\beta$  型赛隆的情况下,使用  $\beta$  型赛隆。然而,可以包含 10 质量%以下的其它赛隆、其它氮化物或者氮氧化物。如果该含量在 10 质量%以上,荧光特性可能会恶化,如果在 10 质量%以下,由于合成反应过程中形成单相  $\alpha$  型赛隆,因此是优选的。另外,相对于 100 质量%的原料粉末总量,该添加量可以是 5 ~ 50 质量%。在 5%以上,可以提高发光强度,在 50%以下,可以提供优异的生产率。该添加量优选为 10 ~ 40 质量%。另外,所添加的与赛隆粉的发光有关的元素(具体地说, M2, M3) 浓度如果由于与其它原料配合而低于预计浓度,可以合成外周部浓度高而内部浓度低的赛隆粉,故是优选的情况。

[0123] 适当选择本发明的制备方法中的各工序的条件,经过各工序,从加热炉取出,就可获得发光强度高的赛隆荧光粉,但如果需要,可以进行适度解聚、粉碎、分级,从而获得本发明范围内的荧光粉。粉碎可以使用球磨机、石磨机、喷射磨机等普通粉碎机,然而,高强度的粉碎产生大量的具有微小粒径的粉,因此是不优选的。另外,适度的粉碎具有调节荧光粉颗粒的形状和提高圆形度的效果,但可能需要除去所产生的微粉的工序。分级可以使用气动分级、淘洗分级、筛等普通分级机。然而,为了除去微粉,适宜使用气动分级和淘洗分级。

[0124] 另外,本发明是一种发光元件,其特征在于,作为构成要素包括上述赛隆荧光粉和发光波长的最大强度为 240 ~ 480nm 的 LED。如上述,本发明的荧光粉自身的发光效率高,并且还可以提高使用它的 LED 的发光效率(光输出效率),因此本发明的 LED 显示了高的发光效率。

[0125] 本发明的赛隆荧光粉可以在表面上形成具有防反射功能的透明膜。另外,通过用硅烷偶联剂处理,可以提高在 LED 组装中使用的树脂与荧光粉的粘合性,另外提高荧光粉在上述树脂中的分散性,其结果,提高了 LED 的特性。

[0126] 实施例

[0127] 接下来,根据实施例和比较例来进一步详细说明本发明。首先说明本发明的第一实施方式的赛隆荧光粉及其制备方法的实施例。

[0128] (实施例 1 ~ 3, 比较例 1 ~ 2)

[0129] 原料粉末中含有的  $\alpha$  型赛隆粉末(以下称为  $\alpha$  核粉末)的合成:

[0130] 原料粉末的配合组成为:75.4 质量%的氮化硅粉末,14 质量%的氮化铝粉末,5.5 质量%的碳酸钙粉末,4.3 质量%的氟化钙粉末、0.8 质量%的氧化铈粉末。将该原料粉末投入到乙醇溶剂中,通过氮化硅制的罐和球进行 3 小时湿式球磨机混合,过滤,干燥,获得混合粉末。

[0131] 接着,混合粉末通过 75  $\mu\text{m}$  网孔的筛,然后,填充到氮化硼制的坩埚内(电气化学工业制造, N1 级),在碳加热器的电炉内、在大气压氮气下、在 1700 $^{\circ}\text{C}$  下加热处理 5 小时。将所得产物轻度解聚,通过 45  $\mu\text{m}$  网孔的筛,获得  $\alpha$  核粉末 A。

[0132] 将前述  $\alpha$  核粉末 A 的一部分进一步投入到乙醇溶剂中,通过氮化硅制的罐和球进行湿式球磨机粉碎 24 小时,过滤,干燥,获得  $\alpha$  核粉末 B。

[0133] 前述  $\alpha$  型赛隆粉末和  $\alpha$  型赛隆微粉末的比表面积通过日本 BEL 公司制造的比表面积测定装置 (BELSORP-mini), 使用定容量式气体吸附法来测定, 通过 BET 多点分析计算。另外, 样品预先在大气压  $N_2$  流中、在  $305^\circ\text{C}$  下脱气处理 2 小时以上, 然后测定比表面积。吸附物使用  $N_2$ , 该分子截面积为  $16.2 \times 10^{-20} \text{m}^2$ 。这样获得的  $\alpha$  核粉末 A 的比表面积为  $0.70 \text{m}^2/\text{g}$ ,  $\alpha$  核粉末 B 的比表面积为  $3.9 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[0134]  $\alpha$  型赛隆荧光粉的合成:

[0135] 作为原料粉末, 使用前述  $\alpha$  核粉末 A 或者  $\alpha$  核粉末 B、氮化硅粉末、氮化铝粉末、碳酸钙粉末、氧化铈粉末, 如表 1 所示配合, 以便在合成之后获得单相  $\alpha$  型赛隆。

[0136] 表 1

[0137]

	$\alpha$ 核粉末	混合组成 (质量%)				
		$\alpha$ 核粉末	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{AlN}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$
实施例 1	A	5.0	70.8	13.2	10.2	0.8
实施例 2	A	15.0	63.3	11.8	9.2	0.7
实施例 3	A	40.0	29.8	5.5	4.3	0.3
比较例 1	无	0	74.5	13.9	10.8	0.8
比较例 2	B	15.0	63.3	11.8	9.2	0.7

[0138] 如表 1 所示, 实施例 1 的原料粉末的混合组成 (质量%) 为: 5.0% 的  $\alpha$  核粉末 A, 70.8% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 13.2% 的  $\text{AlN}$ , 10.2% 的  $\text{CaCO}_3$ , 0.8% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。实施例 2 的原料粉末的混合组成为: 15.0% 的  $\alpha$  核粉末 A, 63.8% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 11.8% 的  $\text{AlN}$ , 9.2% 的  $\text{CaCO}_3$ , 0.7% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。实施例 3 的原料粉末的混合组成为: 40% 的  $\alpha$  核粉末 A, 29.8% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 5.5% 的  $\text{AlN}$ , 4.3% 的  $\text{CaCO}_3$ , 0.3% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

[0139] 比较例 1 的原料粉末的混合组成为: 不添加  $\alpha$  核粉末, 74.5% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 13.9% 的  $\text{AlN}$ , 10.8% 的  $\text{CaCO}_3$ , 0.87% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。比较例 2 的原料粉末的混合组成为: 15.0% 的  $\alpha$  核粉末 B, 63.3% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 11.8% 的  $\text{AlN}$ , 9.2% 的  $\text{CaCO}_3$ , 0.7% 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 。

[0140] 使用塑料制的罐和氮化硅制的球, 用乙醇作为溶剂, 将配合的原料用粉末进行湿式球磨机混合, 通过旋转蒸发仪除去溶剂, 通过  $75 \mu\text{m}$  网孔的筛, 获得混合粉末。

[0141] 将约 20g 的前述混合粉末填充到内径 60mm、高度 35mm 的氮化硼制的坩埚 (电气化学工业制造, NB1000 级, 密度  $1.5 \text{g}/\text{cm}^3$ , 壁厚 5mm), 用与该坩埚相同材料制成的盖子覆盖该坩埚, 放入碳加热器的电炉内, 在 0.45MPa 的加压氮气气氛中、在  $1750^\circ\text{C}$  下加热处理 12 小时。所得样品不进行粉碎处理等, 用筛分级, 最终, 获得通过  $45 \mu\text{m}$  网孔筛的粉末作为终产物。此时, 作为表示合成产物的易粉碎性的指标, 计算最终产物质量除以进行筛分级处理的总质量的值 (过筛率)。

[0142] 如以下评价所得荧光粉粉末。

[0143] 通过前述方法测定比表面积。

[0144] 通过使用 CuK $\alpha$  射线的粉末 X 射线衍射测量法来调查存在于合成粉末中的结晶相,用 Si 粉末作为内标物,根据 JIS K0131 测定晶格常数,计算  $\alpha$  型赛隆六方形晶体的晶格常数 a 和晶格常数 c。

[0145] 关于荧光特性,通过使用若丹明 B 法和标准光源校正的分光荧光光度计(由 Hitachi High Technologies Incorporation 制造,F4500),测定 455nm 激发光的荧光光谱,计算峰波长、峰强度和亮度。峰强度和亮度表示均为实施例 1 的相对值,其中实施例 1 定为 100。另外,由荧光光谱求得 CIE1931 色度坐标值(x, y)。评价结果在表 2 和 3 中示出。

[0146] 表 2

[0147]

	过筛率 (%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	X 射线衍射		
			结晶相	晶格常数 a (nm)	晶格常数 c (nm)
实施例 1	65	0.47	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7838	0.5691
实施例 2	70	0.31	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7838	0.5697
实施例 3	60	0.36	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7835	0.5695
比较例 1	35	0.72	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7836	0.5697
比较例 2	50	0.61	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7835	0.5695

[0148] 如表 2 所示,实施例 1 ~ 3 的荧光粉粉末的过筛率分别为 65%、70%和 60%,在比较例 1 和 2 中,分别为 35%和 50%。

[0149] 实施例 1 ~ 3 的比表面积分别为 0.47m<sup>2</sup>/g、0.31m<sup>2</sup>/g、0.36m<sup>2</sup>/g,在比较例 1 和 2 中,分别为 0.72m<sup>2</sup>/g 和 0.61m<sup>2</sup>/g。

[0150] 从 X 射线衍射可以看出,实施例 1 ~ 3 和比较例 1 和 2 的结晶相均仅为  $\alpha$  型赛隆。实施例 1 ~ 3 的晶格常数 a 分别为 0.7838nm、0.7838nm 和 0.7835nm,比较例 1 和 2 分别为 0.7836nm 和 0.7835nm。实施例 1 ~ 3 的晶格常数 c 分别为 0.5691nm、0.5697nm 和 0.5695nm,比较例 1 和 2 分别为 0.5697nm 和 0.5695nm。

[0151] 如表 3 所示,通过实施例 1 ~ 3 的荧光粉获得的荧光光谱的峰波长分别为 585nm、588nm 和 589nm,比较例 1 和 2 均为 587nm。通过实施例 1 ~ 3 的荧光粉获得的荧光光谱的相对峰强度分别为 100%、118%和 110%,比较例 1 和 2 分别为 85%和 95%。通过实施例 1 ~ 3 的荧光粉获得的荧光光谱的相对亮度分别为 100%、116%和 107%,比较例 1 和 2 分别为 85%和 95%。

[0152] 通过实施例 1 ~ 3 的荧光粉获得的荧光光谱的色度坐标值(x, y) 分别为 (0.518, 0.474), (0.524, 0.469) 和 (0.525, 0.468),比较例 1 和 2 分别为 (0.517, 0.475) 和 (0.519, 0.473)。

[0153] 表 3



[0154]

	峰波长 (nm)	相对峰强 度(%)	相对亮度	色度坐标值	
				x	y
实施例 1	585	100	100	0.518	0.474
实施例 2	588	118	116	0.524	0.469
实施例 3	589	110	107	0.525	0.468
比较例 1	587	85	85	0.517	0.475
比较例 2	587	95	95	0.519	0.473

[0155] (比较例 3)

[0156] 除了加热处理温度为 1500°C 以外,在与实施例 1 完全相同的条件下合成。过筛率为 90%,比表面积为 1.20m<sup>2</sup>/g。X 射线衍射分析结果证实未反应的  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AlN 作为第二结晶相存在。该  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AlN 的最强峰强度与  $\alpha$  型赛隆的 (102) 面衍射线强度的比率分别为 32% 和 6%。该荧光粉的 455nm 激发的荧光光谱的峰波长为 576nm,相对峰强度显示为 38% 的低值。

[0157] (实施例 4 ~ 5)

[0158] 将 BN 坩埚从比较例 1 的具有 1.5g/cm<sup>3</sup> 的密度的坩埚改变为实施例 4 中的密度为 1.75g/cm<sup>3</sup> 的坩埚 (电器化学工业制造, N-1 级)、实施例 5 中的密度为 2.17g/cm<sup>3</sup> 的坩埚 (信越化学制造, P-BN) 进行合成。评价结果在表 4 和 5 中示出。

[0159] 如表 4 所示,实施例 4 和 5 的荧光粉粉末的过筛率分别为 38% 和 34%。实施例 4 和 5 的比表面积分别为 0.47m<sup>2</sup>/g 和 0.42m<sup>2</sup>/g。从 X 射线衍射看出,实施例 4 和 5 的结晶相均仅为  $\alpha$  型赛隆。实施例 4 和 5 的晶格常数 a 分别为 0.7839nm 和 0.7838nm,晶格常数 c 分别为 0.5690nm 和 0.5688nm。

[0160] 表 4

[0161]

	过筛率 (%)	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	X 射线衍射		
			结晶相	晶格常数 a (nm)	晶格常数 c (nm)
实施例 4	38	0.47	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7839	0.5690
实施例 5	34	0.42	仅 $\alpha$ 型赛隆	0.7838	0.5688

[0162] 如表 5 所示,通过实施例 4 和 5 的荧光粉获得的荧光光谱的峰波长分别为 585nm 和 584nm。通过实施例 4 和 5 的荧光粉获得的荧光光谱的相对峰强度分别为 101% 和 108%。通过实施例 1 ~ 3 的荧光粉获得的荧光光谱的相对亮度分别为 100% 和 108%。通过实施例 4 和 5 的荧光粉获得的荧光光谱的色度坐标值 (x, y) 分别为 (0.518, 0.474) 和 (0.517, 0.475)。

[0163] 表 5

[0164]

	峰波长 (nm)	相对峰强度 (%)	相对亮度	色度坐标值	
				x	y
实施例 4	585	101	100	0.518	0.474
实施例 5	584	108	108	0.517	0.475

[0165] 即使改变 BN 坩埚材料, 合成产物的烧结性也没有改变, 虽然过筛率低, 但通过使用高密度的 BN 坩埚, 初级颗粒粒径增加, 比表面积降低。其结果, 与比较例 1 相比发光特性提高。

[0166] 接下来说明本发明的第二实施方式的赛隆荧光粉及其制备方法和使用赛隆荧光粉的发光元件的实施例。

[0167] (实施例 6)

[0168] 原料粉末的配合组成为: 150 质量份氮化硅粉末 (宇部兴产制造, E10), 28 质量份的氮化铝粉末 (Tokuyama 制造, F 级), 1.6 质量份的氧化铈粉末 (信越化学工业制造, RU 级) 和 13 质量份的氟化钙粉末 (和光纯药工业制造)。

[0169] 然后, 将上述原料粉末与 470ml 乙醇和 1.4kg 氮化硅制的球和 10g 丁缩醛 (电气化学生产, 3000K) 一起投入到内容积为 2L 的尼龙罐内, 湿式球磨机混合 4 小时。所得浆料通过喷雾干燥机 (藤崎电气制造, 微粉干燥机 MDL-050B) 喷雾, 制备颗粒。颗粒用电子显微镜观察, 结果粒径为 10 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。将 20g 的该颗粒投入内容积为 100ml 的氮化硼制的坩埚 (电气化学工业制造, N1), 在空气中、在 600°C 下脱除粘结剂, 此后, 在碳加热器的电炉内、在大气压的氮气气氛中、在 1700°C 下加热处理 12 小时。所得产物在玛瑙研钵内轻度解聚, 过 45  $\mu\text{m}$  网孔的筛, 获得  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末。

[0170] 通过 X 射线衍射装置确认所得粉末为单相  $\alpha$  型赛隆。粉末的平均圆形成度用 Sysmex 公司制造的流式颗粒图像测定装置 (FPIA3000) 测定。测定样品通过在添加丙二醇且调节粘度的水中添加所要测定的粉末并且用超声波分散来调节。在所测定的圆形成度数据中, 取面积圆当量直径为 0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$  范围内的 500 个以上的数据的平均值。另外通过激光衍射散射法 (使用 Coulter 制造的“LS-230 型”粒度分布测定装置) 测定所得粉末的粒度分布。另外, 粒度分布测定用样品根据 JIS R1629-1997 说明附表 1 的氮化硅的测量条件来制备。

[0171] 颗粒内的与发光有关的元素的浓度按下述方式计算。所得荧光粉粉末在环氧树脂内包埋, 使用日本电子公司制造的截面抛光器 (SM-9010) 切断, 制备电子显微镜观测颗粒截面用的样品。使用日本电子公司制造电子束显微分析仪 (JXA-8200) 定位 (mapping) 颗粒截面的与发光有关的元素 (这里是 Eu)。进行元素定位的颗粒适宜选择粒径与预先测定的平均粒径接近的颗粒。测定所观测的颗粒的切线垂直方向的最大长度, 在从颗粒的外周到切线垂直方向的最大长度的 20% 内侧, 假定为颗粒内部与外周部的界线, 寻找内部 1 平方  $\mu\text{m}$  的平均浓度最低的部分、外周部相同的 1 平方  $\mu\text{m}$  的平均浓度最高的部分。另外, 使用 Hitachi High Technologies Incorporation 制造的荧光分光光度计 (F4500) 测定蓝

色光激发（波长 455nm）的荧光光谱，计算光谱的峰强度（发光强度）。另外，由于峰强度根据测定装置、条件而改变，因此，在同一条件下测定的实施例和比较例进行比较。另外，由构成金属成分的定量分析值计算并获得 X、Y、m 和 n 值。

[0172] 在表 6 中示出了以上获得的各种值。

[0173] 如表 6 所示，实施例 6 的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的组成 X、Y、m 和 n 分别为 0.87、0.034、1.80 和 0.23。 $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.86，粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为 11.6  $\mu\text{m}$  和 4.2  $\mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 4 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 118。

[0174] 表 6

[0175]

	$\alpha$ 型赛隆 添加量, 质量%	平均圆形 度	$D_{50} \mu\text{m}$	$D_{10} \mu\text{m}$	M2 浓 度内部 a. u.	M2 浓度外部 a. u.	发光峰强度 a. u.	X	Y	m	n
实施例 6	—	0.86	11.6	4.2	4	8	118	0.87	0.034	1.80	0.23
实施例 7	2	0.79	11.0	4.2	6	6	110				
实施例 8	5	0.84	13.2	5.0	6	7	119				
实施例 9	10	0.86	18.0	6.3	5	7	132	0.79	0.033	1.69	0.42
实施例 10	20	0.91	19.0	8.2	4	8	137				
实施例 11	30	0.92	19.5	8.4	4	8	134	0.86	0.034	1.76	0.30
实施例 12	40	0.92	17.5	7.5	4	9	130				
实施例 13	80	0.88	13.0	6.4	4	8	121				
比较例 4	—	0.73	6.6	2.0	6	6	100	0.76	0.032	1.59	0.55

[0176] （实施例 7 ~ 13）

[0177] 除了用氧化钙代替实施例 6 的氟化钙以外，实施例 7 ~ 13 的起始原料的粉末采用与实施例 6 相同的原料粉末组成。另外，按表 6 所示的配合比例向该原料粉末添加实施例 6 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末。使用该原料粉末，用与实施例 6 同样的方法合成实施例 7 ~ 13 的  $\alpha$  型赛隆荧光粉，如表 6 所示，与实施例 6 同样地获得测量值和计算值。

[0178] 如表 6 所示，实施例 7 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 2 质量%，实施例 7 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.79，粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为 11.0  $\mu\text{m}$  和 4.2  $\mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 6。荧光光谱的发光峰强度为 110。从这些值可以看出，如果在原料中添加  $\alpha$  型赛隆，荧光粉的发光强度增加。

[0179] 实施例 8 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 5 质量%，实施例 8 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.84，粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为 13.2  $\mu\text{m}$  和 5.0  $\mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 7。荧光光谱的发光峰强度为 119。

[0180] 实施例 9 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 10 质量%，实施例 9 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.86，粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为 18.0  $\mu\text{m}$  和 6.3  $\mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 5 和 7。荧光光谱的发光峰强度为 132。

[0181] 实施例 10 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 20 质量%，实施例 10 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.91，粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为 19.0  $\mu\text{m}$  和 8.2  $\mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 4 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 137。

[0182] 实施例 11 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 30 质量%，实施

例 11 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.92, 粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $19.5 \mu\text{m}$  和  $8.4 \mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 4 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 134。

[0183] 实施例 12 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 40 质量%, 实施例 12 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.92, 粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $17.5 \mu\text{m}$  和  $7.5 \mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 4 和 9。荧光光谱的发光峰强度为 130。

[0184] 实施例 13 的起始原料中含有的上述  $\alpha$  型赛隆荧光粉粉末的量为 80 质量%, 实施例 13 中合成的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.88, 粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $13.0 \mu\text{m}$  和  $6.4 \mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 4 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 121。

[0185] (比较例 4)

[0186] 与实施例 6 同样地合成  $\alpha$  型赛隆荧光粉, 只是使用氧化钙代替氟化钙, 使用氮化硅制的球和罐, 使用乙醇作为介质, 原料粉混合 60 分钟, 过滤干燥, 然后投入到氮化硼制的坩埚内进行烧结, 没有粘结剂脱除步骤。

[0187] 比较例 4 的  $\alpha$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.73, 粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $6.6 \mu\text{m}$  和  $2.0 \mu\text{m}$ 。 $\alpha$  型赛隆荧光粉中添加的 M2 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 6。荧光光谱的发光峰强度为 100。可以看出, 如果不经过造粒工序, 平均圆形度降低, 发光强度低。

[0188] (实施例 14)

[0189] 与实施例 6 同样地合成赛隆, 只是量取 191 重量份的氮化硅 (宇部兴产生产, E10)、6.8 重量份的氮化铝 (Tokuyama 生产, F 级)、0.2 重量份的氧化铝 (大明化学生产, TM-DAR 级)、2.0 重量份氧化铈 (信越化学生产, RU 级), 在  $2000^\circ\text{C}$  下烧结 12 小时, 获得  $\beta$  型赛隆荧光粉。与实施例 6 同样地计算平均圆形度、粒度分布、Eu 浓度、发光强度和组成。

[0190] 如表 7 所示, 实施例 14 的  $\beta$  型赛隆荧光粉的组成 Z 为 0.27, M3 金属 Eu 的含量为 0.14atm%。 $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.77, 粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $12.5 \mu\text{m}$  和  $4.2 \mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 111。

[0191] 表 7

[0192]

	$\beta$ 型赛隆 添加量, 质量%	平均圆形 度	$D_{50}$ $\mu\text{m}$	$D_{10}$ $\mu\text{m}$	M3 浓 度 内部 a. u.	M3 浓 度 外周部 a. u.	发 光 峰 强 度 a. u.	Z	Eu at%
实施例 14	—	0.77	12.5	4.2	6	8	111	0.27	0.14
实施例 15	2	0.78	13.2	4.8	7	8	114		
实施例 16	5	0.80	14.9	5.9	7	8	121		
实施例 17	10	0.84	17.1	7.6	6	8	129	0.27	0.14
实施例 18	20	0.88	20.7	9.4	6	9	134		
实施例 19	30	0.90	22.0	9.8	6	8	130	0.27	0.14
实施例 20	40	0.90	21.0	8.7	6	8	126		
实施例 21	80	0.82	14.0	6.4	6	8	118		
比较例 5	—	0.69	8.5	1.4	7	8	100	0.27	0.14

[0193] (实施例 15 ~ 21)

[0194] 与实施例 14 同样地合成实施例 15 ~ 21 的  $\beta$  型赛隆荧光粉,只是在实施例 14 的原料粉末中按表 7 中所示配合比例另外添加实施例 14 中所获得的  $\beta$  型荧光粉粉末。如表 7 所示,与实施例 14 同样地获取测定值和计算值。

[0195] 如表 7 所示,实施例 15 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 2 质量%。实施例 15 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.78,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $13.2\mu\text{m}$  和  $4.8\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 7 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 114。

[0196] 实施例 16 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 5 质量%。实施例 16 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.80,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $14.9\mu\text{m}$  和  $5.9\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 7 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 121。

[0197] 实施例 17 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 10 质量%。实施例 17 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的组成 Z 为 0.27, M3 金属 Eu 的含量为 0.14atm%。 $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.84,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $17.1\mu\text{m}$  和  $7.6\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 129。

[0198] 实施例 18 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 20 质量%。实施例 18 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.88,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $20.7\mu\text{m}$  和  $9.4\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 9。荧光光谱的发光峰强度为 134。

[0199] 实施例 19 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 30 质量%,其组成 Z 为 0.27, M3 金属 Eu 的含量为 0.14atm%。实施例 19 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.90,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $22.0\mu\text{m}$  和  $9.8\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 130。

[0200] 实施例 20 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 40 质量%。实施例 20 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.90,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $21.0\mu\text{m}$  和  $8.7\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 126。

[0201] 实施例 21 的起始原料中含有的上述  $\beta$  型赛隆荧光粉粉末的量为 80 质量%。实施例 21 中合成的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.82,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $14.0\mu\text{m}$  和  $6.4\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 6 和 8。荧光光谱的发光峰强度为 118。

[0202] 从这些值可以看出,如果在原料中添加  $\beta$  型赛隆,荧光粉的发光强度会增高。

[0203] (比较例 5)

[0204] 与实施例 14 同样地合成比较例 5 的  $\beta$  型赛隆荧光粉,只是用球磨机将原料粉混合,并将其投入到氮化硼制的坩埚内进行烧结,没有粘结剂脱除步骤。

[0205] 如表 7 所示,比较例 5 的  $\beta$  型赛隆荧光粉的组成 Z 为 0.27, M3 金属 Eu 的含量为 0.14atm%。比较例 5 的  $\beta$  型赛隆荧光粉的平均圆形度为 0.69,粒度分布  $D_{50}$  和  $D_{10}$  分别为  $8.5\mu\text{m}$  和  $1.4\mu\text{m}$ 。 $\beta$  型赛隆荧光粉中添加的 M3 金属 Eu 的内部和外部浓度分别为 7 和 8。

荧光光谱的发光峰强度为 100。可以看出,如果不经过造粒工序,平均圆形度降低,发光强度是低的。

[0206] (实施例 22、23、比较例 6)

[0207] 将实施例 6 和 10 以及比较例 4 获得的各荧光粉粉末与 1.0g 的环氧系硅烷偶联剂 (Shin-Etsu Silicones 生产, KBE402) 一起添加到 100g 水中,在搅拌的同时放置一晚。此后,在 5g 的环氧树脂 (SANYU REC Co., Ltd. 生产, NLD-SL-2101) 中混炼用过滤干燥的硅烷偶联剂处理的赛隆荧光粉,将该混炼物灌封到预先电连接于 LED 用表面封装包装中的发光波长 460nm 的蓝色 LED 上,真空脱气,120℃ 下加热固化,制备表面封装 LED。让 20mA 的电流通过该表面封装 LED,测定所产生的光的发光光谱,计算发光效率,结果在表 8 中示出。

[0208] 如表 8 所示,实施例 22、23 和比较例 6 的 LED 的发光效率分别为 41lm/W,51lm/W 和 36lm/W。

[0209] 表 8

[0210]

	所使用的荧光粉	发光效率, lm/W
实施例 22	实施例 6	41
实施例 23	实施例 10	51
比较例 6	比较例 4	36

[0211] (实施例 24、25、比较例 7)

[0212] 使用实施例 14 和 18 以及比较例 5 获得的各荧光粉粉末,与 1.0g 的环氧系硅烷偶联剂 (Shin-Etsu Silicones 生产, KBE402) 一起添加到 100g 水中,在搅拌的同时放置一晚。此后,在 5g 的环氧树脂 (SANYU REC Co., Ltd. 生产, NLD-SL-2101) 中混炼用过滤干燥的硅烷偶联剂处理的赛隆荧光粉,将该混炼物灌封到预先电连接于 LED 用表面封装包装中的发光波长 460nm 的蓝色 LED 上,真空脱气,120℃ 下加热固化,制备表面封装 LED。让 20mA 的电流通过该表面封装 LED,测定所产生的光的发光光谱,计算发光效率,结果在表 9 中示出。

[0213] 如表 9 所示,实施例 24、25 和比较例 7 的 LED 的发光效率分别为 40lm/W,49lm/W 和 33lm/W。

[0214] 表 9

[0215]

	所使用的荧光粉	发光效率, lm/W
实施例 24	实施例 14	40
实施例 25	实施例 18	49
比较例 7	比较例 5	33

[0216] 工业实用性

[0217] 根据本发明的第一  $\alpha$  型赛隆粉末及其制备方法,能够以良好的再现性和批量生产性制备发光特性优异的荧光粉。本发明的  $\alpha$  型赛隆荧光粉由于根据紫外~蓝色光的激发光显示了在 540 ~ 600nm 范围内具有峰的发光特性,因而适用于具有紫外光或蓝色光作为光源的照明器具,尤其具有紫外 LED 或蓝色 LED 作为发光光源的白色 LED 荧光粉,在工业上是非常有用的。

[0218] 另外,本发明的照明器具由于使用前述荧光粉,因而具有优异的发光特性、高的能量效率,在工业上是非常有用的。

[0219] 本发明的第二赛隆荧光粉具有与普通产品相比明显优异的 荧光特性,所以能够

适用于诸如 LED 之类的许多发光用途中。尤其,与在 240 ~ 480nm 发光波长范围内具有最大强度的 LED 组合,可以提供白色 LED,因此可以代替以往使用的荧光灯,用于各种用途。

[0220] 此外,根据本发明的荧光粉制备方法,可以稳定、大量提供具有上述特征的荧光粉,因此在工业上是非常有用的。