



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102245734 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 22

(21) 申请号 200980149606. 9

C01B 35/10 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 07

C01F 7/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/63 (2006. 01)

2008-313454 2008. 12. 09 JP

C09K 11/65 (2006. 01)

2009-241626 2009. 10. 20 JP

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

WO 2008/126500 A9, 2008. 10. 23, 说明书全文.

2011. 06. 09

Takashi Ogi et al..Facile Synthesis of New Full-Color-Emitting BCNO Phosphors with High Quantum Efficiency. 《Advanced Materials》. 2008, 第 20 卷 (第 17 期), 第 3235-3238 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/070450 2009. 12. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/067767 JA 2010. 06. 17

审查员 陈春淳

(73) 专利权人 国立大学法人广岛大学

地址 日本广岛县

专利权人 株式会社可乐丽

(72) 发明人 高井淳 岩崎秀治

费瑞·依斯坎达 奥山喜久夫

(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 11/08 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

M-C-N-O 系荧光体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供制造发光不均匀减少、色纯度提高了的M-C-N-O系荧光体的方法。更具体而言,本发明提供由IIIB族元素(M)、碳(C)、氮(N)和氧(O)构成的M-C-N-O系荧光体的制造方法,该制造方法包括:将包含含IIIB族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热来生成热解物的工序;将包含所得热解物的产物破碎的工序;以及将所得破碎物焙烧的工序。

1. 一种 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,所述 M-C-N-O 系荧光体由选自 B、Al、Ga、In 的 IIIB 族元素(M)、碳(C)、氮(N)和氧(O)构成,该制造方法包括以下工序:

将包含含选自 B、Al、Ga、In 的 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热来生成热解物的工序;

将包含所得热解物的产物破碎的工序;以及

将所得破碎物在含氧气氛下焙烧的工序。

2. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,该混合物进一步含有分散剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,将包含含选自 B、Al、Ga、In 的 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热的温度在 150℃~600℃ 的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,将包含含选自 B、Al、Ga、In 的 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物在惰性气体气氛下加热。

5. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,焙烧温度在 500℃~1000℃ 的范围内。

6. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其进一步包括将由焙烧得到的荧光体产物粉碎的工序。

7. 根据权利要求 6 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,在所述粉碎工序中,将该荧光体产物粉碎以使得荧光体产物的平均粒径为 1 μm 以下。

8. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,IIIB 族元素(M)是硼(B)。

9. 根据权利要求 1 所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,IIIB 族元素(M)是铝(Al)。

10. 一种通过权利要求 8 所述的方法制造的 M-C-N-O 系荧光体,在 IR 光谱中,其在 1200~1250cm⁻¹ 观测到的峰强度与在 1300~1400cm⁻¹ 观测到的峰强度之比为 0.5 以上且 2 以下。

11. 一种通过权利要求 1~9 的任一项所述的方法制造的、平均粒径为 1 μm 以下的 M-C-N-O 系荧光体。

M-C-N-O 系荧光体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可用作电子材料、荧光材料的、由 IIIB 族元素 (M)、碳 (C)、氮 (N) 和氧 (O) 元素构成的 M-C-N-O 系荧光体及其制造方法。

背景技术

[0002] 荧光体被用于荧光管、荧光显示管、夜光性显示板等,其利用范围不断扩大,最近尝试将荧光体与 LED 组合来用于以电视显示器为首的各种显示设备。另外,也在对荧光体的广泛应用受到期待的白色荧光体进行研究和开发。

[0003] 构成荧光体的原料的荧光材料包括天然物质在内,有各种有机物、无机物,以这样的各种荧光材料为原料,进行了各种研究开发以求提高荧光体具有的所需发光颜色、峰发光光谱强度、经济性等。

[0004] 作为这种研究开发的成果,近年来报告了几种新型荧光体及其制造方法。

[0005] 例如,专利文献 1 中公开了用通式 $M_mA_aB_bO_oN_n:Z$ (其中, M 元素是采用 II 价的价数的一种以上元素, A 元素是采用 III 价的价数的一种以上元素, B 元素是至少包括 Si 的采用 IV 价的价数的一种以上元素, O 是氧, N 是氮, Z 是一种以上的活化剂, $m > 0$ 、 $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $o \geq 0$ 、 $n > 0$) 表示的荧光体。而且,关于该制造方法公开了:在将规定的混合物在焙烧炉内焙烧来得到焙烧物的工序中,进行两次以上的前述混合物的焙烧,在该焙烧与焙烧之间可以进行焙烧了的混合物的粉碎混合,通过反复焙烧,提高了焙烧物的均匀性,提高了荧光体的发光效率。

[0006] 另外,专利文献 2 中公开了单斜晶系的荧光体,所述荧光体以在用 $A_xSi_yN_{(2/3x+4/3y)}$ ($0 < x < 2$, $y = 2-x$) (其中, A 元素是选自 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或两种以上元素) 表示的基质晶体中固熔金属元素 M (其中 M 是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 中的一种或两种以上元素) 而形成的无机化合物为主要成分。而且,关于该制造方法公开了:在焙烧而得到的粉体凝结体牢固地固着时,可以通过粉碎机粉碎使其平均粒径为 $20 \mu m$ 以下、并在粉碎后在 $1000^\circ C$ 以上的温度下进行热处理,由此,可以使在粉碎等时变差的焙烧物的表面状态变好,使荧光体的亮度提高。

[0007] 专利文献 3 中公开了如下的制造荧光体的方法:在尿素和 / 或尿素衍生物中添加含有选自自由 Al、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Cs、Ga、Ge、Hf、In、K、Li、Mg、Mo、Nb、P、Rb、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、V、W、Zr 和稀土金属组成的组中的至少一种金属的金属化合物,将所形成的混合熔体升温、固化来制造前体,将该前体粉碎,然后焙烧。尿素等在制备前体的过程中分解而变成树脂成分,该树脂成分使得前体的微粉碎处理变容易。前体在后续的焙烧工序中被处理时,该树脂成分会完全消散,来源于尿素等的成分不会残留在最终产物的荧光体的内部。

[0008] 再有,专利文献 4 中公开了由 IIIB 族元素 (M)、碳 (C)、氮 (N) 和氧 (O) 元素构成的 M-C-N-O 系荧光体,作为其制造方法,公开了使用硼 (B) 作为 IIIB 族元素、将由硼酸和尿素、聚合物构成的混合物的溶液焙烧的方法。

[0009] 现有技术文献

- [0010] 专利文献
[0011] 专利文献 1 :日本特开 2008-88257 号公报
[0012] 专利文献 2 :日本特开 2008-208238 号公报
[0013] 专利文献 3 :日本特开 2005-54046 号公报
[0014] 专利文献 4 :国际公开 W02008/126500 号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 专利文献 1 ~ 3 中公开的荧光体含有稀土元素,因此为了制造而要使用含稀土元素的物质作为原料,然而存在含稀土元素的物质一般价格昂贵的问题。另外,从近年来受到重视的资源保护、日本国内的资源保障、资源脱离对海外依赖性的观点出发,期望开发出使用稀土元素的荧光体。

[0017] 然而,如专利文献 1 ~ 3 中公开的现有类型的荧光体在制作显示不同颜色的发光的荧光体时,必定要使用材质不同的荧光体原料,进而,为了使用该荧光体来得到不同颜色的发光(包括白色、中间色),有必要组合使用由不同材料体系制作的 LED、荧光体。因此,各个材料体系需要不同的晶体制备方法、制造装置,从而需要大量的费用、劳力、时间和技术的积累。进而,为了使用这些荧光体来制作发光元件,需要调节荧光体的粒度,而将荧光体在冲击、研磨、破碎等处理工序中处理时,会发生荧光颜色的变化、荧光强度的降低,因此存在难以得到适合作为发光元件的制造原料的荧光体的微粒(尤其,色纯度高,亮度的一致均匀性高的荧光体)的问题。

[0018] 另一方面,专利文献 4 中公开的荧光体不含稀少的稀土元素,另外,也不含重金属,因此从经济和从环境保护的观点来看都是理想的荧光体。另外,该荧光体的发光光谱的峰顶波长会根据碳的含量而变动,因此期望通过利用该荧光体,可以开发出结构简单并且可发出各种色调的光的发光元件。尤其,可期待分别地制备蓝色荧光体、绿色荧光体和红色荧光体、将它们组合来开发演色性好的白色荧光体。

[0019] 然而,要想制作将不同荧光颜色的 M-C-N-O 系荧光体组合而成的发光元件,理想的是,各荧光体的发光光谱具有宽度比专利文献 4 中示的荧光体窄的峰。另外,色纯度更高、亮度的一致均匀性更高的荧光体是理想的。

[0020] 本发明鉴于前述现有技术的问题、社会需求,其目的在于提供制造发光不均匀减少、色纯度提高了的 M-C-N-O 系荧光体的方法。

[0021] 用于解决问题的方案

[0022] 关于 M-C-N-O 系荧光体的荧光发光,碳担负着重要的作用,因此本发明人着眼于 M-C-N-O 系荧光体的原料化合物因加热处理产生的热解物的生成和该热解物的分散的效果来进行了深入研究,从而完成了本发明。根据本发明的方法,提供以下技术方案。

[0023] [1] 一种 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,所述 M-C-N-O 系荧光体由 IIIB 族元素(M)、碳(C)、氮(N)和氧(O)构成,该制造方法包括以下工序:

[0024] 将包含含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热来生成热解物的工序;

[0025] 将包含所得热解物的产物破碎的工序;以及

[0026] 将所得破碎物在含氧气氛下焙烧的工序。

[0027] [2] 根据第 [1] 项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,该混合物进一步含有分散剂。

[0028] [3] 根据第 [1] 或 [2] 项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,将包含含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热的温度在 150℃~600℃ 的范围内。

[0029] [4] 根据第 [1]~[3] 项的任一项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,将包含含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物在氮气流下加热。

[0030] [5] 根据第 [1]~[4] 项的任一项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,焙烧温度在 500℃~1000℃ 的范围内。

[0031] [6] 根据第 [1]~[5] 项的任一项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其进一步包括将由焙烧得到的荧光体产物粉碎的工序。

[0032] [7] 根据第 [6] 项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,在所述粉碎工序中,将该荧光体产物粉碎以使得荧光体产物的平均粒径为 1 μm 以下。

[0033] [8] 根据第 [1]~[7] 项的任一项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,IIIB 族元素 (M) 是硼 (B)。

[0034] [9] 根据第 [1]~[7] 项的任一项所述的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法,其中,IIIB 族元素 (M) 是铝 (Al)。

[0035] [10] 一种通过第 [8] 项所述的方法制造的 M-C-N-O 系荧光体,其在 IR 光谱中,在 1200~1250cm⁻¹ 观测到的峰强度与在 1300~1400cm⁻¹ 观测到的峰强度之比为 0.5 以上且 2 以下。

[0036] [11] 一种通过第 [1]~[9] 项的任一项所述的方法制造的、平均粒径为 1 μm 以下的 M-C-N-O 系荧光体。

[0037] 发明的效果

[0038] 根据本发明的制造方法,可以得到发光光谱宽度窄的 M-C-N-O 系荧光体,可以稳定得到色纯度高、亮度的一致均匀性高的荧光体。

附图说明

[0039] 图 1 为实施例 1 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0040] 图 2 为比较例 1 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0041] 图 3 为实施例 2 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0042] 图 4 为比较例 2 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0043] 图 5 为实施例 3 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0044] 图 6 为实施例 4 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0045] 图 7 为实施例 7 中得到的荧光体的紫外线激发发光光谱。

[0046] 图 8 为实施例 1 中得到的荧光体的红外线吸收光谱。

[0047] 图 9 为比较例 1 中得到的荧光体的红外线吸收光谱。

[0048] 图 10 为比较例 2 中得到的荧光体的红外线吸收光谱。

具体实施方式

[0049] 本发明的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法包括以下工序：将包含含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热来生成热解物的工序；将包含由该热解物生成工序得到的热解物的产物破碎的工序；以及将由破碎工序得到的破碎物焙烧的工序。将包含含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的混合物加热来生成热解物的工序是如下工序：使该 M-C-N-O 系荧光体的原料化合物的混合物中含有的有机物在不会燃烧消失的条件下热解，使该有机化合物来源的碳和氮以及原料化合物中含有的其他成分元素反应，使该混合物中生成热解物。由本工序中加热的原料化合物的混合物变成黑色状的固体可推测原料化合物中一部分进行碳化，发生伴有脱氧和脱氢的热解反应。由于含有热解物的产物以包含因热解物而熔合的部分的固体物的形式得到，因此以热解物均质地分散在产物整体中的方式将其供给破碎工序。经由该破碎工序被破碎·细分的产物（破碎物）进一步供给焙烧工序。

[0050] 本发明的制造方法中包括的破碎工序是用于使热解物生成工序中生成的热解物均等地分布在 M-C-N-O 系荧光体的原料中，以使作为最终产物得到的 M-C-N-O 系荧光体中的碳组成变均匀而进行的工序，因此需要紧接着热解物生成工序实施。因此，现有技术的荧光体制造方法中采用的破碎工序，例如“进行 2 次以上混合物的焙烧，在该焙烧与焙烧之间可以进行焙烧的混合物的粉碎混合，通过反复焙烧，可以提高焙烧物的均匀性”这种破碎工序从不伴随热解物生成工序的方面来看，与本发明的破碎工序是不同的。另外，本发明的制造方法中包括的将经由热解物生成·破碎而得到的 M-C-N-O 系荧光体原料焙烧的工序是由此来生成目标的 M-C-N-O 系荧光体的工序，因此在本质上不同于现有技术的荧光体制造方法中可见到的为了“使粉碎等时变差的表面状态变好”而进行的破碎工序及之后的热处理。

[0051] 在本发明的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法中，作为原料的 IIIB 族氧化物只要以 IIIB 族氧化物为基本骨架即可。作为可以使用的化合物，可列举出硼酸、硼酸酐及它们的酯、酰胺、铵盐衍生物，铝酸及其酯、酰胺、铵盐衍生物，氢氧化铝、氧化铝、氢氧化镓、氧化镓、氢氧化铟、氧化铟。考虑到 M-C-N-O 系荧光体的生成效率、原料容易得到、原料稳定性，优选使用硼酸、硼酸酐或它们的铵盐，氢氧化铝、氢氧化镓或氧化镓水合物、氢氧化铟。这些也可以使用将其他相应的盐酸盐、硫酸盐等用碱性溶液水解而制备的物质。在上述化合物当中，优选硼酸、硼酸酐、氢氧化铝。

[0052] 另外，在本发明的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法中，对作为原料的含氮有机化合物没有限定，可以是分解而生成氮的化合物。例如，作为含氮有机化合物，可以使用尿素，氨基甲酸甲酯、氨基甲酸乙酯等氨基甲酸酯类，甲酰胺、乙酰胺等酰胺类， ϵ -己内酰胺、 γ -丁内酰胺、N-甲基吡咯烷酮等内酰胺类，甲酸铵、乙酸铵等铵盐。考虑到在 M-C-N-O 系荧光体中的氮导入效果、容易得到等，优选尿素、酰胺类、铵盐，考虑到经济性、操作性，更优选尿素。

[0053] 在本发明中，可以在由含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物构成的混合物中进一步添加、混合含有碳的分散剂来使用。分散剂不仅构成 M-C-N-O 系荧光体的碳源，还使含 IIIB 族元素化合物与含氮有机化合物的反应变容易，另外，为了在使用后述溶剂时提高在溶剂中的含硼化合物、含氮有机化合物的分散性、为了在溶剂挥发时抑制只有一方优先析出等，因而使用。对所使用的分散剂没有特别限定，特别优选对含 IIIB 族元素化合物的亲和性高的化合物。进而，优选的是，该分散剂具有高于含氮有机化合物分解而产生氮的温

度的沸点。

[0054] 作为这种化合物,可以使用聚乙二醇(PEG)、聚乙二醇二甲醚、聚氧化乙烯等聚醚类,聚乙烯吡咯烷酮等聚酰胺类,聚乙烯甘油,聚乙烯醇等含羟基聚合物等高分子化合物,乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇等多元醇类,二甲氧基乙烷、1,2-丙二醇二甲醚、1,3-丙二醇二甲醚、1,2-丁二醇二甲醚、1,4-丁二醇二甲醚、甘油三甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二乙氧基乙烷、1,2-丙二醇二乙醚、1,3-丙二醇二乙醚、1,2-丁二醇二乙醚、1,4-丁二醇二乙醚、甘油三乙醚、二乙二醇二乙醚、三乙二醇二乙醚、四乙二醇二乙醚、四乙二醇二乙醚等醚类,N-甲基吡咯烷酮等内酰胺类。考虑到容易得到、碳的导入效果等,优选使用聚乙二醇等高分子化合物、乙二醇、甘油等多元醇。

[0055] 在本发明中,可以将由含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物构成的混合物、或者将在其中进一步含有分散剂的混合物加热来生成热解物,也可以将使它们溶解或悬浮在溶剂中而得到的溶液或悬浮液加热来生成热解物。对溶剂没有特别限定,只要能够溶解含 IIIB 族元素化合物、含氮有机化合物、能够维持分散性即可。即,可以使用水、甲醇、乙醇等醇类。尤其,考虑到使用时的安全性、爆炸性等,优选使用水。

[0056] 作为所使用的溶剂,尤其重要的是不含杂质。含有碱金属、碱土金属有可能会与含 IIIB 族元素化合物反应而使结构变化,对发光产生影响,另外,含有重金属也同样有可能对 M-C-N-O 系荧光体的结构形成产生影响,含有卤素等会加快含氮有机化合物的分解而阻碍氮被导入 M-C-N-O 系荧光体中,因而不优选。因此,作为这些杂质的含有总量,优选为 5000ppm 以下,更优选为 1000ppm 以下。

[0057] 含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物的用量由于受所使用的化合物的种类、焙烧温度、时间等影响而无法一概而定,通常相对于 100 重量份含 IIIB 族元素化合物,以 10 ~ 1500 重量份的范围、更优选以 50 ~ 1200 重量份的范围使用含氮有机化合物。

[0058] 对分散剂的用量没有特别限定,由于受所使用的化合物的种类、加热温度、时间等影响而无法一概而定,通常相对于 100 重量份含 IIIB 族元素化合物以 1 ~ 200 重量份的范围、更优选以 5 ~ 190 重量份的范围使用。

[0059] 使用溶剂时,对该溶剂的用量没有特别限定,由于受所使用的化合物的种类、加热温度、时间等影响而无法一概而定,通常相对于 100 重量份含 IIIB 族元素化合物以 1 ~ 50000 重量份的范围、更优选以 1 ~ 10000 重量份的范围使用。用量过多时,除去溶剂所要的时间、热量的用量增多,是不经济的,因此进一步优选以 1 ~ 5000 重量份的范围使用。

[0060] 在本发明中,如上所述地制备由含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物构成的混合物、或者在该混合物中添加了分散剂的含分散剂混合物。对混合方法没有特别限定,在将固体相互混合时,可以使用球磨机、涡轮研磨机(turbo-mill)、喷射磨等方式,或者可以使用研钵等来混合。

[0061] 关于原料的混合,也可以在溶液中进行。即,也可以将使混合物溶解或悬浮在溶剂中,以该溶液或悬浮液作为原料混合物用于热解生成工序,所述混合物是除了由含 IIIB 族元素化合物和含氮有机化合物构成的混合物外,还在其中进一步添加分散剂的含分散剂混合物。另外,也可以用喷雾干燥之类的方法从上述溶液或悬浮液中一次蒸馏掉溶剂再混合。

[0062] 如上所述,本发明的 M-C-N-O 系荧光体的制造方法包括以下工序:对上述混合物

进行加热的热解物生成工序；将包含由该工序得到的热解物的产物破碎的工序；以及将由破碎工序得到的破碎物进一步焙烧的焙烧工序。

[0063] 热解物生成工序中的加热方法只要是能够使上述混合物中或含有该混合物的溶液中的含氮有机化合物发生热解的方法即可，可以使用各种加热焙烧装置。例如，可以是回转窑炉、锥形窑炉之类的移动床，辊底式炉 (roller-hearth furnace)、推杆式炉 (pusher furnace) 之类的连续式固定床，气氛调节炉之类的间歇式固定床等加热焙烧炉，也可以使用喷射、喷雾法等的热解炉。或者也可以代替上述焙烧装置使用加热混炼装置，例如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机之类的挤出机，环形盘 (torus disc) 等加热混合机。

[0064] 在热解物生成工序中，加热温度由于受所使用的含 IIIB 族元素化合物、含氮有机化合物、分散剂的量等影响而无法一概而定，通常设定在 150℃～600℃的范围。过低时，含氮有机化合物不分解，过高时，能量消耗增加，因而不优选。因此，优选以 200℃～550℃的范围，更优选以 200℃～500℃的范围实施。

[0065] 在热解物生成工序中，对升温速度没有特别限定，过快时必须使用特殊焙烧炉，因此设备方面的负荷大。另外，含氮有机化合物的分解会一下子进行，因此与含 IIIB 族元素化合物的反应进行不充分，进而，会产生由含氮有机化合物的分解缩合引起的碳化进行不充分、进行至燃烧烧毁的可能性高、无法导入碳等问题。因此，通常以每分钟 1℃～80℃、更优选 2℃～50℃的范围进行升温。

[0066] 在上述加热温度下保持的时间由于受所使用的含氮有机化合物、分散剂的量等影响而无法一概而定，通常设定在 0 分钟～180 分钟的范围。时间过短时，导热不充分，对均质性存在担心，因而不优选；时间过长时，会引起碳成分欠缺，因而不优选。因此，以 1 分钟～150 分钟的范围、更优选以 5 分钟～120 分钟的范围实施。

[0067] 作为用于实施热解生成工序的气氛，可以使用氮气、稀有气体（例如氩气）等惰性气体气氛（不存在氧气）、大气气氛（氧气存在下）的任意气氛。然而，在热解物生成工序中，由于含氮有机化合物被加热而分解，因此考虑到由氮的产生导致的爆炸危险，优选从气氛中掩蔽或除去氧。因此，优选在例如氮气、稀有气体等惰性气体气氛下实施。这些操作可以在气流下实施，或者也可以在密闭气氛下实施。

[0068] 对降温的速度没有特别限定，过快时必须使用特殊的焙烧炉，因此设备方面的负荷大。因此，通常以每分钟 1℃～120℃、更优选 2℃～100℃的范围降温。

[0069] 对降温时的气氛没有特别限定，可以使用氮气、氩气等惰性气体气氛下、氧气存在下的任意一种气氛条件。考虑到安全性等，优选在惰性气体气氛下降温。此外，在 300℃以下时，水分会附着于目标的荧光体的表面，因此降温时存在于气氛中的气体优选为干燥气体。

[0070] 将如上所述地得到的含有热解物的产物破碎混合来避免凝结，抑制各成分的偏在。通过该操作，可抑制导入过量的碳，或者抑制由未导入碳导致的荧光体的色纯度降低。在破碎混合时可以再次添加分散剂。对破碎混合的方法没有特别限定，在将固体与固体破碎混合时，可以使用球磨机、涡轮研磨机、喷射磨等方式，或者可以使用研钵等来混合。对破碎的程度没有特别限定，但破碎得过细时，焙烧时气体的流通会变差，焙烧变得不均匀而产生斑点，因而不优选。因此，包含热解物的产物的平均粒径通常破碎成 0.1 μm～2 μm 的范围、更优选 0.2 μm～1mm 的范围内。

[0071] 将如上所述地得到的破碎物焙烧,得到 M-C-N-O 系荧光体。该焙烧工序中的焙烧与热解物生成工序同样,可以使用各种加热装置进行。

[0072] 本焙烧工序的焙烧温度由于受所使用的含 IIIB 族元素化合物、含氮有机化合物、分散剂的量等影响而无法一概而定,通常设定在 500℃~1000℃的范围。过低时,未反应的碳化残留成分会附着于荧光体表面使发光效率降低,因而不优选;过高时,碳成分会烧尽而产生碳的欠缺,发光颜色变化,因而不优选。因此,优选在 510℃~950℃的范围、更优选在 520℃~900℃的范围实施。

[0073] 对用于本焙烧工序的升温速度没有特别限定,过快时必须使用特殊的焙烧炉,因此设备方面的负荷大。因此,通常以每分钟 1℃~80℃的范围、更优选 2℃~50℃的范围升温。

[0074] 作为在焙烧温度下保持的时间,由于受所使用的含氮有机化合物、分散剂的量等影响而无法一概而定,通常设定在 0 分钟~180 分钟的范围。时间过短时,导热不充分,对均质性存在担心,因而不优选;时间过长时,会引起碳成分欠缺,因而不优选。因此,在 1 分钟~150 分钟的范围、更优选在 5 分钟~120 分钟的范围实施。

[0075] 作为焙烧的气氛,为了使剩余的碳成分燃烧,可以在氧存在下。通常对氧浓度没有特别限定,可以以 1%~30%的范围、更优选以 3%~25%的范围使用。另外,在目标温度下保持期间切换成惰性气体气氛下,还可以抑制进一步的碳的欠缺和由氮化物的氧化导致的向硼酸(或硼酸酐)或氧化铝的变化。这些操作可以在气体气流下实施,或者也可以在密闭气氛下实施。

[0076] 对降温的速度没有特别限定,过快时必须使用特殊焙烧炉,因而设备方面的负荷大。因此,通常以每分钟 1℃~80℃、更优选 2℃~50℃的范围降温。

[0077] 对降温时的气氛没有特别限定,可以使用氮气、氩气等惰性气体气氛下、氧气存在下的任意一种气氛条件。考虑到安全性等,优选在惰性气体气氛下降温。此外,在 300℃以下时,水分会附着于目标的荧光体表面,因此优选在干燥气体下实施。

[0078] 在本发明中,可以将所得荧光体粉碎来形成更微细的颗粒。对粉碎方法没有特别限定,可以使用研钵等将荧光体颗粒粉碎至成为微细颗粒,也可以使用球磨机、涡轮研磨机、喷射磨等方式。这些方法可以以干式进行,也可以使用醇等溶剂来以湿式进行。通过用这些方法进行粉碎,本发明的荧光体可以以平均粒径 0.001~1 μm、更优选 0.01~0.9 μm 的微粒的形式得到。因此,根据本发明,可以提供尤其适合于要求加工成微细颗粒来使用的用途的荧光体。此外,在本说明书中,“平均粒径”这一术语表示根据通过市售的激光衍射/散射式粒度分布测定装置测定的体积基准的粒度分布而确定的累积体积平均中值粒径(D₅₀)。

[0079] 实施例

[0080] 以下举出实施例来详细说明本发明,但本发明的技术范围不应被限定性地解释为这些实施例所示出的具体实施方式。

[0081] <实施例 1>

[0082] 用研钵将 2.44g(0.035 摩尔)KISHIDA CHEMICAL Co.,Ltd. 制造的硼酸酐(B₂O₃)、10.5g(0.175 摩尔)和光纯药工业株式会社制造的尿素[(NH₂)₂CO]、1.2g PEG(分子量 20000)粉碎混合,转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉,在氮气流下以 10℃/分钟的升

温速度升温至 400℃,在 400℃下进行 10 分钟的加热处理。用研钵将所得粉末破碎混合,再次转移到坩埚中,放入加热炉,在大气气氛下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃,在 800℃下焙烧 10 分钟。

[0083] 图 1 示出实施例 1 中得到的荧光体的紫外线 (350nm) 激发发光光谱结果。测定使用日本分光株式会社制造的 FP-6500 进行。在图 1 中,横轴表示波长,纵轴表示 PL 强度 (光致发光强度)。这对于以下的附图相同。荧光量子效率为 56%。荧光体的红外线吸收光谱的测定使用傅里叶变换红外分光光度计 (JEOL 公司制造, JIR-5500) 在 250 ~ 4000nm 的观测区域中以扫描次数 30 次来进行。在 1360cm⁻¹ 的波数具有峰顶的吸收峰强度为 5.5,在 1242cm⁻¹ 具有峰顶的吸收峰强度为 7.8,在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度与在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度之比为 0.705 (参照图 8)。使用堀场制作所制造的激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置 LA-950 来测定所得荧光体颗粒的平均粒径,结果平均粒径为 3 μm。

[0084] < 比较例 1 >

[0085] 用研钵将 2.44g (0.035 摩尔) KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd. 制造的硼酸酐 (B₂O₃)、10.5g (0.175 摩尔) 和光纯药工业株式会社制造的尿素 [(NH₂)₂CO]、1.2g PEG (分子量 20000) 粉碎混合,转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉,在大气气氛下,以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃,在 800℃下焙烧 10 分钟。图 2 示出所得荧光体的紫外线激发发光光谱结果。荧光量子效率为 51%。

[0086] 荧光体的红外线吸收光谱的测定使用傅里叶变换红外分光光度计 (JEOL 公司制造, JIR-5500) 在 250 ~ 4000nm 的观测区域中以扫描次数 30 次来进行。由于在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰存在多个,在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰也存在多个,因此未能算出强度比 (参照图 9)。

[0087] < 实施例 2 >

[0088] 取 1.53g (0.025 摩尔) 和光纯药工业株式会社制造的硼酸 (H₃BO₃)、15.3g (0.25 摩尔) 尿素 [(NH₂)₂CO]、1.0g PEG (分子量 20000) 至 3000ml 烧杯,添加 33.3g 超纯水,使用热搅拌器 (转速 500rpm) 来搅拌、溶解。将所得溶液转移到氧化铝制的坩埚中并放入加热炉,在氮气流下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 400℃,在 400℃下进行 10 分钟的加热处理。用研钵将所得粉末破碎混合,再次转移到坩埚内并放入加热炉,在大气气氛下以 20℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃,在 800℃下焙烧 30 分钟。图 3 示出所得荧光体的紫外线激发发光光谱。荧光量子效率为 44%。

[0089] 另外,根据荧光体的红外线吸收光谱的测定结果,在 1360cm⁻¹ 的波数具有峰顶的吸收峰强度为 6.5,在 1241cm⁻¹ 具有峰顶的吸收峰强度为 7.8,在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度与在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度之比为 0.833。

[0090] 使用堀场制作所制造的激光衍射 / 散射式粒度分布测定装置 LA-950 来测定所得荧光体颗粒的平均粒径,结果平均粒径为 2.5 μm。

[0091] < 比较例 2 >

[0092] 取 1.53g (0.025 摩尔) 和光纯药工业株式会社制造的硼酸 (H₃BO₃)、15.3g (0.25 摩尔) 尿素 [(NH₂)₂CO]、1.0g PEG (分子量 20000) 至 3000ml 烧杯,添加 33.3g 超纯水,使用热搅拌器 (转速 500rpm) 来搅拌、溶解。将所得溶液转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉,

在大气气氛下以 20℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃, 在 800℃ 下焙烧 30 分钟。图 4 示出所得荧光体的紫外线激发发光光谱。荧光量子效率为 39%。

[0093] 荧光体的红外线吸收光谱的测定使用傅里叶变换红外分光光度计 (JEOL 公司制造, JIR-5500) 在 250 ~ 4000nm 的观测区域中以扫描次数 30 次来进行。由于在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰存在多个, 在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰也存在多个, 因此未能算出峰强度比 (参照图 10)。

[0094] < 实施例 3 >

[0095] 用研钵将 2.44g (0.035 摩尔) KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd. 制造的硼酸酐 (B₂O₃)、10.5g (0.175 摩尔) 和光纯药工业株式会社制造的尿素 [(NH₂)₂CO]、1.2g PEG (分子量 20000) 粉碎混合, 转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉, 在氮气流下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 400℃, 在 400℃ 下进行 10 分钟的加热处理。用研钵将所得粉末粉碎混合, 再次转移到坩埚内并放入加热炉, 在大气气氛下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃, 在 800℃ 下焙烧 90 分钟。图 5 示出所得荧光体的紫外线 (350nm) 激发发光光谱结果。荧光量子效率为 55%。

[0096] 另外, 根据荧光体的红外线吸收光谱的测定结果, 在 1363cm⁻¹ 的波数具有峰顶的吸收峰强度为 7.6, 在 1220cm⁻¹ 具有峰顶的吸收峰强度为 4.3, 在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度与在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度之比为 1.813。

[0097] < 实施例 4 >

[0098] 用研钵将 2.44g (0.035 摩尔) KISHIDA CHEMICAL Co., Ltd. 制造的硼酸酐 (B₂O₃)、10.5g (0.175 摩尔) 和光纯药工业株式会社制造的尿素 [(NH₂)₂CO]、2.6g PEG (分子量 20000) 粉碎混合, 转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉, 在氮气流下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 400℃, 在 400℃ 下进行 10 分钟的加热处理。用研钵将所得粉末破碎混合, 再次转移到坩埚内并放入加热炉, 在大气气氛下以 10℃ / 分钟的升温速度升温至 800℃, 在 800℃ 下焙烧 20 分钟。图 6 示出所得荧光体的紫外线 (350nm) 激发发光光谱结果。荧光量子效率为 53%。

[0099] 另外, 根据荧光体的红外线吸收光谱的测定结果, 在 1371cm⁻¹ 的波数具有峰顶的吸收峰强度为 4.8, 在 1220cm⁻¹ 具有峰顶的吸收峰强度为 6.4, 在 1200 ~ 1250cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度与在 1300 ~ 1400cm⁻¹ 观测到的吸收峰强度之比为 0.75。

[0100] < 实施例 5 >

[0101] 将实施例 1 中得到的平均粒径 3 μm 的荧光体颗粒投入 100ml 容器的球磨机, 将 30 分钟重复 5 次来粉碎。使用堀场制作所制造的 LA-950 确认到粉碎后的荧光体颗粒的平均粒径为 0.8 μm。测定紫外线 (350nm) 激发发光光谱, 结果所得发光光谱显示与实施例 1 同样的形状, 确认到荧光量子效率为 55%, 相对于实施例 1 的荧光体的 56% 基本没有变化。

[0102] < 实施例 6 >

[0103] 将实施例 2 中得到的平均粒径 2.5 μm 的荧光体颗粒投入 100ml 容器的球磨机, 将 30 分钟重复 5 次来粉碎。使用堀场制作所制造的 LA-950 确认到粉碎后的荧光体颗粒的平均粒径为 0.6 μm。测定紫外线 (350nm) 激发发光光谱, 结果所得发光光谱显示与实施例 2 同样的形状, 确认到荧光量子效率为 45%, 相对于实施例 2 的荧光体的 44% 基本没有变化。

[0104] < 实施例 7 >

[0105] 取 7.92g(0.024 摩尔)和光纯药工业株式会社制造的硝酸铝六水合物、15.0g(0.25 摩尔)和光纯药工业株式会社制造的尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 至 300ml 烧杯,添加 33.3g 超纯水,使用热搅拌器(转速 500rpm)来搅拌、溶解。在该混合溶液中添加 0.5g 和光纯药工业株式会社制造的 PEG(分子量 2 万),再次使用热搅拌器以 500rpm 的转速搅拌。将所得原料溶液转移到氧化铝制的坩埚内并放入加热炉,在氮气流下以 10°C / 分钟的升温速度升温至 400°C ,在 400°C 下进行 10 分钟的加热处理。用研钵将所得粉末破碎混合,再次转移到坩埚内并放入加热炉,在大气气氛下以 10°C / 分钟的升温速度升温至 800°C ,在 800°C 下焙烧 90 分钟。图 7 示出所得荧光体的紫外线(350nm)激发发光光谱的测定结果。荧光量子效率为 42%。

[0106] [表 1]

[0107] 实施例和比较例中得到的荧光体的

[0108] 紫外线激发发光光谱的峰顶波长和荧光量子效率

[0109]

	峰顶波长 (nm)	荧光量子效率
实施例 1	480	56%
比较例 1	480	51%
实施例 2	530	44%
比较例 2	506	39%
实施例 3	412	55%
实施例 4	572	53%
实施例 5	480	55%
实施例 6	530	45%
实施例 7	380	42%

[0110] 比较图 1 和图 2(分别对应于本发明实施例 1 和比较例 1) 的紫外线激发发光光谱时,可以看出,山形的紫外线激发发光光谱曲线的峰顶的波长基本为相同的值,但实施例 1 的紫外线激发发光光谱曲线的形状具有宽度窄于比较例 1 的峰。同样,比较图 3 与图 4(分别对应于本发明实施例 2 和比较例 2) 的紫外线激发发光光谱时,也可以看出,实施例 2 的紫外线激发发光光谱曲线的形状具有宽度窄于比较例 2 的峰(然而,比较例 2 的峰顶的波长位移至比所对应的实施例 2 的峰顶波长稍短的波长侧)。从以上比较的结果可以看出,与所对应的比较例的荧光体相比,实施例 1 和 2 中得到的荧光体显示出纯度更高的荧光发光。

[0111] 接着,比较图 1、图 3、图 5 和图 6(分别对应于本发明的实施例 1、2、3、和 4) 时,在山形的紫外线激发发光光谱曲线中,峰顶的波长在图 1 中为 480nm,在图 3 中为 530nm,在图 5 中为 412nm,在图 6 中为 572nm,形成紫外线激发发光光谱曲线所显示的峰的下部分的形状稍微不同、但上部分为能够基本重合的程度的宽度窄的形状。由以上比较结果可知,在热解物生成和破碎后进行焙烧时,由升温速度和在焙烧温度下保持的时间带来的影响较小,因

此,容易得到具有均匀性高且具有稳定特性的 M-C-N-O 系荧光体。

[0112] 进而,由实施例 5 和 6 的结果可以看出,即使在用球磨机将由本发明的方法制造的 M-C-N-O 系荧光体粉碎的情况下,其紫外线 (350nm) 激发发光光谱和荧光量子效率也基本不发生变化。由此可知,由本发明的方法制造的 M-C-N-O 系荧光体未发生由粉碎导致的荧光颜色变化、荧光强度降低的问题。

[0113] 此外,实施例 1 ~ 6 和比较例 1、2 相当于 IIIB 族元素 (M) 为硼时的 M-C-N-O 系荧光体的制造例,在实施例 1 ~ 6 中得到的 M-C-N-O 系荧光体的红外吸收光谱测定中,在 $1200 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 和 $1300 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的各波数区域分别观测到一个清楚的吸收峰,与此相对,不按照本发明的制造方法的比较例未出现前述特征性吸收峰。另外可以看出,在为本发明的荧光体的情况下,在 $1200 \sim 1250\text{cm}^{-1}$ 的区域出现的吸收峰与在 $1300 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收峰的强度比在表示为前者比后者的比例时,大约为 0.5 以上且 2 以下的值。因此,在 M 为硼的情况下,通过测定上述波数区域的红外吸收光谱,可以确认有无本发明的 M-C-N-O 系荧光体生成。

[0114] 产业上的可利用性

[0115] 根据本发明的制造方法,可以提供色纯度高、亮度的一致均匀性高的 M-C-N-O 系荧光体,因此在产业上是有用的。

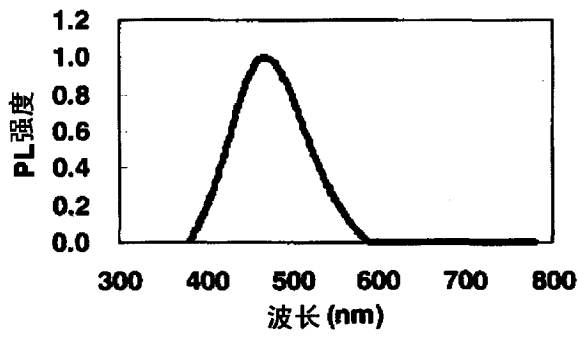


图 1

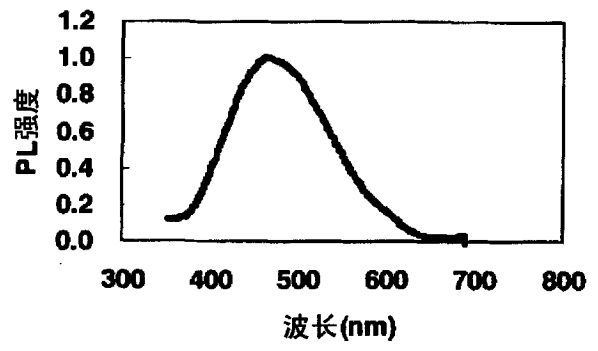


图 2

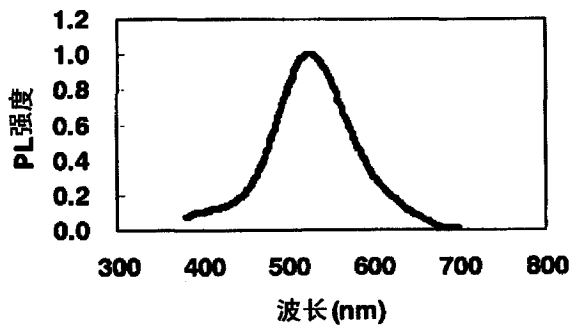


图 3

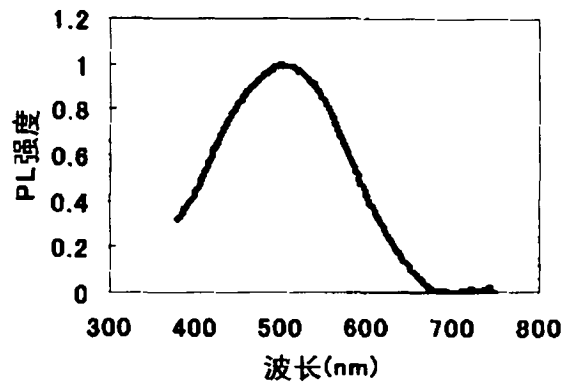


图 4

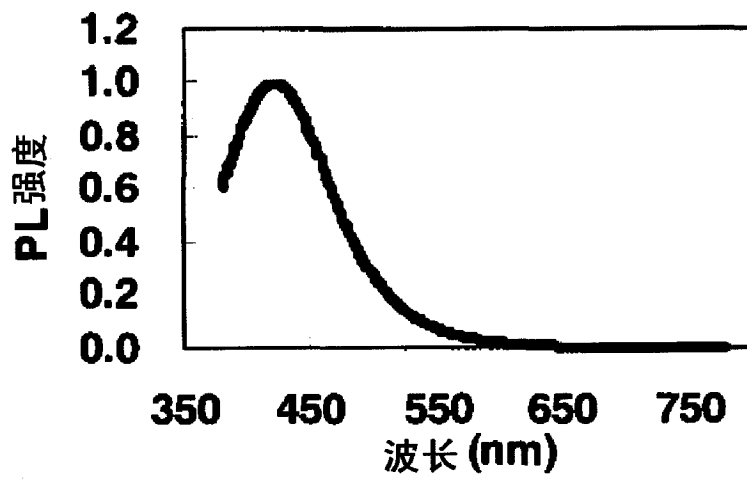


图 5

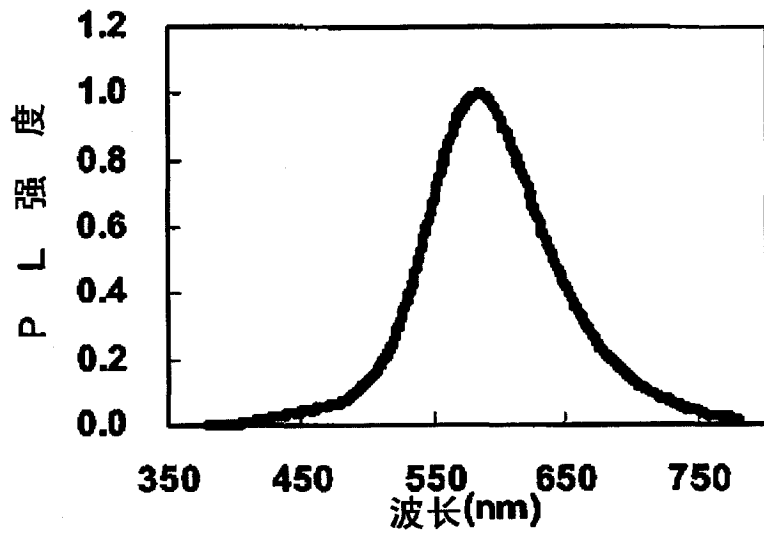


图 6

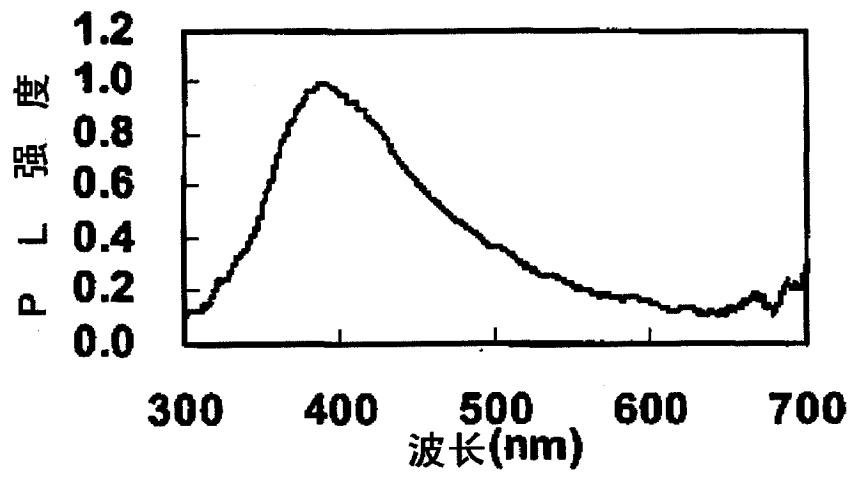


图 7

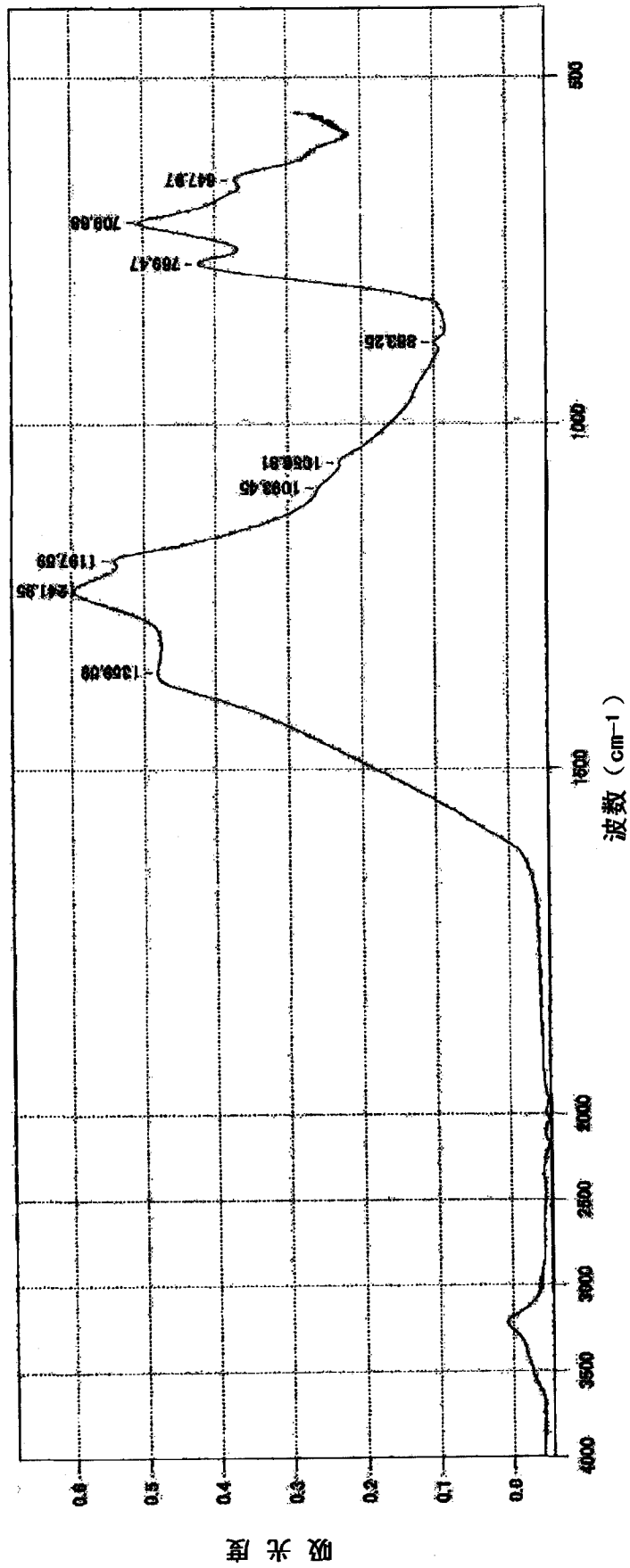


图 8

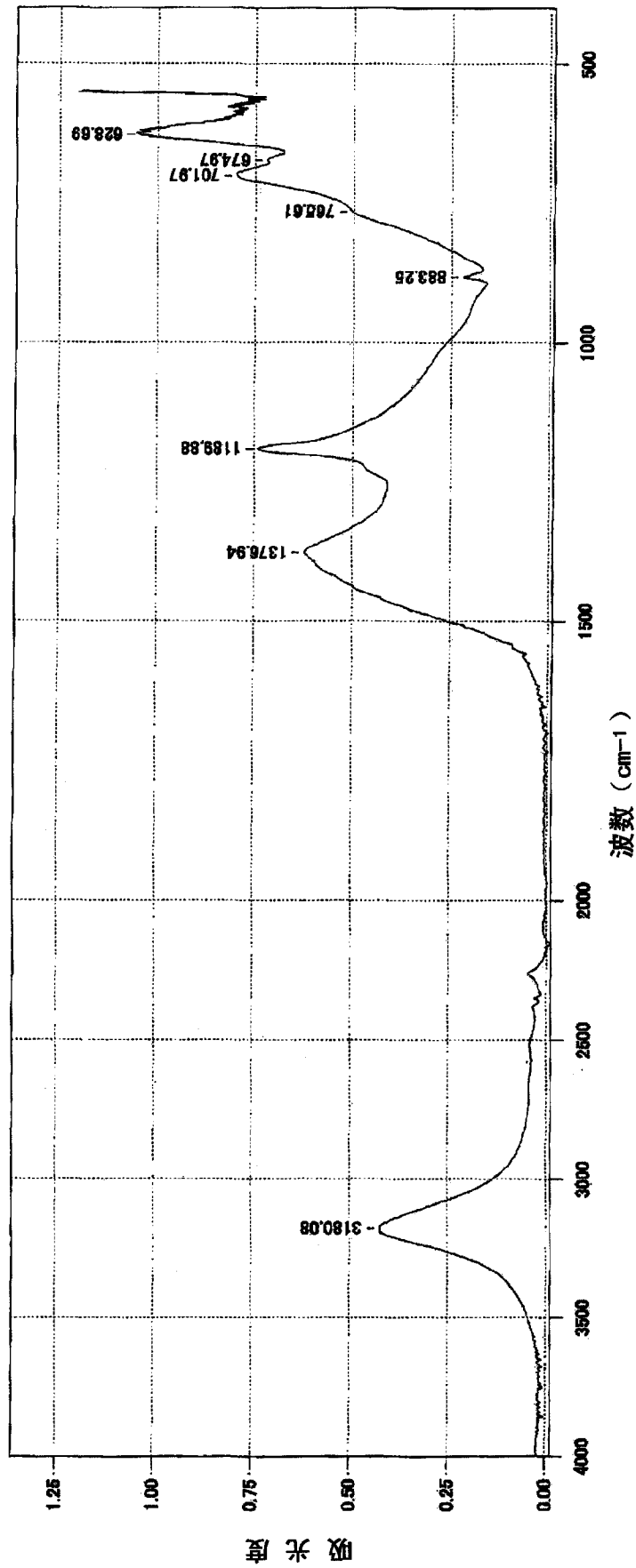


图 9

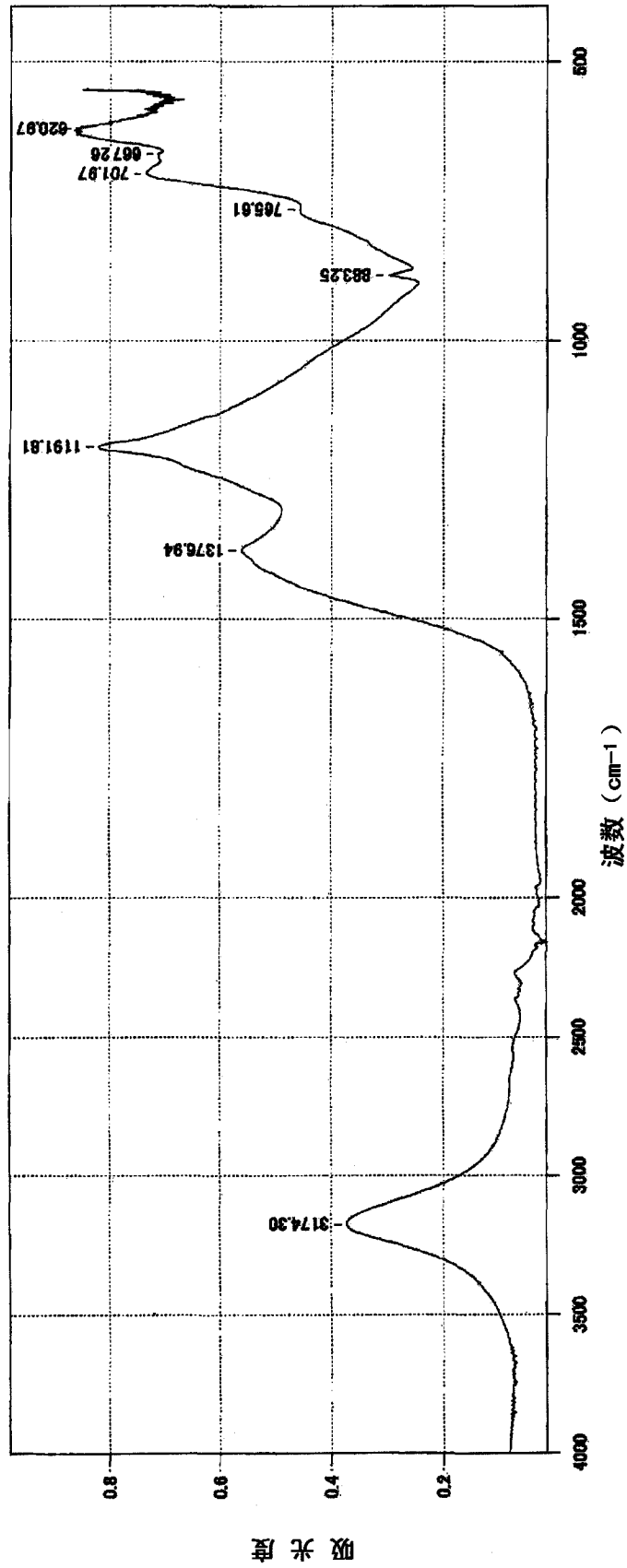


图 10