



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102618276 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210020012. 1

(22) 申请日 2012. 01. 21

(30) 优先权数据

2011-014269 2011. 01. 26 JP

(73) 专利权人 电气化学工业株式会社

地址 日本东京都中央区日本桥室町 2 丁目 1 番 1 号

(72) 发明人 野野垣良三 野见山智宏

川越美满 山田铃弥

(74) 专利代理机构 北京同达信恒知识产权代理

有限公司 11291

代理人 杨黎峰 李欣

(51) Int. Cl.

C09K 11/80(2006. 01)

C09K 11/64(2006. 01)

H01L 33/50(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 101128564 A, 2008. 02. 20,

CN 101035740 A, 2007. 09. 12,

审查员 王富强

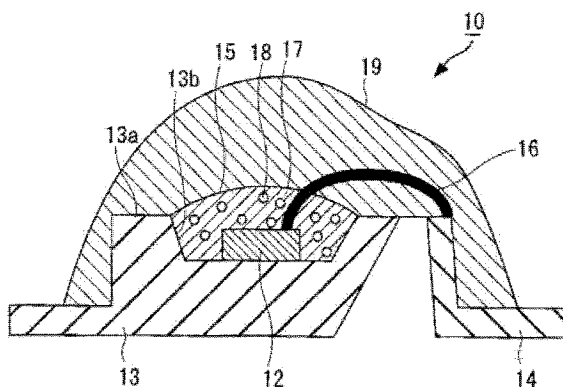
权利要求书1页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

α 型赛隆、发光装置及其用途

(57) 摘要

本发明提供 α 型赛隆、发光装置及其用途，其能实现白色 LED 等发光装置的高亮度化并使 Eu 活化。 α 型赛隆是用通式： $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (M 是从 Li、Mg、Ca、Y 和除 La 和 Ce 之外的镧系元素中选出的至少包含 Ca 的一种以上元素) 表示并使 Eu 固溶， α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 $5\mu m$ 以上，优选 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.56 以上。发光装置 (10) 包括发光光源 (12) 和波长转换部件 (15)，波长转换部件 (15) 包括：吸收由发光光源 (12) 产生的近紫外至蓝色光并发出黄~橙色光的 α 型赛隆 (18)。



1. 一种 α 型赛隆, 其用通式: $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ 表示, 其中, M 是从 Li、Mg、Ca、Y 以及除了 La 和 Ce 之外的镧系元素中选出的至少包含 Ca 的一种以上的元素, 并且, $1.4 \leq x \leq 1.8$; $0.02 \leq y \leq 0.06$; $3.0 \leq m \leq 3.6$; $0.0 \leq n \leq 0.8$,

所述 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 $5 \mu m$ 以上,

所述 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.56 以上,

所述 α 型赛隆的一次粒子数与二次粒子数之比为 2.5 以下,

所述 α 型赛隆的一次粒子的 10% 面积平均粒径为 $3 \mu m$ 以上,

所述 α 型赛隆的一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.65 以上,

所述 α 型赛隆的二次粒子的 50% 体积平均粒径 D_{50} 粒径为 $13 \mu m$ 以上至 $30 \mu m$ 以下。

2. 一种发光装置, 其包括发光光源和波长转换部件, 所述波长转换部件包括荧光体, 其中, 所述荧光体包含权利要求 1 所述的 α 型赛隆, 所述 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 $5 \mu m$ 以上。

3. 如权利要求 2 所述的发光装置, 其中, 所述荧光体还包含 Eu 固溶 β 型赛隆。

4. 如权利要求 2 所述的发光装置, 其中, 所述荧光体还包含 $CaAlSiN_3$ 。

5. 如权利要求 2 至 4 中任意一项所述的发光装置, 其中, 所述发光光源为, 用于产生 $300nm \sim 500nm$ 波长的光的 LED 芯片。

6. 一种照明装置, 其具有权利要求 2 至 5 中任意一项所述的发光装置。

7. 一种信号机, 其具有权利要求 2 至 5 中任意一项所述的发光装置。

8. 一种液晶面板, 其具有权利要求 2 至 5 中任意一项所述的发光装置。

9. 一种图像显示装置, 其具有权利要求 2 至 5 中任意一项所述的发光装置。

α 型赛隆、发光装置及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于荧光体的 α 型赛隆 (sialon)、利用了该 α 型赛隆的发光装置、照明装置、信号机以及图像显示装置。

背景技术

[0002] 在专利文献 1 中公开了一种用于荧光体的 α 型赛隆。如其第 0051 段所示,发光效率为 49 至 63。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1 :日本特开 2009-96882 号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本发明的目的为,第一目的是提供一种具有更高的发光效率的 α 型赛隆,第二目的是提供一种能够以高效率发光的发光装置。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 达到上述第一目的的本发明的 α 型赛隆为,用通式 : $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中, M 是从 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素 (除了 La 和 Ce 之外) 中选出的至少包含 Ca 的一种以上的元素) 表示的 α 型赛隆, α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 5 μm 以上。

[0010] α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比,优选为 0.56 以上。

[0011] α 型赛隆的一次粒子数与二次粒子数之比,优选为 2.5 以下。

[0012] α 型赛隆的一次粒子的 10% 面积平均粒径,优选为 3 μm 以上。

[0013] α 型赛隆的一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比,优选为 0.65 以上。

[0014] α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径 (50% 体积平均粒径),优选为 13 μm 以上至 30 μm 以下。

[0015] 达到上述第二目的的本发明的发光装置包括 :发光光源和波长转换部件,波长转换部件包括 :吸收由发光光源产生的近紫外光至蓝色光,并产生荧光的荧光体,荧光体是用通式 : $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中, M 是从 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素 (除了 La 和 Ce 之外) 中选出的至少包含 Ca 的一种以上的元素) 表示的 α 型赛隆, α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 5 μm 以上。

[0016] 作为发光装置中的发光光源优选为,用于产生 300nm ~ 500nm 波长的光的 LED 芯片。

[0017] 优选为,荧光体包含 :使 Eu 固溶于所述 α 型赛隆中的 β 型赛隆。或者,优选为,

荧光体包含：使 Eu 固溶于所述 α 型赛隆中的 β 型赛隆，以及 CaAlSiN_3 。

[0018] 其他目的的发明是一种照明装置、信号机以及图像显示装置。作为信号机的比如有配置在交叉路口的交通信号机、汽车和自动二轮车的方向指示器，作为图像显示装置的比如有用于在液晶面板上显示图像的图像显示装置、在幕布上显示图像的投影仪。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明，能够提供具有高发光效率的 α 型赛隆，并能够提供具有高发光效率的发光装置、照明装置、信号机、液晶面板以及图像显示装置。

[0021] 根据本发明的发光装置，由于其使用所述能够实现高发光效率的 α 型赛隆，因此能够提供一种高亮度的发光装置。

附图说明

[0022] 图 1 是表示用于 EBSD 法测定的装置的结构示意图。

[0023] 图 2 是模式化地表示本发明的发光装置结构的截面图。

[0024] 图 3 是表示实施例 1 的 α 型赛隆的扫描电子显微镜图像 (SEM 图像 ; Scanning Electron Microscope 图像) 的图。

[0025] 图 4 是表示实施例 1 的 α 型赛隆的利用 EBSD 法的 EBSD 图像的图。

[0026] 图 5 是表示实施例 2 的 α 型赛隆的 SEM 图像的图。

[0027] 图 6 是表示实施例 2 的 α 型赛隆的 EBSD 图像的图。

[0028] 图 7 是表示实施例 3 的 α 型赛隆的 SEM 图像的图。

[0029] 图 8 是表示实施例 3 的 α 型赛隆的 EBSD 图像的图。

[0030] 图 9 是表示对实施例 3 所涉及的荧光体在波长 598nm 下的荧光强度进行测定时的激发光谱的图。

[0031] 图 10 是表示比较例 1 的 α 型赛隆的 SEM 图像的图。

[0032] 图 11 是表示比较例 1 的 α 型赛隆的 EBSD 图像的图。

[0033] 符号说明

[0034] 1 : 用于 EBSD 法的装置

[0035] 2 : 扫描电子显微镜

[0036] 2A : 镜筒部

[0037] 2B : 台部

[0038] 2C : 台控制部

[0039] 2D : 电子射线扫描部

[0040] 2E : 控制用计算机

[0041] 3 : 电子背散射衍射测定装置

[0042] 4 : 试样

[0043] 5 : 电子射线

[0044] 6 : 反向散射的电子

[0045] 7 : 荧光屏

[0046] 8 : 照相机

[0047] 10 : 发光装置

- [0048] 12 :发光光源 (LED 芯片)
 [0049] 13 :第一引线框
 [0050] 13a :上部
 [0051] 13b :凹部
 [0052] 14 :第二引线框
 [0053] 15 :波长转换部件
 [0054] 16 :焊线
 [0055] 17 :密封树脂
 [0056] 18 :荧光体 (α 型赛隆)
 [0057] 19 :罩

具体实施方式

[0058] 以下,使用附图对本发明的实施方式进行详细说明。

[0059] (α 型赛隆)

[0060] 本发明的实施方式所涉及的 α 型赛隆是用通式: $(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}$ (其中, M 是从 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素 (除了 La 和 Ce 之外) 中选出的至少包含 Ca 的一种以上的元素) 表示的 α 型赛隆, α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 $5\mu m$ 以上。本发明人发现: 当 $1.4 \leq x \leq 1.8$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.06$ 、 $3.0 \leq m \leq 3.6$ 、 $0.0 \leq n \leq 0.8$ 时, 能够实现本发明, 其中, 优选为 $x = 1.71$ 、 $y = 0.04$ 、 $m = 3.5$ 、 $n = 0.0$ 。

[0061] α 型赛隆的固溶组成, 用所述通式中的 x 和 y 、以及随其附带的由 Si/Al 比和 O/N 比所决定的 m 和 n 来表示。特别是在使用 Ca 作为 M 时, 在 m 的值为 0 至 4 的较宽的组成范围内 α 型赛隆变得很稳定化, 通过在该 α 型赛隆的一部分中 (y 的值为 0.001 至 0.2 左右) 选择构成发光中心的 Eu, 能获得由紫外~蓝色的较宽波长区域内的光激发的、并表现出黄色~橙色的可见光的荧光体。

[0062] 一般的 α 型赛隆, 由于具有与 α 型赛隆不同的第二晶相和不可避免地存在的非晶相, 因此不能通过组成分析等对固溶组成进行严格规定。作为 α 型赛隆的晶相, 优选为 α 型赛隆单相, 也可以含有作为其他晶相的 β 型赛隆、氮化铝或其多型体等。

[0063] 作为 α 型赛隆的制造方法有如下的方法: 在高温的氮气气氛中, 对于由氮化硅、氮化铝和侵入型固溶元素的化合物组成的混合粉末进行加热并使其反应。在加热工序中一部分的构成成分形成液相, 物质在该液相中移动, 由此生成 α 型赛隆固溶体。合成后的 α 型赛隆的多个等轴状的一次粒子进行烧结而形成块状的二次粒子。本发明中的一次粒子是指, 粒子内的晶体取向相同, 并能够单独存在的最小粒子。

[0064] 本发明人等对发光特性与粒子性状的关系进行了研究, 获得了通过用 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径或 10% 面积平均粒径 (以下将它们总称为面积平均粒径) 能够控制发光强度的认识, 从而完成了本发明。

[0065] 对于一次粒子的面积平均粒径进行说明。在 α 型赛隆的各个一次粒子, 即单晶粒子中, 从截面积小的顺序开始出现具有 C_{A1} 、 C_{A2} 、 C_{A3} 、...、 C_{Ai} 、...、 C_{Ak} 的面积粒子。当以该一次粒子的集团的总面积 ($C_{A1}+C_{A2}+C_{A3}+\dots+C_{Ai}+\dots+C_{Ak}$) 为 100% 求出了累积曲线时, 由该累积曲线成为 10%、50% 的点时的一次粒子的面积 SA 而计算出一次粒径, 将该一次粒径作

为一次粒子的 10% 面积平均粒径、50% 面积平均粒径。

[0066] 在 α 型赛隆的一次粒子进行烧结而形成的二次粒子中, 同样也从截面积小的顺序开始出现具有 C_{B1} 、 C_{B2} 、 C_{B3} 、...、 C_{B1} 、...、 C_{Bk} 的面积粒子。当以该二次粒子的集团的总面积 ($C_{B1}+C_{B2}+C_{B3}+\dots+C_{B1}+\dots+C_{Bk}$) 为 100% 求出了累积曲线时, 由该累积曲线成为 10%、50% 的点时的二次粒子的面积 S_B 而计算出二次粒径, 将该二次粒径作为二次粒子的 10% 面积平均粒径、50% 面积平均粒径。

[0067] 对于一次粒子的面积平均粒径的测定方法进行说明。一次粒子的面积平均粒径能够利用电子背散射衍射法 (Electron backscatter diffraction, 以下也称为 EBSD 法) 进行测定。图 1 是表示用于 EBSD 法测定的装置的结构示意图。如图 1 所示, 用于 EBSD 法的装置 1 包括: 在扫描电子显微镜 2 上附加了电子背散射衍射测定装置 3 的装置。扫描电子显微镜 2 包括: 镜筒部 2A、放置试样 4 的台部 2B、台控制部 2C、电子射线扫描部 2D、控制用计算机 2E 等。电子背散射衍射测定装置 3 包括: 检测电子 6 的荧光屏 7, 所述电子 6 是对试样 4 照射电子射线 5 所产生的向反向散射的电子; 拍摄该荧光屏 7 的荧光图像的照相机 8; 以及未图示的用于取得电子背散射衍射图像的数据并进行解析的软件等。

[0068] 对于采用 EBSD 法的具体测定方法进行说明。对 α 型赛隆照射电子射线, 使其产生与晶体结构和结晶面对应的电子散射, 通过软件对该电子散射的图案的形状进行解析。更具体地说, 通过识别各个荧光体的粒子中的晶体取向, 并通过图像解析由下式 (1)、(2) 求出各个晶体取向中的粒径, 能够计算出一次粒子的 10% 面积平均粒径和 50% 面积平均粒径。

$$[0069] \quad \text{一次粒子的 10\% 面积平均粒径} = 2 \times (S_{10} / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

$$[0070] \quad \text{一次粒子的 50\% 面积平均粒径} = 2 \times (S_{50} / \pi)^{1/2} \quad (2)$$

[0071] 在此处, S_{10} 和 S_{50} 为, 各个一次粒子的面积的累积曲线成为 10% 和 50% 的点时的一次粒子的面积。

[0072] 对于二次粒子的面积平均粒径的测定方法进行说明。二次粒子的面积平均粒径的计算为, 使用通过 EBSD 法计算出一次粒子的面积平均粒径时的相同图像, 将多个一次粒子经由晶界进行烧结而形成二次粒子部分的总截面积, 作为二次粒子的面积。然后, 通过用图像解析由下式 (3)、(4) 求出各个二次粒子中的粒径, 能够计算出二次粒子的 10% 面积平均粒径和 50% 面积平均粒径。

$$[0073] \quad \text{二次粒子的 10\% 面积平均粒径} = 2 \times (S_{10} / \pi)^{1/2} \quad (3)$$

$$[0074] \quad \text{二次粒子的 50\% 面积平均粒径} = 2 \times (S_{50} / \pi)^{1/2} \quad (4)$$

[0075] S_{10} 、 S_{50} 为, 各个二次粒子的面积的累积曲线成为 10%、50% 的点时的二次粒子的面积。

[0076] 对通过 EBSD 法所得的 α 型赛隆的图像内的一次粒子的个数和二次粒子的个数进行计数, 并获取一次粒子数与二次粒子数之比, 能够计算出构成二次粒子的一次粒子的平均个数。

[0077] 所述一次粒子的面积平均粒径越小, 则具有存在于晶界的杂质越来越增加的同时结晶性也越来越下降的趋势, 并具有发光效率越来越下降的趋势。本发明的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 $5 \mu\text{m}$ 以上。一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比越大, 则一次粒子间的晶界面积在二次粒子内所占的比例越小, 发光效率会越

大。优选为，一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.56 以上。同样，一次粒子数与二次粒子数之比越小，则二次粒子中的一次粒子的平均个数越少，发光效率会越大。优选为，一次粒子数与二次粒子数之比为 2.5 以下。

[0078] 一次粒子的 10% 面积平均粒径越小，尤其是含有越多的一次粒径较小的一次粒子。含有越多的一次粒径较小的一次粒子，则晶界的存在比例越来越增加的同时，光的散射也越来越增加，发光效率会越来越下降。优选为，一次粒子的 10% 面积平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 以上。一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比越大，则一次粒子间的晶界面积在二次粒子内所占的比例越小，发光效率会越大。优选为，一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.65 以上。

[0079] 对一次粒子的面积平均粒径的控制，能够通过原料粉的组成、添加在原料粉中的预先合成的 α 型赛隆粉末的粒径和添加量、以及加热处理条件、合成物的粉碎条件等来进行。一次粒子的面积平均粒径的上限，可结合下文所述的二次粒子的的大小的上限自行决定。

[0080] 对于 α 型赛隆的二次粒子的形状进行说明。将 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径设定为 $5\mu\text{m}$ 以上，或者将一次粒子的 10% 面积平均粒径设定为 $3\mu\text{m}$ 以上，并且为了提高 α 型赛隆的发光强度，只要将 α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径设定为 $13\mu\text{m}$ 以上至 $30\mu\text{m}$ 以下即可。D50 为，体积基准的累计分率中的 50% 粒径（50% 体积平均粒径）。

[0081] 所述 α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径如果太大，则在应用于白色 LED 等发光装置时，树脂中的分散状态较差，并具有会产生亮度下降和色差的趋势。因此， α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径，优选为 $30\mu\text{m}$ 以下，特优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。相反， α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径如果太小，则具有荧光体自身的发光效率下降，或因光的散射而导致发光装置的亮度下降的趋势。该 D50 粒径优选为 $13\mu\text{m}$ 以上。

[0082] 对 α 型赛隆的二次粒子的 D50 粒径的控制，能够通过粉碎或分级来进行，或者通过对加入到水中的粒径较小的且难以沉降的二次粒子进行去除的工序来进行。

[0083] 由于本发明的 α 型赛隆，特别是在近紫外光至蓝色光下能被有效激发，并表现出在 $590\sim 630\text{nm}$ 的波长区域内具有峰值的发光特性，因此，用于将近紫外或蓝色 LED 作为发光光源的发光装置的黄~橙荧光体是优异的。因而，本发明的 α 型赛隆单独或与其他荧光体组合，能够适用于各种发光元件，特别是以紫外 LED 芯片或蓝色 LED 芯片作为光源的白色 LED。

[0084] (α 型赛隆的制造方法)

[0085] 对本发明的 α 型赛隆的制造方法进行说明。在 α 型赛隆的合成过程中，主要是一部分的原料粉末发生反应，并形成液相，各元素通过该液相发生移动，从而进行固溶体形成和粒子成长。使用氮化钙作为钙原料来合成的含氧率较低的 α 型赛隆，能够固溶高浓度的钙。特别是在 Ca 固溶浓度较高的情况下，能获得与使用了氧化物原料的现有组成相比、在高波长一侧 (590nm 以上) 具有发光峰值波长的荧光体。具体地说，在所述通式中，优选为 $x+y > 1.5$ 。将一部分的 Ca 置换为 Li、Mg、Y 和镧系元素（除了 La 和 Ce 之外），就能够进行发光光谱的微调节。

[0086] 作为上述之外的原料粉末有氮化硅、氮化铝和 Eu 化合物。作为 Eu 化合物有氧化铈、加热后形成氧化铈的化合物以及氮化铈，在能够减小体系内的氧量的方面优选为氮化铈。

[0087] 如果将预先合成的 α 型赛隆粉末添加在适量的原料粉末中,则其会成为粒子成长的基点,能够获得短轴径比较大的 α 型赛隆,通过改变所添加的 α 型赛隆的形态,能够控制粒子形状。

[0088] 作为混合上述各原料的方法有干式混合的方法、以及原料各成分与实质上不反应的惰性溶剂进行湿式混合后再去除溶剂的方法。作为混合装置有 V 型混合机、摇滚式混合机、球磨机、振动球磨机。关于在大气中不稳定的氯化钙的混合,由于其水解和氧化会影响合成物的特性,因此优选在惰性气体气氛的手套箱内进行混合。

[0089] 将混合所得的粉末(以下简称为原料粉末),填充在与原料和所合成的荧光体之间的反应性较低的材质的容器,例如氮化硼制的容器内,通过在氮气气氛中、于 1650 ~ 1850°C 的温度范围内加热到规定的时间,从而获得 α 型赛隆荧光体。

[0090] 通过将加热处理的温度设定为 1650°C 以上,能够抑制未反应生成物的残留量,并能够使一次粒子充分成长,通过将加热处理的温度设定为 1850°C 以下,能够抑制明显的粒子之间的烧结。

[0091] 从在加热中抑制粒子之间烧结的观点出发,原料粉末在容器内的填充,优选为体积较大。具体地说,优选为原料粉末填充到容器时的体积密度为 0.6g/cm³ 以下。

[0092] 作为不会产生存在较多的未反应物、或一次粒子成长不足、或粒子之间发生烧结的不良情况的时间范围,加热处理中的加热时间优选为 2 小时以上至 24 小时以下。

[0093] 通过上述的工序,生成外形为锭状的 α 型赛隆。将该锭状的 α 型赛隆设定为,二次粒子的 D50 粒径为 13 μ m 以上至 30 μ m 以下。作为此时的具体工序包括:利用破碎机、研钵粉碎、球磨机、振动球磨机、喷射式粉碎机等粉碎机将锭状的 α 型赛隆进行粉碎的粉碎工序;以及将这些粉碎处理后的 α 型赛隆经过网眼 45 μ m 左右的筛进行筛分的筛分级工序。加热处理后,也可以只去除一次粒子的 50% 面积平均粒径为 5 μ m 以下或 10% 面积平均粒径为 3 μ m 以下的 α 型赛隆。

[0094] (发光装置)

[0095] 对于本发明的第二实施方式所涉及的使用了 α 型赛隆的发光装置进行说明。图 2 是模式化地表示本发明第二实施方式所涉及的使用了 α 型赛隆的发光装置 10 的结构体的截面图。如图 2 所示,本发明的发光装置 10 包括:作为发光光源 12 的 LED 芯片;搭载发光光源 12 的第一引线框 13;第二引线框 14;用于覆盖发光光源 12 和第一引线框 13 和第二引线框 14 的波长转换部件 15;将发光光源 12 和第二引线框 14 进行电连接的焊线 (bonding wire) 16;以及覆盖这些部件的合成树脂制的罩 19。波长转换部件 15 具有荧光体 18、以及将荧光体 18 分散的同时进行混合的密封树脂 17。

[0096] 在第一引线框 13 的上部 13a,形成有用于搭载作为发光光源 12 的发光二极管芯片的凹部 13b。凹部 13b 具有:从其底表面朝向上方的孔径逐渐扩大的大致漏斗形状,并且凹部 13b 的内表面形成反射面。在该反射面的底表面上以芯片焊接 (die bonding) 的方式连接有发光二极管芯片 12 的下面一侧的电极。形成于 LED 芯片 12 的上表面的另一个电极,通过焊线 16 与第二引线框 14 的表面相连接。

[0097] 作为发光光源 12,可以使用各种 LED 芯片,特优选为,该发光光源 12 是用于使作为近紫外至蓝色光的波长为 300nm ~ 500nm 的光产生的 LED 芯片。

[0098] 作为用于发光装置 1 的波长转换部件 15 的荧光体 18 有 α 型赛隆、 β 型赛隆、

CaAlSiN₃、YAG 的单体或混合物,作为固溶在这些荧光体中的元素有铈、铈、镱、钙。

[0099] 根据本发明,作为由 α 型赛隆组成的荧光体 18 优选为,用通式:(M)_x(Eu)_y(Si)_{12-(m+n)}(Al)_{m+n}(O)_n(N)_{16-n}(其中,M 是从 Li、Mg、Ca、Y 和镧系元素(除了 La 和 Ce 之外)中选出的至少包含 Ca 的一种以上的元素)表示的 α 型赛隆,α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 5 μm 以上、或者一次粒子的 10% 面积平均粒径为 3 μm 以上。α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比,优选为 0.56 以上,并且,α 型赛隆的一次粒子数与二次粒子数之比优选为 2.5 以下。作为 α 型赛隆,优选其二次粒子的 D50 粒径为 13 μm 以上至 30 μm 以下。

[0100] 关于荧光体 18,为了控制发光装置 10 的光波长,优选在由上述 α 型赛隆组成的荧光体 18 中,进一步含有 Eu 固溶 β 型赛隆和 CaAlSiN₃。

[0101] 在本发明的使用了 α 型赛隆单体的发光装置 10 的情况下,发光光源 12 通过将包含波长特别是 300nm 以上至 500nm 以下的近紫外光或可见光作为激发源进行照射,从而具有在波长为 590nm 以上至 630nm 以下的范围内存在有峰值的黄色~橙色的发光特性。因此,使用作为发光光源 12 的近紫外 LED 芯片或蓝色 LED 芯片与本发明的 α 型赛隆,进而与波长为 600nm 以上至 700nm 以下的红色发光荧光体、蓝色发光荧光体、绿色发光荧光体的单体或混合物进行组合,能够设定为白色光。

[0102] 通过在 α 型赛隆荧光体 18 中对发出绿色或红色的荧光体的发光波长、或者混合比进行调节,能够将本发明中的发光装置 10 的发光颜色,改变为除了白色光之外的例如电灯泡色的其他发光颜色。

[0103] 由于 α 型赛隆 18 的发光效率高,因而本发明的发光装置 10 具有较高的发光强度。

[0104] 实施例

[0105] 以下,参照表 1 对本发明所涉及的实施例进行详细说明。

[0106] 表 1

[0107]

		单位	实施例				比较例 1	
			1	2	3	4		
结构	一次粒子的 50%面积平均粒径: D1 ₍₅₀₎	μm	5.7	7.7	11.7	11.9	4.8	
	二次粒子的 50%面积平均粒径: D2 ₍₅₀₎	μm	9.5	13.4	18.5	21.5	8.8	
	D1 ₍₅₀₎ /D2 ₍₅₀₎			0.60	0.57	0.63	0.55	0.55
	一次粒子的 10%面积平均粒径: D1 ₍₁₀₎	μm	3.0	4.0	5.8	5.9	2.7	
	二次粒子的 10%面积平均粒径: D2 ₍₅₀₎	μm	4.4	6.1	7.2	8.4	4.2	
	D1 ₍₁₀₎ /D2 ₍₁₀₎			0.68	0.66	0.81	0.70	0.64
	一次粒子数/二次粒子数			2.0	2.0	2.1	2.8	2.6
	二次粒子的 50%体积平均粒径: D50	μm		13.5	17.7	14.1	16.4	11.6
评价	发光效率	%	66.6	69.1	66.5	64.2	60.9	
	发光峰值波长	nm	597	596	598	598	599	

[0108] 实施例 1

[0109] (α 型赛隆的合成)

[0110] 将作为原料粉末的混合组成设定为, α 型氮化硅粉末(电气化学工业株式会社制造的 NP400 等级)为 53.4 质量%、氮化铝粉末(Tokuyama 株式会社制造的 F 等级)为 19.3 质量%、氧化铈粉末(信越化学工业株式会社制造的 RU 等级)为 0.9 质量%、二次粒子的 D50 是 12.1 μm 的预先合成的 α 型赛隆添加粉末为 15.0 重量%,使用摇滚式混合机(爱知电机株式会社制造的 RM-10),对这些混合物进行 60 分钟的干式混合之后,全部通过网眼为 150 μm 的不锈钢制的筛,并获得了预混合粉末。

[0111] 将该预混合粉末放入到氮气气氛下的手套箱内,与高纯度化学研究所株式会社制造的氮化钙粉末进行了混合。混合比设定为,预混合粉末:氮化钙粉末=88.6:11.4 的质量比。其后,同样在手套箱内,通过了网眼为 250 μm 的不锈钢制的筛而获得原料混合粉末之后,将该原料混合粉末 120g,填充在内部容积为 0.4 升的带盖的圆筒型氮化硼制的容器(电气化学工业株式会社制造的 N-1 等级)内。

[0112] 将该原料混合粉末连同容器一起在碳加热器的电炉内于大气压的氮气气氛中,并在 1800℃进行了 16 小时的加热处理。在原料混合粉末中所含的氮化钙由于在空气中易于水解,因此将填充了原料混合粉末的氮化硼制的容器从手套箱中取出之后,迅速地放入到电炉中,立刻进行真空排气,从而防止了氮化钙的反应。

[0113] 将合成物用研钵轻轻粉碎,并使其全部通过网眼为 150 μm 的筛,获得了荧光体粉

末。通过使用了 CuK α 射线的粉末 X 射线衍射测定 (X-ray Diffraction、以下称为 XRD 测定), 对于该荧光体粉末, 检测了其晶相的结果为, 所存在的晶相为 α 型赛隆单相。

[0114] (用 EBSD 求出的 10% 面积平均粒径、以及 50% 面积平均粒径)

[0115] 使用 EBSD 法, 测定了实施例 1 的 α 型赛隆的一次粒子的 10% 面积平均粒径、以及 50% 面积平均粒径。作为 EBSD 法, 使用在扫描电子显微镜 (日本电子株式会社制造的 FE-SEM、JSM-7001F 型) 2 上附加了电子背散射衍射测定装置 (EDAX-TSL 株式会社制造的 OIM 装置) 3 后的装置进行了测定。

[0116] 具体地说, 对实施例 1 的 α 型赛隆照射电子射线, 使其产生与晶体结构和晶体取向相对应的散射, 利用软件 (EDAX-TSL 株式会社制造的 OIM、Ver5.2) 对该散射的图案的形状进行解析, 从而识别了各个荧光体的粒子中的晶体取向。并且, 对各个晶体取向中的粒子形状进行图像解析, 由上述 (1) 至 (4) 式计算出一次粒子的 10% 面积平均粒径、50% 面积平均粒径、以及二次粒子的 10% 面积平均粒径、50% 面积平均粒径。进而, 由所得的图像计算出一次粒子数与二次粒子数之比。

[0117] 以下表示用 EBSD 法求出的晶体取向的测定条件。

[0118] 加速电压 :15kV

[0119] 工作距离 :15mm

[0120] 试样倾斜角度 :70°

[0121] 测定区域 :80 μ m \times 200 μ m

[0122] 步长 :0.2 μ m

[0123] 测定时间 :50msec/ 步长

[0124] 数据点数 :约 400,000 点

[0125] (图像解析)

[0126] 图像解析是, 通过从图 3 的扫描电子显微镜图像 (SEM 图像, 电子的加速电压为 15kV, 放大率为 500 倍) 所示的实施例 1 的 α 型赛隆, 来制造图 4 的 EBSD 图像而进行的。在图 4 中, 晶体取向相同的部分用单一颜色区域表示, 该单一颜色区域相当于一次粒子。一次粒子数越多, 则在统计上的解析精度越高。只要一次粒子数为 3000 个以上, 就能获得足够解析的数据。通过该图像解析所求出的实施例 1 的 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径和 10% 面积平均粒径为, 如表 1 所示的 5.7 μ m 和 3.0 μ m。一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.60, 一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.68, 一次粒子数与二次粒子数之比为 2.0。

[0127] (D50)

[0128] 通过激光衍射散射法测定实施例 1 的 α 型赛隆的二次粒子的粒度分布, 求出了 D50。实施例 1 的 α 型赛隆的 D50 为 13.5 μ m。

[0129] (发光效率)

[0130] 以凹型的元件的表面平滑的方式而填充实施例 1 的 α 型赛隆, 并安装了积分球。对该积分球, 使用光纤导入了从发光光源 (Xe 灯) 中分出的 455nm 波长的单色光。将该单色光作为激发源, 来照射 α 型赛隆, 使用分光光度计 (大塚电子株式会社制造、MCPD-7000), 进行试样的荧光光谱测定, 求出了发光峰值波长。发光峰值波长如表 1 所示, 实施例 1 的峰值波长为 597nm。

[0131] (发光效率)

[0132] 使用相同的测定器,将反射率为 99%的标准反射板(Labsphere 株式会社制造、漫反射板(Spectralon))设置在试样部,测定了波长 455nm 的激发光的光谱。此时,从 450 ~ 465nm 的波长范围内的光谱中计算出激发光光子数(Q_{ex})。然后,将 α 型赛隆设置在试样部,从所得的光谱数据中计算出发光光子数(Q_{em})。在 465 ~ 800nm 的范围内,计算出发光光子数。从所得的三种光子数中求出了发光效率($= Q_{em}/Q_{ex} \times 100$)。用波长 455nm 的蓝色光进行激发时的发光效率为 66.6%。

[0133] 实施例 2

[0134] 将作为实施例 2 的 α 型赛隆的原料粉末的混合组成设定为, α 型氮化硅粉末 44.0 质量%、氮化铝粉末 15.9 质量%、氧化铈粉末 0.8 质量%、二次粒子的 D50 是 13.5 μm 的预先合成的 α 型赛隆添加粉末为 30.0 重量%,使用该预混合粉末,并且在氮气气氛下的手套箱内,与氮化钙粉末进行了混合,预混合粉末与氮化钙粉末的混合比(质量比) = 90.6 : 9.4。对于除了 α 型赛隆添加粉末之外的原料粉末的等级,均使用与实施例 1 相同等级的原料粉末。除了这些条件之外,与实施例 1 相同并制造了实施例 2 的 α 型赛隆。

[0135] 图 5 表示实施例 2 的 α 型赛隆的 SEM 图像。图 6 表示 EBSD 图像。与实施例 1 相同,对实施例 2 的 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径和 10% 面积平均粒径进行计算的结果为,如表 1 所示的 7.7 μm 和 4.0 μm 。一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.57,一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.66,一次粒子数与二次粒子数之比为 2.0。并且,对二次粒子的粒度分布进行测定,求出了 D50 的结果为,如表 1 所示的 17.7 μm 。如表 1 所示,在利用荧光分光光度计对实施例 2 的 α 型赛隆进行评价中,其发光效率和峰值波长为 69.1%、596nm。

[0136] 实施例 3

[0137] 将作为实施例 3 的 α 型赛隆的原料粉末的混合组成设定为, α 型氮化硅粉末 56.6 质量%、氮化铝粉末 20.4 质量%、氧化铈粉末 1.0 质量%、二次粒子的 D50 是 19.4 μm 的预先合成的 α 型赛隆添加粉末为 10.0 重量%,使用该预混合粉末,并且在氮气气氛下的手套箱内,与氮化钙粉末进行了混合,预混合粉末与氮化钙粉末的混合比 = 88.0 : 12.0 的质量比。对于除了 α 型赛隆添加粉末之外的原料粉末,使用了与实施例 1 和 2 相同的原料粉末。然后,与实施例 1 和 2 相同而填充于氮化硼制的容器之后,用电炉进行加热处理,获得了合成物。其后,利用超音速气流粉碎机(Nippon Pneumatic 工业株式会社制造的 PJM-80 型),在粉碎气体压力为 0.2MPa 下将合成物进行粉碎,使其全部通过了网眼为 150 μm 的筛,获得了荧光体粉末。

[0138] 图 7 表示实施例 3 的 α 型赛隆的 SEM 图像。图 8 表示 EBSD 图像。与实施例 1 和实施例 2 相同,对实施例 3 的 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径和 10% 面积平均粒径进行计算的结果为,如表 1 所示的 11.7 μm 和 5.8 μm 。一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.63,一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.81,一次粒子数与二次粒子数之比为 2.1。对二次粒子的粒度分布进行测定,计算出 D50 的结果为,如表 1 所示的 14.1 μm 。在利用荧光分光光度计对实施例 3 的 α 型赛隆进行评价中,如表 1 所示,其发光效率和峰值波长为 66.5%、598nm。并且,利用上述的荧光分光光度计,进行了实施例 3 的 α 型赛隆的激发光谱的测定。在图 9

中,表示了对实施例 3 的荧光体在波长 598nm 下的荧光强度进行测定时的激发光谱。本发明的荧光体在紫外~可见光的较宽波长区域内被激发。特别是由于在波长 300 ~ 500nm 下被有效激发,因此,本发明的荧光体适合用于将近紫外和蓝色 LED 作为激发源的发光装置。

[0139] <比较例 1>

[0140] 在比较例 1 中,设定与实施例 1 的 α 型赛隆的原料粉末相同的混合组成,并使用了二次粒子的 D50 为 10.4 μm 的、预先合成的 α 型赛隆添加粉末。除此之外的条件与实施例 1 相同,制造了比较例 1 的 α 型赛隆。

[0141] 图 10 表示比较例 1 的 α 型赛隆的 SEM 图像。图 11 表示图 10 的 EBSD 图像。与实施例 1 至 3 相同,对比较例 1 的 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径和 10% 面积平均粒径进行计算的结果为,如表 1 所示的 4.8 μm 和 2.7 μm 。一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比为 0.55,一次粒子的 10% 面积平均粒径与二次粒子的 10% 面积平均粒径之比为 0.64,一次粒子数与二次粒子数之比为 2.6。并且,对二次粒子的粒度分布进行测定,求出了 D50 的结果为,如表 1 所示的 11.6 μm 。在利用荧光分光光度计对比较例 1 的 α 型赛隆进行评价中,如表 1 所示,其发光效率和峰值波长为 60.9%、599nm,其发光效率是低于实施例 1 至 3 的发光效率的数值。

[0142] 实施例 4

[0143] 在将实施例 3 的加热处理后所得的合成物、利用超音速气流粉碎机进行粉碎时,在比实施例 3 更低的粉碎气体压力为 0.15MPa 下进行粉碎,使其全部通过网眼为 150 μm 的筛,获得了荧光体粉末。实施例 4 的 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径为 5 μm 以上,但 α 型赛隆的一次粒子的 50% 面积平均粒径与二次粒子的 50% 面积平均粒径之比小于 0.56。如表 1 所示,实施例 4 的荧光体 18 的发光效率和峰值波长为 64.2%、598nm。

[0144] 实施例 5

[0145] 参照图 2,对使用了 α 型赛隆的发光装置的实施例 5 进行详细说明。实施例 5 的发光装置 10 的结构与图 2 相同。荧光体 18 是实施例 3 的 α 型赛隆、与具有 $\text{Si}_{5.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_{0.25}\text{N}_{7.75}:\text{Eu}$ 的组成的 β 型赛隆 :Eu 荧光体的混合物。 β 型赛隆 :Eu 荧光体的发光峰值波长为 543nm,该荧光体在 450nm 激发下的发光效率为 54%。

[0146] 以如下方式,进行了荧光体 18 混合在密封树脂 17 中。用硅烷偶联剂(信越硅酮株式会社制造的 KBE402),预先分别地对荧光体 18 进行硅烷偶联剂处理,通过将硅烷偶联剂处理后的荧光体 18 混炼在作为密封树脂 17 的环氧树脂(SANYU REC 株式会社制造的 NLD-SL-2101)中,从而完成了上述混合。

[0147] 作为发光光源 12,使用了发光波长为 450nm 的蓝色 LED 芯片。

[0148] <比较例 2>

[0149] 除了在实施例 5 的发光装置 10 中,将用于荧光体 18 的实施例 3 的 α 型赛隆改变成比较例 1 的 α 型赛隆之外,其他的与实施例 5 相同,制造了比较例 2 的发光装置。

[0150] 在同一条件下使实施例 5 的发光装置 10 和比较例 2 的发光装置发光,利用亮度计对同一条件下的中心照度和 CIE 色度(CIE1931)进行了测定。当以色度坐标(x, y)为(0.31, 0.32)的白色发光装置来比较中心照度时,实施例 5 的亮度是比较例 3 的 1.22 倍。

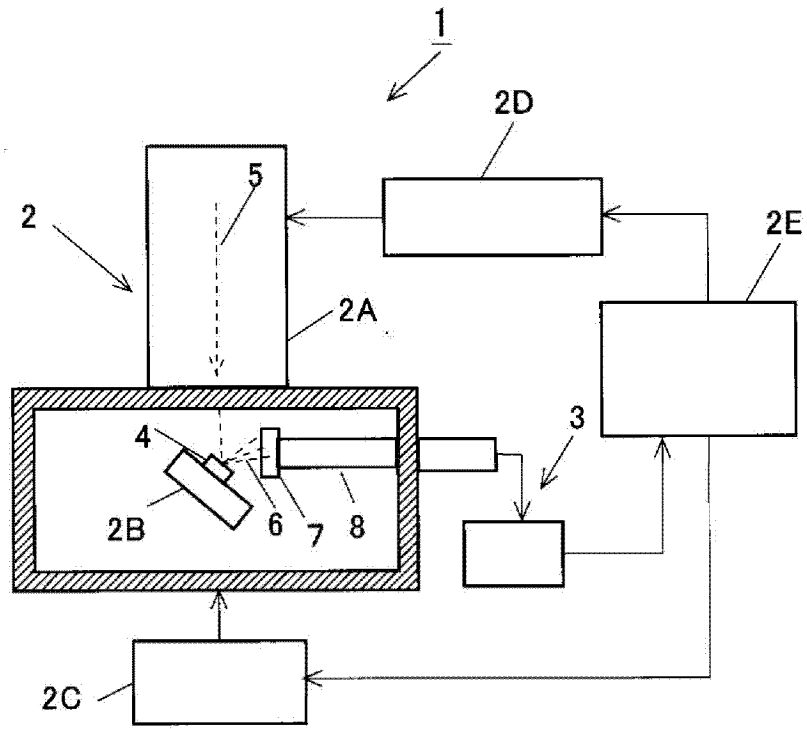


图 1

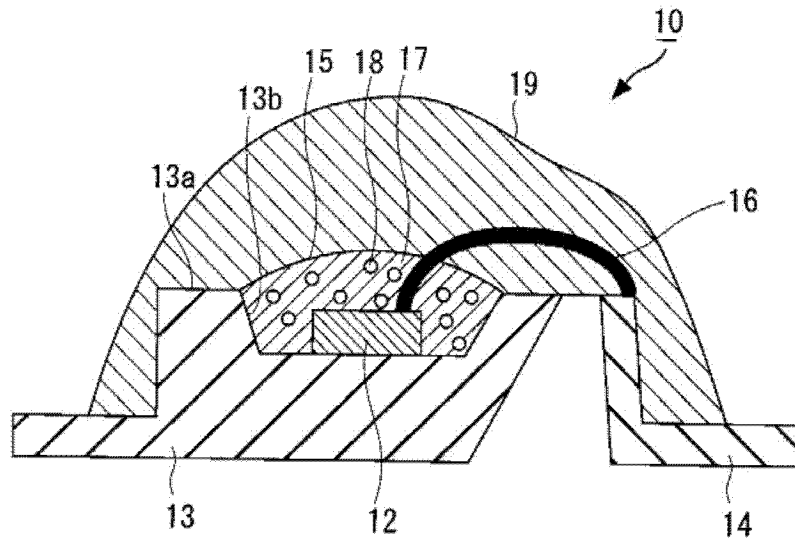


图 2

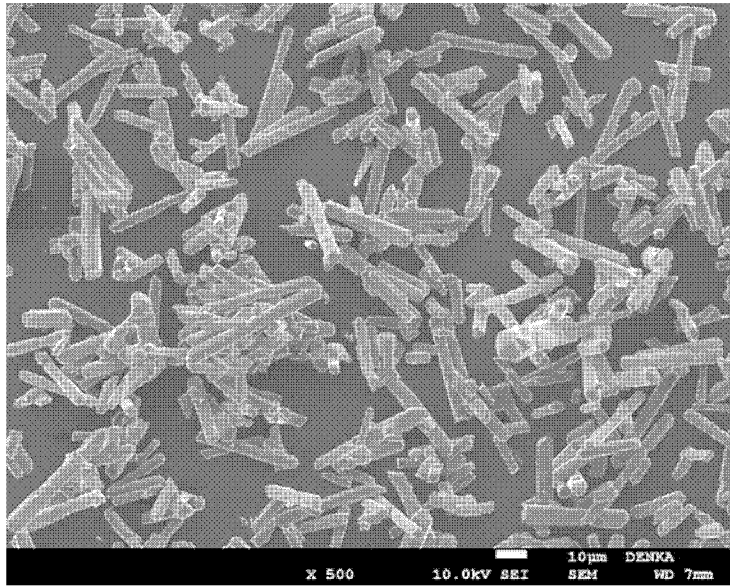


图 3

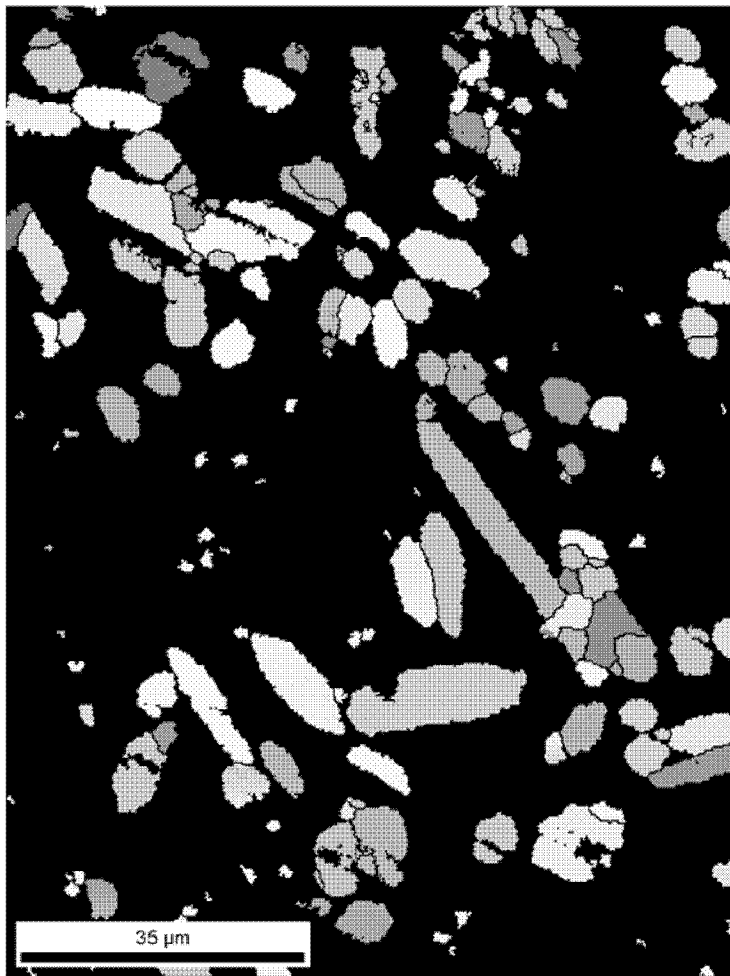


图 4

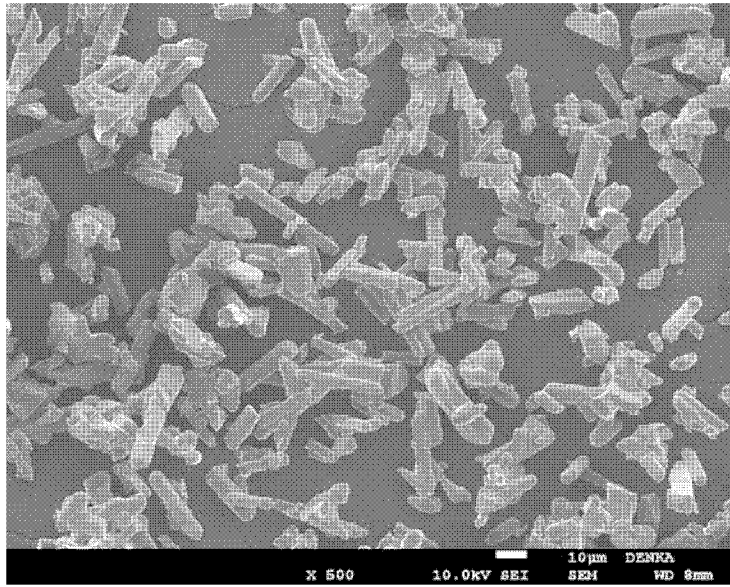


图 5

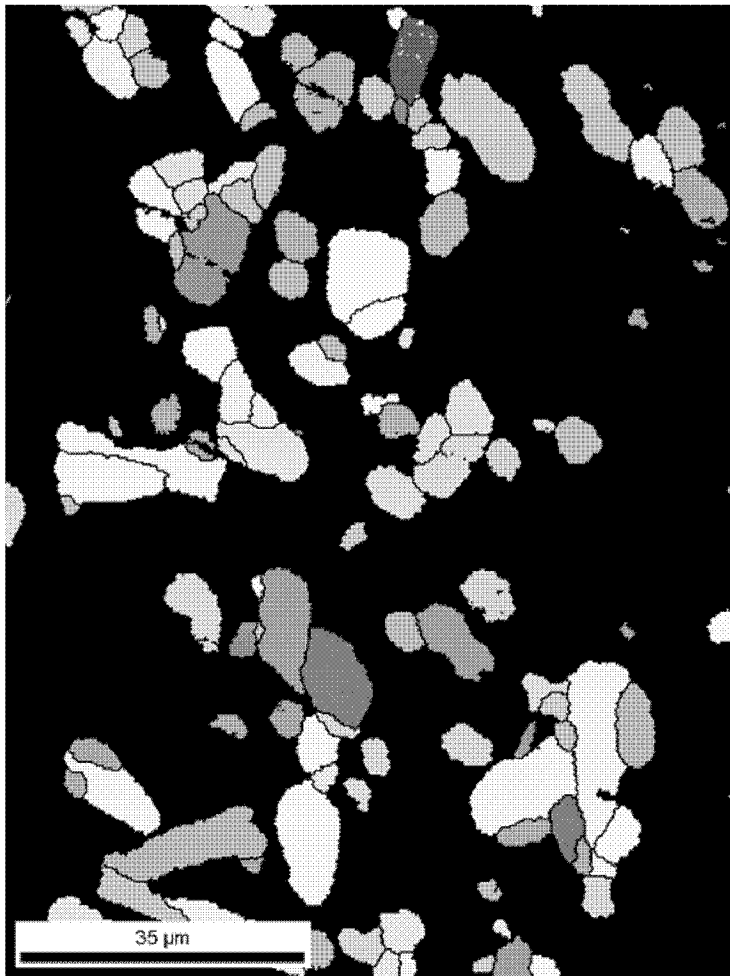


图 6

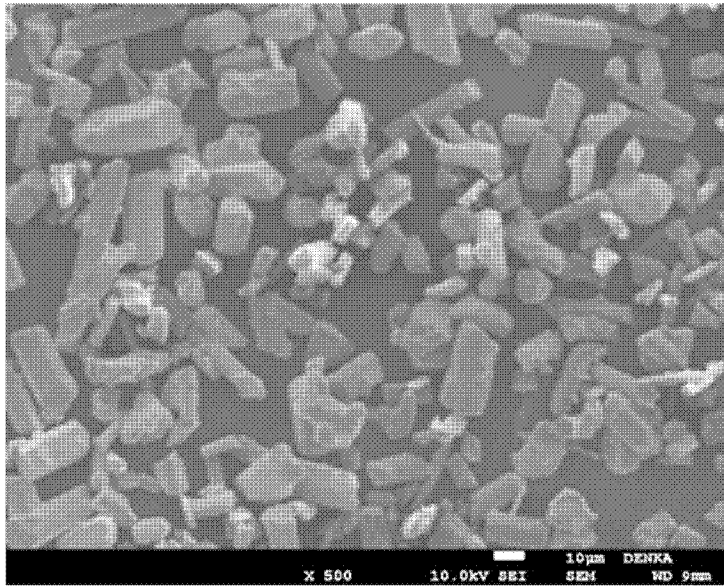


图 7

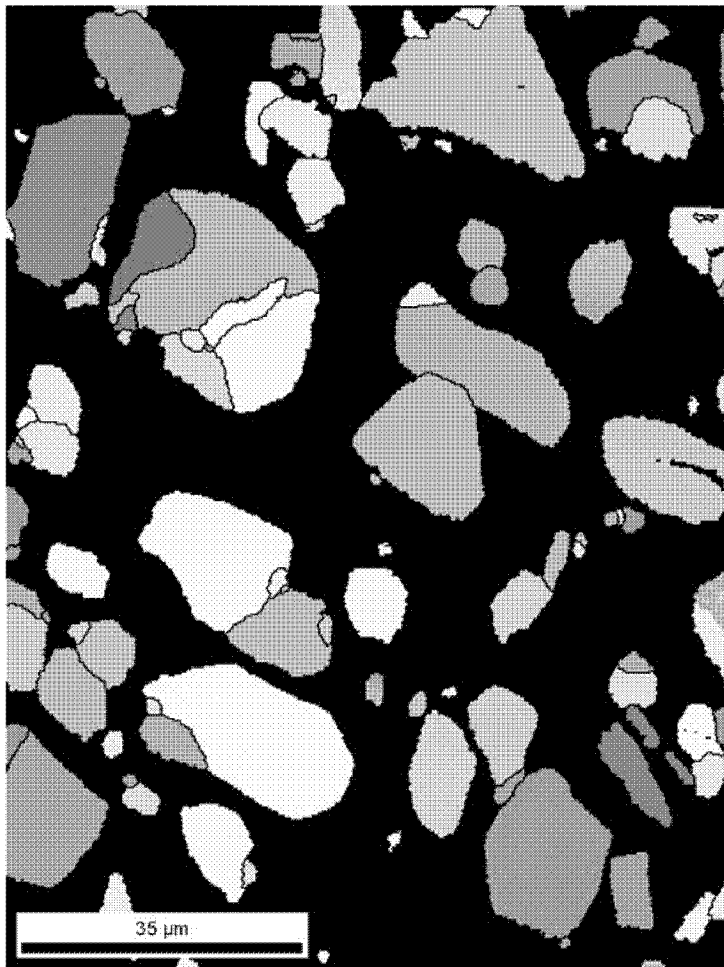


图 8

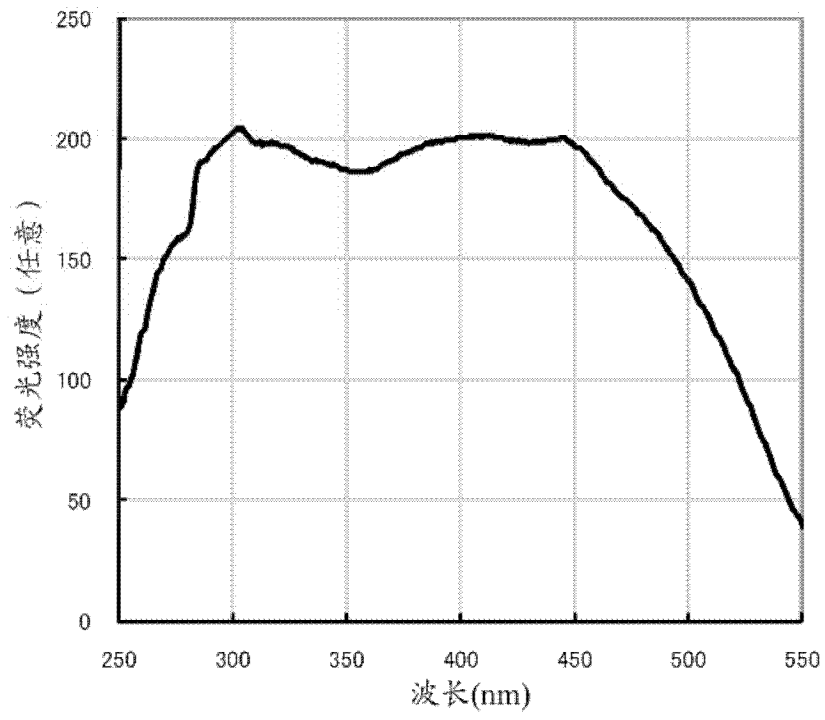


图 9

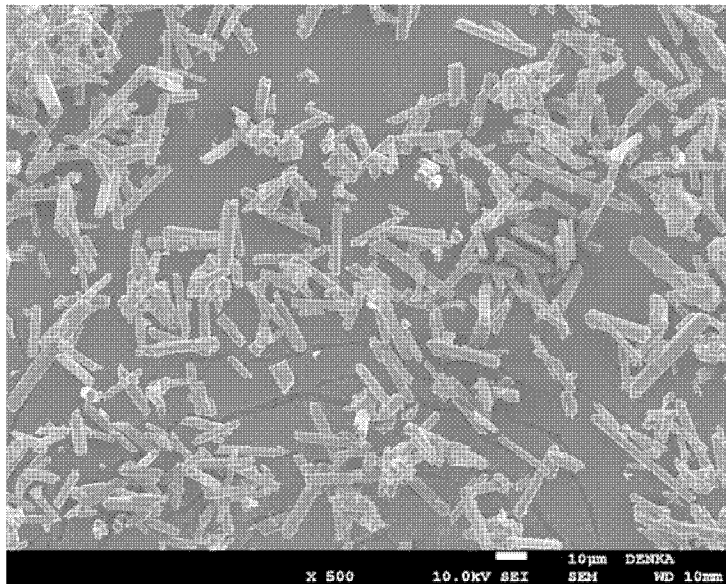


图 10



图 11