



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111253160 A
(43)申请公布日 2020.06.09

(21)申请号 201911153983.1

(22)申请日 2019.11.21

(30)优先权数据

2018-225511 2018.11.30 JP

(71)申请人 日亚化学工业株式会社

地址 日本德岛县

(72)发明人 大栗裕史 细川昌治

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 张毅群

(51)Int.Cl.

C04B 35/58(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C09K 11/59(2006.01)

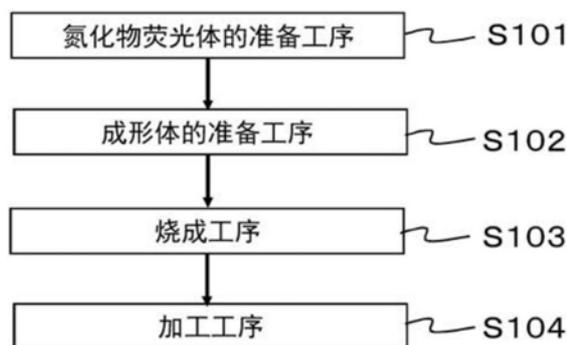
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体和发光装置

(57)摘要

提供一种使发光强度提高的陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置。一种陶瓷烧结体的制造方法,其包括:准备成形体的工序,所述成形体包含氮化物荧光体,所述氮化物荧光体的组成中包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹、选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²、Si和N,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素M¹与金属元素M²的合计摩尔比为2,金属元素M²的摩尔比为变量y与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,变量y为0.001以上且不足0.5,且通过X射线衍射测定并使用Halder-Wagner法而算出的微晶尺寸为550Å以下;和在1600℃以上且2200℃以下的范围内的温度下对成形体进行烧成来得到烧结体的工序。



1. 一种陶瓷烧结体的制造方法,其包括:

准备成形体的工序,所述成形体包含氮化物荧光体,所述氮化物荧光体的组成中包含Si、N、选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^1 和选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素 M^2 ,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素 M^1 与金属元素 M^2 的合计摩尔比为2,金属元素 M^2 的摩尔比为变量 y 与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,其中,变量 y 为0.001以上且不足0.5,且通过X射线衍射测定并使用Halder-Wagner法而算出的微晶尺寸为 550\AA 以下;和

在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下对所述成形体进行烧成来得到烧结体的工序。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,将所述成形体进行烧成的温度为 1600°C 以上且 2100°C 以下的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的陶瓷烧结体的制造方法,其还包括:将原料混合物在包含氮的气氛中在 980°C 以上且 1680°C 以下的范围内的温度下进行热处理而得到所述氮化物荧光体的工序,所述原料混合物包含含有选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^1 的第一化合物、含有选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素 M^2 的第二化合物、和含有Si的化合物。

4. 根据权利要求3所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,将所述原料混合物进行热处理的温度为 1350°C 以上且 1650°C 以下的范围内。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,所述氮化物荧光体的所述微晶尺寸为 200\AA 以上且 450\AA 以下的范围内。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,所述氮化物荧光体的根据费氏粒度测量法测定的平均粒径不足 $5.0\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,所述成形体中的微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的含量为95质量%以上。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,所述氮化物荧光体具有下述式(I)所示的组成,



式(I)中, M^1 为选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素, M^2 为选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素, y 为满足 $0.001 \leq y < 0.5$ 的数。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,通过选自模具压制成形法、冷等静压加压法及浆料成形法中的至少1种方法来形成所述成形体。

10. 根据权利要求9所述的陶瓷烧结体的制造方法,其中,将所述成形体进行形成的方法为模具压制成形法,模具压制成形时的压力为 5MPa 以上且 50MPa 以下的范围内。

11. 一种陶瓷烧结体,其包含氮化物荧光体、且相对密度为80%以上,所述氮化物荧光体的组成中包含Si、N、选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^1 和选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素 M^2 ,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素 M^1 与金属元素 M^2 的合计摩尔比为2,金属元素 M^2 的摩尔比为变量 y 与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,其中,变量 y 为0.001以上且不足0.5。

12. 根据权利要求11所述的陶瓷烧结体,其中,所述氮化物荧光体具有下述式(I)所示的组成,



式(I)中, M^1 为选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素, M^2 为选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素, y 为满足 $0.001 \leq y < 0.5$ 的数。

13. 一种发光装置,其具备:权利要求11或12所述的陶瓷烧结体、和在380nm以上且570nm以下的范围内具有发光峰值波长的激发光源。

陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体和发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置。

背景技术

[0002] 使用了LED、LD的发光元件的发光装置是组合作为激发光源的发光元件、和包含吸收来自发光元件的一部分光并转换成不同波长的荧光体的构件而构成的。发光装置放出由发光元件发出的光、和从荧光体发出的光的混色光。这种发光装置在车载用、室内照明用的发光装置、液晶显示装置的背光光源、照明、投影仪用的光源装置等广范的领域中被利用。

[0003] 作为荧光体,可举出由于来自发光元件的激发光而发出黄色至绿色光的荧光体、发出红色光的荧光体。发出黄色光或绿色光的荧光体可举出例如稀土类铝酸盐荧光体、硅酸盐荧光体、Ca- α -塞隆荧光体。另外,发出红色光的荧光体可举出例如将铈作为活化元素的氮化物系荧光体、将锰作为活化元素的氟化物系荧光体。

[0004] 另外,作为包含荧光体的构件,例如专利文献1中公开了一种烧结体,其包含例如将成为粘结剂的玻璃粉末那样的氧化物与无机荧光体粉末混合,并使粘结剂熔融并固化而得的无机荧光体。专利文献2中公开了一种包含氟化物无机粘结剂和氮化物荧光体的烧结体。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2014-234487号公报

[0008] 专利文献2:国际公开第2016/117623号

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 然而,对于专利文献1所公开的烧结体,成为粘结剂的氧化物在烧结体形成时会与荧光体发生反应,从而会有荧光体无法发光的情况、或对荧光体的发光带来障碍的情况。对于专利文献2所公开的烧结体,会有氟化物无机粘结剂与氮化物荧光体发生反应,对氮化物荧光体的发光特性造成不良影响的情况。

[0011] 因此,本发明的目的是提供不会对荧光体的发光特性造成不良影响、且发光强度提高的陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明包含以下的方案。

[0014] 本发明的第一方案是一种陶瓷烧结体的制造方法,其包括:

[0015] 准备成形体的工序,所述成形体包含氮化物荧光体,所述氮化物荧光体的组成中包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹、选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²、Si和N,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素M¹与金属元素M²的合计摩尔比为2,金属元素M²的摩尔比为变量y与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,其中,变量y为

0.001以上且不足0.5,且通过X射线衍射测定并使用Halder-Wagner法而算出的微晶尺寸为550Å以下;和

[0016] 在1600°C以上且2200°C以下的范围内的温度下将所述成形体进行烧成来得到烧结体的工序。

[0017] 本发明的第二方案是一种陶瓷烧结体,其包含氮化物荧光体、且相对密度为80%以上,所述氮化物荧光体的组成中包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹、选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²、Si和N,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素M¹与金属元素M²的合计摩尔比为2,金属元素M²的摩尔比为变量y与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,变量y为0.001以上且不足0.5。

[0018] 本发明的第三方案是一种发光装置,其具备:上述陶瓷烧结体、和在380nm以上且570nm以下的范围内具有发光峰值波长的激发光源。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明的一个方案,能够提供不会对荧光体的发光特性造成不良影响、且发光强度提高的陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置。

附图说明

[0021] 图1是示出陶瓷烧结体的制造方法的工序的流程图。

[0022] 图2是示出实施例1和2、比较例1涉及的陶瓷烧结体的发光光谱的图。

具体实施方式

[0023] 以下,基于实施方式对本申请涉及的陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置进行说明。其中,以下所示的实施方式是用于将本发明的技术思想进行具体化的例示,本发明不限于以下的陶瓷烧结体的制造方法、陶瓷烧结体及发光装置。需要说明的是,颜色名称与色度坐标的关系、光的波长范围与单色光的颜色名称的关系等依据JIS Z8110。

[0024] 陶瓷烧结体的制造方法

[0025] 陶瓷烧结体的制造方法包括:准备成形体的工序,所述成形体包含氮化物荧光体,所述氮化物荧光体的组成中包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹、选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²、Si和N,并具有1摩尔组成中的碱土金属元素M¹与金属元素M²的合计摩尔比为2,金属元素M²的摩尔比为变量y与2的乘积,Si的摩尔比为5,N的摩尔比为8的组成,其中,变量y为0.001以上且不足0.5,且通过X射线衍射测定并使用Halder-Wagner法而算出的微晶尺寸为550Å以下;和在1600°C以上且2200°C以下的范围内的温度下将所述成形体进行烧成来得到烧结体的工序。

[0026] 图1是示出陶瓷烧结体的制造方法的工序的一例的流程图。参照图1对陶瓷烧结体的制造方法的工序进行说明。陶瓷烧结体的制造方法包括:成形体的准备工序S102和烧成工序S103。陶瓷烧结体的制造方法在成形体的准备工序S102之前也可以包括微晶尺寸为550Å以下的氮化物荧光体的准备工序S101,在烧成工序S103之后也可以包括加工工序S104。烧成工序也可以包括一次烧成工序和二次烧成工序这样的2次以上的烧成工序。

[0027] 对于陶瓷烧结体,使用了利用X射线衍射测定并使用Halder-Wagner法而算出的微

晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体来构成成形体,并将成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成来获得。微晶尺寸表示可视为单晶的集合体的大小。微晶尺寸的数值越大,则结晶性越好。微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的结晶性比较低。通过使用比较低的微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体来形成成形体,并将成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,从而所得的陶瓷烧结体中的空隙变少,即,得到具有大的相对密度,并且具有高发光强度的陶瓷烧结体。所得的陶瓷烧结体的发光强度变高的理由尚不明确,但推测为:具有比较小的微晶尺寸的氮化物荧光体残留有晶体结构可发生变化的部分,在构成成形体后,通过在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,从而晶体结构的一部分发生变化,由此成形体的空隙变少,因此发光强度变高。另外,可推测:成形体不包含氟化物、氧化物的粘结剂,因此即使将成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,成形体所含的氮化物荧光体也不会与粘结剂发生反应,不会因烧成而对氮化物荧光体的组成造成不良影响,不会使发光强度降低。相对于成形体100质量%而言,成形体中的氧不足3质量%。相对于成形体100质量%而言,成形体中的氟不足1质量%。若氮化物荧光体的微晶尺寸超过 550\AA ,则氮化物荧光体自身的发光强度比微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体更高。然而,在使用微晶尺寸超过 550\AA 的氮化物荧光体来形成成形体的情况下,由于氮化物荧光体自身的结晶性好,因此即使在将该成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成时,所得的陶瓷烧结体的相对密度也反而小,即包含大量空隙。该空隙会促进光的散射,因此被取出至陶瓷烧结体的外部的光也变少,发光强度降低。

[0028] 为了提高对成形体进行烧成后的陶瓷烧结体的相对密度,构成成形体的氮化物荧光体的微晶尺寸为 550\AA 以下、优选为 500\AA 以下、更优选为 480\AA 以下、进一步优选为 450\AA 以下。对于构成成形体的氮化物荧光体,为了在对成形体进行烧成后使陶瓷烧结体所含的氮化物荧光体的结晶性在一定程度上变好,微晶尺寸优选为 200\AA 以上、更优选为 250\AA 以上、进一步优选为 300\AA 以上。

[0029] 对于氮化物荧光体的微晶尺寸,使用X射线衍射装置(例如Ultima IV、Rigaku Corporation制)来进行氮化物荧光体的XRD(X-ray Diffraction)测定。该测定数据利用分析软件PDXL(Rigaku Corporation制)使用 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 单晶的ICDD(International Center for Diffraction Data)卡的No.01-085-0101进行分析,可以根据Halder-Wagner法来算出微晶尺寸。

[0030] 氮化物荧光体的准备

[0031] 陶瓷烧结体的制造方法优选包括:准备微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的工序。

[0032] 微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体优选按照如下方式获得:得到包含含有选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^1 的第一化合物、含有选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素 M^2 的第二化合物、和含有Si的化合物的原料混合物,将该原料混合物在包含氮的气氛中在 980°C 以上且 1680°C 以下的范围内的温度下进行热处理而得到。

[0033] 对于氮化物荧光体,为了得到该氮化物荧光体而在比对原料混合物进行热处理的温度更低的温度范围、优选为980°C以上且1680°C以下的范围内的温度下对原料混合物进行热处理,由此所得的氮化物荧光体的结晶化受到抑制,得到微晶尺寸为550Å以下的氮化物荧光体。对原料混合物进烧成的温度更优选为1000°C以上且1670°C以下的范围内、进一步优选为1200°C以上且1660°C以下的范围内、更进一步优选为1300°C以上且1650°C以下的范围内、特别优选为1350°C以上且1650°C以下的范围内。

[0034] 对原料混合物进行热处理的气氛优选为包含氮的气氛、优选为包含氮的不活泼气氛。对原料混合物进行热处理的气氛中的氮气的含量优选为70体积%以上、更优选为80体积%以上。

[0035] 对原料混合物进行热处理的气氛的压力以表压计优选为0.2MPa以上且2.0MPa以下的范围内、更优选为0.8MPa以上且1.0MPa以下的范围内。通过对混合物进行热处理的气氛设为加压气氛,从而即使在得到微晶尺寸为550Å以下的结晶性比较低的氮化物荧光体的情况下,也可抑制所得的氮化物荧光体的晶体结构的分解。

[0036] 对原料混合物进行热处理的时间可以根据热处理温度、热处理时的气氛的压力来适当选择,优选为0.5小时以上且20小时以内、更优选为1小时以上且10小时以内、进一步优选为1.5小时以上且9小时以内。若热处理时间为0.5小时以上且20小时以内,则即使在得到微晶尺寸为550Å以下的结晶性比较低的氮化物荧光体的情况下,也可抑制所得的氮化物荧光体的分解。

[0037] 包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹的第一化合物可举出包含碱土金属元素M¹的氢化物、氮化物、氟化物、氧化物、碳酸盐、氯化物等。对于包含碱土金属元素M¹的第一化合物,从杂质少的方面出发,优选为包含碱土金属元素M¹的氢化物、氮化物或氟化物、更优选为氮化物。第一化合物也可以包含微量的选自Li、Na、K、B及Al中的至少1种元素。相对于第一化合物的总量而言,第一化合物中含有的选自Li、Na、K、B及Al中的至少1种元素不足1000质量ppm。包含碱土金属元素M¹的第一化合物具体而言可举出BaH₂、Ba₃N₂、BaF₂、SrH₂、Sr₃N₂、Sr₂N、SrN、SrF₂、CaH₂、Ca₃N₂、CaF₂、MgH₂、Mg₃N₂、MgF₂等。包含碱土金属元素M¹的化合物可以使用1种包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的1种碱土金属元素M¹的化合物,也可以使用2种以上的包含1种碱土金属元素M¹的化合物,还可以使用分别包含不同的2种以上的碱土金属元素M¹的2种以上的化合物。

[0038] 包含选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²的第二化合物可举出包含金属元素M²的氢化物、氮化物、氟化物、氧化物、碳酸盐、氯化物等。对于包含金属元素M²的第二化合物,从杂质少的方面出发,优选为包含金属元素M²的氢化物、氮化物或氟化物,更优选为氮化物。包含金属元素M²的第二化合物具体而言可举出EuH₃、EuN、EuF₃、CeH₃、CeN、CeF₃、TbH₃、TbN、TbF₃、MnN₂、MnN₅、MnF₂等。包含金属元素M²的化合物可以使用1种包含选自Eu、Ce、Tb及Mn中的1种金属元素M²的化合物,也可以使用2种以上的包含1种金属元素M²的化合物,还可以使用分别包含不同的2种以上的金属元素M²的2种以上的化合物。

[0039] 包含Si的化合物可以实质上为Si的金属单质,也可以为Si的一部分被选自Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、B、Al、Ga及In中的至少1种金属取代而得的合金。另外,包含Si的化合物可举出氧化物、氮化物、氟化物、酰亚胺化合物、酰胺化合物等。对于包含Si的化合物,从杂质少的方

面出发,优选为氮化物、酰亚胺化合物、酰胺化合物或氟化物,更优选为氮化物。包含Si的化合物具体而言可举出 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiF_4 、 $\text{Si}(\text{NH})_2$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{NH}$ 、 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ 等。

[0040] 另外,对于各原料,从各原料的反应性、热处理时及热处理后的粒径控制的观点出发,平均粒径优选为约 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的范围内、更优选为约 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下的范围内。平均粒径是通过费氏粒度测量法(Fisher Sub-sieve sizer、以下也称为“FSSS法”)测定的平均粒径(Fisher Sub-sieve sizer's number)。

[0041] 原料混合物也可以包含助焊剂。通过使原料混合物包含助焊剂,如果作为助焊剂所包含的化合物的液相形成温度与热处理的温度大致相同,则能够由助焊剂来促进原料间的反应。对于助焊剂,为了促进原料间的反应,优选为卤化物。对于用作助焊剂的卤化物,可以利用稀土类金属、碱土金属、碱金属的氯化物、氟化物等。对于助焊剂,也可以使助焊剂所含的阳离子的元素比率成为目标荧光体组成的一部分的方式来调整用量并将其作为荧光体原料的一部分进行添加,也可以以成为想要得到的荧光体的组成的方式调整各原料后,以进一步添加的方式加入助焊剂。

[0042] 原料混合物包含助焊剂的情况下,为了得到具有目标微晶尺寸的氮化物荧光体,其含量在原料混合物中例如优选为10质量%以下、更优选为5质量%以下。

[0043] 将经称量的原料使用混合机以湿式或干式进行混合,得到原料混合物。关于混合机,除了工业上通常使用的球磨机之外,使用振动磨机、辊磨机、喷射磨等粉碎机进行粉碎也可以使比表面积变大。另外,为了将粉末的比表面积设为一定范围,也可以使用工业上通常使用的沉降槽、水力旋流器、离心分离器等湿式分离机、旋风分离器、空气分离器等干式分级机进行分级。

[0044] 将原料混合物放置于石墨等碳、氮化硼(BN)、氧化铝(Al_2O_3)、钨(W)、钼(Mo)等材质的坩埚、舟皿中,在炉内进行热处理从而能够得到氮化物荧光体。

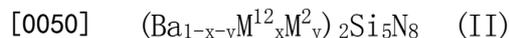
[0045] 对原料混合物进行热处理而得的氮化物荧光体也可以进行粉碎、分散、固液分离、干燥等后处理。固液分离可以通过过滤、抽吸过滤、加压过滤、离心分离、倾析等工业上通常使用的方法来进行。干燥可以通过真空干燥机、热风加热干燥机、锥形干燥机、旋转蒸发仪等工业上通常使用的装置来进行。

[0046] 所得的氮化物荧光体优选具有下述式(I)所示的组成。



[0048] (式(I)中, M^1 为选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种元素, M^2 为选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种元素, y 为满足 $0.001 \leq y < 0.5$ 的数。)

[0049] 所得的氮化物荧光体也可以具有下述式(II)所示的组成。



[0051] (式(II)中, M^{12} 为选自Sr、Ca及Mg中的至少1种元素, M^2 为选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种元素, x 及 y 分别为满足 $0 \leq x < 1.0$ 、 $0.001 \leq y < 0.5$ 、 $0.001 \leq x+y < 1.0$ 的数。优选为满足 $0 < x < 1.0$ 的数)

[0052] 变量 y 与2的乘积表示氮化物荧光体的化学组成1摩尔中的选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素 M^2 的摩尔比。金属元素 M^2 是氮化物荧光体的活化剂。对于变量 y ,从得到发光强度高的陶瓷烧结体的观点出发,优选为 0.001 以上且不足 0.5 的范围内($0.001 \leq y < 0.5$)、更优选为 0.005 以上且 0.4 以下的范围内($0.005 \leq y \leq 0.4$)、进一步优选为 0.007 以上

且0.3以下的范围内 ($0.007 \leq y \leq 0.3$)、更进一步优选为0.01以上且0.2以下的范围内 ($0.01 \leq y \leq 0.2$)。“摩尔比”表示荧光体所含的化学组成的1摩尔中的元素的摩尔量。

[0053] 如式(II)所示那样,在氮化物荧光体的组成中包含Ba和选自Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^{12} 的情况下,变量x与2的乘积表示氮化物荧光体的组成1摩尔中的碱土金属元素 M^{12} 的摩尔比。变量x也受活化剂的量影响,优选为0以上且0.75以下的范围内 ($0 \leq x \leq 0.75$)、更优选为0.01以上且0.6以下的范围内 ($0.01 \leq x \leq 0.60$)、进一步优选为0.05以上且0.5以下的范围内 ($0.05 \leq x \leq 0.50$)。

[0054] 所得的氮化物荧光体通过费氏粒度测量法(Fisher Sub-sieve sizer、以下也称为“FSSS法”)测定的平均粒径(Fisher Sub-sieve sizer's number)优选为不足 $5.0\mu\text{m}$ 。若氮化物荧光体的通过FSSS法测定的平均粒径不足 $5.0\mu\text{m}$,则能够形成空隙少的成形体。氮化物荧光体的通过FSSS法测定的平均粒径更优选为 $4.5\mu\text{m}$ 以下、进一步优选为 $4.0\mu\text{m}$ 以下,并且只要为 $0.1\mu\text{m}$ 以上即可,也可以为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。FSSS法是空气透过法的1种,是利用空气的流通阻力测定比表面积,并求出粒径的方法。

[0055] 成形体的准备

[0056] 在准备成形体的工序中,为了获得相对密度高的烧结体,优选成形体由微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体形成。成形体优选仅由微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体构成。即,优选成形体中的微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的含量为100质量%。成形体中,除了微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体之外,也可以包含空隙,微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的含量也可以为95质量%以上、也可以为97质量%以上、也可以为98质量%以上、也可以为99质量%以上、也可以为99.5质量%以上。

[0057] 在成形体准备工序中,将微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体成形为期望的形状,得到成形体。成形体的成形方法可以采用将粉体进行压制并成形的压制成形法、或制备包含粉体的浆料,并由浆料获得成形体的浆料成形法等已知的方法。作为压制成形法,可举出例如模具压制成形法、JIS Z2500:2000的No.2109所规定的冷等静压加压法(CIP: Cold Isostatic Pressing、以下也称为“CIP”)。对于成形方法,为了调整成形体的形状,也可以采用2种方法,可以在进行模具压制成形后再进行CIP处理。在CIP处理中,优选将水作为介质来对成形体进行压制。

[0058] 模具压制成形时的压力以表压计优选为5MPa以上且50MPa以下的范围内、更优选为5MPa以上且20MPa以下的范围内、进一步优选为5MPa以上且15MPa以下的范围内。若模具压制成形时的压力为上述范围,则能够将成形体调整为期望的形状。

[0059] CIP处理的压力优选为50MPa以上且250MPa以下的范围内、更优选为100MPa以上且200MPa以下的范围内。若CIP处理的压力为上述范围,则能够提高成形体的密度,能够得到整体具有大致均匀的密度的成形体,在后续的烧成工序中,能够提高所得的烧结体的密度。

[0060] 烧成工序

[0061] 烧成工序是将成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,并得到烧结体的工序。通过将包含微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体的成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,从而得到成形体中的空隙变少、具有大的

相对密度、且具有高的发光强度的陶瓷烧结体。

[0062] 对于烧成工序的温度,为了使微晶尺寸为 550\AA 以下的结晶性比较低的氮化物荧光体的结晶性更好、并且抑制晶体结构的分解,优选为 1600°C 以上且 2100°C 以下的范围内、更优选为 1600°C 以上且 2000°C 以下的范围内、进一步优选为 1600°C 以上且 1900°C 以下的范围内、更进一步优选为 1600°C 以上且 1800°C 以下的范围内。

[0063] 烧成可举出不施加压力、负荷而在非氧化性气氛中进行烧成的气氛烧结法、在非氧化性气氛的加压下进行烧成的气氛加压烧结法、热压烧结法、放电等离子烧结法(SPS: Spark Plasma Sintering)。非氧化性气氛是指氧量为数百体积ppm以下的气氛。

[0064] 烧成工序优选在包含氮气的气氛中进行。包含氮气的气氛优选为包含至少99体积%以上的氮的气氛。包含氮气的气氛中的氮优选为99体积%以上、更优选为99.5体积%以上。包含氮气的气氛中,除了氮之外,也可以包含氧等微量的气体,包含氮气的气氛中的氧的含量优选为1体积%以下、更优选为0.5体积%以下、进一步优选为0.1体积%以下、更进一步优选为0.01体积%以下、特别优选为0.001体积%以下。烧成工序的气氛也可以为具有还原性的包含氮的气氛,还可以为包含氢气及氮的气氛。烧成工序的包含氮的气氛中包含氢气的情况下,气氛中的氢气的含量优选为1体积%以上、更优选为5体积%以上、进一步优选为10体积%以上。烧成的气氛也可以为在大气气氛中使用了固体碳而得到的还原气氛。

[0065] 成形体通过在包含氮气的气氛中进行烧成,能够得到包含具有高发光强度的氮化物荧光体、且具有高相对密度的陶瓷烧结体。这是因为:例如在活化剂的金属元素 M^2 为Eu的情况下,在氮化物荧光体中有助于发光的2价 Eu^{2+} 所占的比例增大。2价的 Eu^{2+} 容易发生氧化而成为3价的 Eu^{3+} ,但通过在还原力高的还原气氛中对成形体进行烧成,成形体所含的氮化物荧光体中的3价的 Eu^{3+} 被还原为2价的 Eu^{2+} ,因此在氮化物荧光体中2价的 Eu^{2+} 所占的比例增大,可得到包含具有高发光强度的氮化物荧光体的陶瓷烧结体。

[0066] 烧成工序的气氛压力优选为 0.1MPa 以上且 2.0MPa 以下的范围内、更优选为 0.2MPa 以上且 1.5MPa 以下的范围内、进一步优选为 0.5MPa 以上且 1.2MPa 以下的范围内。气氛压力优选为表压。若烧成工序的气氛压力为上述范围内,则使微晶尺寸为 550\AA 以下的结晶性比较低的氮化物荧光体的结晶性更好,并且抑制晶体结构的分解,能够得到包含具有高发光强度的氮化物荧光体的陶瓷烧结体。

[0067] 烧成时间根据气氛压力进行适当选择即可。烧成时间例如为0.5小时以上且20小时以内、优选为1小时以上且10小时以内。

[0068] 烧成工序也可以包含一次烧成工序和二次烧成工序这样的2次以上的烧成工序。包含2次以上的烧成工序的情况下,也可以将通过一次烧成工序得到的陶瓷烧结体利用JIS Z2500:2000的No.2112所规定的热等静压加压法(HIP:Hot Isostatic Pressing、以下也称为“HIP”)在 1400°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行二次烧成。通过将一次烧成中得到的陶瓷烧结体进一步利用HIP进行二次烧成,从而能够进一步提高陶瓷烧结体的密度,能够得到通过激发光的照射而发出具有期望的发光峰值波长的、颜色不均少的光的陶瓷烧结体。对于二次烧成的温度,为了抑制氮化物荧光体的晶体结构的分解,更优选为 1600°C 以上且 2100°C 以下的范围内的温度。

[0069] 在通过HIP处理来进行二次烧成的情况下，HIP处理的压力优选为50MPa以上且300MPa以下的范围内、更优选为80MPa以上且200MPa以下的范围内。若HIP处理的压力为上述范围，则不会使陶瓷烧结体所含的氮化物荧光体的晶体结构劣化，并且能够使烧结体的整体均匀地成为更高的密度。

[0070] 进行二次烧成的时间例如为0.5小时以上且20小时以内、优选为1小时以上且10小时以内。

[0071] 加工工序

[0072] 陶瓷烧结体的制造方法也可以包括将所得的陶瓷烧结体进行加工的加工工序。加工工序可举出将所得的陶瓷烧结体切割加工成期望的大小的工序等。陶瓷烧结体的切割方法可以利用公知的方法，可举出例如刀片切割、激光切割、线锯等。这些之中，从切割面高精度地平坦的观点出发优选线锯。凭借加工工序，可以得到期望厚度、大小的陶瓷烧结体。陶瓷烧结体的厚度没有特别限制，考虑机械强度、波长转换效率，优选为1 μ m以上且1mm以下的范围内、更优选为10 μ m以上且800 μ m以下的范围内、进一步优选为50 μ m以上且500 μ m以下的范围内、更进一步优选为100 μ m以上且400 μ m以下的范围内。

[0073] 陶瓷烧结体的相对密度

[0074] 所得的陶瓷烧结体的相对密度优选为80%以上、更优选为85%以上、进一步优选为90%以上、更进一步优选为91%以上。陶瓷烧结体的相对密度可以为100%、也可以为99%以下、也可以为98%以下。凭借所得的陶瓷烧结体的相对密度为80%以上，从而陶瓷烧结体的密度高，空隙少，因空隙导致的光的散射受到抑制，因此能够制造发光强度高的陶瓷烧结体。

[0075] 本说明书中，陶瓷烧结体的相对密度是指，由陶瓷烧结体的表观密度相对于陶瓷烧结体的真密度而算出的值。相对密度通过下述计算式(1)算出。

[0076] [数学公式1]

$$[0077] \quad \text{陶瓷烧结体的相对密度(\%)} = \frac{\text{陶瓷烧结体的表观密度}}{\text{陶瓷烧结体的真密度}} \times 100 \quad (1)$$

[0078] 陶瓷烧结体的真密度是指，相对于陶瓷烧结体100质量%，将氮化物荧光体的质量比例(质量%)乘以氮化物荧光体的真密度而得的值。陶瓷烧结体仅由氮化物荧光体构成的情况下，氮化物荧光体的真密度成为陶瓷烧结体的真密度。

[0079] 陶瓷烧结体的表观密度是陶瓷烧结体的质量除以利用阿基米德法求出的陶瓷烧结体的体积而得的值，利用下述计算式(2)而算出。下述计算式(2)中，陶瓷烧结体的体积是指利用阿基米德法而求出的体积。

[0080] [数学公式2]

$$[0081] \quad \text{陶瓷烧结体的表观密度(g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{陶瓷烧结体的质量(g)}}{\text{陶瓷烧结体的体积(cm}^3\text{)}} \quad (2)$$

[0082] 陶瓷烧结体

[0083] 陶瓷烧结体包含氮化物荧光体，所述氮化物荧光体的组成中包含选自Ba、Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素M¹、选自Eu、Ce、Tb及Mn中的至少1种金属元素M²、Si和N，并且具有1摩尔组成中的碱土金属元素M¹与金属元素M²的合计的摩尔比为2，金属元素M²的摩尔比

为变量 y 与2的乘积, Si的摩尔比为5, N的摩尔比为8的组成, 其中, 变量 y 为0.001以上且不足0.5, 并且陶瓷烧结体的相对密度为80%以上。陶瓷烧结体所含的氮化物荧光体中, 作为碱土金属元素 M^1 , 也可以包含Ba、和选自Sr、Ca及Mg中的至少1种碱土金属元素 M^{12} 。氮化物荧光体的组成1摩尔中的碱土金属元素 M^{12} 的摩尔比优选为变量 x 与2的乘积, 其中, 变量 x 为0以上且0.75以下。陶瓷烧结体包含具有特定组成的氮化物荧光体, 相对密度高达80%以上, 发光强度高, 通过激发光的照射而发出具有期望的发光峰值波长的光。陶瓷烧结体中构成氮化物荧光体的各元素的含量可以使用ICP发光光谱分析法(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)进行测定, 由元素分析的结果能够测定氮化物荧光体的组成。

[0084] 陶瓷烧结体优选包含具有上述式(I)所示组成的氮化物荧光体, 也可以包含具有上述式(II)所示组成的氮化物荧光体。陶瓷烧结体为包含具有上述式(I)或上述式(II)所示组成的氮化物荧光体的陶瓷烧结体的情况下, 与使用粘结剂的荧光构件相比, 劣化受到抑制, 耐久性优异, 能够维持高的发光强度。

[0085] 陶瓷烧结体的相对密度为80%以上、优选为85%以上、更优选为90%以上、进一步优选为91%以上。若陶瓷烧结体的相对密度大, 则由空隙导致的光散射少, 发光强度变高。另外, 若陶瓷烧结体的相对密度高, 则即使在实施切割等加工的情况下, 也不会产生裂纹、缺损, 在将陶瓷烧结体用于发光装置的情况下, 能够抑制颜色不均的发生。陶瓷烧结体的相对密度更优选为91%以上。陶瓷烧结体的相对密度也可以为100%、也可以为99.9%以下、还可以为99.8%以下。

[0086] 发光装置

[0087] 发光装置是将由上述制造方法得到的陶瓷烧结体与LED、LD的发光元件组合而构成的。对于发光装置, 将由发光元件发出的激发光利用陶瓷烧结体进行转换, 发出具有期望的发光峰值波长的光。发光装置通过来自于发光元件的光与利用陶瓷烧结体进行了波长转换的光而发出混色光。发光装置中, 也可以将包含上述氮化物荧光体的陶瓷烧结体、与包含除了上述氮化物荧光体以外的荧光体的其他的陶瓷烧结体组合而使用。

[0088] 发光元件优选在380nm以上且570nm以下的范围内具有发光峰值波长, 更优选为400nm以上且550nm以下的范围内具有发光峰值波长。发光元件例如优选设为使用了氮化物系半导体($In_xAl_yGa_{1-x-y}N$, $0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$)的半导体发光元件。通过作为激发光源而使用半导体发光元件, 从而能够以高效率得到输出相对于输入的线性度高、且抗机械冲击强的稳定的发光装置。

[0089] [实施例]

[0090] 以下, 通过实施例来具体说明本发明。本发明不限于这些实施例。

[0091] 实施例1

[0092] 氮化物荧光体的准备

[0093] 作为氮化物荧光体所含的碱土金属元素 M^1 使用Ba及Sr, 作为金属元素 M^2 使用Eu。作为原料使用了 Ba_3N_2 、 Sr_3N_2 、 EuN 、 Si_3N_4 。作为投料量以各元素的摩尔比成为Ba: Sr: Eu: Si = 0.5: 1.42: 0.08: 5的方式将作为原料的各化合物在不活泼气体气氛的手套箱内进行称量, 混合各化合物并得到原料混合物。将所得的原料混合物填充于坩埚, 在含有99.9体积%以上的氮、且余量为氧(0.1体积%以下)的气氛中, 进行气体压力以表压计为0.9MPa、1400℃、

5小时的热处理,得到烧成物。所得的烧成物的粒子彼此发生烧结,因此,进行湿式分散,然后进行去除粗大粒子、微粒的筛分级,得到具有表1所示的平均粒径且粒径均匀的具有 $(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.71}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的组成的氮化物荧光体。

[0094] 成形体的准备

[0095] 将所得的氮化物荧光体填充于模具,以7MPa (71.38kgf/cm²) 的压力压制形成为直径为28.5mm、厚度为10mm的圆筒形状的成形体。

[0096] 烧成

[0097] 将所得的成形体放入烧成炉(富士电波工业株式会社制),在含有99.9体积%以上的氮、且余量为氧(0.1体积%以下)的气氛中,在1700℃、0.9MPa的条件下保持5小时,进行烧成,得到陶瓷烧结体。

[0098] 实施例2

[0099] 在氮化物荧光体的准备工序中,将对原料混合物进行热处理的温度设为1600℃,除此以外,与实施例1同样地操作,得到陶瓷烧结体。

[0100] 比较例1

[0101] 在氮化物荧光体的准备工序中,将对原料混合物进行热处理的温度设为1800℃,除此以外,与实施例1同样地操作,得到陶瓷烧结体。

[0102] 基于FSSS法的荧光体的平均粒径

[0103] 在实施例及比较例中使用的氮化物荧光体使用Fisher Sub-Sieve Sizer Model 95(Fisher Scientific公司制),利用FSSS法测定平均粒径(Fisher sub-sieve sizer's number)。结果示于表1。

[0104] 荧光体的发光特性

[0105] 发光光谱、相对发光强度(%)

[0106] 对于实施例及比较例的氮化物荧光体,测定发光特性。使用荧光分光光度计(制品名:QE-2000、大塚电子株式会社制),照射激发光的波长450nm的光,测定各荧光体的发光光谱。求出所得的发光光谱的发光强度成为最大的发光峰值波长630nm处的相对发光强度(%)。相对发光强度(%)是将比较例1的氮化物荧光体的发光峰值波长处的发光强度设为100%而算出。结果示于表1。

[0107] 荧光体的发光色度 x, y

[0108] 对于实施例及比较例的氮化物荧光体,使用荧光分光光度计的量子效率测定系统(制品名:QE-2000、大塚电子株式会社制),测定CIE(国际照明委员会:Commission international de l' eclairage)1931表色系统的色度坐标的色度 x, y 。结果示于表1。

[0109] XRD测定

[0110] 荧光体的微晶尺寸(\AA)

[0111] 对于实施例及比较例的氮化物荧光体,使用X射线衍射装置(制品名:Ultima IV、Rigaku Corporation制)进行XRD测定(X-ray $\text{CuK}\alpha$ 、管电压:40kV、管电流:20mA、扫描范围 $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ 、线源: $\text{CuK}\alpha$ 、扫描轴: $2\theta/\theta$ 、测定方法:FP(基本参数法)、系数单位:Counts、步幅: 0.02° 、系数时间:10)。使用分析软件PDXL(Rigaku Corporation制)读取测定数据,使用 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 单相的ICDD(International Center for Diffraction Data)卡的No.01-085-0101,在精密化后通过Halder-Wagner法进行微晶尺寸的算出(进行基于外部标准试样的宽

度校正)。结果示于表1。

[0112] [表1]

[0113] 表1

	对原料混合物进行热处理的温度 (°C)	组成	平均粒径 (μm)	发光特性			XRD衍射
				色度		相对发光强度	微晶尺寸
				x	y	(%)	(Å)
[0114] 实施例 1	1400	$(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.71}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Si}_5\text{N}_8$	0.7	0.580	0.418	54.8	395
实施例 2	1600	$(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.71}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Si}_5\text{N}_8$	1.1	0.584	0.415	71.7	435
比较例 1	1800	$(\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.71}\text{Eu}_{0.04})_2\text{Si}_5\text{N}_8$	5.8	0.599	0.401	100.0	567

[0115] 陶瓷烧结体的相对密度(%)

[0116] 利用上述计算式(1)及(2)来算出实施例及比较例的陶瓷烧结体的相对密度。陶瓷烧结体的真密度是形成了实施例及比较例的成形体的氮化物荧光体的真密度,氮化物荧光体的真密度为 $4.36\text{g}/\text{cm}^3$ 。结果示于表2。

[0117] 陶瓷烧结体的相对发光强度(%)

[0118] 将实施例及比较例的陶瓷烧结体使用线锯切割成厚度 $300\mu\text{m}$,形成样品。使用由发光峰值波长为 455nm 的氮化物半导体构成的LED芯片作为光源,由该光源向陶瓷烧结体的样品照射光,将接收来自光源的光并由陶瓷烧结体的样品得到的 430nm 以上且 800nm 以下的波长范围的发光光谱使用荧光分光光度计进行测定。求出所得的发光光谱的发光强度成为最大的发光峰值波长 630nm 处的相对发光强度(%)。陶瓷烧结体的相对发光强度(%)是将比较例1的陶瓷烧结体的最大发光峰值波长 630nm 处的发光强度设为100%而算出。结果示于表2。另外,图2是示出将比较例1的发光光谱的积分值设为100%,实施例1及2、以及比较例1的波长相对的相对发光强度的发光光谱的图。

[0119] 陶瓷烧结体的发光色度x、y

[0120] 对于实施例及比较例的陶瓷烧结体的样品,使用荧光分光光度计的量子效率测定系统(制品名:QE-2000、大塚电子株式会社制),测定CIE1931表色系统的色度坐标的色度x、y。结果示于表2。

[0121] [表2]

[0122] 表2

	相对密度	色度		相对发光强度
	(%)	x	y	(%)
[0123] 实施例 1	97.0	0.676	0.322	623.1
实施例 2	91.8	0.672	0.321	369.2
比较例 1	64.5	0.700	0.319	100.0

[0124] 如表2所示那样,实施例1及2的陶瓷烧结体与比较例1的陶瓷烧结体相比,相对发光强度变高。实施例1及2的陶瓷烧结体所用的氮化物荧光体的微晶尺寸为 550\AA 以下,作为氮化物荧光体的结晶性低。因此,与微晶尺寸为 550\AA 以上的比较例1的陶瓷烧结体所用的氮化物荧光体相比,氮化物荧光体自身的相对发光强度变低。然而,对于使用微晶尺寸为 550\AA 以下的氮化物荧光体来形成成形体,并将该成形体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成而得的陶瓷烧结体,与使用微晶尺寸超过 550\AA 的氮化物荧光体的比较例1的陶瓷烧结体相比,具有超过3倍的高的发光强度。实施例1及2的陶瓷烧结体具有比比较例1的陶瓷烧结体更高的发光强度的理由尚不明确,但推测:通过具有比较低的微晶尺寸的氮化物荧光体在 1600°C 以上且 2200°C 以下的范围内的温度下进行烧成,从而陶瓷烧结体的空隙变少,发光强度变高。

[0125] 另一方面,比较例1的陶瓷烧结体的发光强度比实施例1及2的陶瓷烧结体降低。关于其理由,比较例1的陶瓷烧结体使用了微晶尺寸超过 550\AA 的结晶性良好的氮化物荧光体,陶瓷烧结体的相对密度小,推测这是因为大量存在空隙。

[0126] 产业上的可利用性

[0127] 本申请涉及的陶瓷烧结体能够作为通过激发光的照射而发光、并可将由LED、LD发出的光的波长进行转换的波长转换构件、固体闪烁体的材料进行利用。

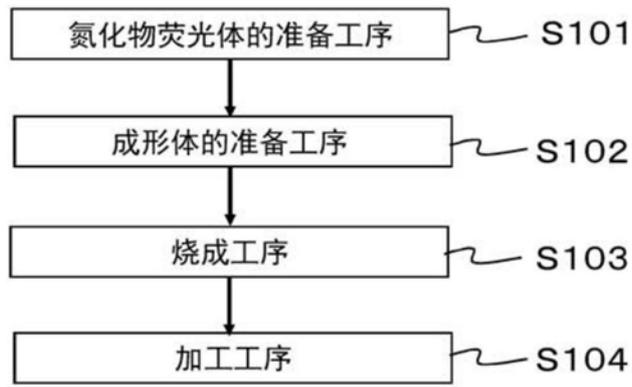


图1

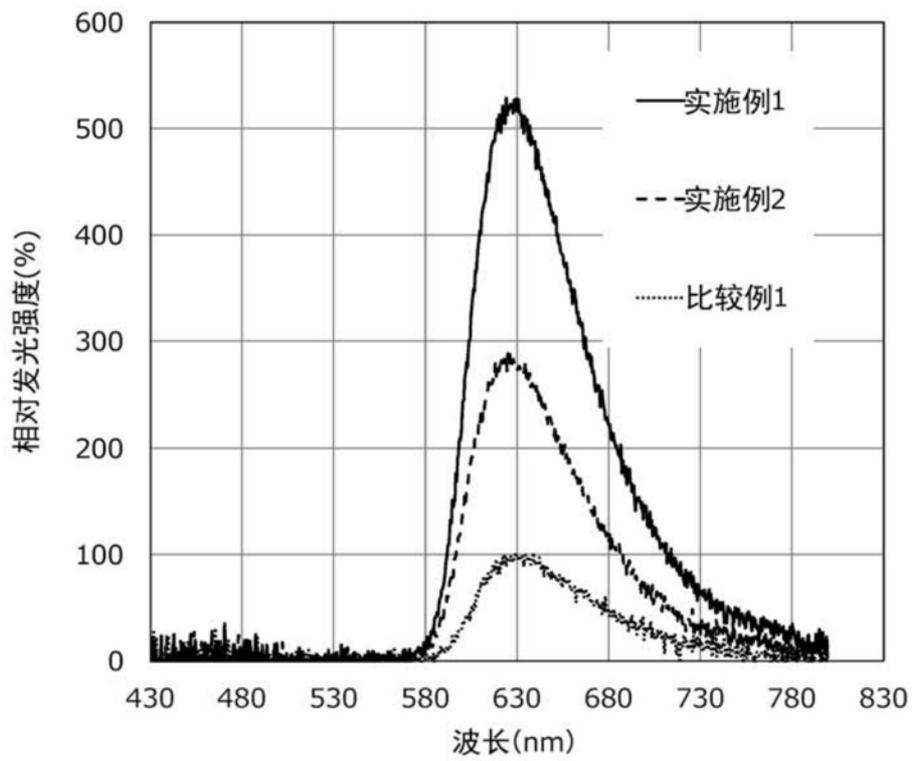


图2