



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1918262 B

(45) 授权公告日 2011.05.18

(21) 申请号 200480040967.7

(22) 申请日 2004.11.25

(30) 优先权数据

394855/2003 2003.11.26 JP

041503/2004 2004.02.18 JP

154548/2004 2004.05.25 JP

159306/2004 2004.05.28 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.07.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/017895 2004.11.25

(87) PCT申请的公布数据

W02005/052087 JA 2005.06.09

(73) 专利权人 独立行政法人物质·材料研究机
构

地址 日本茨城县

专利权人 三菱化学株式会社

(72) 发明人 广崎尚登 上田恭太 山元明

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 封新琴 巫肖南

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

C04B 35/00 (2006.01)

H01J 1/62 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2003124527 A, 2003.04.25, 全文.

JP 2002363554 A, 2002.12.18, 全文.

JP 2002076434 A, 2002.03.15, 全文.

审查员 狄延鑫

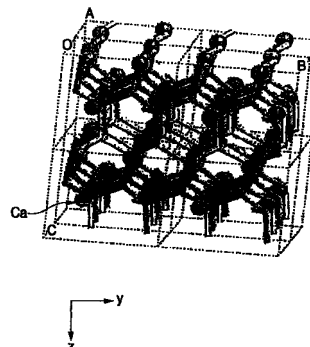
权利要求书 4 页 说明书 49 页 附图 15 页

(54) 发明名称

荧光体和使用荧光体的发光装置

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种无机荧光体, 其具有发射与用稀土元素活化的常规塞隆荧光体的情况相比具有更长波长的橙色或红色光的荧光性能。本发明涉及白色发光二极管的设计, 该白色发光二极管通过采用固溶体结晶相荧光体而富含红色成分和具有良好显色性, 所述荧光体使用具有与 CaSiAlN_3 结晶相相同晶体结构的无机化合物作为基质晶体以及向其中添加 M 元素 (其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu 的一种或两种或多种元素) 作为发光中心。



1. 一种荧光体,其包含无机化合物,该无机化合物具有包含 M 元素、A 元素、D 元素、E 元素、和 X 元素的组成,其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的一种或两种元素,A 元素是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或两种元素,D 元素是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr 和 Hf 的一种或两种元素,E 元素是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd 和 Lu 的一种或两种元素,以及 X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种元素,并且所述无机化合物具有与 CaAlSiN_3 相同的晶体结构。

2. 权利要求 1 的荧光体,其中无机化合物由组成式 $M_aA_bD_cE_dX_e$ 表示,其中 $a+b = 1$ 以及 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的一种或两种元素,A 元素是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或两种元素,D 元素是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr 和 Hf 的一种或两种元素,E 元素是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd 和 Lu 的一种或两种元素,以及 X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种元素,其中参数 a、c、d 和 e 满足以下所有条件:

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots\dots\dots (i),$$

$$0.5 \leq c \leq 4 \dots\dots\dots (ii),$$

$$0.5 \leq d \leq 8 \dots\dots\dots (iii),$$

$$0.8 \times (2/3 + 4/3 \times c + d) \leq e \dots\dots\dots (iv), \text{ 和}$$

$$e \leq 1.2 \times (2/3 + 4/3 \times c + d) \dots\dots\dots (v)。$$

3. 权利要求 2 的荧光体,其中所述参数 c 和 d 满足 $0.5 \leq c \leq 1.8$ 和 $0.5 \leq d \leq 1.8$ 的条件。

4. 权利要求 2 的荧光体,其中所述参数 c、d 和 e 为 $c = d = 1$ 和 $e = 3$ 。

5. 权利要求 1 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

6. 权利要求 2 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

7. 权利要求 3 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

8. 权利要求 4 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

9. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相或 CaAlSiN_3 结晶相的固溶体。

10. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其中 M 元素是 Eu、A 元素是 Ca、D 元素是 Si、E 元素是 Al、以及 X 元素是 N 或 N 和 O 两种元素。

11. 权利要求 9 的荧光体,其中 M 元素是 Eu、A 元素是 Ca、D 元素是 Si、E 元素是 Al、以及 X 元素是 N 或 N 和 O 两种元素。

12. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其在 A 元素中包含 Sr。

13. 权利要求 9 的荧光体,其在 A 元素中包含 Sr。

14. 权利要求 12 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Ca 和 Sr 的原子数满足 $0.02 \leq (\text{Ca 原子数}) / \{(\text{Ca 原子数}) + (\text{Sr 原子数})\} < 1$ 。

15. 权利要求 13 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Ca 和 Sr 的原子数满足 $0.02 \leq (\text{Ca 原子数}) / \{(\text{Ca 原子数}) + (\text{Sr 原子数})\} < 1$ 。

16. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其在 X 中包含 N 和 O。
17. 权利要求 15 的荧光体,其在 X 中包含 N 和 O。
18. 权利要求 16 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 O 和 N 的原子数满足 $0.5 \leq (N \text{ 原子数}) / \{(N \text{ 原子数}) + (O \text{ 原子数})\} \leq 1$ 。
19. 权利要求 17 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 O 和 N 的原子数满足 $0.5 \leq (N \text{ 原子数}) / \{(N \text{ 原子数}) + (O \text{ 原子数})\} \leq 1$ 。
20. 权利要求 18 的荧光体,其中无机化合物由 $M_a A_b D_{1-x} E_{1+x} N_{3-x} O_x$ 表示,其中 $a+b = 1$ 以及 $0 < x \leq 0.5$ 。
21. 权利要求 19 的荧光体,其中无机化合物由 $M_a A_b D_{1-x} E_{1+x} N_{3-x} O_x$ 表示,其中 $a+b = 1$ 以及 $0 < x \leq 0.5$ 。
22. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
23. 权利要求 20 的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
24. 权利要求 21 的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
25. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
26. 权利要求 20 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
27. 权利要求 21 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
28. 权利要求 1-8 中任一项的荧光体,其通过用激发源照射而发射在 570nm-700nm 的波长范围中具有峰的荧光。
29. 权利要求 28 的荧光体,其中所述激发源是具有 100nm-600nm 波长的紫外线或可见光。
30. 权利要求 29 的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相以及 Eu 固溶于该结晶相中,以及当用 100nm-600nm 的光照射时其发射具有 600nm-700nm 波长的荧光。
31. 权利要求 28 的荧光体,其中所述激发源是电子束或 X-射线。
32. 一种荧光体,其由权利要求 1-31 中任一项的包含所述无机化合物的荧光体以及其他结晶相或非晶相的混合物组成,以及所述混合物中前者的比例是 20 重量%或更多。
33. 权利要求 32 的荧光体,其中所述其他结晶相或非晶相是具有导电性的无机物质。
34. 权利要求 33 的荧光体,其中所述具有导电性的无机物质是包含含有选自 Zn、Al、Ga、In、和 Sn 的一种或两种或多种元素的氧化物、氧氮化物、或氮化物,或其混合物的材料。
35. 权利要求 32 的荧光体,其中所述其他结晶相或非晶相是与权利要求 1-8 中任一项的荧光体不同的无机荧光体。
36. 权利要求 32 的荧光体,其通过用激发源照射而发射在 570nm-700nm 的波长范围中具有峰的荧光。
37. 权利要求 36 的荧光体,其中所述激发源是具有 100nm-600nm 波长的紫外线或可见光。

光。

38. 权利要求 36 的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相以及 Eu 固溶于该结晶相中,以及当用 100nm-600nm 的光照射时其发射具有 600nm-700nm 波长的荧光。

39. 权利要求 36 的荧光体,其中所述激发源是电子束或 X- 射线。

40. 权利要求 36 ~ 39 中任一项的荧光体,其中在用激发源照射下发光的颜色作为 CIE 色度坐标上 (x, y) 的值满足下列条件:

$0.45 \leq x \leq 0.7$ 。

41. 一种由发光光源和荧光体构成的照明装置,其中至少使用权利要求 1-40 中任一项的荧光体。

42. 权利要求 41 的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 330nm-500nm 波长的光的 LED。

43. 权利要求 41 的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 330nm-420nm 波长的光的 LED,并且通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体、以 330nm-420nm 的激发光在 420nm-500nm 波长处具有发光峰的蓝色荧光体、和以 330nm-420nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,混合红色、绿色和蓝色的光而发射白光。

44. 权利要求 41 的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,其发射白光。

45. 权利要求 41 的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 550nm-600nm 波长处具有发光峰黄色荧光体,其发射白光。

46. 权利要求 45 的照明装置,其中所述黄色荧光体是固溶了 Eu 的 Ca- α - 塞隆。

47. 一种由激发源和荧光体构成的图像显示装置,其中至少使用权利要求 1-40 中任一项的荧光体。

48. 权利要求 47 的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 330nm-500nm 波长的光的 LED。

49. 权利要求 47 的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 330nm-420nm 波长的光的 LED,并且通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体、以 330nm-420nm 的激发光在 420nm-500nm 波长处具有发光峰的蓝色荧光体、和以 330nm-420nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,混合红色、绿色和蓝色的光而发射白光。

50. 权利要求 47 的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,其发射白光。

51. 权利要求 47 的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用权利要求 1 ~ 8 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 550nm-600nm 波长处具有发光峰黄色荧光体,其发射白光。

52. 权利要求 51 的图像显示装置,其中所述黄色荧光体是固溶了 Eu 的 Ca- α - 塞隆。

53. 权利要求 47 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

54. 权利要求 48 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

55. 权利要求 49 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

56. 权利要求 50 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

57. 权利要求 51 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

58. 权利要求 52 的图像显示装置,其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

59. 一种包含权利要求 1-40 中任一项的无机化合物的颜料。

60. 一种包含权利要求 1-40 中任一项的无机化合物的紫外线吸收剂。

荧光体和使用荧光体的发光装置

发明领域

[0001] 本发明涉及主要由无机化合物组成的荧光体及其应用。更具体地,所述应用涉及发光装置如照明装置和图象显示装置以及颜料和紫外线吸收剂,其利用所述荧光体所具有的性能,即发射具有 570nm 或更长的长波长荧光的特性。

背景技术

[0002] 荧光体可用于真空荧光显示器 (VFD)、场致发光显示器 (FED)、等离子体显示板 (PDP)、阴极射线管 (CRT)、白色发光二极管 (LED) 等。在所有这些应用中,为了从荧光体引起发光,必须提供激发该荧光体的能量。通过具有高能量的激发源如真空紫外线、紫外线、电子束、或蓝光激发荧光体以发出可见光。然而,由于荧光体暴露于上述激发源下,出现荧光体的亮度 (luminance) 降低的问题,因此期望不会显示亮度降低的荧光体。由此,已经提出塞隆 (sialon) 荧光体作为亮度降低较小的荧光体代替常用的硅酸盐荧光体、磷酸盐荧光体、铝酸盐荧光体、硫化物荧光体等。

[0003] 塞隆荧光体通过以下概述的制备方法制成。首先,以预定的摩尔比混合氮化硅 (Si_3N_4)、氮化铝 (AlN)、碳酸钙 (CaCO_3) 和氧化铕 (Eu_2O_3),将该混合物于 1atm (0.1MPa) 下在氮气中保持在 1700°C 下 1 小时,以及通过热压方法焙烧以产生荧光体 (例如参见专利文献 1)。通过该方法得到的用 Eu 活化的 α -塞隆据报导是由 450-500nm 的蓝光激发以发射 550-600nm 黄光的荧光体。然而,在使用紫外线 LED 作为激发源的白光 LED 和等离子体显示器的应用中,要求荧光体发出不仅显示黄色、而且显示橙色和红色的光。此外,在使用蓝光 LED 作为激发源的白光 LED 中,为了提高显色性 (color-rendering properties),希望荧光体发出显示橙色和红色的光。

[0004] 至于发出红色光的荧光体,在学术文献 (参见非专利文献 1) 中已经报导通过用 Eu 活化 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶相得到的无机物质 ($\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$; $x = 0.14-1.16$)。此外,在出版物“On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials” (参见非专利文献 2) 的第 2 章中,已经报导使用具有多种组成的碱金属和硅的三元氮化物, $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$; x, y 和 z 代表各种值) 作为基质的荧光体。类似地,在美国专利 6682663 (专利文献 2) 中已经报导 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{Eu}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}$; $z = 2/3x+4/3y$)。

[0005] 至于其他的塞隆、氮化物或氧氮化物荧光体,有在 JP-A-2003-206481 (专利文献 3) 中已知的用 MSi_3N_5 、 $\text{M}_2\text{Si}_4\text{N}_7$ 、 $\text{M}_4\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 、 $\text{M}_9\text{Si}_{11}\text{N}_{23}$ 、 $\text{M}_{16}\text{Si}_{15}\text{O}_6\text{N}_{32}$ 、 $\text{M}_{13}\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}\text{N}_{36}$ 、 $\text{MSi}_5\text{Al}_2\text{ON}_9$ 和 $\text{M}_3\text{Si}_5\text{AlON}_{10}$ (其中 M 代表 Ba、Ca、Sr、或稀土元素) 作为基质晶体 (host crystals) 的荧光体,其用 Eu 或 Ce 活化。其中,也已经报导发射红色光的荧光体。此外,采用这些荧光体的 LED 发光元件是已知的。另外,JP-A-2002-322474 (专利文献 4) 已经报导其中用 Ce 活化 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 或 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ 结晶相的荧光体。

[0006] 在 JP-A-2003-321675 (专利文献 5) 中,描述 $\text{L}_x\text{M}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}:\text{Z}$ (L 是二价元素如 Ca、Sr、或 Ba, M 是四价元素如 Si 或 Ge, Z 是活化剂如 Eu) 荧光体以及其描述了添加极少量 Al 显示抑制余辉 (afterglow) 的作用。此外,已知略带红色的暖色白光发射装置,其中使该荧

光体与蓝光 LED 组合。另外,JP-A-2003-277746(专利文献 6)报导由 L 元素、M 元素和 Z 元素以 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$:Z 荧光体的多种组合组成的荧光体。JP-A-2004-10786(专利文献 7)描述了关于 L-M-N:Eu, Z 体系的许多组合,但是在将特定的组合物或结晶相用作基质的情况下没有显示改进发光性能的效果。

[0007] 上述专利文献 2-7 中代表性的荧光体包含二价元素和四价元素的氮化物作为基质晶体,而且已经报导采用多种不同结晶相作为基质晶体的荧光体。发射红色光的荧光体也是已知的,但是红色的发光亮度通过用蓝色可见光激发是不足的。此外,其在某些组成中是化学上不稳定的,因此其耐久性成问题。

[0008] [非专利文献 1]

[0009] H. A. Hoppe 及其他四人,“Journal of Physics and Chemistry of Solids”2000, 卷 61, 第 2001-2006 页

[0010] [非专利文献 2]

[0011] “On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials”, J. W. H. van Krevel 著, TU Eindhoven 2000, ISBN, 90-386-2711-4

[0012] [专利文献 1]

[0013] JP-A-2002-363554

[0014] [专利文献 2]

[0015] 美国专利 6682663

[0016] [专利文献 3]

[0017] JP-A-2003-206481

[0018] [专利文献 4]

[0019] JP-A-2002-322474

[0020] [专利文献 5]

[0021] JP-A-2003-321675

[0022] [专利文献 6]

[0023] JP-A-2003-277746

[0024] [专利文献 7]

[0025] JP-A-2004-10786

[0026] 至于照明装置的传统技术,已知其中将蓝色发光二极管元件和吸收蓝光的黄色发光荧光体组合的白色发光二极管,而且已经将其实际用于多种照明应用中。其典型实例包括日本专利 2900928(专利文献 8)的“发光二极管”、日本专利 2927279(专利文献 9)的“发光二极管”、日本专利 3364229(专利文献 10)的“波长转换模塑材料及其制备方法,和发光元件”,等等。最常用于这些发光二极管中的荧光体是以通式 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 表示的用铈活化的钇·铝·石榴石类荧光体。

[0027] 然而,存在以下问题:包含蓝色发光二极管元件和钇·铝·石榴石类荧光体的白色发光二极管由于不充足的红色成分而具有发射带蓝色的白光的特性,因此在显色性方面显示偏差。

[0028] 基于上述背景,已经研究白色发光二极管,其中在钇·铝·石榴石类荧光体中不足的红色成分,以另一种红色荧光体通过使该两种荧光体混合和分散而得到补充。至

于上述发光二极管,可以例举 JP-A-10-163535(专利文献 11)的“白色发光二极管”、JP-A-2003-321675(专利文献 5)的“氮化物荧光体及其制备方法”,等等。然而,有关显色性有待改进的问题仍然存在于在这些发明中,因此希望开发出将该问题解决的发光二极管。JP-A-10-163535(专利文献 11)中描述的红色荧光体含镉,因而存在环境污染的问题。虽然在 JP-A-2003-321675(专利文献 5)中描述的包括 $\text{Ca}_{1.97}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}0.03$ 作为典型实例的红光发射荧光体不含镉,但是由于该荧光体的亮度低,希望进一步提高其发光强度。

[0029] [专利文献 8]

[0030] 日本专利 2900928

[0031] [专利文献 9]

[0032] 日本专利 2927279

[0033] [专利文献 10]

[0034] 日本专利 3364229

[0035] [专利文献 11]

[0036] JP-A-10-163535

发明内容

[0037] 本发明意欲回应上述需求,以及本发明目的在于提供一种无机荧光体,其发射波长长于比常规的以稀土元素活化的塞隆荧光体发出的光的波长的橙色或红色光,具有高亮度,以及在化学上稳定。此外,本发明的另一目的在于提供采用所述荧光体的显色性优异的照明装置,耐久性优异的图像显示装置,颜料,以及紫外线吸收剂。

[0038] 在上述情况下,本发明人已经对采用除了二价 A 元素如 Ca 和四价 D 元素如 Si 以外还包含三价 E 元素如 Al 作为主要金属元素的无机多元氮化物结晶相作为基质的荧光体进行细致研究,而且已经发现采用具有特定组成或特定晶体结构的无机结晶相作为基质的荧光体,发射波长长于常规的以稀土元素活化的塞隆荧光体发出的光的波长的橙色或红色光,以及还显示比迄今为止所报导的含氮化物或氧氮化物作为基质晶体的红色荧光体高的亮度。

[0039] 换句话说,由于对主要由包含成为发光离子的 M 元素(其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和 Yb 的一种或两种或多种元素)以及二价 A 元素(其中 A 元素是选自 Mg、Ca、Sr、和 Ba 的一种或两种或多种元素)、四价 D 元素(其中 D 元素是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、和 Hf 的一种或两种或多种元素)、三价 E 元素(其中 E 元素是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd 和 Lu 的一种或两种或多种元素)、和 X 元素(其中 X 元素是选自 O、N、和 F 的一种或两种或多种元素)的氮化物或氧氮化物组成的无机化合物的广泛研究,已经发现具有特定组成区域范围和特定结晶相的那些可形成发射波长为 570nm 或更长的橙色光或波长为 600nm 或更长的红色光的荧光体。

[0040] 此外,已经发现,在上述组成中,包含具有与 CaAlSiN_3 结晶相相同晶体结构的无机化合物以及结合有光学活性元素(active element)M、特别是 Eu 作为发光中心(emission center)的固溶体结晶相可形成发射具有特别高亮度的橙色或红色光的荧光体。另外,已经发现可以通过采用该荧光体得到具有高发射效率、富含红色成分以及显示良好显色性的白色发光二极管。

[0041] 通过采用与包括 $L_xM_yN_{(2/3x+4/3y)}$ 作为代表的迄今为止所报导的含二价和四价元素的三元氮化物完全不同的、其中将包括 Al 作为代表的三价元素用作主要结构金属元素 (main constitutive metal element) 的所述多元氮化物, 本发明的荧光体的基质晶体获得显示空前亮度的红色发光。此外, 本发明是新型荧光体, 其采用具有与迄今为止在专利文献 3 等中报导的塞隆如 $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$ 、 $MSi_5Al_2ON_9$ 和 $M_3Si_5AlON_{10}$ (其中 M 代表 Ca、Ba、Sr 等) 以及非专利文献 2 第 11 章中所述的 $Ca_{1.47}Eu_{0.03}Si_9Al_3N_{16}$ 作为基质的完全不同的组成和晶体结构的结晶相。另外, 与专利文献 5 中所述的以大约几百 ppm 的量包含 Al 的结晶相不同, 它是采用其中包括 Al 为代表的三价元素作为基质晶体主要构成元素的结晶相作为基质的荧光体。

[0042] 一般而言, 其中用 Mn 或稀土金属作为发光中心元素 M 活化无机基质晶体的荧光体根据 M 元素周围的电子状态而改变发光颜色和亮度。例如, 在包含二价 Eu 作为发光中心的荧光体中, 通过改变基质晶体已经报导蓝色、绿色、黄色或红色的光发射。也就是, 即使在组成相似的情况下, 当改变基质的晶体结构或者晶体结构中 M 结合的原子位置时, 发光颜色和亮度也变得完全不同, 因而将所得到的荧光体看作不同的荧光体。在本发明中, 将与包含二价和四价元素的常规三元氮化物不同的含二价-三价-四价元素的多元氮化物用作基质晶体, 而且, 将具有与迄今为止报导的塞隆组成完全不同的晶体结构的结晶相用作基质。因而, 迄今为止未有报导过具有上述结晶相作为基体的荧光体。另外, 包含本发明的组成和晶体结构作为基质的荧光体显示具有比包含常规晶体结构作为基质的那些更高亮度的红色发光。

[0043] 上述 $CaAlSiN_3$ 结晶相自身是氮化物, 其在焙烧 $Si_3N_4-AlN-CaO$ 原料过程中的形成由 ZHEN-KUN-HUANG 等为针对耐热材料而得到证实。在学术文献 (参照非专利文献 3) 中已明确报导所述形成的工艺和该形成的机理, 该文献已经先于本申请公开发表。

[0044] [非专利文献 3]

[0045] ZHEN-KUN-HUANG 及其他两人, "Journal of Materials Science Letters" 1985, 卷 4, 第 255-259 页。

[0046] 如上所述, $CaAlSiN_3$ 结晶相自身在塞隆的研究进展中得以证实。此外, 由所述的情形, 上述文献中所述报导的内容仅仅提及耐热性能, 以及该文献没有描述可以将光学活性元素固溶在结晶相中以及可以将该溶解的结晶相用作荧光体的任何内容。此外, 从那时起至本发明的期间, 没有研究将其用作荧光体。换句话说, 通过将光学活性元素溶解在 $CaAlSiN_3$ 结晶相中得到的物质是新的物质, 以及其可用作能够以紫外线和可见光激发且显示具有高亮度的橙色或红色光发射的荧光体, 上述重要发现由本发明人首次得到。由于基于该发现的进一步广泛研究, 本发明人已经成功通过下列 (1) 至 (24) 中所述的方案提供在特定波长区域中以高亮度显示发光现象的荧光体。此外, 他们也已经通过在下列 (25) 至 (37) 中使用该荧光体的所述的方案提供具有优异特性的照明装置和图像显示装置。另外, 通过将所述无机化合物作为荧光体应用于下列 (38) 至 (39) 中所述的方案, 他们也已经成功提供颜料和紫外线吸收剂。换句话说, 由于基于上述发现的一系列试验和研究, 本发明已经成功提供在长波长区域中以高亮度发光的荧光体以及采用该荧光体的照明装置、图像显示装置、颜料和紫外线吸收剂。上述方案如下列 (1) 至 (39) 中所述。

[0047] (1) 一种荧光体, 其包含无机化合物, 该无机化合物的组成至少包含 M 元素、A 元

素、D 元素、E 元素、和 X 元素,其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的一种或两种或多种元素,A 元素是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或两种或多种元素,D 元素是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr 和 Hf 的一种或两种或多种元素,E 元素是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd 和 Lu 的一种或两种或多种元素,以及 X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种或多种元素,并且所述无机化合物具有与 CaAlSiN_3 相同的晶体结构。

[0048] (2) 上述项 (1) 的荧光体,其中无机化合物由组成式 $\text{M}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{E}_d\text{X}_e$ 表示,其中 $a+b=1$ 以及 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 和 Yb 的一种或两种或多种元素,A 元素是选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的一种或两种或多种元素,D 元素是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr 和 Hf 的一种或两种或多种元素,E 元素是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd 和 Lu 的一种或两种或多种元素,以及 X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种或多种元素,其中参数 a、c、d 和 e 满足以下所有条件:

[0049] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i),

[0050] $0.5 \leq c \leq 4$ (ii),

[0051] $0.5 \leq d \leq 8$ (iii),

[0052] $0.8 \times (2/3 + 4/3 \times c + d) \leq e$ (iv), 和

[0053] $e \leq 1.2 \times (2/3 + 4/3 \times c + d)$ (v)。

[0054] (3) 上述项 (2) 的荧光体,其中所述参数 c 和 d 满足 $0.5 \leq c \leq 1.8$ 和 $0.5 \leq d \leq 1.8$ 的条件。

[0055] (4) 上述项 (2) 的荧光体,其中所述参数 c、d 和 e 为 $c = d = 1$ 和 $e = 3$ 。

[0056] (5) 上述项 (1) 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

[0057] (6) 上述项 (2) 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

[0058] (7) 上述项 (3) 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

[0059] (8) 上述项 (4) 的荧光体,其在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N。

[0060] (9) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相或 CaAlSiN_3 结晶相的固溶体。

[0061] (10) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其中 M 元素是 Eu、A 元素是 Ca、D 元素是 Si、E 元素是 Al、以及 X 元素是 N 或 N 和 O 的混合物。

[0062] (11) 上述项 (9) 的荧光体,其中 M 元素是 Eu、A 元素是 Ca、D 元素是 Si、E 元素是 Al、以及 X 元素是 N 或 N 和 O 的混合物。

[0063] (12) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其在 A 元素中包含 Sr。

[0064] (13) 上述项 (9) 的荧光体,其在 A 元素中包含 Sr。

[0065] (14) 上述项 (12) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Ca 和 Sr 的原子数满足 $0.02 \leq (\text{Ca 原子数}) / \{(\text{Ca 原子数}) + (\text{Sr 原子数})\} < 1$ 。

[0066] (15) 上述项 (13) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Ca 和 Sr 的原子数满足 $0.02 \leq (\text{Ca 原子数}) / \{(\text{Ca 原子数}) + (\text{Sr 原子数})\} < 1$ 。

- [0067] (16) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其在 X 中包含 N 和 O。
- [0068] (17) 上述项 (15) 的荧光体,其在 X 中包含 N 和 O。
- [0069] (18) 上述项 (16) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 O 和 N 的原子数满足 $0.5 \leq (\text{N 原子数}) / \{(\text{N 原子数}) + (\text{O 原子数})\} \leq 1$ 。
- [0070] (19) 上述项 (17) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 O 和 N 的原子数满足 $0.5 \leq (\text{N 原子数}) / \{(\text{N 原子数}) + (\text{O 原子数})\} \leq 1$ 。
- [0071] (20) 上述项 (18) 的荧光体,其中无机化合物由 $M_a A_b D_{1-x} E_{1+x} N_{3-x} O_x$ 表示,其中 $a+b = 1$ 以及 $0 < x \leq 0.5$ 。
- [0072] (21) 上述项 (19) 的荧光体,其中无机化合物由 $M_a A_b D_{1-x} E_{1+x} N_{3-x} O_x$ 表示,其中 $a+b = 1$ 以及 $0 < x \leq 0.5$ 。
- [0073] (22) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
- [0074] (23) 上述项 (20) 的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
- [0075] (24) 上述项 (21) 的荧光体,其中所述无机化合物是具有 $0.1 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ 平均粒度的粉末以及该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体。
- [0076] (25) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
- [0077] (26) 上述项 (20) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
- [0078] (27) 上述项 (21) 的荧光体,其中包含在所述无机化合物中的 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的总量是 500ppm 或更少。
- [0079] (28) 上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体,其通过用激发源照射而发射在 570nm-700nm 的波长范围中具有峰的荧光。
- [0080] (29) 上述项 (28) 的荧光体,其中所述激发源是具有 100nm-600nm 波长的紫外线或可见光。
- [0081] (30) 上述项 (29) 的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相以及 Eu 固溶于该结晶相中,以及当用 100nm-600nm 的光照射时其发射具有 600nm-700nm 波长的荧光。
- [0082] (31) 上述项 (28) 的荧光体,其中所述激发源是电子束或 X-射线。
- [0083] (32) 一种荧光体,其由上述项 (1)-(31) 中任一项的包含所述无机化合物的荧光体以及其他结晶相或非晶相的混合物组成,以及所述混合物中前者的比例是 20 重量%或更多。
- [0084] (33) 上述项 (32) 的荧光体,其中所述其他结晶相或非晶相是具有导电性的无机物质。
- [0085] (34) 上述项 (33) 的荧光体,其中所述具有导电性的无机物质是包含含有选自 Zn、Al、Ga、In、和 Sn 的一种或两种或多种元素的氧化物、氧氮化物、或氮化物,或其混合物的材料。
- [0086] (35) 上述项 (32) 的荧光体,其中所述其他结晶相或非晶相是与上述项 (1)-(8) 中任一项的荧光体不同的无机荧光体。

[0087] (36) 上述项 (32) 的荧光体,其通过用激发源照射而发射在 570nm-700nm 的波长范围中具有峰的荧光。

[0088] (37) 上述项 (36) 的荧光体,其中所述激发源是具有 100nm-600nm 波长的紫外线或可见光。

[0089] (38) 上述项 (37) 的荧光体,其中无机化合物是 CaAlSiN_3 结晶相以及 Eu 固溶于该结晶相中,以及当用 100nm-600nm 的光照射时其发射具有 600nm-700nm 波长的荧光。

[0090] (39) 上述项 (36) 的荧光体,其中所述激发源是电子束或 X- 射线。

[0091] (40) 上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体,其中在用激发源照射下发光的颜色作为 CIE 色度坐标上 (x, y) 的值满足下列条件:

[0092] $0.45 \leq x \leq 0.7$ 。

[0093] (41) 一种由发光光源和荧光体构成的照明装置,其中至少使用上述项 (1)-(40) 中任一项的荧光体。

[0094] (42) 上述项 (41) 的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 330nm-500nm 波长的光的 LED。

[0095] (43) 一种由发光光源和荧光体构成的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 330nm-420nm 波长的光的 LED,并且通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体、以 330nm-420nm 的激发光在 420nm-500nm 波长处具有发光峰的蓝色荧光体、和以 330nm-420nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,混合红色、绿色和蓝色的光而发射白光。

[0096] (44) 一种由发光光源和荧光体构成的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,其发射白光。

[0097] (45) 一种由发光光源和荧光体构成的照明装置,其中所述发光光源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 550nm-600nm 波长处具有发光峰黄色荧光体,其发射白光。

[0098] (46) 上述项 (45) 的照明装置,其中所述黄色荧光体是固溶了 Eu 的 Ca- α -塞隆。

[0099] (47) 一种由激发源和荧光体构成的图像显示装置,其中至少使用上述项 (1)-(40) 中任一项的荧光体。

[0100] (48) 上述项 (47) 的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 330nm-500nm 波长的光的 LED。

[0101] (49) 一种由激发源和荧光体构成的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 330nm-420nm 波长的光的 LED,并且通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体、以 330nm-420nm 的激发光在 420nm-500nm 波长处具有发光峰的蓝色荧光体、和以 330nm-420nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,混合红色、绿色和蓝色的光而发射白光。

[0102] (50) 一种由激发源和荧光体构成的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有 420nm-500nm 波长的光的 LED,以及通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体,其发射白光。

[0103] (51) 一种由激发源和荧光体构成的图像显示装置,其中所述激发源是发射具有

420nm-500nm 波长的光的 LED, 以及通过使用上述项 (1) ~ (8) 中任一项的荧光体和以 420nm-500nm 的激发光在 550nm-600nm 波长处具有发光峰的黄色荧光体, 其发射白光。

[0104] (52) 上述项 (51) 的图像显示装置, 其中所述黄色荧光体是固溶了 Eu 的 Ca- α -塞隆。

[0105] (53) 上述项 (47) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0106] (54) 上述项 (48) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0107] (55) 上述项 (49) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0108] (56) 上述项 (50) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0109] (57) 上述项 (51) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0110] (58) 上述项 (52) 的图像显示装置, 其中所述图像显示装置是真空荧光显示器、场致发光显示器、等离子体显示板和阴极射线管中的任一种。

[0111] (59) 一种包含上述项 (1)-(40) 中任一项的无机化合物的颜料。

[0112] (60) 一种包含上述项 (1)-(40) 中任一项的无机化合物的紫外线吸收剂。

[0113] 本发明的荧光体作为主要成分包含含有二价元素、三价元素和四价元素的多元氮化物, 特别是由 CaAlSiN_3 表示的结晶相, 具有与之相同晶体结构的另一结晶相、或这些结晶相的固溶体, 以及由此与常规塞隆和氧氮化物荧光体的情况下相比在更长的波长下显示光发射, 以致本发明的荧光体作为橙色或红色荧光体是优异的。甚至当暴露于激发源下时, 所述荧光体不会显示亮度降低, 因而提供适合用于 VFD、FED、PDP、CRT、白光 LED 等中的有用的荧光体。此外, 在所述荧光体中, 由于特定无机化合物的基质具有红色以及该化合物吸收紫外线, 其适于作为红色颜料以及紫外线吸收剂。

[0114] 附图简要说明

[0115] 图 1-1 是 CaAlSiN_3 的 X-射线衍射图。

[0116] 图 1-2 是用 Eu 活化的 CaAlSiN_3 (实施例 1) 的 X-射线衍射图。

[0117] 图 2 是说明 CaAlSiN_3 晶体结构模型的图。

[0118] 图 3 是说明具有与 CaAlSiN_3 结晶相类似结构的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的晶体结构模型的图。

[0119] 图 4 是荧光体 (实施例 1-7) 的发射光谱图。

[0120] 图 5 是荧光体 (实施例 1-7) 的激发光谱图。

[0121] 图 6 是荧光体 (实施例 8-11) 的发射光谱图。

[0122] 图 7 是荧光体 (实施例 8-11) 的激发光谱图。

[0123] 图 8 是荧光体 (实施例 12-15) 的发射光谱图。

[0124] 图 9 是荧光体 (实施例 12-15) 的激发光谱图。

[0125] 图 10 是荧光体 (实施例 16-25) 的发射光谱图。

[0126] 图 11 是荧光体 (实施例 16-25) 的激发光谱图。

[0127] 图 12 是荧光体 (实施例 26-30) 的发射光谱图。

[0128] 图 13 是荧光体（实施例 26-30）的激发光谱图。

[0129] 图 14 是本发明照明装置（LED 照明装置）的示意图。

[0130] 图 15 是本发明图像显示装置（等离子体显示板）的示意图。

[0131] 在这方面，关于图中的标记，1 代表本发明的红色荧光体与黄色荧光体的混合物，或本发明的红色荧光体、蓝色荧光体和绿色荧光体的混合物，2 代表 LED 芯片，3 和 4 代表导电端子，5 代表引线接合（wire bond），6 代表树脂层，7 代表容器（container），8 代表本发明的红色荧光体，9 代表绿色荧光体，10 代表蓝色荧光体，11、12 和 13 代表紫外线发光单元（ultraviolet-ray emitting cell），14、15、16 和 17 代表电极，18 和 19 代表介电层，20 代表保护层，以及 21 和 22 代表玻璃基底。

[0132] 实施发明的最佳方式

[0133] 以下将参照本发明的实例详细描述本发明。

[0134] 本发明的荧光体包含无机化合物，该无机化合物是（1）至少包含 M 元素、A 元素、D 元素、E 元素、和 X 元素的组成（其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和 Yb 的一种或两种或多种元素，A 元素是选自除 M 元素以外的二价金属元素的一种或两种或多种元素，D 元素是选自四价金属元素的一种或两种或多种元素，E 元素是选自三价金属元素的一种或两种或多种元素，以及 X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种或多种元素）；以及是（2）（a）由化学式 CaAlSiN_3 表示的结晶相，（b）具有与所述结晶相相同晶体结构的另一结晶相，或（c）这些结晶相（下文中将这些结晶相共同称为“ CaAlSiN_3 族结晶相”）的固溶体。本发明的上述荧光体特别显示高亮度。

[0135] M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和 Yb 的一种或两种或多种元素。M 元素优选是选自 Mn、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy、Er、和 Yb 的一种或两种或多种元素。M 元素更优选包含 Eu 以及进一步优选 M 是 Eu。

[0136] A 元素是选自除 M 元素以外的二价金属元素的一种或两种或多种元素。特别地，A 元素优选是选自 Mg、Ca、Sr、和 Ba 的一种或两种或多种元素，以及更优选 A 是 Ca。

[0137] D 元素是选自四价金属元素的一种或两种或多种元素。特别地，D 元素优选是选自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、和 Hf 的一种或两种或多种元素，以及更优选 D 是 Si。

[0138] E 元素是选自三价金属元素的一种或两种或多种元素。特别地，E 元素优选是选自 B、Al、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、和 Lu 的一种或两种或多种元素，以及更优选 E 是 Al。

[0139] X 元素是选自 O、N 和 F 的一种或两种或多种元素。特别是，X 元素优选由 N 或 N 和 O 组成。

[0140] 所述组成由组成式 $\text{M}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{E}_d\text{X}_e$ 表示。组成式是构成该物质的原子数之比，以及由任意数与 a、b、c、d 和 e 相乘（multiplying）得到的物质也具有相同组成。因此，在本发明中，对于通过对 a、b、c、d 和 e 再计算而得到的物质确定下列条件以使 $a+b=1$ 。

[0141] 在本发明中，从满足下列所有条件的数值中选择 a、c、d 和 e 的值：

[0142] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i)

[0143] $0.5 \leq c \leq 4$ (ii)

[0144] $0.5 \leq d \leq 8$ (iii)

[0145] $0.8 \times (2/3 + 4/3 \times c + d) \leq e$ (iv)

[0146] $e \leq 1.2 \times (2/3 + 4/3 \times c + d)$ (v)。

[0147] a 表示成为发光中心的 M 元素的添加量以及荧光体中 M 和 (M+A) 原子数之比 (其中 $a = M/(M+A)$) 适宜地是 0.00001-0.1。当 a 值小于 0.00001 时,成为发光中心的 M 的数量少,因此发光亮度降低。当 a 值大于 0.1 时,由于 M 离子间的干扰而出现浓度消光 (concentration quenching),以致亮度降低。

[0148] 特别地,在 M 是 Eu 的情况下, a 值优选是 0.002-0.03,这是因为发光亮度高。

[0149] c 值是 D 元素如 Si 的含量以及是由 $0.5 \leq c \leq 4$ 表示的量。该值优选是 $0.5 \leq c \leq 1.8$,更优选 $c = 1$ 。当 c 值小于 0.5 以及当该值大于 4 时,发光亮度降低。在 $0.5 \leq c \leq 1.8$ 范围内,发光亮度高,以及特别地,在 $c = 1$ 时发光亮度尤其高。其原因在于以下所要描述的 CaAlSiN_3 族结晶相的形成比例提高。

[0150] d 值是 E 元素如 Al 的含量以及是由 $0.5 \leq d \leq 8$ 表示的量。该值优选是 $0.5 \leq d \leq 1.8$,更优选 $d = 1$ 。当 d 值小于 0.5 以及当该值大于 8 时,发光亮度降低。在 $0.5 \leq d \leq 1.8$ 范围内,发光亮度高,以及特别地,在 $d = 1$ 时发光亮度尤其高。其原因在于以下所要描述的 CaAlSiN_3 族结晶相的形成比例提高。

[0151] e 值是 X 元素如 N 的含量以及是由 $0.8 \times (2/3 + 4/3 \times c + d)$ 至 $1.2 \times (2/3 + 4/3 \times c + d)$ 所表示的量。更优选地, $e = 3$ 。当 e 值在上述范围以外时,发光亮度降低。其原因在于以下所要描述的 CaAlSiN_3 族结晶相的形成比例提高。

[0152] 上述组成中,显示高发光亮度的组成是至少在 M 元素中包含 Eu、在 A 元素中包含 Ca、在 D 元素中包含 Si、在 E 元素中包含 Al、以及在 X 元素中包含 N 的那些。特别地,所述组成是其中 M 元素是 Eu、A 元素是 Ca、D 元素是 Si、E 元素是 Al、以及 X 元素是 N 或 N 和 O 的混合物的那些。

[0153] 上述 CaAlSiN_3 结晶相是斜方晶系以及是这样的物质,其特征在于以下结晶相,其具有 $a = 9.8007(4) \text{ \AA}$, $b = 5.6497(2) \text{ \AA}$, 和 $c = 5.0627(2) \text{ \AA}$ 的晶格常数以及具有在 X-射线衍射中于图 1-1 的图和表 4 中所述晶面指数 (indices of crystal plane)。

[0154] 根据由本发明人进行的 CaAlSiN_3 结晶相的晶体结构分析,本发明的结晶相属于 $\text{Cmc}2_1$ (国际结晶学表 International Tables for Crystallography 的第 36 空间群) 以及占据表 5 中所示的原子坐标位置。在这方面,通过会聚光束电子衍射确定空间群以及通过 X-射线衍射结果的 Rietveld 分析来确定原子坐标。

[0155] 所述结晶相具有图 2 中所示的结构以及具有与 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 结晶相 (矿物名称:氮氧硅石) 相似的骨架。即,所述结晶相是其中 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 结晶相中 Si 的位置由 Si 和 Al 占据以及 N 和 O 的位置由 N 占据、和 Ca 作为隙间元素 (interstitial element) 结合到由 Si-N-O 形成的骨架空隙中的结晶相,以及具有其中原子坐标随着元素的替换而改变成表 5 中所示的位置的结构。Si 和 Al 在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 结晶相中以不规则分布 (无序) 状态占据 Si 位置。因而,将该结构命名为氮氧硅石型塞隆结构。

[0156] 具有与本发明中所示的 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物意味着是上述 CaAlSiN_3 族结晶相的无机化合物。具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物,除了显示与 CaAlSiN_3 的 X-射线衍射结果相同的衍射的物质以外,还包括具有通过以其他元素替换其构成元素而改变的晶格常数的那些。例如,可以提及 CaAlSiN_3 结晶相、 CaAlSiN_3 结晶相的固溶体等。这里,其中以其他元素替换构成元素的物质指的是这样的结晶相:其中,例如在 CaAlSiN_3 结晶相的情况下,该结晶相中的 Ca 以 M 元素 (其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、

Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和 Yb 的一种或两种或多种元素) 和 / 或 M 元素与选自除 Ca 以外的二价金属元素 (优选选自 Mg、Sr、和 Ba) 的一种或两种或多种元素代替, Si 以选自除 Si 以外的四价金属元素 (优选选自 Ge、Sn、Ti、Zr 和 Hf) 的一种或两种或多种元素代替, Al 以选自除 Al 以外的三价金属元素 (优选选自 B、Ga、In、Sc、Y、La、Gd、和 Lu) 的一种或两种或多种元素代替, 以及 N 以选自 O 和 F 的一种或两种或多种元素代替。关于这一点, 可以通过 X- 射线衍射或中子射线衍射来识别本发明的 CaAlSiN_3 族结晶相。

[0157] 通过以其他元素替换作为构成成分的 Ca、Si、Al、或 N 或者通过金属元素如 Eu 的溶解而使 CaAlSiN_3 族结晶相在晶格常数方面改变, 但是由晶体结构、原子所占据的位置 (site) 及其坐标所决定的原子位置没有改变至使得骨架原子之间的化学键断裂的那么大的程度。在本发明中, 由通过 X- 射线衍射和中子射线衍射结果以 $\text{Cmc}2_1$ 空间群的 Rietveld 分析所确定的原子坐标和晶格常数计算出的 Al-N 和 Si-N 的化学键长度 (相邻原子之间的距离), 与从表 5 中所示的 CaAlSiN_3 的晶格常数和原子坐标计算出的化学键长度相比在 $\pm 15\%$ 以内, 在此情况下, 定义所述结晶相具有相同的晶体结构。以这种方式, 判断结晶相是否为 CaAlSiN_3 族结晶相。该判断标准基于以下事实: 当化学键长度变化超过 $\pm 15\%$ 时, 该化学键断裂并形成另一种结晶相。

[0158] 此外, 当固溶量小时, 下列方法可以作为 CaAlSiN_3 族结晶相的便利判断方法。当由对新物质测量的 X- 射线衍射结果计算出的晶格常数以及用表 4 中的晶面指数计算的衍射峰位置 (2θ) 对主要峰而言一致时, 可以将晶体结构视为相同。至于主要峰, 适当的是对大约 10 个显示强衍射强度的峰进行判断。在该意义上, 表 4 是识别 CaAlSiN_3 族结晶相的标准, 因而是重要的。此外, 就 CaAlSiN_3 族结晶相的晶体结构而言, 也可以用另一种晶系如单斜晶系或六方晶系定义近似的结构。如果是那样的话, 所述表达可以是采用不同空间群、晶格常数和晶面指数的表达, 但是 X- 射线衍射的结果没有改变以及其识别方法和使用该方法的识别结果是相同的。因此, 在本发明中, 作为斜方晶系进行 X- 射线衍射分析。将在以下所要描述的实施例 1 中具体叙述基于表 4 的物质的识别方法, 此处仅进行概略的说明。

[0159] 通过用 M 元素 (其中 M 元素是选自 Mn、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、和 Yb 的一种或两种或多种元素) 活化 CaAlSiN_3 族结晶相而得到荧光体。在所述 CaAlSiN_3 族结晶相中具有特别高亮度的荧光体是包含使用 A 为 Ca、D 为 Si、E 为 Al 和 X 为 N 的组分的 CaAlSiN_3 结晶相作为基质的荧光体。

[0160] 使用作为通过用 Sr 代替一部分 Ca 而得到的结晶相的 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{AlSiN}_3$ (其中 $0.02 \leq x < 1$) 结晶相或其固溶体作为基质的荧光体, 即, 其中在无机化合物中所含 Ca 和 Sr 的原子数满足 $0.02 \leq (\text{Ca 原子数}) / \{(\text{Ca 原子数}) + (\text{Sr 原子数})\} < 1$ 的荧光体, 与使用具有该范围组成的 CaAlSiN_3 结晶相作为基质的荧光体相比, 变成显示较短波长的荧光体。

[0161] 使用包含氮和氧的无机化合物作为基质的荧光体在高温空气中耐久性优异。在这种情况下, 在所述无机化合物中包含的 O 和 N 原子数满足 $0.5 \leq (\text{N 原子数}) / \{(\text{N 原子数}) + (\text{O 原子数})\} \leq 1$ 的组成下, 高温耐久性特别优异。

[0162] 在将含有氮和氧的无机化合物用作基质的情况下, 由于在以 $\text{M}_a\text{A}_b\text{D}_{1-x}\text{E}_{1+x}\text{N}_{3-x}\text{O}_x$ (其中 $a+b=1$ 和 $0 < x \leq 0.5$) 表示的组成下 CaAlSiN_3 族结晶相的形成比例提高, 发光亮度高。这是因为该组成中以与用三价 E 元素代替四价 D 元素的原子数量相同的数量来用二价 O 代替三价 N, 由此保持了电荷中性, 以使得形成稳定的 CaAlSiN_3 族结晶相。

[0163] 在将包含具有与本发明的 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物的荧光体作为粉末使用的情况下,考虑到进入树脂中的分散性和粉末的流动性,该无机化合物的平均粒度优选是 $0.1\ \mu\text{m}$ – $20\ \mu\text{m}$ 。此外,该粉末是单晶颗粒或单晶的聚集体,但是通过使用具有 $0.1\ \mu\text{m}$ – $20\ \mu\text{m}$ 的平均粒度的单晶颗粒可进一步提高发光亮度。

[0164] 为了获得显示高发光亮度的荧光体,包含在所述无机化合物中的杂质含量优选尽可能地小。特别地,由于大量 Fe、Co 和 Ni 杂质元素的污染抑制光发射,适合的是选择原料粉末以及控制合成步骤以使得这些元素总计不超过 500ppm。

[0165] 在本发明中,从荧光发射的观点,理想的是所述氮化物以高纯度和尽可能多地包含 CaAlSiN_3 族结晶相作为该氮化物的构成成分,以及其可能由单一相组成,但是其可以由该结晶相与其他结晶相或非晶相在特性不会降低的范围内的混合物构成。在这种情况下,理想的是所述 CaAlSiN_3 族结晶相的含量是 20 重量%或更多以获得高亮度。进一步优选地,当其含量是 50 重量%或更多时,使亮度显著提高。在本发明中,作为主要成分的范围是 CaAlSiN_3 族结晶相的含量是至少 20 重量%或更多。可以经由 X-射线衍射测量从 CaAlSiN_3 族结晶相和其他结晶相的相应相中最强峰的强度比例确定 CaAlSiN_3 族结晶相的含量比例。

[0166] 在将本发明的荧光体用于以电子束激发的应用的情况下,可以通过将所述荧光体与具有导电性的无机物质混合而赋予其导电性。作为具有导电性的无机物质,可以提及包含选自 Zn、Al、Ga、In 和 Sn 的一种或两种或多种元素的氧化物、氮氧化物或氮化物,或其混合物。

[0167] 本发明的荧光体可以通过与特定基质晶体和活化元素结合而发射红色光,但是在必须与其他颜色如黄色、绿色和蓝色混合的情况下,可以根据需要混合发射这些颜色的光的无机荧光体。

[0168] 本发明的荧光体根据组成显示不同的激发光谱和荧光光谱,因此可以通过适当地选择和将其组合而设定在具有各种发射光谱的那些。可以将实施方式基于应用适当地设定在所需的光谱处。特别地,其中以 $0.0001 \leq (\text{Eu 原子数}) / \{(\text{Eu 原子数}) + (\text{Ca 原子数})\} \leq 0.1$ 的组成将 Eu 添加到 CaAlSiN_3 结晶相中的荧光体,当用具有 100nm–600nm、优选 200nm–600nm 范围内波长的光激发时,显示在 600nm–700nm 波长范围内具有峰的光的发射,以及作为红色荧光显示优异的发光特性。

[0169] 如上得到的本发明荧光体的特征在于,与常规氧化物荧光体和现有塞隆荧光体相比,其具有从电子束或 X-射线和紫外线到可见光、即具有 100nm–600nm 波长的紫外线或可见光的宽的激发范围,发射 570nm 或更长的橙色至红色光,以及特别地在特定组成下显示 600nm–700nm 的红色,以及在 CIE 色坐标上 (x, y) 的值方面其显示在 $0.45 \leq x \leq 0.7$ 范围内的红色光。由于上述发射特性,其适用于照明装置、图像显示装置、颜料和紫外线吸收剂。另外,由于它们即使暴露于高温下时也不会退化,其耐热性优异,以及在氧化氛围下和在潮湿环境下其在长期稳定性方面也是优异的。

[0170] 本发明的荧光体不限定制备方法,然而可以通过下列方法制备显示高亮度的荧光体。

[0171] 通过在含氮的惰性气氛中于 1200°C – 2200°C 的温度范围内焙烧原料混合物而得到高亮度荧光体,所述原料混合物是金属化合物的混合物以及通过焙烧该混合物可以构成由 M、A、D、E 和 X 表示的组成。

[0172] 在合成用 Eu 活化的 CaAlSiN_3 的情况下,使用氮化铈或氧化铈、氮化钙、氮化硅和氮化铝的粉末混合物作为原料是适合的。

[0173] 此外,在合成含铈组成的情况下,除了上述原料以外氮化铈的组合提供稳定的 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3$ 结晶相,其中用铈代替该结晶相中的部分钙原子,由此获得高亮度荧光体。

[0174] 在合成使用其中用氧代替结晶相中的部分氮原子的 $\text{CaAlSi}(\text{O}, \text{N})_3$ 作为基质以及用 Eu 活化的荧光体的情况下,氮化铈、氮化钙、氮化硅和氮化铝的混合物原料优选是以氧含量小的组成,因为该材料具有高反应性,以及可能实现高收率的合成。在这种情况下,将包含于氮化铈、氮化钙、氮化硅和氮化铝的粉末原料中的氧杂质用作氧。

[0175] 在合成用 $\text{CaAlSi}(\text{O}, \text{N})_3$ 作为基质以及用 Eu 活化的氧含量大的荧光体的情况下,将下列物质的混合物用作原料时:氮化铈或氧化铈或两者混合物,氮化钙、氧化钙或碳酸钙的任一种或其混合物,氮化硅,和氮化铝或氮化铝与氧化铝的混合物,该材料具有高反应性以及可能实现高收率的合成。

[0176] 适当的是使上述金属化合物的混合粉末在保持体积填充率为 40% 或更小的状态下焙烧。关于这一点,可以根据(混合粉末的堆积密度)/(混合粉末的理论密度) $\times 100[\%]$ 来确定所述体积填充率。至于容器,氮化硼烧结制品由于其与所述金属化合物的低反应性而是适合的。

[0177] 使所述粉末在保持体积填充率为 40% 或更小的状态下焙烧的原因在于,在原料粉末周围存在自由空间的状态下焙烧,由于作为反应产物的 CaAlSiN_3 族结晶相在自由空间中生长以及因此所述结晶相自身的接触减少而使得能够合成表面缺陷少的结晶相。

[0178] 其次,通过在含氮的惰性气氛中于 1200°C - 2200°C 的温度范围内焙烧所得到的金属化合物的混合物而合成荧光体。由于所述焙烧在高温下进行以及焙烧氛围是含氮的惰性气氛,用于焙烧中的炉子是金属电阻器电阻加热型的或石墨电阻加热型的炉子以及采用碳作为炉子高温部件材料的电炉是适合的。至于焙烧方法,由于进行焙烧同时将体积填充率保持在 40% 或更小,优选没有外部施加机械压力的烧结方法,如常压烧结法或气体压力烧结法。

[0179] 在通过焙烧获得的粉末聚集体强烈附着的情况下,通过工业上常用的粉碎机如球磨机或喷射研磨机等将其粉碎。进行粉碎直至平均粒度达到 $20\ \mu\text{m}$ 或更小为止。特别优选 $0.1\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 的平均粒度。当平均粒度超过 $20\ \mu\text{m}$ 时,粉末的流动性和其进入到树脂中的分散性变差以及当结合发光元件形成发射装置时发光强度变得各处不均匀。当粒径变成 $0.1\ \mu\text{m}$ 或更小时,荧光体粉末表面上的缺陷变大以及因此在某些荧光体组成中发光强度降低。

[0180] 在本发明的荧光体中,也可以通过下列方法制备使用含氮和氧的无机化合物作为基质的荧光体。

[0181] 该方法为,使待焙烧的原料中存在氧,以使得当焙烧包含 M 元素的单质和 / 或化合物、A 元素的氮化物、D 元素的氮化物和 E 元素的氮化物的原料混合粉末时,在 1200°C - 1750°C 的焙烧温度下堆积密度为 $0.05\text{g}/\text{cm}^3$ - $1\text{g}/\text{cm}^3$ 的状态下,待焙烧原料中氧的摩尔数与氮和氧的总摩尔数之比(百分数)(以下称为“原料中氧的存在比例”)成为 1% -20%。

[0182] 原料中氧的存在比例指的是焙烧时待焙烧的原料中氧的摩尔数与氮和氧的总摩

尔数之比（百分数），待焙烧原料中的氮是源自原料粉末的氮，而所述氧除了预先包含在原料粉末中的氧以外还包括焙烧时从焙烧气氛中混入到待焙烧材料中的氧。可以通过使用氧分析仪的测量来确定原料中氧的存在比例。原料中氧的存在比例优选是 2% -15%。

[0183] 使得焙烧时氧以上述的原料中氧的存在比例存在的方法包括：

[0184] (1) 使用包含所需氧浓度的原料氮化物作为待焙烧原料的方法，

[0185] (2) 通过在含氧气氛下预先加热原料氮化物而使该原料氮化物包含所需氧浓度的方法，

[0186] (3) 将原料氮化物粉末与含氧化合物粉末混合以形成待焙烧原料的方法，

[0187] (4) 通过在原料氮化物的焙烧时在焙烧气氛中包含氧以及焙烧时氧化该原料氮化物而将氧引入到待焙烧的原料中的方法，等等。为了制备工业上稳定的高亮度荧光体，优选 (1) 使用包含所需氧浓度的原料氮化物作为待焙烧原料的方法或 (3) 将原料氮化物粉末与含氧化合物粉末混合以形成待焙烧原料的方法。特别地，更优选的是使用包含所需氧浓度的原料氮化物作为待焙烧原料以及还将原料氮化物粉末与含氧化合物粉末混合以形成待焙烧原料的方法，其是上述方法 (1) 和 (3) 的组合。

[0188] 在这种情况下，所述含氧化合物粉末选自焙烧时形成金属氧化物的物质。至于这些物质，可以使用相应金属、即构成所述原料氮化物的金属的氧化物、无机酸盐如硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐等、其有机酸盐如草酸盐和乙酸盐、含氧的有机金属化合物等。然而，从易于控制氧浓度以及可以使焙烧气氛中杂质气体的引入抑制在低水平的观点，优选使用金属氧化物。

[0189] 通过进行所有原料的化学分析可以容易地确定原料中氧的存在比例。特别地，可以通过分析氮和氧的浓度来确定氮与氧的比例。

[0190] 待用作原料的 M 元素的单质和 / 或化合物可以是任意物质，只要在高温下将 M 元素结合到所述荧光体的晶体基质中，其包括 M 元素的金属（单质）、氧化物、氮化物、硫化物、卤化物、氢化物以及无机酸盐如硝酸盐、硫酸盐和碳酸盐、有机酸盐如草酸盐和乙酸盐、有机金属化合物等，以及对其种类没有限制。然而，从与其他氮化物原料的良好反应性的观点，优选 M 元素的金属、氧化物、氮化物和卤化物，以及由于原料可低价得到以及可以降低荧光体合成温度而特别优选氧化物。

[0191] 在至少将 Eu 用作 M 元素的情况下，可以使用含 Eu 作为构成元素的 Eu 金属、钕氧化物如 EuO 和 Eu_2O_3 、以及多种化合物如 EuN 、 EuH_3 、 Eu_2S_3 、 EuF_2 、 EuF_3 、 EuCl_2 、 EuCl_3 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 中的一种或两种或多种，但是优选 Eu 卤化物如 EuF_2 、 EuF_3 、 EuCl_2 、和 EuCl_3 ，因为它们具有促进晶体生长的作用。此外，也优选 Eu_2O_3 和 Eu 金属，因为可以从它们合成具有优异特性的荧光体。其中，特别优选 Eu_2O_3 ，其原料价格便宜，潮解性小，以及使得能够在相对低的温度下合成高亮度荧光体。

[0192] 至于用于除 M 元素以外的元素的原料，即用于 A、D 和 E 元素的原料，通常使用其氮化物。A 元素的氮化物的实例包括 Mg_3N_2 、 Ca_3N_2 、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 Zn_3N_2 等中的一种或两种或多种，D 元素的氮化物的实例包括 Si_3N_4 、 Ge_3N_4 、 Sn_3N_4 、 Ti_3N_4 、 Zr_3N_4 、 Hf_3N_4 等中的一种或两种或多种，以及 E 元素的氮化物的实例包括 AlN 、 GaN 、 InN 、 ScN 等中的一种或两种或多种。由于可以制成具有优异发射特性的荧光体而优选使用其粉末。

[0193] 特别地，相对于氮和氧的总摩尔数具有 1-20% 氧摩尔数的高活性和高反应性氮化

物材料作为 A 元素的原料使用,显著促进氮化物原料混合粉末间的固相反应,以及因此,可以在焙烧时降低焙烧温度和氛围气体压力而无需使该原料混合粉末受压缩成型。为了同样理由,优选使用相对于氮和氧的总摩尔数尤其具有 2-15% 氧摩尔数的氮化物材料作为 A 元素的原料。

[0194] 当所述原料混合粉末的堆积密度太小时,由于粉末原料间的接触面积小而难以进行固相反应,以及因此可能大量保留无法导致优选荧光体合成的杂质相。另一方面,堆积密度太大时,所得到的荧光体可能变成坚硬的烧结体,其不仅需要焙烧后长时间的粉碎步骤,而且倾向于降低荧光体的亮度。因此,所述堆积密度优选是 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0195] 当原料混合粉末的焙烧温度太低时,难以进行固相反应以及不能合成所需的荧光体。另一方面,当温度太高时,不仅消耗徒然的焙烧能量,而且来自原料和所制成物质的氮的散发增加,因此存在这样的倾向:无法制成所需的荧光体,除非构成氛围气体一部分的氮气压力增加至非常高的压力。因此,焙烧温度优选是 1300°C - 1700°C 。原料混合粉末的焙烧氛围原则上是惰性气氛或还原性气氛,但是由于可以在相对低的温度下合成荧光体而优选使用其中氧浓度为 0.1-10ppm 的含极少量氧的气氛。

[0196] 此外,焙烧时氛围气体的压力通常是 20atm(2MPa) 或更低。对于超过 20atm 的压力需要包括坚固的耐热容器的高温焙烧装置,因此焙烧所需的成本变高,所以氛围气体的压力优选是 10atm(1MPa) 或更低。为了防止空气中氧气的污染,压力优选稍高于 1atm(0.1MPa)。在焙烧炉的气密性出问题 的情况下,当压力是 1atm(0.1MPa) 或更低时,大量氧气将氛围气体污染,因此难以得到具有优异特性的荧光体。

[0197] 此外,焙烧时在最大温度下的保持时间通常是 1 分钟-100 小时。当保持时间太短时,原料混合粉末间的固相反应不能充分进行以及无法得到所需的荧光体。当保持时间太长时,不仅消耗徒然的焙烧能量,而且使氮从荧光体表面脱除以及使荧光特性劣化。由于同样的理由,保持时间优选是 10 分钟-24 小时。

[0198] 如上所说明的,本发明的 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 族结晶相荧光体显示比常规塞隆荧光体高的亮度,由于当所述荧光体暴露于激发源下时其亮度降低小,它是适用于 VFD、FED、PDP、CRT、白光 LED 等的荧光体。

[0199] 通过至少使用发光光源以及本发明的荧光体,构成本发明的照明装置。至于照明装置,可以提及 LED 照明装置、荧光灯等。可以通过如在 JP-A-5-152609、JP-A-7-99345、日本专利 2927279 等中所述的已知方法制备 LED 照明装置。在这种情况下,所述发光光源优选是发射具有 330-500nm 波长的光的光源,以及特别优选是 330-420nm 的紫外(或紫色) LED 发光元件或 420-500nm 的蓝色 LED 发光元件。

[0200] 至于这些发光元件,存在包含氮化物半导体如 GaN 或 InGaN 等的元件,通过调整其组成,可以将其用作发射具有预定波长的光的发光光源。

[0201] 在所述照明装置中,除了单独使用本发明荧光体的方法以外,通过其与具有其他发光特性的荧光体的组合使用,可以构成发射所需颜色的照明装置。作为一个实例,组合 330-420nm 的紫外 LED 发光元件与在该波长下得以激发以及在 420nm-500nm 波长处具有发光峰的蓝色荧光体、在 330-420nm 的波长处激发且在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体以及本发明的荧光体。可以提及 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 作为蓝色荧光体和 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, Mn 作为绿色荧光体。在该结构中,当用 LED 发射的紫外线照射荧光体时,发出红色、绿色和

蓝色光以及通过混合这些光形成白色照明装置。

[0202] 作为可供选择的方法,组合 420-500nm 的蓝色 LED 发光元件与在该波长下得以激发以及在 550nm-600nm 波长处具有发光峰的黄色荧光体以及本发明的荧光体。至于所述黄色荧光体,可以提及在日本专利 2927279 中所述的 $(Y, Gd)_2(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 和在 JP-A-2002-363554 中所述的 α -塞隆:Eu。其中,由于高的发光亮度而优选 Eu 溶解于其中的 Ca- α -塞隆。在该结构中,当用 LED 发出的蓝色光照射荧光体时,发出具有红色和黄色的两种光以及使所述光与 LED 自身的蓝色光混合以形成显示白色或略带红色的灯光颜色的照明装置。

[0203] 作为另一种方法,组合 420-500nm 的蓝色 LED 发光元件与在该波长下得以激发以及在 500nm-570nm 波长处具有发光峰的绿色荧光体以及本发明的荧光体。至于所述绿色荧光体,可以提及 $Y_2Al_5O_{12}:Ce$ 。在该结构中,当用 LED 发出的蓝色光照射荧光体时,发出具有红色和绿色的两种光以及使所述光与 LED 自身的蓝色光混合以形成白色照明装置。

[0204] 本发明的图像显示装置至少由激发源和本发明的荧光体构成,以及包括真空荧光显示器(VFD)、场致发光显示器(FED)、等离子体显示板(PDP)、阴极射线管(CRT)等。本发明的荧光体经证实通过用 100-190nm 的真空紫外线、190-380nm 的紫外线、电子束等激发而发光。因此,通过任意的这些激发源与本发明的荧光体的组合,可以构成上述的图像显示装置。

[0205] 由于本发明的特定无机化合物具有红色的目标色,可以将其用作红色颜料或红色荧光颜料。当以日光、荧光灯等的照明来照射本发明的无机化合物时,观察到红色的目标色,由于良好的着色以及经过长时间没有劣化,该化合物适于作为无机颜料。因此,当其用于加入到塑料制品中的涂料、油墨、色料(colors)、釉料和着色剂中时,具有经过长时间也不褪色的优点。本发明的氮化物吸收紫外线以及因此适于作为紫外线吸收剂。因此,当所述氮化物用作涂料或施用于塑料制品的表面上或捏合到制品中时,防护紫外线的作用高以及由此保护制品不受紫外线降解的作用高。

[0206] 实施例

[0207] 以下将参照下列实施例进一步详细描述本发明,但是仅仅为了本发明易于理解而公开这些实施例,以及本发明不限于这些实施例。

[0208] 实施例 1

[0209] 使用平均粒度 $0.5 \mu m$ 、氧含量 0.93 重量%和 α -型含量 92%的氮化硅粉末、比表面积 $3.3 m^2/g$ 和氧含量 0.79%的氮化铝粉末、氮化钙粉末以及通过在氨中氮化金属铕而合成的氮化铕作为原料粉末。

[0210] 为了获得由组成式 $:Eu_{0.008}Ca_{0.992}AlSiN_3$ 表示的化合物(表 1 显示设计组成的参数,表 2 显示设计组成(重量%),以及表 3 显示原料粉末的混合组成),称取氮化硅粉末、氮化铝粉末、氮化钙粉末和氮化铕粉末以使得分别为 33.8578 重量%、29.6814 重量%、35.4993 重量%和 0.96147 重量%,接着通过玛瑙研钵和研杵混合 30 分钟。此后,使所得到的混合物通过 $500 \mu m$ 的筛子自由落入由氮化硼制成的坩埚中从而用粉末充满坩埚。粉末的体积填充率约为 25%。就此而言,粉末的称重、混合和成型的相应步骤都在能够维持湿气含量为 1ppm 或更小以及氧含量为 1ppm 或更小的氮气氛的手套箱中进行。

[0211] 将经混合的粉末放在氮化硼制成的坩埚中并放在石墨电阻加热型电炉中。如下

进行焙烧操作：首先通过扩散泵将焙烧气氛抽真空，以每小时 500℃ 的速率从室温加热至 800℃，800℃ 下通过引入纯度为 99.999 体积% 的氮气加压至 1MPa，以每小时 500℃ 的速率升高温度至 1800℃ 并在 1800℃ 下保持 2 小时。

[0212] 焙烧后，粗略地粉碎所得到的焙烧产物，然后用由氮化硅烧结块制成的坩埚和研钵手工粉碎，接着过滤通过具有 30 μm 筛目的筛子，当测量粒子分布时，平均粒度为 15 μm。

[0213] 根据下列步骤识别所得到的合成粉末的构成结晶相 (constitutive crystal phase)。首先，为了得到不含 M 元素的纯 CaAlSiN₃ 作为标准物质，称取氮化硅粉末、氮化铝粉末和氮化钙粉末以使得分别为 34.088 重量%、29.883 重量% 和 36.029 重量%，接着通过手套箱中的玛瑙研钵和研杵混合 30 分钟。然后，将混合物放在氮化硼制成的坩埚中并放在石墨电阻加热型电炉中。如下进行焙烧操作：首先通过扩散泵将焙烧气氛抽真空，以每小时 500℃ 的速率从室温加热至 800℃，在 800℃ 下通过引入纯度为 99.999 体积% 的氮气加压至 1MPa，以每小时 500℃ 的速率升高温度至 1800℃ 并在 1800℃ 下保持 2 小时。借助于玛瑙研钵粉碎所合成的试样，然后用 Cu 的 Kα 线进行粉末 X-射线衍射的测量。结果，所得到的图显示图 1-1 中所表明的图案，以及基于表 4 中所示的指数判断该化合物是 CaAlSiN₃ 结晶相。该结晶相是斜方晶系，其具有 $a = 9.8007(4) \text{ \AA}$ ， $b = 5.6497(2) \text{ \AA}$ ，和 $c = 5.0627(2) \text{ \AA}$ 的晶格常数。通过使用 TEM 的会聚光束电子衍射确定空间群是 Cmc2₁ (国际结晶学表的第 36 空间群)。此外，使用该空间群通过 Rietveld 分析确定的各元素的原子坐标位置如表 5 中所示。X-射线衍射的实测强度与从原子坐标通过 Rietveld 方法计算出的计算强度如表 4 中所示显示良好的一致性。

[0214] 其次，借助于玛瑙研钵粉碎由组成式 $\text{Eu}_{0.008}\text{Ca}_{0.992}\text{AlSiN}_3$ 表示的合成化合物，然后用 Cu 的 Kα 线进行粉末 X-射线衍射的测量。结果，所得到的图显示于图 1-2 中，以及基于表 4 中所示的指数判断该化合物是 CaAlSiN₃ 族结晶相。

[0215] 通过以下方法进行粉末的组成分析。首先，将 50mg 试样放在铂坩埚中，向其中加入 0.5g 碳酸钠和 0.2g 硼酸，接着加热并完全熔化。其后，将该熔体溶解在 2ml 盐酸中，定容至 100ml，由此制成测量用的溶液。通过使液体试样进行 ICP 发射光谱测定，定量确定所述粉末试样中 Si、Al、Eu 和 Ca 的含量。此外，将 20mg 试样装入到锡胶囊中，然后将其放在镍篮中。随后，用 LECO 制造的 TC-436 型氧和氮分析仪，定量测定粉末试样中的氧和氮。测量结果如下：Eu : 0.86 ± 0.01 重量%，Ca : 28.9 ± 0.1 重量%，Si : 20.4 ± 0.1 重量%，Al : 19.6 ± 0.1 重量%，N : 28.3 ± 0.2 重量%，O : 2.0 ± 0.1 重量%。与表 2 中所示的设计组成中指出的重量% 相比，氧含量特别高。其原因在于用作原料的氮化硅、氮化铝和氮化钙中所含的杂质氧。在该组成中，N 和 O 的原子数比例，N/(O+N) 相当于 0.942。从所有元素的分析结果计算出的该合成的无机化合物的组成是 $\text{Eu}_{0.0078}\text{Ca}_{0.9922}\text{Si}_{0.9997}\text{Al}_{0.9996}\text{N}_{2.782}\text{O}_{0.172}$ 。在本发明中，其中用 O 代替一部分 N 的物质也包括在本发明的范围内，以及即使在那样的情况下，也得到高亮度的红色荧光体。

[0216] 作为所述粉末用发射具有 365nm 波长的光的灯照射的结果，证实红色光的发射。作为粉末的发射光谱 (图 4) 和激发光谱 (图 5) 测量的结果，使用荧光分光光度计就激发和发射光谱的峰波长而言 (表 6)，发现激发光谱的峰位于 449nm 处，以及它是以 449nm 处的激发下在发射光谱中 653nm 的红色光处具有峰的荧光体。该峰的发射强度是 10655 计数 (counts)。关于这一点，由于计数值根据测量装置和条件而变化，其单位是任意单位。此外，

以 449nm 处的激发下从发射光谱确定的 CIE 色度是 $x = 0.6699$ 和 $y = 0.3263$ 的红色。

[0217] 表 1 设计组成的参数

实施例	M 元素	A 元素				D 元素	E 元素	X 元素
	Eu	Mg	Ca	Sr	Ba	Si	Al	N
	a 值	b 值				c 值	d 值	e 值
1	0.008	0	0.992	0	0	1	1	3
2	0.008	0	0	0	0.992	1	1	3
3	0.008	0	0.1984	0	0.7936	1	1	3
4	0.008	0	0.3968	0	0.5952	1	1	3
5	0.008	0	0.5952	0	0.3968	1	1	3
6	0.008	0	0.7936	0	0.1984	1	1	3
7	0.008	0	0.8928	0	0.0992	1	1	3
8	0.008	0	0.8928	0.0992	0	1	1	3
9	0.008	0	0.7936	0.1984	0	1	1	3
10	0.008	0	0.6944	0.2976	0	1	1	3
11	0.008	0	0.5952	0.3968	0	1	1	3
12	0.008	0	0.496	0.496	0	1	1	3
13	0.008	0	0.3968	0.5952	0	1	1	3
14	0.008	0	0.1984	0.7936	0	1	1	3
15	0.008	0	0	0.992	0	1	1	3
16	0.008	0.0992	0.8928	0	0	1	1	3
17	0.008	0.1984	0.7936	0	0	1	1	3
18	0.008	0.2976	0.6944	0	0	1	1	3
19	0.008	0.3968	0.5952	0	0	1	1	3
20	0.008	0.496	0.496	0	0	1	1	3
21	0.008	0.5952	0.3968	0	0	1	1	3
22	0.008	0.6944	0.2976	0	0	1	1	3
23	0.008	0.7936	0.1984	0	0	1	1	3
24	0.008	0.8928	0.0992	0	0	1	1	3
25	0.008	0.992	0	0	0	1	1	3

[0219] 表 2 设计组成 (重量%)

[0220]

实施例	Eu	Mg	Ca	Sr	Ba	Si	Al	N
1	0.88056	0	28.799	0	0	20.3393	19.544	30.4372
2	0.51833	0	0	0	58.0887	11.9724	11.5042	17.9163
3	0.56479	0	3.69436	0	50.6371	13.0457	12.5356	19.5225

4	0.62041	0	8.11634	0	41.7178	14.3304	13.77	21.4451
5	0.68818	0	13.5044	0	30.8499	15.8958	15.2742	23.7876
6	0.77257	0	20.2139	0	17.3165	17.8451	17.1473	26.7047
7	0.82304	0	24.2261	0	9.2238	19.0107	18.2673	28.449
8	0.85147	0	25.063	6.08788	0	19.6674	18.8984	29.4318
9	0.82425	0	21.5659	11.7864	0	19.0386	18.2941	28.4907
10	0.79871	0	18.2855	17.1319	0	18.4487	17.7273	27.608
11	0.7747	0	15.2022	22.156	0	17.8943	17.1945	26.7783
12	0.7521	0	12.2989	26.887	0	17.3722	16.6929	25.997
13	0.73078	0	9.56019	31.3497	0	16.8797	16.2196	25.26
14	0.69157	0	4.52361	39.5568	0	15.974	15.3494	23.9047
15	0.65635	0	0	46.928	0	15.1605	14.5677	22.6874
16	0.89065	1.76643	26.2163	0	0	20.5725	19.768	30.7862
17	0.90098	3.57383	23.5736	0	0	20.8111	19.9973	31.1432
18	0.91155	5.42365	20.869	0	0	21.0553	20.2319	31.5086
19	0.92238	7.3174	18.1001	0	0	213052	20.4722	31.8828
20	0.93346	9.25666	15.2646	0	0	21.5612	20.7181	32.2659
21	0.94481	11.2431	12.3602	0	0	21.8235	20.9701	32.6583
22	0.95645	13.2784	9.3843	0	0	22.0922	21.2283	33.0604
23	0.96837	15.3645	6.33418	0	0	22.3676	21.4929	33.4725
24	0.98059	17.5033	3.20707	0	0	22.6499	21.7642	33.895
25	0.99313	19.6967	0	0	0	22.9394	22.0425	34.3283

[0221] 表 3 混合组成 (重量%)

[0222]

实施例	EuN	Mg ₃ N ₂	Ca ₃ N ₂	Sr ₃ N ₂	Ba ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	AlN
1	0.96147	0	35.4993	0	0	33.8578	29.6814

2	0.56601	0	0	0	62.0287	19.932	17.4733
3	0.61675	0	4.55431	0	54.0709	21.7185	19.0395
4	0.67747	0	10.0054	0	44.546	23.8569	20.9142
5	0.75146	0	16.6472	0	32.9406	26.4624	23.1982
6	0.84359	0	24.9176	0	18.4896	29.7068	26.0424
7	0.89868	0	29.863	0	9.84853	31.6467	27.7431
8	0.92972	0	30.8943	6.73497		32.7397	28.7012
9	0.9	0	26.5838	13.0394	0	31.6931	27.7837
10	0.87212	0	22.5403	18.9531	0	30.7114	26.9231
11	0.84592	0	18.7397	24.5116	0	29.7886	26.1142
12	0.82124	0	15.1609	29.7457	0	28.9197	25.3524
13	0.79797	0	11.785	34.6832	0	28.1	24.6339
14	0.75516	0	5.57638	43.7635	0	26.5926	23.3124
15	0.71671	0	0	51.9191	0	25.2387	22.1255
16	0.97249	2.44443	32.3156	0	0	34.2459	30.0216
17	0.98377	4.94555	29.058	0	0	34.6429	30.3697
18	0.99531	7.50535	25.724	0	0	35.0493	30.726
19	1.00712	10.1259	22.3109	0	0	35.4654	31.0907
20	1.01922	12.8095	18.8158	0	0	35.8914	31.4642
21	1.03161	15.5582	15.2356	0	0	36.3278	31.8467
22	1.04431	18.3747	11.5674	0	0	36.7749	32.2387
23	1.05732	21.2613	7.80768	0	0	37.2332	32.6404
24	1.07067	24.2208	3.9531	0	0	37.7031	33.0523

25	1.08435	27.256	0	0	0	38.1849	33.4748
----	---------	--------	---	---	---	---------	---------

[0223] 表 4-1X- 射线衍射结果 (No. 1)

[0224]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
1	2	0	0	18.088	4.90033	1129	360
2	1	1	0	18.109	4.89464	3960	1242
3	2	0	0	18.133	4.90033	569	178
4	1	1	0	18.154	4.89464	1993	614
5	1	1	1	25.288	3.51896	3917	5137
6	1	1	1	25.352	3.51896	1962	2539
7	3	1	0	31.61	2.82811	72213	68028
8	0	2	0	31.648	2.82483	38700	36445
9	3	1	0	31.691	2.82811	35723	33624
10	0	2	0	31.729	2.82483	19158	18014
11	0	0	2	35.431	2.53137	75596	78817
12	0	0	2	35.522	2.53137	37579	39097
13	3	1	1	36.357	2.469	100000	101156
14	0	2	1	36.391	2.46682	56283	56923
15	3	1	1	36.451	2.469	49334	49816
16	0	2	1	36.484	2.46682	27873	28187
17	4	0	0	36.647	2.45017	15089	15187
18	2	2	0	36.691	2.44732	11430	11483
19	4	0	0	36.741	2.45017	7481	7507
20	2	2	0	36.785	2.44732	5661	5676
21	2	0	2	40.058	2.24902	5403	5599
22	1	1	2	40.068	2.24847	76	79
23	2	0	2	40.162	2.24902	2678	2767
24	1	1	2	40.172	2.24847	38	39
25	2	2	1	40.924	2.20339	14316	13616

[0225] 表 4-1(续)X- 射线衍射结果 (No. 1)

[0226]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
26	2	2	1	41.031	2.20339	7123	6730
27	3	1	2	48.207	1.88616	21363	21434
28	0	2	2	48.233	1.88519	19002	19072
29	3	1	2	48.334	1.88616	10584	10591
30	0	2	2	48.361	1.88519	9407	9424
31	5	1	0	49.159	1.85184	2572	2513
32	4	2	0	49.185	1.85092	4906	4795
33	1	3	0	49.228	1.84939	253	239
34	5	1	0	49.289	1.85184	1346	1242
35	4	2	0	49.315	1.85092	2565	2369
36	1	3	0	49.359	1.84939	130	118
37	4	0	2	51.892	1.76054	6201	6580
38	2	2	2	51.926	1.75948	6187	6564
39	4	0	2	51.031	1.76054	3075	3251
40	2	2	2	52.064	1.75948	3078	3243
41	5	1	1	52.579	1.73915	2042	2153
42	4	2	1	52.604	1.73839	188	199
43	1	3	1	52.645	1.73712	282	298
44	5	1	1	52.72	1.73915	1002	1064
45	4	2	1	52.745	1.73839	92	98
46	1	3	1	52.786	1.73712	139	147
47	6	0	0	56.272	1.63344	17721	17283
48	3	3	0	56.344	1.63155	33576	32772
49	6	0	0	56.425	1.63344	8757	8541
50	3	3	0	56.496	1.63155	16569	16195

[0227] 表 4-2X- 射线衍射结果 (No. 2)

[0228]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
51	1	1	3	57.738	1.59541	771	461
52	1	1	3	57.895	1.59541	447	228
53	3	3	1	59.475	1.5529	987	445
54	3	3	1	59.638	1.5529	504	220
55	5	1	2	62.045	1.4946	421	460
56	4	2	2	62.068	1.49412	3824	4174
57	1	3	2	62.105	1.49331	518	571
58	5	1	2	62.217	1.4946	209	227
59	4	2	2	62.239	1.49412	1886	2063
60	1	3	2	62.276	1.49331	257	282
61	3	1	3	64.218	1.44918	25890	27958
62	0	2	3	64.239	1.44874	19133	20597
63	3	1	3	64.396	1.44918	12851	13816
64	0	2	3	64.418	1.44874	9441	10178
65	6	2	0	66.013	1.41406	6643	6534
66	0	4	0	66.099	1.41242	2793	2737
67	6	2	0	66.198	1.41406	3327	3229
68	0	4	0	66.284	1.41242	1385	1353
69	2	2	3	67.344	1.3893	3814	3509
70	2	2	3	67.534	1.3893	1869	1735
71	6	0	2	68.281	1.3725	18466	17968
72	3	3	2	68.345	1.37138	27397	26670
73	6	0	2	68.474	1.3725	9086	8881
74	3	3	2	68.538	1.37138	13419	13182
75	6	2	1	68.885	1.36193	22014	21698

[0229] 表 4-2(续) X-射线衍射结果 (No. 2)

[0230]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	K	l	度	A	任意单位	任意单位
76	0	4	1	68.97	1.36046	11088	10930
77	7	1	0	69.056	1.35899	827	815
78	6	2	1	69.081	1.36193	10883	10725
79	5	3	0	69.112	1.35802	573	564
80	2	4	0	69.161	1.35717	4360	4307
81	0	4	1	69.166	1.36046	5470	5403
82	7	1	0	69.252	1.35899	409	403
83	5	3	0	69.308	1.35802	283	279
84	2	4	0	69.358	1.35717	2165	2129
85	7	1	1	71.871	1.31252	263	170
86	5	3	1	71.926	1.31165	684	445
87	2	4	1	71.974	1.31088	810	520
88	7	1	1	72.077	1.31252	132	84
89	5	3	1	72.133	1.31165	345	220
90	2	4	1	72.181	1.31088	399	257
91	0	0	4	74.975	1.26568	3881	3841
92	0	0	4	75.194	1.26568	1960	1899
93	5	1	3	76.274	1.24734	1812	1659
94	4	2	3	76.294	1.24705	865	798
95	1	3	3	76.328	1.24659	516	478
96	5	1	3	76.497	1.24734	826	820
97	4	2	3	76.518	1.24705	403	395
98	1	3	3	76.552	1.24659	241	237
99	6	2	2	77.212	1.2345	6989	7316
100	0	4	2	77.293	1.23341	1114	1179

[0231] 表 4-3X- 射线衍射结果 (No. 3)

[0232]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
101	6	2	2	77.439	1.2345	3384	3619
102	0	4	2	77.521	1.23341	542	583
103	2	0	4	77.888	1.22547	2080	2260
104	1	1	4	77.895	1.22538	237	253
105	8	0	0	77.917	1.22508	32	35
106	4	4	0	78.025	1.22366	144	155
107	2	0	4	78.118	1.22547	1016	1118
108	1	1	4	78.125	1.22538	113	125
109	8	0	0	78.148	1.22508	16	17
110	4	4	0	78.256	1.22366	69	77
111	7	1	2	80.08	1.19735	671	762
112	5	3	2	80.134	1.19668	45	51
113	2	4	2	80.18	1.1961	2092	2383
114	7	1	2	80.32	1.19735	332	377
115	5	3	2	80.373	1.19668	22	25
116	2	4	2	80.42	1.1961	1032	1179
117	4	4	1	80.724	1.18941	1023	1169
118	4	4	1	80.966	1.18941	504	579
119	3	3	3	82.095	1.17299	566	560
120	3	3	3	82.343	1.17299	249	277
121	3	1	4	83.634	1.15527	2395	2418
122	0	2	4	83.654	1.15504	2611	2637
123	3	1	4	83.889	1.15527	1191	1197
124	0	2	4	83.909	1.15504	1309	1306
125	4	0	4	86.47	1.12451	531	492

[0233] 表 4-3(续) X-射线衍射结果 (No. 3)

[0234]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
126	2	2	4	86.496	1.12423	1172	1090
127	8	2	0	86.525	1.12394	278	258
128	7	3	0	86.558	1.12359	934	864
129	1	5	0	86.663	1.1225	737	688
130	4	0	4	86.738	1.12451	262	244
131	2	2	4	86.765	1.12423	585	540
132	8	2	0	86.793	1.12394	139	128
133	7	3	0	86.826	1.12359	467	428
134	1	5	0	86.932	1.1225	367	341
135	8	0	2	88.617	1.10273	102	99
136	4	4	2	88.722	1.10169	1094	1054
137	8	0	2	88.895	1.10273	50	49
138	4	4	2	89.001	1.10169	525	523
139	8	2	1	89.18	1.09723	495	480
140	7	3	1	89.213	1.09691	551	552
141	1	5	1	89.318	1.09588	123	123
142	8	2	1	89.461	1.09723	239	238
143	7	3	1	89.494	1.09691	271	274
144	1	5	1	89.6	1.09588	60	61
145	6	2	3	90.581	1.08386	8698	8736
146	0	4	3	90.66	1.08312	4187	4201
147	6	2	3	90.869	1.08386	4305	4332
148	0	4	3	90.949	1.08312	2067	2083
149	9	1	0	92.171	1.06928	921	787
150	6	4	0	92.269	1.06839	820	696

[0235] 表 4-4X- 射线衍射结果 (No. 4)

[0236]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
151	3	5	0	92.329	1.06786	846	709
152	9	1	0	92.467	1.06928	466	390
153	6	4	0	92.566	1.06839	403	346
154	3	5	0	92.626	1.06786	407	352
155	7	1	3	93.395	1.05845	882	812
156	5	3	3	93.448	1.058	1111	1042
157	2	4	3	93.494	1.05759	575	533
158	7	1	3	93.697	1.05845	439	403
159	5	3	3	93.75	1.058	557	517
160	2	4	3	93.797	1.05759	286	264
161	9	1	1	94.828	1.0462	8091	7983
162	6	4	1	94.928	1.04537	8273	8175
163	5	1	4	94.979	1.04494	392	387
164	3	5	1	94.987	1.04487	8587	8469
165	4	2	4	94.999	1.04477	1156	1143
166	1	3	4	95.032	1.0445	609	602
167	9	1	1	95.139	1.0462	4016	3962
168	6	4	1	92.238	1.04537	4108	4058
169	5	1	4	95.29	1.04494	195	192
170	3	5	1	95.298	1.04487	4269	4204
171	4	2	4	95.31	1.04477	575	567
172	1	3	4	95.344	1.0445	304	299
173	8	2	2	97.156	1.02724	533	515
174	7	3	2	97.189	1.02697	983	946
175	1	5	2	97.296	1.02613	878	840

[0237] 表 4-4(续) X-射线衍射结果 (No. 4)

[0238]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
176	8	2	2	97.479	1.02724	264	256
177	7	3	2	97.513	1.02697	482	470
178	1	5	2	97.62	1.02613	426	417
179	6	0	4	100.691	1.00049	5749	5826
180	3	3	4	100.751	1.00005	7565	7696
181	6	0	4	101.035	1.00049	2904	2897
182	3	3	4	101.096	1.00005	3864	3826
183	1	1	5	101.945	0.99155	99	95
184	4	4	3	102.075	0.99064	700	665
185	1	1	5	102.297	0.99155	50	47
186	4	4	3	102.428	0.99064	353	331
187	9	1	2	102.889	0.98501	2904	2773
188	6	4	2	102.99	0.98431	1613	1539
189	3	5	2	103.051	0.9839	2352	2255
190	9	1	2	103.247	0.98501	1414	1379
191	6	4	2	103.349	0.98431	774	766
192	3	5	2	103.41	0.9839	1122	1122
193	10	0	0	103.617	0.98007	899	903
194	5	5	0	103.786	0.97893	803	806
195	10	0	0	103.979	0.98007	451	449
196	5	5	0	104.15	0.97893	411	401
197	5	5	1	106.535	0.96113	323	378
198	5	5	1	106.917	0.96113	183	188
199	3	1	5	107.807	0.95329	6210	6468
200	0	2	5	107.827	0.95316	3757	3932

[0239] 表 4-5X- 射线衍射结果 (No. 5)

[0240]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
201	3	1	5	108.198	0.95329	3120	3223
202	0	2	5	108.219	0.95316	1888	1959
203	6	2	4	109.525	0.94308	3209	2974
204	9	3	0	109.591	0.9427	3570	3280
205	0	4	4	109.609	0.9426	656	602
206	0	6	0	109.779	0.94161	1454	1338
207	6	2	4	109.93	0.94308	1622	1483
208	9	3	0	109.995	0.9427	1792	1636
209	0	4	4	110.014	0.9426	329	300
210	0	6	0	110.185	0.94161	731	667
211	2	2	5	110.828	0.93563	247	223
212	8	2	3	110.859	0.93546	1336	1210
213	7	3	3	110.894	0.93526	103	93
214	1	5	3	111.007	0.93463	519	457
215	2	2	5	111.242	0.93563	119	111
216	8	2	3	111.273	0.93546	647	604
217	7	3	3	111.308	0.93526	49	46
218	1	5	3	111.422	0.93463	246	228
219	9	3	1	112.432	0.92677	457	453
220	7	1	4	112.538	0.9262	96	97
221	10	2	0	112.59	0.92592	528	532
222	5	3	4	112.595	0.9259	832	826
223	0	6	1	112.625	0.92574	381	385
224	2	4	4	112.645	0.92563	174	173
225	8	4	0	112.676	0.92546	1400	1394

[0241] 表 4-5(续) X-射线衍射结果 (No. 5)

峰	指数			2θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
226	2	6	0	112.819	0.92469	115	117
227	9	3	1	112.859	0.92677	222	226
228	7	1	4	112.966	0.9262	47	48
229	10	2	0	113.018	0.92592	261	265
230	5	3	4	113.023	0.9259	405	412
231	0	6	1	113.053	0.92574	188	192
232	2	4	4	113.074	0.92563	86	87
233	8	4	0	113.105	0.92546	688	696
234	2	6	0	113.249	0.92469	56	59
235	10	0	2	114.874	0.91396	1273	1144
236	5	5	2	115.055	0.91303	1086	961
237	10	0	2	115.321	0.91396	627	571
238	10	2	1	115.495	0.91081	149	143
239	5	5	2	115.504	0.91303	501	480
240	8	4	1	115.583	0.91038	71	69
241	2	6	1	115.729	0.90965	825	800
242	10	2	1	115.948	0.91081	76	71
243	8	4	1	116.036	0.91038	36	34
244	2	6	1	116.184	0.90965	418	400
245	9	1	3	117.036	0.90323	3785	3707
246	6	4	3	117.147	0.9027	6351	6249
247	3	5	3	117.214	0.90238	8809	8688
248	9	1	3	117.503	0.90323	1876	1854
249	6	4	3	117.615	0.9027	3153	3125
250	3	5	3	117.682	0.90238	4393	4345

[0242]

[0243] 表 4-6X- 射线衍射结果 (No. 6)

[0244]

峰	指数			2 θ	间距	观察到的强度	计算出的强度
No.	h	k	l	度	A	任意单位	任意单位
251	5	1	5	120.23	0.88842	190	173
252	4	2	5	120.253	0.88831	1117	1030
253	1	3	5	120.291	0.88814	215	197
254	5	1	5	120.727	0.88842	92	87
255	4	2	5	120.751	0.88831	556	516
256	1	3	5	120.789	0.88814	107	99
257	9	3	2	121.365	0.88343	9276	8712
258	0	6	2	121.573	0.88253	3149	2999
259	9	3	2	121.874	0.88343	4581	4365
260	0	6	2	122.085	0.88253	1548	1503
261	8	0	4	122.102	0.88027	825	792
262	11	1	0	122.144	0.88009	48	46
263	4	4	4	122.227	0.87974	1161	1113
264	7	5	0	122.331	0.8793	55	53
265	4	6	0	122.416	0.87894	35	34
266	8	0	4	122.619	0.88027	411	397
267	11	1	0	122.661	0.88009	23	23
268	4	4	4	122.745	0.87974	570	558
269	7	5	0	122.85	0.8793	27	26
270	4	6	0	122.937	0.87894	17	17
271	10	2	2	124.703	0.86958	1189	1160
272	8	4	2	124.8	0.86919	1867	1838
273	2	6	2	124.96	0.86856	465	456
274	10	2	2	125.249	0.86958	604	582
275	11	1	1	125.334	0.86709	855	833
276	8	4	2	125.347	0.86919	947	923
277	2	6	2	125.509	0.86856	234	229
278	7	5	1	125.528	0.86633	30	29
279	4	6	1	125.617	0.86599	2025	1984
280	11	1	1	125.888	0.86709	430	418
281	7	5	1	126.084	0.86633	15	15
282	4	6	1	126.174	0.86599	1035	996
283	3	3	5	127.101	0.86033	236	232
284	3	3	5	127.677	0.86033	128	117

[0245] 表 5CaAlSiN₃ 晶体结构的数据

[0246] CaAlSiN₃

[0247] 空间群 (#36)Cmc21

[0248] 晶格常数 (Å)

[0249]

a	b	c
---	---	---

9.8007 (4)	5.6497 (2)	5.0627 (2)
------------	------------	------------

[0250]

	位置	x	y	z
Si/Al	8 (b)	0.1734 (2)	0.1565 (3)	0.0504 (4)
N1	8 (b)	0.2108 (4)	0.1205 (8)	0.3975 (2)
N2	4 (a)	0	0.2453 (7)	0.0000 (10)
Ca	4 (a)	0	0.3144 (3)	0.5283

[0251] SiN₂O

[0252] 空间群 (#36) Cmc21

[0253] 晶格常数 (Å)

[0254]

a	b	c
8.8717	5.4909	4.8504

[0255]

	位置	x	y	z
Si/Al	8 (b)	0.1767	0.1511	0.0515
N	8 (b)	0.2191	0.1228	0.3967
O	4 (a)	0	0.2127	0

[0256] 表 6 激发·发射光谱的峰波长和强度

[0257]

实施例	发射强度 任意单位	发射波长 nm	激发强度 任意单位	激发波长 nm
1	10655	653	10595	449
2	622	600	617	426

3	2358	655	2336	449
4	4492	655	4471	449
5	5985	655	5975	449
6	6525	654	6464	449
7	6796	654	6748	449
8	8457	654	8347	449
9	8384	650	8278	449
10	7591	650	7486	449
11	7368	645	7264	449
12	7924	641	7834	449
13	8019	637	7920	449
14	8174	629	8023	449
15	1554	679	1527	401
16	8843	657	8779	449
17	5644	658	5592	449
18	6189	658	6199	449
19	5332	657	5261	449
20	5152	661	5114	449
21	4204	663	4177	449
22	3719	667	3710	449
23	3800	664	3833	449

24	2090	679	2097	449
25	322	679	326	453

[0258] 比较例 1 :

[0259] 使用实施例 1 中所述原料粉末,为获得不含 M 元素的纯的 CaAlSiN_3 ,称取氮化硅粉末、氮化铝粉末和氮化钙粉末以使得分别为 34.088 重量%、29.883 重量%和 36.029 重量%,以与实施例 1 中相同的方法制备粉末。根据 X-射线衍射的测定,证实所合成的粉末是 CaAlSiN_3 。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时,在 570nm-700nm 范围内没有观察到任何明显的发光峰。

[0260] 实施例 2-7 :

[0261] 制备具有其中部分或全部的 Ca 用 Ba 代替的组成的无机化合物作为实施例 2-7。

[0262] 除表 1、2 和 3 中所示的组成以外,以与实施例 1 中相同的方法制备无机化合物。根据 X-射线衍射的测定,证实所合成粉末是具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时,如图 4 和 5 以及表 6 中所示,证实它们是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。顺便提及的是,由于发光亮度随 Ba 的添加量增加而降低,优选在 Ba 添加量小的范围内的组成。

[0263] 实施例 8-15 :

[0264] 制备具有其中部分或全部的 Ca 用 Sr 代替的组成的无机化合物作为实施例 8-15。

[0265] 除表 1、2 和 3 中所示的组成以外,以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定,证实所合成粉末是具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时,如图 6 和 7(实施例 8-11)、图 8 和 9(实施例 12-15) 以及表 6 中所示,证实它们是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。顺便提及的是,发光亮度随 Sr 的添加量增加而降低,但是与仅仅添加 Ca 相比发光峰的波长移至较短波长一侧。因此,在希望得到于 600nm-650nm 范围内具有峰波长的荧光体的情况下,有效的是用 Sr 替换部分 Ca。

[0266] 实施例 16-25 :

[0267] 制备具有其中部分或全部的 Ca 用 Mg 代替的组成的无机化合物作为实施例 16-25。

[0268] 除表 1、2 和 3 中所示的组成以外,以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定,证实所合成粉末是具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时,如图 10 和 11 以及表 6 中所示,证实它们是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。顺便提及的是,由于发光亮度随 Mg 的添加量增加而降低,优选在 Mg 添加量小的范围内的组成。

[0269] 实施例 26-30 :

[0270] 制备具有其中部分的 N 用 O 代替的组成的无机化合物作为实施例 26-30。在这种情况下,由于 N 和 O 之间的价数不同,简单的替换无法导致总电荷的中性。因此,研究组成: $\text{Ca}_6\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{6+x}\text{O}_x\text{N}_{18-x}$ ($0 < x \leq 3$),它是其中用 Al-O 代替 Si-N 的组成。

[0271] 除表 7 和 8 所示的组成以外, 以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定, 证实所合成粉末是具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时, 如图 12 和 13 中所示, 证实它们是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。顺便提及的是, 由于发光亮度随氧的添加量增加而降低, 优选在氧添加量小的范围内的组成。

[0272] 表 7 设计组成的参数

实施例	M 元素	A 元素	D 元素	E 元素	X 元素	
	Eu	Ca	Si	Al	O	N
	a 值	b 值	c 值	d 值	e 值	
[0273] 26	0.008	0.992	0.916667	1.083333	0.083333	2.919333
27	0.008	0.992	0.833333	1.166667	0.166667	2.836
28	0.008	0.992	0.75	1.25	0.25	2.752667
29	0.008	0.992	0.666667	1.333333	0.333333	2.669333
30	0.008	0.992	0.5	1.5	0.5	2.502667

[0274] 表 8 混合组成 (重量%)

[0275]

实施例	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Ca_3N_2	EuN
26	31.02	30.489	2.05	35.48	0.961
27	28.184	31.297	4.097	35.461	0.96
28	25.352	32.103	6.143	35.442	0.96
29	22.523	32.908	8.186	35.423	0.959
30	16.874	34.517	12.266	35.385	0.958

[0276] 实施例 31-37:

[0277] 使用与实施例 1 中相同的原料粉末, 为得到无机化合物 (表 9 中显示的原料粉末的混合组成和表 10 中的组成参数), 称取氮化硅粉末、氮化铝粉末和氮化钙和氮化铈粉末, 接着通过玛瑙研钵和研杵混合 30 分钟。其后, 用模具通过施加 20MPa 的压力来模压所得到的混合物以形成直径 12mm 和厚度 5mm 的模制品。就此而言, 粉末的称重、混合和成型的相应步骤都在能够维持湿气含量为 1ppm 或更小以及氧含量为 1ppm 或更小的氮气气氛的手套箱中进行。

[0278] 将所述模制品放在氮化硼制成的坩埚中并放在石墨电阻加热型电炉中。如下进行焙烧操作: 首先通过扩散泵将焙烧气氛抽真空, 以每小时 500°C 的速率从室温加热至 800°C, 在 800°C 下通过引入纯度为 99.999 体积% 的氮气而加压至 1MPa, 以每小时 500°C 的速率升高温度至 1800°C 并在 1800°C 下保持 2 小时。

[0279] 焙烧后,作为所得到的烧结块的构成结晶相的识别结果,判断其为 CaAlSiN_3 族结晶相。作为所述粉末用发射具有 365nm 波长的光的灯照射的结果,证实其发射红色光。当用荧光分光光度计测量所述粉末的激发光谱和发射光谱时,如表 11 所示,证实它是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。顺便提及的是,由于这些实施例中的测量采用与其他实施例中所用的不同的设备来进行,仅仅在实施例 31-37 的范围内可以比较其计数值。

[0280] 表 9 原料粉末的混合组成(单位:重量%)

[0281]

	Si_3N_4	AlN	Ca_3N_2	EuN
实施例 31	34.07348	29.870475	35.995571	0.060475
实施例 32	34.059016	29.857795	35.962291	0.120898
实施例 33	34.030124	29.832467	35.895818	0.241591
实施例 34	33.518333	29.383806	34.718285	2.379577
实施例 35	33.185606	29.092121	33.952744	3.769529
实施例 36	32.434351	28.433534	32.224251	6.907864
实施例 37	31.418284	27.542801	29.886478	11.152437

[0282] 表 10 设计组成的参数

[0283]

	a(Eu)	b(Ca)	c(Si)	d(Al)	e(N)
实施例 31	0.0005	0.9995	1	1	3
实施例 32	0.001	0.999	1	1	3
实施例 33	0.002	0.998	1	1	3
实施例 34	0.02	0.98	1	1	3
实施例 35	0.032	0.968	1	1	3
实施例 36	0.06	0.94	1	1	3
实施例 37	0.1	0.9	1	1	3

[0284] 表 11 基于荧光测量的激发和发射光谱的峰波长和强度

	激发光谱		发射光谱	
	峰波长 nm	强度 任意单位	峰波长 nm	强度 任意单位
[0285] 实施例 31	479.6	387.322	609.2	391.066
实施例 32	472.8	374.967	609.2	375.33
实施例 33	480	427.41	612.6	428.854
实施例 34	538	412.605	626.8	411.394
实施例 35	546.4	414.434	629.2	413.009
实施例 36	549.8	181.127	638.8	180.981
实施例 37	549.4	89.023	644.4	92.763

[0286] 实施例 38-56 和 60-76 :

[0287] 制备无机化合物作为实施例 38-56 和 60-76, 该化合物具有其中改变了 $\text{Eu}_a\text{Ca}_b\text{Si}_c\text{Al}_d\text{N}_e$ 组成中的 c、d 和 e 参数的组成。

[0288] 除表 12 和 13 中所示的组成以外, 以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定, 证实所合成的粉末是包含具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物的粉末。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时, 如表 14 中所示, 证实它们是用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。

[0289] 表 12 设计组成的参数

[0290]

实施例	a 值 (Eu)	b 值 (Ca)	c 值 (Si)	d 值 (Al)	e 值 (N)
38	0.002	0.998	1	1	3
39	0.004	0.996	1	1	3
40	0.008	0.992	1	1	3
41	0.01	0.99	1	1	3
42	0.06	0.94	1	1	3
43	0.2	0.8	1	1	3
44	0.0107	0.9893	1	2	3
45	0.0133	0.9867	1	3	3
46	0.016	0.984	1	4	3
47	0.0187	0.9813	1	5	3

48	0.0213	0.9787	1	6	3
49	0.0107	0.9893	2	1	3
50	0.0133	0.9867	2	2	3
51	0.016	0.984	2	3	3
52	0.0187	0.9813	2	4	3
53	0.0213	0.9787	2	5	3
54	0.024	0.976	2	6	3
55	0.0133	0.9867	3	1	3
56	0.016	0.984	4	1	3
60	0.016	0.984	3	2	3
61	0.019	0.981	3	3	3
62	0.013	2.987	1	1	3
63	0.013	1.987	2	1	3
64	0.016	2.984	2	1	3
65	0.016	1.984	3	1	3
66	0.019	2.981	3	1	3
67	0.013	1.987	1	2	3
68	0.016	2.984	1	2	3
69	0.019	2.981	2	2	3
70	0.019	1.981	3	2	3
71	0.021	2.979	3	2	3
72	0.016	1.984	1	3	3
73	0.019	2.981	1	3	3

74	0.019	1.981	2	3	3
75	0.021	2.979	2	3	3
76	0.021	1.979	3	3	3

[0291] 表 13 原料粉末的混合组成 (单位:重量%)

[0292]

实施例	Si ₃ N ₄	AlN	Ca ₃ N ₂	EuN
38	34.01	29.81	35.94	0.24
39	33.925	29.74	35.855	0.48
40	33.765	29.595	35.68	0.96
41	33.685	29.525	35.595	1.195
42	31.785	27.86	33.59	6.77
43	27.45	24.06	29.01	19.485
44	25.99	45.56	27.465	0.985
45	21.125	55.55	22.325	1
46	17.795	62.39	18.805	1.01
47	15.37	67.365	16.245	1.02
48	13.53	71.15	14.295	1.025
49	50.365	22.07	26.61	0.955
50	41.175	36.09	21.755	0.975
51	34.825	45.785	18.4	0.99
52	30.17	52.89	15.94	1
53	26.615	58.32	14.06	1.01
54	23.805	62.6	12.58	1.015
55	60.235	17.6	21.22	0.95

56	66.775	14.635	17.64	0.95
60	51.135	29.88	18.015	0.97
61	44.425	38.94	15.65	0.98
62	19.63	17.205	62.235	0.93
63	39.705	17.4	41.96	0.94
64	32.765	14.36	51.94	0.93
65	49.61	14.495	34.955	0.94
66	42.175	12.325	44.57	0.93
67	20.35	35.675	43.01	0.965
68	16.72	29.315	53.015	0.95
69	28.615	25.08	45.36	0.95
70	43.27	25.285	30.485	0.955
71	37.505	21.915	39.635	0.945
72	17.24	45.34	36.44	0.98
73	14.565	38.295	46.175	0.965
74	29.37	38.615	31.04	0.975
75	25.395	33.39	40.255	0.96
76	38.37	33.63	27.03	0.97

[0293] 表 14 基于荧光测量的激发和发射光谱的峰波长和强度

实施例	激发光谱		发射光谱	
	峰波长 nm	强度 任意单位	峰波长 nm	强度 任意单位
38	449	8461	653	8479
39	449	7782	650	7832
40	449	8470	654	8551
41	449	9725	658	9762
42	449	6171	679	6182
43	449	1279	697	1245
44	449	7616	650	7763
45	449	7796	653	7854
46	449	6635	653	6685
47	449	6106	654	6149
48	449	5857	654	5907
49	333	5168	636	5211
50	332	4271	641	4342
51	330	4004	642	4046
52	335	3903	645	3954
53	335	3638	648	3703
54	337	3776	649	3799
55	316	2314	601	2348
56	407	1782	587	1906
60	412	4304	616	4330
61	409	4080	607	4099
62	467	3130	649	3135
63	322	2461	648	2461
64	449	1961	643	1996
65	316	3003	620	3003
66	319	3714	660	3714
67	449	4534	650	4586
68	467	3072	647	3067
69	449	6422	650	6426
70	449	7785	649	7856
71	449	4195	650	4179
72	449	4102	650	4095
73	461	2696	649	2693
74	449	9023	654	9146
75	450	5117	650	5180
76	322	6538	649	6538

[0294]

[0295] 实施例 77-84 :

[0296] 制备无机化合物作为实施例 77-84, 该化合物具有其中改变了 $\text{Eu}_a\text{Ca}_b\text{D}_c\text{E}_d\text{X}_e$ 组成中的 D、E 和 X 元素的组成。[0297] 除表 15 和 16 中所示的组成以外, 以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定, 证实所合成的粉末是包含具有与 CaAlSiN_3 相同晶体结构的无机化合物的粉末。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时, 如表 17 中所示, 证实它们是用

350nm-600nm 的紫外线或可见光激发的在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体。

[0298] 表 15 设计组成的参数

[0299]

实施例	M 元素	A 元素	D 元素					E 元素			X 元素	
	Eu	Ca	Si	Ge	Ti	Hf	Zr	Al	Y	Sc	N	O
	a 值	b 值	c 值					d 值			e 值	
77	0.008	0.992	1					0.95	0.05		3	
78	0.008	0.992	1					0.9	0.1		3	
79	0.008	0.992	1					0.8	0.2		3	
80	0.008	0.992	0.95	0.05				1			3	
81	0.008	0.992	1					0.97		0.03	3	0.045
82	0.008	0.992	0.97		0.03			1			3	0.06
83	0.008	0.992	0.95			0.05		1			3	0.1
84	0.008	0.992	0.97				0.03	1			3	

[0300] 表 16 原料粉末的混合组成 (单位:重量%)

[0301]

实施例	M 元素	A 元素	D 元素					E 元素		
	EuN	Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	Ge ₃ N ₄	TiO ₂	HfO ₂	ZrN	AlN	YN	Sc ₂ O ₃
77	0.95	34.7	33.1					27.6	3.65	
78	0.9	34	32.4					25.55	7.15	
79	0.9	32.6	31.1					21.8	13.7	
80	0.95	34.95	31.65	3.25				29.2		
81	0.95	35.3	33.65					28.6		1.5
82	0.95	35.25	32.6		1.75			29.45		
83	0.9	33.5	30.35				7.2	28		
84	0.95	35	32.4				2.35	29.3		

[0302] 表 17 基于荧光测量的激发和发射光谱的峰波长和强度

实施例	激发光谱		发射光谱	
	峰波长	强度	峰波长	强度
	nm	任意单位	nm	任意单位
77	449	6223	653	6380
78	449	4449	653	4565
79	449	3828	650	3937
80	449	2022	645	2048
81	449	5143	647	5481
82	450	2478	648	2534
83	449	3246	646	3303
84	449	8021	649	8050

[0304] 实施例 85-92：

[0305] 制备无机化合物作为实施例 85-92，该化合物具有其中改变了 $M_aCa_bSi_cAl_d(N, O)_e$ 组成中的 M 元素的组成。

[0306] 除表 18 和 19 中所示的组成以外，以与实施例 1 中相同的方法制备荧光体。根据 X-射线衍射的测定，证实所合成的粉末是包含具有与 $CaAlSiN_3$ 相同晶体结构的无机化合物的粉末。当测量该合成的无机化合物的激发和发射光谱时，如表 20 中所示，证实除了实施例 89 的荧光体以外它们是在 570nm-700nm 范围内具有发光峰的红色荧光体，其用 350nm-600nm 的紫外线或可见光激发。在实施例 89 中，观察到具有 550nm 峰波长的发射。

[0307]

表 18 设计组成的参数

实施例	M 元素										A 元素	D 元素	E 元素	X 元素		
	Mn	Ce	Sm	Eu	Tb	Dy	Er	Yb	Ca	Si				Al	N	O
	a 值													c 值	d 值	e 值
85	0.0027										0.9973	1	1	3	0.0027	
86		0.0027									0.9973	1	1	3	0.0054	
87			0.0027								0.9973	1	1	3	0.0041	
88				0.0027							0.9973	1	1	3	0.0041	
89					0.0027						0.9973	1	1	3	0.0047	
90							0.0027				0.9973	1	1	3	0.0041	
91									0.0027		0.9973	1	1	3	0.0041	
92										0.0027	0.9973	1	1	3	0.0041	

[0308]

表 19 原料粉末的混合组成(单位:重量%)

实施例	M 元素								A 元素	D 元素	E 元素
	MnCO ₃	CeO ₂	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Dy ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃			
85	0.22								Ca ₃ N ₂	Si ₃ N ₄	AlN
86		0.33							35.95	33.97	29.78
87			0.34						35.91	33.97	29.78
88				0.341					35.91	33.97	29.78
89					0.36				35.9	33.96	29.77
90						0.36			35.9	33.97	29.78
91							0.37		35.9	33.96	29.77
92								0.38	35.89	33.96	29.77

[0309] 表 20 基于荧光测量的激发和发射光谱的峰波长和强度

实施例	激发光谱		发射光谱	
	峰波长	强度	峰波长	强度
	nm	任意单位	nm	任意单位
85	449	1629	631	1703
86	466	2453	616	2592
87	310	3344	651	3344
88	449	6933	641	7032
89	255	2550	550	2550
90	248	7459	580	7509
91	449	1572	631	1630
92	448	821	640	833

[0310] 实施例 101

[0312] 作为原料粉末,使用 Eu_2O_3 粉末、由相对于氮和氧总摩尔数的氧摩尔数来表示的氧含量为 9mol% 的 Ca_3N_2 粉末、如上所述的氧含量为 2mol% 的 Si_3N_4 粉末和如上所述的氧含量为 2mol% 的 AlN 粉末。称取相应粉末以使得金属元素组成比例(摩尔比例)为 $\text{Eu} : \text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} = 0.008 : 0.992 : 1 : 1$, 以及将其混合得到原料混合粉末。在原料混合粉末中,由相对于氮和氧总摩尔数的氧摩尔数来表示的氧含量为 5mol%。就此而言,所述 Ca_3N_2 粉末是使用仅包含所需氧浓度的待焙烧材料通过容许氧存在而得到的粉末,所述 Si_3N_4 粉末是使用仅包含所需氧浓度的待焙烧材料通过容许氧存在而得到的粉末,所述 AlN 粉末是使用仅包含所需氧浓度的待焙烧材料通过容许氧存在而得到的粉末。

[0313] 将原料混合粉末在没有压缩下放在氮化硼制成的坩埚中以使得堆积密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$, 以及用电炉在氧浓度 10ppm 或更小的非常纯的氮气氛围中于 1.1atm 氮气压力下在 1600°C 焙烧 10 小时。此时,焙烧时原料中氧的存在比例从各原料中的氧浓度和各原料的混合比例来计算是 5mol%。

[0314] 作为通过粉末 X-射线衍射法对所得荧光体中形成的结晶相的识别结果,证实形成 CaAlSiN_3 族结晶相。当使用荧光分光光度计测定该荧光体以 465nm 波长激发下的荧光性能时,在将市场上可购得的用 Ce 活化的钇铝石榴石基荧光体的峰强度视为 100 的情况下,所得到的荧光体显示的峰强度为 128,表明高的发射强度,以及观察到具有 652nm 峰波长的红色光。此外,将 20mg 所得荧光体试样装入锡胶囊中,然后将其放在镍篮中。随后,当使用 LECO 制造的 TC-436 型氧和氮分析仪来分析该粉末试样中的氧和氮浓度时,在氮和氧的总数中,包含 94mol% 氮和 6mol% 氧。

[0315] 实施例 102

[0316] 除了用 EuF_3 而不是 Eu_2O_3 以外,以与实施例 101 中相同的方法得到荧光体粉末。在原料混合粉末中,由相对于氮和氧总摩尔数的氧摩尔数来表示的氧含量为 5mol%。此外,焙烧时原料中氧的存在比例从各原料中的氧浓度和各原料的混合比例来计算是 5mol%。

[0317] 作为通过粉末 X-射线衍射法对所得荧光体中形成的结晶相的识别结果,证实形成 CaAlSiN_3 族结晶相。当使用荧光分光光度计测定该荧光体以 465nm 波长激发下的荧光性能时,在将市场上可购得的用 Ce 活化的钇铝石榴石基荧光体的峰强度视为 100 的情况下,

所得到的荧光体显示的峰强度为 114, 表明高的发射强度, 以及观察到具有 650nm 峰波长的红色光。此外, 将 20mg 该荧光体试样装入锡胶囊中, 然后将其放在镍篮中。随后, 当使用 LECO 制造的 TC-436 型氧和氮分析仪来分析该粉末试样中的氧和氮浓度时, 在氮和氧的总数中, 包含 95mol% 氮和 5mol% 氧。

[0318] 实施例 103

[0319] 除了用 EuN 而不是 Eu_2O_3 以及将焙烧时间改为 2 小时以外, 以与实施例 101 中相同的方法得到荧光体粉末。在原料混合粉末中, 由相对于氮和氧总摩尔数的氧摩尔数来表示的氧含量为 5mol%。此外, 焙烧时原料中氧的存在比例从各原料中的氧浓度和各原料的混合比例来计算是 5mol%。

[0320] 作为通过粉末 X-射线衍射法对所得荧光体中形成的结晶相的识别结果, 证实形成 CaAlSiN_3 族结晶相。当使用荧光分光光度计测定该荧光体以 465nm 波长激发下的荧光性能时, 在将市场上可购得的用 Ce 活化的钇铝石榴石基荧光体的峰强度视为 100 的情况下, 所得到的荧光体显示的峰强度为 112, 表明高的发射强度, 以及观察到具有 649nm 峰波长的红色光。此外, 将 20mg 所得荧光体试样装入锡胶囊中, 然后将其放在镍篮中。随后, 当使用 LECO 制造的 TC-436 型氧和氮分析仪来分析该粉末试样中的氧和氮浓度时, 在氮和氧的总数中, 包含 95mol% 氮和 5mol% 氧。

[0321] 实施例 104

[0322] 除了用 EuN 而不是 Eu_2O_3 、将氮气压力改为 10atm 以及将焙烧时间改为 2 小时以外, 以与实施例 101 中相同的方法得到荧光体粉末。在原料混合粉末中, 由相对于氮和氧总摩尔数的氧摩尔数来表示的氧含量为 5mol%。此外, 焙烧时原料中氧的存在比例从各原料中的氧浓度和各原料的混合比例来计算是 5mol%。

[0323] 作为通过粉末 X-射线衍射法对所得荧光体中形成的结晶相的识别结果, 证实形成 CaAlSiN_3 族结晶相。当使用荧光分光光度计测定该荧光体以 465nm 波长激发下的荧光性能时, 在将市场上可购得的用 Ce 活化的钇铝石榴石基荧光体的峰强度视为 100 的情况下, 所得到的荧光体显示的峰强度为 109, 表明高的发射强度, 以及观察到具有 650nm 峰波长的红色光。此外, 将 20mg 该荧光体试样装入锡胶囊中, 然后将其放在镍篮中。随后, 当使用 LECO 制造的 TC-436 型氧和氮分析仪来分析该粉末试样中的氧和氮浓度时, 在氮和氧的总数中, 包含 95mol% 氮和 5mol% 氧。

[0324] 实施例 101-104 的结果概括于表 A 中。

[0325]

表 A

	原料混合比例(摩尔比)				焙烧条件						Eu 原料		荧光性能 (465nm 激发)	
	Eu	Ca	Al	Si	堆积密度 [g/cm ³]	温度 [°C]	时间 [h]	压力 [atm]	原料中氧存 在比 [mol%]	Eu 料	峰强度 [相对 值]	峰长 [nm]		
实施例 101	0.008	0.992	1	1	0.35	1600	10	1.1	5	Eu ₂ O ₃	128	652		
实施例 102	0.008	0.992	1	1	0.35	1600	10	1.1	5	EuF ₃	114	650		
实施例 103	0.008	0.992	1	1	0.35	1600	2	1.1	5	EuN	112	649		

[0326] 以下将说明使用包含本发明氮化物的荧光体的照明装置。图 14 显示作为照明装置的白光 LED 的结构示意图。采用 450nm 的蓝光 LED 2 作为发光元件,将本发明实施例 1

的荧光体和具有组成 $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{1.125}\text{N}_{14.875}$ 的 Ca- α 塞隆:Eu 黄色荧光体分散在树脂层中以形成用所得到的树脂层覆盖所述蓝光 LED 2 的结构。当使电流通过导电端子时, LED 2 发出 450nm 的光以及用该光使所述黄色荧光体和红色荧光体激发而发射黄色和红色光,由此将 LED 的光与该黄色和红色光混合以用作发射灯色 (lamp-colored) 光的照明装置。

[0327] 可以展示通过与上述组合不同的组合设计而制成的照明装置。首先,采用 380nm 的紫外 LED 作为发光元件,将本发明实施例 1 的荧光体,蓝色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$) 和绿色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$) 分散在树脂层中以形成用所得到的树脂层覆盖所述紫外 LED 的结构。当使电流通过导电端子时,该 LED 发出 380nm 的光以及用该光使所述红色荧光体、绿色荧光体和蓝色荧光体激发而发射红色、绿色和蓝色光,由此将这些光混合以用作发射白色光的照明装置。

[0328] 可以展示通过与上述组合不同的组合设计而制成的照明装置。首先,采用 450nm 的蓝色 LED 作为发光元件,将本发明实施例 1 的荧光体和绿色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu},\text{Mn}$) 分散在树脂层中以形成用所得到的树脂层覆盖所述蓝色 LED 的结构。当使电流通过导电端子时,该 LED 发出 450nm 的光以及用该光使所述红色荧光体和绿色荧光体激发而发射红色和绿色光,由此将 LED 的蓝色光与该绿色和红色光混合以用作发射白色光的照明装置。

[0329] 以下将说明使用本发明荧光体的图像显示装置的设计实例。图 15 是作为图像显示装置的等离子显示板的原理示意图。分别在单元 11、12 和 13 的内表面上施加本发明实施例 1 的红色荧光体、绿色荧光体 ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$) 和蓝色荧光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)。当使电流通过电极 14、15、16 和 17 时,通过 Xe 放电在所述单元中产生真空紫外线,由此激发所述荧光体以发射红色、绿色和蓝色可见光。经过保护层 20、介电层 19 和玻璃基底 22 从外侧观察到所述光线,由此该装置可用作图像显示器。

[0330] 虽然已经详细地以及参照其具体实施方式描述了本发明,对于本领域技术人员显而易见的是在不背离本发明精神和范围的情况下可以进行多种变化和改动。

[0331] 本申请基于 2003 年 11 月 26 日提交的日本专利申请 No. 2003-394855、2004 年 2 月 18 日提交的日本专利申请 No. 2004-41503、2004 年 5 月 25 日提交的日本专利申请 No. 2004-154548 和 2004 年 5 月 28 日提交的日本专利申请 No. 2004-159306,其内容通过引用并入本文。

[0332] 工业实用性

[0333] 本发明的氮化物荧光体显示在与常规塞隆和氧氮化物荧光体相比长的波长下发光,以及作为红色荧光体是优异的。此外,由于当所述荧光体暴露于激发源下时其亮度降低小,它是适合用于 VFD、FED、PDP、CRT、白光 LED 等的氮化物荧光体。今后,预期该荧光体可广泛用于多种显示装置的材料设计中以及因此有助于工业发展。

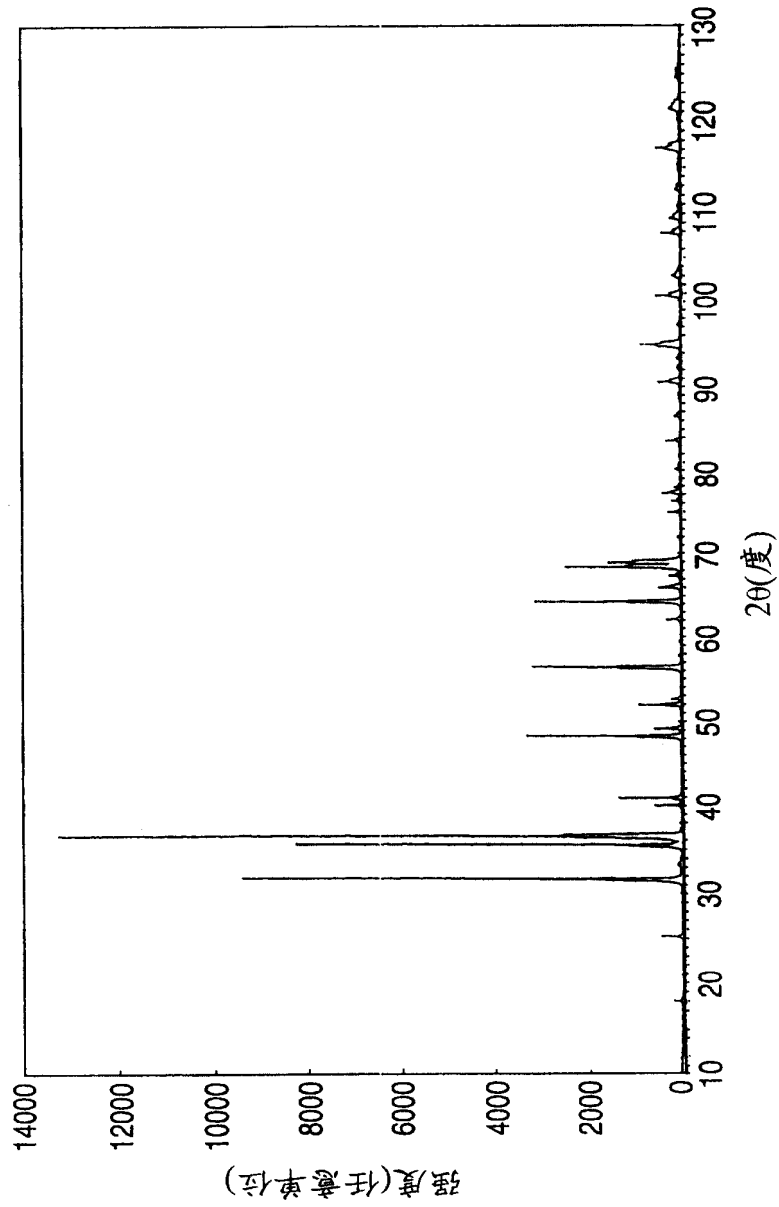


图 1-1

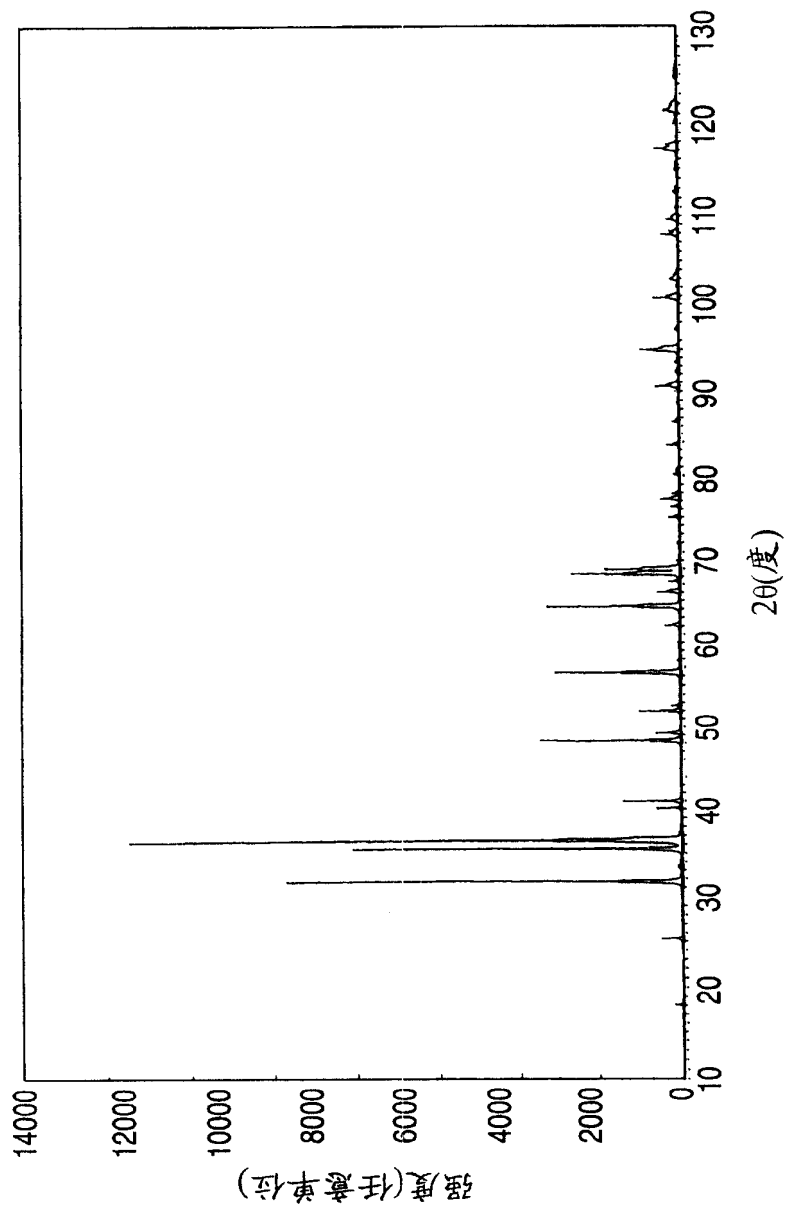


图 1-2

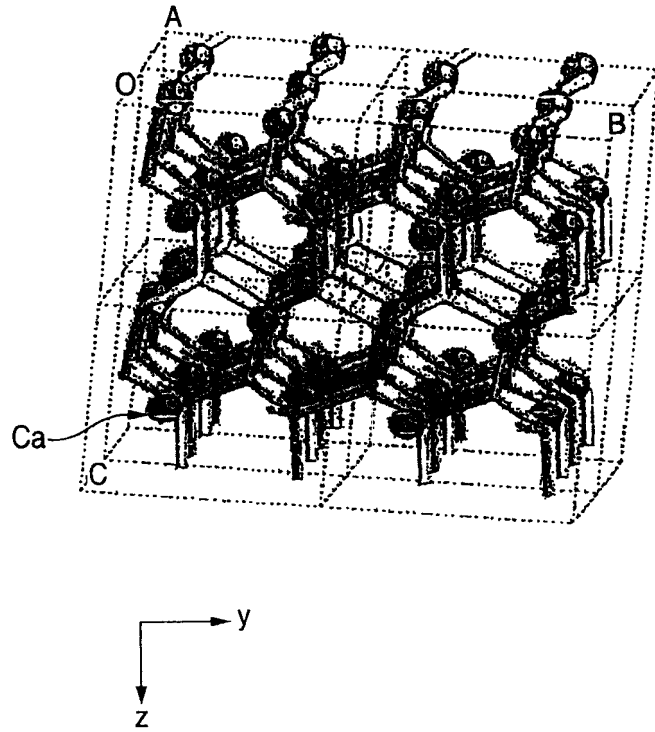


图 2

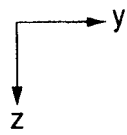
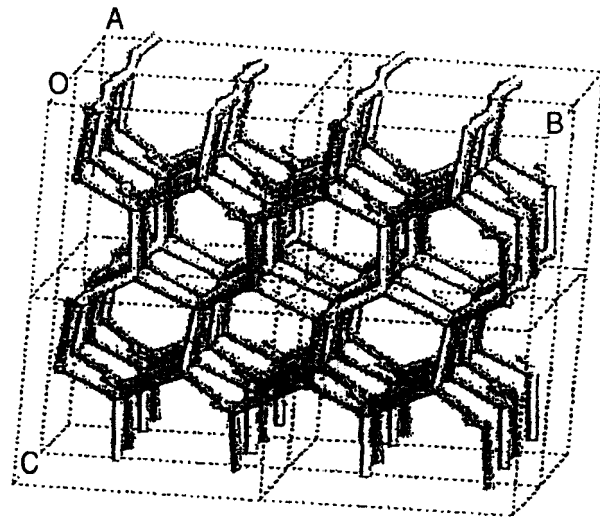


图 3

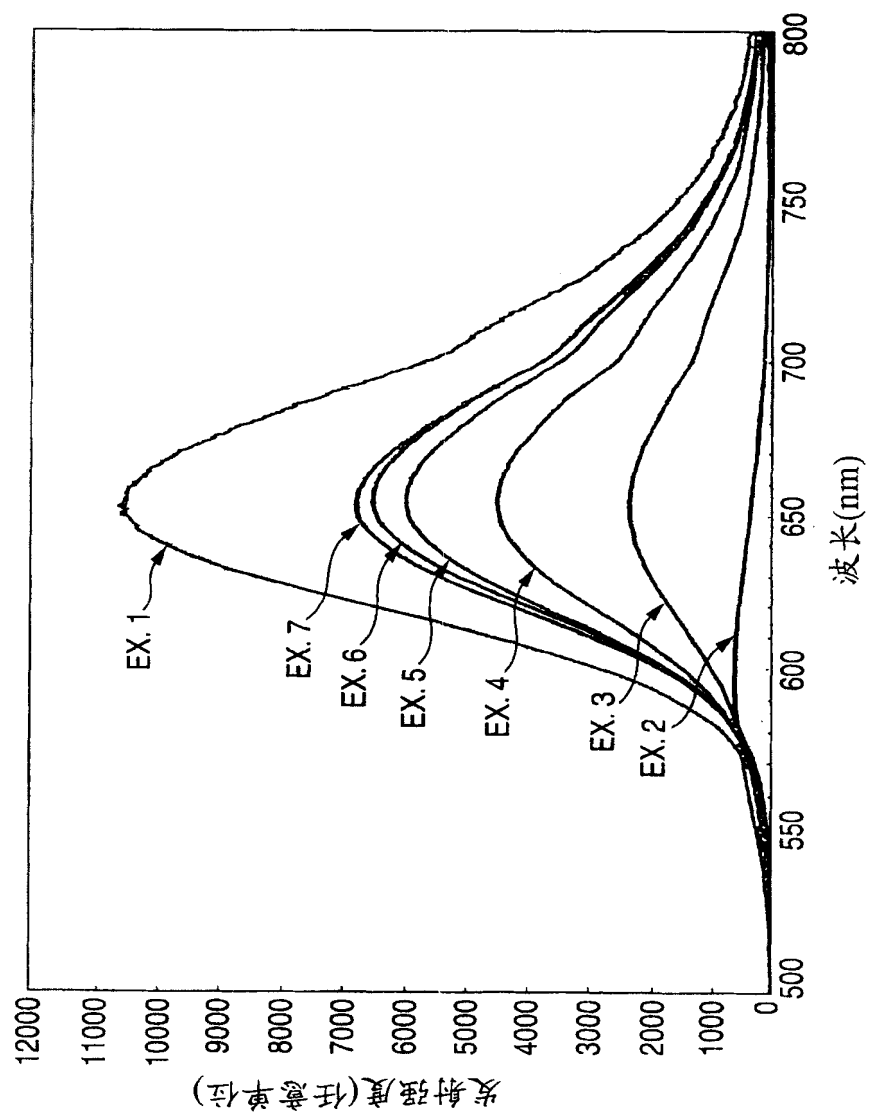


图 4

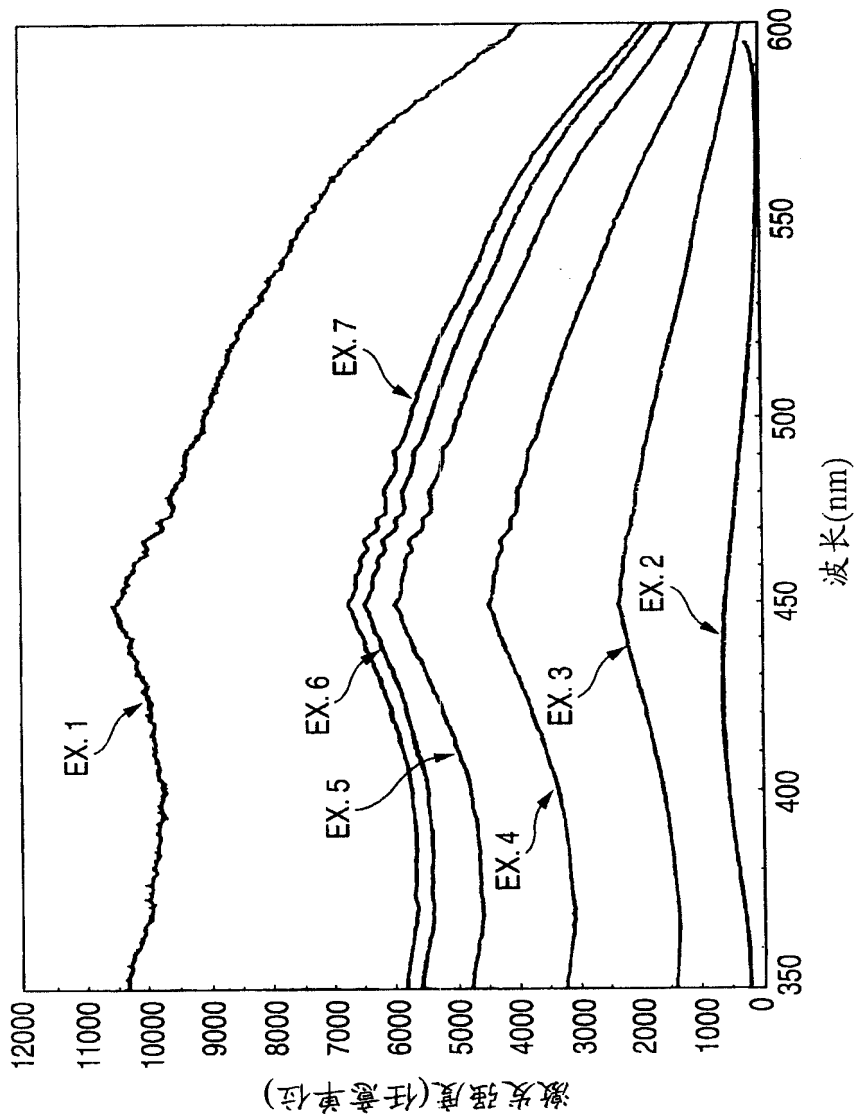


图 5

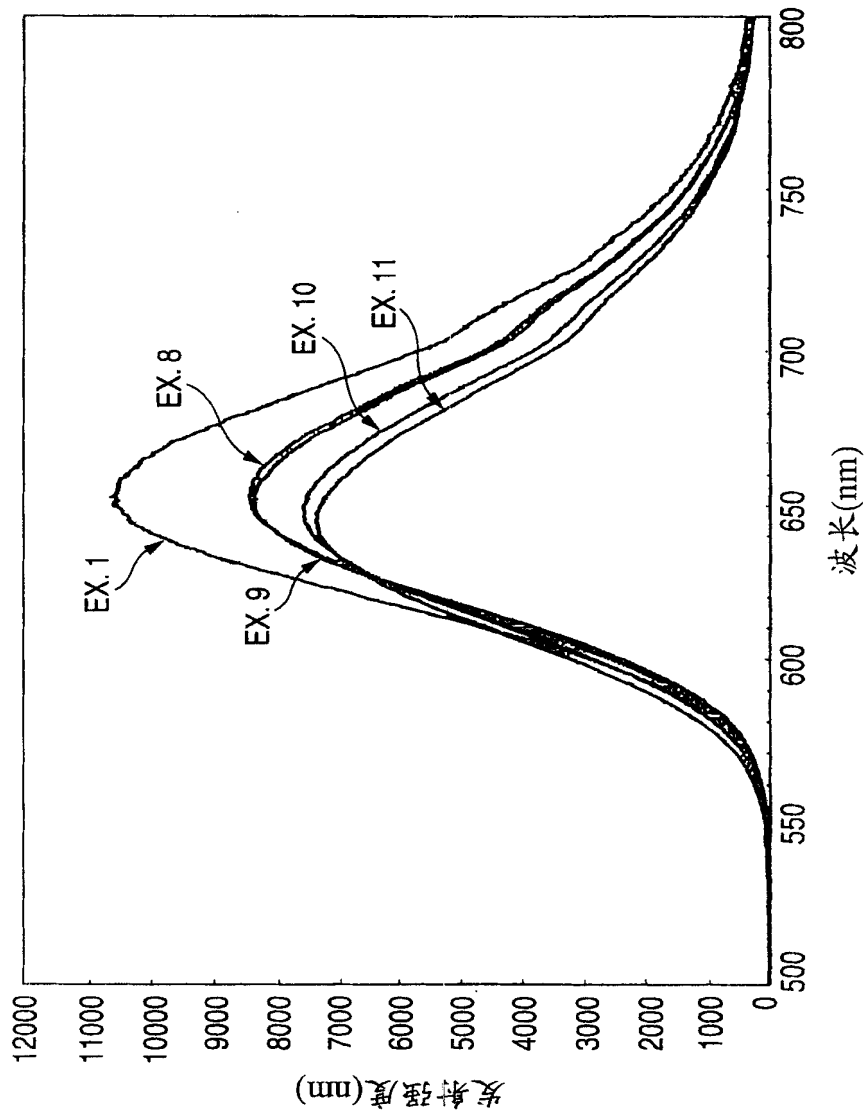


图 6

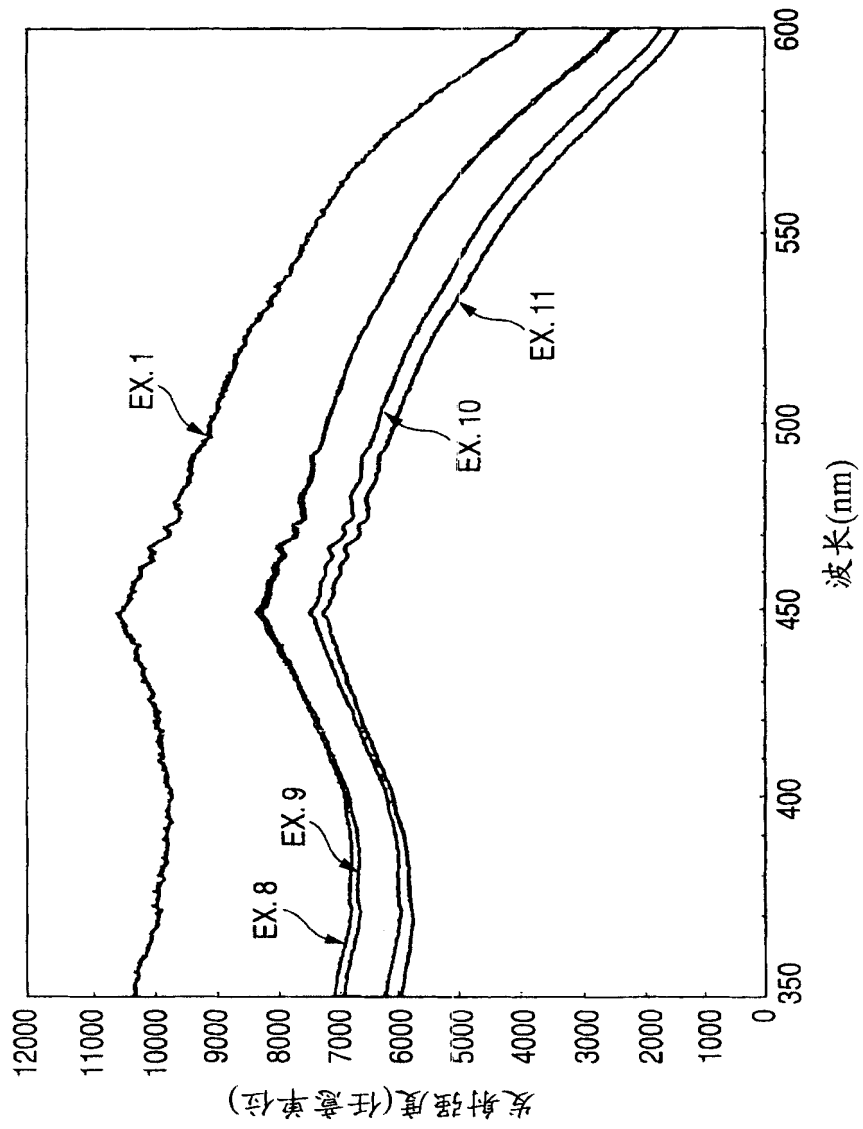


图 7

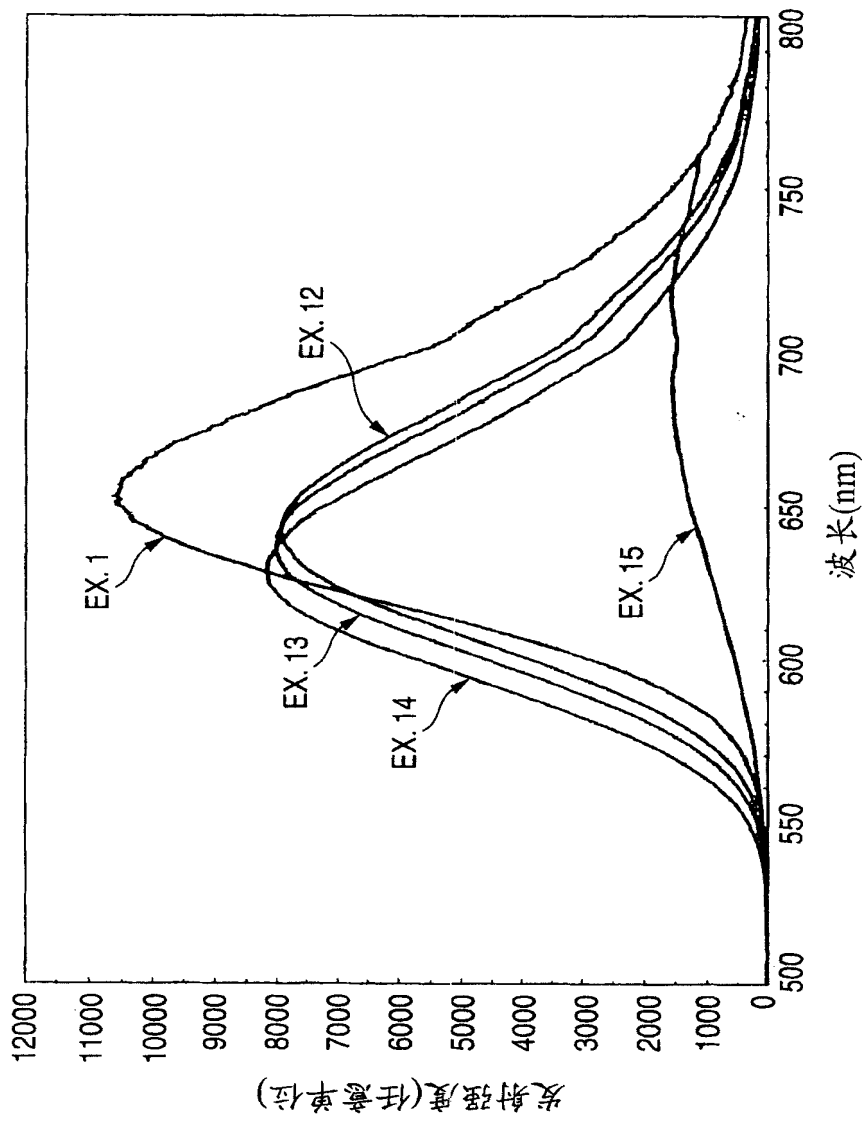


图 8

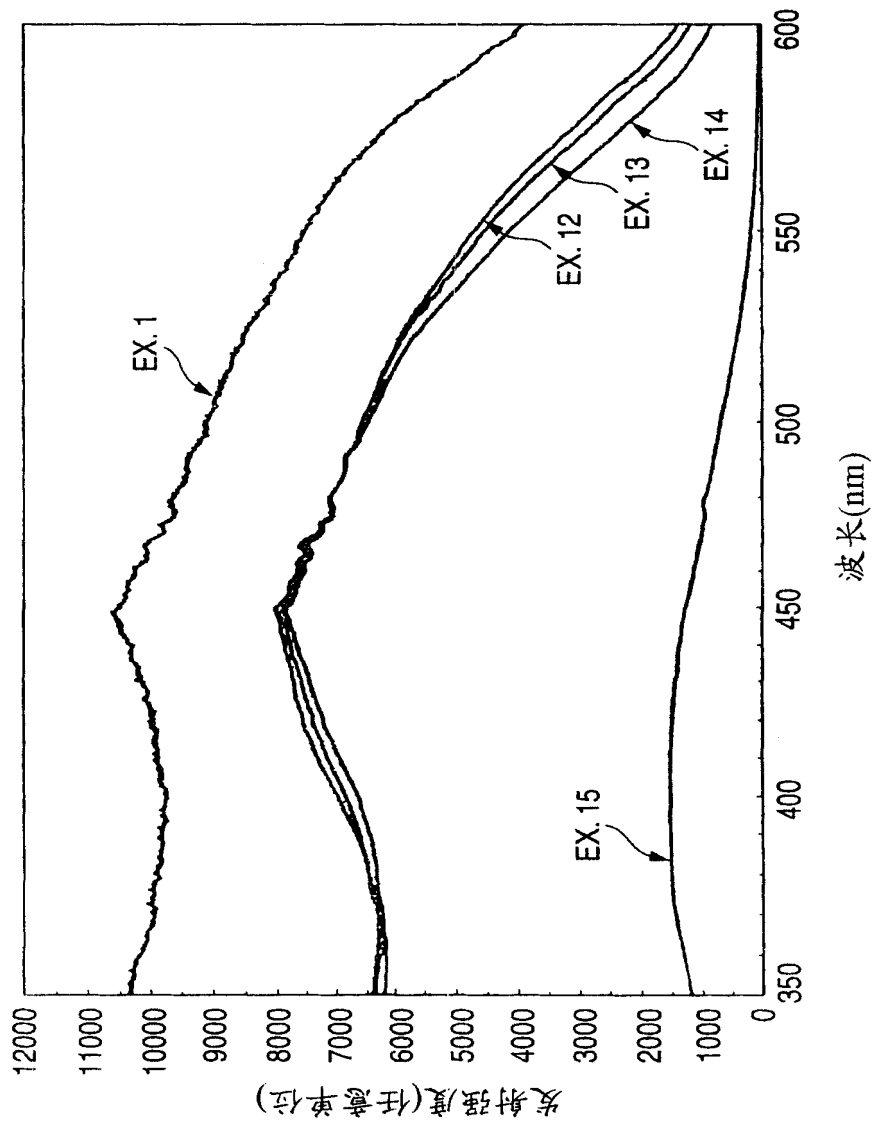


图 9

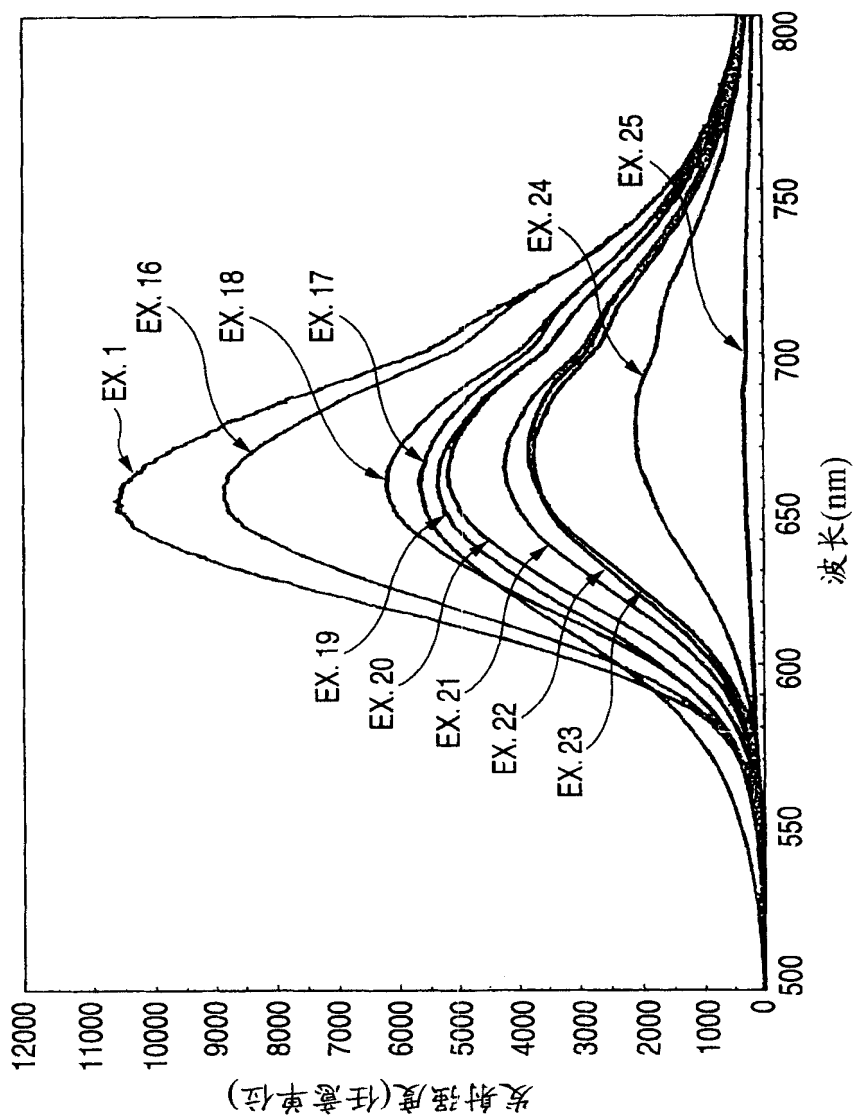


图 10

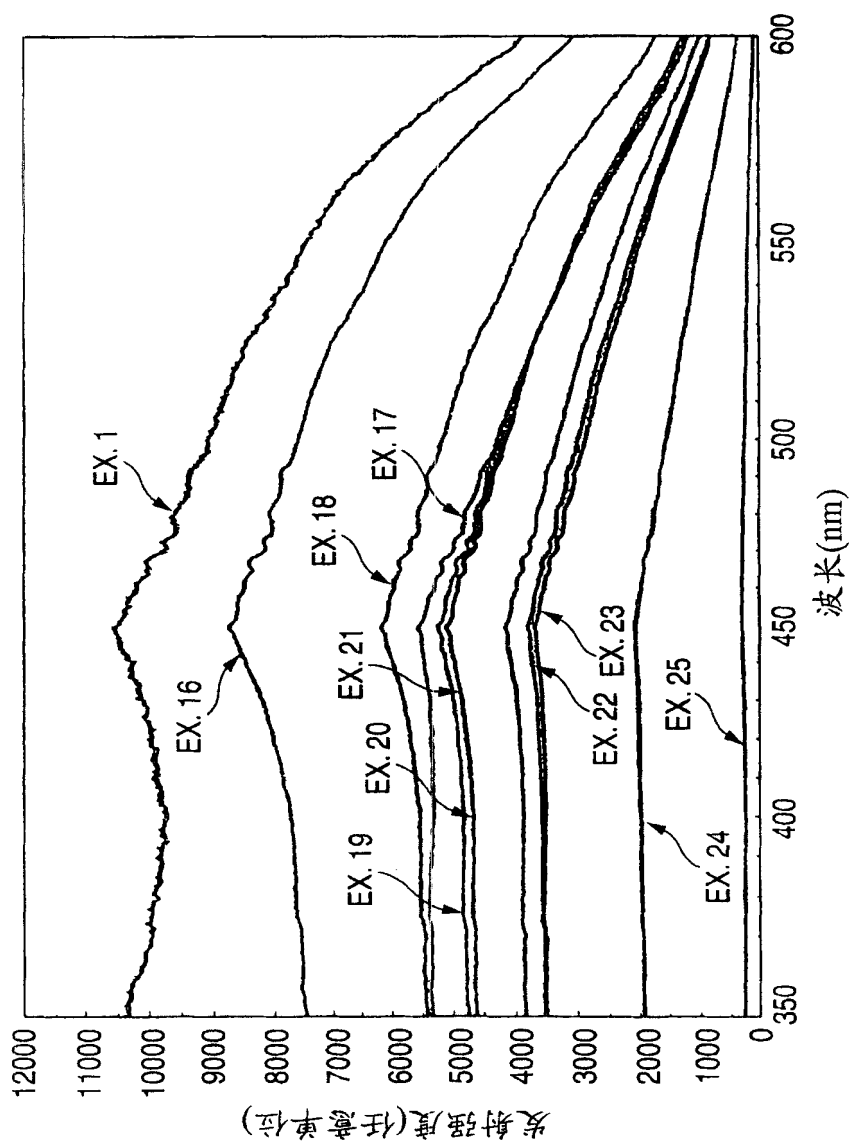


图 11

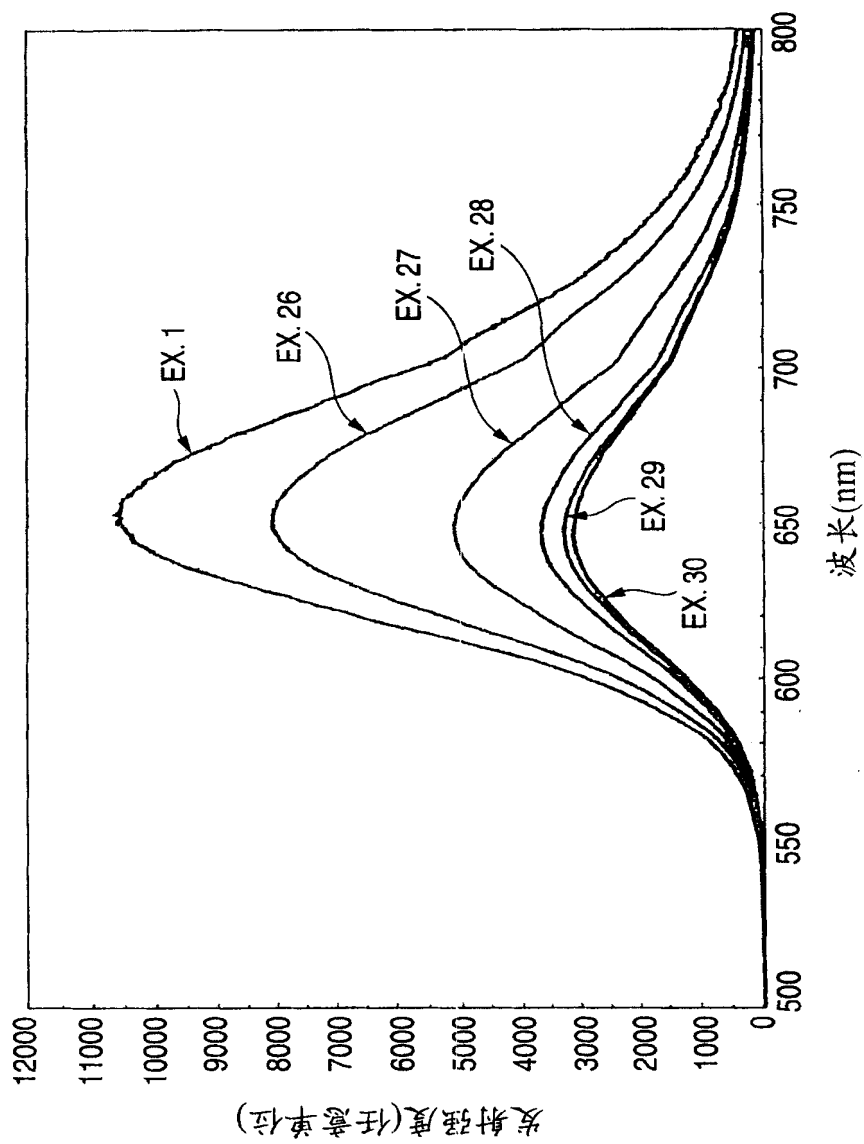


图 12

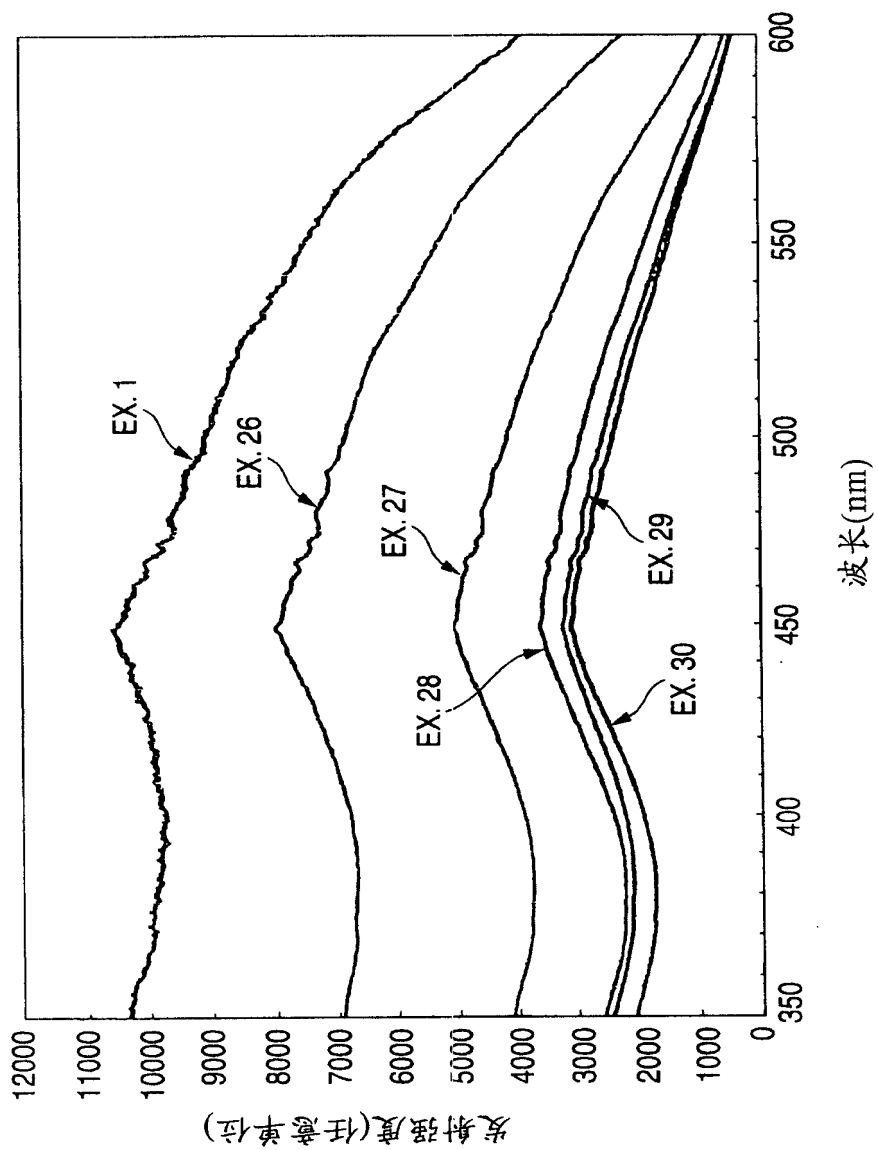


图 13

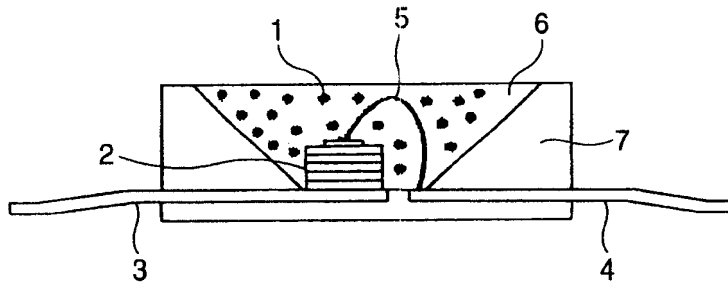


图 14

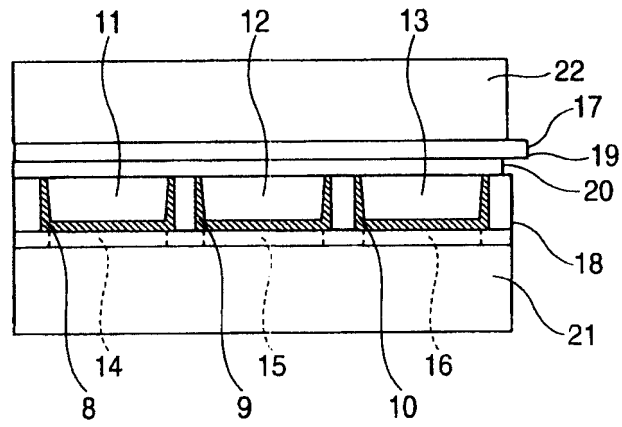


图 15