

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104893719 A

(43) 申请公布日 2015.09.09

---

(21) 申请号 201510092361.8

(22) 申请日 2015.03.02

(30) 优先权数据

2014-040761 2014.03.03 JP

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 阿尔贝萨惠子 福田由美

石田邦夫 三石严 冈田葵

服部靖 平松亮介 加藤雅礼

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东 谭邦会

(51) Int. Cl.

C09K 11/64(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

---

权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

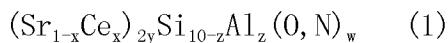
磷光体和磷光体的制备方法以及使用所述磷光体的发光装置

(57) 摘要

本公开内容的实施方案提供了一种在峰波长范围是250nm到500nm的光激发下展现在565nm到600nm波长范围内的发射峰的磷光体。所述发射峰的半宽度是包括两端端值的115nm到180nm。这一磷光体具有Sr<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>Al<sub>3</sub>ON<sub>13</sub>的晶体结构，且由铈活化。

1. 一种磷光体，其在峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光激发下展现发射峰波长在 565nm 到 600nm 范围内的发射光谱，前提条件是所述发射峰的半宽度是包括两端端值的 115nm 到 180nm，所述磷光体具有  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构，且由铈活化。

2. 根据权利要求 1 所述的磷光体，其由下式 (1) 表示：



其中 x、y、z 及 w 分别满足以下条件：

$$0.06 \leq x \leq 1,$$

$$1.1 < y \leq 1.25,$$

$$2 \leq z \leq 3.5, \text{ 及}$$

$$13 \leq w \leq 15.$$

3. 根据权利要求 1 所述的磷光体，其中所述晶体结构的晶格常数与  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶格常数的差异在 ±15% 的范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的磷光体，其中所述晶体结构的 Sr-N 及 Sr-O 的化学键长度与  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的 Sr-N 及 Sr-O 的化学键长度的差异在 ±15% 的范围内。

5. 根据权利要求 1 所述的磷光体，其在根据布拉格 - 布伦塔诺法用 Cu-K $\alpha$  线辐射进行的 X 射线衍射测量中在以下衍射角 ( $2\theta$ ) 显示出至少十个峰：11.06° 到 11.46°、18.24° 到 18.64°、19.79° 到 20.18°、23.02° 到 23.42°、24.80° 到 25.20°、25.60° 到 26.00°、25.90° 到 26.30°、29.16° 到 29.56°、30.84° 到 31.24°、31.48° 到 31.88°、32.92° 到 33.32°、33.58° 到 33.98°、34.34° 到 34.74°、35.05° 到 35.45°、36.06° 到 36.46°、36.46° 到 36.86°、37.15° 到 37.55°、48.28° 到 48.68° 以及 56.62° 到 57.02°。

6. 根据权利要求 1 所述的磷光体，其通过以下步骤制备：

混合以下组分以制备混合物：

含 Sr 的原料，所述原料选自 Sr 的硅化物、氮化物或碳化物，

含 Al 的原料，所述原料选自 Al 的氮化物、氧化物或碳化物，

含 Si 的原料，所述原料选自 Si 的氮化物、氧化物或碳化物，及

含 Ce 的原料，所述原料选自 Ce 的氧化物、氮化物或碳酸盐，

然后

对所述混合物进行烧制。

7. 根据权利要求 6 所述的磷光体，其中原料的所述混合物是在氮气氛围中在 1 到 10 倍的压力下进行烧制，然后在氮气和氢气氛围中在大气压力下进一步进行烧制。

8. 一种发光装置，其包括

发光元件，所述发光元件发射出峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光，以及

发光层，所述发光层含有根据权利要求 1 所述的磷光体。

9. 根据权利要求 8 所述的装置，其显示 60 或更高的平均显色指数 (Ra)。

10. 一种用于制备根据权利要求 1 所述的磷光体的方法，其包括以下步骤：

混合以下组分以制备混合物：

含 Sr 的原料，所述原料选自 Sr 的硅化物、氮化物或碳化物，

含 Al 的原料，所述原料选自 Al 的氮化物、氧化物或碳化物，

含 Si 的原料,所述原料选自 Si 的氮化物、氧化物或碳化物,及含 Ce 的原料,所述原料选自 Ce 的氧化物、氮化物或碳酸盐,然后对所述混合物进行烧制。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述混合物是通过按照从重量较轻到较重的次序干混呈粉末形式的所述原料来制备。

12. 根据权利要求 10 所述的方法,其中所述烧制步骤是根据单阶段烧制在 5atm 或更高压力下在 1500℃ 到 2000℃ 的温度下进行。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述烧制步骤是在氮气氛围中进行。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中在所述烧制之后,对经烧制过的混合物在氮气和氢气氛围中进行烧制。

## 磷光体和磷光体的制备方法以及使用所述磷光体的发光装置

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是基于先前在 2014 年 3 月 3 日提交的日本专利申请第 2014-040761 号并要求其优先权权益，该申请完整内容通过引用并入本文中。

### 技术领域

[0003] 本公开内容的实施方案涉及磷光体和使用所述磷光体的发光装置。

### 背景技术

[0004] 发白光装置包含例如蓝光 LED、在蓝光激发下发红光的磷光体以及在蓝光激发下发绿光的另一种磷光体的组合。然而，如果含有在蓝光激发下发黄光的磷光体，那么就可以使用更少种类的磷光体来制造所述发白光装置。同时，发射暖白或白炽色光的装置可以通过使用蓝光 LED 与在蓝光激发下发橙色光的磷光体的组合来制造。

### 附图说明

[0005] 图 1A 到图 1C 所示为  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构。

[0006] 图 2 所示为举例说明根据一个实施方案的发光装置的构造的示意性截面图。

[0007] 图 3 所示为举例说明根据另一个实施方案的发光装置的构造的示意性截面图。

[0008] 图 4 所示为由实施例 1 和比较例 2 的  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  磷光体给出的 XRD 谱图 (profile)。

[0009] 图 5 所示为由实施例 1 以及比较例 1-a 和 2 的磷光体给出的发射光谱。

[0010] 图 6 所示为根据基于蓝光 LED 光谱以及由实施例 1 和比较例 1-b 的磷光体给出的发射光谱的模拟而计算的色度 (x, y)。

### 具体实施方式

[0011] 现将参照附图解释实施方案。

[0012] 根据实施方案的磷光体在峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光的激发下展现发射峰在 565nm 到 600nm 波长范围内的发射光谱，并且所述发射峰的半宽度是包括两端端值的 115nm 到 180nm。这一磷光体具有  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构，且由铈活化。

[0013] 以下将详细地解释所述实施方案。

[0014] 由于在峰波长是 250nm 到 500nm 的光的激发下显示出峰波长是 565nm 到 600nm 的发光，故根据所述实施方案的磷光体可以发射橙色的光。因此这种磷光体主要发射出在橙色范围内的光，并且因此在下文中将其称为“发橙色光磷光体”。本实施方案的发橙色光磷光体的特征在于其显示出具有较宽的半宽度的发射光谱。具体地说，当由峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光激发时，所述磷光体展现在 565nm 到 600nm 波长范围内的发射峰，在特征上其具有包括两端端值的 115nm 到 180nm 的半峰宽。所述实施方案的磷光体是由 Ce 活

化, Ce 的特性使得半宽度是 115nm 或更大。实际上所制备的 Ce 活化型磷光体倾向于显示出更宽的发射半宽度, 因为在整个磷光体中 Ce 浓度和基质组成常常是不均一的。然而, Ce 浓度和基质组成的不均一性可引起效率降级, 因此所述半宽度优选是 180nm 或更小。此范围内的半宽度与已知的 Eu 活化型磷光体的半宽度相比更宽, 因此所述实施方案的磷光体使制造显示大显色指数 (color rendering index) 的发光装置成为可能。为了实现大显色指数, 所述半宽度优选 120nm 或更大, 但是 170nm 或更小。

[0015] 所述实施方案的发橙色光磷光体含有具有与  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  基本上相同的晶体结构的基质, 并且所述基质被 Ce 活化。具体地说, 根据所述实施方案的发橙色光磷光体是由下式 (1) 表示:



[0017] 在该式中, x、y、z 以及 w 分别满足以下条件:

[0018]  $0.05 \leq x \leq 1$ ,

[0019]  $1.1 < y \leq 1.4$ ,

[0020]  $2 \leq z \leq 3.5$ , 及

[0021]  $13 \leq w \leq 15$ 。

[0022] 如果至少 0.05 摩尔% 的量的 Sr 被 Ce 置换, 那么磷光体可以具有足够高的发光效率。可以将 Sr 完全用 Ce 置换 (即, x 可以是 1), 但是如果 x 小于 0.5, 那么可以最大限度地避免发射概率的降低 (浓度淬灭)。因此, x 优选是包括端点的 0.06 到 0.12。所述实施方案的磷光体以与通常已知发黄光磷光体相比呈相对大的量含有 Ce 作为发射中心, 由此在峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光的激发下发射橙色光, 即, 具有在 565nm 到 600nm 的波长范围内的宽的半宽度峰的发光。可能存在含有并非 Sr 和 Ce 的金属元素作为无法避免的杂质的情况, 但即使在那些情况下, 本实施方案的效果通常也会充分显现。

[0023] 如果 y 小于 1.1, 晶体缺陷增加至会降低效率。另一方面, 如果 y 大于 1.4, 那么过量的碱土金属可以呈其它相的形式沉积, 从而使发光性能劣化。因此, y 优选是包括端点的 1.15 到 1.25。

[0024] 如果 z 小于 2, 那么过量的 Si 可以呈其它相形式沉积, 从而使发光性能劣化。另一方面, 如果 z 大于 3.5, 那么过量的 Al 可以呈其它相形式沉积, 从而使发光性能劣化。因此, z 优选是包括端点的 2.5 到 3.3。

[0025] 在该式中, w 代表 0 和 N 的总数。如果 w 小于 13 或大于 15, 那么本实施方案的磷光体通常无法保持晶体结构。有时, 在制造过程中形成其它相, 以致无法充分获得实施方案的效果。

[0026] 由于满足了所有以上条件, 故根据本实施方案的磷光体可以在峰波长范围 250nm 到 500nm 的光的激发下, 有效地发射具有宽半宽度发射光谱的橙色光。因此, 该磷光体可以提供具有优异显色特性的光。

[0027] 根据本实施方案的发橙色光磷光体是基于  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ , 但其构成元素 Sr、Si、Al、O 及 N 可以被其它元素和 / 或 Ce 置换以与基质形成固溶体。这些变化如置换通常会改变晶体结构。然而, 其中的原子位置仅略有改变, 以使得化学键不会断裂。此处, 原子的位置取决于晶体结构, 取决于被其中的原子占据的位点, 并取决于其原子座标。

[0028] 只要发橙色光磷光体不改变其基本晶体结构, 本公开内容的实施方案就会导致目

标效应。可以存在磷光体的晶体结构在晶格常数和 / 或 Sr-N 和 Sr-O 化学键长度 (邻近原子间距离) 方面不同于  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的情况。然而, 即使在这种情况下, 如果基于  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶格常数或化学键长度 (Sr-N 和 Sr-O), 差异在  $\pm 15\%$  的范围内, 那么晶体结构定义为相同的。此处, 晶格常数可以通过 X 射线衍射法或中子衍射法测定, Sr-N 和 Sr-O 的化学键长度 (邻近原子间距离) 可以由原子座标计算。

[0029]  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  晶体属于单斜晶系, 尤其是属于斜方晶系, 其晶格常数例如是  $a=11.70 \text{ \AA}$ ,  $b=21.41 \text{ \AA}$  及  $c=4.96 \text{ \AA}$ 。 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  中的化学键长度 (Sr-N 和 Sr-O) 可以由表 1 中所示的原子座标计算。

[0030] 表 1

[0031]

	位点	占有率	x	y	z
Sr1	4a	1	0.2786	0.49060(11)	05284(14)
Sr2	4a	1	0.3552(3)	0.69839(12)	0.048(2)
Si/A11	4a	1	0.3582(9)	0.2769(3)	0.070(3)
Si/A12	4a	1	0.5782(9)	0.7996(4)	0.047(5)
Si/A13	4a	1	0.5563(8)	0.4672(3)	0.543(5)
Si/A14	4a	1	0.4724(8)	0.6092(3)	0.556(4)
Si/A15	4a	1	0.1910(7)	0.6397(3)	0.535(4)
Si/A16	4a	1	0.0061(8)	0.5438(3)	0.546(4)
Si/A17	4a	1	0.1625(9)	0.5661(3)	0.038(4)
Si/A18	4a	1	0.3937(8)	0.3469(3)	0.547(4)
Si/A19	4a	1	0.1552(18)	0.3483(8)	0.318(3)
Si/A110	4a	1	0.1525(14)	0.3492(6)	0.813(2)
O/N1	4a	1	0.436(2)	0.8164(10)	0.061(11)
O/N2	4a	1	0.699(2)	0.4692(10)	0.513(10)
O/N3	4a	1	0.334(2)	0.6355(10)	0.511(9)
O/N4	4a	1	0.213(2)	0.2980(11)	0.056(12)

O/N5	4a	1	0.256(2)	0.3750(10)	0.563(9)
O/N6	4a	1	0.894(2)	0.6002(12)	0.549(14)
O/N7	4a	1	0.358(3)	0.2062(12)	0.893(6)
O/N8	4a	1	0.508(2)	0.4677(12)	0.885(6)
O/N9	4a	1	0.398(2)	0.2727(12)	0.392(6)
O/N10	4a	1	0.430(3)	0.3336(15)	0.896(7)
O/N11	4a	1	0.942(3)	0.4814(15)	0.371(8)
O/N12	4a	1	0.662(2)	0.8571(12)	0.893(6)
O/N13	4a	1	0.128(3)	0.5743(15)	0.381(7)
O/N14	4a	1	0.495(3)	0.3982(13)	0.383(6)

[0032] 根据本实施方案的发橙色光磷光体需要具有以上晶体结构。如果化学键长度相对于以上所述大大地改变,那么其可断裂以形成另一种晶体结构,并因此不能获得本实施方案的效果。

[0033] 本实施方案的发橙色光磷光体是基于具有与  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  相同的晶体结构的无机化合物,但构成元素 Sr 部分地被发射中心元素 Ce 置换,且每种元素的量受到限制。在这些条件下,根据本发明实施方案的磷光体具有高发光效率,并且显示出宽半宽度的发射光谱。

[0034] 图 1 举例说明了基于表 1 中的原子座标的  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构。图 1(a)、(b) 及 (c) 分别是晶体结构沿 c 轴、b 轴及 a 轴的投影。在所述图中,301 表示 Sr 原子,该原子被 Si 原子或 Al 原子 302 以及 O 原子或 N 原子 303 包围。 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  晶体可以通过 XRD 或中子衍射法鉴别。

[0035] 本实施方案的磷光体具有由上式 (1) 表示的组成,并且在根据布拉格 - 布伦塔诺法 (Bragg-Brendano method) 用 Cu-K $\alpha$  线辐射测量的 X 射线衍射谱图中,在特定衍射角 ( $2\theta$ ) 处显示多个峰。这意味着其 XRD 谱图在以下衍射角 ( $2\theta$ ) 下具有至少十个峰: 11.06° 到 11.46°、18.24° 到 18.64°、19.79° 到 20.18°、23.02° 到 23.42°、24.80° 到 25.20°、25.60° 到 26.00°、25.90° 到 26.30°、29.16° 到 29.56°、30.84° 到 31.24°、31.48° 到 31.88°、32.92° 到 33.32°、33.58° 到 33.98°、34.34° 到 34.74°、35.05° 到 35.45°、36.06° 到 36.46°、36.46° 到 36.86°、37.15° 到 37.55°、48.28° 到 48.68° 以及 56.62° 到 57.02°。

[0036] 根据本发明实施方案的发橙色光磷光体可以通过以下步骤制备:混合含以上元素的原料,然后对混合物进行烧制。

[0037] 含 Sr 的原料可以选自 Sr 的硅化物、氮化物或碳化物;含 Al 的原料可以选自 Al 的氮化物、氧化物或碳化物;含 Si 的原料可以选自 Si 的氮化物、氧化物或碳化物;含有发射中心 Ce 的原料可以选自 Ce 的氧化物、氮化物或碳酸盐。

[0038] 此外,氮可以由以上氮化物或由含氮的烧制氛围提供,氧可以由以上氧化物或由以上氮化物颗粒的经氧化的表面提供。

[0039] 举例来说,将  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{AlN}$  和  $\text{CeO}_2$  按适当量混合以得到目标组成。 $\text{Sr}_3\text{N}_2$  可以被  $\text{Sr}_2\text{N}$ 、 $\text{SrN}$  或其混合物代替。为了获得均一的粉末混合物,优选按重量从轻到重的次序将呈粉末形式的原料干混。

[0040] 举例来说,在放入手套箱中的研钵中混合这些原料。将经混合的粉末放入坩埚中,然后在特定条件下烧制以获得所述实施方案的磷光体。坩埚的材质没有特别限制,例如是由氮化硼、氮化硅、碳化硅、碳、氮化铝、 $\text{SiAlON}$ 、氧化铝、钼或钨制成。

[0041] 经混合的粉末优选在不低于大气压力的压力下进行烧制。由于氮化硅易于分解,故宜在不低于大气压力的压力下烧制该混合物。为了防止氮化硅在高温下分解,压力优选为 5atm 或更高,并且烧制温度优选在 1500°C 到 2000°C 范围内。如果满足这些条件,就可以获得目标烧制产物,而不会碰到如原料和 / 或产物升华等问题。烧制温度更优选在 1800°C 到 2000°C 范围内。

[0042] 为了避免  $\text{AlN}$  氧化,烧制步骤优选是在氮气氛围中进行。

[0043] 在上述温度下进行烧制步骤 0.5 到 4 小时之后,将烧制产物从坩埚中取出,然后进行研磨。研磨过的产物优选在相同条件下再次烧制。如果重复烧制和研磨程序 1 到 10 次,那么产物将具有以下优点:晶粒较少熔合,进一步说,形成的粉末的组成和晶体结构更均一。

[0044] 在烧制步骤之后,必要时,对产物进行后处理,如洗涤,以获得根据本实施方案的磷光体。洗涤可以例如通过使用纯水或酸进行。酸的实例包括:无机酸,如硫酸、硝酸、盐酸及氢氟酸;有机酸,如甲酸、乙酸及草酸;及其混合物。

[0045] 在用酸洗涤之后,必要时可以对产物进行退火后处理。退火后处理可以例如在含有氮气和氢气的还原性氛围中进行,以改善结晶度和发光效率。

[0046] 根据本实施方案的发光装置包括了含有以上磷光体的发光层以及能够激发该磷光体的发光元件。图 2 所示为举例说明根据本公开内容的实施方案的发光装置的示意性垂直截面图。

[0047] 图 2 中所示的发光装置包括在衬底 200 上的引脚 201,202 以及包装杯 203。包装杯 203 和衬底 200 是由树脂制成的。包装杯 203 具有凹腔 205,其中顶部开口大于底部。凹腔 205 的内壁充当反射表面 204。

[0048] 在凹腔 205 大致呈圆形的底部的中心处,用 Ag 糊等装配有发光元件 206。发光元件 206 发射出峰波长范围是 250nm 到 500nm、优选 400nm 到 500nm、更优选 380nm 到 500nm 的光。发光元件 206 的实例包括发光二极管和激光二极管,如 GaN 型半导体发光芯片,但它们绝非限制所述发光元件。

[0049] 发光元件 206 的 p 电极和 n 电极(图中未示)分别借助于 Au 等制成的粘结线 207 和 208 连接到引脚 201 和 202。可以适当地改变引脚 201 和 202 的位置。

[0050] 发光元件 206 可以属于倒装芯片(flip chip)类型,其中 n 电极与 p 电极位于同一平面上。这一元件可以避免有关导线的问题,如导线的断开或错位以及由导线引起的光吸收。因此,在这种情况下,可以获得可靠性与亮度都优异的半导体发光装置。另外,还可以采用一种具有 n 型衬底的发光元件来制造如以下所描述构造的发光装置。在该装置中,在 n 型衬底的背面上形成 n 电极,同时在预先铺设于该衬底上的 p 型半导体层的顶表面上

形成 p 电极。将 n 电极安装在一个引脚上,而 p 电极则借助于导线连接到另一个引脚。

[0051] 在包装杯 203 的凹腔 205 中,有含有根据本公开内容的实施方案的磷光体 210 的发光层 209。在发光层 209 中,磷光体 210 容纳于由例如 5 重量% 到 60 重量% 的量的有机硅树脂制成的树脂层 211 中。如以上所描述,根据所述实施方案的磷光体包含  $\text{Sr}_2\text{Al}_5\text{Si}_7\text{ON}_{13}$  基质。由于此类氧氮化物具有高共价性,故所述实施方案的磷光体一般具有疏水性,使其与所述树脂具有良好的相容性。因此,足以防止在树脂与磷光体之间界面处的散射,从而改善光提取效率。

[0052] 根据所述实施方案的发橙色光磷光体可以有效地发射具有较宽半宽度的发射光谱的橙色光。该磷光体与发射出峰波长范围是例如 400nm 到 500nm 的光的发光元件组合使用,由此可以提供具有优异发光特性的发光装置。

[0053] 发光元件 206 的大小和种类以及凹腔 205 的尺寸和形状可以适当地改变。

[0054] 根据本公开的实施方案的发光装置不限于图 2 中所示的包装杯类型,其可以自由地适用于任何类型装置。举例来说,即使所述实施方案的磷光体是用于壳型或表面安装型 LED 中,也可以获得相同的效果。

[0055] 图 3 所示为举例说明根据本公开的另一个实施方案的发光装置的示意性垂直截面图。在所示装置中, p 电极和 n 电极(图中未示)是形成于放热绝缘衬底 300 上的预定位置处,并且其上安置有发光元件 301。所述放热绝缘衬底是由例如 AlN 制成。

[0056] 在发光元件 301 的底部上,提供有该元件的一个电极并且该电极电连接到放热绝缘衬底 300 的 n 电极。发光元件 301 的另一个电极借助于金线 303 连接到放热绝缘衬底 300 上的 p 电极(图中未示)。发光元件 301 是发射出峰波长范围是 400nm 到 500nm 的光的发光二极管。

[0057] 发光元件 301 上按以下次序连续地形成圆顶:内部透明树脂层 304、发光层 305 以及外部透明树脂层 306。内部透明树脂层 304 和外部透明树脂层 306 由例如有机硅树脂制成。在发光层 305 中,根据本实施方案的发橙色光磷光体 307 分散于由例如有机硅树脂制成的树脂层 308 中。

[0058] 在图 3 中所示的发光装置的制造过程中,发光层 305 可以通过使用如真空印刷法和滴涂法等技术由分配器容易地形成,该发光层含有所述实施方案的发橙色光磷光体。进而,由于位于内部透明树脂层 304 与外部透明树脂层 306 之间,发光层 305 还具有改善提取效率的功能。

[0059] 在形成根据所述实施方案的发光装置的发光层时,可以将磷光体颗粒按实现目标发射颜色所需的数目逐一直接安置于发光元件上。如果要通过使用像本实施方案的发橙色光磷光体那样的磷光体来形成发光层,那么这是特别有效的,所述磷光体常常是作为以随后在实施例中描述的方式以实验方式制备的磷光体粉末的一部分而获得。

[0060] 所述实施方案的发光装置中的发光层不仅可以含有所述实施方案的发橙色光磷光体,而且还可以含有在蓝光激发下发绿光的另一种磷光体以及在蓝光激发下发红光的又一种磷光体。如果包含该发光层,那么将进一步改善所制造的发光装置的显色特性。

[0061] 即使采用峰波长范围是 250nm 到 400nm 的 UV 光下激发时,所述实施方案的发橙色光磷光体也放射橙色光。因此,所述实施方案的磷光体可以与例如在 UV 光激发下发蓝光的另一种磷光体以及发光元件如 UV 发光二极管组合,以制造发光装置。在该发光装置中,发

光层不仅可以含有本实施方案的发橙色光磷光体，而且还可以含有在 UV 光激发下发射另一种峰波长范围的光的磷光体。该磷光体是例如在 UV 光激发下发红光的磷光体或在 UV 光激发下发绿光的磷光体。

[0062] 如以上所描述，根据本实施方案的磷光体可以有效地发射具有宽半宽度的发射光谱的橙色光。所述实施方案的发橙色光磷光体可以与发射出峰波长范围是 250nm 到 500nm 的光的发光元件组合，由此就可以利用较少种类的磷光体制造出具有优异发光特性的发光装置。

[0063] 根据所述实施方案的发光装置在发光层中包括以上特定的发橙色光磷光体，由此具有优异的显色特性。这是因为所述磷光体展现出发射峰波长范围是 565nm 到 600nm、半宽度是包括端点的 115nm 到 180nm 的发射光谱。具体地说，所述实施方案的发光装置显示出通常 60 或更高、优选 65 或更高的平均显色指数 (Ra)。相比之下，包括已知 Eu 活化型磷光体的常规发光装置通常显示出 55 或更低的平均显色指数，因此它们难以实现 60 或更高的显色指数。

[0064] 以下是磷光体和发光装置的具体实施例。

#### [0065] 实施例

[0066] 准备  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  及  $\text{AlN}$ ，作为含 Sr、Ce、Si 及 Al 的原料，并且在手套箱中分别称取 2.851g、0.103g、5.261g 及 1.332g 的掺混量。然后在玛瑙研钵中干混这些材料。

[0067] 将所得混合物放入氮化硼 (BN) 制成的坩埚中，然后在氮气氛围中在 7.5atm 下在 1800°C 下烧制 2 小时。将烧制的产物从坩埚中取出，然后在玛瑙研钵中研磨。将研磨过的产物再放入坩埚中，并在 1800°C 下烧制 2 小时。再重复取出、研磨和烧制程序两次，获得磷光体。所得磷光体呈黄色粉末形式，并且当通过黑色光激发时，观察到部分发射橙色光。

[0068] 收集发射橙色光的部分以获得实施例 1 的磷光体。图 5 所示为实施例 1 的磷光体在氩气灯的 450nm 光激发时给出的发射光谱。在图 5 中，在约 450nm 处的窄谱带不是归属于磷光体的发光，而是来自激发光的反射。发射光谱显示在 581nm 处具有峰的强烈谱带，借助于多通道分光光度计测量其半宽度，发现是 153nm。半宽度可以被视为关于由发光装置发射的光的显色特性的指数。一般来说，半宽度越大，那么越容易获得具有优异显色特性的光。由于显示出具有宽的半宽度的发光，故发现本实施方案的磷光体易于提供具有优异显色特性的光。

[0069] 同时，采用商购获得的磷光体 ( $\text{Ca}$  活化型  $\alpha$ - $\text{SiAlON}$  磷光体) 作为比较例 1-a 的磷光体，并且以相同方式测量其发射光谱。结果发现发射峰波长和其半宽度分别是 593nm 和 90nm。

[0070] 随后，使用由实施例 1 的磷光体给出的发射光谱来模拟展现白炽色光谱的发光装置。假设所述磷光体与显示出峰波长范围在 400nm 到 470nm 的发射光谱的蓝光 LED 组合，由此计算色温、色度以及 Ra。

[0071] 结果，根据基于由实施例 1 的磷光体给出的光谱的模拟，估计色温、色度以及 Ra 分别是 3259K、(0.430, 0.421) 以及 Ra = 70。另一方面，根据基于由作为类似于比较例 1-a 的  $\text{Ca}$  活化型  $\alpha$ - $\text{SiAlON}$  磷光体的比较例 1-b 的磷光体给出的光谱的模拟，估计色温、色度以及 Ra 分别是 2843K、(0.457, 0.424) 以及 Ra = 52。图 6 所示为通过计算获得的每一色度，表 2 显示的是计算结果。

[0072] 表 2

[0073]

	比较例 1-b	实施例 1
色温	2843K	3259K
色度 (x, y)	(0.457, 0.424)	(0.430, 0.421)
显色指数 Ra	52	70

[0074] 因此,将根据本实施方案的磷光体与显示出 400nm 到 470nm 的发射峰波长的蓝光 LED 组合,以获得根据所述实施方案的发光装置。发现所得装置的特征是发光效率与显色特性都是优异的。

[0075] 借助于用于薄膜的 X 射线衍射仪 (D8 Discover Gadds, Vantec-2000 [ 商标 ], 由 Bruker AXS 制造) 对实施例 1 的磷光体进行微焦点 X 射线衍射 ( $\mu$  XRD) 测量。结果显示为图 4 中的实线。图 4 中的 XRD 谱图是通过根据布拉格 - 布伦塔诺法用 Cu-K $\alpha$  线辐射进行的 X 射线衍射测量来获得。如图 4 中所示,在以下衍射角 ( $2\theta$ ) 下存在峰: 11.06° 到 11.46°、18.24° 到 18.64°、19.79° 到 20.18°、23.02° 到 23.42°、24.80° 到 25.20°、25.60° 到 26.00°、25.90° 到 26.30°、29.16° 到 29.56°、30.84° 到 31.24°、31.48° 到 31.88°、32.92° 到 33.32°、33.58° 到 33.98°、34.34° 到 34.74°、35.05° 到 35.45°、36.06° 到 36.46°、36.46° 到 36.86°、37.15° 到 37.55°、48.28° 到 48.68° 以及 56.62° 到 57.02°。

[0076] 图 4 中的虚线显示由具有  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构的 Ce 活化型发黄光磷光体 (比较例 2) 给出的 XRD 谱图 (XRD 粉末图样)。

[0077] 表 3 显示图 4 中的峰的相对强度。

[0078] 表 3

[0079]

$2\theta$ (°)	比较例 2	实施例 1
11.06 到 11.46	11.11	11.26
18.24 到 18.64	18.33	18.44
19.79 到 20.18	19.84	19.98
23.02 到 23.42	23.08	23.22
24.80 到 25.20	24.91	25.00
25.60 到 26.00	25.74	25.80
25.90 到 26.30	26.03	26.10

29.16 到 29.56	29.35	29.36
30.84 到 31.24	31.00	31.04
31.48 到 31.88	31.69	31.68
32.92 到 33.32	33.02	33.12
33.58 到 33.98	33.64	33.78
34.34 到 34.74	34.46	34.54
35.05 到 35.45	35.32	-
36.06 到 36.46	36.12	36.26
36.46 到 36.86	36.59	36.66
37.15 到 37.55	37.35	-
48.28 到 48.68	48.39	48.48
56.62 到 57.02	56.80	56.82

[0080] 晶格常数是由 XRD 谱图计算,因此,发现比较例 2 和实施例 1 的晶格常数分别是  $a=11.69 \text{ \AA}$ ,  $b=21.38 \text{ \AA}$ ,  $c=4.96 \text{ \AA}$  和  $a=11.69 \text{ \AA}$ ,  $b=21.34 \text{ \AA}$ ,  $c=4.95 \text{ \AA}$ 。

[0081] 另外,从实施例 1 的磷光体拾取三个颗粒,并借助于电子探针显微分析仪 (EPMA, JXA-8100 [商标],由 JEOL Ltd. 制造) 对其进行组成分析。为进行比较,也以相同方式对具有  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$  的晶体结构的 Ce 活化型发黄光磷光体 (比较例 2) 进行组成分析。结果显示于表 4 中。

[0082] 表 4

[0083]

	组成				
	Sr	Ce	Sr+Ce	Si	Al
	1-x	x	2y	10-z	Z
实施例 1-1	0.92	0.08	2.3	7.4	2.6
实施例 1-2	0.94	0.06	2.3	7.4	2.6
实施例 1-3	0.88	0.12	2.5	7.4	2.6
比较例 2	0.96	0.04	2.1	7.6	2.4

[0084] 本公开内容的实施方案提供了一种能够高度有效地发射具有宽半宽度发射光谱的橙色光的磷光体。如果所述实施方案的发橙色光磷光体与蓝光 LED 组合,将能够获得显色特性与发光性能均优异的发光装置。

[0085] 尽管已经描述某些实施方案,但这些实施方案只是作为实例提供,并且不打算限制本发明的范围。事实上,本文描述的新颖方法和系统可以按多种其它形式实施;此外,在不偏离本发明的精神的情况下,可以对本文所描述的方法和系统的形式作出各种省略、取代和改变。所附权利要求书和其等效内容意图涵盖在本发明的保护范围和精神内的这些形式或修改。

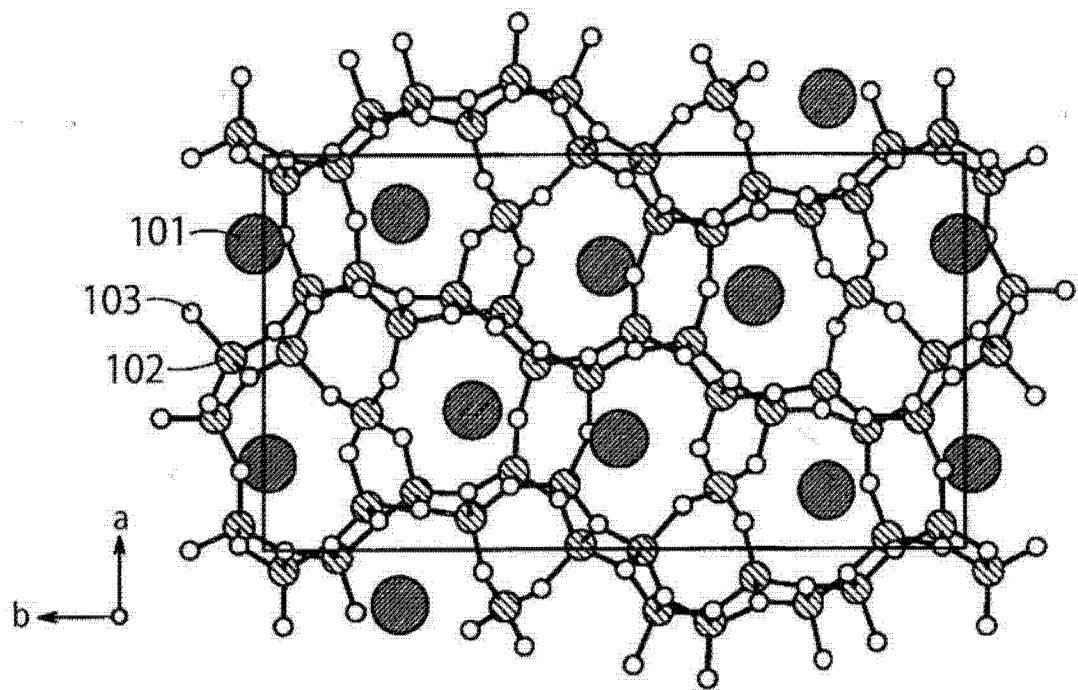
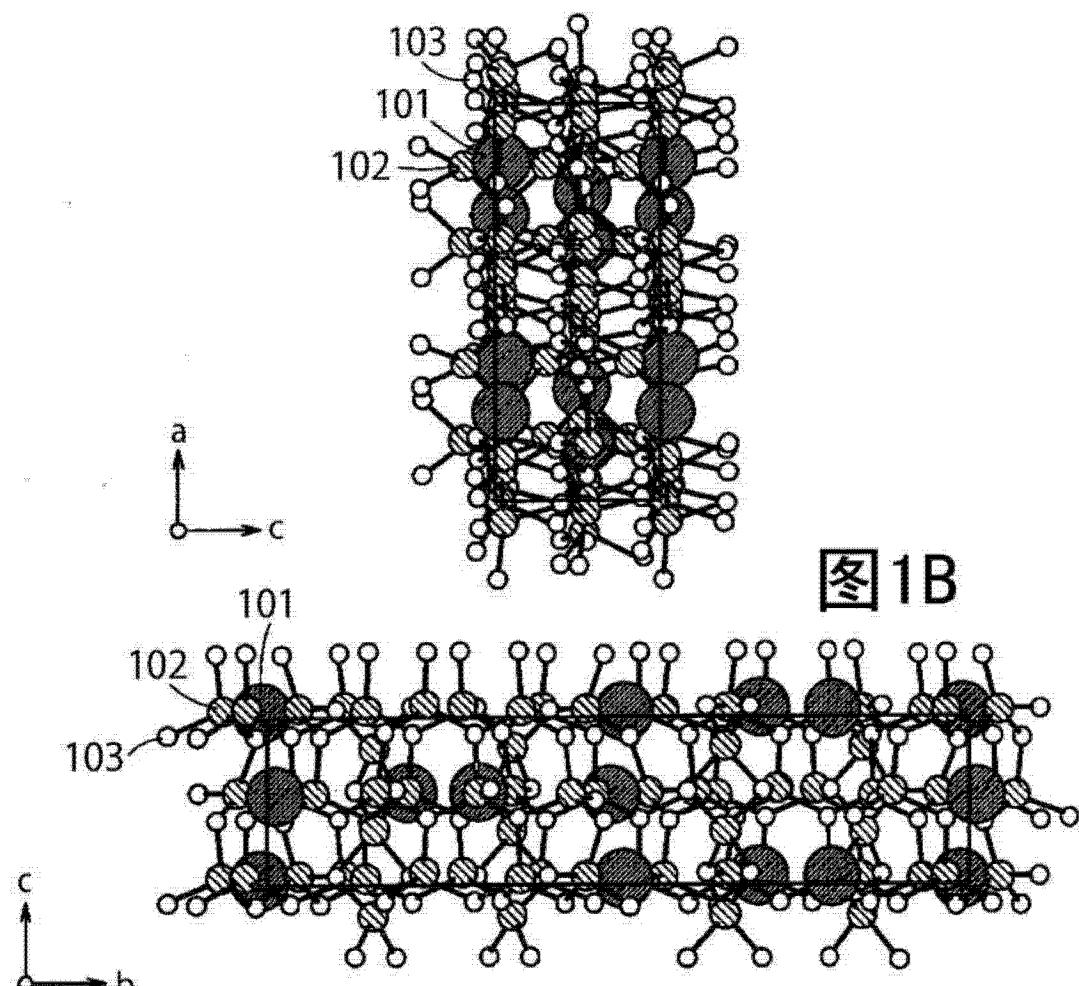


图 1A



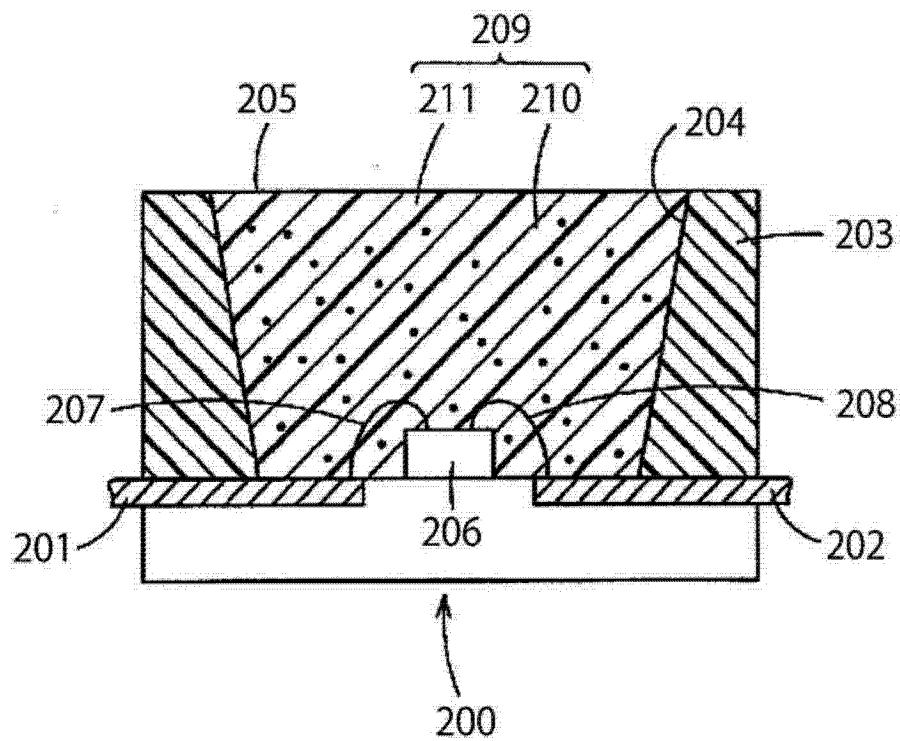


图 2

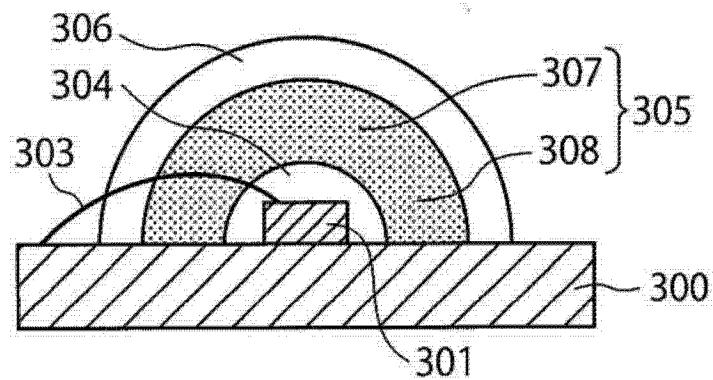


图 3

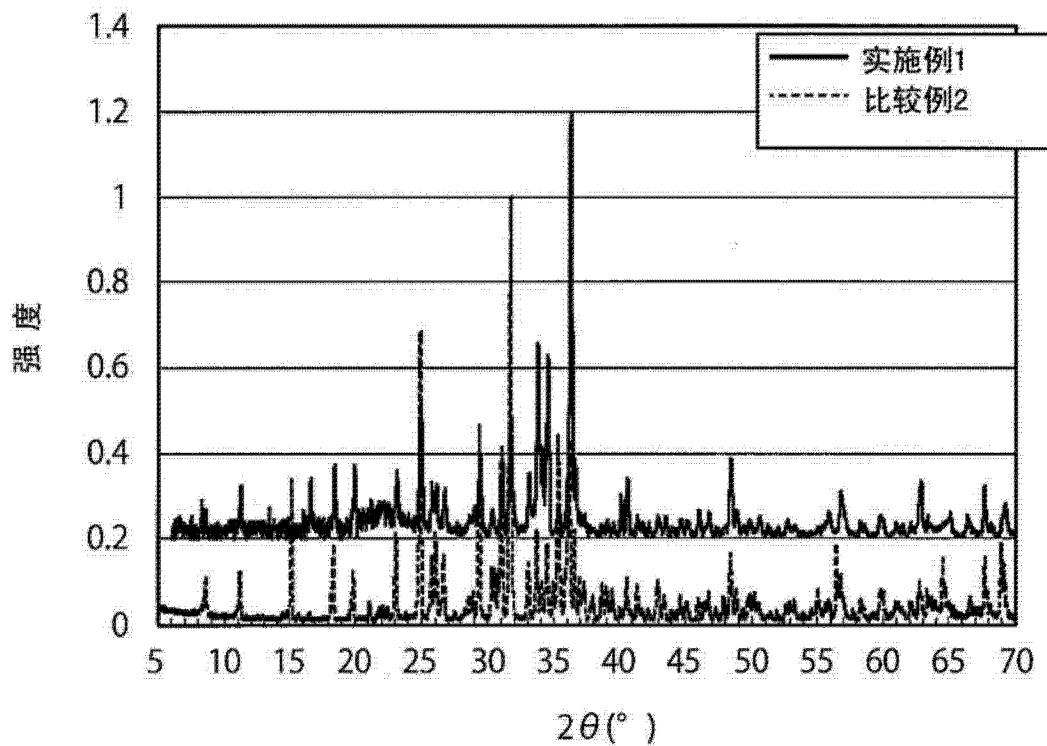


图 4

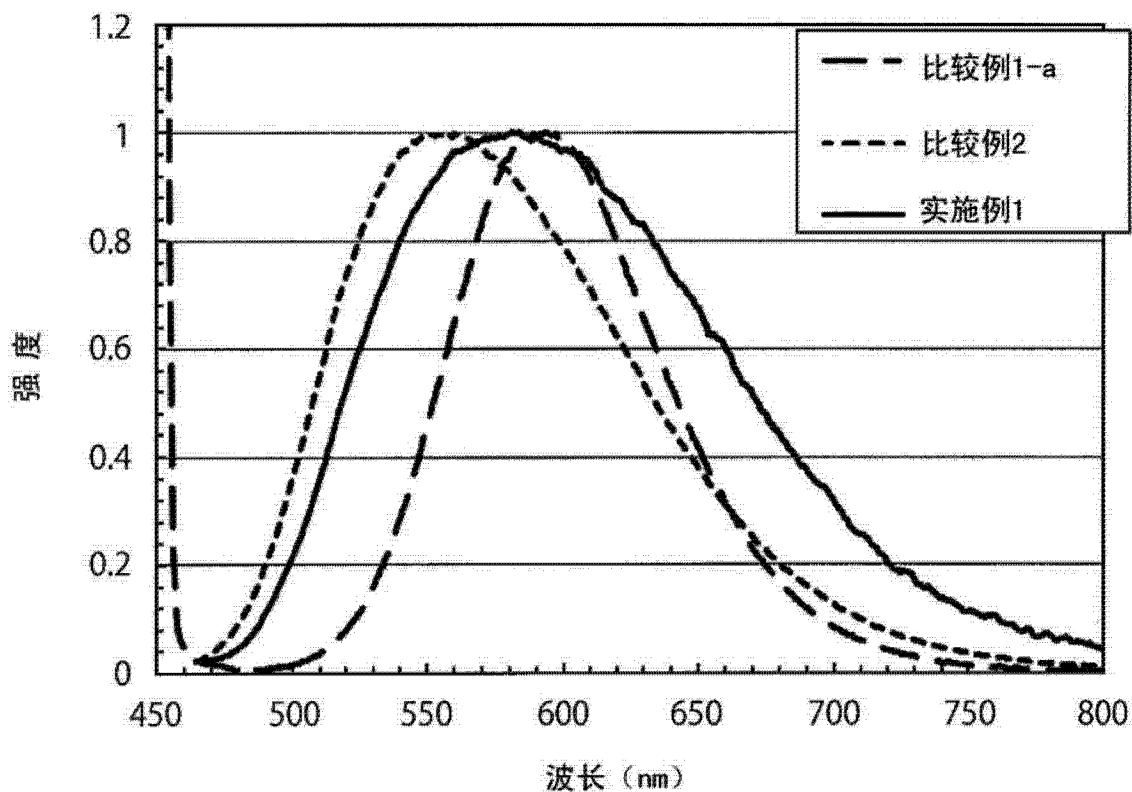


图 5

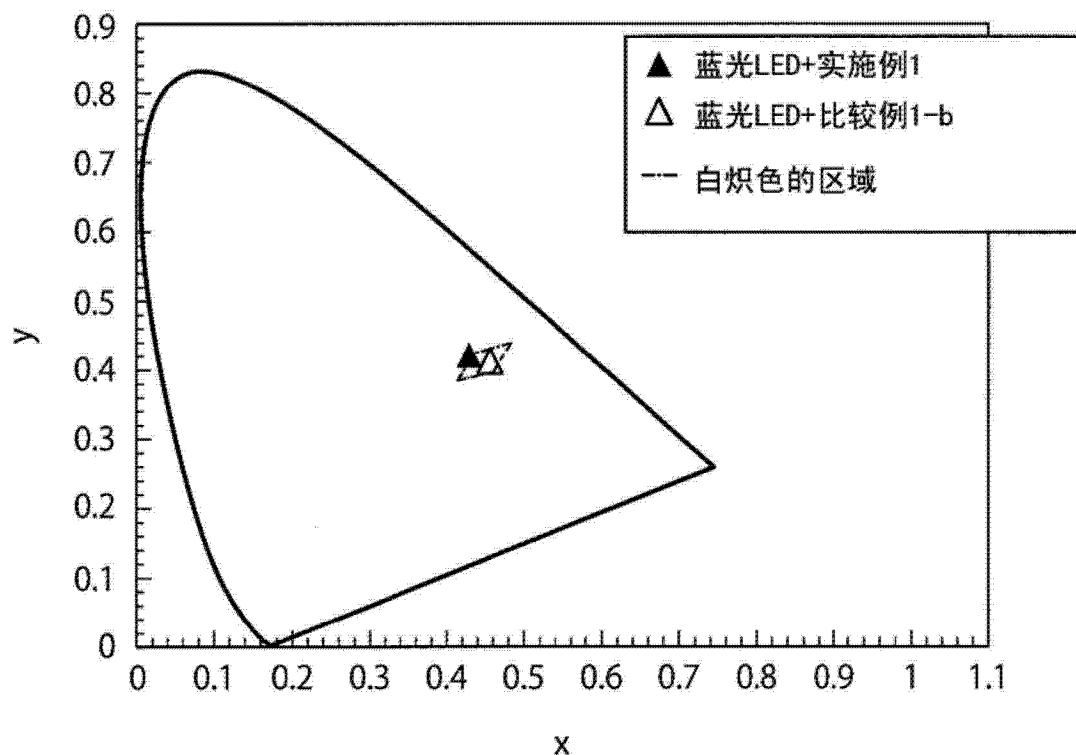


图 6