



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102807863 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201210181839.0

C09K 11/71(2006.01)

(22)申请日 2012.06.04

C09K 11/59(2006.01)

(30)优先权数据

C09K 11/60(2006.01)

10-2011-0053918 2011.06.03 KR

C09K 11/66(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

(73)专利权人 三星显示有限公司

地址 韩国京畿道龙仁市

专利权人 釜庆大学校产学协力团

(72)发明人 申明洲 白昇桓 李荣培 金泳植

南锡铉 杨秉春 金钟守 朴光元

朴允亨 刘知帅 林亨锡

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

代理人 韩芳

(51)Int.Cl.

C09K 11/74(2006.01)

C09K 11/64(2006.01)

C09K 11/62(2006.01)

(56)对比文件

US 2009/0085467 A, 2009.04.02, 说明书第1页第0011-0015段, 第3页第0040-0049段, 权利要求10.

JP 2005-330348 A, 2005.12.02, 全文.

CN 101448915 A, 2009.06.03, 全文.

HE Da-wei等.VUV Luminescent Properties of $M_2SiO_4:Re$ ($M = Mg, Ca, Ba$) ($Re = Ce^{3+}, Tb^{3+}$).《发光学报》.2007, 第28卷53-56.

审查员 张慧慧

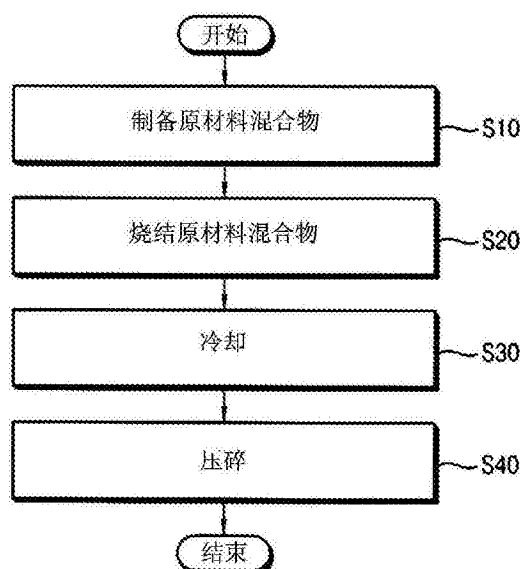
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

硅酸盐磷光体及其制造方法和光产生装置

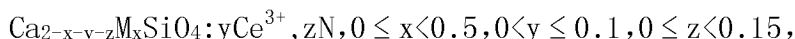
(57)摘要

提供了一种硅酸盐磷光体组合物及其制造方法和一种发光装置。所述硅酸盐磷光体组合物具有 γ 相正交晶体结构,并且所述硅酸盐磷光体的空间群为 $Pbnm$ 62,并且所述硅酸盐磷光体的组合物的用下面的化学式表示: $Ca_{2-x-y-z}M_xSiO_4:yCe^{3+}, zN(0 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 0.15)$,在上述式子中,M表示从由Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As和Fe组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。所述硅酸盐磷光体针对与蓝色激发光的主要部分对应的大约450nm至大约475nm的波长具有最大吸光度,并且在高温下具有很好的稳定性。这种硅酸盐磷光体可以与蓝色光源结合使用,以产生白光。



1. 一种硅酸盐磷光体, 所述硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交晶体结构, 并且用下面的化学式1表示:

<化学式1>



其中,M表示从由Mg、Sr和Ba组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

2. 根据权利要求1所述的硅酸盐磷光体, 其中, 相对于1摩尔的 SiO_4 , Ca的含量大于或等于1.25摩尔且小于2摩尔。

3. 根据权利要求1所述的硅酸盐磷光体, 其中, 所述硅酸盐磷光体的粉末衍射图案与JCPDS标准的#76-0799、#77-0387、#86-0397、#87-1256、#87-1257或#83-2457相符。

4. 根据权利要求1所述的硅酸盐磷光体, 其中, 相对于1摩尔 SiO_4 , Ce^{3+} 的摩尔含量为0.01摩尔至0.03摩尔。

5. 一种制造硅酸盐磷光体的方法, 所述方法包括:

制备包括含Ca的化合物、含Si的化合物和含Ce的化合物的原材料混合物;

烧结所述原材料混合物;

冷却烧结后的原材料混合物, 以得到具有 γ 相正交晶体结构的固化的硅酸盐磷光体, 所述硅酸盐磷光体的空间群为Pbnm 62, 并且所述硅酸盐磷光体的组成用下面的化学式1表示,

<化学式1>



其中,M表示从由Mg、Sr和Ba组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

6. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 含Ca的化合物包括从由CaO、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaF_2 和 CaCl_2 组成的组中选择的至少一员, 含Si的化合物包括从由 SiO_2 、SiO和Si组成的组中选择的至少一员, 含Ce的化合物包括从由 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 组成的组中选择的至少一员。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 所述原材料混合物还包括熔剂, 所述熔剂包括从由 MgF_2 、 MgCl_2 、 BaF_2 、 BaCl_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 NH_4F 、 NH_4Cl 和LiF组成的组中选择的至少一员。

8. 根据权利要求5所述的方法, 其中, 在1350℃至1550℃烧结所述原材料混合物。

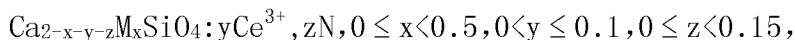
9. 根据权利要求8所述的方法, 其中, 在包括氢气的还原气氛下烧结所述原材料混合物。

10. 一种发光装置, 所述发光装置包括:

光源, 构造为至少产生具有预定激发波长的激发光;

硅酸盐磷光体, 设置为被所述激发光激发, 以响应地发射波长比所述预定激发波长长的光, 所述硅酸盐磷光体具有 γ 相正交晶体结构, 所述硅酸盐磷光体的空间群为Pbnm 62, 并且所述硅酸盐磷光体的组成用下面的化学式1表示:

<化学式1>



其中,M表示从由Mg、Sr和Ba组成的组中选择的至少一员,N表示从由Eu²⁺、Mn²⁺、Tb³⁺、Yb²⁺和Tm³⁺组成的组中选择的至少一员。

硅酸盐磷光体及其制造方法和光产生装置

技术领域

[0001] 本发明的公开涉及一种硅酸盐磷光体组合物、一种制造该硅酸盐磷光体的方法和一种具有该硅酸盐磷光体的光产生装置。更具体地讲,根据本公开的示例实施例涉及一种可以用于产生白光的硅酸盐磷光体组合物、一种制造该硅酸盐磷光体组合物的方法和一种将该硅酸盐磷光体组合物设置在其中的光产生装置。

背景技术

[0002] 近来,已经开发出一类白色发光二极管(wLED),这类白色发光二极管具有相对小的功耗、小体积和轻质量,并且被广泛用于例如照明装置的光源和用于液晶显示装置的背光源。

[0003] 这种用于产生白光的wLED通常包括蓝色发光元件(例如,半导体元件),其中,蓝色发光元件具有涂覆在其上的黄色磷光体。蓝色发光元件发射具有在大约450nm至大约475nm范围内的一种或多种波长的蓝光。这种蓝光输出与黄色磷光体发射的大约560nm的黄光混合,从而形成白光。传统的黄色发光磷光体的示例包括YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$)基磷光体组合物、BOS($(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)基磷光体组合物以及氮化物/硝酸化物基磷光体组合物。

[0004] 然而,YAG基磷光体发射的黄光在其发射光谱内具有不足的绿色强度和不足的红色强度,从而所得白光的连续性低。另外,BOS基磷光体的发射亮度在升高的温度下下降,并且BOS基磷光体的发射颜色在升高的温度下发生变化,从而导致发射颜色具有根据温度变化的性质。

[0005] 另外,用于制造氮化物/硝酸化物基磷光体的制造工艺在高温和高压下执行,从而需要昂贵的装置用于制造氮化物/硝酸化物基磷光体。此外,对颗粒的尺寸控制、分离和研磨是不容易的,从而该制造工艺的生产率低。

发明内容

[0006] 根据本发明公开内容的示例实施例提供了一种硅酸盐磷光体,所述硅酸盐磷光体响应于激发的蓝光具有相对高的绿色和红色发射效率,从而良好品质的白光可以作为输出组合。因此,所述硅酸盐磷光体组合物在高温下保持稳定的发射亮度,并且响应于温度变化具有相对小的颜色变化,并且可以通过简单地制造工艺来制造所述硅酸盐磷光体组合物。

[0007] 本发明公开内容的示例实施例还提供了一种制造所述硅酸盐磷光体的方法。

[0008] 本发明公开内容的示例实施例还提供了一种具有所述硅酸盐磷光体的发光装置。

[0009] 根据本公开的一方面,一种硅酸盐磷光体具有 γ 相正交晶体结构,所述硅酸盐磷光体的空间群为Pbnm 62并且所述硅酸盐磷光体的组合物用下面的化学式1表示:

[0010] <化学式1>

[0011] $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{M}_x\text{SiO}_4:y\text{Ce}^{3+},z\text{N}(0 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 0.15)$

[0012] 在化学式1中,M表示从由Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As和Fe组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

[0013] 在示例实施例中,相对于1摩尔的 SiO_4 ,Ca的含量可以为大约1.25摩尔至大约2摩尔。

[0014] 在示例实施例中,所述硅酸盐磷光体的粉末衍射图案可以与JCPDS标准的#76-0799、#77-0387、#86-0397、#87-1256、#87-1257或#83-2457相符。

[0015] 在示例实施例中,相对于1摩尔 SiO_4 , Ce^{3+} 的摩尔含量可以为大约0.01摩尔至大约0.03摩尔。

[0016] 根据本发明公开内容的另一方面,提供了一种制造硅酸盐磷光体的方法。根据所述方法,制备包括含Ca的化合物、含Si的化合物和含Ce的化合物的原材料混合物。烧结所述原材料混合物。冷却烧结后的原材料混合物,以得到具有 γ 相正交晶体结构的固化的硅酸盐磷光体,所述硅酸盐磷光体的空间群为Pbnm 62,并且所述硅酸盐磷光体的组合物用化学式1表示。

[0017] 在示例实施例中,含Ca的化合物包括从由 CaO 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaF_2 和 CaCl_2 组成的组中选择的至少一员,含Si的化合物包括从由 SiO_2 、 SiO 和Si组成的组中选择的至少一员,含Ce的化合物包括从由 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 组成的组中选择的至少一员。

[0018] 在示例实施例中,所述原材料混合物还包括含有Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As或Fe的至少一种化合物,并且还包括含有Eu、Mn、Tb、Yb或Tm的至少一种化合物。

[0019] 在示例实施例中,所述原材料混合物还包括熔剂,所述熔剂包括从由 MgF_2 、 MgCl_2 、 BaF_2 、 BaCl_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 NH_4F 、 NH_4Cl 和LiF组成的组中选择的至少一员。

[0020] 在示例实施例中,可以在大约1350℃至大约1550℃烧结所述原材料混合物。

[0021] 在示例实施例中,可以在包括氢气的还原气氛下烧结所述原材料混合物。

[0022] 在示例实施例中,可以在大约0.05atm至大约2.5atm的压力下烧结所述原材料混合物。

[0023] 在示例实施例中,可以以不小于大约15℃/分钟的速度冷却烧结后的原材料混合物。

[0024] 在示例实施例中,可以将烧结后的原材料混合物冷却到具有低于大约25℃的温度。

[0025] 在示例实施例中,可以以不小于大约45℃/分钟的速度冷却烧结后的原材料混合物。

[0026] 在示例实施例中,可以将固化的硅酸盐磷光体压碎,以生产较小颗粒的固化的硅酸盐磷光体。

[0027] 根据本发明公开内容的又一方面,一种发光装置包括:光源,产生光;硅酸盐磷光体,被所述光激发,以发射波长比所述光源产生的光的波长长的光,所述硅酸盐磷光体具有 γ 相正交晶体结构,所述硅酸盐磷光体的空间群为Pbnm 62,并且所述硅酸盐磷光体的组合物用化学式1表示。

[0028] 在示例实施例中,光源可以包括产生蓝光的LED。

[0029] 在示例实施例中,硅酸盐磷光体可以发射从由黄光、绿光和带黄色的红光组成的组中选择的至少一种。

[0030] 在示例实施例中,光源产生的光与硅酸盐磷光体发射的光组合,从而形成白光。

[0031] 在示例实施例中,发光装置还可以包括密封构件,所述密封构件附于发光装置或

者使硅酸盐磷光体分布式地嵌入在密封构件中,其中,密封构件密封地覆盖光源。

[0032] 根据本教导的一方面,所述硅酸盐磷光体针对与激发光的主要部分对应的大约450nm至大约475nm的波长具有最大吸光度,并且在高温下具有良好的稳定性。因此,硅酸盐磷光体具有高发射效率,并且当室温下的亮度被定义为100%,在高于大约200℃的高温下的亮度可以保持为大于大约60%。

[0033] 此外,可以调节硅酸盐磷光体组合物中的激活剂与主晶格的掺杂比,或者非Ca的金属可以代替硅酸盐磷光体组合物的主晶格,从而包括硅酸盐磷光体的发光装置可以产生包括从暖白光到冷白光在内的各种类型的白光。

附图说明

[0034] 通过参照附图对根据本公开的实施例的示例进行详细描述,根据本公开的实施例的上述和其它特征及优点将变得更加清楚,在附图中:

[0035] 图1是用于解释根据示例实施例的制造硅酸盐磷光体的方法的流程图。

[0036] 图2是示出包括根据示例实施例的发光装置的显示装置的剖视图。

[0037] 图3是示出图2中的发光装置的放大剖视图。

[0038] 图4是示例1的X-射线衍射(XRD)曲线图。

[0039] 图5是示出示例1的硅酸盐磷光体的发射光谱和吸收光谱的曲线图。

[0040] 图6是示出基于示例1的硅酸盐磷光体的温度的发射光谱的曲线图。

[0041] 图7是示出基于示例1的硅酸盐磷光体的温度的亮度变化的曲线图。

[0042] 图8是示出根据示例1至示例5的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。

[0043] 图9是示出根据示例1和示例6至示例9的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。

[0044] 图10是示出示例1和示例10的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。

具体实施方式

[0045] 在下文中,将参照附图详细解释发明的公开。

[0046] 硅酸盐磷光体

[0047] 根据本公开的示例实施例的硅酸盐磷光体具有空间群为P6₃mm 2的 γ -相正交晶体结构,并且该硅酸盐磷光体用下面的化学式1表示。

[0048] <化学式1>

[0049] $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{M}_x\text{SiO}_4:\text{yCe}^{3+}, \text{zN} (0 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 0.15)$

[0050] 在化学式1中,M表示从由Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As和Fe组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

[0051] 在该硅酸盐磷光体微观结构中,Ca、M和 SiO_4 组分形成主晶格。因此,主晶格实质上包括Ca,可选地包括含有Ca的至少两种金属。在硅酸盐磷光体中,相对于1摩尔的 SiO_4 ,Ca的含量优选地为大约1.25摩尔至大约2摩尔。当Ca的含量相对于 SiO_4 的摩尔量小于1.25摩尔或大于2摩尔时,正交结构会改变为单斜晶结构、六方晶体结构等,并且硅酸盐磷光体可以具有 α 、 β 、 χ 或T相,这与期望的 γ -相不同。另外,针对波长为大约450nm至大约475nm的激发光,高温下的发射效率和强度会被降低。更优选地,相对于 SiO_4 的摩尔量,Ca的含量可以为大约1.5摩尔至大约2摩尔。

[0052] 在该硅酸盐磷光体中, Ce^{3+} 和 N 作为激活剂(或共激活剂), 并且被掺杂到主晶格中。例如, Ce^{3+} 被激发光激发, 以发射黄光, 例如, 波长在 560nm 附近的黄光。当 N 包含 Eu^{2+} 时, 硅酸盐磷光体还可以发射绿光, 例如, 该绿光的波长在 500nm 附近。当 N 包含 Mn^{2+} 时, 硅酸盐磷光体还可以发射带黄色的红光, 例如, 带黄色的红光的波长在 620nm 附近。因此, 根据本公开示例实施例的硅酸盐磷光体可以发射绿光和带黄色的红光以及黄光。因此, 通过利用该硅酸盐磷光体形成的白光可以具有相对高的连续性(例如, 基本平的光谱)。

[0053] 可以通过与根据 JCPDS(粉末衍射标准联合委员会)的标准材料的粉末衍射图案相比较来确认硅酸盐磷光体的晶体结构。例如, 硅酸盐磷光体的粉末衍射图案可以与 JCPDS 标准的 #76-0799、#77-0387、#86-0397、#87-1256、#87-1257 或 #83-2457 相符。

[0054] 另外, 根据本公开示例实施例的硅酸盐磷光体具有针对与蓝色激发光的主要部分对应的大约 450nm 至大约 475nm 的波长的基本上最大的吸光度, 并且在高温下非常稳定。因此, 该硅酸盐磷光体具有高发射效率, 并且当室温下的亮度被定义为 100% 时, 在高于大约 200°C 的高温下的亮度可以保持为高于大约 60%。

[0055] 此外, Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As、Fe 等可以代替主晶格中的一部分 Ca, 并且可以调节 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 的掺杂率, 从而可以选择性地产生包括从暖白光到冷白光在内的各种白光。

[0056] 制造硅酸盐磷光体的方法

[0057] 图1是用于解释根据示例实施例的制造硅酸盐磷光体的方法的流程图。

[0058] 参照图1, 制备原材料混合物(S10)。原材料混合物可以包括含有主晶格元素的主晶格化合物和含有激活剂元素的激活剂化合物。例如, 原材料混合物可以包括氧化物、碳化物、氮化物、磷化物、金属等, 优选地在还原气氛下进行烧结工艺, 从而还原原材料混合物。

[0059] 用于原材料混合物的含 Ca 的化合物的示例可以包括 CaO 、 CaCO_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaF_2 、 CaCl_2 等。用于原材料混合物的含 Ba 的化合物的示例可以包括 BaO 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaF_2 、 BaCl_2 等。用于原材料混合物的含 Si 的化合物的示例可以包括 SiO_2 、 SiO 、 Si 等。用于原材料混合物的含 Ce 的化合物的示例可以包括 Ce_2O_3 、 CeO_2 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 等。用于原材料混合物的含 Eu 的化合物的示例可以包括 Eu_2O_3 、 $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 等。用于原材料混合物的含 Mn 的化合物的示例可以包括 MnO 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等。此外, 原材料混合物可以包括含有可以用于主晶格的 Mg、Sr、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As 或 Fe 并且含有可以用于激活剂的 Tb、Yb 或 Tm 的公知化合物。

[0060] 基于化学式1的元素的期望摩尔比和对应原材料中的成比例成员的选取来确定原材料混合物的主晶格化合物和激活剂化合物的相对成比例的含量。例如, 当主晶格化合物包含 CaCO_3 和 SiO_2 , 并且当激活剂化合物包含 CeO_2 时, 确定化合物的含量, 使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的相对摩尔比分别为 $2-y:1:y$ 。混合主晶格化合物和激活剂化合物, 并且例如通过球磨方法研磨, 从而化合物可以均匀地分散在原材料混合物中。

[0061] 此外, 在加热之前, 优选地向主晶格化合物和激活剂化合物的混合物中添加诸如 MgF_2 、 MgCl_2 、 BaF_2 、 BaCl_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 LiF 等的熔剂材料。由于熔剂的熔化温度低于硅酸盐磷光体的晶体生长的合成温度, 所以在加热过程中熔剂比原材料混合物中的其它化合物较早地熔化, 从而提高了原材料混合物的柔性或流动性, 以改进硅酸盐磷光体的晶核化作用和晶体生长。因此, 可以降低工艺温度以及缩短所需时间。此外, 激

活剂可以均匀地分散在硅酸盐磷光体中,并且磷光体颗粒的尺寸分布可以是均匀的。

[0062] 此外,熔剂比原材料混合物中的其它化合物较早地熔化,从而熔剂三维围绕原材料混合物并且将原材料混合物与环境气氛隔离。因此,可以防止或减少原材料混合物的蒸发。另外,熔剂的阴离子可以补偿在还原气氛下产生的氧缺陷,从而容易调节和产生期望的化学当量的硅酸盐磷光体。

[0063] 此后,烧结原材料混合物,以形成硅酸盐磷光体(S20)。例如,在放置在炉中的熔化锅中烧结原材料混合物。优选地,因为 Ce^{4+} 比 Ce^{3+} 稳定,所以可以在还原气氛下烧结原材料混合物,以将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} 。例如,还原气氛可以包括作为惰性气体的氮气 N_2 和作为还原气体的氢气 H_2 。具体地,还原气氛可以包括对应的混合比为大约5%的 H_2/N_2 混合物气体。此外,可以在大约0.05atm至大约2.5atm的压力下烧结原材料混合物。

[0064] 用于原材料混合物的烧结温度优选地为大约1350℃至大约1550℃。当烧结温度低于1350℃或高于1550℃时,不期望地形成具有 α 、 β 、 x 或 T 相的晶体,从而硅酸盐磷光体不能具有基本上均匀的 γ 相正交晶体微观结构。当硅酸盐磷光体包括与 γ 相晶体混合的 α 、 β 、 x 或 T 相晶体时,形成的组合物对于与激发光的主要部分对应的大约450nm至大约475nm的波长的发射效率会下降,并且由于晶体结构变形会导致高温稳定性下降。

[0065] 例如,可以将原材料混合物烧结大约1小时至大约6小时,用于将工艺温度从室温(大约25℃)升高到大约1350℃至大约1550℃的最高温度(升温)所需的时间可以为大约1小时至大约6小时。

[0066] 此后,将烧结后的原材料混合物冷却,以固化和结晶,从而形成具有 γ 相正交晶体结构的硅酸盐磷光体组合物,其中,相应的空间群为 $\text{P6}_3\text{mm}$ (S30)。

[0067] 如此制造的硅酸盐磷光体具有与前面解释的硅酸盐磷光体的组成基本相同的组成。具体地讲,制造的硅酸盐磷光体基本上用下面的化学式1表示。

[0068] <化学式1>

[0069] $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{M}_x\text{SiO}_4:y\text{Ce}^{3+},z\text{N}(0 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 0.15)$

[0070] 在化学式1中, M 表示从由 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Zn 、 Na 、 Al 、 Ga 、 Ge 、 P 、 As 和 Fe 组成的组中选择的至少一员, N 表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

[0071] 在本示例实施例中,原材料混合物可以快速冷却,从而形成具有 γ 相的结晶的硅酸盐磷光体。优选地,可以冷却原材料混合物,使得在降温期间温度以不低于大约15℃/分钟的速率下降。更优选地,为了增加获得具有 γ 相的正交结构的硅酸盐磷光体的可能性,可以以不低于大约45℃/分钟来降低温度,从而使将温度从大约1400℃降低到室温所需的时间少于大约30分钟。当将从大约1400℃的最高温度降到室温所需的时间多于大约3小时时,不期望地形成 α 、 β 、 x 或 T 相晶体,从而制造的硅酸盐磷光体不具有基本均匀的 γ 相正交结构。

[0072] 此外,优选地,在降温期间冷却原材料混合物,使得终点温度低于室温。当从温度高于室温的炉中取出原材料混合物时,会不期望地吸附外围的氧气,从而部分地氧化形成的组合物,使得 Ce^{3+} 被转变为 Ce^{4+} ,从而导致亮度下降。

[0073] 此后,将烧结后的硅酸盐磷光体压碎(S40)。例如,通过压碎形成的硅酸盐磷光体颗粒可以具有适合应用的尺寸。如果硅酸盐磷光体颗粒的尺寸制造得过小,则激发的光和入射光过度散射,从而发射效率下降,当硅酸盐磷光体颗粒的尺寸过大时,激发的光和入射

光没有透射,从而发射效率下降。可以凭经验来确定最佳尺寸。在一个实施例中,压碎的硅酸盐磷光体颗粒的尺寸优选地在大约 $5\mu\text{m}$ 至大约 $12\mu\text{m}$ 的范围内。

[0074] 因此,根据示例实施例,将用于硅酸盐磷光体的原材料混合物在特定温度下烧结,并且快速冷却,以形成具有空间群为 $P6_{3mm}$ 的 γ 相正交结构的硅酸盐磷光体。

[0075] 发光装置

[0076] 图2是示出在其背光单元中包括根据本公开示例实施例的发光装置的显示装置的剖视图。图3是示出图2中的发光装置的放大剖视图。

[0077] 参照图2,显示装置500包括光提供组件100(背光单元)和显示面板200。光提供组件100包括基底120和安装在基底120上的一个或多个发光装置110。光提供组件100还可以包括设置在发光装置110和显示面板200之间的至少一个光学片(未示出)。光学片漫射并聚集由发光装置110产生的光,以将光以更均匀的方式提供给显示面板200。在示例实施例中,可以将现有技术的传统光学片用于所述光学片。

[0078] 显示面板200包括第一基底210、第二基底220和设置在第一基底210和第二基底220之间的液晶层。显示面板200使用由光提供组件100提供的光L1来显示图像。例如,发光装置110发射白光。第二基底220面对第一基底210,液晶层230设置在第一基底210和第二基底220之间。

[0079] 第一基底210包括多个开关元件213(例如,晶体管)、用于保护开关元件213的钝化层215和经由穿过钝化层215形成的对应的接触孔电连接到对应的开关元件213的多个像素电极PE。开关元件213形成在第一底部基底211上,并且控制对应的像素单元的对应的导通/截止。在一个实施例,每个开关元件213包括电连接到第一基底210的信号线的控制电极(栅极)、输入电极(源极)和输出电极(漏极)。开关元件213的输出电极电连接到像素电极PE。

[0080] 第二基底220包括形成在第二光通过的底部基底212上的光阻挡图案214(例如,黑色矩阵)、多个不同颜色的滤色器216a、216b和216c(例如,红色、绿色和蓝色)、覆盖层218和共电极CE。光阻挡图案214可以形成为与开关元件213和信号线叠置。滤色器216a、216b和216c可以形成为面对像素电极PE。滤色器216a、216b和216c可以包括表示红色的第一滤色器216a、表示绿色的第二滤色器216b和表示蓝色的第三滤色器216c。可以省略覆盖层218,从而共电极可以接触滤色器216a、216b和216c。此外,滤色器216a、216b和216c可以不形成在第二基底220上,而是可以形成在第一基底210上。

[0081] 参照图3,每个发光装置110形成在基底110上,并且包括:光源130,产生激发光(L2,例如蓝光);密封构件140,覆盖光源,硅酸盐磷光体150的颗粒设置在密封构件140中,从而被光源130产生的激发光L2激发,从而发射与激发光L2的波长不同波长的光;壁160,形成容纳光源130和密封构件140的空间。

[0082] 基底120可以为印刷电路板。可选地,基底120可以为引线框架、热沉或塑料封装体,并且不限于此。

[0083] 密封构件140覆盖光源130,以保护光源130,并且可以包括环氧树脂。

[0084] 在本示例实施例中,光源130是发光二极管(LED)。例如,可以通过在包括例如蓝宝石、SiC、尖晶石等的底部基底上形成半导体层来制造LED。例如,LED的半导体层可以包括氮化镓(GaN)、氮化镓铟(InGaN)等。

[0085] 例如,LED发射包括紫外线波长和/或蓝光波长的激发光L2。优选地,激发光L2可以

具有大约400nm至大约500nm的波长,并且可以在大约450nm至大约475nm的范围内具有其最大输出强度。

[0086] 硅酸盐磷光体150与前面解释的根据本公开示例实施例的硅酸盐磷光体组合物基本相同。具体地讲,硅酸盐磷光体150具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交晶体结构,并且该组合物用下面的化学式1表示。

[0087] <化学式1>

[0088] $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{M}_x\text{SiO}_4:y\text{Ce}^{3+},z\text{N}(0 \leq x < 0.5, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 0.15)$

[0089] 在化学式1中,M表示从由Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As和Fe组成的组中选择的至少一员,N表示从由 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Yb^{2+} 和 Tm^{3+} 组成的组中选择的至少一员。

[0090] 在本示例实施例中,硅酸盐磷光体150均匀地分散在密封构件140中。可选地,硅酸盐磷光体150可以相邻于密封构件140的表面或相邻于光源130密集地设置,以提高发射效率等。

[0091] 硅酸盐磷光体150被激发光L2激发,以发射黄光、绿光和带黄色的红光等。硅酸盐磷光体150发射的光与激发光L2的蓝光混合。因此,发光装置110发射的光L1可以为如观察者观察到的白光。

[0092] 根据本发明示例实施例的发光装置的硅酸盐磷光体具有对于与激发光的主要部分对应的大约450nm至大约475nm的波长的基本最大吸光度,并且在高温下具有高稳定性。因此,该硅酸盐磷光体具有高发射效率,并且当室温下的亮度被定义为100%时,在高于大约200℃的高温下的亮度可以保持为高于大约60%。另外,可以调节激活剂对主体晶格的掺杂比例,从而可以选择性地产生包括从暖白光到冷白光在内的各种白光。因此,可以提高发光装置和显示装置的稳定性和显示品质。

[0093] 在下文中,将参照具体示例来解释硅酸盐磷光体和制造硅酸盐磷光体的方法。

[0094] 示例1

[0095] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 的摩尔比分别为大约1.97:1:0.015。将获得的混合物放置在熔化锅中,并且将熔化锅放置在电炉中。此后,将混合物在大约1450℃、在具有包括体积比为大约5:95的氢气和氮气的混合气体的大约1atm下烧结大约4小时。此后,以大约15℃/分钟将混合物冷却为室温,以获得结晶的硅酸盐磷光体组合物。通过球磨将硅酸盐磷光体均匀压碎,以形成硅酸盐磷光体粉末。

[0096] 图4是示例1的X射线衍射(XRD)曲线图。参照图4,示例1的硅酸盐磷光体的粉末衍射图案与根据JCPDS #87-1257的标准材料的粉末衍射图案相符。因此,可以注意到,示例1的硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交晶体结构,并且用 $\text{Ca}_{1.97}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示。

[0097] 图5是示出示例1的硅酸盐磷光体的发射光谱和吸收光谱的曲线图。参照图5,示例1的硅酸盐磷光体针对大约450nm至大约475nm的波长具有基本最大吸光度。因此,可以注意到,示例1的硅酸盐磷光体对蓝色LED产生的光具有强吸收,以响应地发射大约560nm附近的可见光,例如,黄光、绿光、带黄色的红光等。

[0098] 图6是示出基于示例1的硅酸盐磷光体组合物的温度的发射光谱的曲线图,图7是示出基于示例1的硅酸盐磷光体组合物的温度的亮度变化的曲线图。

[0099] 参照图6,示例1的硅酸盐磷光体的最大发射波长在大约25℃为大约560nm,在大约

150℃为大约558nm,在大约350℃为大约556nm。因此,由于示例1的硅酸盐磷光体的最大发射波长的变化不超过大约4nm,因此可以注意到示例1的硅酸盐磷光体具有相对稳定的发射特性。由于示例1的硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交晶体结构,因此相信示例1的硅酸盐磷光体的主晶格的热振动减少,并且用于 Ce^{3+} 离子的发射跃迁的时间相对小。因此,示例1的硅酸盐磷光体能够在高温下提供颜色稳定性,从而当长时间或强烈驱动发光装置时,由于相邻的发光装置(例如,蓝色发光LED和/或UV发光LED)产生的热导致的颜色变化减小。

[0100] 参照图7,示例1的硅酸盐磷光体的与室温下的发射强度的50%对应的淬灭温度为大约250℃。相反,掺杂有 Eu^{2+} 离子并且具有 α 、 β 、 χ 或T相中一种或多种的传统硅酸盐磷光体的已知淬灭温度为大约150℃,具有石榴石晶体结构的传统YAG:Ce磷光体的已知淬灭温度为大约225℃。因此,可以注意到,与传统的硅酸盐磷光体和传统的YAG:Ce磷光体相比,示例1的硅酸盐磷光体可以具有更好的高温稳定性。

[0101] 因此,根据本发明公开内容的示例实施例的硅酸盐磷光体组合物在升高的温度(例如,高达至少350℃)下具有相对好的颜色稳定性和相对好的发射稳定下。另外,该硅酸盐磷光体可以与用于提供通用白光照明装置的LED(例如,蓝色LED和/或UV发射LED)以及可以被需要用来提供特定暖白光或冷白光的显示装置的背光单元一起使用。

[0102] 示例2

[0103] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 的摩尔比分别为大约1.99:1:0.005。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.99}\text{SiO}_4:0.01\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0104] 示例3

[0105] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 的摩尔比分别为大约1.98:1:0.01。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.98}\text{SiO}_4:0.02\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0106] 示例4

[0107] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 的摩尔比分别为大约1.96:1:0.02。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.96}\text{SiO}_4:0.04\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0108] 示例5

[0109] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 和 Ce_2O_3 的摩尔比分别为大约1.95:1:0.025。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为Pbnm 62的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.95}\text{SiO}_4:0.05\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0110] 图8是示出分别根据示例1至示例5制造的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。更具体地讲,图8示出了各个硅酸盐磷光体响应于波长为大约450nm的激发光的发射光谱。

[0111] 参照图8,随着组合物中 Ce^{3+} 离子浓度增加,发射强度增加,因此包括0.03摩尔 Ce^{3+}

离子的示例1的硅酸盐磷光体具有最高的发射强度。然而,与按照给定摩尔比的包含0.03摩尔 Ce^{3+} 离子的示例1的硅酸盐磷光体相比,包括大于0.03摩尔的 Ce^{3+} 离子的示例4和示例5的硅酸盐磷光体相比之下具有下降的发射强度。当将大于预定含量的激活剂掺杂到硅酸盐磷光体组合物的主晶格中时,由于激活剂和晶格的内在作用而会导致发射强度下降。因此,可以注意到,优选地,根据本发明示例实施例的硅酸盐磷光体中,相对于大约1摩尔的 SiO_4 , Ce^{3+} 离子的含量为大约0.01摩尔至大约0.03摩尔。

[0112] 示例6

[0113] 称量 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的摩尔比分别为大约1.92:0.05:1:0.03。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为 $\text{Pbnm } 62$ 的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.92}\text{Ba}_{0.05}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0114] 示例7

[0115] 称量 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的摩尔比分别为大约1.87:0.1:1:0.03。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为 $\text{Pbnm } 62$ 的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.87}\text{Ba}_{0.1}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0116] 示例8

[0117] 称量 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的摩尔比分别为大约1.82:0.15:1:0.03。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为 $\text{Pbnm } 62$ 的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.82}\text{Ba}_{0.15}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0118] 示例9

[0119] 称量 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 BaCO_3 、 SiO_2 和 CeO_2 的摩尔比分别为大约1.77:0.2:1:0.03。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为 $\text{Pbnm } 62$ 的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.77}\text{Ba}_{0.2}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。

[0120] 图9是示出根据示例1和示例6至示例9制造的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。参照图9,随着组合物中Ba离子的相对含量增加,黄光区域的最大强度波长朝向蓝光区域从大约560nm移动到大约530nm。由于示例6至示例9的硅酸盐磷光体包括取代Ca离子的Ba离子,所以晶体场的强度发生变化。因此, Ce^{3+} 离子的能带发生变化,从而硅酸盐磷光体的发射光谱发生变化。因此,Mg、Sr、Ba、Zn、Na、Al、Ga、Ge、P、As或Fe可以在化学溶度的预定范围内类似地代替Ca,其中,硅酸盐磷光体的基本晶体结构没有发生改变,从而根据不同应用的需要来选择性地改变硅酸盐磷光体的发射光谱。

[0121] 示例10

[0122] 称量 CaCO_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 和 BaF_2 ,并且将它们彼此混合,使得 CaCO_3 、 SiO_2 、 Ce_2O_3 和 BaF_2 的摩尔比分别为大约1.97:1:0.015:0.0423。通过与示例1的方法基本相同的方法从混合物获得硅酸盐磷光体。该硅酸盐磷光体具有空间群为 $\text{Pbnm } 62$ 的 γ 相正交结构,用 $\text{Ca}_{1.97}\text{SiO}_4:0.03\text{Ce}^{3+}$ 表示该硅酸盐磷光体。示例1的硅酸盐磷光体在通过球磨工艺处理之前的平均颗粒尺寸为大约10 μm ,从包括 BaF_2 作为熔剂的混合物获得的示例10的硅酸盐磷光体的平均颗粒

尺寸为大约30 μm 。

[0123] 图10是示例1和示例10的硅酸盐磷光体的发射光谱的曲线图。参照图10的图,可以注意到,示例10的硅酸盐磷光体的最大发射强度是示例1的硅酸盐磷光体的最大发射强度的两倍。 BaF_2 的熔化温度为大约1368 $^{\circ}\text{C}$,低于原材料混合物中的其它元素的熔化温度。因此, BaF_2 可以在原材料混合物中的其它元素之前熔化,以提高原材料混合物的柔性和流动性,并且促进空间群为P6₃mm 62的 γ 相正交结构的晶体的生长。因此,可以通过包含 BaF_2 来改进硅酸盐磷光体的发射强度。

[0124] 示例11

[0125] 将示例1的硅酸盐磷光体与透明环氧树脂均匀混合。将具有硅酸盐磷光体的环氧树脂涂覆在GaN基蓝色LED上,来制造白色发光装置。

[0126] 作为实验的结果,示例11的白色发光装置在标准CIE色度坐标上具有0.3592的X坐标和0.3816的Y坐标以及接近暖白光的大约4641K的色温,并且具有相对高的色纯度。此外,示例11的白色发光装置的显色指数为87,而使用与示例11的白色发光装置的蓝色LED相同的蓝色LED以及与示例11的白色发光装置的环氧树脂相同的环氧树脂的传统YAG基白色发光装置的显色指数为80。因此,可以注意到,与传统的YAG基白色发光装置相比,示例11的白色发光装置可以具有改进的显色指数,并且示例11的白色发光装置可以提供传统YAG基白色发光装置不能提供的覆盖从绿色到红色的宽波长范围内的光。

[0127] 上面的描述是对根据本发明公开内容的实施例的举例说明,并且不被解释为限制本公开的教导。尽管已经描述了几个示例实施例,但是本领域技术人员根据上面的描述将容易理解,在实质上不脱离本公开的新颖性教导和优点的情况下,可以在示例实施例中进行许多修改。因此,所有这种修改意图包括在本教导的范围内。在权利要求中,功能性限定意图覆盖这里被描述为执行所述功能的结构,并且不仅覆盖结构的等同物而且覆盖等同的结构。因此,应该理解,上面的描述是本发明的举例说明,并且不被理解为限于这里公开的特定示例实施例。

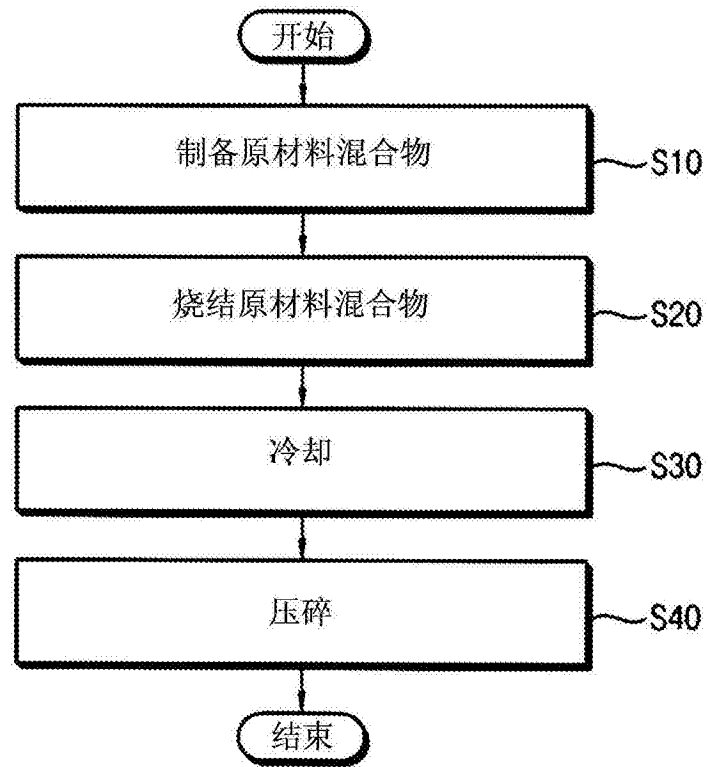


图1

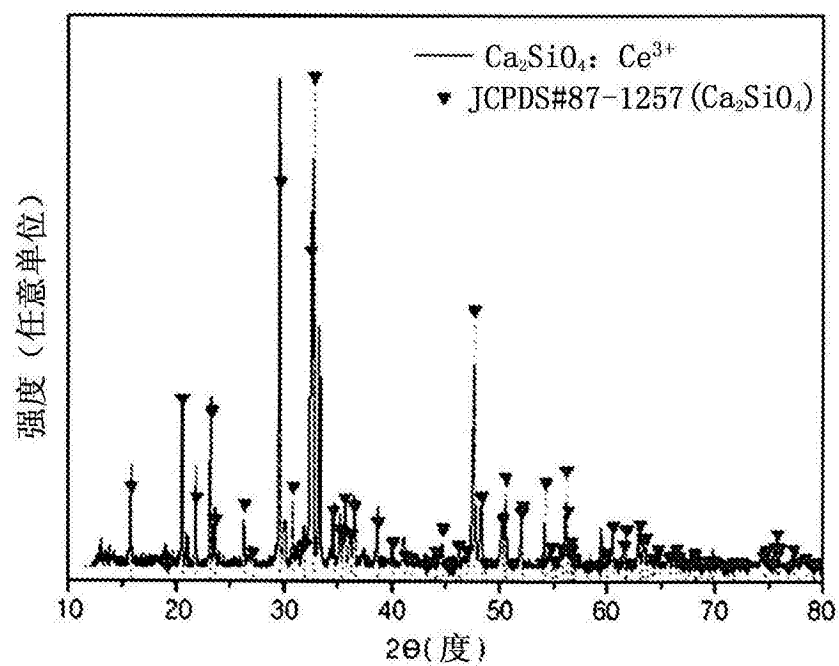


图4

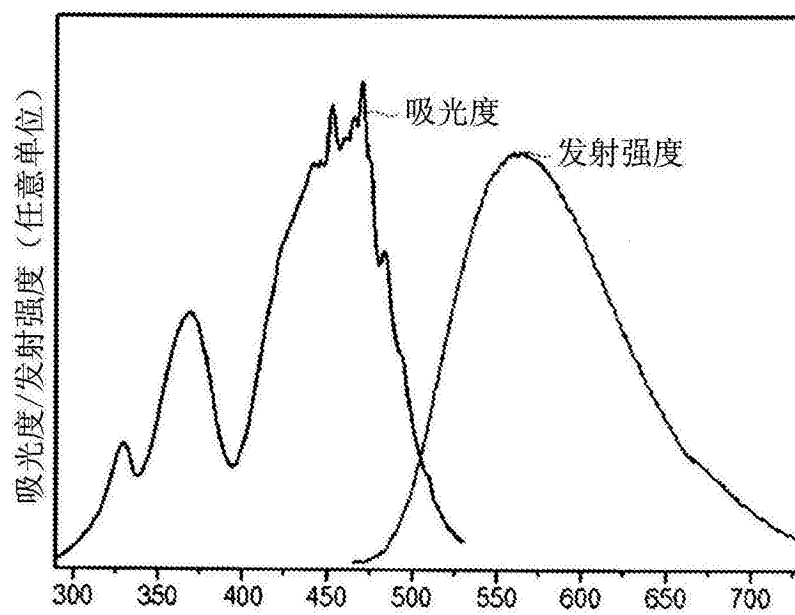


图5

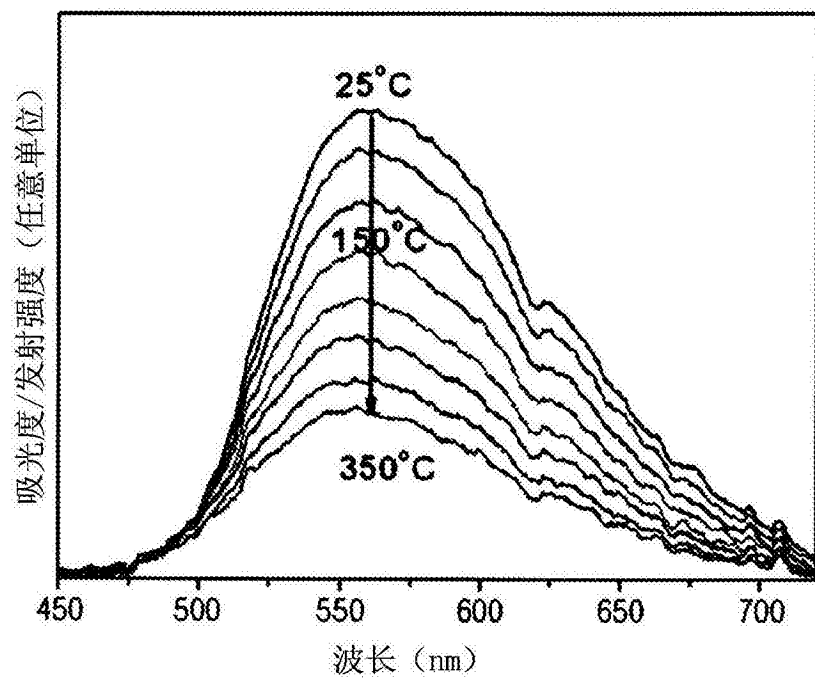


图6

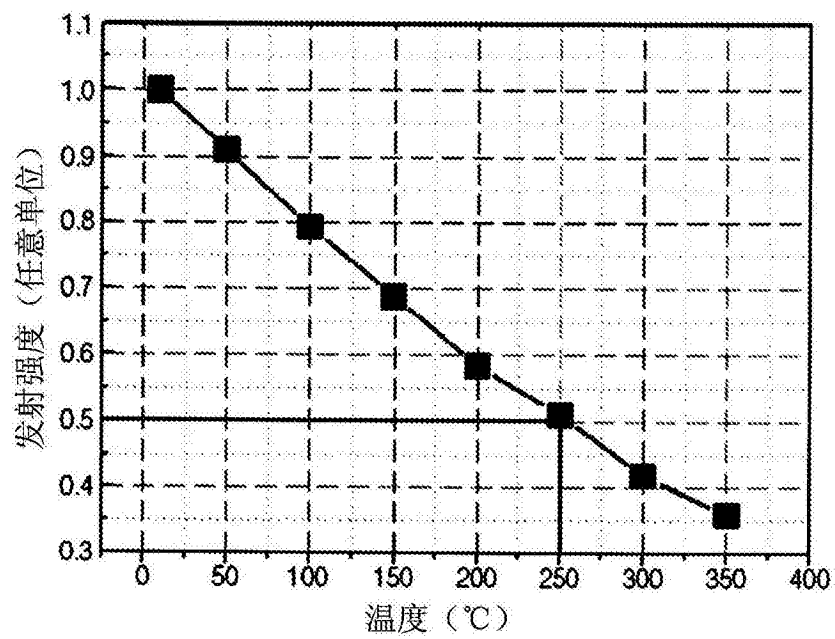


图7

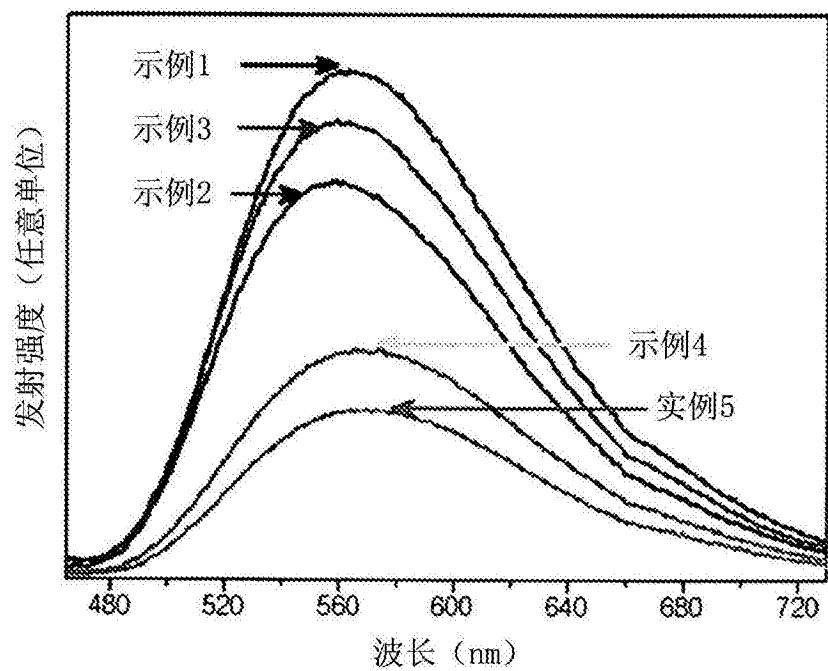


图8

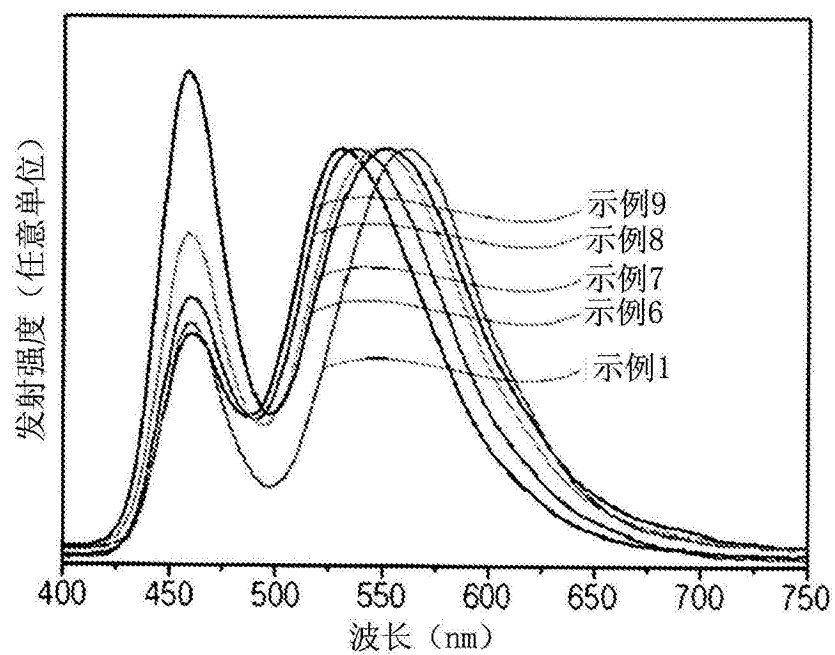


图9

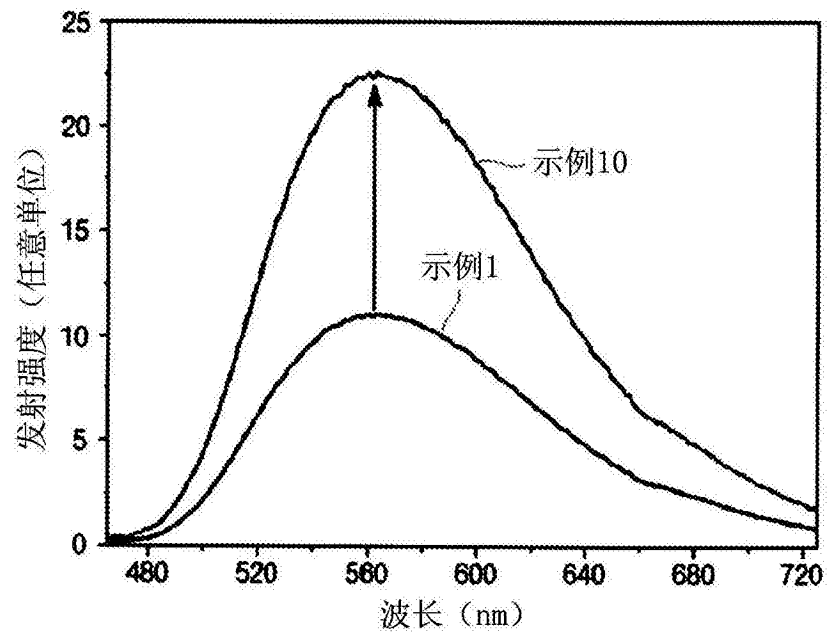


图10