



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116569348 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 08

(21) 申请号 202180081073.6

(22) 申请日 2021.11.04

(30) 优先权数据

2020-201666 2020.12.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/040524 2021.11.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/118600 JA 2022.06.09

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 三谷骏介 小林庆太

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 金世煜

(51) Int.Cl.

H01L 33/50 (2006.01)

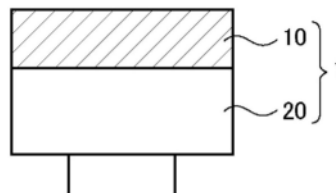
权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

荧光体粒子和发光装置

(57) 摘要

荧光体粒子由选自CASN构成的粉末状荧光体和由SCASN构成的粉末状荧光体中的1种或2种构成,将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积50%的粒径设为 D_{x50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{x90} ,将对该荧光体粒子实施以下的处理后的相当于累积50%的粒径设为 D_{y50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{y90} 时,(a) D_{x50} 为 $0.5\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$,且(b) D_{x90}/D_{y90} 为 $0.7\sim 15$ 。处理:准备使上述荧光体粒子30mg均匀分散于浓度0.2%的六偏磷酸钠水溶液100ml中而成的分散液,将该分散液装入底面的内径为5.5cm的圆柱状容器中。接着从该分散液的上方插入超声波均质机的振荡器(外径20mm的圆柱状端)部分,在该振荡器浸渍到深度1.0cm以上的状态下,对该分散液以频率19.5kHz、输出150W照射3分钟超声波。



1. 一种荧光体粒子,由选自由CASN构成的粉末状荧光体和由SCASN构成的粉末状荧光体中的1种或2种构成,

将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积50%的粒径设为 D_{x50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{x90} ,

将对该荧光体粒子实施以下的处理后的相当于累积50%的粒径设为 D_{y50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{y90} 时,

(a) D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$,且

(b) D_{x90}/D_{y90} 为 $0.7\sim 15$,

处理:准备将所述荧光体粒子30mg均匀分散于浓度0.2%的六偏磷酸钠水溶液100ml中而成的分散液,将该分散液装入底面的内径为5.5cm的圆柱状容器中,接着从该分散液的上方插入超声波均质机的振荡器(外径20mm的圆柱状端)部分,在该振荡器浸渍到深度1.0cm以上的状态下,对该分散液以频率19.5kHz、输出150W照射3分钟超声波。

2. 根据权利要求1所述的荧光体粒子,其中,(c) D_{x50}/D_{y50} 为 $0.8\sim 10$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的荧光体粒子,其中,(d) $(D_{x90}-D_{x50})/(D_{x50})$ 为 $0.1\sim 25$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的荧光体粒子,其中,将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积10%的粒径设为 D_{x10} 时,

(e) $(D_{x90}-D_{x10})/(D_{x50})$ 为 $0.1\sim 25$ 。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的荧光体粒子,其中,该荧光体粒子的比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的荧光体粒子,其用于Micro LED或MiniLED。

7. 根据权利要求6所述的荧光体粒子,其中,(a') D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

8. 一种发光装置,包括发出激发光的发光元件和权利要求1~7中任一项所述的荧光体粒子。

荧光体粒子和发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光体粒子和发光装置。更具体而言,涉及用于Micro LED(微发光二极管)或Mini LED(迷你发光二极管)的荧光体粒子和发光装置。

背景技术

[0002] 正在研究开发比现有的LED小很多的Micro LED。作为利用该Micro LED的新型显示器,已知有Micro LED显示器(例如,专利文献1)。

[0003] 另外,Micro LED显示器为不使用液晶快门、偏振片的自发光型,在这方面与现有的“LED背光灯的液晶电视”在根本上是不同的。其结构简单,原理上光的提取效率高,视场角的限制也极少。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2020-122846号公报

发明内容

[0007] 近年来,对Micro LED的小型化・高性能化的期待越来越高。

[0008] 然而,荧光体粒子的粒径越小,越容易凝集,其结果,存在出现含有荧光体的光转换层的激发光的透射率上升或者在光转换层的制作时发生喷嘴堵塞等之类的问题的趋势。因此,在使粒径更小的同时保持荧光体粒子的性能、抑制粒子的凝集这方面,尚有改善的余地。

[0009] 本发明是鉴于这样的事情而进行的。本发明的一个目的在于提供一种能够保持荧光体粒子的性能且在使粒径更小的同时能够抑制粒子的凝集的荧光体粒子。

[0010] 本件发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现将通过规定的超声波均质处理所带来的荧光体粒子的粒径的变动作为指标是有效的。而且,经过进一步反复研究,结果发现通过同时控制在规定的超声波均质处理的前后的荧光体粒子的粒径,更详细而言,同时控制利用激光衍射散射法所得的相当于累积50%的粒径和相当于该累积90%的粒径,能够得到在使粒径更小的同时抑制粒子的凝集并保持性能的荧光体,从而完成了本发明。

[0011] 即,本发明人等完成了以下提供的发明,解决了上述课题。

[0012] [1]一种荧光体粒子,由选自由CASN构成的粉末状荧光体和由SCASN构成的粉末状荧光体中的1种或2种构成,

[0013] 将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积50%的粒径设为 D_{x50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{x90} ,

[0014] 将对该荧光体粒子实施以下的处理后的相当于累积50%的粒径设为 D_{y50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{y90} 时,

[0015] (a) D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$,且

[0016] (b) D_{x90}/D_{y90} 为0.7~15。

[0017] 处理:准备使上述荧光体粒子30mg均匀分散于浓度0.2%的六偏磷酸钠水溶液100ml中而成的分散液,将该分散液装入底面的内径为5.5cm的圆柱状容器中。接着从该分散液的上方插入超声波均质机的振荡器(外径20mm的圆柱状端)部分,在该振荡器浸渍到深度1.0cm以上的状态下,对该分散液以频率19.5kHz、输出150W照射3分钟超声波。

[0018] [2]根据[1]所述的荧光体粒子,其中,(c) D_{x50}/D_{y50} 为0.8~10。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的荧光体粒子,其中,(d) $(D_{x90}-D_{x50})/(D_{x50})$ 为0.1~25。

[0020] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的荧光体粒子,其中,将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积10%的粒径设为 D_{x10} 时,

[0021] (e) $(D_{x90}-D_{x10})/(D_{x50})$ 为0.1~25。

[0022] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的荧光体粒子,其中,该荧光体粒子的比表面积为 $1.0\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的荧光体粒子,用于Micro LED或Mini LED。

[0024] [7]根据[6]所述的荧光体粒子,其中,(a') D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0025] [8]一种发光装置,包括发出激发光的发光元件和上述[1]~[7]中任一项所述的荧光体粒子。

[0026] 根据本发明,可提供一种在使粒径更小的同时抑制凝集的产生并保持性能的荧光体粒子。

附图说明

[0027] 图1是使用本实施方式的荧光体粒子的发光装置的示意图。

具体实施方式

[0028] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行详细说明。

[0029] 所有附图中,对同样的构成要素标记同样的符号,适当地省略说明。

[0030] 为了避免繁琐,存在如下情况:(i)相同附图内有多个相同的构成要素时,仅对其中的一个标记符号,而不全部标记符号;(ii)特别是图2之后有时不再对与图1同样的构成要素标记符号。

[0031] 所有附图仅用于说明。附图中的各部件的形状、尺寸比等未必与现实的物品对应。

[0032] 本说明书中,数值范围的说明中的“X~Y”的记载只要没有特别说明,则表示X以上且Y以下。例如,“1~5质量%”是指“1质量%以上且5质量%以下”。

[0033] 本说明书中,“LED”表示Light Emitting Diode(发光二极管)的缩写。

[0034] <荧光体粒子>

[0035] 本实施方式中,“荧光体粒子”并不是指单独一个(一粒)粉末状荧光体,而是指由多个粉末状荧光体构成、由粉末状荧光体群构成的粒子状的荧光体。

[0036] 另外,本实施方式中,“粒径”是指通过对荧光体粒子、即粉末状荧光体群进行基于激光衍射散射法的分析所得的值。

[0037] 本实施方式的荧光体粒子是由选自CASN构成的粉末状荧光体和由SCASN构成的粉末状荧光体中的1种或2种构成的荧光体粒子,将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所

得的体积基准的累计百分比中的相当于累积50%的粒径设为 D_{x50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{x90} ,将对该荧光体粒子实施以下的处理后的相当于累积50%的粒径设为 D_{y50} ,将相当于该累积90%的粒径设为 D_{y90} 时,满足条件(a)、(b)。

[0038] (a) D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$

[0039] (b) D_{x90}/D_{y90} 为 $0.7\sim 15$

[0040] 处理:将使上述荧光体粒子30mg均匀分散于浓度0.2%的六偏磷酸钠水溶液100ml中而成的分散液装入底面的内径为5.5cm的圆柱状容器中。接着从该分散液的上方插入超声波均质机的振荡器(外径20mm的圆柱状端)部分,在该振荡器浸渍到深度1.0cm以上的状态下,以频率19.5kHz、输出150W对该分散液照射3分钟超声波。

[0041] 上述的超声波均质处理是在荧光体粒子中发生凝集的情况下用于使该凝集状态变成分散状态的处理。另外,凝集是指粉末状荧光体或粉末状荧光体的微粉利用分子间力键合而成的状态,利用上述的处理那样的物理力能够断开这样的键合。

[0042] 本实施方式的荧光体粒子通过满足条件(a)、(b),从而能够得到在使粒子群的平均粒径更小的同时能够抑制荧光体粒子的凝集产生且保持性能的荧光体粒子。其理由的详细情况尚不明确,认为首先通过成为 D_{x50} 为 $0.5\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ 的范围内的荧光体粒子,能够减少成为凝集的因素的超微粒子,并且尽量减小荧光体粒子的粒径,另外,容易保持其发光性能。此外,认为通过控制特定的超声波均质处理前后的荧光体粒子的 D_{90} 的比(D_{x90}/D_{y90}),能够更高度地控制荧光体粒子的凝集程度。即,通常如果对发生凝集的荧光体粒子实施超声波均质处理,则能够解除凝集状态使其成为分散状态。因此,本实施方式中,通过特定处理条件且使 D_{x90}/D_{y90} 为0.7以上,能够使荧光体粒子的粒径更小,并且通过使其为15以下,能够有效地减少荧光体粒子的凝集。其中,通过控制相当于累积90%的粒径,可抑制粒径大的一方的凝集性,因此能够更显著地得到抑制凝集的效果。

[0043] 上述(a)中,从提高发光特性的观点考虑, D_{x50} 优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从维持发光特性且实现更小的粒径的观点考虑, D_{x50} 优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0044] 另外,上述(b)中,从保持发光特性与微粒化的平衡的观点考虑, D_{x90}/D_{y90} 优选为0.8以上,更优选为1.0以上。另一方面,从提高发光特性且实现更小的粒径的观点考虑, D_{x90}/D_{y90} 优选为12以下,更优选为10以下,进一步优选为8.5以下。

[0045] 本实施方式的荧光体粒子优选进一步满足条件(c)。

[0046] (c) D_{x50}/D_{y50} 为 $0.8\sim 10$ 。

[0047] 通过控制相当于累积50%的粒径,可更均匀地抑制荧光体粒子的凝集性,因此能够更稳定地得到抑制凝集的效果。

[0048] 从保持发光特性与微粒化的平衡的观点考虑,上述 D_{x50}/D_{y50} 优选为0.9以上。另一方面,从提高发光特性且实现更小的粒径的观点考虑, D_{x50}/D_{y50} 优选为7以下,更优选为5以下,进一步优选为2.5以下。

[0049] 本实施方式的荧光体粒子优选进一步满足条件(d)。

[0050] (d) $(D_{x90}-D_{x50})/(D_{x50})$ 为 $0.1\sim 25$ 。

[0051] 即,在荧光体粒子的粒度分布中能够减少粒径大的一方的粒子而抑制凝集,并且使粒径更小。

[0052] 从保持发光特性与微粒化的平衡的观点考虑,上述 $(D_{x90}-D_{x50}) / (D_{x50})$ 优选为 0.5 以上。另一方面,从提高发光特性且实现更小的粒径的观点考虑, $(D_{x90}-D_{x50}) / (D_{x50})$ 优选为 20 以下,更优选为 10 以下,进一步优选为 4.0 以下。

[0053] 本实施方式的荧光体粒子优选进一步满足条件(e)。

[0054] 将该荧光体粒子的利用激光衍射散射法所得的体积基准的累计百分比中的相当于累积 10% 的粒径设为 D_{x10} 时,

[0055] (e) $(D_{x90}-D_{x10}) / (D_{x50})$ 为 0.1~25。

[0056] 即,可抑制荧光体粒子的粒度分布变宽,得到粒径更均匀的荧光体粒子。

[0057] 从保持发光特性与微粒化的平衡的观点考虑,上述 $(D_{x90}-D_{x10}) / (D_{x50})$ 优选为 0.5 以上,更优选为 1.0 以上。另一方面,从提高发光特性且实现更小的粒径的观点考虑, $(D_{x90}-D_{x10}) / (D_{x50})$ 优选为 20 以下,更优选为 10 以下,进一步优选为 4.0 以下。

[0058] 本实施方式中,利用激光衍射散射法的测定例如使用 Beckman Coulter, Inc. 制“LS13-320”进行。另外,体积基准的累计百分比表示从小粒径侧的通过部分的累计(累计通过百分比)。

[0059] 该荧光体粒子的比表面积优选为 $1.0\text{m}^2/\text{g} \sim 10\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g} \sim 7\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0060] 由此,能够更稳定地抑制荧光体粒子的凝集。

[0061] 为了得到如上所述的本实施方式的荧光体粒子,适当地选择荧光体粒子的原料以及选择适当的制造方法・制造条件也是重要的。

[0062] 制造条件的详细情况在后面说明,例如,可举出调整将原料煅烧所得到的粒状或块状的煅烧物在其后进行破碎、粉碎的时间或粉碎速度等的条件,或者在粉碎后,以适当的条件进行分级、倾析等。

[0063] 以下,进一步对本实施方式的荧光体粒子进行说明。

[0064] [CASN、SCASN 的通式和组成]

[0065] 本实施方式的荧光体粒子利用由 CASN 构成的粉末状荧光体和由 SCASN 构成的粉末状荧光体中的至少一方构成。

[0066] 一般 CASN 是指主晶相具有与 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 相同的晶体结构、通式由 $\text{MAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$ (M 为选自 Sr、Mg、Ca、Ba 中的 1 种以上的元素) 表示的荧光体。其中,将主晶相具有与 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 相同的晶体结构、通式由 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$ 表示的含 Sr 荧光体称为 SCASN。CASN 或 SCASN 主要是通过使 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 的 Ca^{2+} 的一部分被作为发光中心发挥作用的 Eu^{2+} 置换而作为红色发光荧光体发挥作用。

[0067] 所制造的 CASN 或 SCASN 的主晶相是否为与 $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3$ 晶体相同的晶体结构可以通过 X 射线粉末衍射来确认。

[0068] 本实施方式的荧光体粒子并不排除包含不可避免的元素、杂质的 CASN 和 SCASN。其中,从良好的发光特性、提高显示器的可视性的观点考虑,最好不可避免的元素、杂质较少。

[0069] 本实施方式的荧光体粒子的含氧率优选为 1 质量% 以上,更优选为 1 质量%~5 质量%。

[0070] CASN 和 SCASN 荧光体有时与水分反应而劣化。为了防止劣化,优选在粒子表面形成氧化膜。作为形成氧化膜的结果,含氧率可以成为上述值。顺带一提,由于粒径变小时比表面积增大,因此存在粒子表面的氧化膜面积增大,氧量增加的趋势。顺带一提,氧化膜通常

在后述的酸处理工序中形成。

[0071] [发光特性]

[0072] 本实施方式的荧光体粒子对波长700nm的光的吸光率优选为20%以下,更优选为15%以下,进一步优选为10%以下。对波长700nm的光的吸光率的下限现实中为1%。

[0073] 作为荧光体的活化元素即Eu本来不吸收的波长的光,有波长700nm的光。通过评价波长700nm的光的吸收率的多少,能够确认由荧光体的缺陷等所致的多余的光吸收的程度。而且,通过制造对波长700nm的光的吸光率小的荧光体粒子,能够得到优选用于显示器用途的荧光体粒子。

[0074] 本实施方式的荧光体粒子的455nm吸光率优选为75%~99%,更优选为80%~96%。通过将455nm吸光率设计为该数值范围内,从而来自蓝色LED的光不会不必要地透过,因此优选用于Micro LED显示器或Mini LED。

[0075] 本实施方式的荧光体粒子的内量子效率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为65%以上,更进一步优选为70%以上。通过使内量子效率为50%以上,从而适当地吸收来自蓝色LED的光,而且放出足够的红光。内量子效率的上限没有特别限定,例如为90%。

[0076] 本实施方式的荧光体粒子的外量子效率优选为35%以上,更优选为50%以上,进一步优选为60%以上,更进一步优选为65%以上。通过使外量子效率为35%以上,从而适当地吸收来自蓝色LED的光,而且放出足够的红光。外量子效率的上限没有特别限定,例如为86%以下。

[0077] [用途]

[0078] 本实施方式的荧光体粒子用于Micro LED或Mini LED。即,本实施方式的荧光体粒子用在将从Micro LED或Mini LED发出的光的颜色转换成其它颜色的用途。

[0079] 本实施方式的荧光体粒子用于Micro LED或Mini LED时,优选满足以下的条件(a')。

[0080] (a') Dx50为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$

[0081] 从LED的小型化的观点考虑,Dx50的上限越小越好,优选为 $9\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $8\mu\text{m}$ 以下。

[0082] 由此,可稳定地获得适合Micro LED用或Mini LED用的用途的发光特性。

[0083] 本实施方式的荧光体粒子由选自CASN构成的粉末状荧光体和由SCASN构成的粉末状荧光体中的1种或2种构成。由此,本实施方式的荧光体粒子通常将蓝光转换成红光。

[0084] <荧光体粒子的制造方法>

[0085] 满足上述的条件(a)~(e)的本实施方式的荧光体粒子的制造方法优选选择适当的原料并且选择适当的制造方法·制造条件。

[0086] 本实施方式的荧光体粒子的制造方法优选具有以下工序。

[0087] • 将起始原料混合而形成原料混合粉末的混合工序,

[0088] • 将混合工序中得到的原料混合粉末进行煅烧而得到煅烧物的煅烧工序,

[0089] • 将煅烧工序中得到的煅烧物暂时粉末化后实施的低温煅烧工序(退火工序),

[0090] • 将低温煅烧工序后得到的低温煅烧粉末粉碎而微粉化的粉碎工序,

[0091] • 除去粉碎工序中产生的微粉的倾析工序,

[0092] • 将得到的沉淀物进行过滤、干燥的工序，

[0093] • 除去被认为是来自煅烧工序的杂质的酸处理工序。

[0094] 顺带一提，本实施方式中，“工序”不仅为独立的工序，即便无法与其它工序明确区别的情况下只要实现该工序所期望的目的就包含于本用语中。

[0095] 作为本发明人等的发现，通过重新组合 (i) 使用球磨机在适当的条件下进行粉碎工序、(ii) 适当地进行倾析工序之类的公知技术，利用与现有的CASN和SCASN的制造方法不同的制造方法，可得到本实施方式的荧光体粒子。

[0096] 以下，对上述各个工序进行说明。

[0097] • 混合工序

[0098] 混合工序中，混合起始原料而制成原料混合粉末。

[0099] 作为起始原料，可举出铀化合物、氮化铯等铯化合物、氮化钙等钙化合物、 α 型氮化硅等氮化硅、氮化铝等。

[0100] 上述各起始原料的形态优选为粉末状。

[0101] 作为铀化合物，例如，可举出含有铀的氧化物、含有铀的氢氧化物、含有铀的氮化物、含有铀的氮氧化物、含有铀的卤化物等。它们可以单独使用或者组合2种以上使用。其中，优选分别单独使用氧化铀、氮化铀和氟化铀，更优选单独使用氧化铀。

[0102] 应予说明，后述的煅烧工序中，铀可分为固溶的铀、挥发的铀和作为异相成分而残留的铀。含有铀的异相成分可以通过酸处理等除去。但是，太大量生成时，会在酸处理中生成不溶成分，亮度下降。另外，如果为不吸收多余的光的异相，则可以为残留的状态，也可以在该异相中含有铀。

[0103] 混合工序中，原料混合粉末例如可以采用对起始原料进行干法混合的方法、在实质上不与各起始原料反应的非活性溶剂中进行湿法混合后除去溶剂的方法等得到。作为混合装置，例如，可以使用小型粉碎混合机、V型混合机、摇摆式混合机、球磨机、振动磨机等。使用装置进行混合后，根据需要利用筛除去凝聚物，由此可以得到原料混合粉末。

[0104] 为了抑制起始原料的劣化、非刻意的氧的混入，混合工序优选在氮气气氛下、水分(湿气)尽可能少的环境下进行。

[0105] • 煅烧工序

[0106] 煅烧工序中，将混合工序中得到的原料混合粉末进行煅烧而得到煅烧物。

[0107] 煅烧工序中的煅烧温度没有特别限定，优选为1800℃~2100℃，更优选为1900℃~2000℃。

[0108] 通过使煅烧温度为上述下限值以上，从而荧光体粒子的晶粒生长更有效地进行。因此，能够使吸光率、内量子效率和外量子效率更良好。

[0109] 通过使煅烧温度为上述上限值以下，能够进一步抑制荧光体粒子的分解。因此，能够使吸光率，内量子效率和外量子效率更良好。

[0110] 煅烧工序中的升温时间、升温速度、加热保持时间和压力等其它条件也没有特别限定，只要根据所使用的原料适当地调整即可。典型而言，加热保持时间优选为3小时~30小时，压力优选为0.6MPa~10MPa。从控制氧浓度等观点考虑，煅烧工序优选在氮气气氛下进行。也就是，煅烧工序优选在压力0.6MPa~10MPa的氮气气氛下进行。

[0111] 煅烧工序中，作为混合物的煅烧方法，例如，可以采用如下方法：向由煅烧中不与

混合物反应的材质(钨等)构成的容器中填充混合物,并在氮气氛中加热。

[0112] 经由煅烧工序得到的煅烧物通常为粒状或块状的烧结体。可以通过将破碎、粉碎、分级等处理单独或组合使用而将煅烧物暂时粉末化。

[0113] 作为具体的处理方法,例如,可举出使用球磨机、振动磨机、喷射磨机等一般的粉碎机将烧结体粉碎成规定的粒度的方法。但是,过度的粉碎有时会生成容易使光散射的微粒,或者有时因给粒子表面带来晶体缺陷而导致发光效率的下降,因而需要留意。

[0114] • 低温煅烧工序(退火工序)

[0115] 煅烧工序后,可以进一步包括以比煅烧工序中的煅烧温度低的温度加热煅烧物(优选为暂时粉末化后的煅烧物)而得到低温煅烧粉末的低温煅烧工序(退火工序)。

[0116] 低温煅烧工序(退火工序)优选在稀有气体、氮气等非活性气体、氢气、一氧化碳气体、烃气、氨气等还原性气体、或它们的混合气体、或者真空中等纯氮以外的非氧化性气氛中进行。特别优选在氢气气氛中、氩气氛中进行。

[0117] 低温煅烧工序(退火工序)可以在大气压下或加压下的任一条件下进行。低温煅烧工序(退火工序)中的热处理温度没有特别限定,优选为 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$,更优选为 $1300^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 。低温煅烧工序(退火工序)的时间没有特别限定,优选为3小时 \sim 12小时,更优选为5小时 \sim 10小时。

[0118] 通过进行低温煅烧工序(退火工序),能够充分提高荧光体粒子的发光效率。另外,通过元素的重排而除去应变、缺陷,因此也能够提高透明性。低温煅烧工序(退火工序)中,有时产生异相。但是,其可以通过后述的工序而充分除去。

[0119] • 粉碎工序

[0120] 粉碎工序中,将低温煅烧工序(退火工序)中得到的粉末粉碎而微粉化。

[0121] 粉碎工序特别优选利用球磨机对酸处理工序后的粉末进行。通过以不过快不过慢的转速且不过长不过短的时间进行粉碎,能够在保持荧光体粒子的性能的同时使粒径变小。

[0122] 其中,利用球磨机的粉碎优选以使用离子交换水的湿法并使用氧化锆珠进行。详细理由尚不明确,但推测通过使用水和氧化锆珠,可适当地调整/改性被处理的粉末的表面的性状。

[0123] • 倾析工序

[0124] 倾析工序中,首先,将经由粉碎工序而微粉化的荧光体粒子投入到适当的分散介质中,使荧光体粒子分散于分散介质。

[0125] 作为分散介质,例如,可以使用含有六偏磷酸钠、焦磷酸钠(Napp)、磷酸三钠(TSP)、低级醇、丙酮以及表面活性剂等的水溶液等。此时的荧光体粒子与分散介质的重量比优选为 $2\%\sim 40\%$,更优选为 $3\%\sim 20\%$,进一步优选为 $4\%\sim 10\%$ 。作为在分散介质中的分散处理,优选利用超声波进行分散处理。由此,能够高精度且高效地进行微粒除去。其结果,能够减少成为凝集的因素的微粒,容易抑制凝集。

[0126] 接下来,进行分散处置后,将含有荧光体粒子的分散介质在规定的条件下静置、或者在规定的条件下进行离心分离处理,从而使粒子沉降。

[0127] 粒子沉降时的各种条件利用斯托克斯(Stokes)方程算出。

$$[0128] \quad v_s = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_f)g}{18\eta}$$

[0129] v_s : 终端速度; [m/s] 或 [cm/s]

[0130] D_p : 粒径; [m] 或 [cm]

[0131] ρ_p : 粒子的密度; [kg/m³] 或 [g/cm³]

[0132] ρ_f : 流体的密度; [kg/m³] 或 [g/cm³]

[0133] g : 重力加速度; [m/s²] 或 [cm/s²]

[0134] η : 流体的粘度; [Pa · s] 或 [g/(cm · s)]

[0135] 为上述静置的情况下, 首先任意确定沉降距离后, 确定想要除去的微粒的粒径。将该粒径、1G的重力加速度和各种值代入斯托克斯方程, 算出沉降速度。由求出的沉降速度和任意确定的沉降距离算出静置时间。

[0136] 上述的离心分离的情况下, 首先, 任意确定沉降距离和沉降时间后, 由这些值求出沉降速度。接下来, 确定想要除去的微粒的粒径。将该粒径、沉降速度和各种值(溶剂或粒子固有的值)代入斯托克斯方程, 算出重力加速度。采用离心分离装置固有的转速与重力加速度的关系式, 求出离心分离装置的转速。

[0137] 接下来, 使粒子沉降后, 除去上清液。由此, 能够除去上清液中含有的对光学特性造成不良影响的微粒(超微粉)。另外, 可减少由超微粉引起的凝集。

[0138] 作为微粒(超微粉)的粒径, 例如, 可举出D50小于0.4 μ m的粒径。

[0139] 上述倾析的操作可以重复实施。本实施方式中, 优选重复实施2次~10次, 更优选重复实施3次~7次。

[0140] • 过滤、干燥工序

[0141] 在倾析工序结束后, 将得到的沉淀物过滤、干燥, 根据需要使用筛除去粗大粒子。由此, 微粒(超微粉)减少, 可以得到本实施方式的荧光体粒子。

[0142] • 酸处理工序

[0143] 酸处理工序中, 对倾析工序中得到的微粒(超微粉)减少的荧光体粒子进行酸处理。由此, 能够除去对发光没有贡献的杂质的至少一部分。顺带一提, 推测对发光没有贡献的杂质在煅烧工序、低温煅烧工序(退火工序)时产生。

[0144] 作为酸, 可以使用包含选自氢氟酸、硫酸、磷酸、盐酸、硝酸中的1种以上的酸的水溶液。特别优选氢氟酸、硝酸、以及氢氟酸与硝酸的混合酸。

[0145] 酸处理可以通过将低温煅烧粉末分散于包含上述酸的水溶液而进行。搅拌的时间例如为10分钟~6小时, 优选为30分钟~3小时。搅拌时的温度例如可以为40 $^{\circ}$ C~90 $^{\circ}$ C, 优选为50 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C。

[0146] 酸处理工序后, 优选通过过滤来分离荧光体粒子以外的物质, 对附着于荧光体粒子的物质进行水洗。

[0147] 可以通过如上的一系列工序得到本实施方式的荧光体粒子。

[0148] <发光装置和自发光型显示器>

[0149] 图1是发光装置1的示意图。

[0150] 发光装置1具备发光元件20和上述的荧光体粒子。另外, 复合体10可以接触设置于

发光元件20的上部。

[0151] 发光元件20发出激发光,典型的为蓝色LED。在发光元件20的下部存在端子。通过将端子与电源连接,能够使发光元件20发光。

[0152] 可以利用复合体10对由发光元件20发出的激发光进行波长转换。激发光为蓝光时,利用包含CASN和/或SCASN的复合体10可以将蓝光波长转换为红光。

[0153] 复合体10可以由上述的荧光体粒子以及密封该荧光体粒子的密封材料构成。

[0154] 作为密封材料,可以使用各种固化性树脂。只要是足够透明且可得到显示器所需的光学特性,就可以使用任意的固化性树脂。

[0155] 作为密封材料,例如可举出有机硅树脂。除了已经举出的东丽道康宁公司制的有机硅树脂OE-6630、信越化学公司制的有机硅材料以外,也可以使用各种有机硅树脂(例如作为LED照明用有机硅售卖的有机硅树脂)。有机硅树脂除了透明性以外,在耐热性等观点上也优选。

[0156] 复合体10中的荧光体粒子的量例如为10质量%~70质量%,优选为25质量%~55质量%。

[0157] 发光元件20的大小、形状只要与Micro LED或Mini LED相当且可用于Micro LED显示器或Mini LED显示器,就没有特别限定。

[0158] 通过使用发光装置1作为像素(典型的为红色像素),可以构成自发光型显示器(Micro LED显示器或Mini LED显示器)。通过将发出红色像素的发光装置1(Micro LED或Mini LED)、发出蓝光的Micro LED或Mini LED和发出绿光的Micro LED或Mini LED组合使用,能够构成可实现彩色显示的自发光型显示器(Micro LED显示器或Mini LED显示器)。

[0159] 顺带一提,作为发出蓝光的Micro LED或Mini LED,例如,可以为在图1的发光装置1中除去复合体10所得的发光装置(也就是仅为蓝色LED)。另外,作为发出绿光的Micro LED或Mini LED,例如,可以为在图1的发光装置1中复合体10不包含CASN和/或SCASN系荧光体而包含 β 型塞隆的发光装置。

[0160] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但这些为本发明的例示,可以采用上述以外的各种构成。另外,本发明不限于上述的实施方式,能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含于本发明。

[0161] 实施例

[0162] 基于实施例和比较例对本发明的实施方式进行详细说明。慎重起见事先说明,本发明不限于实施例。

[0163] (实施例1)

[0164] 按照以下的步骤制作利用由SCASN构成的粉末状荧光体所构成的荧光体粒子。

[0165] 1)混合工序

[0166] 在保持成水分为1质量ppm以下且氧成分为1质量ppm以下的氮气氛的手套箱中,混合以下物质。

[0167] α 型氮化硅粉末(Si_3N_4 ,SN-E10级,宇部兴产公司制)25.65质量%

[0168] 氮化钙粉末(Ca_3N_2 ,TAIHEIYO CEMENT CORPORATION制)2.98质量%

[0169] 氮化铝粉末(AlN ,E级,Tokuyama Corporation制)22.49质量%

[0170] 氮化锶粉末(Sr_2N ,Materion公司制)43.09质量%

[0171] 氧化铈粉末(Eu_2O_3 , NIPPON YTTRIUM CO., LTD. 制) 5.79质量%

[0172] 顺带一提,氮成分在根据上述摩尔比配合原料时确定。

[0173] 为了实现充分的分散和混合,混合使用小型粉碎混合机进行。

[0174] 混合结束后,使其全部通过网孔 $150\mu\text{m}$ 的筛而除去凝集物,将其作为原料混合粉末。然后,将原料混合粉末填充至钨制的带盖容器中。

[0175] 2) 煅烧工序

[0176] 将填充有原料混合粉末的容器从手套箱中取出,迅速放置到具备碳加热器的电炉内,将炉内充分真空排气到 0.1Pa 以下。

[0177] 在继续进行真空排气的状态下开始加热,在达到 850°C 后向炉内导入氮气,使炉内气氛压力恒定在 0.8MPaG 。

[0178] 氮气导入开始后也继续升温至 1950°C 。以该煅烧的保持温度(1950°C)煅烧4小时,然后结束加热进行冷却。冷却到室温后,用研钵使从容器回收的红色的块状物破碎。然后,最终得到通过网孔 $250\mu\text{m}$ 的筛的粉末(煅烧物)。

[0179] 3) 低温煅烧工序(退火工序)

[0180] 将煅烧工序中得到的煅烧物填充到圆筒型氮化硼制容器中,进一步放入具备碳加热器的电炉内。然后,在大气压的氩流动气氛下,以 1350°C 保持8小时,由此得到低温煅烧粉末。

[0181] 4) 粉碎工序

[0182] 将低温煅烧工序中得到的低温煅烧粉末投入到水与乙醇的混合液中而制成分散液。使用球磨机(氧化锆珠)对该分散液实施球磨机粉碎。球磨机粉碎的转速(rpm)和时间(h)如表1中记载。由此得到粉碎粉末。

[0183] 5) 倾析工序

[0184] 首先,将经由粉碎工序而微粉化的荧光体粒子投入分散介质中,使荧光体粒子分散于分散介质。分散使用超声波(表1)。分散介质为含有0.05质量%的六偏磷酸钠的离子交换水的水溶液,以成为表1所示的重量比的方式调整使用。

[0185] 接着,实施在分散介质中除去荧光体粒子的粉碎粉末逐渐沉降的上清液的微粉的倾析工序。倾析的操作可以通过以下的方法来实施:根据斯托克斯方程,以除去直径 $2\mu\text{m}$ 以下的粒子的设定算出荧光体粒子的沉降时间,在从沉降开始到达到规定时间的同时除去规定高度以上的上清液。除去使用能够利用在圆筒状容器的规定高度设有吸入口的管吸取上方的液体而除去上清液的装置。

[0186] 倾析的操作重复实施(表1)。

[0187] 6) 过滤·干燥工序

[0188] 将倾析工序中得到的沉淀物过滤、干燥,进一步使其通过网孔 $75\mu\text{m}$ 的筛。除去没有通过筛的粗大粒子。

[0189] 7) 酸处理工序

[0190] 为了除去认为是在煅烧时生成的杂质而实施酸处理。

[0191] 具体而言,实施如下的酸处理:将上述通过筛的粉末以粉末浓度成为26.7质量%的方式浸渍于 0.5M 的盐酸中,进一步边加热边搅拌1小时。然后,在约 25°C 的室温下通过过滤对粉末和盐酸液进行分离,将粉末用纯水清洗。然后,进一步将用纯水清洗过的粉末在

100℃~120℃的干燥机中干燥12小时。然后,将干燥的粉末用网孔75μm的筛进行分级。

[0192] 通过以上的步骤得到实施例1的荧光体粒子。

[0193] (实施例2~6、比较例1~3)

[0194] 在表1所示的条件下进行粉碎工序并进行倾析工序,除此之外,通过与实施例1同样的步骤分别得到荧光体粒子。

[0195] 使用得到的各荧光体粒子,进行以下的测定·评价。将结果示于表2。

[0196] <晶体结构的确认>

[0197] 对实施例和比较例的各荧光体粒子,使用X射线衍射装置(Rigaku Corporation制UltimaIV),根据使用Cu-Kα射线的X射线粉末衍射图案来确认其晶体结构。

[0198] 在实施例和比较例的各荧光体粒子的X射线粉末衍射图案中发现与CaAlSiN₃晶体相同的衍射图案。即,确认了在实施例和比较例中得到主晶相具有与CaAlSiN₃相同的晶体结构的SCASN系荧光体。

[0199] <粒径的测定>

[0200] 1) 利用作为激光衍射·散射法的粒径测定装置的Microtrac MT3300EXII(Microtrac BEL株式会社),测定实施了以下处理之前的荧光体粒子的粒径分布。由得到的粒径分布分别求出体积基准的累计百分比中的相当于累积10、50、90%的各粒径Dx10、Dx50、Dx90。

[0201] 2) 接下来,对实施了以下处理的荧光体粒子与上述1)同样地测定粒径分布,由得到的粒径分布分别求出体积基准的累计百分比中的相当于累积10、50、90%的各粒径Dy10、Dy50、Dy90。

[0202] 此外,作为超声波均质机,使用“US-150E”(日本精机制作所株式会社制)。

[0203] (处理)准备使各荧光体粒子30mg均匀分散于浓度0.2%的六偏磷酸钠水溶液100ml中而成的分散液,将该分散液装入底面的内径为5.5cm的圆柱状容器中。接着从该分散液的上方插入超声波均质机的振荡器(外径20mm的圆柱状端)部分,在该振荡器浸渍到深度1.0cm以上的状态下,对该分散液以频率19.5kHz、输出150W照射超声波3分钟。

[0204] <比表面积>

[0205] 将得到的各荧光体粒子约0.25g在300℃进行约5小时减压脱气后,测定液氮温度(77K)的氮气吸附等温线(测定装置:Bel Japan, Inc.制BELSORP-max),通过BET法求出比表面积。

[0206] <发光特性>

[0207] 通过以下的步骤算出实施例和比较例的各荧光体粒子的455nm吸光率、内量子效率和外量子效率。

[0208] 将荧光体粒子以表面平滑的方式填充于凹型槽,并安装于积分球的开口部。使用光纤向该积分球内导入来自发光光源(Xe灯)且分光为455nm的波长的单色光作为荧光体的激发光。向荧光体试样照射该单色光,使用分光光度计(大塚电子株式会社制MCPD-7000)测定试样的荧光光谱。

[0209] 根据得到的光谱数据,算出激发反射光子数(Q_{ref})和荧光光子数(Q_{em})。激发反射光子数在与激发光光子数相同的波长范围内算出,荧光光子数在465~800nm的范围内算出。

[0210] 另外,使用相同的装置,在积分球的开口部安装反射率为99%的标准反射板(Labsphere公司制Spectralon(注册商标)),测定波长455nm的激发光的光谱。此时,根据450~465nm的波长范围的光谱算出激发光光子数(Q_{ex})。

[0211] 利用如下所示的计算式求出实施例、比较例的各荧光体粒子的455nm吸光率、内量子效率。

$$[0212] \quad 455\text{nm吸光率}(\%) = \{(Q_{\text{ex}} - Q_{\text{ref}}) / Q_{\text{ex}}\} \times 100$$

$$[0213] \quad \text{内量子效率}(\%) = \{Q_{\text{em}} / (Q_{\text{ex}} - Q_{\text{ref}})\} \times 100$$

[0214] 顺带一提,利用如下所示的计算式求出外量子效率。

$$[0215] \quad \text{外量子效率}(\%) = (Q_{\text{em}} / Q_{\text{ex}}) \times 100$$

[0216] 因此,根据上式,外量子效率成为以下所示的关系。

$$[0217] \quad \text{外量子效率} = 455\text{nm吸光率} \times \text{内量子效率}$$

[0218] 实施例和比较例的荧光体粒子的峰值波长是在积分球的开口部安装荧光体而得到的光谱数据在波长465nm~800nm的范围内显示最高的强度的波长。

[0219] 将各实施例和比较例的制造条件(包括原料组成)以及评价结果一并示于表1、2。

[0220] [表1]

[0221] 表1

[0222]

	处理条件				
	粉碎工序		倾析工序		
	转速 [rpm]	时间[h]	荧光体粒子 与分散介质的 重量比 [wt%]	重复次数 (次)	利用超声波的分散
比较例1	60	23	无	无	无
比较例2	60	25	无	无	无
比较例3	60	27	无	无	无
实施例1	60	0.0167	9%	5	有
实施例2	60	3	9%	5	有
实施例3	60	23	9%	5	有
实施例4	60	27	9%	5	有
实施例5	60	5	9%	5	有
实施例6	60	20	9%	5	有

[0223]

表2

	粒径(μm)										比表面积					发光特性		
	处理后					处理前					粒径参数					455nm 吸光率	内量子 效率	外量子 效率
	Dy10	Dy50	Dy90	Dmax	D10x	(a) D50x	(a) D90x	Dmax	(b) Dx90 /Dy90	(c) Dx50 /Dy50	(d) (Dx90- Dx50)/Dx50	(e) (Dx90- Dx10)/Dx50	比表面积 (m^2/g)					
比较例1	0.3	0.7	2.0	10.9	0.5	2.5	50.6	244.8	3.57	25.30	19.24	20.04	6.99	77.6%	62.8%	48.8%		
比较例2	0.3	0.7	1.9	10.9	0.4	1.7	48.3	147.1	2.43	25.42	27.41	28.18	7.12	77.3%	62.0%	47.9%		
比较例3	0.3	0.7	1.8	10.9	0.4	3.2	57.4	291.5	4.57	31.89	16.94	17.81	7.7	75.0%	62.8%	47.1%		
实施例1	5.0	7.8	12.5	36.8	5.2	7.8	11.9	26.0	1.00	0.95	0.53	0.86	1.01	95.1%	70.2%	66.8%		
实施例2	2.4	5.7	10.7	36.8	2.7	5.7	9.9	21.9	1.00	0.93	0.74	1.26	1.35	93.6%	69.8%	65.4%		
实施例3	0.4	1.2	3.6	21.7	0.5	1.3	6.6	72.9	1.08	1.83	4.08	4.69	3.89	82.0%	68.2%	55.9%		
实施例4	0.4	1.0	3.6	73.2	0.5	1.4	33.9	173.3	1.40	9.42	23.21	23.86	6.48	79.9%	64.1%	51.2%		
实施例5	1.7	4.3	9.6	30.9	2.1	4.8	10.6	36.3	1.12	1.10	1.21	1.77	1.52	92.7%	72.7%	67.4%		
实施例6	0.6	1.7	4.1	18.4	0.7	1.8	4.3	18.4	1.06	1.05	1.39	2.00	3.23	86.4%	71.4%	61.7%		

[0224] 该申请基于2020年12月4日申请的日本申请特愿2020-201666号主张优先权,在此引用其公开的全部内容。

[0225] 符号说明

[0226] 1 发光装置

- [0227] 10 复合体
- [0228] 20 发光元件

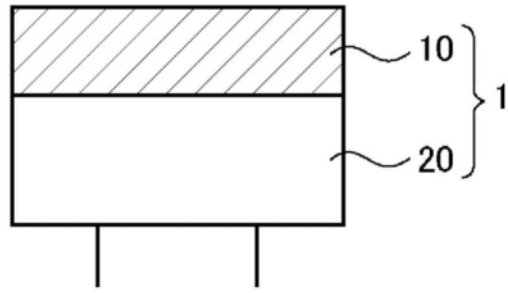


图1