



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104164231 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201410060021. 2

(22) 申请日 2014. 02. 21

(30) 优先权数据

2013-103400 2013. 05. 15 JP

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 福田由美 加藤雅礼 服部靖

冈田葵

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

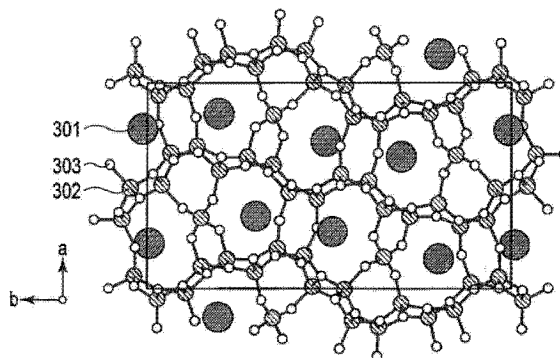
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

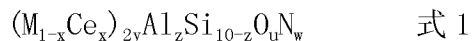
磷光体

(57) 摘要

本发明为磷光体。根据一实施方案,在用发射峰在 250-500nm 波长范围内的光激发时,磷光体显示发光峰波长为 500-600nm。该磷光体具有如 $(M_{1-x}Cex)_2yAlzSi_{10-z}OuNw$ 所示的组成(M 表示 Sr, 部分 Sr 可用选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一取代;x、y、z、u 和 w 满足下述条件 $0 < x \leq 1$ 、 $0.8 \leq y \leq 1.1$ 、 $2 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 < u \leq 1$ 、 $1.8 \leq z-u$ 、及 $13 \leq u+w \leq 15$)。该磷光体的晶体宽高比为 1.5-10。



1. 一种在用发射峰在 250-500nm 波长范围内的光激发时显示发光峰在 500-600nm 波长内的磷光体,其特征在于包含下式 1 所示组成且晶体宽高比为 1.5-10:



其中 M 代表 Sr, 部分 Sr 可用选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一取代;及 x、y、z、u 和 w 满足下述条件:

$$0 < x \leq 1, 0.8 \leq y \leq 1.1, 2 \leq z \leq 3.5$$

$$0 < u \leq 1, 1.8 \leq z - u, \text{ 及 } 13 \leq u + w \leq 15.$$

2. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 x 满足 $0.001 \leq x \leq 0.5$ 。

3. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 y 满足 $0.85 \leq y \leq 1.06$ 。

4. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 z 满足 $2.5 \leq z \leq 3.3$ 。

5. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 u 满足 $0.001 \leq u \leq 0.8$ 。

6. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 z - u 满足 $2 \leq z - u$ 。

7. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于 u + w 满足 $13.2 \leq u + w \leq 14.2$ 。

8. 权利要求 1 的磷光体,其特征在于该磷光体在用 Cu-K α 线通过布拉格-布伦塔诺方法得到的 X-射线衍射谱图中,在衍射角 (2θ) 为 15.05-15.15、23.03-23.13、24.87-24.97、25.7-25.8、25.97-26.07、29.33-29.43、30.92-31.02、31.65-31.75、31.88-31.98、33.02-33.12、33.59-33.69、34.35-34.45、35.2-35.3、36.02-36.12、36.55-36.65、37.3-37.4、及 56.5-56.6 处具有至少 10 个峰。

9. 发光装置,其特征在于包括:

发出发射峰在 250-500nm 波长范围内的光的发光元件;及

包括含有权利要求 1-8 之一的任何磷光体的发黄光磷光体的发光层。

10. 权利要求 9 的发光装置,其特征在于进一步包括散热绝缘基底,在该散热绝缘基底上放置有所述发光元件。

11. 权利要求 9 的发光装置,其特征在于发光层进一步包括发红光磷光体。

12. 权利要求 11 的发光装置,其特征在于发光层进一步包括发绿光磷光体。

13. 制备权利要求 1-8 的任意一个磷光体的方法,其特征在于包括:

混合从 M 的氮化物和碳化物中选择的 M 的原材料,从 Al 的氮化物、氧化物、和碳化物中选择的 Al 的原材料,从 Si 的氮化物、氧化物、和碳化物中选择的 Si 的原材料,及从 Ce 的氧化物、氮化物和碳酸盐中选择的 Ce 的原材料;以及

加热该混合物。

14. 权利要求 13 的方法,其特征在于将该混合物在 5 个大气压或更高的压力下于 1500-2000°C 加热。

15. 权利要求 13 的方法,其特征在于将该混合物在氮气气氛中加热。

磷光体

[0001] 与相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于并要求 2013 年 5 月 15 日递交的日本专利申请号 2013-103400 的优先权益；其全部内容援引加入本文。

技术领域

[0003] 这里所述实施方案大体涉及磷光体、发光装置、及生产该磷光体的方法。

背景技术

[0004] 通过,例如,结合蓝光激发而发射红光的磷光体、蓝光激发而发射绿光的磷光体、及蓝光 LED,配置了白光发射装置。当使用蓝光激发而发射黄光的磷光体时,可通过使用较少种类的磷光体配置白光发射装置。作为该类黄光发射磷光体,例如,Eu-活化的正硅酸盐磷光体为已知的。

[0005] 对于发黄光磷光体有日益多的要求以改善温度性能、量子效率、和发光光谱的半宽。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供具有良好温度性能并能够高效率发射具有宽的谱图半宽的发黄光磷光体。

[0007] 根据一实施方案,该磷光体当用发射峰在 250-500nm 波长范围内的光激发时显示发光峰在 500-600nm 波长范围内。该磷光体的组成用式 1 表示,结晶宽高比为 1.5-10。

[0008] $(M_{1-x}Ce_x)_2Al_zSi_{10-z}O_uN_w$ 式 1

[0009] (其中 M 代表 Sr,部分 Sr 可用选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一取代;及 x、y、z、u 和 w 满足下述条件:

[0010] $0 < x \leq 1, 0.8 \leq y \leq 1.1, 2 \leq z \leq 3.5, 0 < u \leq 1$

[0011] $1.8 \leq z - u$ 、及 $13 \leq u + w \leq 15$)

附图说明

[0012] 图 1A、1B 和 1C 为 $Sr_2Al_3Si_7ON_{13}$ 晶体结构的视图;

[0013] 图 2 为根据一实施方案的发光装置的结构示意图;

[0014] 图 3 为根据另一实施方案的发光装置的结构示意图;

[0015] 图 4 为实施例 1 中磷光体的 XRD 图;

[0016] 图 5 为实施例 1 中磷光体发射光谱视图;

[0017] 图 6 为实施例 1 中磷光体的温度性能视图;

[0018] 图 7 为实施例 2 中磷光体的 XRD 图;

[0019] 图 8 为实施例 3 中磷光体的 XRD 图;

[0020] 图 9 为实施例 4 中磷光体的 XRD 图;

- [0021] 图 10 为实施例 5 中磷光体的 XRD 图；
[0022] 图 11 为实施例 6 中磷光体的 XRD 图；
[0023] 图 12 为实施例 7 中磷光体的 XRD 图；及
[0024] 图 13 为实施例 8 中磷光体的 XRD 图。

具体实施方式

[0025] 实施方案具体解释如下。

[0026] 根据一实施方案，磷光体当用发射峰在 250–500nm 波长范围内的光激发时显示发光峰在 500–600nm 波长范围内，因此其为能够发射颜色为黄绿色至橙色的光的磷光体。因为该材料主要发射黄光，本实施方案的磷光体在后文中称为“发黄光磷光体”。该磷光体包括晶体结构基本与 $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 相同的基质，且该基质可用 Ce 活化。根据本实施方案的发黄光磷光体具有如下式 1 所示的组成，磷光体的结晶宽高比为 1.5–10。

[0027] $(\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Al}_z\text{Si}_{10-z}\text{O}_u\text{N}_w$ 式 1

[0028] 其中 M 代表 Sr，部分 Sr 可用选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一取代；及 x、y、z、u 和 w 满足下述条件：

[0029] $0 < x \leq 1, 0.8 \leq y \leq 1.1, 2 \leq z \leq 3.5$

[0030] $0 < u \leq 1, 1.8 \leq z - u$ ，及 $13 \leq u + w \leq 15$ 。

[0031] 如式 1 所示，部分 M 用发光中心元素 Ce 取代。M 为 Sr，部分 Sr 可用选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一取代。即使包括了选自 Ba、Ca 和 Mg 的至少之一，只要其含量小于等于 M 总量的 15at. %，更优选小于等于 10at. %，就不会促进多相的产生。

[0032] 当至少 0.1 摩尔 % 的 M 被 Ce 取代时，可以得到足够的发光效率。可以用 Ce 取代全部量的 M (x=1)，但当 x 小于 0.5 时，可最大程度抑制外量子效率的降低 (浓度淬灭)。相应地，数字 x 优选为 0.001–0.5。当包含发光中心元素 Ce 时，本实施方案的磷光体发射颜色为黄绿色至橙色的光，即当用发射峰在 250–500nm 波长范围内的光激发时，发射峰在 500–600nm 波长范围内的光。即使其他元素，如杂质，被不可避免地包含在内，也不损害所需性质，只要其含量为 Ce 数量的 15at. % 或更小，更优选 10at. % 或更小。该其它元素可包括，例如，Tb、Eu、Mn 等。

[0033] 当 y 小于 0.8 时，晶体缺陷增加，其导致效率降低。另一方面，当 y 大于 1.1 时，过量的碱土金属以多相形式沉淀，其导致发光性质降低。Y 优选为 0.85–1.06。

[0034] 当 z 小于 2 时，过量的 Si 以多相形式沉淀，其导致发光性能降低。另一方面，当 z 大于 3.5 时，过量的 Al 以多相形式沉淀，其导致发光性能降低。z 优选为 2.5–3.3。

[0035] 当 u 大于 1 时，效率因晶体缺陷增加而降低。u 优选为 0.001–0.8。

[0036] 当 (z–u) 小于 1.8 时，不能维持本实施方案的晶体结构。在某些情况下，会产生多相，因此不会产生本实施方案的效果。当 (u+w) 小于 13 或大于 15 时，类似地也不能维持本实施方案的晶体结构。在某些情况下，会产生多相，因此不会产生本实施方案的效果。(z–u) 优选为 2 或更大，及 (u+w) 优选为 13.2–14.2。

[0037] 此外，根据本实施方案的磷光体的宽高比为 1.5–10。该磷光体的宽高比定义为磷光体颗粒的最大直径同与最大直径相垂直方向的最小直径的比值 (最大直径 / 最小直径)。可通过下述方法得到该宽高比：从磷光体颗粒的 SEM 测试中量取颗粒的最大和最小直径的

方法。

[0038] 磷光体的宽高比可通过改变加热时原料粉末的松密度而控制。

[0039] 本发明者发现当磷光体的宽高比太小时,量子效率降低;但当磷光体的宽高比太大时,量子效率降低,同时发生树脂中分散不善,从而导致出现有缺陷的涂层。在本实施方案中,磷光体的宽高比被设定为 1.5 - 10,因此可以避免上述弊端。

[0040] 因根据本实施方案的磷光体具有所有所述条件,其在用发射峰在 250-500nm 波长范围内的光激发时,可以高效地发射具有宽发光光谱半宽的黄光。因此,得到了具有优异显色性的白光。此外,根据本实施方案的发黄光磷光体具有良好的温度性能。

[0041] 也可以说本实施方案的发黄光磷光体是基于 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 组晶体的材料,其中 Sr、Si、Al、O 或 N,其为组成晶体的元素,用其它元素取代,或溶入其它金属元素如 Ce。尽管晶体结构因该取代而略微改变,但很少发生原子位置的大变化,如骨架原子之间化学键断裂。原子的位置由晶体结构、原子占位点以及它们的坐标而给定。

[0042] 本实施方案的效果可在本实施方案发黄光磷光体的基本晶体结构不发生变化的一定范围内产生。根据本实施方案的磷光体的晶格常数及 M-N 和 M-O 化学键长度(附近相邻原子间距)可不同于 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 。如果该变化小于 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 晶格常数及 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ (Sr-N 和 Sr-O) 化学键长的 $\pm 15\%$,这种情况被定义为未改变的晶体结构。晶格常数可用 X-射线衍射或中子衍射确定,M-N 和 M-O 的化学键长(临近原子间距)可从原子坐标计算得到。

[0043] $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 晶体为斜方晶系并具有晶格常数 $a = 11.8 \text{ \AA}$ 、 $b = 21.6 \text{ \AA}$ 、和 $c = 5.01 \text{ \AA}$ 。该晶体属于空间群 Pna21 (文献(International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry, T. Hahn 编辑, Springer (荷兰)出版(出版日期:1983,第一版)所示空间群中的第 33 个)。根据单晶 XRD 分析所得 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 的原子坐标示于表 1 中。 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 中的化学键长度 (Sr-N 和 Sr-O) 可由表 1 所示的原子坐标利用勾股定理计算得到。

[0044] 表 1

[0045]

	位置	占位比率	x	y	z
Sr1	4a	1	0.2786	0.49060(11)	0.5284(14)
Sr2	4a	1	0.3552(3)	0.69839(12)	0.048(2)
Si/Al1	4a	1	0.3582(9)	0.2769(3)	0.070(3)
Si/Al2	4a	1	0.5782(9)	0.7996(4)	0.047(5)
Si/Al3	4a	1	0.5563(8)	0.4672(3)	0.543(5)
Si/Al4	4a	1	0.4724(8)	0.6092(3)	0.556(4)
Si/Al5	4a	1	0.1910(7)	0.6397(3)	0.535(4)
Si/Al6	4a	1	0.0061(8)	0.5438(3)	0.546(4)
Si/Al7	4a	1	0.1625(9)	0.5661(3)	0.038(4)
Si/Al8	4a	1	0.3937(8)	0.3469(3)	0.547(4)
Si/Al9	4a	1	0.1552(18)	0.3483(8)	0.318(3)
Si/Al10	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)

[0046] 本实施方案的发黄光磷光体必须具有该晶体结构。当化学键长变化超过该范围时,化学键断裂并转换成不同的晶体。不可能得到本实施方案的效果。

[0047] 本实施方案的发黄光磷光体包括晶体结构与 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 基本相同的无机化合物作为基质材料,部分组成元素 M 被发光中心离子 Ce 取代。每个元素的组成都在预定的范围内指定。这时,磷光体显示出优选的性能如高效率、宽的发光光谱半宽、及温度性能。

[0048] 基于表 1 所示的原子坐标, $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 的晶体结构示于图 1A、1B 和 1C 中。图 1A

为轴向 c 方向的投影图,图 1B 为轴向 b 方向的投影图,及图 1C 为轴向 a 方向的投影图。在附图中,301 代表 Sr 原子及其周围被 Si 原子或 Al 原子 302 和 O 原子或 N 原子 303 环绕。 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 晶体可用 XRD 和中子衍射鉴定。

[0049] 本实施方案的磷光体具有上式 1 所示的组成。该磷光体在使用 Cu-K α 线利用布拉格-布伦塔诺 (Bragg-Brendano) 方法所得 X-射线衍射图的特定衍射角 (2θ) 处具有峰。即,其在衍射角 (2θ) 为 15.05-15.15、23.03-23.13、24.87-24.97、25.7-25.8、25.97-26.07、29.33-29.43、30.92-31.02、31.65-31.75、31.88-31.98、33.02-33.12、33.59-33.69、34.35-34.45、35.2-35.3、36.02-36.12、36.55-36.65、37.3-37.4 和 56.5-56.6 处有至少 10 个峰。

[0050] 根据本实施方案的发黄光磷光体可通过混合含有各元素的原材料并加热而制备。

[0051] M 原材料可从 M 的氮化物和碳化物中选择。Al 原材料可从 Al 的氮化物、氧化物、和碳化物中选择,及 Si 原材料可从 Si 的氮化物、氧化物、和碳化物中选择。发光中心元素 Ce 的原材料可从 Ce 的氧化物、氮化物、和碳酸盐中选择。

[0052] 在这方面,氮可利用氮化物原材料或在含氮气氛中加热得到,而氧可从氧化物原材料和氮化物原材料的表面氧化膜中得到。

[0053] 例如,将拟用的起始组成 Sr_3N_2 、AlN、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、AlN、和 CeO_2 混合。 Sr_2N 、SrN 或其混合物可用来替代 Sr_3N_2 。为了得到均匀的混合粉末,首选干燥混合各原材料粉末以提高质量。

[0054] 原材料可用研钵,例如,在手套箱中混合。将混合的粉末放在坩埚中并在预定的条件下加热以得到本实施方案的磷光体。坩埚的材料不特别受限,材料可选自氮化硼、氮化硅、碳化硅、碳、氮化铝、赛隆 (sialon) 陶瓷、氧化铝、钼、钨等。

[0055] 最好在高于大气压力的压力下加热混合的粉末。在高于大气压力的压力下加热的好处在于氮化硅几乎不分解。为了抑制氮化硅在高温下分解,压力优选为 5 个大气压或更高,且加热温度优选为 1500-2000°C。当在该条件下加热时,可得到目标加热体而不造成麻烦如材料或产物的升华。加热温度优选为 1800-2000°C。

[0056] 为了避免 AlN 氧化,加热最好在氮气氛下进行。气氛中氢的量可至多约 90atm.%。

[0057] 优选将混合的粉末在上述温度下加热 0.5 - 4 小时,将加热材料从坩埚中取出,碎裂并再次在相同条件下加热。当一系列取出、碎裂、和加热粉末的过程重复最多约 10 次后,可容易的得到好处如粉末的晶体颗粒间很少有融合、具有均一组成和晶体结构。

[0058] 加热后,如有必要,进行后处理如洗涤过程以得到本实施方案的磷光体。作为洗涤过程,例如,可采用纯水洗涤、用酸洗涤等。可用酸的例子包括无机酸如硫酸、硝酸、盐酸、氢氟酸;有机酸如甲酸、乙酸、和草酸;及其混合酸。

[0059] 在用酸洗涤后,如有必要可进行后退火处理。后退火处理可以,例如,在含有氮气和氢气的还原气氛下进行。通过进行后退火处理,结晶性和发光效率得到改善。

[0060] 依据一实施方案的发光装置包括含有上述磷光体的发光层,及激发上述磷光体的发光元件。图 2 给出了根据一实施方案的发光装置结构示意图。

[0061] 在图 2 所示的发光装置中,导线 101 和 102 及包装杯 103 被布置在基底 100 上。基底 100 和包装杯 103 由树脂制成。包装杯 103 有一上面部分宽于底部的凹口 105。凹口的侧壁用作反射表面 104。

[0062] 用 Ag 膏将发光元件 106 安装在凹口大致为圆形的底部的中央部分。该将被使用的发光元件 106 发出发射峰在 250–500nm 波长范围内的光。其例子包括发光二极管和激光二极管。具体而言,使用了半导体发光元件如基于 GaN 的 LED,然而,并不特别受限于此。

[0063] 用导线 101 和导线 102,通过 Au 等焊线 107 和 108,分别连接发光元件 106 的正电极(p 电极)和负电极(n 电极)(没有给出)。这些导线 101 和 102 的排列可任选地改动。

[0064] 作为发光元件 106,也可能使用倒装芯片结构,其中 n 电极和 p 电极被放置在其同一表面上。此时,有可能克服与布线有关的问题,如线的切断或剥离及线的光学吸收,从而允许制备具有优异可靠性和发光性的半导体发光装置。可用具有 n- 型基底的发光元件构成下述结构。将 n 电极形成在发光元件的 n- 型基底的后表面上,及将 p 电极形成在叠层于基底上的 p- 型半导体的上表面上。将 n 电极安装在导线上,并将 p 电极用电线与其它导线相连。

[0065] 将根据一实施方案的含有磷光体 110 的发光层 109 放置在包装杯 103 的凹口 105 中。在发光层 109 中,例如,5–60 质量 % 的磷光体 110 包含在硅树脂所形成的树脂层 111 中。如上所述,根据该实施方案的磷光体含有 $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{O}_{13}\text{N}_3$ 作为母体材料。该氧氮化物具有高共价键性。因此,根据本实施方案的磷光体疏水并与树脂具有良好的相容性。因此,显著抑制了树脂层和磷光体之间的界面散射并改善了光提取效率。

[0066] 根据本发明的发黄光磷光体具有良好的温度性能,并能够高效发射具有宽的发光光谱半宽的黄光。通过结合发出发射峰在 250–500nm 的光的发光元件得到发光性能优异的白光发射装置。

[0067] 发光元件 106 的尺寸和类型及凹口 105 的尺寸和形状可任选地改变。

[0068] 根据一实施方案的发光装置不限于图 2 所示的包装杯的类型,其可任选地改变。具体而言,当用子弹形状的 LED 或表面安装的 LED 时,可使用实施例中的磷光体以得到相同效果。

[0069] 图 3 给出了根据另一实施方案的发光装置的结构示意图。在所示发光装置中,p 和 n 电极(没有显示)形成在散热绝缘基底 201 的预定区域中,将发光元件 202 安置在其上。散热绝缘基底的材料可以是,例如,AlN。

[0070] 发光元件 202 的一个电极形成在底表面上,并与散热绝缘基底 201 的 n 电极电连接。发光元件 202 的另一个电极,通过金线 203,与散热绝缘基底 201 上的 p 电极(没有显示)相连。作为发光元件 202,使用发出发射峰在 250–500nm 波长范围内的光的发光二极管。

[0071] 圆顶形内侧透明树脂层 204、发光层 205、和外侧透明树脂层 206 按序形成在发光元件 202 上。内侧透明树脂层 204 和外侧透明树脂层 206 可例如用有机硅形成。在发光层 205 中,本实施方案的发黄光磷光体 207 被包含在,例如,由硅树脂所形成的树脂层 208 中。

[0072] 在图 3 所示的发光装置中,含有根据本实施方案的发黄光磷光体的发光层 205 可以简单地通过步骤如真空印刷或用分送器的滴加涂覆制备。此外,将发光层 205 夹在内侧透明树脂层 204 和外侧透明树脂层 206 之间,这样得到改善提取效率的效果。

[0073] 根据本实施方案的发光装置中的发光层可在包括本实施方案的发黄光磷光体的同时,包括能够用蓝光激发发射绿光的磷光体和能够用蓝光激发发射红光的磷光体。此时,可以得到具有优异显色性质的白光发射装置。

[0074] 当根据本实施方案的发黄光磷光体用在 250–400nm 波长范围内有峰的紫外光激

发时也可以得到黄光发射。因此,也可以通过将根据本实施方案的磷光体与,例如,能够用紫外光激发而发射蓝光的磷光体以及发光元件如紫外光发光二极管相结合构成白光发射装置。在该白光发射装置中的发光层可在包含本实施方案的发黄光磷光体的同时,包含能够用紫外光激发而发射在另一波长范围内有峰的光的磷光体。该磷光体可包括,例如,能够用紫外光激发而发红光的磷光体、能够用紫外光激发而发绿光的磷光体等。

[0075] 如上所述,本实施方案的磷光体具有良好的温度性能并能够高效地发射具有宽的发光光谱半宽的黄光。当将本实施方案的发黄光磷光体与发出发射峰在 250-500nm 波长范围内光的发光元件相结合时,通过使用几种磷光体可以得到具有优异发光性能的白光发射装置。

[0076] 磷光体及发光装置的具体例子如下所示。

[0077] 首先,制备了 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 和 AlN 作为 Sr 的原材料、Ce 的原材料、Si 的原材料、及 Al 的原材料,将各材料在真空手套箱中称量。 Sr_3N_2 、 CeO_2 、 Si_3N_4 和 AlN 的混合质量分别为 2.680g、0.147g、5.086g、和 1.691g。在一玛瑙研钵中干燥混合材料粉末。

[0078] 将所得混合物用孔隙为 500 μm 的筛子筛入到氮化硼(BN)坩埚中,在氮气气氛中 7.5 个大气压下将混合物在 1800℃ 加热 1 小时。起始材料粉末在加入到坩埚中时的松密度为 0.48g/cc。将加热产物从坩埚中取出,在玛瑙研钵中碎裂。将碎裂的加热产物再放到坩埚中,在 1800℃ 加热 2 小时。将取出、碎裂和加热的一系列步骤再重复二次,从而得到实施例 1 的磷光体。

[0079] 该磷光体的宽高比测量如下。首先,得到了磷光体颗粒的 SEM 图像,测量了在 1 平方毫米观察区域内多个颗粒(10-1000 个颗粒)的最大直径及在与最大直径相垂直方向上的最小直径。通过用最小直径除最大直径并计算其平均值得到实施例 1 的磷光体的宽高比。实施例 1 的磷光体的宽高比为 3。

[0080] 所得磷光体为黄色粉末。当其用黑光激发时,确认了黄光发射。

[0081] 该磷光体的 XRD 图示于图 4 中。这里,XRD 图用 $\text{Cu-K}\alpha$ 线利用布拉格-布伦塔诺方法基于 X-射线衍射而确定。如图 4 所示,在衍射角(2θ)为 15.05-15.15, 23.03-23.13, +24.87-24.97, 25.7-25.8, 25.97-26.07, 29.33-29.43, 30.92-31.02, 31.65-31.75, 31.88-31.98, 33.02-33.12, 33.59-33.69, 34.35-34.45, 35.2-35.3, 36.02-36.12, 36.55-36.65, 37.3-37.4, 和 56.5-56.6 处出现了峰。

[0082] 图 4 所示峰的相对强度总结在表 2 中。

[0083] 表 2

[0084]

2 θ (度)	实施例 1
15.05-15.15	13
23.03-23.13	12
24.87-24.97	30
25.7-25.8	16

25.97-26.07	13
29.33-29.43	18
30.92-31.02	39
31.65-31.75	100
31.88-31.98	14
33.02-33.12	13
33.59-33.69	12
34.35-34.45	9
35.2-35.3	26
36.02-36.12	18
36.55-36.65	15
37.3-37.4	12
56.5-56.6	12

[0085] 用氙灯分散在波长 450nm 处的光激发该磷光体的发光光谱示于图 5 中。在图 5 中，在 450nm 附近具有窄半宽的发射为激发光的反射，不是磷光体的发光。确认了峰值波长为 551nm 的高发光强度。用瞬间多通道光谱仪计算得到的半宽为 117nm。半宽是从发光装置所产生的白光的显色性质的一个指示。通常，半宽较宽时，容易得到具有优异显色性质的白光。因半宽为 117nm，说明通过使用实施例 1 的磷光体可以容易的得到具有优异显色性质的白光。

[0086] 图 6 显示了磷光体的温度性能。该温度性能确定如下。用加热器加热磷光体，得到在预定温度 T℃下的发光强度 (I_T)。用瞬间多通道光谱仪测量发光强度。用 25℃的发光强度 (I_{25}) 并用式 $(I_T/I_{25}) \times 100$ 计算。如图 6 所示，发现在 150℃的强度保留为大于等于 0.88，即使温度增加发光强度的下降也低。

[0087] 用该实施例的磷光体制备了具有如图 3 所示结构的发光装置。

[0088] 作为散热绝缘基底 201，制备了 p 和 n 电极(没有显示)形成于预定区域的 8 平方毫米的 AlN 基底。作为发光元件 202，发射峰在 460nm 波长处的发光二极管用焊料粘结到基底上。发光元件 202 的一个电极形成在底表面上，并与 AlN 基底 201 的 n 电极电连接。发光元件 202 的另一个电极，通过金线 203，与 AlN 基底 201 上的 p 电极(没有显示)相连接。

[0089] 内侧透明树脂层 204、发光层 205、和外侧透明树脂层 206 按序在发光元件 202 上形成圆顶形，制备了本实例的发光装置。用硅树脂作为内侧透明树脂层 204 的材料，用分送器形成该层。用含有 50% 质量的本实例磷光体的透明树脂形成发光层 205。所用透明树脂

为硅树脂。进而,用与内侧透明树脂层 204 相同的硅树脂在发光层 205 上形成外侧透明树脂层 206。

[0090] 当将发光装置放在积分球中并在 20mA 和 3.3V 下驱动,色温为 6300K、发光效率为 180lm/W、且 Ra 等于 76。色温、发光效率、及 Ra 由瞬间多通道光谱仪得到。

[0091] 通过将本实例的磷光体与发射峰在 460nm 处的蓝光 LED 相结合得到了本实例的白光发射装置。白光发射装置的使用允许形成具有高发光效率和高显色性质用于高功率应用的白光 LED。

[0092] 进而,如表 3 所示,以与实施例 1 同样方式,只是改变了原料和混合质量,得到了实施例 2-8 的磷光体。此外,实施例 1 的磷光体在其被加入到坩埚中第一次加热时被敲击了 100 次,这样制备了对比实施例 1 的磷光体。原材料粉末在其加入到坩埚中时的松密度为 0.98g/cc。所得磷光体的宽高比为 1.1。

[0093] 此外,在所有加热中当填料到坩埚中时,用孔隙为 300 μ m 的筛子将实施例 1 的磷光体筛入到坩埚中,这样制备了对比实施例 2 的磷光体。所得磷光体的宽高比为 12。

[0094] 表 3

[0095]

	质量 (g)					
	Sr ₃ N ₂	CeO ₂	CeCl ₃	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	AlN
实施例 1	2.993	—	0.155	5.262	0.000	1.537
实施例 4	2.708	0.098	—	5.086	0.000	1.691
实施例 5	2.680	0.147	—	5.086	0.000	1.691
实施例 7	2.821	0.155	—	4.911	0.000	1.484
实施例 9	2.708	0.098	—	4.911	0.000	1.844
实施例 11	2.851	0.103	—	5.086	0.000	1.691
实施例 13	2.708	0.098	—	4.911	0.255	1.640
实施例 17	2.653	0.098	—	5.086	0.000	1.691
对比实施例 1	2.993	—	0.155	5.262	0.000	1.537
对比实施例 2	2.993	—	0.155	5.262	0.000	1.537

[0096] 实施例 2-8 的磷光体为黄色粉末。当它们用黑光激发时,确认了黄光发射。这些磷光体的 XRD 图按序示于图 7-13 中。按强度递降顺序在 XRD 图中选择了 10 个峰确定为最强峰。衍射角 (2θ) 在表 4 中用“○”表示。

[0097] 表 4

[0098]

2 θ (度)	实施例号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
15.05-15.15	—	—	—	—	—	—	—	—
23.03-23.13	—	○	—	○	○	○	○	—
24.87-24.97	○	○	○	○	○	○	○	○
25.7-25.8	○	○	○	—	—	—	—	○
25.97-26.07	—	—	—	—	○	—	—	—
29.33-29.43	○	○	○	○	○	○	○	○
30.92-31.02	○	○	○	○	○	○	○	○
31.65-31.75	○	○	○	○	○	○	○	○
31.88-31.98	○	—	—	—	—	—	—	○
33.02-33.12	—	—	—	—	—	○	—	—
33.59-33.69	○	○	○	○	○	○	○	○
34.35-34.45	—	—	○	○	—	—	○	—
35.2-35.3	○	○	○	○	○	○	○	○
36.02-36.12	○	○	○	○	○	○	○	○
36.55-36.65	—	○	○	○	○	—	○	—
37.3-37.4	○	—	—	—	—	—	—	○
56.5-56.6	—	—	—	—	—	○	—	—

[0099] 在实施例的任何磷光体中,都发现 10 个最强峰对应于衍射角 (2θ) 为 15.05-15.15°, 23.03-23.13°, 24.87-24.97°, 25.7-25.8°, 25.97-26.07°, 29.33-29.43°, 30.92-31.02°, 31.65-31.75°, 31.88-31.98°, 33.02-33.12°, 33.59-33.69°, 34.35-34.45°, 35.2-35.3°, 36.02-36.12°, 36.55-36.65°, 37.3-37.4°, 和 56.5-56.6°。

[0100] 对比实施例 1 和 2 的磷光体为黄色粉末,并确认了该材料在用黑光激发时发黄光。在这些对比实施例的磷光体中,不一定在上述衍射角 (2θ) 处观察到 10 个最强峰。

[0101] 实施例 2-8 及对比实施例 1 和 2 的磷光体的宽高比和发光性能如上所述。其结果与实施例 1 的磷光体的宽高比和发光性能一同总结在表 5 中。在表 5 中,相对量子效率为相对于实施例 4 的量子效率为 1 的相对强度,用积分球总光通量测量装置得到。

[0102] 表 5

[0103]

	宽高比	发光峰波长 (nm)	相对强度 (a.u.)	发光半宽 (nm)
实施例 1	3	554	1.14	116
实施例 2	2	553	1.03	117
实施例 3	7	550	0.99	119
实施例 4	1.8	554	1.00	117
实施例 5	5.6	552	1.03	118
实施例 6	3.2	553	1.13	116
实施例 7	9	549	0.98	118
实施例 8	2.5	552	1.02	117
对比实施例 1	1.1	551	0.9	121
对比实施例 2	12	550	0.94	124

[0104] 如表 5 所示,实施例 1-8 的所有磷光体的宽高比在 1.5-10 范围内。此外,实施例 1-8 的所有磷光体发光峰波长为 549-554nm,并具有 0.98 或更高的高量子效率。所得发光半宽为 116nm 或更高的宽发射。

[0105] 另一方面,从对比实施例 1 和 2 的磷光体,不能得到足够亮度,即,它们的宽高比超出了 1.5-10 的范围,且量子效率为 0.9-0.94。

[0106] 用电感耦合等离子体(ICP)对实施例 1-8 和对比实施例 1 和 2 的磷光体的化学分析结果总结在表 6 中。表 6 中所示数字为假设 Al 浓度和 Si 浓度的总合为 10,通过均一化各分析元素的浓度而得到的摩尔比。

[0107]

表6

实施例号	Sr	Ce	x	y	Al (z)	Si (10-z)	O (u)	N (w)	Al-O (z-u)	O+N (u+w)
1	1.93	0.042	0.021	0.99	2.50	7.50	0.39	13.85	2.11	14.24
2	1.83	0.038	0.02	0.93	2.83	7.17	0.51	12.88	2.32	13.38
3	1.80	0.059	0.032	0.93	2.81	7.19	0.56	13.01	2.24	13.57
4	1.83	0.061	0.032	0.95	3.23	6.77	0.97	12.47	2.26	13.44
5	1.81	0.038	0.021	0.92	3.08	6.92	0.51	13.33	2.56	13.85
6	1.92	0.042	0.021	0.98	2.81	7.19	0.65	13.28	2.16	13.93
7	1.84	0.036	0.019	0.94	3.04	6.96	0.95	12.89	2.09	13.84
8	1.77	0.038	0.021	0.90	2.78	7.22	0.58	12.91	2.20	13.49
对比实施例号1	1.87	0.043	0.021	0.97	2.56	7.44	0.33	13.3	2.23	13.63
对比实施例号2	1.90	0.041	0.021	0.97	2.58	7.42	0.36	13.4	2.22	13.76

[0108] 在表6中, x、y、z、u和w分别对应于下式1中的x、y、z、u和w。

[0109] $(M_{1-x}Ce_x)_{2y}Al_zSi_{10-z}O_uN_w$ 式1

[0110] 如表6所示, 实施例1-8的任何磷光体的x、y、z、u和w都在下述范围内。

[0111] $0 < x \leq 1, 0.8 \leq y \leq 1.1, 2 \leq z \leq 3.5, 0 < u \leq 1$

[0112] $1.8 \leq z-u, 13 \leq u+w \leq 15$

[0113] 实施例的磷光体具有预定的组成和预定的宽高比, 因此该材料可以高效率地发射具有宽发光光谱半宽的黄光。

[0114] 另一方面,从表 5 和 6 确认了宽高比小于 1.5 的磷光体(对比实施例 1),即使其组成满足规定条件,也具有差的量子效率。从表 5 和 6 还确认了宽高比大于 10 的磷光体(对比实施例 2),即使其组成满足规定条件,也具有差的量子效率。

[0115] 其次,制备了可市购的 Eu³⁺ 活化的正硅酸盐磷光体作为对比实施例 3 的磷光体。

[0116] 此外,用与制备实施例 1 的磷光体相同的组成,但对式 1 中的组成如表 7 所示进行了部分变化,合成了对比实施例 4-11 的磷光体。

[0117] 表 7

[0118]

	改变的组成
对比实施例 4	$y < 0.8$
对比实施例 5	$y > 1.1$
对比实施例 6	$z < 2$
对比实施例 7	$z > 3.5$
对比实施例 8	$u > 1$
对比实施例 9	$z - u < 1.8$
对比实施例 10	$u + w < 13$
对比实施例 11	$15 < u + w$

[0119] 对比实施例 3-11 的磷光体的宽高比以与上述相同的方式得到,其结果总结在表 8 中。

[0120] 表 8

[0121]

	宽高比
对比实施例 3	1.1
对比实施例 4	4.5
对比实施例 5	8
对比实施例 6	3
对比实施例 7	6.8
对比实施例 8	3.8

对比实施例 9	5.7
对比实施例 10	4
对比实施例 11	9

[0122] 对比实施例 3-11 的磷光体的 XRD 谱图以与上述相同方式得到。其结果是,在对比实施例的磷光体中,10 个最强峰不一定出现在衍射角 (2θ) 处:15.05-15.15, 23.03-23.13, 24.87-24.97, 25.7-25.8, 25.97-26.07, 29.33-29.43, 30.92-31.02, 31.65-31.75, 31.88-31.98, 33.02-33.12, 33.59-33.69, 34.35-34.45, 35.2-35.3, 36.02-36.12, 36.55-36.65, 37.3-37.4 和 56.5-56.6。

[0123] 以与上述相同的方式激发对比实施例 3-11 的磷光体,发出了 450nm 波长的光,从而确定了发光性能,而且同时,得到了各磷光体的温度性能。确认了所有对比实施例的磷光体既不具有发光性能也不具有温度性能。

[0124] 具体而言, Eu- 活化正硅酸盐磷光体(对比实施例 3) 具有约 70nm 的窄的半宽,因此即使其与蓝光发射二极管相结合也不能得到具有良好显色性质的发光装置。此外,在高温下亮度显著降低,因此在输入功率约为 300mW 或更高的高输出发光装置中,效率会降低。

[0125] 当式 1 中的 y 值小于 0.8(对比实施例 4)时,因较小量的 Sr+Ce,结晶性降低,从而造成效率下降。另一方面,当 y 值大于 1.1(对比实施例 5)时,所得组成包括过量的 Sr+Ce,当 Sr+Ce 为过量时,形成多相,从而造成效率降低。

[0126] 当式 1 中的 z 值小于 2(对比实施例 6)时,因组成中含有太小量的 Al 而无法保持晶体结构,并形成不同的晶体结构,从而导致不够好的性能。另一方面,当 z 值大于 3.5(对比实施例 7)时,所得组成含有过量的 Al,形成了含过量 Al 的不同的晶体结构,从而导致不够好的性能。

[0127] 当式 1 中的 u 值大于等于 1(对比实施例 8)时,组成有太多 O,从而价键性降低,这缩短了波长并降低了效率,从而导致不够好的温度性能。另一方面,当 z-u 值小于 1.8(对比实施例 9)时,组成中 O 的量过度超过了 Al 量,晶体结果无法保持,从而造成不同晶体结构的形成,不能得到理想的性能。

[0128] 当式 1 中的 u+w 值小于 13(对比实施例 10)时,所得组成具有不够量的离子型离子,这破坏了电荷平衡,因此不能保持晶体结构并形成不同的晶体结构,从而造成不够好的性能。另一方面,当 u+w 值大于 15(对比实施例 11)时,所得组成具有过量的离子型离子,其破坏了电荷平衡,因此不能保持晶体结构并形成不同的晶体结构,从而造成不够好的性能。

[0129] 根据上述实施方案,通过规定组成和宽高比可以提供具有良好温度性能并能够高效发射具有宽光谱半宽的黄光的磷光体。当本实施方案的发黄光磷光体与蓝光 LED 相结合时,可以得到具有优异显色性质和良好发光性能的白光发射装置。

[0130] 虽然已经描述了某些实施方案,这些实施方案仅以实施例的方式而给出,并不意欲限制本发明的范围。实际上,在此描述的新型实施方案可以以其他形式而体现;此外,可以对此处描述的实施方案的形式进行各种删减、替换和改变,而不会背离本发明的精神。所附权利要求书和它们的等同物用于覆盖所述落入本发明范围和精神的形式或修饰。

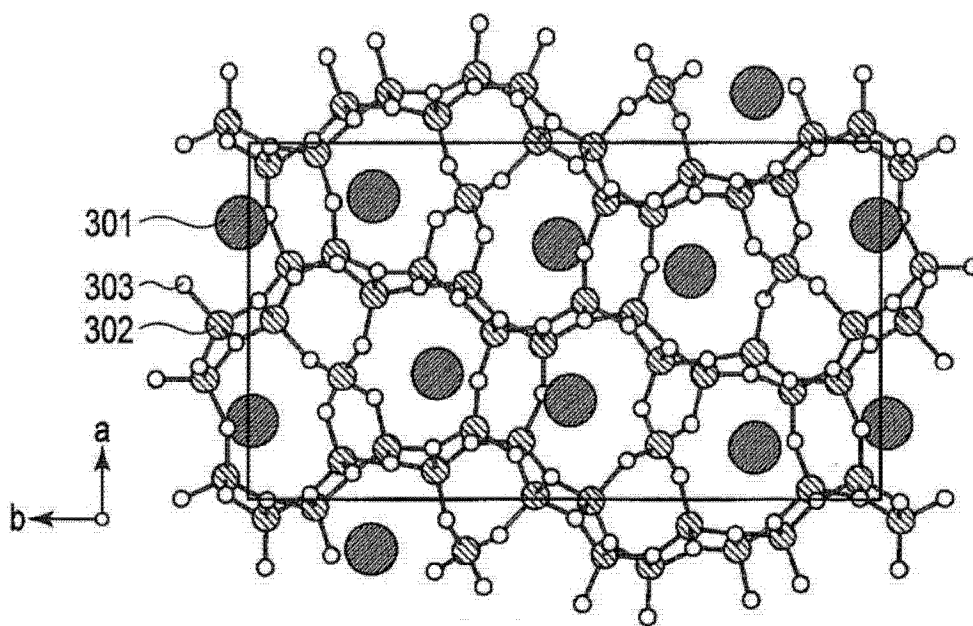


图 1A

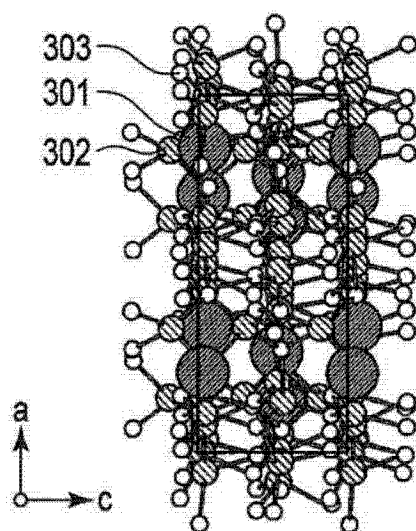


图 1B

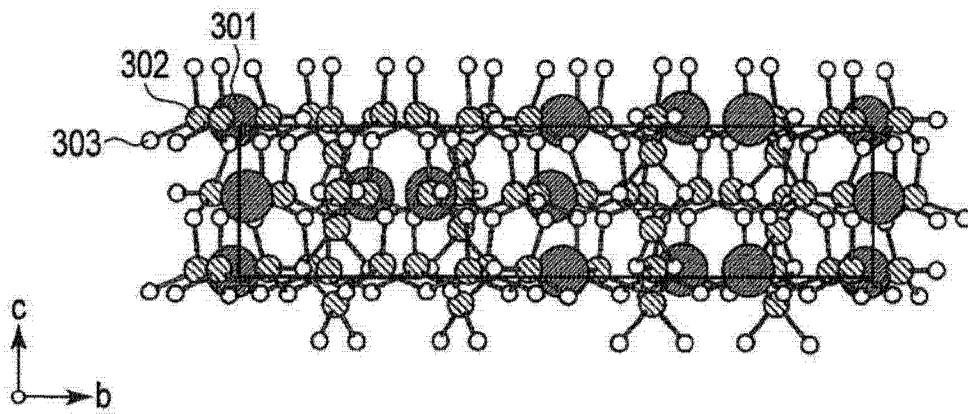


图 1C

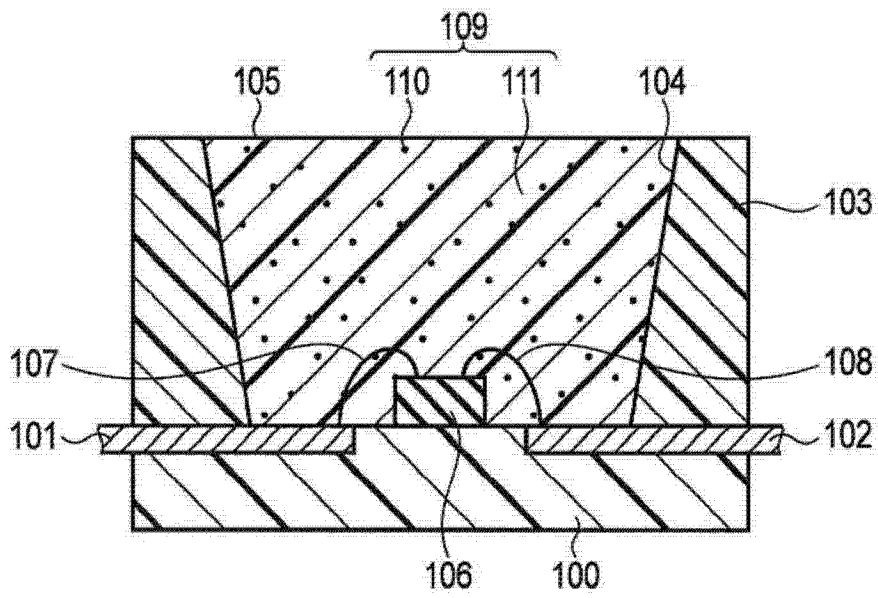


图 2

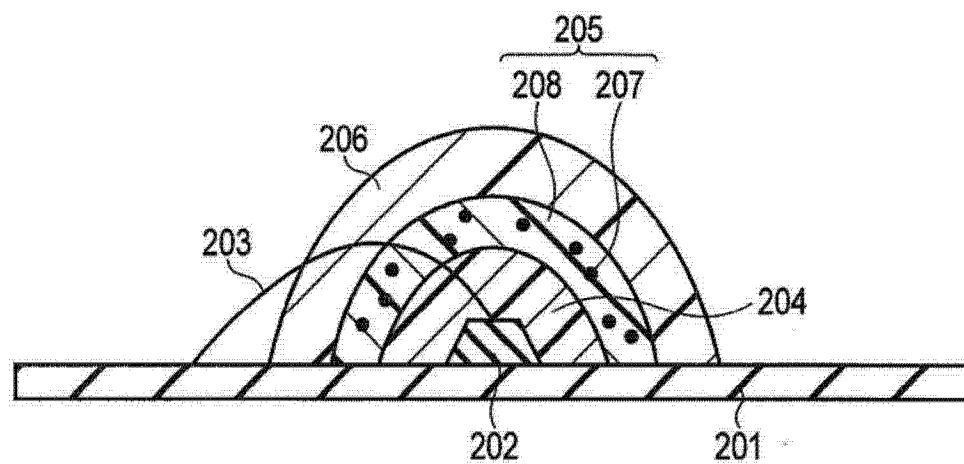


图 3

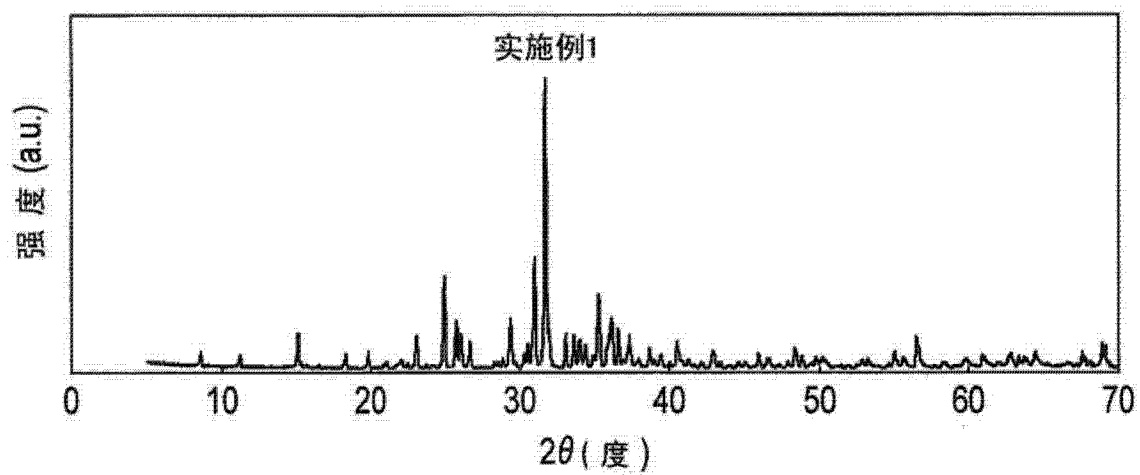


图 4

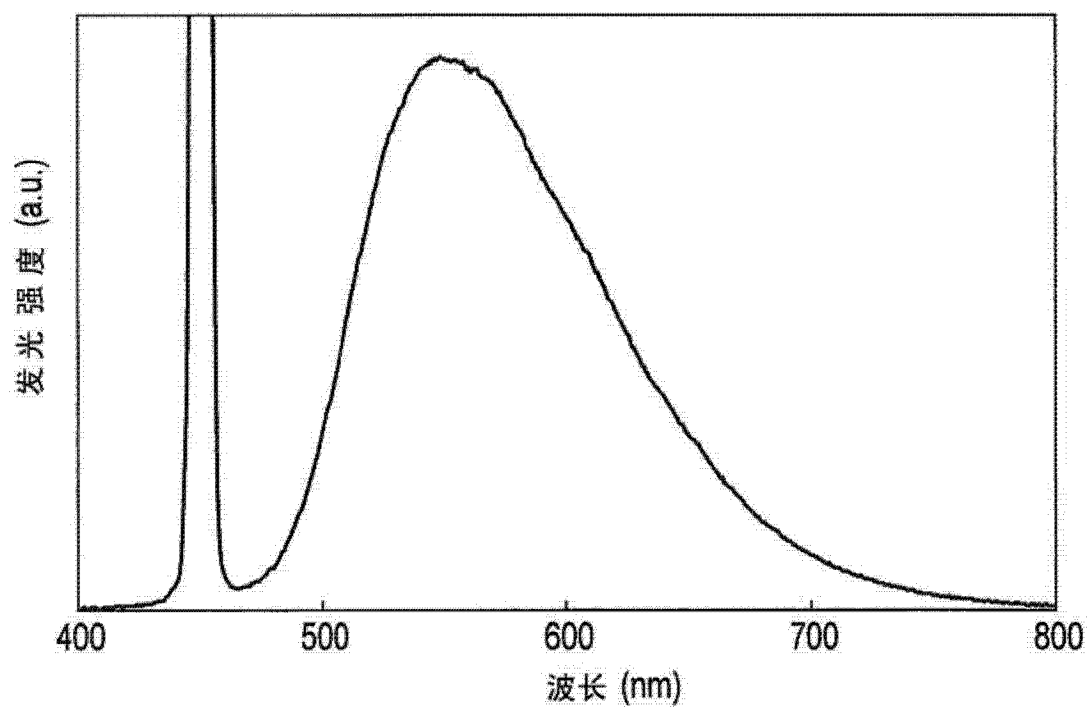


图 5

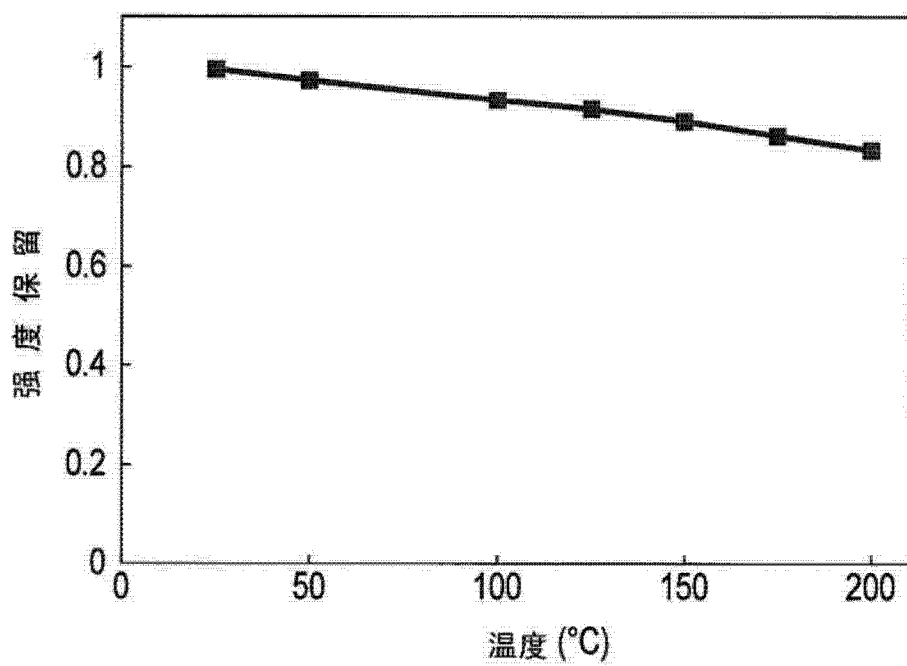


图 6

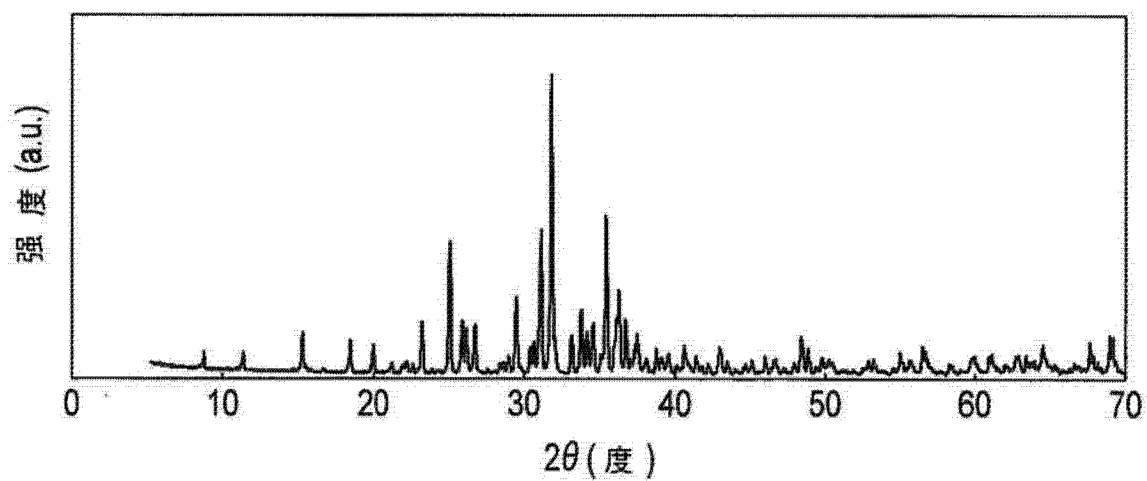


图 7

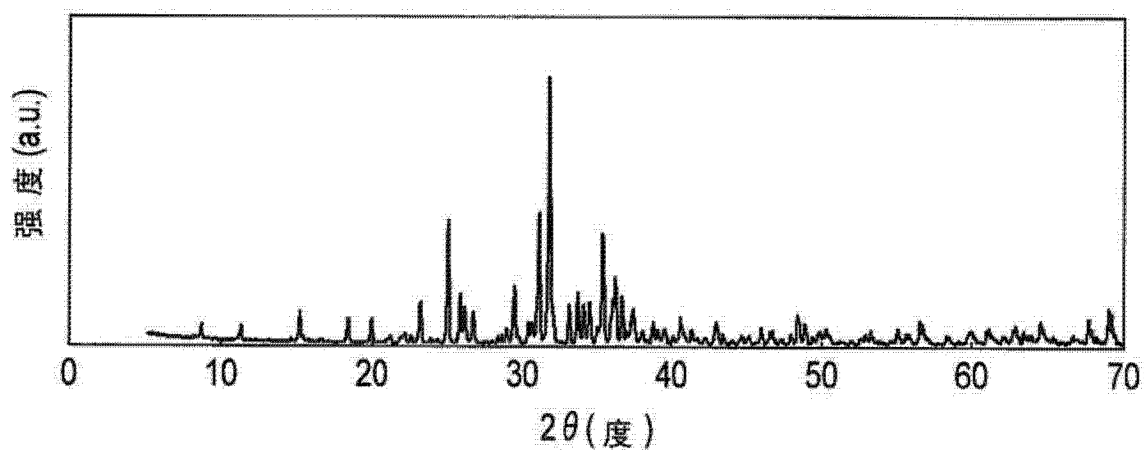


图 8

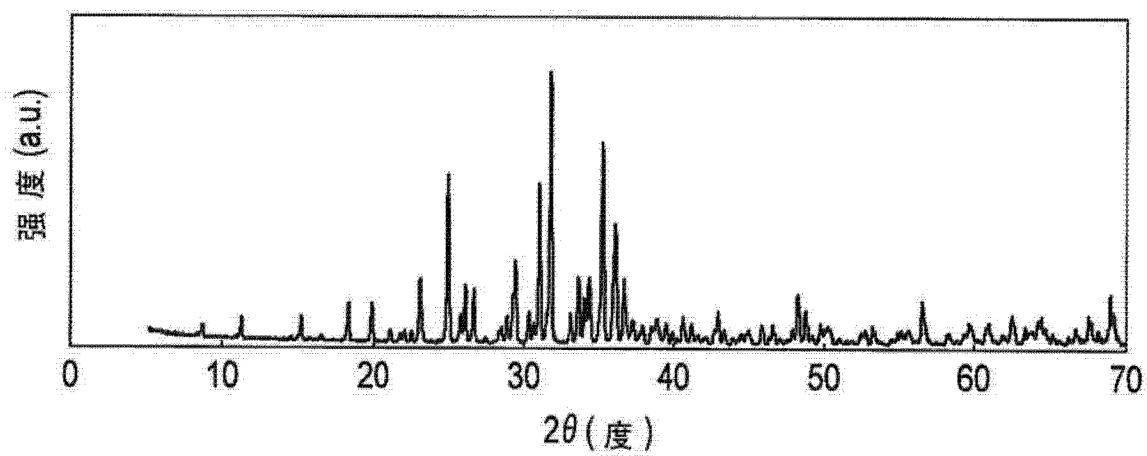


图 9

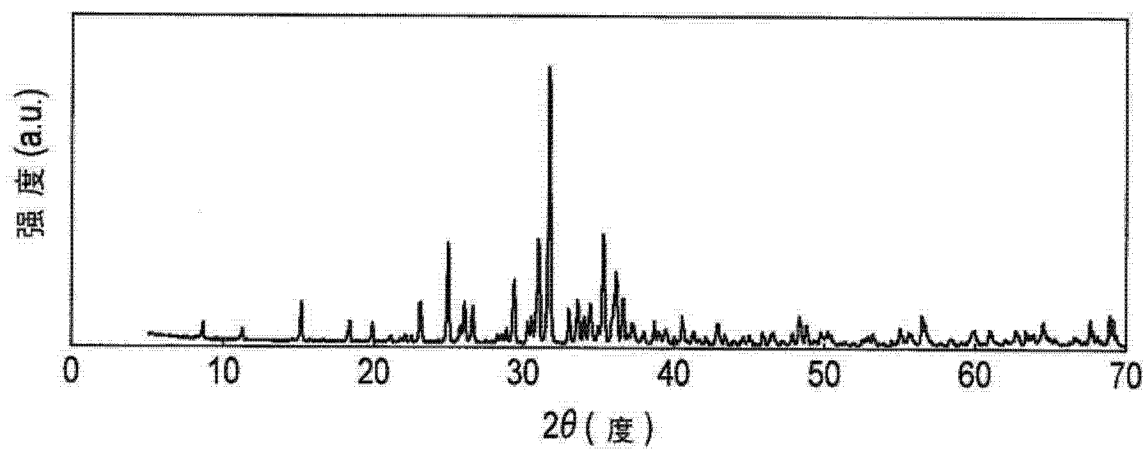


图 10

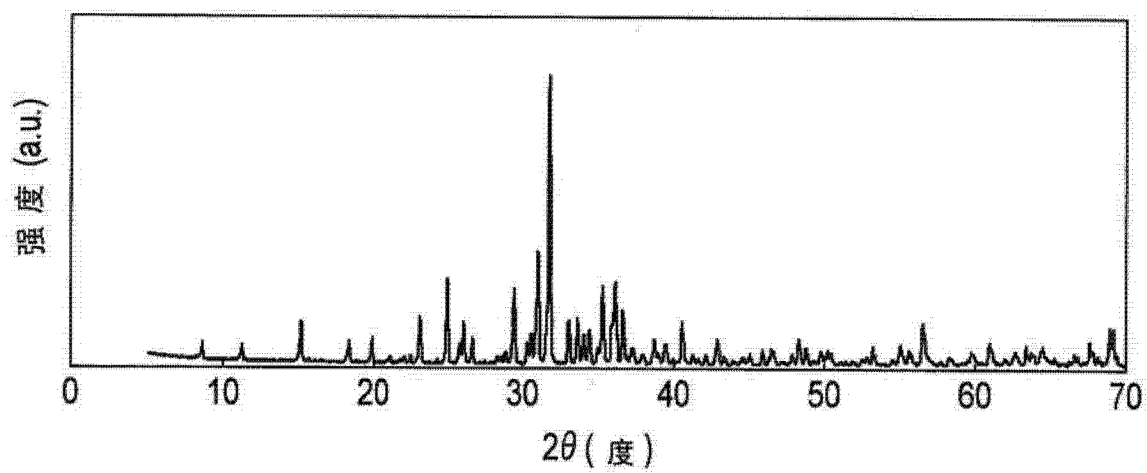


图 11

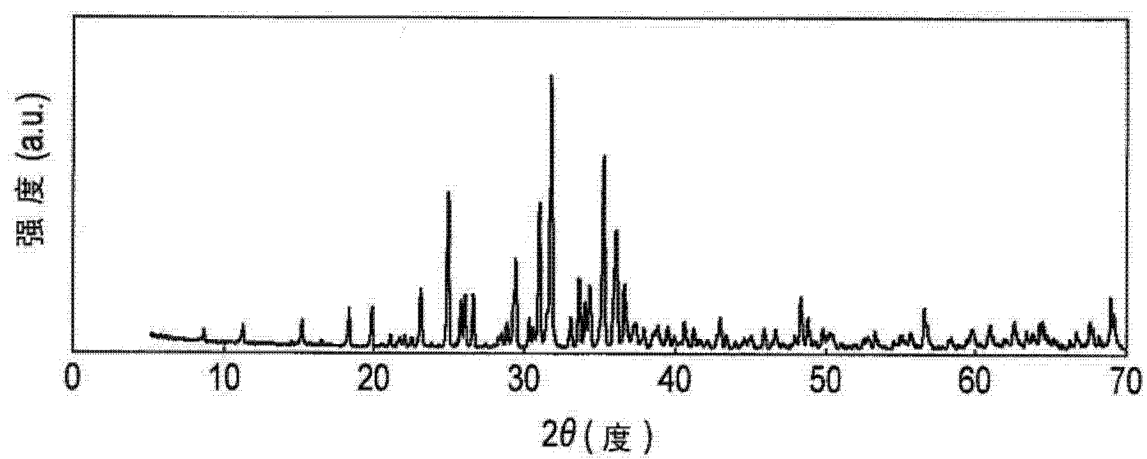


图 12

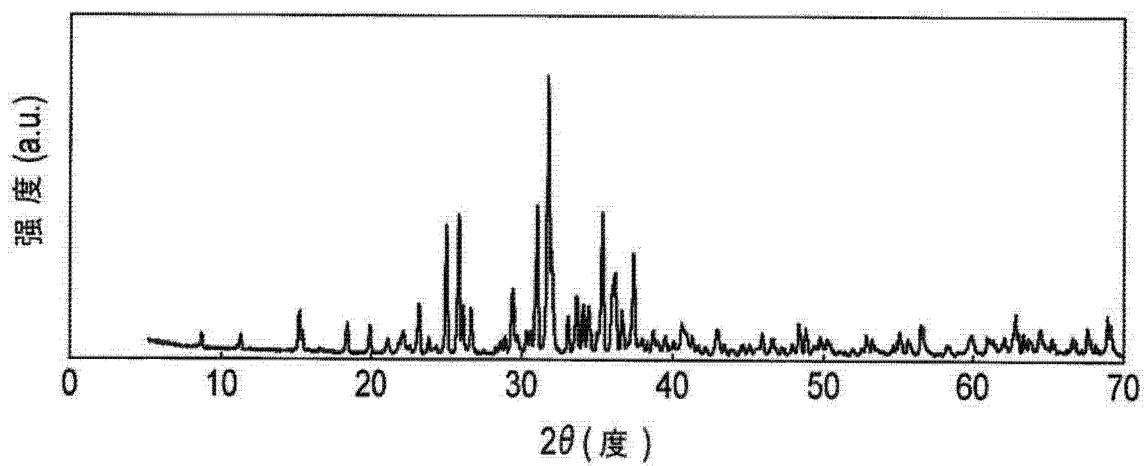


图 13