



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106753346 A

(43) 申请公布日 2017. 05. 31

(21) 申请号 201510821446. 5

(22) 申请日 2015. 11. 24

(71) 申请人 有研稀土新材料股份有限公司
地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2 号

申请人 北京有色金属研究总院

(72) 发明人 徐会兵 刘荣辉 陈凯 张霞
庄卫东 刘元红 刘玉柱

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有限公司 11275

代理人 张水倌

(51) Int. Cl.

C09K 11/64(2006. 01)

C09K 11/65(2006. 01)

H01L 33/50(2010. 01)

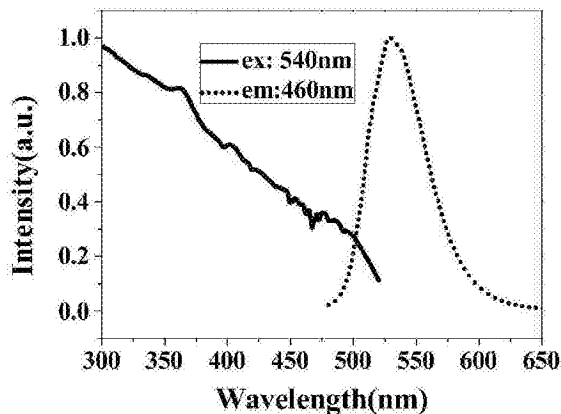
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

氮氧化物荧光体及其发光器件

(57) 摘要

本发明提供一种荧光体,包含无机化合物,所述无机化合物至少含有元素 Si、Al、O、N 和 Eu,其特征在于,所述无机化合物进一步含有元素 B、C 中的一种或者两种,并且具有与 Si₃AlON₇相同的晶体结构。此外,本发明还提供一种采用上述荧光体制成的发光器件。该器件能够应用在白光 LED 器件中,尤其是在广色域液晶显示 LED 背光源器件中;并且具有发光效率高、色域显示色域范围广等良好的应用效果。



1. 一种荧光体,包含无机化合物,所述无机化合物至少含有元素 Si、Al、O、N 和 Eu,其特征在于,所述无机化合物进一步含有元素 B、C 中的一种或者两种,并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

2. 根据权利要求 1 所述的荧光体,其中,所述无机化合物的组成为: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k:\text{xEu}$,满足以下条件: $0.1 \leq z \leq 0.6, 0.0001 \leq x \leq 0.1, 0 < k \leq 0.1, 0 \leq m \leq 0.05, 0 \leq n \leq 0.05$,其中 m 和 n 不同时为 0;并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

3. 根据权利要求 2 所述的荧光体,其中,z 和 x 满足以下条件: $0.15 \leq z \leq 0.45, 0.0005 < x \leq 0.05$ 。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的荧光体,其中, $0 < n \leq 0.02$ 。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的荧光体,其中, $0 < m \leq 0.02$ 。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的荧光体,其中, $0 < m \leq 0.015, 0 < n \leq 0.015$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的荧光体,其中,所述荧光体的色坐标 y 满足的条件为: $0.60 \leq y \leq 0.68$ 。

8. 根据权利要求 2 所述的荧光体,其特征在于,该无机化合物的一次粒径 $30 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 60 \mu\text{m}$,且长径比大于 2。

9. 根据权利要求 2 所述的荧光体,其特征在于,该无机化合物中 Fe、Co、Ni 的杂质含量总和小于 50ppm。

10. 一种发光器件,其特征在于,所述发光器件包含权利要求 1 所述的荧光体。

氮氧化物荧光体及其发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料领域,具体涉及一种用于白光 LED 的氮氧化物荧光体;尤其涉及一种与 Si_5AlON_7 晶体结构相同的氮氧化物荧光体及其发光器件。

背景技术

[0002] 白光 LED 具有绿色、环保、长寿命等优势,已经在照明和显示领域得到广泛应用。目前,白光 LED 主要是以蓝光芯片配合荧光粉的实现方式为主,因而荧光粉的发光性能直接影响并决定着白光 LED 器件的照明和显示性能。

[0003] 近年来,一类新型的氮化物/氮氧化物发光材料被开发出来,其中,具有塞隆结构的 Eu 离子激活的荧光粉备受关注。例如,用 Eu 离子激活的 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{xEu}$ (简称:β 型塞隆荧光粉, $0 < z < 4.2, 0.0005 < x < 0.5$) 能够被紫外光至蓝光波长的大范围波长区域内的光激发。发射峰值的波长为 520-545nm,半高宽约为 50nm 左右。这种 β 型塞隆荧光粉具有高的光效和窄的半高宽,从而导致其在液晶显示背光源领域,尤其是在广色域液晶显示领域得到广泛应用。长时间以来,国内外研究者对这类荧光粉的结构和发光性能等进行了持续深入的研究。

[0004] 中国专利申请 CN200680016345.X 公开了一种 β 型塞隆陶瓷荧光体,其由通式 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 所示的 β 型塞隆陶瓷为母体材料、且固溶 Eu 作为发光中心的 β 型塞隆陶瓷构成,所述通式中的组成 z 为 0.24 ~ 0.42,且 Eu 含量为 0.05 原子% - 0.25 原子%。中国专利申请 CN200780021389.6 公开的荧光粉为 β-sialon 结构,激活剂为 Eu 离子,该粉末通过激光衍射散射法测定的粒径分布为:累计分数中的 10% 粒径 (D_{10}) 为 7-20 μm、且 90% 粒径 (D_{90}) 为 50-90 μm。此外,中国专利申请 CN201080003227.1、CN201180028320.2 和 CN201180029917.9 等也对 β-sialon:Eu 荧光粉的发光性能参数的限定、制备方法等方面作了详细介绍。然而,上述 β 型塞隆荧光粉的光效和半高宽仍然不能让人满意;同时所制成的器件的发光效率和色域显示色域不能满足应用需要。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种在蓝光激发下能够发出绿光的氮氧化物荧光体。本发明的目的之二在于提供含有该荧光体的发光器件。

[0006] 为了实现上述目的,发明人对 β-sialon:Eu 氮氧化物进行了深入研究,结果发现, Eu 元素的固溶量、β-sialon 基质的组成以及微量的掺杂元素对荧光体的发光特性会产生很大影响。因此,当上述参数控制在特定范围内后,可以获得具有高光效和窄半高宽的氮氧化物荧光体。

[0007] 为此,根据本发明的第一方面,提供了一种荧光体,包含无机化合物,所述无机化合物至少含有元素 Si、Al、O、N 和 Eu,并且所述无机化合物进一步含有元素 B、C 中的一种或者两种,并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

[0008] 优选地,所述无机化合物的组成为: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k:\text{xEu}$, 满足以下条件:

$0.10 \leq z \leq 0.6, 0.0001 \leq x \leq 0.1, 0 < k \leq 0.1, 0 \leq m \leq 0.05, 0 \leq n \leq 0.05$, 其中 m 和 n 不同时为 0; 并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

[0009] 其中, z 优选 $0.10 \leq z \leq 0.50$, 进一步优选 $0.15 \leq z \leq 0.45$, 最优选 $0.20 \leq z \leq 0.40$ 。 x 优选 $0.0003 \leq x \leq 0.08$, 进一步优选 $0.0005 \leq x \leq 0.05$, 更优选 $0.001 \leq x \leq 0.05$, 最优选 $0.001 \leq x \leq 0.02$ 。

[0010] 优选地, $0 < n \leq 0.02$, 更优选为 $0 < n \leq 0.015$ 。

[0011] 优选地, $0 < m \leq 0.02$, 更优选为 $0 < m \leq 0.015$ 。

[0012] 优选地, 所述无机化合物同时含有 B 和 C, 且 $0 < m \leq 0.015, 0 < n \leq 0.015$ 。

[0013] 优选地, $0 < k \leq 0.05$, 更优选为 $0.004 \leq k \leq 0.04$ 。

[0014] 在一个更优选的实施方式中, 所述无机化合物的组成为: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_2\text{N}_{8-z}\text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k:\text{xEu}$, 满足以下条件: $0.20 \leq z \leq 0.40, 0.001 \leq x \leq 0.02, 0.004 \leq k \leq 0.04, 0 < n \leq 0.015, 0 < n \leq 0.015$; 并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

[0015] 优选地, 所述无机化合物的一次粒径满足以下条件: $30 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 60 \mu\text{m}$, 且长径比大于 2。

[0016] 优选地, 所述无机化合物中 Fe、Co、Ni 的杂质含量总和不大于 50ppm。

[0017] 优选地, 所述荧光体的发光色坐标 y 满足以下条件: $0.60 \leq y \leq 0.68$, 优选为 $0.62 \leq y \leq 0.67$ 。

[0018] 根据本发明的第二方面, 提供了一种发光器件, 该发光器件包含上述荧光体。

附图说明

[0019] 图 1 实施例 1 荧光体的 XRD 图谱。

[0020] 图 2 实施例 1 荧光体的 SEM 图。

[0021] 图 3 实施例 1 荧光体的激发和发射光谱。

具体实施方式

[0022] 发明所述的目的 / 或方案将以优选实施方式的形式给出。对这些实施方式的说明用于帮助对本发明的理解, 而非限制其它可行的实施方式, 这些可行的其它实施方式可由对本发明的实践得知。以下, 参照附图详细说明本发明的代表性实施方式。

[0023] 首先, 说明本发明的荧光体。

[0024] 一种荧光体, 包含无机化合物, 所述无机化合物至少含有元素 Si、Al、O、N 和 Eu, 其特征在于, 所述无机化合物进一步含有元素 B、C 中的一种或者两种, 并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

[0025] 上述荧光体中, 其包含无机化合物, 所述无机化合物至少含有元素 Si、Al、O、N 和 Eu, 且进一步含有元素 B 和 C 中的一种或者两种, 更主要的是, 上述无机化合物具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。其中, Si_5AlON_7 的晶体结构与 Si_3N_4 晶体结构相同, PDF 卡片号为: PDF#48-1615; 与 Si_3N_4 相比, Si_5AlON_7 只是在 XRD 衍射角上有微小偏移 (XRD 测试采用 Co 靶), 并且部分衍射峰强度会有略微变化, 具体的晶体结构数据如下:

[0026] 表 1 Si_5AlON_7 的 X 射线衍射结果 (Co 靶)

峰	指数			2-Theta	间距	强度
No.	h	k	l	度	Å	%
1	1	0	0	15.549	6.612	34
2	1	1	0	27.101	3.817	35
3	2	0	0	31.394	3.306	100
4	1	0	1	38.972	2.681	99
5	2	1	0	41.942	2.499	93
6	1	1	1	45.231	2.326	9
7	3	0	0	47.884	2.204	10
8	2	0	1	48.113	2.194	31
9	2	2	0	55.888	1.908	8
10	2	1	1	56.093	1.902	5
11	3	1	0	58.382	1.834	12

12	3	0	1	61.008	1.762	37
13	2	2	1	67.986	1.599	12
14	3	1	1	70.227	1.555	6
15	3	2	0	72.263	1.517	15
16	0	0	2	75.159	1.466	15
17	4	1	0	76.615	1.443	8
18	4	0	1	76.791	1.44	5
19	1	0	2	77.318	1.431	1
20	1	1	2	81.58	1.369	1
21	3	2	1	83.182	1.347	39
22	2	0	2	83.699	1.34	6
23	5	0	0	85.12	1.322	5
24	4	1	1	87.391	1.294	18
25	3	3	0	89.317	1.272	7
26	2	1	2	89.999	1.265	16
27	4	2	0	91.42	1.249	1
28	5	0	1	95.794	1.205	2
29	5	1	0	97.734	1.187	2

[0027] 在上述荧光体中,所述无机化合物的组成为: $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k:\text{xEu}$, 满足以下条件: $0.1 \leq z \leq 0.6$, $0.0001 \leq x \leq 0.1$, $0 < k \leq 0.1$, $0 \leq m \leq 0.05$, $0 \leq n \leq 0.05$, 其中 m 和 n 不同时为 0; 并且具有与 Si_5AlON_7 相同的晶体结构。

[0028] 除了含有 Si、Al、O、N 四种元素之外,所述无机化合物还进一步含有元素 B 和 C 中的一种或者两种元素。少量的 B 元素和 / 或 C 元素的加入对荧光体的发光性能提升有较大帮助。例如,低熔点的 B 元素有利于强化焙烧,在不改善发光材料颗粒大小及分布的前提下能够降低焙烧温度,且使得该发光材料具有高的发光效率和良好的温度特性。此外,B 的掺杂量必须控制在合适的范围内。过量的 B 会引起晶格畸变,反而对荧光体的发光效率不利,因此 B 的掺杂量为: $0 \leq m \leq 0.05$ 。此外,C 元素能够提供一种还原气氛,有利于稳定发光中心 Eu^{2+} 的价态,防止被还原的 Eu^{2+} 再次转化成 Eu^{3+} , 从而损害其发光效率。但是当 C 含量超过一定数值时,会污染发光材料,不仅影响体色,光效也大幅下降,因此,C 的掺杂量为: $0 \leq n \leq 0.05$ 。

[0029] 在本发明的氮氧化物荧光体中, Eu^{2+} 元素固溶于 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 的难易性与 z 值关系密切,z 值的取值范围为: $0.1 \leq z \leq 0.6$ 。当 z 值小于 0.1 时,由于 Eu^{2+} 元素的固溶量有限,导致获得的荧光体的亮度较低。随着 z 值升高,为了获得这种 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}:\text{xEu}$ 荧光体,

就必须增加原料中的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 但是上述化合物在低于合成温度时会形成液相, 促进粒子间的烧结, 不利于目标相荧光体的形成。当 z 值大于 0.6 时, SiO_2 量和 / 或 Al_2O_3 量增加过多, 在合成的过程中, 这些物质与作为 Eu 原料源的 Eu_2O_3 之间会形成稳定的化合物, 从而阻碍充足的 Eu 固溶于荧光体中。 z 优选 $0.10 \leq z \leq 0.50$, 进一步优选 $0.15 \leq z \leq 0.45$, 最优选 $0.15 \leq z \leq 0.40$ 。

[0030] 对于发光中心 Eu 元素而言, 通过多次实验发现, Eu 元素的 x 值取值范围为: $0.0001 \leq x \leq 0.1$ 。当 Eu 含量 x 值小于 0.0001 时, 溶入荧光体中的发光中心较少, 因此发光亮度较低。当 x 值大于 0.1 时, 一方面, 由于 z 值范围的限定, 固溶入荧光体中的 Eu 元素的量是一定的, 过多 Eu 元素的加入, 反而使得部分 Eu 元素未参与反应, 没有进入晶格, 造成资源的浪费, 另一方面, 固溶入太多的 Eu 元素会因离子间距太小产生浓度猝灭效应, 发光亮度反而随着 Eu 的增加而下降。 x 优选 $0.0003 \leq x \leq 0.08$, 进一步优选 $0.0005 \leq x \leq 0.05$, 最优选 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 。

[0031] 在一个优选的实施方式中, 该无机化合物仅含有元素 C。在本发明中的氮氧化物荧光体中, 元素 C 的含量 n 的上限为 0.02。微量元素 C 的存在有利于稳定荧光体发光中心 Eu^{2+} 的价态, 防止转化为 Eu^{3+} 而损害发光效率, 更加明显的效果是能够与元素 B 和元素 N 形成 BCN 化合物, 有利于发光效率的提升。但是当其含量 n 超过 0.02 时会污染发光材料, 不仅影响体色, 反而光效也会下降。更优选的是: $0 < n \leq 0.005$ 。

[0032] 在另一个优选的实施方式中, 该无机化合物仅含有元素 B。例如, 低熔点的元素 B 有利于强化焙烧, 在不改善发光材料颗粒大小及分布的前提下能够降低焙烧温度, 且使得该发光材料具有高的发光效率和良好的温度特性。此外, 元素 B 的引入要合适, 应当与元素 C 和元素 N 的引入量相匹配, 过量的元素 B 的引入会引起晶格畸变, 反而对荧光体的发光效率不利。因此元素 B 的掺杂量为: $0 < m \leq 0.02$; 更优选的范围为: $0 < m \leq 0.005$ 。

[0033] 在又一个优选的实施方式中, 该无机化合物同时含有元素 B 和 C。元素 B 和 C 的共同引入, 不仅能够起到各自单独的作用效果, 更重要的是元素 B 和 C 的共同加入能够与 N_2 形成 BCN 结构化合物, 这种结构化合物中存在 B-C、B-N、C-N 化学键, 即 BCN 化合物中的三种元素间互相都发生了化学键结合, 而非简单的化合物, 这种简单的化合物为宽带隙半导体, 能够发出 400-500nm 间的发射峰。此外, 更为重要的是 BCN 化合物具有与 BN 相同的晶体结构, 且 β -sialon:Eu 与 Si_3N_4 具有相同的晶体结构, 再加上 BN 和 Si_3N_4 本身具有相同的晶体结构, 因此 BCN 化合物与 β -sialon 能够进行很好的固溶。而且, 经过试验发现, BCN 化合物掺入后, 一方面能够使得 $\text{Si}_6\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_8$ 晶体结构更加稳固, 能够提升荧光体的稳定性; 另一方面, 发射出的 400-500nm 间的发射峰, 能够增强 Eu^{2+} 的激发强度, 从而提升荧光体的发光性能。综上所述, BCN 化合物的加入对荧光体发光性能的提升大有益处。但是掺入的元素 B 和 C 的量要互相匹配, 以起到良好的效果, 但是也不能太多, 太多会引起晶格畸变, 反而对荧光体的发光效率不利。优选的范围是: $0 < m \leq 0.01, 0 < n \leq 0.01$ 。

[0034] 此外, BCN 化合物中除 B、C、N 元素外还含有一定量的 O 元素, B、N 含量明显高于 C 含量, 说明得到了富 B、N 的 BCN 化合物, 其中的 O 主要来源于表面吸附氧和结构中尚未完全脱除的氧。而且随着热解温度的升高, BCN 化合物中的 B、N 含量逐渐增大, C 含量逐渐减小, O 含量也随着结构氧的进一步脱除而明显减小, 这样有利于高 y 值荧光体的合成。

[0035] 优选的是, 该无机化合物的一次粒径 $30 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 60 \mu\text{m}$, 且长径比大于 2。上

述提到的一次粒径,指的是经过高温焙烧后,未经处理的荧光体通过激光粒度仪测试的粒径。如果该无机化合物荧光体的粒径过小,被荧光体表面反射而成为散射光的比例就会增加,即被荧光体吸收的激发光减少,因此其产生的荧光强度也会降低,进而影响其发光器件的性能,而如果将该无机化合物荧光体的粒径增大的话,在照明器具、发光器件等使用过程中,存在分散性变差、产生颜色不均的问题,因此优选为一次粒径 $30 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 60 \mu\text{m}$ 。如果长径比太小,则晶粒的完整性差,也会影响荧光体的亮度,因此优选为长径比大于 2。

[0036] 优选的是,该无机化合物中 Fe、Co、Ni 的杂质含量总和不大于 50ppm。为了获得显示高发光亮度的荧光体,包含在本发明中的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、Ni 的杂质污染严重抑制荧光体的发光强度,因此优选的是通过原料杂质的控制以及控制合成步骤从而使得这些杂质元素的总和小于 50ppm,从而能够提高荧光体的发光强度。

[0037] 优选的是,所述荧光体的发光色坐标 y 满足的条件为: $0.60 \leq y \leq 0.68$ 。在用作白光 LED 显示用的荧光体中,绿色荧光体的色坐标 y 值直接决定白光 LED 显示器件的色域范围,要想获得显色色域 (% NTSC) 范围较高的白光 LED 器件,必须要求氮氧化物绿粉的色坐标满足以下条件: $0.60 \leq y \leq 0.68$ 。更优选的是: $0.62 \leq y \leq 0.67$ 。

[0038] 下面,举例说明获得本发明的氮氧化物荧光体的制备方法。

[0039] 原料可以是在本领域公知的制备方法中使用的原料,例如氮化硅 (Si_3N_4)、氮化铝 (AlN)、氧化硅 (SiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3)。此外,发光中心 Eu 的原料选择的是 Eu 的金属、氧化物、碳酸盐或氮化物;B 的原料选择的是单质 B、 BCl_3 或 BN;C 的原料为 C 粉,也可以是炉膛内部挥发出的 C 粉。

[0040] 按照 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} \cdot \text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k : x\text{Eu}$ (满足以下条件: $0.1 \leq z \leq 0.6$, $0.0001 \leq x \leq 0.1$, $0 < k \leq 0.1$, $0 \leq m \leq 0.05$, $0 \leq n \leq 0.05$, 其中 m 和 n 不同时为 0) 的化学计量比准确称取所需要的原料,混合均匀后放入 BN 坩埚内,在高温氮化炉内加热至 $1850\text{--}2300^\circ\text{C}$,保温 5-20h,焙烧气氛为 N_2 气氛,压力为 0.5-2MPa。加热温度低于 1850°C 时不能使 Eu 固溶在氮氧化物荧光体中。若加热温度高于 2300°C 时,为了抑制原料及氮氧化物荧光体的分解,必须提供非常高的氮气压力。

[0041] 将合成的氮氧化物荧光体通过破碎、后处理,获得所需要的规定尺寸,即获得本发明的氮氧化物荧光体。

[0042] 根据本发明的第二方面,提供了一种发光器件,该发光器件至少包含上述所述的无机化合物。该发光器件,还包括辐射源。其中辐射源可以是任何一种能够发出峰值波长位于 480nm 以下的辐射光的辐射源。优选地,辐射源为紫外、紫光或蓝光辐射源,在它们激发下,本发明的荧光体均能够发出高效的绿光。

[0043] 优选地,上述发光器件中,除具有通式为 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z} \cdot \text{B}_m\text{C}_n\text{N}_k : x\text{Eu}$ 中组成和结构的氮氧化物绿粉外,还可以加入其他能够被相应辐射源有效激发的荧光体,如在“蓝光 LED+本发明的荧光体”组合中,加入能够被蓝光有效激发的绿色荧光粉或红色荧光粉可形成白光发光器件。上述这些白光发光器件能够用于照明或显示领域,尤其是在广色域液晶显示白光 LED 器件中。

[0044] 上述发光器件中可用于与本发明氮氧化物荧光体混合使用的其他发光材料包括,但不限于: β -sialon:Eu、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、 $(\text{La}, \text{Ca})_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、

(Mg, Ca, Sr, Ba)₂SiO₄:Eu、(Ca, Sr)AlSiN₃:Eu、(Ca, Sr)₂Si₅N₈:Eu、K₂(Si, Ge, Ti)F₆:Mn、K₃AlF₆:Mn 等。

[0045] 以下结合具体实施例 1-21 和对比例 1 进一步说明本发明所提供的氮氧化物绿色荧光体的色坐标、相对强度和半高宽等情况。同时,结合实施例 22-25 进一步说明本发明所提供的发光器件的有益效果。

[0046] 实施例 1-21 中氮氧化物绿色荧光体的化学式如表 2 所示,对比例选择的是:Si_{5.6}Al_{0.4}Si_{0.4}N_{7.6}:0.005Eu(在 Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:xEu 结构式中 z = 0.4, x = 0.005)

[0047] 对比例 1:根据 Si_{5.6}Al_{0.4}Si_{0.4}N_{7.6}:0.002Eu(在 Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:xEu 结构式中 z = 0.4, x = 0.002) 化学计量比,准确称取 Si₃N₄、AlN、SiO₂、Al₂O₃和 Eu₂O₃,混合均匀后装入 BN 坩埚内,在氮气气氛下,2000℃的高温下焙烧 10h,焙烧压力为 2MPa,随炉冷却后,经过破碎、经稀盐酸和去离子水洗涤,在 100-120℃下烘干,即得到对比例 1 中的氮氧化物荧光体。

[0048] 实施例 1:与对比例的制备方法相比,只是在原料中加入 BCl₃和 C 粉,获得的实施例 1 荧光体的 XRD 见图 1 所示,SEM 见图 2 所示,激发和发射光谱见图 3 所示。

[0049] 实施例 2-21:实施例 2-21 中氮氧化物荧光体的制备方法同对比例 1,只是在原料中加入 B 和 C 的原料,加入的原料分别为:BCl₃和 C 粉。

[0050] 测试方法:采用分光光度计对对比例和实施例 1-21 中氮氧化物绿色荧光体进行相对亮度、峰值波长和半高宽的测试,其中设定激发波长为 460nm,并定义对比例发光材料的相对亮度为 100,测试结果见表 2 所示。

[0051] Cok α 线的粉末 X 射线衍射图谱的测量:用 Co 靶 (λ = 1.78892nm) 进行 X 射线衍射。

[0052] 表 2 实施例 1-21 的各元素比值和发光性能结果

序号	z 值	x 值	m	n	k	相对亮度 (%)	峰值波长 (nm)	半高宽 (nm)
对比	0.4	0.005	0	0	0	100	541.2	55.0

例								
1	0.3	0.001	0.004	0.004	0.01	145	540.2	49.5
2	0.3	0.001	0.002	0.001	0.004	138	539.1	53.8
3	0.3	0.001	0.008	0.007	0.018	133	540.2	51.3
4	0.3	0.001	0.01	0.01	0.024	130	540.3	52.7
5	0.3	0.001	0.014	0.015	0.035	126	539.6	53.6
6	0.3	0.001	0.015	0.025	0.049	109	540.6	54.4
7	0.3	0.001	0.026	0.016	0.048	109	540.5	54.8
8	0.3	0.002	0.02	0.02	0.048	115	540.5	53.8
9	0.1	0.000 1	0.033	0.05	0.1	102	538.2	54.3
10	0.1 5	0.000 3	0.05	0.032	0.093	107	539.5	53.6
11	0.3 5	0.000 5	0.015	0.014	0.034	116	540.4	51.3
12	0.4 5	0.001 5	0.008	0.006	0.017	135	541	49.1
13	0.5 3	0.006	0.014	0.015	0.038	124	542.6	50.3
14	0.6	0.02	0.004	0.005	0.024	115	544.1	52.1
15	0.3 5	0.05	0.008	0.005	0.048	109	542.8	54.8
16	0.3	0.08	0.026	0.014	0.098	104	540.5	53.7
17	0.4	0.1	0.001	0.004	0.073	102	541.1	54.3
18	0.3	0.003	0.002	0	0.004	114	541.3	53.5
19	0.3	0.001	0	0.007	0.01	109	540.8	54.1
20	0.3	0.004	0.02	0.016	0.044	116	542.5	53.9
21	0.3	0.004	0.02	0.037	0.072	107	543.2	54.3

[0053] 从表2列举的实施例1-21结果不难看出,本发明涉及的新型发光材料具有比对比例1(化学式为 $:\text{Si}_{5.6}\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.4}\text{N}_{7.6}:\text{0.005Eu}$)发光材料更高的发光强度和更窄的半峰宽,这

些均非常有利于液晶显示器件中发光效率和显色色域的提升。

[0054] 以下将结合实施例 22-25, 进一步说明利用上述本发明制备的无机化合物作为绿光荧光体用于蓝光 LED 芯片时的有益效果。

[0055] 本发明所提供的上述无机化合物均可以作为绿光荧光体用于蓝光 LED 芯片, 为了节省文字篇幅, 以下将以对比例和实施例 1 为例进行说明。

[0056] 实施例 22

[0057] 一种发光装置, 采用蓝光 LED 芯片、对比例中的氮氧化物绿色无机化合物和红色荧光物质 $K_2SiF_6:Mn$, 前后两种荧光物质的重量比为: 绿: 红 = 80:20, 将荧光物质均匀分散在折射率 1.41, 透射率 99% 的硅胶中, 将芯片与光转换膜组合在一起, 焊接好电路、封结后得到液晶背光源模组, 其光效为 98lm/W, 显示色域为 89% NTSC。

[0058] 实施例 23

[0059] 一种发光装置, 采用蓝光 LED 芯片、对比例中的氮氧化物绿色无机化合物和红色荧光物质 $K_2SiF_6:Mn$, 前后两种荧光物质的重量比为: 绿: 红 = 75:25, 将荧光物质均匀分散在折射率 1.41, 透射率 99% 的硅胶中, 将芯片与光转换膜组合在一起, 焊接好电路、封结后得到液晶背光源模组, 其光效为 108lm/W, 显示色域为 90% NTSC。

[0060] 实施例 24

[0061] 一种发光装置, 采用采用蓝光 LED 芯片、实施例 1 中的氮氧化物绿色无机化合物和红色荧光物质 $K_2SiF_6:Mn$, 前后两种荧光物质的重量比为: 绿: 红 = 75:25, 将荧光物质均匀分散在折射率 1.41, 透射率 99% 的硅胶中, 将芯片与光转换膜组合在一起, 焊接好电路、封结后得到液晶背光源模组, 其光效为 105lm/W, 显示色域为 95% NTSC。

[0062] 实施例 25

[0063] 一种发光装置, 采用采用蓝光 LED 芯片、实施例 1 中的氮氧化物绿色无机化合物和红色荧光物质 $K_2SiF_6:Mn$, 前后两种荧光物质的重量比为: 绿: 红 = 60:40, 将荧光物质均匀分散在折射率 1.41, 透射率 99% 的硅胶中, 将芯片与光转换膜组合在一起, 焊接好电路、封结后得到液晶背光源模组, 其光效为 100lm/W, 显示色域为 100% NTSC。

[0064] 通过比较可以发现, 与现有技术相比, 本发明的氮氧化物荧光体具有更高的发光强度和更窄的半峰宽。当用在广色域液晶显示 LED 背光源器件中时, 不仅发光效率高, 而且色域显示色域范围广。

[0065] 以上仅为本发明的优选实施例而已, 并不用于限制本发明, 对于本领域的技术人员来说, 本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

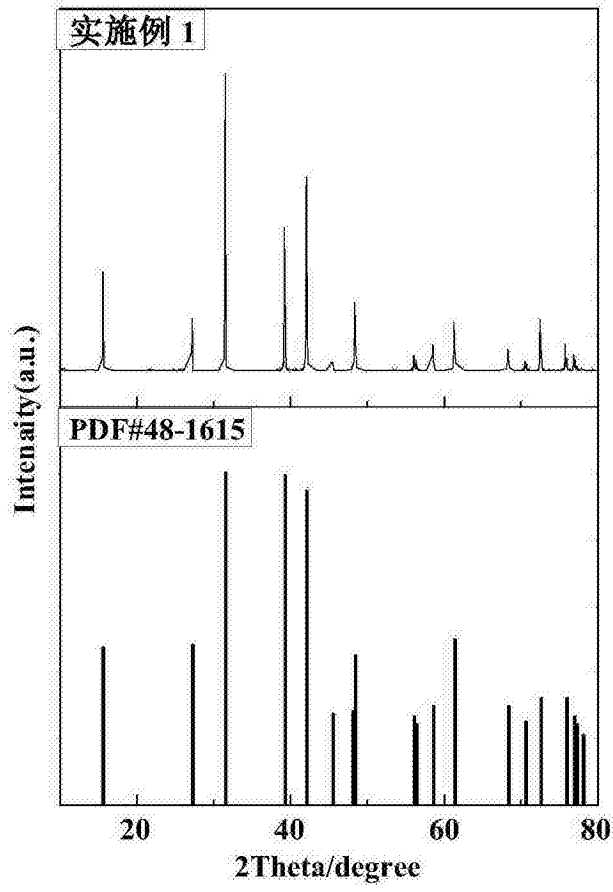


图 1

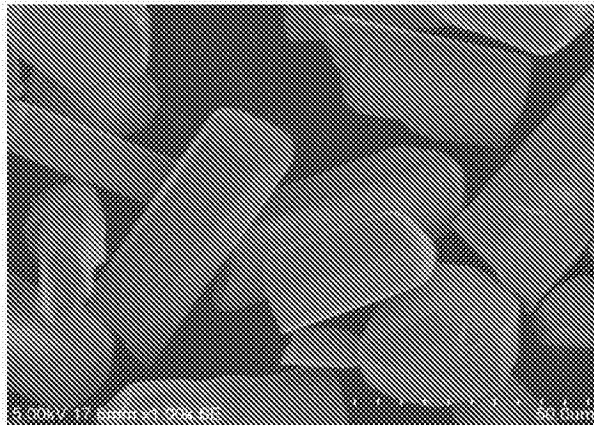


图 2

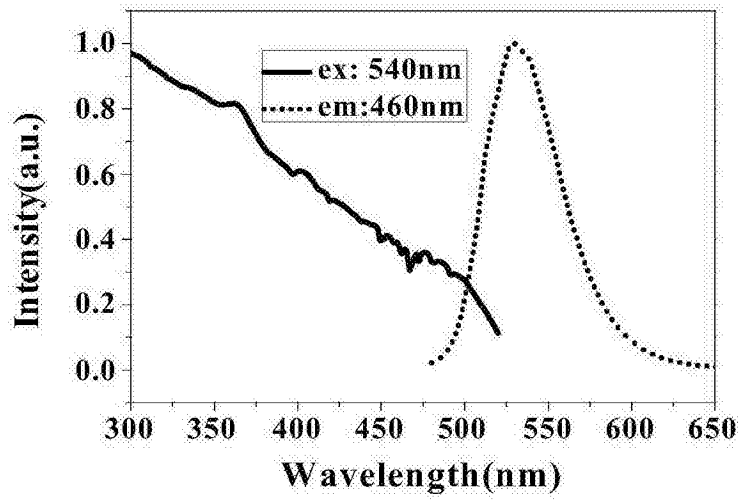


图 3