



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102083941 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 27

(21) 申请号 200980124084. 7

(22) 申请日 2009. 06. 30

(30) 优先权数据

2008-173467 2008. 07. 02 JP

2009-122757 2009. 05. 21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/062244 2009. 06. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/002015 JA 2010. 01. 07

(73) 专利权人 迪睿合电子材料有限公司

地址 日本东京都

(72) 发明人 秋保启 楠木常夫 五十岚崇裕

伊泽孝昌

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 李浩

(51) Int. Cl.

C09K 11/64(2006. 01)

C09K 11/08(2006. 01)

H01L 33/00(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006/106883 A1, 2006. 10. 12,

JP 特开 2008-120946 A, 2008. 05. 29,

Mats Nygren et al. On the preparation of bio-, nano- and structural ceramics and composites by spark plasma sintering.《Solid State Sciences》.2003, 第5卷(第1期), 第125-131页.

审查员 高晓薇

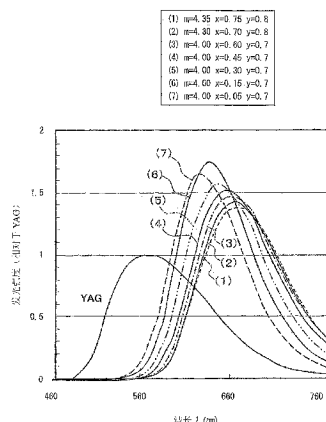
权利要求书2页 说明书18页 附图22页

(54) 发明名称

红色荧光体、制造红色荧光体的方法、白色光源、照明装置、及液晶显示装置

(57) 摘要

利用包含硅、铝、镨、铈、铕、氮和氧的化合物，其使得红色荧光体能够获得强的发光强度和高的亮度，并且其使得白色LED色域能够通过使用该红色荧光体增大。该红色荧光体包含以组成式(1)中的原子数比的元素A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N)， $[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]}\dots$ 组成式(1)，其中组成式(1)中的元素A是镁(Mg)、钙(Ca)、镧(Sr)和钡(Ba)中的至少一种，并且在组成式(1)中m、x、y和n满足关系式 $3 < m < 5, 0 < x < 1, 0 < y < 2$ 和 $0 < n < 10$ 。



1. 一种红色荧光体,其包含以组成式(1)中的原子数比的元素 A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N),并由属于正交晶系空间点群 Pmn21 的晶体结构构成,

$[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式(1),

其中,组成式(1)中的元素 A 是钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)中的至少一种,并且所述组成式(1)中的 m、x、y 和 n 满足关系式 $4.5 \leq m < 5, 0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < n < 10$ 和 $x/m \leq 0.11$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的红色荧光体,其中,所述元素 A 是锶(Sr)。

3. 一种制造红色荧光体的方法,

所述方法包括:

制备元素 A 的碳酸盐化合物、氮化铕、氮化硅和氮化铝使得包含以下面所述组成式(1)中的原子数比的元素 A、铕(Eu)、硅(Si)和铝(Al),并混合三聚氰胺从而生成混合物,

$[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式(1),

其中,组成式(1)中的元素 A 是钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)中的至少一种,并且组成式(1)中 m、x、y 和 n 满足关系式 $4.5 \leq m < 5, 0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < n < 10$ 和 $x/m \leq 0.11$,所述组成式(1)所示的化合物由属于正交晶系空间点群 Pmn21 的晶体结构构成;和

煅烧所述混合物,并粉碎所述混合物的煅烧产物。

4. 根据权利要求 3 所述的制造红色荧光体的方法,其中,所述混合物的煅烧和所述混合物的煅烧产物的粉碎重复进行。

5. 一种白色光源,包含:

形成在元件基板上的蓝色发光二极管;和

混炼产物,其设置在所述蓝色发光二极管上,并作为红色荧光体和绿色荧光体在透明树脂中混炼的产物,

其中,所述红色荧光体包含以组成式(1)中的原子数比的元素 A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N),并由属于正交晶系空间点群 Pmn21 的晶体结构构成,

$[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式(1),

其中,组成式(1)中的元素 A 是钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)中的至少一种,并且组成式(1)中 m、x、y 和 n 满足关系式 $4.5 \leq m < 5, 0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < n < 10$ 和 $x/m \leq 0.11$ 。

6. 一种照明装置,其包含设置在照明基板上的多个白色光源,

其中所述白色光源包括:

形成在元件基板上的蓝色发光二极管;和

混炼产物,其设置在所述蓝色发光二极管上,并作为红色荧光体和绿色荧光体在透明树脂中混炼的产物,

其中,所述红色荧光体包含以组成式(1)中的原子数比的元素 A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N),并由属于正交晶系空间点群 Pmn21 的晶体结构构成,

$[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式(1),

其中,组成式(1)中的元素 A 是钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)中的至少一种,并且组成式(1)中 m、x、y 和 n 满足关系式 $4.5 \leq m < 5, 0 < x < 1, 0 < y < 2, 0 < n < 10$ 和 $x/m \leq 0.11$ 。

$m \leq 0.11$ 。

7. 一种液晶显示装置,其包含:

液晶显示面板;和

利用对所述液晶显示面板进行照明的多个白色光源的背光源,

其中所述白色光源包括:

形成在元件基板上的蓝色发光二极管;和

混炼产物,其设置在所述蓝色发光二极管上,并作为红色荧光体和绿色荧光体在透明树脂中混炼的产物,

其中,所述红色荧光体包含以组成式(1)中的原子数比的元素 A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N),并由属于正交晶系空间点群 $Pmn21$ 的晶体结构构成,

$[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式(1),

其中,组成式(1)中的元素 A 是钙(Ca)、锶(Sr)或钡(Ba)中的至少一种,并且组成式(1)中 m 、 x 、 y 和 n 满足关系式 $4.5 \leq m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 、 $0 < n < 10$ 和 $x/m \leq 0.11$ 。

红色荧光体、制造红色荧光体的方法、白色光源、照明装置、 及液晶显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及红色荧光体及其制造方法,并涉及白色光源、照明装置,和使用红色荧光体的液晶显示装置。

背景技术

[0002] 由发光二极管形成的白色光源用作照明装置和液晶显示装置的背光源。此种白色光源的已知实例是这样的,其中含铈的钇铝石榴石(下文,“YAG:Ce”)荧光体设置在蓝色发光二极管(下文,“蓝色LED”)的发射端上。

[0003] 作为另一个实例,包括设置在蓝色LED发射端上的绿色和红色硫化物荧光体的那些是已知的(参见,例如,专利文献1)。进一步地,已提出这样的构造,其中制备成 CaAlSiN_3 结晶中的诸如Mn和Eu元素的固溶体的荧光材料,与预定比例的另一种荧光材料一起设置在蓝紫色或蓝色发光LED发射端上(参见,例如,专利文献2)。

[0004] 专利文献1:JP-A-2002-60747

[0005] 专利文献2:日本专利号3931239

[0006] 然而,因为包括设置在蓝色LED发射端上的YAG:Ce荧光体的白色光源缺少YAG:Ce荧光体发射光谱中的红色分量,所以该白色光似乎呈微蓝色,且色域窄。因而,很难用使用此种白色光源的照明装置制作纯白光照明。进一步地,用使用此种白色光源作为背光源的液晶显示装置很难实现理想的色彩再现。

[0007] 在包括设置在蓝色LED发射端上的绿色和红色硫化物荧光体的白色光源中,该硫化物红色荧光体发生水解致使亮度随时间降低。所以很难用使用此种白色光源的照明装置或液晶显示装置制作高质量照明或亮度未被降低的显示。

[0008] 使用制备成 CaAlSiN_3 结晶中的诸如Mn和Eu元素固溶体的荧光材料的白色光源很繁琐,因为它使用混合两类荧光材料。

[0009] 因此,本发明目的在于提供强发光强度且高亮度的红色荧光体,其制造方法、白色光源和使用该红色荧光体并制作纯白光照明的照明装置,以及色彩再现性理想的液晶显示装置。

发明内容

[0010] 为了实现前述目的,本发明红色荧光体包含以组成式(1)的比例的元素A、铕(Eu)、硅(Si)、铝(Al)、氧(O)和氮(N),

[0011] $[\text{A}_{(m-x)}\text{Eu}_x]\text{Si}_9\text{Al}_y\text{O}_n\text{N}_{[12+y-2(n-m)/3]}\dots$ 组成式(1),

[0012] 其中组成式(1)中的元素A是镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)和钡(Ba)中的至少一种。进一步地,在组成式(1)中,m、x、y和n在组成式(1)中满足关系式 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 和 $0 < n < 10$ 。

[0013] 通过包括锶和铕,上述构造的红色荧光体能够发射红光,并且,由于前述组合物,

发光强度强且亮度高。证实在例如 662nm 的发射峰波长处,该红色荧光体能够产生比 YAG:Ce 荧光体高约 1.5 倍的发光强度。

[0014] 本发明也涉及此种红色荧光体的制造方法。制备元素 A 的碳酸盐化合物、氮化铕、氮化硅和氮化铝,以便包含组成式 (1) 比例的元素 A、铕 (Eu)、硅 (Si) 和铝 (Al)。将这些与三聚氰胺混合从而产生混合物。煅烧该混合物,并粉碎所得煅烧产物。从而获得组成式 (1) 的红色荧光体。

[0015] 本发明也涉及白色光源,其中该红色荧光体和绿色荧光体在透明树脂中的混炼 (kneaded) 产物设置在蓝色发光二极管上,本发明也涉及基板 (substrate) 上包括多个此种白色光源的照明装置,和使用该白色光源作为液晶显示面板背光源的液晶显示装置。

[0016] 因为使用了本发明红色荧光体,所以本发明白色光源在红色波段 (例如,640nm ~ 770nm 波段) 中具有峰值发射波长,并具有强的发光强度和高的亮度。因此,可以获得三种原色的明亮白色光,包括通过蓝色发光二极管的蓝色光、通过绿色荧光体的绿色光,和通过红色荧光体的红光。使用此种白色光源的照明装置和背光源因此能够用发射的明亮白光制作照明和显示。

[0017] 如上所述,利用该红色波段中的发光峰值波长,本发明红色荧光体能够发射红光,并比传统荧光体具有更强的发光强度和更高的亮度。

[0018] 因为本发明白色光源使用本发明红色荧光体,其在该红色波段中具有发光峰值波长,并比传统的红色荧光体具有更强的发光强度和更高的亮度,所以可以有利地获得宽色域的明亮白光。

[0019] 因为本发明照明装置使用本发明白色光源,所以可以获得宽色域的明亮白光,并从而可以制作高亮度纯白光照明。

[0020] 本发明液晶显示装置使用本发明白色光源作为对液晶显示面板进行照明的背光源,因而该液晶显示面板可以用宽色域的明亮白光照明。因此,可在液晶显示面板的显示屏上获得高亮度的纯白色,并可以执行色彩再现性优良的高质量显示。

附图说明

[0021] 图 1 是表示本发明红色荧光体发射光谱实例的示意图。

[0022] 图 2 是表示本发明红色荧光体发射特性的 Eu 浓度相关性示意图。

[0023] 图 3 是阐明本发明红色荧光体色度 (X, Y) 与 Eu 浓度的相关性示意图。

[0024] 图 4 表示在最大峰值 = 1cps/nm (部分 1) 处归一化之后每个本发明红色荧光体的发射光谱。

[0025] 图 5 表示在最大峰值 = 1cps/nm (部分 2) 处归一化之后每个本发明红色荧光体的发射光谱。

[0026] 图 6 表示组成式 (1) 中铝 (Al) 原子数比 y 不同的各个红色荧光体的发射光谱。

[0027] 图 7 是表示基于图 6,铝组成比率相对于硅 (Si) 和铝 (Al) 总组成比率 $[y/(9+y)]$ 不同的光学特性值示意图。

[0028] 图 8 是表示本发明红色荧光体中的钙含量与发光强度之间的关系示意图。

[0029] 图 9 是表示实施例中制造的红色荧光体的温度特性示意图。

[0030] 图 10 是表示本发明红色荧光体的制造方法实施方式的流程图。

- [0031] 图 11 是表示本发明白色光源实施方式的横断面示意图。
- [0032] 图 12 是表示本发明白色光源的发射光谱实例的示意图。
- [0033] 图 13 是表示本发明照明装置实施方式的平面示意图。
- [0034] 图 14 是表示本发明液晶显示装置实施方式的示意性框图。
- [0035] 图 15 是实施例中制造的红色荧光体的 HAADF-STEM 图像。
- [0036] 图 16 表示实施例中制造的红色荧光体每点处的 TEM-EDX 分析光谱。
- [0037] 图 17 表示实施例中制造的红色荧光体每点处的 TEM-EDX 分析光谱。
- [0038] 图 18 是图 15 中 HAADF-STEM 图像的放大视图。
- [0039] 图 19 表示实施例中制造的每个红色荧光体的 XDR 分析光谱。
- [0040] 图 20 是表示发光强度比率与制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量之间的关系示意图。
- [0041] 图 21 是表示发光强度比率与制造红色荧光体的第一热处理步骤中的加热温度之间的关系示意图。
- [0042] 图 22 是表示峰值发光强度比率与制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量之间的关系示意图。
- [0043] 图 23 是表示相对亮度比率与制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量之间的关系示意图。
- [0044] 图 24 是表示制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量与残留在该红色荧光体中的氧量之间的关系示意图。
- [0045] 图 25 是表示制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量与残留在该红色荧光体中的碳量之间的关系示意图。
- [0046] 图 26 是表示制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量与该红色荧光体的平均颗粒尺寸之间的关系示意图。
- [0047] 图 27 是表示制造红色荧光体时添加的氮化镱量与该红色荧光体的峰值发光强度比率之间的关系示意图。
- [0048] 图 28 是表示制造红色荧光体时添加的氮化镱量与该红色荧光体的相对亮度比率之间的关系示意图。
- [0049] 图 29 是表示在三聚氰胺和氮化铝的组分比率固定时,碳酸锶、氮化镱和氮化硅的组分比率变化的比率示意图。
- [0050] 图 30 是表示通过本发明制造方法制造的红色荧光体的 x-射线衍射图样示意图。
- [0051] 标识数字和符号的描述
- | | | | |
|------------|--------------|-----|--------|
| [0052] 1 | 白色光源 | 5 | 照明装置 |
| [0053] 21 | 蓝色发光二极管 | 43 | 混炼产物 |
| [0054] 100 | 液晶显示装置 | 110 | 液晶显示面板 |
| [0055] 120 | 背光源 (照明装置 5) | | |

具体实施方式

- [0056] 实施本发明的方式
- [0057] 下面参考附图,按照下面顺序描述本发明实施方式。

[0058] 1. 第一实施方式（红色荧光体的构造）

[0059] 2. 第二实施方式（红色荧光体的制造方法）

[0060] 3. 第三实施方式（白色光源的示例构造）

[0061] 4. 第四实施方式（照明装置的示例构造）

[0062] 5. 第五实施方式（液晶显示装置的示例构造）

[0063] 1. 第一实施方式（红色荧光体的构造）

[0064] 该红色荧光体是这样的化合物，其含有下面组成式 (1) 的比例的元素 A、铕 (Eu)、硅 (Si)、铝 (Al)、氧 (O) 和氮 (N)。

[0065] $[A_{(m-x)}Eu_x]Si_9Al_yO_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \dots$ 组成式 (1)

[0066] 组成式 (1) 中的元素 A 是镁 (Mg)、钙 (Ca)、锶 (Sr) 和钡 (Ba) 中的至少一种，并可以是这些元素中的一种以上。优选地，锶 (Sr) 用作元素 A。通过包含钙 (Ca) 作为元素 A，该红色荧光体的发光峰值波长可根据该钙 (Ca) 含量控制，如后面将要描述的。

[0067] 在组成式 (1) 中，m、x、y 和 n 满足关系式 $3 < m < 5$ 、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 2$ 和 $0 < n < 10$ 。

[0068] 计算组成式 (1) 中氮 (N) 的原子数比 $[12+y-2(n-m)/3]$ ，使得组成式 (1) 中每个元素的原子数比之和变成中性。具体地，当组成式 (1) 中氮 (N) 的原子数比为 α 时，并且当组成式 (1) 中每个元素的电荷被抵消时，获得下面等式。

[0069] $2(m-x)+2x+4 \times 9+3y-2n-3\alpha = 0$

[0070] 从这个等式可以如下计算氮 (N) 的原子数比。

[0071] $\alpha = 12+y-2(n-m)/3$

[0072] 组成式 (1) 的红色荧光体为属于正交晶系空间点群 Pmn21 的晶体结构化合物，具体为这样的构造，其中该晶体结构中的一些硅 (Si) 原子被铝 (Al) 代替。

[0073] 下面描述此种构造的红色荧光体特性。

[0074] 光学特性

[0075] 图 1 表示组成式 (1) 的红色荧光体 (1) (7) 的发射光谱，其中该组成式使用锶 (Sr) 作为元素 A。为了比较，也给出传统 YAG:Ce 荧光体的发射光谱。下表 1 给出从图 1 的发射光谱中选取的组成式 (1) 红色荧光体 (1) ~ (7) 的光学特性值。该测量值基于用 FLUOROLOG3 (SPEX) 进行的 450nm 激发光的辐射。

[0076] 表 1

[0077]

样品序号	Eu 浓度 (x/m)	峰值波长 (nm)	发光强度比率 (相对于 YAG)	亮度比率 (相对于 YAG)	色度 X	色度 Y
(1)	17.228%	664	1.39	0.20	0.678	0.321
(2)	16.226%	667	1.42	0.21	0.677	0.322
(3)	15.029%	662	1.48	0.22	0.677	0.323
(4)	11.175%	659	1.51	0.26	0.671	0.328
(5)	7.514%	648	1.58	0.34	0.661	0.338
(6)	3.661%	636	1.74	0.47	0.648	0.351
(7)	1.156%	626	1.66	0.59	0.627	0.372

[0078] 从图 1 和表 1 中可以看出,组成式 (1) 范围的红色荧光体 (1) (7) 中的峰值波长处发光强度比传统 YAG:Ce 荧光体中的约高 1.5 倍。该峰值波长为 620nm ~ 670nm,表明相比传统 YAG:Ce 荧光体中的黄色获得了理想的红色发光。

[0079] 在组成式 (1) 中 $0.5 < x < 1$ 范围的红色荧光体 (1) ~ (3) 中,在发射光谱的峰值波长 660nm 附近获得特别理想的红色发光。

[0080] 在组成式 (1) 中 $0 < x < 0.5$ 范围的红色荧光体 (4) (7) 中,可在发射光谱的峰值波长处获得高的发光强度发射。

[0081] 发射特性的 Eu 浓度相关性

[0082] 图 2(1) 表示组成式 (1) 范围的红色荧光体相对于传统 YAG:Ce 荧光体的发光强度,其为组成式 (1) 中 m 和 x 比率 x/m 的函数。从图 2(1) 中可以看出,组成式 (1) 的红色荧光体在 $x/m = 3.75\%$ 附近具有发光强度峰,证明该发光强度随着铕 (Eu) 浓度变化。对于组成式 (1) 的红色荧光体,优选 $x/m \leq 11\%$,因为它产生的发光强度比传统 YAG:Ce 荧光体产生的发光强度高 1.5 倍。可以看出,可在 $x/m = 3.75\%$ 附近获得最高的发光强度。

[0083] 图 2(2) 表示组成式 (1) 范围的红色荧光体相对于传统 YAG:Ce 荧光体的相对亮度,其为组成式 (1) 中 m 和 x 比率 x/m 的函数。从图 2(2) 中可以看出,组成式 (1) 的红色荧光体相对亮度随着铕 (Eu) 浓度的增大而减小,因为发射波长峰移至更高处。

[0084] 色度的 Eu 浓度相关性

[0085] 图 3 表示组成式 (1) 的每个红色荧光体色度 (X,Y)。通过在组成式 (1) 范围内设定不同的 m 和 x 比率 x/m,改变每个红色荧光体中的铕 (Eu) 浓度。从图 3 中可以看出,随着铕 (Eu) 相对于元素 A [Sr] 的相对浓度增大,该色度 (X,Y) 朝 (+X,-y) 侧移动。这表明组成式 (1) 的每个红色荧光体色度都可以通过铕 (Eu) 相对于元素 A [Sr] 的浓度来控制。

[0086] 峰值波长的 Al 浓度相关性

[0087] 图 4 和 5 表示组成式 (1) 的每个红色荧光体的发射光谱。该数据已在最大峰值 = 1cps/nm 处归一化。图 4 和 5 中的数据表示铝 (Al) 原子数比 y 在组成式 (1) 范围内变化的红色荧光体的发射光谱。为了比较,该数据也包括铝 (Al) 原子数比 y 在组成式 (1) 的 $0 < y < 2$ 范围之外的化合物的发射光谱。

[0088] 从该数据可以看出,随着铝 (Al) 浓度增大,组成式 (1) 的红色荧光体的发光强度峰倾向于朝较长波长侧移动。

[0089] 图 6 表示铝 (Al) 原子数比 y 在组成式 (1) 的组成内变化的红色荧光体的发射光谱。为了比较,该数据也包括铝 (Al) 原子数比 y 在组成式 (1) 的 $0 < y < 2$ 范围之外的化合物的发射光谱。图 7 表示基于图 6,铝组成比率相对于硅 (Si) 和铝 (Al) 总组成比率 $[y/(9+y)]$ 不同的光学特性值。

[0090] 从图 7(1) 中的峰值波长可以看出,随着组成式 (1) 材料中铝 (Al) 组成比率 $[y/(9+y)]$,具体地,铝浓度的增大,该发光强度峰倾向于朝较长波长侧移动。

[0091] 进一步地,从图 7(2) 中的峰值强度可以看出,在与组成式 (1) 中的铝原子数比 $0 < y < 2$ 的范围相对应的 $0 < [y/(9+y)] < 18.2$ 时,保持高的峰值强度。具体地,高的峰值强度保持在本发明组成式 (1) 的 $y < 2$ 范围。应当注意,具有较低峰的样品的半峰宽大,而高的峰值强度维持在 $[y/(9+y)] < 18.2$ 处,如通过积分值证实的。

[0092] 进一步地,如从图 7(3) 中的半峰宽可以看出,随着组成式 (1) 材料中铝组成比率 $[y/(9+y)]$,具体地,铝浓度增大,发射光谱的半峰宽变得更宽。

[0093] 峰波长的元素 A 相关性

[0094] 图 8 表示用作组成式 (1) 的元素 A 的锶 (Sr) 和钙 (Ca) 比例变化的红色荧光体发射光谱。如从图 8 中可以看出,当 $\text{Ca}/\text{Sr} = 0$ 时,具体地,当不含钙时,该发光峰值波长(或发光峰值波长)为 664nm。在 $\text{Ca}/\text{Sr} = 0.27$ 时,具体地,当钙含量相对于锶 1 为 0.27 时,该发光峰值波长为 678nm。在 $\text{Ca}/\text{Sr} = 0.41$ 时,具体地,当钙含量相对于锶 1 为 0.41 时,该发光峰值波长为 679nm。在 $\text{Ca}/\text{Sr} = 0.55$ 时,具体地,当钙含量相对于锶 1 为 0.55 时,该发光峰值波长为 684nm。

[0095] 如上所述,当钙 (Ca) 作为元素 A 包含在组成式 (1) 中时,通过增大该钙 (Ca) 含量,可使由组成式 (1) 表示的红色荧光体发光峰值波长朝更长波长侧移动。

[0096] 温度特性

[0097] 图 9 表示组成式 (1) 的红色荧光体 (9) 的温度特性。为了比较,该图也给出不包含铝 ($y = 0$,在组成式 (1) 范围之外) 的荧光体 (9') 的温度特性,和传统 YAG:Ce 荧光体的温度特性。

[0098] 从图 9 中可以看出,在加热条件下,组成式 (1) 的红色荧光体比无铝荧光体 (9') 和传统 YAG:Ce 荧光体中的发光强度的维持率高,表明组成式 (1) 的红色荧光体具有更理想的温度特性。

[0099] 这种结果可由不存在传统硫化物红色荧光体中出现的水解,和晶体结构中存在铝 (Al) 来解释。具体地,该结果似乎与铕 (Eu) 原子之间的距离增大相联系,该铕 (Eu) 原子之间距离的增大是在由组成式 (1) 表示的属于正交晶系空间点群 $\text{Pmn}21$ 的晶体结构中用 Al 代替硅 (Si) 之后 c 轴线延长造成的。

[0100] 其它

[0101] 组成式 (1) 的红色荧光体中可以包含碳 (C)。该碳 (C) 是来源于该红色荧光体制造工艺的原材料中的元素,并且可以遗留在形成该红色荧光体的合成材料中,无需在合成期间除去。该碳 (C) 用来除去该过程中的多余氧 (O),并从而调节氧量。

[0102] 红色荧光体的变型 1

[0103] 在该红色荧光体中,可利用铈 (Ce) 替代组成式 (1) 中的铕 (Eu)。在这种情况下,除了铈 (Ce) 之外,该红色荧光体还包含抵消电荷的锂 (Li)、钠 (Na) 和钾 (K) 原子。

[0104] 红色荧光体的变型 2

[0105] 在前述第一实施方式中,描述红色荧光体为包含铝的组成式 (1) 化合物。然而,该红色荧光体的变型可以是,例如,包含硅、锶、铕、氮和氧的无铝化合物。此种化合物由下面组成式 (2) 表示。

[0106] $[\text{Sr}_{(m-x)}\text{Eu}_x]\text{Si}_3\text{O}_n\text{N}_{[12-2(n-m)/3]}\dots$ 组成式 (2)

[0107] 在组成式 (2) 中, x 、 m 和 n 满足关系式 $0.5 < x < 1.0$, $3.5 < m < 4.0$, 和 $0 < n < 13.0$ 。

[0108] 注意,计算组成式 (2) 中氮 (N) 的原子数比 $[12+y-2(n-m)/3]$,以便组成式 (2) 中每个元素的原子数比之和是中立的 (neutralized)。

[0109] 组成式 (2) 的红色荧光体可以包含钙 (Ca)。通过增大相对于锶的钙含量,可使组成式 (2) 的红色荧光体的发光峰值波长朝较长波长侧移动。

[0110] 进一步地,组成式 (2) 的红色荧光体可以包含碳。该碳用来除去该过程中的多余氧 (O),并从而调节氧的量。

[0111] 组成式 (2) 的红色荧光体具有与组成式 (1) 的红色荧光体相同的效果,并且另外由于较少的构成元素而更容易处理。另一个优点是晶体结构更简单,因而缺陷更少。但是,组成式 (1) 的红色荧光体具有优良的耐热性,如参考图 9 描述的。

[0112] 2. 第二实施方式 (红色荧光体的制造方法)

[0113] 下面参考图 10 的流程图,描述组成式 (1) 的红色荧光体的制造方法实施方式。

[0114] 如图 10 中所示出的,首先执行原材料混合步骤 S1。该原材料混合步骤的特征是,使用原材料三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) 并使其与包含组成式 (1) 构成元素的原材料化合物混合。

[0115] 包含组成式 (1) 构成元素的原材料化合物制备成元素 A 的碳酸盐化合物 [例如,碳酸锶 (SrCO_3)]、氮化铕 (EuN)、氮化硅 (Si_3N_4) 和氮化铝 (AlN)。然后称取预定摩尔比的每种化合物,以便包含在每种原材料化合物中的组成式 (1) 元素具有组成式 (1) 的原子数比。称取之后,混合该化合物从而产生混合物。

[0116] 加入相对于碳酸锶、氮化铕、氮化硅和氮化铝 (AlN) 总摩尔数之和预定比例的熔融状态下 (under the flux) 的三聚氰胺。

[0117] 例如,通过混合置于氮气气氛下白热箱 (glow box, 加热发光箱) 内玛瑙研钵中的化合物,制备该混合物。

[0118] 此后,执行第一热处理步骤 S2。在该第一热处理步骤中,煅烧该混合物从而产生作为红色荧光体前体 (precursor) 的第一煅烧产物。例如,在氢气 (H_2) 气氛下,在氮化硼坩埚内对该混合物进行热处理。该第一热处理步骤涉及,例如,在 $1,400^\circ\text{C}$ 下的 2 小时热处理。可以适当改变该热处理温度和热处理时间,只要可以煅烧该混合物即可。

[0119] 在该第一热处理步骤中,熔点为 250°C 或更低的三聚氰胺发生热解。该热解产生碳 (C) 和氢 (H),其结合到碳酸锶包含的一些氧 (O) 原子上,并形成碳氧化物气体 (CO 或 CO_2) 或 H_2O 。该碳氧化物气体 (CO 或 CO_2) 或 H_2O 蒸发,并从该第一煅烧产物中除去。分解的三聚氰胺包含的氮 (N) 促进还原和氮化。

[0120] 下一个步骤是第一粉碎步骤 S3。在该第一粉碎步骤中,粉碎该第一煅烧产物从而产生第一粉末。例如,在置于氮气气氛下的白热箱中,利用玛瑙研钵粉碎该第一煅烧产物,并使其通过例如 #100 网孔 (约 $200\ \mu\text{m}$ 的孔口尺寸 (opening size)) 从而获得平均颗粒尺

寸为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 或更小的第一煅烧产物。这有助于抑制下一个第二热处理步骤中产生的第二煅烧产物组分的不均匀性。

[0121] 然后,执行第二热处理步骤 S4。在该第二热处理步骤中,对该第一粉末进行热处理从而产生第二煅烧产物。例如,在氮气 (N_2) 气氛下,在氮化硼坩埚内对该第一粉末进行热处理。在该第二热处理步骤中,在 0.85MPa 的加压氮气气氛下,和在 $1,800^\circ\text{C}$ 下进行热处理,例如 2 小时。可以适当改变该热处理温度和热处理时间,只要可以煅烧该第一粉末即可。

[0122] 该第二热处理步骤的结果是,获得组成式 (1) 的红色荧光体。该第二热处理步骤中获得的第二煅烧产物 (红色荧光体) 是根据组成式 (1) 的均匀产物。

[0123] 下一个步骤是第二粉碎步骤 S5。在该第二粉碎步骤中,粉碎该第二煅烧产物从而产生第二粉末。例如,在置于氮气气氛下的白热箱中,利用玛瑙研钵粉碎该第二煅烧产物,接着粉碎,利用例如 #420 网孔 (约 $26\text{ }\mu\text{m}$ 的孔口尺寸) 使得平均颗粒尺寸例如为约 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0124] 通过该红色荧光体的制造方法,获得红色荧光体的细粉末 (例如,平均颗粒尺寸为约 $3.5\text{ }\mu\text{m}$)。通过如此形成粉末形式的红色荧光体,可将该红色荧光体与,例如绿色荧光体粉末一起均匀地混炼成透明树脂。

[0125] 因此,获得组成式 (1) 的红色荧光体,其包含以原材料混合步骤 S1 中的原子数比混合的每个元素。

[0126] 红色荧光体制造方法的变型

[0127] 参考图 10 流程图描述的制造方法也适用于如无铝 (Al) 的组成式 (2) 化合物的红色荧光体的制造方法。

[0128] 在该制造方法 (第二制造方法) 中,产生碳酸锶、氮化硅、氮化铕和三聚氰胺的混合物,并煅烧该混合物从而产生红色荧光体的前体。此时,三聚氰胺被分解,并且包含在其中的碳和氢结合到碳酸锶中的氧上,形成,例如,碳氧化物气体或 H_2O , 并从而除去该碳酸锶中的一些氧原子。

[0129] 然后粉碎该第一煅烧产物从而产生第一粉末,其有助于抑制下一个第二热处理步骤中产生的第二煅烧产物组分的不均匀性。

[0130] 然后对该第一粉末进行热处理从而产生第二煅烧产物。在第二热处理步骤中获得的第二煅烧产物 (红色荧光体) 因此是根据组成式 (2) 的均匀产物。

[0131] 进一步粉碎该第二煅烧产物从而产生第二粉末。通过形成粉末形式的红色荧光体,将该红色荧光体与,例如绿色荧光体粉末一起均匀地混炼成透明树脂。

[0132] 在这些步骤之后获得的红色荧光体在红色波段 (例如, $640\text{nm} \sim 770\text{nm}$ 波段) 中具有峰值发射波长,如实施例描述的。

[0133] 通过排除原材料中的氮化铝,由于构成元素较少,因此容易处理性得到改进。另一个优点是,该晶体结构较简单,因而缺陷较少。

[0134] 3. 第三实施方式 (白色光源的示例构造)

[0135] 下面参考图 11 的横断面示意图,描述本发明白色光源的实施方式。

[0136] 如图 11 所示,白色光源 1 包括形成在元件基板 11 上的衬垫部分 12 上的蓝色发光二极管 21。向该蓝色发光二极管 21 提供驱动电源的电极 13 和 14 通过与元件基板 11 绝缘而形成在元件基板 11 上。电极 13 和 14 分别经由例如引线 15 和 16 连接到该蓝色发光二极管 21 上。

[0137] 例如,树脂层 31 提供在该蓝色发光二极管 21 周围。该树脂层 31 具有用于蓝色发光二极管 21 的开口 32。该开口 32 具有斜面,该斜面沿着蓝色发光二极管 21 的发射方向形成更宽的孔隙区域。反射膜 33 形成在该斜面上。具体地,该反射膜 33 覆盖树脂层 31 中具有研钵形式的孔隙 32 壁面,并且该蓝色发光二极管 21 设置在该开口 32 的底表面上。混炼产物 43 作为透明树脂中红色荧光体和绿色荧光体的粘合产物嵌入在开口 32 中,覆盖该蓝色发光二极管 21 从而形成白色光源 1。

[0138] 该白色光源 1 的特征是,本发明组成式 (1) 的红色荧光体用作红色荧光体。

[0139] 作为红色荧光体的实例,使用利用锶 (Sr) 作为组成式 (1) 的元素 A 的组成式 $(\text{Sr}_{3.4}\text{Eu}_{0.7})\text{Si}_9\text{Al}_{0.7}\text{O}_{0.7}\text{N}_{15}$ 化合物,其中 $m = 4.1$ 、 $x = 0.7$ 、 $y = 0.7$,并且 $n = 0.7$ 。

[0140] 作为绿色荧光体,例如,使用组成式 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 化合物。

[0141] 混炼产物 43 通过将 0.015g 红色荧光体和 0.45g 绿色荧光体混炼在硅酮树脂中获得。例如,Shin-Etsu 化学公司的产物硅酮 KJR637 (折射率 1.51) 用作硅酮树脂。如上制造的白色光源 1 的特征如下。

[0142] 在给该蓝色二极管 21 施加 3.235V 电压的情况下,电流值 = 40mA,并且电流密度 = $327\text{mA}/\text{mm}^2$ 。光学特征如下。辐射通量 = 31.1mW、WPE = 0.240、Lms = 6.8、 $\text{lm}/\text{W} = 52.7$ 、色度 (x) = 0.2639,并且色度 (y) = 0.2639。WPE 表示能量效率,Lms 为流明:光通量,并且 lm/W 为发射效率。

[0143] 该发射光谱具有蓝色 (450nm)、绿色 (534nm),和红色 (662nm) 波长峰,如图 12 中示出的。

[0144] 如上所述,本发明红色荧光体在红色波段 (例如,640nm ~ 770nm 波段) 中具有峰值发射波长,并因而具有强的发光强度和高亮度。因此,可以获得三种原色的明亮白光,包括通过蓝色 LED 的蓝色光、通过绿色荧光体的绿色光,和通过红色荧光体的红光。

[0145] 因此,该白色光源 1 有利地产生宽色域的明亮白光。

[0146] 4. 第四实施方式 (照明装置的示例构造)

[0147] 下面参考图 13 的平面示意图,描述本发明照明装置的实施方式。

[0148] 如图 13 所示,照明装置 5 包括位于照明基板 51 上的多个白色光源 1。该白色光源 1 是图 11 中描述的那个。该白色光源 1 可设置在,例如,如图 13(1) 中的方栅阵列中,或者每行都可以移动,例如,如图 13(2) 中所示的 $1/2$ 间距 (pitch)。该移动间距不局限于 $1/2$,并可以为 $1/3$ 或 $1/4$ 。该移动可以逐行进行,或以多行单元 (例如,两行) 形式进行。

[0149] 或者,每列都可以移动,例如, $1/2$ 间距,但是没有示出。该移动间距不局限于 $1/2$,并可以为 $1/3$ 或 $1/4$ 。该移动可以逐行进行,或以多行单元 (例如,两行) 形式进行。

[0150] 换句话说,该白色光源 1 可以以任何方式移动。

[0151] 该白色光源 1 具有参考图 11 描述的构造。具体地,该白色光源 1 包括该红色荧光体和该绿色荧光体在蓝色发光二极管 21 上透明树脂中的混炼产物 43。

[0152] 该白色光源 1 的特征是,本发明组成式 (1) 的红色荧光体用作该红色荧光体。

[0153] 由于点发射基本等效物的白色光源 1 垂直和水平设置在照明基板 51 上,所以照明装置 5 变成表面发射等效物。这使得照明装置 5 能够用作,例如液晶显示装置的背光源。该照明装置 5 也可以用作各种各样的照明装置,包括普通照明装置、摄影 (shooting) 用照明装置,和建设现场用照明装置。

[0154] 因为使用了本发明白色光源 1, 所以照明装置 5 可以产生宽色域的明亮白光。例如, 当用作液晶显示装置的背光源时, 该照明装置 5 可以在显示屏上有利地提供高亮度的纯白色, 并因而改进该显示屏质量。

[0155] 5. 第五实施方式 (液晶显示装置的示例构造)

[0156] 下面参考图 14 的示意性框图, 说明本发明液晶显示装置的实施方式。

[0157] 如图 14 中所示出的, 液晶显示装置 100 包括具有传输显示部分的液晶显示面板 110, 和提供在该液晶显示面板 110 背面 (与显示面相反的表面) 上的背光源 120。参考图 13 描述的照明装置 5 用作背光源 120。

[0158] 因为本发明照明装置 5 用作背光源 120, 所以该液晶显示装置 100 的液晶显示面板 110 可被宽色域、明亮的三种原色的白光照射。因而, 可在液晶显示面板 110 的显示屏上获得高亮度的纯白色, 有利地提供理想的色彩再现性和改进显示屏质量。

[0159] 实施例

[0160] 实施例 1

[0161] 根据参考图 10 的流程图描述的方法, 分别如下在本发明实施例 1 和对比例中合成组成式 (1) 的红色荧光体, 和组成式 (1) 范围之外的化合物 (荧光体)。

[0162] 首先, 执行原材料混合步骤 S1。此时, 制备碳酸锶 (SrCO_3)、氮化铕 (EuN)、氮化硅 (Si_3N_4)、氮化铝 (AlN), 和三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)。按照下表 2 中给出的摩尔比称取如上制备的每种原材料化合物, 并在置于氮气气氛下的白热箱中利用玛瑙研钵混合该化合物。应当注意, 三聚氰胺摩尔比是相对于其它化合物总摩尔数之和的百分比。

[0163] 表 2

[0164]

样品 序号	SrCO_3 (mol%)	EuN (mol%)	Si_3N_4 (mol%)	AlN (mol%)	三聚氰胺 (mol%)	组成
(1)	44.2%	9.2%	36.8%	9.8%	60%	$m=4.35, x=0.75, y=0.8$
(2)	44.4%	8.6%	37%	9.9%	60%	$m=4.30, x=0.70, y=0.8$
(3)	44.1%	7.8%	39%	9.1%	60%	$m=4.00, x=0.60, y=0.7$
(4)	46.1%	5.8%	39%	9.1%	60%	$m=4.00, x=0.45, y=0.7$
(5)	48%	3.9%	39%	9.1%	60%	$m=4.00, x=0.30, y=0.7$
(6)	50%	1.9%	39%	9.1%	50%	$m=4.00, x=0.15, y=0.7$
(7)	51.3%	0.6%	39%	9.1%	50%	$m=4.00, x=0.05, y=0.7$

[0165] 接着, 执行第一热处理步骤 S2。此时, 将该混合物放置在氮化硼坩埚中, 并于 1, 400℃ 下在氢气 (H_2) 气氛下执行 2- 小时热处理。

[0166] 接着执行第一粉碎步骤 S3。此时, 在置于氮气气氛下的白热箱中, 利用玛瑙研钵粉碎该第一煅烧产物, 并使其通过例如 #100 网孔 (约 200 μm 孔口尺寸) 以便获得平均颗粒尺寸为 3 μm 或更小的第一煅烧产物。

[0167] 接着, 执行第二热处理步骤 S4。此时, 将该第一煅烧产物粉末放置在氮化硼坩埚中, 并于 1, 800℃ 下在 0.85-MPa 氮气 (N_2) 气氛下执行 2- 小时热处理。从而获得该第二煅

烧产物。

[0168] 这之后是第二粉碎步骤 S5, 其中在置于氮气气氛下的白热箱中, 利用玛瑙研钵粉碎该第二煅烧产物。粉碎该第二煅烧产物, 从而利用 420 网孔 (约 $26\ \mu\text{m}$ 的孔口尺寸) 使得平均颗粒尺寸为约 $3.5\ \mu\text{m}$ 。

[0169] 通过该红色荧光体的制造方法, 获得红色荧光体的细粉末 (例如, 平均颗粒尺寸为约 $3.5\ \mu\text{m}$)。

[0170] 通过 ICP 分析如上制造的红色荧光体。该分析证实, 该红色荧光体中包含的组成式 (1) 的每种组成元素与该原材料化合物中的摩尔比 (原子数比) 几乎相同。也证实, 获得了如表 2 中给出的组成式 (1) 的红色荧光体。注意, 实施例 1 中制造的样品序号 (1) ~ (7) 的红色荧光体是表 1 和图 1 中给出的红色荧光体 (1) ~ (7)。组成式 (1) 范围的红色荧光体 (1) ~ (7) 具有比传统 YAG:Ce 荧光体高约 1.5 倍的峰值波长发光强度, 并产生理想的红色发光, 如参考图 1 描述的。

[0171] 实施例 2

[0172] 在实施例 2 中, 根据实施例 1 描述的方法, 制造了组成为 $\text{Sr}_{3.4}\text{Eu}_{0.7}\text{Si}_9\text{Al}_{0.7}\text{O}_{0.7}\text{N}_{10}$ ($m = 4.1, x = 0.7, y = 0.7, n = 0.7$) 的红色荧光体, 作为组成式 (1) 的实施例。注意, 在实施例 2 中, 氮的组成比率 10 与组成式 (1) 的 $[12+y-2(n-m)]/3$ 不一致。这是由于通过 ICP 分析测量的氧和氮浓度可靠性差。但是, ICP 分析对于 Sr、Eu、Si 和 Al 测量结果是高度可靠的, 并且, 考虑到基于 Sr、Eu、Si 和 Al 值的电荷抵消 (compensation), 组成式 (1) 的组成结果是无疑的。

[0173] 对如上制造的红色荧光体执行 TEM-EDX 分析。图 15 示出 HAADF-STEM 图像, 其带有红色荧光体颗粒中的分析点。如图 15 所示, 在六个位置执行 TEM-EDX 分析, 包括同一颗粒内的点 1 ~ 4, 和另一个颗粒中的点 5 和 6。图 16 和 17 示出该结果。

[0174] 从图 15 中 HAADF-STEM 图像具有统一衬度 (uniform contrast) 并且如图 16 中示出的同一颗粒中点 1 ~ 4 的 EDX 谱图没有大的差异的观察结果, 证实了包括铝 (Al) 的元素组成在颗粒内没有偏差, 且基本一致。进一步地, 如图 17 中所示出的, 另一个颗粒中的 EDX 谱图没有很大的差异, 并证实形成基本一致的组成比率的颗粒。注意, 由于 TEM 阶段, 所以检测到铜 (Cu)。

[0175] 图 18 示出图 15 中 HAADF-STEM 图像的放大视图。在该图中, 在该颗粒中观察到有序的晶格图案 (lattice pattern), 证实通过前述制造方法形成了单晶结构的红色荧光体。进一步地, 产生的红色荧光体可以与通过 Rietveld 分析创建的正交晶系空间点群 Pmn21 模型良好匹配。

[0176] 实施例 3

[0177] 根据实施例 1 描述的方法, 制造铝 (Al) 含量 (原子数比 y) 在组成式 (1) 范围内变化的红色荧光体。除铝 (Al) 以外的元素的原子数比是这样的, 以便 $(y+9)/m = 2.425$, 和 $x/m = 3.75\%$ 。为了比较, 也制造了不含铝 (Al) (原子数比 $y = 0$) 的红色荧光体。

[0178] 图 19 示出每个红色荧光体的 XRD 分析结果。从图 19 中可以看出, 随着铝 (Al) 含量 (原子数比 y) 从 $y = 0$ 开始增大, 在每个衍射角 (2θ) 处产生的峰位朝每个峰位的一个方向移动。例如, 随着铝 (Al) 含量 (原子数比 y) 增大, 衍射角 $2\theta = 30.5$ 附近的峰朝衍射角 (2θ) 增大方向移动。相反, 随着铝 (Al) 含量 (原子数比 y) 增大, 衍射角 $2\theta = 35.5$

附近的峰朝衍射角 (2θ) 减小方向移动。具体地,可以看出,随着铝 (Al) 含量 (原子数比 y) 增大,正交晶系空间点群 Pmn21 中的 a 和 c 轴延伸,同时 b 轴变得更短。在组成式 (1) 范围内的不同原子数比 m 、 x 和 n 情况下,也证实了这种趋势。

[0179] 这证明该单晶的晶格间距已发生变化,这是由于铝 (Al) 在该红色荧光体中代替硅 (Si) 构成该单晶的一部分引起的。具体地,证实该单晶红色荧光体包含构成该单晶一部分的铝 (Al)。进一步地,制造的红色荧光体可以与通过 Rietveld 分析创建的正交晶系空间点群 Pmn21 模型良好匹配。

[0180] 实施例 4

[0181] 根据实施例 1 描述的方法,通过改变三聚氰胺量,制造组成式 (1) 的红色荧光体。

[0182] 图 20 表示每个红色荧光体的发光强度,如发光强度相对于 YAG:Ce 荧光体的比率,与三聚氰胺量的关系。

[0183] 如从图 20 明显可以看出,该红色荧光体的发光强度根据制造红色荧光体时添加的三聚氰胺量变化。因为使发光强度达到最大的三聚氰胺量的最佳值根据除三聚氰胺以外的原材料比例变化,所以为每种原材料比例,特别地,待合成的红色荧光体的每种组分比率 (1) 选择最佳值很重要。

[0184] 实施例 5

[0185] 根据实施例 1 的方法制造组成式 (1) 范围的红色荧光体,除了改变根据实施例 1 描述的方法的第一热处理步骤的加热温度。图 21 表示该红色荧光体相对于 YAG:Ce 荧光体发光强度的发光强度。

[0186] 从图 21 中可以看出,该红色荧光体发光强度随着该第一热处理步骤的加热温度变化。因而,在制造组成式 (1) 的红色荧光体时,优选使该第一热处理步骤的加热温度最佳化。发现优选的温度为约 $1,300^{\circ}\text{C}$ 。

[0187] 实施例 6

[0188] 如实施例 1 中的方法制造红色荧光体,除了根据实施例 1 中描述的方法按照下表 3 中给出的摩尔比混合原材料化合物。除了 Si9-10 之外,在所有样品中获得组成式 (1) 范围的红色荧光体。在 Si9-10 中,获得无铝 (Al) 的组成式 (1) 红色荧光体,其中 $y = 0$ 。

[0189] 表 3

[0190]

样品序号.	SrCO ₃ (mol%)	EuN (mol%)	Si ₃ N ₄ (mol%)	AlN (mol%)	添加的三聚氰 胺量 (mol%)
Si9-01	42.7	11.8	35.5	10.0	60
Si9-02	43.2	10.8	36.0	10.0	60
Si9-03	43.8	9.9	36.5	10.0	60
Si9-04	44.1	9.7	36.7	10.0	60
Si9-05	44.4	9.2	37.0	10.0	60
Si9-06	45.0	7.5	37.5	10.0	60
Si9-13	40.0	10.0	40.0	10.0	60
Si9-14	41.4	9.7	38.9	10.0	60
Si9-15	42.8	9.4	37.8	10.0	60
Si9-16	44.1	9.2	36.7	10.0	60
Si9-17	45.3	8.9	35.8	10.0	60
Si9-18	46.4	8.7	34.9	10.0	60
Si9-43	45.0	8.8	37.5	8.7	45
Si9-44	45.0	8.8	37.5	8.7	50
Si9-45	45.0	8.8	37.5	8.7	55
Si9-46	45.0	8.8	37.5	8.7	60
Si9-47	45.0	8.8	37.5	8.7	65
Si9-48	45.0	8.8	37.5	8.7	70
Si9-10	47.9	10.0	42.1	(0)	60
Si9-11	44.9	9.4	39.5	6.2	60
Si9-12	43.1	9.0	35.9	12.0	60

[0191] 测量如上制造的每个红色荧光体的发射光谱。在 450nm 的激发波长下并在 460nm ~ 780nm 的波长范围内,使用分光光度计获得测量结果。该结果在下表 4 中给出。

[0192] 表 4

[0193]

样品序号	峰值波长 (nm)	峰值发光强度比率	色度(X)	色度(Y)	相对亮度比率
Si9-01	673	1.23	0.685	0.314	0.89
Si9-02	672	1.28	0.683	0.317	1.00
Si9-03	666	1.34	0.680	0.319	1.16
Si9-04	664	1.38	0.680	0.319	1.20
Si9-05	667	1.42	0.679	0.320	1.27
Si9-06	660	1.27	0.676	0.324	1.26
Si9-13	665	0.85	0.679	0.320	0.73
Si9-14	667	1.22	0.683	0.316	0.97
Si9-15	667	1.35	0.682	0.317	1.11
Si9-16	672	1.33	0.680	0.318	1.00
Si9-17	665	1.31	0.678	0.321	1.13
Si9-18	666	1.22	0.677	0.322	1.12
Si9-43	673	0.98	0.671	0.327	0.93
Si9-44	673	1.04	0.677	0.321	0.90
Si9-45	673	1.09	0.678	0.320	0.94
Si9-46	662	1.25	0.674	0.324	1.27
Si9-47	662	1.34	0.678	0.321	1.31
Si9-48	658	0.35	0.671	0.327	0.39
Si9-10	664	1.15	0.679	0.320	0.96
Si9-11	673	1.26	0.681	0.318	1.01
Si9-12	666	1.16	0.680	0.319	0.99

[0194] 发光强度比率是相对于作为标准的 (YAG:Ce) 峰值发光强度的相对值。(YAG:Ce) 的峰值发光强度相当于 $61 \times 10^5 \text{cps}$ 。

[0195] 相对亮度比率是相对于作为标准的 (CaS:Eu) 亮度的相对值。

[0196] 相当于 15% 的 (YAG:Ce) 亮度比率。

[0197] 为了比较, 下表 5 给出 YAG:Ce 荧光体和 CaS:Eu 红色硫化物荧光体用作标准荧光体的测量结果。

[0198] 表 5

[0199]

用作标准的样品	峰值波长 (nm)	峰值发光强度比率	色度(X)	色度(Y)	相对亮度比率	
YAG:Ce	566	61	0.465	0.517	5.50	(绿色标准)
CaS:Eu	656	80	0.702	0.296	1.00	(红色硫化物标准)

[0200] 如表 3 和 4 中给出的,在样品 Si9-01 至 Si9-06、Si9-10 至 Si9-12、Si9-14 至 Si9-18,和 Si9-44 至 Si9-47 中,该红色荧光体的峰值发光强度比率为 1.0 或更大。

[0201] 在样品 Si9-02 至 Si9-06、Si9-Si9-11、Si9-15 至 Si9-18、Si9-Si9-46,和 Si9-Si9-47 中,相对于作为标准的 CaS:Eu 红色硫化物荧光体亮度的相对亮度比率(下文,“相对亮度比率”)为 1.0 或更大。

[0202] 因而,为了制造峰值发光强度比率为 1.0 或更大,以及相对亮度比率为 1.0 或更大的红色荧光体,例如,每个原材料需要具有下面组分比率。

[0203] 碳酸锶:大于等于 42.8mol%而小于等于 46.4mol%。

[0204] 氮化铕:大于等于 7.5mol%而小于等于 10.8mol%。

[0205] 氮化硅:大于等于 36.0mol%而小于等于 37.8mol%。

[0206] 氮化铝:大于等于 8.7mol%而小于等于 10.0mol%。

[0207] 另外,添加的三聚氰胺量大于等于 60mol%而小于等于 65mol%,这是相对于碳酸锶、氮化硅、氮化铕、氮化铝和三聚氰胺的总摩尔数而言的。

[0208] 在该制造方法中,三聚氰胺的组成比率特别重要。如上所述,在该第一热处理步骤中,熔点为 250℃或更低的三聚氰胺发生热解。通过三聚氰胺热解产生的碳(C)和氢(H)结合到碳酸锶包含的氧(O)上,并形成碳氧化物气体(CO 或 CO₂)或 H₂O。该碳氧化物气体和 H₂O 蒸发,并从该第一煅烧产物中除去。因而,三聚氰胺不应该不足或过剩。

[0209] 例如,图 22 和 23 表示表 3 和 4 中给出的 Si-43 至 Si-48 的结果。图 23 表示峰值发光强度作为添加三聚氰胺量的函数。图 23 表示亮度作为添加三聚氰胺量的函数。

[0210] 如从图 23 中明显可以看出的,对于 45mol%~67mol%的三聚氰胺量,该峰值发光强度比率为 1.0 或更大。

[0211] 进一步地,如从图 23 中明显可以看出的,对于 56mol%~68mol%的三聚氰胺量,该相对亮度比率为 1.0 或更大。

[0212] 因而,在 Si-43 至 Si-48 的原材料比例中,该三聚氰胺量优选为 56mol%~68mol%。从图 22 和 23 可以推断出,该三聚氰胺量可以在这个范围以上或以下增加约 ±3mol%。

[0213] 图 24 表示添加的三聚氰胺量与残留在该红色荧光体中的氧量之间的关系。图 25 表示添加的三聚氰胺量与残留在该红色荧光体中的碳量之间的关系。

[0214] 如从图 24 中可以看出,该红色荧光体中的氧含量随着三聚氰胺量的变化而变化。

[0215] 在三聚氰胺量为 55mol%或更大的情况下,该红色荧光体中的氧减少变得特别突出。这是因为碳酸锶中的氧结合到通过三聚氰胺热解产生的碳或氢上,并以例如碳氧化物气体(CO、CO₂等)或 H₂O 形式除去。

[0216] 然而,当该三聚氰胺组分比率多达 70mol%时,碳量变得过大,其中在该第一热处

理步骤中三聚氰胺热解之后有过量碳残留。例如,当该红色荧光体中残留碳的量为 0.1wt% 时,该峰值发光强度比率为 0.35,并且相对亮度比率为 0.39。此种残余碳被认为是发光强度和亮度大大降低的部分原因。

[0217] 所以,优选地,可以添加如上所述 60mol%~65mol% 的量的三聚氰胺。

[0218] 该红色荧光体的颗粒尺寸取决于添加的三聚氰胺量。如图 26 中所表示的,随着三聚氰胺量增大,该红色荧光体的颗粒尺寸减小。例如,当三聚氰胺量为 45mol% 时,该红色荧光体的平均颗粒尺寸为约 5 μm ,当三聚氰胺量为 60mol% 时,该红色荧光体的平均颗粒尺寸为约 3.7 μm ,当三聚氰胺量为 65mol% 时,该红色荧光体的平均颗粒尺寸为约 3.5 μm 。

[0219] 如上所示,该三聚氰胺量对于细粉状红色荧光体制造的便易很重要。

[0220] 检查了氮化铟的添加量。基于表 3 和 4,图 27 表示该红色荧光体的峰值发光强度和氮化铟量之间的关系,并且图 28 表示该红色荧光体亮度和氮化铟量之间的关系。

[0221] 如从图 27 中明显可以看出,当氮化铟的量为约 7.0mol%~约 12.0mol% 时,该峰值发光强度比率为 1.0 或更大。

[0222] 如从图 28 中明显可以看出,当氮化铟的量为约 7.0mol%~约 11.0mol% 时,该相对亮度比率为 1.0 或更大。

[0223] 然而,如从表 3 和 4 中可以看出,存在这种情况,其中,如在样品 Si9-13 中,即使在氮化铟的量为约 10.0mol% 时,该峰值发光强度比率也只为 0.85。这被认为是由添加的少量碳酸锶引起的。如在这种情况下,该氮化铟的量可能受其它原材料的量影响。考虑到这点,该氮化铟的量更优选为 7.0mol%~12.5mol%。

[0224] 基于表 3 和 4,图 29 示出在三聚氰胺和氮化铝比率分别固定为 60mol% 和 10.0mol% 时,通过改变碳酸锶、氮化铟和氮化硅的比率获得的峰值发光强度分布。该图用样品序号和峰值发光强度值示出。

[0225] 如图 29 所示,样品 Si9-01 至 Si9-06 和样品 Si9-15 至 Si9-18 的峰值发光强度比率为 1.2 和更高。特别地,样品 Si9-03 至 Si9-05 和样品 Si9-15 至 Si9-17 具有高度理想的峰值发光强度比率,为 1.3 和更高。

[0226] 利用可从 Rigaku 公司获得的粉末 x-射线衍射仪,根据其 Cu-K α 辐射的衍射图案,检查发光峰值波长为 662nm 的样品 Si9-47 的红色荧光体。该结果在图 30 中示出。具体地,该图表示该荧光体的晶体结构。从该 x-射线分析图样证实,通过前述制造方法获得的红色荧光体为正交晶系(斜方晶系)空间点群 Pmn21。

[0227] 实施例 7

[0228] 根据实施例 1 的方法,利用另外的原材料化合物氮化钙(Ca_3N_2)制造红色荧光体。如实施例 1 制造红色荧光体,除了以下表 6 中给出的摩尔比混合该原材料化合物。

[0229] 表 6

[0230]

(Si9)	Ca ₃ N ₂ (mol%)	SrCO ₃ (mol%)	EuN (mol%)	Si ₃ N ₄ (mol%)	AlN (mol%)	添加的三聚 氰胺量 (mol%)
Si9-Ca01	0	44.2	9.2	44.2	9.8	60
Si9-Ca02	4.5	34.7	10.0	40.1	10.7	60
Si9-Ca03	7.0	29.4	10.5	42.0	11.2	60
Si9-Ca04	9.8	23.5	11.0	44.0	11.7	60

[0231] 测量如上制造的每个红色荧光体的发射光谱。在 450nm 的激发波长下并在 460nm ~ 780nm 的波长范围内,利用分光光度计获得测量结果。该结果在下表 7 中给出。

[0232] 表 7

[0233]

(Si9)	峰值波长 (nm)	峰值发光强度 比率	色度(X)	色度(Y)	相对亮度比 率
Si9-Ca01	664	1.31	0.680	0.320	1.12
Si9-Ca02	678	1.30	0.685	0.315	0.88
Si9-Ca03	679	1.24	0.688	0.312	0.73
Si9-Ca04	684	1.18	0.690	0.310	0.63

[0234] 如从表 6 和 7 中可以看出,证实随着氮化钙量增大,该峰值发射波长朝较长波长侧移动。例如,当不添加氮化钙时,该峰值发射波长为 664nm。当氮化钙量为 4.5mol% 时,该峰值发射波长为 678nm,当氮化钙量为 7.0mol% 时,该峰值发射波长为 679nm,当氮化钙量为 9.8mol% 时,该峰值发射波长为 684nm。

[0235] 然而,随着氮化钙量增大,该亮度降低倾向于变得更突出。因而,虽然添加氮化钙可以移动峰值发射波长,但必须足够小心以免降低亮度。

[0236] 当氮化钙量为 9.8mol% 或更少时,或者当不添加氮化钙时,获得峰值发光强度比率为 1.0 或更大的发光强度。进一步地,当氮化钙化合物量为 9.8mol% 时,获得峰值发光强度比率为 1.18 的发光强度。

[0237] 因而,可以说氮化钙量没有对发光强度产生严重影响,只要它落在前述范围内即可。

[0238] 在该红色荧光体的制造方法中,可通过调节每种原材料化合物的比率,将碳酸锶 (SrCO₃)、氮化铕 (EuN)、氮化硅 (Si₃N₄)、氮化铝 (AlN),和三聚氰胺 (C₃H₆N₆) 比率设定在下面最大范围内。

[0239] 碳酸锶:大于等于 23.5mol% 而小于等于 47.0mol%。

[0240] 氮化硅:大于等于 33.0mol% 而小于等于 41.0mol%。

[0241] 氮化铕:大于等于 7.0mol% 而小于等于 12.5mol%。

[0242] 氮化铝:至少包含 12.0mol% 或更少的量。

[0243] 另外,添加其量相对于碳酸锶、氮化硅、氮化铕和氮化铝的总摩尔数为 60mol% ~

65mol% 的三聚氰胺。

[0244] 在该红色荧光体的制造方法中,三聚氰胺用作碳源。但是,例如,可使用含有碳、氢和氮的有机物质代替三聚氰胺。含有氧的有机物质不是优选的。也可以用碳粉代替三聚氰胺。

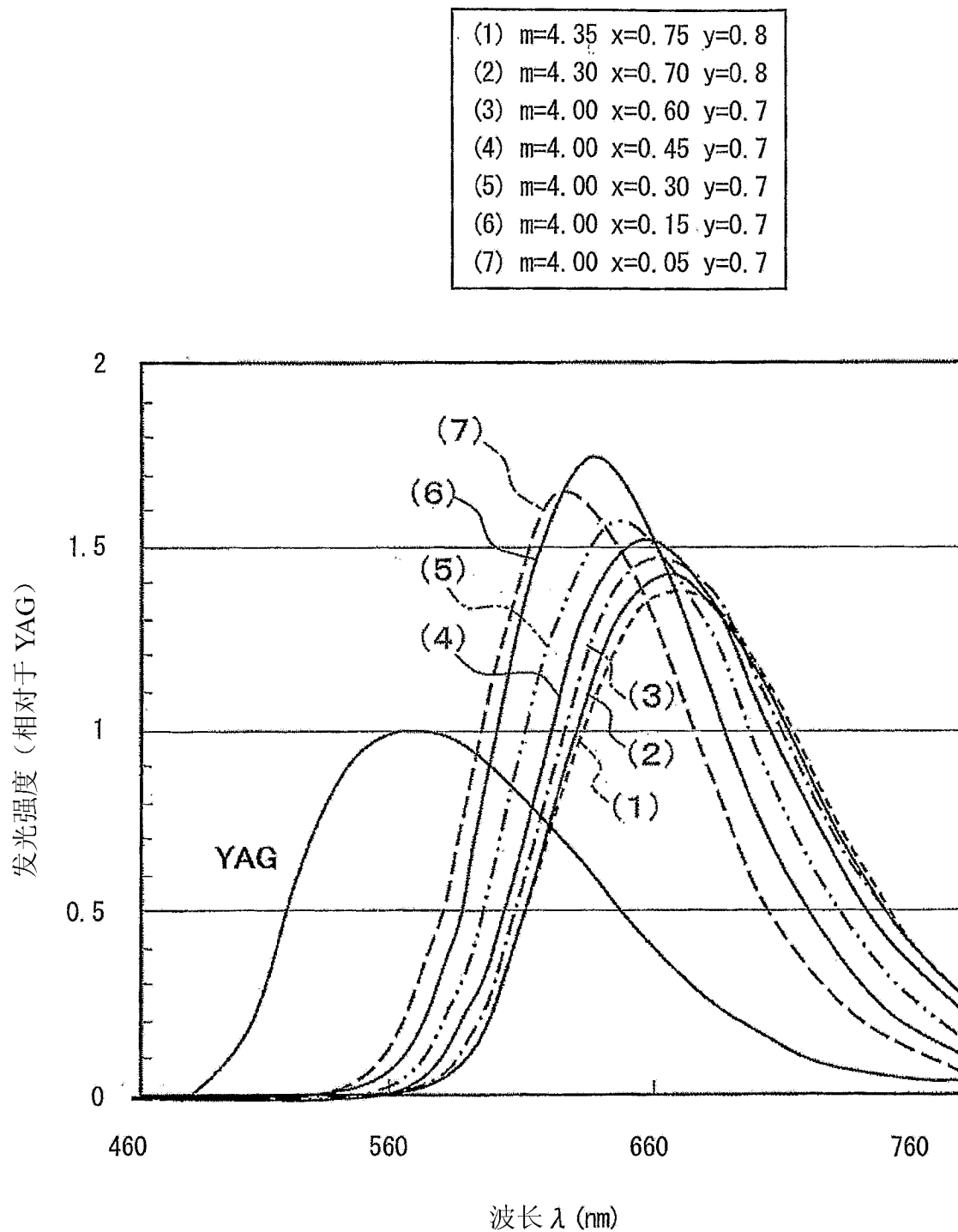
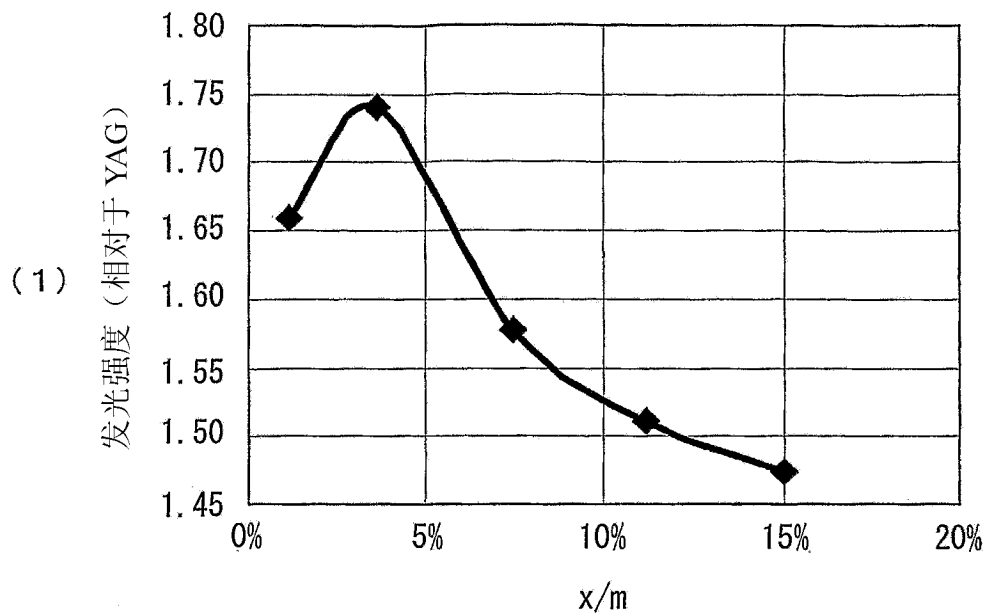


图 1

在 ($y = 0.7, m = 4$) 时发光强度的 Eu 浓度相关性



在 ($y = 0.7, m = 4$) 时强度的 Eu 浓度相关性

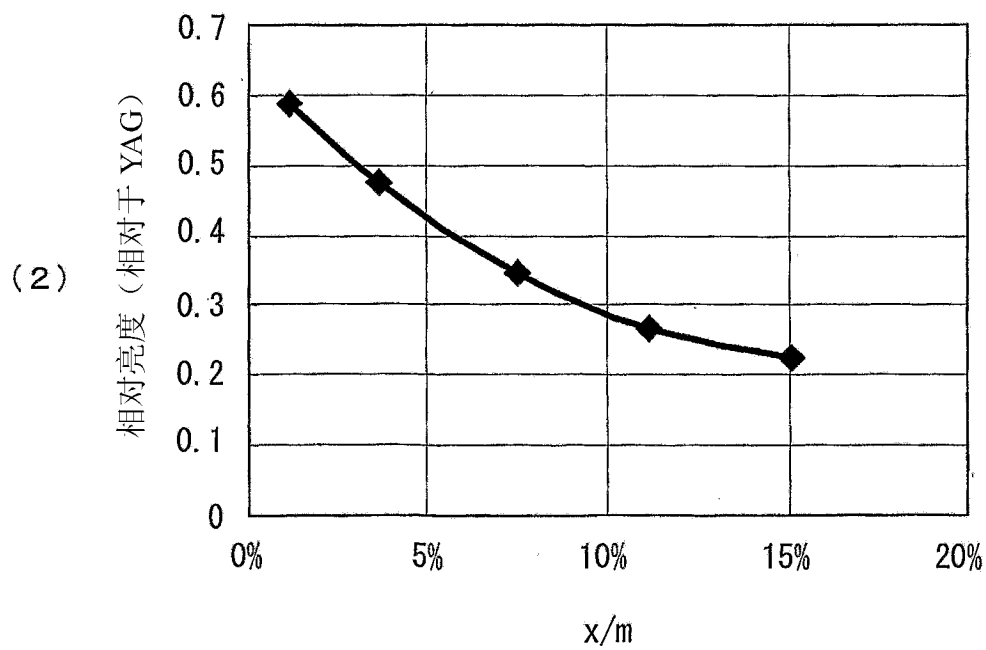


图 2

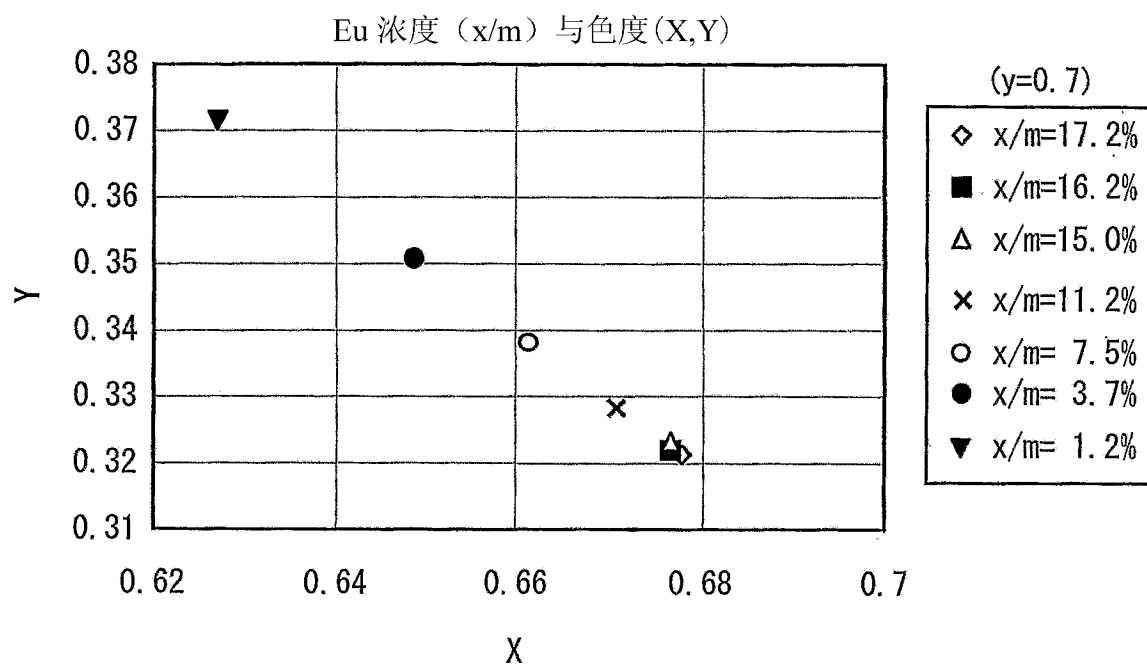


图 3

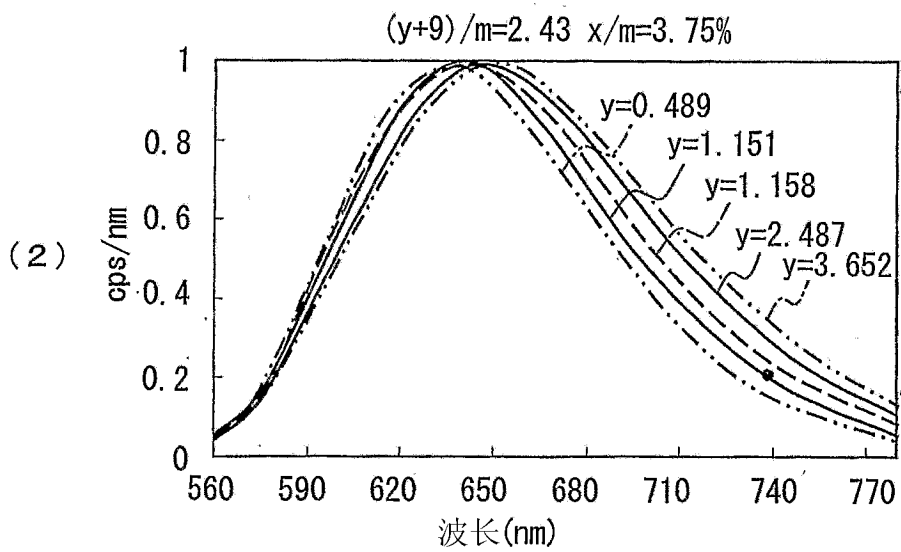
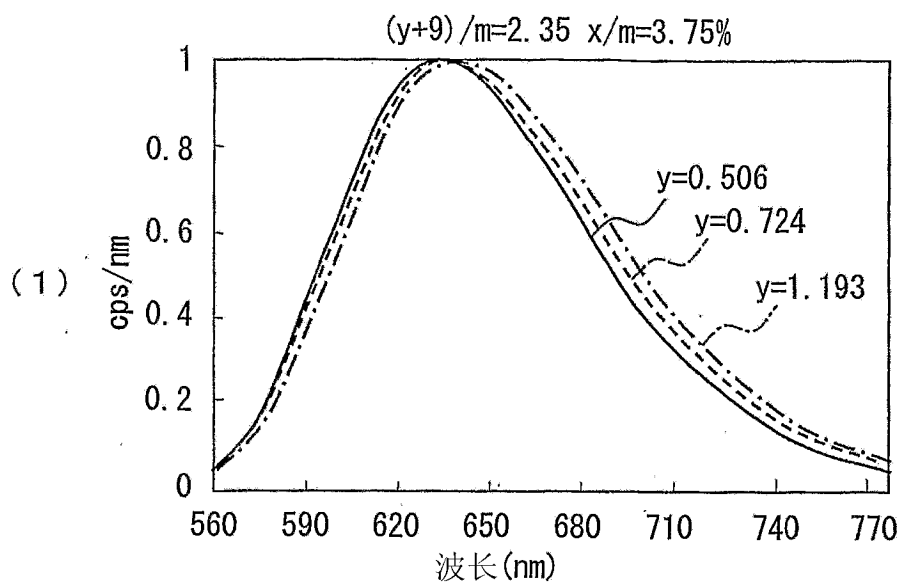


图 4

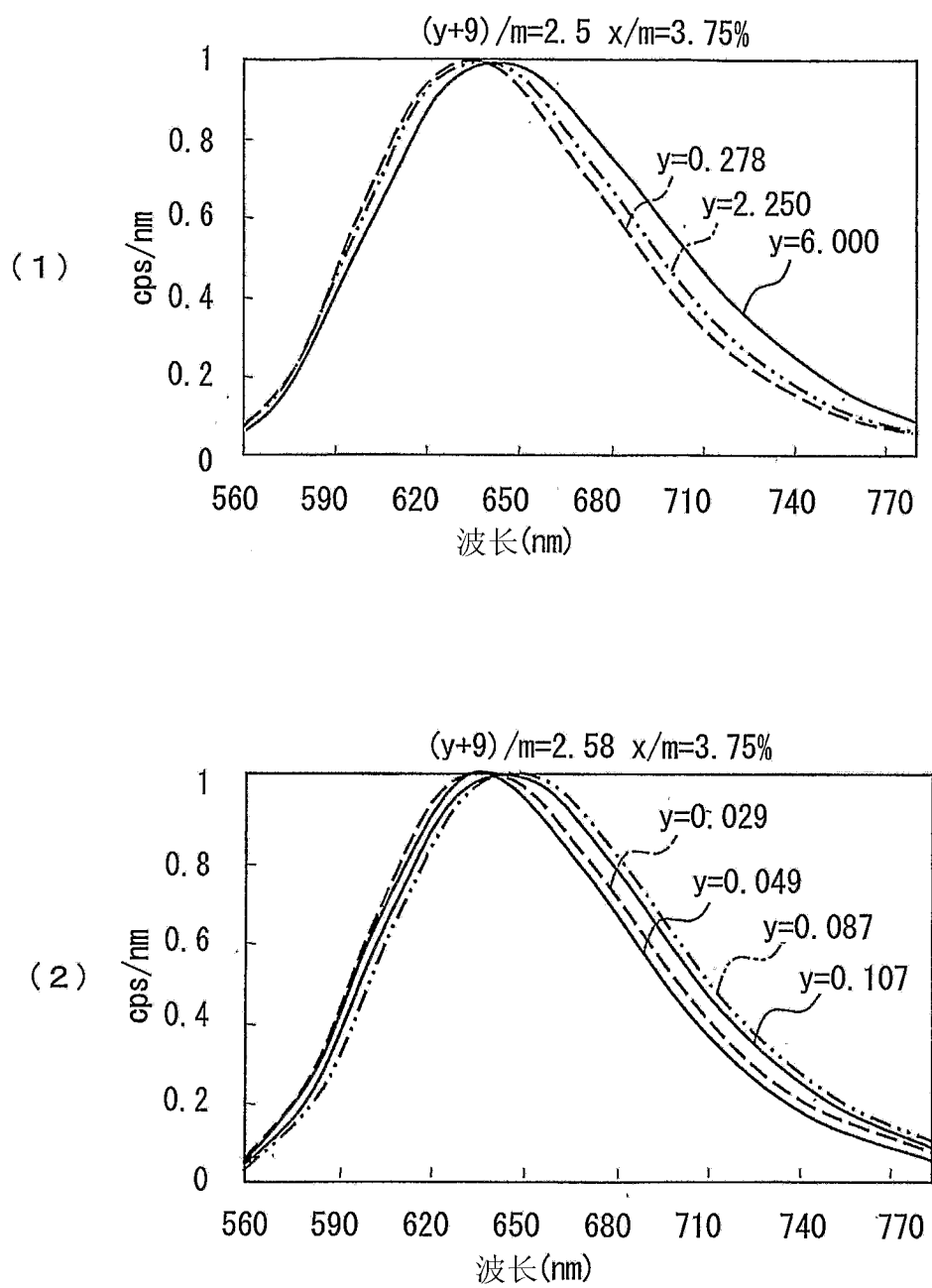


图 5

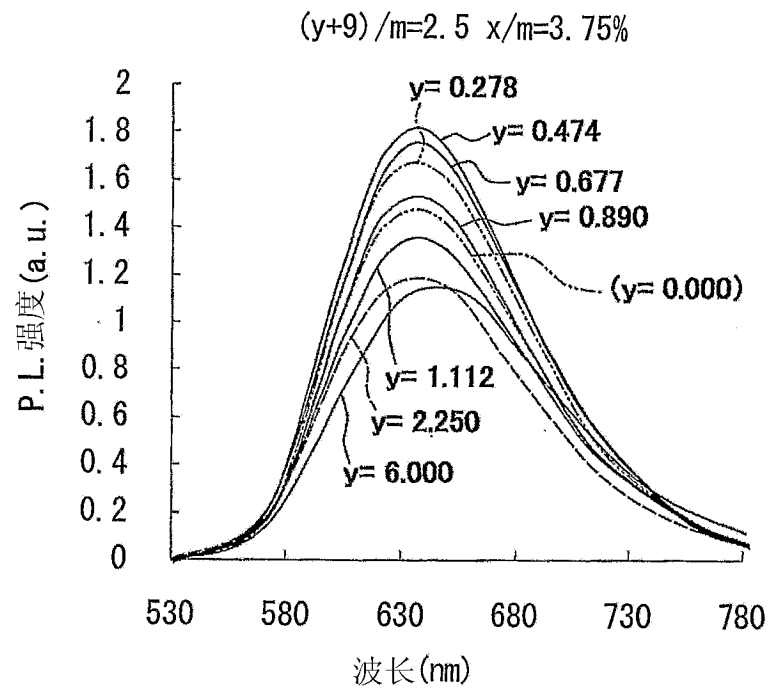


图 6

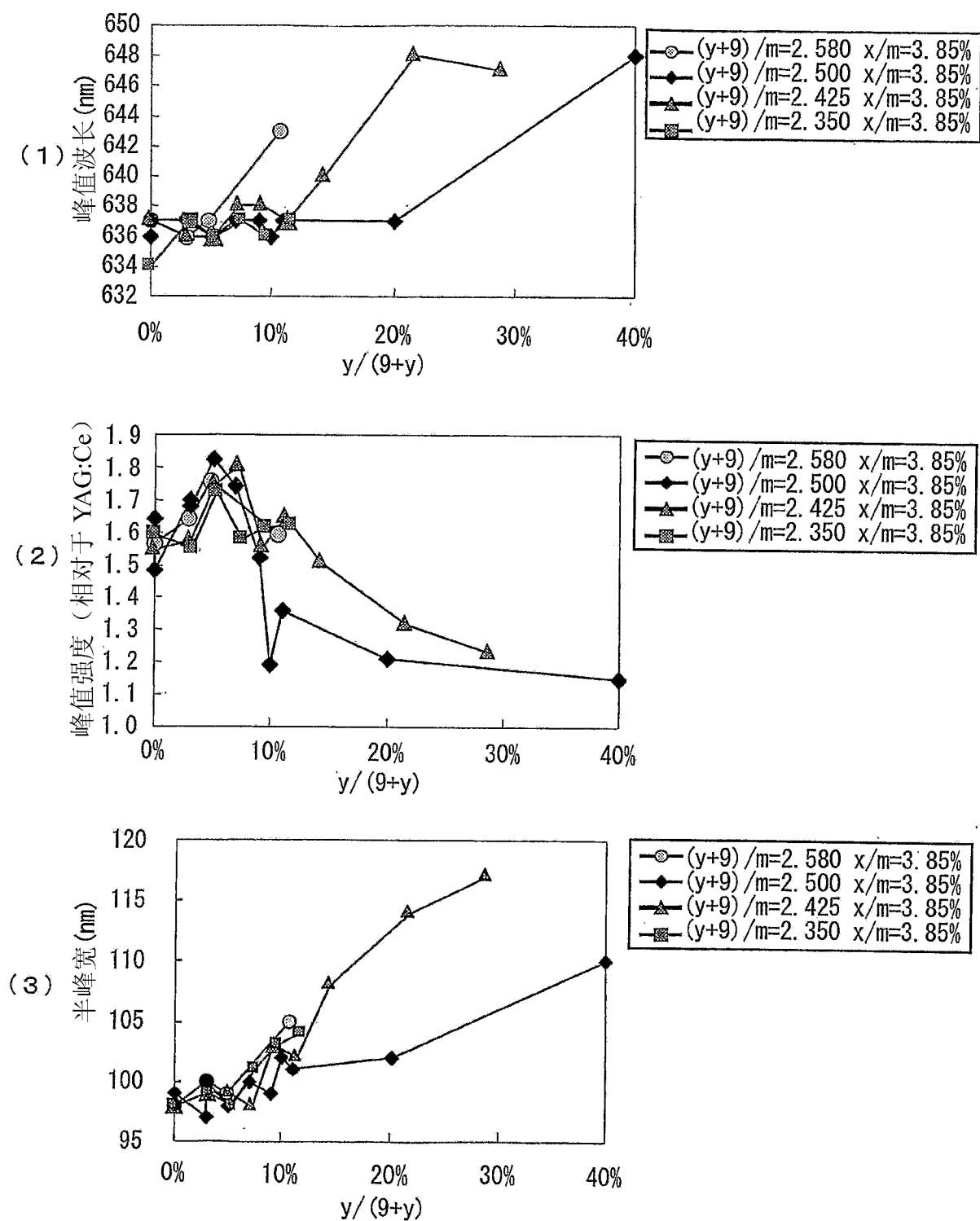
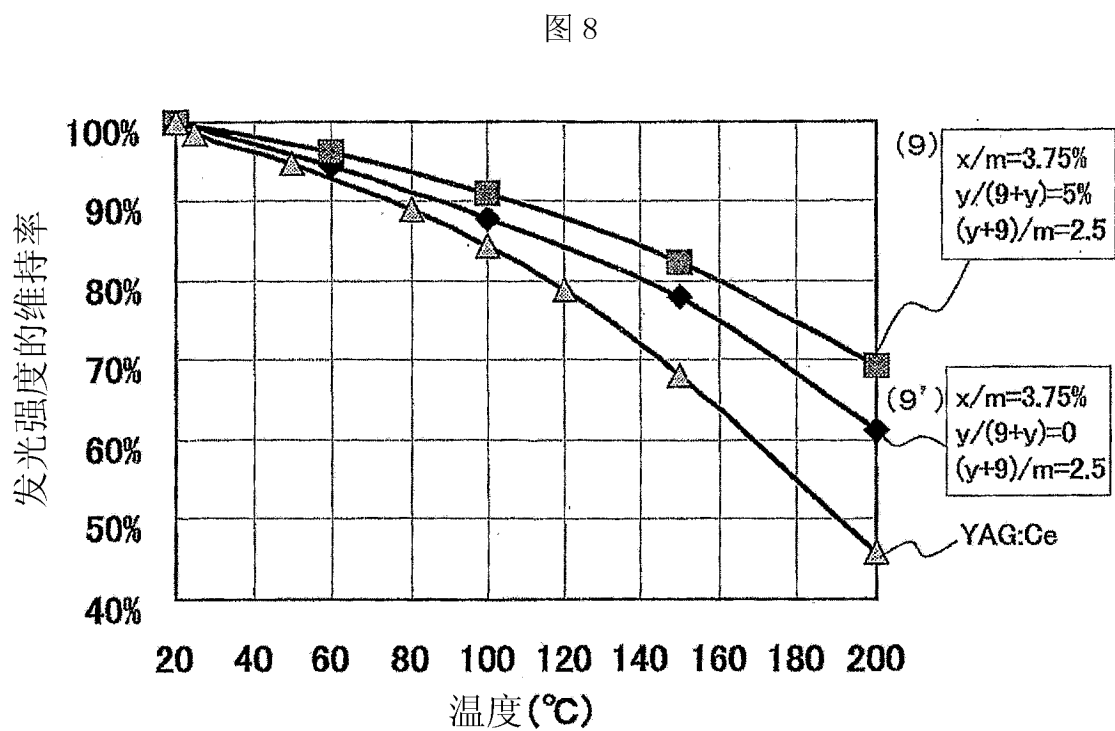
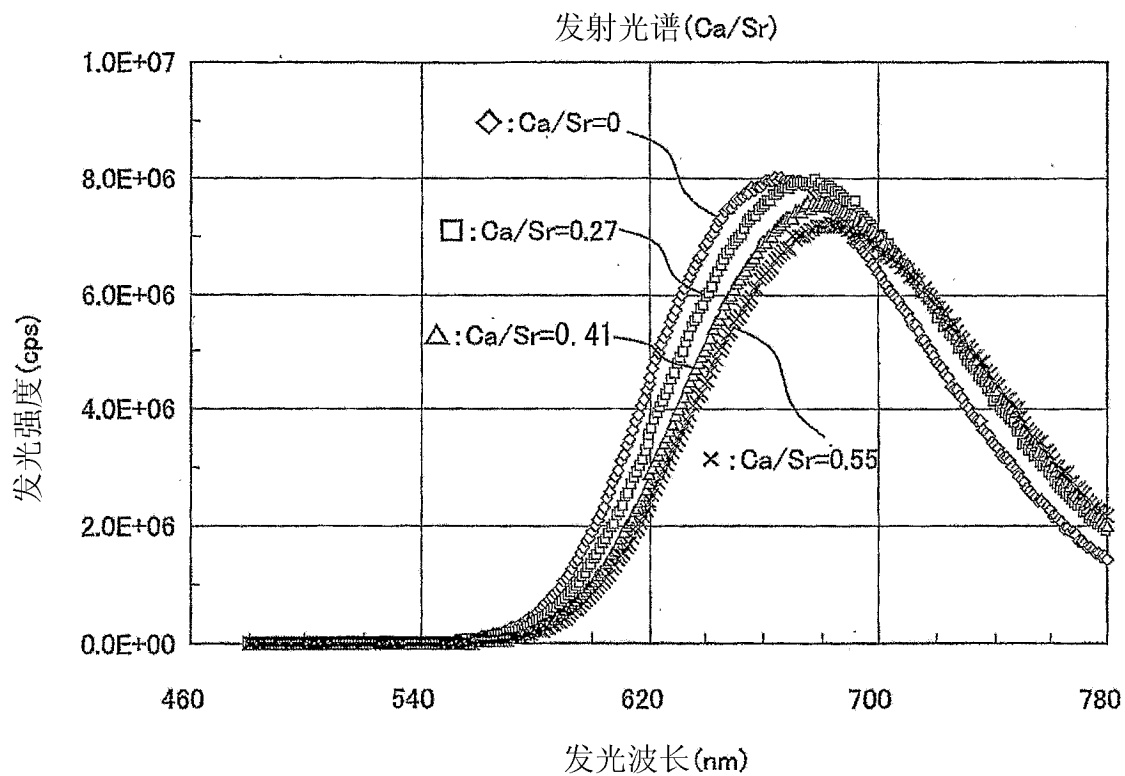


图 7



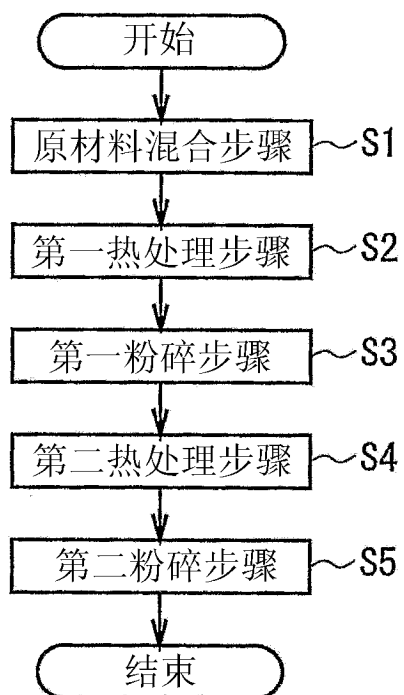
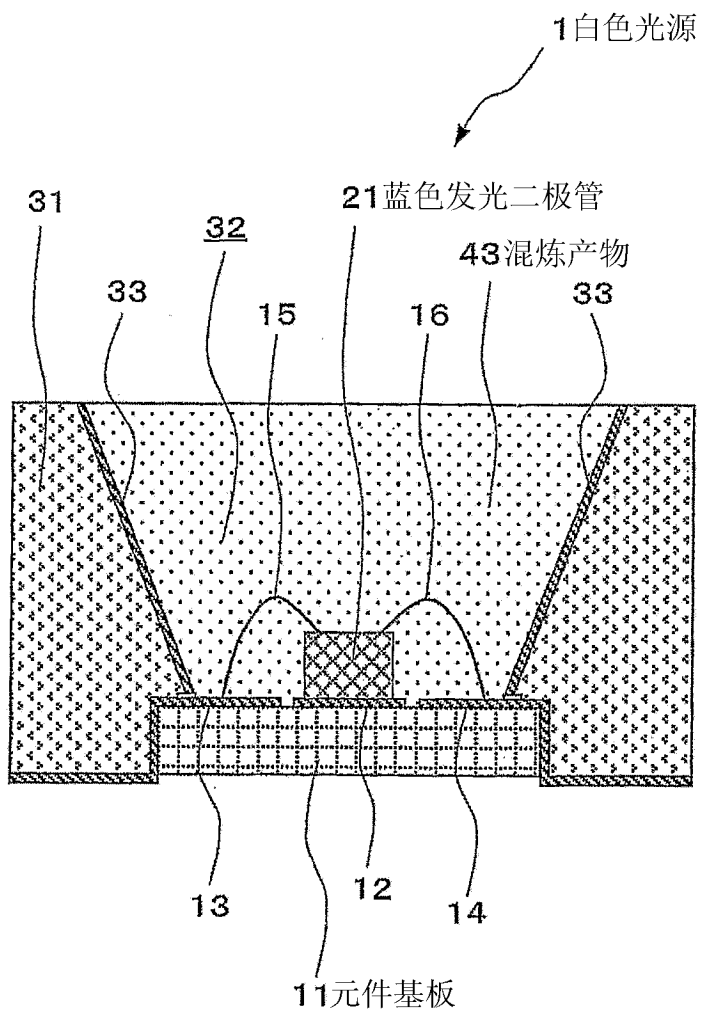


图 10



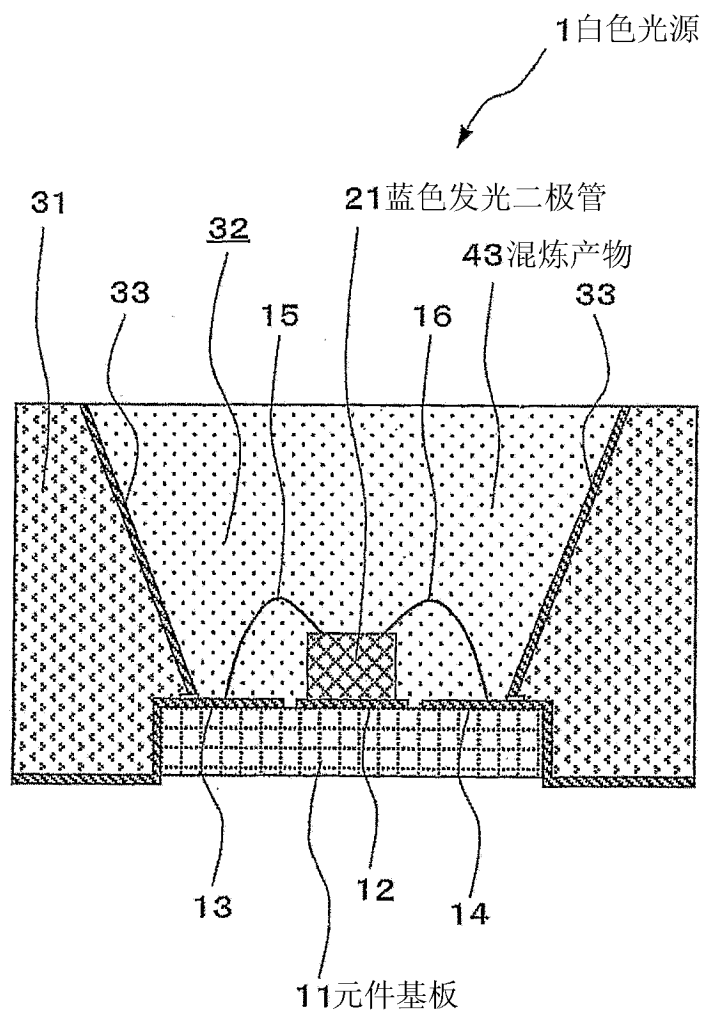


图 11

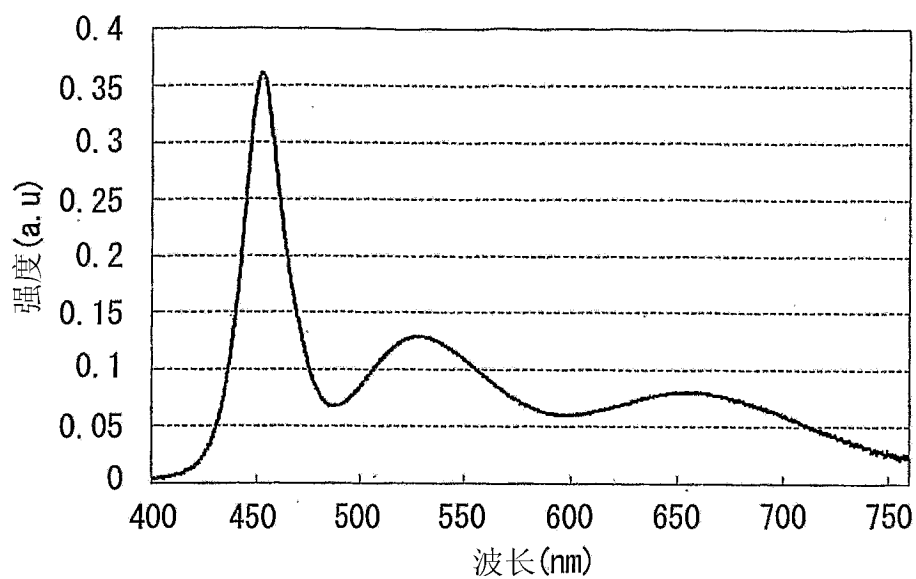


图 12

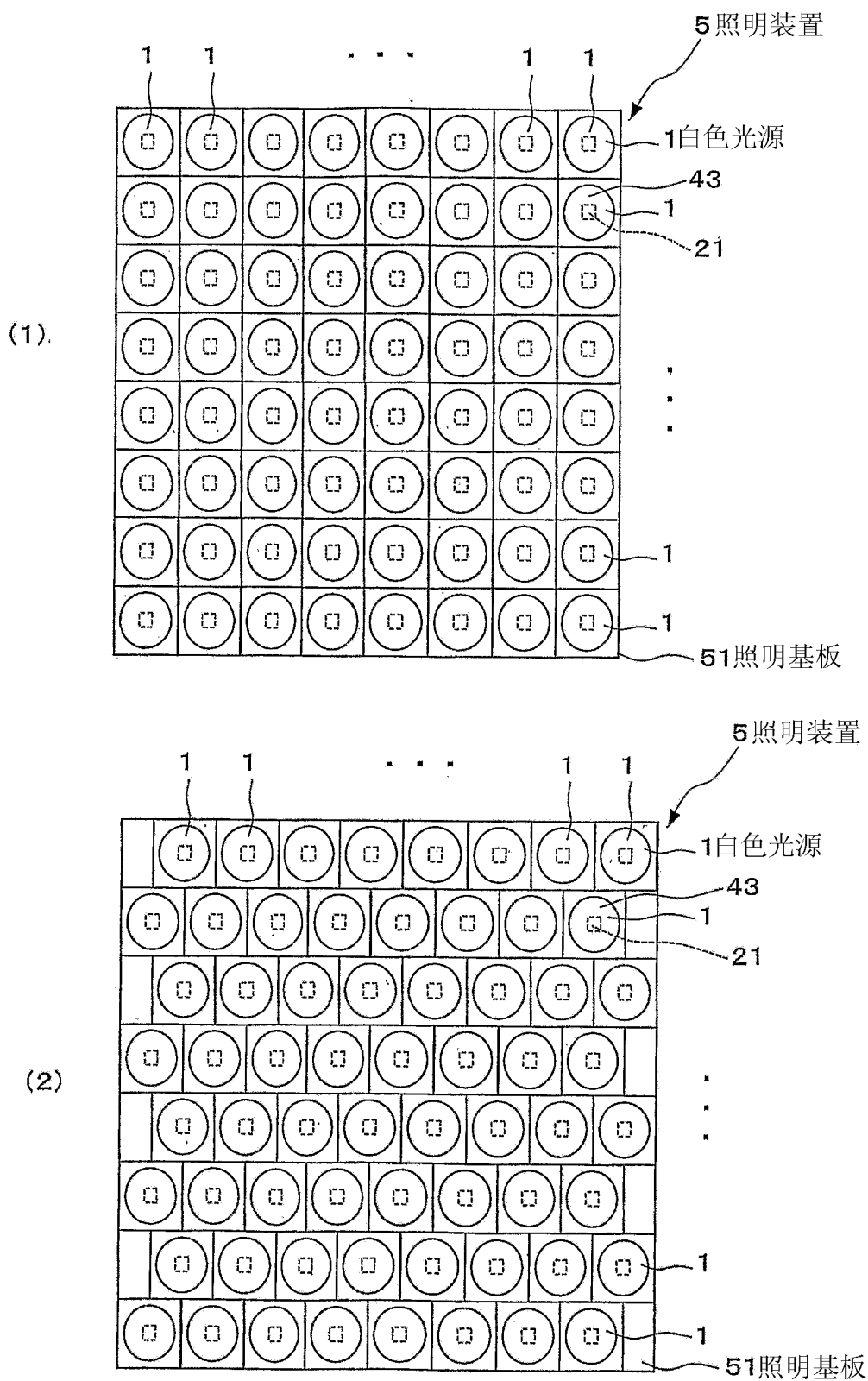


图 13

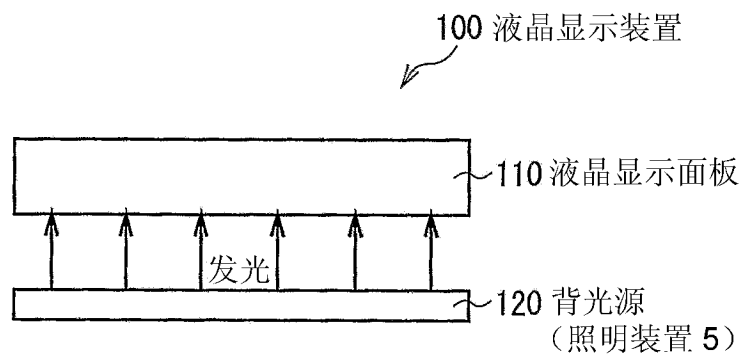


图 14

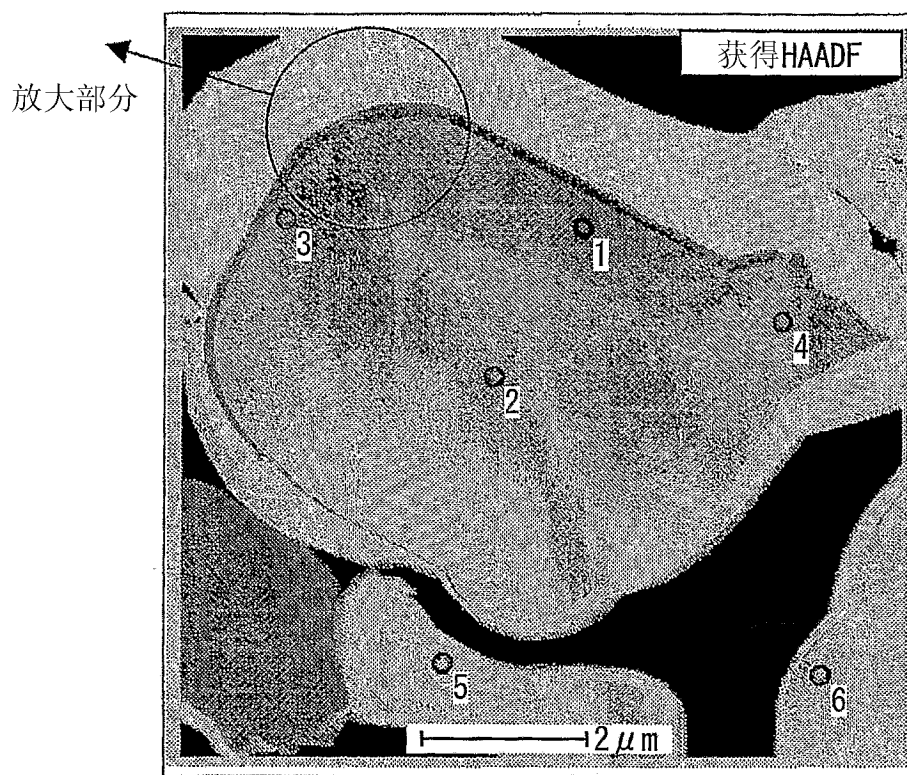


图 15

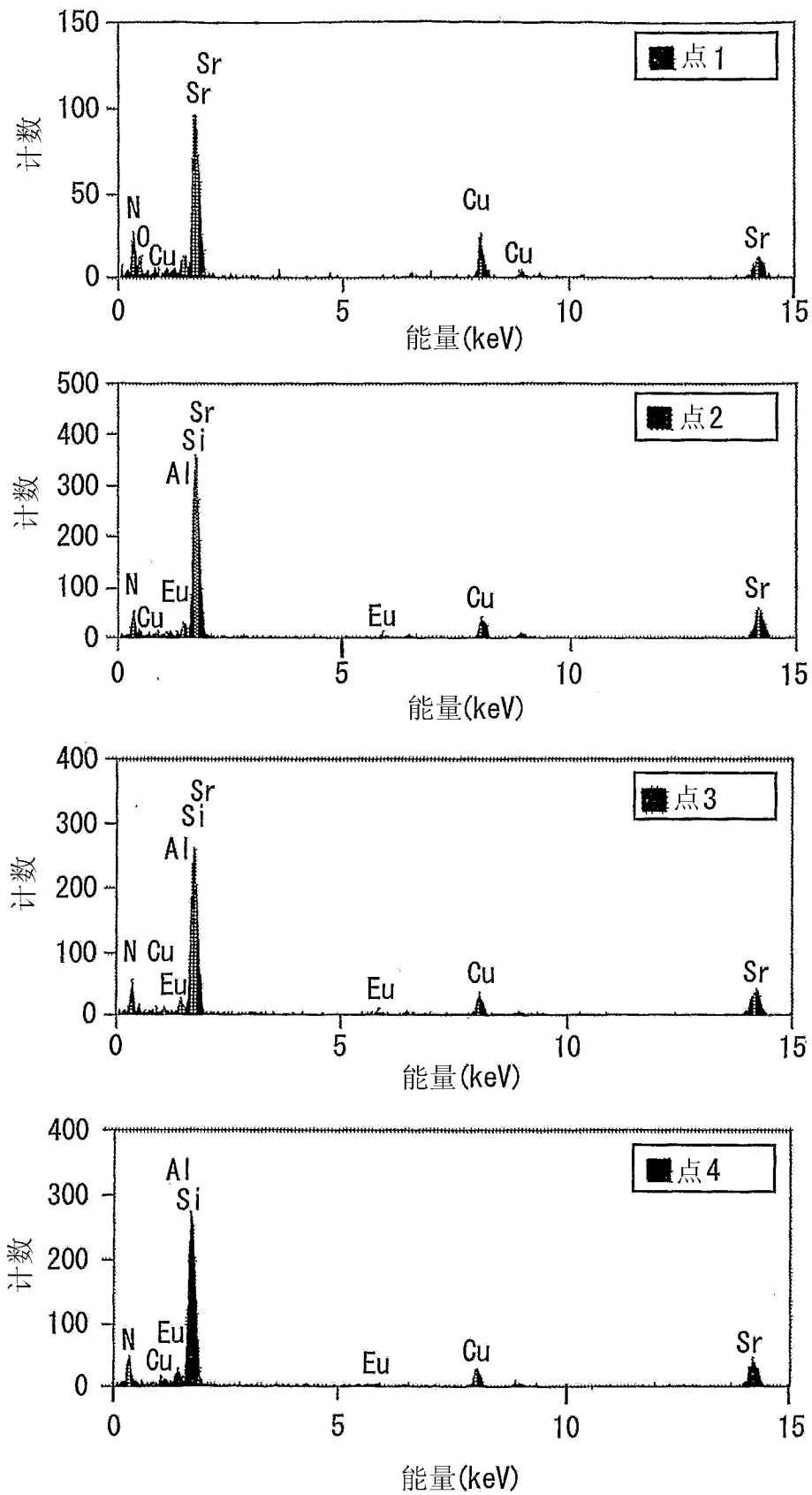


图 16

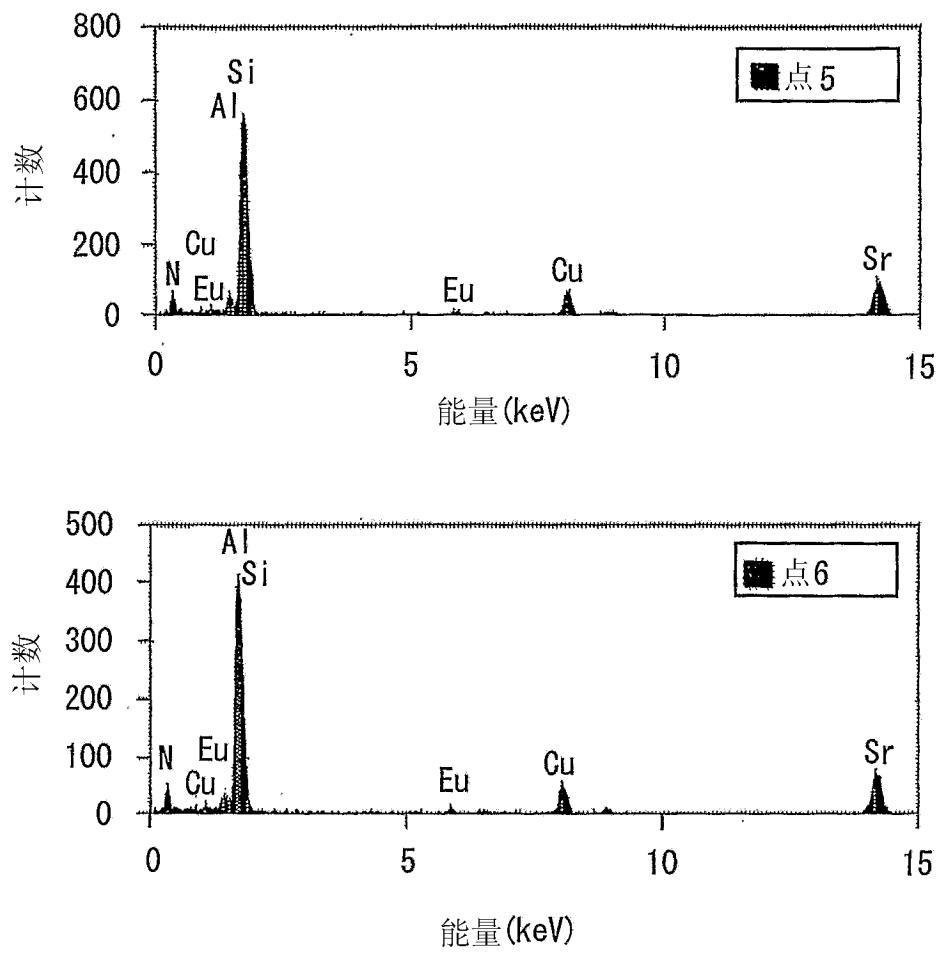


图 17

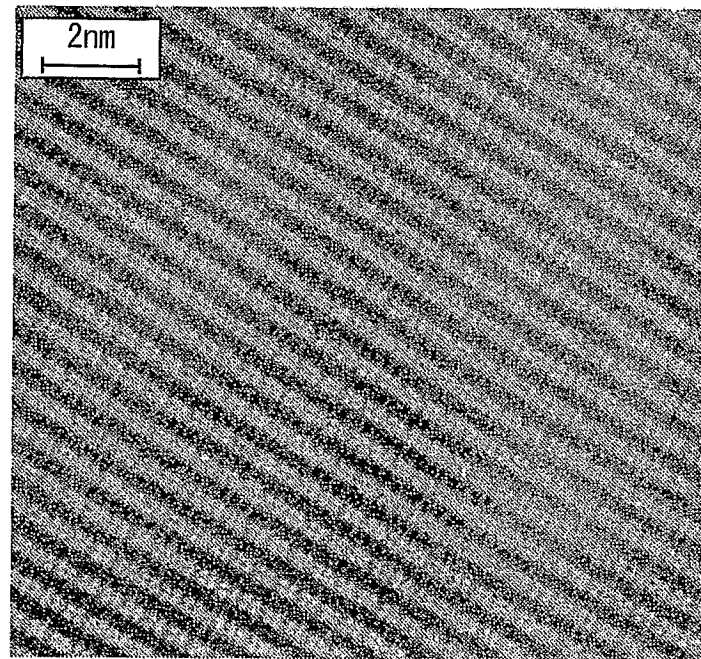
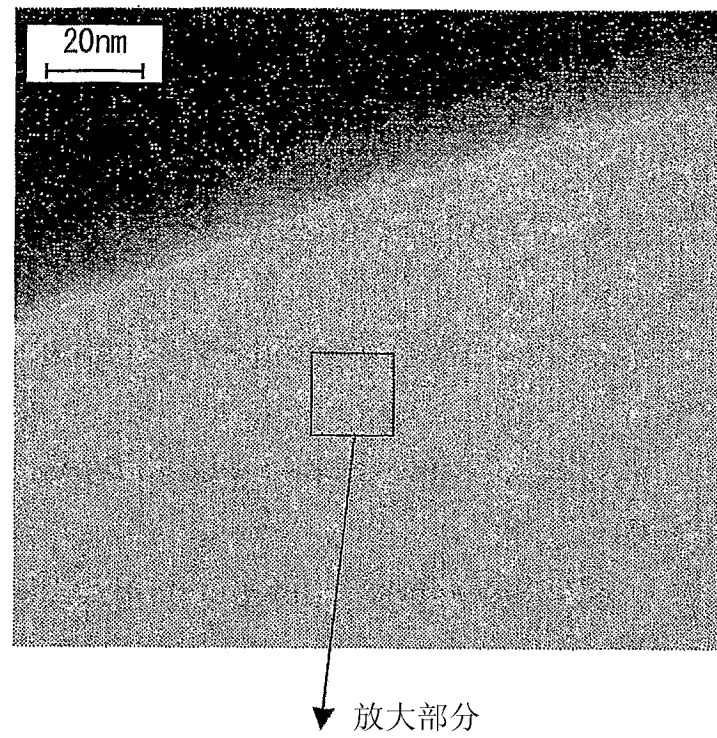


图 18

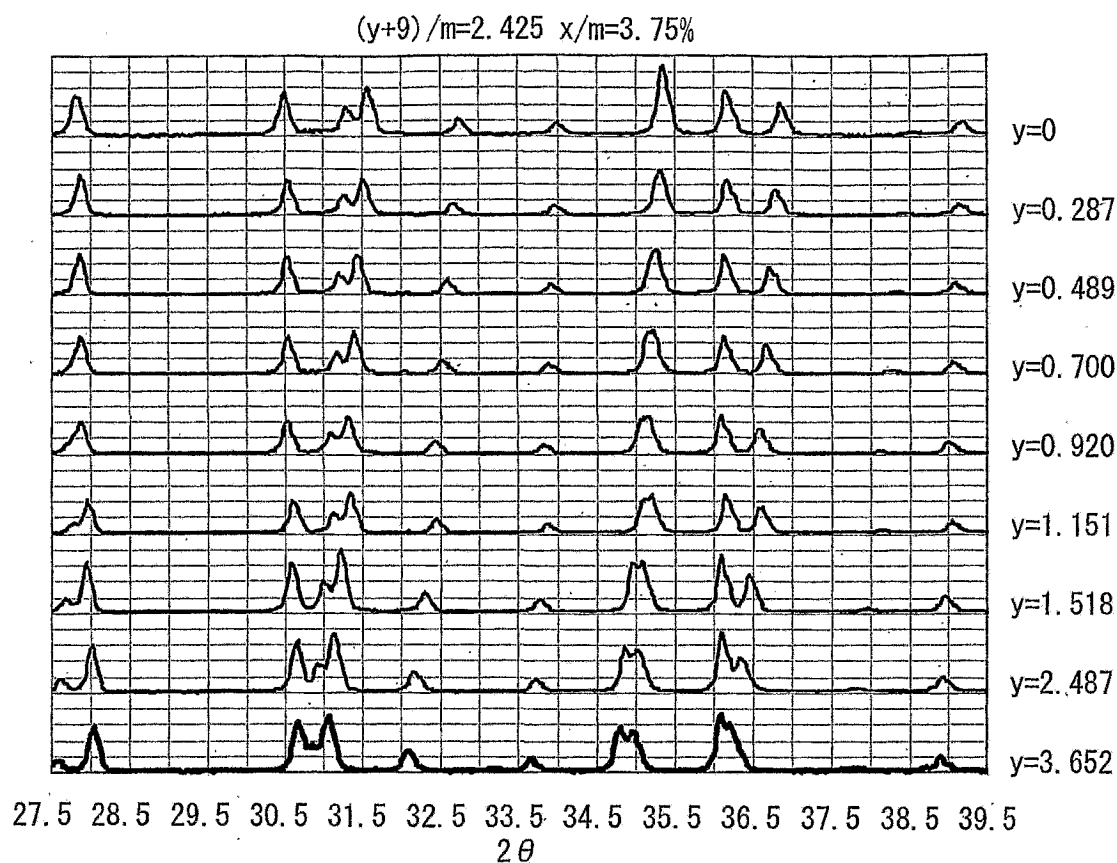


图 19

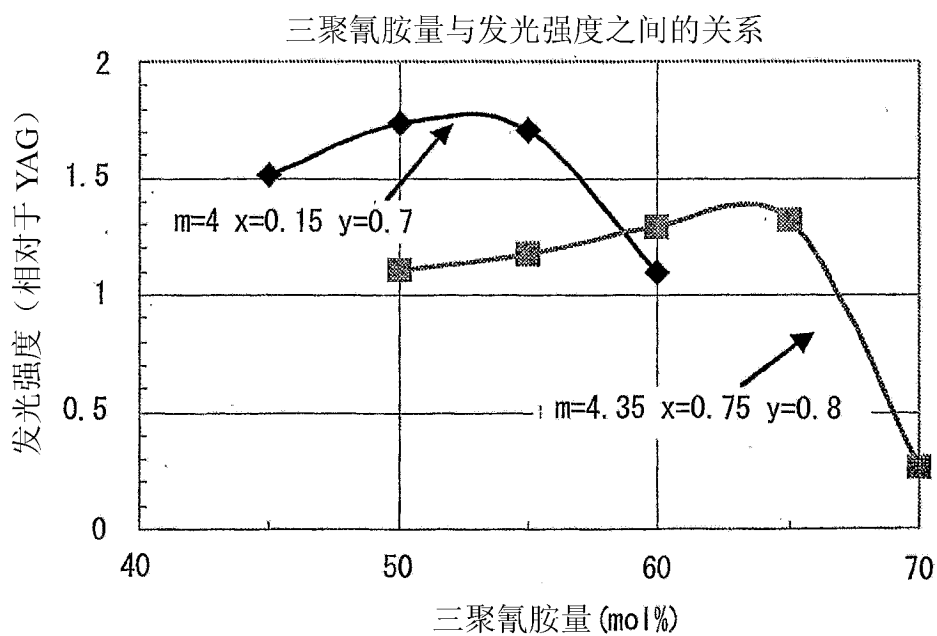


图 20

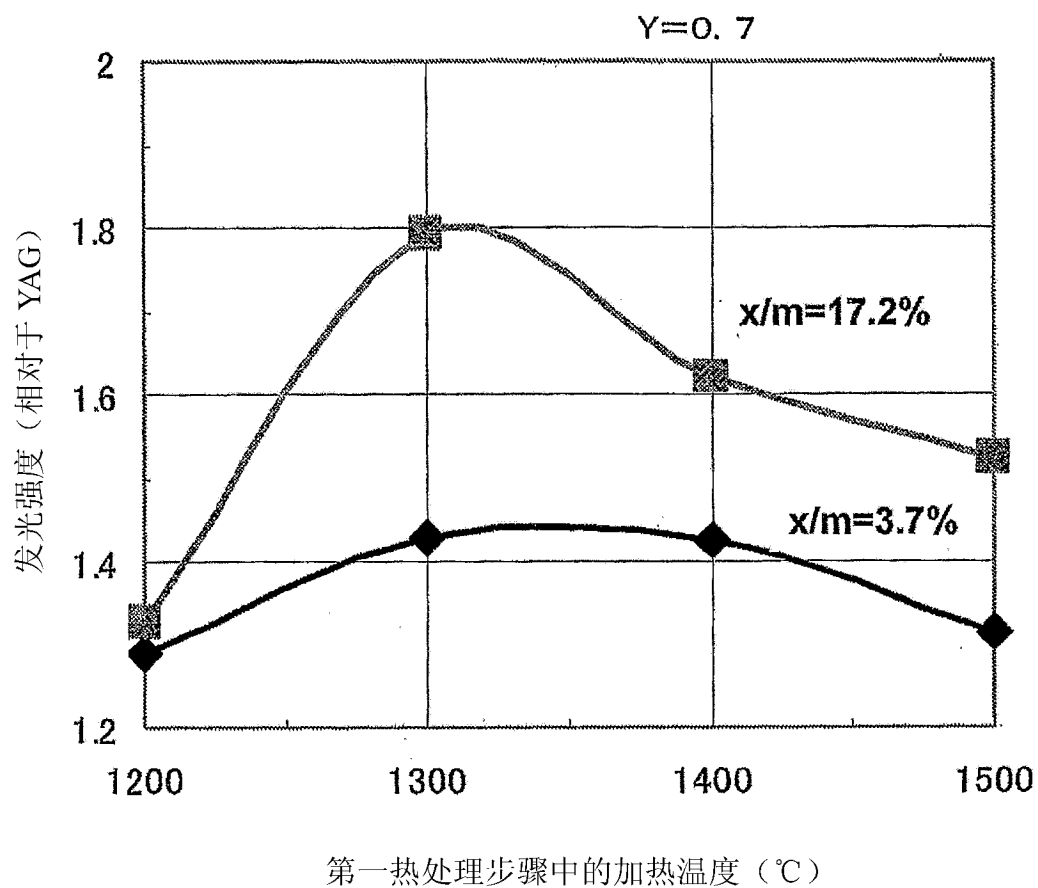


图 21

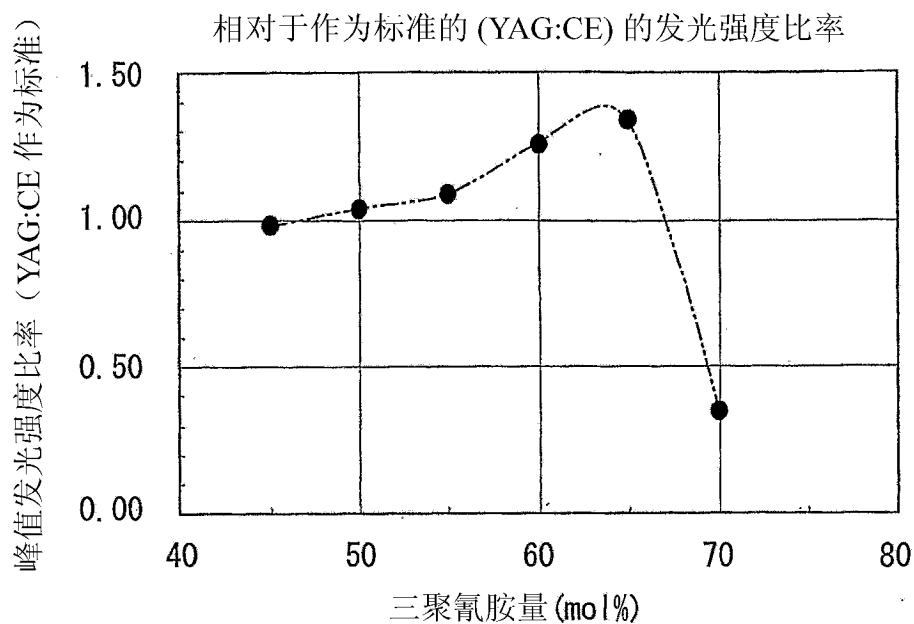


图 22

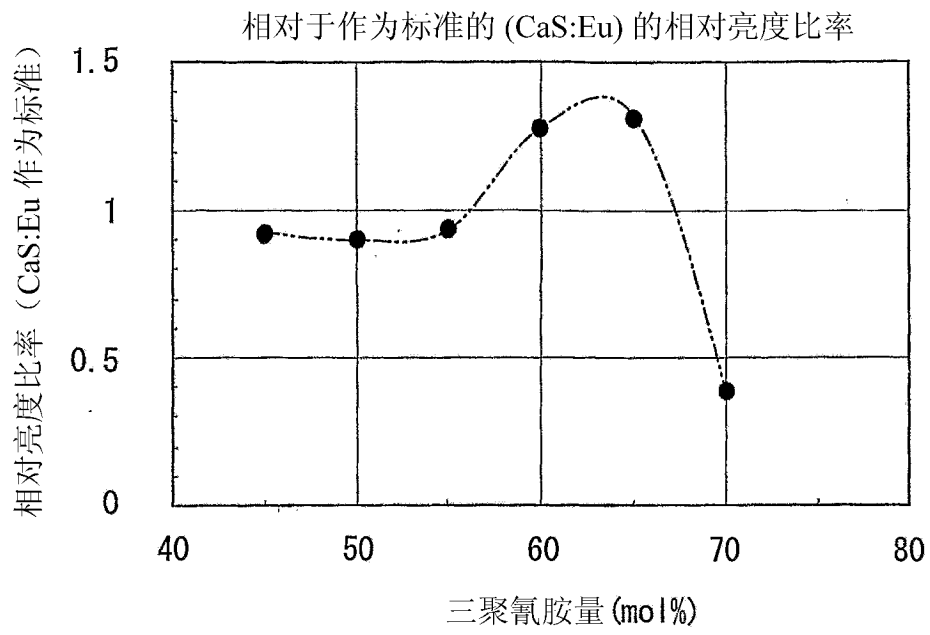


图 23

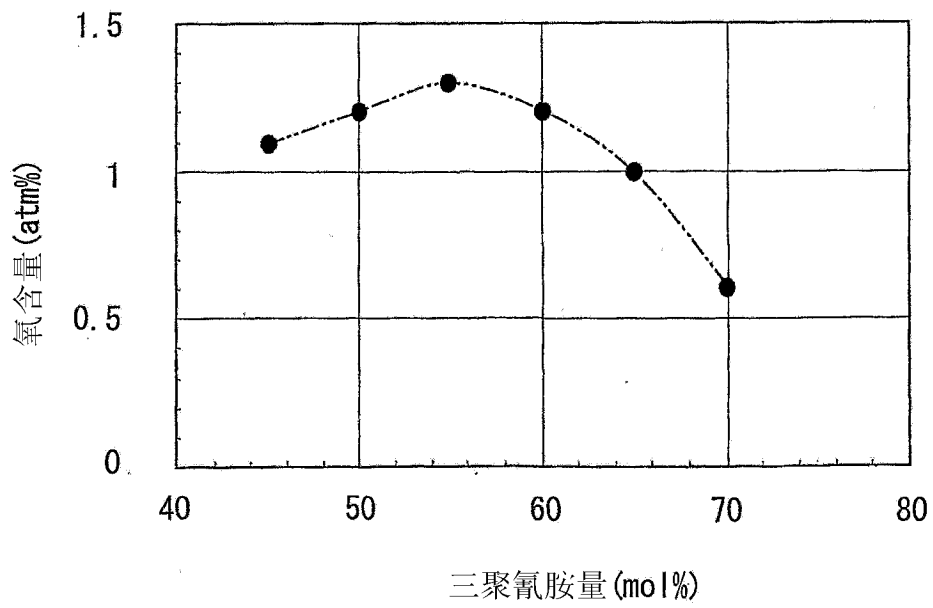


图 24

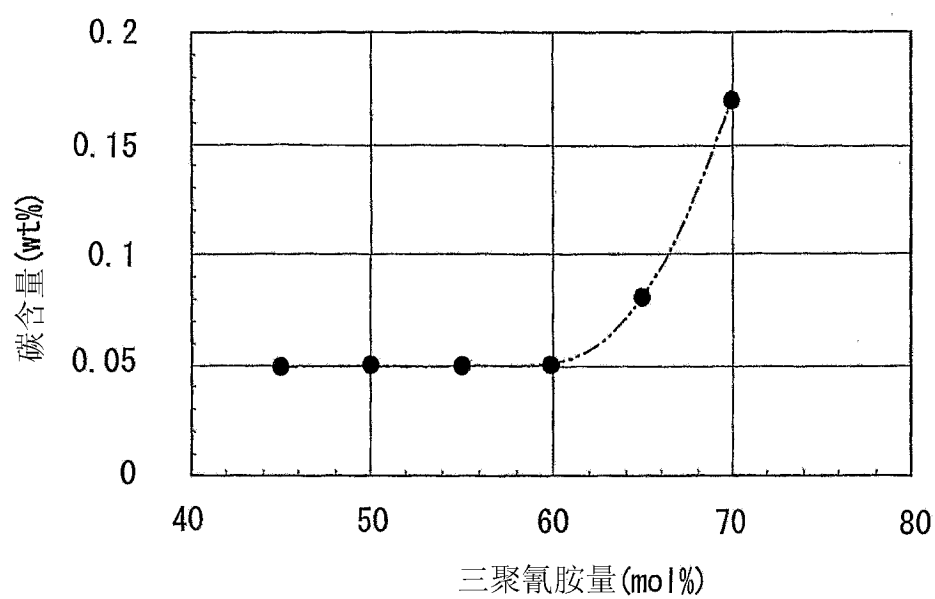


图 25

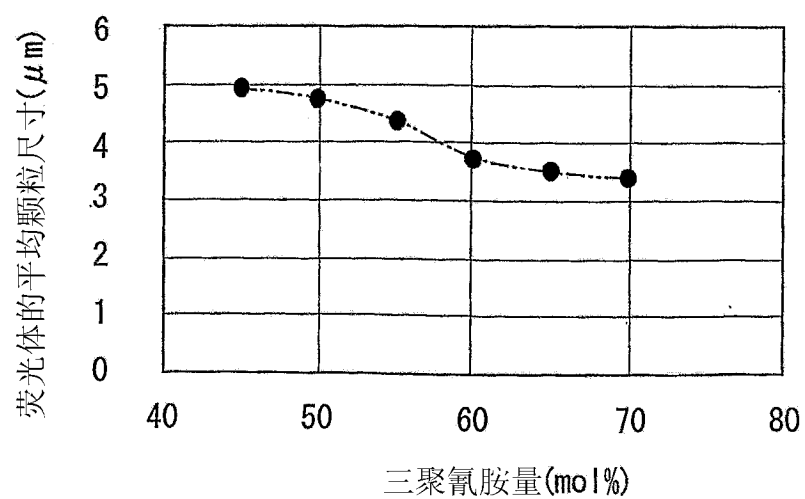


图 26

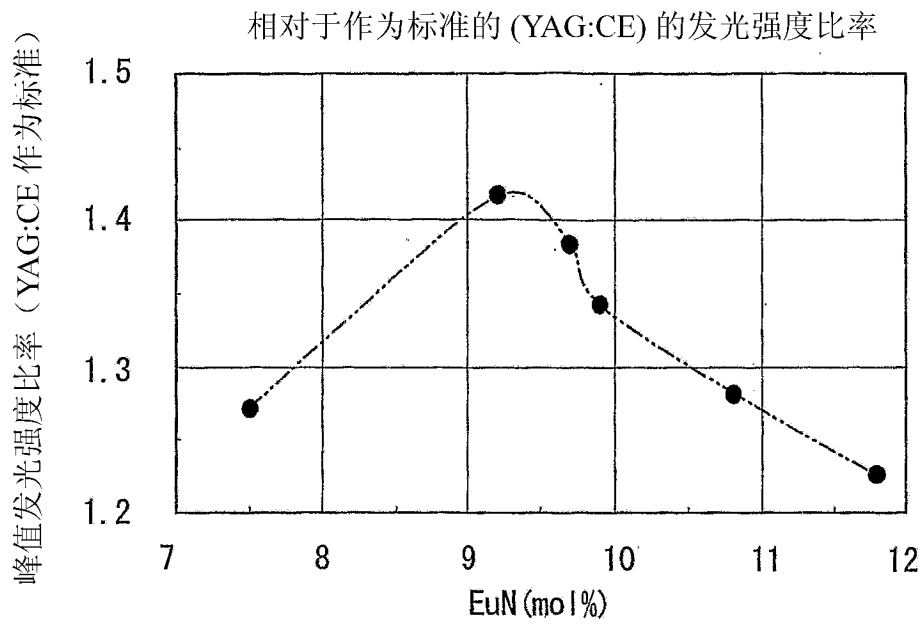


图 27

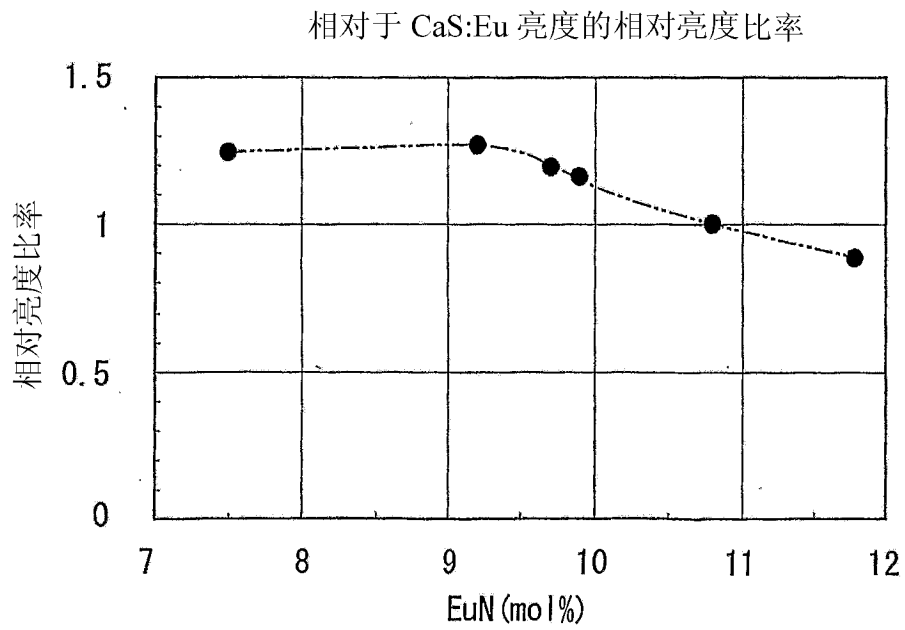
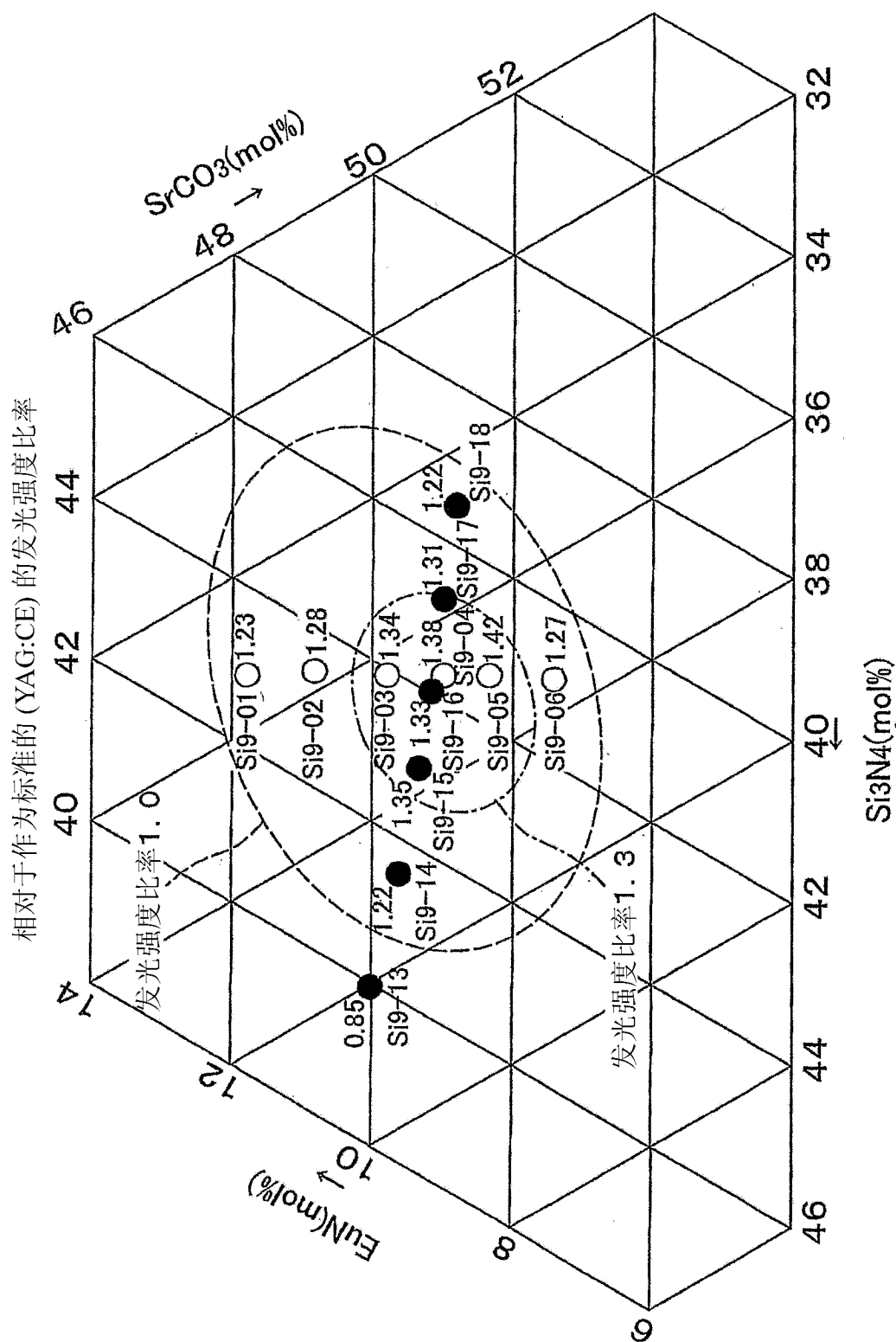


图 28



每个组成均包括添加到 SrCO₃、Si₃N₄ 和 EuN 中的 10 mol% AlN
 发光强度比率为添加相对于总摩尔数的 60 mol% 三聚氰胺时的相对值

图 29

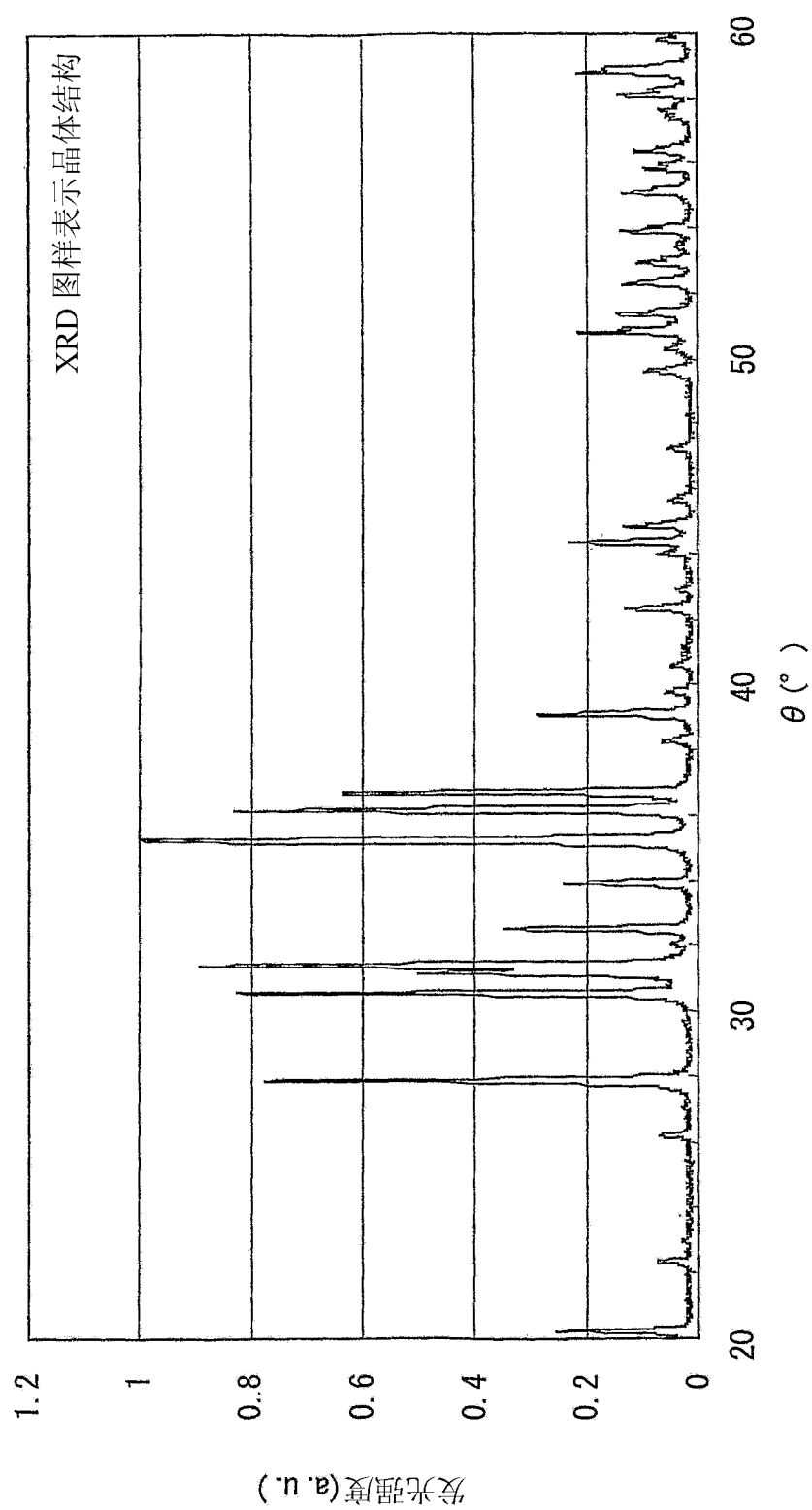


图 30