



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471684 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201080036249. 8

(22) 申请日 2010. 06. 02

(30) 优先权数据

2009-216727 2009. 09. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/059333 2010. 06. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/033830 JA 2011. 03. 24

(73) 专利权人 三井金属矿业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 篠仓明日香 伊东纯一 森中泰三

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 孟伟青

(51) Int. Cl.

G09K 11/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1788067 A, 2006. 06. 14, 说明书第 8 页表格.

审查员 田野

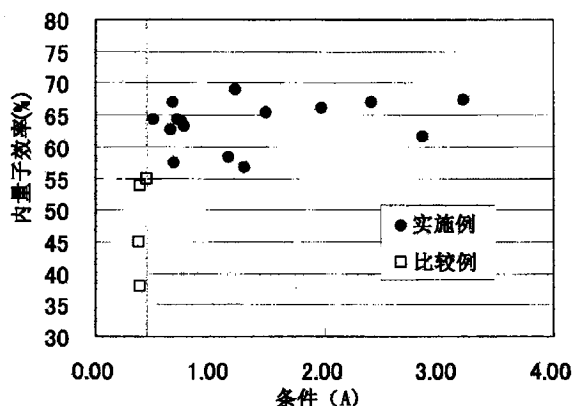
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

荧光体

(57) 摘要

本发明提供荧光体,其被青色 LED 或近紫外 LED 所激发而发出可见光,可提高内量子效率。本发明提出了一种荧光体,其为含有含 Ga 和 S 的斜方晶结晶的荧光体,该荧光体的特征在于:在上述斜方晶结晶的使用了 CuK α 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上。



1. 一种荧光体,其特征在于,其为含有斜方晶结晶作为母体结晶的荧光体,该斜方晶结晶含有 Ga 和 S 并含有 Ba、Sr 和 Ca 中的一种或它们中的两种以上的 M,该荧光体中按照 Ga 含量相对于 M 含量的摩尔比例 (Ga/M) 多于 2.00 的方式含有相对于计量组成 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 为过量的 Ga,并且,所述荧光体含有 Eu^{2+} 作为发光中心,

在所述斜方晶结晶的使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta=33.6^\circ \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta=37.5^\circ \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.7 以上,并且,

在衍射角 $2\theta=16.0^\circ \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta=23.6^\circ \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上。

2. 如权利要求 1 所述的荧光体,其特征在于,所述斜方晶结晶为含有 Ga 并含有选自 Ba、Sr 和 Ca 中的一种或它们中的两种以上的碱土金属 M 的硫化物,并且,Ba、Sr 和 Ca 在碱土金属 M 中所占的含量比例满足下式 (1),

$$(1) : \text{M}=\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ca}_y$$

在式 (1) 中, x 为 0 以上且 0.6 以下, y 为 0 以上且 1 以下。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的荧光体,其特征在于,Ga 含量相对于 M 含量的摩尔比例 (Ga/M) 为 2.02 ~ 3.02。

荧光体

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光体。更详细地说,本发明涉及可以被青色 LED 或近紫外 LED 所激发、发出可见光的荧光体。

背景技术

[0002] 目前照明用光源的主流为荧光灯或白炽灯泡,但对于将 LED(发光二极管)用于光源的情况来说,与荧光灯等相比,其消耗电力少、寿命也长,在即使用手接触也不会烫等的安全性方面也很优异,并且不含有水银等有害物质,在环境方面也很优异,期待其近期成为照明用光源的主流。

[0003] 目前的白色 LED 是由青色 LED 与 YAG:Ce(黄)组合而构成的,在显示出自然成色性的显色性方面差,特别是在利用目前这样的白色 LED 照射红色物体或人体肌肤时也会具有无法再现由自然光照射下的颜色的问题。因此,作为对目前这样的白色 LED 的显色性进行改善的方法,针对将近紫外 LED 与红、绿、青 3 种荧光体进行组合、或将青色 LED 与红、绿两种荧光体进行组合来构成白色 LED 的情况进行了研究,作为该目的中所使用的绿色荧光体,公开了 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (参照专利文献 1、2 和 3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1:日本特开 2002-060747 号公报

[0007] 专利文献 2:日本特开 2007-056267 号公报

[0008] 专利文献 3:日本特开 2007-214579 号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 对于以往所公开的以 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 为代表的由斜方晶构成的荧光体来说,需要进一步提高发光效率。为了提高发光效率,据说使用外量子效率(=内量子效率×吸收率)高的荧光体是很重要的。然而,在例如如上所述将近紫外 LED 或青色 LED 与荧光体进行组合来得到白色光的情况下,需要增高荧光体的内量子效率以提高外量子效率、或者提高荧光体的发光强度。

[0011] 因此,本发明拟提供内量子效率进一步提高的荧光体。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明提出了一种荧光体,其为含有含 Ga 和 S 的斜方晶结晶的荧光体,该荧光体的特征在于:在上述斜方晶结晶的使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上;或者在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.7 以上;或者满足这二者。

[0014] 对于具有上述特征的本发明的荧光体来说,其具有如下特征:可被波长 250nm ~ 510nm 的光(即近紫外光~青色光)、特别是被青色 LED(波长 450nm 左右)效率良好地激发而发出可见光,且内量子效率显著提高。

[0015] 因而,例如在将作为激发源的青色 LED 与本发明的荧光体进行组合来构成白色发光元件乃至装置的情况下,由于内量子效率高因而发光效率高,可以得到更为充分的白色光。并且,即使在针对有限特性的 LED 来组合有限量的荧光体的情况下,也可以得到充分的发光量。

附图说明

[0016] 图 1 为在由下述横轴和纵轴构成的坐标上对实施例 1-19 和比较例 1-9 中得到的荧光体粉末的值进行绘图而得到的图,其中,横轴为在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例,纵轴为内量子效率(%)。

[0017] 图 2 为在由下述横轴和纵轴构成的坐标上对实施例 1-19 和比较例 1-9 中得到的荧光体粉末的值进行绘图而得到的图,其中,横轴为在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例,纵轴为内量子效率(%)。

[0018] 图 3 为实施例 1 的 XRD 图谱。

[0019] 图 4 为比较例 1 的 XRD 图谱。

[0020] 图 5 为比较例 5 的 XRD 图谱。

具体实施方式

[0021] 下面对本发明的实施方式进行详细叙述,但本发明的范围并不受以下说明的实施方式的限定。

[0022] (本荧光体)

[0023] 本实施方式的荧光体(下文中称为“本荧光体”)为含有含 Ga 和 S 的母体结晶、与活化剂(也称为“发光中心”)的荧光体。

[0024] (母体结晶)

[0025] 本荧光体的母体结晶为含有 Ga 和 S 的斜方晶结晶(也称为“本斜方晶结晶体”),其具有下述特征:在使用了 CuK α 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上;或者在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.7 以上。

[0026] 例如 CaGa_2S_4 或 SrGa_2S_4 等为斜方晶的结晶,对于以它们为母体结晶的 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 或 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$,确认到可被青色 LED(波长 450nm 左右)效率良好地激发,发出可见光。而与此相对,尽管 BaGa_2S_4 等为含有 Ga 和 S 的结晶体,但 BaGa_2S_4 等为立方晶,与斜方晶结晶的 XRD 图谱全然不同,确认到利用青色 LED(波长 450nm 左右)不能使其有效发光。

[0027] 本斜方晶结晶体优选为例如含有 Ga 并含有碱土金属 M 的硫化物的结晶体,碱土金属 M 为 Ba、Sr 和 Ca 中的一种或它们中的两种以上。

[0028] 其中,优选 Ba、Sr 和 Ca 在碱土金属 M 中所占的含量比例满足下式 (1) :

[0029] (1) : $M = Ba_xSr_{1-x-y}Ca_y$ (x 为 0 以上且 0.6 以下 ;y 为 0 以上且 1 以下)。

[0030] 在上述式 (1) 中,若 x 为 0 以上且 0.6 以下,则能够更确实地维持斜方晶的结晶结构。从这方面考虑, x 进一步优选为 0.5 以下、特别优选为 0.4 以下。

[0031] 另外,对于 y,在 0 ~ 1 的整个范围具有斜方晶的结晶结构, XRD 的衍射峰出现漂移,确认到 Ca 向 Sr 中的固溶。

[0032] 更具体地说,本斜方晶结晶体例如优选为 $(Ba_{1-x}Sr_x)Ga_2S_4$ (式中, x 为 0 以上且 0.6 以下)、 $(Sr_{1-y}Ca_y)Ga_2S_4$ (式中, y 为 0 以上且 1 以下)、以及 $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)Ga_2S_4$ (式中, x 为 0 以上且 0.4 以下, y 为 0 以上且 1 以下) 中的任一式所示的硫化物的结晶体、或者为由这些之中的两种以上构成的硫化物的结晶体的混合物。

[0033] 此外,本斜方晶结晶体为如上所述以式 MGa_2S_4 (M 为碱土金属) 所示的硫化物的结晶体的情况下,若从计量组成的方面考虑,则相对于 1.0 摩尔的 M, Ga 的含有比例为 2.00 摩尔 ;但若从得到如上所述的基于 X 射线衍射的特征的方面考虑,则在本荧光体中,优选过量含有相对于该计量组成仅为特定量的 Ga。

[0034] 此时,优选按照 Ga 含量相对于 M 含量的摩尔比例 (Ga/M) 为 2.02 ~ 3.02 的方式过量含有 Ga。特别地,其下限值优选为 2.02 以上、其中特别优选为 2.21 以上,上限值优选为 2.72 以下、其中特别优选为 2.45 以下。

[0035] 对于本斜方晶结晶体来说,优选在使用了 $CuK\alpha$ 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上 (条件 (A))。

[0036] 若为采用满足条件 (A) 的斜方晶结晶体作为母体结晶的荧光体,则可被青色 LED (波长 450nm 左右) 效率良好地激发、发出可见光,且可显著提高内量子效率。

[0037] 从这方面考虑,该比例优选为 0.4 以上,特别是进一步优选为 0.46 以上 ;另一方面,优选为 10 以下,特别是进一步优选为 8 以下。

[0038] 此外,对于本斜方晶结晶体来说,优选在使用了 $CuK\alpha$ 射线的 XRD 图谱中,在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.7 以上 (条件 (B))。

[0039] 即使为采用满足条件 (B) 的斜方晶结晶体作为母体结晶的荧光体,也可被青色 LED (波长 450nm 左右) 效率良好地激发、发出可见光,且可显著提高内量子效率。

[0040] 因而,从上述方面考虑,该比例优选为 0.7 以上,特别是进一步优选为 1 以上 ;另一方面,优选为 10 以下,特别是进一步优选为 8 以下。

[0041] 对于本斜方晶结晶体来说,满足条件 (A) 和 (B) 的任一条件即可,但从抑制品质波动的方面考虑,更优选满足这两者。

[0042] 另外,为了制作满足条件 (A) 或 (B) 的荧光体,例如可以举出含有相对于计量组成为过量的 Ga 的方法。

[0043] 本荧光体只要含有本斜方晶结晶体即可。即,只要含有本斜方晶结晶体,也可以含有其它结晶体。例如,如上所述, $BaGa_2S_4$ 等为立方晶,确认到其利用青色 LED (波长 450nm 左右) 不能有效地发光 ;但若含有本斜方晶结晶体,则即使含有 $BaGa_2S_4$ 等,也可以享有本荧光体的效果。

[0044] 此时,本斜方晶结晶体的含量在本荧光体(不包括活化剂)中优选占 100 质量%~40 质量%,特别是占 100 质量%~50 质量%,其中优选占 100 质量%~60 质量%,这之中,优选占 100 质量%~80 质量%、特别优选占 100 质量%。

[0045] (活化剂)

[0046] 作为本荧光体的活化剂(发光中心),可以举出例如 Eu、Ce、Mn 和 Sm 等,可以单独含有这些物质中的一种,并且也可以合用这些物质中的两种以上来含有。其中,从被青色 LED(波长 450nm 左右)激发的内量子效率高的方面考虑,优选含有 2 价 Eu^{2+} 的物质,特别优选仅为 2 价 Eu^{2+} 。

[0047] 在母结晶中碱土金属 M 的总量(浓度)为 1.00 摩尔的情况下,发光中心(例如 Eu^{2+})的浓度优选为 0.001 摩尔~0.10 摩尔的摩尔比例,其中优选 0.005 摩尔~0.07 摩尔的摩尔比例、这之中特别优选为 0.01 摩尔~0.05 摩尔的摩尔比例。

[0048] 另外,作为发光中心(发光离子),即使使用上述以外的选自自由稀土离子和过渡金属离子组成的组中的一种或两种以上的离子也可以期待同样的效果。作为稀土离子,可以举出例如 Sc、Tb、Er 等离子;作为过渡金属离子,可以举出例如 Cu、Ag、Cr、Ti 等离子。

[0049] (本荧光体的特征)

[0050] 本荧光体具有下述特征:其可被近紫外区域~青色区域的波长(250nm~510nm 左右)的光所激发、特别是被青色 LED(波长 450nm 左右)的光效率良好地激发,从而发出可见光、例如发出绿~黄色的光。

[0051] 若对本荧光体的发光光谱进行叙述,则其受波长 250nm~510nm 左右的光激发而在波长 $450\text{nm}\pm 30\text{nm}$ ~ $700\text{nm}\pm 30\text{nm}$ 的区域具有发光峰。

[0052] (制造方法)

[0053] 下面对本荧光体的优选制造方法的一例进行说明。但并不限于下述说明的制造方法。

[0054] 本荧光体可以如下得到:称量各原料进行混合,在还原气氛中于 900°C ~ 1400°C 进行烧制,使用捣磨机或研磨搅拌机等进行破碎后,利用筛等进行分级,根据需要进行退火,优选进一步在以乙醇为代表的非水系有机溶剂或水中进行沉降,除去上清进行干燥,从而得到所述本荧光体。

[0055] 此处,对于本斜方晶结晶体来说,例如在为含有 Ga、以及 Ba、Sr 和 Ca 等碱土金属的硫化物结晶体的情况下,作为原料,例如称量 Ga 原料;Ba、Sr 和 Ca 等碱土金属原料;S 原料;以及发光中心(活化剂)原料进行混合即可。

[0056] 此时,作为 Ga 原料,可以举出 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 等镓盐。

[0057] 作为 Ba、Sr 和 Ca 等碱土金属原料,除了碱土金属的氧化物外,还可以举出硫化物、复氧化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等。

[0058] 作为 S 原料,除 SrS 外,还可以举出 S、BaS、 SiS_2 、 Ce_2S_3 、 H_2S 气体等。

[0059] 并且,作为发光中心(活化剂)原料,例如对于 Eu 原料来说,可以举出 EuS、 EuF_3 、 Eu_2O_3 、 EuCl_3 等卤化物之类的氧化物、硫化物、复氧化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐等盐。

[0060] 在本荧光体的制造方法中,为了得到如上所述的基于 X 射线衍射的特征,例如优选混合相对于计量组成为过量的 Ga。但并不限于该方法。

[0061] 即,例如若由 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ (M 为碱土金属)所示的计量组成来考虑,则通常以相对于 1.00

摩尔的 M 使 Ga 为 2.00 摩尔的比例进行混合来制造,但在本荧光体的情况下,优选过量混合并含有相对于 MGa_2S_4 所示的计量组成仅为特定量的 Ga。具体地说,优选按照 Ga 含量相对于 M 含量的摩尔比例 (Ga/M) 为 2.02 ~ 3.02 这样的程度,特别优选为 2.02 ~ 2.72、其中特别优选为 2.21 ~ 2.45 这样的程度过量含有 Ga。

[0062] 如此,即使使得 Ga 含量相对于 M 含量的摩尔比例 (Ga/M) 多于 2.00,也能够得到如上所述的基于 X 射线衍射的特征。

[0063] 并且,即使添加 MgCl_2 、 CaCl_2 、 NaCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 KI 、 SrF_2 、 EuF_3 等熔剂,也能够得到如上所述的基于 X 射线衍射的特征。

[0064] 另外,为了提高显色性,可以向原料中添加 Pr、Sm 等稀土元素作为色调调整剂。

[0065] 为了提高激发效率,可以向原料中添加选自 Sc、La、Gd、Lu 等稀土族元素中的一种以上的元素作为增感剂。

[0066] 其中,这些元素的添加量优选相对于 Sr 分别为 5 摩尔%以下。这些元素的含量若大于 5 摩尔%,则会大量析出异相(異相),亮度可能会显著降低。

[0067] 此外,也可以向原料中添加碱金属元素; Ag^+ 等 1 价阳离子金属; Cl^- 、 F^- 、 I^- 等卤素离子作为电荷补偿剂。从电荷补偿效果和亮度的方面考虑,其添加量优选与铝族、稀土族的含量为等量程度。

[0068] 原料的混合可以以干式、湿式中的任意一种来进行。

[0069] 进行干式混合的情况下,其混合方法并无特别限定,例如可以采用以氧化锆球作为介质的涂料摇摆器或球磨机等混合,根据需要进行干燥,从而得到原料混合物。

[0070] 在进行湿式混合的情况下,可以将原料制成悬浊液状态,与上述同样地采用以氧化锆球作为介质的涂料摇摆器或球磨机等混合后,利用筛等将介质分离,通过减压干燥、真空干燥、喷雾干燥等适当的干燥方法从悬浮液中除去水分,由此可以得到干燥原料混合物。

[0071] 对于原料的调整,在水溶液体系中也能够合成。例如可以利用溶胶凝胶法、柠檬酸络合法、柠檬酸络合聚合法、共沉法、金属氢氧化物沉淀法、均一沉淀法、无机盐水解法、醇盐法、氧化还原法、水热法、乳液法、溶剂蒸发法、不良溶剂稀释法等来制作前体,之后利用 H_2S 或 CS_2 气氛等进行硫化。

[0072] 在进行烧制前,可以根据需要对如上所述得到的原料混合物实施粉碎、分级、干燥。但也可以不必实施粉碎、分级、干燥。

[0073] 对于烧制,优选在 1000°C ~ 1400°C 进行烧制。

[0074] 作为此时的烧制气氛,可以采用含有少量氢气的氮气气氛、含有一氧化碳的二氧化碳气氛、硫化氢、二硫化碳、其它惰性气体或还原性气体气氛等,其中优选在硫化氢气氛下进行烧制。

[0075] 利用烧制温度也可以调整基于 X 射线衍射的特征。例如优选相对于 MGa_2S_4 所示的计量组成过量混合 Ga、且在 1000°C 以上、特别是 1050°C 以上进行烧制。

[0076] 烧制温度的上限根据烧制炉的耐久温度、生成物的分解温度等来确定,在本荧光体的制造方法中,特别优选在 1000°C ~ 1200°C 进行烧制。此外,烧制时间与烧制温度相关,优选在 2 小时 ~ 24 小时的范围内进行适当调整。

[0077] 在上述烧制中,在原料混合物不包含硫原料的情况下,优选在硫化氢或二硫化碳

的气氛中进行烧制。但是,在原料混合物中含有硫原料的情况下,可以在硫化氢、二硫化碳或惰性气体的气氛中进行烧制。该情况下的硫化氢和二硫化碳也有时为硫化合物,并且还

具有抑制生成物分解的功能。

[0078] 另一方面,在烧制气氛中使用硫化氢或二硫化碳的情况下,由于这些化合物也为硫化合物,因而例如在使用 BaS 作为原料成分的情况下,其为使用了钡化合物和硫化合物的情况。

[0079] 在本荧光体的制造中,优选在烧制后使用捣磨机、研磨搅拌机、涂料摇摆器等进行破碎,接下来利用筛等进行分级。在破碎时,优选调整破碎时间以使得粒度不会过细。

[0080] 并且,在利用筛等进行的分级中,优选将粒径截止在大于 150 μm 的粒径、特别是大于 130 μm 的粒径、其中特别截止在大于 110 μm 的粒径来进行分级。并且优选将粒径截止在小于 2 μm 的粒径、特别是小于 3 μm 的粒径、其中特别截止在小于 4 μm 的粒径来进行分级。

[0081] 可以在如上所述的破碎后进行退火。

[0082] 作为进行退火时的气氛,可以采用含有少量氢气的氮气气氛、含有一氧化碳的二氧化碳气氛、硫化氢、二硫化碳、其它惰性气体或还原性气体气氛等,其中优选在硫化氢气氛下进行退火。

[0083] 作为退火温度,优选混合比 $\text{M}\text{Ga}_2\text{S}_4$ 所示的计量组成多的 Ga、且在 1000 $^\circ\text{C}$ 以上、特别是在 1050 $^\circ\text{C}$ 以上进行退火。

[0084] 退火温度的上限根据炉的耐久温度、生成物的分解温度等来确定,在本荧光体的制造方法中,特别优选在 1000 $^\circ\text{C}$ ~ 1200 $^\circ\text{C}$ 进行退火。此外,退火时间与退火温度相关,优选在 1 小时 ~ 10 小时的范围内进行适当调整。

[0085] 进一步地,优选的是,投入到以乙醇为代表的非水系有机溶剂或水等中,一边施加超声波振动一边搅拌,然后进行静置,除去上清对沉降物进行回收,接下来进行干燥。利用该最后的溶剂沉降分级处理,可以显著提高内量子效率和外量子效率。

[0086] (用途)

[0087] 本荧光体可以与激发源组合来构成发光元件乃至装置,可以用于各种用途。例如除用于一般照明外,还可在特殊光源、液晶的背光源或 EL、FED、CRT 用显示装置等显示装置等中进行利用。

[0088] 此时,作为激发源,可以使用发出波长 250nm ~ 510nm 的光(即紫光~青色光)的发光体,其中优选使用波长 450nm 左右的青色 LED。

[0089] 作为将本荧光体与能够对其进行激发的激发源进行组合而得到的发光元件乃至装置的一例,例如可以通过在发出波长 250nm ~ 510nm 的光(即近紫外光~青色光)的发光体的附近、即能够接受该发光体所发出的光的位置配置本荧光体来构成。具体地说,在由发光体构成的发光体上层积由本荧光体构成的荧光体层即可。

[0090] 此时,荧光体层例如如下形成即可:将粉末状的本荧光体与粘合剂一同加入到适当的溶剂中,进行充分混合使其均匀分散,将所得到的涂布液涂布在发光层的表面并进行干燥来形成涂膜(荧光体层)。

[0091] 此外,也可以将本荧光体混炼在玻璃组合物或树脂组合物中,使本荧光体分散在玻璃层内或树脂层内,从而形成荧光体层。

[0092] 进一步地,还可以将本荧光体成型为片材状,将该片材层积在发光体层上;还可以将本荧光体直接溅射在发光体层上来进行成膜。

[0093] 另外,可以将本荧光体、红色荧光体、必要时采用的青~黄色荧光体、以及能够对它们进行激发的激发源进行组合来构成白色发光元件乃至装置,除用于例如一般照明外,还可在特殊光源、液晶的背光源或 EL、FED、CRT 用显示装置等显示装置等中进行利用。

[0094] 作为将本荧光体、红色荧光体、必要时采用的青色荧光体、以及能够对它们进行激发的激发源进行组合来构成白色发光元件乃至装置的一例,例如可以在发出波长 250nm ~ 510nm 的光(即近紫外光~青色光)的发光体的附近、即能够接受该发光体所发出的光的位置配置本荧光体并配置红色荧光体以及必要时采用的青色荧光体,由此来进行构成。

[0095] 具体地说,在由发光体构成的发光体层上层积由本荧光体构成的荧光体层、由红色荧光体构成的荧光体层、以及由必要时采用的青色荧光体构成的荧光体层即可。

[0096] 并且,可以将粉末状的本荧光体与红色荧光体以及必要时采用的青色~黄色荧光体与粘合剂一同加入到适当的溶剂中,进行充分混合使其均匀分散,将所得到的涂布液涂布在发光层的表面并进行干燥来形成涂膜(荧光体层)。

[0097] 并且,可以将本荧光体与红色荧光体以及必要时采用的青色荧光体混炼在玻璃组合物或树脂组合物中,使荧光体分散在玻璃层内或树脂层内,从而形成荧光体层。

[0098] 另外,在由青色 LED 或近紫外 LED 构成的激发源上形成将本荧光体与红色荧光体在树脂中进行混炼而得到的荧光体层即可。

[0099] 进一步地,还可以将本荧光体以及红色荧光体和必要时采用的青色荧光体分别成型为片材状,将该片材层积在发光体层上;还可以将本荧光体与红色荧光体直接溅射在发光体层上来进行成膜。

[0100] (用语的解说)

[0101] 本发明中“发光元件乃至装置”中的“发光元件”意指至少具备荧光体和作为其激发源的发光光源的、发出比较小型的光的发光器件;“发光装置”意指至少具备荧光体和作为其激发源的发光光源的、发出比较大型的光的发光器件。

[0102] 在本发明记载为“X~Y”(X、Y 为任意数字)的情况下,只要未对其进行特别限定,其包括“X 以上 Y 以下”的含义,同时还包括“优选大于 X”或“优选小于 Y”的含义。

[0103] 并且,在记载为“X 以上”(X 为任意数字)或“Y 以下”(Y 为任意数字)的情况下,旨在包括“优选大于 X”或“优选小于 Y”的含义。

[0104] 实施例

[0105] 下面基于实施例对本发明进行说明。但并不解释为将本发明限定于此。

[0106] (实施例 1-9)

[0107] 称量作为起始原料的 BaS、SrS、Ga₂S₃ 及 EuS 以使得按照表 1 所示的摩尔比例含有各元素,进行混合,采用以 ϕ 3mm 的氧化锆球作为介质的涂料摇摆器进行 100 分钟的混合。需要说明的是,表中所示的发光中心的浓度是碱土金属 M 的总量为 1.00 摩尔的情况下的摩尔比例。

[0108] 并且,将所得到的混合物在表 1 所示的气氛、温度、时间下进行烧制。接下来,将烧制后得到的烧制物利用研磨搅拌机(日陶科学社制造的“ALM-360T”)破碎 1 分钟,使用网孔 140 目和 440 目的筛,回收位于网孔 140 目的筛下且位于网孔 440 目的筛上的物质,得到

荧光体粉末（样品）。

[0109] （实施例 10-16）

[0110] 称量作为起始原料的 SrS、CaS、Ga₂S₃ 及 EuS，以使得按照表 1 所示的摩尔比例含有各元素，进行混合，采用以 ϕ 3mm 的氧化锆球作为介质的涂料摇摆器进行 100 分钟的混合。需要说明的是，表中所示的发光中心的浓度是碱土金属 M 的总量（浓度）为 1.00 摩尔的情况下的摩尔比例。

[0111] 并且，将所得到的混合物在表 1 所示的气氛、温度、时间下进行烧制。接下来，将烧制后得到的烧制物利用研磨搅拌机（日陶科学社制造的“ALM-360T”）破碎 1 分钟，使用网孔 140 目和 440 目的筛，回收位于网孔 140 目的筛下且位于网孔 440 目的筛上的物质，得到荧光体粉末（样品）。

[0112] 表 1

[0113]

	M			Ga/M	发光中心		烧制条件		
	Ba	Sr	Ca		种类	浓度	温度	时间	气氛
实施例 1	0.05	0.95	0	2.45	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 2	0.10	0.90	0	2.08	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 3	0.20	0.80	0	2.08	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 4	0.25	0.75	0	2.45	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 5	0.40	0.60	0	2.45	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 6	0.50	0.50	0	2.08	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 7	0.10	0.90	0	2.45	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 8	0.10	0.90	0	2.26	Eu	0.01	1100	4	Ar
实施例 9	0.10	0.90	0	2.00	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 10	0	1.00	0	2.26	Eu	0.01	1100	4	Ar
实施例 11	0	0.90	0.1	2.26	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 12	0	0.75	0.25	2.26	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 13	0	0.50	0.5	2.26	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 14	0	0.25	0.75	2.26	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 15	0	0.10	0.9	2.26	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S
实施例 16	0	0	1	2.24	Eu	0.01	1100	4	H ₂ S

[0114] （比较例 1-6）

[0115] 称量作为起始原料的 BaS、SrS、Ga₂S₃ 及 EuS，以使得按照表 2 所示的摩尔比例含有各元素，进行混合，采用以 ϕ 3mm 的氧化锆球作为介质的涂料摇摆器进行 100 分钟的混合。需要说明的是，表中所示的发光中心的浓度是碱土金属 M 的总量（浓度）为 1.00 摩尔的情况下的摩尔比例。

[0116] 并且，将所得到的混合物在表 2 所示的气氛、温度、时间下进行烧制。接下来，将烧制后得到的烧制物利用研磨搅拌机（日陶科学社制造的“ALM-360T”）破碎 1 分钟，使用网孔 140 目和 440 目的筛，回收位于网孔 140 目的筛下且位于网孔 440 目的筛上的物质，得到荧光体粉末（样品）。

[0117] 表 2

[0118]

	M			Ga/M	发光中心		烧制条件		
	Ba	Sr	Ca		种类	浓度	温度	时间	气氛
比较例 1	0.9	0.1	0	2.00	Eu	0.01	950	4	H ₂ S
比较例 2	0.75	0.25	0	2.00	Eu	0.01	950	4	H ₂ S
比较例 3	0.5	0.5	0	2.00	Eu	0.01	950	4	H ₂ S
比较例 4	0.25	0.75	0	2.00	Eu	0.01	950	4	H ₂ S
比较例 5	0.1	0.9	0	2.02	Eu	0.01	950	4	H ₂ S
比较例 6	0	1	0	2.00	Eu	0.01	950	4	H ₂ S

[0119] (实施例 17-19 和比较例 7-9)

[0120] 不使用 EuS 而使用 Ce₂S₃、MnS 或 Pr₂S₃, 进行称量及混合以使得按照表 3 所示的摩尔比例含有各元素, 采用以 ϕ 3mm 的氧化锆球作为介质的涂料摇摆器进行 100 分钟的混合。需要说明的是, 表中所示的发光中心的浓度是碱土金属 M 的总量 (浓度) 为 1.00 摩尔的情况下的摩尔比例。

[0121] 并且, 将所得到的混合物在表 3 所示的气氛、温度、时间下进行烧制。接下来, 将烧制后得到的烧制物利用研磨搅拌机 (日陶科学社制造的“ALM-360T”) 破碎 1 分钟, 使用网孔 140 目和 440 目的筛, 回收位于网孔 140 目的筛下且位于网孔 440 目的筛上的物质, 得到荧光体粉末 (样品)。

[0122] 表 3

[0123]

	M			Ga/M	发光中心		烧制条件		
	Ba	Sr	Ca		种类	浓度	温度	时间	气氛
实施例 17	0	0.5	0.5	2.45	Ce	0.015	1000	4	Ar
比较例 7	0	0.5	0.5	2.00	Ce	0.015	1000	4	Ar
实施例 18	0.1	0.9	0	2.45	Mn	0.015	1000	4	Ar
比较例 8	0.1	0.9	0	2.00	Mn	0.015	1000	4	Ar
实施例 19	0.1	0.9	0	2.45	Pr	0.015	1000	4	Ar
比较例 9	0.1	0.9	0	2.00	Pr	0.015	1000	4	Ar

[0124] <XRD 测定>

[0125] 将实施例和比较例中得到的荧光体粉末作为 X 射线衍射用样品, 将该样品置于样品架上, 使用 MXP18 (Bruker • AXS (株) 社制造), 在下述条件下测定衍射线的角度和强度。

[0126] (管球) CuK α 射线

[0127] (管电压) 40kV

[0128] (管电流) 150mA

[0129] (采样间隔) 0.02°

[0130] (扫描速度) 4.0° /min

[0131] (开始角度) 5.02°

[0132] (终止角度) 80°

[0133] <内量子效率的测定>

[0134] 对于实施例和比较例中得到的荧光体粉末, 如下进行内量子效率的测定。

[0135] 使用分光荧光光度计 FP-6500、积分球单元 ISF-513(日本分光株式会社制造), 依据固体量子效率计算程序来进行测定。需要说明的是, 分光荧光光度计使用副标准光源及若丹明 B 进行校正。

[0136] 在激发光为 466nm 的情况下的荧光体的吸收率、内量子效率和外量子效率的计算式如下所示。

[0137] 式 1

[0138] $P_1(\lambda)$ 为标准白板光谱、 $P_2(\lambda)$ 为试样光谱、 $P_3(\lambda)$ 为间接激发试样光谱。

[0139] 将光谱 $P_1(\lambda)$ 被激发波长范围 451nm ~ 481nm 所围起的面积 L_1 作为激发强度。

$$[0140] \quad L_1 = \int_{451}^{481} P_1(\lambda) d\lambda$$

[0141] 将光谱 $P_2(\lambda)$ 被激发波长范围 451nm ~ 481nm 所围起的面积 L_2 作为试样散射强度。

$$[0142] \quad L_2 = \int_{451}^{481} P_2(\lambda) d\lambda$$

[0143] 将光谱 $P_2(\lambda)$ 被激发波长范围 482nm ~ 648.5nm 所围起的面积 E_2 作为试样荧光强度。

$$[0144] \quad E_2 = \int_{482}^{648.5} P_2(\lambda) d\lambda$$

[0145] 将光谱 $P_3(\lambda)$ 被激发波长范围 451nm ~ 481nm 所围起的面积 L_3 作为间接散射强度。

$$[0146] \quad L_3 = \int_{451}^{481} P_3(\lambda) d\lambda$$

[0147] 将光谱 $P_3(\lambda)$ 被激发波长范围 482nm ~ 648.5nm 所围起的面积 E_3 作为间接荧光强度。

$$[0148] \quad E_3 = \int_{482}^{648.5} P_3(\lambda) d\lambda$$

[0149] 试样吸收率为激发光因试样而减少的部分的入射光的比。

$$[0150] \quad A = \frac{L_1 - L_2}{L_1}$$

[0151] 外量子效率 ε_{ex} 为将由试样放出的荧光的光子数 N_{em} 除以照射至试样的激发光的光子数 N_{ex} 而得到的值。

$$[0152] \quad N_{ex} = k \cdot L_1$$

$$[0153] \quad N_{em} = k \cdot (E_2 - \frac{L_2}{L_3} E_3)$$

$$[0154] \quad \therefore \varepsilon_{ex} = \frac{N_{em}}{N_{ex}} = \frac{E_2 - \frac{L_2}{L_3} E_3}{L_1}$$

[0155] 外量子效率 ε_{in} 为将由试样放出的荧光的光子数 N_{em} 除以被试样所吸收的激发光的光子数 N_{abs} 而得到的值。

$$[0156] \quad N_{ex} = k \cdot (L_1 - L_2)$$

[0157] $N_{em} = k \cdot E_2$

[0158]
$$\therefore \varepsilon_{ex} = \frac{N_{em}}{N_{abs}} = \frac{E_2 - \frac{L_2}{L_1} E_3}{L_1 - L_2}$$

[0159] (依据日本分光 FWSQ-6-17(32) 固体量子效率计算程序使用说明书)

[0160] <PL 发光光谱和 CIE 色度坐标的测定>

[0161] 对于实施例和比较例中得到的荧光体粉末,使用分光荧光度计(日立社制造, F-4500)测定 PL(光致发光)光谱,求出 PL 发光强度。

[0162] 并且,由 PL 发光光谱求出亮度发光色(CIE 色度坐标 xy 值)。

[0163] 在下述表 4 中,将在使用了 CuK α 射线的 XRD 图谱中的、在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比率示为“条件(A):(16.0 ~ 18.0 $^\circ$)/(23.6 ~ 24.8 $^\circ$)”,将在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比率示为“条件(B):(33.6 ~ 36.0 $^\circ$)/(37.5 ~ 39.5 $^\circ$)”。

[0164] 表 4

[0165]

	XRD 衍射强度比		内量子效率 (%)	发光波长 (nm)
	条件(A): (16.0°~18.0°)/ (23.6°~24.8°)	条件(B): (33.6°~36.0°)/ (37.5°~39.5°)		
实施例 1	1.49	3.63	65.5	535
实施例 2	0.67	1.44	67.0	534
实施例 3	0.66	1.43	62.6	532
实施例 4	0.72	1.58	64.3	531
实施例 5	0.51	1.02	64.4	530
实施例 6	0.75	1.62	64.0	530
实施例 7	0.77	1.80	63.2	533
实施例 8	1.30	3.72	56.7	534
实施例 9	0.69	1.49	57.5	533
实施例 10	1.16	4.99	58.4	536
实施例 11	1.22	3.23	69.0	540
实施例 12	1.98	2.00	66.2	544
实施例 13	2.41	3.95	67.0	550
实施例 14	2.86	1.78	61.7	554
实施例 15	3.21	2.53	67.4	558
实施例 16	7.11	5.00	71.9	562
比较例 1		0.37	11.2	507
比较例 2		0.41	16.5	511
比较例 3	0.39	0.50	37.9	521
比较例 4	0.38	0.67	54.9	532
比较例 5	0.39	0.64	53.9	537
比较例 6	0.38	0.68	45.0	562
实施例 17	1.25	4.00	53.0	450
比较例 7	0.38	0.65	31.0	450
实施例 18	3.21	2.55	41.0	700
比较例 8	0.33	0.41	35.0	700
实施例 19	1.85	2.10	30.0	650
比较例 9	0.36	0.54	25.0	650

[0166] 另外,在比较例 1 和 2 中,在 23.6° ~ 24.8° 不存在峰。

[0167] (考察)

[0168] 对于实施例 1-19 和比较例 1-9 中得到的荧光体粉末进行激发光谱和发光光谱测定,结果被波长 250nm ~ 510nm 的光(即紫光~青色光)充分激发,在激发光谱中见到 2 个峰,因而确认到利用近紫外光和青色光可得到更为充分地激发。

[0169] 关于实施例 1-12,显示出了波长 530nm±10nm ~ 545nm±10nm 的范围内的发光峰值位置,确认到发出了 CIE 色度坐标 $x = 0.20 \sim 0.35$ 、 $y = 0.66 \sim 0.75$ 的范围的绿色光。

[0170] 此外,关于实施例 13-16,显示出了波长 550nm±10nm ~ 565nm±10nm 的范围内的发光峰值位置,确认到发出了 CIE 色度坐标 $x = 0.35 \sim 0.50$ 、 $y = 0.50 \sim 0.65$ 的范围的绿色光。

[0171] 另外,进一步地,关于实施例 17,显示出了波长 $450\text{nm} \pm 30\text{nm}$ 的范围内的发光峰值位置,发出了 CIE 色度坐标 $x = 0.1 \sim 0.2$ 、 $y = 0.05 \sim 0.2$ 的范围的青色光;关于实施例 18 及 19,显示出了波长 $650\text{nm} \pm 30\text{nm} \sim 700\text{nm} \pm 30\text{nm}$ 的范围内的发光峰值位置,发出了 CIE 色度坐标 $x = 0.65 \sim 0.72$ 、 $y = 0.2 \sim 0.3$ 的范围的红色光。

[0172] 由表 4 的结果可以判明,与比较例 1-6 的荧光体相比,实施例 1-16 的荧光体的内量子效率显著提高;此外,也可判明,与使用了同样的活化剂的比较例 7-9 相比,实施例 17-19 的内量子效率高。

[0173] 作为实施例 1-19 的 XRD 图谱的代表例,在图 3 中示出了实施例 1 的 XRD 图谱;在图 4、图 5 中示出了作为对比的比较例 1、5 的 XRD 图谱。

[0174] 与比较例 5 和通常的斜方晶荧光体 (SrGa_2S_4) 的 XRD 图谱相比,对于本荧光体(实施例 1-19)的 XRD 图谱来说,可以判明其在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 和衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度大;另一方面,在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 和衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度小。

[0175] 根据这样的考察,将在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例示于横轴、将内量子效率示于纵轴,在这样的坐标中对实施例和比较例进行作图来制作图 1,结果可以认为,若在衍射角 $2\theta = 16.0 \sim 18.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 23.6 \sim 24.8^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.4 以上,则其内量子效率得到显著提高。

[0176] 需要说明的是,作为上限,为了维持结晶结构,可以考虑优选其为 10 以下。

[0177] 同样地,将在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例示于横轴、将内量子效率示于纵轴,在这样的坐标中对实施例和比较例进行作图来制作图 2,结果可以认为,若在衍射角 $2\theta = 33.6 \sim 36.0^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度相对于在衍射角 $2\theta = 37.5 \sim 39.5^\circ$ 出现的最大峰的衍射强度的比例为 0.7 以上,则其内量子效率得到显著提高。

[0178] 需要说明的是,作为上限,为了维持结晶结构,可以考虑优选其为 10 以下。

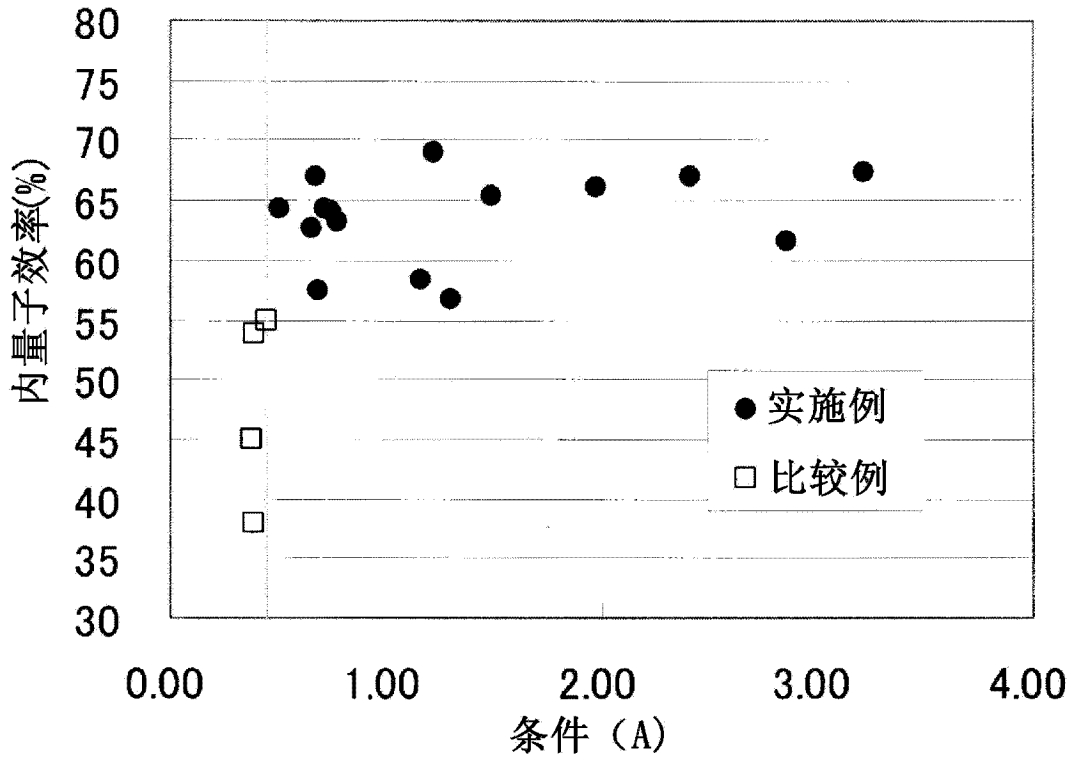


图 1

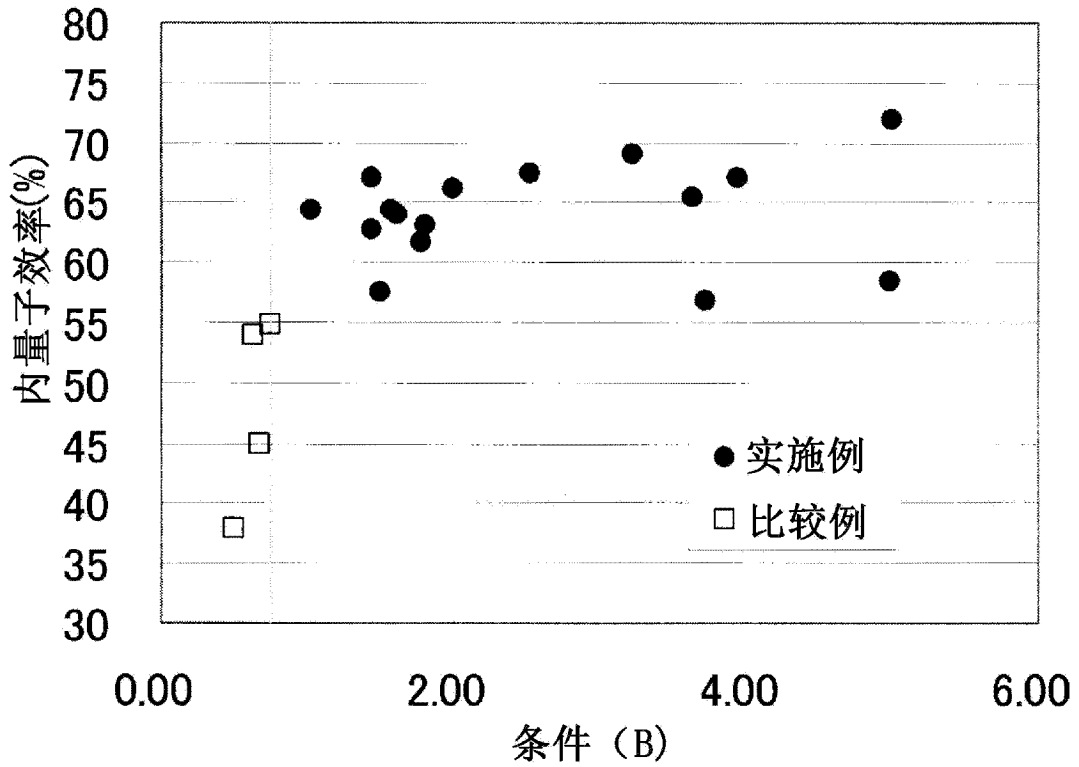


图 2

实施例1

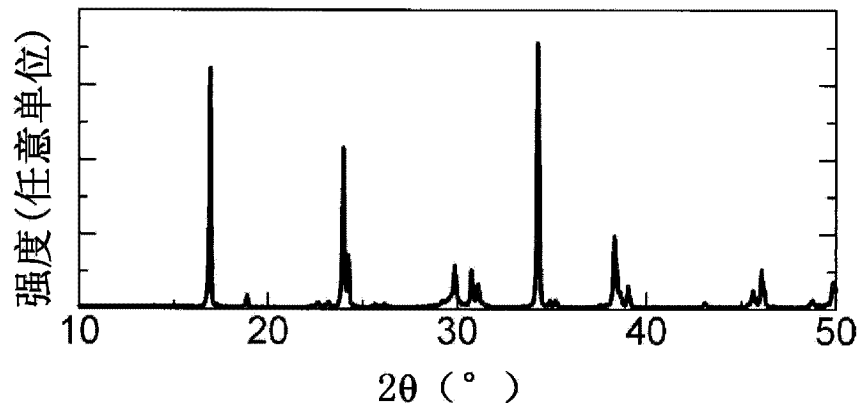


图 3

比较例1

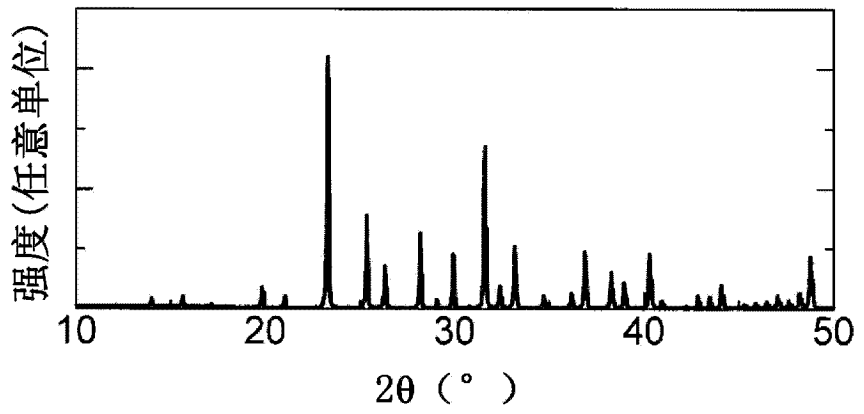


图 4

比较例5

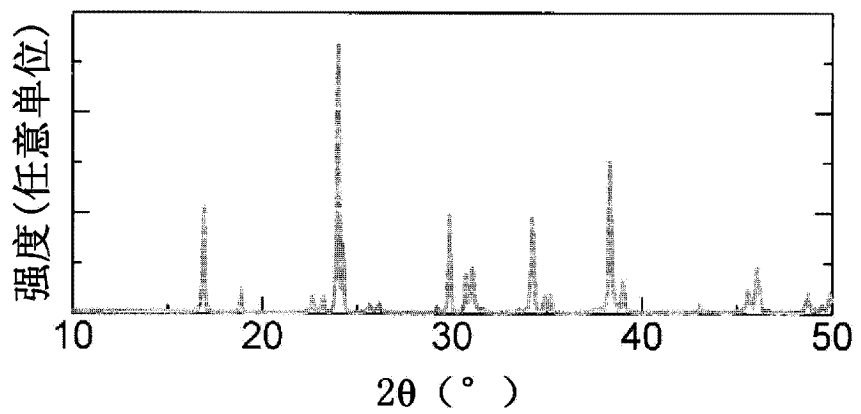


图 5