



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666467 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310390977. 4

(22) 申请日 2013. 08. 30

(30) 优先权数据

13/601, 489 2012. 08. 31 US

(71) 申请人 渲染材料公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 李远强 M·D·罗曼内里 田永驰

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C09K 11/65 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

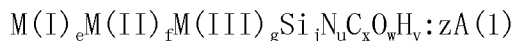
卤化氧碳（负）氮化物磷光体及使用该材料的器件

(57) 摘要

本发明涉及卤化氧碳（负）氮化物磷光体及使用该材料的器件。本发明提供了一种红色磷光体。本发明还提供了包含红色磷光体的照明设备。

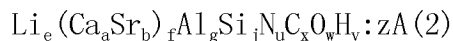
1. 一种红色磷光体,其包含:

式(1)表示的无机化合物



其中, M(I) 是至少一种单价阳离子; M(II) 是至少一种二价阳离子; M(III) 是至少一种三价阳离子; H 是单价卤素阴离子; A 是至少一种发光激活体; $0 < e \leq 0.5$; $0.5 \leq f \leq 1$; $0.5 \leq g \leq 1$; $1 \leq j < 1.5$; $0 < u < 3$; $0 < x \leq 2$; $0 < w \leq 0.75$; $0 < v < 1$; $0 < (x+w) < 3$; $x \neq w$ 并且 $0 < z \leq 0.5$ 。

2. 如权利要求1所述的红色磷光体,其特征在于,所述无机化合物用式(2)表示:



其中, A 是至少一种发光激活体; $0 < e \leq 0.5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $(a+b) \leq 1$; $0.5 \leq f \leq 1$; $0.5 \leq g \leq 1$; $1 \leq j \leq 1.5$; $0 < u < 3$; $0 < x \leq 2$; $0 < w \leq 0.75$; $0 < (x+w) < 3$; $x \neq w$; $0 < v \leq 1$ 并且 $0 < z \leq 0.5$ 。

3. 如权利要求2所述的红色磷光体,其特征在于, A 是 Eu^{2+} 。

4. 如权利要求3所述的红色磷光体,其特征在于, $(1-e) \leq f \leq 1$; $(1-e) \leq g \leq 1$; $1 \leq j \leq (1+e)$; $u = \{3 - (4x/3) - h\}$; 并且 $0.9 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.1 * \{(3z/2) - (v/2)\}$ 。

5. 如权利要求3所述的红色磷光体,其特征在于, $\{1 - (2e)\} \leq f \leq 1$; $g=1$; $j=1$; $u = \{3 - (4x/3) - z\}$ 并且 $\{0.9 * (3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq \{1.1 * (3z/2) - (v/2)\}$ 。

6. 如权利要求1所述的红色磷光体,其特征在于,所述红色磷光体在受到来自满足以下条件的光源激发时具有峰值波长 $P\lambda_{\text{磷光体}}$ 为 600-660 纳米的发射光谱,所述光源具有峰值波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米的发射光谱。

7. 如权利要求1所述的红色磷光体,该红色磷光体还包含表面处理剂;其中所述表面处理剂施加在所述无机化合物的表面上。

8. 一种磷光体组合物,其包含:如权利要求1所述的红色磷光体;以及液体载体;其中所述红色磷光体分散在所述液体载体中。

9. 一种发射白光的照明设备,其包括:

光源,其中所述光源产生具有源发光光谱的光;以及

第一源发光光谱改性剂,其中所述第一源发光光谱改性剂是如权利要求1所述的红色磷光体;

其中所述红色磷光体与所述光源辐射相连。

10. 如权利要求9所述的照明设备,其特征在于,所述源发光光谱的峰值波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米;并且,所述红色磷光体在受到光源产生的光激发之后,产生峰值波长 $P\lambda_{\text{磷光体}}$ 为 600-660 纳米的发射光谱。

卤化氧碳（负）氮化物磷光体及使用该材料的器件

[0001] 本发明在美国能源部授予的编号为 DE-EE0003245 的政府资助下完成。美国政府可享有本发明的某些权利。

技术领域

[0002] 本发明涉及红色磷光体及其在照明应用中的用途，特别是在发光二极管照明器件中的用途。

技术背景

[0003] 磷光体转换 LED (pcLED) 使用蓝色 LED 芯片作为光源和一种或多种磷光体，以产生白光。基于 pcLED 技术的器件将成为固态照明应用中一般用途的基础器件。然而，为了达到固态照明市场的性能规格，仍需要显著进步。

[0004] pcLED 器件使用蓝色 LED 芯片产生的发射光谱激发其所包含的磷光体，从而从单个 LED 形成白光发射。蓝色 LED 芯片产生的发射光谱激发所包含的磷光体，该磷光体再产生发射光谱，该发射光谱与蓝色 LED 芯片的发射光谱合并，产生了白光。重要地，人们认识到蓝色 LED 芯片以及所包含的磷光体的颜色调节对 pcLED 器件的效果和优化至关重要。因此，人们不断需要开发磷光体，以使 pcLED 器件产品具有增强的颜色调节能力。

[0005] 另外，常规 pcLED 器件设计中使用的磷光体位于紧邻蓝色 LED 光源的位置。因此，在产生光的过程中，这些磷光体受到升高的温度。高功率 LED 芯片具有的结温通常为 100–150℃。在这种升高的温度下，磷光体的晶体处于高振动激发态。当处于这种高振动激发态时，激发能可以通过不发光弛豫产生额外的热，而不是产生希望的来自磷光体的光发射。这种热生成加剧了上述情况，导致恶性循环，使得现有 pcLED 器件无法达到固态照明市场行业规定的性能规格。因此，成功开发一般照明的 pcLED 器件需要识别能够在 100–150℃ 温度下高效运行的磷光体。

[0006] 由于 pcLED 器件中开发的基于氮化物的磷光体在高温下具有优异的发光性能，人们提出将其用于 pcLED 器件。这种基于氮化物的磷光体的例子包括基于金属氮化硅的磷光体。这些磷光体材料的基质晶体主要由 Si-N、Al-N 化学键及其混合键作为基质晶体结构的骨架构成。尽管这些键是稳定的，硅和碳之间的化学键 (Si-C) 具有较高的键能，因此具有较高的热稳定性和化学稳定性。另外，碳与许多金属原子形成非常稳定的化学键。

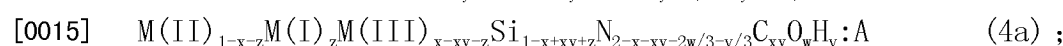
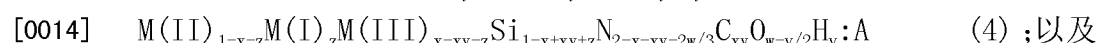
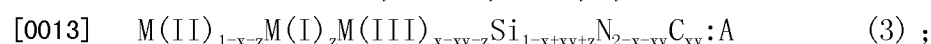
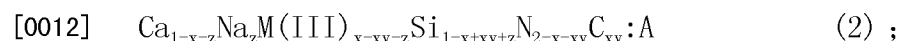
[0007] 然而，在晶态磷光体材料中引入碳或碳化物之前被认为对发光性能是不利的。各种金属碳化物通常的深色体色可能会成为发射光的吸收源或猝灭源。另外，在使用碳或碳化物作为前体的特定磷光体制备中，所残留的未反应的残余碳或碳化物会减小磷光体的发射强度。

[0008] 碳（负）氮化物 (carbido nitride) 磷光体可由基质晶体中的碳、硅、锗、氮、铝、硼和其它金属，以及一种或多种金属掺杂剂作为发光激活体组成。近来该类磷光体已成为能够将近 UV (nUV) 或蓝光转换成可见光谱范围内的其它光 (例如蓝光、绿光、黄光、橙光 and 红光) 的颜色转换器。碳（负）氮化物磷光体的基质晶体由 -N-Si-C-、-N-Si-N- 和 -C-Si-C- 网

络组成,其中 Si-C 和 Si-N 强共价键作为所述结构的主要结构单元。通常,由 Si-C 键形成的网络结构在整个可见光光谱区具有强吸收,因此以前认为其不适合用作高效磷光体的基质材料。

[0009] 在某些碳(负)氮化物磷光体中,所述碳能够增强而不是猝灭磷光体的发光,特别是当磷光体受到较高温度(例如 200-400℃)时。某些碳(负)氮化硅磷光体的反射率在所需发光光谱波长范围内随碳量增加而增大。据报道,这些碳(负)氮化物的磷光体具有优异的发射热稳定性和高的发射效率。

[0010] Li 等人的美国专利申请公开第 2011/0279016 号揭示了一类设计用于 pcLED 器件的基于碳(负)氮化物的磷光体。Li 等人描述了符合化学计量比的碳(负)氮化物磷光体和使用该材料的发光器件,其中,该类基于碳(负)氮化物的磷光体由下式表示:

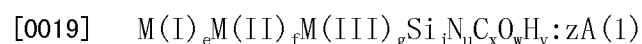


[0016] 其中, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 \leq z < 1, 0 \leq v < 1, 0 < w < 1, (x+z) < 1, x > (xy+z),$ 且 $0 < (x-xy-z) < 1$; M(II) 是至少一种二价阳离子; M(I) 是至少一种单价阳离子; M(III) 是至少一种三价阳离子; H 是至少一种单价阴离子; A 是掺杂在晶体结构中的发光激活体。

[0017] 尽管如此,但仍然需要能使 pcLED 器件产品具有增强的颜色调节能力的磷光体。具体来说,仍然需要另外的红色磷光体,其提供的可调发射光谱的峰值波长为 600-660 纳米,优选其在 100-150℃ 工作温度下表现出高效率。

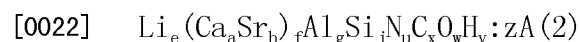
发明内容

[0018] 本发明提供了一种红色磷光体,其包含:式(1)表示的无机化合物



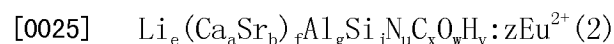
[0020] 其中, M(I) 是至少一种单价阳离子; M(II) 是至少一种二价阳离子; M(III) 是至少一种三价阳离子; H 是单价卤素阴离子; A 是至少一种发光激活体; $0 < e \leq 0.5; 0.5 \leq f \leq 1; 0.5 \leq g \leq 1; 1 \leq j \leq 1.5; 0 < u < 3; 0 < x \leq 2; 0 < w \leq 0.75; 0 < v < 1; 0 < (x+w) < 3; x \neq w$ 并且 $0 < z \leq 0.5$ 。

[0021] 本发明提供了一种红色磷光体,其包含:式(2)表示的无机化合物



[0023] 其中, A 是至少一种发光激活体; $0 < e \leq 0.5; 0 \leq a \leq 1; 0 \leq b \leq 1; (a+b) \leq 1; 0.5 \leq f \leq 1; 0.5 \leq g \leq 1; 1 \leq j \leq 1.5; 0 < u < 3; 0 < x \leq 2; 0 < w \leq 0.75; 0 < (x+w) < 3; x \neq w; 0 < v \leq 1$ 并且 $0 < z \leq 0.5$ 。

[0024] 本发明提供了一种红色磷光体,其包含:式(2)表示的无机化合物



[0026] 其中, $0 < e \leq 0.5; 0 \leq a \leq 1; 0 \leq b \leq 1; (a+b) \leq 1; (1-e) \leq f \leq 1; (1-e) \leq g \leq 1; 1 \leq j \leq (1+e); u = \{3 - (4x/3) - z\}; 0 < x \leq 2; 0.9 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w < 1.1 * \{(3z/2) - (v/2)\}; 0 < (x+w) < 3; x \neq w; 0 < v \leq 1$ 并且 $0 < z \leq 0.5$ 。

选地,其中 M(III) 是 Al);其中 A 是至少一种发光激活体(优选地,其中 A 是至少一种选自下组金属离子的发光激活体:Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mn、Bi 和 Sb;更优选地,其中 A 是至少一种选自下组金属离子的发光激活体:Eu²⁺、Ce³⁺、Tb³⁺、Yb²⁺ 和 Mn²⁺;最优选地,其中 A 包含 Eu²⁺);其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地,其中 $0 < e \leq 0.1$;更优选 $0 < e \leq 0.075$;最优选 $0 < e \leq 0.05$);其中 $0.5 \leq f \leq 1$ (优选地,其中 $0.5 \leq f \leq 0.98$;更优选 $0.75 \leq f \leq 0.95$;最优选 $0.75 < f \leq 0.9$);其中 $0.5 \leq g \leq 1$ (优选地,其中 $0.5 < g \leq 0.98$;更优选 $0.75 \leq g \leq 0.95$;最优选 $0.8 \leq g \leq 0.91$);其中 $1 \leq j \leq 1.5$ (优选地,其中 $1 \leq j \leq 1.2$;更优选 $j=1$);其中 $0 < u < 3$ (优选地,其中 $1 \leq u < 3$;更优选,其中 $1 \leq u \leq 2.8$;最优选,其中 $1.5 \leq u \leq 2.5$);其中 $0 < x \leq 2$ (优选地,其中 $0.05 < x \leq 1.75$;更优选,其中 $0.1 \leq x \leq 1.5$;最优选,其中 $0.2 \leq x \leq 0.7$);其中 $0 < w \leq 0.75$ (优选地,其中 $0 < w \leq 0.3$;更优选,其中 $0.001 \leq w \leq 0.075$;最优选,其中 $0.001 < w \leq 0.05$);其中 $0 < (x+w) < 3$;其中 $x \neq w$;其中 $0 < v \leq 1$ (优选地,其中 $0 < v \leq 0.5$;更优选 $0 < v \leq 0.1$;最优选 $0 < v \leq 0.05$);并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地,其中 $0 < z \leq 0.2$;更优选,其中 $0.001 < z \leq 0.05$;最优选,其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

[0049] 优选地,在式(1)表示的无机化合物中,相对于以摩尔计的 M(II) 和 M(I) 含量的总和, A 掺杂在基质晶格中的量等于 0.0001-50% (更优选为 0.001-20%;更优选为 0.1-5%;最优选为 0.1-1%)。不希望受到理论的限制,发明人认为,式(1)表示的无机化合物以正交 Cmc21 晶系结晶。而且,发光激活体 A 可位于基质晶格中取代(例如代替 M(II) 阳离子或 M(II) 阳离子)和间隙位点中的至少一个。

[0050] 本发明的红色磷光体优选在受到较高辐射能激发时具有 400-800 纳米波长范围内的光发射。更优选本发明的红色磷光体在受到 200-550 纳米波长的光能激发时具有 550-750 纳米波长范围内的发射带。优选该红色磷光体在受到来自这样一种光源激发时具有峰发射波长 $P\lambda_{\text{磷光体}}$ 为 600-660 纳米(更优选为 620-650 纳米;更优选为 625-650 纳米;最优选为 625-640 纳米)的发射光谱,所述光源具有峰源波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米(优选为 200-550 纳米;更优选为 350-490 纳米;最优选其中 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 453 纳米)的发射光谱。

[0051] 优选地,由式(1)表示的无机化合物用式(2)表示

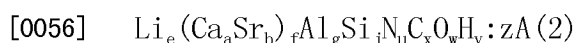
[0052] $\text{Li}_e(\text{Ca}_a\text{Sr}_b)_f\text{Al}_g\text{Si}_j\text{N}_u\text{C}_x\text{O}_w\text{H}_v:z\text{A}$ (2)

[0053] 其中, A 是至少一种发光激活体(优选地,其中 A 是至少一种选自下组金属离子的发光激活体:Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mn、Bi 和 Sb;更优选地,其中 A 是至少一种选自下组金属离子的发光激活体:Eu²⁺、Ce³⁺、Tb³⁺、Yb²⁺ 和 Mn²⁺;最优选地,其中 A 是 Eu²⁺);其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地,其中 $0 < e \leq 0.1$;更优选 $0 < e \leq 0.075$;最优选 $0 < e \leq 0.05$);其中 $0 \leq a \leq 1$ (优选地,其中 $0.01 \leq a \leq 0.5$;更优选地,其中 $0.1 \leq a \leq 0.3$);其中 $0 \leq b \leq 1$ (优选地,其中 $0.5 \leq b \leq 0.99$;更优选地,其中 $0.7 \leq b \leq 0.9$);其中 $(a+b) \leq 1$; $0.5 \leq f \leq 1$ (优选地,其中 $0.5 \leq f \leq 0.98$;更优选 $0.75 \leq f \leq 0.95$;最优选 $0.75 < f \leq 0.9$);其中 $0.5 \leq g \leq 1$ (优选地,其中 $0.5 < g \leq 0.98$;更优选 $0.75 \leq g \leq 0.95$;最优选 $0.8 \leq g \leq 0.91$);其中 $1 \leq j \leq 1.5$ (优选地,其中 $1 \leq j \leq 1.2$;更优选 $j=1$);其中 $0 < u < 3$ (优选地,其中 $1 \leq u < 3$;更优选地,其中 $1 \leq u \leq 2.8$;最优选地,其中 $1.5 \leq u \leq 2.5$);其中 $0 < x \leq 2$ (优选地,其中 $0.05 < x \leq 1.75$;更优选地,其中 $0.1 \leq x \leq 1.5$;最优选地,其中 $0.2 \leq x \leq 0.7$);其中 $0 < w \leq 0.75$ (优选地,其

中 $0 < w \leq 0.3$; 更优选地, 其中 $0.001 \leq w \leq 0.075$; 最优选地, 其中 $0.001 < w \leq 0.05$; 其中 $0 < (x+w) < 3$; 其中 $x \neq w$; 其中 $0 < v \leq 1$ (优选地, 其中 $0 < v \leq 0.5$; 更优选 $0 < v \leq 0.1$; 最优选 $0 < v \leq 0.05$); 并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < z \leq 0.2$; 更优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.05$; 最优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

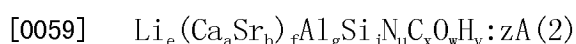
[0054] 优选地, 在式 (2) 表示的无机化合物中, 相对于以摩尔计的 Ca、Sr 和 Li 含量, A 掺杂在基质晶格中的量等于 0.0001-50% (更优选为 0.001-20%; 更优选为 0.1-5%; 最优选为 0.1-1%)。不希望受到理论的限制, 发明人认为, 式 (1) 表示的无机化合物以正交 Cmc21 晶系结晶。而且, 发光激活体 A 可位于基质晶格中取代 (例如代替 Ca、Sr 和 Li 阳离子) 和间隙位点中的至少一个。

[0055] 优选地, 由式 (1) 表示的无机化合物用式 (2) 表示



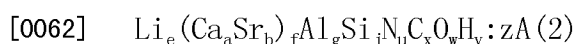
[0057] 其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < e \leq 0.1$; 更优选 $0 < e \leq 0.075$; 最优选 $0 < e \leq 0.05$); 其中 $0 \leq a \leq 1$ (优选地, 其中 $0.01 \leq a \leq 0.5$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq a \leq 0.3$); 其中 $0 \leq b \leq 1$ (优选地, 其中 $0.5 \leq b \leq 0.99$; 更优选地, 其中 $0.7 \leq b \leq 0.9$); 其中 $(a+b) \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq f \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq g \leq 1$; 其中 $1 \leq j \leq (1+e)$; 其中 $u = \{3 - (4x/3) - z\}$; 其中 $0 < x \leq 2$ (优选地, 其中 $0.05 < x \leq 1.75$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq x \leq 1.5$; 最优选地, 其中 $0.2 \leq x \leq 0.7$); 其中 $0.9 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.1 * \{(3z/2) - (v/2)\}$ (优选地, 其中 $0.95 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.05 * \{(3z/2) - (v/2)\}$; 更优选地, 其中 $0.99 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.01 * \{(3z/2) - (v/2)\}$; 最优选地, 其中 $w = \{(3z/2) - (v/2)\}$); 其中 $0 < w \leq 0.75$ (优选地, 其中 $0 < w \leq 0.3$; 更优选地, 其中 $0.001 \leq w \leq 0.075$; 最优选地, 其中 $0.001 < w \leq 0.05$); 其中 $0 < (x+w) < 3$; 其中 $x \neq w$; 其中 $0 < v \leq 1$ (优选地, 其中 $0 < v \leq 0.5$; 更优选 $0 < v \leq 0.1$; 最优选 $0 < v \leq 0.05$); 并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < z \leq 0.2$; 更优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.05$; 最优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

[0058] 优选地, 由式 (1) 表示的无机化合物用式 (2) 表示



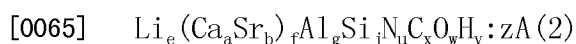
[0060] 其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < e \leq 0.1$; 更优选 $0 < e \leq 0.075$; 最优选 $0 < e \leq 0.05$); 其中 $0 \leq a \leq 1$ (优选地, 其中 $0.01 \leq a \leq 0.5$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq a \leq 0.3$); 其中 $0 \leq b \leq 1$ (优选地, 其中 $0.5 \leq b \leq 0.99$; 更优选地, 其中 $0.7 \leq b \leq 0.9$); 其中 $(a+b) \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq f \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq g \leq 1$; 其中 $1 \leq j \leq (1+e)$; 其中 $u = \{3 - (4x/3) - z - (v/3)\}$; 其中 $0 < x \leq 2$ (优选地, 其中 $0.05 < x \leq 1.75$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq x \leq 1.5$; 最优选地, 其中 $0.2 \leq x \leq 0.7$); 其中 $\{0.9 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.1 * (3z/2)\}$ (优选地, 其中 $\{0.95 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.05 * (3z/2)\}$; 更优选地, 其中 $\{0.99 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.01 * (3z/2)\}$; 最优选地, 其中 $w = (3z/2)$); 其中 $0 < (x+w) < 3$; 其中 $x \neq w$; 其中 $0 < v \leq 1$ (优选地, 其中 $0 < v \leq 0.5$; 更优选 $0 < v \leq 0.1$; 最优选 $0 < v \leq 0.05$); 并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < z \leq 0.2$; 更优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.05$; 最优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

[0061] 优选地, 由式 (1) 表示的无机化合物用式 (2) 表示



[0063] 其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < e \leq 0.1$; 更优选 $0 < e \leq 0.075$; 最优选 $0 < e \leq 0.05$); 其中 $0 \leq a \leq 1$ (优选地, 其中 $0.01 \leq a \leq 0.5$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq a \leq 0.3$); 其中 $0 \leq b \leq 1$ (优选地, 其中 $0.5 \leq b \leq 0.99$; 更优选地, 其中 $0.7 \leq b \leq 0.9$); 其中 $(a+b) \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq f \leq 1$; 其中 $(1-e) \leq g \leq 1$; 其中 $1 \leq j \leq (1+e)$; 其中 $u = \{3 - (4x/3) - z\}$; 其中 $0.9 * \{2 - (v/4)\} \leq x \leq 1.1 * \{2 - (v/4)\}$ (优选地, 其中 $0.95 * \{2 - (v/4)\} \leq x \leq 1.05 * \{2 - (v/4)\}$; 更优选地, 其中 $0.99 * \{2 - (v/4)\} \leq x \leq 1.01 * \{2 - (v/4)\}$; 最优选地, 其中 $x = \{2 - (v/4)\}$); 其中 $\{0.9 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.1 * (3z/2)\}$ (优选地, 其中 $\{0.95 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.05 * (3z/2)\}$; 更优选地, 其中 $\{0.99 * (3z/2)\} \leq w \leq \{1.01 * (3z/2)\}$; 最优选地, 其中 $w = (3z/2)$); 其中 $0 < (x+w) < 3$; 其中 $x \neq w$; 其中 $0 < v \leq 1$ (优选地, 其中 $0 < v \leq 0.5$; 更优选 $0 < v \leq 0.1$; 最优选 $0 < v \leq 0.05$); 并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < z \leq 0.2$; 更优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.05$; 最优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

[0064] 优选地, 由式 (1) 表示的无机化合物用式 (2) 表示



[0066] 其中 $0 < e \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < e \leq 0.1$; 更优选 $0 < e \leq 0.075$; 最优选 $0 < e \leq 0.05$); 其中 $0 \leq a \leq 1$ (优选地, 其中 $0.01 \leq a \leq 0.5$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq a \leq 0.3$); 其中 $0 \leq b \leq 1$ (优选地, 其中 $0.5 \leq b \leq 0.99$; 更优选地, 其中 $0.7 \leq b \leq 0.9$); 其中 $(a+b) \leq 1$; 其中 $\{1 - (2e)\} \leq f \leq 1$; 其中 $g=1$; 其中 $j=1$; 其中 $u = \{3 - (4x/3) - z\}$; 其中 $0 < x \leq 2$ (优选地, 其中 $0.05 < x \leq 1.75$; 更优选地, 其中 $0.1 \leq x \leq 1.5$; 最优选地, 其中 $0.2 \leq x \leq 0.7$); 其中 $0.9 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.1 * \{(3z/2) - (v/2)\}$ (优选地, 其中 $0.95 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.05 * \{(3z/2) - (v/2)\}$; 更优选地, 其中 $0.99 * \{(3z/2) - (v/2)\} \leq w \leq 1.01 * \{(3z/2) - (v/2)\}$; 最优选地, 其中 $w = \{(3z/2) - (v/2)\}$); 其中 $0 < (x+w) < 3$; 其中 $x \neq w$; 其中 $0 < v \leq 1$ (优选地, 其中 $0 < v \leq 0.5$; 更优选 $0 < v \leq 0.1$; 最优选 $0 < v \leq 0.05$); 并且其中 $0 < z \leq 0.5$ (优选地, 其中 $0 < z \leq 0.2$; 更优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.05$; 最优选地, 其中 $0.001 < z \leq 0.01$)。

[0067] 本发明的红色磷光体可包含杂质。优选地, 本发明的红色磷光体包含: 大于或等于 80 重量% (更优选 80-100 重量%; 更优选 90-100 重量%; 更优选 95-100 重量%; 最优选 99-100 重量%) 的式 (1) 表示的无机化合物。更优选地, 本发明的红色磷光体包含: 大于或等于 80 重量% (更优选 80-100 重量%; 更优选 90-100 重量%; 更优选 95-100 重量%; 最优选 99-100 重量%) 的式 (1) 表示的无机化合物; 其中式 (1) 表示的无机化合物用式 (2) 表示。

[0068] 优选地, 本发明的红色磷光体包含: 式 (1) 表示的无机化合物 (优选为式 (2) 表示), 其中该化合物具有式 (1) 规定的原子比 (优选具有式 (2) 规定的原子比), 该比值可以符合化学计量比或者不符合化学计量比例。式 (1) 表示的无机化合物 (优选为式 (2) 表示的化合物) 可以以至少两种不同的晶相形式存在。优选地, 式 (1) 表示的无机化合物 (优选为式 (2) 表示的无机化合物) 以一种基本上纯的晶相 (更优选 $\geq 98\%$ 的特定晶相; 最优选 $\geq 99\%$ 的特定晶相) 形式存在。

[0069] 优选地, 本发明的红色磷光体在 25-150°C 的温度下能保持 $\geq 70\%$ (更优选 $\geq 85\%$; 最优选 $\geq 90\%$) 的其相对发射强度。更优选的, 本发明的红色磷光体在 25-200°C 的温度下

能保持 $\geq 70\%$ (更优选 $\geq 85\%$;最优选 $\geq 90\%$)的其相对发射强度。最优选的,本发明的红色磷光体在 25-250℃ 的温度下能保持 $\geq 70\%$ (更优选 $\geq 85\%$;最优选 $\geq 90\%$)的其相对发射强度。

[0070] 优选地,本发明的红色磷光体的中值粒径为 2-50 微米(更优选 4-30 微米;最优选 5-20 微米)。

[0071] 本发明的红色磷光体任选地还包含施加到所述无机化合物表面的表面处理剂。优选地,所述表面处理剂能提供增强的稳定性和增强的可加工性中的至少一项。所述表面处理剂能通过使式 (1) (优选式 (2)) 表示的无机化合物具有例如改善的耐湿性,从而为该无机化合物提供增强的稳定性。所述表面处理剂能通过增强式 (1) (优选式 (2)) 表示的无机化合物在给定液体载体中的可分散性,从而为该无机化合物提供增强的可加工性。表面处理剂包括例如:聚合物(如丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚酰胺、聚乙烯和聚有机硅氧烷);金属氧化物(如氧化镁、氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化锡、氧化锗、氧化铌、氧化钽、氧化钒、氧化硼、氧化铈、氧化锌、氧化钇、氧化铍);金属氮化物(如氮化硅、氮化铝);正磷酸盐(如磷酸钙、磷酸钡、磷酸锶);多磷酸盐;碱金属磷酸盐和碱土金属磷酸盐与钙盐的组合(如磷酸钠与硝酸钙);以及玻璃材料(如硼硅酸盐、磷硅酸盐、碱金属硅酸盐)。

[0072] 任选地,将本发明的红色磷光体分散在液体载体中,以形成本发明的磷光体组合物。优选地,本发明的磷光体组合物包含式 (1) 表示的无机化合物和液体载体,其中所述无机化合物分散在所述液体载体中。更优选地,本发明的磷光体组合物包含式 (2) 表示的无机化合物和液体载体,其中所述无机化合物分散在所述液体载体中。优选地,用液体载体配制本发明的磷光体组合物,以促进以下至少一项:式 (1) (优选式 (2)) 表示的无机化合物的储存,和照明设备(优选 pcLED 器件)的制造。选择的液体载体可以是一种短效物质(例如在加工过程中会蒸发)。选择的液体载体可以是一种变化性物质(例如将由可流动液体反应形成不可流动的材料)。

[0073] 适合于用作液体载体的短效物质包括例如:非极性溶剂(如戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、苯、甲苯、1,4-二噁烷、氯仿、乙醚)和极性非质子溶剂(如二氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、丙酮、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜、碳酸丙二酯)。

[0074] 适合于用作液体载体的变化性液体载体包括例如:在接触热能和光能中的至少一种时会发生固化的热塑性树脂和热固性树脂。例如变化性液体介质包括:丙烯酸类树脂(如(烷基)丙烯酸酯,例如聚(甲基)丙烯酸甲酯)、苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚碳酸酯、聚酯、苯氧基树脂、丁缩醛树脂、聚乙烯醇、纤维素树脂(如乙基纤维素、乙酸纤维素、和乙酸丁酸纤维素)、环氧树脂、酚树脂和硅酮树脂(如聚有机硅氧烷)。

[0075] 本发明的磷光体组合物任选地还包含添加剂。优选的添加剂包括分散剂。优选地,所述分散剂能促进磷光体组合物的形成和稳定化。优选的分散剂包括例如:氧化钛、氧化铝、钛酸钡和氧化硅。

[0076] 本发明的磷光体组合物优选通过使用经过选择以提供磷光体组合物中所含元素的源材料的组合来制备。一些优选的原材料源如表 1 中所示。这些原材料组分中的一些组分优选以单一原材料化合物的形式一起提供。例如,优选以单一氮化硅提供 Si 组分和 N 组分。

[0077] 源材料的组合任选地包含助熔剂(flux)。若使用助熔剂的话,对所用的助熔剂

没有特别的限制。优选的助熔剂包括含卤化物材料,例如 LiCl、LiF、NaCl、NaF、KCl、KF、CsCl、CsF、CaCl₂、CaF₂、BaCl₂、BaF₂、SrCl₂、SrF₂、AlCl₃、AlF₃、NH₄Cl、B₂O₃、H₃BO₃、NH₄F、Na₂B₄O₇、Na₃AlF₆、Li₂O、Na₂O 和 Li₃N。

[0078] 表 1

[0079]

元素	原材料来源
M(I) (例如 Li, Na, K)	M(I)氮化物, M(I)金属, M(I)硅化物, M(I)合金, M(I)碳化物, M(I)叠氮化物, M(I)氧化物, M(I)碳酸盐
M(II) (例如 Ca, Sr, Ba, Mg)	M(II)氮化物, M(II)金属, M(II)硅化物, M(II)合金, M(II)碳化物, M(II)叠氮化物, M(II)氧化物, M(II)碳酸盐
M(III) (例如 Al)	M(III)氮化物, M(III)氧氮化物, M(III)氧化物, M(III)碳化物, M(III)碳(正)氮化物 (carbonitride), M(III)金属, M(III)卤化物
硅(Si)	氮化硅, 氧氮化硅, Si, 碳化硅, 硅化物, 氮化硅(silicon amide), 碳二亚胺化硅, 氧化硅
氮(N)	氮化物, 氮气, 氨气, 氮化物, 叠氮化物, 含氮有机前体
碳(C)	碳化物, 碳(负)氮化碳, 碳化硅, 有机化合物, Si(NCN) ₂ , C ₂ N ₂ H ₄ , C ₂ N ₂ (NH), C ₃ N ₃ (NH ₂) ₃ , CN _x
A	A 氮化物 (例如 EuN, CeN), A 氧化物 (例如 Eu ₂ O ₃ , CeO ₂), A 金属 (例如 Eu, Ce), A 卤化化合物(例如 EuF ₃ 和 CeF ₃)

[0080] 优选通过干法、湿法或干 / 湿法的组合将选择的源材料的组合进行混合。

[0081] 在一种优选的干混合法中,优选对选择的源材料的组合进行研磨和掺混。例如,使用研钵和研杵对选择的源材料的组合进行手动研磨和掺混。可以先(使用例如带式掺混机、V 型掺混机或高速混合机)将所选源材料的组合进行混合,再(使用例如锤磨机、辊式研磨机、球磨机或喷射研磨机)对其进行分别干法研磨或一起干法研磨。

[0082] 在一种优选的湿混合法中,优选将所选源材料的组合加到液体(如丙酮或乙醇)中,然后使用湿法研磨机进行粉碎和混合。然后通过例如干燥或喷雾干燥从液体中将经湿法研磨的源材料提取出来。

[0083] 在一种优选的干 / 湿法中,优选使用研钵和研杵对所选源材料的组合进行手动研磨和掺混。可以首先(使用例如锤磨机、辊式研磨机、球磨机或喷射研磨机)对所选源材料的组合分别进行干法研磨或将其一起进行干法研磨。然后将经研磨的源材料与液体(如丙酮或乙醇)混合以促进混合。然后从液体中提取经混合的源材料,以便通过例如干燥或喷雾干燥进行进一步处理。

[0084] 然后对源材料的混合物进行烧制。通常将源材料的混合物置于耐热性容器中,所述耐热性容器优选由在加工条件下其反应性小于源材料混合物的材料制成。源材料混合物在烧制过程中接触的温度优选为 1600–2000℃。在烧制过程中优选将源材料混合物保持在等于或大于大气压的压力下。

[0085] 在整个烧制过程中,优选将源材料混合物保持在高纯度气氛中。对于烧制过程中存在的气氛没有具体的限制;但是,优选还原性气氛。烧制过程中存在的气氛优选选自下组:氮气、氩气、一氧化碳、氢气及其混合物。烧制过程中存在的气氛最优选是氮气与氢气的高纯度的混合物。

[0086] 烧制时间可根据烧制温度和烧制压力而变化。优选烧制时间为 10 分钟至 24 小时

(更优选为 4-16 小时 ; 最优选为 8-12 小时)。

[0087] 任选地, 可对经烧制的材料进行研磨、筛分和再烧制。这种研磨、筛分和再烧制过程可任选重复多次。

[0088] 烧制之后, 根据需要, 优选地对经烧制的材料进行研磨、筛分、洗涤和干燥。优选使用酸洗涤经烧制的材料, 然后用去离子水洗涤。优选对经烧制的材料进行研磨、筛分以除去不利的细粒和聚集体, 然后分散在水性酸溶液 (优选是酸浓度为 0.5-4 摩尔 / 升的稀酸) 中。所用水性酸溶液优选选自下组 : 盐酸、氢氟酸、硫酸和硝酸。最优选所用水性酸溶液为盐酸。然后, 优选使用去离子水对该材料进行进一步洗涤。用酸洗涤能优选地从磷光体组合物中除去没有结合到式 (1) 表示的无机化合物晶体结构中的原材料组分、不需要的副产物和助熔剂组分 (如卤化物和碱土金属)。然后优选对经洗涤的材料进行干燥。然后优选对经干燥的材料进行筛分以除去任何细粒和尺寸过大的材料。

[0089] 可任选地对经干燥的材料进行进一步处理, 以提供具有表面处理剂的本发明的磷光体组合物。

[0090] 可任选地将经干燥的材料分散到液体载体中, 以形成本发明的磷光体组合物。

[0091] 本发明的用于发射白光的照明设备包括 : 至少一个光源, 其中所述光源产生具有源发光光谱的光 ; 和第一源发光光谱改性剂, 其中所述第一源发光光谱改性剂是本发明的红色磷光体 ; 并且所述红色磷光体与所述光源辐射相连。本发明的照明设备可包括多个光源。

[0092] 本发明的照明设备中使用的光源优选包括发射光的峰值波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米 (优选为 200-550 纳米 ; 更优选为 350-490 纳米) 的光源。本发明的照明设备中使用的光源优选是半导体光源。本发明的照明设备中使用的光源更优选是选自下组的半导体光源 : 基于 GaN 的光源 ; 基于 InGaN 的光源 (例如, $\text{In}_i\text{Al}_j\text{Ga}_k\text{N}$, 其中 $0 \leq i \leq 1, 0 \leq j \leq 1, 0 \leq k \leq 1$, 且 $i + j + k = 1$); 基于 BN 的光源 ; 基于 SiC 的光源 ; 基于 ZnSe 的光源 ; 基于 $\text{B}_i\text{Al}_j\text{Ga}_k\text{N}$ 的光源, 其中 $0 \leq i \leq 1, 0 \leq j \leq 1, 0 \leq k \leq 1$, 且 $i + j + k = 1$; 以及基于 $\text{B}_i\text{In}_j\text{Al}_k\text{Ga}_m\text{N}$ 的光源, 其中 $0 \leq i \leq 1, 0 \leq j \leq 1, 0 \leq k \leq 1, 0 \leq m \leq 1$, 且 $i + j + k + m = 1$ 。本发明的照明设备中使用的光源最优选选自基于 GaN 的光源和基于 InGaN 的光源 ; 其中所述光源的发射光的峰值波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米 (优选为 200-550 纳米 ; 更优选为 350-490 纳米 ; 最优选 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 453 纳米)。

[0093] 本发明的照明设备优选包括发光光谱的峰值波长 $P\lambda_{\text{源}}$ 为 200-600 纳米的光源 ; 其中所述红色磷光体在暴露于所述光源发出的光时具有峰值波长 $P\lambda_{\text{磷光体}}$ 为 600-660 纳米的发射光谱。

[0094] 本发明的照明设备任选地还包括第二源发光光谱改性剂, 其中所述第二源发光光谱改性剂包含至少一种额外的磷光体, 其中所述至少一种额外的磷光体与所述光源和所述第一源发光光谱改性剂中的至少一项辐射相连。优选地, 所述第二源发光光谱改性剂是至少一种选自下组的额外的磷光体 : 发红光的磷光体、发蓝光的磷光体、发黄光的磷光体、发绿光的磷光体及其组合。优选地, 所述第二源发光光谱改性剂是介于所述光源和所述第一发光光谱改性剂之间的至少一种额外的磷光体。

[0095] 优选地, 本发明的照明设备包括至少两种磷光体, 其中所述磷光体中的至少一种磷光体是本发明的红色磷光体。所述至少两种磷光体可互相混合在一种基质中。或者, 所

述至少两种磷光体可单独分散,从而使磷光体叠加成层,而非一起分散在单一基质中。可通过多种颜色转换方法的方式将层化的磷光体用于获得最终的发光颜色。

[0096] 现在将在以下实施例中详细描述本发明的一些实施方式。

[0097] 对比例 C1 和实施例 1-9

[0098] 式 (1) 的无机化合物的制备

[0099] 通过用表 2 中所示量的原料进行固态反应来制备比较例 C1 和实施例 1-9 的各实施例中式 (1) 表示的无机化合物。事先采用标准氮化技术由对应的金属来制备实施例中使用的金属氮化物。在各实施例中,以粉末形式提供表 2 所示的原料,对其进行称量,在手套箱中在干燥的氮气气氛中将其物理混合在一起并用研钵和研杵进行研磨,以形成均匀的粉末混合物。然后将粉末混合物装入烧制坩锅中,在高纯氮气 / 氢气气氛下置于高温炉中。然后将该粉末混合物在 1550-2000℃ 温度下加热 8-12 小时。从烧制坩锅中取出所得材料,使用研钵和研杵研磨,用 100-400 目筛进行筛分。然后在室温下用酸和去离子水对粉末进行洗涤,以提供产物无机化合物。

[0100] 表 2

实施 例 #	Ca ₃ N ₂ (g)	Sr ₂ N (g)	AlN (g)	Si ₃ N ₄ (g)	SiC (g)	Eu ₂ O ₃ (g)	Li ₂ CO ₃ (g)	CaF ₂ (g)
C1	8.396	10.338	7.109	8.964	--	0.222	0.337	0.178
1	8.479	10.378	7.179	7.328	1.479	0.224	0.341	0.180
2	8.563	10.418	7.250	5.660	2.986	0.226	0.344	0.182
3	8.649	10.712	7.323	3.957	4.525	0.228	0.347	0.184
4	8.343	10.753	7.160	7.309	1.475	0.223	0.340	0.359
5	1.170	10.338	5.675	5.774	1.165	0.256	0.268	0.284
6	1.175	10.378	5.679	5.115	1.754	0.257	0.269	0.285
7	1.179	10.418	5.701	4.450	2.348	0.258	0.270	0.286
8	1.222	10.712	5.847	5.336	1.144	0.201	--	0.278
9	1.227	10.753	5.869	4.687	1.722	0.202	--	0.279

[0102] 无机化合物性质

[0103] 各产物无机化合物在用光源激发时具有发射光谱 (即,峰值位于 453 毫米的发光二极管 (LED) 灯,使用海洋光学公司 (Ocean Optics) 的海洋光学 USB4000 光谱仪分析其发射)。对于各无机化合物从发射光谱测定的峰值波长 $P\lambda_{\text{磷光体}}$ 和发射峰的半峰全宽 FWHM 示于表 3 中。

[0104] 按照 CIE13.3-1995 中所述的方法,当受到来自 LED 光源的发射激发时,由 380-780 纳米波长范围的发射光谱计算各无机化合物在 CIE13.3-1995 规定的 XYZ 色体系中的色坐标 CIE_x 和 CIE_y 。对无机化合物测定的色坐标示于表 3 中。

[0105] 通过以下方法测定实施例中各产物无机化合物的内量子效率:将无机化合物的样品装填到小池中,将该小池安装在积分球中,然后将该无机化合物暴露于光源发射的光。具体来说,通过光管引导光源产生的光,通过窄带通滤光器过滤,以提供波长为 453 纳米的单色光,然后将该单色光导向无机化合物。使用海洋光学公司的海洋光学 USB4000 光谱仪测量以下光的光谱:积分球中的无机化合物在用光源发出的光激发时所发射的光以及该无机化合物所反射的光。通过装填到基于最大可能的功效为 683 流明 / 瓦的 LED 中来测定发光效率。通过积分发射光谱面积 / 激发光谱面积来测定发射百分比。这些值中的每一个都示于表 3 中。图 1-3 分别显示按照比较例 C1、实施例 3 和实施例 8 制备的无机化合物的发射

光谱。

[0106] 表 3

[0107]

实施 例 #	CIE x	CIE y	FWHM (纳米)	$P\lambda_{\text{磷光体}}$ (纳米)	lm/W (%)	QE (%)	发射 (%)
C1	0.666	0.333	90	654	85.5	96.2	107.5
1	0.662	0.337	92	652	95.8	101.7	109.3
2	0.665	0.335	92	652	87.2	93.4	98.1
3	0.664	0.336	93	651	82.0	87.0	91.8
4	0.663	0.337	91	653	87.3	99.2	108.0
5	0.648	0.352	96	637	112.5	83.7	91.5
6	0.648	0.352	96	637	104.8	77.5	84.3
7	0.648	0.351	99	639	85.1	66.0	71.9
8	0.645	0.355	94	634	126.1	87.7	92.9
9	0.643	0.354	96	635	107.3	77.0	82.0

[0108] 使用 PANalytical X'pert X 射线粉末衍射仪利用 Ni- 滤光的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射在 45 千伏 /40 毫安条件下通过 X 射线衍射 (2θ 扫描) 对根据实施例 1 制备的无机化合物进行分析。以 0.02 的步幅和 1 秒 / 步的计数时间从 $10-80^\circ$ 对样品进行扫描 (2θ 扫描)。实施例 1 的扫描结果见图 4。

[0109] 使用 JY 公司 (Jobin Yvon) 的 SPEX Fluorlog2 光谱仪观察每种产物无机化合物在用峰值为 467 纳米的氙灯激发时具有的反射光谱和其发射光谱。图 5 显示了比较例 C1 和实施例 1-3 所观察到的反射光谱。图 6 显示实施例 5 和 8 所观察到的反射光谱。

[0110] 使用海洋光学 USB2000 和定制的加热器对根据比较例 C1 和实施例 1-3、5 和 8 制备的无机化合物的热猝灭性质进行了评价。图 7 显示了比较例 C1 和实施例 1-3 所观察到的热猝灭分析结果。图 8 显示了实施例 7 和 8 所观察到的热猝灭分析结果。

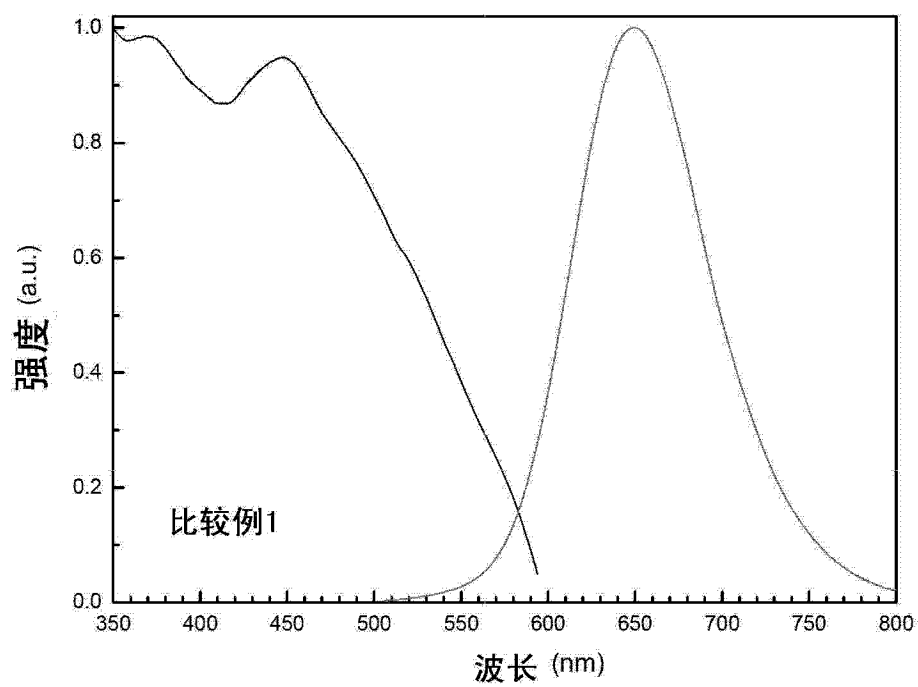


图 1

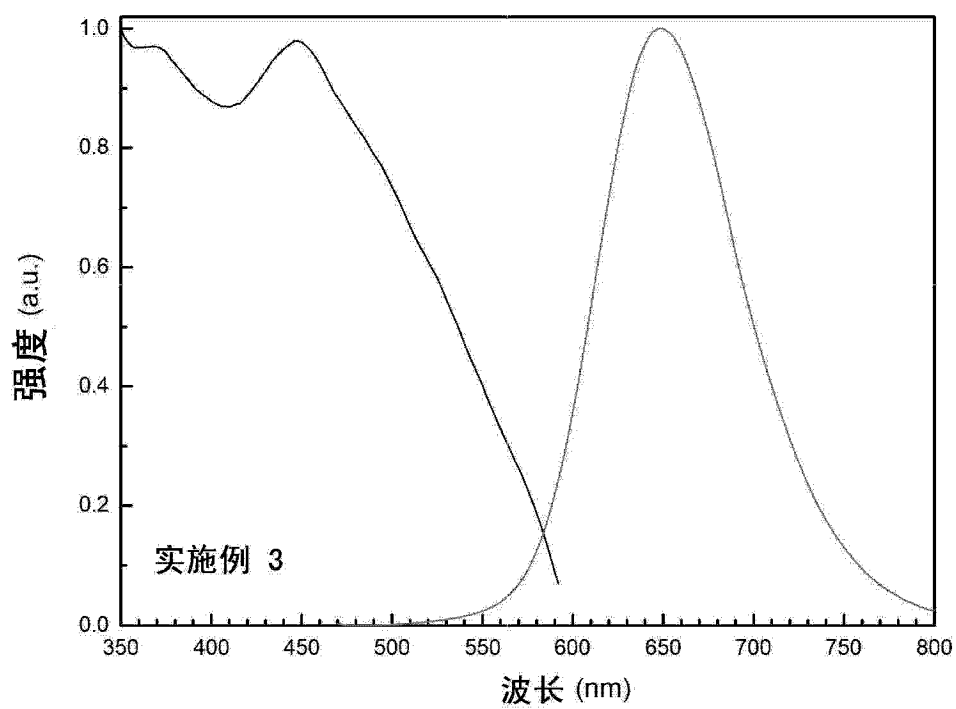


图 2

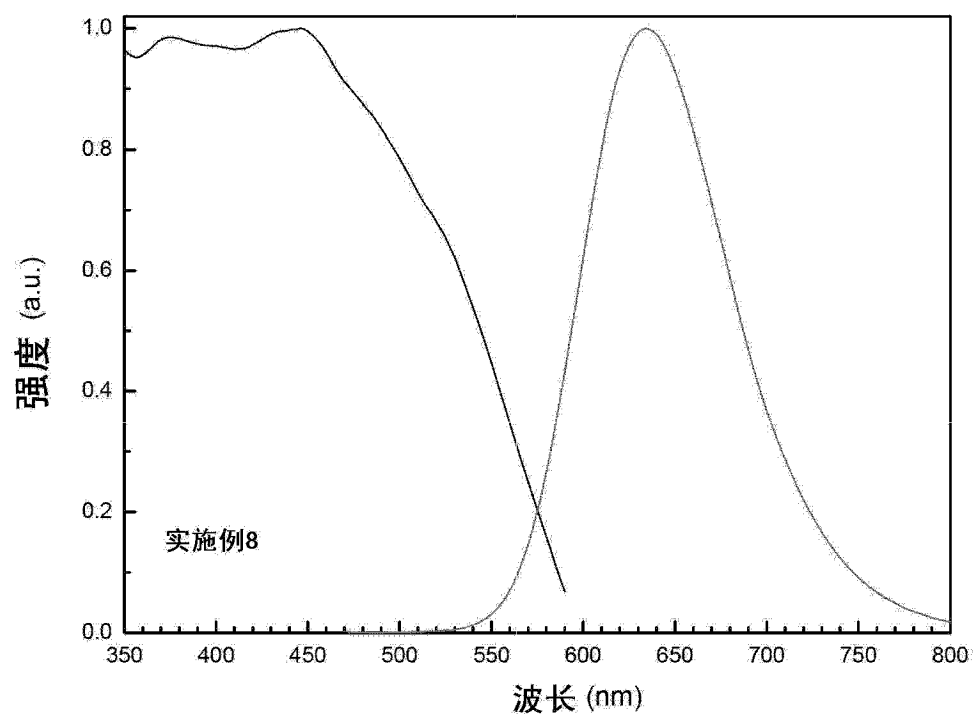


图 3

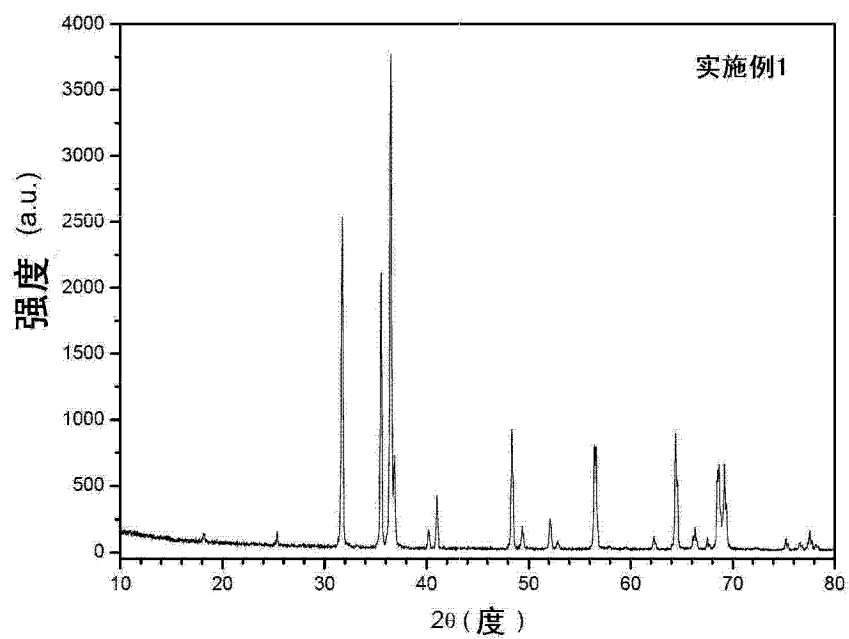


图 4

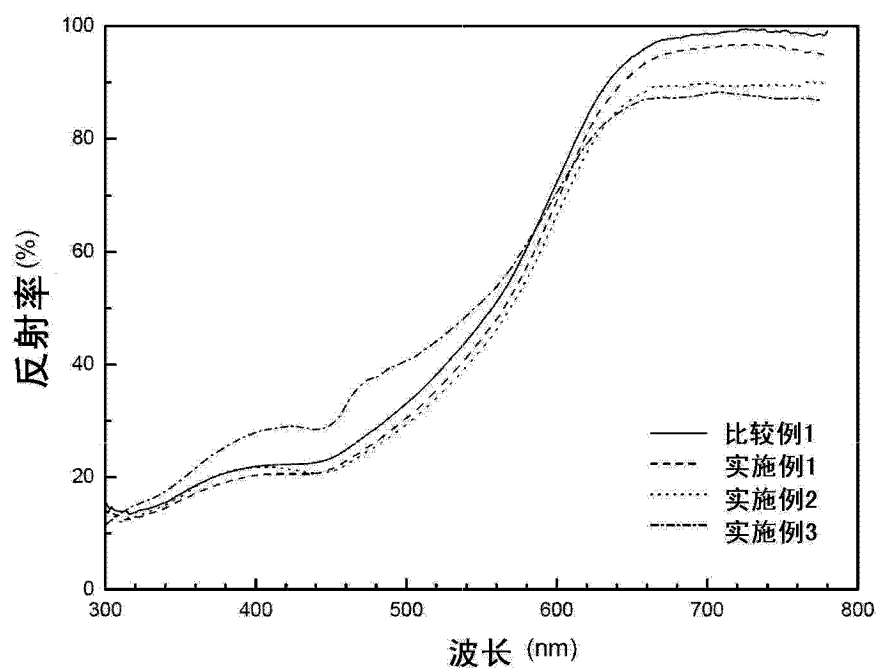


图 5

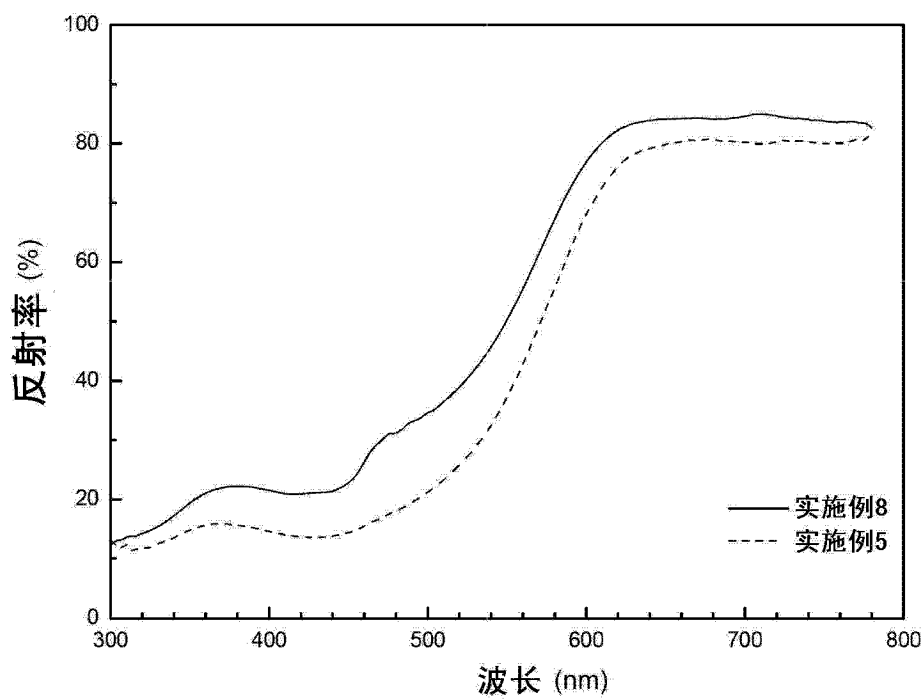


图 6

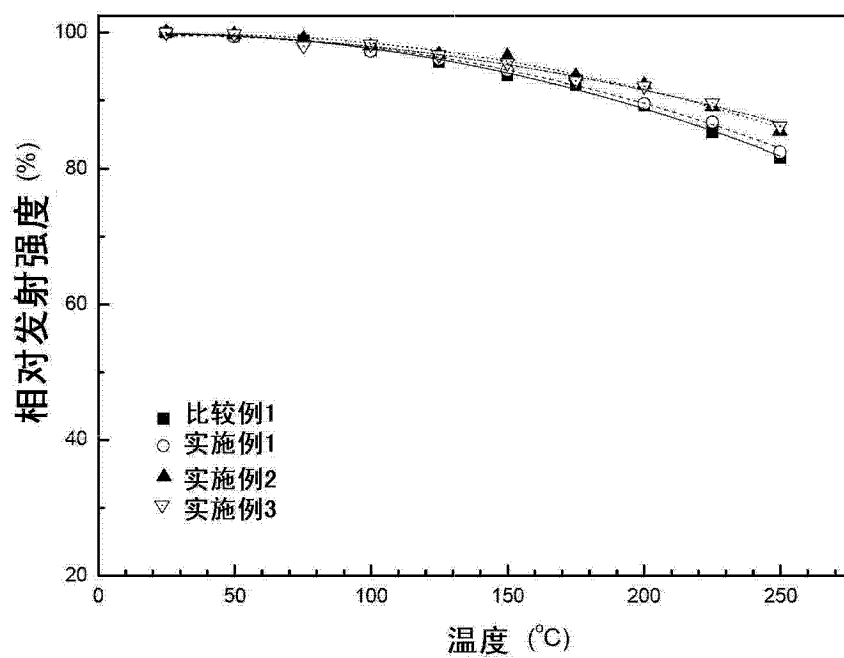


图 7

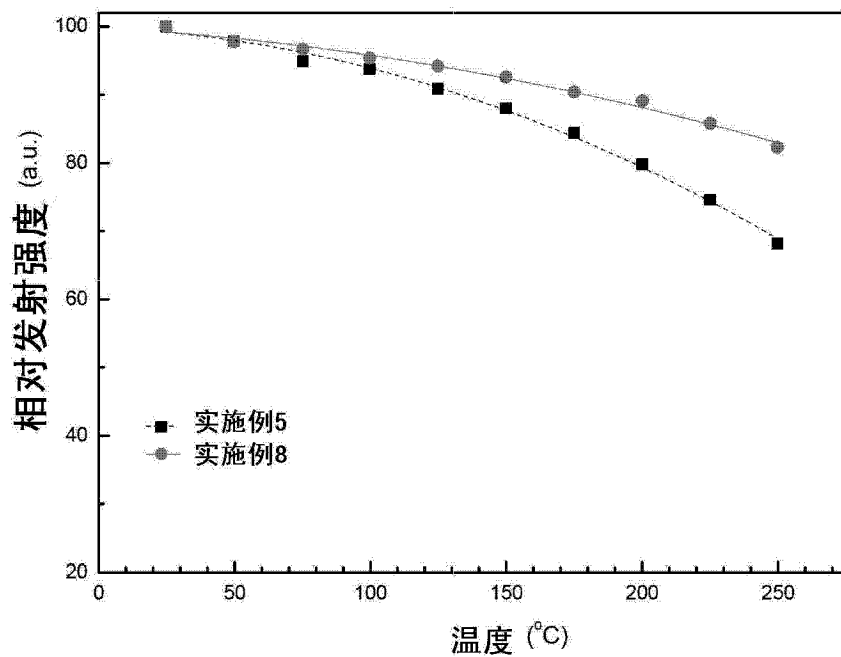


图 8