



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103314072 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201180058117. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 11. 28

C09K 11/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/77 (2006. 01)

10193251. 5 2010. 12. 01 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/055329 2011. 11. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02012/073177 EN 2012. 06. 07

(71) 申请人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬市

(72) 发明人 P·J·施米特 W·迈尔

B·S·施赖纳玛彻 J·迈耶

H·H·贝克特尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈文平

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

发射红光的发光材料

(57) 摘要

本发明涉及新型的发射红光的材料 ($\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z$)₂ $\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$, 其平均粒度分布 $d_{50} > 6\mu\text{m}$, 并且 $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.005 \leq z \leq 0.04$, $0 \leq a \leq 0.2$ 和 $0 \leq b \leq 0.2$ 。

1. 平均粒径分布 $d_{50} \geq 6$ 微米的 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$, 其中 $0.3 \leq x \leq 0.9, 0.01 \leq y \leq 0.1, 0.005 \leq z \leq 0.04, 0 \leq a \leq 0.2$ 和 $0 \leq b \leq 0.2$ 。
2. 权利要求 1 所述的材料, 其中 $0.02 \leq y \leq 0.04$ 。
3. 权利要求 1 或 2 所述的材料, 其中 $0.35 \leq x \leq 0.8$ 。
4. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的材料, 其中 $0 < b \leq 0.2$ 。
5. 钙在硅氮材料中的用途, 其用于增加平均粒径。
6. 根据权利要求 5 所述的用途, 其中所述材料具有 $\text{M}_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$ 的结构, 其中 M 为二价金属离子和 $0 \leq a \leq 2$ 且 $0 \leq b \leq 2$ 。
7. 根据权利要求 5 或 6 所述的用途, 用于根据权利要求 1 至 4 任一项的材料。
8. 一种发光结构, 尤其是 LED, 其包含权利要求 1 至 4 任一项的材料。
9. 一种系统, 其包含根据权利要求 1 至 4 任一项的材料和 / 或利用根据权利要求 5 至 7 的任一项用途和 / 或包含根据权利要求 8 的结构, 所述系统用于一个或多个下面的应用:
 - 办公照明系统、
 - 家用应用系统、
 - 商店照明系统、
 - 家庭照明系统、
 - 重点照明系统、
 - 局部照明系统、
 - 剧院照明系统、
 - 光纤应用系统、
 - 投影系统、
 - 自照亮显示系统、
 - 像素化显示系统、
 - 分段显示系统、
 - 警报信号系统、
 - 医疗照明应用系统、
 - 指示信号系统、和
 - 装饰照明系统、
 - 便携系统、
 - 汽车应用、
 - 温室照明系统。

发射红光的发光材料

发明领域

[0001] 本发明涉及用于发光器件的新型发光材料,尤其涉及用于 LED 的新型发光材料领域。

[0002] 发明背景

[0003] 包含硅酸盐,磷酸盐(例如,磷灰石)和铝酸盐作为基质材料,其中过渡金属或稀土金属作为激活材料添加到基质材料的磷光体是众所周知的。具体而言,由于蓝色 LED 近年来已经变得实用,所以正积极追求利用这种蓝色 LED 与这种磷光体材料结合开发白色光源。

[0004] 尤其是发射红光的发光材料已经成为兴趣的焦点,并且已经提出几种材料,例如美国专利 6680569 (B2),“Red Deficiency Compensation Phosphor for a Light Emitting Device”,或专利申请 W02005/052087 A1。

[0005] 然而,对于发射橙色至红色的发光材料仍然继续存在需求,这些发光材料可以用于广泛的应用中,尤其允许制造具有优化的发光效率和显色性的磷光体暖白色 pcLED。

[0006] 发明简述

[0007] 本发明的目的是提供一种材料,其可用于广泛的应用中,并且尤其允许制造具有优化的发光效率和显色性的磷光体暖白色 pcLED。

[0008] 这一目的通过根据本发明的权利要求 1 的材料来解决。因此,提供了平均粒径分布 $d_{50} \geq 6$ 微米的材料 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$, 其中

[0009] $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.04$ 、 $0 \leq a \leq 0.2$ 和 $0 \leq b \leq 0.2$ 。

[0010] 应当注意到,术语“ $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y\text{Eu}_z)_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$ ”- 尤其地和 / 或另外地指和 / 或包括基本上具有这种组成的任何材料。这也类推于本发明中提及的所有其他材料。

[0011] 术语“基本上”尤其指 $\geq 95\%$ 、优选 $\geq 97\%$ 和最优选 $\geq 99\%$ (重量%)。然而,在一些应用中,在本体组合物中也可以存在痕量添加剂。这些添加剂特别包括本领域已知作为熔剂的这些物质。合适的熔剂包括碱土金属氧化物或碱金属氧化物、硼酸盐、磷酸盐和卤化物,如氟化物、氯化铵、二氧化硅等以及其混合物。

[0012] 对于本发明内的广泛应用,这样的材料已显示出具有至少一个以下优点:

[0013] - 使用所述材料作为发光材料,可以制造出呈现出改进的照明特性,尤其是热稳定性的 LED。

[0014] - 所述材料与具有更小粒径的材料相比,其光稳定性大大地提高。

[0015] - 所述材料比可比较材料具有更高的发射。

[0016] 类似的材料是已知的,例如来自 US 7,671,529。然而,令人惊讶地发现,通过使用本发明中所描述的所述材料组合物,可以实现具有较大的平均粒径以及还有有利的材料特性(取决于实际应用)的材料。

[0017] 不受任何理论的约束,本发明人相信,尤其是所描述的钙含量导致了较大的粒子(这将在后面更详细地解释)。

[0018] 因此,本发明还涉及在硅氮(siliconitridic)材料中使用钙用于提高平均粒径。

[0019] 根据本发明的优选实施方式, $0.02 \leq y \leq 0.04$ 。已经表明,这样量的钙含量已经足以导致更大的粒径,另一方面,更大量的钙可能导致不希望的发射带的增宽并因此降低所述磷光体材料的发光效率。

[0020] 根据本发明的优选实施方式, $0.35 \leq x \leq 0.8$,即钡含量某种程度上为大约20%至60%(摩尔%)。已发现这对于许多应用是有利的,因为提高了所得到的材料发光性质。

[0021] 根据本发明的优选实施方式, $0 < b \leq 0.2$,即该材料包含氧。令人惊讶的是,已发现对于本发明内的许多应用,这大大提高了所述材料的光稳定性。不受任何理论的约束,据信少量的含有Si桥连N原子的 SiN_4 四面体被从 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 晶格中移除,并且产生的电荷由端O原子补偿。然而,已发现在大多数应用中,氧含量不应该过高,即b不应超过0.2。

[0022] 根据本发明的优选实施方式,小于10%的所述磷光体粒子表现出 ≤ 2 微米的平均直径。已发现这是有利的,因为对于大多数应用,通过这样做可以增强光稳定性。

[0023] 根据本发明的优选实施方式, $\geq 90\%$ 的所述磷光体粒子的最长和最短的粒子边缘长度的比值 ≤ 5 。已发现这是有利的,因为对于大多数应用,通过这样做工业适用性可以变得容易。

[0024] 如上所述,本发明涉及在硅氮材料中使用钙用于提高平均粒径。这尤其是对于 $\text{M}_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$ ($0 \leq a \leq 2$ 和 $0 < b \leq 2$) 类型的材料,其是本发明范围内的优选实施方式。

[0025] 应该注意的是,本发明的钙的用途不同与已知的熔剂材料的用途,其中一些已知也提高粒径。根据本发明,钙基本上是均匀分布在所述粉末中,而熔剂材料通常不是所述发光材料除杂质以外的部分。

[0026] 根据本发明的优选实施方式,所述材料具有 $\text{M}_2\text{Si}_{5-a-b}\text{Al}_a\text{N}_{8-a-4b}\text{O}_{a+4b}$ 的结构,其中M为二价金属离子并且 $0 \leq a \leq 2$ 且 $0 \leq b \leq 2$ 。

[0027] 根据本发明的进一步优选实施方式,所述材料具有根据本发明的结构。

[0028] 此外,本发明涉及发光结构,尤其是LED,其包含至少一种根据本发明的材料。

[0029] 此外,本发明涉及一种系统,其包含根据本发明的材料和/或根据如上所示的本发明的方法所制造的材料,所述系统用于一个或多个下面的应用:

[0030] - 办公照明系统、

[0031] - 家用应用系统、

[0032] - 商店照明系统、

[0033] - 家庭照明系统、

[0034] - 重点照明系统、

[0035] - 局部照明系统、

[0036] - 剧院照明系统、

[0037] - 光纤应用系统、

[0038] - 投影系统、

[0039] - 自照亮显示系统、

[0040] - 像素化显示系统、

[0041] - 分段显示系统、

- [0042] - 警报信号系统、
- [0043] - 医疗照明应用系统、
- [0044] - 指示信号系统、和
- [0045] - 装饰照明系统、
- [0046] - 便携系统、
- [0047] - 汽车应用、
- [0048] - 温室照明系统。

[0049] 上述组件,以及所要求保护的组件和在所描述的实施方式中根据本发明待使用的组件在其尺寸、形状、材料选择和技术概念方面不受到任何特殊的例外,使得可以没有限制地运用相关领域中已知的选择标准。

[0050] 附图简要说明

[0051] 本发明对象的其它细节、特征、特点和优点公开在所附的权利要求、附图和相应附图的下面描述以及实施例中,其以示范性方式在若干实施方式和实施例中示出根据本发明的材料。

[0052] 图 1 示出了根据本发明的实施例 I 的材料的扫描电子图像;

[0053] 图 2 示出了根据本发明的实施例 II 的材料的扫描电子图像;

[0054] 图 3 示出了根据比较例的材料的扫描电子图像;

[0055] 图 4 示出了分别含有本发明的材料和比较例材料的两个 pcLED 的发射功率相对于层厚度的图;

[0056] 图 5 示出了图 4 中的分别含有本发明的材料和比较例材料的两个 pcLED 的发射相对于波长的图;

[0057] 图 6 示出了图 5 中的两个 pcLED 的总发射功率作为 CIE x 色坐标的函数图。

[0058] 实验部分

[0059] 以下发明将连同所述附图一起通过下面的实施例进一步地被理解,所述实施例仅仅是用于说明目的,并且是非限制的。

[0060] 一般制备方法

[0061] 所有材料 - 无论是发明例或比较例 - 都按照以下指示 (和其类似的偏差) 制备:

[0062] 通过以 $\text{Ba}+\text{Sr}+\text{Ca}+\text{Eu}/\text{Si} = 0.417$ 的摩尔比混合 BaH_2 (通过 Ba 棒的水合作用制得,纯度 $> 99\%$)、 SrH_2 (通过 Sr 颗粒水合作用制得,纯度 $> 99\%$)、 CaH_2 (Aldrich)、 $\text{Eu}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ (通过 Eu_2O_3 与碳和氮化硅在 1400°C 下反应制得)、 Si_3N_4 (UBE SN E-10),并且在 H_2/N_2 气氛下,在 1620°C 下在钼坩埚中烧制两次并中间球磨,制得磷光体组合物 ($\text{Ba}_{0.485-0.5x}\text{Sr}_{0.485-0.5x}\text{Ca}_x\text{Eu}_{0.03} \text{Si}_{4.99}\text{O}_{0.04}\text{N}_{7.96}$),其具有变化的 x, $x = 0, 0.01$ 和 0.02 。在球磨后,筛分并用 2N 的 HCl、水和异丙醇洗涤所述粉末,并且最后干燥,得到粉末的磷光体。

[0063] 通过粒径分布 (给定体积分数的平均粒径,通过 Beckman Coulter LS 200 系列的激光衍射粒度分析仪的激光散射测得) 的变化可以观察到 Ca 加入对晶粒生长的显著影响,这可以从表 1 中看出:

[0064] 表 I

[0065]

样品组成	发明例/ 比较例	<10vol%	<50vol%	<90vol%
$(\text{Ba}_{0.485}\text{Sr}_{0.485}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_{4.99}\text{O}_{0.04}\text{N}_{7.96}$	比较例 I	2.18 μm	4.03 μm	6.04 μm
$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_{4.99}\text{O}_{0.04}\text{N}_{7.96}$	发明实施 例 I	2.64 μm	6.15 μm	13.37 μm
$(\text{Ba}_{0.475}\text{Sr}_{0.475}\text{Ca}_{0.02}\text{Eu}_{0.03})_2\text{Si}_{4.99}\text{O}_{0.04}\text{N}_{7.96}$	发明实施 例 II	5.04 μm	10.27 μm	16.55 μm

[0066]

[0067] 图 1-3 中分别示出了本发明的实施例 I、本发明的实施例 II 和比较例（无钙）的粉末的扫描电子显微镜图像。

[0068] 为了进一步说明本发明的材料的有利特性，研究了本发明的实施例 III（见下文）和比较例的光稳定性。

[0069] 结果发现，在 260℃ 的磷光体温度下用 10W/cm² 的蓝光辐照 1 小时后，对于本发明的实施例 III，发射强度仅降低 6%，而比较实施例 II（无钙）显示降低 31%，这可以从表 II 中看出：

[0070] 表 II

[0071]

样品组成	发明例/ 比较例	1h 后的相对发射强度, 10 W/cm ² 蓝光通量, T _{磷光体} = 260℃
$(\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.48}\text{Ca}_{0.02}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_{4.9}\text{O}_{0.04}\text{N}_{7.96}$	发明实施例 III	94%
$(\text{Ba}_{0.49}\text{Sr}_{0.49}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{0.1}\text{N}_{7.9}$	比较例 II	69%

[0072] 进一步研究了包含本发明的实施例 III 和比较例 II 的所述材料的 pcLED 的光学性质。图 4 示出了对于本发明的实施例 III（菱形）和比较例 II（三角形）两者的材料的 pcLED（蓝色 LED 上的红色磷光体层，444nm 处的峰值发射）总发射功率相对层厚度的图。对于这两个系列，所述功率随着层厚度而减小，然而，具有根据本发明的材料的 pcLED 总是具有更高的输出功率。

[0073] 图 5 示出了蓝色 LED（444nm 处的峰值发射）上红色磷光体层的两个发射光谱，其中层是根据本发明实施例 III（“A”，实线）以及具有相同蓝色发射的比较例 II（“B”，虚线）的材料制造的。使用根据本发明的所述材料的 pcLED 放出了大约 6% 的额外光。

[0074] 图 6 显示了对于图 5 所述的两个 pcLED 的总发射功率作为 CIE x 色坐标的函数图（“A”和“B”具有和图 5 中相同的含义）。所述 CIE- 色坐标作为 LED 发射光谱中红光对蓝光比值的量度。从图中可以清楚地看到，本发明的材料的效率优势随着光转化的提高而增加。

[0075] 在上面详细的实施方式中的元件和特性的具体组合仅是示例性的；还特别地设想到可以用本文中的和通过引用并入的专利 / 申请中的其他教导来交换和替代这些教导。如

本领域技术人员将认识到的那样,在不背离要求保护的本发明的精神和范围的情况下,本领域的普通技术人员可以想到本文所描述的内容的改变、修改和其他实施方式。因此,前面的描述仅作为示例方式,而不意为限制。在权利要求中,词语“包括”不排除其他元件或步骤,并且不定冠词“一”(“a”或“an”)并不排除多个。仅仅在相互不同的从属权利要求中陈述某些措施的事实并不指示不能有利地使用这些措施的组合。本发明的范围在下面的权利要求及其等效物中限定。此外,在说明书和权利要求中使用的引用号不限制要求保护的本发明的范围。

[0076] 方法

[0077] 平均直径可以通过下述基于光散射程序测量(参见 XU, R., Particle Characterization: Light Scattering Methods, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000))。将待测量的粉末悬浮在液体介质如软化水中,加入分散剂以稳定悬浮液。然后通过激光衍射法分析所述粒子悬浮液,基于适用的散射模型,通过测量作为散射角和光的波长和偏振的函数的散射光强度而得到关于粒子尺寸分布的信息。这样的方法在本质上是绝对的,不需要校准仪器。

[0078] 或者,可以直接用显微镜(光学显微镜、扫描电子显微镜)测量粒径并基于图像处理程序,可以计算出粒径分布。

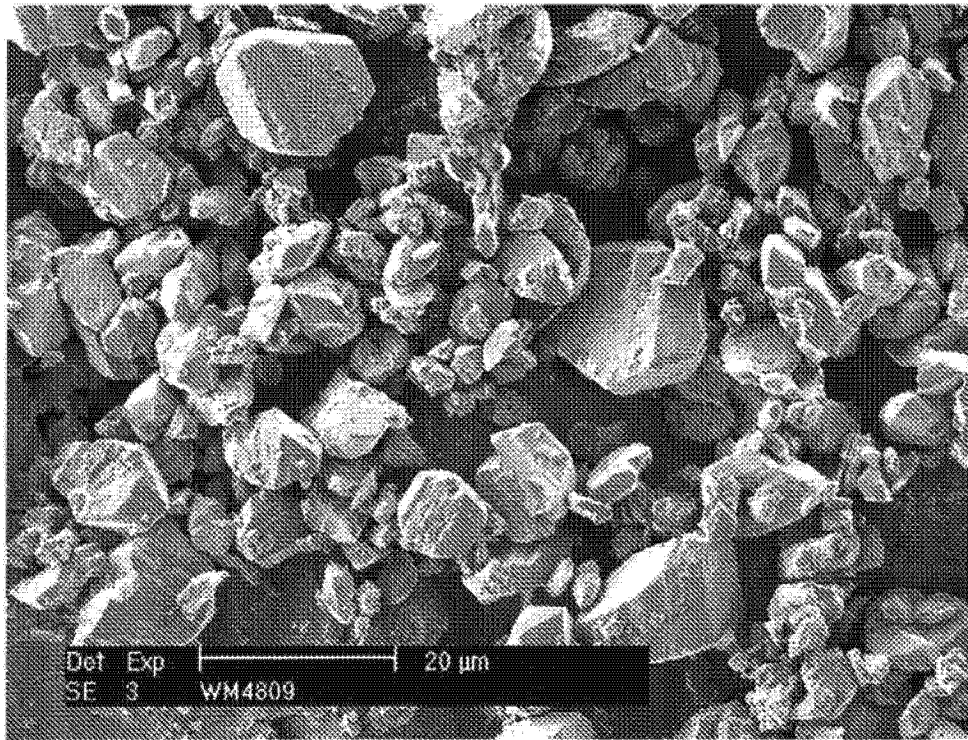


图 1

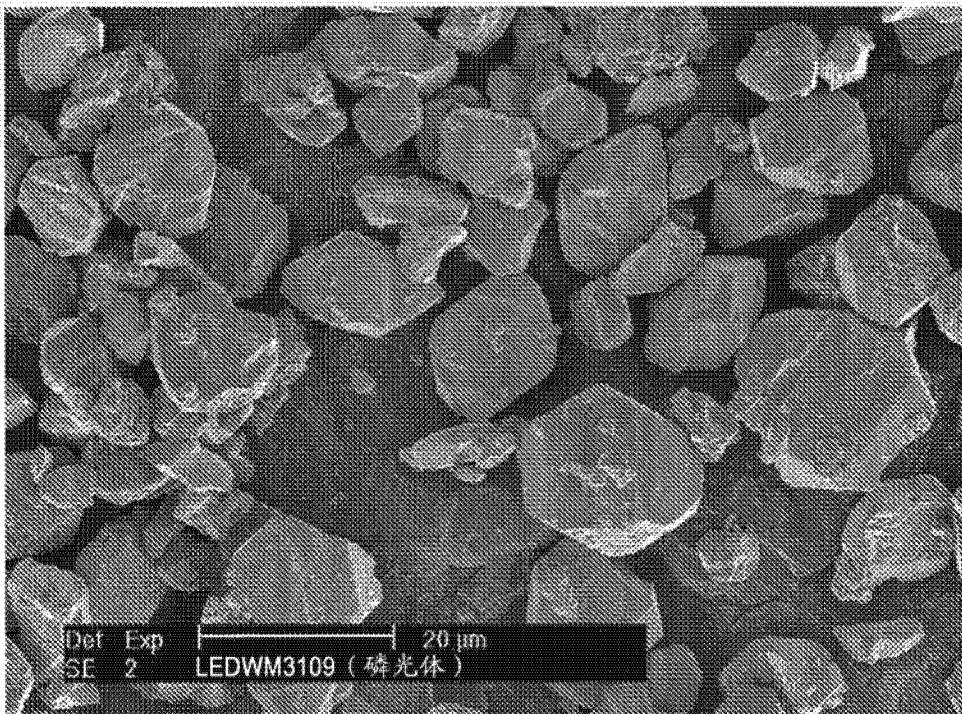


图 2

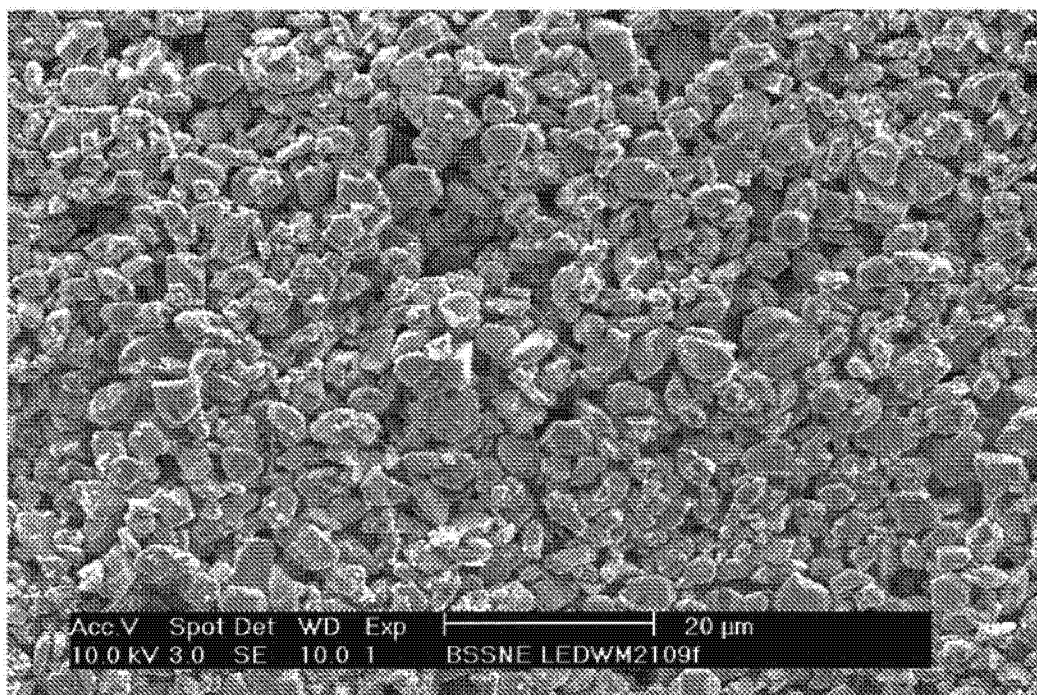


图 3

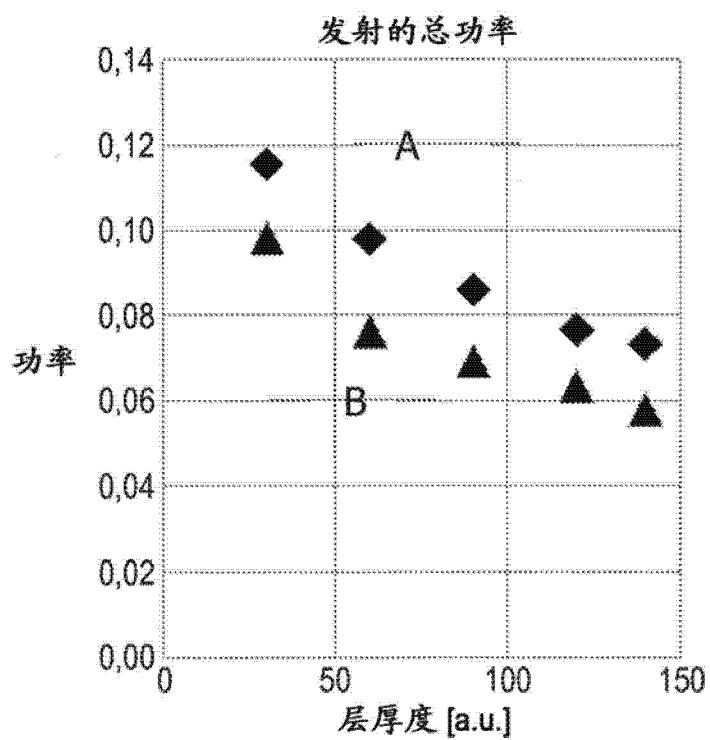


图 4

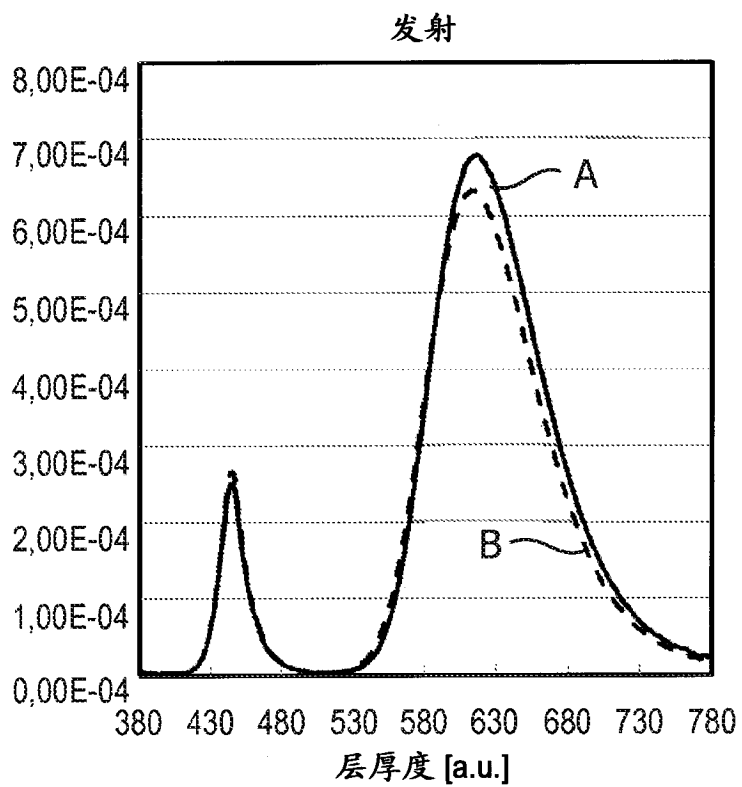


图 5

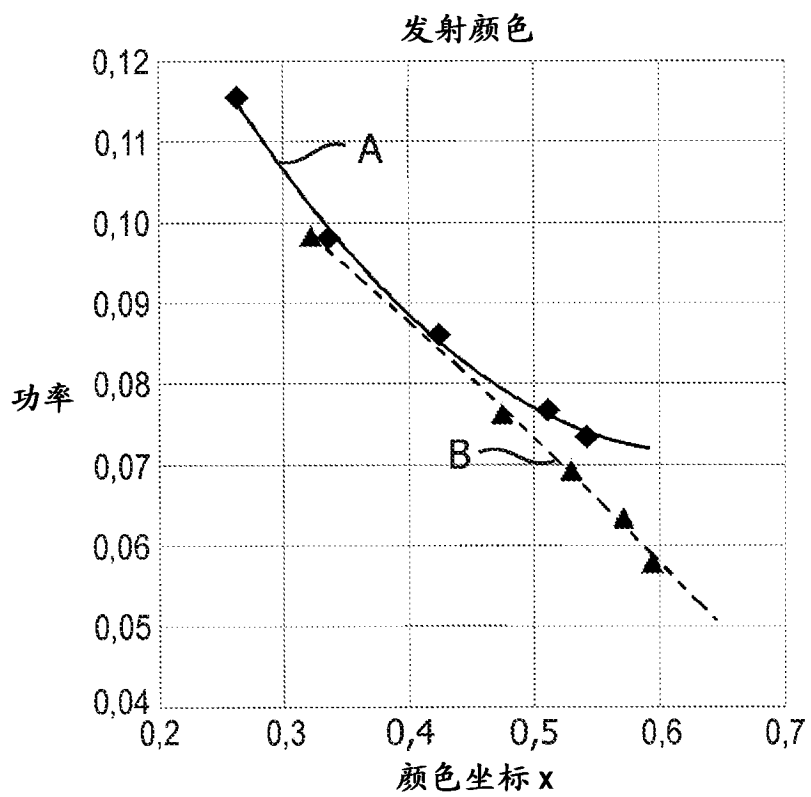


图 6