

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103184047 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201110444929. X

(22) 申请日 2011. 12. 28

(73) 专利权人 北京华美亮材料科技有限公司

地址 100085 北京市海淀区上地十街 1 号院
4 号楼 6 层 601 室

(72) 发明人 刘海军

(51) Int. Cl.

C09K 11/59(2006. 01)

C09K 11/64(2006. 01)

C09K 11/87(2006. 01)

H01L 33/50(2010. 01)

(56) 对比文件

WO 2011126971 A1, 2011. 12. 22,

WO 2011126971 A1, 2011. 12. 22,

审查员 张亚平

权利要求书3页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

一组复合荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

一组新型复合荧光材料及其制备方法。荧光复合体由以氮为阴离子配位的、以稀土为激活离子的荧光主相与 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 等惰性金属元素单质的第二相构成。低声子能量的惰性金属元素单质以第二相微晶畴的形式分布于荧光主相晶畴结构中的主相晶畴内或晶畴边界上，使荧光相的发光强度、抗热衰减能力提高。这种复合荧光材料采用以前述惰性金属元素单质的微粒为种晶的氰氨化钙热还原氮化反应工艺制备，可被紫外 - 蓝绿光激发而获得红色光或绿色 - 橙色光的发射，应用于高效 LED 器件的制造。

1. 一组新型复合荧光材料,其化学组成通式为 $aM1N_aO_\beta \cdot bM2N_{0.67} \cdot cCaN_{0.67}X_\gamma \cdot uR_N_v/vA$,其中 M1 为选自 Si、Ge、B、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Nb、Zr、Mo、W 中至少一种元素;M2 为选自 Be、Mg、Sr、Ba、Li、Na、K、Rb、Cs 中至少一种元素;X 为选自 F、Cl、Br、I 中至少一种元素;R 为选自 Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Mn 中至少一种元素;A 为选自 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 中至少一种元素;a、b、c、 α 、 β 、 γ 、 δ 、u、v 为摩尔系数: $0.5 < a < 5.5$, $0 \leq b < 1.0$, $0.5 \leq c < 1.2$, $\alpha = 1.17$ 或 1.33 , $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, $\delta = 0.67$ 或 1.0 , $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v < 0.8$;这种复合荧光材料的特征在于,其为以氮为阴离子配位并存在稀土激活离子的主晶格材料与 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 氮惰性金属元素的单质构成的复合体;Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 氮惰性金属元素单质以具取向的第二相微晶畴的形式存在于荧光主相晶畴结构中的晶畴内或晶畴边界,可以减轻荧光主相晶格的热振动,使电子跃迁中的无辐射弛豫现象减弱,而使复合荧光体的发光强度和抗热衰减能力提高;这种复合材料通过以氮惰性金属元素单质为种晶的高温固相反应方法获得,其被发射峰值波长在 $300 \sim 550\text{nm}$ 范围内的紫外-蓝绿光激发后,可以发射出峰值波长在 $500 \sim 700\text{nm}$ 范围内的一个或一个以上峰值的发光光谱,能够呈现出红色或绿色-橙色的发光,应用于高效 LED 器件的制造。

2. 根据权利要求 1 所述的一组复合荧光材料,其特征在于,化学组成通式中的摩尔系数: $0 \leq b < 1.0$ 且 $2.0 \leq b+c+u < 2.2$ 及 $2.2 < a/(b+c+u) < 2.6$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, $\delta = 0.67$ 或 1.0 , $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v < 0.76$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的一组复合荧光材料,其特征在于,化学组成通式中的摩尔系数: $0.4 < b < 0.5$ 且 $1.0 \leq b+c+u < 1.2$ 及 $1.5 < a/(b+c+u) < 2.2$, $\alpha = 1.17$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, $\delta = 0.67$ 或 1.0 , $0 < u < 0.1$, $0.001 \leq v < 0.33$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一组复合荧光材料,其特征在于,化学组成通式中的摩尔系数: $0.35 < b < 0.5$ 且 $1.0 \leq b+c+u < 1.2$ 及 $0.7 < a/(b+c+u) < 1.2$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, $\delta = 0.67$ 或 1.0 , $0 < u < 0.15$, $0.001 \leq v < 0.26$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 或 Si 与 B、Al、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素的组合;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合;R 为 Eu 或 Eu 与 Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素;摩尔系数 $4.9 \leq a \leq 5.1$, $0 \leq b < 1.0$, $1.0 \leq c < 1.2$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.5$, $\delta = 0.67$, $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v \leq 0.27$ 。

6. 根据权利要求 2 所述的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 或 Si 与 B、Al、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素或 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素与 Li、Na、K 中一种或一种以上元素的组合;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合;R 为 Ce 或 Ce 与 Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素;摩尔系数 $4.9 \leq a \leq 5.1$, $0.9 \leq b < 1.0$, $1.0 \leq c < 1.2$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.5$, $\delta = 1.0$, $0 < u \leq 0.1$, $0.001 \leq v \leq 0.27$ 。

7. 根据权利要求 3 所述的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 和 Al 或 Si 和 Al 与 B、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以

上元素的组合 ;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合 ;R 为 Eu 或 Eu 与 Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合 ;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素 ; 摩尔系数 $1.9 \leq a \leq 2.1, 0.45 \leq b < 0.5, 0.5 \leq c < 0.7, \alpha = 1.17, 0 \leq \beta < 0.1, 0 \leq \gamma \leq 0.25, \delta = 0.67, 0 < u \leq 0.05, 0.001 \leq v \leq 0.12$ 。

8. 根据权利要求 3 所述的一种复合荧光材料, 其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 和 Al 或 Si 和 Al 与 B、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合 ;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素或 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素与 Li、Na、K 中一种或一种以上元素的组合 ;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合 ;R 为 Ce 或 Ce 与 Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合 ;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素 ; 摩尔系数 $1.9 \leq a \leq 2.1, 0.47 \leq b < 0.5, 0.5 \leq c < 0.7, \alpha = 1.17, 0 \leq \beta < 0.1, 0 \leq \gamma \leq 0.25, \delta = 1.0, 0 < u \leq 0.03, 0.001 \leq v \leq 0.12$ 。

9. 根据权利要求 4 所述的一种复合荧光材料, 其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 或 Si 与 B、Al、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合 ;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素的组合 ;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合 ;R 为 Eu 或 Eu 与 Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合 ;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素 ; 摩尔系数 $0.9 \leq a \leq 1.1, 0.4 \leq b < 0.5, 0.5 \leq c < 0.7, \alpha = 1.33, 0 \leq \beta < 0.1, 0 \leq \gamma \leq 0.25, \delta = 0.67, 0 < u \leq 0.1, 0.001 \leq v \leq 0.09$ 。

10. 根据权利要求 4 所述的一种复合荧光材料, 其特征在于化学组成通式中 M1 为 Si 或 Si 与 B、Al、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合 ;M2 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素或 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素与 Li、Na、K 中一种或一种以上元素的组合 ;X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合 ;R 为 Ce 或 Ce 与 Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合 ;A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素 ; 摩尔系数 $0.9 \leq a \leq 1.1, 0.45 \leq b < 0.5, 0.5 \leq c < 0.7, \alpha = 1.33, 0 \leq \beta < 0.1, 0 \leq \gamma \leq 0.25, \delta = 1.0, 0 < u \leq 0.05, 0.001 \leq v \leq 0.09$ 。

11. 新型复合荧光材料的制备方法, 其特征在于, 所用原料为下列各元素的化合物或单质, 其元素按照下述表示式 $aM1N_aO_b \cdot bM2N_{0.67}^{0.33}X_{\gamma} \cdot cCaN_{0.67} \cdot uRN_{\delta}/vA$ 的摩尔配比范围为 :

M1 : 0.5 ~ 5.5 ;

M2 : 0 ~ 1.0 ;

Ca : 0.5 ~ 1.2 ;

N : 1.5 ~ 8 ;

X : 0 ~ 1.0 ;

O : 0 ~ 0.5 ;

R : 0.001 ~ 1.0 ;

A : 0.001 ~ 0.8 ;

其中 :

M1 代表 Si、Ge、B、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Nb、Zr、Mo、W 中的一种或多种元素 ;

M2 代表 Be、Mg、Sr、Ba、Li、Na、K、Rb、Cs 中的一种或多种元素 ;

Ca 代表 Ca 元素 ;

X 代表 F、Cl、Br、I 中的一种或多种元素；

R 代表 Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Mn 中的一种或多种元素；

A 代表 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 中的一种或多种元素；

M1 所代表元素采用氮化物的形式作为元素来源；

M2 所代表元素采用碳酸盐和 / 或氧化物和 / 或氟化物和 / 或氯化物的形式作为元素来源；

Ca 所代表元素采用氰氨化钙 (CaCN_2) 作为元素来源；

X 所代表元素采用氟化物、氯化物、溴化物、碘化物的形式作为元素来源；

R 所代表元素采用氧化物和 / 或硝酸盐和 / 或氟化物和 / 或氯化物的形式作为元素来源；

A 所代表元素采用金属单质粉末的形式作为元素来源；

其制备工艺为以 A 元素单质的微粒为种晶的氰氨化钙高温热还原氮化反应法，将氰氨化钙及 M1、M2、R、X 各元素的原料按摩尔配比称取，均匀混合，而后再与按照配比称取的、粒径在 10 至 1000 纳米范围的 A 元素的单质粉末充分均匀混合，在 0 ~ 3 个大气压的氮气和氢气混合的弱还原气氛下于 1000 ~ 1800 °C 进行一次或数次的、4 至 8 小时的烧结，而后进行破碎、筛分、后处理后续处理而成。

一组复合荧光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一组用于半导体发光装置的新型复合荧光材料，其可以被发射波长在300～550nm范围内的紫外-蓝绿光芯片激发，吸收激发光源的至少一部分发射光，发射出波长在500～700nm范围内的或红色光或绿色光或黄色光或橙色光，属于照明技术、显示和光电子领域。

背景技术

[0002] 利用发光二极管而实现的半导体照明与显示技术，具有耗电量极小、环境友好、寿命长及应用灵活等诸多优点，正日益得到各国重视而获得社会生活各方面的应用普及。目前来说，实现半导体照明与显示的方式，主要以通过紫外-蓝绿光芯片激发各色发射的荧光材料的荧光粉转换型技术为主。如利用蓝光芯片激发黄色发射的荧光粉可以获得用于照明的白光LED，利用蓝光芯片同时激发红色发射的荧光粉和绿色发射的荧光粉可以获得用于平板显示的LED背光源。

[0003] 在LED照明技术中，主要利用蓝光芯片激发黄色发射的荧光粉来产生黄光，而黄光与其余的蓝光混合即可获得白光。目前来说，黄色荧光粉主要有美国专利US 5 998 925公开的稀土离子激活的石榴石结构材料 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ ，(简称YAG)和美国专利US 7 267 787公开的稀土离子激活的碱土金属正硅酸盐材料 $(Sr, Ba, Ca)_2SiO_4:Eu$ 。

[0004] 然而，在上述技术中，YAG材料的最高效发射为530～550nm，正硅酸盐材料的最高效发射为550nm，其光谱中均缺乏更长波长的红色成分，使得利用这两种黄色材料封装成的白光LED的显色指数较低、色温过高，通常只能获得光色偏冷的正白光及冷白光效果，不能获得视觉舒适的暖白光色照明效果。因此，目前的技术中，采用了在这些黄色材料中填加可以同时被芯片激发而发射红光的红色发射材料作为补色成分的方案，用来提高白光LED的显色指数、降低色温，实现暖白光照明效果。此外，随着平板显示的发展，利用蓝光芯片同时激发绿色发射和红色发射荧光粉而制造平板显示用LED背光源的技术更具优势因而迅速发展。这些需求都使得研制开发能够被紫外-蓝绿光激发而发射出600nm以上红光的荧光材料变得日益重要，而且也对这种红色材料的发光效率和抗热衰减能力提出了很高的要求。

[0005] 以N为阴离子配位的晶格具有很强的共价性、性质稳定，容易在激活剂的作用下形成更大的晶体场能级劈裂而实现红色的发射，因此成为最有可能的红色材料基体。美国专利US 6 351 069、US 6 649 946、US 7 258 816和US 7 556 744、日本专利JP 4 221 950、PCT专利申请WO 2009 050 171和美国专利申请US 2010 163 896中公开了一种可以被紫外-蓝绿光激发而发射600～650nm红光的 Eu^{2+} 激活的碱土金属硅氮化物荧光材料 $(Ba, Sr, Ca)_2Si_5N_8$ 。然而，这种材料的流明效率较低，仅为YAG材料的十分之三四左右，热衰减也较大。

[0006] 此外，上述专利或专利申请所公开的材料制造方法上，均采用先利用活泼的碱土金属、稀土金属单质氮化合成活泼的二元氮化物，再将活泼二元氮化物与氮化硅或活泼的

硅亚胺反应来合成荧光材料的条件苛刻、需要保护性气氛的复杂、繁琐制备技术,无法实现工业化量产并且成本较高。美国专利 US 7 537 710、PCT 专利申请 WO 2006 073 141、中国专利申请 CN 101 798 510 中公开了对于这种材料的一种碳热还原氮化制造方法。虽然这种方法避免了活泼原料的使用,工艺简单且条件和缓,但无法避免的外来碳的残留大大影响了材料的发光性能,很难得到性能优良的材料。美国专利 US 7 713 443 公开了一种高压下利用稳定原料合成这种材料的方法,但这种方法只能获得一种以这种相为主相的多相混合物。

[0007] 美国专利 US 7 273 568、US 7 476 337、US 7 507 354 和 US 7 854 859、PCT 专利申请 WO 2005 052 087、WO 2006 080 535 和 WO 2006 126 567、美国专利申请 US 2009 283 721 和 US 2009 121 615 公开了另一种可以被紫外 - 蓝绿光激发而发射 600 ~ 700nm 红光的 Eu²⁺激活的碱土金属氮化物荧光材料 (Ca, Sr)AlSiN₃。虽然这种材料的发光性能优于 (Ba, Sr, Ca)₂Si₅N₈:Eu 材料,发光效率提高了 15% 左右,热衰减也更小,但与黄色材料的发光效率相比,差距仍然较大。

[0008] 另外,上述专利或专利申请所公开的这种材料,仍然是通过首先将碱土金属和稀土金属的活泼单质氮化为活泼的二元氮化物、再将活泼二元氮化物与氮化硅和氮化铝反应的条件苛刻、工艺繁琐、需要保护性气氛的制造方法来合成这种材料,不利于这种材料的工业化量产。日本专利申请 JP 2007 262 122 公开了一种对于这种材料的合金 - 氮化反应制造方法,其仍然涉及活泼金属的合金加工,工艺复杂、成本较高而很难工业量产。美国专利 US 7 537 710 和 US 7 391 060、日本专利申请 JP 2009 227 714 公开了对于这种材料的一种碳热还原氮化合成制造方法。利用性质稳定的碳酸盐、氮化硅和氮化铝以及碳粉,通过高温下碳粉的还原并进一步的氮化反应获得了材料的合成。然而,这种方法仍然存在反应不充分而使外来碳残留的缺陷,难以消除碳杂质对材料发光性能的劣化影响,很难获得能够实际应用的高性能材料。

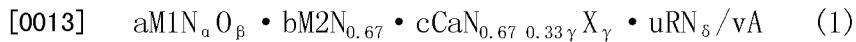
[0009] 除了通过 Eu 激活而获得的以上氮化物的红色材料外,通过 Ce 激活也获得了几种红色或绿色 - 橙色发光的氮化物荧光材料,如美国专利 US 7 537 710 和 US 7 262 439、PCT 专利申请 WO 2007 041 402、WO 2007 041 563 和 WO 2008 078 559 所公开。这些材料在合成方法及相应的材料性能上仍然存在着与前述 Eu 激活红色材料相同的困难及问题。

[0010] 进一步研制出发光效率更佳、与黄色材料的匹配性更好、热衰减更小的氮化物红色荧光材料以及其他光色材料,并且研制开发出这种高应用性能材料的原料稳定、合成工艺简单、条件和缓、易于工业化规模量产的制造方法对于 LED 照明及显示的技术进步及应用普及具有重要意义。

发明内容

[0011] 本发明的一个目的是提供一组应用于 LED 器件制造的新型复合荧光材料,由于复合体荧光主相的晶畴结构中 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 等氮惰性金属元素的低声子能量的单质微晶畴的引入,使得材料的发光强度提高、热衰减降低,更有利于高效 LED 器件的制造;本发明的另一个目的是提供上述复合荧光体的一种以上述氮惰性金属元素的单质微粒为种晶的氰氨化钙热还原氮化合成方法,具有原料稳定易得、制造工艺简单、材料性能提高且易于工业化规模量产的特点。

[0012] 本发明的一组新型复合荧光材料的化学组成通式可用式(1)表示为：



[0014] 其中 M₁ 为选自 Si、Ge、B、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Nb、Zr、Mo、W 中至少一种元素；M₂ 为选自 Be、Mg、Sr、Ba、Li、Na、K、Rb、Cs 中至少一种元素；X 为选自 F、Cl、Br、I 中至少一种元素；R 为选自 Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Mn 中至少一种元素；A 为选自 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 中至少一种元素。a、b、c、α、β、γ、δ、u、v 为摩尔系数： $0.5 < a < 5.5$, $0 \leq b < 1.0$, $0.5 \leq c < 1.2$, α 为 1.17 或 1.33, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, δ 为 0.67 或 1.0, $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v < 0.8$ 。这种复合荧光材料的特征在于，其为以氮为阴离子配位并存在稀土激活离子的主晶格材料与 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 氮惰性金属元素的单质构成的复合体；Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 氮惰性金属元素单质以具取向的第二相微晶畴的形式存在于荧光主相晶畴结构中的晶畴内或晶畴边界，可以减轻荧光主相晶格的热振动，使电子跃迁中的无辐射弛豫现象减弱，而使复合荧光体的发光强度和抗热衰减能力提高；这种复合材料通过以氮惰性金属元素单质为种晶的高温固相反应方法获得，其被发射峰值波长在 300 ~ 550nm 范围内的紫外 - 蓝绿光激发后，可以发射出峰值波长在 500 ~ 700nm 范围内的一个或一个以上峰值的发光光谱，能够呈现出红色或绿色 - 橙色的发光，应用于高效 LED 器件的制造。

[0015] 与以氮为阴离子配位并含有稀土激活离子的荧光主相材料构成复合体的 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 氮惰性金属元素单质的含量在 0.1 ~ 10wt. % 范围内，其在主相材料形成过程中起着种晶的作用并且最终以具取向的第二相微晶畴的形式存在于主相晶畴结构中的晶畴内或晶畴边界。

[0016] 氮惰性金属元素的单质微晶畴有着较低的声子能量，其存在于共价性极强而声子能量较高、晶格热振动强烈的、以氮为阴离子配位的荧光主相的晶畴结构中，可以显著减弱主相的晶格热振动，使得激发电子跃迁时易受晶格热振动影响而产生的无辐射弛豫现象减轻，从而使荧光主相的发光强度和抗热衰减能力得到明显提高。

[0017] 根据本发明的一组复合荧光材料，化学组成通式(1)中的摩尔系数： $0 \leq b < 1.0$ 且 $2.0 \leq b+c+u < 2.2$ 及 $2.2 < a/(b+c+u) < 2.6$, α = 1.33, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, δ 为 0.67 或 1.0, $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v < 0.76$ 。

[0018] 根据本发明的一组复合荧光材料，化学组成通式(1)中的摩尔系数： $0.4 < b < 0.5$ 且 $1.0 \leq b+c+u < 1.2$ 及 $1.5 < a/(b+c+u) < 2.2$, α = 1.17, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, δ 为 0.67 或 1.0, $0 < u < 0.1$, $0.001 \leq v < 0.33$ 。

[0019] 根据本发明的一组复合荧光材料，化学组成通式(1)中的摩尔系数： $0.35 < b < 0.5$ 且 $1.0 \leq b+c+u < 1.2$ 及 $0.7 < a/(b+c+u) < 1.2$, α = 1.33, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma < 1.0$, δ 为 0.67 或 1.0, $0 < u < 0.15$, $0.001 \leq v < 0.26$ 。

[0020] 根据本发明的一种复合荧光材料，其特征在于化学组成通式(1)中 M₁ 为 Si 或 Si 与 B、Al、Ge、Ga、In 中至少一种元素的组合；M₂ 为 Mg、Sr、Ba 中一种或一种以上元素的组合；X 为 F、Cl 中一种或一种以上元素的组合；R 为 Eu 或 Eu 与 Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn 中至少一种元素的组合；A 为 Au、Ag、Pt、Pd、Zn 中至少一种元素；摩尔系数 $4.9 \leq a \leq 5.1$, $0 \leq b < 1.0$, $1.0 \leq c < 1.2$, α = 1.33, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.5$, δ = 0.67, $0 < u \leq 1$, $0.001 \leq v \leq 0.27$ 。

[0021] 根据本发明的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式(1)中M1为Si或Si与B、Al、Ge、Ga、In中至少一种元素的组合;M2为Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素或Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素与Li、Na、K中一种或一种以上元素的组合;X为F、Cl中一种或一种以上元素的组合;R为Ce或Ce与Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn中至少一种元素的组合;A为Au、Ag、Pt、Pd、Zn中至少一种元素;摩尔系数 $4.9 \leq a \leq 5.1$, $0.9 \leq b < 1.0$, $1.0 \leq c < 1.2$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.5$, $\delta = 1.0$, $0 < u \leq 0.1$, $0.001 \leq v \leq 0.27$ 。

[0022] 根据本发明的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式(1)中M1为Si和Al或Si和Al与B、Ge、Ga、In中至少一种元素的组合;M2为Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素的组合;X为F、Cl中一种或一种以上元素的组合;R为Eu或Eu与Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn中至少一种元素的组合;A为Au、Ag、Pt、Pd、Zn中至少一种元素;摩尔系数 $1.9 \leq a \leq 2.1$, $0.45 \leq b < 0.5$, $0.5 \leq c < 0.7$, $\alpha = 1.17$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.25$, $\delta = 0.67$, $0 < u \leq 0.05$, $0.001 \leq v \leq 0.12$ 。

[0023] 根据本发明的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式(1)中M1为Si和Al或Si和Al与B、Ge、Ga、In中至少一种元素的组合;M2为Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素或Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素与Li、Na、K中一种或一种以上元素的组合;X为F、Cl中一种或一种以上元素的组合;R为Ce或Ce与Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn中至少一种元素的组合;A为Au、Ag、Pt、Pd、Zn中至少一种元素;摩尔系数 $1.9 \leq a \leq 2.1$, $0.47 \leq b < 0.5$, $0.5 \leq c < 0.7$, $\alpha = 1.17$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.25$, $\delta = 1.0$, $0 < u \leq 0.03$, $0.001 \leq v \leq 0.12$ 。

[0024] 根据本发明的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式中M1为Si或Si与B、Al、Ge、Ga、In中至少一种元素的组合;M2为Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素的组合;X为F、Cl中一种或一种以上元素的组合;R为Eu或Eu与Ce、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn中至少一种元素的组合;A为Au、Ag、Pt、Pd、Zn中至少一种元素;摩尔系数 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.4 \leq b < 0.5$, $0.5 \leq c < 0.7$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.25$, $\delta = 0.67$, $0 < u \leq 0.1$, $0.001 \leq v \leq 0.09$ 。

[0025] 根据本发明的一种复合荧光材料,其特征在于化学组成通式(1)中M1为Si或Si与B、Al、Ge、Ga、In中至少一种元素的组合;M2为Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素或Mg、Sr、Ba中一种或一种以上元素与Li、Na、K中一种或一种以上元素的组合;X为F、Cl中一种或一种以上元素的组合;R为Ce或Ce与Eu、Pr、Sm、Dy、Ho、Er、Yb、Mn中至少一种元素的组合;A为Au、Ag、Pt、Pd、Zn中至少一种元素;摩尔系数 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.45 \leq b < 0.5$, $0.5 \leq c < 0.7$, $\alpha = 1.33$, $0 \leq \beta < 0.1$, $0 \leq \gamma \leq 0.25$, $\delta = 1.0$, $0 < u \leq 0.05$, $0.001 \leq v \leq 0.09$ 。

[0026] 根据本发明的一种复合荧光材料,其中所述的复合荧光材料被在 $300 \sim 550\text{nm}$ 的紫外光-蓝绿光范围内的具有发射峰的激发光源的光激发,发出至少有一个以上峰值在 $500 \sim 700\text{nm}$ 范围内的发射光谱,可呈现红色或绿色或黄色或橙色的发光,也可与其它一种或一种以上的荧光粉混合使用实现白色或多色系发光而应用于高效LED器件的制造。

[0027] 本发明中,提供了一种由主相为以氮为阴离子配位的荧光体与氮惰性金属元素单质的微晶共同构成的复合荧光体,这种复合体中氮惰性金属元素单质微晶的存在可以使主

相荧光体的发光强度显著提高、抗热衰减能力增强,这是本发明的一个重要发现和创新,对于相关产品的相关内容未见于国内外文献及专利报道。

[0028] 在发明中,复合体中的荧光主相为一组具有硅氮四面体(或硅氮四面体与铝氮四面体)紧密堆积而大半径的碱土金属及稀土金属离子充填于空隙中的晶格构型。这种以氮为阴离子配位的结构具有很强的共价性,容易实现电子能级较大劈裂而实现红色发射,而其极强的共价性也意味着结构中正负离子的电子相互作用强烈、晶格的声子热振动剧烈,使得激发后电子跃迁过程受到热振动的影响较大,由此产生的较强烈无辐射弛豫现象降低了材料的发光强度和抗热衰减能力。

[0029] 因此,本发明利用以氮惰性金属元素单质的微粒作为种晶的氰氨化钙热还原氮化方法,在氮惰性金属元素单质的种晶上合成出荧光主相,同时将前者以晶畴内及边界处的、具取向性的第二相微晶畴的形式引入到荧光主相的晶畴结构中,从而获得了一种新型复合荧光体。

[0030] 上述氮惰性金属元素的单质一方面在荧光主相形成的温压、气氛条件下具有稳定性,既不易与氮离子发生化合反应也难以与碳化合,可以提供一种籽晶条件而不影响荧光主体的形成。另一方面这些金属单质是热的良好导体,具有很低的声子能量,其以第二相微晶的形式分布于主相的晶畴结构中,可以使主相强烈的晶格声子振动在各主相晶畴间传递的过程中有所减弱,在整体上起到了降低荧光主相的晶格声子热振动的效果,可以使激发状态下电子跃迁时受到的晶格点阵热振动的影响在整个晶畴结构的尺度上明显减轻,而使无辐射的能量损耗受到抑制,从而使荧光主相的发光强度和抗热衰减能力明显提高。具有取向性的氮惰性金属元素的单质微晶的存在亦可对主相形成过程中质点的均匀扩散、结晶及晶体生长有良好的促进作用。

[0031] 在本发明中,采用氮惰性金属元素的单质粉末及稳定易得的氰氨化钙、其他碱土金属碳酸盐、稀土氧化物、氮化硅和氮化铝作为原料。在合成过程中,以粉末状直接加入的氮惰性金属元素的单质微粒始终保持稳定,并以一种由于混料受力的原因而形成的片状微晶状态存在。合成过程中,氰氨化钙热分解产生高活性的还原性碳,将原料中碱土及稀土离子氧化物还原为金属单质。随后,这些金属单质进入氮化硅或氮化硅与氮化铝晶格而形成主相的结晶生长。板片状晶习的荧光主相结晶过程中很容易将同样具有片状取向的氮惰性金属元素单质的微晶作为晶体生长的籽晶来进行质点的堆垛,最终可以形成氮惰性金属元素单质的微晶包于主相晶畴中或位于主相晶畴边界的两种微观晶畴结构特征(见图1),从而形成一种复合体荧光材料。

[0032] 复合体中氮惰性金属元素单质微晶的有效含量大致在0.1~4wt.%内,在此范围内可以获得单纯的复合荧光体。荧光主相的发光强度随着氮惰性金属元素单质的含量增加而渐次提高,氮惰性金属元素单质的含量在1~1.5wt.%左右时可以获得最佳发光强度,而后氮惰性金属元素单质含量的继续提高已不再有益处,样品的发光强度逐渐降低。氮惰性金属元素单质的添加量高于4wt.%后已不利于荧光主相的结晶形成,样品中出现大量无发光性杂相,发光现象迅速恶化或湮灭,已不能获得荧光主相单相或前述单纯复合体。

[0033] 本发明中,采用了氰氨化钙热还原氮化合成方法,利用氰氨化钙分解形成的活性碳脱去M2及R原料中的氧元素,因此可以通过调节Ca与M2及R位元素的含量比例来控制脱氧反应的程度,从而精细控制主相晶格中剩余氧或额外氧的含量,从而精细调节荧光主

相的发射波长,这是本发明的一个新颖和独到之处,这种方式亦少见于国内外相关文献及专利报道。

[0034] 本发明中,在荧光主相晶格中的 R 位上除主要激活离子 Eu 或 Ce 外引入了其他稀土离子,可以利用 Eu 或 Ce 与其他稀土离子间的高效无辐射能量传递来提高荧光材料的发光强度。在荧光主相晶格中的 M1 位引入了选自 B、Al、Ge、Ga、In 或 B、Ge、Ga、In 中的元素。这些元素的引入可以起到调整晶格局部配位结构的作用,从而调整激活离子与晶体场的相互作用,可以进一步实现材料发射波长的调节,亦是本发明的一个重要之处。

[0035] 本发明的复合荧光体的荧光主相中还可引入卤素离子,其有效含量在 0.001 ~ 0.5 摩尔之间。低声子能量的卤素离子在荧光相晶格中的存在,可以进一步减轻晶格中的声子热振动,使复合荧光体的发光强度进一步改善,这亦是本发明的另一个重要之处。

[0036] 本发明所述的复合荧光材料采用一种以氮惰性金属元素单质的微粒为种晶的氰化钙热还原氮化合成方法制造,这是本发明在材料制造方法上的一个具有独特性的重要发现和创新。这是一种原料稳定易控、条件和缓的合成方法,其原理为,常压或中低压力、高温和氮氢混合弱还原气氛下,以粉末状直接加入的氮惰性金属元素单质的微粒保持稳定并以片状微晶状态存在,氰化钙受热分解出的还原性活性碳将含有 M2 及 R 元素的氧化物还原为金属单质,放出一氧化碳和 / 或二氧化碳,随后,M2、R 的金属单质及分解产物 CaN_{0.67} 在氮气气氛下进入氮化硅和 / 或氮化铝晶格,并依托片状取向的氮惰性金属元素的单质微晶作为籽晶开始荧光主相的结晶生长。结晶质点的浓度及堆垛速率的差异最终可以形成籽晶位于主相晶畴内部或主相晶畴边界的两种微观晶畴结构特征,其中的籽晶与主相晶畴存在取向关系,由此形成本发明的复合荧光体。通过调整 Ca 与 M2、R 元素的比例可以控制脱氧程度从而调节晶格中剩余氧或额外氧含量来精细调节荧光体的发射波长。通过 M1 位的元素替代及 R 位共激活离子的引入可以进一步调节荧光体的发射波长和发光强度。通过卤素的引入可以进一步改善复合荧光体的发光性能。

[0037] 这种利用自身原料分解而形成的高活性碳进行完全和充分的热还原及氮化来形成多元氮化物的方法,避免了传统碳热还原氮化方法中因外来碳的引入而容易产生的因反应不完全而致使的碳残留的缺陷,避免了残留碳对发光性能的劣化影响,可以获得性能良好的荧光材料。

[0038] 制造本发明的复合荧光材料时,所用原料为表示式 (1) 中各元素的化合物或单质,其元素按照表示式 (1) 的摩尔配比为:

[0039] M1 :0.5 ~ 5.5 ;

[0040] M2 :0 ~ 1.0 ;

[0041] Ca :0.5 ~ 1.2 ;

[0042] N :1.5 ~ 8 ;

[0043] X :0 ~ 1.0 ;

[0044] O :0 ~ 0.5 ;

[0045] R :0.001 ~ 1.0 ;

[0046] A :0.001 ~ 0.8 ;

[0047] 其中:M1 代表 Si、Ge、B、Al、Ga、In、Sc、Ti、V、Nb、Zr、Mo、W 中的一种或多种元素;

[0048] M2 代表 Be、Mg、Sr、Ba、Li、Na、K、Rb、Cs 中的一种或多种元素;

- [0049] Ca 代表 Ca 元素；
- [0050] X 代表 F、Cl、Br、I 中的一种或多种元素；
- [0051] R 代表 Ce、Pr、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Mn 中的一种或多种元素；
- [0052] A 代表 Co、Rh、Ir、Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Pt、Ru、Os、Zn 中的一种或多种元素；
- [0053] M1 所代表元素采用氮化物的形式作为元素来源；
- [0054] M2 所代表元素采用碳酸盐和 / 或氧化物和 / 或氟化物和 / 或氯化物的形式作为元素来源；
- [0055] Ca 所代表元素采用氰氨化钙 (CaCN_2) 作为元素来源；
- [0056] X 所代表元素采用氟化物、氯化物、溴化物、碘化物的形式作为元素来源；
- [0057] R 所代表元素采用氧化物和 / 或硝酸盐和 / 或氟化物和 / 或氯化物的形式作为元素来源；
- [0058] A 所代表元素采用金属单质粉末的形式作为元素来源。
- [0059] 其制造方法为以氮惰性金属元素单质的微粒为种晶的氰氨化钙热还原氮化合成方法。将氰氨化钙及 M1、M2、R、X 各元素的原料按摩尔配比进行称取，均匀混合，而后再与按照配比称取的、粒径在 10 至 1000 纳米范围的 A 元素的单质粉末充分均匀混合，置入氧化铝或氮化硼或钼坩埚中，在 0 ~ 3 个大气压的氮气和氢气混合的弱还原气氛下于 1000 ~ 1800℃ 进行一次或数次的、4 至 8 小时的烧结，而后进行破碎、筛分、后处理后续处理而成。
- [0060] 通过筛分可以获得满足不同使用要求的各级粒径材料，通过后处理工艺可以进一步改善荧光材料的发光品质及其它物理化学应用性能。
- [0061] 利用本发明所提供的一种或多种新型复合荧光材料，可以直接与作为激发光源的半导体发光芯片进行匹配组合来封装制造红光或其它光色的 LED。亦可利用本发明所提供的一种或多种新型复合荧光材料，与其他的黄色、和或绿色、和或橙色的荧光材料进行匹配组合来封装各种性能和光色的 LED 以满足不同的要求。发光芯片的发射光谱峰值可以在 300 ~ 550nm 的紫外 - 蓝绿光区域范围内，荧光材料能够将至少一部分发光芯片的发射波长转换成至少有一个以上的峰值波长处于 500 ~ 700nm 波长范围内的发射光谱而混合获得各种光色效果的 LED，包括白光、或蓝光、或绿光、或黄光、或橙光、或紫光、或红光。
- [0062] 上述其他的荧光材料包括稀土离子激活的石榴石结构化合物、硅酸盐、氮氧化物、氮化物、铝酸盐、卤硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐荧光粉、钒酸盐和钪酸盐等材料。
- [0063] 本发明所述的红色发射的复合荧光材料具有发光亮度显著提高、抗热衰减能力增强的优势，因此，与亮度较高的各种黄色荧光粉的亮度匹配性更佳，更有利作为补色成分进行高效暖白光 LED 的封装而不影响其流明效率。这种亮度和抗热衰减的优势也使其更有利与绿色荧光粉匹配封装来制造对于显色性和热稳定性要求较高的显示背光源装置。显然，本发明所述的这种复合材料更有利高效、高稳定性 LED 的制造。
- [0064] 本发明中荧光材料的激发和发射光谱采用 HITACHI F-4500 荧光光谱仪测试。复合荧光体中的氧含量由氧氮元素分析仪测定。LED 的色品坐标和显色指数采用 EVERFINE PMS-80 型光谱分析系统测试。
- [0065] 本发明具有的一个突出特点是获得了一种由以氮为阴离子配位并存在稀土激活离子的荧光主相与氮惰性金属元素单质的微晶共同构成的新型复合荧光体。与单纯的以氮为阴离子配位的、稀土离子激活的荧光材料相比，由于这种复合荧光体的晶畴结构中具有

取向性的低声子能量金属元素的微晶畴的存在,使得复合荧光相的发光强度和抗热衰减能力明显提高,因而更有利于高效、高显色性、高稳定性 LED 器件的制造。这种复合荧光体及其对发光强度和抗热衰减能力的提高作用具有明显的独特性和新颖性,未见于国内外的文献及专利报道。

[0066] 本发明具有的另一个突出特点是采用了以氮惰性金属元素单质的微晶作为种晶的氰氨化钙热还原氮化合成方法,具有独创性。与现有的碳热还原氮化方法相比,本发明的氰氨化钙热还原氮化方法避免了残余碳的存在,可以获得性能更好的材料。与单纯的氰氨化钙热还原氮化方法相比,本发明的新型合成方法制备出的是一种由以氮为阴离子配位的荧光主相与金属元素单质的微晶构成的复合荧光体,并且由于主相晶畴结构中具有取向性的低声子能量的金属元素单质微晶的存在,使得复合荧光体的发光强度进一步显著提高。

[0067] 与传统的首先将活泼的碱土、稀土金属单质氮化合成活泼的二元氮化物,而后活泼二元氮化物再与氮化硅或活泼的硅亚胺反应而合成以氮为阴离子配位的荧光材料的需要精密保护性气氛的精细、苛刻合成方法相比,本发明的新型合成方法采用性质极其稳定的氮惰性金属元素的单质、氰氨化钙以及碱土金属碳酸盐和硅、铝的氮化物作为原料,高温气氛合成过程中氰氨化钙分解形成的活性碳脱去各原料中的氧,各金属单质进而与氮化硅及氮化铝化合并且依托取向性的惰性金属元素微晶进行荧光主相的结晶生长,最终获得本发明的复合荧光材料,具有原料性质稳定、无需保护性气氛、合成工艺及合成条件简单而易于控制、荧光粉发光亮度更佳的优势。

[0068] 本发明具有的第三个突出特点是所发明的以氮为阴离子配位的荧光材料的以氮惰性金属元素单质微晶为种晶的氰氨化钙热还原氮化制造方法,与现有的各种合成方法相比,具有原料稳定、工艺简单的优势,更易于工业化规模量产,所获得的复合荧光材料具有亮度更佳、热衰减更小的优势,更利于这种材料在高效 LED 制造中的实际使用,能够更好的满足 LED 技术进步及应用普及的发展需求。

附图说明

[0069] 图 1 为复合荧光体的晶畴结构中氮惰性金属元素单质的微晶畴与荧光主相晶畴的位置关系示意。图中:1、2、3、4 分别为主相晶畴;5 为晶畴界;6 为晶畴内的第二相微晶畴;7 为晶畴界的第二相微晶畴。各晶畴中的不同花纹示意了结晶特性的差异。需要指出的是,复合荧光体的实际晶畴结构及主相晶畴与第二相微晶畴的实际位置、形态和含量关系并不受此示意图的限制。

[0070] 图 2 为实施例 1 样品的激发和发射光谱。

[0071] 图 3 为实施例 2 ~ 12 系列样品中的几个典型样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱。图中 4、6、8 分别代表实施例 4、6 和 8, c1 代表对照样品。

[0072] 图 4 为实施例 13 ~ 23 系列样品中的几个典型样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱。图中 15、17、19 分别代表实施例 15、17 和 19, c1 代表对照样品。

[0073] 图 5 为实施例 24 样品的激发和发射光谱。

[0074] 图 6 为实施例 25 样品的激发和发射光谱。

[0075] 图 7 为实施例 26 ~ 27 样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱。图中 26、27 分别代表实施例 26 和 27, c2 代表对照样品。

[0076] 图 8 为实施例 28 样品的激发和发射光谱。

[0077] 图 9 为实施例 29 样品的激发和发射光谱。

[0078] 图 10 为实施例 30 样品及不含 Pt 的相应比对样品在 540nm 绿光激发下的发射图谱。图中 30 代表实施例 30, c3 代表对照样品。

[0079] 图 11 为实施例 31 的 LED 的流明效率与工作时间的关系曲线。作为对照,亦给出了利用相应的不含 Au 的荧光材料所封装的 LED 的相应曲线。图中 31 代表实施例 31 样品, c4 代表对照样品。

具体实施方式

[0080] 以下为本发明的实施例。需要指出的是,本发明并不受这些实施例的限制。

[0081] 实施例 1:

[0082] 配比 : $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.06} \cdot 0.99\text{SrN}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.01\text{EuN}_{0.67}/0.035\text{Au}$ 。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 : Si_3N_4 15.19 克, SrCO_3 9.49 克, CaCN_2 5.20 克, Eu_2O_3 0.11 克, 将以上各原料充分混合, 研磨均匀, 而后称取粒径为 10 ~ 1000nm 的高纯 Au 粉 0.45 克, 置入混合料中, 充分混合并研磨均匀, 随后装入氧化铝坩埚, 放入气压热处理炉中, 在高纯 N_2 和 H_2 混合气氛、0 ~ 3 个大气压下于 1000 ~ 1800℃ 烧结 4 ~ 8 小时。烧结粉末呈橙色, 橙红色发光, 发射峰值波长 590nm。样品的激发及发射特征见图 2。

[0083] 实施例 2 ~ 12 :

[0084] 配比 : $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.07} \cdot 0.95\text{SrN}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.05\text{EuN}_{0.67}/x\text{Au}$, $0.012 \leq x \leq 0.094$ 。称取配比为 Si_3N_4 15.15 克, SrCO_3 9.09 克, CaCN_2 5.19 克, Eu_2O_3 0.57 克的分析纯或高纯原料各十一份, 称取粒径为 10 ~ 1000nm 的高纯 Au 粉各 0.15 克, 0.23 克, 0.3 克, 0.38 克, 0.45 克, 0.53 克, 0.6 克, 0.75 克, 0.9 克, 1.05 克和 1.2 克, 随后各不同 Au 含量样品的制备方法及步骤同实施例 1。烧结粉末呈橙红色, 发射红光。各实施例的发射特征及 Au 的加入量见表 1。作为对照, 亦制备了不含 Au 的样品 $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.09} \cdot 0.95\text{SrN}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.05\text{EuN}_{0.67}$ ($x = 0$, 标记为 c1)。实施例 2 ~ 12 中的几个典型样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱见图 3。

[0085] 图 3 中, 与不含 Au 的相应样品相比, 本发明的系列样品中, 随着 Au 的添加, 开始形成 Au 微晶与荧光相的复合体, 荧光相发光强度逐渐提高。Au 含量在 0.035 摩尔时, 样品的发光强度达到最大, 与不含 Au 的样品相比, 发光强度的提高达到约 60%。其后样品的发光强度随 Au 含量的提高逐渐降低, Au 的多量存在已无益于荧光相的发光特征。

[0086] 表 1. 实施例 2 ~ 12 的 Au 含量及发射特征 :

[0087]

实施例	c1	2	3	4	5	6
x (mol)	0	0.012	0.018	0.024	0.029	0.035
发光颜色	红	红	红	红	红	红
发射波长 (nm)	600	600	601	601	600	599

[0088]

实施例	7	8	9	10	11	12
x (mol)	0.041	0.047	0.059	0.071	0.082	0.094
发光颜色	红	红	红	红	红	红
发射波长 (nm)	600	600	601	600	601	601

[0089] 实施例 13 ~ 23 :

[0090] 配比 : $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.08} \cdot 0.95\text{SrN}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.05\text{EuN}_{0.67}/x\text{Zn}$, $0.035 \leq x \leq 0.283$ 。称取配比为 Si_3N_4 15.15 克, SrCO_3 9.09 克, CaCN_2 5.19 克, Eu_2O_3 0.57 克的分析纯或高纯原料各十一份, 称取粒径为 10 ~ 1000nm 的高纯 Zn 粉各 0.15 克, 0.23 克, 0.3 克, 0.38 克, 0.45 克, 0.53 克, 0.6 克, 0.75 克, 0.9 克, 1.05 克和 1.2 克, 随后各不同 Zn 含量样品的制备方法及步骤同实施例 1。烧结粉末呈橙红色, 发射红光。各实施例的发射特征及 Zn 的加入量见表 2。亦以不含 Zn 的样品 $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.09} \cdot 0.95\text{SrN}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.05\text{EuN}_{0.67}$ (c1) 作为对照。实施例 13 ~ 23 中的几个典型样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱见图 4。

[0091] 图 4 中, 与不含 Zn 的相应样品相比, 本发明的系列样品中, 随着 Zn 的添加, 荧光相发光强度亦逐渐提高。Zn 含量为 0.106 摩尔的样品的发光强度达到最佳, 提高了约 20%。

[0092] 表 2. 实施例 13 ~ 23 的 Zn 含量及发射特征 :

[0093]

实施例	c1	13	14	15	16	17
x (mol)	0	0.035	0.053	0.071	0.089	0.106
发光颜色	红	红	红	红	红	红
发射波长 (nm)	600	599	600	601	600	600

[0094]

实施例	18	19	20	21	22	23
x (mol)	0.124	0.142	0.177	0.212	0.248	0.283
发光颜色	红	红	红	红	红	红
发射波长 (nm)	601	601	601	601	600	600

[0095] 实施例 24 :

[0096] 配比 : $5\text{SiN}_{1.33}\text{O}_{0.07} \cdot 0.95\text{Sr}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{N}_{0.67} \cdot \text{CaN}_{0.67} \cdot 0.05\text{CeN}/0.035\text{Au}$ 。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 : Si_3N_4 15.34 克, SrCO_3 8.72 克, CaCN_2 5.26 克, CeO_2 0.56 克, Li_2CO_3 0.12 克, 将以上各原料充分混合, 研磨均匀, 而后称取粒径为 10 ~ 1000nm 的高纯 Au 粉 0.45 克, 置入混合料中, 充分混合并研磨均匀, 随后装入氧化铝坩埚, 放入气压热处理炉

中,在高纯 N₂和 H₂混合气氛、0~3 个大气压下于 1000~1800℃烧结 4~8 小时。烧结粉末呈黄绿色,绿色发光,发射峰值波长 510nm。样品的激发及发射图谱见图 5。

[0097] 实施例 25 :

[0098] 配比 :2Si_{0.5}Al_{0.5}N_{1.17}O_{0.02} • 0.48SrN_{0.67} • 0.6CaN_{0.67} • 0.02EuN_{0.67}/0.019Ag。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 :Si₃N₄6.67 克, AlN 5.85 克, SrCO₃10.11 克, CaCN₂6.86 克, Eu₂O₃0.50 克, 将以上各原料充分混合, 研磨均匀, 而后称取粒径为 10~1000nm 的高纯 Ag 粉 0.3 克, 置入混合料中, 充分混合并研磨均匀, 随后装入氧化铝坩埚, 放入气压热处理炉中, 在高纯 N₂和 H₂混合气氛、0~3 个大气压下于 1000~1800℃烧结 4~8 小时。烧结粉末呈红色, 红色发光, 发射峰值波长 635nm。样品的激发及发射特征见图 6。

[0099] 实施例 26~27 :

[0100] 配比 :2Si_{0.5}Al_{0.5}N_{1.17}O_{0.05} • 0.48SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.02EuN_{0.67}/xAg, x 为 0.009 或 0.019。称取配比为 Si₃N₄6.94 克, AlN 6.08 克, SrCO₃10.51 克, CaCN₂5.94 克, Eu₂O₃0.52 克的分析纯或高纯原料各两份, 称取粒径为 10~1000nm 的高纯 Ag 粉各 0.15 克和 0.3 克, 随后两个不同 Ag 含量样品的制备方法及步骤同实施例 25。烧结粉末呈红色, 发射红光。两个实施例的发射特征及 Ag 的加入量见表 3。亦制备了不含 Ag 的样品 2Si_{0.5}Al_{0.5}N_{1.17}O_{0.07} • 0.48SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.02EuN_{0.67} (x = 0, 标记为 c2) 作为对照。实施例 26~27 样品在 460nm 蓝光激发下的发射图谱见图 7。

[0101] 图 7 中, 与不含 Ag 的相应样品相比, 本发明的系列样品中, 随着 Ag 的添加, 荧光相的发光强度逐渐提高。Ag 含量为 0.019 摩尔的样品的发光强度达到最佳, 提高了约 15%。

[0102] 表 3. 实施例 26~27 的 Ag 含量及发射特征 :

[0103]

实施例	c2	26	27
x (mol)	0	0.009	0.019
发光颜色	红	红	红
发射波长 (nm)	632	631	631

[0104] 实施例 28 :

[0105] 配比 :2Si_{0.5}Al_{0.5}N_{1.17}O_{0.07} • 0.49SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.01CeN/0.019Ag。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 :Si₃N₄6.95 克, AlN 6.09 克, SrCO₃10.75 克, CaCN₂5.95 克, CeO₂0.26 克, 将以上各原料充分混合, 研磨均匀, 而后称取粒径为 10~1000nm 的高纯 Ag 粉 0.3 克, 置入混合料中, 充分混合并研磨均匀, 随后装入氧化铝坩埚, 放入气压热处理炉中, 在高纯 N₂和 H₂混合气氛、0~3 个大气压下于 1000~1800℃烧结 4~8 小时。烧结粉末呈橙黄色, 橙黄色发光, 发射峰值波长 565nm。样品的激发及发射图谱见图 8。

[0106] 实施例 29 :

[0107] 配比 :SiN_{1.33}O_{0.02} • 0.485SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.015CeN/0.008Pt。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 :Si₃N₄8.71 克, SrCO₃13.34 克, CaCN₂7.46 克, CeO₂0.48 克, 将以上各原料充分混合, 研磨均匀, 而后称取粒径为 10~1000nm 的高纯 Pt 粉 0.3 克, 置入混合

料中,充分混合并研磨均匀,随后装入氧化铝坩埚,放入气压热处理炉中,在高纯 N₂和 H₂混合气氛、0 ~ 3 个大气压下于 1000 ~ 1800℃烧结 4 ~ 8 小时。烧结粉末呈橙红色,红色发光,发射峰值波长 630nm。样品的激发及发射特征见图 9。

[0108] 实施例 30 :

[0109] 配比 :SiN_{1.33}O_{0.03} • 0.47SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.03CeN/0.008Pt。按计量称取纯度为分析纯或高纯的各种原料 :Si₃N₄8.69 克, SrCO₃12.9 克, CaCN₂7.45 克, CeO₂0.96 克, 称取粒径为 10 ~ 1000nm 的高纯 Pt 粉 0.3 克, 随后样品的制备方法及步骤同实施例 29。烧结粉末呈橙红色,红色发光,发射峰值波长 635nm。作为对照,亦制备了不含 Pt 的样品 SiN_{1.33}O_{0.06} • 0.47SrN_{0.67} • 0.5CaN_{0.67} • 0.03CeN(Pt = 0, 标记为 c3)。两个样品在 540nm 绿光激发下的发射图谱见图 10。

[0110] 实施例 31 :

[0111] 采用本发明实施例 6 所述的新型复合荧光材料进行了红光 LED 的封装。根据荧光粉的有效激发波长范围选取了具有相匹配的发射主峰波长的芯片。半导体发光芯片为 GaInN 芯片,其发射主峰波长为 460nm,荧光材料的发射波长为 600nm。具体封装工艺为 :将选好的芯片进行固晶、打线、烘干。按照适当比例称取上述荧光粉若干克,与透明环氧树脂混合均匀后,以点胶方式将其均匀涂覆在半导体芯片上。将点好胶的引线杯,放入真空烘箱固化后,插入灌有环氧树脂的模具中,再经真空烘箱固化,最后脱模。这种红光 LED 的色品坐标为 (0.6424, 0.3244), 色温 1122K, 显色指数 61。作为对照,亦利用与实施例 6 相应的不含 Au 的荧光材料同步封装了比对的 LED(标记为 c4)。图 11 给出了实施例 31 的 LED 及比对 LED 的流明效率与工作时间的关系曲线。

[0112] 图 11 中,与用不含 Au 的荧光材料所封装的 LED 相比,用本发明的复合荧光材料所封装的 LED 在工作 150 小时后,流明效率下降的幅度较低(改善了约 5%),抗热衰减能力有所提高。

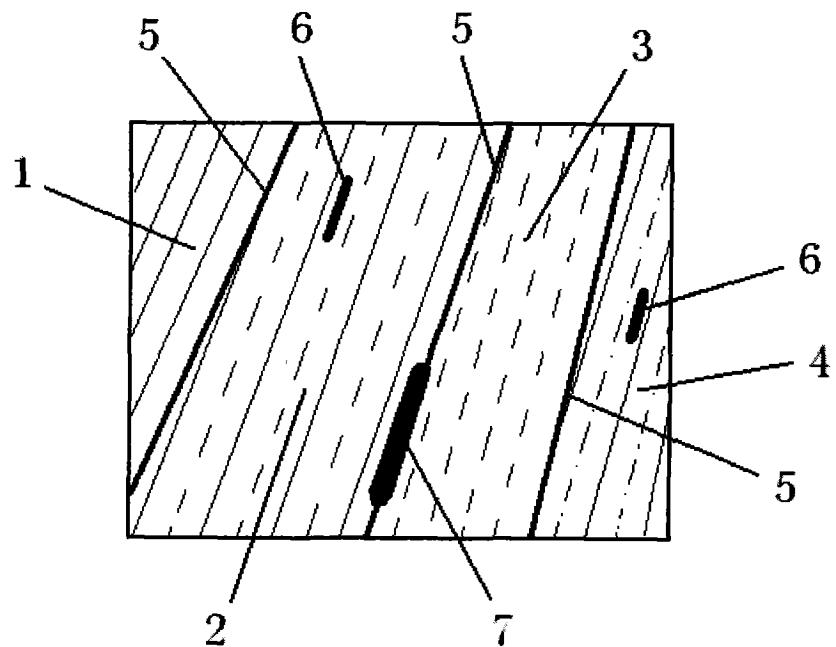


图 1

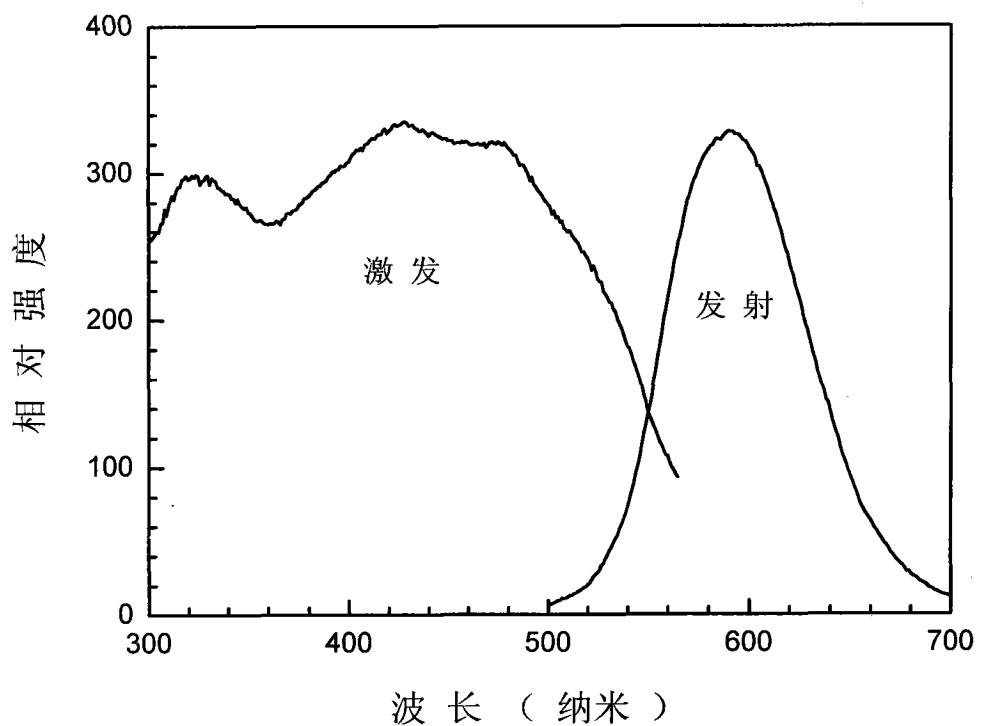


图 2

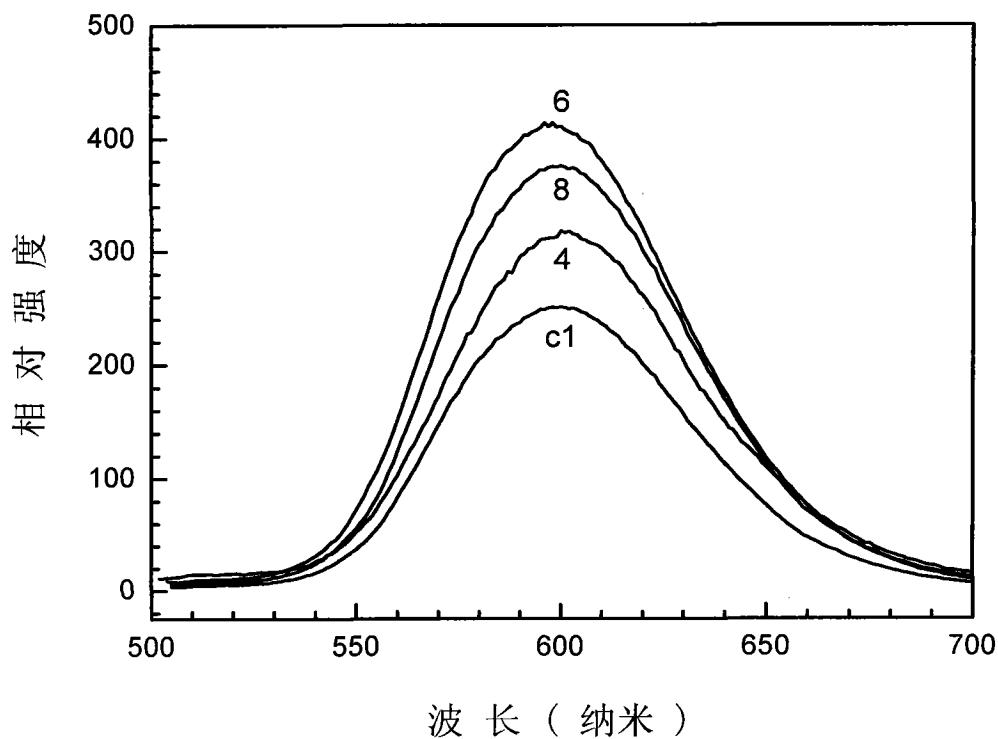


图 3

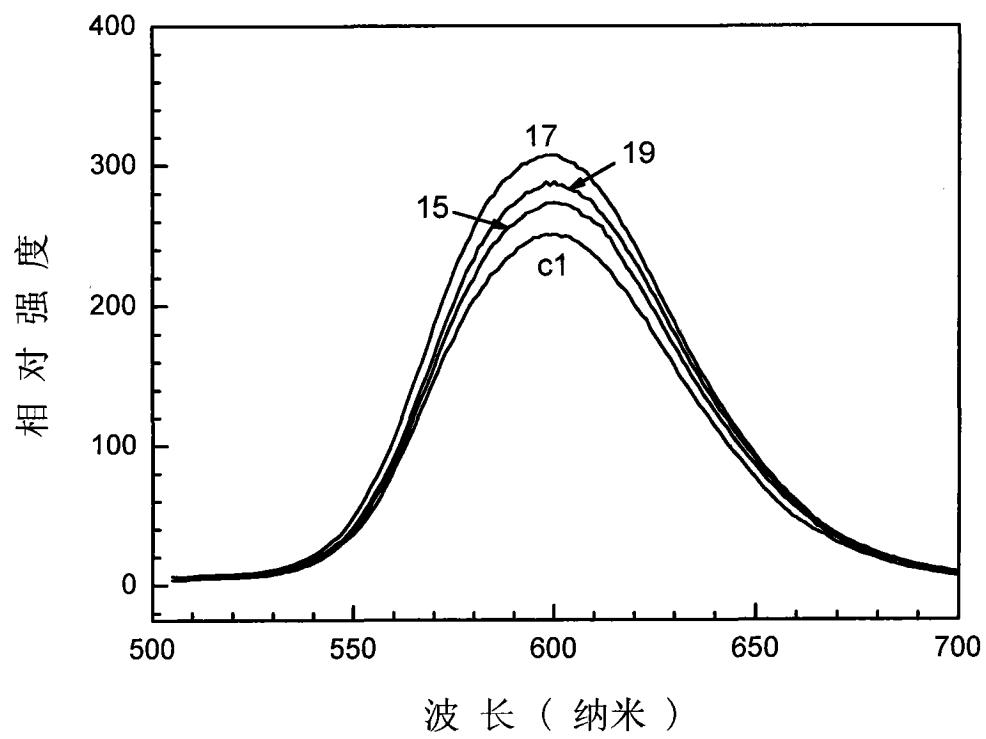


图 4

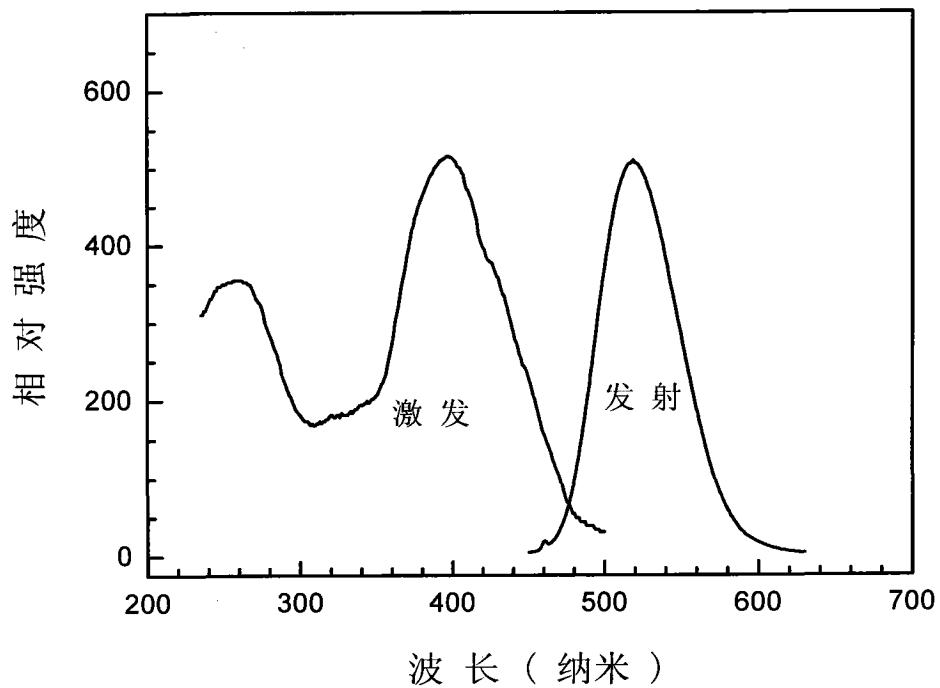


图 5

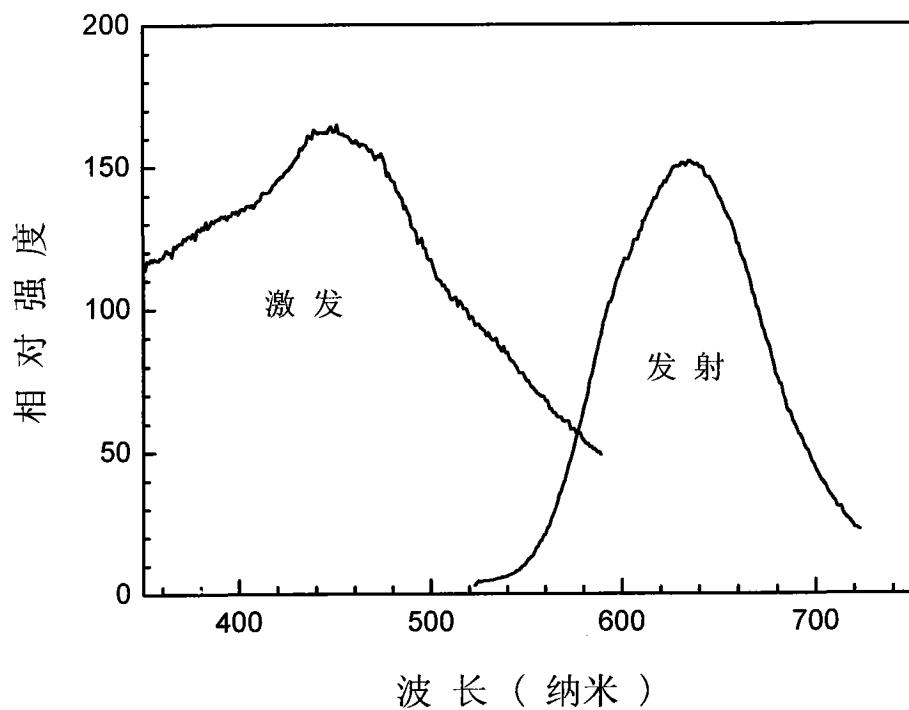


图 6

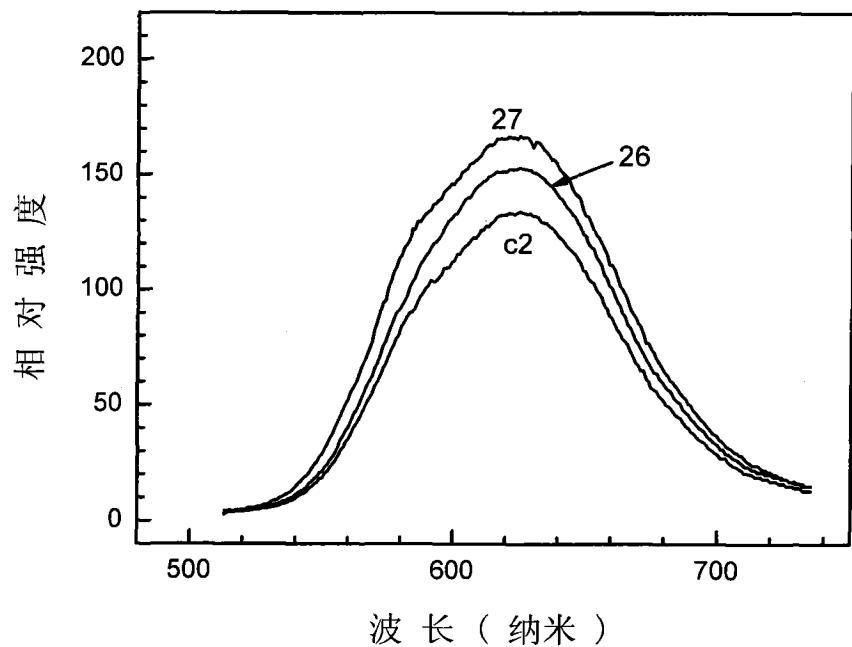


图 7

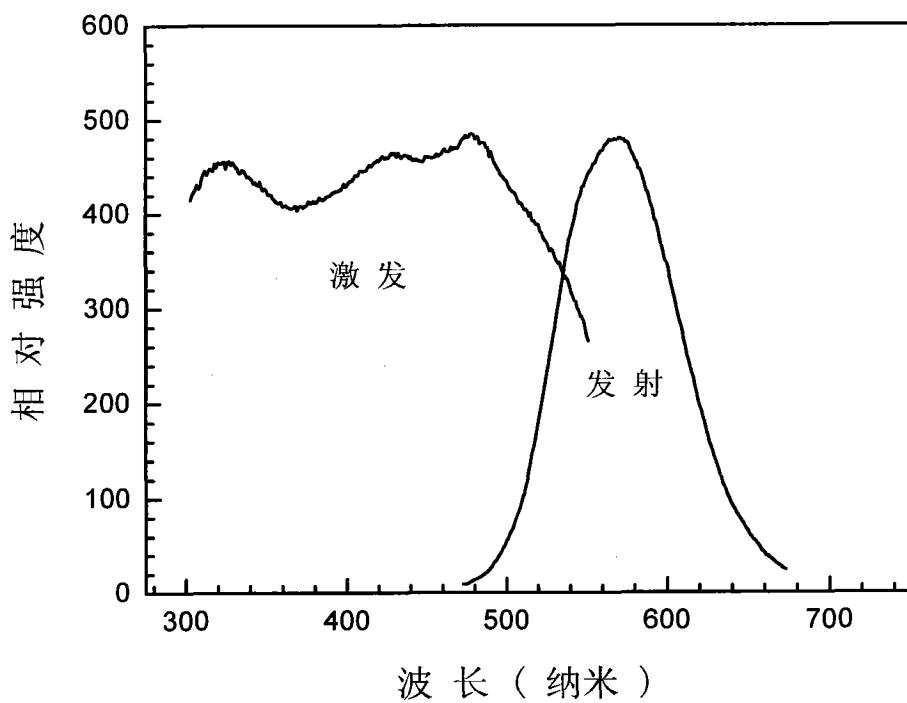


图 8

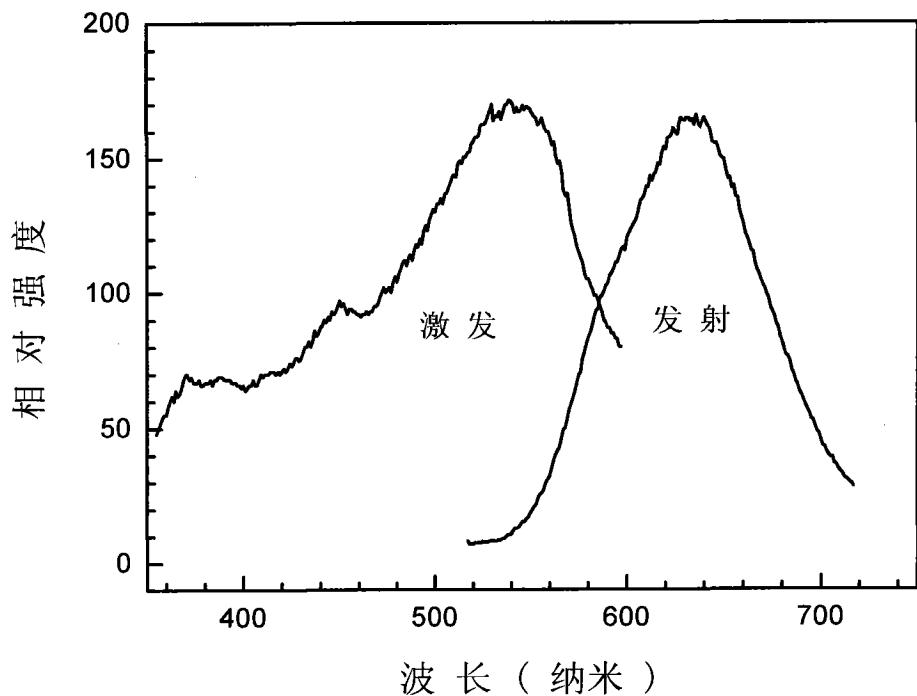


图 9

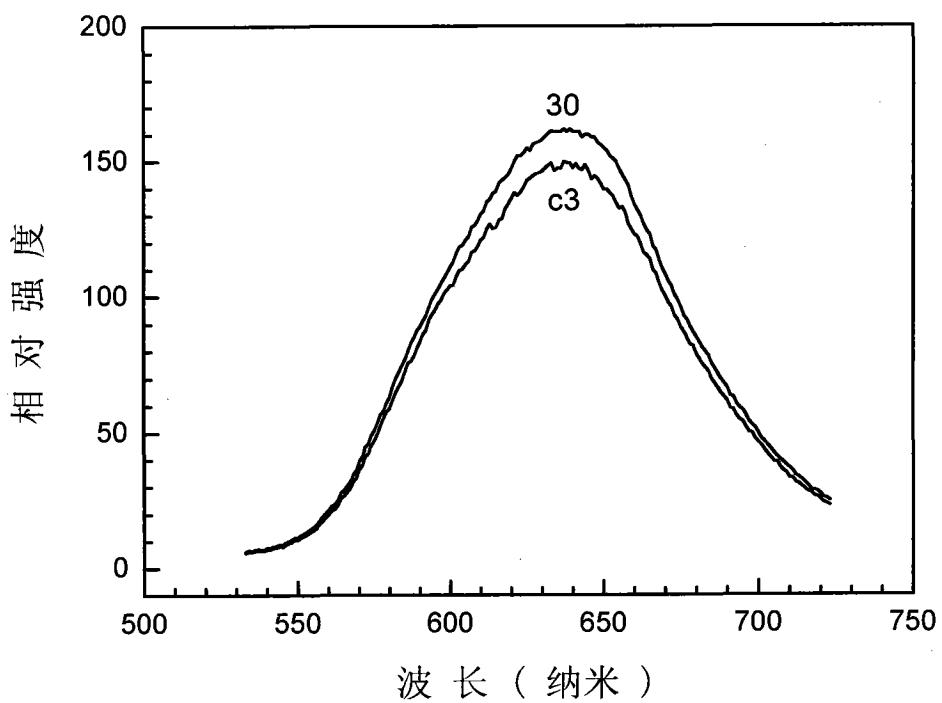


图 10

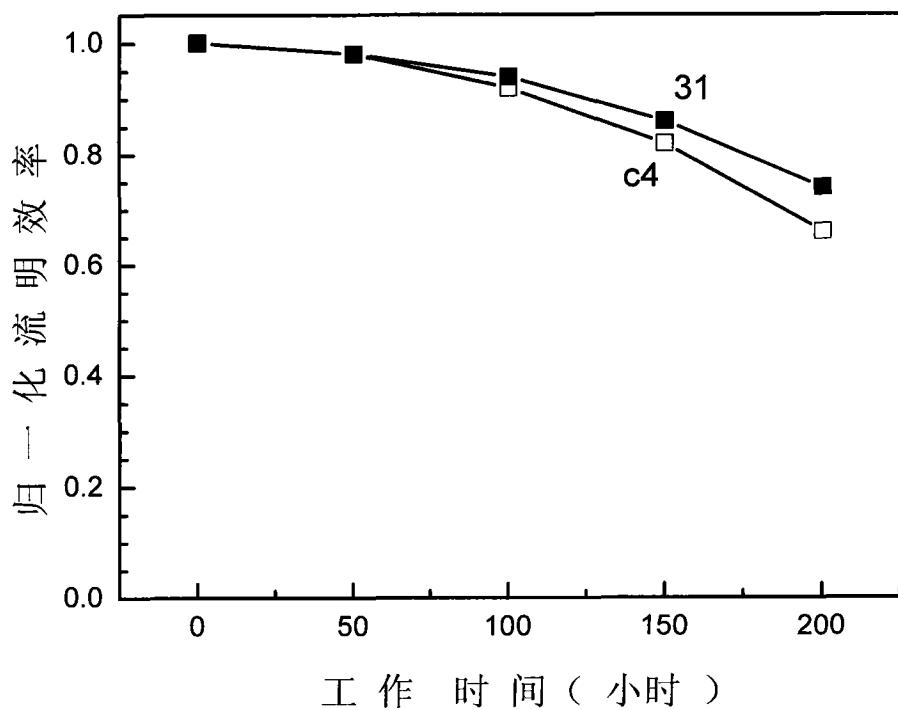


图 11