

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102036999 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200980118581. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 20

C07F 7/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/59 (2006. 01)

61/070, 337 2008. 03. 21 US

C09K 11/64 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C09K 11/08 (2006. 01)

2010. 11. 22

C09K 11/79 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/001771 2009. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/117148 EN 2009. 09. 24

(71) 申请人 内诺格雷姆公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 帕德马纳巴·R·拉维利塞蒂

希夫库马·奇鲁沃卢 神部信行

阿比谢克·杰斯沃尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

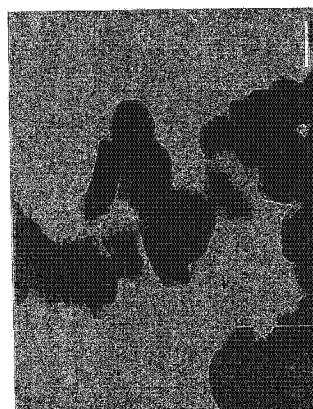
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 10 页

(54) 发明名称

金属硅氮化物或金属硅氧氮化物亚微米荧光粉颗粒及合成这些荧光粉的方法

(57) 摘要

使用一种或多种前体材料的纳米级颗粒利用固态反应合成金属硅氮化物和金属硅氧氮化物的亚微米粉末。例如,氮化硅的纳米级粉末是有用的用于合成金属硅氮化物和金属硅氧氮化物亚微米粉末的前体粉末。由于使用纳米级前体材料合成亚微米荧光粉粉末,产物荧光粉可具有非常高的内量子效率。所述荧光粉粉末可包含合适的掺杂剂激活剂,例如稀土金属元素掺杂剂。



1. 结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 所述颗粒具有不超过约 250nm 的平均初级粒径并且包含相对于金属加上硅的总摩尔含量不超过约 10 摩尔%的掺杂剂激活剂元素, 其中所述颗粒具有至少约 25% 的 IQE。

2. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中平均初级粒径不超过约 200nm。

3. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述颗粒具有约 35%~约 75% 的 IQE。

4. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物包括金属硅氮化物。

5. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物包括由式 $L_xSi_yN_{((2/3)x+(4/3)y)}$:R 表示的组合物, 其中 L 为 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 或其组合, $0.5 \leq x \leq 3$, $1.5 \leq y \leq 8$ 和 R 为稀土激活剂。

6. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物包括由式 $L_{1-z}MSiN_3:Rz$ 表示的组合物, 其中 L 为二价金属元素, M 为三价金属元素, R 为稀土元素和 $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。

7. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒包括金属硅氧氮化物组合物。

8. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其包括由式 $L_xSi_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$:R 表示的组合物, 其中 L 为 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、或其组合, R 为稀土掺杂剂, $0.5 \leq x \leq 3$, $1.5 \leq y \leq 8$ 和 $0 < z \leq 3$ 。

9. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒包括金属铝硅氧氮化物组合物。

10. 权利要求 1 的结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群, 其中所述掺杂剂元素包括稀土元素。

11. 合成金属硅氮化物颗粒的方法, 该方法包括将金属氮化物前体颗粒和氮化硅前体颗粒的共混物加热以形成产物结晶金属硅氮化物颗粒, 其中所述氮化硅前体颗粒具有不超过约 100nm 的平均初级粒径以形成具有不超过约 1 μ m 的平均初级粒径的产物颗粒。

12. 权利要求 11 的方法, 其中所述加热在不超过约 1600°C 的温度下进行。

13. 权利要求 11 的方法, 其中所述金属氮化物前体颗粒具有不超过约 100nm 的平均初级粒径。

14. 权利要求 11 的方法, 其中所述氮化硅前体颗粒具有不超过约 25nm 的平均初级粒径。

15. 权利要求 11 的方法, 其中所述氮化硅前体颗粒具有不超过约 50nm 的平均初级粒径和所述金属氮化物前体颗粒具有不超过约 50nm 的平均初级粒径。

16. 合成金属铝硅氧氮化物颗粒的方法, 该方法包括将金属组合物前体颗粒、铝组合物前体颗粒和硅组合物前体颗粒的共混物加热以形成产物结晶金属硅铝氧氮化物颗粒, 其中所述金属组合物前体颗粒包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳酸盐或其组合, 所述铝组合物前体颗粒包括 Al_2O_3 、AlN、 $AlN_xO_{(1-x)3/2}$ 或其混合物, 所述硅组合物前体颗粒包括 Si_3N_4 、 SiO_2 、 $SiN_{(1-x)4/3}O_{2x}$ 或其混合物, 其中所述硅组合物前体颗粒具有不超过约 100nm

的平均初级粒径,和其中所述产物金属铝硅氧氮化物颗粒具有不超过约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均初级粒径。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述金属组合物前体颗粒和所述铝组合物前体颗粒各自具有不超过约 100nm 的平均初级粒径和其中所述加热在约 800°C ~ 约 1600°C 的最高温度下进行至少约 15 分钟。

18. 权利要求 16 的方法,其中各组合物的前体颗粒具有不超过 50nm 的平均粒径。

19. 权利要求 16 的方法,其中所述铝前体颗粒包括 Al_2O_3 和所述金属前体组合物颗粒包括金属碳酸盐。

20. 合成金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒的方法,所述方法包括将金属组合物前体颗粒和硅组合物前体颗粒的共混物加热以形成结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒,其中所述硅组合物前体颗粒包括 Si_3N_4 、 SiO_2 、 $0 < x < 1$ 的 $\text{SiN}_{(1-x)4/3}\text{O}_{2x}$ 、或其混合物并且具有不超过约 100nm 的平均粒径,和其中所述金属组合物前体颗粒包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳酸盐或其组合并且具有不超过约 100nm 的平均粒径,和所述金属硅氮化物 / 氧氮化物产物颗粒具有不超过约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。

21. 权利要求 20 的方法,其中所述硅组合物前体颗粒具有不超过约 50nm 的平均粒径和所述金属组合物前体颗粒具有不超过约 50nm 的平均粒径。

22. 权利要求 20 的方法,其中所述金属组合物前体颗粒包括金属碳酸盐。

金属硅氮化物或金属硅氧氮化物亚微米荧光粉颗粒及合成 这些荧光粉的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 Ravalisetty 等人在 2008 年 3 月 21 日提交的题为“Silicon Nitride-Based Submicron Phosphors and Methods for Synthesizing These Phosphors”的共同待审的美国临时专利申请 No. 61/070, 337 的优先权, 将其引入本文中作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及由亚微米颗粒例如硅氮化物颗粒合成的荧光粉颗粒。更具体而言, 本发明涉及可被掺杂的金属硅氮化物或金属硅氧氮化物荧光粉。本发明还涉及用以形成所述荧光粉颗粒的热反应。

背景技术

[0004] 荧光粉对于若干种应用包括例如照明、显示器等起着重大的商业作用。荧光粉响应电子、电 / 磁场或其它刺激而发射光, 通常为可见光。对改善的性能例如在低成本下的更高分辨率的持续需求对引入到这些商业应用中的材料提出了相应要求。纳米技术提供了以合理的成本改善材料性能的希望。已经使用或者已经提出了各种荧光粉材料, 其中存在关于与材料有关的性能和实践问题的各种折衷。

[0005] 电子显示器常常使用荧光粉材料, 其响应与电子、电磁场或其它能量源的相互作用而发射可见光。可将荧光粉材料施加到基板上以制造阴极射线管、平板显示器等。显示装置的改善对荧光粉材料提出了严格的要求, 例如, 这是由于激发能的降低或显示分辨率的提高。例如, 可降低用于荧光粉激发的电子速率以减少功率需求。特别地, 平板显示器通常需要对低速电子或低电压具有响应性的荧光粉。

[0006] 另外, 对彩色显示器的期望要求在显示器中可被选择性地激发的位置处使用发射不同波长的光的材料或材料的组合。多种材料已被用作荧光粉。为了获得发射所需波长的光的材料, 已经将激活剂掺杂到荧光粉材料中。或者, 可将多种荧光粉混合以获得所需的光发射。

发明内容

[0007] 在第一方面中, 本发明涉及结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒群 (collection), 所述颗粒具有不超过约 250nm 的平均初级粒径并且包含相对于金属加上硅的总摩尔含量不超过约 10 摩尔%的掺杂剂激活剂元素, 其中所述颗粒具有至少约 25% 的 IQE。

[0008] 在一些实施方式中, 本发明涉及合成金属硅氮化物颗粒的方法, 该方法包括将金属氮化物前体颗粒和氮化硅前体颗粒的共混物加热以形成产物结晶金属硅氮化物颗粒, 其中所述氮化硅前体颗粒具有不超过约 100nm 的平均初级粒径以形成具有不超过约 1 μ m 的平均初级粒径的产物颗粒。

[0009] 在额外的实施方式中, 本发明涉及合成金属铝硅氧氮化物颗粒的方法。该方法包

括将金属组合物前体颗粒、铝组合物前体颗粒和硅组合物前体颗粒的共混物加热以形成产物结晶金属硅铝氧氮化物颗粒。所述金属组合物前体颗粒可包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳酸盐或其组合,所述铝组合物前体颗粒包括 Al_2O_3 、 AlN 、 $\text{AlN}_x\text{O}_{(1-x)3/2}$ 或其混合物,所述硅组合物前体颗粒包括 Si_3N_4 、 SiO_2 、 $\text{SiN}_{(1-x)4/3}\text{O}_{2x}$ 或其混合物。此外,所述硅组合物前体颗粒可具有不超过约 100nm 的平均初级粒径,和所述产物金属铝硅氧氮化物颗粒可具有不超过约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均初级粒径。

[0010] 在另外的实施方式中,本发明涉及合成金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒的方法,其中该方法包括将金属组合物前体颗粒和硅组合物前体颗粒的共混物加热以形成结晶金属硅氮化物 / 氧氮化物颗粒。在一些实施方式中,所述硅组合物前体颗粒包括 Si_3N_4 、 SiO_2 、 $0 < x < 1$ 的 $\text{SiN}_{(1-x)4/3}\text{O}_{2x}$ 、或其混合物并且具有不超过约 100nm 的平均粒径,和所述金属组合物前体颗粒包括金属氧化物、金属氮化物、金属氧氮化物、金属碳酸盐或其组合并且具有不超过约 100nm 的平均粒径。所述金属硅氮化物 / 氧氮化物产物颗粒可具有不超过约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。

[0011] 在进一步的实施方式中,本发明涉及包括具有不超过约 $1\ \mu\text{m}$ 的平均初级粒径的金属硅氮化物颗粒群的照明装置,和在一些实施方式中,本发明涉及包括具有不超过约 250nm 的平均初级粒径的金属硅氮化物颗粒群的照明装置。

附图说明

[0012] 图 1 是具有荧光粉材料的显示装置的示意性侧视图。

[0013] 图 2 是根据实施例 1 中所示方法合成的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的代表性 X- 射线衍射图。

[0014] 图 3 是根据实施例 1 中所示方法合成的 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的代表性 X- 射线衍射图。

[0015] 图 4 是根据实施例 1 中所示方法合成的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的透射电子显微照片。

[0016] 图 5 是根据实施例 1 中所示方法合成的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的扫描电子显微照片。

[0017] 图 6 是与商业钇铝石榴石荧光粉 YAG 样品比较的根据实施例 1 中所示方法合成的具有组成 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 和 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的样品的发射光谱。

[0018] 图 7 是与市售荧光粉 YAG-KO(Kasei Optonix) 比较的样品 SiON-21、SiON-32、SiON-34 的发射光谱。

[0019] 图 8 是根据实施例 3 中所示方法合成的 $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{ON}_{15}$ 的代表性 X- 射线衍射图。

[0020] 图 9 是来自根据实施例 3 中所示方法合成的同一样品组的 $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{ON}_{15}$ 的扫描电子显微照片。

[0021] 图 10 是由来自根据实施例 3 中所示方法合成的同一组荧光粉样品之一即 $\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{ON}_{15}$ 记录的发射光谱。

具体实施方式

[0022] 可使用纳米级硅组合物前体颗粒和 / 或纳米级金属组合物前体颗粒合成亚微米金属硅氮化物颗粒或金属硅氧氮化物颗粒。产物亚微米金属硅氮化物颗粒和金属硅氧氮

化物颗粒通常可在不使用高剪切研磨的情况下形成,和可制造具有高的发光度的荧光粉颗粒,所述发光度可用固有量子效率来表示。由于高的发光度,亚微米金属硅氮化物颗粒可提供对显示和照明应用有用的荧光粉。通常,前体粉末的一种或多种可具有不超过约 100nm 的平均初级粒径。可将所述前体粉末共混并使其以固态反应进行反应。例如,氮化硅 (Si_3N_4) 纳米颗粒通常可与金属氮化物粉末、金属氧氮化物粉末、金属氧化物粉末、氧化硅粉末或其组合进行组合用于热处理成为所选的荧光粉颗粒,所述荧光粉颗粒通常是结晶的。产物颗粒可具有亚微米平均粒径。所述颗粒可包括掺杂剂金属元素例如作为激活剂。所述产物荧光粉颗粒适于用在各种显示应用中。使用纳米级氮化硅颗粒和 / 或其它纳米级颗粒合成所需荧光粉颗粒提供用于合成具有合乎需要的荧光粉性质的亚微米荧光粉的合乎需要的起始材料。

[0023] 荧光粉通常包含主体晶体或基质以及相对少量的作为掺杂剂的激活剂。通常,使用过渡金属离子例如重金属离子或稀土离子作为激活剂。所关注的荧光粉颗粒在用场、电子或高能光或者其它刺激源激发之后通过荧光或磷光呈现发光。特别关注的组合物为金属硅氮化物或金属硅氧氮化物组合物,其可具有合适的激活剂掺杂剂。结晶度、粒径、掺杂剂水平和晶格结构的合适控制对于获得高的发光度可有重大意义。本文中描述的亚微米粒径可在保证将合乎需要的处理性质引入到所选产品中的同时提供高的发光度。所述荧光粉粉末应显示出对于所需应用而言足够的发光。

[0024] 已经利用激光热解合成了亚微米金属氧化物荧光粉颗粒。特别地,具有一种或多种稀土金属的掺杂剂 / 激活剂的金属 / 类金属氧化物颗粒进一步描述于 Kumar 的题为“High Luminescent Phosphor Particles and Related Particle Compositions”的美国专利 6,692,660 中,将该专利引入本文中作为参考。高度结晶的亚微米金属氧化物荧光粉进一步描述于 Chiruvolu 等人的题为“Highly Crystalline Nanoscale Phosphor Particles and Composite Materials Incorporating the Particles”的公布的美国专利申请 2007/0215837A 中,将该专利申请引入本文中作为参考。

[0025] 无机颗粒通常包括其元素形式的或者在化合物中的金属和 / 或类金属元素。按照惯用的表示法,表述“金属和 / 或类金属”写为“金属 / 类金属”作为简写表示法。通常,无机颗粒可包括例如元素金属或元素类金属即未离子化的元素、其合金、金属 / 类金属氧化物、金属 / 类金属氮化物、金属 / 类金属碳化物、金属 / 类金属硫化物、金属 / 类金属硅酸盐、金属 / 类金属磷酸盐或它们的组合。类金属是呈现介于金属和非金属中间或者包括金属和非金属的化学性质的元素。类金属元素包括硅、硼、砷、锗和碲。当术语金属或类金属没有限定地使用时,这些术语是指处于任何氧化态的,例如,为元素形式的或者在组合物中的金属或类金属元素。当表述金属或类金属组合物时,这是指具有一种或多种以非元素形式即氧化形式的金属或类金属元素以及相应的额外元素以提供电中性的任何组合物。

[0026] 通常,各种各样的金属硅氮化物组合物可适合作为荧光粉粉末。这些组合物的通式可表示为 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{N}_z:\text{R}_r$, 其中 M 表示一种或多种金属元素, Si 为硅, N 为氮, R 表示一种或多种掺杂剂元素, x、y、z 和 r 表示化学计量和掺杂剂水平。类似地,各种各样的金属硅氧氮化物组合物可用作有用的荧光粉。所述氧氮化物组合物的通式可表示为 $\text{M}_x\text{Si}_y\text{O}_w\text{N}_z:\text{R}_r$, 其中 M 表示一种或多种金属元素, Si 为硅, O 为氧, N 为氮, R 表示一种或多种掺杂剂元素, x、y、w、z 和 r 表示化学计量和掺杂剂水平。例如,在一些实施方式中,合适的荧光粉可包括碱土和

其它二价金属元素。

[0027] 本文中描述的金属硅氮化物和氧氮化物荧光粉组合物可使用纳米级氮化硅颗粒和 / 或其它纳米级颗粒以固态反应合成。例如, 可将氮化硅前体粉末与提供剩余的金属 / 类金属元素的另外的前体粉末共混用于所需的荧光粉组合物, 所述剩余的金属 / 类金属元素例如为氮化物、氧化物或碳酸盐形式。所述金属或类金属元素的一种或多种可为激活剂掺杂剂元素。如果目标组合物为氧氮化物, 则通常应控制以所述前体引入的氧的量以仅提供最终产物材料所需的氧的量, 尽管在氮气环境中进行处理步骤可导致所述氧的一些或全部的替代。

[0028] 所述纳米级前体颗粒可例如使用基于流动的方法合成。特别地, 可通过激光热解合成氮化硅纳米级颗粒和金属氮化物亚微米颗粒, 尽管对于一些材料还可利用可替换的来源。激光热解可用于合成无定形或结晶 Si_3N_4 。激光热解还可用于合成无定形 SiO_2 , 其可作为用于形成氧氮化物荧光粉的前体使用。通常, 激光热解已被成功地用于各种各样的组合物的合成。通过适当地选择反应物物流中的组成和处理条件, 亚微米或纳米级颗粒引入所需的金属 / 类金属组成化学计量。

[0029] 通常, 在本文中描述的方法中, 所述前体组合物的至少一种具有纳米级颗粒例如纳米级氮化硅 (Si_3N_4) 颗粒的形式。然而, 在一些实施方式中, 将多种纳米级粉末与不同的组合物混合用于固态反应过程是合乎需要的。例如, 可将纳米级 Si_3N_4 和 / 或 SiO_2 与另外的金属组合物组合以形成所需金属硅氮化物或金属硅氧氮化物组合物, 其可以合乎需要的亚微米平均粒径形成。在合成过程中使用多种纳米级粉末可以稍微较低的反应温度或稍微较短的时间和 / 或以实现高程度的结晶度和化学均匀性有助于该合成过程。如果如此合成的颗粒基本上具有所需平均粒径, 则所述粉末可经受缩短时间的研磨、降低程度的研磨或者不经受研磨以获得所需亚微米产物颗粒。在一些体系中已经观察到高剪切研磨不利地改变粉末的结晶度, 这可使荧光粉性能恶化。因而, 研磨的减少或消除可导致改善的产物材料以及生产成本的降低。为了分散弱的颗粒附聚物, 一些低能量或短时间的研磨可为合乎需要的。

[0030] 可使用合适的掺杂剂前体粉末例如金属氧化物引入掺杂剂元素, 将所述掺杂剂前体粉末引入到固态反应中使得所述掺杂剂元素被引入到产物颗粒中。因此假定量子效率是恒定的, 掺杂剂水平可直接与颗粒的发光性质有关。在一些实施方式中, 添加的掺杂剂导致更大的发光, 因为掺杂剂在颗粒内形成吸收 - 发射中心。通常, 所述发光随着掺杂剂水平而增加, 因为更多的电子可用于激励成发射态。然而, 量子效率是掺杂剂水平的复杂函数。因而, 发光度通常由于各因素的平衡而随着掺杂剂浓度的变化达到峰值。特别地, 发光性质取决于颗粒的结晶度、掺杂剂在晶体晶格内的定位和浓度。随着掺杂剂水平提高, 猝灭机制开始起到使发光减少的作用, 并且晶体缺陷增加。因而, 在足够高的掺杂剂浓度下, 发光度通常随着掺杂剂水平的提高而降低, 因为猝灭开始支配该增加不发生更高的吸收。因而, 发光度可随着掺杂剂浓度的变化而具有峰值, 尽管发光度的掺杂剂依赖性还取决于处理参数, 使得关系可更加复杂。在使用热处理形成荧光粉颗粒而没有使用高剪切或其它高能量研磨的情况下, 使用纳米颗粒前体可实现具有良好的掺杂剂引入的高结晶度水平和相应的高的量子产率值。

[0031] 利用高度结晶的无机荧光粉颗粒, 所得荧光粉颗粒可具有高的发光度。具体地, 所

述颗粒可具有至少约 25% 的内量子效率。所述颗粒的平均尺寸、掺杂剂浓度和掺杂剂组成可影响吸收光谱和发射光谱。本文中描述的无机荧光粉颗粒的较高发光 - 量子产率性质为通常基于任何发光原理的装置的更高效的运行提供了保证。

[0032] 经共混的前体粉末的固态反应导致金属硅氮化物或金属硅氧氮化物的形成。可选择所述反应的条件以导致产物材料的合适的结晶度。为了形成氧氮化物荧光粉,可合乎需要的是使用两个加热或烧制步骤,其中在第一个步骤中合成中间体硅酸盐化合物,其适合于在第二步的烧制期间转化为所需的结晶结构。本文中描述的用于颗粒合成的方法可在相对低的温度下进行。通过使用至少一些纳米级前体材料以及合适的处理条件,可制造亚微米产物荧光粉。所述产物粉末显示出合适的发射性质和相应的量子效率。

[0033] 可对所述产物粉末进行研磨或以其它方式处理以合成具有所需颗粒性质的产物材料,尽管在一些实施方式中,避免研磨可为合乎需要的。所述研磨可在珠磨机等进行。合适的磨机可商购获得。在一些实施方式中,可在液体的存在下进行研磨。在一些实施方式中,合乎需要的是在低剪切和 / 或低能量下研磨颗粒以避免破坏颗粒的结晶结构,破坏颗粒的结晶结构可导致颗粒的发光显著减少。基于亚微米氮化硅的荧光粉在各种显示应用中可为有用的。替换地或者另外,可使用低能量混合或者低能量超声破裂以分散弱地附聚的颗粒。

[0034] 所述产物亚微米荧光粉颗粒由于其小的粒径而可用于形成小的结构体,例如显示器像素。而且,亚微米荧光粉可具有高的发光。包括具有良好尺寸均匀性的纳米颗粒的显示装置进一步描述于 Kambe 等人的题为“Phosphor Particles Having Specific Distribution of Average Diameters”的美国专利 7,132,783 中,将该专利引入本文中作为参考。小的粒径和相对高的发光度提供了关于改善的装置构造和更高效的运行的能力。高的发光为使用较低量的荧光粉以节省材料成本提供了保证。

[0035] 通常,所述荧光粉颗粒可引入到各种显示和 / 或照明装置例如发光二极管 (LED) 装置、阴极射线管、等离子体显示面板、场发射装置和电致发光装置中。类似地,所述荧光粉在固态发光装置中可为有用的。可选择所述荧光粉的具体组成以由所述荧光粉产生所需发射。在一些实施方式中,发射红光的荧光粉颗粒可引入到发射在光谱的蓝色或近紫外部分中的光子作为所述红色荧光粉的激发源的固态发光装置中。

[0036] 荧光粉颗粒性质和组合物

[0037] 可选择具体的组合物和激活剂浓度以由荧光粉实现所需的发射光谱。在一些实施方式中,期望基于氮化物的产物荧光粉为红色荧光粉,尽管可选择组合物以在可见和红外光谱的其它部分中显著发射。通常,产物荧光粉颗粒可包含金属硅氮化物或金属硅氧氮化物,其中荧光粉颗粒包含所选的激活剂掺杂剂。由于本文中描述的用以形成亚微米荧光粉颗粒的合乎需要的处理方法,所述颗粒可具有非常高的用固有量子产率评价的发光度。

[0038] 关于金属硅氮化物荧光粉,组合物通常具有组成 $M_xSi_yN_z:R_r$, 其中 M 表示一种或多种金属, Si 为硅, N 为氮, R 表示一种或多种掺杂剂金属, x、y、z 和 r 表示化学计量和掺杂剂水平。作为相对于 x+y 的因子, r 的值通常在 $0.0001 \leq r \leq 0.5$ 的范围内和在进一步的实施方式中在 $0.0001 \leq r \leq 0.1$ 的范围内。掺杂剂水平的这些范围可在本文中应用于其中关于荧光粉组合物中的掺杂剂水平,没有具体应用其它的量的化合物中。由于 N 具有 -3 的化合价和 Si 具有 +4 的化合价,因此 $x = (3z-4y-Wr)/Q$, 其中 W 为 R 的化合价和 Q 为 M 的化

合价。该式可由本领域技术人员直接调整用于其中 M 和 / 或 R 涉及多种金属的实施方式。

[0039] 碱土硅氮化物组合物是有用的用于在可见光谱的合乎需要的部分中发光的荧光粉组合物。例如,红色荧光粉可具有组成 $M_xSi_yN_{(2/3)x+(4/3)y}:R$, 其中 M 为第 II 族元素, 即, Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 或其组合, Si 为硅, 和 R 为稀土激活元素, 例如, Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 及其组合, 其中所述组成的一些实施方式具有 $0.5 \leq x \leq 3$ 和 $1.5 \leq y \leq 8$ 。例如, 所关注的具体组成包括化学计量 $M_2Si_5N_8:R$ 。这些红色荧光粉进一步描述于 Tamaki 等人的题为“Nitride Phosphor and Production Process Thereof, and Light Emitting Device”的美国专利 7, 297, 293 中, 将该专利引入本文中作为参考。

[0040] 镧系元素硅氮化物进一步描述于 Tian 等人的题为“Nitride Phosphors and Devices”的公布的美国专利申请 2006/0017041A 中, 将该专利申请引入本文中作为参考。这些镧系元素硅氮化物具有式 $Ln_2Si_3N_4:R$, 其中 Ln 为三价镧系元素或其组合。在一些实施方式中, 所述氮化物荧光粉具有式 $M_{1-z}LSiN_3:R_r$, 其中 M 为二价元素例如钙、锰、锶、钡、锌、铍、镉、汞或其组合, L 为三价元素例如硼、铝、镓、铟、铊、铋、磷、砷、锑、铋、或其组合, Si 为硅, N 为氮, R 为一种或多种激活剂元素例如稀土元素、过渡金属元素或其组合, r 通常在 $0.0001 \leq r \leq 0.5$ 的范围内和在进一步的实施方式中在 $0.0001 \leq r \leq 0.1$ 的范围内。这些组合物进一步描述于 Nagatomi 等人的题为“Phosphor Light Source and LED”的美国专利 7, 252, 788 中, 将该专利引入本文中作为参考。另外的氮化物荧光粉可具有式 $M_{1-z}L_2Si_4N_8:R_r$ 和 $M_{2-z}Si_5N_8:R_r$, 其中 M 为二价元素, L 为三价元素, R 为激活剂掺杂剂金属元素, r 通常在 $0.0001 \leq r \leq 0.5$ 的范围内和在进一步的实施方式中在 $0.0001 \leq r \leq 0.1$ 的范围内, 在上面给出了 M 和 L 的具体实例。

[0041] 关于金属硅氧氮化物荧光粉, 组合物通常具有组成 $M_xSi_yN_zO_w:R_r$, 其中 M 表示一种或多种金属, Si 为硅, N 为氮, O 为氧, R 表示一种或多种掺杂剂金属, w、x、y、z 和 r 表示化学计量和掺杂剂水平。r 的值通常在 $0.0001 \leq r \leq 0.5$ 的范围内和在进一步的实施方式中在 $0.0001 \leq r \leq 0.1$ 的范围内。由于 N 具有 -3 的化合价, O 具有 -2 的化合价和 Si 具有 +4 的化合价, 因此 $x = (3z+2w-4y-Wr)/Q$, 其中 W 为 R 的化合价和 Q 为 M 的化合价。该式可由本领域技术人员直接调整用于其中 M 和 / 或 R 涉及多种金属的实施方式。

[0042] 在一些实施方式中, 金属硅氧氮化物荧光粉可用二价金属元素形成。具体地, 具有其中 M 为二价金属、R 为激活剂金属、 $0 < x < 15$ 、 $0 < y < 30$ 、和 $2 < z < 6$ 式 $M_xSi_3O_yN_z:R$ 的荧光粉描述于 Gotoh 等人的题为“Phosphor and Production Method of the Same and Light Source and LED Using the Phosphor”的美国专利 7, 291, 289 中, 将该专利引入本文中作为参考。适合作为 M 的二价元素的实例包括例如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Hg 及其组合。R 通常可为稀土金属元素、过渡金属元素或其组合。通常, 荧光粉以 $0.0001 \leq r \leq 0.5$ 和在进一步的实施方式中 $0.0001 \leq r \leq 0.1$ 的式摩尔范围 (formula molar range) 包含 R。另外的基于二价金属的硅氧氮化物荧光粉可具有式 $(Sr_{1-x-y}Ba_yCa_x)_{1-c}Si_2O_2N_2:Eu_c$, 其中 $0 < x+y < 0.5$ 。

[0043] 更一般的硅氮氧化物荧光粉组合物描述于 Tamaki 等人的题为“Nitride Phosphor and Production Process Thereof, and Light Emitting Device”的美国专利 7, 297, 293 中, 将该专利引入本文中作为参考。合适的金属硅氧氮化物组合物可具有式 $M_xSi_yO_zN_{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z}:R$, 其中 M 为二价元素例如 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn 及其组合, Si 为硅, R 为稀土元素

且 R 通常以相对于 x 不超过约 0.5 和在一些实施方式中相对于 x 不超过约 0.1 的式摩尔量存在。在一些实施方式中,所述参数大致在 $0.5 \leq x \leq 3$ 、 $1.5 \leq y \leq 8$ 和 $0 < z \leq 3$ 的范围内。镧系元素硅氧氮化物和硅铝硼氧氮化物进一步描述于 Tian 等人的题为“Nitride Phosphors and Devices”的公布的美国专利申请 2006/0017041 中,将该专利申请引入本文中作为参考。

[0044] 通常称为 SiAlON 的硅铝氧氮化物作为荧光粉已经引起了相当多的关注。激活的 SiAlON 荧光粉进一步描述于 Sakuma 等人的题为“Oxynitride Phosphor and a Light Emitting Device”的公布的美国专利申请 2005/0285506 中,将该专利申请引入本文中作为参考。特别地,一类重要的 SiAlON 具有式 $M_x(\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{N})_{16}:\text{Eu}_y$, 其中 M 为二价金属, x 在 $0.3 < x < 1.5$ 的大致范围内和 y 在 $0.001 < y < 0.8$ 的大致范围内,其中 Eu 可部分地或完全地被另外的稀土元素取代。 $(\text{Si}, \text{Al})_{12}$ 是指 Si_aAl_b , 其中 $a+b = 12$, $(\text{O}, \text{N})_{16}$ 是指 O_cN_d , 其中 $c+d = 16$ 。在一些实施方式中, b 大致在 $0.3 < b < 6.75$ 的范围内, 和 c 在 $0 < c < 2.5$ 的大致范围内。

[0045] 颗粒的内量子效率 (IQE) 可作为发射的光子数与吸收的光子数之商测量。使用本文中描述的亚微米 / 纳米级荧光粉颗粒, IQE 可为至少约 25%, 在进一步的实施方式中至少约 35%, 在另外的实施方式中至少约 40%, 在额外的实施方式中至少约 45% 和在另外的实施方式中约 50% ~ 约 75%。本领域技术人员将认识到在所述明确的范围内的另外的量子效率范围被考虑并且在本公开内容的范围内。

[0046] 通过定义, 内量子效率可使用下列表达式评估:

[0047]

$$\eta = \frac{N_E}{N_I - N_R} \quad (1)$$

[0048] 这里, N_I 、 N_E 和 N_R 分别为入射光、发射光和反射光的光谱中的光子数。这些值是用分光光度计测量的, 应使用标准光源校正该分光光度计。然后, 如果该标准光源的辐射率以单位 $\text{W}/\text{nm}/\text{cm}^2/\text{sr}$ 给出, 则量子效率可表示为

[0049]

$$\eta = \frac{\int \lambda E(\lambda) d\lambda}{\int \lambda [I(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda}, \quad (2)$$

[0050] 其中 $I(\lambda)$ 、 $E(\lambda)$ 和 $R(\lambda)$ 分别为入射光、发射光和反射光的光谱。如果标准源的辐射率已经以单位光子数 $/\text{nm}/\text{cm}^2/\text{sr}$ 给出, 则应省略方程 (2) 中在积分下的因子 λ 。

[0051] 在 J. C. de Mello、H. F. Wittmann 和 R. H. Friend 的文章“An improved experimental determination of external photoluminescence quantum effect”, *Adv. Mater.* 9, 230 (1997) 中证明了使用与分光光度计结合的积分球的测量程序是正确的。需要三种测量:

[0052] 1. 将激光 (或另外的激发源) 照射到空的球中

[0053] 2. 将样品置于球中, 但是使激光指向壁上

[0054] 3. 将样品置于球中并且使激光以法线方向照射样品。

[0055] 由所收集的光谱, 将激光光谱和发射光谱去卷积和积分。然后, 将量子效率计算为

[0056]

$$\eta = \frac{E_3 L_2 - E_2 L_3}{L_1 (L_2 - L_3)} \quad (3)$$

[0057] 其中, L 对应于经积分的激光光谱和 E 对应于经积分的发射光谱。积分球可商购得到以与 UV- 可见光分光计一起使用。类似的用于测量内量子效率的方法描述于 Kijima 等人的题为“Phosphor and its Production Process”的美国专利 7,001,537 中, 将该专利引入本文中作为参考。该方法可适用于膜材料。积分球可商购得到以与 UV- 可见光分光光度计一起使用。

[0058] 引入本文中作为参考的 Kijima 等人的题为“Phosphor and its Production Process”的美国专利 7,001,537 中描述的用于测量内量子效率的方法可用于由粉末状样品直接测量内量子效率。首先, 将具有 0.98 的反射率的白色漫射标准物置于积分球中并且用光源以约 5 ~ 10 度的入射角进行照射。通过与该球结合的光谱 - 辐射计收集从该标准物反射的光的光谱。在该光谱上的积分可称作 I。

[0059] 然后, 用样品代替所述标准物, 该样品可为压制成片 (pellet) 的粉末。以所述光源使用与标准物相同的几何学照射样品。用与积分球结合的光谱 - 辐射计收集样品的光谱。将样品的光谱去卷积为反射光谱和发射光谱。通常, 去卷积基于截止值 (cut-off) 的指认, 其中高于该截止值的波长被认为是发射, 而低于该截止值的波长被认为是反射。对反射光谱和发射光谱两者都进行积分。在反射区域上的积分可称为 R, 和在发射区域上的光谱可称为 E。

[0060] 从球壁收集这些光谱。为了将它们与样品表面上实际的量相关联, 应考虑积分球性质例如乘数和开口尺寸。它们可用经验常数 Z_1 和 Z_2 描述。为了精确地确定量子效率, 应考虑由被积分球的壁散射回来的反射光所导致的对样品照射的额外贡献。

[0061] 于是, 内量子效率 (IQE) 可表示为:

$$\eta = \frac{\frac{E}{Z_1}}{\frac{I/0.98 - R}{Z_2} + R} \quad (4)$$

[0063] 相应地, 作为发射光的光谱中的光子数与入射光的光谱中的光子数之比的外量子效率 (EQE) 可评价为:

$$\mu = \frac{\frac{E}{Z_1}}{\frac{I/0.98}{Z_2} + R} \quad (5)$$

[0065] 纳米级前体颗粒

[0066] 本文中用于亚微米荧光粉颗粒的合成的方法通常可涉及使用一种或多种类型的具有纳米级粒径即不超过约 100nm 的平均初级粒径的前体颗粒。合适的纳米颗粒可例如通过激光热解、火焰合成、燃烧、或基于溶液的方法例如溶胶凝胶法形成。合适方法的选择可取决于所选前体颗粒的组成。特别地, 基于流动的方法例如激光热解或火焰喷雾热解已经被成功地用于均匀的纳米级颗粒的合成。激光热解涉及来自强光源的光, 其驱动反应以形

成颗粒。激光热解是用于高效率地产生各种各样的具有所选组成和窄的平均粒径分布的纳米级颗粒的优异方法。或者,可使用火焰制造装置例如 Helble 等人的题为“Apparatus for Producing Nanoscale Ceramic Particles”的美国专利 5,447,708 中所描述的装置制造亚微米颗粒,将该专利引入本文中作为参考。此外,可使用热反应腔室例如 Inoue 等人的美国专利 4,842,832 “Ultrafine Spherical Particles of Metal Oxide and a Method for the Production Thereof”中描述的装置制造亚微米颗粒,将该专利引入本文中作为参考。

[0067] 将基于流动的方法应用于金属/类金属氮化物、氧化物或氧氮化物的制造的基本特征是将所需的金属/类金属前体引入到反应物流中。而且,还将氮源、氧源或者它们两者引入到反应物流中。火焰喷雾热解通常可用于合成所选金属/类金属氧化物组合物的亚微米颗粒。激光热解可用于合成金属/类金属氧化物、金属/类金属氮化物或金属/类金属氧氮化物组合物的各种各样的所选亚微米粉末。

[0068] 在火焰喷雾热解中,将液体燃料和液体前体的气溶胶供给到反应腔室中,该燃料在该反应腔室中在氧气气氛中燃烧以形成产物金属/类金属氧化物颗粒。使用合适的过滤器或其它收集器从所述流中收获所述颗粒。通常,反应器与环境大气相通。可通过将空气引入到反应器中而提供用于所述反应的氧气的全部或一部分。热解前体可包括可溶解到由气溶胶供给系统所供给的液体中的金属和/或类金属组合物。用于金属氧化物的制造的火焰喷雾热解进一步描述于 Laine 等人在题为“Ultrafine Metal Oxide Powders by Flame Spray Pyrolysis”的美国专利 5,958,361 中,将该专利引入本文中作为参考。用于金属/类金属氧化物的火焰喷雾热解合成的多用途前体溶液例如水基前体溶液进一步描述于 Jaiswal 等人的 2008 年 10 月 24 日提交的题为“Flame Spray Pyrolysis With Versatile Precursors For Metal Oxide Nanoparticle Synthesis and Applications of Submicron Inorganic Oxide Compositions for Transparent Electrodes”且序号为 12/288,890 的共同待审的美国专利申请中,将该专利申请引入本文中作为参考。

[0069] 激光热解是用以形成高度均匀的纳米颗粒的合乎需要的方法。在激光热解中,来自强光源的光驱动反应以形成所述颗粒。激光热解是已经被成功地用于合成各种各样的无机颗粒包括例如具有多种金属/类金属元素以及所掺杂材料的组合物的特别多用途的颗粒合成方法。

[0070] 为了方便起见,将基于光的热解称作激光热解,因为该术语反映出激光作为辐射源的便利并且是本领域中的惯用术语。激光热解方法可引入可包括气体、蒸气、气溶胶或其组合的反应物流以将所需元素引入到流动物流中。产生具有气体、蒸气和/或气溶胶前体的反应物流的多用途性为具有各种各样的潜在组成的颗粒的产生提供了保证。

[0071] 将激光热解成功用于制造合乎需要的无机纳米颗粒的基本特征是含有一种或多种金属/类金属前体化合物、辐射吸收剂和在一些实施方式中的辅助反应物的反应物流的产生。所述辅助反应物可为被引入以结合到所需产物中的非金属/类金属原子例如氮或氧的来源和/或可为用以驱动所需产物的形成的氧化剂或还原剂。如果所述前体在强光辐射下分解为所需产物,则可不使用辅助反应物。类似地,如果金属/类金属前体和/或辅助反应物吸收合适的光辐射以驱动反应,则可不使用单独的辐射吸收剂。

[0072] 在激光热解中,反应物流的反应由强的辐射束诸如光束,例如激光束驱动。在一些实施方式中,可有效地使用 CO₂ 激光。随着反应物流离开辐射束,无机颗粒被存在于所

得产物颗粒物流中的颗粒迅速淬灭,所得产物颗粒物流是反应物物流的继续。物流的概念具有其惯用的意义,即为从一个位置开始并且在另一个位置结束的流,其中在所述两个位置之间有物质的运动,该运动不同于混合构造中的运动。

[0073] 已经使用在沿着激光束路径的方向上显著延长的反应物入口开发了适合用于通过激光热解制造商业量的颗粒的激光热解装置。该高生产量(例如每小时1千克或更多)的激光热解装置描述于题为“Efficient Production Of Particles By Chemical Reaction”的美国专利5,958,348中,将该专利引入本文中作为参考。用于供给用于通过激光热解而商业制造颗粒的气溶胶前体的方法描述于Gardner等人的题为“Reactant Delivery Apparatus”的共同待审和共同转让的美国专利6,193,936以及Frey等人的题为“Uniform Aerosol Delivery for Flow-Based Pyrolysis for Inorganic Material Synthesis”的共同待审的美国专利申请12/233,325中,将该专利和该专利申请引入本文中作为参考。

[0074] 已经通过激光热解在进行或不进行额外热处理的情况下制造了各种各样的简单的和复杂的亚微米和/或纳米级颗粒。通常,无机颗粒通常包括其元素形式的或者在化合物中的金属或类金属元素。具体地,所述无机颗粒可包括例如元素金属或元素类金属即未离子化的元素例如银或硅、金属/类金属氧化物、金属/类金属氮化物、金属/类金属碳化物、金属/类金属硫化物或其组合。另外,这些高质量材料的均匀性可相当高。这些颗粒通常可具有非常窄的粒径分布。

[0075] 已经通过激光热解制造了若干种不同类型的纳米级颗粒。所选的无机颗粒可通常表征为这样的组合物:所述组合物包括具有一定数量的以不同的相对比例存在的不同元素,其中所述数量和所述相对比例是基于所述纳米级颗粒的应用进行选择。已制造的(可能进行了额外的处理例如热处理)或者已经对于通过激光热解制造进行了详细描述的材料包括例如碳颗粒、硅、 SiO_2 、经掺杂的 SiO_2 、氧化钛(锐钛矿和金红石 TiO_2)、 MnO 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Mn_5O_8 、钒氧化物、银钒氧化物、锂锰氧化物、氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$)、经掺杂的氧化铝(氧化铝)、氧化锡、氧化锌、稀土金属氧化物颗粒、经稀土掺杂的金属/类金属氮化物颗粒、稀土金属/类金属硫化物、经稀土掺杂的金属/类金属硫化物、银金属、铁、铁氧化物、铁碳化物、铁硫化物(Fe_{1-x}S)、氧化铈、氧化锆、钛酸钡(BaTiO_3)、硅酸铝、钛酸铝、碳化硅、氮化硅、以及具有络合阴离子例如磷酸根、硅酸根和硫酸根的金属/类金属化合物。各种各样的颗粒通过激光热解的制造进一步描述于Bi等人的题为“Nanoparticle Production and Corresponding Structures”的美国专利7,384,680中,将该专利引入本文中作为参考。

[0076] 氧化硅纳米颗粒的制造描述于Kumar等人的题为“Silicon Oxide Particles”的美国专利6,726,990中,将该专利引入本文中作为参考。该专利描述了无定形 SiO_2 的制造。碳化硅和氮化硅通过激光热解的合成描述于Reitz等人的题为“Particle Dispersions”的公布的PCT专利申请W0 01/32799A中,将该专利申请引入本文中作为参考。硅颗粒通过激光热解的制造描述于Cannon等人在J.of the American Ceramic Society, Vol. 65, No. 7, pp. 330-335(1982)中的题为“Sinterable Ceramic Particles From Laser-Driven Reactions:II, Powder Characteristics And Process Variables”的文章中,将该文章引入本文中作为参考。

[0077] 如以上所说明的,已经描述了氮化硅的激光热解合成,其基于使用激光热解以及 SiH_4 和 NH_3 前体。使用类似的方法合成下面的实施例中描述的氮化硅纳米级粉末。可类似地合成所需的金属氮化物纳米级粉末。例如,所述前体流可包括所需的金属元素,其通常可以在以上提到的参考文献中所描述的形式供应。可使用 NH_3 、 N_2 、其它氮化合物或其组合供应氮。

[0078] 在一些实施方式中,纳米级前体颗粒群可具有小于约100nm的初级颗粒的平均直径,在一些实施方式中,纳米级前体颗粒群可具有约2nm~约75nm的初级颗粒的平均直径,在进一步的实施方式中,纳米级前体颗粒群可具有约2nm~约50nm的初级颗粒的平均直径,和在额外的实施方式中,纳米级前体颗粒群可具有约2nm~约25nm的初级颗粒的平均直径。本领域技术人员应认识到,在这些具体范围内的其它范围被本文中的公开内容所涵盖。初级粒径是通过扫描电子显微镜评价的。

[0079] 如本文中所使用的,术语“颗粒”是指不能通过在液体中进行超声搅动而进一步破坏的物理颗粒,即物理颗粒不是通过相当弱的表面力保持在一起的。因此,颗粒是指初级(未熔合的(un-fused))颗粒和由通过实体桥化学结合的初级颗粒组成的结实的附聚物。对于通过激光热解形成的颗粒,所述颗粒可通常与初级颗粒(即在材料内的初级结构要素)实际上相同。如果存在一些初级颗粒的结实的熔合,则这些结实地熔合的初级颗粒相应地形成更大的物理颗粒。所述初级颗粒可具有大致为球形的总外观,或者它们可具有棒的形状、板的形状或其它非球形形状。在更深入的研究时,结晶颗粒通常具有对应于下面的晶体晶格的晶面。无定形颗粒通常具有球形形状。具有非对称性的颗粒的直径测量结果是基于沿着颗粒的主轴的长度测量结果的平均值。

[0080] 由于它们的小尺寸,所述颗粒趋于由于邻近颗粒之间的范德华力和其它电磁力而形成松散的附聚物。这些松散的附聚物可分散在分散剂中至显著程度,和在一些实施方式中,这些松散的附聚物可接近完全分散在分散剂中以形成分散的初级颗粒。经分散的颗粒的尺寸可称为二次粒径。当然,对于具体的颗粒群,初级粒径是二次粒径的下限,使得如果初级颗粒是基本上未熔合的并且如果所述颗粒实际上完全分散在液体中,则平均二次粒径可大致为平均初级粒径。二次或附聚粒径可取决于颗粒在其初始形成后的后续处理以及颗粒的组成和结构。

[0081] 即使所述颗粒可形成松散的附聚物,但是在所述颗粒的透射电子显微照片中可清楚地观察到纳米级的颗粒以及初级颗粒。如在显微照片中所观察到的,所述颗粒通常具有对应于纳米级颗粒的表面区域。此外,所述颗粒可由于其小的尺寸和每重量材料的大的表面积而显示出独特的性质。例如,结晶纳米级 TiO_2 颗粒的吸收光谱移至紫外中。

[0082] 所述颗粒可在尺寸方面具有高度的均匀性。激光热解通常产生具有非常窄的粒径范围的颗粒。此外,在适当温和的条件下的热处理通常不显著地改变所述非常窄的粒径范围。在反应物进行气溶胶供给以进行激光热解的情况下,粒径的分布对反应条件特别敏感。然而,如果适当地控制反应条件,则可用气溶胶供给系统获得非常窄的粒径分布。如由透射电子显微照片的研究所测定的,初级颗粒通常具有这样的尺寸分布:至少约95%,和在一些实施方式中99%的颗粒具有大于平均直径的约35%并小于平均直径的约220%的直径。在额外的实施方式中,初级颗粒通常具有这样的尺寸分布:至少约95%,和在一些实施方式中99%的初级颗粒具有大于平均直径的约40%并小于平均直径的约160%的直径。在一

些实施方式中,初级颗粒具有这样的直径分布:至少约 95%,和在一些实施方式中 99%的初级颗粒具有大于平均直径的约 60%并小于平均直径的约 140%的直径。本领域技术人员将认识到在这些具体范围内的其它均匀度范围被本文中的公开内容所涵盖。在一些实施方式中,所述颗粒可具有在初级颗粒的以上参数范围内的分布。

[0083] 此外,在一些实施方式中,基本上没有初级颗粒具有为平均直径的约 10 倍大、在一些实施方式中为平均直径的约 6 倍大、在进一步的实施方式中为平均直径的 5 倍大、和在额外的实施方式中为平均直径的 3 倍大的平均直径。换言之,初级粒径分布实际上不具有表明有小数量的具有显著较大尺寸的初级颗粒的尾部。这是用以形成无机颗粒的小的反应区域和无机颗粒的相应的迅速淬火的结果。在一些实施方式中,所述颗粒可具有在位于以上对于初级颗粒所规定的范围内的粒径分布的尾部中的截止。在尺寸分布的尾部中的有效截止表明在 10^6 个颗粒中有少于约 1 个颗粒具有比高于平均直径的规定截止值大的直径。高的颗粒均匀度可用在多种应用中。

[0084] 另外,用于引入的前体纳米颗粒可具有非常高的纯度水平。此外,结晶纳米颗粒,例如通过激光热解制造的那些,可具有高的结晶度。类似地,通过激光热解制造的结晶纳米颗粒可随后进行热处理以改善和 / 或调节结晶度和 / 或特定的晶体结构。可通过加热颗粒而除去颗粒表面上的杂质以不仅实现高的结晶纯度而且还实现高的总纯度。

[0085] 亚微米氮化物和氧氮化物的合成方法

[0086] 本文中描述的固态合成方法可基于纳米级前体颗粒例如具有标称式 Si_3N_4 的氮化硅的使用,尽管该合成方法可产生富含硅的氮化物。在一些实施方式中,可使用多种纳米级前体材料。例如,可将平均粒径不超过约 100nm 的一种或多种基于硅的前体例如 Si_3N_4 和 / 或 SiO_2 、和 / 或一种或多种基于金属的前体例如 Al_2O_3 、 AlN 或 CaO 组合用于热反应以产生产物氮化物或氧氮化物组合物。在一些实施方式中,产物荧光粉的主要组分是作为纳米级粉末引入的以进行热合成反应。可使用两个热处理步骤,其中使用达到相当大程度的第一热反应以形成具有所选化学计量的所需材料,和第二热处理步骤改善产物荧光粉的结晶度。通过使用纳米级起始材料,可合成亚微米荧光粉颗粒而不使用使颗粒破碎的猛烈的研磨步骤。

[0087] 通常,可使用任何合理的方法合成或者以另外的方式获得合适的纳米级前体粉末。所述纳米级粉末包括具有不超过约 100nm 的平均初级粒径的颗粒群。纳米级前体的更多细节描述于以上部分中。类似地,以上描述了纳米级前体颗粒的合适的合成方法。在一些实施方式中,至少一种前体材料具有不超过 100nm 的平均初级粒径。在额外的实施方式中,多种不同的前体粉末具有不超过约 100nm 的平均初级粒径。在进一步的实施方式中,除一种或多种引入掺杂剂元素的前体之外的所有前体粉末包括具有不超过约 100nm 的平均粒径的颗粒。在额外的实施方式中,所有前体粉末都具有不超过约 100nm 的平均初级粒径。关于任意这些实施方式,前体颗粒可具有约 2nm ~ 约 75nm、或者约 2nm ~ 约 50nm、进一步地约 5nm ~ 约 25nm 的平均初级粒径。本领域技术人员将认识到在以上明确范围内的另外的范围被考虑并且在本公开内容的范围内。在一些实施方式中,所述前体粒径可具有如以上对于前体初级颗粒所规定的窄的粒径分布。

[0088] 关于氮化物荧光粉,该荧光粉的合成方法可包括将亚微米氮化硅颗粒与金属氮化物颗粒混合。在一些实施方式中,所述金属氮化物可为碱金属氮化物,过渡金属氮化物或者

Al、Ga、In、Sn、Sb、Tl、Pb、Bi 或 Po 的氮化物。可在进行固态反应之前使用固态共混将颗粒组合,尽管在一些实施方式中,所述颗粒可在其共混期间分散在分散用液体中。金属氮化物颗粒通常包括颗粒例如碱土氮化物颗粒或镧系元素氮化物颗粒的共混物。掺杂剂可作为相应的氧化物和 / 或氮化物引入,因为掺杂剂前体的形式由于量少而影响不太大,其可在含氮环境中在加热过程即氮化期间转化为相应的氮化物。在共混之后,例如使用蒸发和 / 或相分离除去任何液体。

[0089] 在将前体粉末混合之后,通常在可包含例如 H_2 、 N_2 或其组合的还原和 / 或含氮环境中加热颗粒共混物。特别地,可使用 N_2 和不超过约 10 摩尔 % H_2 的组合,和在进一步的实施方式中,可使用 N_2 和不超过约 4 摩尔 % H_2 的组合。本领域技术人员将认识到在以上明确范围内的另外的氢含量范围被考虑并且在本公开内容的范围内。加热可在具有受控气氛的合适的烘箱、炉等中,通常在不超过约 1600°C 的温度下,和在一些实施方式中在约 1000°C ~ 约 1450°C 的温度下,在一些实施方式中在约 1000°C ~ 约 1200°C 的温度下进行。加热可进行通常至少 15 分钟,和在进一步的实施方式中约 30 分钟 ~ 约 24 小时,和在一些实施方式中约 45 分钟 ~ 约 10 小时的时间。本领域技术人员将认识到在以上明确范围内的另外的温度和加热时间范围被考虑并且在本公开内容的范围内。本文中描述的加热过程和其它加热步骤可在混合或搅拌下进行以在加热过程期间具有均匀的热量分布。而且,可在合理值的范围内调节加热和冷却速率以实现所需的产物性质。

[0090] 对于氧氮化物颗粒的形成,前体粉末可包括氧化物颗粒、氮化物颗粒或其组合。例如,使用氮化硅和氧化硅粉末以及金属氧化物颗粒的共混物可为合乎需要的,尽管除了金属氧化物粉末还可另外使用金属氮化物粉末和 / 或可使用金属氮化物粉末代替金属氧化物粉末。这些粉末的一种或多种可具有不超过 100nm 的平均初级粒径。可选择氮化硅和氧化硅的相对量、以及金属氧化物和金属氮化物粉末的相对量以将所需量的氮和氧引入到产物粉末中。另外,在处理步骤期间的气氛可改变产物组合物中氮和氧的量。用于处理的具体组合物的选择可由于材料的可能的不同的反应性而影响材料的处理。

[0091] 在用于形成氧氮化物材料的一些实施方式中,可以两步法进行加热。在第一步骤中,将氧化硅粉末与金属氧化物粉末混合以形成硅酸盐产物组合物。加热步骤可在还原气氛例如具有大部分的 N_2 和少量的 H_2 气的形成气体 (forming gas) 中进行。该第一步骤可通常在不超过约 1400°C 的温度下,和在一些实施方式中在约 1000°C ~ 约 1200°C 的温度下进行。加热可进行通常为至少 15 分钟,和在进一步的实施方式中为约 30 分钟 ~ 约 24 小时,和在一些实施方式中为约 45 分钟 ~ 约 10 小时的时间。可将所得硅酸盐粉末与氮化硅和 / 或金属氮化物混合。可使该第二共混物经历第二加热步骤以形成结晶氧氮化物。可添加少量的助熔剂材料例如氯化铵或氟化铵以改善形态和降低反应温度。第二加热步骤通常可在不超过约 1600°C 的温度下,和在一些实施方式中在约 1100°C ~ 约 1400°C 的温度下进行。加热可进行通常为至少 15 分钟,和在进一步的实施方式中为约 30 分钟 ~ 约 24 小时,和在一些实施方式中为约 45 分钟 ~ 约 12 小时的时间。本领域技术人员将认识到另外的处理时间和处理温度范围被考虑并且在本公开内容的范围内。用于氧氮化物的形成的两步处理方法也描述于 Yun 等人的 *J. Electrochemistry Society* 154 :J320 (2007) 中。

[0092] 在固态反应之后,产物荧光粉颗粒可具有亚微米特性。通常,所述颗粒可以相对高的结晶度水平形成。已发现研磨可显著不利于亚微米颗粒的结晶度和相应的发光度。因

此,相当大量的研磨通常是不合乎需要的,和特别地,使用研磨以显著降低粒径是不合乎需要的。在下面的实施例中合成的亚微米荧光粉粉末是在没有进行大量研磨的情况下形成的。特别地,使用超声分散簇而不对颗粒施加大量的剪切。通常,已发现只使用低剪切和低能量研磨或其它混合方法处理最终的荧光粉颗粒是合乎需要的。具有高结晶度的亚微米荧光粉颗粒的合意性进一步描述于 Chiruvolu 等人的题为“Highly Crystalline Nanoscale Phosphor Particles and Composite Materials Incorporating the Same”的公布的美国专利申请 2007/0215837A 中关于金属氧化物荧光粉的内容中,将该专利申请引入本文中作为参考。所得颗粒还具有如上进一步描述的高的固有量子产率。

[0093] 荧光粉应用

[0094] 本文中详细描述了多种合乎需要的荧光粉颗粒及其制备。在激发之后,荧光粉发射光,例如可见光。一些有用的荧光粉发射在光谱的红外部分中的光。可使用多种方式激发荧光粉,和特定的荧光粉可对一种或多种激发方法具有响应性。发光的具体类型包括例如分别涉及通过电子、光和电场进行的激发的阴极射线致发光、光致发光和电致发光。适合作为阴极射线致发光荧光粉的许多材料也适合作为电致发光荧光粉。

[0095] 特别地,荧光粉颗粒可适合于低速电子激发,其中电子以低于 1 千伏 (KV)、和更优选低于 100V 的电势加速。所述颗粒的小尺寸使它们适合于低速电子激发。可使用低能量电子激发,因为随着粒径减小,电子的相应较低的穿透距离更小。

[0096] 此外,纳米级颗粒可产生高的发光,例如,可用低电子速率激发产生高的发光。随着电压降低,可由小尺寸颗粒预期高的发光度,尽管可达到这样的粒径,超出该粒径,甚至更小的粒径可导致轻微降低的发光度。J. S. Yoo 等人在 J. App. Phys. 81(6), 2810-2813(1997 年 3 月 15 日) 中的“The Effects of Particle Size And Surface Recombination Rate on the Brightness of Low-Energy Phosphor”在理论上描述了降低粒径对荧光粉的影响,将该文献引入本文中作为参考。

[0097] 改善的荧光粉颗粒可有效地用在各种可视应用中。此外,期望制造更高能效的普通照明源。例如,荧光粉颗粒可用在显示器、交通工具照明、红绿灯、家庭照明、公共照明、标志和其它普通照明中。本文中描述的荧光粉可引入到荧光照明中以由该照明产生更想要的颜色质量。而且,所述荧光粉可引入到固态照明装置中。例如,这些照明装置可包括在共同的半导体基板上形成的发光二极管阵列。荧光粉可用于使二极管发射转化为白光发射。固态照明装置的实施方式进一步描述于例如 Henson 等人的题为“Solid State Light Device”的美国专利 7,329,887 中,将该专利引入本文中作为参考。而且,具有合适的组成的改善的荧光粉可用在 X-射线闪烁计数器中,如 Okada 等人的题为“Radiation Detection Device and System, and Scintillator Panel Provided to the Same”的美国专利 6,974,955 中进一步描述的,将该专利引入本文中作为参考。

[0098] 荧光粉颗粒可用于制造多种显示装置中的任意显示装置。在一些显示器中,荧光粉是自发射的,例如,作为电致发光或阴极射线致发光的结果。在一些显示器中,作为背面照明的结果,例如,在液晶背光或发光二极管背光的激发下,荧光粉有效地产生所需显示。这些显示器可用在家庭电子设备或交通工具显示器中。

[0099] 在一个代表性实施方式中,参照图 1,显示装置 100 包括在一侧上具有荧光粉层 104 的阳极 102。荧光粉层面对合适地成型的阴极 106,其为用于激发荧光粉的电子的来源。

栅形阴极 108 可置于阳极 102 和阴极 106 之间以控制电子从阴极 106 到阳极 102 的流动。进一步的实施方式可由本领域技术人员基于下面的教导形成。

[0100] 特别地,基于氮化硅的荧光粉在 LED 装置中可为有用的。特别地,具有发射白光的 LED 装置可为合乎需要的。二极管光源通常以相对窄的波段发射光。于是可将多种荧光粉组合以由 LED 产生白光。所述荧光粉的一种或多种可为如本文中所述的基于硅的氮化物和 / 或氧氮化物亚微米荧光粉。基于荧光粉混合物的发射白光的 LED 的形成进一步描述于 Gotoh 等人的题为“Phosphor and Production Method of the Same and Light Source and LED Using the Phosphor”的美国专利 7,291,289 和 Nagatomi 等人的题为“Phosphor Mixture and Light Emitting Device Using the Same”的美国专利 7,345,418 中,将这些专利引入本文中作为参考。

[0101] 所述荧光粉材料可与聚合物组合使得所得复合材料可作为用于发光二极管的封装材料(encapsulant)使用。如本文中所使用的,发光二极管(LED)包括二极管激光器以及非相干光发射二极管。所述具有荧光粉的复合材料可使发射光的波长偏移。LED 封装材料的代表性构造示于 LeBoeuf 等人的题为“Light-Emitting Diode(LED)With Amorphous Fluoropolymer Encapsulant and Lens”的美国专利 6,921,929 中,将该专利引入本文中作为参考。用于发光二极管(LED)装置的发射白光的荧光粉共混物进一步描述于例如 Srivastava 等人的题为“White Light Emitting Phosphor Blends for LED Devices”的美国专利 6,621,211 中,将该专利引入本文中作为参考。另外,用于表面电子显示器(SED)中的荧光粉进一步描述于例如 Potter 的题为“Fabrication Process for Surface Electron Display Device With Electron Sink”的美国专利 6,015,324 中,将该专利引入本文中作为参考。

[0102] 关于额外的实施方式,阴极射线管(CRT)已被长期用于产生图像。CRT 通常使用相对较高的电子速率。如上所述的荧光粉颗粒可仍然有利地用作供应不同颜色的颗粒、减小荧光粉层厚度和对于给定的发光度减少荧光粉的量的便利手段。CRT 具有如图 1 中所示的一般结构,除了阳极和阴极隔开相对更大的距离和通常使用转向(steering electrode)电极而不是栅形电极以将电子从阴极引导至阳极之外。荧光粉在 CRT 中的使用进一步描述于例如 Tong 等的题为“Surface Coating With Enhanced Color Contrast for Video Display”的美国专利 5,523,114 中,将该专利引入本文中作为参考。

[0103] 其它合适的应用包括例如平板显示器的制造。平板显示器可基于例如液晶或场发射装置。液晶显示器可基于多种光源中的任意光源。荧光粉在用于液晶显示器的照明设备的制造中可为有用的。液晶显示器还可来自电致发光显示器的背面照明进行照亮。背光 LCD 显示器进一步描述于例如 Setlur 等人的题为“Phosphor Blends and Backlight Sources For Liquid Crystal Displays”的美国专利申请 2004/0056990 中,将该专利申请引入本文中作为参考。

[0104] 电致发光显示器还可用于其它显示应用例如汽车仪表板和控制开关照明。另外,已设计了组合的液晶 / 电致发光显示器。参见 Fuh 等的 Japan J.Applied Phys. 33 : L870-L872(1994),将其引入本文中作为参考。

[0105] 或者,引入本文中作为参考的题为“Multi-Chromic Lateral Field Emission Devices With Associated Displays And Methods Of Fabrication”的美国专利

5, 651, 712 公开了引入了具有荧光粉层的场发射装置的显示器, 所述荧光粉层定向成边缘 (而不是面) 沿着所需的光传播方向。该专利中显示的构造引入滤色片以产生所需颜色发射而不是使用以所需频率发射的荧光粉。基于上述颗粒, 所选荧光粉颗粒可用于产生不同颜色的光, 由此消除对滤色片的需要。

[0106] 荧光粉还可在用于高清晰度电视和投影电视的等离子体显示面板中使用。这些应用需要高的发光。然而, 标准荧光粉通常导致低的转换效率。因而, 存在相当大量的待消散的热和大的能量浪费。亚微米或纳米级颗粒的使用可增强发光和改善转换效率。具有高面积的基于亚微米 / 纳米级颗粒的荧光粉可有效地吸收紫外光并将能量转换为所需颜色的光输出。引入荧光粉颗粒的等离子体显示面板进一步描述于 Aoki 等人的题为“Plasma Display Panel and a Method for Producing a Plasma Display Panel”的美国专利 6, 833, 672 中, 将该专利引入本文中作为参考。

[0107] 除了具体描述的代表性实施方式之外, 荧光粉颗粒可适合用于多种其它装置中。本文中描述的亚微米 / 纳米级荧光粉颗粒可直接施加到基板上以产生以上结构。或者, 在一些实施方式中, 所述荧光粉颗粒可与聚合物粘合剂例如能固化的聚合物混合以施加到基板上。包括能固化的粘合剂和荧光粉颗粒的组合物可通过光刻法、丝网印刷或其它合适的用于将基板图案化的技术施加到基板上。一旦将组合物沉积在基板上的合适的位置, 便可将该材料暴露于合适的条件以使该聚合物固化。该聚合物可为能通过电子束辐照、UV 辐照或其它合适的技术固化的。

[0108] 实施例

[0109] 制造氮化硅纳米颗粒以在下列实施例中描述的荧光粉合成过程中用作前体组合物。具体地, 以气相硅烷 (SiH_4) 和氨 (NH_3) 前体以及惰性氩调节气体利用激光热解合成具有在 10 ~ 20nm 范围内的初级粒径的纳米级氮化硅粉末。激光热解装置基本上如 Holunga 等人在 2008 年 3 月 14 日提交的题为“Laser Pyrolysis with In-Flight Particle Manipulation for Powder Engineering”的美国临时专利申请 No. 12/077, 076 的图 8 中所示, 将该美国临时专利申请引入本文中作为参考。将惰性淬灭气体引入到系统中以冷却产物颗粒。

[0110] 实施例 1- 二价钡激活的碱土 - 硅氮化物亚微米粉末的合成

[0111] 该实施例展示几种钡激活的碱土 - 硅氮化物亚微米颗粒粉末的合成。

[0112] 使用钡金属粉末在氮气流下在 550°C 下以 6 小时合成氮化钡 (Ba_3N_2) 粉末。类似地, 通过锶金属粉末在氮气流下在 800°C 下 6 小时的反应制备氮化锶 (Sr_3N_2)。这些反应在管式炉中进行。

[0113] 以固态反应制备结晶亚微米 $\text{M}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$ 且 $\text{M} = \text{Ba}$ 或 Sr) 粉末。在填充有经纯化的氮气的手套箱中, 将 Sr_3N_2 或 Ba_3N_2 、如上所述通过激光热解制备的结晶纳米 Si_3N_4 、以及 Eu_2O_3 称重, 混合和在玛瑙研钵中研磨。将经混合的粉末转移到石墨坩埚中。将粉末填充的坩埚置于管式炉中。将样品在管式炉中在用 4 摩尔 % H_2 稀释的氮气 (N_2) 还原气氛中在 1200 ~ 1450°C 下加热 6 ~ 10 小时。在完成加热循环之后, 将样品在炉中在流动气体的存在下逐渐冷却至室温。用超声破碎处理样品以使样品簇破碎成细颗粒。在用去离子水洗涤之后, 将细颗粒在 120°C 下干燥 6 小时。

[0114] 以来自 Rigaku 的 Miniflex 衍射仪使用 X-射线衍射 (XRD) 表征样品的结晶度。代

表性的 X-射线衍射图示于图 2(($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$)和图 3(($\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$)中。图 4 中示出了 ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的透射电子显微照片 (TEM),和图 5 中示出了 ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的扫描电子显微照片 (SEM)。

[0115] 使用 Ocean Optics HR4000 分光光度计在室温下记录发射光谱。将粉末样品装填在定做的样品架中并且用来自 Ocean Optics 光源 (LS-450) 的 450nm 的光对其进行激发。两个样品 ($\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 和 ($\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$) $_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的发射光谱绘制于图 6 中并且与市售样品 YAG-KO(Kasei Optonix) 进行比较;另外,评估样品的内量子效率 (IQE) 和外量子效率 (EQE)。具体地,与 YAG 的 70% 的 IQE 和 50% 的 EQE 相比, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 样品具有 32% 的 IQE、23% 的 EQE, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 样品具有 53% 的 IQE 和 47% 的 EQE。

[0116] 实施例 2-二价钕激活的碱土-硅氧氮化物亚微米粉末的合成

[0117] 该实施例展示几种钕激活的碱土-硅氧氮化物亚微米颗粒粉末的合成。

[0118] 以固态反应制备 $\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$ 和 $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ 或 Ca) 的结晶亚微米粉末。使用两步合成。首先,以研钵和捣锤将 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 或者其组合与 SiO_2 的化学计量混合物彻底混合并转移到氧化铝舟中且在 $2 \sim 4^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率下在 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下烧制 $2 \sim 4$ 小时。重复所述烧制以确保完全反应以形成 M_2SiO_4 硅酸盐中间体;在各次烧制之间使用研钵和捣锤研磨样品。通过使 $2 \sim 4$ 升/分钟的由以 4 摩尔% H_2 稀释的氮气 (N_2) 组成的形成气体流过而在还原气氛中进行反应。

[0119] 在冷却之后,以研钵和捣锤研磨样品然后将其与所需量的 Eu_2O_3 和纳米 Si_3N_4 混合以形成混合物。该纳米 Si_3N_4 是如上所述通过激光热解合成的并且是结晶和无定形氮化硅的混合物。 Eu_2O_3 水平可为 5%、15% 或 20%。将该混合物转移到氧化铝舟中以在管式炉中加热。将少量的例如 $1 \sim 2\%$ 的助熔剂材料例如氯化铵或氟化铵加入到该混合物中以改善最终产物的形态和降低反应温度。将该混合物在以 4 摩尔% H_2 稀释的氮气 (N_2) 还原气氛中在 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 下煅烧 $4 \sim 6$ 小时。重复所述烧制以确保完全反应;在各次烧制之间使用研钵和捣锤研磨样品。冷却和洗涤过程类似于如实施例 1 中所述的相应步骤。

[0120] 与市售参照物 YAG-KO(Kasei Optonix) 比较的样品 SiON021、SiON032、SiON034 的发射光谱绘制于图 7 中。SiON021 是使用石英和结晶纳米 Si_3N_4 (通过激光热解合成) 以 15% 的 Eu 掺杂剂水平合成的。SiON032 和 SiON034 是使用无定形纳米 SiO_2 (通过激光热解合成) 和结晶纳米 Si_3N_4 (通过激光热解合成) 分别以 5% 和 25% 的 Eu 掺杂剂水平合成的。SiON021 样品具有 31% 的 IQE 和 27% 的 EQE。SiON032 样品具有 35% 的 IQE 和 22% 的 EQE。SiON034 样品具有 38% 的 IQE 和 21% 的 EQE。相比之下,商业 YAG-KO 具有 70% 的 IQE 和 50% 的 EQE。

[0121] 实施例 3-二价钕激活的碱土-铝硅氧氮化物亚微米粉末的合成

[0122] 该实施例展示几种钕激活的碱土-铝硅氧氮化物亚微米颗粒粉末的合成。

[0123] 通过固态反应在受控气氛中制备 $\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_3\text{Si}_5\text{ON}_{15}$ ($0.001 \leq x \leq 0.2$ 和 $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ 或 Ca) 的结晶亚微米粉末。在填充有 N_2 的手套箱中以研钵和捣锤将 SrCO_3 、 BaCO_3 、 CaCO_3 或其组合, AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 以及 Eu_2O_3 的化学计量混合物彻底混合。所使用的 Al_2O_3 和碱土碳酸盐的量由使最终的式中的氧含量平衡所需的氧的量决定。然后将反应混合物转移到石墨坩埚中。将填充有经混合的起始化学品的石墨坩埚转移到 N_2 填充的容器中,将该容器转移到保持在 N_2 流下的管式炉中。通过使 $2 \sim 4$ 升/分钟的形成气体和 $2 \sim 4$ 升/分钟的纯

氮气流过而在还原气氛中在 2 ~ 4°C / 分钟的加热速率下在 1400 ~ 1700°C 下将管式炉烧制 4 ~ 8 小时。该形成气体由 4% 的 H₂ 和 96% 的 N₂ 组成。随后的冷却和洗涤过程类似于如实施例 1 中所述的相应步骤。

[0124] 使用实施例 1 中概述的条件通过 XRD、SEM 和 PL 测量表征所获得的这些细的粉末。图 8 是代表性的 Ca_{0.94}Eu_{0.1}Al₃Si₉ON₁₅ 荧光粉的 X- 射线衍射图。来自同一样品组的 Ca_{0.94}Eu_{0.06}Al₃Si₉ON₁₅ 的扫描电子显微照片示于图 9 中。由来自同一组的荧光粉样品中的一种即 Ca_{0.94}Eu_{0.06}Al₃Si₉ON₁₅ 记录的发射光谱示于图 10 中。

[0125] 以上实施方式意图为说明性的而不是限制性的。额外的实施方式在权利要求的范围内。另外, 尽管已经参照具体实施方式描述了本发明, 但是本领域技术人员将认识到可进行形式和细节方面的变化而不脱离本发明的精神和范围。对通过参考以上文献所作的任何引入进行限制, 使得没有引入与本文中的明确公开内容相反的主题。

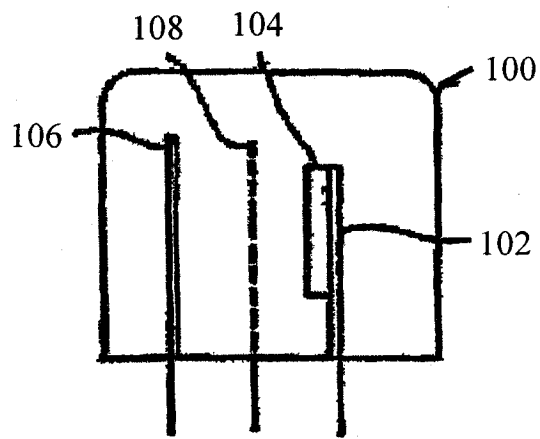


图 1

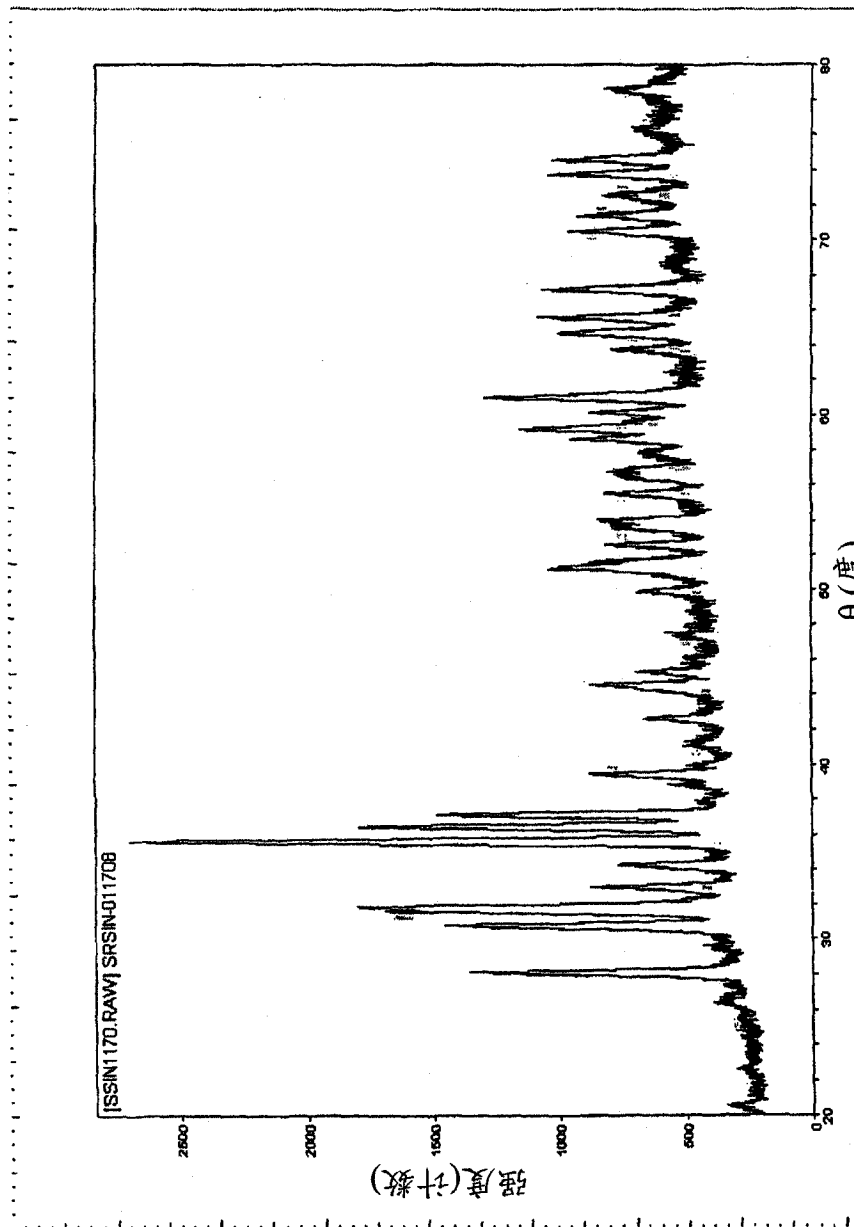


图 2

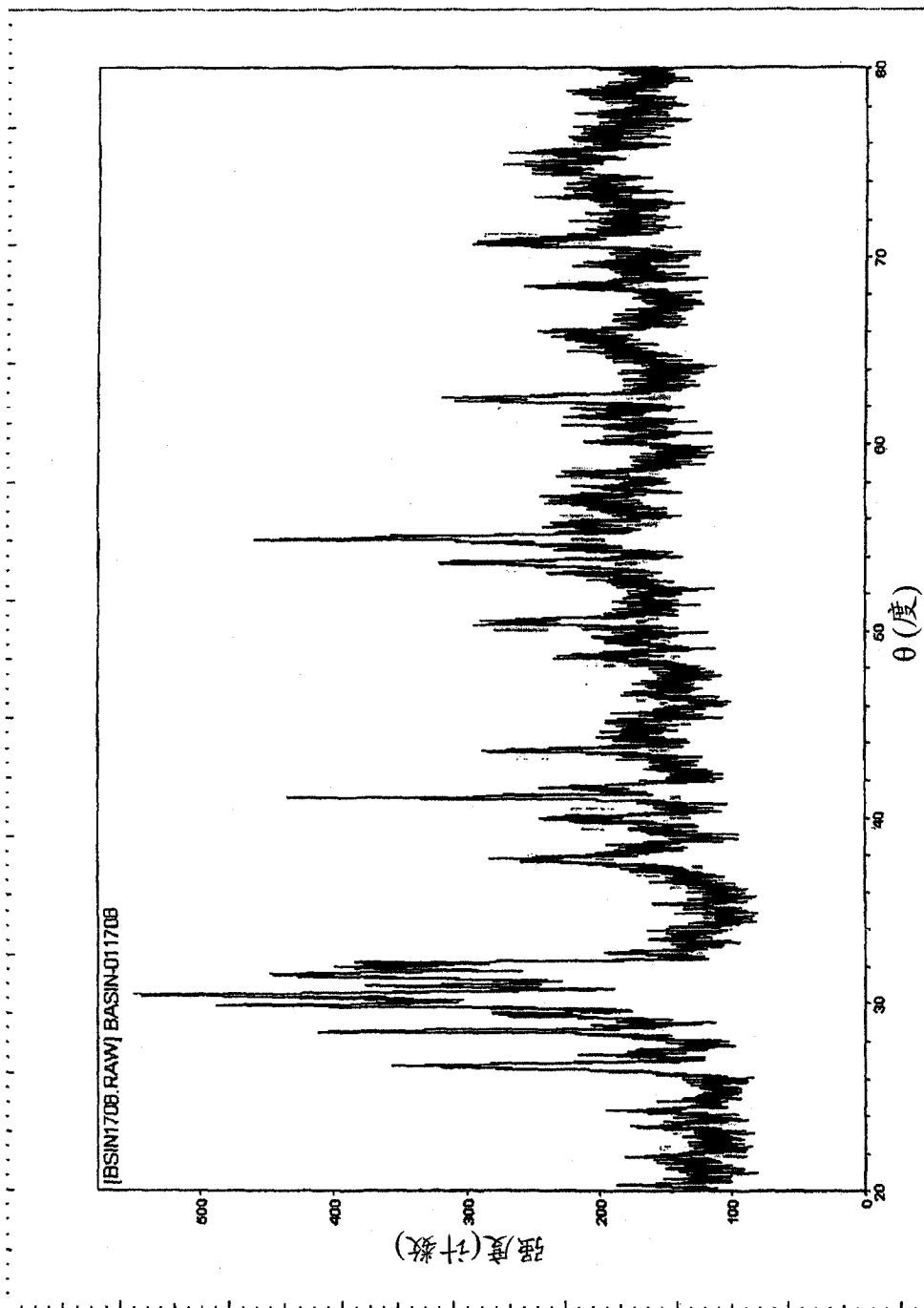


图 3



图 4

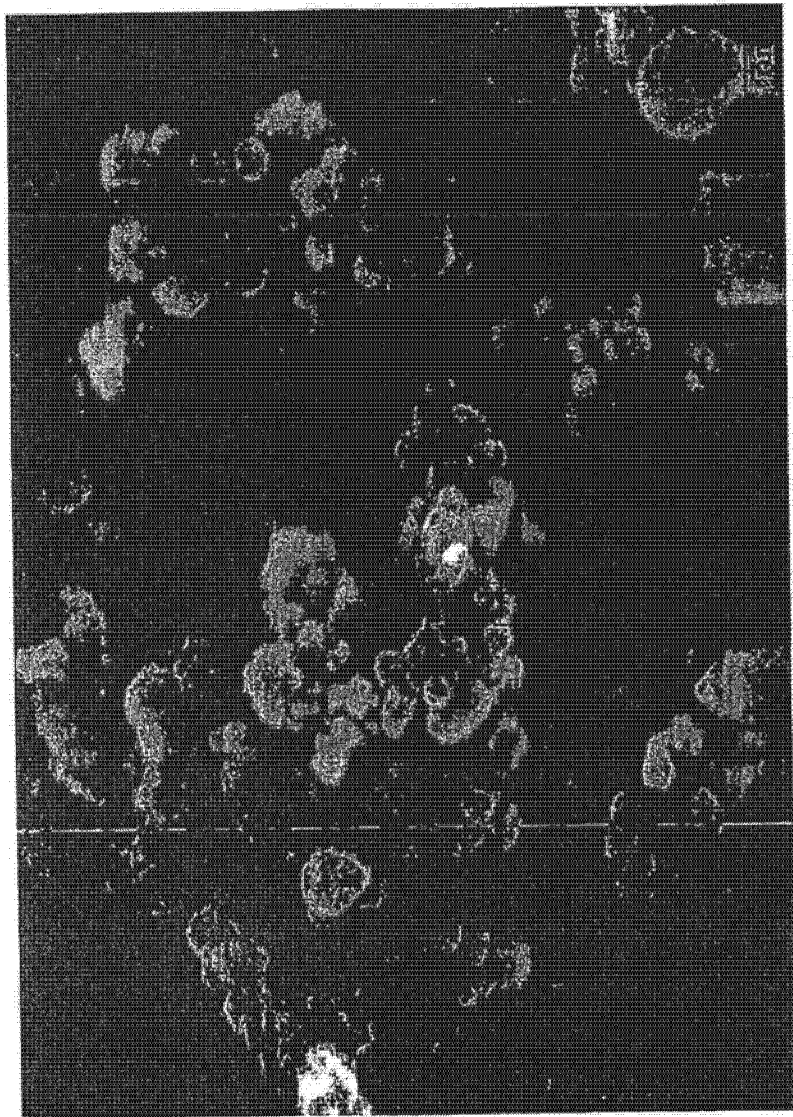


图 5

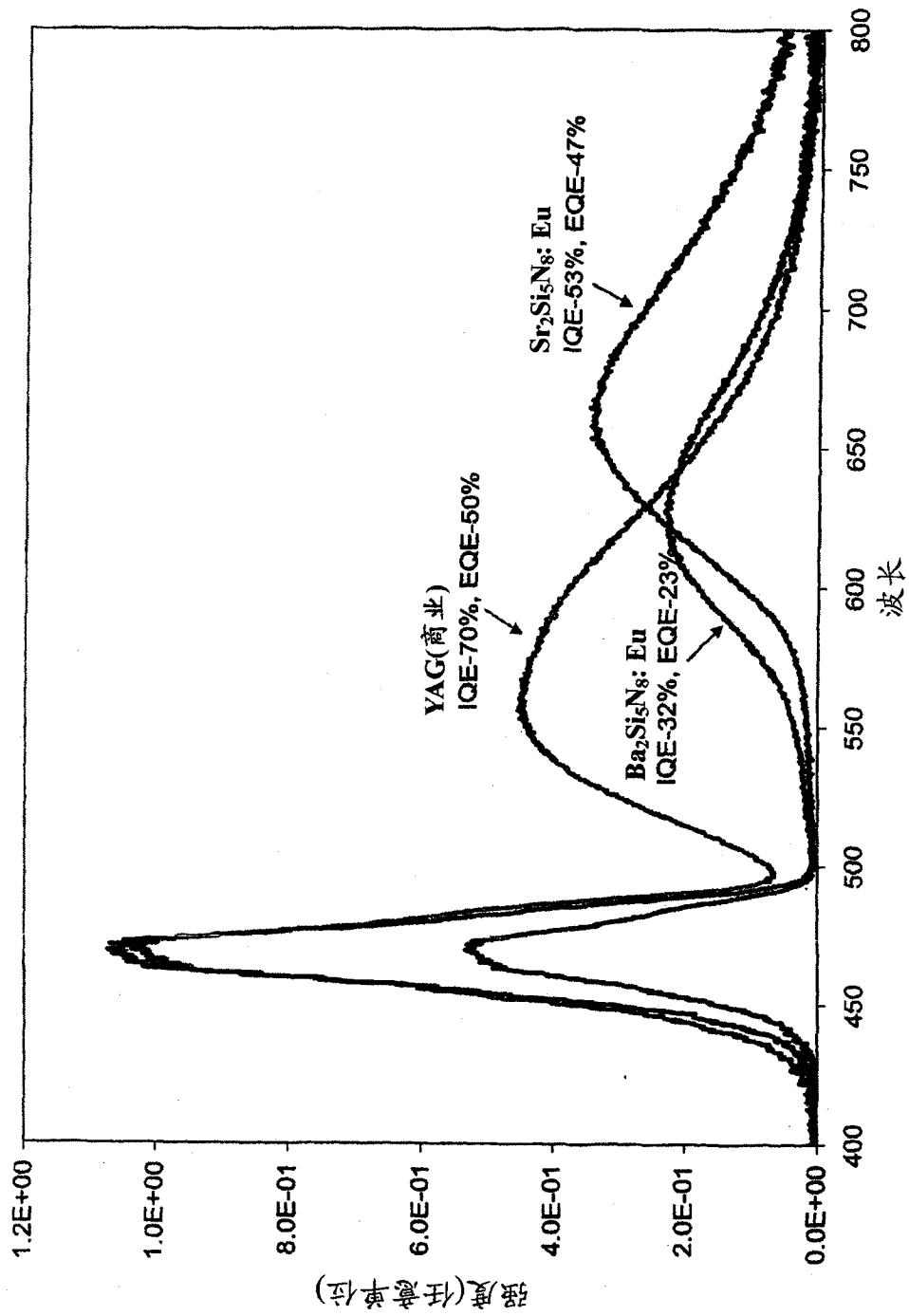


图 6

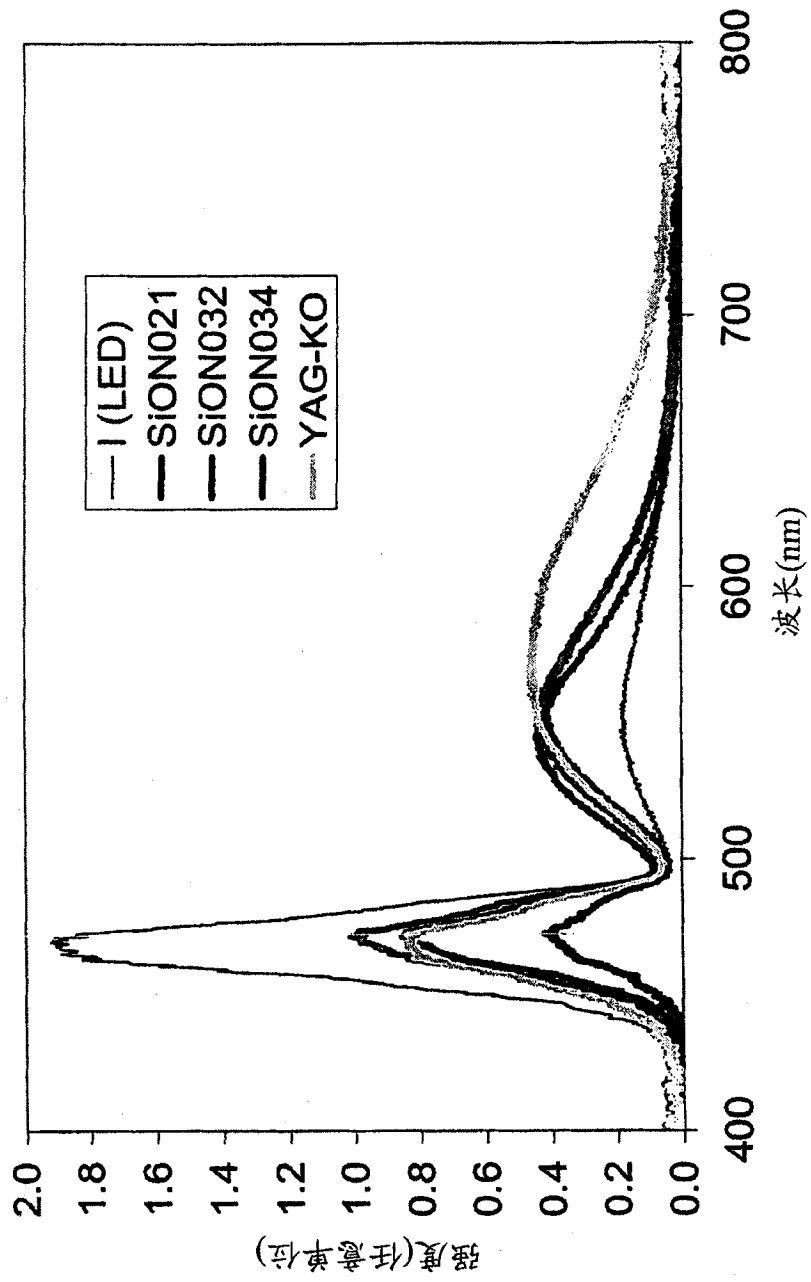


图 7

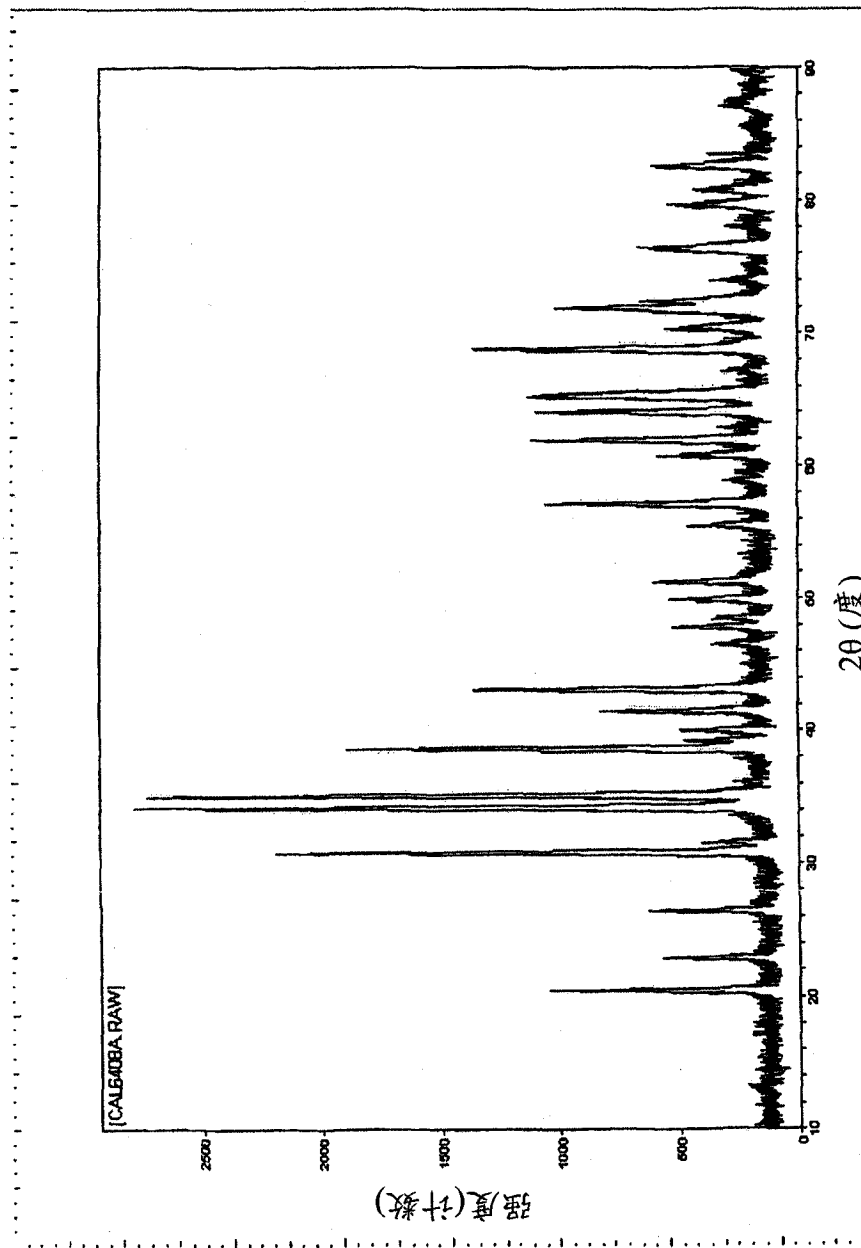


图 8

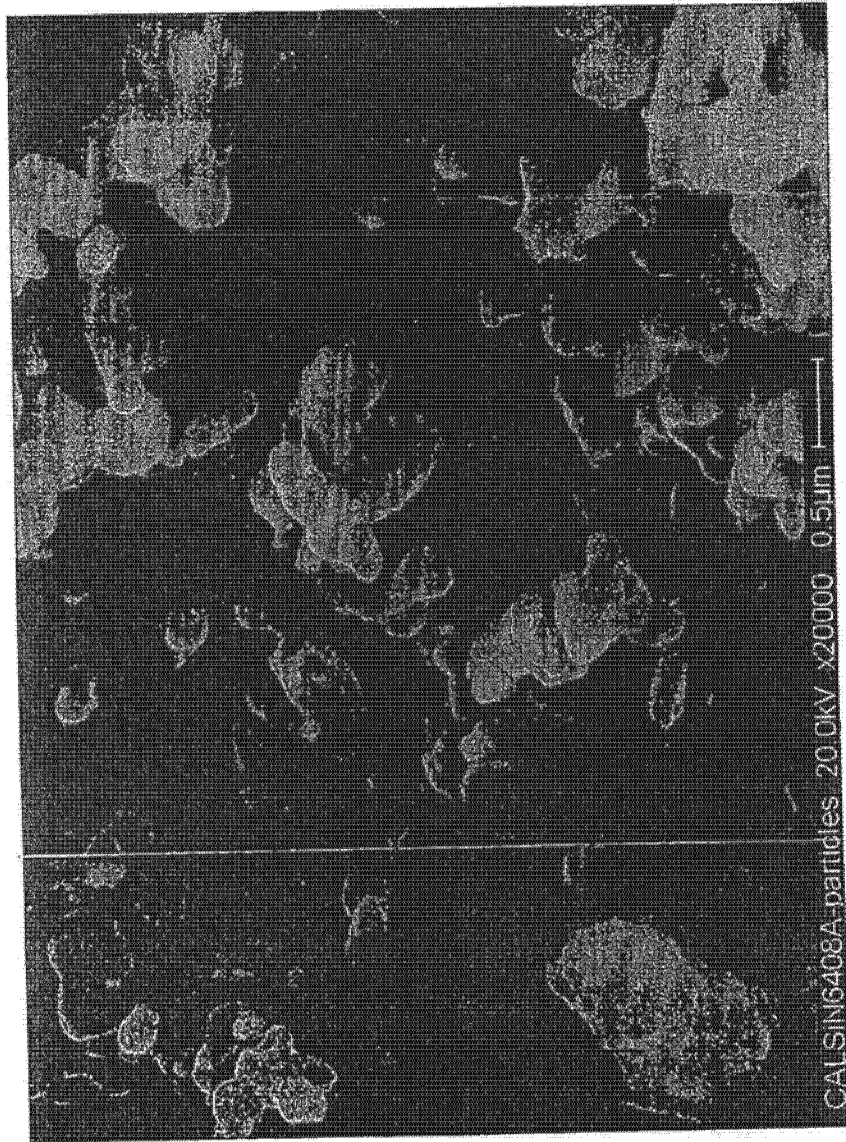


图 9

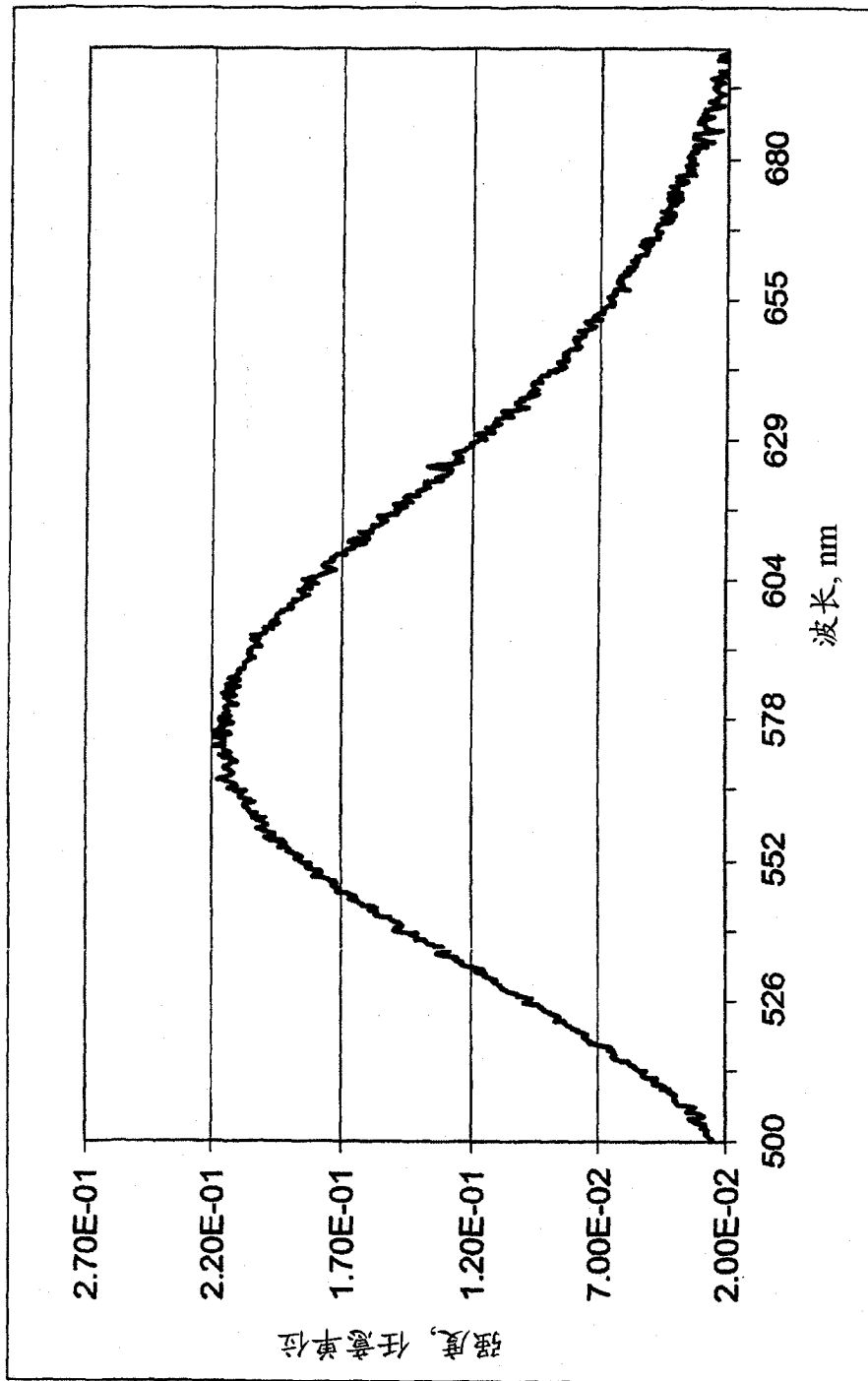


图 10