

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/78 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710140594.6

[43] 公开日 2008年6月11日

[11] 公开号 CN 101195744A

[22] 申请日 2007.8.15

[21] 申请号 200710140594.6

[30] 优先权

[32] 2006.8.15 [33] CN [31] 200610047462.4

[71] 申请人 大连路明科技集团有限公司

地址 116025 辽宁省大连市高新园区七贤岭
高能街1号

[72] 发明人 桑石云 邓 华 夏 威 肖志国

权利要求书6页 说明书16页 附图3页

[54] 发明名称

含氮化合物荧光材料及其制造方法和使其
的发光装置

[57] 摘要

含氮化合物的荧光材料，可被紫外 - 蓝绿光激发，其通式为 $M_a A_b Q_c O_d N_e : Re_f, R1_g, R2_h$ ，其中 M 选自碱金属、碱土金属、Zn、Lu、La、Y、Gd 中至少一种元素，A 为 B、Al、Ga、In、Y、Sc、P、As、Sb、Bi 中一种元素，Q 选自 C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、P、Zr 中一种元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为选自 Eu、Nd、Dy、Ho、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Yb、Lu、Gd、Sb、Tb、Mn 中至少一种元素。R1 选自卤素中的一种离子，R2 为 NH_4^+ 、 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子。a、b、c、d、e、f、g、h 为摩尔系数。

1. 一种含氮化合物的荧光材料, 应用于包括 LED 在内的发光装置中, 其特征为主要含有氮元素和激活剂离子, 该材料的化学组成通式为 $M_aA_bQ_cO_dN_e:Re_f, R1_g, R2_h$, M 选自 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Lu、La、Y 或 Gd 中的一种或多种元素; A 为 B 或 Al、Ga、In、Y、Sc、P、As、Sb、Bi 中的一种元素; Q 选自 C 或 Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、P、Zr 中的一种元素; O 为氧元素; N 为氮元素; Re 为选自 Eu 或 Nd、Dy、Ho、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Yb、Lu、Gd、Sb、Tb、Mn 中一种或多种元素; R1 选自卤素中的一种离子; R2 为 NH_4^+ 或 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子; a、b、c、d、e、f、g、h 为摩尔系数; $0 < a \leq 9$, $0 \leq b \leq 12$, $0 < c \leq 18$, $0 \leq d \leq 18$, $0 < e \leq 36$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$;

所述的荧光材料可被发光谱谱峰波长在 240—530 nm 范围内的紫外—蓝绿光激发, 发出在 400—700 nm 范围内的具备至少 1 个以上峰值的发光光谱。

2. 如权利要求 1 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y 或 Gd 中的一种或多种元素; A 为 Al 或 Ga、Y、Bi 中的一种元素; Q 为 Si、Ge、Zr 中的一种元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为选自 Eu 或 Dy、La、Ce、Er、Pr、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn 中的一种或多种元素; R1 选自卤素中的一种离子, R2 选自 Au^+ 或 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子; $1 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 9$, $0 \leq d \leq 12$, $0 < e \leq 15$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$; 该荧光材料的发射光谱在 400~650nm。

3. 如权利要求 1 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Li 或 Na、K、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd 中的一种或多种元素; A 为 Al 或 Ga、Y 中的一种元素; O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为选自 Eu 或 Nd、Dy、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn 中的一种或多种元素。R1 选自 Cl^- 或 F^- 、 Br^- 中的一种离子, R2 选自 NH_4^+ 或 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $1 < a \leq 4$, $1 \leq b \leq 6$, $c=0$, $6 < d < 12$, $0 < e \leq 2$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$; 该荧光材料的发射光谱在 500~550nm。

4. 如权利要求 2 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Li 或

Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd 中的一种或多种元素；Q 为 Si、Ge、Zr 中的一种元素，N 为氮元素；Re 为选自 Eu 或 Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn 中的一种或多种元素，R1 选自 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 中的一种离子，R2 选自 Ag^+ 或 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $1 < a \leq 6$ ， $b=0$ ， $1 \leq c \leq 4$ ， $d=0$ ， $0 < e \leq 11$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.1$ ， $0 \leq h < 0.1$ ；该荧光材料的发射光谱在 500~640nm。

5. 如权利要求 2 中所述的含氮化合物的荧光材料，其特征在于 M 为 Li 或 Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd 中的一种或多种元素；Q 为 Si 或 Ge 中的一种元素；O 为氧元素，N 为氮元素；Re 为选自 Eu 或 Dy、La、Ce、Er、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn 中的一种或多种元素；R1 选自 Cl^- 或 F^- 中的一种离子；R2 选自 Cu^+ 或 Ag^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子； $1 \leq a \leq 6$ ， $b=0$ ， $1 \leq c \leq 4$ ， $2 \leq d \leq 12$ ， $0 < e \leq 5$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.1$ ， $0 \leq h < 0.1$ ；该荧光材料的发射光谱在 400~630nm。

6. 如权利要求 2 中所述的含氮化合物的荧光材料，其特征在于 M 为 Li 或 Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Y、Gd 中的一种或多种元素，Q 为 Si 或 Ge 中的一种元素，A 为 Al、Ga、Y 中的一种元素，O 为氧元素，N 为氮元素；Re 为选自 Eu 或 Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn 中的一种或多种元素。R1 选自 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 中的一种离子，R2 选自 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 K^+ 中的一种离子； $1 \leq a \leq 4$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 10$ ， $0 < d \leq 3$ ， $1 \leq e \leq 15$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.1$ ， $0 \leq h < 0.1$ ；该荧光材料的发射光谱在 560~600nm。

7. 如权利要求 3 中所述的含氮化合物的荧光材料，其特征在于 M 为 Y 或 Gd 元素，A 为 Al 或 Ga 元素，O 为氧元素，N 为氮元素；Re 为 Ce 或 La、Er、Bi、Yb、Lu、Tb、Mn 中的一种或多种元素，Ce 为必需；R1 选自 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 中的一种离子，R2 选自 NH_4^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 K^+ 中的一种离子； $2.5 < a \leq 3.5$ ， $4.5 \leq b \leq 5.5$ ， $c=0$ ， $d=12-e$ ， $0 < e \leq 2$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.03$ ， $0 \leq h < 0.03$ ；该荧光粉的发射光谱在 525~538 nm。

8. 如权利要求 4 中所述的含氮化合物的荧光材料，其特征在于 M 为 Ca、Sr、La、Y 或 Gd 中的一种元素，Q 为 Si 或 Ge 元素，N 为氮元素；Re 为 Ce 或 Eu，R1 为 Cl^- 或 F^- ，R2 为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 或 Ag^+ 中的一种离子， $1.5 \leq a \leq 6$ ， $b=0$ ， 1

$\leq c \leq 4$, $d=0$, $2 \leq e \leq 10.5$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.05$, $0 \leq h < 0.04$; 该荧光粉的发射光谱在 510~635nm。

9. 如权利要求 5 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种元素, Q 为 Si 元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为 Eu 或 Ce, R1 为 F⁻或 Cl⁻, R2 为 Li⁺、Cu⁺、Ag⁺中的一种离子, $1.5 \leq a \leq 3$, $b=0$, $1.5 \leq c \leq 3$, $2.5 \leq d \leq 3.5$, $1.5 \leq e \leq 2.5$, $0.002 \leq f \leq 0.4$, $0 \leq g < 0.03$, $0 \leq h < 0.04$; 该荧光粉的发射光谱在 520~630 nm。

10. 如权利要求 5 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Y 或 Gd 元素, Q 为 Si 或 Ge 元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为 Ce、Eu、Dy、La、Yb 或 Lu 中的至少一种元素, 其中 Ce 为必需, R1 为 F⁻或 Cl⁻, R2 为 Li⁺、Na⁺、K⁺中的一种离子, $1 \leq a \leq 2.5$, $b=0$, $1 \leq c \leq 3.5$, $2 \leq d \leq 3.5$, $0.5 \leq e \leq 4.5$, $0.0021 \leq f \leq 0.35$, $0 \leq g < 0.035$, $0 \leq h < 0.025$; 该荧光粉的发射光谱在 400~520 nm。

11. 如权利要求 5 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 La、Y、Gd 元素中的一种, Q 为 Si 元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为 Ce, R1 为 Cl⁻、F⁻中的一种离子, R2 选自 Cu⁺、Ag⁺、Na⁺、K⁺中的一种离子; $3.5 \leq a \leq 5.5$, $b=0$, $1.5 \leq c \leq 3.5$, $6.5 \leq d \leq 12$, $0.5 \leq e \leq 2.5$, $0.001 \leq f \leq 0.3$, $0 \leq g < 0.025$, $0 \leq h < 0.035$; 该荧光粉的发射光谱在 423~504 nm。

12. 如权利要求 5 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Ca、Sr、Ba 中的一种元素, Q 为 Si 元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为 Eu 或 Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Mn 中的至少一种元素, Eu 为必需; R1 为 Cl⁻、F⁻中的一种离子, R2 为 Ag⁺、Cu⁺、Li⁺、K⁺中的一种离子; $1 \leq a \leq 2.5$, $b=0$, $1 \leq c \leq 1.5$, $d=4-e$, $0 < e \leq 1$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.045$, $0 \leq h < 0.035$; 该荧光粉的发射光谱在 520~540 nm。

13. 如权利要求 6 中所述的含氮化合物的荧光材料, 其特征在于 M 为 Li 或 Ca、Sr、Ba 中的一种元素的组合, Q 为 Si 元素, A 为 Al 元素, O 为氧元素, N 为氮元素; Re 为 Eu 或 La、Ce、Bi、Yb 中的一种或多种元素, Eu 为必需, R1 为 Cl⁻、F⁻中的一种离子, R2 为 Li⁺、Ag⁺、K⁺中的一种离子; $1 \leq a \leq 1.5$, $2.5 \leq b \leq 3.5$, $8.5 \leq c \leq 9.5$, $0.5 < d \leq 1.5$, $14 < e \leq 15$, $0.001 \leq f \leq 0.3$, $0 \leq g < 0.025$,

$0 \leq h < 0.030$; 该荧光粉的发射光谱在 577~588 nm。

14. 一种含氮化合物的荧光材料的制造方法为高温高压固相反应法或高温固相反应法, 其特征在于先将各金属元素的单质进行氮化, 然后再将氮化后的原料与其它原料在惰性气氛保护中按摩尔配比进行称量并混合均匀, 或直接将各原料化合物和/或氮化物按摩尔配比进行称量并混合均匀, 混合均匀后的物料均放入氮化硼或氧化铝坩埚内, 于还原气氛中进行高温或高温高压烧结 2~16 小时, 冷却后, 粉碎, 过筛而成。

15. 如权利要求 14 中所述的含氮化合物的荧光材料的制作方法, 其特征在于在混合原料中加入占原料重量 0~10% 的葡萄糖、脲素、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 中的一种或两种成分参与固相反应。

16. 一种发光装置, 其中包括作为激发光源的发光元件, 及能够将激发光源的至少一部分光转换的荧光材料, 其特征在于:

发光元件的发射光谱峰值在 240~510nm 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元件的第一发光光谱的波长转换成至少有一个以上的峰值波长处于 400~700nm 波长范围内, 所述的荧光材料至少有一种以上为权利要求 1~15 中任何一项所述的荧光材料。

17. 如权利要求 16 中所述的发光装置, 其特征在于其中所述的激发光源是发光层为氮化物半导体、或具有含 In 的氮化物半导体发光元件。

18. 如权利要求 16 或 17 中所述的发光装置, 其特征在于所述的作为激发光源的发光元件在 240~510nm 的紫外-蓝绿光区域范围内至少具有 1 个以上的发光峰波长; 其所使用的荧光材料为权利要求 1~15 中任何一项所述的荧光材料。

19. 如权利要求 16 中所述的发光装置, 其特征在于作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫外光-紫光范围内, 所使用的荧光材料为权利要求 1~15 中任何一项所述的荧光材料的一种或两种以上的组合; 荧光材料吸收激发光源的和/或组合中其他荧光粉的至少一部分发光, 将至少一部分所述的发光元件的发光光谱的波长转换成不同的至少有一个以上的峰值波长处于 400~700nm 波长范围内的发射光谱以获得混合后的白光或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

20. 如权利要求 16 中所述的发光装置,其特征在于作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫光-蓝绿光的范围内,所使用的荧光材料为权利要求 1~15 中任何一项所述的荧光材料的一种或两种以上的组合;荧光材料吸收激发光源的和/或组合中其他荧光粉的至少一部分发光,将至少一部分所述的发光元件的发光光谱的波长转换成不同的至少有一个以上的峰值波长处于 400~700nm 波长范围内的发射光谱以获得混合后的白光或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

21. 如权利要求 16、17 或 19 中所述的发光装置,其特征在于所使用的荧光材料,还含有同权利要求 1~15 中任何一项所述的一种以上的含氮化合物荧光材料一同使用的第二荧光材料,和/或第三荧光材料,和/或第四荧光材料;该第二荧光材料,和/或第三荧光材料,和/或第四荧光材料将来自所述的激发光源的光的一部分,和/或来自所述权利要求 1~15 中任何一项所述的含氮化合物荧光材料的光的至少一部分波长转换,并具有在蓝光到红光的可见光区域内具有至少一个发射峰波长的发光光谱。

22. 如权利要求 16、17 或 19 所述的发光装置,其特征在于作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫外光-紫光的范围内,来自所述的激发光源的至少一部分光、来自所述的含氮化合物荧光材料的至少一部分光、来自所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料的光的至少两束以上的光混合以获得白光、或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

23. 如权利要求 22 所述的发光装置,其特征在于作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫光-蓝绿光的范围内,来自所述的激发光源的至少一部分光、来自所述的含氮化合物荧光材料的至少一部分光、来自所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料的光的至少两束以上的光混合以获得白光、或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

24. 如权利要求 16、17 或 22 中所述的发光装置,其特征在于所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料为:掺杂稀土激活的氮氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的氮化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的卤硅酸盐荧

光粉、和/或掺杂稀土激活的石榴石结构的荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的铝酸盐荧光粉、和/或掺杂 Mn 激活的氟砷(锗)酸镁荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硼酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的磷酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的卤磷酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的钛酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫代镓酸盐荧光粉。

25. 如权利要求 16 所述的发光装置, 其特征在于所述的发光装置是一种所述的荧光材料直接或间接与芯片接触的发光转换 LED; 其包含至少一个使用所述的荧光材料的 LED 的照明装置。

含氮化合物荧光材料及其制造方法和使用其的发光装置

技术领域

本发明涉及一种含氮化物荧光材料，特别涉及包括采用半导体发光元件(LED)在内的白光系及多色系发光装置用的荧光材料，其可以被作为激发光源的发射光谱在240~510nm的紫外-蓝绿光区域的发光元件激发，吸收激发光源的至少一部分发射光，发出400~700nm范围内的发射光谱，属于照明技术、显示和光电子领域。

背景技术

蓝、绿、白光发光二极管的问世，使得被誉为“照亮未来的技术”的LED(半导体发光二极管, Light-Emitting Diode), 正逐渐走进了我们的日常生活。作为新型照明技术, LED以其应用灵活、绿色环保、调节方便等诸多优点, 正引发着一次照明领域的革命。白光LED的出现, 是LED从标识功能向照明功能跨出的实质性一步。白光LED最接近日光, 更能较好反映照射物体的真实颜色, 这使得白光LED的应用市场将非常广泛。

目前在现有技术领域, 实现白光LED的方式, 以通过紫外芯片或蓝光芯片激发荧光材料的方法为主。但是, 由于受到荧光材料的限制, 这些方法都存在一定的局限性。

如专利US 5998925、US 6998771、ZL00801494.9中, 都是利用蓝光芯片激发铈激活的稀土石榴石荧光材料(如 $Y_3Al_5O_{12}: Ce$, $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}: Ce$, 简称YAG; 或Tb-石榴石, 简称TAG), 通过蓝光芯片激发荧光材料发出黄光与部分蓝色芯片的蓝光复合出白光。这种方法中, 所使用的荧光材料在白光LED的应用和性能方面具有很大的局限性。首先, 这种荧光材料的激发范围在420~490nm的范围内, 最有效的激发在450~470nm的范围内, 对于紫外光区域和可见光的短波长侧区域及绿光区域不激发; 其次, 这种稀土石榴石结构的荧光粉的发射光谱最大只能到540nm左右, 缺少红色成分, 造成白光LED的显色指数较低。

以往的硫化物红色荧光材料，虽然可以作为补色成分加入到白光 LED 中，用以弥补显色指数，降低色温。但是，其发光亮度低，虽然提高显色指数，却降低 LED 的流明效率；而且，其化学稳定性和耐老化性能差，并腐蚀芯片，缩短了 LED 的使用寿命。

在专利 US 6649946、USPA 20040135504、CN 1522291A、CN 1705732A、CN 1596292A、CN 1596478A、US 6680569 中，所涉及的是 UV—蓝光区域可以有效激发的稀土激活的氮化物或氮氧化物荧光材料。这种方法的荧光材料的有效激发波长范围有所增加，发射范围也可以从绿光到红光，但是这种荧光材料的发光亮度较低，而且制造成本较高，作为实用化的 LED 荧光粉使用还有很大的局限性。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种含氮化合物荧光材料，具有激发范围宽（240~530nm），发射范围宽（400~700nm），光转换效率高，耐老化性能优异的特性；本发明的另一个目的是提供一种含有本发明所述的含氮化合物荧光材料的发光装置，特别涉及白光 LED。

本发明的含氮化合物荧光材料的化学组成通式可用式（1）表示为：



其中 M 选自 Li 或 Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Lu、La、Y、Gd 中至少一种元素，A 为 B、Al、Ga、In、Y、Sc、P、As、Sb、Bi 中一种元素，Q 选自 C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、P、Zr 中的一种元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为选自 Eu、Nd、Dy、Ho、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Sn、Yb、Lu、Gd、Sb、Tb、Mn 中至少一种元素。R1 选自卤素中一种离子，R2 为 NH_4^+ 、 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子。a、b、c、d、e、f、g、h 为摩尔系数。 $0 < a \leq 9$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 < c \leq 18$ ， $0 \leq d \leq 18$ ， $0 < e \leq 36$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.1$ ， $0 \leq h < 0.1$ 。该材料可以被作为激发光源的发射光谱在 240~510nm 的紫外—蓝绿光范围内的发光元件激发，并在 400—700 nm 范围内具备至少 1 个以上峰值的发射光谱，可呈现复合白色、蓝、或蓝绿、或绿、或黄绿、或黄光、或黄红、或红颜色的发光。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式(1)中M为Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd中的至少一种元素；Q为Si、Ge、Zr中的一种元素，N为氮元素；Re为选自Eu、Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn中的至少一种元素。R1选自Cl⁻、F⁻、Br⁻中的一种离子，R2选自Ag⁺、Cu⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺中的一种离子。 $1 < a \leq 6$, $b=0$, $1 \leq c \leq 4$, $d=0$, $0 < e \leq 11$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$ 。该荧光材料的发射光谱在500~640nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式(1)中M为Li、Na、K、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd中的至少一种元素；A为Al、Ga、Y中的一种元素；O为氧元素，N为氮元素；Re为选自Eu、Nd、Dy、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn中的至少一种元素。R1选自Cl⁻、F⁻、Br⁻中的一种离子，R2选自NH₄⁺、Ag⁺、Cu⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺中的一种离子。 $1 < a \leq 4$, $1 \leq b \leq 6$, $c=0$, $6 < d < 12$, $0 < e \leq 2$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$ 。该荧光材料的发射光谱在500~550nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式(1)中M为Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Lu、La、Y、Gd中的至少一种元素；Q为Si、Ge中的一种元素；O为氧元素，N为氮元素；Re为选自Eu、Dy、La、Ce、Er、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn中的至少一种元素；R1选自Cl⁻、F⁻中的一种离子；R2选自Cu⁺、Ag⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺中的一种离子； $1 \leq a \leq 6$, $b=0$, $1 \leq c \leq 4$, $2 \leq d \leq 12$, $0 < e \leq 5$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$ 。该荧光材料的发射光谱在400~630nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式(1)中M为Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Y、Gd中的至少一种元素，Q为Si、Ge中的一种元素，A为Al、Ga、Y中的一种元素，O为氧元素，N为氮元素；Re为选自Eu、Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Gd、Tb、Mn中的至少一种元素。R1选自Cl⁻、F⁻、Br⁻、I⁻中的一种离子，R2选自Au⁺、Ag⁺、Cu⁺、Li⁺、K⁺中的一种离子； $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 10$, $0 < d \leq 3$, $1 \leq e \leq 15$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.1$, $0 \leq h < 0.1$ 。该荧光材料的发射光谱在560~600nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式(1)中M为

Ca、Sr、La、Y、Gd 中的一种元素，Q 为 Si 或 Ge 元素，N 为氮元素；Re 为 Ce 或 Eu，R1 为 Cl^- 或 F^- ，R2 为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 中的一种离子， $1.5 \leq a \leq 6$ ， $b=0$ ， $1 \leq c \leq 4$ ， $d=0$ ， $2 \leq e \leq 10.5$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.05$ ， $0 \leq h < 0.04$ ；该荧光粉的发射光谱在 510~635nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式 (1) 中 M 为 Mg、Ca、Sr、Ba 中的一种元素，Q 为 Si 元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为 Eu 或 Ce，R1 为 F^- 或 Cl^- ，R2 为 Li^+ 、 Cu^+ 、 Ag^+ 中的一种离子， $1.5 \leq a \leq 3$ ， $b=0$ ， $1.5 \leq c \leq 3$ ， $2.5 \leq d \leq 3.5$ ， $1.5 \leq e \leq 2.5$ ， $0.002 \leq f \leq 0.4$ ， $0 \leq g < 0.03$ ， $0 \leq h < 0.04$ 。该荧光粉的发射光谱在 520~630 nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式 (1) 中 M 为 Y 或 Gd 元素，Q 为 Si 或 Ge 元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为 Ce、Eu、Dy、La、Yb、Lu 中的至少一种元素，其中 Ce 为必需，R1 为 F^- 或 Cl^- ，R2 为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子， $1 \leq a \leq 2.5$ ， $b=0$ ， $1 \leq c \leq 3.5$ ， $2 \leq d \leq 3.5$ ， $0.5 \leq e \leq 4.5$ ， $0.0021 \leq f \leq 0.35$ ， $0 \leq g < 0.035$ ， $0 \leq h < 0.025$ 。该荧光粉的发射光谱在 400~520 nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式 (1) 中 M 为 La、Y、Gd 元素中的一种，Q 为 Si 元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为 Ce，R1 为 Cl^- 、 F^- 中的一种离子，R2 选自 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $3.5 \leq a \leq 5.5$ ， $b=0$ ， $1.5 \leq c \leq 3.5$ ， $6.5 \leq d \leq 12$ ， $0.5 \leq e \leq 2.5$ ， $0.001 \leq f \leq 0.3$ ， $0 \leq g < 0.025$ ， $0 \leq h < 0.035$ 。该荧光粉的发射光谱在 423~504 nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式 (1) 中 M 为 Ca、Sr、Ba 中的一种元素，Q 为 Si 元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为 Eu、Dy、La、Ce、Bi、Yb、Lu、Mn 中的至少一种元素，Eu 为必需。R1 为 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 中的一种离子，R2 为 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $1 \leq a \leq 2.5$ ， $b=0$ ， $1 \leq c \leq 1.5$ ， $d=4-e$ ， $0 < e \leq 1$ ， $0.001 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g < 0.045$ ， $0 \leq h < 0.035$ 。该荧光粉的发射光谱在 520~540 nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料，其中通式 (1) 中 M 为 Li 和 Ca、Sr、Ba 中的一种元素的组合，Q 为 Si 元素，A 为 Al 元素，O 为氧元素，N 为氮元素。Re 为 Eu、La、Ce、Bi、Yb 中的至少一种元素，Eu 为必需，

R1 为 Cl^- 、 F^- 中的一种离子, R2 为 Li^+ 、 Ag^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $1 \leq a \leq 1.5$, $2.5 \leq b \leq 3.5$, $8.5 \leq c \leq 9.5$, $0.5 < d \leq 1.5$, $14 < e \leq 15$, $0.001 \leq f \leq 0.3$, $0 \leq g < 0.025$, $0 \leq h < 0.030$ 。该荧光粉的发射光谱在 577~588 nm。

根据本发明一种优选方案的含氮化合物荧光材料, 其中通式 (1) 中 M 为 Y 或 Gd 元素, A 为 Al 或 Ga 元素, O 为氧元素, N 为氮元素。Re 为 Ce, La、Er、Bi、Yb、Lu、Tb、Mn 中的至少一种元素, Ce 为必需。R1 选自 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 中的一种离子, R2 选自 NH_4^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 K^+ 中的一种离子。 $2.5 < a \leq 3.5$, $4.5 \leq b \leq 5.5$, $c=0$, $d=12-e$, $0 < e \leq 2$, $0.001 \leq f \leq 0.5$, $0 \leq g < 0.03$, $0 \leq h < 0.03$ 。该荧光粉的发射光谱在 525~538 nm。

在制造本发明的含氮化合物荧光材料时, 采用含有通式 (1) 中的金属元素单质或其化合物为原料, 一般选用原料中, M 的化合物是其所代表元素的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硼酸盐、醋酸盐、草酸盐、柠檬酸盐或其氧化物、氢氧化物、氮化物等, Q 的化合物是使用其氧化物或氮化物, A 的化合物是使用其氧化物或氮化物, 所用原料中元素摩尔配比为:

M: 0~9	A: 0~12
Q: 0~18	Re: 0.001~0.5
R1: 0~0.1	R2: 0~0.1

其中: M 代表碱金属、碱土金属 Zn、Lu、La、Y、Gd 中的至少一种元素单质或其化合物;

A 为 B、Al、Ga、In、Y、Sc、P、As、Sb、Bi 中的一种元素的氧化物或氮化物;

Q 代表 C、Si、Ge、Sn、Ti、Hf、Mo、W、P、Zr 中的一种元素的氮化物或氧化物;

Re 代表 Eu、Nd、Dy、Ho、Tm、La、Ce、Er、Pr、Bi、Sm、Yb、Lu、Gd、Sb、Tb、Mn 中的至少一种元素单质或其化合物;

R1 代表含 Cl^- 、 F^- 、 Br^- 、 I^- 中的一种离子的化合物;

R2 代表含 NH_4^+ 、 Au^+ 、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种离子的化合物。

其制造工艺采用高温高压固相反应法或高温固相反应法, 先将各金属元素

的单质进行氮化，然后再将氮化后的原料与其它原料在惰性气氛保护中按摩尔配比进行称量并混合均匀，或直接将各原料化合物按摩尔配比进行称量并混合均匀，混合均匀后的物料均放入氮化硼或氧化铝坩埚内，于还原气氛中进行高温或高温高压烧结，根据炉体容量和物料重量和物料种类及配方的不同在1200-1700℃烧成温度下，烧结2~16小时。

为了提高材料的品质，可在原料中加入少量（不超过原料重量10%）的其他化合物，如葡萄糖、脲素、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 中的一种或两种成分参与固相反应。烧结后，经冷却、粉碎、过筛工序，根据使用要求，筛分成各级粒径材料。

本发明还涉及一种发光装置，具有作为激发光源的发光元件，及能够将激发光源的至少一部分光转换的荧光材料，其中：

发光元件的发射光谱峰值在240~510nm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元件的第一发光光谱的波长转换成至少有一个以上的峰值波长处于400~700nm波长范围内，所述的荧光材料至少有一种以上为本发明中任何一种所述的荧光材料。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，发光元件的发光层是氮化物半导体、或具有含In的氮化物半导体。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，作为激发光源的发光元件在240~510nm的紫外-蓝绿光区域范围内至少具有1个以上的发光峰波长。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，所使用的荧光材料为本发明的任何一种含氮化合物荧光材料。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫外光-紫光范围内，所使用的荧光材料为本发明的含氮化合物荧光材料的一种或两种以上的组合；荧光材料吸收激发光源的和/或组合中其他荧光粉的至少一部分发光，将至少一部分所述的发光元件的发光光谱的波长转换成不同的至少有一个以上的峰值波长处于400~700nm波长范围内的发射光谱以获得混合后的白光或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，作为激发光源的发光元件的发射

光谱峰值在紫光-蓝绿光的范围内,所使用的荧光材料为本发明的含氮化合物荧光材料的一种或两种以上的组合;荧光材料吸收激发光源的和/或组合中其他荧光粉的至少一部分发光,将至少一部分所述的发光元件的发光光谱的波长转换成不同的至少有一个以上的峰值波长处于 400~700nm 波长范围内的发射光谱以获得混合后的白光或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

根据本发明的一种优选方案的发光装置,所使用的荧光材料,还含有同本发明的一种以上的含氮化合物荧光材料一同使用的第二荧光材料,和/或第三荧光材料,和/或第四荧光材料;该第二荧光材料,和/或第三荧光材料,和/或第四荧光材料将来自所述的激发光源的光的一部分,和/或来自本发明的含氮化合物荧光材料的光的至少一部分波长转换,并具有在蓝光到红光的可见光区域内具有至少一个发射峰波长的发光光谱。

根据本发明的一种优选方案的发光装置,作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫外光-紫光的范围内,来自所述的激发光源的至少一部分光、来自所述的含氮化合物荧光材料的至少一部分光、来自所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料的光的至少两束以上的光混合以获得白光、或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

根据本发明的一种优选方案的发光装置,作为激发光源的发光元件的发射光谱峰值在紫光-蓝绿光的范围内,来自所述的激发光源的至少一部分光、来自所述的含氮化合物荧光材料的至少一部分光、来自所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料的光的至少两束以上的光混合以获得白光、或蓝光、或蓝绿光、或绿光、或黄绿光、或黄光、或黄红光、或红光。

根据本发明的一种优选方案的发光装置,其中的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料为:掺杂稀土激活的氮氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的氮化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的卤硅酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的石榴石结构的荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫氧化物荧光粉、和/或掺杂稀土激活的铝酸盐荧光粉、和/或掺杂 Mn 激活的氟砷(锗)酸镁荧光粉、和/

或掺杂稀土激活的硼酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的磷酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的卤磷酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的钛酸盐荧光粉、和/或掺杂稀土激活的硫代镓酸盐荧光粉。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，发光装置是一种荧光材料直接或间接与芯片接触的发光转换 LED。

根据本发明的一种优选方案的发光装置，发光装置是包含至少一个使用所述的荧光材料的 LED 的照明装置。

本发明中荧光材料的激发光谱和发射光谱采用 F-4500 荧光光谱仪测试。

LED 的色品坐标和显色指数采用 PMS-50 型紫外-可见-近红外光谱分析系统测试。

与现有技术相比，本发明具有的突出特点是本发明中制造的含氮化物荧光材料，其具有热稳定性好，化学稳定性好，耐老化性能优异和发光特性优良且无毒的特点。

附图说明

图 1 为具有黄绿色发光的实施例 1 的荧光材料的激发和发射光谱；

图 2 为具有黄绿色发光的实施例 18 的荧光材料的激发和发射光谱；

图 3 为具有绿色发光的实施例 29 的荧光材料的激发和发射光谱；

图 4 为具有橙黄发光的实施例 34 的荧光材料的激发和发射光谱；

图 5 为具有黄色发光的实施例 38 的荧光材料的激发和发射光谱；

图 6 为一种 LED 结构示意图：

a 为荧光材料与半导体发光芯片直接接触的方式，荧光材料与透明树脂混合后均匀涂覆在半导体发光芯片之上，反射杯之中；

b 为荧光材料与半导体发光芯片间接接触的方式，荧光材料均匀分布在环氧树脂表层；

c 为荧光材料半导体发光芯片间接接触的方式，荧光材料均匀分布在环氧树脂之中，半导体发光芯片之上；

其中 1、半导体发光芯片，2、阴电极，3、阳电极 4、管脚，5、荧光材料，6、封装材料，7、引线，8、反光杯。

具体实施方式

下面叙述本发明的实施例。需要指出的是本发明并不受这些实施例的限制。

实施例 1

原料	级别
Y	99.9%
Ce	99.9%
SiCl ₄	99%
NH ₃ (g)	98%
有机溶剂	98%

首先将金属单质 Y 及 Ce 于 500 °C~1000 °C 温度下在流动氮气中进行处理，得到 Sr₃N₂ 及 CeN 先驱氮化物组元，随后在有机溶剂中进行液态 SiCl₄ 与氨气的反应，将过滤后的反应产物在 300 °C~800 °C 之间进行还原处理获得活性 Si(NH)₂ 组元。随后将上述各组元按一定的摩尔配比进行称量后，充分研磨混合均匀。以上步骤均在惰性气体保护之下进行。最后将混合物装入坩埚，放入电炉中，在 N₂ 气氛中（辅以少量 H₂）于 1200 °C~1600 °C 下煅烧 12 小时。烧结合体冷却后，粉碎、研磨，再利用 325 目规格的筛子进行筛分，得到本发明中的具有黄绿色发光的荧光材料 Y₂Si₃N₆:Ce³⁺。该材料的发射主峰位置在 550 nm。

实施例 2—8，制备方法步骤同实施例 1。通过使用制备实施例 1 荧光材料的制备方法步骤制备了发射主峰位置随组成在 545~555nm 范围内变化的具有黄绿色或黄色发光颜色的实施例 2-8 的荧光材料。表 1 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 1

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 2	Y ₂ Si ₃ N ₆ :Ce ³⁺ , Cl ⁻	发射峰值为 549nm, 为黄色发光
实施例 3	Gd ₂ Si ₃ N ₆ :Ce ³⁺ , K ⁺	发射峰值为 555nm, 为黄色发光
实施例 4	La ₂ Si ₃ N ₆ :Ce ³⁺ , F ⁻ , Ag ⁺	发射峰值为 540nm, 为黄色发光
实施例 5	Y ₄ Si ₃ N ₈ :Ce ³⁺	发射峰值为 545nm, 为黄色发光
实施例 6	Y ₄ Si ₃ N ₈ :Ce ³⁺ , Cl ⁻ , Li ⁺	发射峰值为 545nm, 为黄色发光

实施例 7	$\text{Y}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}:\text{Ce}^{3+}$	发射峰值为 553nm, 为黄色发光
实施例 8	$\text{Y}_6\text{Si}_3\text{N}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$	发射峰值为 554nm, 为黄色发光

实施例 9

首先将金属单质 Ge 及 Eu 于 500 °C~1000 °C 温度下在流动氮气中进行处理, 得到 Ge_3N_2 及 EuN 先驱氮化物组元, 随后将 Ge_3N_2 及 EuN 先驱氮化物组元与 Ca_3N_2 按一定的摩尔配比称量后, 充分研磨混合均匀。以上步骤在惰性气体保护之下进行。最后将混合物装入坩埚, 放入电炉中, 在 N_2 气氛中 (辅以少量 H_2) 于 1300 °C~1600 °C 下煅烧 10 小时。烧结体冷却后, 粉碎、研磨, 再利用 325 目规格的筛子进行筛分, 得到本发明中的具有红色发光的荧光材料 $\text{Ca}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}$ 。该材料的激发光谱在 300~550 nm 范围内, 激发主峰位置在 532 nm; 发射主峰位置在 625 nm 左右。

原料	级别
Ca_3N_2	99.9%
Ge	99.9%
Eu	99.99%

实施例 10—17, 制备方法及步骤同实施例 9。通过使用制备实施例 9 荧光材料的制备方法及步骤制备了发射主峰位置随组成在 625~633nm 范围内变化的具有红色发光颜色的实施例 10-17 的荧光材料。表 2 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 2

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 10	$\text{Ca}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}$	发射峰值为 625nm, 为红色发光
实施例 11	$\text{Sr}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}$	发射峰值为 630nm, 为红色发光
实施例 12	$\text{Ca}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Li}^+$	发射峰值为 626nm, 为红色发光
实施例 13	$\text{Ca}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{F}^-$	发射峰值为 624nm, 为红色发光
实施例 14	$\text{Ca}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{F}^-, \text{Ag}^+$	发射峰值为 625nm, 为红色发光

实施例 15	$\text{Ca}_2\text{Ge}_2\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$	发射峰值为 631nm, 为红色发光
实施例 16	$\text{Sr}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Ag}^+$	发射峰值为 632nm, 为红色发光
实施例 17	$\text{Sr}_2\text{GeN}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Ag}^+$	发射峰值为 633nm, 为红色发光

实施例 18

按摩尔配比分别称取 SrCO_3 16.04g, BaCO_3 9.19g, Eu_2O_3 0.68g, Si_3N_4 2.04g, SiO_2 2.04g, 将原料混合并在玛瑙研钵中研磨均匀, 装入氧化铝坩锅, 在 1250℃、 $\text{H}_2(10\%)/\text{N}_2$ 混合还原气氛下烧结 8-18 小时, 研磨分级后得到浅黄色粉末, 即本发明中的具有黄绿色发光的荧光材料 $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.25}\text{N}_{0.75}:\text{Eu}_{0.05}$ 。其在 300nm-450nm 间呈现宽平激发谱带, 450nm 激发下发射峰值为 534nm, 为黄绿色发光。

原料	级别
SrCO_3	99.9%
BaCO_3	99.9%
SiO_2	Aerosil OX50
Si_3N_4	β 含量 23.3%, 0~0.7%
Eu_2O_3	99.99%

实施例 19-28, 制备方法及步骤同实施例 18。通过使用制备实施例 18 荧光材料的制备方法及步骤制备了发射主峰位置随组成在 526~535nm 范围内变化的具有绿色或黄绿色发光颜色的实施例 19-28 的荧光材料。表 3 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 3

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 19	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.75}\text{N}_{0.25}:\text{Eu}_{0.05}$	发射峰值为 526nm, 为绿色发光
实施例 20	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.5}\text{N}_{0.5}:\text{Eu}_{0.05}$	发射峰值为 536nm, 为黄绿色发光
实施例 21	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_3\text{N}:\text{Eu}_{0.05}$	发射峰值为 534nm, 为黄绿色发光
实施例 22	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.25}\text{N}_{0.75}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Ag}^+$	发射峰值为 535nm, 为黄绿色发光

实施例 23	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.75}\text{N}_{0.25}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Li}^+$	发射峰值为 527nm, 为绿色发光
实施例 24	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_{3.5}\text{N}_{0.5}:\text{Eu}_{0.05}, \text{F}^-, \text{Cu}^+$	发射峰值为 535nm, 为黄绿色发光
实施例 25	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_3\text{N}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Ag}^+$	发射峰值为 535nm, 为黄绿色发光
实施例 26	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_3\text{N}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Cl}^-$	发射峰值为 533nm, 为黄绿色发光
实施例 27	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_3\text{N}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Cl}^-, \text{Ag}^+$	发射峰值为 533nm, 为黄绿色发光
实施例 28	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{0.6}\text{SiO}_3\text{N}:\text{Eu}_{0.05}, \text{Li}^+$	发射峰值为 534nm, 为黄绿色发光

实施例 29

按摩尔配比分别称取 Y_2O_3 9.03g, SiO_2 0.60g, Si_3N_4 1.40g, CeO_2 0.17g, 将原料混合并在玛瑙研钵中研磨均匀, 装入氧化铝坩锅, 在 1600°C $\text{H}_2(10\%)/\text{N}_2$ 混合还原气氛下烧结 3 小时, 研磨分级后得到橙黄色粉末, 即本发明中的具有绿色发光的荧光材料 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$ 。其被 390nm 光激发后, 发射峰值为 504nm, 呈绿色发光。

原料	级别
Y_2O_3	99.9%
SiO_2	Aerosil OX50
Si_3N_4	β 含量 23.3%, 0~0.7%
CeO_2	99.99%

实施例 30—33, 制备方法及步骤同实施例 29。通过使用制备实施例 29 荧光材料的制备方法及步骤制备了发射主峰位置随组成在 495~505nm 范围内变化的具有绿色发光颜色的实施例 30-33 的荧光材料。表 4 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 4

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 30	$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Cl}^-$	发射峰值为 502nm, 为绿色发光
实施例 31	$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{F}^-, \text{Cu}^+$	发射峰值为 504nm, 为绿色发光
实施例 32	$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Na}^+$	发射峰值为 505nm, 为绿色发光

实施例 33	$Y_5Si_3O_{12}N:Ce^{3+}$	发射峰值为 495nm, 为绿色发光
--------	--------------------------	--------------------

实施例 34

按摩尔配比分别称取 $CaCO_3$ 1.00g, Li_2CO_3 0.74g, AlN 2.46g, Si_3N_4 8.42g, Eu_2O_3 0.25g, 将原料混合并在玛瑙研钵中研磨均匀, 装入氧化铝坩锅, 在 $1700^\circ C$ $H_2(10\%)/N_2$ 混合还原气氛下烧结 3 小时, 研磨分级后得到橙黄色粉末, 即本发明中的具有橙黄色发光的荧光材料 $(Ca_{0.5}Li_{1.0})Si_9Al_3ON_{15}:Eu^{2+}$ 。其被 460nm 光激发后, 发射峰值为 577nm, 呈橙黄色发光。

原料	级别
$CaCO_3$	99.9%
Li_2CO_3	99.9%
AlN	99.9%
Si_3N_4	β 含量 23.3%, 0~0.7%
Eu_2O_3	99.99%

实施例 35—37, 制备方法步骤同实施例 34。通过使用制备实施例 34 荧光材料的制备方法步骤制备了发射主峰位置随组成在 575~580nm 范围内变化的具有橙红色发光颜色的实施例 35-37 的荧光材料。表 5 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 5

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 35	$(Ca_{0.5}Li_{1.0})Si_9Al_3ON_{15}:Eu^{2+}, Cl^-, Li^+$	发射峰值为 577nm, 为橙黄色发光
实施例 36	$(Ca_{0.5}Li_{1.0})Si_9Al_3ON_{15}:Eu^{2+}, F^-$	发射峰值为 575nm, 为橙黄色发光
实施例 37	$(Ca_{0.5}Li_{1.0})Si_9Al_3ON_{15}:Eu^{2+}, K^+$	发射峰值为 578nm, 为橙黄色发光

实施例 38

按摩尔配比分别称取 Y_2O_3 16.92g, Al_2O_3 11.78g, AlN 0.88g, CeO_2 0.43g,

将原料混合并在玛瑙研钵中研磨均匀,装入氧化铝坩锅,在 1410℃ H₂(10%)/N₂混合还原气氛下烧结 16 小时,研磨分级后得到土红色粉末,即本发明中具有黄色发光的荧光材料 Y_{2.95}Al₅O_{11.5}N_{0.5}:Ce_{0.05}。其被 468nm 光激发后发生红移,发射峰值为 538nm,呈黄色发光。

原料	级别
Y ₂ O ₃	99.9%
Al ₂ O ₃	99.9%
AlN	99.9%
CeO ₂	99.99%

实施例 39—45, 制备方法及制备步骤同实施例 38。通过使用制备实施例 38 荧光材料的制备方法及步骤制备了发射主峰位置随组成在 526~537nm 范围内变化的具有绿色或黄绿色发光颜色的实施例 39-45 的荧光材料。表 6 给出了各实施例荧光材料的组成及发光颜色。

表 6

实施例	荧光粉组成	发光颜色
实施例 39	Y _{2.95} Al ₅ O _{11.75} N _{0.25} :Ce _{0.05}	发射峰值为 526nm, 为绿色发光
实施例 40	Y _{2.95} Al ₅ O ₁₁ N:Ce _{0.05}	发射峰值为 536nm, 为黄绿色发光
实施例 41	Y _{2.95} Al ₅ O _{11.75} N _{0.25} :Ce _{0.05} , Cl ⁻	发射峰值为 525nm, 为绿色发光
实施例 42	Y _{2.95} Al ₅ O ₁₁ N:Ce _{0.05} , Ag ⁺	发射峰值为 537nm, 为黄绿色发光
实施例 43	Gd _{2.95} Al ₅ O _{11.75} N _{0.25} :Ce _{0.05} , Cl ⁻	发射峰值为 528nm, 为黄绿色发光
实施例 44	Gd _{2.95} Al ₅ O ₁₁ N:Ce _{0.05} , Cu ⁺	发射峰值为 535nm, 为黄绿色发光
实施例 45	Gd _{2.95} Al ₅ O ₁₁ N:Ce _{0.05} , F ⁻ , Li ⁺	发射峰值为 535nm, 为黄绿色发光

本发明还涉及使用本发明中的任何一种以上的荧光材料的照明装置, 特别涉及使用作为激发光源使用的发光元件的发射主峰在 240~510nm 范围内的半导体 LED, 尤其是发射白光的 LED。下面以具体的实施例形式对本发明的要求保护范畴予以说明。

参照图 6，本发明的 LED 包括半导体发光芯片 1、阴电极 2、阳电极 3、管脚 4、荧光材料 5、封装材料 6、引线 7、反光杯 8。半导体发光芯片是 GaInN 芯片、或 GaN 芯片。荧光材料中包括至少一种以上的本发明的含氮化合物荧光材料。封装材料为透明树脂，可以是透明环氧树脂、透明硅胶等。

其中图 a 为荧光材料与半导体发光芯片直接接触的方式，荧光材料与透明树脂混合后均匀涂覆在半导体发光芯片之上，反射杯之中。图 b 为荧光材料与半导体发光芯片间接接触的方式，荧光材料均匀分布在环氧树脂表层。图 c 为荧光材料半导体发光芯片间接接触的方式，荧光材料均匀分布在环氧树脂之中，半导体发光芯片之上。

实施例 46

采用图 6 中图 a 的 LED 封装方式制备白光 LED。具体封装工艺为：根据荧光粉的有效激发波长范围选取具有相匹配的发射主峰波长的芯片。本实施例中，半导体发光芯片的发射主峰波长为 460nm，荧光材料选择实施例 1 中所述的荧光材料。将选好的芯片进行固晶、打线、烘干。称取荧光粉若干克与透明环氧树脂按照适当的比例混合均匀后，均匀涂覆在半导体芯片上（点胶）。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。这种白光 LED 的色品坐标为 $X=0.3019$ ， $Y=0.3192$ ，色温 5500 K，显色指数 80。其发射谱是由荧光粉受部分蓝光芯片发射出蓝光激发后发射出的黄色发光光谱和剩余的部分蓝光芯片发射出的蓝光光谱复合而成。

采用如图 6 中图 a、图 b、图 c 的 LED 封装方式都可以制备 LED。其封装工艺与实施例 46 类似。但是荧光粉的组合方式可以有多种选择，其原则是：

(1) 荧光粉的有效激发波长范围与半导体芯片的发射主峰波长和/或共同使用的其他荧光粉的发射主峰波长相匹配。

(2) 在确定半导体芯片的发射主峰波长的前提下，根据需要的 LED 产品的发光颜色选择荧光材料。

(3) 在使用至少一种以上本发明的含氮化合物荧光材料的前提下，同时根据需要的 LED 产品的发光颜色，选择非本发明所述的第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料。

可以作为第二荧光材料和/或第三荧光材料和/或第四荧光材料使用的荧光材料种类包括：掺杂稀土激活的卤硅酸盐荧光粉、掺杂稀土激活的石榴石结构的荧光粉、掺杂稀土激活的硫化物荧光粉、掺杂稀土激活的氧化物荧光粉、掺杂稀土激活的硫氧化物荧光粉、掺杂稀土激活的铝酸盐荧光粉、掺杂 Mn 激活的氟砷（锗）酸镁荧光粉、掺杂稀土激活的硼酸盐荧光粉、掺杂稀土激活的磷酸盐荧光粉、掺杂稀土激活的卤磷酸盐荧光粉、掺杂稀土激活的钛酸盐荧光粉、掺杂稀土激活的硫代镓酸盐荧光粉。

制备的 LED 发光颜色由所采用的半导体芯片发射光谱和相对亮度以及使用的荧光粉的发射光谱和相对亮度共同决定的。

下面通过实施例 47~50 加以说明，具体芯片、荧光粉的选择以及 LED 的发光颜色示于表 7。

表 7

实施例号	芯片种类	芯片发射主峰波长 (nm)	荧光粉组合方式			LED 发光颜色
			本发明荧光粉发射主峰波长 (nm)	其他荧光粉组成	其他荧光粉发射主峰波长 (nm)	
47	GaInN	450	502	$(Y_{0.29}Tb_{0.67}Ce_{0.04})_3Al_5O_{12}$	570	白
48	GaInN	455	490	SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu	560	白
			523			
			625			
49	GaInN	400	470	3.5MgO·0.5MgF ₂ ·GeO ₂ :Mn ⁴⁺	655	白
			534			
50	GaInN	410	575			黄红

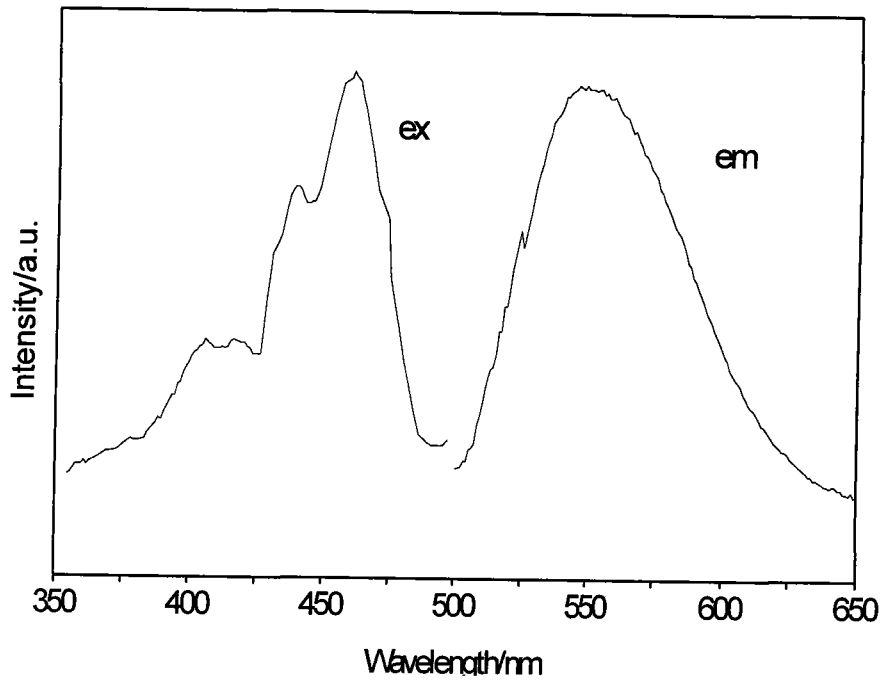


图 1

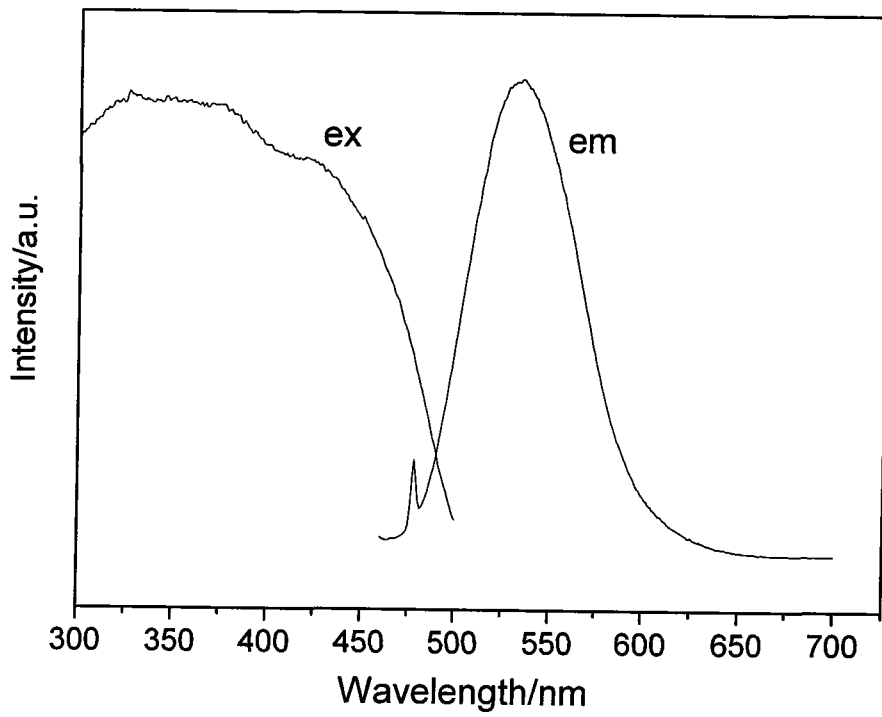


图 2

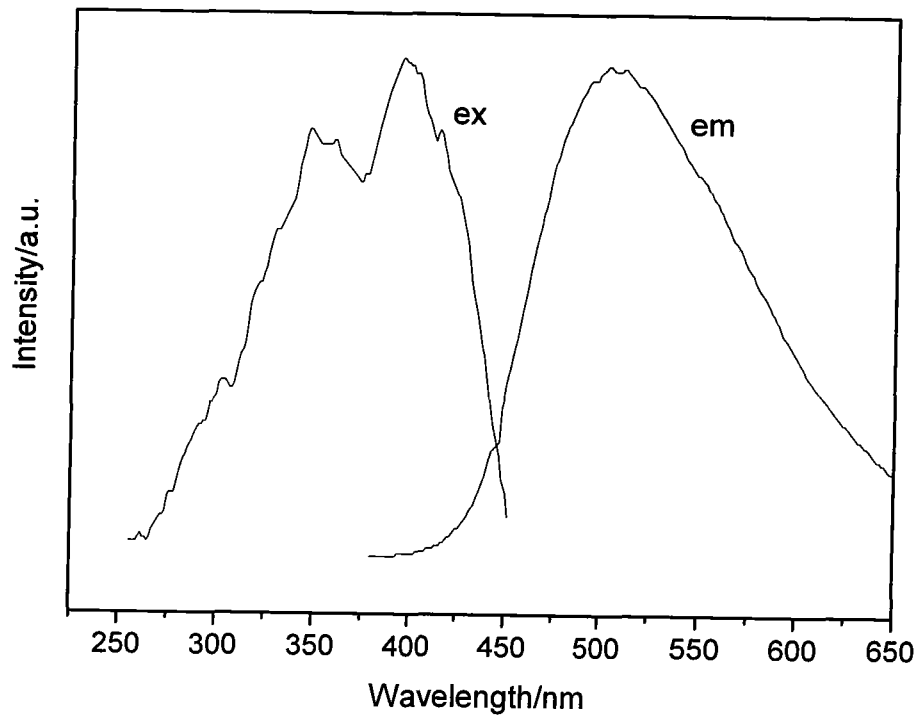


图 3

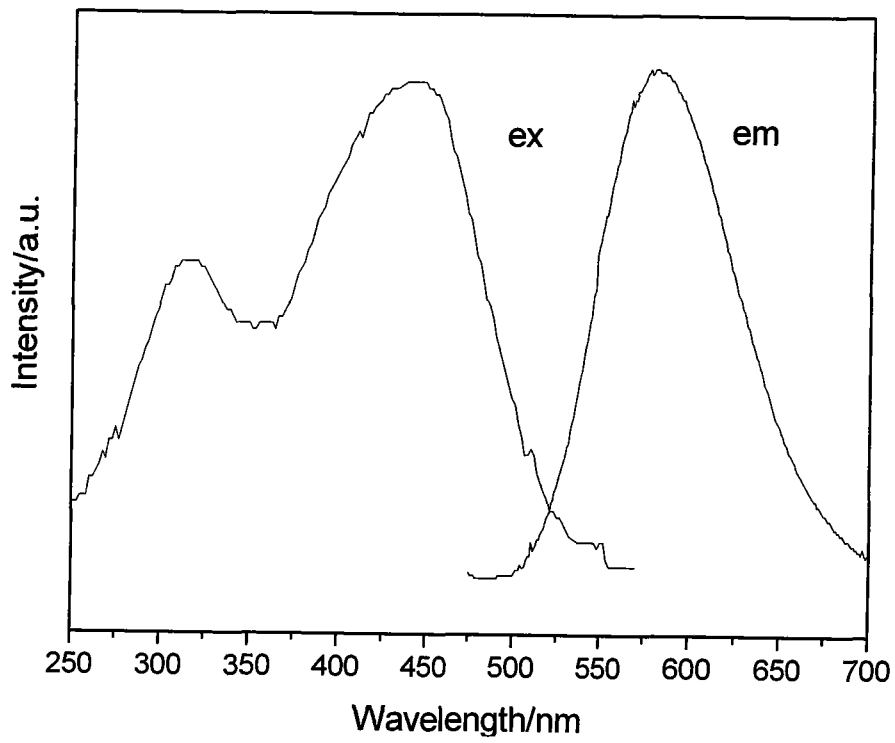


图 4

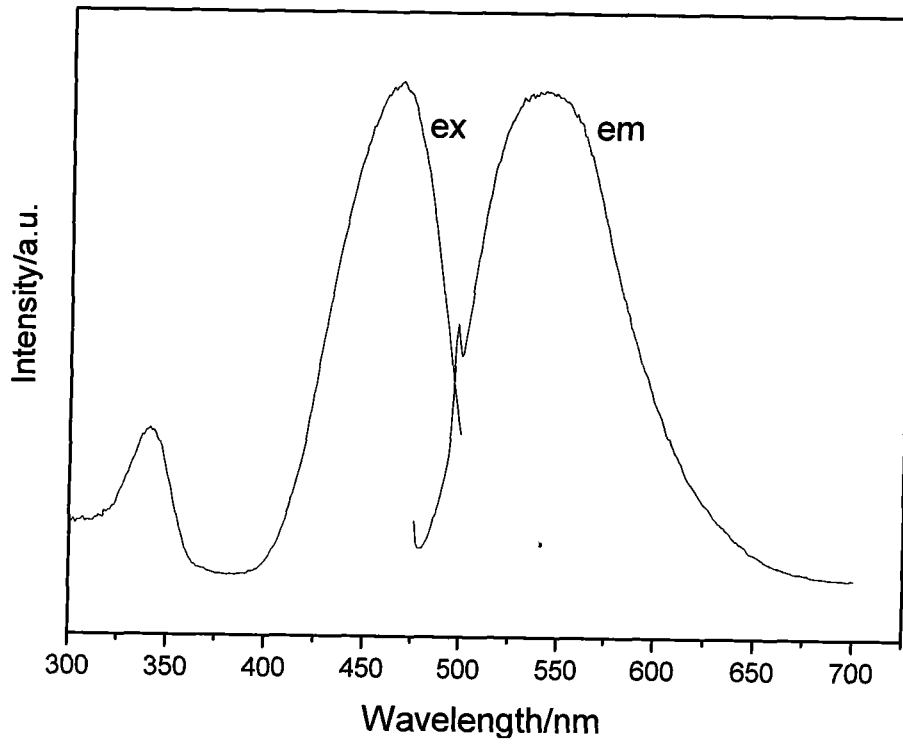


图 5

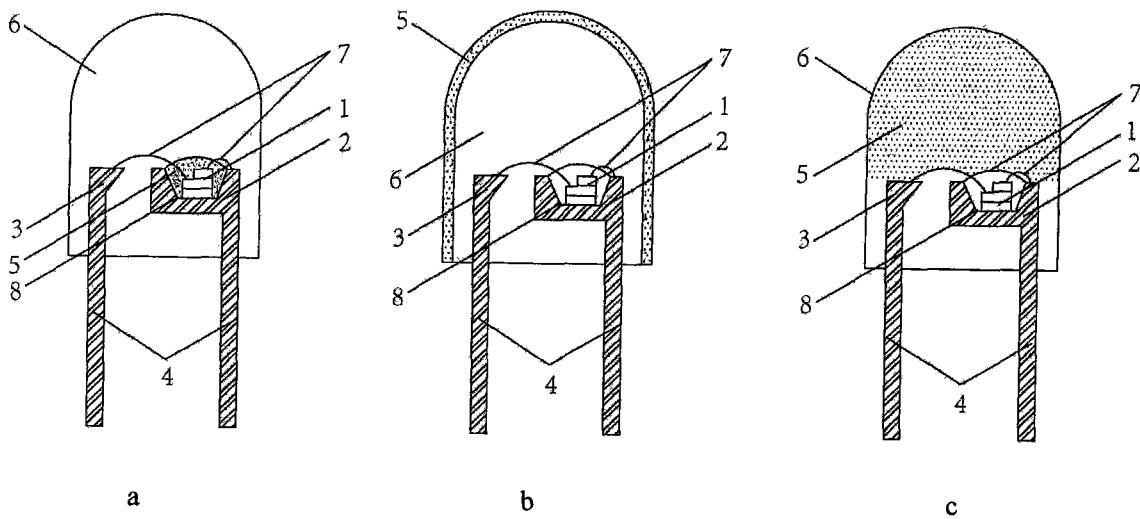


图 6