



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103865531 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201410027221. 8

CN 101712870 A, 2010. 05. 26, 说明书第 39

(22) 申请日 2014. 01. 21

段.

CN 101828273 A, 2010. 09. 08, 实施例 1.

(66) 本国优先权数据

201310450682. 1 2013. 09. 24 CN

审查员 赵鑫_2

(73) 专利权人 厦门通士达新材料有限公司

地址 361000 福建省厦门市同安区通福路
777 号

(72) 发明人 赵争妍 陈友三 魏岚 吴泉生

王闯 杨志刚 王育华

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所

有限公司 35204

代理人 杨依展

(51) Int. Cl.

C09K 11/64(2006. 01)

C09K 11/80(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102459504 A, 2012. 05. 16, 权利要求 27.

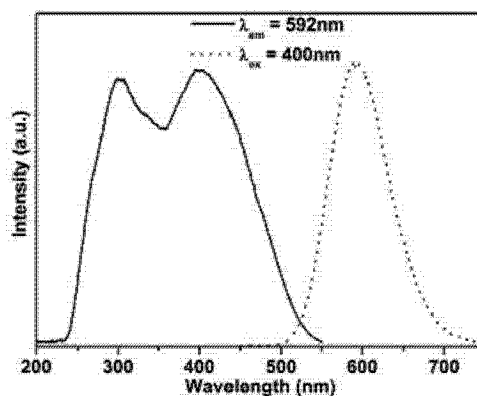
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种橙黄色氮化物荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种橙黄色氮化物荧光材料及其制备方法,该荧光材料的特征为化学组成式 $M_xSi_{12-2x}Al_{2x}N_{16}:D$,其中 M 为 Li, Ca, Mg 或 Y 中一种或多种, D 为 Mn, Ce, Pr, Eu, Sm, Nd, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 的一种或多种, $0.5 \leq x \leq 1.8$ 。其制备方法为根据上述的组成式按各元素比例计算并称取各原料用量,将该原料在手套箱中混合,在氮气气氛、1Mpa 压力下,将混合物加热至 $1600^\circ\text{C} - 2000^\circ\text{C}$,进行焙烧 4-8h,随炉冷却至室温。



1. 一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于:其为化学组成式 $\text{Ca}_{1.4}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 。
2. 根据权利要求1所述一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于,其基本结构为由 α' -sialon 组成的六方晶体结构。
3. 根据权利要求1或2所述的一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于:颗粒呈棒状,形貌规则。
4. 根据权利要求3中所述的一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于:在发射光谱中峰值波长范围为 500nm-700nm,在激发光谱中激发波长范围为 300nm-500nm。
5. 根据权利要求3中所述的一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于:在 400nm 或 455nm 激发下,发射强度分别是商用粉 P46-Y3 的 1.7 或 1.3 倍。
6. 根据权利要求3中所述的一种橙黄色氮化物荧光材料,其特征在于在 250℃时,其发射强度是室温下的 88%。
7. 一种橙黄色氮化物荧光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
 - 1) 根据化学组成式 $\text{Ca}_{1.4}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$,按各元素比例计算并称取包括 AlN、 Si_3N_4 、 Ca_3N_2 及 EuCl_3 的用量;
 - 2) 根据上述的组成式按各元素比例计算并称取各原料用量,将该原料在手套箱中混合,在氮气气氛、1Mpa 压力下,将混合物加热至 1600℃-2000℃,进行焙烧 4-8h,随炉冷却至室温。

一种橙黄色氮化物荧光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于半导体照明中光致发光的荧光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的照明光源包括白炽灯和荧光灯。最先普及的是白炽灯,因其效能的缘故大量地被荧光灯替代。然而就荧光灯而言,由于其含有微量的 Hg 对环境并不友好;同时,这些传统光源的能效相对较低、寿命相对较短,不利于节能经济的发展。自上世纪末, GaN 基蓝光发光二极管 (LED) 技术突破后, LED 应用已从显示领域发展到背光照明、装饰照明、交通信号照明, 并已开始进入以白光 LED (WLEDs) 为主的普通照明应用。与传统的照明技术相比,白光 LED (WLEDs) 具有显著的优势:包括体积小、耗电量低、发热量小、寿命长、环保等优点。

[0003] 目前国际上商业应用最广泛的 WLEDs 技术是采用黄色荧光粉(如日本日亚化学公司具有专利技术的 $(Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12}:Ce^{3+}$, 简称 YAG:Ce) 与蓝色 LED 芯片结合的方法实现的, 该方法虽然可获得高效的白光 LED 光源, 但该光源由于缺乏红色成分, 所以存在显色指数偏低、色温偏高 (>5500K) 以及高温光衰严重等缺点, 很难以满足普通照明“暖白光”的需求。

发明内容

[0004] 针对现有 YAG:Ce 荧光材料显色指数偏低、色温偏高 (>5500K) 以及高温光衰严重等缺点, 本发明提出一种棒状橙黄色氮化物荧光材料及其制备方法, 其技术方案如下:

[0005] 一种棒状橙黄色氮化物荧光材料, 其为化学组成式 $M_xSi_{12-2x}Al_{2x}N_{16}:D$, 其中 M 为 Li, Ca, Mg 或 Y 中一种或多种, D 为 Mn, Ce, Pr, Eu, Sm, Nd, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 的一种或多种, $0.5 \leq x \leq 1.8$ 。

[0006] 作为本技术方案的优选者, 可以在如下方面体现:

[0007] 较佳实施例中, 该荧光材料其基本结构为由 α' -sialon 组成的六方晶体结构。

[0008] 较佳实施例中, 颗粒呈棒状, 形貌规则, 分散性好。

[0009] 较佳实施例中, 发射光谱中峰值波长范围为 500nm-700nm, 在激发光谱中激发波长范围为 300nm-500nm。

[0010] 较佳实施例中, 在 400nm 或 455nm 激发下, 发射强度分别是商用粉 YAG (P46-Y3) 的 1.7 或 1.3 倍。

[0011] 较佳实施例中, 具有很好的热稳定性, 在 250℃ 时, 其发射强度是仍有室温下的 88%。

[0012] 作为制备上述材料的基本方法, 可以按如下方式体现:

[0013] 一种棒状橙黄色氮化物荧光材料的制备方法, 包括以下步骤:

[0014] 1) 根据化学组成式 $M_xSi_{12-2x}Al_{2x}N_{16}:D$, 按各元素比例计算并称取各原料用量, 这些原料包括 AlN、 Si_3N_2 、 M_3N_2 及 DCl_3 等等; 其中 M 为 Li, Ca, Mg 或 Y 中一种或多种, D 为 Mn, Ce,

Pr, Eu, Sm, Nd, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 的一种或多种。其中 $0.5 \leq x \leq 1.8$ 。

[0015] 2) 根据上述的组成式按各元素比例计算并称取各原料用量,将该原料在手套箱中混合,在氮气气氛、1Mpa 压力下,将混合物加热至 1600℃-2000℃,进行焙烧 4-8h,随炉冷却至室温。

[0016] 本发明带来的有益效果是:

[0017] 1. 本发明提供的棒状橙黄色氮化物荧光材料,发光强度高,提供了 WLEDs 照明中 Ra 值 ≥ 80 所需的黄橙光谱,同时具有高的热稳定性和化学稳定性,极具产业应用价值,同时光转换效率高。

[0018] 2. 本方案具有很强的适用性,与紫光-蓝光芯片组合,可以获得发射波长在 580-600nm 范围的橙黄光,这样可以有效地改善 WLEDs 的显色指数和色温,实现“暖白光”照明的要求,可以方便地通过参数设置得到适用不同产品的方案。

附图说明

[0019] 以下结合附图实施例对本发明作进一步说明:

[0020] 图 1:本发明实施例 1 的 XRD 衍射图谱;

[0021] 图 2:本发明实施例 1 的 SEM 照片;

[0022] 图 3:本发明实施例 1 的激发、发射光谱图;

[0023] 图 4:本发明实施例 1 与商用粉 YAG (P46-Y3) 的发射光谱图;

[0024] 图 5:本发明实施例 1 的热猝灭曲线图;

[0025] 图 6:本发明实施例 1 与 YAG (P46-Y3) 的色坐标图。

具体实施方式

[0026] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为了进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0027] 实施例 1

[0028] 按照化学式 $\text{Ca}_{1.4}\text{Si}_{9.2}\text{Al}_{2.8}\text{N}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 组成称取 0.1392g Ca_3N_2 , 0.2422g AlN, 0.6122g Si_3N_4 和 0.0148g EuCl_3 , 研磨 30-60min, 使原料混合均匀, 整个称量、研磨混合的过程都在高纯 N_2 保护的手套箱中进行。将混合好的样品装在氮化硼坩埚内, 并快速转移到高温高真空气压烧结炉内, 待炉内抽成高真空 ($\sim 1.33 \times 10^{-1}$) 后, 充入工作气体高纯 N_2 ($\geq 99.999\%$), 升温初始阶段(室温)充入的 N_2 压力约为 0.5MPa。当温度升高到目标温度 1750℃, 炉内气体压力保持在约 1MPa, 保温时间 4 小时。升温速率从室温到 1000℃ 段是 10℃/min, 1000℃ 到 1750℃ 段是 5℃/min; 降温速率, 从高温降到 500℃ 时 5℃/分钟, 500℃ 以下随炉冷却。将得到的粉体取出研碎成粉末即得到所需的荧光粉材料。

[0029] 综上所述, 本荧光材料的形貌规则, 分散性好, 发光强度高, 热稳定性好, 具有高显色指数和低色温, 极具产业应用价值。

[0030] 以上对本发明所提供的一种棒状橙黄色氮化物荧光材料及其制备方法进行的详细介绍。本文中应用了具体个例对本发明的实施方式进行了阐述, 以上实施例的说明只用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通人员来说, 在不

脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

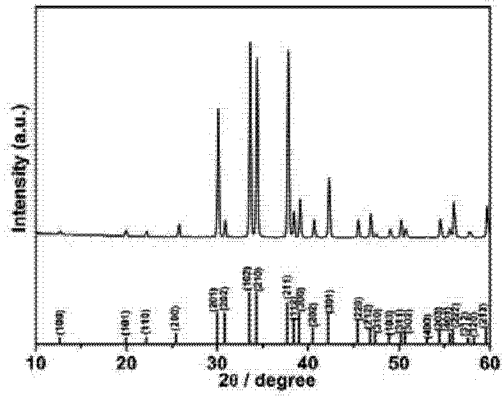


图 1

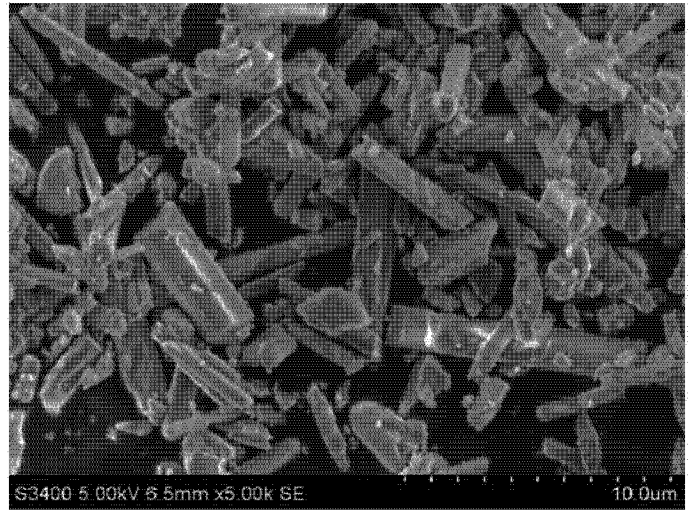


图 2

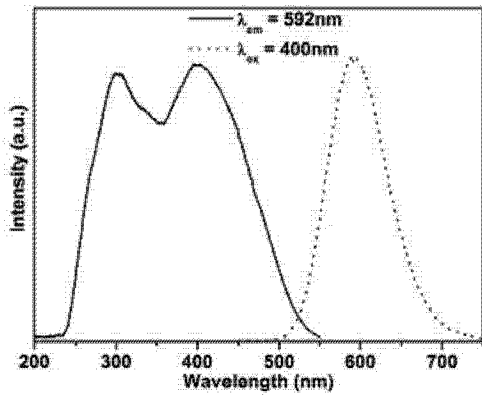


图 3

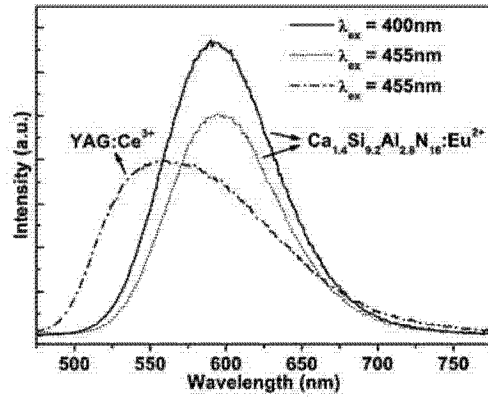


图 4

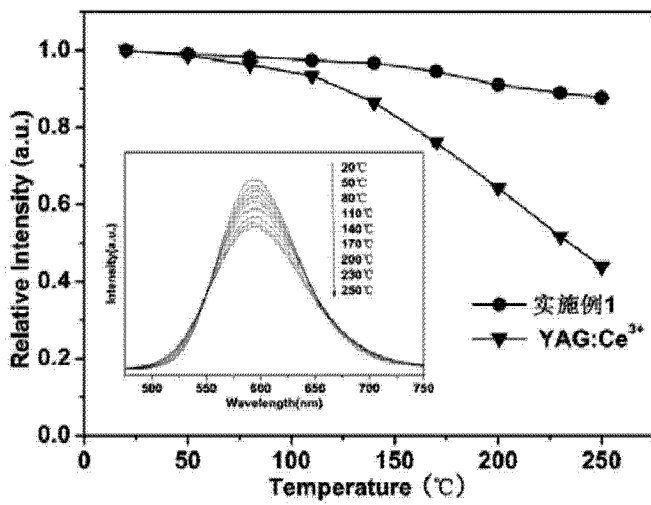


图 5

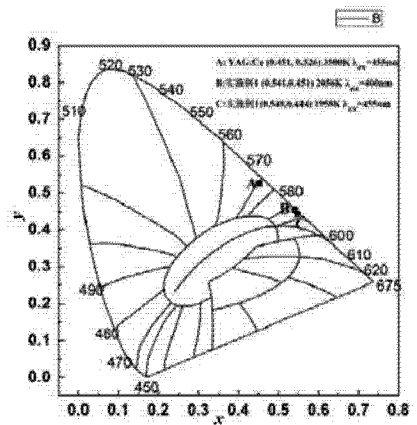


图 6