



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102686702 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201080051556. 3  
 (22) 申请日 2010. 09. 03  
 (30) 优先权数据  
 10-2009-0092547 2009. 09. 29 KR  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2012. 05. 15  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/KR2010/006001 2010. 09. 03  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02011/040709 KO 2011. 04. 07  
 (73) 专利权人 韩国化学研究院  
 地址 韩国大田  
 (72) 发明人 金昌海 柳和成 崔刚植  
 (74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
 利商标事务所 11038  
 代理人 汪宇伟  
 (51) Int. Cl.  
 C09K 11/86 (2006. 01)  
 C09K 11/80 (2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 WO 2008/042740 A1, 2008. 04. 10,  
 WO 2008/042740 A1, 2008. 04. 10,  
 CN 1194292 A, 1998. 09. 30,  
 Joung Kyu Park, et al.. Luminescence  
 Characteristics of Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu Blue  
 Phosphor for Light-Emitting Diodes.

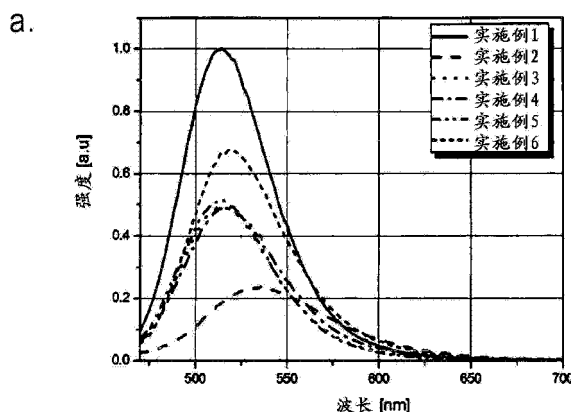
《Electrochemical and Solid-State Letters》. 2004, 第7卷(第10期),  
 Joung Kyu Park, et al.. Luminescence  
 Characteristics of Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu Blue  
 Phosphor for Light-Emitting Diodes.  
 《Electrochemical and Solid-State  
 Letters》. 2004, 第7卷(第10期),  
 Yuan Qiang Li, et al.. Crystal,  
 electronic and luminescence properties of  
 Eu<sup>2+</sup>-doped Sr<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>7-x</sub>N<sub>x</sub>. 《Science  
 and Technology of Advanced Materials》. 2007,  
 第8卷  
 Yuan Qiang Li, et al.. Crystal,  
 electronic and luminescence properties of  
 Eu<sup>2+</sup>-doped Sr<sub>2</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>1+x</sub>O<sub>7-x</sub>N<sub>x</sub>. 《Science  
 and Technology of Advanced Materials》. 2007,  
 第8卷  
 S. H. M. Poort, et al.. Luminescence  
 of Eu<sup>2+</sup> in silicate host lattices with  
 alkaline earth ions In a row. 《Journal of  
 Alloys and Compounds》. 1996, 第241卷  
 S. H. M. Poort, et al.. Luminescence  
 of Eu<sup>2+</sup> in silicate host lattices with  
 alkaline earth ions In a row. 《Journal of  
 Alloys and Compounds》. 1996, 第241卷

审查员 胡晓珊

权利要求书1页 说明书10页 附图7页

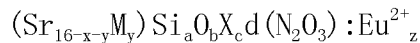
(54) 发明名称  
 (卤) 硅酸盐基磷光体及其制造方法

(57) 摘要  
 公开了(卤) 硅酸盐基磷光体及其制造方法。  
 更具体地, 所公开的磷光体是通过使用含有碱土  
 金属的(卤) 硅酸盐基主体材料和作为活化剂的  
 铈制造的新型(卤) 硅酸盐基磷光体。



1. 一种由下式 1 表示的 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体 :

[ 式 1 ]



其中在式 1 中, M 表示选自 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属, X 表示 F、Cl、Br 或 I, N 表示选自 B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属,

其中 :  $0 < z \leq 0.3$ , 和 :

$x = 11, y = 0, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 11, y = 1, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 11, y = 2, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 7, y = 9, a = 4, b = 16, c = 2, d = 1$  ; 或

$x = 6, y = 1, a = 6, b = 21, c = 2, d = 1$  ; 或

$x = 0, y = 16, a = 6, b = 24, c = 8, d = 1$ 。

2. 权利要求 1 的 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体, 该 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体在 350-500nm 的激发波长下具有 510-555nm 的发射波长。

3. 权利要求 1 的 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体, 该 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体具有 5-20  $\mu\text{m}$  的尺寸。

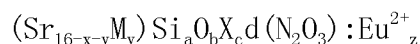
4. 一种制造 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体的方法, 该方法包括 :

第一步骤 : 根据下式 1 表示的磷光体的组成比, 称取主体材料、硅 (Si) 的前体、卤化铵和活化剂, 所述主体材料包含选自锶 (Sr)、钙 (Ca) 和钡 (Ba) 的至少一种碱土金属的前体, 所述活化剂包含铕 (Eu) 的前体, 并将所述称取的材料在溶剂中混合 ;

第二步骤 : 在 100-150 $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中干燥得自第一步骤的混合物 ; 以及

第三步骤 : 在体积比为 75-95:25-5 的氮气和氢气的混合气体气氛和 1000-1350 $^{\circ}\text{C}$  的温度条件下, 对第二步骤中干燥的混合物实施热处理 :

[ 式 1 ]



其中在式 1 中, M 表示选自 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属, X 表示 F、Cl、Br 或 I, N 表示选自 B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属,

其中 :  $0 < z \leq 0.3$ , 和 :

$x = 11, y = 0, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 11, y = 1, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 11, y = 2, a = 2, b = 7, c = 4, d = 1$  ; 或

$x = 7, y = 9, a = 4, b = 16, c = 2, d = 1$  ; 或

$x = 6, y = 1, a = 6, b = 21, c = 2, d = 1$  ; 或

$x = 0, y = 16, a = 6, b = 24, c = 8, d = 1$ 。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所述前体是选自金属的氧化物、氯化物、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐和超氧化物中的一种、或两种或更多种的混合物。

6. 权利要求 4 的方法, 其中所述溶剂是蒸馏水、具有 1-4 个碳原子的低级醇、或丙酮。

## ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体及其制造方法

### 背景技术

#### 技术领域

[0001] 本发明涉及 ( 卤 ) 硅酸盐基磷光体及其制造方法。

[0002] 背景技术

[0003] 用于制造白光发光二极管 (LED) 的技术在全世界最近受到积极研究,其大体上分为三类。

[0004] 第一,白色发光器件可通过在一个封装件中安装红光、蓝光和绿光发光二极管芯片,并控制所述分别芯片进行制造。第二,白色发光器件可通过在 UV 发光二极管芯片上涂覆具有红光、蓝光和绿光发光性能的磷光体进行制造。第三,白色发光器件可通过在蓝光发光二极管芯片上涂覆具有黄光发光性能的磷光体进行制造。

[0005] 在这样的常规技术中,使用分别红光、蓝光和绿光发光二极管芯片的白色发光器件具有的问题是工作电压不均匀,和各自芯片的输出功率根据室温而改变。这改变了色坐标,因此难以使各自的颜色彼此均匀地混合。因此,在这种白色发光器件中,难以获得纯白光。此外,考虑到各芯片或各发光二极管的电性能,需要另外的操作电路。此外,需要控制这类电路。因此,所述技术具有的缺点在于制造工艺复杂,以及鉴于功耗而低效率地显现出高亮度白光。

[0006] 为了解决上述问题,制造商目前在白光发光器件的制造中将磷光体涂覆在 UV 发光二极管芯片上,其中将具有红光、蓝光和绿光发光性能的磷光体以预定比混合,或者将具有黄光发光性能的磷光体涂覆在蓝光发光二极管芯片上。该方法需要简单工艺且具有经济上的优势,相比使用分别红光、蓝光和绿光发光二极管芯片的上述方法。此外,在该方法中,加色混合可通过使用由磷光体发出的光而实现。因此,存在的优势在于容易调节色坐标,并且可显现出各种颜色。

[0007] 特别地,具有许多关于使用作为蓝光发光二极管芯片上的活化剂的铕,和含有碱土金属的硅酸盐基磷光体的方法的专利申请。例如,韩国专利申请公开 No. 2003-0067609、2006-0015036 和 2002-0025696 披露了通过使用发射蓝光的氮化镓 (GaN) LED 芯片,和发射主要在 460nm 波段的黄光的 YAG :Ce<sup>3+</sup> (钇铝石榴石)磷光体而显现出白色的方法。此外,韩国专利申请公开 No. 2006-0111116A 披露了具有式 (Sr<sub>1-x-y</sub>A<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>z</sub>:Eu<sub>y</sub> 的磷光体 (A 表示选自 Mg、Ca、Sr、Br 和 Ra 的至少一种碱土金属,0 ≤ x < 1,0.001 ≤ y ≤ 0.3, z 表示 1-5 的整数)。这样的磷光体发射出在约 300nm-480nm 具有吸收峰和在约 500nm-680nm 具有发射峰的黄光,特别是当 0 ≤ x ≤ 0.35 时。在通过将磷光体涂覆在具有短波长范围的发光二极管芯片上而显现出白光的这类方法中,所述磷光体的激发波长必须准确地对应于光源波长。如果它们没有彼此对应,则该磷光体具有低的激发效率,且因此具有非常低的亮度。这导致色坐标的严重偏差。此外,可以使用发绿光的硅酸盐基磷光体来获得发光器件,在该发光器件中通常使用 Eu<sup>2+</sup> 离子作为活化剂,并且使用具有式 A<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 的绿光磷光体 (在该式中,“A”表示选自“Sr”、“Ba”、“Ca”、“Mg”等的两种或更多种的化合物,并且可以共掺杂除 Eu<sup>2+</sup> 外

的另一种离子)。然而,常规发绿光的磷光体具有由于不规则的形态而降低其亮度的问题,所述不规则的形态例如在热处理过程期间大量残留物的产生,和具有不规则尺寸的荧光颗粒的合成。此外,存在的问题是在所述离子于热处理环境中进行掺杂的情形中按照常规所用的化合物种类使亮度降低。

[0008] 公开内容的综述

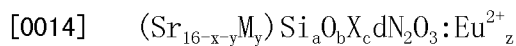
[0009] 本发明的发明人进行研究并作出努力以解决显色、低亮度和可靠性的问题。其结果是,通过在含有碱土金属的(卤)硅酸盐基主体材料中使用铕作为活化剂而开发出绿光磷光体,这避免了所述问题。然后,基于所述开发完成了本发明。

[0010] 因此,本发明的目的是提供具有改善的发光亮度的新型(卤)硅酸盐基磷光体。

[0011] 此外,本发明的另一个目的是提供制造具有改善的发光亮度的新型(卤)硅酸盐基磷光体的方法,其中在该方法中形态得到改善。

[0012] 在一方面,本发明提供了由下式 1 表示的(卤)硅酸盐基磷光体。

[0013] [式 1]



[0015] 在上式 1 中,M 表示选自 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属,X 表示 F、Cl、Br 或 I,N 表示选自 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属, $0 \leq x \leq 16$ , $0 \leq y \leq 16$ , $0 \leq x+y \leq 16$ , $0 < z \leq 1$ , $0.9 < a \leq 6$ , $3 < b \leq 24$ , $0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ 。

[0016] 发明人对常规硅酸盐磷光体的亮度的改善进行了深入研究,然后发现当以特定量加入具有三价元素的(卤)硅酸盐磷光体时,或者当以特定量加入具有卤素元素的(卤)硅酸盐磷光体时所述磷光体显示出改善的亮度。

[0017] 在另一方面,本发明提供了制造(卤)硅酸盐基磷光体的方法,该方法包括:第一步骤:根据上式 1 表示的磷光体的组成比,称取主体材料、硅(Si)的前体、卤化铵和活化剂,所述主体材料包括选自锶(Sr)、钙(Ca)和钡(Ba)的至少一种碱土金属的前体,所述活化剂包括铕(Eu)的前体,并将所述称取的材料在溶剂中混合;第二步骤:在 100-150°C 的烘箱中干燥得自第一步骤的混合物;第三步骤:在氮气和氢气(体积比为 75-95:25-5)的混合气体气氛和 1000-1350 的温度条件下,对第二步骤中干燥的混合物实施热处理。

[0018] 本发明的(卤)硅酸盐基磷光体可以随碱土金属的种类和含量显示出发射波长的变化。此外,其可以随助活化剂的选用显示出发射波长的变化和亮度的提高。因此,可在各种发光器件例如发光二极管、激光二极管、表面发射型激光二极管、无机电致发光器件和有机电致发光器件中使用该磷光体。换言之,从工业观点来看本发明的磷光体是非常有用的。

[0019] 附图简要描述

[0020] 图 1a 和 1b 显示了根据本发明实施例 1-13 的磷光体的发射光谱的坐标图;

[0021] 图 2 显示了发射光谱的坐标图,其描述了根据本发明通过加入过量镓(Ga)所致的磷光体亮度的改善;

[0022] 图 3 显示了发射光谱的坐标图,其描述了根据本发明通过加入氯化物( $\text{SrCl}_2$ )所致的磷光体的波长和亮度的变化;

[0023] 图 4 显示了发射光谱的坐标图,其比较了根据本发明通过加入氯化物( $\text{SrCl}_2$ )所致的磷光体亮度的改善;

[0024] 图 5 显示了描述根据本发明通过加入氯化物( $\text{SrCl}_2$ )所致的磷光体热特性的改善

的坐标图；

[0025] 图 6a 和 6b 显示了按本发明实施例 1 制备的磷光体  $(\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.015}$  的扫描电子显微照片；

[0026] 图 7 显示了封装型白光发光二极管的视图；

[0027] 图 8 显示了顶部发光二极管的视图；和

[0028] 图 9 显示了当环氧树脂和磷光体的重量比改变 (1:0.15、1:0.25 和 1:0.35) 时，白光发光二极管的发射光谱的坐标图，其中所述白光发光二极管包括按本发明实施例 1 制备的磷光体  $(\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}_{0.015}$  并且使用在 450nm 发射光的芯片。

[0029] 附图中给出的参考数字包括下文进一步论述的以下提及的元件：

[0030] 1:UV 发光芯片 2:银 (Ag) 糊

[0031] 3:三原色荧光材料 4:金 (Au) 线

[0032] 5:环氧化物 6:引线框架

[0033] 详述

[0034] 现将详细参考本发明的各个实施方案。

[0035] 本发明涉及由下式 1 表示的 (卤) 硅酸盐基磷光体，其中使用含有选自锶 (Sr)、钙 (Ca) 和钡 (Ba) 的至少一种碱土金属的 (卤) 硅酸盐作为主体材料，以及使用铕 (Eu) 作为活化剂；

[0036] [式 1]

[0037]  $(\text{Sr}_{16-x-y}\text{M}_y)\text{Si}_a\text{O}_b\text{X}_c\text{dN}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}_z$

[0038] 在上式 1 中，M 表示选自 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属，X 表示 F、Cl、Br 或 I，N 表示选自 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属， $0 \leq x \leq 14$ ， $0 \leq y \leq 16$ ， $0 \leq x+y \leq 16$ ， $0 < z \leq 1$ ， $0.9 < a \leq 6$ ， $3 < b \leq 24$ ， $0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ 。

[0039] 本发明的 (卤) 硅酸盐基磷光体包括含有选自锶 (Sr)、钙 (Ca) 和钡 (Ba) 的至少一种碱土金属的 (卤) 硅酸盐作为主体材料。

[0040] 所述 (卤) 硅酸盐基磷光体使用铕 (Eu) 作为活化剂，并且还可以与铕 (Eu) 一起使用包括选自钇 (Y)、铈 (Ce)、镧 (La)、锰 (Mn) 和钐 (Sm) 的至少一种金属的助活化剂。

[0041] 此外，本发明涉及通过烧制金属化合物的混合物制造由上式 1 表示的磷光体的方法，其中 M 表示选自二价元素例如 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属，N 表示选自三价元素例如 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属，X 表示 F、Cl、Br 或 I， $0 \leq x \leq 14$ ， $0 \leq y \leq 16$ ， $0 \leq x+y \leq 16$ ， $0 < z \leq 1$ ， $0.9 < a \leq 6$ ， $3 < b \leq 24$ ， $0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ ，并且所述金属化合物的混合物含有  $\text{SrCl}_2$  或  $\text{SrF}_2$ 。

[0042] 此外，本发明涉及通过烧制金属化合物的混合物制造由上式 1 表示的磷光体的方法，其中 M 表示选自二价元素例如 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属，N 表示选自三价元素例如 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属，X 表示 F、Cl、Br 或 I， $0 \leq x \leq 14$ ， $0 \leq y \leq 16$ ， $0 \leq x+y \leq 16$ ， $0 < z \leq 1$ ， $0.9 < a \leq 6$ ， $3 < b \leq 24$ ， $0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ ，并且所述金属化合物的混合物含有  $\text{CaCl}_2$  或  $\text{CaF}_2$ 。

[0043] 此外，本发明涉及通过烧制金属化合物的混合物制造由上式 1 表示的磷光体的方法，其中 M 表示选自二价元素例如 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属，N 表示选自三价元素例如 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属，X 表示 F、Cl、Br 或 I， $0 \leq x \leq 14$ ，

$0 \leq y \leq 16, 0 \leq x+y \leq 16, 0 < z \leq 1, 0.9 < a \leq 6, 3 < b \leq 24, 0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ , 并且所述金属化合物的混合物含有  $\text{BaCl}_2$  或  $\text{BaF}_2$ 。

[0044] 此外, 本发明涉及通过烧制金属化合物的混合物制造由上式 1 表示的磷光体的方法, 其中 M 表示选自二价元素例如 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属, N 表示选自三价元素例如 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属, X 表示 F、Cl、Br 或 I,  $0 \leq x \leq 14, 0 \leq y \leq 16, 0 \leq x+y \leq 16, 0 < z \leq 1, 0.9 < a \leq 6, 3 < b \leq 24, 0 \leq c \leq 8$  和  $0 \leq d \leq 2$ , 并且所述金属化合物的混合物含有  $\text{EuCl}_3$  或  $\text{EuF}_3$ 。

[0045] 本发明的(卤)硅酸盐基磷光体在 350-500nm 的激发波长下具有 510-555nm 的发射波长, 并且根据碱土金属的种类和含量显示出例如发射波长的变化和亮度的提高的特性。此外, 其根据助活化剂的选用显示出例如发射波长的变化和亮度的提高的特性。

[0046] 制造本发明的(卤)硅酸盐基磷光体的方法不受特别限制, 只要其为本领域中通常所用。例如, 所述方法可以包括第一步骤: 根据上式 1 表示的磷光体的组成比, 称取主体材料、卤化铵和活化剂, 所述主体材料包括锶(Sr)、钡(Ba)、镓(Ga)和硅(Si)的前体, 所述活化剂包括铕(Eu)的前体, 并将所述称取的材料在溶剂中混合; 第二步骤: 在 100-150°C 的烘箱中干燥得自第一步骤的混合物; 第三步骤: 在氮气和氢气(体积比为 75-95:25-5)的混合气体气氛和 1000-1350°C 的温度的条件下, 对第二步骤中干燥的混合物实施热处理。

[0047] 所述(卤)硅酸盐基磷光体还可以随铕(Eu)一起使用选自钇(Y)、铈(Ce)、镧(La)、锰(Mn)和钐(Sm)的一种或两种以上金属的前体作为助活化剂。铕(Eu)、钇(Y)、铈(Ce)、镧(La)、锰(Mn)和钐(Sm)各自的前体可以是选自各个金属的氧化物、氯化物、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐和超氧化物中的一种、或两种或更多种的混合物。

[0048] 在制造(卤)硅酸盐基磷光体的方法的第一步骤中, 锶(Sr)、M(M 表示选自二价元素例如 Mg、Ca 和 Ba 的至少一种金属)、N(N 表示选自三价元素例如 Y、La、Nd、Gd、Lu、B、Al、Ga 和 In 的至少一种金属)、硅(Si)和铕(Eu)各自的前体可以是选自各个金属的氧化物、氯化物、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐和超氧化物中的一种、或两种或更多种的混合物。

[0049] 特别地, 在锶(Sr)的前体中, 碳酸锶盐的发光强度特性是优异的, 因此可以更优选地加以使用。同时, 氯化锶不仅用作前体而且还作用于卤硅酸盐磷光体主体材料的氯(Cl)源, 因此其加入量需要在锶(Sr)的组成比的基础上再加上 2 摩尔。此外, 在硅(Si)的前体中, 更优选使用在产量(productivity)方面优异的二氧化硅。

[0050] 在卤素元素是 Cl 的情形中, 氯化物例如  $\text{SrCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$  或  $\text{EuCl}_3$  可以按使得本发明的磷光体可含有卤素元素这样的方式作为含有相应金属元素的化合物中的一种使用。而另外, 在其中这种氯化物不作为含有相应金属元素的化合物使用的情形中, 使用氯化铵。同时, 甚至在其中使用这种氯化物的情形中, 也可以使用氯化铵。当在这些材料中使用  $\text{SrCl}_2$  并且金属化合物的混合物含有  $\text{SrCl}_2$  时, 可获得高度结晶氧化物, 并且可产生具有改善亮度的磷光体。因此, 优选  $\text{SrCl}_2$  [图 2-5]。

[0051] 在其中卤素元素是 F 的情形中, 氟化物例如  $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$  或  $\text{EuF}_3$  可以按使得本发明的磷光体可含有卤素元素这样的方式作为含有相应金属元素的化合物中的一种使用。而另外, 在其中这种氟化物不作为含有相应金属元素的化合物使用的情形中, 使用氟化铵。同时, 甚至在其中使用这种氟化物的情形中, 也可以使用氟化铵。当本发明的卤素元素是 Cl 或 F 时, 金属化合物的混合物例如可以含有  $\text{SrCl}_2$  或  $\text{EuF}_3$ 。

[0052] 使所述前体混合的方法不受特别限制,只要其为本领域中通常所用。例如,可以使用如研钵研磨、湿式球磨或干式球磨的混合方法。此外,在使所述前体混合中所用的溶剂不受特别限制,只要其为本领域中通常所用。例如,可以使用蒸馏水、具有 1-4 个碳原子的低级醇、丙酮等。

[0053] 在制造(卤)硅酸盐磷光体的方法的第二步骤中,用于使溶剂蒸发的干燥温度为 100-150℃。在本文中,当干燥温度小于 100℃时,溶剂不会蒸发。在另一方面,当所述温度大于 150℃时,溶剂本身可以与本发明磷光体的组分反应,从而产生副产物。因此,优选维持上述范围。

[0054] 在制造(卤)硅酸盐基磷光体的方法的第三步骤中,在热处理中使用氮气和氢气的混合气体。在本文中,按使得(卤)硅酸盐基磷光体中活化剂可被取代(substitute)这样的方式进行还原处理。在本文中,当氢气的体积比小于 5%时,磷光体的还原进行不完全。因此,不会完全产生硅酸盐基晶体。在另一方面,当氢气的体积比大于 25%时,存在混合气体爆炸的危险,这是由于该混合气体在高温下的反应性。因此,优选维持氮气和氢气的体积比为 75-95:25-5。

[0055] 在(卤)硅酸盐基磷光体的热处理中,热处理的温度为 1000-1350℃。在本文中,当热处理温度小于 1000℃时,不会完全产生硅酸盐基晶体。这降低发光亮度,从而降低发光效率。在另一方面,当热处理温度大于 1350℃时,(卤)硅酸盐基磷光体的晶体发生离析(separate)和熔化。这使得难以制造磷光体粉末和控制粉末的尺寸。

[0056] 由上述方法获得的磷光体可以通过球磨机或喷射研磨机进行研磨,研磨和烧制步骤可以重复两次或更多次。视需要,可以将所得磷光体进行洗涤或分选。在一些情形中,卤素元素的含量可以通过洗涤步骤进行控制。在其中于洗涤步骤后实施引起卤素元素含量改变的操作的情形中,当磷光体中卤素元素改变的含量满足上述摩尔比时,认为该磷光体属于本发明的磷光体。烧制磷光体内卤素元素的含量通过在洗涤步骤中的控制而降低,之后几乎不变并保持稳定。具体地,所述洗涤步骤包括使金属化合物的混合物的烧制步骤后获得的烧制产物与酸接触的步骤。在该情形中,所得磷光体具有更加改善的亮度,并且是优选的。此外,当使该烧制产物与酸接触时,在 100℃下可以提高亮度,从而改善该磷光体的温度特性。使该烧制产物与酸接触的方法包括将烧制产物浸入酸中的方法,在搅拌期间将烧制产物浸入酸中的方法,和通过湿式球磨将烧制产物与酸混合的方法。优选地,可以使用在搅拌期间将烧制产物浸入酸中的方法。

[0057] 所述酸的具体实例可以包括有机酸例如乙酸和草酸,或无机酸例如盐酸、硝酸和硫酸。优选盐酸、硝酸或硫酸,特别优选盐酸。所述酸优选具有约 0.001-2mol/L 的氢离子浓度,这是出于其操作原因。所述酸与烧制产物接触的温度是室温(约 25℃),视需要,可以将所述酸加热到约 30-约 80℃。烧制产物通常与酸接触 1 秒-约 10 小时。

[0058] 本发明提供了包括上式 1 表示的(卤)硅酸盐基磷光体和半导体发光二极管芯片且受从该发光二极管芯片发出的光激发的发光器件。更具体地,本发明的(卤)硅酸盐基磷光体可以有效地应用于需要良好的演色(color rendition)性、高的耐久性和高亮度的发光器件,例如发光二极管、激光二极管、表面发射型激光二极管、无机电致发光器件或有机电致发光器件。

[0059] 本发明的(卤)硅酸盐基磷光体可以单独使用,可以与其它磷光体组合使用。此

外,本发明的(卤)硅酸盐基磷光体可以优选具有 5-20  $\mu\text{m}$  的尺寸使得其可以用于发光器件。在本文,当所述磷光体的尺寸小于 5  $\mu\text{m}$  时,可降低亮度,而在另一方面,当所述尺寸大于 20  $\mu\text{m}$  时,难以将所述磷光体应用于发光器件。因此,优选维持上述范围。

[0060] 作为发光器件的实例,发光二极管包括用于发射光的光源,用于支承光源的基底,和围绕所述光源模制的模制件。因此,用于发光器件的涂覆用磷光体组合物,其包括本发明的(卤)硅酸盐基磷光体和作为模制件的透明树脂,可以围绕发光二极管芯片进行模制以便获得发光二极管。在本文中,用于发光器件的涂覆用磷光体组合物可以根据发光器件的应用领域而包括预定含量比的本发明(卤)硅酸盐基磷光体和透明树脂。该透明树脂不受特别限制,只要其为本领域中通常所用。例如,可以使用环氧树脂、硅树脂、聚酰亚胺树脂、脲树脂、丙烯酸树脂等。模制件必须包括本发明磷光体中的至少一种,而与单一结构或多重结构无关。

[0061] 虽然已通过具体实施方案描述了本发明发光器件的技术特性,但是对于本领域技术人员而言明显的是,可以在本发明的精神范围内对本发明发光二极管的构造作出添加、修改和删除。

## 实施例

[0062] 以下实施例描述本发明并且并不意欲限制本发明。

[0063] 实施例 1-13

[0064] 将各自金属的前体以下表 1 中所示的组成进行混合。将混合物加入到 50ml 乙醇中并通过球磨混合 1 小时。在 100 $^{\circ}\text{C}$  的干燥器中将该混合物干燥 6 小时以便使乙醇完全挥发。将溶剂完全干燥后剩余的混合物装入氧化铝坩锅中,并在 1150 $^{\circ}\text{C}$  下进行热处理 3 小时。此时,向其供给包括 50cc/min 氢气和 150cc/min 氮气的混合气体以使所述热处理可以在还原气氛下进行。然后,将所得磷光体按使得其颗粒尺寸可以为 20  $\mu\text{m}$  或更小这样的方式进行粉碎。对于按上述制备的磷光体,通过使用激发波长为 450nm 的发射光谱测试光学性能。结果示于下表 2 中。

[0065] 【表 1】

[0066]



编号	式	前体(质量, g)						助活化剂
		Sr	Ca, Ba, Mg	Ga, Al, In	Si	X	Eu	
实施例 1	$(\text{SrBa})\text{SiO}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.015}$	$\text{SrCO}_3$ (0.30)	$\text{BaCO}_3$ (0.72)	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (0.29)	$\text{SiO}_2$ (0.23)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.46) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.01)	-
实施例 2	$(\text{SrBa})\text{Al}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	$\text{SrCO}_3$ (0.29)	$\text{BaCO}_3$ (0.66)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.38)	$\text{SiO}_2$ (0.22)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.44) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.01)	-
实施例 3	$(\text{SrBa})\text{In}_2\text{SiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	$\text{SrCO}_3$ (0.22)	$\text{BaCO}_3$ (0.5)	$\text{In}_2\text{O}_3$ (0.77)	$\text{SiO}_2$ (0.17)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.33) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.008)	-
实施例 4	$(\text{SrBa})\text{AlGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	$\text{SrCO}_3$ (0.27)	$\text{BaCO}_3$ (0.61)	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (0.32) $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.18)	$\text{SiO}_2$ (0.21)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.41) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.009)	-
实施例 5	$(\text{SrBa})\text{InGaSiO}_7 : \text{Eu}_{0.015}$	$\text{SrCO}_3$ (0.24)	$\text{BaCO}_3$ (0.53)	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (0.28) $\text{In}_2\text{O}_3$ (0.41)	$\text{SiO}_2$ (0.18)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.36) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.008)	-
实施例 6	$(\text{Sr}_2\text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_7\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.03}$	$\text{SrCO}_3$ (0.53)	$\text{BaCO}_3$ (0.52)	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (0.2)	$\text{SiO}_2$ (0.31)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$ (0.42) $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0.01)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.014)	-
实施例 7	$(\text{Sr}_5)\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4\text{Ga}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_{0.3}$	$\text{SrCO}_3$ (0.96)	-	$\text{Ga}_2\text{O}_3$ (0.12)	$\text{SiO}_2$ (0.2)	$\text{SrCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$ (0.08)	-

[0067]

						(0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.05)		
实施例 8	(Sr <sub>4</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.77)	BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	-
实施例 9	(Sr <sub>4</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub> , Mn <sub>0.1</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.77)	BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	MnO (0.006 )
实施例 10	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.57)	CaO (0.09) BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	-
实施例 11	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.57)	CaO (0.09) BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	CaF <sub>2</sub> (0.26) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	-
实施例 12	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub> , Ce <sub>0.05</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.57)	CaO (0.09) BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	CeO <sub>2</sub> (0.013 )
实施例 13	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.3</sub> , Y <sub>0.05</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.57)	CaO (0.09) BaCO <sub>3</sub> (0.32)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.12)	SiO <sub>2</sub> (0.2)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.60) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.08)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.009 )
实施例 14	Ca <sub>8</sub> MgSi <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.2</sub>	-	CaCO <sub>3</sub> (0.82) MgO (0.07)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.13)	SiO <sub>2</sub> (0.41)	CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O (0.50) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.06)	-
实施例 15	(Sr <sub>9</sub> Ba)Si <sub>6</sub> O <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.2</sub>	SrCO <sub>3</sub> (0.87)	BaCO <sub>3</sub> (0.17)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.07)	SiO <sub>2</sub> (0.34)	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0.50) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.03)	-
实施例 16	(Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> )Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sub>0.2</sub>	-	CaCO <sub>3</sub> (0.81) MgO (0.08)	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.07)	SiO <sub>2</sub> (0.33)	CaCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O (0.68) NH <sub>4</sub> Cl (0.059)	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.03)	-

[0068] \* 实施例 1 : x=14, y=1, z=0.015, a=1, b=4, c=0, d=1。

[0069] \* 实施例 2 : x=14, y=1, z=0.015, a=1, b=7, c=0, d=2。

[0070] \* 实施例 3 : x=14, y=1, z=0.015, a=1, b=7, c=0, d=2。

[0071] \* 实施例 4 : x=14, y=1, z=0.015, a=1, b=7, c=0, d=2。

[0072] \* 实施例 5 : x=14, y=1, z=0.015, a=1, b=7, c=0, d=2。

[0073] \* 实施例 6 : x=13, y=1, z=0.03, a=2, b=7, c=0, d=1。

[0074] \* 实施例 7 : x=11, y=0, z=0.3, a=2, b=7, c=4, d=1。

- [0075] \* 实施例 8 :x=11, y=1, z=0.3, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0076] \* 实施例 9 :x=11, y=1, z=0.4, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0077] \* 实施例 10 :x=11, y=2, z=0.3, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0078] \* 实施例 11 :x=11, y=2, z=0.3, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0079] \* 实施例 12 :x=11, y=2, z=0.35, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0080] \* 实施例 13 :x=11, y=2, z=0.35, a=2, b=7, c=4, d=1。  
 [0081] \* 实施例 14 :x=7, y=9, z=0.2, a=4, b=16, c=2, d=1。  
 [0082] \* 实施例 15 :x=6, y=1, z=0.2, a=6, b=21, c=2, d=1。  
 [0083] \* 实施例 16 :x=0, y=16, z=0.2, a=6, b=24, c=8, d=1。  
 [0084] 测试例  
 [0085] 测试例 1  
 [0086] 通过使用光致发光机械装置 (PSI Corporation) 测发射波长下的光谱和亮度量。  
 [0087] 【表 2】  
 [0088]

编号	式	发光波长 (@ 450 nm 激发)	尺寸(μm)
实施例1	(SrBa)SiO <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.015</sub>	516 nm	15 μm
实施例2	(SrBa)Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :Eu <sub>0.015</sub>	535 nm	19 μm
实施例3	(SrBa)In <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> :Eu <sub>0.015</sub>	517 nm	19 μm
实施例4	(SrBa)AlGaSiO <sub>7</sub> :Eu <sub>0.015</sub>	519 nm	15 μm
实施例5	(SrBa)InGaSiO <sub>7</sub> :Eu <sub>0.015</sub>	517 nm	15 μm
实施例6	(Sr <sub>2</sub> Ba)Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.03</sub>	522 nm	10 μm
实施例7	(Sr <sub>3</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub>	520 nm	15 μm
实施例8	(Sr <sub>4</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub>	545 nm	15 μm
实施例9	(Sr <sub>4</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub> , Mn <sub>0.1</sub>	555 nm	20 μm
实施例10	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub>	550 nm	20 μm
实施例11	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> F <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub>	552 nm	20 μm
实施例12	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub> , Ce <sub>0.05</sub>	550 nm	15 μm
实施例13	(Sr <sub>3</sub> Ca <sub>1</sub> Ba <sub>1</sub> )Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cl <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.3</sub> , Y <sub>0.05</sub>	550 nm	15 μm
实施例14	(Ca <sub>8</sub> Mg)Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.2</sub>	510 nm	20 μm
实施例15	(Sr <sub>9</sub> Ba)Si <sub>6</sub> O <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.2</sub>	545 nm	15 μm
实施例16	(Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> )Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>8</sub> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sub>0.2</sub>	515 nm	15 μm

[0089] 如上表 2 中所示,发现本发明的(卤)硅酸盐基磷光体通过 450nm 的激发波长而发射出波长范围为 510-555nm 的光。该磷光体与常规磷光体具有不同的结构,并且能够显现出各种颜色的磷光体而可有多样的用途。

[0090] 此外,本发明的(卤)硅酸盐基磷光体可以根据碱土金属的种类和含量而显示出发射波长的变化,并且可以根据助活化剂的选用而具有例如改变发射波长和提高亮度的效

果。因此,预期当将该磷光体应用于根据本发明的各种发光器件时,可实现低的功率消耗。

[0091] 测试例 2 :绿光发光二极管的制造

[0092] 图 7 和 8 分别显示了封装型绿光发光二极管和顶部绿光发光二极管。这种绿光发光二极管具有电极和用银 (Ag) 糊粘附固定的 LED 芯片,其中 LED 芯片通过金 (Au) 线与电极电连接。LED 芯片容纳在带孔杯 (hole cup) 内,所述带孔杯包括通过将作为透明树脂的环氧树脂与根据实施例 1 的 (卤) 硅酸盐基磷光体以 1:0.15、1:0.25 和 1:0.35 的重量比混合得到的混合物。将磷光体的混合物注入带孔杯中,并在 140°C 下进行固化。通过该过程,制造出最终产品。在本文中,于图 7 中,在反射器内形成混合物的固化部分。在本文中,绿光发光光谱示于图 9 中。

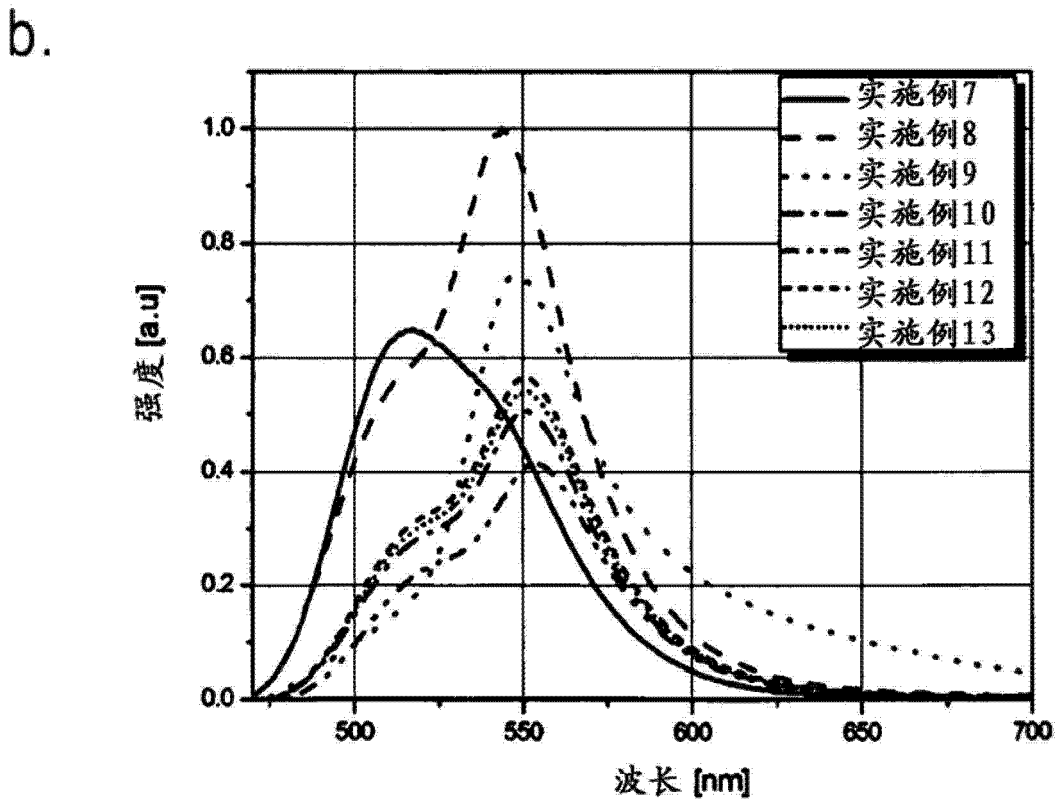
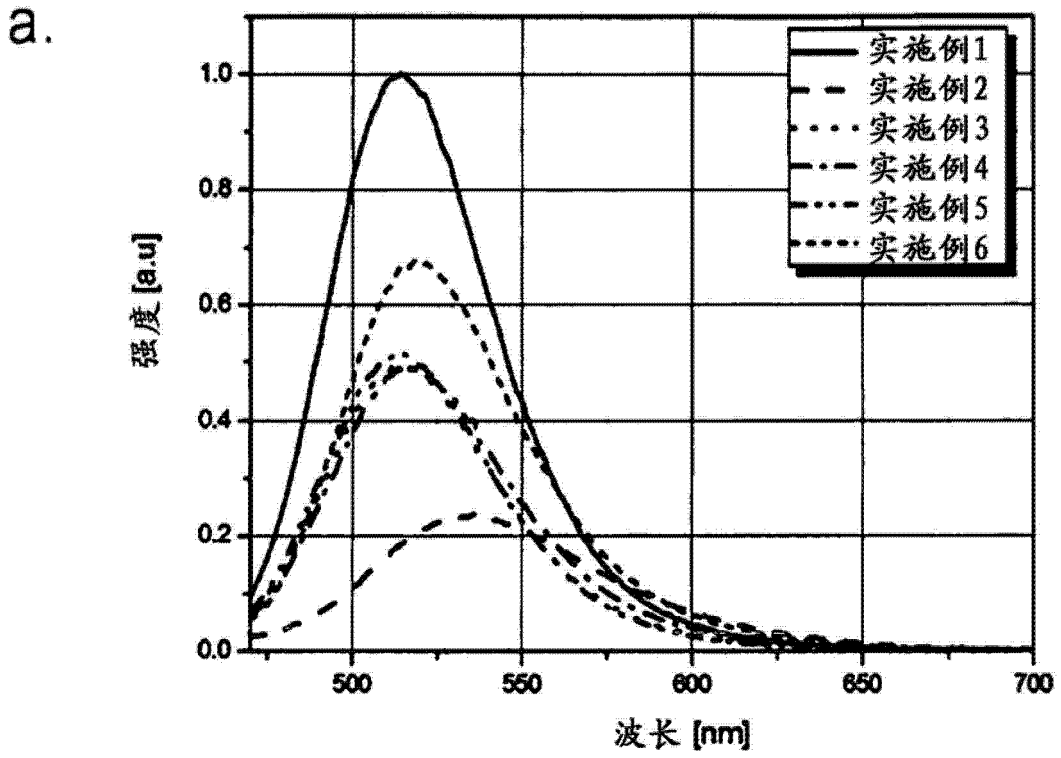


图 1

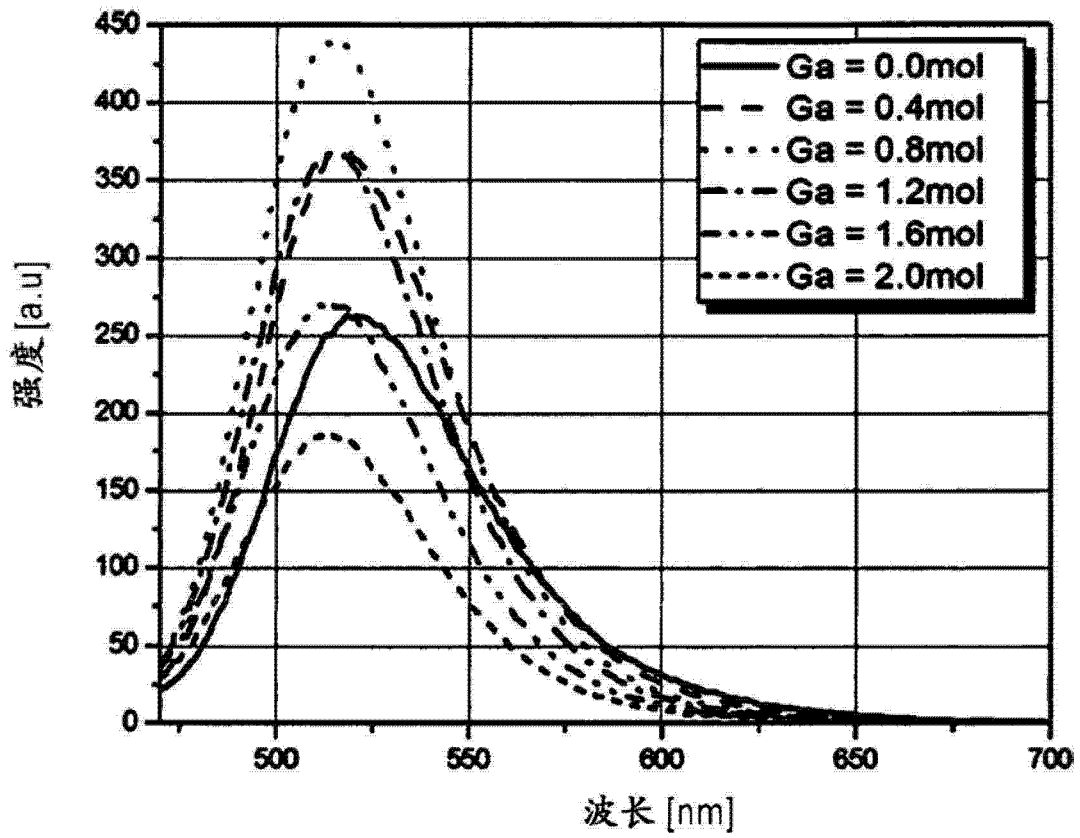


图 2

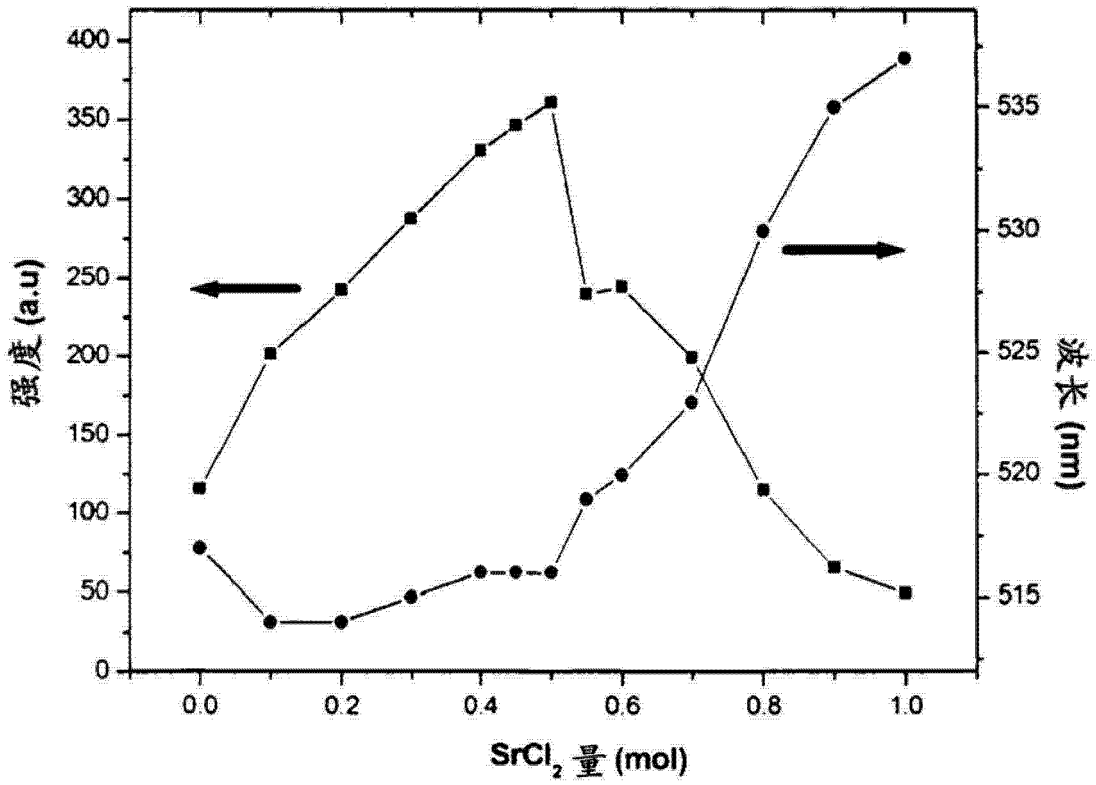


图 3

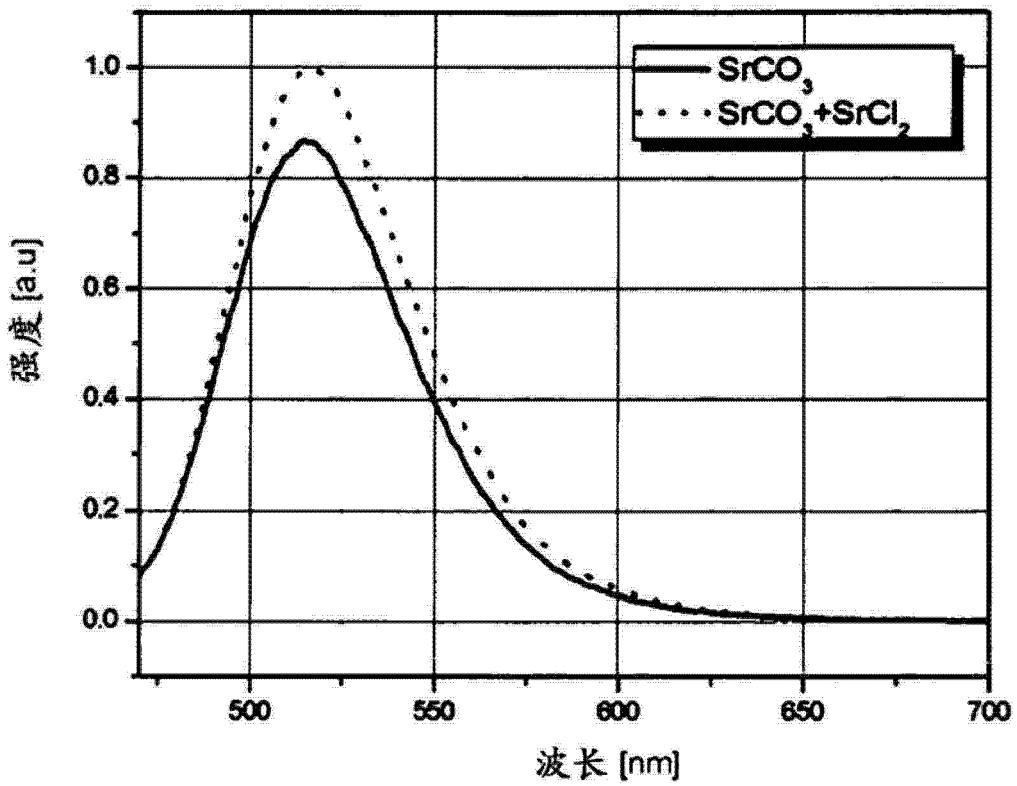


图 4

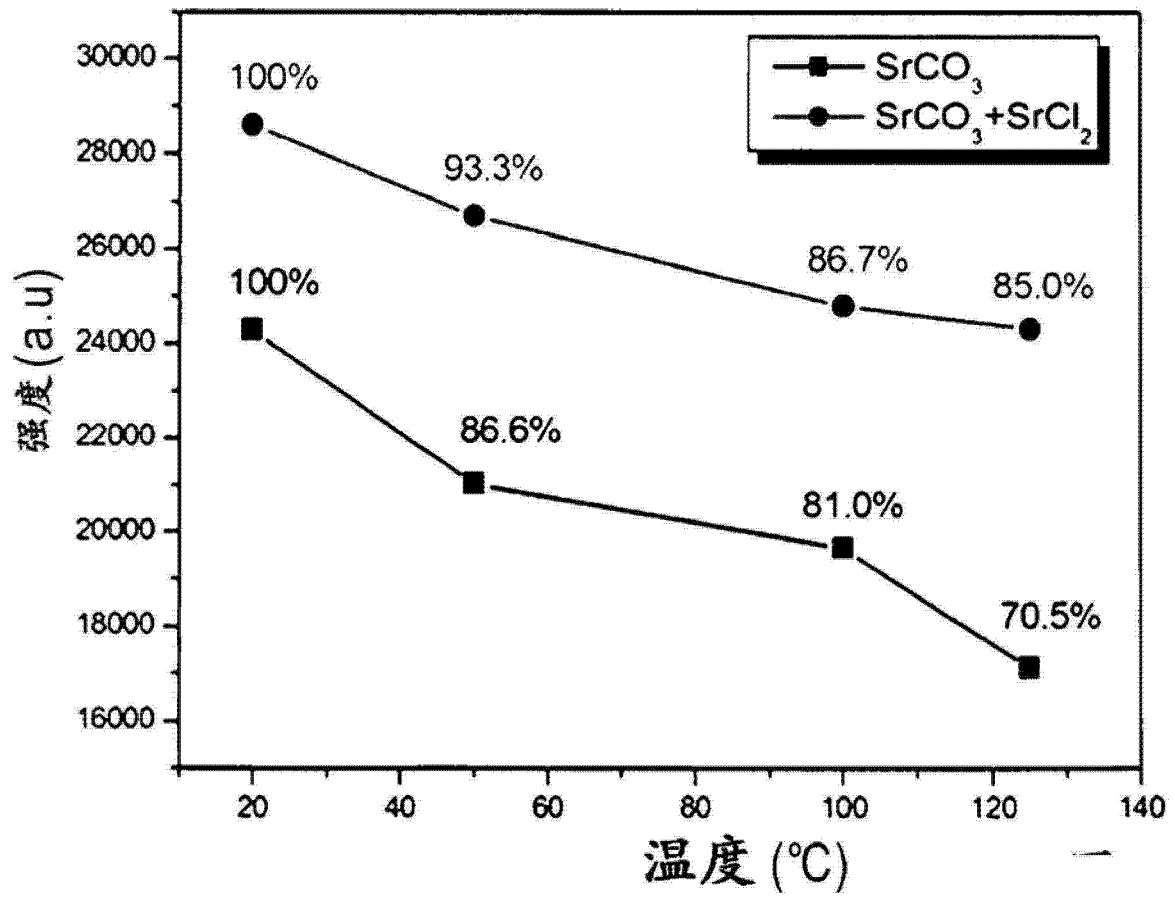


图 5



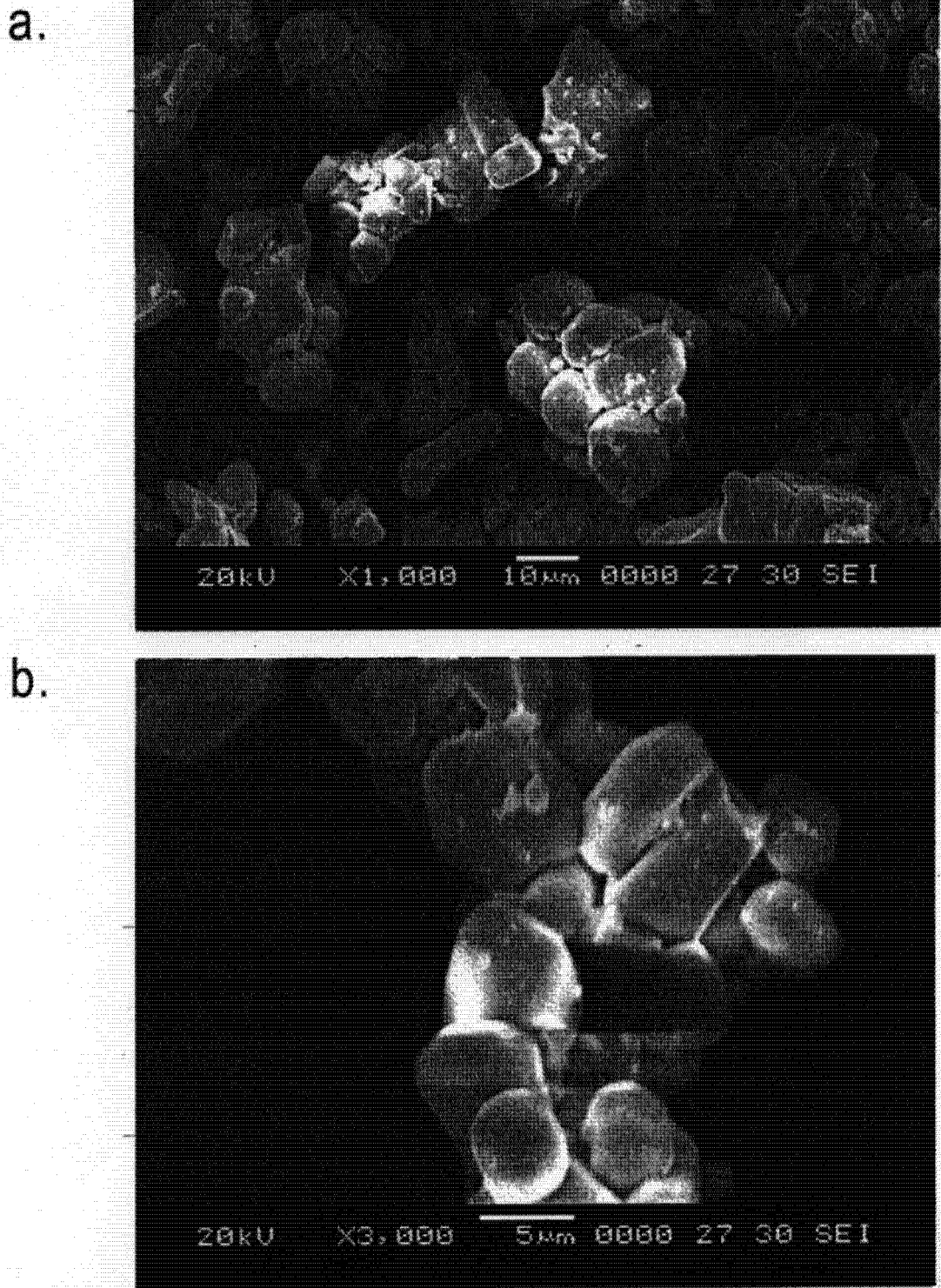


图6

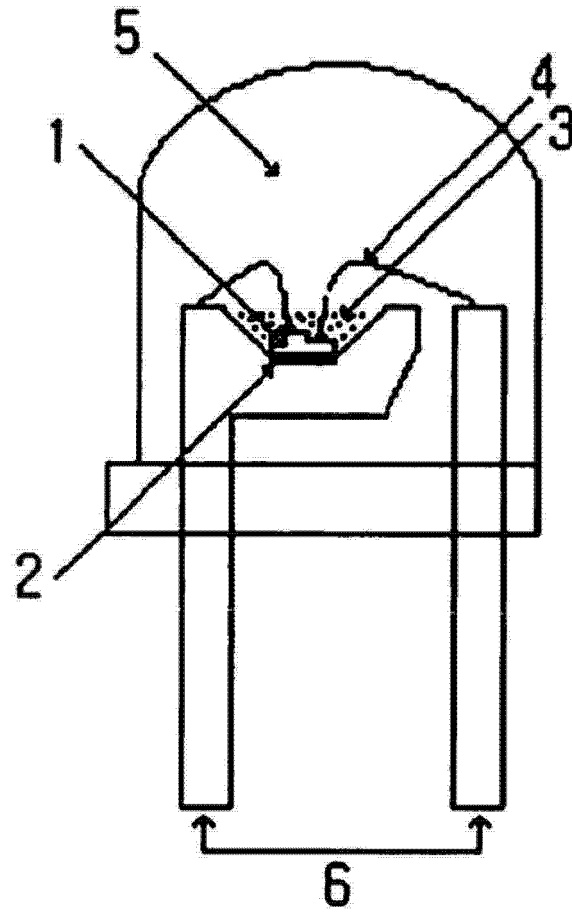


图 7

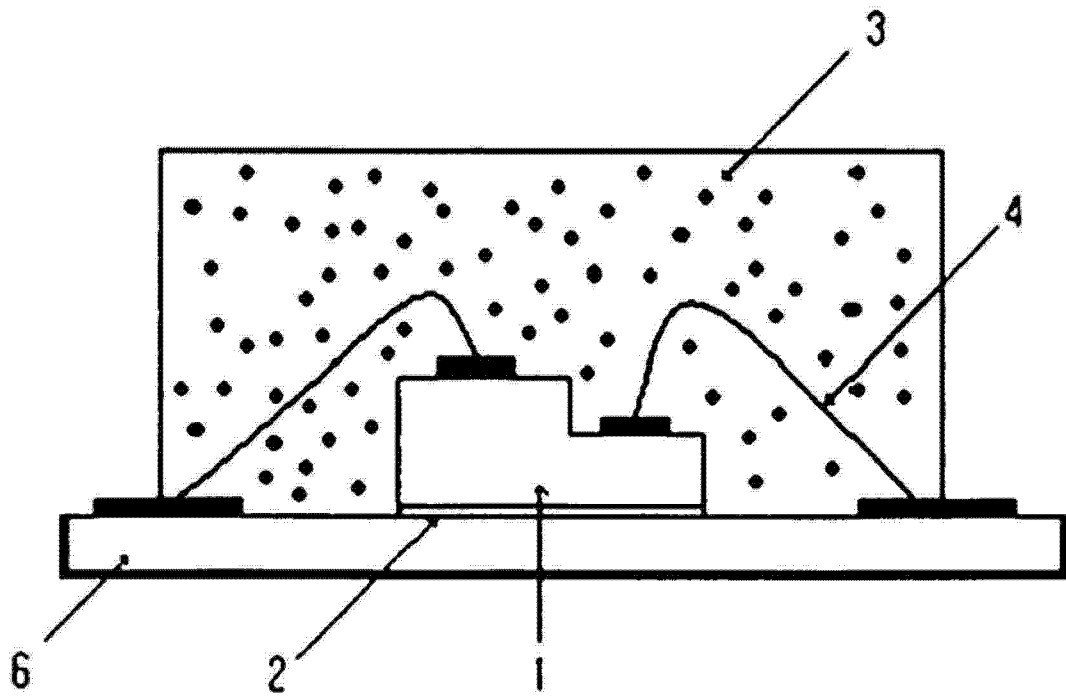


图 8

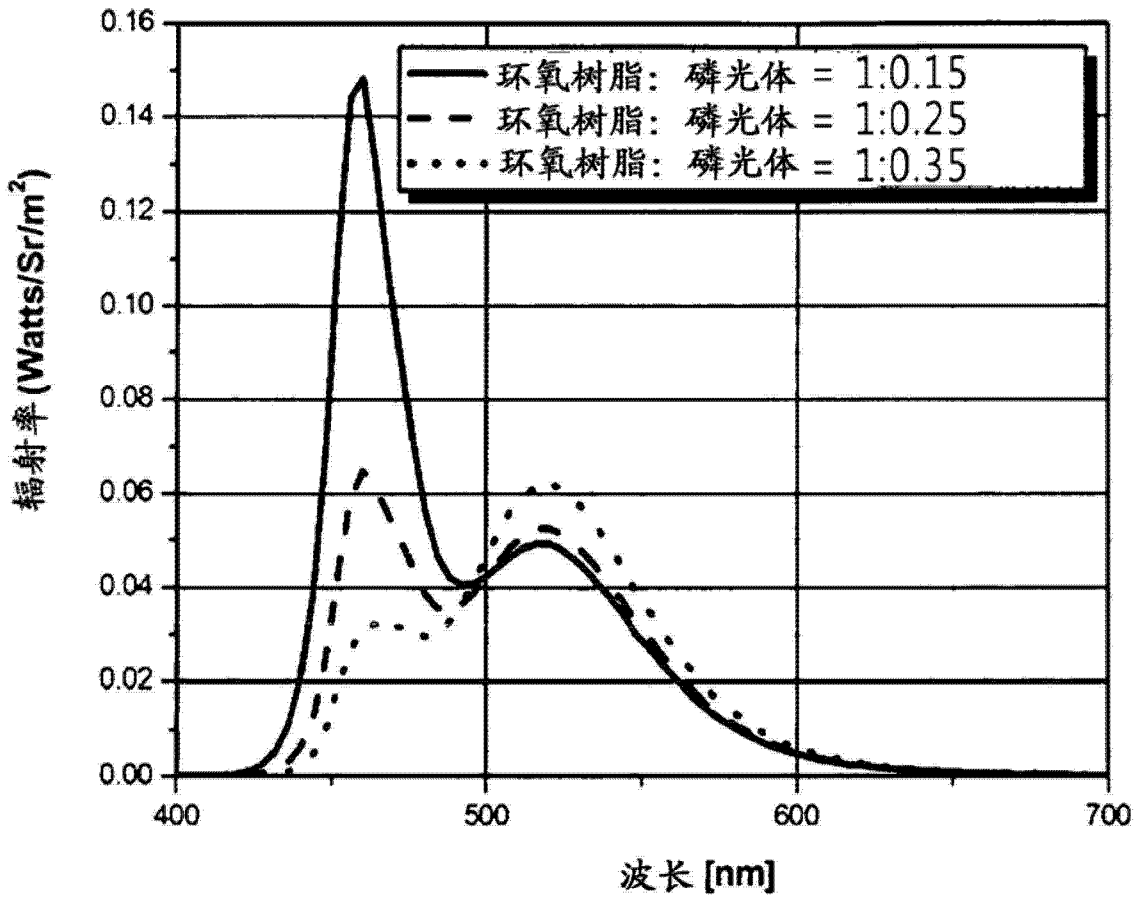


图 9