

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/55

C09K 11/56



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02822656.9

[43] 公开日 2005 年 2 月 23 日

[11] 公开号 CN 1585812A

[22] 申请日 2002.11.14 [21] 申请号 02822656.9

[30] 优先权

[32] 2001.11.14 [33] US [31] 60/332,979

[86] 国际申请 PCT/US2002/033638 2002.11.14

[87] 国际公布 WO2003/042327 英 2003.5.22

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.14

[71] 申请人 沙诺夫公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 Y·田 D·扎连芭 I·G·希尔

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 程 伟 戈 泊

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 红光光致发光无机发光材料

[57] 摘要

本发明公开了一种掺杂铕和卤化物的发红光的铕-钙硫化物的无机发光材料。通过组合其不可溶解的硫酸盐、添加铕作为活化剂、在硫化氢中锻烧来形成相应的硫化物、添加卤化物作为共活化剂、并在氮气中锻烧来制得这些无机发光材料。所得的无机发光材料能用在各种电场致发光器件中，产生彩色光或白光。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含有 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}:\text{Eu}^{2+},\text{Y}$ 的锶-钙硫化物无机发光材料, 其中 x 是从约 0.3 到约 0.8 的整数, Y 是一种或多种原子或离子形式的卤化物。
5 物。

2. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料, 其中 Y 是氯化物。

3. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料, 其中 Y 是溴化物。

10

4. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料, 发绿光的无机发光材料和发蓝光二极管形成白光光源。

5. 根据权利要求 1 所述的无机发光材料, 绿光转换无机发光材料和发蓝光二极管形成白光光源。
15

6. 一种制作发红光无机发光材料的方法, 包括:

- a) 形成锶和钙硫酸盐的混合物;
- b) 将氧化铕熔液加入硫酸盐;
- 20 c) 在合成气体的气氛中锻烧至约 900°C 的温度;
- d) 在硫化氢的气氛中锻烧至约 1000°C 的温度;
- e) 添加适量的卤化物; 和
- f) 在氮气氛中将步骤 e) 的混合物锻烧至约 1100°C 。

7. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中硫酸钙通过下述步骤制成:

- 25 a) 形成钙的可溶盐溶液;
- b) 通过向步骤 a) 的溶液中添加硫酸, 沉淀出相应的硫酸盐; 和
- c) 倾析出液体, 清洗硫酸盐以去除过量的酸, 并干燥沉淀物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述可溶盐是碳酸盐。
30

9. 根据权利要求 6 所述的方法, 其中所述卤化物是氯化物。

10. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述卤化物是溴化物。

11. 根据权利要求 1 所述的一层无机发光材料，粘附在发蓝光发
5 光二极管的面板上。

12. 根据权利要求 11 所述的无机发光材料层，还包括绿颜色转换
无机发光材料。

红光光致发光无机发光材料

技术领域

- 5 本发明涉及新颖的红光光致发光无机发光材料和制作该无机发光材料的方法。更具体地，本发明涉及与电场致发光器件相结合的新颖的发红光无机发光材料。

背景技术

- 10 发蓝光LED发出的辐射在约430纳米至约480纳米(以下记作nm)的波长范围内。当与黄光无机发光材料相结合时，可以产生约6000-8000K的白光，显色指数(CRI)约为77。

- 也可以通过组合红光、绿光和蓝光LED来获得白光。然而，由于不同的LED具有不同的电学和光学性质，例如流明与寿命的分布图，
15 输出光功率与输入电流曲线的关系曲线，阻抗与温度的关系曲线，因而这种结合不能产生具有一致色度和均匀性的光。而且，三个LED需要三个电流调节器，因而又增加了制作这类装置的成本，而且这样的结合结构上不紧凑。

- 同时，也可将蓝光LED与无机发光材料结合，使部分蓝光转换成
20 红光和绿光，从而产生白光。合适的无机发光材料必须在约430-480nm的范围内具有高效的激发效率和宽的色度区域。

- 此外，无机发光材料还与其它的发光器件或电场致发光器件进行结合，例如使用电能激发后会发光的有机层的那些发光器件。无机发光材料也可以与LED结合而将LED或其它电场致发光器件发出光的
25 颜色转换成不同的发射波长，例如从蓝光转换成红光。

 因此，人们已经开始寻求合适的红光无机发光材料，与电场致发光器件相结合以改变光发射或色度。

发明内容

- 30 本发明的方向在于具有通式 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S} : \text{Eu}^{2+}, \text{Y}$ 的红色锶-钙硫化物的无机发光材料，其中 x 是从约0.3到约0.8的数字， Y 是一种或多种

原子或离子形式的卤化物，以及其制造方法。这些无机发光材料还具有很高的量子效率，高达 95%。它们能够用于将来自电场致发光器件的光改变或转换成各种波长的不同辐射。

主要晶体 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}$ 是一种固溶体，其中 Sr : Ca 的比例可任意改变。

- 5 随着锶与钙比例的变化，材料发射光谱的峰值在 605nm 和 670nm 之间改变。

通过结合本发明的红光无机发光材料与绿光无机发光材料和蓝光 LED，可以得到全色的白光。

这些红光无机发光材料可以通过下列步骤制得：

- 10 a) 形成锶和钙硫酸盐的混合物；
b) 向硫酸盐沉积物中添加氧化铕熔液；
c) 在合成气体的气氛中锻烧至约 900⁰C 的温度；
d) 在硫化氢的气氛中锻烧至约 1000⁰C 的温度以将硫酸盐转变为对应的硫化物；
15 e) 添加适量的卤化物活化试剂；和
f) 在氮气氛中将步骤 e) 的混合物锻烧至约 1100⁰C。

本发明的无机发光材料可以利用蓝光 LED 或其它电场致发光器件的辐射来有效地激发，而且可以与合适的无机发光材料结合来提供全色的白光。

20

附图说明

图 1 是本发明的 Sr-Ca 无机发光材料的发射强度与发射波长函数关系的曲线图，同时也显示出激发光谱的变化；

- 25 图 2 是本发明无机发光材料的发射强度与波长函数关系的曲线图，说明了由于钙含量的改变而引起的变化。

具体实施方式

本发明的钙-锶硫化物无机发光材料可以通过组合期望量的钙和锶硫酸盐来制成。

- 30 硫酸钙的制备可以通过：形成可溶性的盐溶液，如碳酸钙，然后用硫酸沉淀得到相应的硫酸盐，倾析液体，再冲洗该硫酸盐以除去多

余的酸，最后干燥沉淀物的步骤来制备。

在干燥之后，硫酸钙和硫酸镱盐与溶解在硝酸中作为活化剂的氧化铈结合。该活化剂与不可溶解的硫酸盐调成浆，然后浆液在约 100°C 下干燥 12-24 小时。

5 由此得到的混合物在约 900°C 的温度下在合成气体中锻烧，并维持约六个小时。然后，得到的固体在硫化氢的气氛中锻烧至约 1000°C 的温度，从而由硫酸盐转化硫化物盐。加入所需量的卤化物，即氟、氯、溴和 / 或碘，并且在氮气中提高到约 1100°C 的温度。在无机发光材料冷却之后，可以将其研磨成粉末。

10 本发明将进一步描述于下面的实施方式中，但这并不意味着本发明限于此处描述的细节。

实施方式 1

A 部分：硫酸钙的制备

15 将碳酸钙（300 克）与水混合搅拌，并加入硝酸以溶解碳酸盐。添加稍微过量的碳酸钙，以提供一种 PH 为 5 或更高的溶液。由此生成的硝酸钙溶液外观为乳状。

用稀释的硝酸清洁 1.5 克的金属镁片，然后冲洗，并添加到硝酸钙溶液内以去除金属杂质。将得到的混合物在搅拌的同时加热至约 85°C，
20 然后进行冷却。搅拌可以连续进行一夜。最后过滤溶液，直至清澈。

将 180ml 的硫酸缓缓地加入硝酸盐溶液中，并在硫酸钙盐沉淀的过程中搅拌。在约 60°C 的温度下，搅拌该混合物两个小时，或者更长时间。

然后，倾析液体并用水冲洗得到的固体，直到这些固体不含酸。
25 最后用甲醇清洗，以助于对固体进行干燥，该干燥在 100°C 的烘箱内整夜进行。

B 部分：制备镱-钙硫化物无机发光材料

将在部分 A 中制备的等摩尔数（4.76mol）的硫酸钙和硫酸镱与溶解在稀释硝酸内的氧化铈结合，并调成浆液。然后，研磨生成的固体，
30 烘箱内整夜干燥，并用带杵的研钵研磨。

组合的盐首先在石英船中的 N₂ / H₂（合成气体）内锻烧，并以 15°C

/ 分钟的速率将温度升高到约 600°C ，保持约 3 个小时。以相同的速率将温度升高至 900°C ，并保持约 3 个小时。然后，用带杵的研钵研磨得到的固体。

- 5 在硫化氢的气氛中以约 20°C / 分钟的速率将温度升至 1000°C ，并保持 6 个小时。然后，用带杵的研钵研磨得到的固体。

接着，加入卤化物掺杂物，如氯化铵，在石英管中煅烧，然后放置在回转石英管中，以 20°C / 分钟的速率在氮气中将温度升至 1100°C ，保持大约 1 个小时。之后，用带杵的研钵研磨得到的固体，并用 100 目筛网过滤，然后保存在干燥条件下。

- 10 合成的无机发光材料颜色呈桔黄色，粉末密度约为 $4.3\text{-}4.8\text{g/ml}$ ，可调的 CIE 色度坐标是 $x=0.600\pm0.025$ ， $y=0.350\pm0.025$ ；可调的表面量子效率为 $>80\%$ ；可调的发射峰大约是 635-645（宽波带）；半峰宽为 68nm；激发峰为 475nm。

- 15 图 1 是无机发光材料的发射强度与波长函数关系的曲线图。左侧示出的激发光谱，标记为“A”。随着锶：钙的比例从约 10 变为约 0.1，发射出的颜色也从黄色变为深红。而且，随着钙含量的增加，激发光谱的最大位置向长波长偏移。

- 20 图 1 右侧示出的发射光谱，随着钙含量的增加，其峰值从 618nm 改变至 655nm。标记为“1”的峰值是 Sr : Ca 比例为 0.8 : 0.2 的无机发光材料。

标记为“2”的峰值是 Sr : Ca 比例为 0.75 : 0.25 的无机发光材料。

标记为“3”的峰值是 Sr : Ca 比例为 0.50 : 0.50 的无机发光材料。

标记为“4”的峰值是 Sr : Ca 比例为 0.25 : 0.75 的无机发光材料。

标记为“5”的峰值是 Sr : Ca 比例为 0.20 : 0.80 的无机发光材料。

25

实施方式 2

按照实施方式 1 的步骤制作通式为 $\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.025} : \text{Eu}_{0.075}\text{Cl}$ 的无机发光材料。

改变氯化物的含量，结果显示在图 2 中。

- 30 图 2 是这种无机发光材料的发射强度与波长函数关系的曲线图。标记为“1”的光谱曲线是氯化物含量为 1.5% 的无机发光材料。

标记为“2”的光谱曲线是氯化物含量为0.5%的无机发光材料。

标记为“3”的光谱曲线是不含氯化物的无机发光材料。

可以看出,随着氯化物含量的降低,发射强度也在降低。

5 实施方式3

按照实施方式1的步骤制作通式为 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{S}:\text{Eu}^{2+},\text{Br}$ 的无机发光材料,结果相似。

本发明的无机发光材料可以与蓝光LED一起使用,或者可以用紫外光源来进行激发。输出光的色温和显色指数可以通过改变红、绿和
10 蓝无机发光材料的比例来进行调节。本发明的无机发光材料也可用作红光无机发光材料,用于阴极射线管显示屏。

本发明的无机发光材料可以与粘合剂组合,并直接沉积在LED的面板上,将LED的蓝光转换成红光。

本发明的无机发光材料可以与粘合剂一起,以浆液的形式进行沉
15 积,让该浆液沉淀在LED上,然后烘烤,使粘合剂固化或者聚合从而将磷光层粘附在LED上。若需要白光,则将发绿光的无机发光材料加入蓝光LED,如已知的那样。

作为选择,本发明的无机发光材料可以与胶合剂,例如环氧树脂混合,然后通过加热固化环氧树脂而成型在LED上。

20 蓝光LED阵列可以用于彩色显示器,组合蓝光LED、覆盖有一层本发明红光无机发光材料的蓝光LED、和覆盖有绿光无机发光材料的蓝光LED。

本发明的无机发光材料也可用于采用有机层作为发光体的电场致发光器件。在这种情形中,无机发光材料被用作颜色转换材料。

25 上面的LED/无机发光材料装置可用于需要冷光的情形中,例如用于手术台和牙科医生座椅的照明;架空照明、或汽车内的顶棚照明、侯爵照明(marquis lighting)、衣服上的装饰花纹、液晶显示器的背光照明和其它适合使用鲜艳冷光的用途。

30 尽管已经借助于具体的实施方式描述了本发明,但并不意味着本发明限于这些描述。本发明仅由所附权利要求的范围来限定。

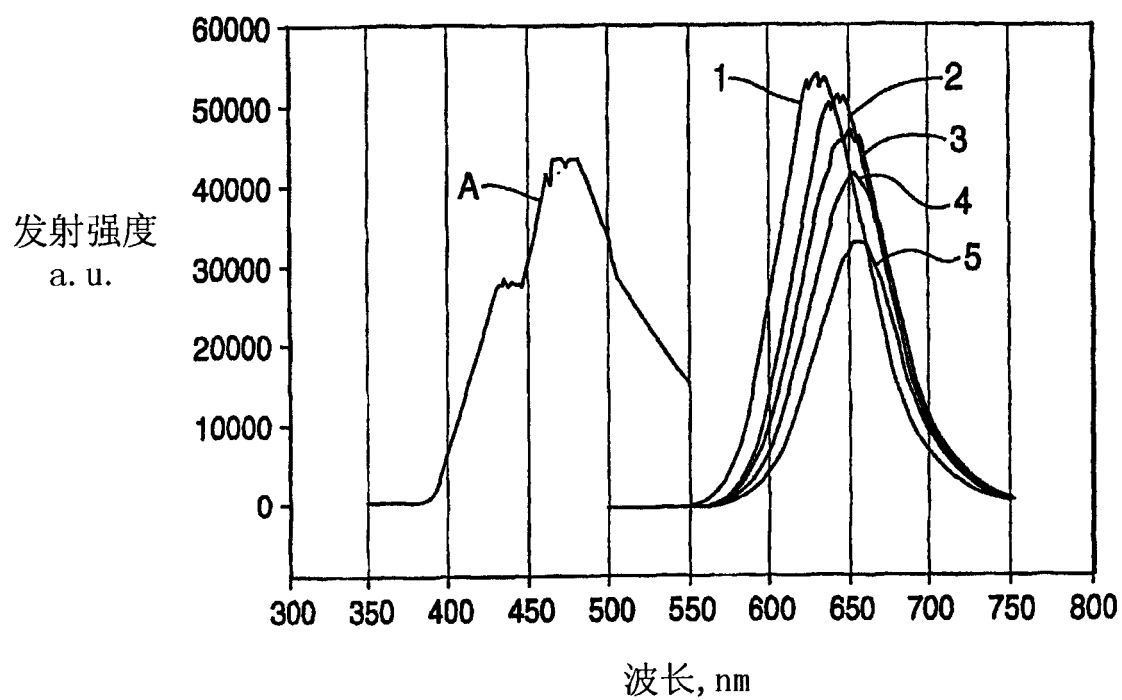


图 1

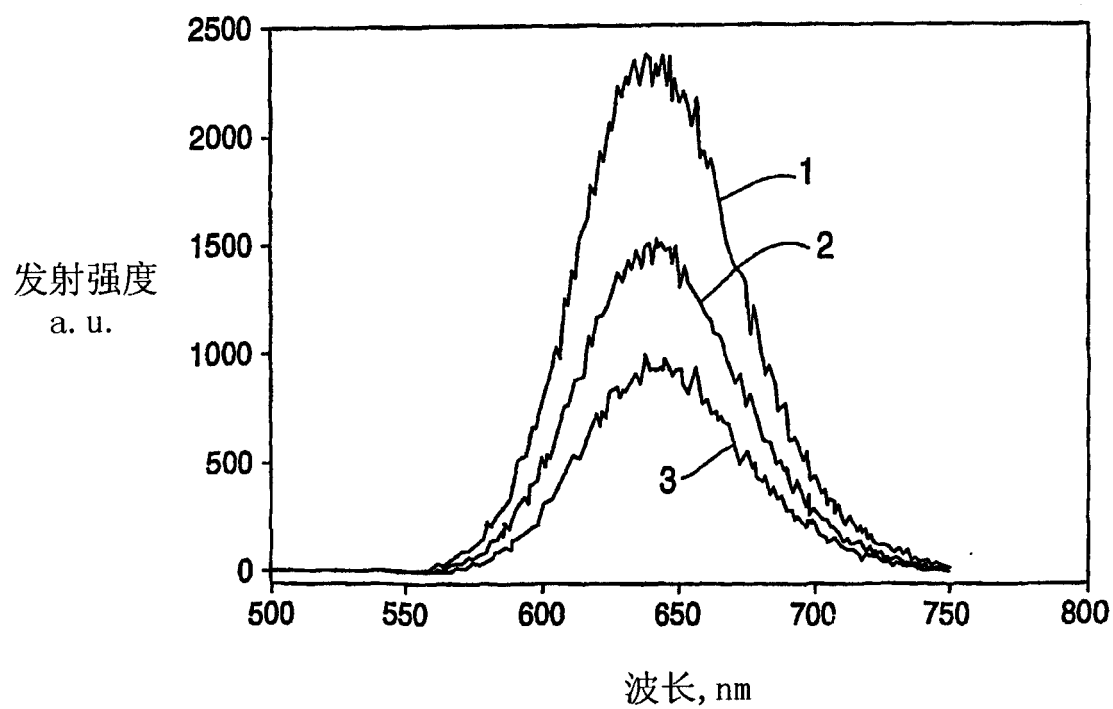


图 2

专利名称(译)	红光光致发光无机发光材料		
公开(公告)号	CN1585812A	公开(公告)日	2005-02-23
申请号	CN02822656.9	申请日	2002-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	萨尔诺夫公司		
申请(专利权)人(译)	沙诺夫公司		
当前申请(专利权)人(译)	沙诺夫公司		
[标]发明人	Y田 D扎连芭 IG希尔		
发明人	Y·田 D·扎连芭 I·G·希尔		
IPC分类号	C09K11/56 C09K11/08 C09K11/77 H01L33/50 C09K11/55		
CPC分类号	C09K11/7786 H01L33/502 Y02B20/181 C09K11/7731		
代理人(译)	程伟		
优先权	60/332979 2001-11-14 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种掺杂铈和卤化物的发红光的锶 - 钙硫化物的无机发光材料。通过组合其不可溶解的硫酸盐、添加铈作为活化剂、在硫化氢中锻烧来形成相应的硫化物、添加卤化物作为共活化剂、并在氮气中锻烧来制得这些无机发光材料。所得的无机发光材料能用在各种电场致发光器件中，产生彩色光或白光。

