

文章编号: 1000-7032(2015)02-0135-06

制备红色硅氮化物发光材料的专利综述

张亚平*

(国家知识产权局专利局专利审查协作江苏中心, 江苏 苏州 215163)

摘要: 随着LED技术的发展,红色硅氮化合物 $M_2Si_5N_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$)发光材料逐渐成为了重要的三基色发光材料,有关 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的专利申请逐渐增加,其广泛的应用前景已经引起国内外极大的关注。为了更全面地把握 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的专利申请态势,有利于科学研究和技术进步,本文首次综述了 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的专利申请量和重要申请人,以及该材料的制备工艺方面的基础发明专利的技术演进。从改善红色硅氮化合物 $M_2Si_5N_8$ 发光性能的角度,对该材料的制备方法进行了分类,并分析了不同方法的优缺点,归纳了有关该材料制备方面的发明点。该综述有助于为本领域技术人员了解发光材料相关行业的技术发展动态、进行专利的有效开发和保护提供一些启示。

关键词: 发光材料; 制备; 专利综述; $M_2Si_5N_8$

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20153602.0135

Patent Review on Synthesis of Red- $M_2Si_5N_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$) Phosphors

ZHANG Ya-ping*

(Patent Examination Cooperation Jiangsu Center of The Patent Office, The State Intellectual Property Office, Suzhou 215163, China)

* Corresponding Author, E-mail: adzhyp2005@126.com

Abstract: With the development of LED technique, red- $M_2Si_5N_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$) phosphors gradually become an important kind of three-primary-color phosphors. With the increasing of the patent applying amount, the broad application prospects of $M_2Si_5N_8$ phosphors have received great attention at home and abroad. To understand the application status of $M_2Si_5N_8$ phosphors comprehensively and promote the development of research and technique ultimately, this paper firstly reviews the patent applying amount over the years, important applicants and technical evolution of basic patents on preparing the phosphors. The synthesis methods are classified and compared. The creative points are concluded. The paper may be helpful for those persons in the field to acquire recently technical development on related industries, develop and protect valid patents.

Key words: phosphor; preparation; patent review; $M_2Si_5N_8$

1 引 言

无机发光材料(主要为荧光体)在日常生活应用中应用广泛,不仅可以用于荧光显示管(VFD)、场发射显示器(FED或SED)、等离子显示屏

(PDP)、阴极射线管(CRT)、白色发光二极管(LED)等电子领域,还可以用于生物检测/标记、植物生长调节等领域。这些都离不开红色光源,都迫切需要综合发光性能好和性价比高的红色荧光粉。600~700 nm的红色发光粉可以由各种不

同的材料制备,如铝酸盐、硅酸盐、钨/钼酸盐等,而在发光强度、量子效率、激发和发射波长范围、稳定性等方面,硅氮化合物表现出优异的综合性能。

硅氮化合物是无机稀土发光材料中重要的一类^[1],主要为 CaAlSiN_3 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 、 CaSi_4N_7 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$ 等。硅氮化合物由于高温稳定性好,在使用过程中应用非常广泛,近年来专利申请量也大量增加。其中, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 是基于 SrAlSiN_3 的结构进一步优化,在实际应用性能上也相对于其他硅氮化合物有了进一步改进,近二十年来一直受到企业、科研院所的重视。

本文以国内外申请和授权专利为基础,选取代表性的红色硅氮化合物 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 发光材料进行综述,以期初步了解未来相似类型发光材料的发展方向,对本领域其他材料的研究有一定的借鉴意义。 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料 1995 年首次由 Schlieper 等^[2]报道,其通过射频炉在钨坩埚中反应制备。2001 年 2 月 7 日,德国的电灯专利代理公司申请了第一份 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的专利 DE10105800 A1,权利要求书要求保护了 $A_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 的硅氮发光材料, A 为阳离子, Sr, Ce 为激活剂。此后,为了实现发光材料性能上的提升,研究人员主要在制备工艺、组成元素及含量调整上进行了不断改进,使其发光性能和与器件的适应性显著提高。本文重点从发光性能的角度综述 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 材料制备工艺的发展。

2 专利申请状况

统计专利申请人、逐年专利申请量和专利申请类型有助于技术人员从整体上把握 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的专利申请概况。图 1(a) 为 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的国内专利申请情况。可以看出,皇家飞利浦、默克等公司的申请量较大,而国内的有研稀土、彩虹集团、南京工业大学的申请量排名也相对靠前。从申请人排名看出, $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的专利申请以公司为主,图 1(a) 中的饼状图说明了 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的专利申请类型,其中大部分为该材料作为 LED 领域中红色荧光粉的应用,这表明了 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的商业化地位和应用前景。图 1(b) 为 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料制备工艺专利申请情况。从曲线变化可以看出,自 2009 年开始,专利申请量大幅增加,这可能与白光 LED 技

术的推广有关,因为发射红光的 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 是白光 LED 中三基色原料之一。

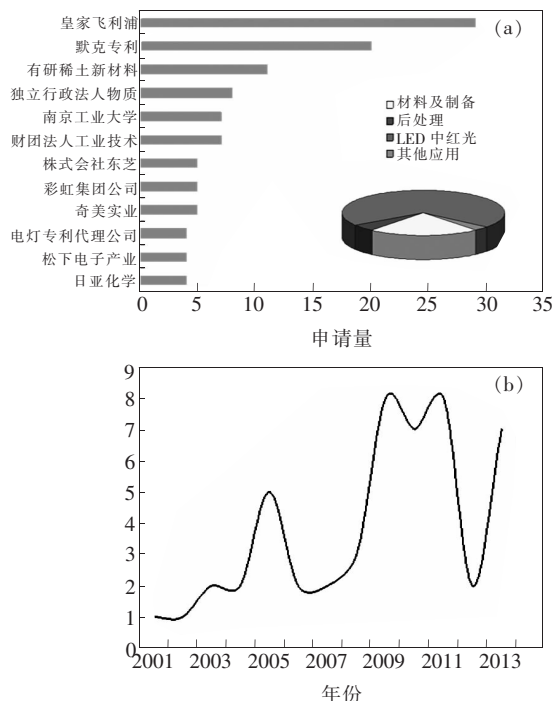


图 1 (a) $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的专利申请人排名; (b) 2001—2014 年关于制备工艺的基础专利申请状况。

Fig. 1 (a) Important applicant on $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors. (b) Amount of application from 2001 to 2014.

3 制备方法和工艺改进

3.1 制备方法

$M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 硅氮化合物发光材料的制备过程可以分为原料混合和前驱体的制备、煅烧和后处理工艺。根据原料种类和煅烧方式, $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料的制备方法包括固相反应法、气体还原氮化法、碳热还原氮化法、自蔓延燃烧法等。本部分首先按照发展顺序综述上述方法,然后从原料、具体反应条件的角度综述 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 的制备过程。

图 2 为 2001—2014 年间关于 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料制备工艺的重要专利申请的技术演进路线^[3]。从图 2 左侧专利与制备过程的关联程度看出,为了改善发光性能,发明专利主要侧重于原料的改进、前驱体的制备和高温烧结工艺,后处理工艺研究较少。由于原料类型直接决定了反应设备、成本、烧结温度,所以一直是发明人和申请人致力于改进的关键,逐渐由早期硅氮化合物发展至如今的各种金属氧化物或盐。从图 2 右侧专利

申请与制备方法的关联看出,由于其操作工艺成熟,固相法一直是制备方法中采用最多的方法。

从2004年开始,发展了多种制备方法。以下进行具体介绍。

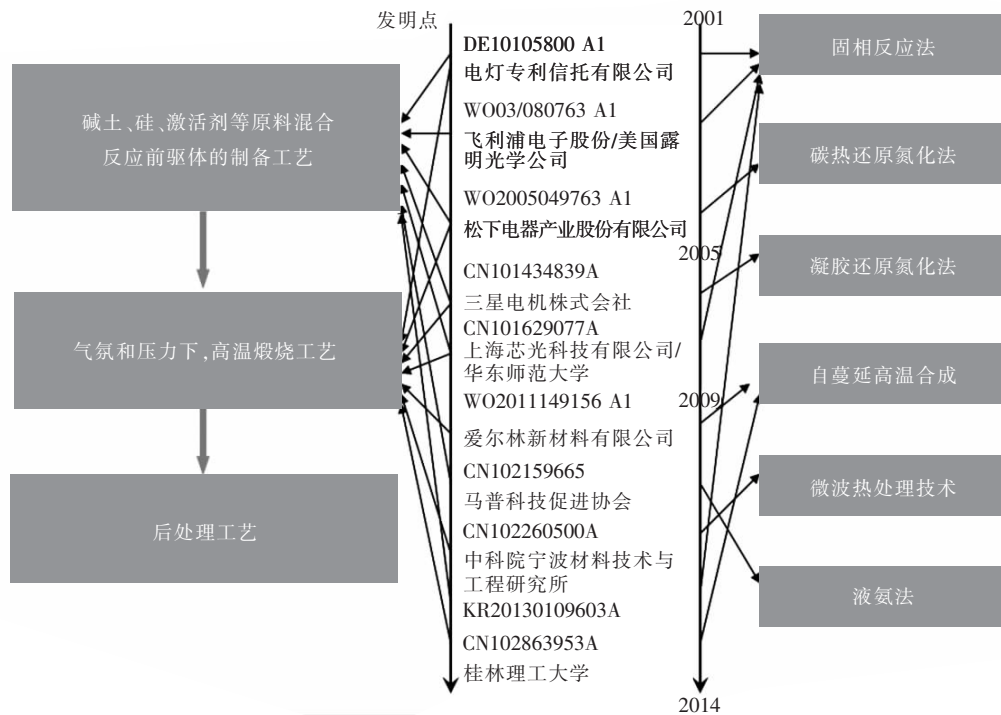


图2 2001—2014年间 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的重要专利申请技术关联图

Fig. 2 Relationship of the core of invention (left), synthesis methods and important basic patent (right).

3.1.1 固相反应法

固相反应法是硅氮化合物发光材料的制备中最常用的方法,直接以化学计量比称取原料后在惰性气氛中高温煅烧。产物组成容易控制,但是原料成本较高,反应温度相对其他制备方法高,易生杂质,颗粒粒径比较大,需粉碎处理,影响了产物的结晶性。电灯专利代理公司(DE10105800 A1,申请日为2001年2月7日)首次制备以 $Sr_2Si_5N_8$ 为基质的发光材料 $Sr_2Si_5N_8:Ce^{2+}$,其制备过程为以 Sr_3N_2 、 Si_3N_4 、 CeO_2 为原料,当Ce摩尔分数为4%时,最大发射波长为545 nm,平均波长为572 nm,色坐标为(0.395,0.514)。为了避免前驱体硅氮化合物与氧发生反应,需营造强还原性保护气氛并且与前驱体无反应,避免水、氧等的污染,这样可实现产物的较高纯度(CN101565612A, CN101948691A, KR20130109603A)。

3.1.2 氮化法

固相反应法中需使用硅氮化合物原料,原料要求的纯度较高,且购买不便。在此基础上,氮化法扩展了原料的范围,氮的来源不再只是金属硅氮化合物,还可以来自于氮气、 NH_3 等含氮气氛,

金属原料相应地选择范围较广。从金属前驱体的制备角度,可以分为碳热氮化法(CRN)、凝胶氮化和液氨法。

(1) 碳热(还原)氮化法

碳热还原氮化工艺以部分或全部氧化物作为起始粉末,可以有效地降低生产成本。碳作为还原剂,减少了产物中的氧含量。含氮气氛则既作为氮源,又提供了反应的还原性环境。该方法避免了成本较高的硅氮化合物原料,直接使用氧化物原料。由于氧化物原料的纯度更容易控制,因而相对杂质含量较少,产物纯度较高。松下电子产业股份有限公司(WO2005049763 A1)可以产生 $MO(M=Mg, Sr, Ca, Ba)$ 的碱土金属化合物(碱土金属草酸盐、碳酸盐、氧化物、氢氧化物)、硅化合物(氮化硅或二酰亚胺硅)和碳在渗氮气氛中加热制备 $M_2Si_5N_8$ 。渗氮气氛为氮气或氨气。在氮氧硅基化合物中,氧的含量低于碱土金属中氧含量。该方法可以大量制备氮氧硅化合物,具有高纯、低成本的优点。产生的 MO 不仅与硅化合物反应,同时与渗氮气氛下的碳反应,在该过程中被还原和氮化。还原剂碳以 CO 或 CO_2 气

体的形式除去产物中的氧含量,从而使硅氮化合物中杂质氧的含量降低,产物的纯度提高。与不适用碳粉的对比实施例相比,发光强度从 100% 提升至 107%。发射波长为 633 nm,色坐标为 (0.605,0.380)。中国科技大学的徐鑫进一步简化了 CRN 法,直接以氧化物为原料,完全依赖反应气氛提供的氮源进行反应,形成 Si—N 四面体和 Si—O 四面体的空间网络结构,合成温度更低,从而使产品的结构疏松,仅需较弱的机械粉碎,粉体表面损伤较少,避免了粉碎过程中杂质的引入,使产物具有较高的发光性能(CN101818063A)。

(2) 凝胶氮化法

凝胶氮化法是利用凝胶技术将原料混合制备成均匀的凝胶颗粒,再在氮化气氛中制备。由于凝胶技术的使用,原料在液相进行混合,成分均匀,煅烧过程中异相比较少,产物纯度高,发光性能得到提升。此外,凝胶颗粒形貌均匀,烧结后的发光颗粒的形貌和粒径更符合 LED 器件的要求(CN103525407A)。三星电机株式会社(CN101434839A)利用硝酸、螯合剂(柠檬酸、甘氨酸、尿素、乙二胺四乙酸),以碱土金属前体化合物、Eu 前体化合物、 Si_3N_4 粉末为原料,螯合剂与金属离子络合,在酸性条件下形成凝胶相产物。凝胶初次煅烧产生孔,二次煅烧过程中,在氨气气氛下孔中发生氮化反应。由于需要在孔中发生氮化反应,因此对孔径有较高要求,最佳范围为 0.2 ~ 0.6 μm 。此外,也无需高压的反应环境。光发射活化剂与氮结合,减少了发光猝灭,提高了发光效率。上海芯光科技有限公司、华东师范大学(CN101629077A)进一步改进了硅源,以 TEOS 为原料,在 HNO_3 或柠檬酸下水解形成溶胶,溶胶干燥获得凝胶,在 NH_3 和烃气(CH_4 、 C_3H_6 、 C_2H_2)反应气氛下氮化制备 $M_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 发光材料。该方法可以使用在空气中稳定的 Sr 和 Eu 氧化物原料,而不必苛求 Sr_3N_2 和 Eu_3N_2 这些成本高、稳定性差的原料。该方法的优点还在于保留了前驱体的形貌,从而可以对产物的粒度和形貌进行剪裁;反应温度降低 200 ~ 400 $^\circ\text{C}$,无需额外加压,晶粒尺寸降低到微米级,表面缺陷的影响降低最小,适合产业化应用。

(3) 液氨法

液氨法也是改进原料的制备方式,利用金属卤化物在液氨中制备获得高纯前驱体颗粒。前驱体结晶分离,简单升华除去氨和烃,在高温下获得

形貌均匀、杂质含量极少的发光材料。而且由于前驱体为金属铵盐,所以极大地降低了反应温度。该方法获得的前驱体中间体可以不需树脂直接涂覆在设备表面,进一步热处理即可直接获得发光材料(CN102159665A,CN103173214A)。

3.1.3 快速微波热处理

中科院宁波材料技术与工程研究所(CN102260500A)克服传统高温高压的合成条件限制,提供了一种反应温度低、不依赖苛刻条件的反应设备。该设备利用微波技术,使材料整体加热,具有受热均匀的优点。微波电磁场可以促进离子扩散,有利于降低反应温度,缩短了反应时间。反应为常压处理,合成温度为 1 300 ~ 1 550 $^\circ\text{C}$,比传统方法降低了 50 ~ 300 $^\circ\text{C}$ 。

3.1.4 自蔓延高温合成技术

自蔓延高温合成技术,又叫燃烧法,其利用原料前驱体或者燃烧剂,瞬间产生超高温甚至高压的特点,快速制备发光材料。这种发光材料具有高度结晶,因而具有优秀的稳定的光学性能。爱尔兰新材料有限公司(WO2011149156 A1)以稀土金属化合物、碱土金属盐 MX_2 、碱金属叠氮化合物 AN_3 、硅源和氟源,在氮气环境高压反应器中进行反应混合物的燃烧过程。碱金属叠氮化合物既作为碱土金属盐的还原剂,又作为氮原子的供体。硅源为硅粉,从成本上比使用氮化硅更经济。反应混合物球磨后形成小球,可以通过点燃小球开始燃烧过程,无需外部热源,几秒钟即可快速制备。桂林理工大学进一步发展了自蔓延技术,以石墨碳粉和金属钛为引燃剂,引燃剂粉料铺于成型原料上,二次压膜,反应时间为 15 ~ 20 min(CN102863953A)。

3.2 工艺环节

在荧光粉的制备过程中,一般需要经过选择原料和/或助剂、混合研磨(成型)、烧结和后处理等步骤。从图 2 左侧可以看出,发明人最重视的工艺环节为原料的选择和反应前驱体的制备,此外烧结方式也是改进的重点。

3.2.1 原料

硅氮化合物发光材料的合成原料一般为氮化物,如碱土氮化物、氮化硅、氮化铕等。随着氮化和烧结技术的发展,原料的范围逐渐扩展。原料来源可以分为两种:市售和合成。市售商品中常含有 10^{-6} 量级的杂质,降低了荧光体的发光强

度。许多研究者为了避免杂质的影响,直接以金属单质还原氮化的方法制备原料。

(1) 碱土金属

通式 $M_2Si_5N_8$ 中, M 表示碱土金属,通常为 Sr、Ca、Ba。Sr 和 Ca 的相对含量不同,发光性能也会不同。Ca 的加入可以提高发光颗粒的平均粒径,诱导颗粒径向生长,提高发光强度(WO2012073177 A1, CN103703101A)。自2002年开始,碱土金属硅氮化合物如 Sr_3N_2 、 Ca_3N_2 、 BaN_x 就是常用的原料。选择这种原料,可以有效地控制产物的组成比,不必苛求煅烧过程中的反应气氛;但是其制备条件较为苛刻,成本高且不稳定,遇水或空气易分解。自2004年开始,随着氮化技术的发展,碱土金属草酸盐、碳酸盐、氧化物、氢氧化物等可以形成 MO 的化合物也成为原料,其在渗氮环境下与 Si_3N_4 反应获得产物(CN102863953A, US2007040152 A1)。自2008年开始, $SrBr_2$ 、 SrF_2 和 SrH_2 、 CaH_2 等也成为了原料(CN101714318A, WO2011149156 A1)。

(2) 硅源

对于硅氮化合物发光材料,为了避免杂质的影响,硅源一般选择 Si_3N_4 ,但是由于原料 Si_3N_4 本身的纯度限制,其中必不可少地含有一些氧。所以,也有人选择二酰亚胺硅作为硅源(WO2005049763 A1)。奥斯拉姆有限公司根据原料 $SrN_{2/3}$ 、 $SiN_{4/3}$ 和 SiO_2 组成的三角相图确定,在原料中加入硅源 SiO_2 和 Si_3N_4 ,对 $M_2Si_5N_8$ 进行改性,有助于高温下发光材料的稳定性。而硅源 Si_3N_4 的形貌和结晶性也对产物的发光性能有影响,通过特定结晶性的氮化硅(氧含量为 0.2% ~ 0.8% (常规氧含量为 1.0% ~ 2.0%)),平均粒径为 1.0 ~ 2.0 μm ,比表面积为 0.2 ~ 4.0 m^2/g)作为原料可以获得具有高荧光强度的发光材料(WO2012017949 A1)。

(3) 助剂

助剂包括还原剂、形成凝胶的螯合剂、电荷补偿剂等。还原剂例如碳有助于减少原料中的氧含量,碳源可以是活性碳颗粒,还可以是葡萄糖或蔗糖等碳水化合物(CN101948691A, CN103305213A)。为了实现较高的转化效率和较长的寿命,采用碱金属取代碱土金属,硼、铝、镓等取代硅,碳取代氮的方式,形成 $AE_{2-x}AK_xSi_5N_{8-x}O_x$; $RE, AE_2Si_{5-x}N_{8-x}TE_xO_x$; $RE, AE_2Si_5N_{8-2x}C_xO_x$; RE , 其中 AK 为碱金属, AE

为碱土金属, TE 为硼、铝、镓。电荷补偿剂包括 AlN 、 SiC 、 Na_2CO_3 。电荷补偿减少了由于非化学计量比产生的缺陷,从而提高了发光效率(WO2009050171 A2)。螯合剂(柠檬酸、甘氨酸、尿素、乙二胺四乙酸等)则有助于形成易烧结的颗粒状前驱体混合(CN101629077A)。

(4) 掺杂剂

现有的发明专利已经公开了掺杂各种稀土离子的发光材料,最常见的由 Ce 或 Eu 激发的 $M_2Si_5N_8$ 红色发光材料发展较早且已经实现了商业化。 $M_2Si_5N_8$ 中通常还掺杂少量 Mn^{2+} , Mn 取代 Si 有助于改善发光性能(CN1818012A, EP2009077 A1, WO2010097157 A1)。较少见的是掺杂非稀土的激活离子,如 Hf 或 Zr 共掺杂的发光材料。共掺杂 Hf 或 Zr 后,量子产率显著提高,并且与仅掺杂 Eu 相比,最大发射波长相差不大。

3.2.2 焙烧方式

焙烧的过程其实是原料熔融混合和再结晶的过程,一般包括预烧和煅烧。预烧温度较低,主要是除去原料中的杂质,使原料混合均匀。合理的煅烧方式有助于改善发光性能。为了克服碳热还原中普遍存在混有残留炭粉的问题,一般采用两次焙烧。二次还原比一步还原制备的发光材料的相对发光强度要高很多,并且杂质氧含量更低。在第一次惰性还原过程中,还原性气体对原料中的氧元素初步脱除;在第二次还原过程中,石墨坩埚的还原性以及还原气体对原料中剩余氧的再次脱除将氧含量降到最低。这样获得的目标产物亮度高,发光效率好,几乎不含有残留碳,氧元素控制在总质量的 2% 以内(CN102399552A)。

3.2.3 反应气氛

在制备 $M_2Si_5N_8$ 的过程中,反应气氛对产物的影响较大。反应气氛主要有两种,一种是单纯提供惰性还原性环境,还有一种是提供反应的氮源。惰性还原性气氛可以为 $N_2 + H_2$, 其还原性较强;也可以为 $Ar + H_2$, 其还原性相对较弱(CN102399552A)。而提供反应的氮源的气氛,可以为 NH_3 也可以为 NH_3 和烃气,烃可以为 CH_4 、 C_3H_6 、 C_2H_2 (CN101629077A)。

3.2.4 反应设备

由于氮化物原料对反应环境敏感,遇水和空气易分解,因此,对于不稳定原料需要在真空手套箱中混合。随着原料的改进,氧化物原料的使用

逐渐摆脱了苛刻环境混合的缺点,可以直接在空气中混合。此外,盛装反应物的坩埚也进行了改进,如氮化硼(BN)材质坩埚、氧化铝坩埚等,与钼坩埚相比较,所获得的荧光体的亮度更高,发光效率更强(CN1818012A)。

4 结 论

红色硅氮化合物 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的发展促进了 LED 技术的进步,LED 灯具的普及也促进了红色硅氮化合物 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的发展。本文着眼于 $M_2Si_5N_8$ 红色荧光材料的专利申请状况,分析了与该材料相关专利的重要申请人和申请分布,有助于较为详细地了解该材料的重要技术脉络。在此基础上,从技术手段的创新点出发较为系统地综述了 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的几种制备方

法,以及反应原料、煅烧方式、反应气氛等工艺条件对荧光粉组成、结构以及性能的影响。固相反应法由于其制备工艺成熟,在该领域材料的制备中始终占据了较为重要的地位,相关专利申请数量也很大。在固相反应法基础上衍生的其他制备方法结合了现代材料技术和化学科学的发展,其专利申请甚至超越了固相反应法。

$M_2Si_5N_8$ 发光材料的技术发展可以为本领域的技术研究和专利开发提供一定的参考。为了提高发光效率和稳定性等多种使用性能,未来的专利申请将会进一步细化技术手段,也将会开拓出更简便、经济、有效的制备方法。稀土资源的稀缺和能源危机,也一定会促进红色硅氮化合物 $M_2Si_5N_8$ 发光材料的专利申请快速增长。

参 考 文 献:

- [1] 世界知识产权组织. 国际专利分类表 [M]. 北京: 知识产权出版社, 2008.
- [2] Schlieper T, Milius W, Schnick W. Hochtemperatur-synthesen und kristallstrukturen von $Sr_2Si_5N_8$ und $Ba_2Si_5N_8$ [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1995, 621(8):1380-1384.
- [3] 中华人民共和国国家知识产权局. 审查指南 [M]. 北京: 知识产权出版社, 2010.



张亚平(1988-),男,安徽安庆人,专利审查员,2012年于安徽大学获得硕士学位,主要从事发明专利实质审查方面的工作。

E-mail: adzhyp2005@126.com