

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/81 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011133.5

[43] 公开日 2006年2月8日

[11] 公开号 CN 1730608A

[22] 申请日 2004.9.27

[21] 申请号 200410011133.5

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 赵成久 蒋大鹏 侯凤勤 刘学彦

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 梁爱荣

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

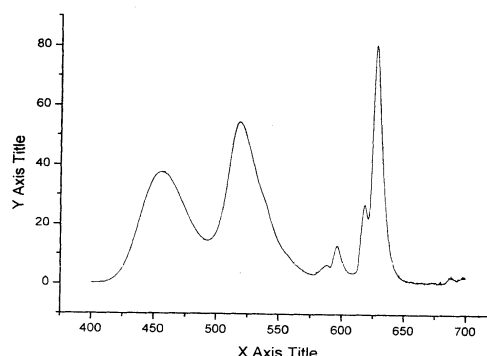
## [54] 发明名称

将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料

## [57] 摘要

本发明涉及将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料,采用化学式(1):  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ 、化学式(2):  $M_{3-x-y}(PO_4)_2 \cdot (SrCl_2 \cdot 6H_2O)_x:Eu_y^{2+}$ 、化学式(3):  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3:Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$  制成。将上述化学式的三种物料称重、混匀研磨装入各自的坩埚;化学式(1)在含硫的气氛中高温烧结;化学式(2)和化学式(3)分别在氢氮或碳气氛中高温烧结,冷却后从各自的  $Al_2O_3$  坩埚中取出合成的发光材料、经粉碎、过筛、后处理,分别得到红色、蓝色和绿色的稀土发光材料,以30-50%, 5-20%, 20-65%的重量百分比制成混合材料经紫光二极管照射,吸收紫外光后发白光。制成发白光二极管显示器件、辅助光源、照明光源其体积小、成本低、发光性能好、显色性高、

生产工艺成熟转换效率高、是发白光的固体节能无毒长寿命的绿色照明光源。



1、将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料，其特征在于：利用发射峰在红区为三价铕激活的稀土硫氧化物，主要成分的化学式为(1)： $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ ；利用发射峰在蓝区为二价铕激活的碱土金属氯磷酸盐，主要成分的化学式为(2)： $M_{3-x-y}(PO_4)_2 \cdot (SrCl_2 \cdot 6H_2O)_x : Eu_y^{2+}$ ；利用发射峰在绿区为二价铕和二价锰共激活的硼铝酸盐，主要成分的化学式为(3)： $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3 : Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$ 。

2、根据权利要求1所述的将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料，其特征在于：化学式(1)  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ 中R是采用稀土Y, Gd, La；N是助溶剂采用碱金属盐类；化学式(3)  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3 : Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$ 中M是碱土金属元素Ba和Mg。

3、根据权利要求1所述的将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料，其特征在于：化学式(1)  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ 中元素x和y的取值范围选择为 $0.05 \leq x \leq 0.2$ ， $0.05 \leq y \leq 0.25$ ；化学式(2)  $M_{3-x-y}(PO_4)_2 \cdot (SrCl_2 \cdot 6H_2O)_x : Eu_y^{2+}$ 中M选择Ca, Sr, Ba中至少一种碱土金属元素，x和y的取值范围选择为 $0.005 \leq x \leq 0.25$ ， $0.025 \leq y \leq 0.05$ ，n取值范围选择在0.05-0.01摩尔；化学式(3)  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3 : Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$ 中M是碱土金属元素，y的取值范围选择为： $0.005 \leq y \leq 0.2$ ， $0 < x < 3$ 。

4、根据权利要求1所述的将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料，其特征在于：将上述化学式(1)、化学式(2)和化学式(3)组分的物料按重量百分比称重，上述三种物料分别经充分混匀研磨后装入各自的 $Al_2O_3$ 坩埚；化学式(1)在含硫的气氛中以1100—1350℃高温烧结1—2.5小时；化学式(2)和化学式(3)分别在氢氮或碳气氛中以1100—1450℃高温烧结1—4小时，经冷却后分别从各自的 $Al_2O_3$ 坩埚中取出化学式(1)、化学式(2)和化学式(3)合成的发光材料，上述发光材料分别经粉碎、过筛、后处理，将分别得到红色、蓝色和绿色的稀土发光材料；将上述三种红色、蓝色、绿色的稀土发光材料分别以30-50%，5-20%，20-65%的重量百分比混合后形成混合材料，再经紫光二极管照射混合材料，使混合材料吸收紫外光后发出白色光，则完成了本发明将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料的制备。

## 将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料

### 技术领域：

本发明属于发光与显示领域，涉及到将紫光二极管转换白光的新型稀土发光材料。

### 背景技术：

最近几年，有关紫光激发三基色粉做成白光二极管的报道很多：本申请人的专利 CN00104438.9《发光二极管用波长变换白光发光材料》和申请 01140515.5《用紫光二极管将发光材料变换成白色发光的方法》较早的报道了利用不同组分的红、绿和蓝三基色粉匹配紫光发出白光的工作。

GaN 蓝光（发射峰为 460nm---470nm）LED 的白光荧光粉的研究取得了较大的进展。但其发光效率低，390nm---405nm 发射的 GaN 紫光 LED 是目前研究的热点，但吸收紫光转换白光的荧光粉很难得到。

北京大学的中国专利申请021260097.4T 03149752.7报道了紫光发光二极管激发的三基色荧光粉和二组分三基色荧光粉及制法。前者涉及到三价铈激活的钇铝石榴石阶红粉，二价铈激活的氯磷酸铽/钙作为蓝粉，铈激活的钇铝石榴石为绿粉，后者采用三价铈共激活的铝酸钡镁为蓝绿粉二组分配方。

目前半导体技术发展很快，不仅使红、蓝、绿光二极管商品化，并且产品的质量不断提高。由于采用红、蓝、绿光二极管组成的白光LED，每个二极管都有各自的电源，在用于显示器件的辅助光源时，照明光源中体积大，由于三个电源的性能不能完全相同则使三色光降不同；对二极管线路控制难度大，影响照明效果，且成本高。

### 发明内容：

为了解决上述背景技术中存在白光 LED 成本高、线路控制难度大、体积大、发光效率低、吸收紫光转换白光的荧光粉很难得到等问题，本发明的目的在于在前述工作基础上，寻找更廉价易得、工艺简单、转化效率高的将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料。

本发明利用发射峰在红区为三价铕激活的稀土硫氧化物，主要成分的化学式为 (1):  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ ; 利用发射峰在蓝区为二价铕激活的碱土金属氯磷酸盐，主要成分的化学式为 (2):  $M_{3-x-y}(PO_4)_2 \cdot (SrCl_2 \cdot 6H_2O)_x: Eu_y^{2+}$ ; 利用发射峰在绿区为二价铕和二价锰共激活的硼铝酸盐，主要成分的化学式为 (3):  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3: Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$ 。

化学式 (1)  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$  中 R 是采用稀土 Y, Gd, La; N 是助溶剂采用碱金属盐类; 化学式 (3)  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3: Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$  中 M 是碱土金属元素 Ba 和 Mg。

化学式 (1)  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$  中元素 x 和 y 的取值范围选择为  $0.05 \leq x \leq 0.2$ ,  $0.05 \leq y \leq 0.25$ ; 化学式 (2)  $M_{3-x-y}(PO_4)_2 \cdot (SrCl_2 \cdot 6H_2O)_x: Eu_y^{2+}$  中 M 选择 Ca, Sr, Ba 中至少一种碱土金属元素, x 和 y 的取值范围选择为  $0.005 \leq x \leq 0.25$ ,  $0.025 \leq y \leq 0.05$ , n 取值范围选择在 0.05-0.01 摩尔; 化学式 (3)  $M_{1-x-y}Al_{16}O_{27} \cdot nB_2O_3: Eu_x^{2+} \cdot Mn_y^{2+}$  中 M 是碱土金属元素, y 的取值范围选择为:  $0.005 \leq y \leq 0.2$ ,  $0 < x < 3$ 。

将上述组分的物料按重量百分比称重, 上述三种物料分别经充分混匀研磨后装入各自的  $Al_2O_3$  坩埚; 化学式 (1) 在含硫的气氛中以  $1100 - 1350^\circ C$  高温烧结 1-2.5 小时; 化学式 (2) 和化学式 (3) 分别在氢氮或碳气氛中以  $1100 - 1450^\circ C$  高温烧结 1-4 小时, 经冷却后分别从各自的  $Al_2O_3$  坩埚中取出化学式 (1)、化学式 (2) 和化学式 (3) 合成的发光材料, 上述发光材料分别经粉碎、过筛、后处理, 将分别得到红色、蓝色和绿色的稀土发光材料; 将上述三种红色、蓝色、绿色的稀土发光材料分别以 30-50%, 5-20%, 20-65% 的重量百分比混合后形成混合材料, 再经紫光二极管照射混合材料, 使混合材料吸收紫外

光后发出白色光，则完成了本发明将紫光二极管的紫光转换成白光的稀土三基色发光材料的制备。

本发明的用紫光330nm---380nm激发的稀土三基色发光材料，包括主要发射峰在红区626nm，主要发射峰在蓝区460nm和主要发射峰在绿区520nm。将以上三种发光材料按一定重量百分比混合后涂在紫光330nm---380nmLED管芯上，本发明紫光（330nm---380nm）激发的稀土三基色发光材料，吸收紫光转换成白光。

采用本发明解决白光LED成本高、线路控制难度大的问题。采用本发明的紫光二极管照射的发光材料制成的发白光二极管显示器件辅助光源，照明光源其体积小、成本低、发光效率高、性能稳定、显色性高、寿命长等优点，本发明工艺简、单廉价易得、是新一代的固体节能、无毒害的绿色照明光源。

#### 附图说明：

图1是本发明的新型三基色稀土发光材料的发射光谱

#### 具体实施方式：

本发明的实施例如下：

（一）本发明的第一部分化学式(1)  $R_{2-x-y}O_2S:Eu_xN_y$ 是发红光的稀土发光材料，根据化学式（1）按下列重量百分比计算量称取试剂物料：

实施例1选择为：Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 18.587%

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 0.906%

S(高纯) 40.25%

NaCO<sub>3</sub>(AR) 40.257%

将上述物料混均研磨后，装入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或石英坩埚中，在含硫的气氛中以1100℃或1200℃或1300℃或1350℃高温烧结1小时或1.5小时或2小时或2.5小时或3小时（或在上述范围之内的气体和温度都属于本发明保护的内容），取出冷却后选粉，后处理，既得到发红光的材料。

实施例2选择为：Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 19.822%

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 0.892%

S(高纯) 39.643%

NaCO<sub>3</sub> (AR) 39.643%

烧结方法步骤同实施例1。

实施例3选择为: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 18.587%

Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(4N) 0.906%

S(高纯) 40.254%

NaCO<sub>3</sub> (AR) 40.253%

烧结方法步骤同实施例1。

(二) 本发明的第二部分化学式(2)采取M<sub>3-x-y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>:  
Eu<sub>y</sub><sup>2+</sup>组分根据结构式, 发蓝光的材料制备按下列计量称取试剂物料:

实施例4选择为:

SrCO<sub>3</sub>(AR) 23.787% SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR) 33.167%

CaCO<sub>3</sub>(AR) 24.776% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N) 0.962%

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(AR) 17.308%

将上述物料混均研磨后, 装入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>坩埚中, 在1100℃或1250℃或1350℃或1450℃在氢氮或碳气氛中烧结1小时或2小时或3小时或4小时(或在上述范围之内的温度和时间都属于本发明保护的内容), 取出冷却后选粉, 后处理, 既得到发绿光材料。

实施例5选择为:

SrCO<sub>3</sub>(AR) 24.299% SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR) 32.665%

CaCO<sub>3</sub>(AR) 24.776% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N) 0.952%

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(AR) 17.308%

烧结步骤同实施例4。

实施例6选择为:

SrCO<sub>3</sub>(AR) 24.826% SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(AR) 32.167%

CaCO<sub>3</sub>(AR) 24.776% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4N) 0.923%

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4(\text{AR})$  17.308%

烧结步骤同实施例4。

(三) 本发明的第三部分化学式采取  $\text{M}_{1-x-y}\text{Al}_{16}\text{O}_{27} \cdot n\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}_x^{2+} \cdot \text{Mn}_y^{2+}$  制备的发光材料，按照下列计量称取试剂物料：

实施例7选择为：

$\text{MgO}(\text{AR})$	7.038%	$\text{BaCO}_3(\text{AR})$	17.243%
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$	71.197%	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{AR})$	1.754%
$\text{Eu}_2\text{O}_3(4\text{N})$	0.768%	$\text{MnCO}_3(\text{AR})$	2.00%

将上述物料混均研磨后，装入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩埚中，在1100℃或1250℃或1350℃或1450℃温度，在氢氮或碳气氛中烧结1小时或2小时或3小时或4小时（或在上述范围之内的温度和时间都属于本发明保护的内容），取出冷却后选粉，后处理，既得到发绿光的材料。

实施例8选择为：

$\text{MgO}(\text{AR})$	6.966%	$\text{BaCO}_3(\text{AR})$	17.064%
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$	70.462%	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{AR})$	1.736%
$\text{Eu}_2\text{O}_3(4\text{N})$	0.761%	$\text{MnCO}_3(\text{AR})$	3.011%

烧结方法步骤同实施例7。

实施例9选择为：

$\text{MgO}(\text{AR})$	6.900%	$\text{BaCO}_3(\text{AR})$	16.903%
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AR})$	69.796%	$\text{B}_2\text{O}_3(\text{AR})$	1.720%
$\text{Eu}_2\text{O}_3(4\text{N})$	0.753%	$\text{MnCO}_3(\text{AR})$	3.928%

烧结方法步骤同实施例7。

(四) 将上述烧结后的发红、蓝、绿三种稀土发光材料按照30-50%，5-20%，20-65%的重量百分比混合后与填加剂树脂等混合涂布在发紫光的二极管芯片上，经混合后的稀土荧光粉吸收紫光后转换成白光。

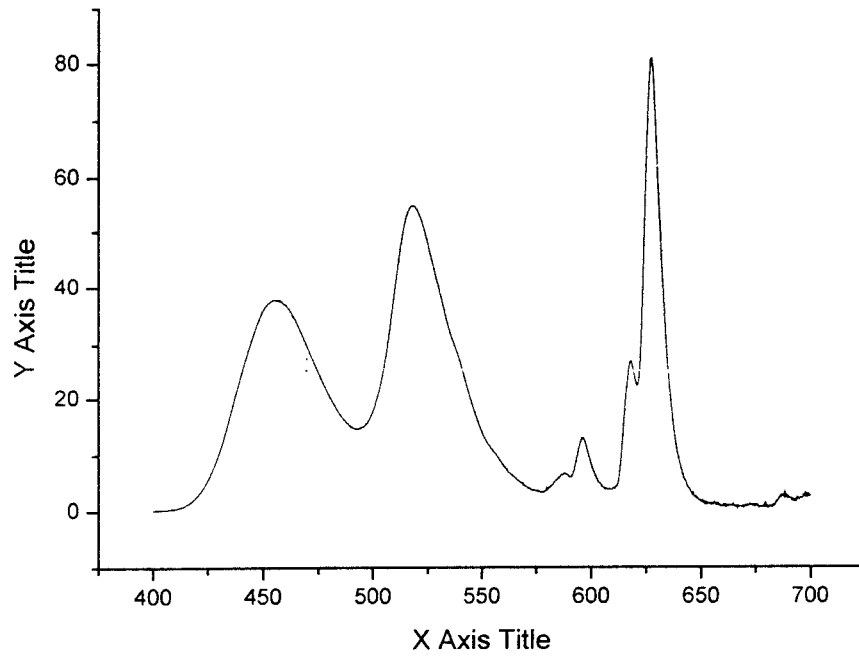


图1