

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/81 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610131687.8

[43] 公开日 2008 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 101168670A

[22] 申请日 2006.11.30

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

[21] 申请号 200610131687.8

代理人 南小平

[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 张家骅 郝振东 张 霞

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种白光 LED 用橙光荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，涉及一种白光 LED 用橙光荧光粉，通式为 $M_{2-x-y-z}P_2O_7:Eu_x, Mn_y, Dy_z$ ，M 为 Ca、Sr、Ba 中的一种或任意两种组合； $0.001 \leq x \leq 0.05$ ， $0.04 \leq y \leq 0.16$ ， $0 \leq z \leq 0.05$ 。该橙光荧光粉制备方法：按通式化学计量比称取各元素的氧化物或盐类，并充分研细混匀，置入坩埚，在 $1200^{\circ}\text{C} - 1300^{\circ}\text{C}$ 温度和碳或氢气和氮气还原条件下，培烧 2 – 4 小时得到烧结体并将其研磨成粉末即得橙光荧光粉。该橙光荧光粉可以与近紫外光发光二极管相匹配，作为橙光荧光粉成分应用于三基色白光 LED，其制备方法简单，无污染，成本低。

1、一种白光 LED 用橙光荧光粉，其特征在于通式为 $M_{2-x-y-z}P_2O_7:Eu_x,Mn_y,Dy_z$ ，其中 M 为 Ca、Sr、Ba 中的一种或任意两种组合；x、y、z 为摩尔数，其取值范围是： $0.001 \leq x \leq 0.05$ ， $0.04 \leq y \leq 0.16$ ， $0 \leq z \leq 0.05$ 。

2、根据权利要求 1 所述的白光 LED 用橙光荧光粉，其特征在于 $x=0.03$ ； $y=0.10$ ； $z=0.04$ 。

3、根据权利要求 1 所述的白光 LED 用橙光荧光粉，其特征在于 $x=0.01$ ； $y=0.08$ ； $z=0.01$ 。

4、根据权利要求 1 所述的白光 LED 用橙光荧光粉，其特征在于 $x=0.04$ ； $y=0.12$ ； $z=0.04$ 。

5、根据权利要求 1 所述的白光 LED 用橙光荧光粉，其特征在于 $x=0.04$ ； $y=0.14$ ； $z=0$ 。

6、一种权利要求 1 所述的白光 LED 用橙光荧光粉的制备方法，其特征在于以下步骤：

1) 按通式 $M_{2-x-y-z}P_2O_7:Eu_x,Mn_y,Dy_z$ 化学计量比称取 Eu 和 Dy 的氧化物、磷酸氢二氨及 Ca、Sr、Ba 中的一种或任意两种组合碳酸盐或磷酸氢盐、Mn 的碳酸盐，并充分研细混匀；

2) 将步骤 1) 得到的混合体置入坩埚，放入高温炉中，在高温炉中放入固体碳，或通入氢气和氮气，氢气的摩尔浓度小于 20%，氮气的摩尔浓度大于 80%，氢气和氮气的压力为常压，在 $1200^{\circ}\text{C}-1300^{\circ}\text{C}$ 温度内培烧，培烧 2-4 小时得到烧结体；

3) 将步骤 2) 得到的烧结体研磨成为粉末。

7、根据权利要求 6 所述的白光 LED 用橙光荧光粉的制备方法，其特征在于培烧温度为 1250℃，H₂的摩尔浓度为 5%，N₂的摩尔浓度为 95%，培烧时间为 2 小时。

8、根据权利要求 6 所述的白光 LED 用橙光荧光粉的制备方法，其特征在于培烧温度为 1200℃，H₂的摩尔浓度为 5%，N₂的摩尔浓度为 95%，培烧时间为 3 小时。

9、根据权利要求 6 所述的白光 LED 用橙光荧光粉的制备方法，其特征在于培烧温度为 1200℃，H₂的摩尔浓度为 5%，N₂的摩尔浓度为 95%，培烧时间为 4 小时。

一种白光 LED 用橙光荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明属于发光材料技术领域，涉及一种适于近紫外光激发的白光 LED 橙光荧光粉及其制备方法。

背景技术

白光 LED (Light Emitting Diode) 具有无毒、寿命超长(10 万小时)、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点，可广泛用于各种照明设施上，包括室内用灯、交通指示灯、路灯、汽车用尾灯、方向灯、刹车灯、户外用超大型屏幕、显示屏和广告板等，是一种环保、节能的绿色照明光源。

目前实现白光 LED 有多种方案，但多数以下述三种方案为主。①蓝色 LED 芯片和可被蓝光有效激发的黄光荧光粉有机结合组成白光 LED。荧光粉发射的黄光和管芯的蓝光混合成白光。②利用近紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光粉有机结合组成白光 LED。③将红、绿、蓝三基色 LED 芯片或发光管组装成一个象素(pixel)，实现白光。方案①中，由于白光是由荧光粉的黄色荧光与管芯的蓝光混合而成，器件的发光颜色会随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化，色彩还原性差，显色指数较低。近来方案②所述的利用近紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光粉结合的白光 LED 发展迅速，这一方案具有许多优点，特别是表现在色品质及随意选择性、高显色指数 $R_a > 90$ 、光效高以及选用高效荧光体种类繁多等方面。然而，光转换效率和热稳定性性能优良的荧光体，特别是可被蓝光和近

UV 光有效激发的高效橙红色荧光体极其缺少。

2004 年底，韩国研究人员报道了一种适于近紫外光激发的单一相白光荧光粉 (J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi, and H. L. Parka, S. I. Mho, G. C. Kim, Appl.Phys.Lett. 应用物理快报, 84 卷 (15) 期, 2931 页, 2004 年), 其组成为 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, 但构成其白光的红色成分发光效率相对较低。今年, 日本研究人员报道了一种适于近紫外光激发的红色荧光粉 (Xianqing Piao, Takashi Horikawa, Hiromasa Hanzawa, and Ken-ichi Machida, Appl.Phys.Lett. 应用物理快报, 88 卷, 161908 页, 2006 年), 其组成为 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, 但由于实验条件苛刻, 成本高, 目前还只停留在实验室研发阶段。

发明内容

本发明目的是利用 Eu 的蓝紫光发射对 Mn 的橙光发射的敏化作用, 提供一种可在 200nm-430nm 波长光激发下发出 500nm-700nm 光线的适于近紫外光激发的白光 LED 用橙光荧光粉及其制备方法。

本发明提供的荧光粉是一种由稀土元素和过渡族金属 Mn 共掺杂的碱土焦磷酸盐, 通式为 $\text{M}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x,\text{Mn}_y,\text{Dy}_z$, 其中 M 代表 Ca、Sr、Ba 中的一种或任意两种组合; x、y、z 为摩尔数, 其取值范围是: $0.001 \leq x \leq 0.05$, $0.04 \leq y \leq 0.16$, $0 \leq z \leq 0.05$ 。

本发明制备白光 LED 用橙光荧光粉方法如下:

- 1) 按通式 $\text{M}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x,\text{Mn}_y,\text{Dy}_z$ 化学计量比称取 Eu 和 Dy 的氧化物、磷酸氢二氨及 Ca、Sr、Ba 中的一种或任意两种组合碳酸盐或磷酸氢盐、Mn 的碳酸盐, 并充分研细混匀;
- 2) 将步骤 1) 得到的混合体置入坩埚, 放入高温炉中, 在高温炉中放入固

体碳，或通入氢气和氮气，氢气的摩尔浓度小于 20%，氮气的摩尔浓度大于 80%，氢气和氮气压力为常压，在 1200℃-1300℃温度内培烧，培烧 2-4 小时得到烧结体；

3) 将步骤 2) 得到的烧结体研磨成为粉末，即得橙光荧光粉。

有益效果：采用本发明方法合成的荧光粉可在 200nm-430nm 波长光激发下发出 500nm-700nm 光线，从而可以与目前常用的近紫外光发光二极管相匹配，作为橙光荧光粉成分应用于三基色白光 LED，其制备方法简单，无污染，成本低。

附图说明

图 1 为本发明实施例 6 $\text{Ca}_{1.82}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04},\text{Mn}_{0.14}$ 在 200nm-430nm 波长光激发下的发射光谱（400nm 激发）。从图中可以看出，在 400nm 波长光激发下， $\text{Ca}_{1.82}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04},\text{Mn}_{0.14}$ 发射的光线在 600 nm 波长附近光的强度可以达到 0.7 (a.u) 以上。

图 2 为本发明实施例 6 $\text{Ca}_{1.82}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04},\text{Mn}_{0.14}$ 的激发光谱（监测 595nm）。

具体实施方式

实施例 1：制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x,\text{Mn}_y,\text{Dy}_z$ ，其中 $x=0.01$ ， $y=0.04$ ， $z=0$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.95}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01},\text{Mn}_{0.04}$ 。按化学计量比称取 212.16g CaHPO_4 ，5.28g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，3.68g MnCO_3 ，1.41g Eu_2O_3 ，将称取的原料充分研细混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温炉中。在高温炉中放入固体碳，固体碳与要制备的橙光荧光粉的重量比为 1: 1，在 1250℃加热 2 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.95}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01},\text{Mn}_{0.04}$ 。

实施例 2：制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x,\text{Mn}_y,\text{Dy}_z$ ，其中 $x=0.01$ ， $y=0.08$ ， $z=0.01$ 具

体表达式为： $\text{Ca}_{1.90}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.08}, \text{Dy}_{0.01}$ 。按化学计量比称取 206.80g CaHPO_4 , 10.56g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 7.36g MnCO_3 , 1.41g Eu_2O_3 , 1.49g Dy_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下(H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下, 在 1250°C 加热 2 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.90}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.01}, \text{Mn}_{0.08}, \text{Dy}_{0.01}$ 。

实施例 3: 制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.02$, $y=0.04$, $z=0.02$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.92}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.04}, \text{Dy}_{0.02}$ 。按化学计量比称取 208.90g CaHPO_4 , 8.45g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 3.68g MnCO_3 , 2.82g Eu_2O_3 , 2.98g Dy_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下(H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下, 在 1250°C 加热 2 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.92}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}, \text{Mn}_{0.04}, \text{Dy}_{0.02}$ 。

实施例 4: 制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.03$, $y=0.10$, $z=0.04$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.83}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.03}, \text{Mn}_{0.10}, \text{Dy}_{0.04}$ 。按化学计量比称取 199.10g CaHPO_4 , 17.96g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 9.20g MnCO_3 , 4.23g Eu_2O_3 , 5.96g Dy_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下(H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下, 在 1250°C 加热 2 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.83}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.03}, \text{Mn}_{0.10}, \text{Dy}_{0.04}$ 。

实施例 5: 制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.04$, $y=0.12$, $z=0.04$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.80}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.12}, \text{Dy}_{0.04}$ 。按化学计量比称取 195.84g CaHPO_4 , 21.20g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 11.04g MnCO_3 , 5.64g Eu_2O_3 , 5.96g Dy_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下(H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还

原气体为常压下，在1200℃加热4小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.80}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.12} \text{Dy}_{0.04}$ 。

实施例6：制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.04$, $y=0.14$, $z=0$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.82}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.14}$ 。按化学计量比称取 198.02g CaHPO_4 , 19.01g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 12.88g MnCO_3 , 5.64g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下 (H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下，在 1250℃ 加热 2 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.82}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.14}$ 。

实施例7：制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.05$, $y=0.14$, $z=0.04$ 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.77}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.16} \text{Dy}_{0.05}$ 。按化学计量比称取 192.58g CaHPO_4 , 24.29g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 12.88g MnCO_3 , 7.04g Eu_2O_3 , 5.96g Dy_2O_3 , 将称取的原料充分研细混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下 (H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下，在 1200℃ 加热 4 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.77}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.14} \text{Dy}_{0.04}$ 。

实施例8：制备 $\text{Ca}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.05$, $y=0.16$, $z=0.05$, 具体表达式为： $\text{Ca}_{1.76}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.14}, \text{Dy}_{0.05}$ 。按化学计量比称取 191.49g CaHPO_4 , 25.35g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 14.72g MnCO_3 , 7.04g Eu_2O_3 , 7.45 g Dy_2O_3 将称取的原料充分研细混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下 (H_2 的摩尔浓度为 5%, N_2 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下，在 1200℃ 加热 4 小时即得到橙光荧光粉 $\text{Ca}_{1.76}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.14}, \text{Dy}_{0.05}$ 。

实施例9：制备 $\text{Ba}_{2-x-y-z}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_x, \text{Mn}_y, \text{Dy}_z$, 其中 $x=0.05$, $y=0.14$, $z=0.04$ 具体表达式为： $\text{Ba}_{1.77}\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.04}, \text{Mn}_{0.16} \text{Dy}_{0.05}$ 。按化学计量比称取 279.42g BaCO_3 ,

211.2(NH₄)₂HPO₄, 12.88g MnCO₃, 7.04g Eu₂O₃, 5.96g Dy₂O₃, 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下 (H₂ 的摩尔浓度为 5%, N₂ 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下, 在 1200℃ 加热 3 小时即得到橙光荧光粉 Ba_{1.77}P₂O₇:Eu_{0.05},Mn_{0.14} Dy_{0.04}。

实施例 10: 制备 Sr_{2-x-y}P₂O₇:Eu_x,Mn_y,Dy_z, 其中 x=0.05, y=0.14, z=0.04 具体表达式为: Sr_{1.77}P₂O₇:Eu_{0.04},Mn_{0.16} Dy_{0.05}。按化学计量比称取 209.05g SrCO₃, 211.2g (NH₄)₂HPO₄, 12.88g MnCO₃, 7.04g Eu₂O₃, 5.96g Dy₂O₃, 将称取的原料充分研细混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下 (H₂ 的摩尔浓度为 5%, N₂ 的摩尔浓度为 95%), 还原气体为常压下, 在 1200℃ 加热 3 小时即得到橙光荧光粉 Sr_{1.77}P₂O₇:Eu_{0.05},Mn_{0.14} Dy_{0.04}。

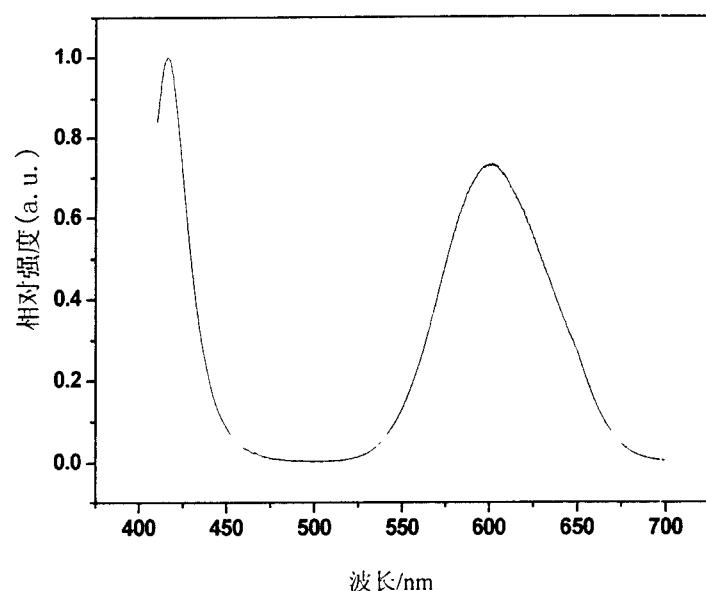


图 1

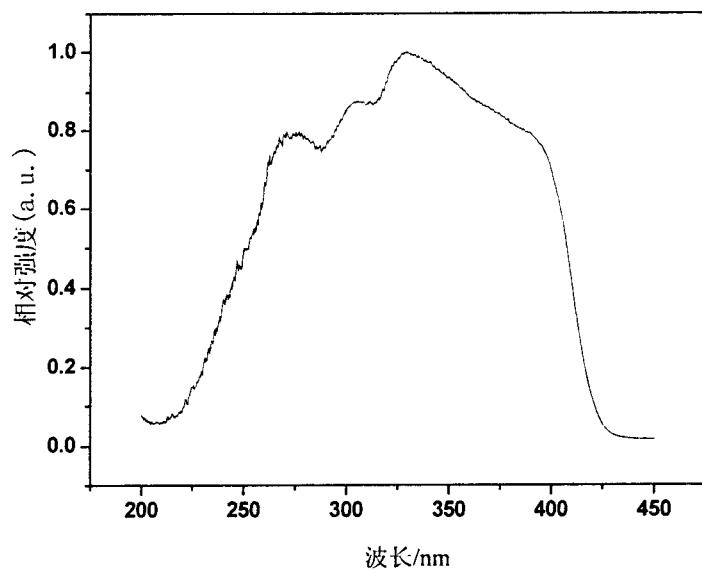


图 2