

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00104438.9

[43] 公开日 2002 年 1 月 16 日

[11] 公开号 CN 1331272A

[22] 申请日 2000.6.26 [21] 申请号 00104438.9
 [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 130022 吉林省长春市人民大街 140 号
 [72] 发明人 赵成久 郑岩 蒋大鹏
 申德振 尹长安

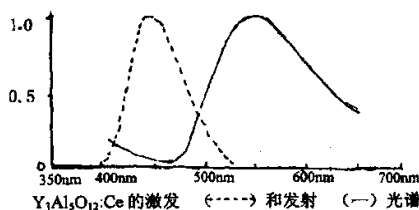
[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
 代理人 宋天平

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

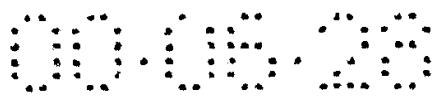
[54] 发明名称 发光二极管用波长变换白光发光材料

[57] 摘要

一种发光二极管用波长变换白光发射材料,属于发光与显示技术领域,它由两部分发光材料混合而成,第一部分是通式 $Y_{3-x}MaAl_{5-a}O_{12}:Re_{x-b} \cdot nb$ 表示的钇铝石榴石结构发光材料,第二部分是 SrS, CaS 为主的红光发射材料,将混合物以一定比例涂于二极管管芯,可将蓝光组合转换成白光发射。可广泛用于显示器辅助照明,仪表照明光源等领域。

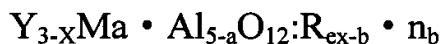


ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1、一种发光二极管用波长变换白光发射材料，特征在于它由两部分组成，第一部分是一种具有钇铝石榴石结构，基于通式



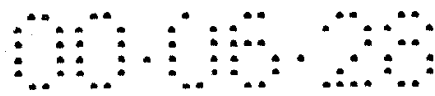
的发光材料，其中 M 可取代部分 Al，n 可取代部分的 Re 并且 $0.1 \geq X \geq 0$ ， $0.5 \geq a \geq 0.05$ ， $0.05 \geq b \geq 0$ ，Re 为激活剂，它可以是 Ce, Dy, Tb, Sm, Pr, Er, Tm, Eu, Lu, Ho, Nd, Pm, Gd, Yb 等；取代部分 Re 的 n 为共激活剂，它可以是 Mn, Sn, Pb, Bi, In, Ti, Se, Cd 等；Y 可以被 Gd, Lu 等稀土元素部分取代，M 可以是 Ga, Gd, Ge, W, V, Si, B, P 等可部分置换 Al 的元素；也可加入电荷补偿剂，即碱金属或碱土金属氟化物或氯化物。

第二部分是发红光的砷酸盐，锗酸盐，钡酸盐，矾酸盐及硫化锶，硫化钙等发光材料，第二部分以 5%-50% 的重量百分比加入第一部发光材料中组成白光波长转换材料。

2、根据权利要求 1 的白光发射材料，其特征是具有钇铝石榴石结构的第一部分发光材料，最好是以 Ce 为激活剂，Mn 为共激活剂，Ga 部分取代 Al，Gd 部分取代 Y 的， $Y_3(GaAl)_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ ， $(YGd)Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ 以及 $(YGd)_3(GaAl)_5O_{12}:Ce^{3+}, M^{2+}$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 的白光发射材料，其特征是所述的第二部分发光材料最好是 $SrS:Eu^{2+}$ 或 $CaS:Eu^{2+}$ 。

4、根据权利要求 1、2 或 3 的白光发射材料，其特征是它们可与环氧树脂混合，按一定的工艺涂在发蓝光的二极管芯上，组成白光发



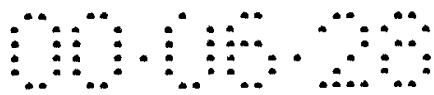
说 明 书

发光二极管用波长变换白光发光材料

本发明涉及一种使用在蓝光发光二极管上,通过波长变换组合能发出白光的发光材料,属于发光显示技术领域。

目前由于半导体技术的快速发展,能够发蓝光的发光二极管(LED)器件及半导体激光器已商品化,并且产品的成本、价格在不断下降。目前白色LED器件多是由发红、蓝、绿光的三色二极管组成,用于显视器件辅助光源、照明光源,其成本较高发光效率低。

中国专利 97191656.X, CN1207206A 报道了一类波长变换浇注材料,它的应用及制造方法。该发明基于一种掺有发光材料的透明环氧树脂的波长变换浇注材料,它用于具有一个发紫外光、蓝光或绿光的发光体的电致发光器件。在透明的环氧树脂中散布着一种具有出自通式为 $A_3B_5X_{12}:M$ 的磷族中发光色料的无机发光色料粉末, YAG: $Ce(Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+})$ 它能以特别简单的方式与在传统的LED技术中应用的透明环氧浇注树脂相混合,此外可考虑作为发光材料的是另外用稀土元素掺杂石榴石,如: $Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+}$, $Y(Al,Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 及 $Y(Al,Ga)_5O_{12}Tb^{3+}$ 。此外,用稀土元素掺杂的硫镓酸盐(Thiogallate),如 $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ 及 $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$ 特别适用于产生混合色光。对此同样可以考虑使用:用稀土元素掺杂的铝酸盐,如 $YAlO_3:Ce^{3+}$, $YGaO_3:Ce^{3+}$, $Y(Al,Ga)O_3:Ce^{3+}$ 及用稀土元素掺杂的原硅酸盐 $M_2SiO_5:Ce^{3+}$ (M:Sc、Y、Sc) 如 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$, 对于镱的化合物原则上可用铈或镧来代替镱。该发光色料具有 $\leq 20 \mu m$ 的粒度及平均颗粒直径 $d_{50} \leq 5 \mu m$ 。这个专利公开的背景技术部分还引述了日本特许

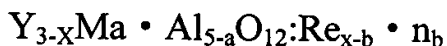


JP-07176794-A 中描述的一种白光的平面光源，其中透明板的前侧设置了两个发蓝光的二极管，其光线穿过透明板发出，透明板在其两个彼此对置的主平面之一上涂有荧光物质，当它受二极管的蓝光激发时发出光束，由荧光物质发出的光具有不同于二极管发出的蓝光的波长。在该公知的元件中特别困难的是，用一种方式及方法来施加荧光物质，以使得该光源能发出均匀的白色。此外，大规模生产的生产能力有问题，因为荧光层的很小层厚波动、例如是由于透明板表面不平整度引起的，将导致发出光的白色调的变化。

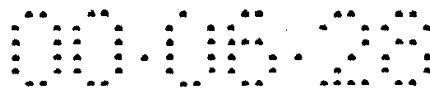
对于 EL 器件及 LED 器件的波长变换技术而言，除去浇注，涂布等器件制造工艺不说，上述发明所揭示的波长变换材料，或说可产生波长变换材料（物质）应该是最具实质意义的部分。

本发明的目的在于提供一种具有钇铝石榴石主体结构的，通过掺杂稀土元素激活的波长变换白光发光材料，可使蓝光 LED 转换发出显色性良好的白光发射。

本发明的波长转换材料主要特征在于它由两部分组成，第一部分是一种具有钇铝石榴石结构，基于通式：



的发光材料，其中 M 可取部分 Al，n 可取代部分的 Re 并且 $0.1 \geq x \geq 0$ ， $0.5 \geq a \geq 0.05$ ， $0.05 \geq b \geq 0$ ，Re 为激活剂，它可以是 Ce, Dy, Tb, Sm, Pr, Er, Tm, Eu, Lu, Ho, Nd, Pm, Gd, Yb 等；取代部分 Re 的 n 为共激活剂，它可以是 Mn, Sn, Pb, Bi, In, Ti, Se, Cd 等；Y 可以被 Gd、Lu 等稀土元素部分取代；M 可以是 Ga, Ge, W, V, Si, B, P 可部分置换 Al 的元素；也可加入电荷补偿剂，即碱金属或碱土金属氟化物或氯化物。



本发明的发光材料, 上述第一部分 YAG 结构材料, 最好是以 Ce^{3+} 为激活剂, Mn^{2+} 为共激活剂, Ga 部分取代 Al, Gd 部分取代 Y 的 $Y_3(GaAl)_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$, $(YGd)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ 或 $(YGd)_3(GaAl)_5O_{12}:Ce^{3+}, Mn^{2+}$ 。

本发明所述第二部分发光材料, 最好是 $SrS:Eu^{2+}$, $CaS:Eu^{2+}$ 。

第二部分是发红光的砷酸盐, 锆酸盐, 钡酸盐, 矾酸盐及硫化锶, 硫化钙等发光材料, 第二部分以 5%-50% 的重量百分比加入第一部发光材料中组成白光波长转换材料。

本发明合成白光的发光材料, 在使用时该材料可与矾酸盐, 矾磷酸盐, 锆酸盐, 砷酸盐, 钼酸盐及硫化锶, 钙等发光材料中的一种混合后能使 LED 发出的蓝光转换并组合成显色性良好的白光。

本发明的白光发光材料的合成是将称取物料经研磨混均后, 装入 Al_2O_3 坩埚在氢氮或碳气氛中 $1250^{\circ}C-1500^{\circ}C$ 灼烧 1-3 小时, 取出后冷却, 粉碎过筛。即得到外观显浅黄色的晶体粉末, 在 3650\AA 紫外线激发下发出黄色光。

图 1 示出了 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 的激发光谱和发射光谱

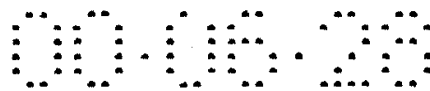
从图中可见该发光材料在 400-500nm 光激发下可产生 400-700nm 的可见光并与 LED 发出的蓝光组成白光。

将该发光材料与硫化锶, 硫化钙组合并涂于蓝色 LED 芯片上, 在 LED 工作时, 该类发光材料使 LED 发出的蓝光转换并组合成白光。

使用该发光材料组合得到的白色 LED 器件是一种新型节能无汞毒害的绿色照明光源, 并且成本低, 工艺简单, 发光效率高, 可工业化生产, 可大量用于照明光源与辅助光源。

本发明实例如下:

实例 1、 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Ce_{x-b}$ 的制备按下列计量称取试剂物料



Y ₂ O ₃ (4N)	333.06 克
Al ₂ O ₃ (光谱纯)	127.45 克
CeO ₂ (4N)	5.19 克
MnCO ₃ (分析纯)	1.15 克
NaF (分析纯)	0.42 克

将上述称取物料经研磨混均后，装入 Al₂O₃ 坩埚在氢氮或碳气氛中 1250℃-1500℃ 灼烧 1-3 小时，取出后冷却，粉碎过筛，即得到外观呈浅黄色的晶体粉末，在 3650Å 紫外线激发下发出黄色光。

实例 2:

Y ₂ O ₃ (4N)	319.6 克
Gd ₂ O ₃	18.13 克
Al ₂ O ₃ (光谱纯)	127.45 克
CeO ₂ (4N)	6.93 克
MnCO ₃ (分析纯)	1.15 克
NaF (分析纯)	0.84 克

烧制步骤条件同实例 1

实例 3:

Y ₂ O ₃ (4N)	325.84 克
Al ₂ O ₃ (光谱纯)	127.45 克
CeO ₂ (4N)	8.66 克
MnCO ₃ (分析纯)	2.30 克
NaF (分析纯)	0.84 克

烧制步骤条件同实例 1

实例 4:

Y_2O_3 (4N)	333.06 克
Al_2O_3 (光谱纯)	122.35 克
Ga_2O_3 (4N)	9.37 克
CeO_2 (4N)	5.19 克
$MnCO_3$ (分析纯)	1.15 克
NaF (分析纯)	0.42 克

烧制步骤与条件同实例 1

实例 5、

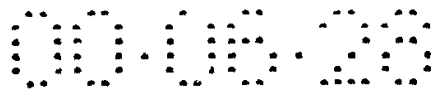
Y_2O_3 (4N)	330.8 克
Al_2O_3 (光谱纯)	117.25 克
Ga_2O_3 (4N)	18.74 克
CeO_2 (4N)	6.9 克 3
$MnCO_3$ (分析纯)	1.15 克
NaF (分析纯)	0.84 克

烧制步骤条件同实例 1

实例 6:

Y_2O_3 (4N)	327.41 克
Gd_2O_3	18.13 克
Ga_2O_3	9.37 克
Al_2O_3 (光谱纯)	122.35 克
CeO_2 (4N)	8.66 克
$MnCO_3$ (分析纯)	2.30 克
NaF (分析纯)	0.84 克

烧制步骤条件同实例 1



实例 7:

取实施例 1 得到的 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Re_{x-6} \cdot nb$ 的发光材料 80g 加入重量为 20g 的 $6MgO \cdot As_2O_5:Mn(0.2)$ 红色发光材料并与环氧树脂混合后按照一定工艺涂在发蓝光二极管的芯片上, 发光材料吸收了二极管的部分蓝光后转换成橙色光与二极管的部分蓝光组合成显色性良好的白光。

实例 8:

取实施例 2 得到的 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Re_{x-6} \cdot nb$ 的发光材料 75g 加入重量为 25g 的 $4MgO, 1.0GeO_2, 0.01Mn$ 红色发光材料涂制成白色发光二极管的工艺同例 7 相同。

实例 9:

取实施例 3 得到的 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Re_{x-6} \cdot nb$ 的发光材料 70g 加入重量为 30g 的 $Mg_{6.9}Ta_2O_5/Mn_{0.03}$ 红色发光材料涂制成白色发光二极管的工艺同例 7 相同。

实例 10:

取实施例 1 得到的 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Re_{x-6} \cdot nb$ 的发光材料 70g 加入重量为 30g 的 $SrS:Eu^{2+}$ 红色发光材料涂制成白色发光二极管的工艺同例 7 相同。

实例 11:

取实施例 6 得到的 $Y_{3-x}Ma \cdot Al_{5-a}O_{12}:Re_{x-6} \cdot nb$ 的发光材料 65g 加入重量为 35g 的 $CaS:Eu^{2+}$ 红色发光材料涂制成白色发光二极管的工艺同例 7 相同。

实例 12:

取实例 2 得到的发光材料 80 克, 加入重量为 20 克的 $SrS:Eu^{2+}$ 红光发射材料, 涂制工艺同实施例 1。

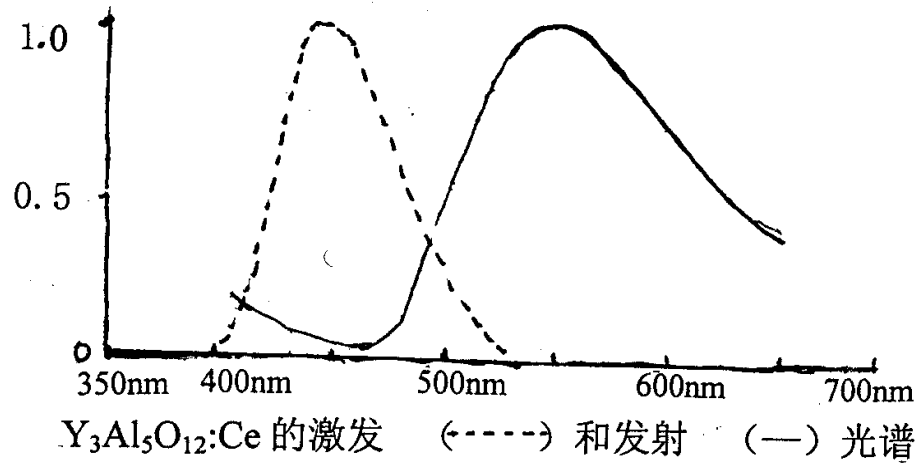


图 1