

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056037.6

[51] Int. Cl.

F21V 9/08 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)

C09K 11/00 (2006.01)

F21Y 101/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 2 月 6 日

[11] 公开号 CN 101118045A

[22] 申请日 2007.9.7

[21] 申请号 200710056037.6

[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 130033 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

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所

代理人 赵炳仁

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

[54] 发明名称

发射白光的发光二极管

[57] 摘要

本发明涉及一种发光二极管，特别是一种适于紫外光激发的发射白光的发光二极管。是将化学式为  $Ba_2SiO_4 : xEu^{2+}$  的绿光荧光粉和化学式为  $Ca_2P_2O_7 : xEu^{2+}, yMn^{2+}$  的蓝橙光荧光粉的混合物涂敷在紫外光 GaN 芯片上而制得，该混合物按绿光荧光粉：蓝橙光荧光粉 = 1 : 1 ~ 3 重量比组成；所述  $Ba_2SiO_4 : xEu^{2+}$  式中  $x = 1 ~ 4 mol\%$ ，所述  $Ca_2P_2O_7 : xEu^{2+}, yMn^{2+}$  式中  $x = 1 ~ 10 mol\%$ ， $y = 4 ~ 16 mol\%$ 。

1. 一种发射白光的发光二极管，其特征在于是将化学式为  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  的绿光荧光粉和化学式为  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{2+},\text{yMn}^{2+}$  的蓝橙光荧光粉的混合物涂敷在紫外光GaN芯片上而制得，该混合物按绿光荧光粉:蓝橙光荧光粉 = 1:1~3 重量比组成；所述  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  式中 x=1~4 mol%，所述  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{2+},\text{yMn}^{2+}$  式中 x=1~10 mol%，y=4~16 mol%。

## 发射白光的发光二极管

### 技术领域

本发明涉及一种发光二极管，特别是一种适于紫外光激发的发射白光的发光二极管。

### 背景技术

白光发光二极管（LED）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，被普遍认为是21世纪替代传统照明器件的新光源。

目前实现白光 LED 主要有两种方案：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。其发射的白光由荧光粉发射的黄光和管芯发射的蓝光混合而成。②近紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色的荧光粉有机结合组成白光 LED。但是由于方案①中的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。

另外，这种方法制成的白光发光二极管发光效率较低，一般为 60%-80%，并且色温可调范围小，满足不了实际照明需求。近年来，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。

2006 年，我国研究人员报道了一种适于近紫外光激发的绿光荧光粉 (Mei Zhang, Jing Wang, QiuHong Zhang, Weijia Ding, Qiang Su, *in press*, Mater. Res. Bull. 材料研究简报, 42 卷 (1) 期, 33-39 页, 2006 年), 其化学式为  $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$ ，并制成了绿光 LED。还有一种适于近紫外光激发的蓝橙光荧光粉 (W. M. Yen and M. J. Weber, *Inorganic Phosphor*,

(CRC, New York, 2004), Section 4, P. 94.), 其化学式为  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ 。

## 发明内容

本发明的目的是为克服现有白光 LED 存在的缺点，提供一种低色温高显色指数的新型白光发光二极管。

本发明白光发光二极管，是将化学式为  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  的绿光荧光粉和化学式为  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{2+},\text{yMn}^{2+}$  的蓝橙光荧光粉的混合物涂敷在紫外光 GaN 芯片上而制得，该混合物按绿光荧光粉:蓝橙光荧光粉 = 1:1~3 重量比组成；所述  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$  式中  $\text{x}=1\sim 4 \text{ mol\%}$ ，所述  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{2+},\text{yMn}^{2+}$  式中  $\text{x}=1\sim 10 \text{ mol\%}$ ,  $\text{y}=4\sim 16 \text{ mol\%}$ 。

本发明所涉及的荧光粉混合物的制备方法如下：

### 1) 用高温固相法制备绿光荧光粉

绿光荧光粉为二价铕激活的正硅酸钡，化学式为  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{xEu}^{2+}$ ，其中  $\text{x}=1\sim 4 \text{ mol\%}$ ；按该化学式计量比，称取碳酸钡、二氧化硅、氧化铕，占化学式  $0.5\sim 1 \text{ mol\%}$  的 KCl 做助溶剂，充分混匀，放入到硅钼棒马弗炉中，还原气氛下，培烧温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}-1300\text{ }^\circ\text{C}$ ，培烧时间为 3-4 小时。

### 2) 用高温固相法制备蓝橙光荧光粉

蓝橙光荧光粉是二价铕和二价锰共激活的焦磷酸钙，化学式为  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{xEu}^{2+},\text{yMn}^{2+}$ ，其中  $\text{x}=1\sim 10 \text{ mol\%}$ ,  $\text{y}=4\sim 16 \text{ mol\%}$ ；按该化学式计量比，称取碳酸钙或磷酸氢钙、磷酸氢二氨、碳酸锰和氧化铕，充分混匀，放入到硅钼棒马弗炉中，还原气氛下，培烧温度为  $1200\text{ }^\circ\text{C}-1300\text{ }^\circ\text{C}$ ，培烧时间为 1-2 小时。

### 3) 把上述制得的绿光荧光粉和蓝橙光荧光粉按重量比为 1:1~3 混合。

本发明制成的白光 LED，当正向驱动电流为 20 mA 时，色温为 3797 K 优于目前商用白光 LED 的 5000~6500K；发光色坐标为  $\text{x}=0.39$ ,  $\text{y}=0.40$ ；白光的光效和平均显色指数分别为 91m / W 和 84%。

## 附图说明

图 1 为实施例 2 绿粉  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$  的激发光谱 (1) 和发射光谱 (2)，激发光谱

是一个很宽的谱带，与 LED 紫光匹配。

图 2 为实施例 5 蓝橙粉  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.12\text{Mn}^{2+}$  的激发光谱（1、2）和发射光谱（3），两个激发光谱均为很宽的谱带，与 LED 紫光匹配。

图 3 为实施例 6~8 中绿粉  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$  和蓝橙粉  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.12\text{Mn}^{2+}$  的重量比为 1: 1~3 的混合荧光粉的发射光谱（400nm 激发）(a)。实施例 9 中用绿粉和蓝橙粉以重量比为 1: 3 的混合荧光粉与 GaN 近紫外光封装，制成白光 LED 的发射光谱(b)。

### 具体实施方式

实施例 1：制备  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ ，其中  $x=1 \text{ mol\%}$ ，具体表达式为： $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$ 。按化学计量比称取 392.7066 g  $\text{BaCO}_3$ , 60.08 g  $\text{SiO}_2$ , 1.76 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.7456 g  $\text{KCl}$  做助溶剂，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 CO 或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  还原气氛条件下，在 1300℃ 加热 4 小时即得到绿光荧光粉  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.01\text{Eu}^{2+}$ 。

实施例 2：制备  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:x\text{Eu}^{2+}$ ，其中  $x=3 \text{ mol\%}$ ，具体表达式为： $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 。按化学计量比称取 388.7598 g  $\text{BaCO}_3$ , 60.08 g  $\text{SiO}_2$ , 5.28 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0.7456 g  $\text{KCl}$  做助溶剂，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 CO 或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  还原气氛条件下，在 1300℃ 加热 4 小时即得到绿光荧光粉  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:0.03\text{Eu}^{2+}$ 。

实施例 3：制备  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ ，其中  $x=4 \text{ mol\%}$ ,  $y=4 \text{ mol\%}$ 。按化学计量比称取 261.12 g  $\text{CaHPO}_4$ , 10.56 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 4.598 g  $\text{MnCO}_3$ , 7.04 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，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 CO 或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  还原气氛条件下，在 1250 ℃ 加热 2 小时即得到橙光荧光粉  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.04\text{Mn}^{2+}$ 。

实施例 4：制备  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ ，其中  $x=4 \text{ mol\%}$ ,  $y=8 \text{ mol\%}$ 。按化学计量比称取 255.68 g  $\text{CaHPO}_4$ , 15.84 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 9.196 g  $\text{MnCO}_3$ , 7.04 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，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 CO 或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  还原气氛条件下，在 1250 ℃ 加热 2 小时即得到橙光荧光粉  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:0.04\text{Eu}^{2+}, 0.08\text{Mn}^{2+}$ 。

实施例 5：制备  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}, y\text{Mn}^{2+}$ ，其中  $x=4 \text{ mol\%}$ ,  $y=12 \text{ mol\%}$ 。按化学计量比称取 250.24 g  $\text{CaHPO}_4$ , 21.12 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , 13.794 g  $\text{MnCO}_3$ , 7.04 g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，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 CO 或 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 还原气氛条件下，在 1250 °C 加热 2 小时即得到橙光荧光粉 Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.04Eu<sup>2+</sup>,0.12Mn<sup>2+</sup>。

实施例 6：将绿粉（Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>）和蓝橙粉（Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.04Eu<sup>2+</sup>,0.12Mn<sup>2+</sup>）以质量比为 1: 1 均匀混合，可以得到与紫外光 LED 管芯匹配的白色荧光粉。

实施例 7：将绿粉（Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>）和蓝橙粉（Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.04Eu<sup>2+</sup>,0.12Mn<sup>2+</sup>）以质量比为 1: 2 均匀混合，可以得到与紫外光 LED 管芯匹配的白色荧光粉。

实施例 8：将绿粉（Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:0.03Eu<sup>2+</sup>）和蓝橙粉（Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.04Eu<sup>2+</sup>,0.12Mn<sup>2+</sup>）以质量比为 1: 3 均匀混合，可以得到与紫外光 LED 管芯匹配的白色荧光粉。

实施例 9：将实施例 8 的白色荧光粉与 GaN 紫光管芯封装成白光 LED，正向驱动电流为 20 mA 时，色温为 3797 K；发光色坐标为 x=0.39，y=0.40；白光的光效和平均显色指数分别为 91m / W 和 84%。

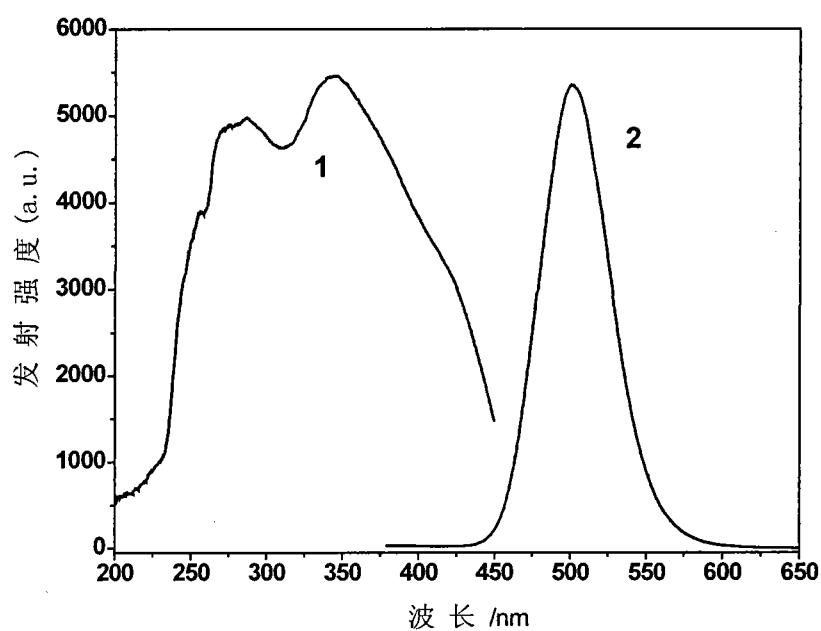


图 1

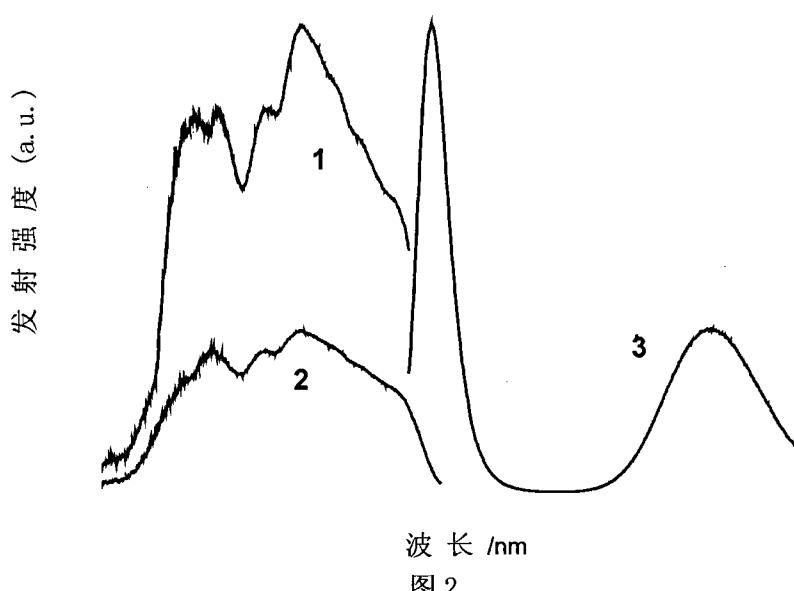


图 2

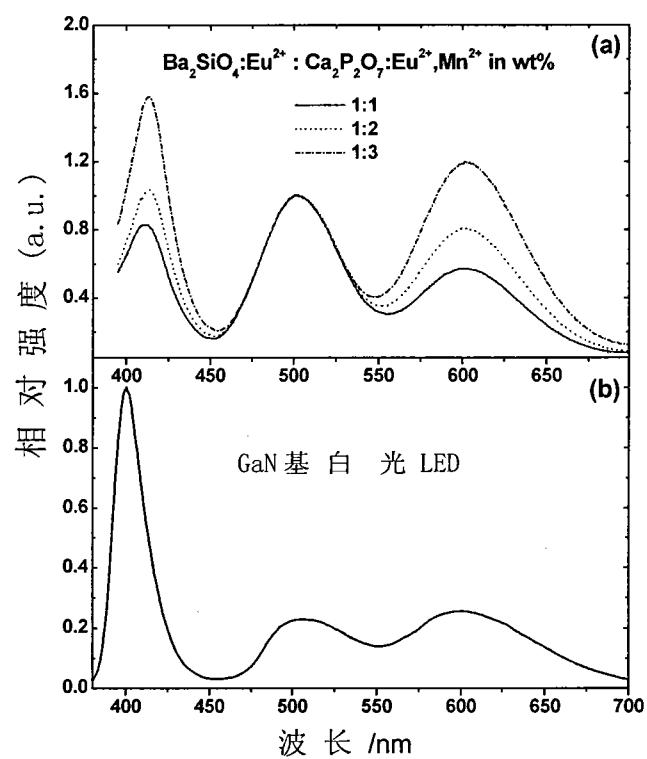


图 3