

[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 200810051217.X

[51] Int. Cl.

C09K 11/79 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年2月18日

[11] 公开号 CN 101368099A

[22] 申请日 2008.9.25

[21] 申请号 200810051217.X

[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 王美媛 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6页 附图1页

[54] 发明名称

发射绿光的荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于照明与显示技术领域的LED中的荧光粉，特别是一种发射绿光的荧光粉及其制备方法。它是具有下述化学式的化合物： $x\text{BaO} - y\text{MO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z\text{Eu}_2\text{O}_3$ ，式中M为Zn或Mg； $0.5 \leq x \leq 2$ ， $0.5 \leq y \leq 2$ ， $0.001 \leq z \leq 0.05$ 。可与GaN近紫外LED芯片组合，封装出绿色LED，可用于包括交通信号灯在内的多种照明与显示技术。与其它体系的绿色荧光粉相比较，它还具有高的热稳定性和高的化学稳定性。是将按化学计量比的 BaCO_3 、 SiO_2 、ZnO或MgO、 Eu_2O_3 混合焙烧后再与 Si_3N_4 混合焙烧，即得发射绿光的荧光粉。

1. 一种发射绿光的荧光粉，其特征是具有下述化学式的化合物： $x \text{BaO} - y\text{MO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ ，式中 M 为 Zn 或 Mg； $0.5 \leq x \leq 2$ ， $0.5 \leq y \leq 2$ ， $0.001 \leq z \leq 0.05$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的发射绿光的荧光粉，其特征是具有下述化学式的化合物： $x \text{BaO} - y\text{ZnO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ ，式中 $x=1$ ； $y=1$ ， $z=0.01$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的发射绿光的荧光粉，其特征是具有下述化学式的化合物： $x \text{BaO} - y \text{Mg O} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ ，式中 $x=1.5$ ； $y=1.5$ ， $z=0.01$ 。

4. 一种权利要求 1 所述的荧光粉的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 按化学式 $x \text{BaO} - y\text{MO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ 中各组分的化学计量比分别称取粉体 BaCO_3 、 SiO_2 、ZnO 或 Mg O、 Eu_2O_3 和 Si_3N_4 ；

b. 将步骤 a 称取的 BaCO_3 、 SiO_2 、ZnO 或 Mg O、 Eu_2O_3 研磨混匀后装入刚玉坩埚置于高温炉中，在还原气氛下、 $1200^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3~4 小时，自然冷却后取出；

c. 再将步骤 b 获得的培烧料与步骤 a 称取的 Si_3N_4 研磨混匀后装入刚玉坩埚置于高温炉中，在还原气氛下、 $1300^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3-4 小时，自然冷却后取出研碎即得发射绿光的荧光粉。

5. 根据权利要求 4 所述的荧光粉的制备方法，其特征在于步骤 a 和步骤 c 所述的还原气氛为 $5\% \text{N}_2 + 95\% \text{H}_2$ 的混合气氛。

发射绿光的荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及用于照明与显示技术领域的发光二极管(LED)中的荧光粉,特别是一种用于制作绿色光LED的发射绿光的荧光粉及其制备方法。

背景技术

发光二极管(LED)具有环保节能、寿命超长(10万小时)、全固态、工作电压低、安全性高等优点,可广泛用于各种照明和显示。LED交通信号灯是LED的重要应用之一。

发射波长在500~530 nm光谱范围的绿光发光二极管可用于包括绿色LED(波长峰值位于505 nm \pm 2 nm)交通信号灯在内的多种照明与显示技术。目前,应用在交通信号灯上的是发射505nm绿光的二极管,这种二极管的效率是比较低的,而利用近紫外光(390-410 nm)发射的LED芯片激发绿色荧光粉,可实现近紫外光向绿光的转换,同时提高了二极管的效率,是制作可用于交通信号灯的绿色LED的新途径。目前应用在照明上的绿色荧光粉也面临着热稳定性和化学稳定性差的缺点。

发明内容

本发明的目的是提供一种与近紫外LED管芯匹配的发射绿光的荧光粉,它具有较高的热稳定性和化学稳定性。可以改善交通信号灯上二极管效率低的缺点,可广泛用于LED交通信号灯等多种照明与显示技术。

本发明发射绿光的荧光粉,是具有下述化学式的化合物: $x \text{BaO} - y\text{MO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$, 式中M为Zn或Mg; $0.5 \leq x \leq 2$, $0.5 \leq y \leq 2$, $0.001 \leq z \leq 0.05$ 。

当 $M = \text{Zn}$ 时, $x = 1; y = 1$ 时, 发光最强;

当 $M = \text{Mg}$ 时, $x = 1.5; y = 1.5$ 时, 发光最强。

本发明绿色荧光粉是一种新型的以二价铕离子激活的氮氧化物荧光材料。可与 GaN 近紫外发光二极管(LED)芯片组合, 封装出绿色 LED, 可用于包括 LED 交通信号灯在内的多种照明与显示技术。它不但可以改善交通灯上二极管效率低的缺点, 与其它体系的绿色荧光粉相比较, 它还具有高的热稳定性和高的化学稳定性。

本发明发射绿光的荧光粉的制备方法, 包括以下步骤:

a. 按化学式 $x \text{BaO} - y\text{MO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ 中各组分的化学计量比分别称取粉体 BaCO_3 、 SiO_2 、 ZnO 或 MgO 、 Eu_2O_3 和 Si_3N_4 ;

b. 将步骤 a 称取的 BaCO_3 、 SiO_2 、 ZnO 或 MgO 、 Eu_2O_3 研磨混匀后装入刚玉坩埚置于高温炉中, 在还原气氛下、 $1200^\circ\text{C} - 1300^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3~4 小时, 自然冷却后取出;

c. 再将步骤 b 获得的培烧料与步骤 a 称取的 Si_3N_4 研磨混匀后装入刚玉坩埚置于高温炉中, 在还原气氛下、 $1300^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3-4 小时, 自然冷却后取出研碎即得体色为绿色的发射绿光的荧光粉。

步骤 a 和步骤 c 中所述的还原气氛为 $5\% \text{N}_2 + 95\% \text{H}_2$ 的混合气氛。

附图说明

图 1 是 $1.5\text{BaO} - 1.5\text{MgO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - 0.01 \text{Eu}_2\text{O}_3$ 绿色荧光粉的激发光谱 (1) 和发射光谱 (2);

图 2 是 $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - 0.01 \text{Eu}_2\text{O}_3$ 绿色荧光粉的激发光谱 (1) 和发射光谱 (2)。

具体实施方式

通过以下实施例对本发明作进一步详细说明。

一. 制备不同 x 、 y 、 z 取值下的 $x \text{BaO} - y\text{ZnO} - \text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - z \text{Eu}_2\text{O}_3$ 绿色

荧光粉。

实施例 1: $x = 0.5$, $y = 0.5$, $z = 0.001$ 时,

按化学计量比称取 1.2g BaCO_3 , 0.495g ZnO , 0.7315g SiO_2 和 0.0044g Eu_2O_3 , 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 5% N_2 +95% H_2 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 1.5g 和 1.18g Si_3N_4 研磨混匀后, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 温度下培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 2: $x = 0.5$, $y = 1.5$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 1.2g BaCO_3 , 1.4996g ZnO , 0.7381g SiO_2 和 0.0432g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 5% N_2 +95% H_2 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.0g 和 1.0749g Si_3N_4 研磨混匀后, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 3: $x = 1$, $y = 1$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO_3 , 0.8331g ZnO , 0.6151g SiO_2 和 0.036g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 5% N_2 +95% H_2 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.0g 和 0.9508g Si_3N_4 研磨混匀后, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 4: $x = 1$, $y = 1.5$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 1.6g BaCO_3 , 0.9997g ZnO , 0.4921g SiO_2 和 0.0288g 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

温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时，冷却取出后研磨；再称取该培烧料 2.5g 和 1.0445g Si_3N_4 研磨混匀，按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时，自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 5: $x = 1.5$, $y = 1$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.1g $BaCO_3$, 0.5851g ZnO , 0.432g SiO_2 和 0.0253g Eu_2O_3 , 将称取的原料研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时，冷却取出后研磨；再称取该培烧料 2.5g 和 0.9442g Si_3N_4 研磨混匀，按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时，自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 6: $x = 1.5$, $y = 1.5$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.0g $BaCO_3$, 0.8359g ZnO , 0.4115g SiO_2 和 0.0241g Eu_2O_3 , 将称取的原料研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时，冷却取出后研磨；再称取该培烧料 2.5g 和 0.8510g Si_3N_4 研磨混匀，按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时，自然冷却后研碎即得该荧光粉。

图 2 所示该实施例荧光粉的激发光谱和发射光谱，其可被 400nm 左右的近紫外光激发，发射 512nm 的绿光。

实施例 7: $x = 2$, $y = 2$, $z = 0.05$, 时,

按化学计量比称取 1.5g $BaCO_3$, 0.618g ZnO , 0.24g SiO_2 和 0.07g Eu_2O_3 , 将称取的原料研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时，冷却取出后研磨；再称取该培烧料 2.0g 和 0.535g Si_3N_4 研磨混匀，按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时，自然冷却后研碎即得该荧光粉。

二. 制备不同 x 、 y 、 z 取值下的 $x BaO - y MgO - Si_3N_4 - SiO_2 - z Eu_2O_3$ 绿色荧光粉。

实施例 8: $x = 0.5$, $y = 0.5$, $z = 0.001$ 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO₃, 0.41gMgO, 1.22g SiO₂ 和 0.007g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 5%N₂+95%H₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 1.0g 和 0.893gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 9: $x = 1$, $y = 1$, $z = 0.01$, 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO₃, 0.4168gMgO, 0.6214g SiO₂ 和 0.0364g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.0g 和 1.1046gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

图 1 所示该实施例荧光粉的激发光谱和发射光谱, 其可被 400nm 左右的近紫外光激发, 发射 505nm 的绿光。

实施例 10: $x = 1$, $y = 1.5$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO₃, 0.6253gMgO, 0.6214g SiO₂ 和 0.0364g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.0g 和 1.0234gSi₃N₄ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 11: $x = 1.5$, $y = 1.5$, $z = 0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.2g BaCO₃, 0.4555gMgO, 0.4526g SiO₂ 和 0.0265g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.2g 和 0.8797gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实

验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时，自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 12: $x=1.5$, $y=2$, $z=0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO₃, 0.5521gMgO, 0.4115g SiO₂ 和 0.0241g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.2g 和 0.8319gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 13: $x=2$, $y=1.5$, $z=0.01$ 时,

按化学计量比称取 2.5g BaCO₃, 0.3869gMgO, 0.3844g SiO₂ 和 0.0225g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.3g 和 0.7548gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

实施例 14: $x=2$, $y=2$, $z=0.05$ 时,

按化学计量比称取 2.0g BaCO₃, 0.408gMgO, 0.305g SiO₂ 和 0.089g Eu₂O₃, 将称取的原料研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时, 冷却取出后研磨; 再称取该培烧料 2.0g 和 0.6256gSi₃N₄ 研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却后研碎即得该荧光粉。

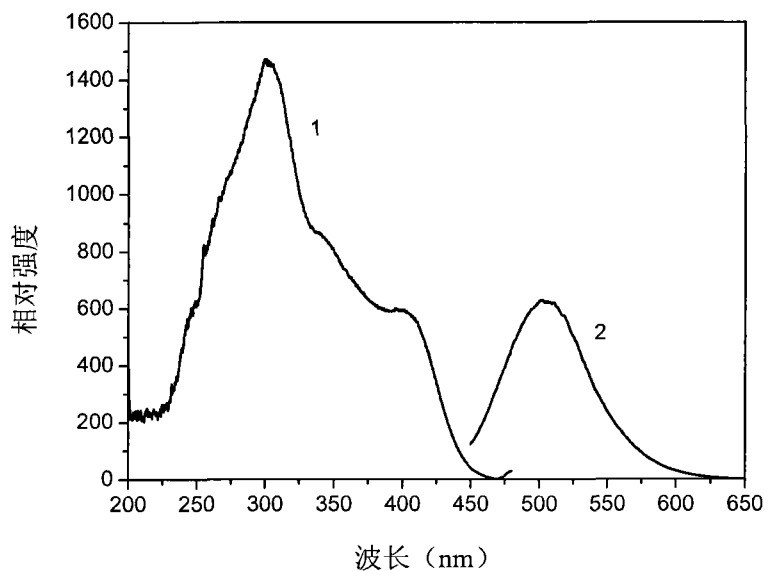


图 1

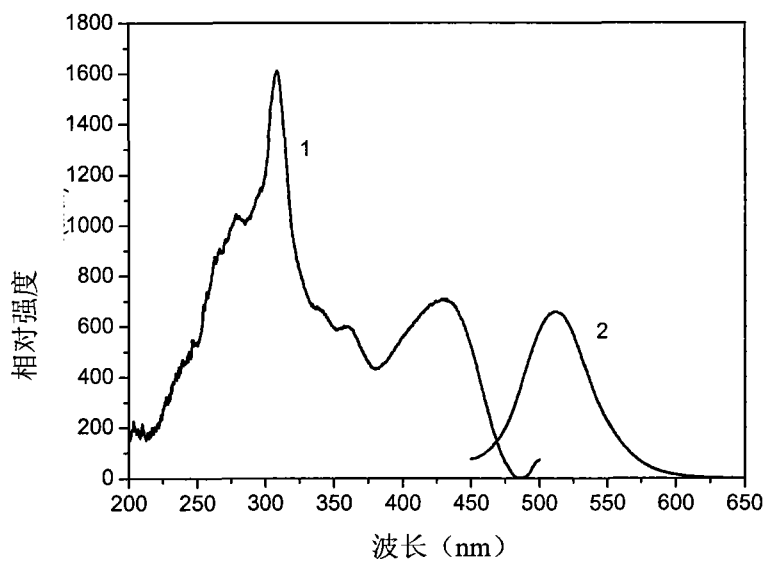


图 2