

[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 200910066988.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/79 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月21日

[11] 公开号 CN 101560390A

[22] 申请日 2009.5.21

[21] 申请号 200910066988.0

[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 3888 号

[72] 发明人 张家骅 刘永福 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 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称

基于蓝光激发的黄色荧光粉及其应用

[57] 摘要

本发明提出一种基于蓝光激发的黄色荧光粉及其应用，所述荧光粉具有以下化学式： $(Ca_{3-x-y}Lu_xCe_y)(Sc_{2-z}Mg_z)Si_3O_{12+\delta}$ ，其中 $0.04 \leq x \leq 0.94$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ ， $0.3 \leq z \leq 1$ ， $\delta = (x + y - z)/2$ ，该化合物中 Lu 占据 Ca 的格位。在 420 ~ 480nm 的蓝光激发下，发射峰值范围在 520 ~ 565nm 的黄色荧光。该荧光粉发光强度高，激发波长宽、化学稳定性好。将此黄色荧光粉和蓝色 LED 相结合，可以制备出高亮度的白光 LED。

1. 一种基于蓝光激发的黄色荧光粉，其特征在于，所述黄色荧光粉的化学式为 $(\text{Ca}_{3-x-y}\text{Lu}_x\text{Ce}_y)(\text{Sc}_{2-z}\text{Mg}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ ，其中 $0.04 \leq x \leq 0.94$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ ， $0.3 \leq z \leq 1$ ， $\delta = (x+y-z)/2$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的基于蓝光激发的黄色荧光粉，其特征在于，所述化学式中的 $x=0.3 \sim 0.6$ ， $y=0.06 \sim 0.08$ ， $z=0.4 \sim 0.7$ 。
3. 权利要求 1 所述的黄色荧光粉在制备白光 LED 中的应用，是将所述的黄色荧光粉与环氧树脂按照质量比 1: 5 均匀混合配成浆液，通过涂敷覆盖方式，直接将浆液涂敷在蓝光 LED 芯片上，即获得发射白光的 LED。

基于蓝光激发的黄色荧光粉及其应用

技术领域

本发明涉及一种荧光材料，特别是一种在蓝光激发下发射黄光的荧光粉及其在制备LED中的应用。

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普遍采取的是在蓝色LED芯片上涂敷高效的能被蓝光激发而发射黄光的荧光粉，其原理是蓝光LED激发荧光材料产生与蓝光互补的黄光，再利用透镜原理将蓝光、黄光予以混合，使人眼产生白光的视觉。目前此种荧光粉主要是YAG钇铝石榴石，其化学式为 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (美国专利5,998,925和欧洲专利862,794)。这种荧光粉制作的白光LED具有很高的流明效率，但是由于发射光谱的红光成分较少而使其显色指数偏低。近年来，一些其它体系的黄色荧光粉如， Eu^{2+} 作为发光中心的Ca- α -SiAlON(R.-J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, Appl. Phys. Lett. 84, 5404 (2004)), Sr_2SiO_4 (J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park, and S. Y. Choi, Appl. Phys. Lett. 82, 683 (2003)), $CaSi_2O_2N_2$ (Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With, and H. T. Hintzen, Chem. Mater. 17, 3242 (2005)), Li_2SrSiO_4 (M. P. Saradhi and U. V. Varadaraju, Chem. Mater. 18, 5267 (2006)), 以及 Ce^{3+} 作为发光中心的 $LaSr_2AlO_5$ (W. B. Im, Y.-II Kim, N. N. Fellows, H. Masui, G. A. Hirata, S. P. DenBaars, and R. Seshadri, Appl. Phys. Lett. 93, 091905 (2008))等被相继报道。在这些所报道的黄色荧光粉中，有些荧光材料其合成条件要求较高，如氮氧化物一般需要高温高压条件，有的荧光粉($LaSr_2AlO_5$)制作的白光LED的流明效率较低。

发明内容

本发明的目的是为了提供一种发光强度高，激发波长宽、化学稳定性好并易于制备的基于蓝光激发的黄色荧光粉。该黄色荧光粉可用于制作出高亮度的白光 LED。

本发明基于蓝光激发的黄色荧光粉，是具有以下化学式的化合物： $(\text{Ca}_{3-x-y}\text{Lu}_x\text{Ce}_y)(\text{Sc}_{2-z}\text{Mg}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12+\delta}$ ，其中 $0.04 \leq x \leq 0.94$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ ， $0.3 \leq z \leq 1$ ， $\delta = (x+y-z)/2$ 。

该化合物中 Lu 占据 Ca 的格位，通过调节材料中 Ca/Lu、Sc/Mg 的比例，改变基质晶场强度，可使荧光材料的发光中心 Ce^{3+} 在 420~480nm 的蓝光激发下，发射峰值范围在 520~565nm 的黄色荧光。

本发明基于蓝光激发的黄色荧光粉的制备方法如下：

- 1) 按化学剂量比称取铈、镧、钪、镁和硅的氧化物，钙的碳酸盐，一起研磨混合均匀；
- 2) 将上述步骤得到的混合物料置入刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中，在一氧化碳或氢还原气氛条件下，在 1100-1300℃ 加热 3-5 小时；
- 3) 将上述步骤得到的烧结体研磨后即得所述的荧光粉。

采用本发明方法合成的荧光粉可在 420~480nm 的蓝光激发下发出峰值范围在 520~565nm 的黄色荧光。该荧光粉发光强度高，激发波长宽、化学稳定性好。将此黄色荧光粉和蓝色 LED 相结合，可以制备出高亮度的白光 LED。本发明涉及的合成荧光粉的方法简单、无污染、易于操作。

附图说明

图 1 实施例 1 所制荧光粉的 XRD 图；

图 2 实施例 2 所制荧光粉的 XRD 图；

图 3 实施例 5 所制荧光粉的 XRD 图；

图 4 为实施例 2 中荧光粉的激发光谱($\lambda_{\text{em}}=560\text{nm}$)；

图 5 为实施例 1-10 所制荧光粉的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$)；

图 6 为实施例 1-10 所制荧光粉的发射主峰相对强度；

图 7 为实施例 11-18 所制荧光粉的归一化发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$);

图 8 为实施例 11-18 所制荧光粉的发射主峰相对强度;

图 9 为用实施例 12 所制荧光粉制作的白光 LED 的光谱图。

具体实施方式

通过以下附表 1 所列出的实施例可对本发明作进一步理解。

实施例 1 (比较例)

制备 $\text{Ca}_{2.94}\text{Sc}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_{11.73}:\text{Ce}_{0.06}$ (即当所述化学式中 $x=0, y=0.06, z=0.6$ 时) 荧光粉。

按化学剂量比称取 2.0596g CaCO_3 , 0.6762g Sc_2O_3 , 0.1693g MgO , 1.2617g SiO_2 , 0.0722g CeO_2 , 将称取的原料充分研磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚, 放入高温炉中, 在氢还原气氛条件下, 在 1250℃ 加热 4 小时, 研磨, 即得 $\text{Ca}_{2.94}\text{Sc}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_{11.73}:\text{Ce}_{0.06}$ 荧光粉。

实施例 2

制备 $\text{Ca}_{2.9}\text{Lu}_{0.04}\text{Sc}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_{11.75}:\text{Ce}_{0.06}$ (即当所述化学式中 $x=0.04, y=0.06, z=0.6$ 时) 荧光粉。

按化学剂量比称取 2.0316g CaCO_3 , 0.0557g Lu_2O_3 , 0.6762g Sc_2O_3 , 0.1693g MgO , 1.2617g SiO_2 , 0.0722g CeO_2 , 将称取的原料充分研磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚, 放入高温炉中, 在氢还原气氛条件下, 在 1250℃ 加热 4 小时, 研磨, 即得 $\text{Ca}_{2.9}\text{Lu}_{0.04}\text{Sc}_{1.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Si}_3\text{O}_{11.75}:\text{Ce}_{0.06}$ 荧光粉。

实施例 3 至实施例 36: 按表 1 中各实施例化学式组成及其化学剂量比称取相应的原料, 制备过程与以上实施例皆相同, 其合成样品的发射主峰波长和相对强度列于表中。

由图 1—图 3 样品的 XRD 图可以看出, 基质材料中随着 Lu 的量增加, 样品 XRD 的主峰位置逐渐向大角度方向移动, 因此可以看出材料中 Lu 占据 Ca 的格位。由图 5—图 8 可以看出, 经过上述实施例, Lu 的最佳范围在 $x=0.3\sim 0.6$, Mg 的最佳范围在 $z=0.4\sim 0.7$, 激活剂 Ce 的最佳浓度在 $y=0.06\sim 0.08$ 之间。选取实施例 12、13、14、30 制作的白光 LED, 其显色指数(Ra)和流明效率(lm/W)分别为 84.7、85.5、85.2、86.1 和 38.3、34.5、35.2、33.6。

由以上实验可以看出本发明的荧光材料制作方法简单，荧光发射强，化学性能稳定，可以和蓝光 LED 芯片相结合制作出高亮度的白光 LED。

采用本发明黄色荧光粉与环氧树脂按照质量比 1: 5 均匀混合配成浆液，通过涂敷覆盖方式，直接将浆液涂敷在蓝光(460nm)LED 芯片上，最后在 120℃下固化成型，即制得白光 LED。

表 1 实施例 1-36 的化学式及其发射主峰波长

实施例	x	y	z	δ	化学式 (Ca _{3-x-y} Lu _x Ce _y)(Sc _{2-z} Mg _z)Si ₃ O _{12+δ}	发射主峰(nm)	相对强度(%)
1	0	0.06	0.6	-0.27	Ca _{2.94} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.73} :Ce _{0.06}	557	100
2	0.04	0.06	0.6	-0.25	Ca _{2.9} Lu _{0.04} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.75} :Ce _{0.06}	561	112
3	0.14	0.06	0.6	-0.2	Ca _{2.8} Lu _{0.14} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.8} :Ce _{0.06}	552	121
4	0.24	0.06	0.6	-0.15	Ca _{2.7} Lu _{0.24} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.85} :Ce _{0.06}	547	137
5	0.34	0.06	0.6	-0.1	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.9} :Ce _{0.06}	550	141
6	0.44	0.06	0.6	-0.05	Ca _{2.5} Lu _{0.44} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.95} :Ce _{0.06}	559	132
7	0.54	0.06	0.6	0	Ca _{2.4} Lu _{0.54} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O ₁₂ :Ce _{0.06}	555	132
8	0.64	0.06	0.6	0.05	Ca _{2.3} Lu _{0.64} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{12.05} :Ce _{0.06}	536	145
9	0.74	0.06	0.6	0.1	Ca _{2.2} Lu _{0.74} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{12.1} :Ce _{0.06}	535	141
10	0.94	0.06	0.6	0.2	Ca _{2.0} Lu _{0.94} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{12.2} :Ce _{0.06}	536	113
11	0.34	0.06	0.3	0.05	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.7} Mg _{0.3} Si ₃ O _{12.05} :Ce _{0.06}	524	125
12	0.34	0.06	0.4	0	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.6} Mg _{0.4} Si ₃ O ₁₂ :Ce _{0.06}	530	134
13	0.34	0.06	0.5	-0.05	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.5} Mg _{0.5} Si ₃ O _{11.95} :Ce _{0.06}	545	131
14	0.34	0.06	0.6	-0.1	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.4} Mg _{0.6} Si ₃ O _{11.9} :Ce _{0.06}	550	132
15	0.34	0.06	0.7	-0.15	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.3} Mg _{0.7} Si ₃ O _{11.85} :Ce _{0.06}	555	133
16	0.34	0.06	0.8	-0.2	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.2} Mg _{0.8} Si ₃ O _{11.8} :Ce _{0.06}	558	115
17	0.34	0.06	0.9	-0.25	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.1} Mg _{0.9} Si ₃ O _{11.75} :Ce _{0.06}	560	124
18	0.34	0.06	1	-0.3	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.0} Mg _{1.0} Si ₃ O _{11.7} :Ce _{0.06}	558	121
19	0.34	0.01	0.5	-0.075	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.5} Mg _{0.5} Si ₃ O _{11.925} :Ce _{0.01}	520	111
20	0.34	0.02	0.5	-0.07	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.5} Mg _{0.5} Si ₃ O _{11.93} :Ce _{0.02}	524	120
21	0.34	0.03	0.5	-0.065	Ca _{2.6} Lu _{0.34} Sc _{1.5} Mg _{0.5} Si ₃ O _{11.935} :Ce _{0.03}	525	125

22	0.34	0.04	0.5	-0.06	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.94}:\text{Ce}_{0.04}$	532	117
23	0.34	0.05	0.5	-0.055	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.945}:\text{Ce}_{0.05}$	540	124
24	0.34	0.06	0.5	-0.05	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.95}:\text{Ce}_{0.06}$	530	150
25	0.34	0.07	0.5	-0.045	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.955}:\text{Ce}_{0.07}$	552	132
26	0.34	0.08	0.5	-0.04	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.96}:\text{Ce}_{0.08}$	530	145
27	0.34	0.09	0.5	-0.035	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.965}:\text{Ce}_{0.09}$	547	137
28	0.34	0.1	0.5	-0.03	$\text{Ca}_{2.6}\text{Lu}_{0.34}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.97}:\text{Ce}_{0.10}$	530	132
29	0.44	0.06	0.5	0	$\text{Ca}_{2.5}\text{Lu}_{0.44}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.06}$	524	124
30	0.64	0.06	0.7	0	$\text{Ca}_{2.3}\text{Lu}_{0.64}\text{Sc}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.06}$	535	141
31	0.54	0.06	0.4	0.1	$\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Sc}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Si}_3\text{O}_{12.1}:\text{Ce}_{0.06}$	528	131
32	0.54	0.06	0.5	0.05	$\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{12.05}:\text{Ce}_{0.06}$	528	130
33	0.54	0.06	0.7	-0.05	$\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Sc}_{1.3}\text{Mg}_{0.7}\text{Si}_3\text{O}_{11.95}:\text{Ce}_{0.06}$	530	154
34	0.54	0.06	0.8	-0.1	$\text{Ca}_{2.4}\text{Lu}_{0.54}\text{Sc}_{1.2}\text{Mg}_{0.8}\text{Si}_3\text{O}_{11.9}:\text{Ce}_{0.06}$	560	140
35	0.24	0.06	0.5	-0.1	$\text{Ca}_{2.7}\text{Lu}_{0.24}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{11.9}:\text{Ce}_{0.06}$	542	141
36	0.64	0.06	0.5	0.1	$\text{Ca}_{2.3}\text{Lu}_{0.64}\text{Sc}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{12.1}:\text{Ce}_{0.06}$	534	138

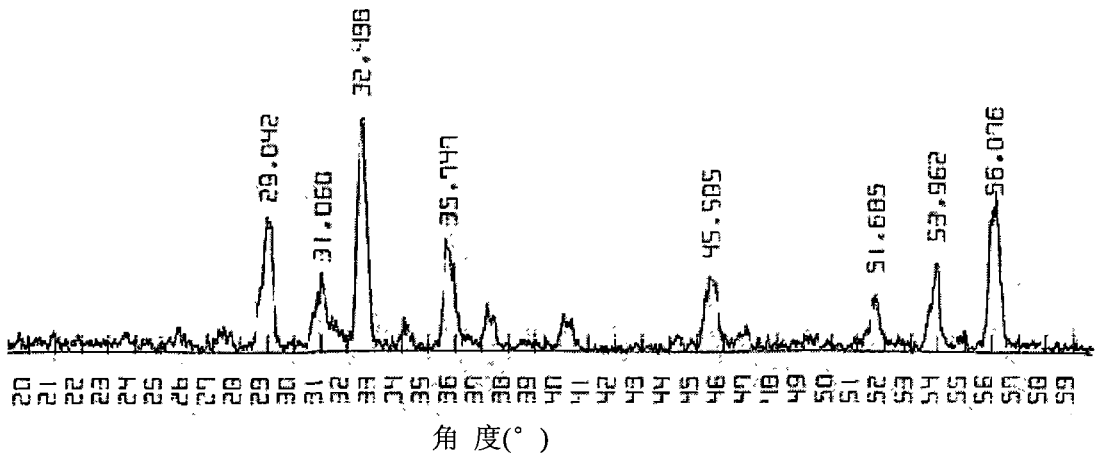


图 1

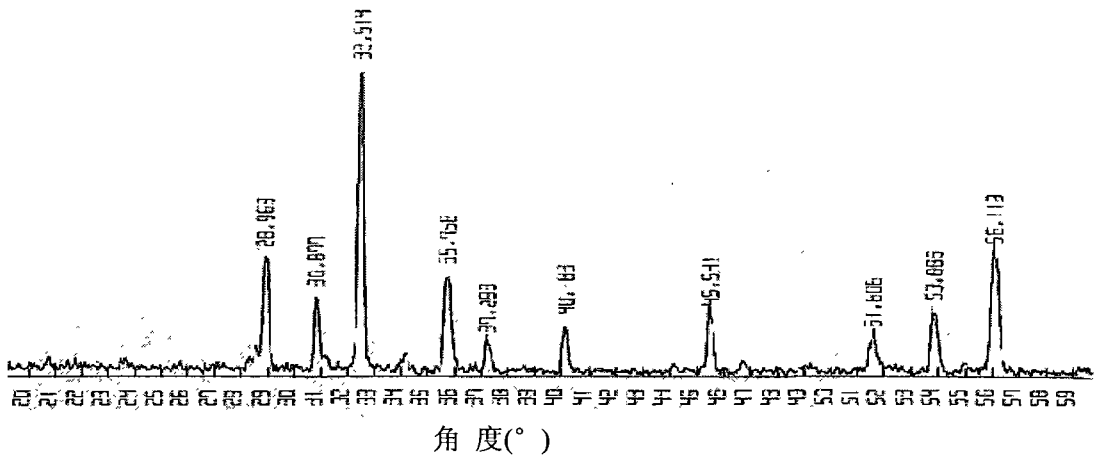


图 2

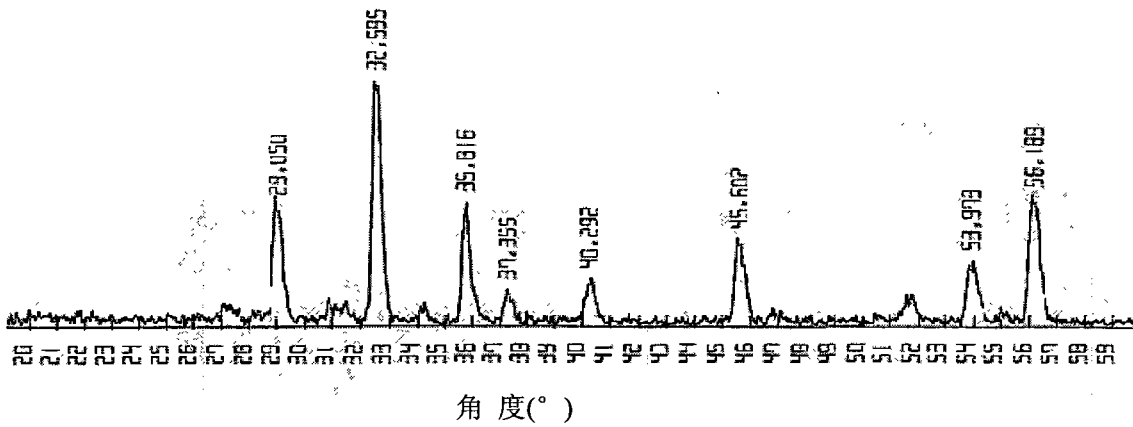


图 3

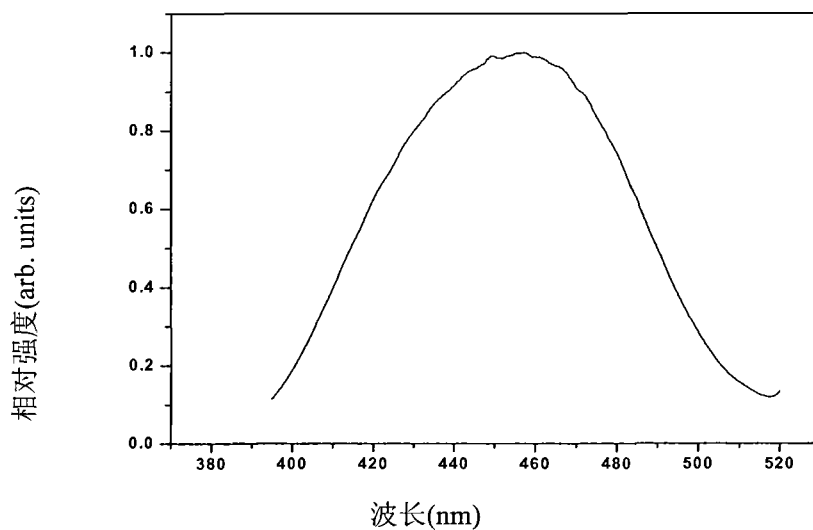


图 4

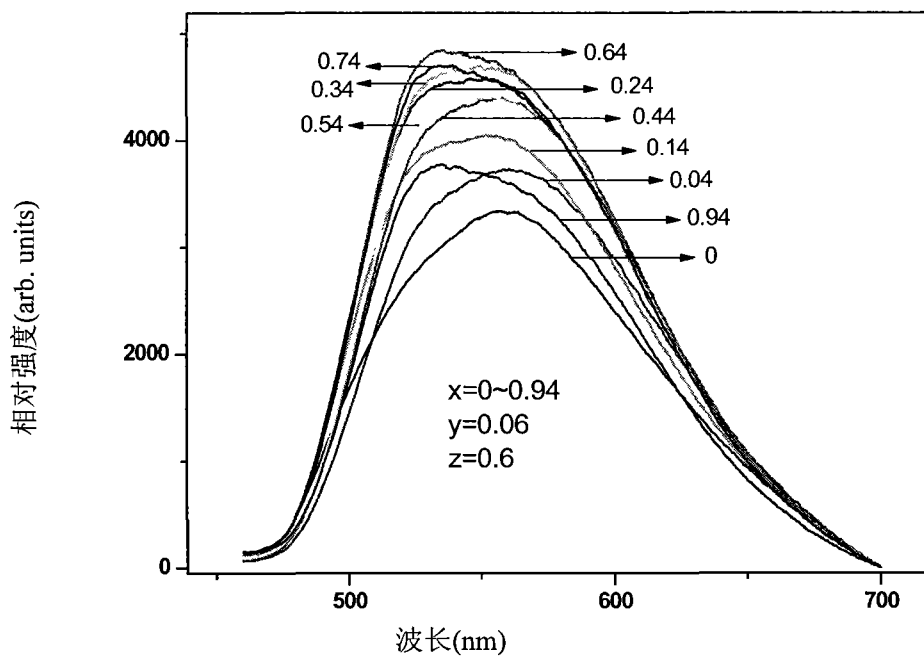


图 5

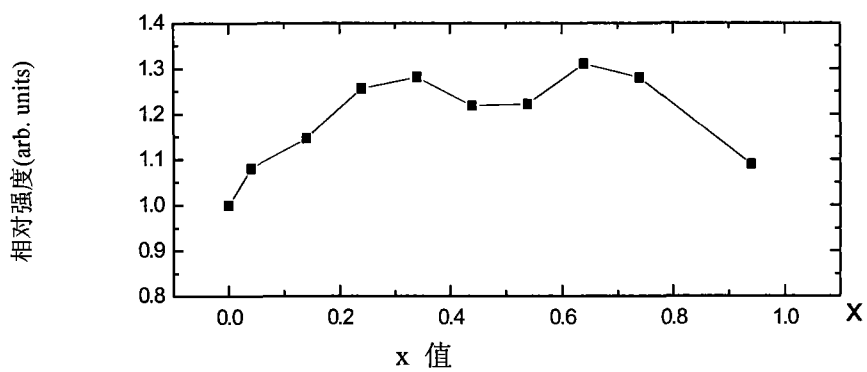


图 6

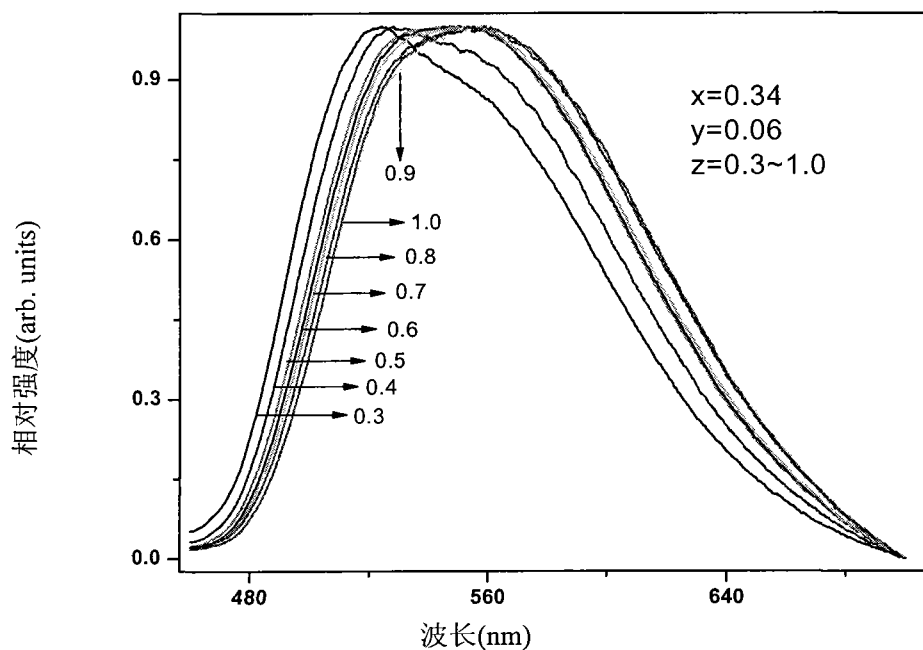


图 7

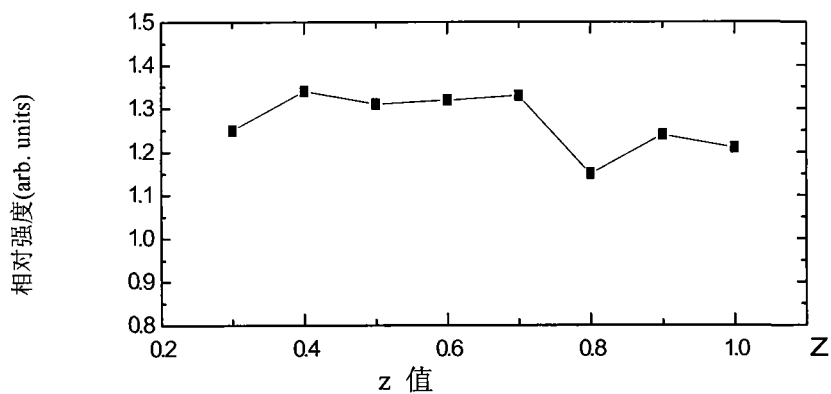


图 8

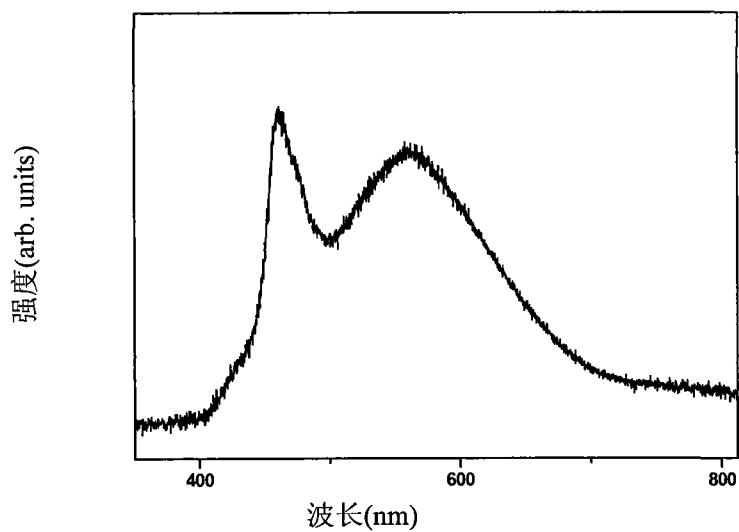


图 9