

[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 200910067076.5

[51] Int. Cl.

C09K 11/86 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年10月28日

[11] 公开号 CN 101565620A

[22] 申请日 2009.6.5

[21] 申请号 200910067076.5

[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 霞 张家骅

[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 1 页

[54] 发明名称

基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及适用于制备白光 LED 的荧光粉，特别是一种基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉及其制备方法，其化学式为： $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_m^{2+}$ ，其中， $0.10 \leq m \leq 0.15$ ； $0 \leq n \leq 0.20$ ，在 360 - 410nm 近紫外光激发下发射出单一相白光。是以 SiO_2 ， Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， ZnO ， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料，混合研磨后在 1000℃ - 1200℃ 温度下培烧 3 - 5 小时，自然冷却后研磨，即得本发明单一相白光荧光粉。可与近紫外光管芯组合制备白光 LED，以克服目前红、绿、蓝三基色混合荧光粉因存在的再吸收和配比调控问题而影响流明效率和色彩还原性能的缺陷。

1. 一种基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征在于所述荧光粉的化学式为： $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_m$ ，其中， $0.10 \leq m \leq 0.15$ ； $0 \leq n \leq 0.20$ 。
2. 根据权利要求1所述的基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征在于所述化学式中的摩尔数 m 、 n 为： $m=0.12$ ， $n=0.10$ 。
3. 根据权利要求1所述的基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征在于所述化学式中的摩尔数 m 、 n 为： $m=0.15$ ， $n=0.10$ 。
4. 权利要求1所述白光荧光粉的制备方法，其特征在于包括以下步骤：
 - a. 以 SiO_2 ， Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， ZnO ， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料，按权利要求1所述化学式中各物质的化学计量比称取上述各原料，进行研磨混合；
 - b. 将上述混合料置入刚玉坩锅中，在 CO 或 H_2 还原气氛下培烧，培烧温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ — $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ，培烧时间为 3 — 5 小时，自然冷却后研磨即得所述单一相白光荧光粉。
5. 根据权利要求4所述的白光荧光粉的制备方法，其特征在于步骤 a 所述混合原料中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比量为按化学计量比计算量的 110%—120%，以补偿其在培烧中的烧损。

基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及适用于制备白光 LED 的荧光粉，特别是涉及一种在近紫外光激发下而发射单一相白光的荧光粉及其制备方法。

背景技术

高亮度 GaN 蓝色发光二极管的成功研发以及由此实现的白光 LED 被誉为继爱迪生发明白炽灯以来最大的光源革命。与传统的白炽灯、荧光灯相比，白光 LED 照明由于具有高效节能、寿命长、无(Hg、Pb)污染、工作电压低、不易损坏等优点而备受关注。近年来 LED 产业每年以 20% 以上的速率递增。

蓝（紫）光 LED 荧光粉组合是实现白光 LED 的重要途径。目前，市场上实用的白光 LED 是蓝光管芯激发稀土掺杂的 YAG: Ce 黄光荧光粉，由于 LED 的蓝光直接参与白光的合成，所以器件的发光颜色随荧光粉的涂层厚度及驱动电压而变化，色彩重现力较差，显色指数偏低。为解决上述问题，采用近紫外光（370-410nm）管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 成为研发的热点。由于人眼对近紫外光不敏感，这种方法实现白光 LED 的颜色只由三基色荧光粉决定，因此色彩稳定，重现力强，显色指数高，是白光 LED 发展的方向。

已见报道的单一相白光荧光粉有：2004 年，韩国人研制的其组成分别是 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 的两种单一相白光荧光粉（Jong Su Kim, Pyung Eun Jeon, Yun Hyung Park, Jun chul Choi, and Hong Lee Parka, Gwang Chul Kim, Tae Whan Kim, Appl. Phys. Lett. 应用物理快报, 85 卷（17）期, 3696 页, 2004 年）。2006 年，中国科学院长春光学精密机械与物理研究所研制的组成为 $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ 的单一相白光荧光粉（发明专

利，发明人张家骅、孙晓园、王笑军、张霞，专利号 200510016743.9，公开号 CN1850940A)。

发明内容

本发明的目的是提出一种基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉，该荧光粉在近紫外光激发下发出单一相白光，可与近紫外光管芯组合制备白光 LED，以克服目前红、绿、蓝三基色混合荧光粉因存在的再吸收和配比调控问题而影响流明效率和色彩还原性能的缺陷。

本发明基于近紫外光激发的单一相白光荧光粉，是具有以下化学式的化合物： $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_m$ ，其中， $0.10 \leq m \leq 0.15$ ； $0 \leq n \leq 0.20$ 。

所述 x、y 优选值为： $m=0.12$ ， $n=0.10$ ； $m=0.15$ ， $n=0.10$ 。

由于稀土离子 Eu^{2+} 的 d 电子能级结构受基质和晶格格位环境影响很大，通过调整基质组分比、激活剂浓度就可以调控不同的格位，调控不同的发光光谱分布。本发明荧光粉在 360-410nm 近紫外光激发下发射出单一相白光。

本发明荧光粉的制备方法包括以下步骤：

a. 以 SiO_2 ， Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， ZnO ， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料，按上述化学式中各物质的化学计量比称取上述各原料，进行研磨混合；

b. 将上述混合料置入刚玉坩锅中，在 CO 或 H_2 还原气氛下培烧，培烧温度为 1000 °C — 1200 °C 内，培烧时间为 3 — 5 小时，自然冷却后研磨即得所述单一相白光荧光粉。

由于 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熔点较低（873°C），在培烧时易烧损，因此步骤 a 所述混合原料中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比量为按化学计量比计算量的 110%—120%，以补偿其在培烧中的烧损。

本发明单一相白光荧光粉，在 360-410nm 近紫外光激发下发射出单一相白光，与近紫外光管芯组合制备白光 LED，克服了三基色荧光粉因多相混合产生的颜色不均衡、发光强度减弱问题，也避免了红、绿、蓝三基色再吸收

问题。

附图说明

图 1 是本发明的单一相白光荧光粉 $\text{Sr}_{4.75}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.15}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 和激发光谱图;

图 2 是本发明的单一相白光荧光粉 $\text{Sr}_{4.78}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.12}$ 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 和激发光谱图。

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。

用光谱纯 SiO_2 , 优级纯 Eu_2O_3 , 分析纯 SrCO_3 , ZnO , $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作原料, 制备本发明荧光粉。

实施例 1

制备 $\text{Sr}_{4.90}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_{2.0}:\text{Eu}^{2+}_{0.10}$ (即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_m$ 中 $m=0.10$, $n=0.00$ 时) 荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.8782 克, $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5972 克 (由于 $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔点较低 (873°C), 按计算量过量 20%), SiO_2 0.6008 克, Eu_2O_3 0.0880 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$ 温度下培烧 3—5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.90}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_{2.0}:\text{Eu}_{0.10}$ 的单一相白光荧光粉。其色坐标为 $x=0.3262$, $y=0.4386$; 色温为 $T_c=5710\text{K}$; 显色指数为 $R_a=56.0$ 。

实施例 2

制备 $\text{Sr}_{4.70}\text{Zn}_{0.20}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.10}^{2+}$ (即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_m$ 中 $m=0.10$, $n=0.20$ 时) 荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.7306 克, $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4641 克 (按计算量过量 10%), ZnO 0.0814, SiO_2 0.6008 克, Eu_2O_3 0.0880 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 1100

—1200℃温度下培烧 3—5 小时；自然冷却后研磨，即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.70}\text{Zn}_{0.20}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.10}^{2+}$ 的单一相白光荧光粉。其色坐标为 $x=0.3293$, $y=0.4061$ ；色温为 $T_c=5829\text{K}$ ；显色指数为 $R_a=64.0$ 。

实施例 3

制备 $\text{Sr}_{4.88}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.12}^{2+}$ （即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_m^{2+}$ 中 $m=0.12$, $n=0.00$ 时）荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.8634 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5972 克（按计算量过量 20%）, SiO_2 0.6008 克, Eu_2O_3 0.1056 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨；放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 1100—1200℃温度下培烧 3—5 小时；自然冷却后研磨, 即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.88}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.12}^{2+}$ 的单一相白光荧光粉。其色坐标为 $x=0.3370$, $y=0.4074$ ；色温为 $T_c=6067\text{K}$ ；显色指数为 $R_a=61.7$ 。

实施例 4

制备 $\text{Sr}_{4.78}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.12}^{2+}$ （即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_m^{2+}$ 中 $m=0.12$, $n=0.10$ 时）荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.7896, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4641 克（按计算量过量 10%）, SiO_2 0.6008 克, ZnO 0.0407, Eu_2O_3 0.1056 克, 放入玛瑙研钵中充分混合研磨；放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 1000—1200℃温度下培烧 3—5 小时；自然冷后研磨, 即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.78}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.12}^{2+}$ 的单一相白光荧光粉。

如图 2 所示, 为该 $\text{Sr}_{4.78}\text{Zn}_{0.12}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.10}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 和激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=445\text{nm}$; $\lambda_{\text{em}}=548\text{nm}$)。其色坐标为 $x=0.3268$, $y=0.3866$ ；色温为 $T_c=5837\text{K}$ ；显色指数为 $R_a=66.6$

实施例 5

制备 $\text{Sr}_{4.85}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.15}^{2+}$ （即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}_m^{2+}$ 中

m=0.15, n=0.00 时) 荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.8413 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.5972 克 (按计算量过量 20%), SiO_2 0.6008 克, Eu_2O_3 0.1320 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 1000-1200°C 温度下培烧 3—5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.85}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_{2.0}:\text{Eu}^{2+}_{0.15}$ 的单一相白光荧光粉。其色坐标为 $x=0.3101$, $y=0.4041$; 色温为 $T_c=6315\text{K}$; 显色指数为 $R_a=60.0$ 。

实施例 6

制备 $\text{Sr}_{4.75}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.15}$ (即当 $\text{Sr}_{5-m-n}\text{Zn}_n(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_m$ 中 $m=0.15$, $n=0.10$ 时) 荧光粉。

按化学计量比称取 SrCO_3 2.7675 克, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.4641 克 (按计算量过量 10%), SiO_2 0.6008 克, ZnO 0.0407, Eu_2O_3 0.1320 克, 放入玛瑙研钵中混合研磨; 放入刚玉坩埚中, 加盖.置于高温炉内, 在 CO 或 H_2 还原气氛下, 在 1000—1200°C 温度下培烧 3—5 小时; 自然冷却后研磨, 即得到化学式为 $\text{Sr}_{4.75}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.15}$ 的单一相白光荧光粉。

如图 1 所示, 为该 $\text{Sr}_{4.75}\text{Zn}_{0.10}(\text{SiO}_4)_2\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.15}$ 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 和激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=445\text{nm}; \lambda_{\text{em}}=546\text{nm}$), 其色坐标为 $x=0.3146$, $y=0.3747$; 色温为 $T_c=6265\text{K}$; 显色指数为 $R_a=69.6$ 。

以上各实施例所制备的荧光粉的激发光谱表明, 在 360-410nm 紫外区均为有效激发; 发射光谱表明, 蓝色发光带和黄绿色发光带可以合成白光。

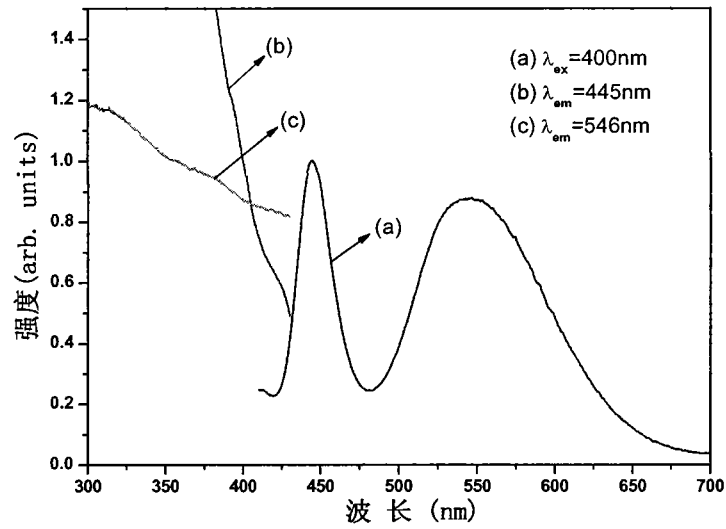


图 1

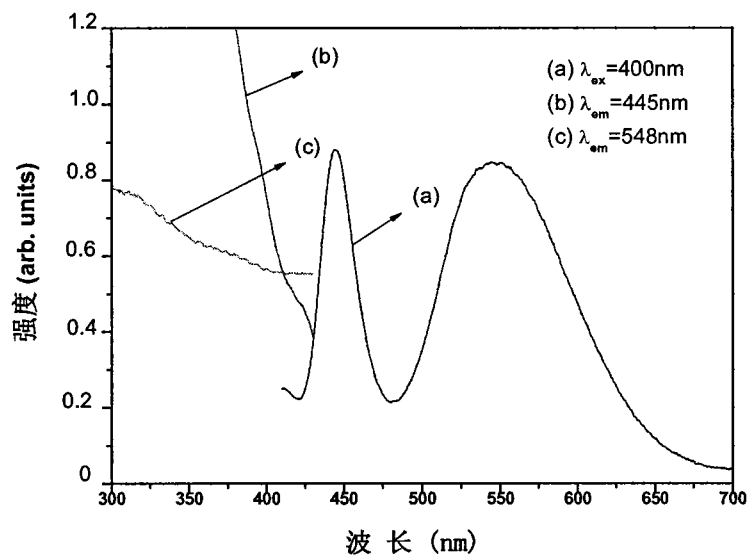


图 2