

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102277165 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 14

(21) 申请号 201110157884. 8

(22) 申请日 2011. 06. 13

(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 郝振东

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006. 01)

C09K 11/79 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

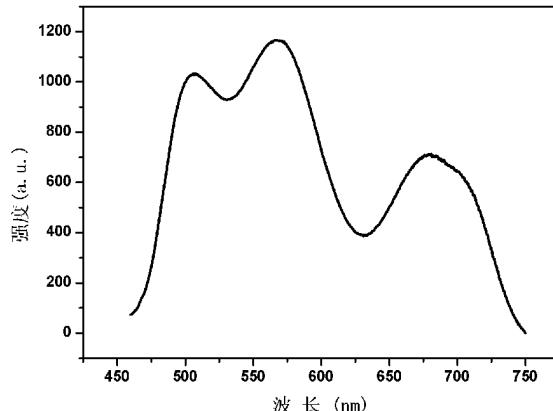
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉及其制备方法和应用

(57) 摘要

一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉及其制备方法和应用，涉及发光技术领域中的荧光材料。解决现有技术中荧光粉混合的方法制作白光 LED，而使不同荧光粉之间再吸收，发光效率低的问题。材料化学式为： $(M_{3-x}Mn_x)(R_{2-y}Ce_y)(Si, Ge)_3O_{12}$ ，其中 M 代表 Mg、Ca、Sr、Ba 或 Zn 中的至少一种；R 代表 Sc、Y、La、Gd 或 Lu 中的至少一种；x、y 为摩尔分数，所述 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 1$ ，y 的取值范围为 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ 。将上述材料研磨混合均匀后置入坩埚，在还原气氛条件下放入高温炉中，获得荧光粉。本发明提供荧光粉可作为单一荧光粉制作白光 LED，该荧光粉发光强度高、化学稳定性好。



1. 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉,其特征是,具有以下化学式:(M_{3-x}Mn_x)(R_{2-y}Ce_y)(Si, Ge)₃O₁₂,其中M代表Mg、Ca、Sr、Ba或Zn中的至少一种;R代表Sc、Y、La、Gd或Lu中的至少一种;x、y为摩尔分数,所述x的取值范围为0.01≤x≤1,y的取值范围为0.0001≤y≤0.5。

2. 如权利要求1所述的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉,其特征是,所述x的取值范围为0.05≤x≤0.5,y的取值范围为0.01≤y≤0.2。

3. 基于权利要求1所述的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉的制备方法,其特征是,该方法由以下步骤实现:

(1) 以化学式为(M_{3-x}Mn_x)(R_{2-y}Ce_y)(Si, Ge)₃O₁₂中元素的氧化物、氟化物、氯化物或相应的盐类为原料,按摩尔比称取,充分研磨混合均匀,获得混合物样品;所述M代表Mg、Ca、Sr、Ba或Zn中的至少一种;R代表Sc、Y、La、Gd或Lu中的至少一种;x、y为摩尔分数,所述x的取值范围为0.01≤x≤1,y的取值范围为0.0001≤y≤0.5;

(2) 将步骤(1)获得的混合物样品置入坩埚中,在还原气氛条件下,放入高温炉中焙烧,获得烧结体;所述混合物样品的焙烧温度为1200~1400℃,焙烧时间为4小时;

(3) 将步骤(2)获得的烧结体研磨后即得到所述的荧光粉。

4. 根据权利要求3所述的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉的制备方法,其特征是,步骤(2)所述的还原气氛为一氧化碳或氢气。

5. 根据权利要求3所述的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉的制备方法,其特征是,步骤(2)所述的高温炉为马弗炉或管式炉。

6. 权利要求1所述的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉在制备白光LED中的应用,其特征是,将所述的荧光粉与环氧树脂按照质量比为0.4:1的比例混合均匀,涂覆在蓝光InGaN芯片上,封装固化而制得白光LED。

一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光技术领域中的一种荧光材料,尤其涉及一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 白光LED(Light Emitting Diode)具有无毒、高效节能、寿命长、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点,可被广泛地应用在照明和显示领域。其取代传统的白炽灯和荧光灯而作为新一代照明光源具有深远的意义。

[0003] 实现白光LED普遍而简单的方法是在蓝光LED芯片上涂覆可被蓝光激发而发射黄光的荧光粉。目前,广泛应用在商业化白光LED上的黄色荧光粉主要是YAG钇铝石榴石,其化学式为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, (参见美国专利 5,998,925 和欧洲专利 862,794)。然而,由于其发射光谱中缺少红光成分,从而导致合成的白光LED的显色指数偏低,色温偏高。为了获得高显色性,低色温的暖白光LED,人们提出通过绿色和红色荧光粉混合的方法制作白光LED。这种荧光粉混合的方法存在着不同荧光粉之间再吸收,从而导致整体发光效率较低。同时制作的白光LED的发射光谱随着驱动电流的变化而变化。因此,全色发射的单一白光荧光粉成为一种新的研究趋势。

[0004] 2007年,日本研究人员Shimomura等人报道了一种 Ce^{3+} 激活的具有石榴石结构的绿色钪硅酸盐荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (CSS: Ce^{3+}),该荧光粉可在450nm的蓝光激发下发射出峰值在505nm的绿光,由于该绿色荧光粉展现出比YAG: Ce^{3+} 更高的发光效率和更好的热稳定性而引起人们的广泛关注。然而该绿色荧光粉必须混以红色荧光粉才能合成白光。这就存在着上述荧光粉混合带来的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中荧光粉混合的方法制作白光LED,而使不同荧光粉之间再吸收,发光效率低的问题,提供的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉及其制备方法和应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0007] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉,其特征是,具有以下化学式:($\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x$) $(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$,其中M代表Mg、Ca、Sr、Ba或Zn中的至少一种;R代表Sc、Y、La、Gd或Lu中的至少一种;x、y为摩尔分数,所述x的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 1$,y的取值范围为 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ 。

[0008] 所述x的取值范围为 $0.05 \leq x \leq 0.5$,y的取值范围为 $0.01 \leq y \leq 0.2$ 。

[0009] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉的制备方法,该方法由以下步骤实现:

[0010] (1) 以化学式为($\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x$) $(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$ 中元素的氧化物、氟化物、氯化物或相应的盐类为原料,按摩尔比称取,充分研磨混合均匀,获得混合物样品;所述M代表Mg、Ca、Sr、Ba或Zn中的至少一种;R代表Sc、Y、La、Gd或Lu中的至少一种;x、y为摩尔分数,

所述 x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 1$, y 的取值范围为 $0.0001 \leq y \leq 0.5$;

[0011] (2) 将步骤 (1) 获得的混合物样品置入坩埚中, 在还原气氛条件下, 放入高温炉中焙烧, 获得烧结体; 所述混合物样品的焙烧温度为 $1200\text{--}1400^{\circ}\text{C}$, 焙烧时间为 4 小时;

[0012] (3) 将步骤 (2) 获得的烧结体研磨后即得到所述的荧光粉。

[0013] 所述的还原气氛为一氧化碳或氢气。

[0014] 所述的高温炉为马弗炉或管式炉。

[0015] 上述一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉在制备白光 LED 中的应用, 是将所述的荧光粉与环氧树脂按照质量比为 0.4 : 1 的比例混合均匀, 涂覆在蓝光 InGaN 芯片上, 封装固化而制得白光 LED。

[0016] 本发明的有益效果: 本发明提供的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉可以作为单一荧光粉用于制作白光 LED, 且该荧光粉发光强度高、激发波长宽、发射波长范围广、化学稳定性好, 可被紫外光或蓝光有效激发, 其发射光谱可以通过改变基质材料中 M 和 R 的组分或掺杂离子 Mn 和 Ce 的比例进行调节;

[0017] 本发明合成荧光粉的方法简单、无污染、易于操作。

附图说明

[0018] 图 1 为本发明实施例 2 中荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 575\text{nm}$) 示意图;

[0019] 图 2 为本发明实施例 2 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图;

[0020] 图 3 为本发明实施例 7 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图;

[0021] 图 4 为本发明实施例 9 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图;

[0022] 图 5 为本发明实施例 7 中荧光粉和蓝光芯片结合制作的白光 LED 光谱图;

[0023] 图 6 为本发明实施例 9 中荧光粉和蓝光芯片结合制作的白光 LED 光谱图。

具体实施方式

[0024] 结合附图和具体实施例对本发明做进一步详细地描述:

[0025] 实施例 1

[0026] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(M_{3-x}Mn_x)(R_{2-y}Ce_y)(Si, Ge)_3O_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Sr, R = Sc, x = 0.1, y = 0.0001, 制备分子式为 $(Ca_{2.5}Sr_{0.4}Mn_{0.1})(Sc_{1.999}Ce_{0.0001})(Si_{2.7}Ge_{0.3})O_{12}$ 的荧光粉。

[0027] 按摩尔比称取 2.5mol $CaCO_3$, 0.4mol $SrCO_3$, 0.1mol $MnCO_3$, 0.99995mol Sc_2O_3 , 0.0001mol CeO_2 , 2.7mol SiO_2 , 0.3mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1400°C 焙烧 4 个小时, 即得 $(Ca_{2.5}Sr_{0.4}Mn_{0.1})(Sc_{1.999}Ce_{0.0001})(Si_{2.7}Ge_{0.3})O_{12}$ 荧光粉。

[0028] 实施例 2

[0029] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(M_{3-x}Mn_x)(R_{2-y}Ce_y)(Si, Ge)_3O_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Sr, R = Sc, x = 0.1, y = 0.1, 制备分子式为 $(Ca_{2.5}Sr_{0.4}Mn_{0.1})(Sc_{1.9}Ce_{0.1})(Si_{2.7}Ge_{0.3})O_{12}$ 的荧光粉。

[0030] 按摩尔比称取 2.5mol $CaCO_3$, 0.4mol $SrCO_3$, 0.1mol $MnCO_3$, 0.95mol Sc_2O_3 , 0.1mol CeO_2 , 2.7mol SiO_2 , 0.3mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于石墨坩埚, 在氢气还原气氛条

件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1400 °C 焙烧 4 个小时, 即得 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1})(\text{Sc}_{1.9}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 荧光粉。图 1 为本发明实施例中荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}} = 575\text{nm}$) 示意图; 图 2 为本发明实施例中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0031] 实施例 3

[0032] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x)(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Sr, R = Sc, x = 0.1, y = 0.5, 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1})(\text{Sc}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0033] 按摩尔比称取 2.5mol CaCO_3 , 0.4mol SrCO_3 , 0.1mol MnCO_3 , 0.75mol Sc_2O_3 , 0.5mol CeO_2 , 2.7mol SiO_2 , 0.3mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于白金坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1400 °C 焙烧 4 个小时, 即得 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1})(\text{Sc}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0034] 实施例 4

[0035] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x)(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca, R = Sc 和 Y, x = 0.01, y = 0.1, 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0036] 按摩尔比称取 2.99mol CaCO_3 , 0.01mol MnCO_3 , 0.75mol Sc_2O_3 , 0.2mol Y_2O_3 , 0.1mol CeO_2 , 2.7mol SiO_2 , 0.3mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1400 °C 焙烧 4 个小时, 即得 $(\text{Ca}_{2.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0037] 实施例 5

[0038] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x)(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca, R = Sc 和 Y, x = 1, y = 0.1, 制备分子式为 $(\text{Ca}_2\text{Mn})(\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0039] 按摩尔比称取 2mol CaCO_3 , 1mol MnCO_3 , 0.75mol Sc_2O_3 , 0.2mol Y_2O_3 , 0.1mol CeO_2 , 2.7mol SiO_2 , 0.3mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1200 °C 焙烧 4 个小时, 即得 $(\text{Ca}_2\text{Mn})(\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.7}\text{Ge}_{0.3})\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0040] 实施例 6

[0041] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x)(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca、Mg 和 Ba, R = Sc, x = 0.2, y = 0.1, 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.9}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0042] 按摩尔比称取 2.4mol CaCO_3 , 0.2mol MgO , 0.2mol BaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.95mol Sc_2O_3 , 0.1mol CeO_2 , 2.5mol SiO_2 , 0.5mol GeO_2 , 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1350 °C 焙烧 4 个小时, 即得 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Mg}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.9}\text{Ce}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0043] 实施例 7

[0044] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: $(\text{M}_{3-x}\text{Mn}_x)(\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y)(\text{Si}, \text{Ge})_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Zn, R = Sc 和 La, x = 0.2, y = 0.1, 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.5}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})(\text{Si}_{2.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0045] 按摩尔比称取 2.5molCaCO₃, 0.3molZnO, 0.2molMnCO₃, 0.75molSc₂O₃, 0.2molLa₂O₃, 0.1molCeO₂, 2.5molSiO₂, 0.5molGeO₂, 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1350 °C 焙烧 4 个小时, 即得 (Ca_{2.5}Zn_{0.3}Mn_{0.2}) (Sc_{1.5}La_{0.4}Ce_{0.1}) Si₃O₁₂ 荧光粉。图 3 为本发明实施例 7 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{ex} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0046] 实施例 8

[0047] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: (M_{3-x}Mn_x) (R_{2-y}Ce_y) (Si, Ge)₃O₁₂, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Zn, R = Sc 和 Gd, x = 0.2, y = 0.1, 制备分子式为 (Ca_{2.5}Zn_{0.3}Mn_{0.2}) (Sc_{1.5}Gd_{0.4}Ce_{0.1}) (Si_{2.5}Ge_{0.5}) O₁₂ 的荧光粉。

[0048] 按摩尔比称取 2.5molCaCO₃, 0.3molZnO, 0.2molMnCO₃, 0.75molSc₂O₃, 0.2molGd₂O₃, 0.1molCeO₂, 2.5molSiO₂, 0.5molGeO₂, 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1350 °C 焙烧 4 个小时, 即得 (Ca_{2.5}Zn_{0.3}Mn_{0.2}) (Sc_{1.5}Gd_{0.4}Ce_{0.1}) Si₃O₁₂ 荧光粉。

[0049] 实施例 9

[0050] 一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉, 材料化学式为: (M_{3-x}Mn_x) (R_{2-y}Ce_y) (Si, Ge)₃O₁₂, 其中当所述化学式中 M = Ca 和 Zn, R = Sc, Y 和 Lu, x = 0.2, y = 0.1, 制备分子式为 (Ca_{2.5}Zn_{0.3}Mn_{0.2}) (Sc_{1.5}Y_{0.2}Lu_{0.2}Ce_{0.1}) (Si_{2.5}Ge_{0.5}) O₁₂ 的荧光粉。

[0051] 按摩尔比称取 2.5molCaCO₃, 0.3molZnO, 0.2molMnCO₃, 0.75molSc₂O₃, 0.1molY₂O₃, 0.1molLu₂O₃, 0.1molCeO₂, 2.5molSiO₂, 0.5molGeO₂, 混合研磨均匀后, 置于高纯刚玉坩埚, 在氢气还原气氛条件下, 放入高温管式炉中焙烧, 在 1350 °C 焙烧 4 个小时, 即得 (Ca_{2.5}Zn_{0.3}Mn_{0.2}) (Sc_{1.5}Y_{0.2}Lu_{0.2}Ce_{0.1}) Si₃O₁₂ 荧光粉。图 4 为本发明实施例 9 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{ex} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0052] 由以上实施例可以看出, 本发明提出的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉可以被紫外光或蓝光有效激发, 荧光粉的发射光谱可以通过改变基质材料中 M 和 R 的组分或掺杂离子 Mn 和 Ce 的比例进行调节。图 5 为本发明实施例 7 中荧光粉和蓝光芯片结合制作的白光 LED 光谱图, 其显色指数 Ra = 75, 色温 CCT = 5400K, 色坐标 (x, y) = (0.33, 0.41); 图 6 为本发明实施例 9 中荧光粉和蓝光芯片结合制作的白光 LED 光谱图, 其显色指数 Ra = 83, 色温 CCT = 4200K, 色坐标 (x, y) = (0.35, 0.42)。

[0053] 本发明提供的一种基于紫外光或蓝光激发的荧光粉的合成方法为传统的高温固相反应法。此方法简单易行。然而, 该荧光粉的合成方法并不局限于此。水热法、溶胶-凝胶、燃烧法、微波法等化学方法也可以合成该荧光粉。

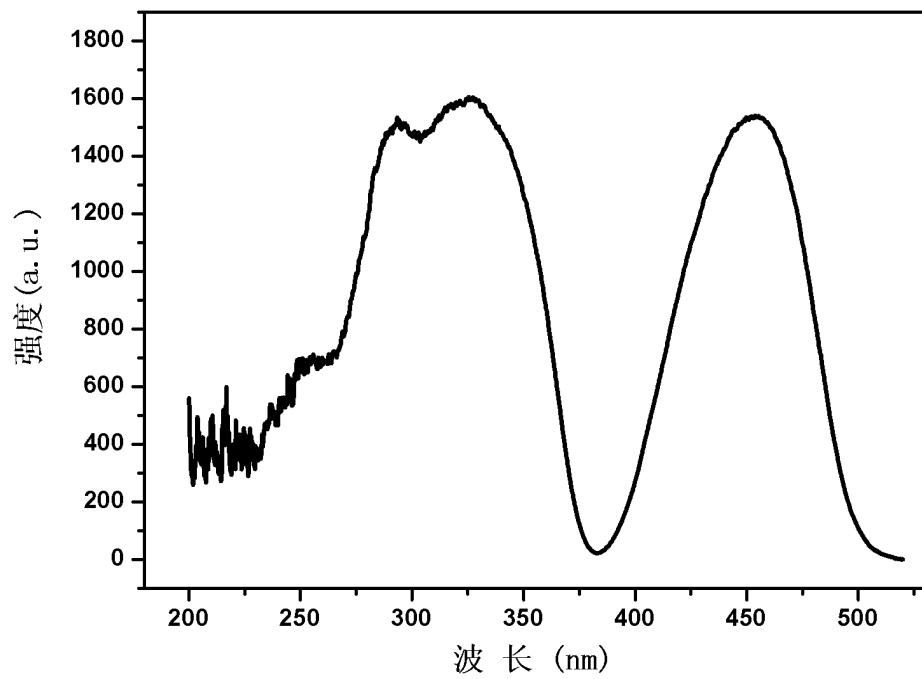


图 1

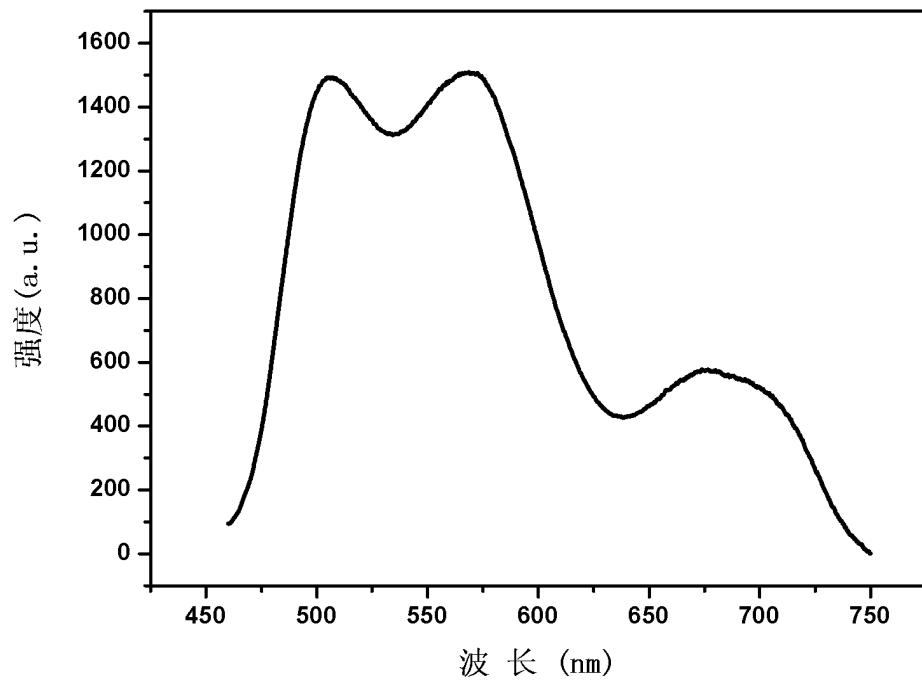


图 2

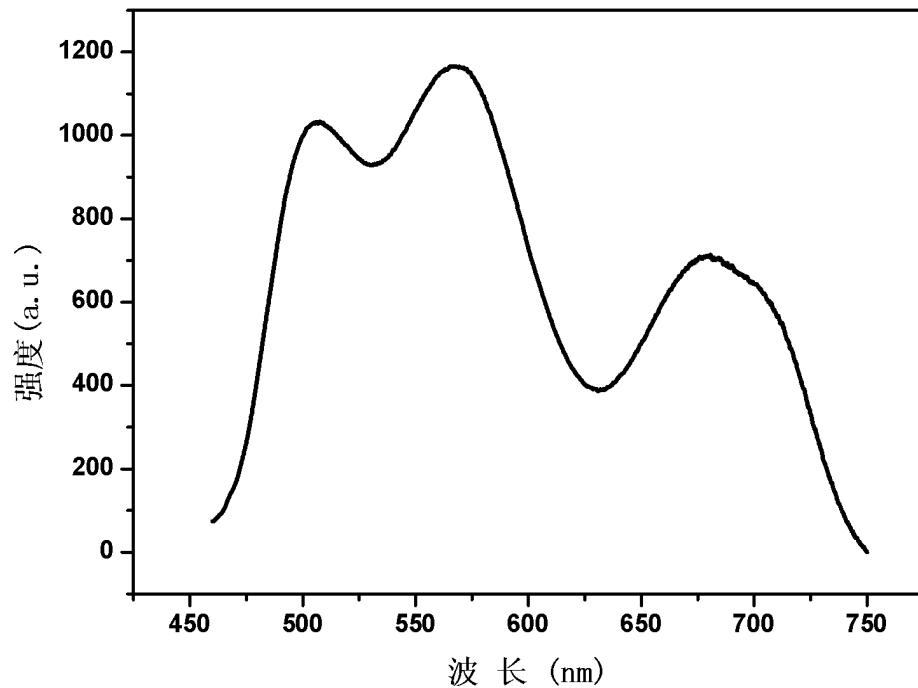


图 3

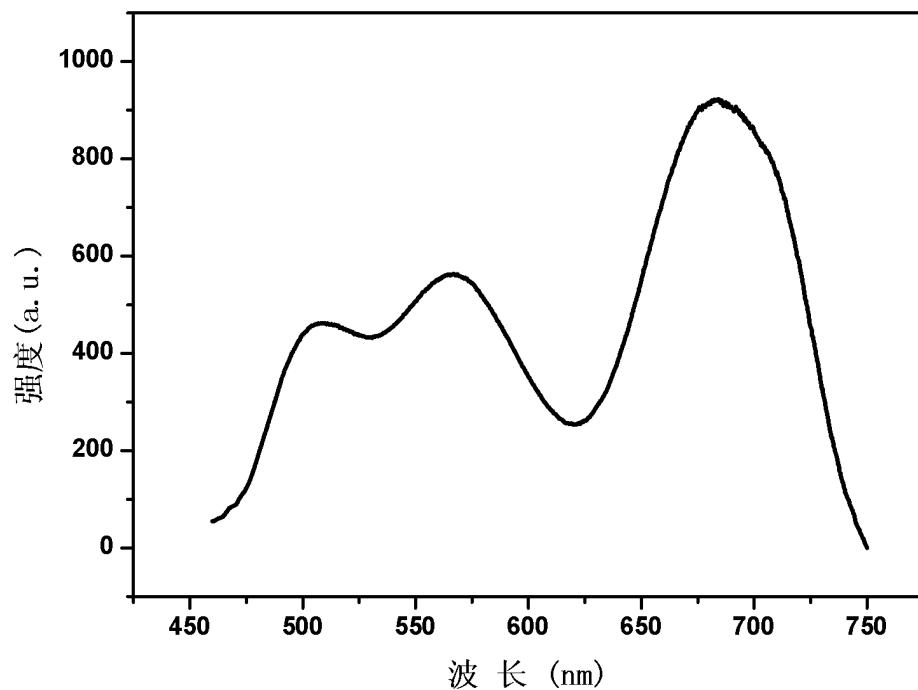


图 4

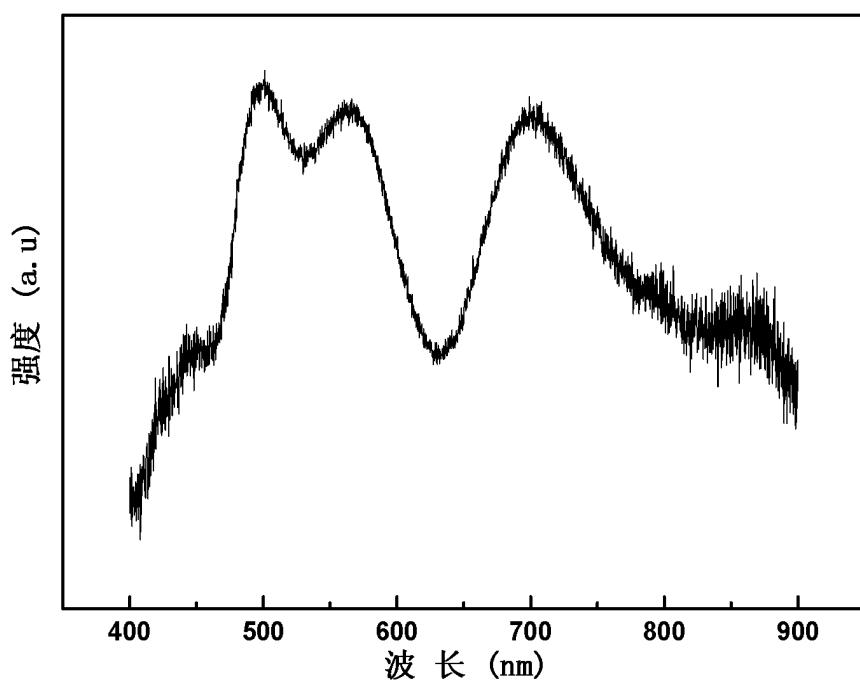


图 5

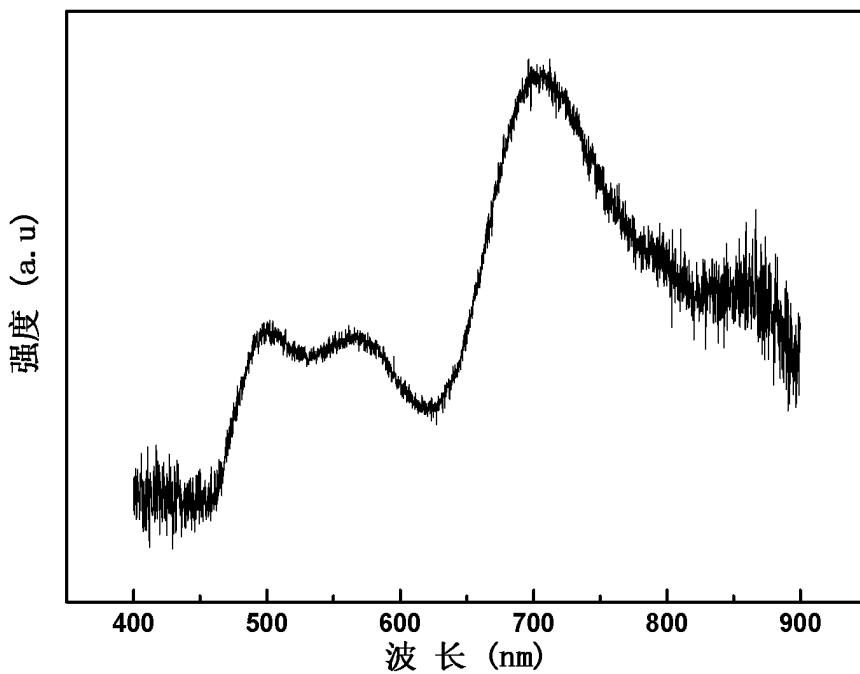


图 6