

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/77 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610173386.1

[43] 公开日 2007年7月18日

[11] 公开号 CN 1999662A

[22] 申请日 2006.12.29

[21] 申请号 200610173386.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 尤洪鹏 李文 洪广言

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法，所述的荧光粉化学式为 $(R_{3-x-y}Ce_xLn_y)A_5O_{12}$ ，其中，R 为 Y, La, Gd, Tb, Lu, Sc 中至少一种，Ln 为 Pr, Dy, Nd, Sm, Dy, Bi 中至少一种；A 为 B, Al, Ga, Si, Mn, Mg 中至少一种； $0.01 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ 。其制备方法是将上述结构式中的各个元素的氧化物、氢氧化物或相应的盐类与适量的助熔剂混合均匀后，把混合物放在内坩埚内，内坩埚加上非密封盖，石墨或碳放入外坩埚与内坩埚之间，外坩埚盖上密封盖，然后放入高温炉内灼烧，灼烧温度为 1350 ~ 1700℃，灼烧时间为 1 ~ 8 小时，冷却取出，经粉碎，水洗，烘干后得粉末荧光体。

1. 一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法, 其特征在于:

所述的荧光体的化学式为:



其中, R 为 Y, La, Gd, Tb, Lu, Sc 中至少一种; Ln 为 Pr, Nd, Sm, Dy, Bi, 中至少一种; A 为 B, Al, Ga, Si, Mn, Mg 中至少一种;
 $0.01 \leq x \leq 1.2$; $0 \leq y \leq 0.2$;

所采用的原材料为上述化学式中各个元素的氧化物、氢氧化物或可以转化相应氧化物的盐类;

助熔剂为氧化硼、硼酸、氟化铵、氟化铝, 碱土金属氟化物、稀土金属氟化物中一种或多种, 助熔剂的添加量占原材料总重量的的百分比为 0~8 wt%;

按配比把原材料放在内坩埚内, 并在内坩埚放上非密封盖, 石墨或碳放入外坩埚与内坩埚之间, 外坩埚盖上密封盖, 然后放入高温炉内, 灼烧温度为 1350~1700 °C, 灼烧时间为 1~8 小时, 冷却取出, 经粉碎, 水洗, 烘干, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉。

一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法

技术领域

本发明涉及一种蓝色激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法。

背景技术

近年来,具有节能、环保、长寿命、无辐射、耐恶劣环境、响应时间短等诸多优点集于一体的全固态白光 LED 照明光源,其应用领域不断扩大,已经从“特殊照明”逐步取代白炽灯和荧光灯,将成为新一代绿色照明光源并展示出广阔的应用前景和巨大的发展潜力。它的广泛应用将引起照明工业的一场革命,并将带动一大批相关产业的飞速发展。目前已经实用的白光 LED 是由氮化镓发光二极管发出的蓝光与能够有效吸收蓝光的多种稀土组成的石榴石组合产生的高亮度白光。石榴石结构的发光材料具有发光效率高,稳定性好,寿命长等诸多优点。因此,这种高效发光材料已经广泛地应用于发白光的 LED 中,它的制备技术一直引起人们的广泛关注。

钇铝石榴石是由氧化钇和氧化铝在高温下反应生成的化合物,其熔点高,硬度大,具有良好的化学稳定性,可以容易地掺入其它稀土离子从而获得不同用途激光与发光材料,如美国专利 US7026756B2 公开了铈激活的石榴石结构的高效发光材料。这种铈激活的高效发光材料的形成是在高温下完成,由于三价铈离子易于氧化成四价铈离子,空气中高温反应很难获得高效发光材料。因此,要获得铈激活的高效发光材料,还需要还原气氛。目前采用的还原气氛是氮气和氢气的混合气体。美国专利 US20050099786A1 公开了铈激活的石榴石结构的发光材料的制备过程,其形成铈在高温 N_2 和 H_2 混合还原气氛下形成。采用氮气和氢气的混合气体灼烧条件要求严格,灼烧时间长,制备周期长,成本较高,而且在制备过程中由于氢气的存在,容易引起爆炸。中国专利 CN1730607A 公开了铈激活的石榴石结构的发光材料的制备方法,该专利是把碳粉直接混合在原材料中获得,这种制备方法由于碳的直接加在原材料中,如果碳加入的量不足,四价铈离子不能有效

地还原，如果加入碳过量，会导致碳直接污染，很难获得高效的发光材料。因此，这种制备方法不能很好地满足实际生产的需要。

发明内容

本发明的目的在于提供一种简单、安全、实用、低成本的制备石榴石结构高效荧光粉的方法。

本发明的荧光粉的制备方法是采用双坩埚石墨或碳还原法制备，把要还原的样品放在内坩埚内，并在内坩埚放上非密封盖，石墨或碳放入外坩埚与内坩埚之间，外坩埚盖上密封盖，然后放入高温炉内，在高温下灼烧产生还原气氛，将样品还原，从而制得所需要的高效发光材料。

本发明涉及荧光体的化学式为：



其中，R 为 Y, La, Gd, Tb, Lu, Sc 中至少一种；Ln 为 Pr, Nd, Sm, Dy, Bi, 中至少一种；A 为 B, Al, Ga, Si, Mn, Mg 中至少一种； $0.01 \leq x \leq 1.2$ ； $0 \leq y \leq 0.2$ 。

所采用的原材料为上述化学式中各个元素的氧化物、氢氧化物或可以转化相应氧化物的盐类。

助熔剂为氧化硼、硼酸、氟化铵、氟化铝，碱土金属氟化物、稀土金属氟化物中一种或多种，助熔剂的添加量占原材料总重量的百分比为 0~8 wt%。

按配比把原材料放在内坩埚内，并在内坩埚放上非密封盖，石墨或碳放入外坩埚与内坩埚之间，外坩埚盖上密封盖，然后放入高温炉内，灼烧温度为 1350~1700 °C，灼烧时间为 1~8 小时，在高温下灼烧产生还原气氛进行还原，冷却取出，经粉碎，水洗，烘干，得到一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉。

采用本发明制备高效荧光体有如下特点：

1、在制备上述发光材料时，坩埚是在空气中高温灼烧，制备工艺简单，安全可靠，生产条件容易控制，能够很好地用于实际生产。

2、由于采用双坩埚还原，使样品与石墨或碳隔开，既能够有效地

防止石墨或碳污染样品，同时又能有效还原材料中的铈离子，因此可以获得蓝光激发的白光 LED 用发光材料。

3、可以连续生产，生产周期短，大量节约能源，降低生产成本。

具体实施方式

实施例 1

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, AlF_3 0.4g, CeO_2 0.258 g。利用球磨机进行充分研磨混合，放入一个较小的氧化铝坩埚中，盖上非密封盖，然后把它放入一个较大的氧化铝坩埚内，墨或碳放入外坩埚和内坩埚之间，外坩埚盖上密封盖，放入高温炉内，1400 °C，灼烧 4 小时，冷却取出，去除墨或碳，球磨分散后，过筛后洗涤，然后烘干，获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体，460 nm 激发下发光亮度为 108。

实施例 2

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, CeO_2 0.258 g, H_3BO_3 0.2g。其它条件同实施例 1，获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体，460 nm 激发下发光亮度为 105。

实施例 3

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, MgF_2 0.3g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施例 1，获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体，460 nm 激发下发光亮度为 105。

实施例 4

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, B_2O_3 , 0.1g, , CaF_2 0.3g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施例 1，得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体，460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 5

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, BaF_2 0.5g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施 1，获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体，460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 6

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, YF_3 0.5g, CeO_2 0.258 g。其它

条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 107。

实施例 7

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, BaF_2 0.3g, H_3BO_3 0.1g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 8

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, H_3BO_3 0.1g, AlF_3 0.4g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 105。

实施例 9

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, B_2O_3 0.1g, SrF_2 0.4g, CeO_2 0.258 g。其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 10

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, NH_4F 0.3g, CeO_2 0.258 g。灼烧温度为 1500 °C, 其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 11

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, CeO_2 0.258 g。灼烧温度为 1700 °C, 时间为 1 小时, 其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的高效蓝色激发的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 106。

实施例 12

称取 Y_2O_3 9.991g, Al_2O_3 7.647g, AlF_3 0.6g, CeO_2 0.258 g。灼烧温度为 1350 °C, 时间为 8 小时, 其它条件同实施例 1, 获得组成为 $Y_{2.95}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$ 的白光 LED 用荧光体, 460 nm 激发下发光亮度为 103。

实施例 13~实施例 40

改变实施例 1 中荧光粉的组份, 其具体成份见表 1, 其它条件同实施例 1, 所获得的荧光粉在 460 nm 激发下的发光亮度列于表 1。

表 1

实施例	分子式	相对亮度 (%)
13	$Y_{2.75}Gd_{0.2}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	110
14	$Y_{2.35}Gd_{0.6}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	112
15	$Y_{2.95}Gd_{1.0}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	113
16	$Y_{1.15}Gd_{1.8}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	110
17	$Y_{1.13}Gd_{1.8}Ce_{0.07}Al_5O_{12}$	111
18	$Y_{1.17}Gd_{1.8}Ce_{0.03}Al_5O_{12}$	106
19	$Y_{1.09}Gd_{1.8}Ce_{0.11}Al_5O_{12}$	109
20	$Y_{2.75}La_{0.2}Ce_{0.01}Al_5O_{12}$	101
21	$Y_{2.86}Pr_{0.1}Ce_{0.04}Al_5O_{12}$	110
22	$Y_{2.78}Tb_{0.15}Ce_{0.07}Al_5O_{12}$	112
23	$Y_{2.64}Lu_{0.3}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$	115
24	$Y_{2.75}Sc_{0.2}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	113
25	$Y_{2.9}Sm_{0.01}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$	109
26	$Y_{2.88}Nd_{0.02}Ce_{0.1}Al_5O_{12}$	112
27	$Y_{2.89}Dy_{0.03}Ce_{0.08}Al_5O_{12}$	111
28	$Y_{2.86}Bi_{0.02}Ce_{0.12}Al_5O_{12}$	108
29	$Y_{2.2}Gd_{0.6}La_{0.15}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	110
30	$Y_{2.0}Gd_{0.6}Lu_{0.35}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	119
31	$Y_{2.0}Gd_{0.8}Sc_{0.15}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	118
32	$Y_{2.0}Gd_{0.7}La_{0.1}Lu_{0.15}Ce_{0.05}Al_5O_{12}$	116
33	$Y_{2.92}Ce_{0.08}Al_{4.5}Ga_{0.5}O_{12}$	117
34	$Y_{2.92}Ce_{0.08}Al_4Ga_1O_{12}$	118
35	$Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_{4.9}B_{0.1}O_{12}$	113
36	$Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_{4.5}B_{0.5}O_{12}$	115
37	$Y_{2.8}Gd_{0.15}Ce_{0.05}Al_{4.99}Mg_{0.01}O_{12}$	113
38	$Y_{2.96}Ce_{0.04}Al_{4.98}Mg_{0.01}Mn_{0.01}O_{12}$	112
39	$Y_{2.93}Ce_{0.07}Mg_{0.01}Al_{4.98}Si_{0.01}O_{12}$	115
40	$Y_{2.35}Gd_{0.5}Sc_{0.1}Ce_{0.05}Al_{3.9}Ga_1B_{0.1}O_{12}$	117