

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/81 (2006.01)  
H01L 33/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055669.0

[43] 公开日 2007年10月17日

[11] 公开号 CN 101054519A

[22] 申请日 2007.5.23

[21] 申请号 200710055669.0

[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 李成宇 庞然 苏锵

[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 9 页 附图 2 页

### [54] 发明名称

一种发光二极管用红光荧光粉及制备方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种发光二极管用红光荧光粉及制备方法。一种发光二极管用红光荧光粉的化学式表示为： $\text{Ca}_{4(1-x)}\text{O}(\text{PO}_4)_2:\text{xEu}^{2+}$ ，式中， $x = 0.01 \sim 10\%$ 。其制备方法是将表示式中元素的碳酸盐、氧化物、磷酸盐、草酸盐、硝酸盐等原料的混合物，研磨并混合均匀后，在还原气氛中， $1350 \sim 1550^\circ\text{C}$  烧结 3 ~ 7 小时，得到一种发光二极管用红光荧光粉，在紫外光或者蓝光氮化镓作光源激发下发射红光，主发射波长分别位于 612nm 附近。其激发带与蓝光氮化镓 LED 的发射峰重叠，能够有效被激发，作为近紫外或蓝色 LED 用红色荧光粉。

1、一种发光二极管用红光荧光粉，其特征为，该荧光粉具有如下的化学表示式：



式中， $x=0.01\sim 10\%$ 。

2、一种如权利要求 1 所述的一种发光二极管用红光荧光粉的制备方法，其特征为，步骤和条件如下：

原料为碳酸钙，磷酸氢钙；激活剂为三氧化二铕；

按化学式  $\text{Ca}_{4(1-x)}\text{O}(\text{PO}_4)_2: x\text{Eu}^{2+}$ ，其中， $x=0.01\sim 10\%$ 的化学剂量比称取原料，将原料研磨混匀后装入坩埚，在还原气氛下，在高温炉内  $1350\sim 1550^\circ\text{C}$  烧结  $3\sim 10$  个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

3、如权利要求 2 所述的一种发光二极管用红光荧光粉的制备方法，其特征为，所述的将原料研磨时加入乙醇，研磨混匀后烘干，装入坩埚。

4、如权利要求 2 所述的一种发光二极管用红光荧光粉的制备方法，其特征为，所述的还原气氛为氢气、氮氢混合气或 CO 气氛。

## 一种发光二极管用红光荧光粉及制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种磷酸盐红色荧光粉的制备方法；特别涉及一种发光二极管用红光荧光粉及制备方法。

### 技术背景

以发蓝光氮化镓为激发光源的白色发光二极管(LED)因其具有低能耗、长寿命、体积小、重量轻、结构紧凑、无污染、稳定性好等优点引起了人们的广泛关注。目前,白光可以通过用氮化镓蓝光为激发源激发黄色荧光粉 YAG:Ce<sup>3+</sup>所得的蓝黄混合光来实现。在这个装置中,氮化镓发射的蓝光部分被荧光粉吸收转化为长波长的黄光发射,未被吸收的蓝光和荧光粉发射的黄光复合而得到白光。该方法合成的白光因为光谱中缺少红光显色指数较低,是一种冷白光。为实现暖白光发射一般的方法是在该系统添加含硫的红色荧光粉如 CaS:Eu<sup>2+</sup>或 SrS:Eu<sup>2+</sup>。但是这些含硫的红色荧光粉稳定性差,易分解,并不能满足应用要求,限制了白光 LED 的应用。此外,白光还可以通过红绿蓝三基色来合成。在这种方法中,蓝光可以直接由蓝光氮化镓产生,红、绿光可由荧光粉下转换得到。目前,绿光 LED 荧光粉已经趋于成熟,但是,高亮度、化学稳定性好的红色荧光粉目前仍然缺乏。近年来,研究人员将注意力集中到三价的铈或者二价的镧激活的含氮化合物上,因为这些含氮化合物能够被近紫外或者蓝光氮化镓光源激发

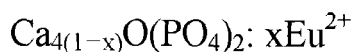
并产生红光发射。但是，这些含氮化合物的制备过程复杂，制备环境苛刻，产品成本高，不利于大规模工业生产，限制了其应用。磷酸盐是一种传统的荧光粉基质，它们以稳定的物理化学性质，低廉的原料成本，简单的制备工艺等优点，一直被认为是优良的荧光粉基质。目前使用的很多数荧光粉是以这些磷酸盐为基质的。Lagos 等报道了二价铕激活的碱土磷酸盐荧光粉  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$  (Lagos, C.C, luminescence of divalent europium in Ba-Ca, Ba-Sr, and Ca-Sr orthophosphate and pyrophosphate compositions, J. Electrochem. soc., 117, 1189 (1970)), 这种二价铕激活的磷酸盐荧光粉发射蓝绿光，且不能被氮化镓蓝光光源激发。最近，Z. C. Wu 等报道了一种二价铕激活的发光二极管用蓝光荧光粉  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  (A novel blue-emitting phosphor  $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$  for white LEDs, J. Solid State Chem. 179 (2006) 2356-2360), 这种荧光粉虽然能够有效被氮化镓光源激发，但是也未能实现红光发射。到本发明为止还没有二价铕激活的红光发光二极管用磷酸盐荧光粉。

## 发明内容

本发明目的之一是提供一种发光二极管用红光荧光粉；

本发明的另一目的是提供一种发光二极管用红光荧光粉的制备方法。

本发明的发光二极管用红光荧光粉的组成为：



其中， $x=0.01\sim 10\%$ 。

本发明提供一种发光二极管用红光荧光粉的制备方法，其步骤和条件为：原料为碳酸钙，磷酸氢钙；激活剂为三氧化二铕；

按化学式  $\text{Ca}_{4(1-x)}\text{O}(\text{PO}_4)_2: x\text{Eu}^{2+}$ ，其中， $x=0.01\sim 10\%$ 的化学剂量比称取原料，将原料研磨混匀后装入坩埚；研磨时还可以加入乙醇，研磨混匀后烘干，装入坩埚；在还原气氛下，在高温炉内  $1350\sim 1550^\circ\text{C}$  烧结  $3\sim 10$  个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉；所述的还原气氛为氢气、氮氢混合气或  $\text{CO}$  气氛。

本发明以磷酸盐为基质，以铕为激活剂制备了一种红光 LED 荧光粉，该荧光粉的激发带和氮化镓光源的发射峰重叠较好，能够有效被氮化镓光源激发产生红光发射，同时，这种红色荧光粉的制备方法简单，原料便宜易得，生产成本低廉，产品化学性质稳定，蓬松非常易研磨，无毒害，不会对环境造成危害。

图 1 给出了本发明的红色荧光粉监测  $612\text{nm}$  时的激发光谱，从图中可以看出，本发明的红色荧光粉的激发谱为一宽带，覆盖紫外到蓝光区，主激发带位于  $465\text{nm}$  附近，与蓝光氮化镓的发射峰重合好，且谱峰高，本发明可以被近紫外或者蓝光氮化镓光源有效激发。

图 2 给出了本发明的红色荧光粉在  $398\text{nm}$  近紫外光的激发下的发射光谱，从图中可以看出，本发明的红色荧光粉的发射为二价铕的宽带红光发射，主发射位于  $600\text{nm}$  附近，说明本发明的红色荧光粉可以用作以近紫外光氮化镓为光源的红光 LED 荧光粉。

图 3 给出了本发明的红色荧光粉在  $465\text{nm}$  蓝光激发下的发射光谱，与图 2 相似，激发光谱为一宽带，主发射位于  $612\text{nm}$  附近，除

此之外，在 575nm 处还有一线状发射峰，为样品中存在的  $\text{Eu}^{3+}$  的发射，图 3 说明本发明的红色荧光粉可以用作以蓝光氮化镓为光源的红光 LED 荧光粉。

## 具体实施方式

### 实施例 1

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料加入乙醇充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，再放入高温炉中于 CO 气氛下在 1350℃ 焙烧 10 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为黄白色的粉末。其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

### 实施例 2

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料加入乙醇充分研磨均匀，烘干，置入刚玉坩埚中，放入高温炉中于 CO 气氛下在 1400℃ 焙烧 8 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为微黄色的粉末，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于

600nm 和 612nm 附近。

### 实施例 3

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料加入乙醇充分研磨均匀，烘干，置入刚玉坩埚中，放入高温炉中于 CO 气氛下在 1450℃ 焙烧 7 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为淡黄色的粉末，样品颜色较实施例 2 深，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

### 实施例 4

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料加入乙醇充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，放入高温炉中于 CO 气氛下在 1500℃ 焙烧 5 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的得到一种发光二极管用红光荧光粉为浅黄色的粉末，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

## 实施例 5

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料加入乙醇充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，放入高温炉中于  $\text{CO}$  气氛下在  $1550^\circ\text{C}$  焙烧 3 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为黄色的粉末，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

## 实施例 6

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%)，它们之间的摩尔比为 0.98: 1: 0.01，把原料充分研磨均匀，烘干，放置入刚玉坩埚中，放入高温炉中于  $\text{CO}$  气氛下在  $1500^\circ\text{C}$  焙烧 5 个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为黄色的粉末，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

## 实施例 7



原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 它们之间的摩尔比为 0.9998: 1: 0.0001, 把原料加入乙醇充分研磨均匀, 烘干, 放置入刚玉坩埚中, 放入高温炉中于  $\text{CO}$  气氛下在  $1500^\circ\text{C}$  焙烧 5 个小时, 自然冷却到室温, 得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为淡黄色的粉末, 其激发峰如图 1 所示; 其发射谱为宽带发射, 如图 2、图 3 所示; 用  $398\text{nm}$  近紫外光和  $465\text{nm}$  蓝光激发时, 荧光粉的最大发射波长分别位于  $600\text{nm}$  和  $612\text{nm}$  附近。

### 实施例 8

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 它们之间的摩尔比为 0.998: 1: 0.001, 把原料加入乙醇充分研磨均匀, 烘干, 放置入刚玉坩埚中, 放入高温炉中于  $\text{CO}$  气氛下在  $1500^\circ\text{C}$  焙烧 5 个小时, 自然冷却到室温, 得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为淡黄色的粉末, 其激发峰如图 1 所示; 其发射谱为宽带发射, 如图 2、图 3 所示; 用  $398\text{nm}$  近紫外光和  $465\text{nm}$  蓝光激发时, 荧光粉的最大发射波长分别位于  $600\text{nm}$  和  $612\text{nm}$  附近。

### 实施例 9

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 它

们之间的摩尔比为 0.99: 1: 0.005, 把原料在乙醇中充分研磨均匀, 烘干, 放置入刚玉坩埚中, 放入高温炉中于 CO 气氛下在 1500℃ 焙烧 5 个小时, 自然冷却到室温, 得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为淡黄色的粉末, 其激发峰如图 1 所示; 其发射谱为宽带发射, 如图 2、图 3 所示; 用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时, 荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

### 实施例 10

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 它们之间的摩尔比为 0.9: 1: 0.05, 把原料加入乙醇充分研磨均匀, 烘干, 放置入刚玉坩埚中, 放入高温炉中于 CO 气氛下在 1500℃ 焙烧 5 个小时, 自然冷却到室温, 得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为黄色的粉末, 其激发峰如图 1 所示; 其发射谱为宽带发射, 如图 2、图 3 所示; 用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时, 荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

### 实施例 11

原料为  $\text{CaCO}_3$  (分析纯)、 $\text{CaHPO}_4$  (分析纯)、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%), 它们之间的摩尔比为 0.8: 1: 0.1, 把原料加入乙醇充分研磨均匀, 烘干, 放置入刚玉坩埚中, 放入高温炉中于 CO 气氛下在 1500℃ 焙烧 5

个小时，自然冷却到室温，得到一种发光二极管用红光荧光粉。

得到的一种发光二极管用红光荧光粉为黄色的粉末，其激发峰如图 1 所示；其发射谱为宽带发射，如图 2 、图 3 所示；用 398nm 近紫外光和 465nm 蓝光激发时，荧光粉的最大发射波长分别位于 600nm 和 612nm 附近。

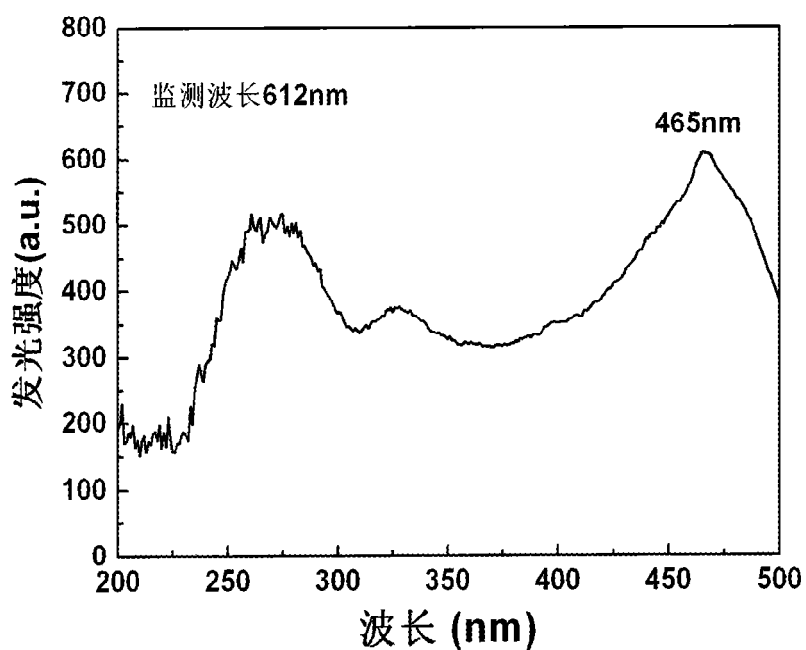


图 1

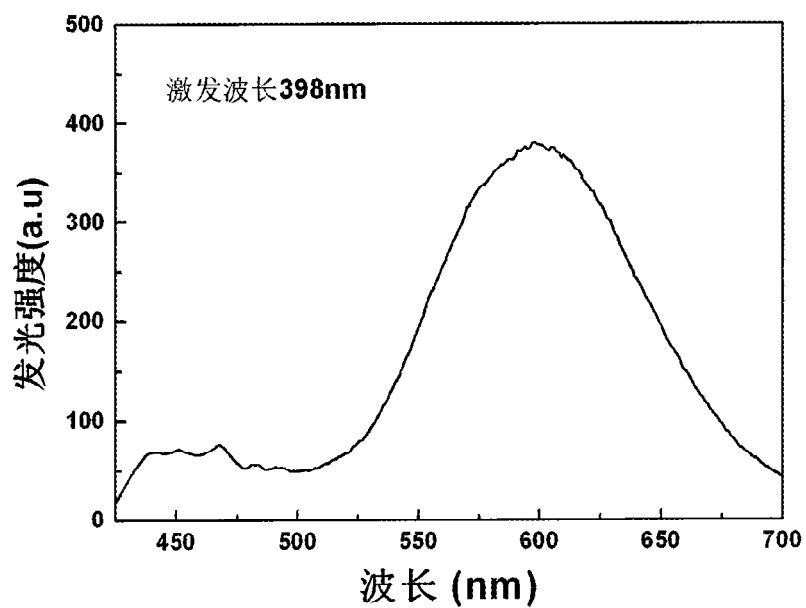


图 2

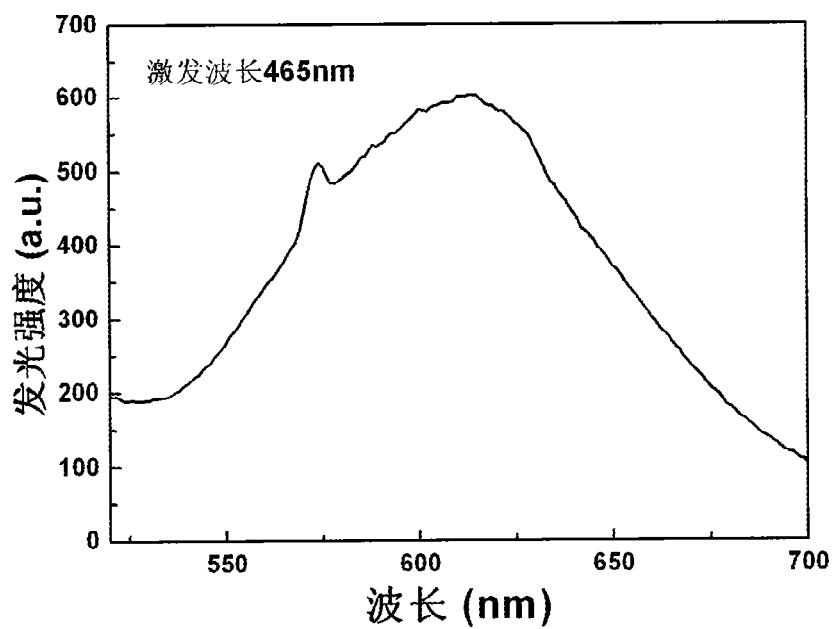


图 3