

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/79 (2006.01)
H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056252.6

[43] 公开日 2008年3月19日

[11] 公开号 CN 101144016A

[22] 申请日 2007.10.30

[21] 申请号 200710056252.6

[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 刘其鹏 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 附图 3 页

[54] 发明名称

一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法。所涉及荧光体的化学组成式为 $\text{CaO} \cdot x\text{MO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot m\text{A}_2\text{O} \cdot n\text{MnO}$ ，其中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ， $0.005 \leq z \leq 0.02$ ， $0 \leq m \leq 0.02$ ， $0 \leq n \leq 0.02$ ，M 为 Mg、Ca、Sr 和 Ba 中至少一种，A 为 Li、Na 和 K 中的至少一种。选择上述结构式中的氢氧化物、氧化物或者相应的盐类为原材料，加入 0~6% 摩尔助熔剂进行混合，在还原气体中于 1200~1350℃ 下灼烧 2~5 小时，冷却，得到一种蓝光激发的白光 LED 用荧光体。该荧光体在蓝光激发下发射黄橙光，可用于蓝光激发的白光 LED 器件中。

1、一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体，其特征在于化学组成式为：



其中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ， $0.005 \leq z \leq 0.02$ ， $0 \leq m \leq 0.02$ ， $0 \leq n \leq 0.02$ ，M 为 Mg、S 和 Ba 中至少一种，A 为 Li、Na 和 K 中的至少一种。

2、如权利要求 1 所述的一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体的制备方法，其特征在于：

采用的原料为氧化铈、氯化铈、可以转化成氧化铈的化合物碳酸铈、氢氧化铈至少一种；氧化钙、可以转化成氧化钙的化合物碳酸钙、氢氧化钙等中至少一种；氧化锶、可以转化成氧化锶的化合物碳酸锶、氢氧化锶至少一种；氧化钡、可以转化成氧化钡的化合物碳酸钡、氢氧化钡至少一种；氧化镁、可以转化成氧化镁的化合物碳酸镁、氢氧化镁至少一种；氧化锰、可以转化成氧化锰的化合物碳酸锰、硫酸锰至少一种；硅酸、二氧化硅至少一种；氢氧化钾、可以转化成氧化钾的化合物碳酸钾至少一种；氢氧化钠、可以转化成氧化钠的化合物碳酸钠至少一种；氧化锂、可以转化成氧化锂的化合物碳酸锂至少一种；

助熔剂为硼酸、氟化铵、氟化铝、氟化镁、氟化钙、氟化锶和氟化钡至少一种；

按照所述的一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体的化学组成式的化学成分比例，称量原料，再加入助熔剂进行混合，所述助熔剂的摩尔数与所述的荧光体的化学组成式的总摩尔数的比为 0~6%，然后用碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体为反应气氛，或用体积比为 1~10%：99~90%的 H₂ 和 N₂ 混合气体的反应气氛，在温度为 1200~1350 °C，灼烧 2~5 小时，将上述产物冷却至室温，球磨，得到一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体。

一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光粉及其制备方法。

背景技术

近年来，白光LED由于具有节能、环保、体积小、全固态、寿命长、响应速度快等诸多优点被喻为第四代照明光源，它的诸多优点显示出其广阔的照明市场前景，因此备受国内外的高度重视。目前，白光LED已经在液晶显示器背光源、指示灯、普通照明等诸多领域得到应用。

白光LED是在蓝光LED芯片上涂敷可以被蓝光激发的黄色荧光粉后荧光粉发射的黄光与剩余的蓝光复合形成白光。

目前蓝光激发的白光LED用高效发光材料主要是YAG:Ce，这种发光材料具有发光效率高、发射谱带宽等优点，但它存在合成温度高、温度特性差等缺点。同时YAG:Ce发射光谱中红光成份不足，很难获得较高的显色指数的白光LED器件，也很难实现暖白发射。因此，有待于发展新型高效的蓝光激发的黄色橙色发光材料。

由于蓝光LED激发下高效的黄色橙色荧光体是白光LED的重要组成部分，所以蓝光激发的黄色橙色发光材料具有重要意义。因此人们在发展蓝光LED激发的荧光体方面进行了大量的研究工作，并不断地有专利相继公开，如，美国专利5998925公开了一种蓝光激发黄色荧光体，它们的组成为 $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ ，尽管其具有较高的

发光效率，但其发射波长中红光成份仍然不足，获得暖白光的 LED 器件需加入红色荧光体。

发明内容

本发明目的之一是提供一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体。这种荧光体的激发和发射范围宽，发射主峰可以在很宽的范围内移动。其化学组成式为：



其中， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.3$ ， $0.005 \leq z \leq 0.02$ ， $0 \leq m \leq 0.02$ ， $0 \leq n \leq 0.02$ ，M 为 Mg、Sr 和 Ba 中至少一种，A 为 Li、Na 和 K 中的至少一种。

本发明目的之二是提供一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体的制备方法。本发明所提供的发光材料制备的方法如下：

采用的原料为氧化铈、氯化铈、可以转化成氧化铈的化合物碳酸铈、氢氧化铈至少一种；氧化钙、可以转化成氧化钙的化合物碳酸钙、氢氧化钙至少一种；氧化锶、可以转化成氧化锶的化合物碳酸锶、氢氧化锶至少一种；氧化钡、可以转化成氧化钡的化合物碳酸钡、氢氧化钡至少一种；氧化镁、可以转化成氧化镁的化合物碳酸镁、氢氧化镁至少一种；氧化锰、可以转化成氧化锰的化合物碳酸锰、硫酸锰至少一种；硅酸、二氧化硅至少一种；氧化钾、可以转化成氧化钾的化合物碳酸钾至少一种；氢氧化钠、可以转化成氧化钠的化合物碳酸钠至少一种；氢氧化锂、可以转化成氧化锂的化合物碳酸锂至少一种；

助熔剂为硼酸、氟化铵、氟化铝、氟化镁、氟化钙、氟化锶和氟化钡至少一种；

按照上述的一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体的化学组成式的化学成份比例，称量原料，再加入助熔剂进行混合，所述助熔剂的摩尔数与所述荧光体的化学组成式的总摩尔数的比为 0~6%，然

后用碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体为反应气氛，或用体积比为1~10%:99~90%的H₂和N₂混合气体的反应气氛，在温度为1200~1350℃，灼烧2~5小时，将上述产物冷却至室温，球磨，得到一种蓝光激发的白光LED用黄橙色荧光体。

本发明获得的荧光体在蓝光激发下发射强的黄光或者黄橙色光。它可用较好地满足于白光LED的应用，在蓝光LED芯片上包覆该荧光粉体可以获得白光。同时，本发明提供的荧光体制备方法简单，易于操作。

附图说明

图1是CaO·0.28SiO₂:0.01Ce³⁺,0.01Li⁺荧光体的激发光谱。

图2是CaO·0.28SiO₂:0.03Ce³⁺,0.03Li⁺荧光体的发射光谱。

图3是在蓝光激发下CaO:0.007Ce³⁺,0.007Na⁺,0.006Mn²⁺荧光体的发射光谱。

图4是蓝光LED芯片包覆CaO·0.28SiO₂:0.03Ce³⁺,0.03Li⁺荧光体的发射光谱。

图5是蓝光LED芯片包覆CaO:0.007Ce³⁺,0.007Na⁺,0.006Mn²⁺荧光粉体的发射光谱。

具体实施方式

实施例1

称取CaCO₃ 20.017克，SiO₂ 3.004克，CeO₂ 0.275克，Li₂CO₃ 0.059克，CaF₂ 0.020克，进行充分研磨混合，放入氧化铝坩埚内，在原材料中覆盖一层碳或石墨，盖好坩埚盖，放入高温炉内，在1300℃下灼烧4小时，自然冷却后取出，除去碳，球磨分散后，得到一种蓝光激发的白光LED用黄色荧光体，其组成为CaO·0.25SiO₂·0.004Ce₂O₃·0.004Li₂O。

实施例2

称取 CaCO_3 20.017 克, CeO_2 0.275 克, SiO_2 1.202 克, Li_2CO_3 0.059 克进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 放入高温炉内, 在 1300°C 下 $5\%\text{H}_295\%\text{N}_2$ 混合气体中灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.1\text{SiO}_2\cdot 0.004\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.004\text{Li}_2\text{O}$ 。

实施例 3

称取 CaCO_3 20.017 克, MnCO_3 0.115 克、 CeO_2 0.241 克, Na_2CO_3 0.074 克, SrF_2 0.020 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 放入高温炉内, 在 1200°C 下 $5\%\text{H}_295\%\text{N}_2$ 混合气体中灼烧 4 小时, 自然冷却后取出球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用黄橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.0035\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.005\text{MnO}$ 。

实施例 4

称取 CaCO_3 20.017 克, MnCO_3 0.184 克, CeO_2 0.241 克, K_2CO_3 0.097 克, BaF_2 0.020 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 放入高温炉内, 在 1250°C 下 $5\%\text{H}_295\%\text{N}_2$ 混合气体中灼烧 4 小时, 自然冷却后取出球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.0035\text{K}_2\text{O}\cdot 0.008\text{MnO}$ 。

实施例 5

称取 CaCO_3 20.017 克, MnCO_3 0.230 克, SiO_2 2.163 克, CeO_2 0.241 克, MgF_2 0.010 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 在原材料中覆盖一层碳或石墨, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在 1300°C 下灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 除碳, 分散得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.18\text{SiO}_2\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.010\text{MnO}$ 。

实施例 6

称取 CaCO_3 20.017 克, MgO 0.806 克, MnCO_3 0.276 克, CeO_2 0.241

克, NH_4F 0.010 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 在原材料中覆盖一层碳或石墨, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 1350°C , 灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 除去碳, 球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.1\text{MgO}\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.012\text{MnO}$ 。

实施例 7

称取 CaCO_3 20.017 克, MnCO_3 0.276 克, CeO_2 0.241 克, AlF_3 0.015 克, H_3BO_4 0.010 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 在原材料中覆盖一层碳或石墨, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 于 1300°C 灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 除去碳, 球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.012\text{MnO}$ 。

实施例 8

称取 CaCO_3 20.017 克, SrCO_3 2.953 克, MnCO_3 0.230 克, SiO_2 2.404 克, CeO_2 0.241 克, MgF_2 0.010 克, AlF_3 0.010 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 在原材料中覆盖一层碳或石墨, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 于 1200°C 灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 除去碳, 球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.1\text{SrO}\cdot 0.2\text{SiO}_2\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.01\text{MnO}$ 。

实施例 9

称取 CaCO_3 20.176 克, BaCO_3 1.973 克, MnCO_3 0.230 克, CeO_2 0.241 克, MgF_2 0.010 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 在原材料中覆盖一层碳或石墨, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 于 1300°C 灼烧 4 小时, 自然冷却后取出, 除去碳, 球磨分散后, 得到一种蓝光激发的白光 LED 用橙色荧光体, 其组成为 $\text{CaO}\cdot 0.05\text{BaO}\cdot 0.0035\text{Ce}_2\text{O}_3\cdot 0.01\text{MnO}$ 。

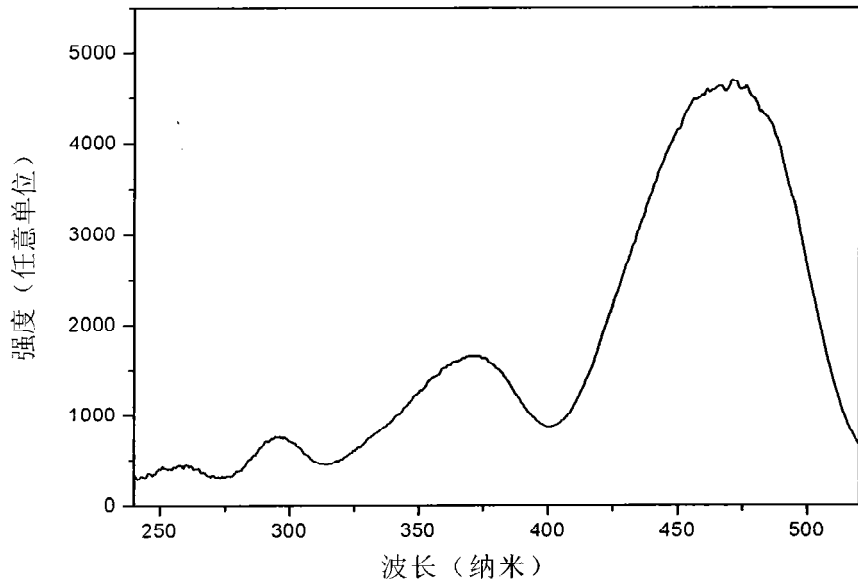


图 1

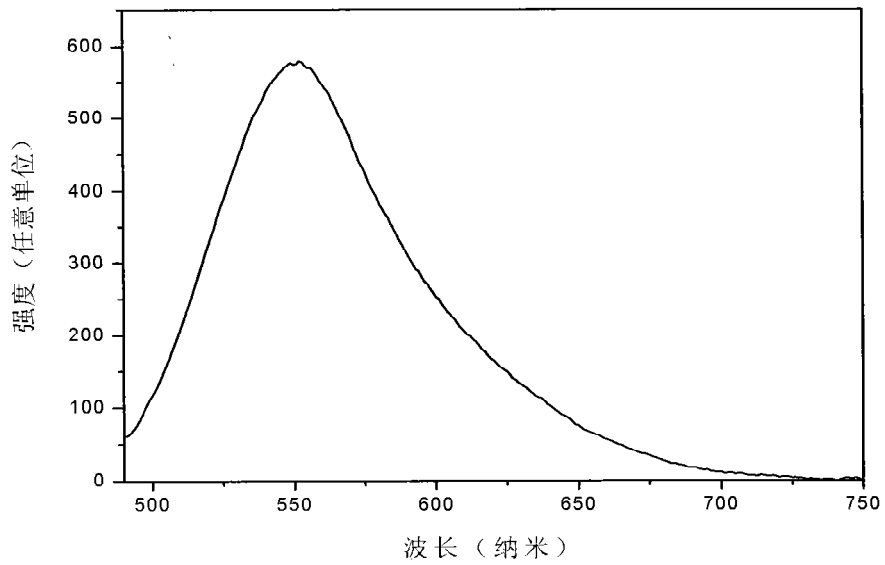


图 2

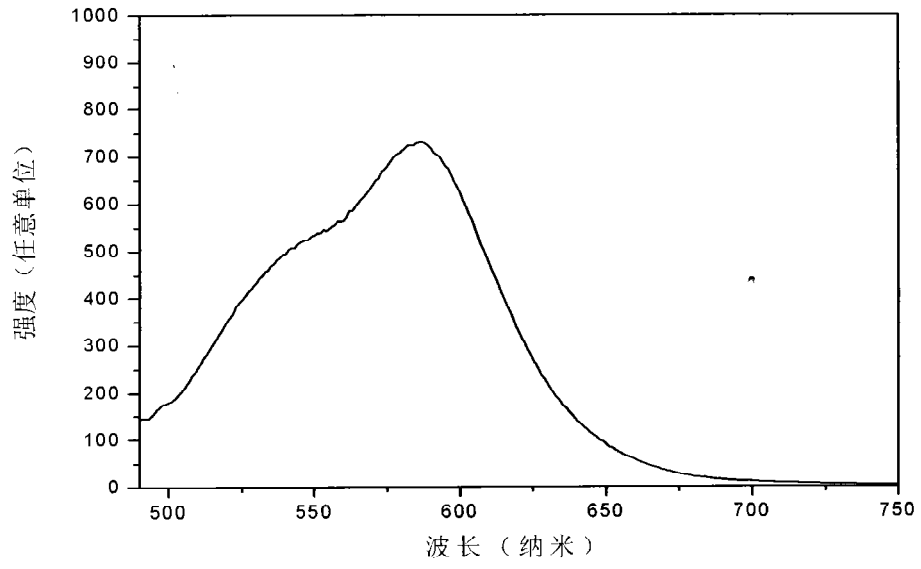


图 3

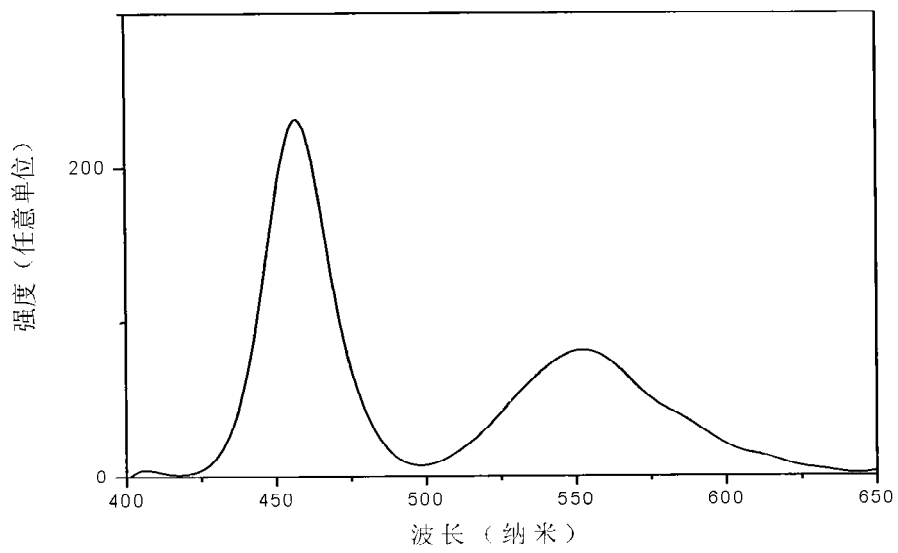


图 4

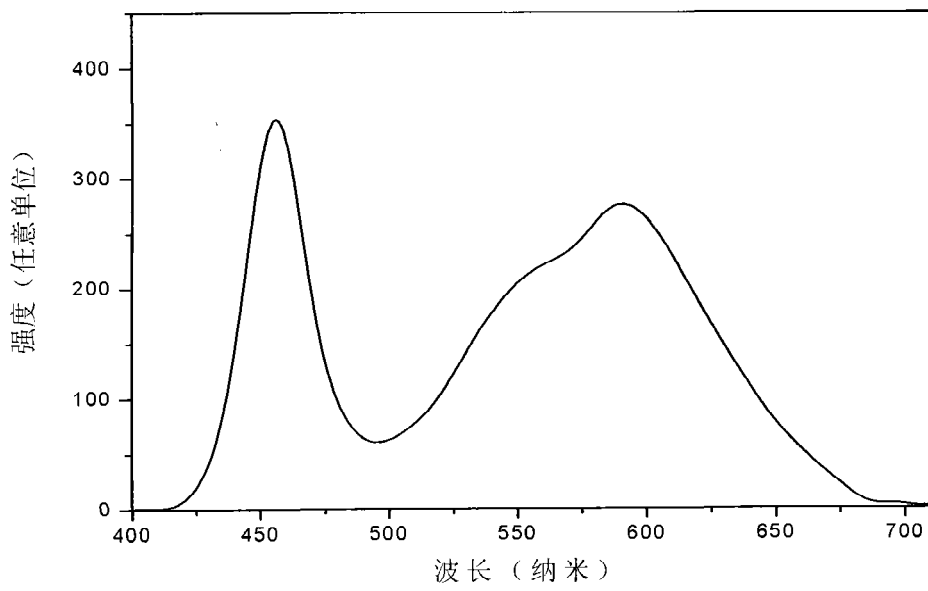


图 5