

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/86 (2006.01)  
H01L 33/00 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050736.4

[43] 公开日 2008年9月24日

[11] 公开号 CN 101270286A

[22] 申请日 2008.5.21

[21] 申请号 200810050736.4

[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 宋艳华 刘松 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 8 页 附图 4 页

### [54] 发明名称

一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法

### [57] 摘要

本发明涉及一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法。该荧光粉的化学式为： $A_3D_2O_5X_2:M_x$ ，其中，A 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或几种；D 为 B、Al 或 Ga 中的一种或几种；X 为 Cl 或 F 的 1 种或 2 种；M 为 Eu 或 Ce 中的 1 种或 2 种； $0.001 \leq x \leq 0.10$ 。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料，在还原气氛下于 1100 ~ 1300℃ 下焙烧 2 - 5 小时，冷却得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉。该荧光粉的激发范围在 200 ~ 450nm，发光波长在 400 ~ 700nm，发射蓝光、绿光或白光，可用于紫外及近紫外激发的白光 LED 器件中。

1. 一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉，其特征在于，其化学式为： $A_3D_2O_5X_2 \cdot M_x$ ，其中，A 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或几种；D 为 B、Al 或 Ga 中的一种或几种；X 为 Cl 或 F 的 1 种或 2 种；M 为 Eu 或 Ce 中的 1 种或 2 种； $0.001 \leq x \leq 0.10$ 。

2. 权利要求 1 所述的一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法，包括如下步骤：

(1) 一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉的化学式为： $A_3D_2O_5X_2 \cdot M_x$ ，其中，A 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或几种；D 为 B、Al 或 Ga 中的一种或几种；X 为 Cl 或 F 中的 1 种或 2 种；M 为 Eu 或 Ce 中的 1 种或 2 种； $0.001 \leq x \leq 0.10$ ；

用含 A 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物、卤化物或碳酸盐至少一种，含 D 的氧化物或可提供 D 的硝酸盐、卤化物至少一种，以及 M 的氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐或氢氧化物至少一种，按照上述化学式的化学计量比，计算称量原料，研磨混合均匀，得到上述原料的混合物；

(2) 将步骤 (1) 得到的混合物在还原气氛下，在  $1100 \sim 1300$  °C，焙烧 2~5 小时，得到荧光粉；所述还原气氛为碳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  $H_2$  和  $N_2$  混合气体的反应气氛；

(3) 将步骤 (2) 得到的荧光粉再经过研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉。

## 一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉及其制备方法。

### 背景技术

白光 LED 体积小、节能、寿命长、无污染，具有广阔的应用价值和前景。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，并有取代目前使用的各式灯泡和荧光灯的趋势。这种新型的绿色光源必将成为新一代照明系统，对节能、环保、提高人们的生活质量等方面具有广泛而深远的意义。

白光 LED 可通过蓝色 LED 与黄色荧光粉组合得到，目前，主要以 YAG: Ce 荧光材料与蓝光 LED 结合通过补色原理得到白光。但是，由于该荧光粉中缺少红色成分，故显色性较差。由于满足蓝光转换的材料在 420~470nm 要有较强吸收，而符合这一条件的材料非常少，限制了这类荧光粉的研究和发展。另一种实现白光的方法是通过 UV LED 芯片激发 RGB 三色荧光粉实现，这种方法产生的白光具有较高的显色指数及输出效率。目前白光 LED 所使用的绿色荧光粉主要为硫化物，例如，ZnS: Cu, Al (Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 41, L371(2002)) 或 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> (J. Electrochem. Soc., 150, H57(2003))。美国专利 US 6,544,438 公开了一种非计量比荧光粉 SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Eu:xGa<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。然而，硫化物荧光粉化学和热稳定性差，易潮解，并产生硫污染，使其应用受

到限制。2005年, N. Hirosaki 等报道了 $\beta$ -SiAlON: Eu<sup>2+</sup>绿色荧光粉 [Appl. Phys. Lett. 86(2005), 211905], 该荧光粉具有良好的化学和热稳定性, 可被紫外或蓝光有效激发, 但其制备条件苛刻, 通常在高温高压条件下合成, 或采用不易在空气中存放的金属及金属氮化物合成, 制备较困难。

## 发明内容

本发明的目的之一是提供一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉。其化学式为:  $A_3D_2O_5X_2: M_x$ , 其中, A 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或几种; D 为 B、Al 或 Ga 中的一种或几种; X 为 Cl 或 F 中的 1 种或 2 种; M 为 Eu 或 Ce 中的 1 种或 2 种;  $0.001 \leq x \leq 0.10$ 。

本发明目的之二是提供一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉的化学式为:  $A_3D_2O_5X_2: M_x$ , 其中, A 为 Mg、Ca、Sr 或 Ba 中的一种或几种; D 为 B、Al 或 Ga 中的一种或几种; X 为 Cl 或 F 中的 1 种或 2 种; M 为 Eu 或 Ce 中的 1 种或 2 种;  $0.001 \leq x \leq 0.10$ ;

用含 A 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物、卤化物或碳酸盐至少一种, 含 D 的氧化物或可提供 D 的硝酸盐、卤化物至少一种, 以及 M 的氧化物、卤化物、硝酸盐、碳酸盐或氢氧化物至少一种, 按照上述化学式的化学计量比, 计算称量原料, 研磨混合均匀, 得到上述原料的混合物;

(2) 将步骤 (1) 得到的混合物在还原气氛下, 在 1100~1300

℃，焙烧 2~5 小时，得到荧光粉；所述还原气氛为碳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 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气体的反应气氛；

(3) 将步骤 (2) 得到的荧光粉再经过研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉。

本发明的优点是：

1、本发明涉及的荧光粉不含硫、性能稳定。2、本发明的荧光粉的激发光谱较宽，这种荧光粉的激发范围在 200~450nm，发光波长在 400~700nm。因此适合紫外或近紫外 LED 激发（见图 2a）。3、本发明涉及的荧光粉的制造方法简单可行，易于操作、易于量产、无污染、成本低。

### 附图说明

图 1 为实施例 1 的 XRD 谱图。

图 2a 为实施例 1 的激发光谱。

图 2b 为实施例 1 的发射光谱。

图 3a 为实施例 8 的激发光谱

图 3b 为实施例 8 的发射光谱

图 4a 为实施例 15 的激发光谱。

图 4b 为实施例 15 的发射光谱。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

称取 SrCO<sub>3</sub> 0.9228 克，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3252 克，SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.8502 克，

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225 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粉, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在  $1250^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 冷却至  $1000^\circ\text{C}$  时取出, 除去碳, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为  $\text{Sr}_{2.96}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例 2

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9153 克,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3259 克,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8521 克,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225 克,  $\text{CaO}$  0.0036 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粉, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在  $1250^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 冷却至  $1000^\circ\text{C}$  时取出, 除去碳, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为  $(\text{Sr}_{2.94}\text{Ca}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例 3

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9116 克,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3245 克,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8486 克,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225 克,  $\text{BaCO}_3$  0.0126 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粉, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在  $1250^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 冷却至  $1000^\circ\text{C}$  时取出, 除去碳, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为  $(\text{Sr}_{2.94}\text{Ba}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例 4

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9159 克,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3261 克,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8526 克,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225 克,  $\text{MgO}$  0.0026 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粉, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在

1250℃下焙烧2小时，冷却至1000℃时取出，除去碳，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光LED用荧光粉，其组成为 $(\text{Sr}_{2.94}\text{Mg}_{0.02})\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例5

称取 $\text{SrCO}_3$  0.9213克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3214克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8489克， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0224克， $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0.0060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粉，盖好坩埚盖，放入高温炉内，在1250℃下焙烧2小时，冷却至1000℃时取出，除去碳，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光LED用荧光粉，其组成为 $\text{Sr}_{2.96}(\text{Al}_{1.98}\text{Ga}_{0.02})\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例6

称取 $\text{SrCO}_3$  0.9233克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3237克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8508克， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225克， $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.0020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粉，盖好坩埚盖，放入高温炉内，在1100℃下焙烧2小时，冷却至1000℃时取出，除去碳，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光LED用荧光粉，其组成为 $\text{Sr}_{2.96}(\text{Al}_{1.99}\text{B}_{0.01})\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例7

称取 $\text{SrCO}_3$  0.9236克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3255克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8425克， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0225克， $\text{SrF}_2$  0.0040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粉，盖好坩埚盖，放入高温炉内，在1250℃下焙烧2小时，冷却至1000℃时取出，除去碳，研磨分散后，

得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉，其组成为  $\text{Sr}_{2.96}\text{Al}_2\text{O}_5(\text{Cl}_{1.98}\text{F}_{0.02}):\text{Eu}_{0.04}$ 。

### 实施例 8

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9380 克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3272 克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8556 克， $\text{CeO}_2$  0.0055 克，进行充分研磨混合，放入氧化铝坩埚内，放入高温炉内，在  $1250^\circ\text{C}$  下 5% $\text{H}_2$ 95% $\text{N}_2$  混合气体中焙烧 2 小时，自然冷却后取出，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉，其组成为  $\text{Sr}_{2.99}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}_{0.01}$ 。

### 实施例 9

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9303 克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3278 克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8572 克， $\text{CaO}$  0.0036 克， $\text{CeO}_2$  0.0055 克，进行充分研磨混合，放入氧化铝坩埚内，放入高温炉内，在  $1250^\circ\text{C}$  下 5% $\text{H}_2$ 95% $\text{N}_2$  混合气体中焙烧 2 小时，自然冷却后取出，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉，其组成为  $(\text{Ca}_{0.02}\text{Sr}_{2.97})\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}_{0.01}$ 。

### 实施例 10

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9265 克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3265 克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8537 克， $\text{BaCO}_3$  0.0126 克， $\text{CeO}_2$  0.0055 克，进行充分研磨混合，放入氧化铝坩埚内，放入高温炉内，在  $1250^\circ\text{C}$  下 5% $\text{H}_2$ 95% $\text{N}_2$  混合气体中焙烧 2 小时，自然冷却后取出，研磨分散后，得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉，其组成为  $(\text{Ba}_{0.02}\text{Sr}_{2.97})\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2:\text{Ce}_{0.01}$ 。

### 实施例 11

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9303 克， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3280 克， $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8577 克，



MgO 0.0026 克, CeO<sub>2</sub> 0.0055 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℃ 下 5%H<sub>2</sub>95%N<sub>2</sub> 混合气体中焙烧 2 小时, 自然冷却后取出, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为 (Mg<sub>0.02</sub>Sr<sub>2.97</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>: Ce<sub>0.01</sub>。

### 实施例 12

称取 SrCO<sub>3</sub> 0.9386 克, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3241 克, SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.8561 克, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.0040 克, CeO<sub>2</sub> 0.0055 克, 进行充分研磨混合, 放入氧化铝坩埚内, 放入高温炉内, 在 1100℃ 下 5%H<sub>2</sub>95%N<sub>2</sub> 混合气体中焙烧 2 小时, 自然冷却后取出, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为 Sr<sub>2.99</sub>(Al<sub>1.98</sub>B<sub>0.02</sub>)O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>: Ce<sub>0.01</sub>。

### 实施例 13

称取 SrCO<sub>3</sub> 0.9362 克, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3233 克, SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.8540 克, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0060 克, CeO<sub>2</sub> 0.0055 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℃ 下 5%H<sub>2</sub>95%N<sub>2</sub> 混合气体中焙烧 2 小时, 自然冷却后取出, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为 Sr<sub>2.99</sub>(Al<sub>1.98</sub>Ga<sub>0.02</sub>)O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>: Ce<sub>0.01</sub>。

### 实施例 14

称取 SrCO<sub>3</sub> 0.8903 克, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3236 克, SrCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.8378 克, SrF<sub>2</sub> 0.0040 克, CeO<sub>2</sub> 0.0546 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℃ 下 5%H<sub>2</sub>95%N<sub>2</sub> 混合气体中焙烧 2 小时, 自然冷却后取出, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为 Sr<sub>2.90</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Cl<sub>1.98</sub>F<sub>0.02</sub>): Ce<sub>0.10</sub>。

### 实施例 15

称取  $\text{SrCO}_3$  0.9372 克,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.3271 克,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.8553 克,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.0006,  $\text{CeO}_2$  0.0055 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粉, 盖好坩埚盖, 放入高温炉内, 在 1250  $^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时, 冷却至 1000  $^\circ\text{C}$  时取出, 除去碳, 研磨分散后, 得到一种紫外及近紫外激发的白光 LED 用荧光粉, 其组成为  $\text{Sr}_{2.989}\text{Al}_2\text{O}_5\text{Cl}_2: \text{Eu}_{0.001}, \text{Ce}_{0.01}$ 。

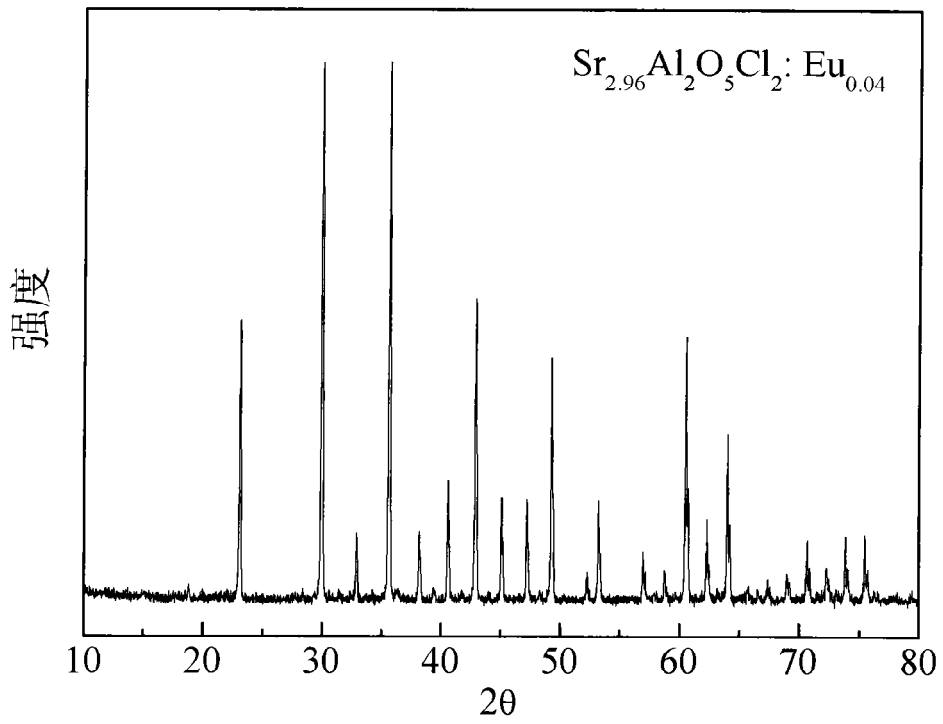


图 1

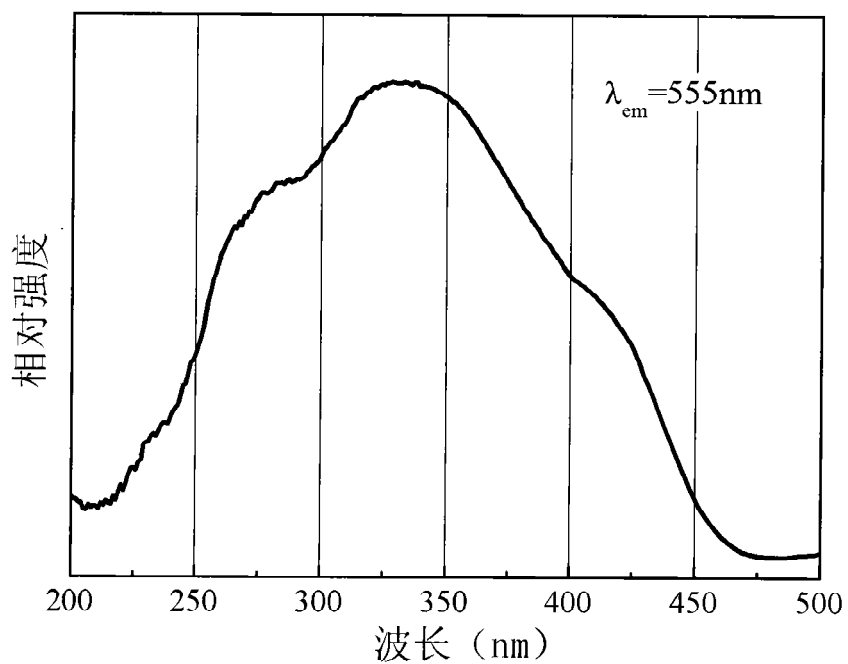


图 2a

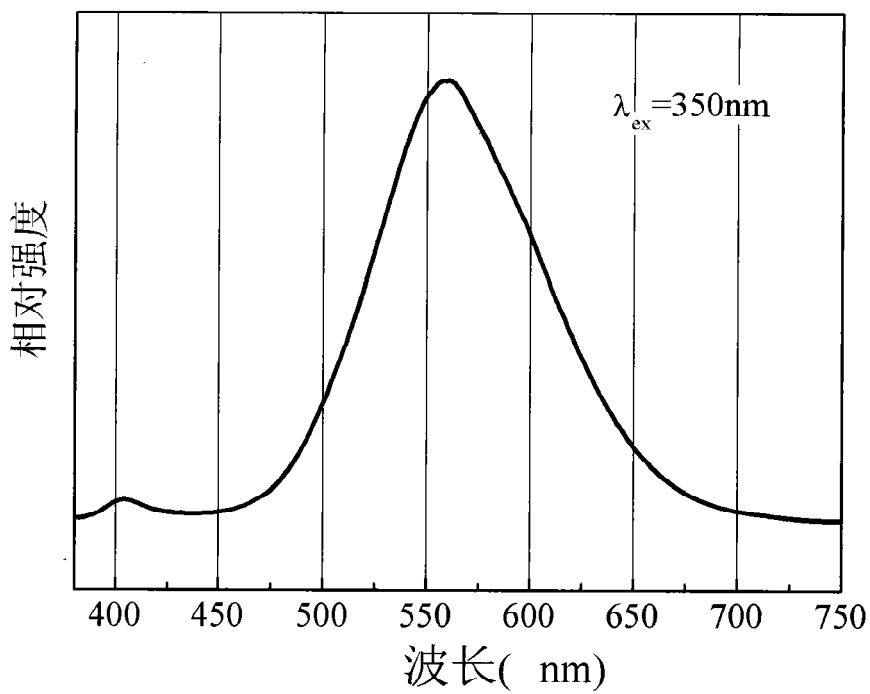


图 2b

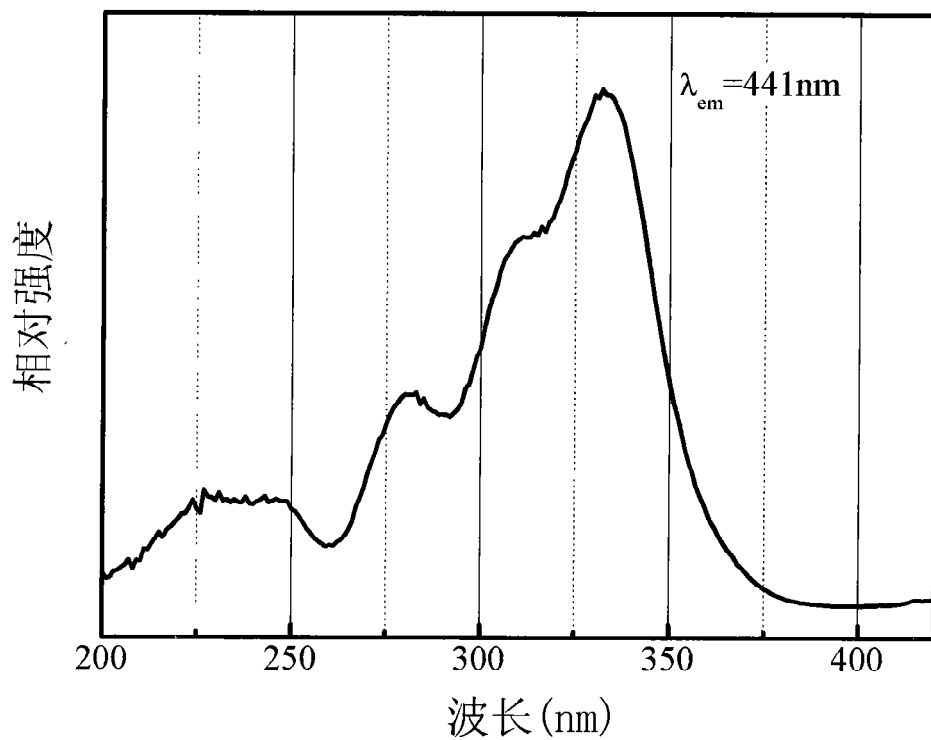


图 3a

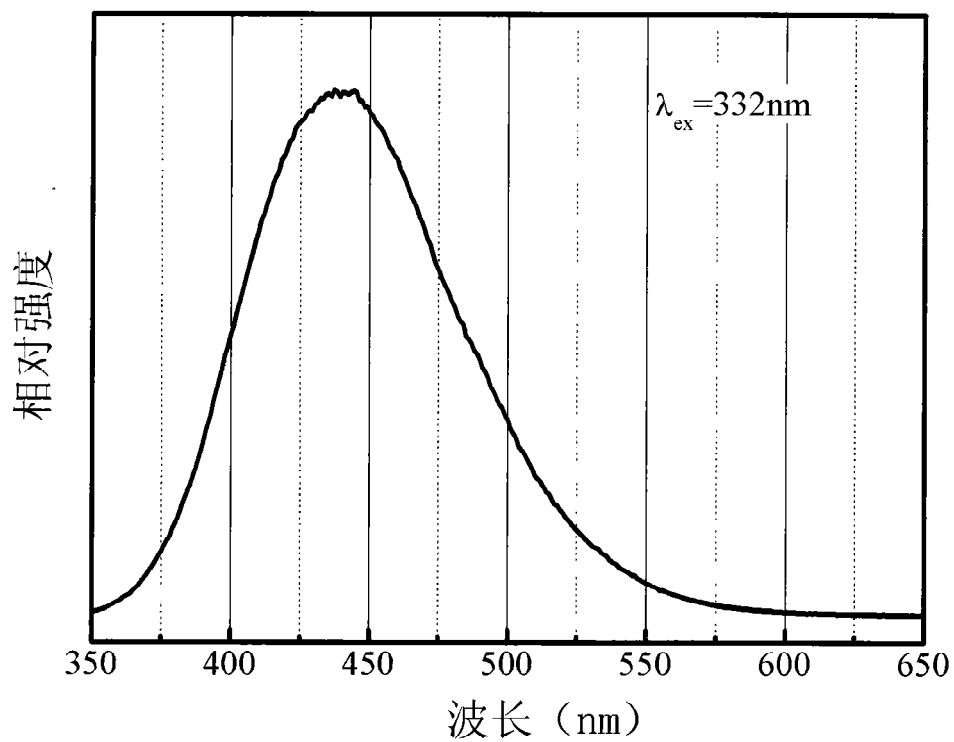


图 3b

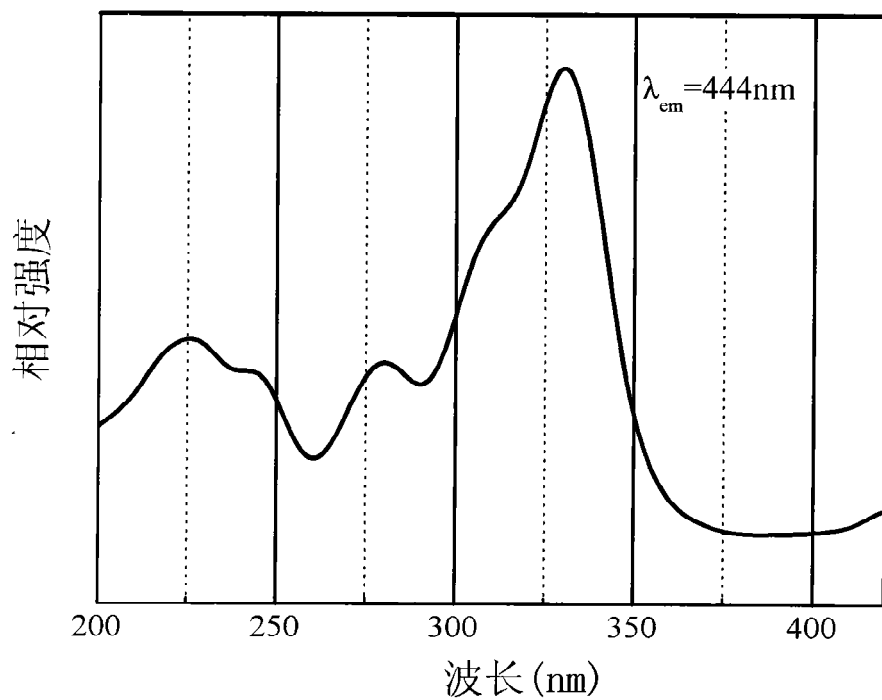


图 4a

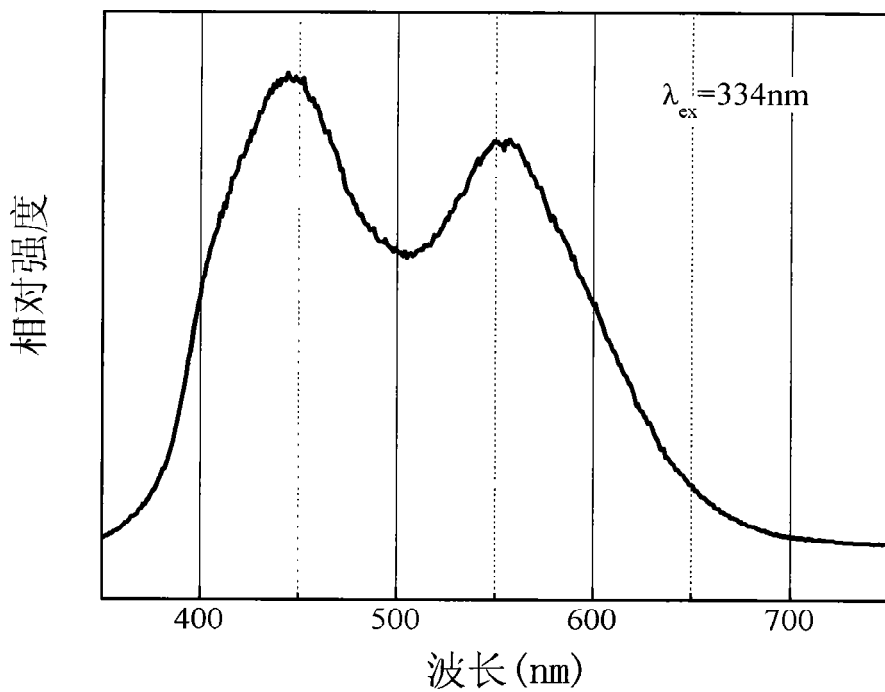


图 4b