



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102719250 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201210194707. 1

(22) 申请日 2012. 06. 13

(73) 专利权人 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 张伟

(51) Int. Cl.

C09K 11/79 (2006. 01)

H01L 33/50 (2010. 01)

审查员 王富强

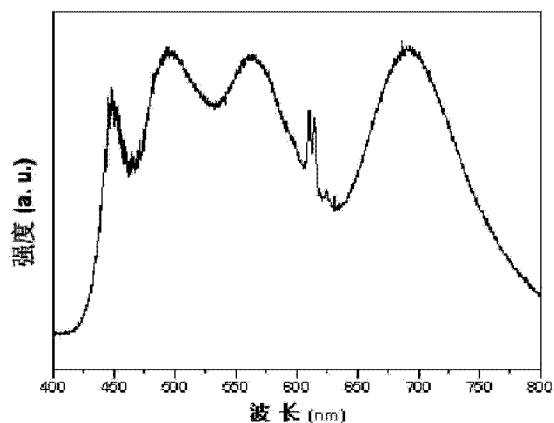
权利要求书1页 说明书8页 附图5页

(54) 发明名称

蓝光基单一荧光粉及其在制备白光 LED 中的
应用

(57) 摘要

蓝光基单一荧光粉及其在制备白光 LED 中的应用,属于发光技术领域。解决了现有技术中单一荧光粉红光成分不足,白光 LED 显色指数低、色温高的技术问题。该蓝光基单一荧光粉是由稀土离子 Ce^{3+} 和 Pr^{3+} 与过渡族金属离子 Mn^{2+} 共同激活的铈硅酸盐,化学式为 $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中, δ 、 x 、 y 和 z 为摩尔分数, $0 \leq \delta \leq 0.4$, $0.01 \leq x \leq 0.5$, $0.001 \leq y \leq 0.2$, $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。该蓝光基单一荧光粉发射光谱范围广、含有丰富的红光成分,应用其制备的白光 LED 显色指数高达 94.5,并具有较低色温,实现了 LED 的暖白光发射。



1. 蓝光基单一荧光粉,其特征在于,该蓝光基单一荧光粉的化学式为 $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中, δ 、 x 、 y 和 z 为摩尔分数, δ 的取值范围为 $0 \leq \delta \leq 0.4$, x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.5$, y 的取值范围为 $0.001 \leq y \leq 0.2$, z 的取值范围为 $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。

2. 根据权利要求1所述的蓝光基单一荧光粉,其特征在于,所述的 x 的取值范围为 $0.1 \leq x \leq 0.3$, y 的取值范围为 $0.05 \leq y \leq 0.1$, z 的取值范围为 $0.005 \leq z \leq 0.01$ 。

3. 权利要求1所述的的蓝光基单一荧光粉在制备白光LED中的应用,其特征在于,将所述的蓝光基单一荧光粉与环氧树脂按照质量比 0.15-0.30:1 混合均匀,涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上,封装固化而制得白光 LED。

蓝光基单一荧光粉及其在制备白光 LED 中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于发光技术领域,具体涉及一种蓝光基单一荧光粉及其在制备白光 LED 中的应用。

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,取代了现有的白炽灯和荧光灯成为新一代照明光源,被广泛应用于照明和显示领域。

[0003] 实现白光 LED 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,商业化白光 LED 上的黄色荧光粉主要应用的是 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 (<80),色温偏高 ($>6000\text{K}$)。为了获得高显色指数 (>80 , 理想 =100),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备白光 LED,但是这种方法存在着不同荧光粉之间再吸收,导致整体发光效率较低,且制备的白光 LED 的发射光谱随着驱动电流的变化而变化的技术问题。

[0004] 中国专利 CN201010144761 公开了一种基于蓝光激发的具有全光谱发射的单一白光 LED 用荧光粉 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ (CSS: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$),该荧光粉通过 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 双掺杂,在蓝光激发下,发射出波长范围在 460–620nm 的黄绿光和波长范围在 650–750nm 的红光。中国专利 CN201110157884 对上述荧光材料进一步改进,通过改变基质材料的组分,在 CSS: $\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 中引入 Y、La、Gd、Lu 后,起到了电荷补偿的作用,提高了 Mn^{2+} 在 650–750nm 的红光发射,并将改进后的荧光材料应用于白光 LED,获得了显色指数 75–83 的白光。但由于改进之后的荧光材料发射光谱中仍然缺少 620–650nm 的红光成分,因此该单一荧光粉制备的白光 LED 的显色指数没有达到理想值 (95–100),而且由于发射光谱中的红光比例较小,制备的白光 LED 的色温仍相对较高。

发明内容

[0005] 为了解决现有技术中单一荧光粉红光成分不足,白光 LED 显色指数低、色温高的技术问题,本发明提供一种蓝光基单一荧光粉及其在制备白光 LED 中的应用。

[0006] 本发明提供一种蓝光基单一荧光粉,其化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中, δ 、 x 、 y 和 z 为摩尔分数,所述 δ 的取值范围为 $0 \leq \delta \leq 0.4$, x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.5$, y 的取值范围为 $0.001 \leq y \leq 0.2$, z 的取值范围为 $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。

[0007] 所述 x 的优选取值范围为 $0.1 \leq x \leq 0.3$, y 的优选取值范围为 $0.05 \leq y \leq 0.1$, z 的优选取值范围为 $0.005 \leq z \leq 0.01$ 。

[0008] 上述一种蓝光基单一荧光粉在制备白光 LED 中的应用,是将所述的蓝光基单一荧光粉与环氧树脂按照质量比 0.15–0.30:1 混合均匀,涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上,封装固化而制得白光 LED。

[0009] 本发明的有益效果：

[0010] (1) 本发明的蓝光基单一荧光粉通过 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pr^{3+} 三掺杂，在 450nm 蓝光激发下，同时实现 Ce^{3+} 在 505nm 的绿光发射、 Mn^{2+} 在 570nm 的黄光发射和 680nm 的深红光发射以及 Pr^{3+} 在 600–630nm 的浅红光发射。发射波长范围广，覆盖了 480–750nm 的范围。

[0011] (2) 本发明的蓝光基单一荧光粉较宽范围的全光谱发射，用该单一荧光粉制备的白光 LED 显色指数高达 94.5，接近理想值。

[0012] (3) 与现有技术中的 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 双掺杂荧光粉相比较，本发明的 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pr^{3+} 三掺杂单一荧光粉发射光谱中增加了 Pr^{3+} 在 600–630nm 的浅红光发射，丰富了发射光谱中的红光成分，使本发明的单一荧光粉在提高白光 LED 显色指数的同时还进一步降低了白光的色温，实现暖白光发射。

[0013] (4) 本发明的蓝光基单一荧光粉的制备方法简单、无污染、易于操作，采用该单一荧光粉制备白光 LED 的方法也简单易行。

附图说明

[0014] 图 1 为本发明实施例 4 中荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=580\text{nm}$) 示意图；

[0015] 图 2 为本发明实施例 1–5 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图；

[0016] 图 3 为本发明实施例 6–9 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图；

[0017] 图 4 为本发明实施例 10–13 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图；

[0018] 图 5 为本发明实施例 14–16 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图；

[0019] 图 6 为本发明实施例 17 中制备的白光 LED 的发射光谱图；

[0020] 图 7 为本发明实施例 18 中制备的白光 LED 的发射光谱图；

[0021] 图 8 为本发明实施例 19 中制备的白光 LED 的发射光谱图；

[0022] 图 9 为对比例 1 中制备的白光 LED 的发射光谱图；

[0023] 图 10 为对比例 2 中制备的白光 LED 的发射光谱图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种蓝光基单一荧光粉，具有以下化学式： $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ，其中， δ 、 x 、 y 和 z 为摩尔分数，所述 δ 的取值范围为 $0 \leq \delta \leq 0.4$ ， x 的取值范围为 $0.01 \leq x \leq 0.5$ ， y 的取值范围为 $0.001 \leq y \leq 0.2$ ， z 的取值范围为 $0.0001 \leq z \leq 0.1$ 。

[0025] 所述 x 的优选取值范围为 $0.1 \leq x \leq 0.3$ ， y 的优选取值范围为 $0.05 \leq y \leq 0.1$ ， z 的优选取值范围为 $0.005 \leq z \leq 0.01$ 。

[0026] 本发明提供一种蓝光基单一荧光粉的制备方法，是采用化学式 $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 中元素的氧化物、氯化物、氟化物或相应的盐类为原料，按摩尔比称取，并研磨混合均匀后置入坩埚中；在还原气氛条件下，放入高温炉中焙烧，混合物料的焙烧温度为 1200–1400℃，焙烧时间为 4 小时；获得烧结体研磨后即得所述的荧光粉。

[0027] 所述的坩埚为刚玉坩埚、白金坩埚或石墨坩埚；所述的还原气氛为一氧化碳或氢；所述的高温炉为马弗炉或管式炉。

[0028] 本发明提供的蓝光基单一荧光粉的制备方法为现有高温固相反应法，但本发明的

蓝光基单一荧光粉的制备方法并不局限于此,水热法、溶胶-凝胶、燃烧法、微波法也能够制备本发明的蓝光基单一荧光粉。

[0029] 本发明提供一种蓝光基单一荧光粉在制备白光 LED 中的应用,是将本发明的蓝光基单一荧光粉和环氧树脂按照质量比 0.15-0.30:1 混合均匀,涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上,封装固化,制得白光 LED。

[0030] 下面结合实施例进一步说明本发明。

[0031] 实施例 1

[0032] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.0001$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.9199}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.0001})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0033] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.95995mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.0001mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.9199}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.0001})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0034] 图 2a 为实施例 1 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0035] 实施例 2

[0036] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.001$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.919}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.001})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0037] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.9595mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.001mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.919}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.001})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0038] 图 2b 为实施例 2 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0039] 实施例 3

[0040] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.005$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.915}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.005})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0041] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.9575mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.005mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.915}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.005})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0042] 图 2c 为实施例 3 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0043] 实施例 4

[0044] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0045] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.955mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0046] 图 1 为本发明实施例 4 中荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=580\text{nm}$) 示意图,可以看出,激发峰为 450nm 附近的蓝光激发带。这说明该单一荧光粉可被蓝光有效激发。

[0047] 图 2d 为实施例 4 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0048] 实施例 5

[0049] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_{\delta}\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$,其中当所述化学式中 $\delta=0$,即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.1$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.82}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0050] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.91mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.1mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.82}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0051] 图 2e 为实施例 5 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0052] 图 2 为本发明实施例 1-5 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。从图中可以看出,在蓝光激发下,该单一荧光粉同时发射出 Ce^{3+} 在 505nm 的绿光、 Mn^{2+} 在 570nm 的黄光和 680nm 的深红光、 Pr^{3+} 在 600-630nm 的浅红光。随着实施例 1-5 中 Pr^{3+} 浓度变化,发射光谱中只有 Pr^{3+} 在 600-630nm 的红光发射强度在改变, Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 的发射则基本保持不变。图 2 还说明,本发明实施例提出的单一荧光粉在蓝光激发下实现了全光谱发射,这为用该单一荧光粉制备具有高显色指数的白光 LED 提供了基础。

[0053] 实施例 6

[0054] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_{\delta}\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$,其中当所述化学式中 $\delta=0$,即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.001$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.989}\text{Ce}_{0.001}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0055] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.9945mol Sc_2O_3 , 0.001mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.989}\text{Ce}_{0.001}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0056] 图 3a 为实施例 6 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0057] 实施例 7

[0058] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_{\delta}\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$,其中当所述化学式中 $\delta=0$,即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.05$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.94}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0059] 按摩尔比称取 2.8mol CaCO_3 , 0.2mol MnCO_3 , 0.97mol Sc_2O_3 , 0.05mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.94}\text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0060] 图 3b 为实施例 7 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0061] 实施例 8

[0062] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.1$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.89}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0063] 按摩尔比称取 2.8molCaCO_3 , 0.2molMnCO_3 , $0.945\text{molSc}_2\text{O}_3$, 0.1molCeO_2 , $0.01\text{molPr}(\text{NO}_3)_3$, 3molSiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.89}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0064] 图 3c 为实施例 8 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0065] 实施例 9

[0066] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.2$, $y=0.2$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.79}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0067] 按摩尔比称取 2.8molCaCO_3 , 0.2molMnCO_3 , $0.895\text{molSc}_2\text{O}_3$, 0.1molCeO_2 , $0.01\text{molPr}(\text{NO}_3)_3$, 3molSiO_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 $(\text{Ca}_{2.8}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.79}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0068] 图 3d 为实施例 9 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0069] 图 3 为实施例 6-9 中荧光粉的发射光谱, 与图 2c-e 实施例 3-5 中荧光粉的发射光谱基本一致。实施例 6-9 中随 Ce^{3+} 浓度增加, Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pr^{3+} 的发射位置基本保持不变, 只有 Mn^{2+} 在 680nm 的深红光发射比例稍有变化。

[0070] 实施例 10

[0071] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.01$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0072] 按摩尔比称取 2.99molCaCO_3 , 0.01molMnCO_3 , $0.955\text{molSc}_2\text{O}_3$, 0.08molCeO_2 , $0.01\text{molPr}(\text{NO}_3)_3$, 3molSiO_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 $(\text{Ca}_{2.99}\text{Mn}_{0.01})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0073] 图 4a 为实施例 10 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0074] 实施例 11

[0075] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.1$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Mn}_{0.1})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0076] 按摩尔比称取 2.9molCaCO_3 , 0.1molMnCO_3 , $0.955\text{molSc}_2\text{O}_3$, 0.08molCeO_2 , $0.01\text{molPr}(\text{NO}_3)_3$, 3molSiO_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 $(\text{Ca}_{2.9}\text{Mn}_{0.1})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0077] 图 4b 为实施例 11 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0078] 实施例 12

[0079] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.3$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.7}\text{Mn}_{0.3})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0080] 按摩尔比称取 2.7mol CaCO_3 , 0.3mol MnCO_3 , 0.955mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.7}\text{Mn}_{0.3})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0081] 图 4c 为实施例 12 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0082] 实施例 13

[0083] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0$, 即不含 Mg 时, $x=0.5$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0084] 按摩尔比称取 2.5mol CaCO_3 , 0.5mol MnCO_3 , 0.955mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0085] 图 4d 为实施例 13 荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。

[0086] 图 4 为实施例 10-13 中荧光粉的发射光谱, 与图 3 实施例 6-9 中荧光粉的发射光谱基本一致。实施例 10-13 中随 Mn^{2+} 浓度增加, Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Pr^{3+} 的发射位置基本保持不变, Mn^{2+} 在 680nm 的深红光发射则逐渐增加。

[0087] 实施例 14

[0088] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0.1$, 即 Ca 和 Mg 组合时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.7}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0089] 按摩尔比称取 2.7mol CaCO_3 , 0.1mol MgO , 0.2mol MnCO_3 , 0.955mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.7}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0090] 图 5a 为实施例 14 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0091] 实施例 15

[0092] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0.2$, 即 Ca 和 Mg 组合时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0093] 按摩尔比称取 2.6mol CaCO_3 , 0.2mol MgO , 0.2mol MnCO_3 , 0.955mol Sc_2O_3 , 0.08mol CeO_2 , 0.01mol $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 3mol SiO_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 $(\text{Ca}_{2.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0094] 图 5b 为实施例 15 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0095] 实施例 16

[0096] 蓝光基单一荧光粉,化学式为: $(\text{Ca}_{3-\delta-x}\text{Mg}_\delta\text{Mn}_x)(\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ce}_y\text{Pr}_z)\text{Si}_3\text{O}_{12}$, 其中当所述化学式中 $\delta=0.4$, 即 Ca 和 Mg 组合时, $x=0.2$, $y=0.08$, $z=0.01$ 制备分子式为 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 的荧光粉。

[0097] 按摩尔比称取 2.4molCaCO_3 , 0.4molMgO , 0.2molMnCO_3 , $0.955\text{molSc}_2\text{O}_3$, 0.08molCeO_2 , $0.01\text{molPr}(\text{NO}_3)_3$, 3molSiO_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 $(\text{Ca}_{2.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.91}\text{Ce}_{0.08}\text{Pr}_{0.01})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。

[0098] 图 5c 为实施例 16 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 450\text{nm}$) 示意图。

[0099] 图 5 为本发明实施例 14-16 中荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=450\text{nm}$) 示意图。与实施例 1-13 不同的是, 实施例 14-16 中含有 Mg, 此时, 荧光粉的发射光谱发生了变化。随着实施例 14-16 中 Mg 含量的增加, 荧光粉发射光谱中 Pr^{3+} 的发射比例逐渐提高。

[0100] 实施例 17

[0101] 将本发明实施例 4 制备的单一荧光粉与环氧树脂按照质量比 0.30 : 1 混合均匀后, 涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上, 封装固化, 制得白光 LED。

[0102] 图 6 为本发明实施例 17 中制备的白光 LED 的发射光谱图, 其显色指数 $R_a=94.5$, 色温 $\text{CCT}=5200\text{K}$, 色坐标 $(x, y)=(0.34, 0.39)$ 。可以看出, 本发明提供的单一荧光粉制备的白光 LED 其显色指数接近理想值 (95-100)。

[0103] 实施例 18

[0104] 将本发明实施例 16 提供的单一荧光粉与环氧树脂按照质量比 0.15 : 1 混合均匀后, 涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上, 封装固化, 制得白光 LED。

[0105] 图 7 为本发明实施例 18 中制备的白光 LED 的发射光谱图, 其显色指数 $R_a=90.4$, 色温 $\text{CCT}=4200\text{K}$, 色坐标 $(x, y)=(0.36, 0.35)$ 。

[0106] 实施例 19

[0107] 将本发明实施例 16 提供的单一荧光粉与环氧树脂按照质量比 0.20 : 1 混合均匀后, 涂覆在 450nm 蓝光 InGaN 芯片上, 封装固化, 制得白光 LED。

[0108] 图 8 为本发明实施例 19 中制备的白光 LED 的发射光谱图, 其显色指数 $R_a=86.1$, 色温 $\text{CCT}=3400\text{K}$, 色坐标 $(x, y)=(0.40, 0.38)$ 。从图 8 中还可以看出, 本发明实施例 19 提供的白光 LED 在保持较高显色指数的同时还获得了更低的色温, 这证明通过该单一荧光粉实现了具有低色温高显色指数白光 LED 的制备。

[0109] 对比例 1

[0110] 按摩尔比称取 2.5molCaCO_3 , 0.3molZnO , 0.2molMnCO_3 , $0.75\text{molSc}_2\text{O}_3$, $0.2\text{molLa}_2\text{O}_3$, 0.1molCeO_2 , 2.5molSiO_2 , 0.5molGeO_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 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.5}\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。将该单一荧光粉按照与环氧树脂质量比 0.4 : 1 混合均匀后与蓝光 450nm 的芯片封装后即得中国专利 CN201110157884 公开的单一荧光粉制备的白光 LED。

[0111] 图 9 为对比例 1 中国专利 CN201110157884 公开的单一荧光粉制备的白光 LED 的发射光谱, 其显色指数 $R_a=75$, 色温 $\text{CCT}=5400\text{K}$, 色坐标 $(x, y)=(0.33, 0.41)$ 。

[0112] 对比例 2

[0113] 按摩尔比称取 2.5molCaCO_3 , 0.3molZnO , 0.2molMnCO_3 , $0.75\text{molSc}_2\text{O}_3$, $0.1\text{molY}_2\text{O}_3$, $0.1\text{molLu}_2\text{O}_3$, 0.1molCeO_2 , 2.5molSiO_2 , 0.5molGeO_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 $(\text{Ca}_{2.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})(\text{Sc}_{1.5}\text{Y}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Ce}_{0.1})\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉。将该单一荧光粉按照与环氧树脂质量比 $0.4:1$ 混合均匀后与蓝光 450nm 的芯片封装后即得中国专利 CN201110157884 公开的单一荧光粉制备的白光 LED。

[0114] 图 10 为对比例 2 中国专利 CN201110157884 公开的单一荧光粉制备的白光 LED 的发射光谱, 其显色指数 $R_a=83$, 色温 $\text{CCT}=4200\text{K}$, 色坐标 $(x, y)=(0.35, 0.42)$ 。

[0115] 从图 6、7 分别与图 9、10 对比可以看出, 本发明实施例 17、18 与对比例 1、2 提供的单一荧光粉和蓝光 LED 芯片结合制备的白光 LED 相比较, 在白光 LED 的色温基本接近时, 本发明提供的白光 LED 明显具有较高的显色指数, 其值均大于 90。

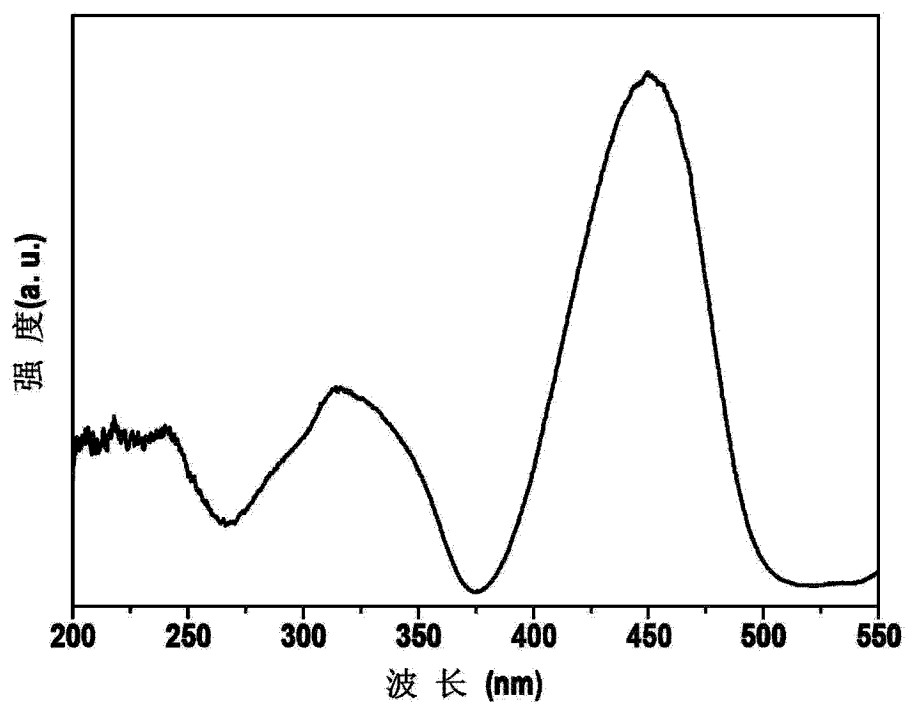


图 1

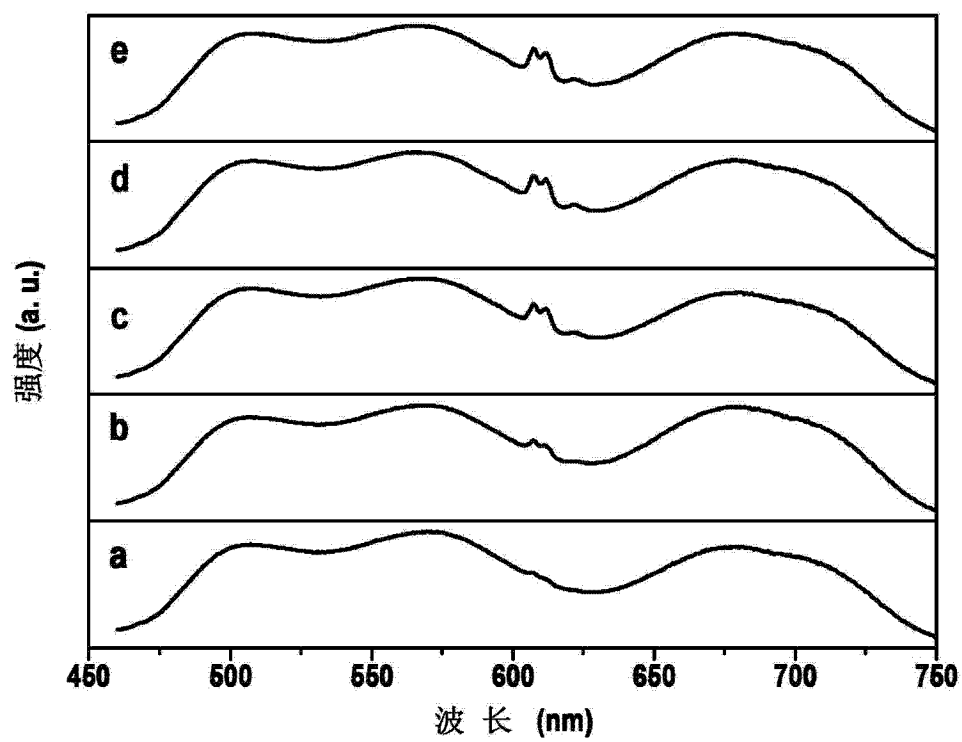


图 2

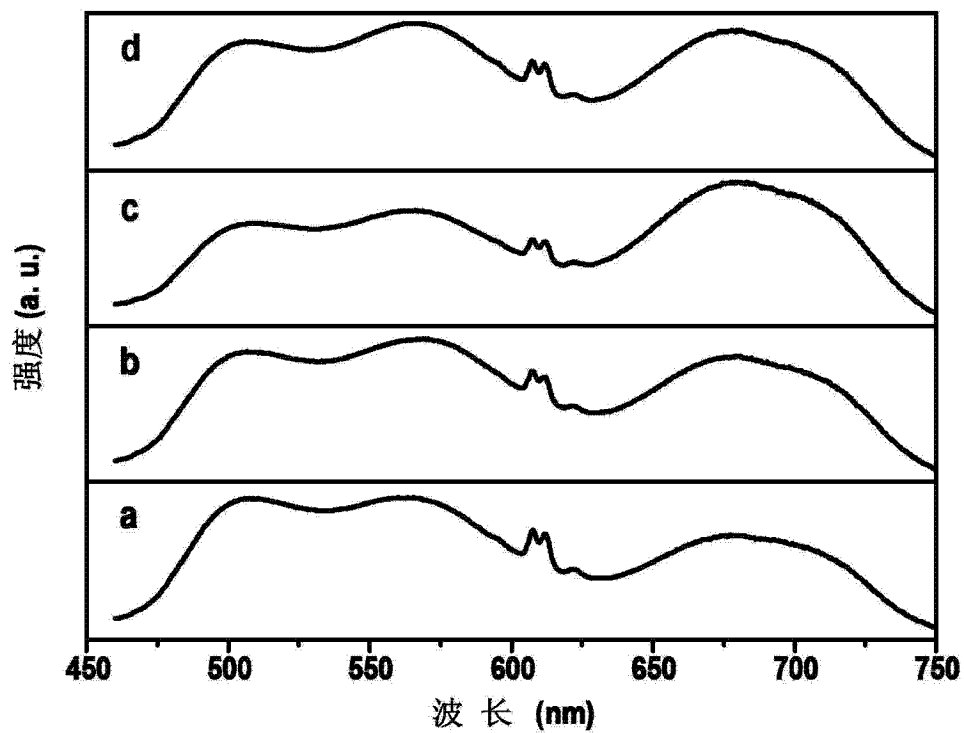


图 3

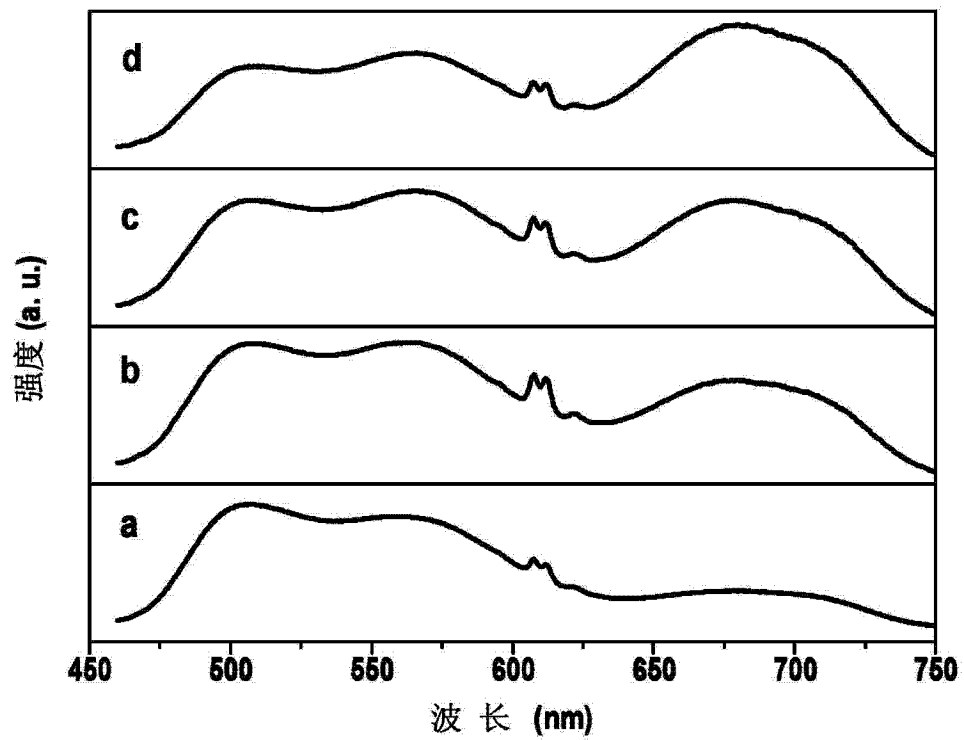


图 4

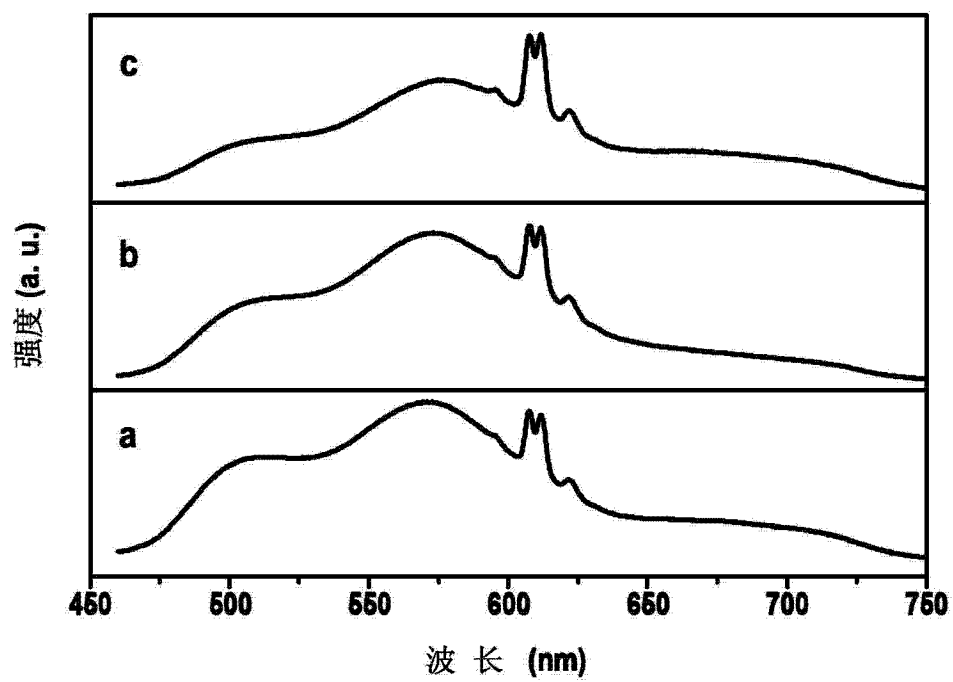


图 5

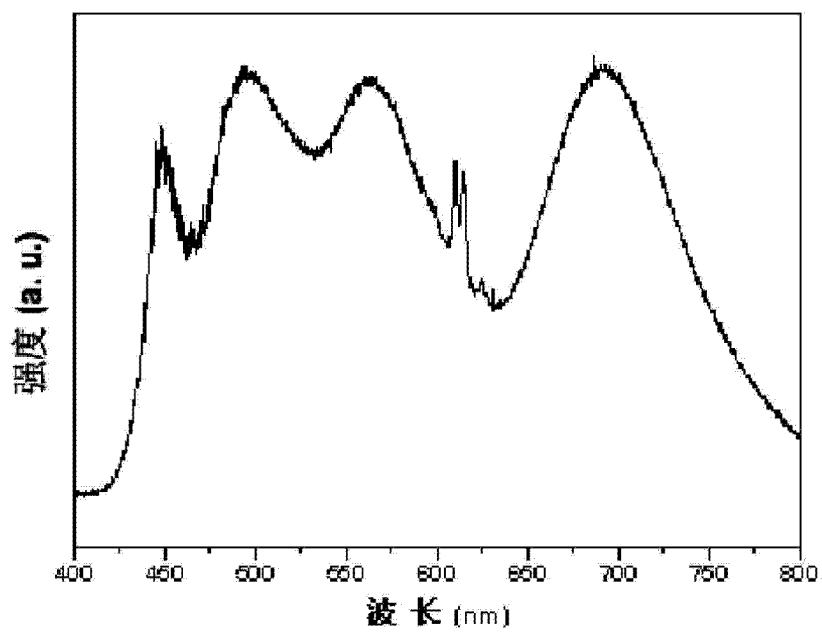


图 6

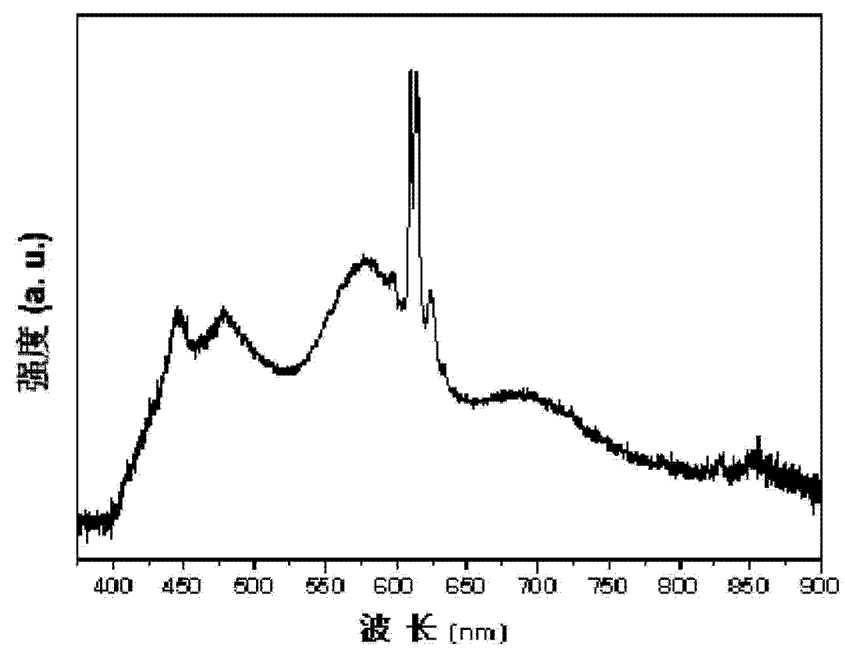


图 7

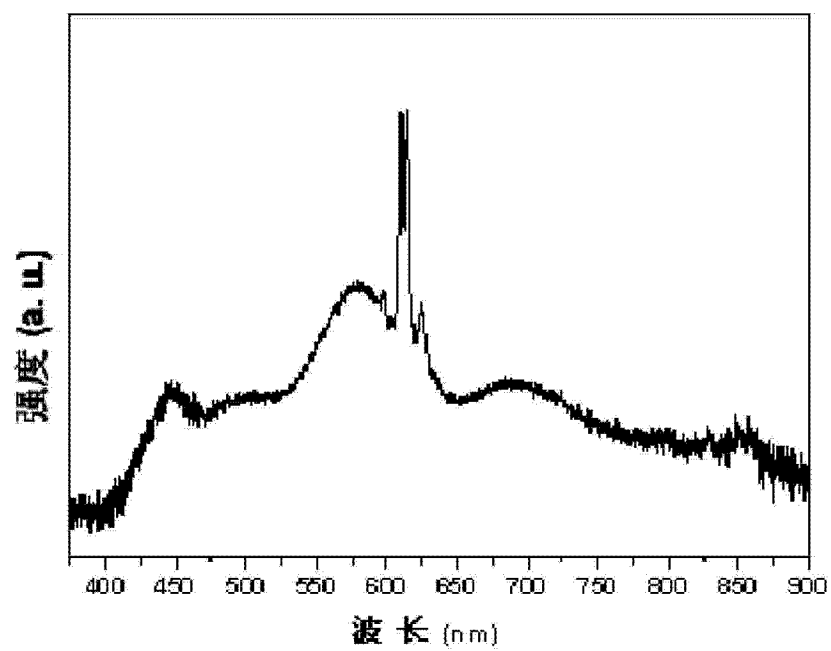


图 8

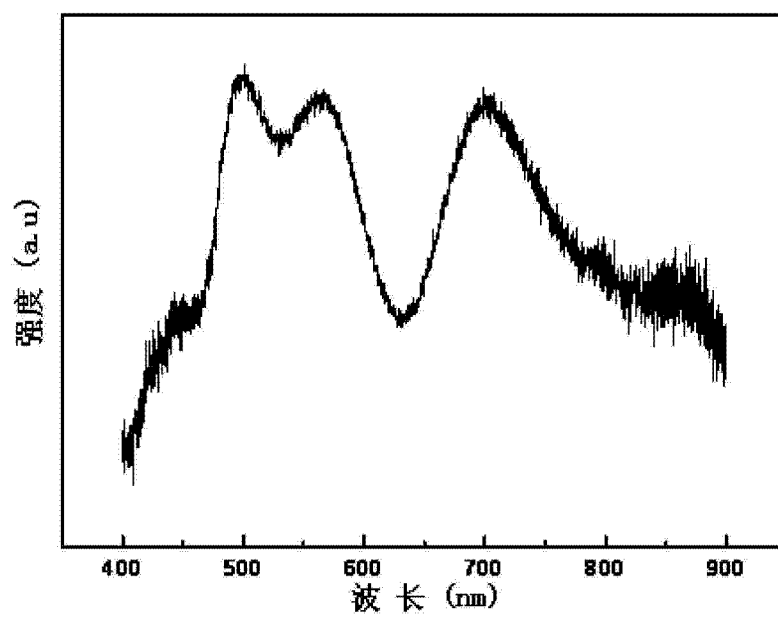


图 9

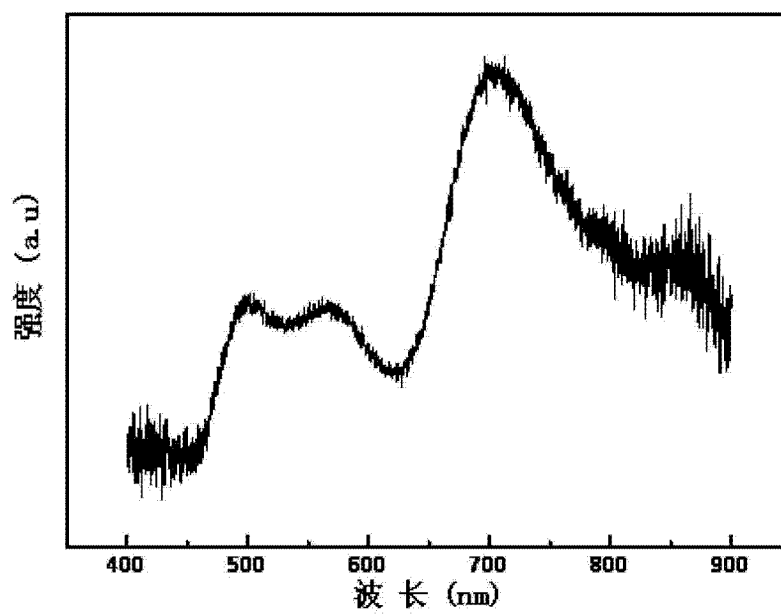


图 10