

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 33/00 (2006.01)

C09K 11/77 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03153651.4

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 100383988C

[22] 申请日 2003.8.20 [21] 申请号 03153651.4

[73] 专利权人 刘行仁

地址 518020 广东省深圳市翠竹北新港鸿
东湖阁 402 号

共同专利权人 刘琳琳

[72] 发明人 刘行仁 刘琳琳

[56] 参考文献

CN1337988A 2002.2.27

US6504179B1 2003.1.7

JP2003-224306A 2003.8.8

JP2003124527A 2003.4.25

CN1186103A 1998.7.1

审查员 施曙东

[74] 专利代理机构 包头市专利事务所

代理人 张少华

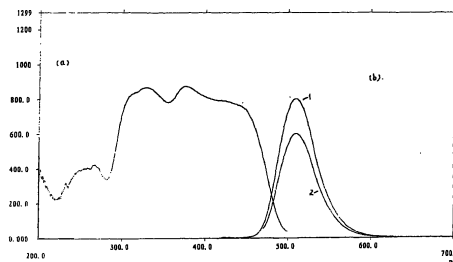
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 4 页

[54] 发明名称

白光发光二极管及其光转换用荧光体

[57] 摘要

本发明涉及一种白光发光二极管及其光转换用荧光体，该二极管包括发光芯片、电极、荧光体、封装材料，荧光体中包括有用稀土离子和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙 (CMZSC) 及红光荧光体二价镨和二价锰共激活的碱土硅酸盐及焦硅酸盐荧光体。这类荧光体可以和将半导体发射的长波 UV 辐射转换蓝光和其它可见光的一种或多种荧光体组成 UV 白光 LED 和 LD。CMZSC 绿色荧光体还可以与能将半导体化合物发射的蓝光转换为黄光、红光的一种或多种荧光体组合，并与蓝光半导体如 InGaN 芯片组合成白光 LED。其优点是发射光谱覆盖范围宽，显色指数高，光转换效率高。



1、一种白光发光二极管,包括发光芯片、电极、荧光体、封装材料,其特征是荧光体中:包含有采用稀土离子铕、铈和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙体系的绿色荧光体,其化合物的组成为 $(Ca_{1-x-y}Eu_xCe_y)_8(Mg_{1-a-z}Zn_aMn_z)(SiO_4)_4Cl_2$,式中 $0 \leq a \leq 1, 0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$ 以及两种硅酸盐红色荧光体中的至少一种荧光体,其化合物的组成分别为:

(1) $(Ba_{1-x-b}Eu_xM_b)(Mg_{1-a}Zn_aMn_z)_2Si_2O_7$ 焦硅酸盐, 式中 $M=Sr$ 和 / 或 Ca ,

$0 < x \leq 0.15, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < z \leq 0.3$;

(2) $(Ba_{1+b-x-y}M_bEu_xCe_y)_3(Mg_{1-a-z}Zn_aMn_z)Si_2O_8$, 式中 $M=Sr$ 和 / 或 Ca ,

$0 \leq b \leq 0.6, 0 \leq a \leq 1, 0 < x \leq 0.15, 0 \leq y \leq 0.02, 0 \leq z \leq 0.2$ 。

2、一种白光 LED 光转换用荧光体,其特征是:

荧光体包括有蓝光 LED、长波 UV LED 和 LD 用的蓝绿光和绿色荧光体,是由稀土离子铕、铈和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙体系荧光体,其化合物组成为:

$(Ca_{1-x-y}Eu_xCe_y)_8(Mg_{1-a-z}Zn_aMn_z)(SiO_4)_4Cl_2$, 式中 $0 \leq a \leq 1, 0 < x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 \leq z \leq 0.1$, 当组成中含有三价铈离子时,还应加入一价碱金属离子;

上述白光 LED 光转换用荧光体还包括有长波 UV、蓝紫光 LED 或 LD 光转换用的两种硅酸盐红色荧光体中的至少一种,其化合物组成分别为:

(1) $(Ba_{1-x-b}Eu_xM_b)(Mg_{1-a}Zn_aMn_z)_2Si_2O_7$ 焦硅酸盐, 式中 $M=Sr$ 和 / 或 Ca ,

$0 < x \leq 0.15, 0 \leq b \leq 1, 0 \leq a \leq 1, 0 < z \leq 0.3$;

(2) $(Ba_{1+b-x-y}M_bEu_xCe_y)_3(Mg_{1-a-z}Zn_aMn_z)Si_2O_8$, 式中 $M=Sr$ 和 / 或 Ca ,

$0 \leq b \leq 0.6, 0 \leq a \leq 1, 0 < x \leq 0.15, 0 \leq y \leq 0.02, 0 \leq z \leq 0.2$ 。

3、根据权利要求 2 所述的白光 LED 光转换用荧光体,其特征是:其中还包含有涉及长波 UV 和蓝紫光 LED 和 LD 光转换用的三种高效发射蓝绿光荧光体: $(Sr_{1-x}Eu_x)_4Si_3O_8Cl_4$ 、 $(Sr_{1-x}Eu_x)_8(Si_4O_{12})Cl_8$ 及 $2(Sr_{1-x}Eu_x) \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$ 。

白光发光二极管及其光转换用荧光体

一、技术领域:

本发明涉及一种白光发光二极管及其光转换用荧光体,属于光电子和照明技术领域。

二、背景技术:

二十世纪九十年代后期,白光发光二极管的出现成为光电子和照明科领域中的一个热门。白光发光二极管(Light-Emitting Diode,简称LED)是一种新的固体光源,其中以半导体发光蓝芯片,长波紫外光芯片与荧光体有机结合组成的白光LED成为当前国内外发展的主流。短短几年来,它的发展非常迅速,其光效现已大大超过白炽灯。白光LED具有高效节能,固体化抗震,启动快,无闪烁,无公害等诸多优点,现在拓展到许多应用领域。人们期望白光LED成为第四代新照明光源,达到节能的绿色照明目的。实现这种新的固体白光LED照明光源,迫切需要高效荧光体,使半导体LED和LD(Laser Diode,激光二极管)芯片发出的长波紫外光和蓝光有效地转换为可见光,从而实现白光LED和白光LD。

利用发蓝光的LED芯片和可被蓝光激发发射黄光的三价铈激活的稀土石榴石,如 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ 荧光体(通常简称为YAG:Ce)可以组成发白光LED(美国专利5998925),这种黄色荧光体从上世纪六十年代以来人们进行了充分的研究(Blasse G and Brill A. J Chem Phys. 1967, 47(12): 5139, Weber MJ等; Appl phys lett. 1978, 33:410, Liu Xingren等; Phys Rev B:Condens Matt. 1989, 39(16):10633),这类荧光体可以将半导体芯片发射的蓝光有效地转换为黄光。但是,这种白光LED的性能及用作照明很大程度上受到限制,存在一些急需克服的缺点。因为在所使用的YAG:Ce体系荧光体的发射光谱中缺少某些色成份,如蓝绿光和红光成份。这不仅致使制造的白光LED的色还原性差,显色指数低,更重要的是利用这一方法迄今难以制造出低色温($\leq 4000K$)、高显色指数($R_a > 80$)的白光LED。目前,这种荧光体将蓝光转换为黄光的效率再提高非常困难。这种黄色YAG:Ce荧光体的另一个缺点是不能被360--420nm长波紫外至蓝紫光有效激发,发光效率低。

近年来,具有发射波长为370nm、382nm、395nm和405nm左右的紫外LED已陆续被开发,发射395和405nm的蓝紫光发光二极管LED和激光二极管LD已实现商品化。利用这种UVLED和LED来实现白光,可以达到光效更高的白光,但需要发光效率很高的红、绿、蓝三基色荧光体。人们熟悉的 $Y_2O_3:Bi, Eu$ 荧光体最近被用作长波UV白光LED的红材料(美国专利6255670B1, 2001)。它是利用 Bi^{3+} 离子在长波UV区有吸收,然后将吸收能量传递给 Eu^{3+} ,使之发射611nm锐峰谱线红光(J. Electrochem. Sol, 1967, 114:1137, 发光学报1981, 2:31)。但这种红材料在420--370nm范围的蓝紫外光激发下,发光效率低,只有在更短的紫外光,如254nm激发下效率很高。彩电用的 $Y_2O_2S:Eu$ 红色荧光体也存在类似的问题。

刘行仁和张晓发明了二价铈激活的氯硅酸镁钙 $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu$ (简称CMSC:Eu)绿色荧光体并报告了它的发光性质(J. Electrochem Soc, 1992, 139:622)。随后,刘行仁等人又对 Eu^{2+} 激活的氯硅酸锌钙 $Ca_8Zn(SiO_4)_4Cl_2:Eu$ (简称CZSC:Eu)以及在这两种新荧光体中 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} 的发光性质, $Ce^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ 离子间的能量传递进行了研究(J. Rare Earth, 1993, 11:102; 吉林大学自然科学学报, 1996, No. 4:91; 光谱学与光谱分析, 1998, 18: 645等)。在1996年申请了中国发明专利(CN1186103A)。这类荧光体在紫外光和蓝光激发下,发射很强的绿光,光能转换效率高。最近,GE公司利用刘行仁等人发明的 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 共激活的氯硅酸镁钙用作紫外白光LED的绿色荧光体(美国专利6255670B1, 2001);而德国Osram公司用作蓝光芯片激发的白光LED的绿色荧光体(美国专利6504179B1, 2003)。

二价铈激活的氯硅酸锶 $Sr_4Si_3O_8Cl_4:Eu$ (英国专利1087655, 1967; J. Lumin 1971, 3:467)及

$\text{Sr}_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}_8:\text{Eu}^{2+}$ (Z. Anorg. Allg. Chem. 1994, 620: 451; Mat Res Bull 2001, 36:2051) 的发光性质已被报道。而另一类 Eu^{2+} 激活的磷酸盐 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体也被报告(三菱电机技报, 1978, 52, 701)。它们在紫外光激发下发射强的蓝绿光, 试图用于荧光灯中色品质的改善, 但没有被用于白光 LED 中。

Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 分别激活的 $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ (M=Ba、Sr、Ca) 碱土硅酸盐的发光性质已分别被报道 (J. Electrochem Soc, 1970, 117:381; J. Chem Phys. 1968, 115:1181; 无机材料学报 1999, 14(2):317; J Alloys Compd, 2000, 23:189)。早期已报道, 在 $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Mn 和 $\text{BaMg}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Mn 两种硅酸盐中可以发生有效的 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 的能量传递, 而获得 Mn^{2+} 的红发射 (J. Electrochem Soc. 1968, 115:733; 1970, 117:381), 但至今没有获得应用。

三、发明内容:

本发明的目的是提供一种发射光谱覆盖范围宽, 显色指数高, 光转换效率高, 耐候性良好的高质量白光 LED; 本发明的另一目的是提供制造该白光 LED 的光转换用荧光体。

本发明的目的是由以下方式实现的:

本发明的白光 LED 包括发光芯片、电极、荧光体、封装材料, 其特征是: 荧光体中包含有采用稀土离子铕、铈和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙体系的绿色荧光体, 其化合物的组成为 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, 式中 $0 \leq a \leq 1$, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$ 以及两种硅酸盐红色荧光体中的至少一种荧光体, 其化合物的组成分别为:

(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{M}_b)(\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 焦硅酸盐, 式中 M=Sr 和 / 或 Ca,

$0 < x \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 < z \leq 0.3$;

(2) $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_b\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)\text{Si}_2\text{O}_8$, 式中 M=Sr 和 / 或 Ca,

$0 \leq b \leq 0.6$, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.02$, $0 \leq z \leq 0.2$ 。

本发明的白光 LED 光转换用荧光体包括有蓝光 LED、长波 UV LED 和 LD 用的蓝绿光和绿色荧光体, 是由稀土离子铕、铈和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙体系荧光体, 其化合物组成为:

$(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, 式中 $0 \leq a \leq 1$, $0 < x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.1$, 当组成中含有三价铈离子时, 还应加入一价碱金属离子, 如 Li^+ 作为电荷补偿剂。这类荧光体可被光谱范围很宽的紫外光至蓝光的波长有效激发, 发射蓝绿光——绿光。例如, 用 InGaN LED 发射的 455nm 的蓝光激发下, 发射强的带蓝绿光或绿光。因此, 它们是制作白光 LED 或 LD 所需要的优良的蓝绿光和绿色荧光体。

本发明的白光 LED 光转换用荧光体还包括有长波 UV、蓝紫光 LED 或 LD 光转换用的两种硅酸盐红色荧光体中的至少一种, 其化合物组成分别为:

(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{M}_b)(\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 焦硅酸盐, 式中 M=Sr 和 / 或 Ca,

$0 < x \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq a \leq 1$, $0 < z \leq 0.3$;

(2) $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_b\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)\text{Si}_2\text{O}_8$, 式中 M=Sr 和 / 或 Ca,

$0 \leq b \leq 0.6$, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.02$, $0 \leq z \leq 0.2$ 。当组成中含有 Ce^{3+} 离子时, 可加入碱金属离子, 如 Li^+ 作电荷补偿剂。

在上述两种硅酸盐中, Eu^{2+} 部分取代碱土金属 M^{2+} ; 而 Mn^{2+} 部分取代 Mg^{2+} 离子, 占据八面体格位, 在半导体化合物 LED 芯片发射的长波紫外——蓝紫光的激发下, Eu^{2+} 有效地吸收能量, 传递给 Mn^{2+} , 从而产生红光, 因此, 可用作 UV 白光 LED 的红成份。

在本发明的白光 LED 光转换用荧光体中还可以包含有涉及长波 UV 和蓝紫光 LED 和 LD 光转换用的三种高效发射蓝绿光荧光体: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4$ (简称 SSC4:Eu)、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}_8$ (简称 SSC8:Eu) 及 $2(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x) \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ (简称 SPB:Eu)。它们可被 UV 光及蓝紫光的 InGaN LED 有效激发, 发射蓝绿光, 前两种氯硅酸铕的发射峰位于 490nm

处, 而 SPB:Eu 的发射峰为 480nm。这些荧光体的发光均属于 Eu^{2+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 组态的跃迁发射。 Eu^{2+} 能有效地吸收 LED 芯片在直流正向电流驱动下发出的 UV—蓝紫光, 激发到 $5d$ 态的电子跃迁到 $4f$ 基态, 发射可见的蓝绿光, 实现 UV \rightarrow 可见光的转换。它们被用作 UV 白光 LED 的蓝绿光成份, 改善白光 LED 的显色性和提高显色指数。

本发明的二价铕, 二价锰, 三价铕掺杂的氯硅酸镁锌钙蓝绿—绿色荧光体的制备方法如下描述。按组成化学计量比, 精确称取钙、镁、锌、锰、稀土元素及硅和碱金属相应的高纯含氧化合物和氯化钙作为原料, 如 CaCO_3 , MgO , ZnO , MnCO_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 和 Li_2CO_3 及 CaCl_2 。过量的 CaCl_2 是必要的。上述原料充分磨混均匀后, 放在刚玉坩埚中, 在 $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ 下的弱还原气氛中, 灼烧 1-4 小时, 即可制得所需要的荧光体。其体色为绿色, 随铕浓度增加而加深。还原性气氛可以用碳粒在空气中燃烧产生的气体, 也可以采用 N_2 气与少量 H_2 , 如 $95\%\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 混合气体。

本发明的二价铕, 三价铕和二价锰共激活的碱土硅酸盐荧光体的制备方法描述如下。按照组成 $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{MfEu}_x\text{Ce}_y)(\text{Mg}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Mn}_z)\text{SiO}_2\text{O}_8$ 化学计量配比, 精确称取称相关的含氧盐原料, 碱土金属碳酸盐, SiO_2 , MgO 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 , CeO_2 及锰的盐类, 如 MnO_2 , MnCO_3 , MnF_2 , 如果使用 CeO_2 , 需加少量碱金属, 如 Li^+ 盐作电荷补偿剂。将它们磨混均匀, 放入刚玉坩埚中, 在 $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ 弱还原气氛中灼烧 1-5 小时即成。M 为 Sr, Ca, 可以部分取代 Ba, 它们的作用可以调节荧光体的发射光谱移动。

本发明的二价铕和二价锰共激活的碱土焦硅酸盐荧光体制备方法所述如下, 按 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{M}_y)(\text{Mg}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Mn}_z)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 组成化学计量比, 称取 BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , MgO , ZnO , SiO_2 , Eu_2O_3 , MnCO_3 , 或其它锰盐。加入少量助熔剂, 如 MgCl_2 , BaF_2 等后, 充分磨混均匀后, 放入高纯 Al_2O_3 坩埚中, 在 $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ 的弱还原气氛中灼烧 1-5 小时。取出用热去离子水洗涤产物, 于 130°C 烘箱中烘干。产生弱还原性气体方法可以是碳粒燃烧产生, 也可用 N_2 气与少量 H_2 气混合的气体。

本发明的二价铕激活的氯硅酸锶蓝绿色荧光体的制备方法如下描述。按 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4$ 和 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}_8$ 组成化学计量比, 称取 SrCO_3 , SiO_2 , SrCl_2 以及 Eu_2O_3 , 以及锰盐, 如 MnCO_3 , MnO_2 或 MnF_2 等原料, 充分磨混均匀, 放入刚玉坩埚中, 在约 850°C 予热 3 小时, 取出再磨, 然后在 $900\text{--}950^\circ\text{C}$ 弱还原气氛中灼烧几小时, 弱还原气氛可以是 $5\%\text{H}_2+95\%\text{N}_2$ 左右的混合气体也可用碳粒在高温下燃烧产生弱还原气体。产物稍磨, 用热去离子水洗去过剩物, 于 130°C 烘箱中烘干即可。

本发明的二价铕激活的磷硼酸锶蓝绿色荧光体制备方法描述如下, 由含锶的盐类, 如 SrHPO_4 , SrCO_3 , H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Eu_2O_3 及 MnCO_3 或其它锰盐用作原料。按组成为 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Eu}$ 化学计量配比, 精确称取相应原料, 充分磨混均匀, 放入刚玉坩埚中, 在 $1050\text{--}1250^\circ\text{C}$ 弱还原气氛中灼烧数小时。铕的浓度一般为 1-3mol%。用热水洗涤, 130°C 下烘干, 产生弱还原性气体方法如上所述。

本发明的优点是对氯硅酸镁锌钙荧光体来说, 由于依据无辐射能量传递原理, 使 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 的发光增强, 发射光谱复盖的范围更宽, 有利色品坐标的 x 和 y 值改善及显色指数 R_a 的提高。本发明的 Eu^{2+} , $\text{Ce}^{3+}+\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ce}^{3+}+\text{Eu}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$, $\text{Eu}^{2+}+\text{Mn}^{2+}$ 多种激活剂掺杂的氯硅酸镁锌钙 (CMZSC) 和氯硅酸锌钙 (CZSC) 绿色荧光体不仅对长波紫外光、蓝紫光及蓝的光转换效率高, 发射强的绿光, 而且发射光谱中大于 580nm 的橙红成分所占的比例比氯硅酸镁钙 (CMSC) 体系中增大。因此, 本发明的绿色荧光体的这些优点不仅使 LED 中发射的紫外和蓝光的光转换效率提高, 而且有利白光 LED 的显色指数提高。它们和发射长波紫外光或蓝光的半导体化合物, 如紫外和蓝光的 InGaN 芯片及其它荧光体如 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 体系黄色荧光和碱土硫化物 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 荧光体组合可制成光通高、显色指数满意的不同色温的白光 LED。

本发明的另一个优点是利用 $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 的无辐射能量传递获得发红光的碱土硅酸盐 $\text{M}(\text{Mg}, \text{Zn})_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{M}_6(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_5\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)，它们被用作 UV 白光 LED 非常需要的红成份，这类硅酸盐荧光体可被 LED 发射的长波 UV- 蓝紫光有效激发，发射光谱范围在 560-760nm 范围的红光。利用部分 Sr^{2+} 和 Ca^{2+} 取代 Ba^{2+} ， Zn^{2+} 取代镁可以调节 Mn^{2+} 的红色发射波长和光谱。这类硅酸盐制备简单，性能稳定，耐候性优良，温度猝灭特性良好。因此，本发明的红色荧光体适于用作紫外白光 LED 的红成分，选用本发明的红色荧光体和其它绿色和蓝色荧光体按一定比例混合，再与发射长波紫外光如 380nm 或 395nm InGaN LED 芯片有机组合可以制成高质量的白光 LED。

本发明的另一个优点是二价铕激活的氯硅酸锶和磷硼酸锶荧光体，在长波紫外-蓝光 LED 激发下，可以发射强的蓝绿光(480-500nm)。因此，可用于白光 LED 高显色性的蓝绿成分和其它荧光体结合可制得显色性很好的白光 LED。

本发明的优点还表现在由发射长波紫外光-蓝光半导体发光芯片与三基色荧光体组合成色温可随意性的白光 LED。利用本发明的几种荧光体和 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ ， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 或 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ 蓝色荧光体组合，也可以与 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ 红材料组合制作不同色温的 UV 白光 LED。

本发明的另一个优点是高质量白光 LED 是由发蓝光 InGaN 半导体芯片和本发明的氯硅酸镁锌钙体系荧光体与 Ce^{3+} 激活的稀土石榴石如 YAG:Ce, YAG:Ce, Pr 黄色荧光体和/或其它红色荧光体如 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 有机地组成。InGaN LED 芯片在正向电流，如 $I_f=20\text{mA}$ 驱动下，发射 450nm 左右的蓝光，激发本发明的氯硅酸镁锌钙荧光体及其它黄色或/和红色荧光体。氯硅酸镁锌钙荧光体发射蓝绿-绿光，填补白光 LED 的发射光谱中缺少 480-510nm 波段的光谱，这样可使白光 LED 的显色指数 Ra 提高。

四、附图说明：

图 1 为一种平面白光 LED 的结构示意图；

图 2 为半导体发光芯片和荧光粉胶层组合的发光单元的结构示意图；

图 3 为本发明的二价铕激活的氯硅酸镁锌钙 $\text{Ca}_6\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 搅绿色荧光体的激发光谱(a)和发射光谱(b)，曲线 1: $\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$ ，曲线 2: $\lambda_{\text{ex}}=460\text{nm}$ ；

图 4 为 $(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_7$ 焦硅酸盐红色荧光体的(a)激发光谱，曲线 1: $\lambda_{\text{ex}}=655\text{nm}$ ，2: 400nm 及(b)发射光谱 $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ 。

图 5 是 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}$ 氯硅酸锶蓝绿光荧光体的(a)激发光谱 $\lambda_{\text{ex}}=490\text{nm}$ 和(b)发射光谱 $\lambda_{\text{ex}}=380\text{nm}$ 。

五、具体实施方式：

参照附图 1，本发明的白光 LED 包括半导体发光芯片 1、电极 2、荧光体 4、封装材料 5、引线 6、电极管脚 7、8、不透明支架 9，荧光体 4 包含有采用稀土离子铕、铈和锰离子共激活的氯硅酸镁锌钙体系的绿色荧光体，其化合物的组成为 $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_6(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ ，式中 $0 \leq a \leq 1$ ， $0 < x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0 \leq z \leq 0.1$ 以及两种硅酸盐红色荧光体中的至少一体荧光体，其化合物的组成分别为：

(1) $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{M}_b)(\text{Mg}_{1-a}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 焦硅酸盐，式中 $\text{M}=\text{Sr}$ 和 / 或 Ca ， $0 < x \leq 0.15$ ， $0 \leq b \leq 1$ ， $0 \leq a \leq 1$ ， $0 < z \leq 0.3$ ；

(2) $(\text{Ba}_{1-b-x}\text{M}_b\text{Eu}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Mg}_{1-a-z}\text{Zn}_a\text{Mn}_z)\text{Si}_2\text{O}_8$ ，式中 $\text{M}=\text{Sr}$ 和 / 或 Ca ， $0 \leq b \leq 0.6$ ， $0 \leq a \leq 1$ ， $0 < x \leq 0.15$ ， $0 \leq y \leq 0.02$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ 。

封装材料 5 可以是耐 UV 和耐候性的树脂，如透明的环氧树脂，透明的硅酮胶等，还可用 SiO_2 或 TiO_2 作为光的散射剂，使 LED 的白光光色更为均匀。本发明中的荧光体和树脂混合涂敷在半导体发光芯片周围；或荧光体均匀地分散在封装材料中，大部分悬在封装材料中，

不与半导体发光芯片接触,也可以先在半导体芯片周围涂敷一薄层保护膜,然后再涂荧光粉胶。封装树脂不仅起保护芯片固定引线、支架使之成为一个整体作用,又起聚光透镜作用。白光 LED 可以封装成半球形,子弹形和平面形等不同结构。

下面通过实施例对本发明作进一步的描述:

实施例 1:称取 CaCO_3 10.50g, ZnO 1.22g, SiO_2 3.61g, CaCl_2 5.00g 磨混均匀,放入刚玉坩埚中,在 1150°C 恒温 3 小时后取出冷却至室温,得到白色基质材料。然后称取 Eu_2O_3 0.079g, Li_2CO_3 0.52g 和上述基质材料混合磨均,再放入坩埚中,于 1000°C 碳粒燃烧产生的弱还原气氛中灼烧 3 小时。取出,用去离子水洗涤、过筛、烘干、得到体色为绿色的 $\text{Ca}_8\text{Zn}(\text{SiO}_4)_4\text{Ce}:0.1\text{Eu}$ 荧光体(CZSC:Eu)。由该 CZSC:Eu 绿色荧光体,第二种 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 黄色荧光体,选用发射波长为 455nm 的 InGaN 为 LED 的芯片,按图 2 所示工艺制作发光单元。半导体发光芯片 1 固晶后,在其上面和周围仔细涂敷一薄层透明树脂保护层 3,覆盖在芯片 1 顶部电极 2 上。待保护层胶固化后,将含有 3:7 重量比的两种荧光体 4 的透明树脂胶 5,仔细涂覆在保护层 3 上面和周围;待荧光粉胶固化后,最后用透明环氧树脂封装成不同形状和规格的白光 LED。必要时,在封装材料中加入少量散射剂 SiO_2 或 TiO_2 ,以使白光光色更均匀。在正向电流 $I_f=20\text{mA}$ 直流电源下(一般正向电压在 3 伏左右),测量白光 LED 的光电性质,这种白光 LED 的发射光谱是由 InGaN 芯片发射的蓝光光谱,二价铈激活的氯硅酸锌钙绿色荧光体和三价铈激活的稀土石榴石黄色荧光体发射的光谱所组成。这种白光 LED 的色温 6400K,色品坐标 $x=0.31, y=0.33$,显色指数 $R_a=85$,若不用氯硅酸锌钙铈荧光体, R_a 只有 80,且光强还稍低。

实施例 2:按实施例 1 所选用的半导体蓝光芯片和荧光体,按图 1 所示封装工艺制作平面白光 LED。芯片 1 固晶在下面负电板 7 上,由引线 6 将芯片顶上正电极 2 与电极 8 超声焊接,元件由不透明支架 9 固定,然后在槽中注满荧光粉 4 和树脂胶 5,即可制成平面白光 LED。

实施例 3:称取 BaCO_3 15.00g, Eu_2O_3 0.557g, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $4\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 13.90g, MnO_2 1.376g, SiO_2 9.60g, NH_4Cl 1.00g 磨混均匀,放入刚玉坩埚中,在 1200°C 碳粒燃烧产生的弱还原性气氛中灼烧 3 小时即成,产物水洗、过筛、烘干得到 $(\text{Ba}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})(\text{Mg}_{0.8}\text{Mn}_{0.2})\text{Si}_2\text{O}_7$ 红色荧光体,和按实施例 1 方法制取的二价铈 和二价锰共激活的氯硅酸镁锌钙 CMZSC:Eu, Mn 绿色荧光体及 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 蓝色荧光体按相对重量比 0.40:0.55:0.05 混合。然后和耐紫外光的硅酮胶配成粉胶,仔细涂覆在发射波长为 395nm 的 InGaN 蓝紫光芯片上,待粉胶固化后,最后用耐紫外光的透明环氧树脂封装成通常的 $\phi 5$ 白光 LED。

实施例 4:选用实施例 3 的材料配比和芯片和荧光体与耐紫外光的硅酮或环氧树脂混合。按实施例 2 方法成平面白光 LED,达到实施 3 的同样效果。

实施 5:选用氯硅酸镁钙体系 CMSC:Eu,Ce,Mn,氯硅酸锶 $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:\text{Eu}$, 硅酸镁锶钡 $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}, \text{Mn}$ 及 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 分别为绿色、蓝绿色、红色及蓝色荧光体,按相对重量比 0.33:0.06:0.35:0.26 混合后和耐紫外光的硅酮胶配成均匀的粉胶,仔细涂覆在发射波长为 382nm 的紫外光的半导体芯片上。待粉胶固化后,最后用抗紫外光的透明环氧树脂封装成通常 $\phi 5$ 半球形白光 LED。在正向电流 $I_f=20\text{mA}$ 驱动下,获得相关色温为 6400K,显色指数 $R_a=85$ 的白光 LED。

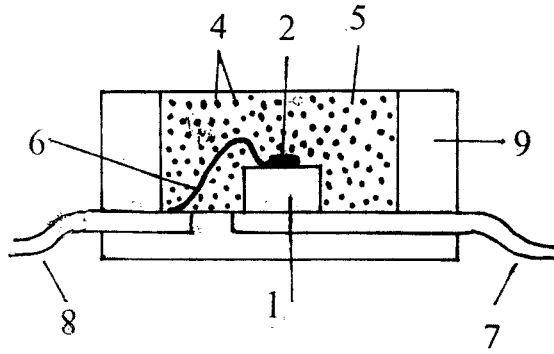


图 1

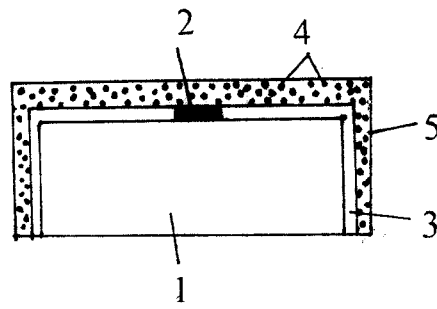


图 2

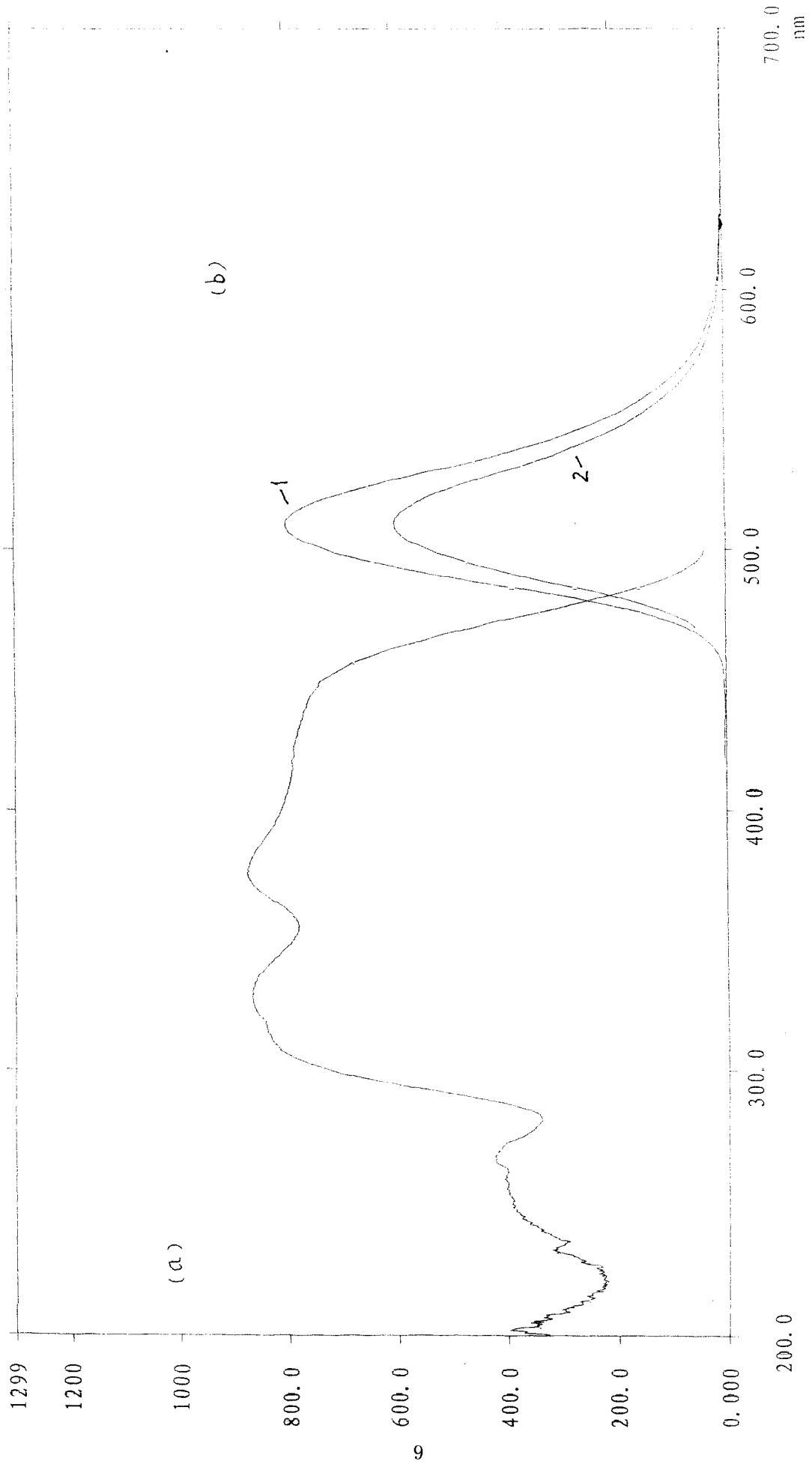


图 3

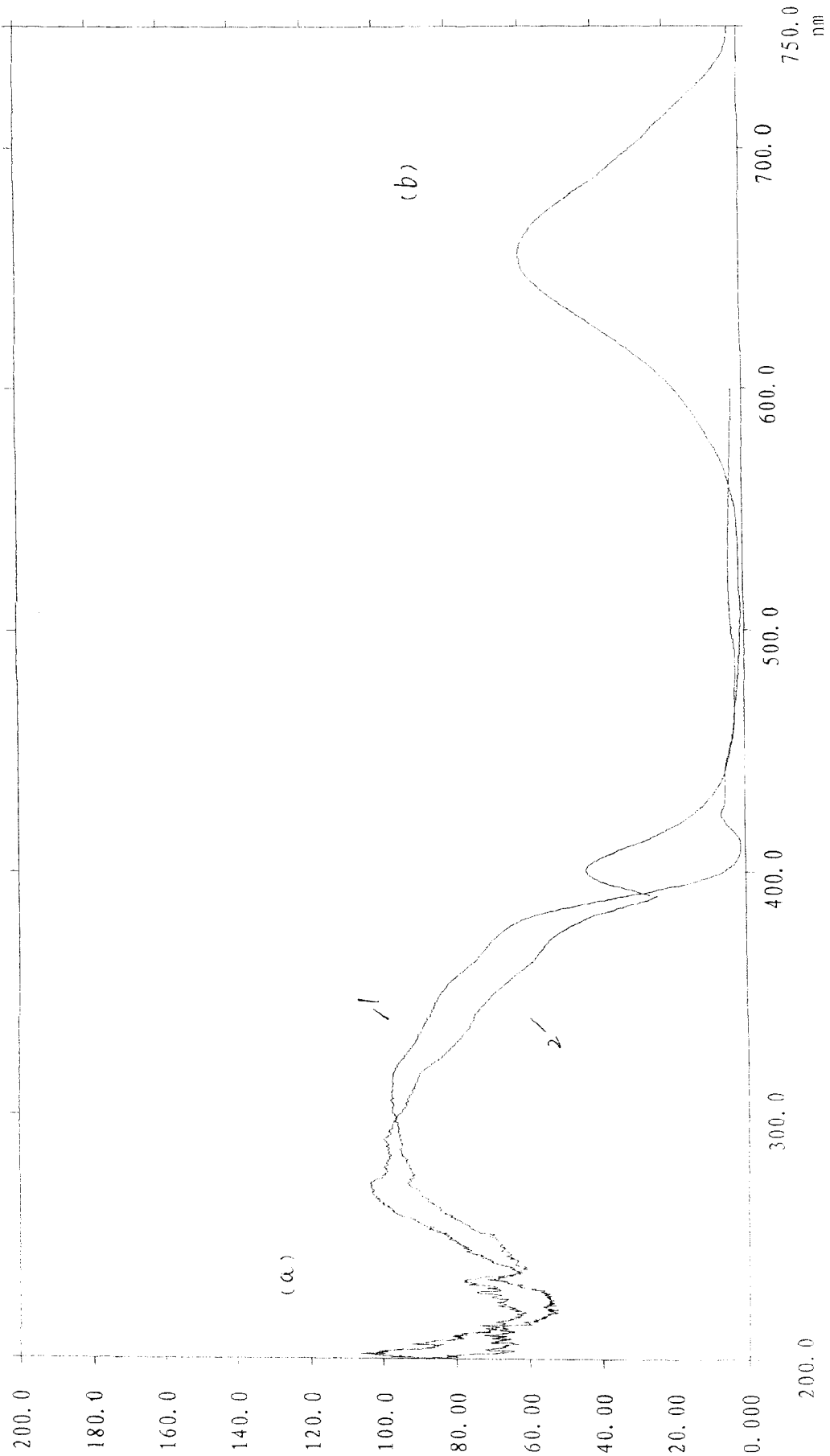


图 4

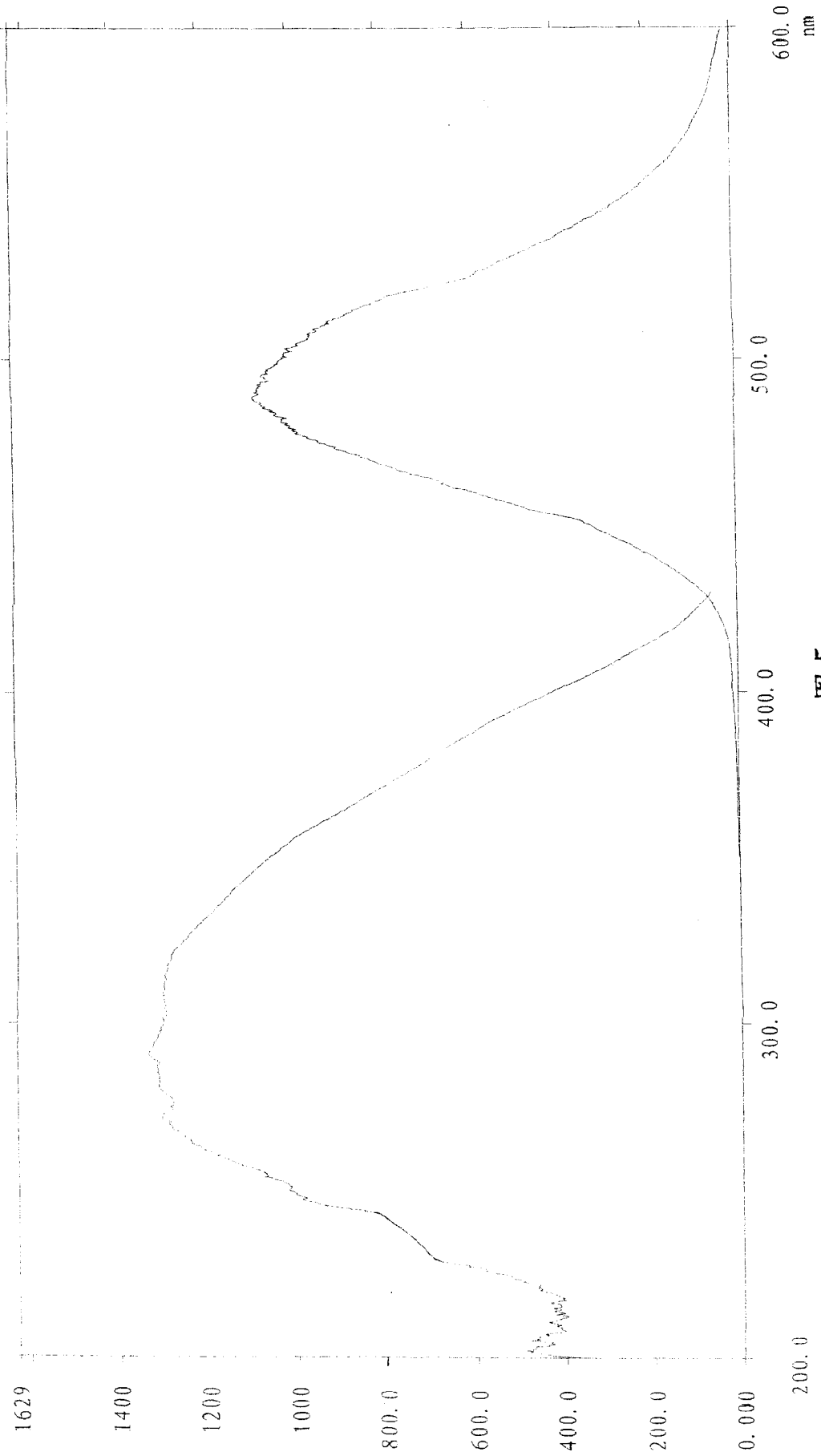


图 5