



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101760197 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 07

(21) 申请号 200910180398. 0

审查员 张丹

(22) 申请日 2009. 10. 27

(73) 专利权人 上海祥羚光电科技发展有限公司

地址 200311 上海市普陀区柳园路 538 号

(72) 发明人 李瑞 段超 李智强 宁丽芹

赵红娜

(74) 专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务

所 31251

代理人 王法男

(51) Int. Cl.

C09K 11/86 (2006. 01)

H01L 33/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5998925 A, 1999. 12. 07,

CN 101182416 A, 2008. 05. 21,

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种白光 LED 用黄色荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种白光 LED 用荧光粉及其制备方法。所涉及的荧光粉的化学组成通式为： $(A_{3-x})(Al_{5-2m}B_mC_m)F_nO_{12-n}:xCe$ 。其中 A 为 Y、Gd、La、Tb 的一种或者几种，B 为 Ti、Zr、V 中的一种或几种，C 为 Mn、Zn、Mg、Li 中的一种或者两种。其中 $0.03 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq m \leq 2$, $0 \leq n \leq 3x$ 。荧光粉采用高温固相法合和自加压密封煅烧工艺制作，在坩埚盖和坩埚连接处涂敷一层高温陶瓷釉料。处理后的坩埚放入气氛箱式炉中煅烧，在氮气气氛中于 $1450 \sim 1550^\circ\text{C}$ 下灼烧 2 ~ 5 小时，冷却后经过粉碎、筛分处理得到荧光粉成品。本发明涉及的荧光粉发光亮度高；所涉及的制作方法能够有效降低荧光粉的烧成温度，增加相对亮度。

1. 一种白光 LED 用黄色荧光粉,其化学式为: $(A_{3-x})(Al_{5-2m}B_mC_n)F_nO_{12-n}; xCe$; 其中 A 为 Y、Gd、La、Tb 的一种或者几种, B 为 Ti、Zr、V 中的一种或几种, C 为 Mn、Zn、Mg、Li 中的一种或者两种; 其中的 Ce 采用三价 Ce; 其中 $0.03 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq m \leq 2$, $0 < n \leq 3x$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种白光 LED 用黄色荧光粉的制备方法,在荧光粉的制作过程中,采用三价 Ce,并采用预抽真空-充氮气的方式对原料进行处理,煅烧时不需要还原气氛,直接在高纯氮气中合成目标产物;同时在煅烧的时候采用密封加压煅烧工艺,即在坩埚和坩埚盖之间涂敷一层高温陶瓷釉料,在高温 1300℃ 的时候,陶瓷釉料熔融,使坩埚和坩埚盖自然密封;具体制作方法如下:

A) 检测各种原料的粒径及分布,将粒径较大的原料气流粉碎至平均粒径 $2 \pm 0.5 \mu m$;

B) 按照荧光材料的化学式的化学成分比例,准确称量原料进行预混合,加入助熔剂的总量为所述的荧光粉的化学组成式的摩尔数的 1~10%,以 BaF_2 作为助熔剂;

C) 置于球磨罐中球磨 2-5 小时;

D) 取出原料放置在坩埚中,物料约占坩埚容积的 2/3 左右,完毕后将坩埚加盖,在坩埚盖和坩埚连接处涂敷一层高温陶瓷釉料,釉料的填装量以坩埚边缘的凹槽为标准,将凹槽填满即可,釉料的组成体系为 $(Li_2O、Na_2O、MgO、CaO) \cdot SiO_2$;

E) 放入真空干燥箱进行抽真空处理,之后充入氮气作为保护气体;

F) 将处理好的坩埚放入箱式电阻炉中高温合成,按照 $10^\circ C/min$ 的速度升温至恒温温度,于 $1400 \sim 1550^\circ C$ 下灼烧 2~5 小时,然后冷却至 $100^\circ C$ 以下后取出,整个过程中通入高纯氮气作为保护气体,氮气纯度大于 99.99%;

G) 采用机械切割的方法,将坩埚盖与坩埚分离,并且进一步在坩埚边缘位置加工凹槽,加工后循环使用;

H) 将取出的块状粉体破碎,然后球磨至需要的粒径,一般平均粒径达到 $6-8 \mu m$,然后经过酸洗、热水浸泡、水洗后过 400 目湿筛,离心后在真空干燥箱中于 $150^\circ C$ 下烘干后得到成品荧光粉。

一种白光 LED 用黄色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种白光 LED 用荧光粉及其制备方法。该荧光粉能够有效被蓝光激发,与蓝光芯片结合可以制作白光 LED。

背景技术

[0002] 近年来,随着发光二极管(LED)的半导体照明事业的全球兴起,白光 LED 作为新一代光源引起了人们极大的关注。LED 具有很多优点:节能(同样的发光亮度的白炽灯的 20%,日光灯的 50%)、环保(耐震耐冲击不易破废物可回收)、体积小、全固态、发热量低(没有热辐射、耗电量小)、低电压低电流启动寿命长(1000 小时以上)、反应速度快(可在高频操作)、和可平面封装容易开发成轻薄巧小产品等优点。已经用作液晶显示器的背光源、指示灯、普通照明。

[0003] 在蓝光 LED 芯片上涂敷可以被蓝光激发的黄色荧光粉,荧光粉发射的黄光与剩余的蓝光复合成白光。由于蓝光 LED 激发下高效的黄色荧光粉是白光 LED 的重要组成部分,所以蓝光激发的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。美国专利 5998925 公开了一种蓝光激发黄色荧光粉,它们的组成为 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$,与蓝光芯片相结合得到白光 LED。尽管其具有较高的发光效率,但其发射波长中缺少红光而无法获得暖白光和高显色性的白光 LED。北京有色金属研究总院和有研稀土新材料股份有限公司申请了中国专利 CN101182416,其化学组成化学式为 $Ln_aM_b(O, F)_{12}:(R^{3+}, M^{2+})X$ 。其中, Ln 为 Sc、Y、La、Pr、Nd、Gd、Ho、Yb 和 Sm 中至少一种, $2.6 \leq a \leq 3.4$, M 为 B、Al 和 Ga 中至少一种, $4.5 \leq b \leq 5.5$, R 为 Ce 和 Tb 中至少一种, M' 为 Ca、Sr、Ba, Mn 和 Zn 中至少一种, $0.001 \leq x \leq 0.4$ 。在石榴石结构中用 F 离子替代 O 离子,并引入了 2 价金属离子。中国 CN1861745N 公开了一种荧光粉,其化学组成式是 $(Y, Gd)_3Al_{5-x}(Mg, Si)_xO_{12}:Ce$ ($x=0 \sim 3$),在石榴石结构中引入 Mg 和 Si 离子,可以使其发射波长向长波移动。中国 CN101260301 公开了一种荧光粉,其化学组成为: $\Sigma (Ln)_3Al_{5-x}Li_{(x+y)}Mg_{(x+y)}O_{12-3y}N_{3y}$, 原子分率为 $\Sigma Ln=L(Y+Gd+Ce+Dy+Pr)=1$, 当该荧光粉被 -InGaN 半导体所发出的短波光激发时发射出 $\lambda = 538-569nm$ 波长的可见光橙黄分波段辐射。

[0004] 本发明中在 YAG 结构中引入少量 Ti、Zr、V、Mn、Zn、Mg、Li 及碱土金属元素替代 Al,同时引入部分 F 替代 O。这些离子的引入改变了钇铝石榴石的晶格常数和晶体势场,使其发射不同波长的光,这和上述的专利都不同。并且本发明提出了该种荧光粉的制作方法,关键技术是采用加压密封锻烧工艺,并且该方法在上述专利中都没有提及。

发明内容

[0005] 本发明目的是提供一种蓝光激发的白光 LED 用荧光粉,在 YAG 晶体中引入少量 Ti、Zr、Mn、Zn 及碱土金属元素替代 Al,同时引入部分 F 替代 O。可以通过调整 Ti、Zr、Mn、Zn、Al 和碱土金属以及氟的比例来调整荧光粉发射峰的位置及其光学参数,制备满足不同应用要求的高亮度荧光粉。

[0006] 本发明的另一目的是提供一种荧光粉的制作方法,在荧光粉的制作过程中,采用 3 价 Ce,并且采用预抽真空-充氮气的方式对原料进行处理,煅烧时不需要还原气氛,可以直接在高纯氮气中合成目标产物;同时在煅烧的时候采用密封加压煅烧工艺,即在坩埚和坩埚盖之间涂敷一层高温陶瓷釉料,在高温(约 1300℃)的时候,陶瓷釉料熔融,使坩埚和坩埚盖自然密封。相比传统方法,使用这种方法可以有效降低烧成温度 50-100℃,不需要使用氢气提供还原气氛,解决了生产的安全性问题,降低对设备的要求,并且可以有效提高荧光粉的光致发光强度。

[0007] 本发明涉及一种白光 LED 用荧光粉及其制备方法。

[0008] 所涉及的荧光粉的化学组成通式为: $(A_{3-x})(Al_{5-2m}B_mC_m)F_nO_{12-n}:xCe$ 。其中 A 为 Y、Gd、La、Tb 的一种或者几种, B 为 Ti、Zr、V 中的一种或几种, C 为 Mn、Zn、Mg、Li 中的一种或者两种。其中 $0.03 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq m \leq 2$, $0 \leq n \leq 3x$ 。

[0009] 所涉及的制作方法:

[0010] 本发明的制备方法所采用的原料为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Al_2O_3 、ZnO、MnO、MgO、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 、 CeF_3 或者相应的氢氧化物、碳酸盐、草酸盐等。

[0011] 助熔剂硼酸、氟化铵、氟化锂、氟化铝、氟化钡中的一种或多种。

[0012] 具体制作方法如下:

[0013] 1、检测各种原料的粒径及分布,将粒径较大的原料气流粉碎至平均粒径约 2 士 0.5um 左右。

[0014] 2、按照上述的荧光材料的化学式的化学成分比例,准确称量原料进行预混合。加入助熔剂的总量为所述的荧光粉的化学组成式的摩尔数的 1 ~ 10%。一般以 BaF_2 作为助熔剂。

[0015] 2、置于球磨罐中球磨 2-5 小时。

[0016] 3、取出原料放置在坩埚中,物料约占坩埚容积的 2/3 左右,完毕后将坩埚加盖,在坩埚盖和坩埚连接处涂敷一层高温陶瓷釉料,釉料的填装量以坩埚边缘的凹槽为标准,将凹槽填满即可,釉料的组成体系为 $(Li_2O、Na_2O、MgO、CaO) \cdot SiO_2$ 。

[0017] 4、放入真空干燥箱进行抽真空处理,之后充入氮气作为保护气体。

[0018] 5、将处理好的坩埚放入箱式电阻炉中高温合成,按照 10℃/min 的速度升温至恒温温度,于 1400 ~ 1550℃下灼烧 2 ~ 5 小时,然后冷却至 100℃以下后取出,整个过程中通入高纯氮气作为保护气体(氮气纯度大于 99.99%)。

[0019] 6、采用机械切割的方法,将坩埚盖与坩埚分离,并且进一步在坩埚边缘位置加工凹槽,加工后循环使用。

[0020] 7、将取出的块状粉体破碎,然后球磨至需要的粒径,一般平均粒径达到 6-8um,然后经过酸洗、热水浸泡、水洗后过 400 目湿筛,离心后在真空干燥箱中于 150℃下烘干后得到成品荧光粉。

[0021] 本发明获得的荧光体在蓝光激发下发射很强的黄光或者黄绿色光。它可以较好地满足白光 LED 的应用,在蓝光 LED 芯片上涂覆该荧光粉体可以获得白光;同时本发明提供了制备该荧光体的制备方法,其步骤和条件简单,特别是本发明介绍的密封加压煅烧工艺,能够有效降低荧光粉的烧成温度,从 1550℃以上降至 1500℃以下,相比传统高温合成的方法,荧光粉相对亮度提高了 10-20%。本发明不使用氢气等危险气体提供还原气氛,解决

了制作过程中安全问题,同时降低了对高温设备的要求,进而降低能耗和成本,并且易于操作。

具体实施方式

[0022] 说明:以下实例所涉及的荧光粉组分如表 1 所示。

[0023] 以下实例 1-4 采用不同的方法制作,表征专利中指出的方法与传统方法制作的荧光粉性能的差异。

[0024] 实例 1

[0025] 荧光粉的组成为 $Y_{2.94}Al_5(O, F)_{12}:0.06Ce$, 制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 66.39g、 Al_2O_3 50.98g、 CeO_2 2.01g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将物料取出后分为 2 份,分别放入 2 只氧化铝坩埚中,一只坩埚不加盖(样品编号 Y1-1),另外一只坩埚加盖(样品编号 Y1-2),然后同时放入气氛箱式炉中煅烧,在 1500℃ 下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入 NH_3 分解气(75% H_2 +25% N_2)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5\mu m$,经过 80℃ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号分别为 Y1-1 和 Y1-2。

[0026] 实例 2

[0027] 荧光粉的组成为 $Y_{2.94}Al_5(O, F)_{12}:0.06Ce$, 制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 66.39g、 Al_2O_3 50.98g、 CeF_3 2.37g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖但不使用陶瓷釉料密封,放入气氛箱式炉中煅烧,在 1500℃ 下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入 NH_3 分解气(75% H_2 +25% N_2)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5\mu m$,经过 80℃ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y2。

[0028] 实例 3

[0029] 荧光粉的组成为 $Y_{2.94}Al_5(O, F)_{12}:0.06Ce$, 制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 66.39g、 Al_2O_3 50.98g、 CeF_3 2.37g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,在 1500℃ 下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N_2 (纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5\mu m$,经过 80℃ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y3。

[0030] 实例 4

[0031] 荧光粉的组成为 $Y_{2.94}Al_5(O, F)_{12}:0.08Ce$, 制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 65.94g、 Al_2O_3 50.98g、 CeF_3 3.15g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,在 1500℃ 下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个

煅烧过程全程通入高纯 N_2 (纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5 \mu m$,经过 $80^\circ C$ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y4。

[0032] 实例 1-4 表明采用本专利申请书中提出的方法可以有效提高荧光粉的发光性

[0033] 能,故以下实例均采用此方法制作荧光粉。实例 5-7 采用 V、Li 取代部分 Al。

[0034] 实例 5

[0035] 荧光粉的组成为 $Y_{2.92}Al_{4.9}Li_{0.05}V_{0.05}(O, F)_{12}:0.08Ce$,制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 65.94g、 Al_2O_3 49.96g、 CeF_3 3.15g、 Li_2CO_3 0.37g、 V_2O_5 0.91g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 $1500^\circ C$ 下保温 4h,升温速度约 $10^\circ C/min$,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N_2 (纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5 \mu m$,经过 $80^\circ C$ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y5。

[0036] 实例 6

[0037] 荧光粉的组成为 $Y_{2.92}Al_{4.8}Li_{0.1}V_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$,制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 65.94g、 Al_2O_3 48.94g、 CeF_3 3.15g、 Li_2CO_3 0.74g、 V_2O_5 1.82g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 $1500^\circ C$ 下保温 4h,升温速度约 $10^\circ C/min$,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N_2 (纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5 \mu m$,经过 $80^\circ C$ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y6。

[0038] 实例 7

[0039] 荧光粉的组成为 $Y_{2.92}Al_{4.4}Li_{0.3}V_{0.3}(O, F)_{12}:0.08Ce$,制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 65.94g、 Al_2O_3 44.86g、 CeF_3 3.15g、 Li_2CO_3 2.22g、 V_2O_5 5.46g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 $1500^\circ C$ 下保温 4h,升温速度约 $10^\circ C/min$,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N_2 (纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 $8.0 \pm 0.5 \mu m$,经过 $80^\circ C$ 热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y7。

[0040] 实例 8-11 采用本专利申请书中提出的方法制作,使用 Mg、Zn、Mn、Ti、Zr 取代部分 Al。

[0041] 实施例 8

[0042] 荧光粉的组成为 $Y_{2.92}Al_{4.8}Zn_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$,制作方法如下:准确称取原料 Y_2O_3 65.94g、 Al_2O_3 48.94g、 CeF_3 3.15g、 ZnO 1.63g、 TiO_2 1.60g、 BaF_2 3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,

处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y8。

[0043] 实例 9

[0044] 荧光粉的组成为 Y_{2.92}Al_{4.8}Mn_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce, 制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃65.94g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MnO1.42g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y9。

[0045] 实例 10

[0046] 荧光粉的组成为 Y_{2.92}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce, 制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃65.94g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y10。

[0047] 实例 11

[0048] 荧光粉的组成为 Y_{2.92}Al_{4.8}Mg_{0.1}Zr_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce, 制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃65.94g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、ZrO₂2.46g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃ /min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度 >99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y11。

[0049] 实例 12-15 采用本专利申请书中提出的方法制作,在实例 10 组分配方的基础上,使用 Gd、La、Tb 取代部分 Y。

[0050] 实例 12

[0051] 荧光粉的组成为 Y_{2.82}Gd_{0.1}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce, 制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃63.68g、Gd₂O₃3.63g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约

10℃/min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度)99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y12。

[0052] 实例 13

[0053] 荧光粉的组成为 Y_{2.82}Gd_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce,制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃59.16g、Gd₂O₃10.88g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃/min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度)99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y13。

[0054] 实例 14

[0055] 荧光粉的组成为 Y_{2.62}La_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce,制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃63.68g、La₂O₃9.77g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空-充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃/min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度)99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y14。

[0056] 实例 15

[0057] 荧光粉的组成为 Y_{2.62}Tb_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)₁₂:0.08Ce,制作方法如下:准确称取原料 Y₂O₃63.68g、La₂O₃10.98g、Al₂O₃48.94g、CeF₃3.15g、MgO0.81g、TiO₂1.60g、BaF₂3.51g,将上述原料进行预混合,然后放入 500ml 球磨罐中球磨 3 小时,将混合均匀的物料装入氧化铝坩埚中,坩埚加盖,在坩埚边缘的凹槽内填充陶瓷釉料,之后放入真空干燥箱中进行抽真空充氮气处理,处理完毕后放入气氛箱式炉中煅烧,于 1500℃下保温 4h,升温速度约 10℃/min,保温结束后自然冷却至室温,整个煅烧过程全程通入高纯 N₂(纯度)99.99%)。冷却后将块状粉体取出,机械破碎后球磨至平均粒径达到 8.0 ± 0.5μm,经过 80℃热水浸泡以去除杂质,之后过 400 目湿筛,离心后烘干,得到荧光粉成品,编号为 Y15。

[0058] 表 1 黄色荧光粉各实例对应组分表

[0059]

序号	组分	实例	样品编号
1	Y _{2.94} Al ₅ (O, F) ₁₂ :0.06Ce	实例 1	Y1-1, Y1-2
2	Y _{2.94} Al ₅ (O, F) ₁₂ :0.06Ce	实例 2	Y2
3	Y _{2.94} Al ₅ (O, F) ₁₂ :0.06Ce	实例 3	Y3

4	$Y_{2.92}Al_{5.0}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 4	Y4
5	$Y_{2.92}Al_{4.9}Li_{0.05}V_{0.05}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 4	Y5
6	$Y_{2.92}Al_{4.8}Li_{0.1}V_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 5	Y6
7	$Y_{2.92}Al_{4.4}Li_{0.3}V_{0.3}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 6	Y7
8	$Y_{2.92}Al_{4.8}Zn_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 7	Y8
9	$Y_{2.92}Al_{4.8}Mn_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 8	Y9
10	$Y_{2.92}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 9	Y10
11	$Y_{2.92}Al_{4.8}Mg_{0.1}Zr_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 10	Y11
12	$Y_{2.82}Gd_{0.1}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 11	Y12
13	$Y_{2.62}Gd_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 12	Y13
14	$Y_{2.62}La_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 13	Y14
15	$Y_{2.62}Tb_{0.3}Al_{4.8}Mg_{0.1}Ti_{0.1}(O, F)_{12}:0.08Ce$	实例 14	Y15

[0060] 图 1 为实例 4 对应样品 Y4 的激发光谱图。由于晶体结构为 YAG, 微量掺杂不改变其激发峰位置, 所有样品激发光谱图基本相同, 故采用 Y4 的激发光谱图作为代表。

[0061] 图 2 本图旨在说明采用不同制作工艺时荧光粉的发光性能之间的区别, 对应本发明实例 1、实例 2、实例 3 和实例 4。实例 1 和实例 2 采用传统方法制作, 实例 3 和实例 4 采用本发明中描述的方法制作, 具体制作工艺流程如发明实例所描述。样品 Y1-1 和 Y1-2 对应实例 1, Y2 对应实例 2、Y3 对应实例 3、Y4 对应实例 4, 由图可知, 采用本发明制作的样品 Y4 具有最高的发光强度。之后表征荧光粉性能时以 Y4 作为参比。

[0062] 图 3 本图旨在说明使用 V 和 Li 取代部分 Al 的荧光粉发光性能的变化。样品 Y5 对应实例 5, Y6 对应实例 6、Y7 对应实例 7。由图可知, Y6 具有最高的发光强度, 表明使用 V、Li 同时取代部分 Al 能够有效提高荧光粉的发光强度。

[0063] 图 4 本图旨在说明使用 Ti、Zr、Mg、Zn、Mn 取代 Al 时荧光粉发光性能的变化。由图可知, Y10 拥有最高的发光强度, 表明 Ti、Mg 取代 Al 时荧光粉的发光性能最好, Zr、Mg 同时取代 Al 也能显著增强荧光粉的发光强度, 但是效果没有 Ti、Mg 同时取代 Al 好。

[0064] 图 5 本图旨在说明使用 Gd、La、Tb 等元素取代 Y 时荧光粉发光性能的变化, 由图可

知 Y12 样品发光强度最高, Y15 样品发射峰主波长最长, 但是相对亮度较 Y12 稍低。

[0065] 图 6 本图为特种坩埚的构造图, a 为坩埚、b 为坩埚盖。

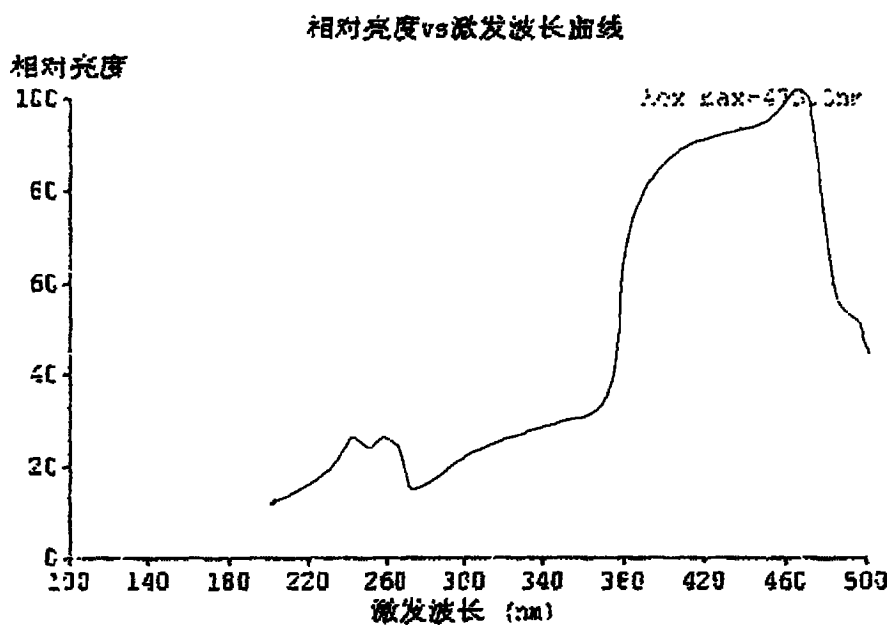


图 1

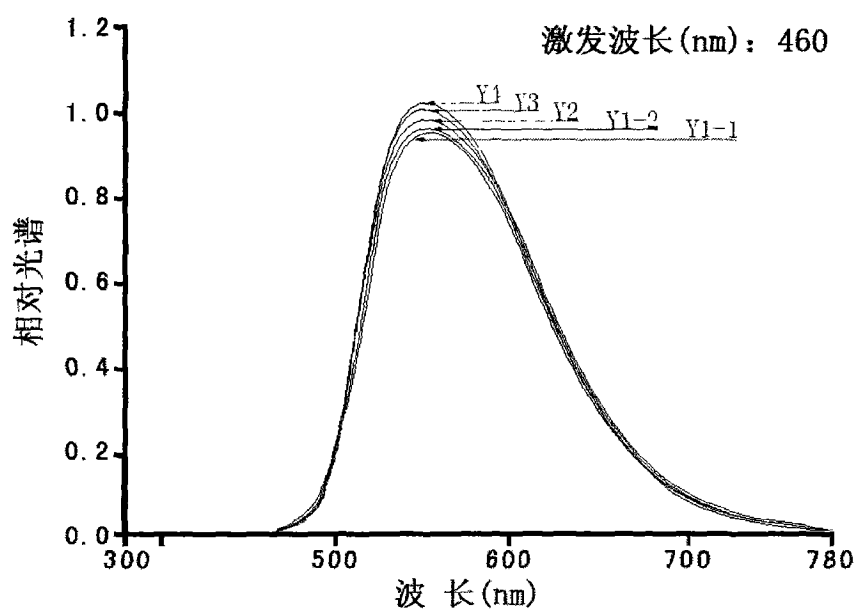


图 2

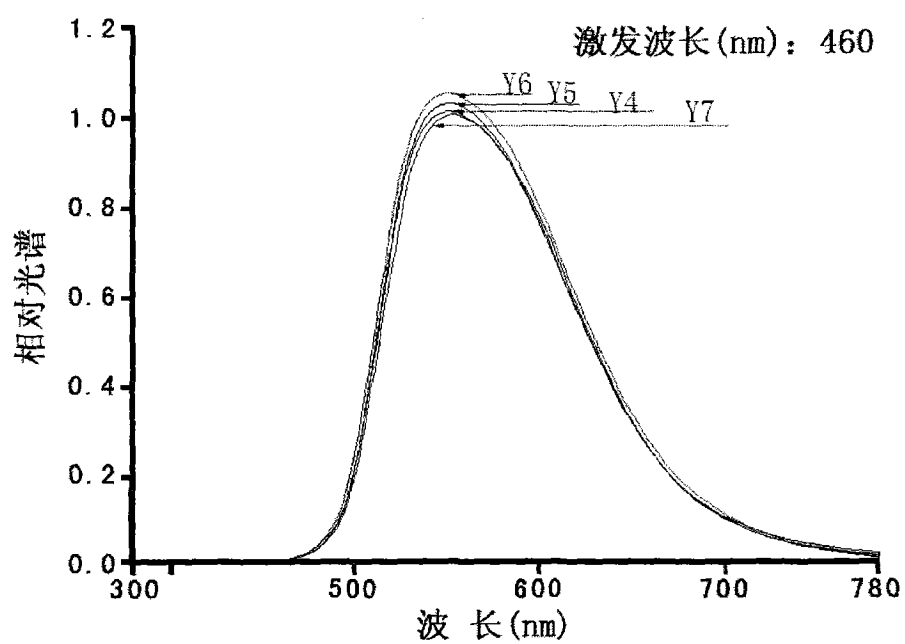


图 3

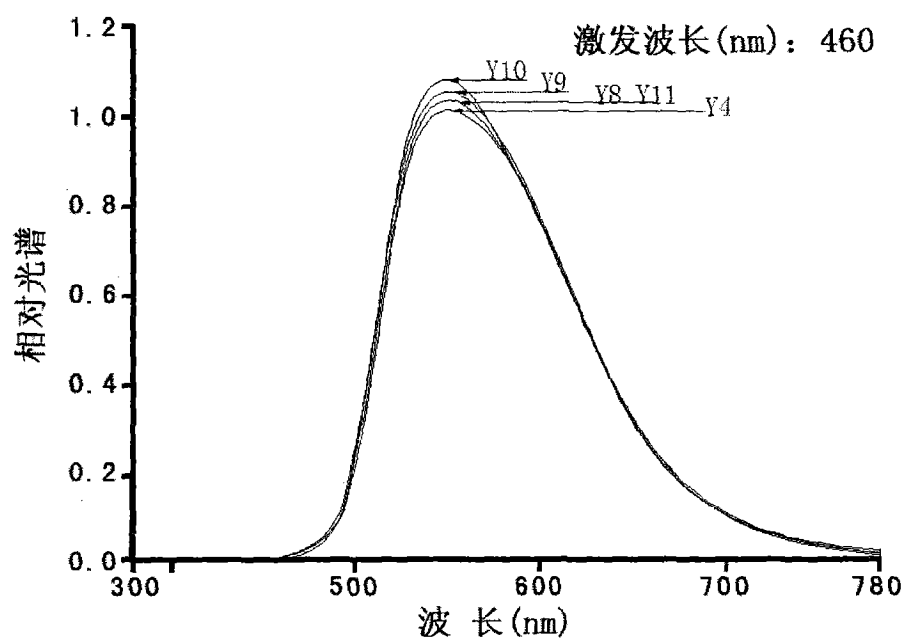


图 4

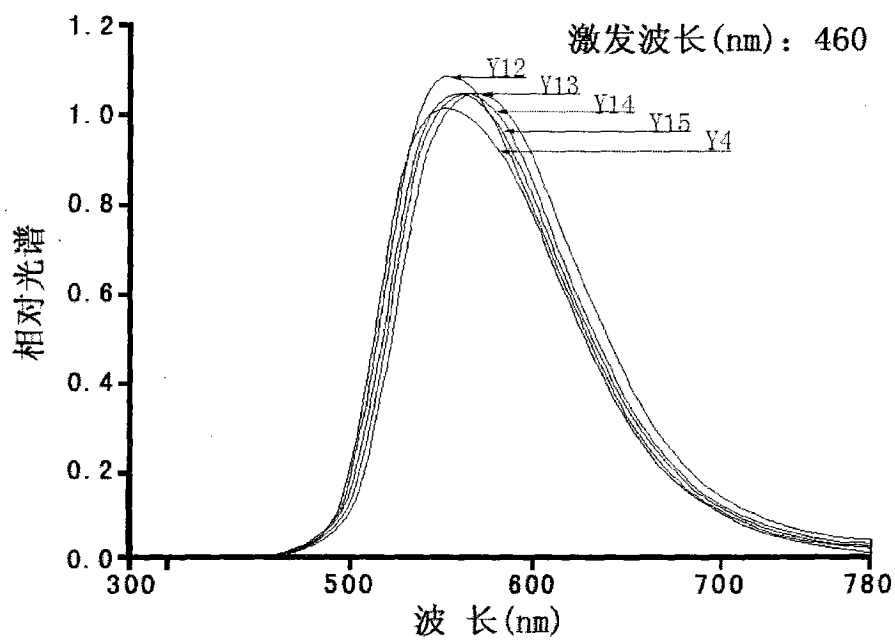


图 5

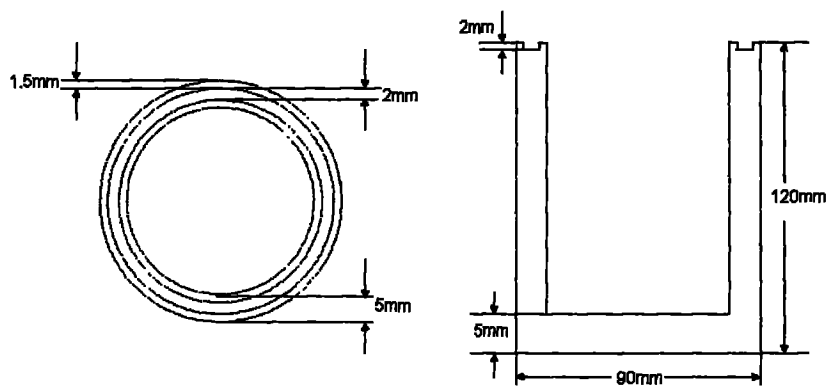


图 6(a)

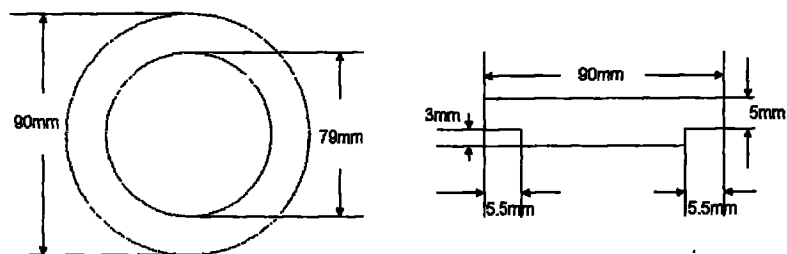


图 6(b)