



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02115351.5

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1231979C

[22] 申请日 2002.6.5 [21] 申请号 02115351.5

[71] 专利权人 方大集团股份有限公司

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽龙井
方大城[72] 发明人 姚云峰 熊建明 刘明德 王胜国
于国安 胡鹏飞

审查员 刘 微

[74] 专利代理机构 深圳市顺天达专利商标代理有
限公司

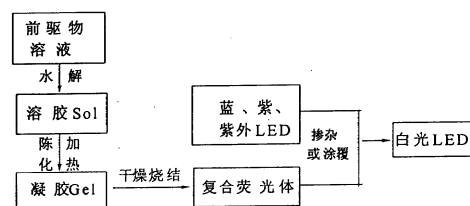
代理人 郭伟刚

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有复合发光材料的白光发光器件
及发光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种采用有机/无机复合发光材料制成的白光发光器件及复合发光材料的制备方法，器件包括 LED、封装材料和复合荧光体，其特征在于，所述白光发光器件中含有一种或多种有机/无机复合荧光体，该荧光体是采用溶胶—凝胶或原位合成的湿化学方法将有机光学活性分子掺杂在无机基质材料中制得，可将 LED 发射的 350 ~ 500nm 波长的光转化为其他波长的光，通过不同颜色光的混合产生令人舒适的白光；白光发光器件具有光转换效率高，发光亮度大，节能环保、光色接近自然光等优点，白光发光器件的生产工艺简单、成本低廉。



1、一种含有有机/无机复合发光材料的白光发光器件，包括 LED、封装材料、涂覆在所述 LED 芯片上的荧光转换物质，其特征在于：所述荧光转换物质是一种用于在所述 LED 的激发下，将其发出的较短波长的光转换为较长波长的光的将有机发光分子负载在无机基质中的有机/无机复合材料，所述封装材料中掺杂有所述有机/无机复合材料，所述有机/无机复合材料中的有机组分包括一种或多种激光染料或金属配合物，或一种或多种激光染料和金属配合物的组合，含量为 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{mol/g}$ ；所述有机/无机复合材料中的无机组分包括一种或多种无机盐类或无机氧化物，或一种或多种无机盐类和无机氧化物的组合。

2、根据权利要求 1 所述白光发光器件，其特征在于，所述 LED 是一种发射波长在 350~500nm 范围内的 LED，其半高宽不大于 60nm，包括氮化镓基 LED、硒化锌基 LED 以及有机聚合物 OLED。

3、根据权利要求 2 所述白光发光器件，其特征在于，可通过改变复合发光材料中有机发光分子的种类和含量，或通过改变复合发光材料颗粒粒度和用量，调节所述白光发光器件发出的白光色温在 3000~6500K 区间。

4、根据权利要求 2 所述白光发光器件，其特征在于，所述封装材料是以下材料中的一种：环氧树脂、聚甲基丙烯酸甲脂、塑料。

5、一种制备上述用于白光发光器件中的有机/无机复合发光材料的方法，其特征在于，制备步骤如下：

a) 将有机激光染料或有机金属配合物中的一种或多种与无机基质相应的有机前驱化合物溶于水或醇或其它有机溶剂中，制成前驱物溶液；

b) 将制得的前驱物溶液在一定的条件下水解或醇解形成均质溶胶液, 反应温度为 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$, 控制溶胶液的酸度 $\text{pH} < 6$ 或 > 8 ; 有机光学活性物质在溶胶液中的掺杂浓度范围控制在 $10^{-6}\sim 10^{-1}\text{mol/L}$ 之间;

c) 将所述溶胶进行陈化或加热处理制得凝胶, 室温下陈化时间为 $1\sim 300$ 小时或热处理温度为 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$ 至生成透明凝胶;

d) 将上述凝胶进行干燥处理制得呈粉体状的复合发光材料, 干燥处理温度为 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$;

制得的复合发光材料的组分及含量为:

有机组分为一种或多种激光染料或金属配合物, 或一种或多种激光染料和金属配合物的组合, 含量为 $10^{-8}\sim 10^{-3}\text{mol/g}$;

无机组分为一种或多种无机盐类或无机氧化物, 或一种或多种无机盐类和无机氧化物的组合。

6、根据权利要求 5 所述制备方法, 其特征在于, 在所述制备溶胶步骤中还包括如下步骤: 通过调节制备溶胶的反应温度或溶胶液浓度或 pH 值, 可制得粒度在 $20\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 之间的粉状复合发光材料。

7、根据权利要求 5 所述制备方法, 其特征在于, 在所述制备凝胶步骤中还包括如下步骤: 通过调节所述凝胶陈化时间或陈化温度, 可制得粒度在 $20\text{nm}\sim 20\mu\text{m}$ 之间的粉状复合发光材料。

8、根据权利要求 5 所述制备方法, 其特征在于, 在所述制备前驱物溶液步骤中, 对于醇溶性或水溶性的有机光学活性分子可直接分散到前驱液中, 对于那些不溶于水和醇或在 Sol-gel 工艺条件下不稳定的有机光学活性分子, 则采用原位合成的方法进行光学均匀性掺杂。

9、根据权利要求5所述制备方法，其特征在于，所述有机激光染料是以下物质中的一种或多种组合：罗丹明类、香豆素类、偶氮类、蒽醌类、周萘酮类、恶嗪类、吡咯甲撑类、二萘嵌苯类；所述金属配合物是以下物质中的一种或多种组合：d区过渡元素、镧系元素、铜系元素的配合物，尤其是三价稀土离子 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 为中心金属离子 β -二酮类、芳香酮类、杂环类二元和多元配合物。

10、根据权利要求5所述制备方法，其特征在于，所述无机基质是以下无机盐中的一种或多种组合：硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐、硼酸盐、铬酸盐、钛酸盐、锆酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐；或者是以下无机氧化物中的一种或多种组合： SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 。

含有复合发光材料的白光发光器件及发光材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种白光发光器件，具体涉及一种有机/无机复合发光材料作为荧光转换物质，配合波长在 350~500nm 范围内的蓝、紫及紫外光 LED 制作的白光发光器件，本发明还涉及制备所述发光材料的方法。

背景技术

二十世纪九十年代初，氮化镓基蓝、绿光发光二极管（LED）率先由日本 Nichia 公司研制成功，使 LED 全色显示和半导体照明成为可能。白光 LED 具有全固体、冷光源、寿命长、体积小、光效高、耐候性好等优点，其能耗仅为白炽灯的 1/8，日光灯的 1/2，寿命可长达 10 万小时，被公认为 21 世纪最有价值的新光源，在不久的将来将取代白炽灯和日光灯成为照明市场的主导。

目前，白光 LED 的制作途径一般采用荧光体将 LED 的部分蓝光转换为红、绿光或黄光，通过不同颜色光混合的方法来实现。其中，所用的荧光转换物质大都是无机荧光体，如掺杂稀土的碱土金属硫化物、铝酸盐和硫代没食子酸盐荧光粉等。通常，无机荧光材料的光转换效率和亮度较低，为得到令人赏心悦目的白光，需要使用较多的荧光转换物质，这将直接影响到整个器件的光输出性质和效率。与无机发光材料相比，有机发光物质具有相对较宽的波长可调谐范围、强的吸光能力、低的激发能量和高的量子转化效率等不可比拟的优势。在公开文件 DE 38 04 293 中披露：利用一

个掺有机染料的塑料元件将 LED 的全部发射光谱向长波方向推移（红移），使这种器件发出不同于 LED 的发射光。通过在塑料基体中掺入不同种类的染料，用同一种 LED 就可以制成发射不同发射颜色光的发光器件。德国 siemens 公司在已公开专利，公开号为 CN1228873A 和 WO97/50132 中也提到将有机染料和金属螯合物直接掺杂在封装材料，如环氧树脂、聚甲基丙烯酸酯和塑料中作为发光变换元件，制作白光 LED。但由于处于激发态的有机染料或金属配合物易与有机的封装材料之间发生光化学反应，所以制成的白光器件易产生光劣化、使用寿命短、发光性质不稳定等缺陷。若通过将有机发光分子负载在无机基质材料中制成有机/无机复合荧光体的方法，则一定程度上可避免上述现象的发生，改善器件的整体性能。

发明内容

本发明要解决的一个技术问题在于，提供一种采用有机/无机发光材料制作的白光发光器件，这种白光器件的光效高、亮度大、光色接近自然光，色温 3000~6500K，颜色再显指数 $R_a > 80$ ，发光效率不低于 10lm/W。

本发明要解决的另一个技术问题在于，提供一种制备上述有机/无机复合发光材料的方法。依据本法制得的复合光功能材料，可克服有机发光材料在使用过程中易产生光劣化、使用寿命短、热稳定性差等缺陷。

本发明提供的技术方案如下：提供一种采用有机/无机复合发光材料作为荧光转换物质制成的二波长型（蓝、黄）或 RGB 三波长型（红、绿、蓝）或多波长型白光发光器件，包括 LED、封装材料和复合荧光体，其特征在于，所述封装材料中掺杂有一种或多种复合发光材料，所述白光 LED 的色温可在 3000~6500K 区间内调节，颜色再显指数 $R_a > 80$ ，发光效率不抵于 10lm/W，所述白光中的蓝光可以是 LED 直接发出的，也可以是经复合荧光体转化来的。

提供另一种采用有机/无机复合发光材料制成的二波长型或 RGB 三波

长型或多波长型白光发光器件，包括 LED、封装材料和复合荧光体，其特征在于，所述 LED 芯片的表面覆盖有一种或多种复合发光材料，所述白光 LED 的色温可在 3000~6500K 区间内调节，颜色再显指数 $R_a > 80$ ，发光效率不低于 10lm/W，所述白光中的蓝光可以是 LED 直接发出的，也可以是经复合荧光体转化来的。

在上述白光发光器件中，所述 LED 是一种发射波长在 350~500nm 范围内的氮化镓基 LED 或硒化锌基 LED 或有机聚合物 LED。

在上述白光发光器件中，所述封装材料是环氧树脂或聚甲基丙烯酸甲酯或塑料。

在上述白光发光器件中，其特征在于，其发出的白光色温可通过改变有机/无机复合发光材料中的有机发光分子的种类和含量在 3000~6500K 区间内随意调控。

在上述白光发光器件中，其特征在于，其发出的白光色温还可通过改变有机/无机复合发光材料的粒度和用量 3000~6500K 区间内随意调控。

提供一种制备上述用于白光发光器件的有机/无机复合发光材料的方法，其特征在于，制备步骤如下：

a) 将有机激光染料或有机金属配合物中的一种或多种与无机基质相应的有机前驱化合物溶于水或醇或其它有机溶剂中，制成前驱物溶液；

b) 将制得的前驱物溶液在一定的条件下水解或醇解形成均质溶胶液，反应温度为 10~90℃，控制溶胶液的酸度 $\text{pH} < 6$ 或 > 8 ；有机光学活性物质在溶胶液中的掺杂浓度范围控制在 $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{mol/L}$ 之间；

c) 将所述溶胶进行陈化或加热处理制得凝胶，室温下陈化时间为 1~300 小时或热处理温度为 40~150℃ 至生成透明凝胶；

d) 将上述凝胶进行干燥处理制得呈粉体状的复合发光材料，干燥处理温度为 50~150℃；

制得的有机/无机复合发光材料的组分及含量分别为：

有机组分为一种或多种激光染料或金属配合物，或一种或多种激光染料和金属配合物的组合，含量为 $10^{-8} \sim 10^{-3} \text{ mol/g}$ ；

无机组分为一种或多种无机盐类或无机氧化物，或一种或多种无机盐类和无机氧化物的组合；

在上述制备方法中，在所述制备溶胶步骤中还包括如下步骤：通过调节制备溶胶的反应温度或溶胶液浓度或 pH 值，可制得粒度在 $20\text{nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间的粉状复合发光材料。

在上述制备方法中，在所述制备凝胶步骤中还包括如下步骤：通过调节所述凝胶陈化时间或陈化温度，可制得粒度在 $20\text{nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 之间的粉状复合发光材料。

在上述制备方法中，在所述制备前驱物溶液步骤中，对于醇溶性或水溶性的有机光学活性分子可直接分散到前驱液中，而对于那些不溶于水和醇或在 Sol-gel 工艺条件下不稳定的有机发光分子，则采用原位合成的方法进行光学均匀性掺杂。

在上述制备方法中，所述有机激光染料可以是以下物质中的一种或多种组合：罗丹明类、香豆素类、偶氮类、蒽醌类、周萘酮类、恶嗪类、吡咯甲撑类、二萘嵌苯类；所述金属配合物可以是以下物质中的一种或多种组合：d 区过渡元素、镧系元素、铜系元素的配合物，尤其是三价稀土离子 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 为中心金属离子 β -二酮类、芳香酮类、杂环类二元和多元配合物。

在上述制备方法中，所述无机基质可以是以下无机盐中的一种或多种组合：硅酸盐、铝酸盐、磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐、硼酸盐、铬酸盐、钛酸盐、锆酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐；也可以是 MO 、 M_2O_3 、 MO_2 型无机氧化物中的一种或多种组合，如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 、

ZrO₂ 等。

实施本发明提供的白光发光器件及制作白光发光器件的有机/无机复合发光材料的方法,采用 Sol-gel 或原位合成法制备复合光功能材料,不仅便于选择复合组分,调节材料性能,而且还可通过对合成条件的控制,调整产物的粒度和形貌,优化材料的复合尺度和复合界面。由于反应初始阶段是在溶液中进行,化学计量准确,掺杂范围宽且均匀度高,可达分子水平的分散或光学均匀性掺杂。对于制得的复合发光材料,由于化学惰性的无机基质使掺杂的有机分子与外界环境隔绝,形成一种很好的保护层,因此材料兼具有机发光分子优良的光学性能和无机材料对热、化学和机械的稳定性,优化了材料的性能,拓展了其应用领域。在所得复合发光材料中,基质的分散作用或笼效应使有机光学活性分子间相互孤立,有效阻止了二聚或多聚体的生成,从而大大降低了浓度猝灭现象,提高了组分掺杂浓度,可制备高亮度的发光体。同时,无机基质由于具有较强的刚性和化学惰性,某种程度上“冻结”了有机发光分子的振动,避免了与周围基质的相互作用以及由此而导致的非辐射去激活过程,从而提高了量子转换效率,达到高效节能的目的。

采用 Sol-gel 软化学方法制成的粒度可控的有机/无机复合发光材料,由于有机发光分子的波长可调谐范围宽,可供选择的种类多,因此使用时基本不受 LED 波长匹配要求的限制,可配合发射波长在 350~500nm 较宽范围 LED 组装成光色接近自然光的白光发射器,有效地解决因荧光转换物质与 LED 发射波长不十分匹配产生的光转换效率不高,白光不纯等问题。有机发光分子具有强的吸光能力和高的量子转化效率(>90%),制得的白光 LED 较之使用无机荧光转换物质具有高的光效、发光亮度。采用粒度可控的复合材料作为白光 LED 的荧光转化物质还有另一个好处,其本身可直接作为光散射剂,使 LED 发射的光和变换来的光进行均匀混合,使发出的白光更

悦目。此外，Sol-gel 法反应条件温和易控、副反应少、产品纯度高、质量好；制作的白光发光器件（LED）的性能优良、成本低廉、工艺简单、易产业化，产品可广泛用于照明、大屏幕全色显示、液晶背光源和仪器仪表指示等。

附图说明

图 1 为本发明白光发光器件（LED）制作方法流程图。

具体实施方式

结合附图，进一步说明本发明复合发光材料和白光发光器件（LED）的制作过程。

先制备发光材料：

取 10ml 浓度为 $5 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 的激光染料荧光素（或荧光黄）与 15ml 有机硅化合物正硅酸乙酯（ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）溶于水和乙醇（2：3 V/V）的酸性混合溶剂中，配成 50ml 前驱物溶液；

将制得的前驱物溶液在室温、酸性条件（ $\text{pH} \cong 2$ ）下水解形成一均质溶液，荧光素的掺杂量以溶胶液中的浓度计量为 $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ；

将上述溶胶进行热处理制得透明凝胶，加热时间为 5h，加热温度为 80°C ；

将制得的透明凝胶陈化 50h 后进行干燥处理，干燥温度 100°C ；制得颗粒大小均匀、平均粒径为 $5 \mu\text{m}$ 的粉状复合发光材料。

采用上述制得的复合发光材料作为荧光转换物质制作白光发光器件：

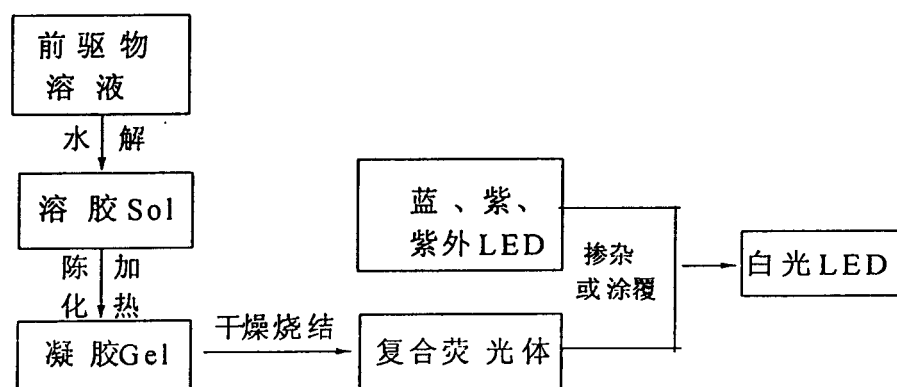
实施例 1，在蓝光 GaN-LED 的封装材料环氧树脂中掺杂采用上述方法制得的荧光素/ SiO_2 复合发光材料，制得的白光 LED 的色温可以通过改变荧光素/ SiO_2 荧光体的颗粒粒度和用量在 3000~6500K 区间内随意调节，显色指数 $R_a > 80$ ，发光效率为 10~20lm/W。

实施例 2, 另一种制作白光发光器件的方法是在蓝光 GaN-LED 芯片表面上直接覆盖采用上述方法制得的荧光素/SiO₂ 荧光体, 所制得的白光 LED 的色温可以通过改变荧光素/SiO₂ 荧光体的颗粒粒度和用量, 在 3000~6500K 区间内随意调节, 显色指数 Ra>80, 发光效率为 10~20lm/W。

上述白光发光器件中的 LED 芯片是一种波长在 350~500nm 范围内的蓝、紫及紫外 GaN 基芯片, 也可以是其他半导体材料, 如 ZnSe 等, 或者是有机聚合物 OLED。白光 LED 可以根据需要制成二波长型、RGB 三波长型或多波长型发光器件, 所发出的白光中的蓝光成分可以是 LED 直接发出的, 也可以是经有机/无机复合荧光转换材料吸收 LED 紫光或紫外光转变而来。

上述白光发光器件中的封装材料可以采用环氧树脂, 也可以采用聚甲基丙烯酸甲脂或塑料。

本发明提供的白光发光器件和复合发光材料具有如下优点: 1) 光转换效率高, 发光亮度大, 节能环保; 2) 所采用的有机/无机复合荧光转换物质适用 LED 波长范围宽; 3) 所发出的白光光色或色温可控性强, 接近日光; 4) 所采用的有机/无机复合荧光转换物质制备方法简便、易操作; 5) 白光 LED 生产工艺简单、成本低廉。



专利名称(译)	含有复合发光材料的白光发光器件及发光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN1231979C	公开(公告)日	2005-12-14
申请号	CN02115351.5	申请日	2002-06-05
[标]申请(专利权)人(译)	方大集团股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	方大集团股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	沈阳方大半导体照明有限公司		
[标]发明人	姚云峰 熊建明 刘明德 王胜国 于国安 胡鹏飞		
发明人	姚云峰 熊建明 刘明德 王胜国 于国安 胡鹏飞		
IPC分类号	C09K11/00 H01L33/50 H01L33/00		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	郭伟刚		
其他公开文献	CN1464567A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种采用有机/无机复合发光材料制成的白光发光器件及复合发光材料的制备方法，器件包括LED、封装材料和复合荧光体，其特征在于，所述白光发光器件中含有一种或多种有机/无机复合荧光体，该荧光体是采用溶胶-凝胶或原位合成的湿化学方法将有机光学活性分子掺杂在无机基质材料中制得，可将LED发射的350~500nm波长的光转化为其他波长的光，通过不同颜色光的混合产生令人舒适的白光；白光发光器件具有光转换效率高，发光亮度大，节能环保、光色接近自然光等优点，白光发光器件的生产工艺简单、成本低廉。

