



半导体照明LED白光荧光粉 论文集(2005—2012)

Bandaoti zhaoming LED baiguang yingguangfen
lunwenji(2005—2012)

王锦高 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

半导体照明LED白光荧光粉 论文集(2005—2012)

*Bandaoti zhaoming LED baiguang yingguangfen
lunwenji(2005—2012)*

王锦高 著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

国家一级出版社
全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

半导体照明 LED 白光荧光粉论文集: 2005~2012 / 王锦高著. — 厦门: 厦门大学出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-5615-4542-3

I. ①半… II. ①王… III. ①半导体发光灯—照明技术—文集②蓝色发光二极管—文集③三基色荧光粉—文集 IV. ①TM923.34—53②TN312—53③TN104.3—53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 015136 号

厦门大学出版社出版发行

(地址: 厦门市软件园二期望海路 39 号 邮编: 361008)

<http://www.xmupress.com>

xmup@xmupress.com

厦门集大印刷厂印刷

2013 年 1 月第 1 版 2013 年 1 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 7.5

插页: 6 字数: 183 千字

定价: 50.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



国家主席胡锦涛看望厦门留学人员创业园科技人员



原科技部副部长马颂德和厦门科明达科技有限公司总经理王锦高交谈



福建省科技厅党组书记、副厅长庄荣文，厅长助理何静彦考察厦门科明达科技有限公司，听取王总汇报



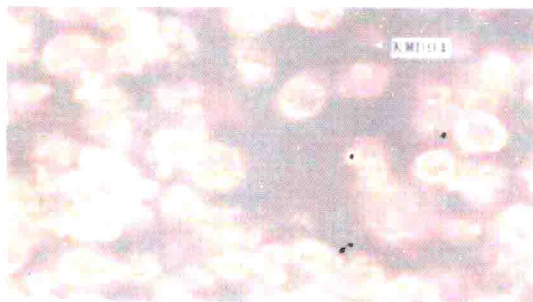
厦门留学人员创业园



厦门科明达科技有限公司



LED白光YAG荧光粉



荧光粉电子显微镜图

工业和信息化部文件

工信部财〔2012〕407号

工业和信息化部关于下达2012年度 电子信息产业发展基金项目计划的通知

有关单位：

依据《财政部关于批复2012年第一批工业转型升级资金使用计划等有关事项的通知》（财建〔2012〕380号），现将2012年度电子信息产业发展基金项目计划下达给你单位。有关要求通知如下：

一、请尽快落实项目配套资金，并按批复的金额报送《电子信息产业发展基金项目可行性研究报告》（纸质稿一式两份邮寄，电子版从基金申报管理网站上传，以替换原申报文件）和《电子信

- 1 -

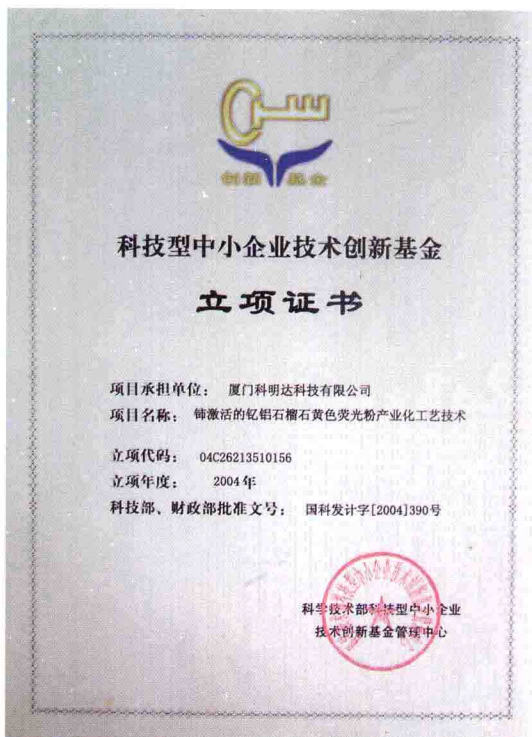
息产业发展基金资助项目合同书》（纸质稿一式三份邮寄）至部（电子信息产业发展基金管理办公室），按《电子信息产业发展基金管理办法》规定办理用款手续。详细用款手续流程、可行性研究报告格式、合同书格式和管理办法见电子发展基金申报管理网站（网址：www.itfund.gov.cn）。

二、请你单位对项目建账备查，专款专用。项目执行期内，每年3月底前将上年度项目阶段总结和财务决算报送基金管理办公室。项目完成后，需聘请会计师事务所独立审计，并及时报请部（电子信息产业发展基金管理办公室）组织验收，项目验收办法见电子发展基金申报管理网站。

附件：2012年度电子信息产业发展基金项目计划



（联系电话：010-68208035）



立项证书

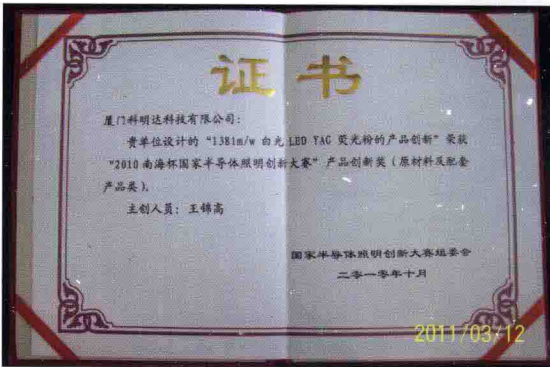
2012 基金立项



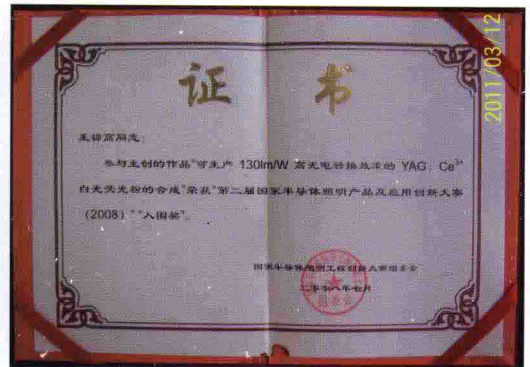
2006 年荣获世纪晶源杯首届国家半导体照明工程创新大赛入围奖（第一名）



2008 年荣获第二届国家半导体照明产品及应用创新大赛入围奖（第一名）



获奖证书



获奖证书



2010 年荣获“南海杯”国家半导体照明创新大赛《产品创新奖》（第一名）



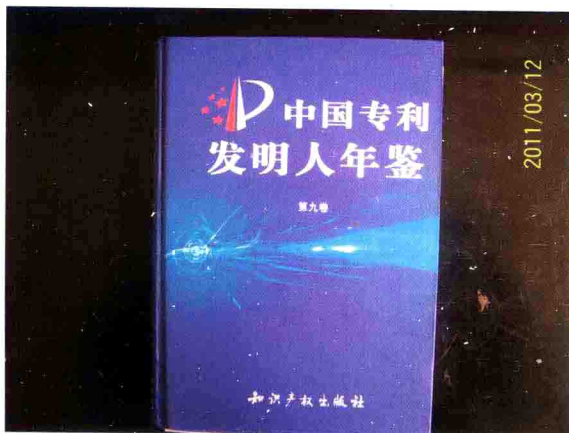
奖杯



2005 年专利



2006 年专利



专利年鉴



荣誉证书



出版书刊



科明达员工嘉奖奖杯和奖牌，并在比赛展台前留影



2005年11月在上海国际会议中心“第二届超高亮度发光二极管(LED)和半导体照明产业发展与应用论坛”演讲



2005年4月王锦高总经理在“半导体照明白光荧光粉应用经验交流会”发言



参加2007年新光源 & 新能源论坛太阳能半导体照明研讨暨展示会

2008年6月王总和
国家半导体照明工程研发及产业联盟产业执行主席范玉钵、厦门市LED促进中心主任何开钧
参观美国拉斯维加斯照明展



2008年6月在台湾LED展会上

2008年12月参观莫斯科照明展，在
莫斯科大街上





2009 年在北京“第五届城市绿色照明建设与绿色照明技术研讨会”上宣读论文



2010 年 8 月出席中国包头第二届稀土产业论坛



2010 年 11 月出席第十二届中国科协年会

出版者的话

半导体照明 LED 具有节能环保特性,是继白炽灯、荧光灯、节能灯后的新兴光源,受各国各界人士欢迎,成为低碳经济绿色产品的标志之一。

封装高流明值的 LED 产品是 LED 人追求的目标,它涉及芯片的内量子效率、荧光粉的高光转换效率、胶水的折光率、黏度、寿命和封装的结构、散热等光萃取效率。

本论文专辑是作者近年实践活动的心得,在各种论坛、展会、媒体杂志发表的见解,和企业老总、工程技术专家商榷的内容,内容包括白光 LED 荧光粉的发展史、现状和展望,针对封装 LED 实践需解决的相关问题进行剖析,具有指导意义。

本专辑可供 LED 各方人士学习,既是企业老总、封装 LED 工程师的参考书,也可作为高校、培训班的教材,还可供研究生、博士交流,对各级领导研究低碳经济,金融界对 LED 投资认识都具有参考价值。

由于行业正处在酝酿进入家庭照明、惠及 70 亿人的日常生活,封装 200 lm/W LED 的相关结构,散热、新型荧光粉等正在开发中,拟安排在另外专辑中。

目 录

科技部中小企业创新基金项目《铈激活的钇铝石榴石黄色荧光粉产业化工艺技术》研制 报告.....	1
白光 LED 荧光粉的特性、发展和应用.....	5
提高 YAG:Ce ³⁺ 荧光粉稳定性之我见	18
从中外荧光粉专利分析指引我们对白光 LED 荧光粉的开发创新.....	23
如何把 Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce,P,D _y 发明专利产业化	28
一种白光 LED 封装的工艺技术和对荧光粉颗粒度大小及分布要求.....	32
高于 100 lm/W 白光 LED 荧光粉的合成和使用方法	38
从芯片衬底、波长、荧光粉类型看专利垄断性和反霸权斗争	43
从芯片波长的技术开发与应用所想到的	46
如何封装 LED 白光 160~200 lm/W(I)剖析我国封装业现状	51
如何封装 LED 白光 160~200 lm/W(II)从芯片荧光粉认识	54
如何封装 LED 白光 160~200 lm/W(III)从胶水角度认识	60
认识稀土在半导体照明中的战略地位.....	65
从参观拉斯维加斯照明展和台北光电周的启迪——必须重视光源的发光亮度和显色性， 必须重视知识产权	69
白光 LED 光效新进展介绍.....	72
LED 进入普通照明必须过亮度关、寿命关和成本关	81
半导体照明进入通用照明，呼唤 160 lm/W 高发光效率的 LED	85
我国白光 LED 荧光粉发展的现状及战略思考.....	89
2005 年专利论文	94
2006 年专利论文	104

科技部中小企业创新基金项目《铈激活的钇铝石榴石黄色荧光粉产业化工艺技术》研制报告

——2005年4月于厦门国际会展中心,中国厦门国际半导体照明论坛,由厦门市科技局主办,厦门科明达科技有限公司承办的“半导体照明LED白光荧光粉应用经验交流会”演讲稿

提纲:

- 一、获得LED白光的途径
- 二、LED白光对发光材料的要求
- 三、LED白光荧光粉YAG:Ce³⁺研制情况
 - (1)立项
 - (2)进展
 - (3)结果:一次特性、二次特性
 - (4)应用技巧
 - (5)自主知识产权及产业化
- 四、今后研究方向

一、获得LED白光的途径

白光是多色光混合而成。红、橙、黄、绿、青、蓝、紫七色,依据发光学和光度学原理实现白光可有多种途径,如可由蓝光和黄光混合,也可由蓝、绿、红三基色混合。也可由多基色光组合,目前有这几种:

(a)蓝光LED芯片与荧光体组合:半导体芯片InGaN发射蓝光属于p-n结电致发光,此蓝光可激活涂有发黄光的Ce³⁺激活的YAG钇铝石榴石黄色荧光体,这蓝光和黄光混色为白光。这蓝光芯片激发波长为450~470nm;

(b)紫外光LED芯片或紫外激光二极管(LD)芯片和可被这种紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色荧光体,有效结合组成白光LED,紫外光波长有365~420nm;

(c)多基色LED组合:或将发射蓝光和黄光两基色芯片;或将红、绿、蓝三基色芯片组成一个LED;或按两基色、三基色要求,将两个、三个LED组成为一个发白光像素;

(d)在ZnSe单晶体基片上形成发蓝光的(Zn,Cd)Se,薄膜形成白光;

(e)有机LED白光(OLED);

(f)中国科技大学方蓉川教授介绍了一种半导体波长转换的 GaN-基白光 LED 的方法。其工作原理是:在 GaInN/GaN LED 的基础上,生长一层被称为光子循环的 AlGaInP 活性层。GaInN/GaN LED 可以发出紫外—蓝光,用其激发 AlGaInP 活性层发出黄光,二者叠加给出白光。整个系统被称为光子循环半导体发光二极管 PRS-LED。理论预测的流明效率可达到 300 lm/W,平均寿命可以达到数十年的量级,比现有的白炽灯和荧光灯具有更高的发光效率和寿命。

二、LED 白光对发光材料(荧光粉)的要求

1. 要具有良好的发光特性

(1)要求发光材料能充分吸收 460 nm 的蓝光。紧凑型节能灯吸收 253.7 nm 紫外光,紫外 LED 吸收 365~420 nm 紫外光,诱虫灯吸收 350~360 nm,保健灯用 310~328 nm 激发光谱。

(2)能有效把吸收的光辐射转换为可见光。有较高的发光量子效率。

(3)发光量子效率可以是 <1 、 $=1$ 、 >1 。要创造条件使量子效率接近 1,要寻找量子效率 >1 的新型发光材料。一旦突破,可提高发光亮度百分之几十。

2. 要具有恰当大小的颗粒和分散性

发光材料的颗粒度用中心粒径 D_{50} 表示。 D_{50} 应控制在一定范围,不是越大越好,也不是越小越好。各种发光材料在实际使用中, D_{50} 值是不相同的,CRT 显像管中电子轰击强度大,颗粒 10~12 μm ,荧光灯用 8~10 μm ,紧凑型节能灯管径小,红粉 4 μm ,绿粉 5~6 μm ,蓝粉 6~7 μm ,冷阴极荧光粉更细。LED 白光荧光粉 460 nm 蓝光激发能量小于节能灯,小于显像管,粒度可以小些,可以 5~8 μm ,小芯片 20 mA 电流荧光粉颗粒可细些,大芯片 350 mA 电流采用荧光粉颗粒大些。究竟何种颗粒最佳,众说纷纭,尚无定论,通常小功率 6~7 μm 、9~10 μm ,大功率 13~15 μm 、16~18 μm 。荧光粉颗粒的分布,要求均匀一致性好,呈狭窄正弦分布。均匀一致性好的粉体好调胶,便于涂胶和点胶,以保证灯的高光通和稳定性。小颗粒漫反射增加,引起发光亮度下降。最终使光通明显降低,光通维持率也下降。小颗粒越多,比重越大,达 20%~30%,光通损失就大。大小颗粒不一致,小颗粒发光被大颗粒遮盖造成光通下降,尽量要求颗粒粒径均匀一致性、离散性要小。

荧光粉的形态和粒径是很重要的。有的人用机械破碎。强迫达到某个粒度,即使起始光通高,其维持率不高,就是这个道理,如何使 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$)的晶形完整获得纯相,提高光通量很重要。复旦大学材料系黄京根教授说:“不同颗粒形状的组分原料其产品的扫描电镜图片也不同,提出用球形的原料制造球形 BAM 荧光粉的技术”。YAG 中 Al^{3+} 和 Gd^{3+} 位于八面体,三价稀土位于十二面体格位上。因此基质材料 α 型、 γ 型、 β 型的选择结果是有差异的。要求:颗粒均匀,粒径大小适宜,形态为六方晶型, α - A_2O_3 晶型。分散性好,便于涂敷,易发生团聚,则分散性差。涂管后出现黑点,包膜处理可以改善。表面电性也值得注意,要电中性,避免吸附其他物质。

3. 要具有良好的稳定性,即热稳定性,耐辐射和化学稳定性

(1)热稳定性:YAG的热稳定性很好,因为目前的合成温度均超过1000℃。点燃大功率LED的白光灯,温度可能超过60℃,一般说这个温度对荧光粉性能影响微小,其发光亮度减少几乎可以忽略不计。1000℃加热,是还原气氛。亮度不降,反而升高。

(2)光辐射稳定性:要耐紫外辐射和离子轰击。460 nm蓝光激发能比紫外光能量小,荧光粉稳定性高。但是要注意,365 nm、382 nm、405 nm、420 nm的紫外光辐射明显高,所合成的荧光粉,有强的吸收作用,寿命长。当然荧光粉要耐辐射,透镜材料也同样。

(3)化学稳定性:YAG荧光粉不溶于水,不因受潮影响发光特性。长期泡在水中也不影响,不溶于一般的无机酸、碱,YAG产品用硝酸洗涤,不影响发光,对水、酸、碱稳定,但是对氧不稳定。在空气中加热会使 $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$,一切氧化反应均不利于荧光粉的稳定,要根除一切含氧的条件。如:

- i. 封装过程不存在气泡;
- ii. 封装环境不存在 H_2O_2 、 O_3 、空气洁净;
- iii. 产品存放处不要高温,包装袋、塑料瓶不是真空,有氧加温会破坏荧光粉的特性,使 $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$;

iv. 如果保管不善,再经还原处理。可以恢复其发光特性。这个原理一定要弄懂。

譬如ITO钢氧化物导电电极的引入。为什么LED发光强度会明显降低,其亮度很快从30000 mcd降到20000 mcd其光衰不容忽视。因此衬底材料的选择是有学问的。蓝宝石 Al_2O_3 ,碳化硅SiC,这些不怕氧,不被氧分解,不会破坏荧光粉的发光特性。

有的荧光粉是怕水的,遇水分解。如CaS、SrS,一旦受潮(水蒸气),很快失去活性,在选用低色温荧光粉时必须了解其化学成分。如果是CaS就要注意防潮。

荧光粉生产厂要对其进行包膜处理。亮度损失应控制在5%以内。

三、LED白光荧光粉YAG:Ce³⁺研制情况

(1)立项

获得科学技术部科技型中小企业技术创新基金管理中心立项。

项目名称:《铈激活的钇铝石榴石黄色荧光粉产业化工艺技术》

立项代码:04C26213510156

立项年度:2004年

(2)进展

采用固相合成工艺技术。

(3)结果:一次特性、二次特性

荧光粉一次特性、辉度值达到179%,好于市售产品136%。

荧光粉二次特性,经厦门环维电子封装LED,达到40 lm/W,好于市售产品20 lm/W。

(4)应用技巧

(5)自主知识产权及产业化

申请 YAG:CeDyPr 荧光粉发明专利,尚未经生产广泛证明不盲目产业化。

四、今后研究方向

1. 进一步提纯稀土原料,改善混料均匀性,升高合成温度,减少杂相滋生,稳定还原气氛,提高荧光粉辉度值。
2. 加强后处理工序,确保分散性、流动性、颗粒均匀性、表面电中性。