

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **18119**

(13) **С1**

(46) **2014.04.30**

(51) МПК

H 05B 33/14 (2006.01)

C 09K 11/80 (2006.01)

H 01L 33/00 (2010.01)

(54)

ЛЮМИНОФОРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(21) Номер заявки: а 20111620

(22) 2011.11.30

(43) 2013.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Дробышевская Наталья Евгеньевна; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич; Урецкая Ольга Владиславовна; Бобкова Нинель Мироновна; Трусова Екатерина Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) US 2009/0206352 A1.

JP 2010-132923 A.

US 6650044 B1, 2003.

US 6066861 A, 2000.

US 6245259 B1, 2001.

US 6917057 B2, 2005.

ВУ 12457 С1, 2009.

(57)

Люминофорная композиция, содержащая порошок люминофора и оксидное стекло, отличающаяся тем, что в качестве люминофора содержит наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, прокаленный в атмосфере аргона, в качестве оксидного стекла - легкоплавкое стекло состава $Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-SiO_2-K_2O$ и дополнительно содержит порошок кварцевого стекла со средним размером частиц 250 мкм при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|---|-------|
| наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием | 11 |
| легкоплавкое стекло состава $Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO-SiO_2-K_2O$ | 44,5 |
| порошок кварцевого стекла | 44,5. |

Изобретение относится к составам люминесцентных материалов, служащих для преобразования излучения синих светодиодов или кристаллов (чипов) синего цвета излучения в излучение белого цвета, применяемых в осветительных приборах на светодиодах.

Одним из направлений, разрабатываемых с целью снижения стоимости светодиодных осветительных приборов, является использование удаленных люминесцентных преобразователей, т.е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа) или матрицы кристаллов.

Известен состав люминесцентной композиции, состоящей из частиц люминофора с размером от 1 до 5 мкм, частиц диоксида кремния, обладающего тиксотропным свойством и имеющего удельную поверхность $90 \text{ м}^2/\text{г}$, и прозрачного силиконового полимера в качестве основы [1]. Такой материал имеет рабочую температуру до $120 \text{ }^\circ\text{C}$ и не изменяет свой цвет при термообработке до $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, данная композиция содержит порошок диффузно-рассеивающего материала в виде частиц TiO_2 с размером 1-5 мкм (от 1,5 до

ВУ 18119 С1 2014.04.30

5 мас. % относительно полимерной основы), добавляемого с целью увеличения поглощения излучения чипа светодиода люминофором за счет диффузного рассеяния света от чипа, проходящего через композицию.

Известен состав люминофорной композиции, состоящей из порошка люминофора, например иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, распределенного в объеме эпоксидной или силиконовой смолы или их смеси либо в летучем органическом растворителе, таком как, например, гексан или спирт [2].

Известен состав люминофорной композиции [3], состоящей из следующих ингредиентов: прозрачная жидкая эпоксидная смола ≥ 60 мас. %; люминофорный пигмент, представляющий собой порошкообразный люминофор в количестве $> 0 \leq 25$ мас. %; кроме того, тиксотропный агент, предотвращающий осаждение микрокристаллического порошка люминофора в суспензии (аэросил) в количестве от > 0 до ≤ 10 мас. %; минеральный диффузный рассеивающий компонент от > 0 и ≤ 10 мас. %; агент, способствующий диспергированию люминесцентного порошка в смоле, > 0 и ≤ 3 мас. %; гидрофобизирующий агент > 0 и ≤ 3 мас. %; усилитель адгезии > 0 и ≤ 2 мас. %.

Однако основой люминофорной композиции является эпоксидная смола, которая при нагреве темнеет и размягчается, что приводит к снижению светотехнических показателей светодиода. Частицы люминофора микроразмерные и оседают в полимерной основе при ее затвердевании, поэтому требуется ряд дополнительных веществ в составе композиции, что усложняет состав и технологию получения люминофорного покрытия.

Известна люминофорная композиция [4] для преобразования ультрафиолетового или голубого излучения светодиода в белый свет, состоящая из следующих ингредиентов: прозрачная жидкая эпоксидная смола ≥ 60 мас. %; люминесцентный пигмент, представляющий собой порошкообразный люминофор, имеющий размер зерна ≤ 20 мкм и предпочтительный диаметр зерна $d \leq 5$ мкм, в количестве $> 0 \leq 25$ мас. %; тиксотропный агент, предотвращающий осаждение микрокристаллического порошка люминофора в суспензии (аэросил) в количестве от > 0 до ≤ 10 мас. %; минеральный диффузный рассеивающий компонент, в основном CaF_2 , от > 0 и ≤ 10 мас. %; агент, способствующий диспергированию люминесцентного порошка в смоле, в качестве которого используется гликолевый эфир или силиконовый полимер $t > 0$ и ≤ 3 мас. %; гидрофобизирующий агент > 0 и ≤ 3 мас. %; усилитель адгезии > 0 и ≤ 2 мас. %.

Недостатками данной люминофорной композиции являются: наличие в составе эпоксидной смолы, которая при нагреве темнеет и размягчается, что приводит к снижению светотехнических показателей излучателя; микроразмерность частиц люминофора, что вызывает их оседание в объеме композиции в процессе нанесения и приводит к неравномерности и даже затруднению прохождения излучения через слой покрытия; сложность состава композиции, т.к. она содержит большое количество дополнительных компонентов - тиксотропных, гидрофобизирующих, улучшающих адгезию.

Наиболее близким к заявляемому составу люминофорной композиции является состав [5]. В состав композиции входит микрокристаллический порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием (YAG:Ce), со средним размером частиц $d \sim 6$ мкм и порошок оксидного стекла марки Schott 8532 (свинцово-силикатное) с температурой размягчения 780 °С. Компоненты композиции перемешиваются с этиловым спиртом, и композиция наносится на стеклянную подложку и подвергается термообработке в платиновом тигле при температуре 780 °С, после чего охлаждается до комнатной температуры, в результате чего на подложке формируется твердое люминофорное покрытие. Недостатками заявленной композиции являются: неоднородность распределения микрочастиц люминофора в полученном покрытии по толщине в связи с тем, что при расплавлении стекла микрочастицы алюмо-иттриевого граната оседают в нижней части покрытия, и неравномерность излучения люминофора по диаметру подложки из-за неравномерности распределения микрокристаллических частиц люминофора в составе покрытия и агломерации микроча-

стиц люминофора в расплаве стекла в процессе нагрева и охлаждения, недостатком также является высокая температура процесса нанесения покрытия, что может приводить к размягчению и деформациям стекла-подложки либо требует использования специальных составов стекла для подложек.

Задачей настоящего изобретения является создание нового состава люминофорной композиции, позволяющего улучшить люминесцентные и светотехнические характеристики люминофорного покрытия фотопреобразователя в конструкции световых приборов белого света на светодиодах и снизить его себестоимость за счет уменьшения расхода люминесцентного порошка и снижения температуры формирования композиции.

Поставленная задача решается тем, что люминофорная композиция, содержащая порошок люминофора и оксидное стекло, согласно изобретению, дополнительно содержит порошок кварцевого стекла со средним размером частиц 250 мкм, а в качестве люминофора содержит наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, прокаленный в атмосфере аргона, в качестве оксидного стекла - легкоплавкое стекло состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ при следующем соотношении компонентов, мас. %: наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната (YAG:Ce), легированного церием - 11,0; легкоплавкое стекло состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ - 44,5; порошок кварцевого стекла - 44,5. В состав композиции люминофор вводится в виде агломератов наноразмерных люминесцентных частиц иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия, - YAG:Ce, что предотвращает их осаждение под действием силы тяжести, а термообработка наноструктурированного порошка YAG:Ce в среде аргона перед процессом формования люминофорного покрытия повышает интенсивность люминесценции покрытия, причем в качестве диффузно-рассеивающего компонента, улучшающего светотехнические характеристики (однородность излучения), используется порошок кварцевого стекла со средним размером частиц 250 мкм.

На фигуре приведены спектры люминесценции люминофорных покрытий: 1 - люминофорная композиция на основе порошка YAG:Ce, обработанного в Ar; легкоплавкого стекла состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ и порошка кварцевого стекла; 2 - люминофорная композиция на основе порошка YAG:Ce, легкоплавкого стекла состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ и порошка кварцевого стекла; 3 - люминофорная композиция на основе порошка YAG:Ce, предварительно термообработанного в Ar, и легкоплавкого стекла состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$.

Люминофорная композиция готовится и далее наносится на стеклянную подложку следующим образом.

Наноструктурированный порошок иттрий-алюминиевого граната, легированного церием (YAG:Ce), прокаленный в атмосфере аргона, со средним размером наночастиц $d \sim 50\text{-}60$ нм, порошок легкоплавкого стекла состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ с температурой размягчения 650°C и порошок молотого кварцевого стекла со средним размером частиц 250 мкм смешиваются с соотношением компонентов соответственно, мас. %: 11,0:44,5:44,5.

При добавлении в смесь изопропилового спирта и дальнейшем перемешивании образуется шликер. Шликер наносится поливом на стеклянную подложку и высушивается на воздухе при температуре 50°C в сушильном шкафу в течение 20 мин. Стеклянная подложка с покрытием помещается в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревается до температуры 650°C со скоростью подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживается при температуре 650°C в течение 30 мин, затем медленно охлаждается с печью до комнатной температуры. Подложку изготавливают из строительного оконного стекла состава, мас. %: SiO_2 70-72; CaO 8; MgO 3-4; Al_2O_3 1-2; Na_2O 14-15; K_2O 1-2.

Примеры составов люминофорной композиции и осуществления процесса получения люминофорного покрытия приводятся ниже.

Пример 1.

Получение люминофорного покрытия на основе люминофорной композиции с легкоплавким стеклом состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, люминесцентным наноструктурированным порошком иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, предварительно термообработанным в среде аргона -YAG:Ce (Ar), и порошком кварцевого стекла:

- наноструктурированный порошок YAG:Ce (Ar) - 0,2 г;
- стекло основы состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ - 0,8 г;
- кварцевое стекло - 0,8 г;
- изопропиловый спирт $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - 2,0 мл.

Помещаем 0,2 г порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, термообработанным в среде аргона, в фарфоровую ступку. Добавляем 2,0 мл изопропилового спирта. Размешиваем. Далее добавляем 0,8 г молотого легкоплавкого стекла-основы, молотое просеянное кварцевое стекло - 0,8 г. Размешиваем. Полученная смесь наносится на стеклянную подложку. Стеклянная подложка с покрытием помещается в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревается до температуры $650\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживается при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, затем медленно охлаждается с печью до комнатной температуры. Полученное люминофорное покрытие на стеклянной подложке помещаем в спектрофлуориметр СДЛ-2 и снимаем спектр фотолюминесценции при возбуждении люминесценции на длине волны $\lambda = 450\text{ нм}$ (фигура, кривая 1).

Пример 2.

Получение люминофорного покрытия на основе люминофорной композиции с легкоплавким стеклом состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ и люминесцентным наноструктурированным порошком иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, не обработанным в среде аргона -YAG:Ce, и порошком кварцевого стекла:

- наноструктурированный порошок YAG:Ce - 0,2 г;
- стекло основы состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ - 0,8 г;
- кварцевое стекло - 0,8 г;
- изопропиловый спирт $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - 2,0 мл.

Помещаем 0,2 г порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, в фарфоровую ступку. Добавляем 2,0 мл изопропилового спирта. Размешиваем. Далее добавляем 0,8 г молотого легкоплавкого стекла-основы, молотое просеянное кварцевое стекло - 0,8 г. Размешиваем. Полученная смесь наносится на стеклянную подложку. Стеклянная подложка с покрытием помещается в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревается до температуры $650\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью подъема температуры $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживается при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, затем медленно охлаждается с печью до комнатной температуры. Полученное люминофорное покрытие на стеклянной подложке помещаем в спектрофлуориметр СДЛ-2 и снимаем спектр фотолюминесценции при возбуждении люминесценции на длине волны $\lambda = 450\text{ нм}$ (фигура, кривая 2).

Пример 3.

Получение люминофорного покрытия на основе люминофорной композиции с легкоплавким стеклом состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$, люминесцентным наноструктурированным порошком иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, предварительно термообработанным в среде аргона -YAG:Ce (Ar), без добавления порошка кварцевого стекла:

- наноструктурированный порошок YAG:Ce (Ar) - 0,2 г;
- стекло основы состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ - 0,8 г;
- изопропиловый спирт $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - 1,5 мл.

Помещаем 0,2 г порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием и предварительно термообработанного в аргоне, в фарфоровую ступку. Добавляем 1,5 мл

ВУ 18119 С1 2014.04.30

изопропилового спирта. Размешиваем. Далее добавляем 0,8 г молотого легкоплавкого стекла-основы. Полученная смесь наносится на стеклянную подложку. Стеклянная подложка с покрытием помещается в муфельную печь на керамическую подставку, постепенно нагревается до температуры 650 °С со скоростью подъема температуры 10 °С/мин и выдерживается при температуре 650 °С в течение 30 мин, затем медленно охлаждается с печью до комнатной температуры. Полученное люминофорное покрытие на стеклянной подложке помещаем в спектрофлуориметр СДЛ-2 и снимаем спектр фотолюминесценции при возбуждении люминесценции на длине волны $\lambda = 450$ нм (фигура, кривая 3).

Техническое решение нового состава люминофорной композиции для удаленного люминофорного преобразователя позволяет повысить интенсивность люминесценции и однородность излучения по диаметру светильника, а сам фотопреобразователь изготовить из люминофорного стеклокерамического композиционного материала в форме люминофорного покрытия, нанесенного на прозрачную стеклянную подложку.

Люминофорное стеклокерамическое композиционное покрытие является наиболее экономичной и рациональной формой создания люминесцентных удаленных преобразователей, вариантом, пригодным для массового применения.

Источники информации:

1. Патент США 6650044 В1, МПК Н 01J 1/62, 2003.
2. Патент США 6917057 В2, МПК Н 01L 33/00, 2005.
3. Патент США 6245259, МПК Н 01L 33/00, 2001.
4. Патент США 6066861, МПК Н 01L 33/00, 2000.
5. Заявка на патент США 2009/0206352 А1, 2009 (прототип).

