

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

C09K 11/80

C09K 11/81



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01802068.2

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1197175C

[22] 申请日 2001.5.14 [21] 申请号 01802068.2

[30] 优先权

[32] 2000.5.15 [33] US [31] 09/571,379

[86] 国际申请 PCT/US2001/015494 2001.5.14

[87] 国际公布 WO2001/089000 英 2001.11.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.15

[71] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·M·斯里瓦斯塔瓦

H·A·科曼佐

审查员 郭 强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

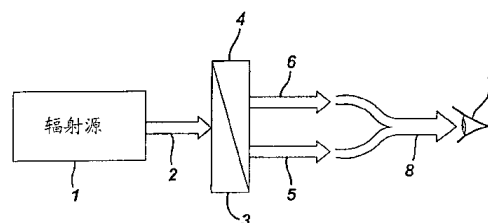
代理人 王 岳 梁 永

权利要求书 5 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种用于 LED 装置的白光发射荧光材料共混物

[57] 摘要

提供一种白光照明系统, 包括一个辐射源, 发射峰波长为约 570 到约 620nm 的第一发光材料, 和不同于第一发光材料, 发射峰波长为约 480 到约 500nm 的第二发光材料。LED 可以是 UV LED, 且发光材料可以是两种荧光材料的共混物。第一荧光材料可以是桔黄发射的 Eu^{2+} , Mn^{2+} 掺杂的磷酸锶, $(\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。第二荧光材料可以是蓝绿发射的 Eu^{2+} 掺杂的 SAE, $(\text{Sr}_{0.90-0.99}\text{Eu}_{0.01-0.1})_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 。观察者感觉到桔黄与蓝绿荧光材料的发射组合为白光。



ISSN 1008-4274

1. 一种白光照明系统, 包括:
辐射源;
第一发光材料, 其峰值发射波长为 570 到 620nm; 和
5 第二发光材料, 不同于第一发光材料, 其峰值发射波长为 480 到 500nm.
2. 权利要求 1 的系统, 其中系统发射的白光缺少任何由辐射源发射的可见成分.
3. 权利要求 1 的系统, 其中辐射源峰值发射波长为 360 到 420nm.
- 10 4. 权利要求 3 的系统, 其中辐射源包括发光二极管, 该发光二极管含有一个 InGaN 有源层并具有 370 到 405nm 间的峰值发射波长.
5. 权利要求 1 的系统, 其中:
辐射源包括一种含在荧光灯中的气体; 和
由辐射源发射的辐射包括紫外线.
- 15 6. 权利要求 1 的系统, 其中:
辐射源包括一种含在等离子显示器中的气体; 和
由辐射源发射的辐射包括紫外线.
7. 权利要求 1 的系统, 其中:
第一发光材料包括第一 APO: Eu^{2+} , Mn^{2+} 荧光材料; 并且
20 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种.
8. 权利要求 7 的系统, 其中第一荧光材料包括 $\text{A}_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} .
9. 权利要求 8 的系统, 其中:
第一荧光材料包括 $(\text{A}_{1-x-y} \text{Eu}_x \text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7$;
0 < x < 0.2; 且
25 0 < y < 0.2.
10. 权利要求 9 的系统, 其中第二发光材料包括选自下列至少一种的第二荧光材料:
 - a) $\text{A}_4\text{D}_{14}\text{O}_{25}$: Eu^{2+} , 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;
 - 30 b) $(2\text{AO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3)$: Eu^{2+} , 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种;
 - c) AD_3O_{13} : Eu^{2+} , 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并

且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;

d) $A_{10} (PO_4)_6 Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种; 或

e) $A_2 Si_3 O_8 \cdot 2A Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

11. 权利要求 10 的系统, 其中第二发光材料包括选自下列至少一种的第二荧光材料:

- a) $Sr_4 Al_{14} O_{25}: Eu^{2+}$ 荧光材料;
- b) $(2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3): Eu^{2+}$ 荧光材料;
- 10 c) $BaAl_8 O_{13}: Eu^{2+}$ 荧光材料;
- d) $(Sr, Mg, Ca)_{10} (PO_4)_6 Cl_2: Eu^{2+}$ 荧光材料; 或
- e) $Sr_2 Si_3 O_8 \cdot 2Sr Cl_2: Eu^{2+}$ 荧光材料。

12. 权利要求 11 的系统, 其中第一荧光材料和第二荧光材料被散布。

13. 权利要求 12 的系统, 其中辐射源包括具有峰值发射波长为 370 到 405nm 的发光二极管。

14. 权利要求 13 的系统, 进一步包括:

含有发光二极管的壳体;

介于壳体和发光二极管间的封装材料; 且其中:

- 20 a) 第一和第二荧光材料涂覆于发光二极管的表面上;
- b) 第一和第二荧光材料散布于封装材料中; 或
- c) 第一和第二荧光材料涂覆于壳体上。

15. 权利要求 14 的系统, 其中:

第一荧光材料包括 $(Sr_{0.8} Eu_{0.1} Mn_{0.1})_2 P_2 O_7$;

25 第二荧光材料包括 $(Sr_{0.90-0.99} Eu_{0.01-0.1})_4 Al_{14} O_{25}$;

发光二极管峰值发射波长为 380nm;

第一荧光材料和第二荧光材料重量比为 77: 23; 并且

由系统发射的辐射的 CIE 色坐标为 $x=0.39$, 且 $y=0.42$ 。

16. 权利要求 14 的系统, 其中:

30 第一荧光材料包括 $(Sr_{0.8} Eu_{0.1} Mn_{0.1})_2 P_2 O_7$;

第二荧光材料包括 $(Sr_{0.90-0.99} Eu_{0.01-0.1})_4 Al_{14} O_{25}$;

发光二极管峰值发射波长为 405nm;

第一荧光材料和第二荧光材料重量比为 89: 11; 并且

系统发射辐射的 CIE 色坐标为 $x=0.39$, 且 $y=0.42$ 。

17. 权利要求 1 的系统, 其中:

所述辐射源包括具有峰值发射波长为 370 到 405nm 间的发光二极管;
5 管;

所述第一发光材料包括第一 $AP0: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 荧光材料, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一个; 并且

所述第二发光材料包括一种选自下列至少一种的第二荧光材料:

a) $A_4D_{14}O_{25}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种,
10 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;
b) $(2AO*0.84P_2O_5*0.16B_2O_3): Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种;

c) $AD_6O_{13}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;

15 d) $A_{10}(PO_4)_6Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种; 或

e) $A_2Si_3O_8*2A Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

18. 一种制造白光照明系统的方法, 包括:

20 把具有峰值发射波长为 570 到 620nm 的第一荧光粉与具有峰值发射波长为 480 到 500nm 的第二荧光粉混合以形成一种荧光粉混合物;
且

把荧光粉混合物放入与辐射源相邻的白光照明系统中。

19. 权利要求 18 的方法, 其中:

25 辐射源包括一个具有峰值发射波长为 370 到 405nm 间的发光二极管;
管;

第一荧光粉包括 $AP0: Eu^{2+}, Mn^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一个; 并且

第二荧光粉选自下列中至少一种:

30 a) $A_4D_{14}O_{25}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;

b) $(2AO*0.84P_2O_5*0.16B_2O_3): Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba

或 Mg 中至少一种;

c) $AD_3O_{13}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;

d) $A_{10}(PO_4)_6Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种; 或

e) $A_2Si_3O_8 \cdot 2A Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

20. 权利要求 19 的方法, 其中:

$AP_2O_7: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ 荧光材料包括 $(A_{1-x-y} Eu_x Mn_y)_2P_2O_7$, 其中 $0 < x < 0.2$ 且 $0 < y < 0.2$; 并且

第二荧光材料包括下列中至少一种:

a) $Sr_4Al_{14}O_{25}: Eu^{2+}$;

b) $(2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3): Eu^{2+}$;

c) $BaAl_8O_{13}: Eu^{2+}$;

d) $(Sr, Mg, Ca)_{10}(PO_4)_6Cl_2: Eu^{2+}$; 或

e) $Sr_2Si_3O_8 \cdot 2Sr Cl_2: Eu^{2+}$ 。

21. 权利要求 20 的方法, 进一步包括:

把 $SrHPO_4$ 粉末、 Eu_2O_3 粉末、 $MnCO_3$ 粉末和 $(NH_4) HPO_4$ 粉末混杂以形成初始粉末混合物;

在 $600-800^\circ C$ 空气中加热初始粉末混合物;

在 $1000-1250^\circ C$ 还原气氛中焙烧初始粉末混合物以形成煅烧体; 并且

把煅烧体转化为第一荧光粉。

22. 权利要求 21 的方法, 进一步包括, 在加热步骤后和焙烧焙烧步骤前, 混合初始粉末混合物。

23. 权利要求 22 的方法, 其中初始粉末混合物在炉中含氮和 0.1 到 10% 氢的气氛下焙烧 4 到 10 小时。

24. 权利要求 23 的方法, 其中 $(NH_4) HPO_4$ 粉末以包括超过产出的第一荧光材料的每摩尔的化学计量比率 2% 的量被加入。

25. 权利要求 19 的方法, 进一步包括:

把发光二极管放入壳体; 并且

把壳体充满封装材料。

26. 权利要求 25 的方法，进一步包括：
- a) 涂覆荧光粉混合物和溶剂的悬浮体于发光二极管的表面上方，并干燥悬浮体；
 - b) 把荧光粉混合物分散于封装材料中；或
 - 5 c) 涂覆荧光粉混合物和溶剂的悬浮体于壳体上，并干燥悬浮体。

一种用于 LED 装置的白光发射荧光材料共混物

技术领域

- 5 本发明一般涉及一种白光照明系统,尤其是涉及一种用于把发光二极管 (“LED”) 发射的 UV 射线转化为白光的陶瓷荧光材料共混物。

背景技术

- 白光发射 LED 用做液晶显示的背照明,也用于代替小型的常规灯和荧光灯。如 S. Nakamura 等人所著,在此引入作为参考的“蓝色激光
10 二极管”中 216-221 页 (Springer, 1997), 10.4 章所讨论的,白光 LED 是通过在蓝光发射半导体 LED 的输出表面形成一种陶瓷荧光材料层而制作的。传统地,蓝色 LED 是一种 InGaN 单量子阱 LED,且荧光材料是掺铈的钇铝石榴石 (“YAG: Ce”), $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 。LED 发射的蓝光激发荧光材料,使其发射黄光。LED 发射的蓝光透射过荧光材料
15 并与荧光材料发射的黄光混合。观察者感觉到的蓝光与黄光的混合即为白光。

- 但是,蓝色 LED-YAG: Ce 荧光材料白光照明系统有如下的缺点。LED 颜色输出 (如光谱的功率分布和峰值发射波长) 随 LED 激活层的带隙宽度和施加于 LED 的功率变化。在生产过程中,一定比例的 LED 被
20 制成其激活层的实际带隙宽度比欲得的大或小。因而,这样的 LED 的颜色输出就会偏离欲得参数。而且,即使特定 LED 的带隙有欲得的宽度,在 LED 工作过程中施加于该 LED 的功率通常会偏离欲得值。这也会造成 LED 的颜色输出偏离欲得参数。既然系统发射的光包含来自 LED 的蓝光成分,如果 LED 的颜色输出偏离欲得参数,则系统的光输出也
25 将偏离欲得参数。与欲得参数间过大的偏离会造成系统的颜色输出呈现非白光 (即带蓝色或带黄色)。

- 而且,在 LED 灯生产过程中,蓝色 LED-YAG: Ce 荧光材料系统的颜色输出由于经常的、不可避免的、常规的偏离欲得参数 (即生产的系统偏差) 而变动很大,因为蓝色 LED-YAG: Ce 荧光材料系统的颜色
30 输出对荧光材料的厚度非常敏感。如果荧光材料太薄,则会有多于欲得数量的 LED 发射的蓝光穿透荧光材料,且组合的 LED-荧光材料系统的光输出将呈现带蓝色,因为蓝色 LED 输出占优势。相反,如果荧光

材料太厚,则少于欲得数量的蓝色LED光穿透厚YAG:Ce荧光材料层。于是,组合的LED-荧光材料系统将呈现带黄色,因为YAG:Ce荧光材料的黄色输出占优势。

5 所以荧光材料的厚度是影响着现有技术系统的颜色输出的一个关键变量。不幸的是,在大规模生产蓝色LED-YAG:Ce荧光材料系统时,控制荧光材料的精确厚度是困难的。荧光材料厚度的变化经常造成系统的输出不适合白光照明应用,使系统的颜色输出呈现非白色(即带蓝色或带黄色),这将引起不可接受的蓝色LED-YAG:Ce荧光材料系统过低的成品率。

10 蓝色LED-YAG:Ce荧光材料系统还会由于蓝和黄光的分开而引起的光环效应而受影响。LED以某一个定向方式发射蓝光。但荧光材料各向同性地(即向所有方向)发射黄光。所以,当直视系统光输出时(即正对LED发射的方向),光呈现带蓝—白色。相反,当以某一个角度观察光输出时,光由于黄色荧光材料发射占优势而呈现带黄色。当这样的系统的光输出被引导到一个平表面上,就会呈现为带黄色光环围绕带蓝色区域。本发明旨在克服或至少减少上述问题。

发明内容

根据本发明的一个方面,提供一种白光照明系统,其包括一个辐射源,一种第一发光材料其具有约570到约620nm的峰值发射波长,和
20 一种第二发光材料其具有不同于第一发光材料的峰值发射波长,为约480到约500nm。

根据本发明的另一方面,提供一种白光照明系统,其包括一个峰值发射波长为370到405nm间的发光二极管,一种第一荧光材料 AP_0 : Eu^{2+} , Mn^{2+} , 其中A包括Sr、Ca、Ba或Mg中至少一种,和从下列选出的至少一种第二荧光材料:

a) $A_4D_{14}O_{25}$: Eu^{2+} , 其中A包括Sr、Ca、Ba或Mg中至少一种,并且D包括Al或Ga中至少一种;

b) $(2AO*0.84P_2O_5*0.16B_2O_3)$: Eu^{2+} , 其中A包括Sr、Ca、Ba或Mg中至少一种;

30 c) AD_8O_{13} : Eu^{2+} , 其中A包括Sr、Ca、Ba或Mg中至少一种,并且D包括Al或Ga中至少一种;

d) $A_{10}(PO_4)_6Cl_2$: Eu^{2+} , 其中A包括Sr、Ca、Ba或Mg中至少

一种；或

e) $A_2Si_3O_8 \cdot 2A Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

5 根据本发明的另一方面, 提供一种制成白光照明系统的方法, 其包括把具有峰值发射波长为约 570 到约 620nm 的第一荧光粉与具有发射有峰值发射波长为约 480 到约 500nm 的第二荧光粉混合而形成一种荧光粉的混合物, 并把荧光粉混合物放入与辐射源相邻的白光照明系统中。

10 附图说明

图 1 是根据本发明一个实施方案的白光照明系统的示意图。

图 2-4 是根据本发明第一优选实施方案, 使用 LED 的照明系统的剖面示意图。

15 图 5 是根据本发明第二优选实施方案, 使用荧光灯的照明系统的剖面示意图。

图 6 是根据本发明第三优选实施方案, 使用等离子显示的照明系统的剖面示意图。

具体实施方式

20 鉴于现有技术中的问题, 所希望的是得到一种白光照明系统, 其颜色输出对于在系统工作和生产过程期间的变化比较不敏感, 如由于 LED 功率、LED 激活层带隙宽度和发光材料厚度的变化。现在的发明家们已经发现, 如果系统的颜色输出不包含大量的由辐射源, 如 LED, 发射的可见射线, 则该辐射源-发光材料系统的颜色输出将对这些变化比较不敏感。这种情况下, 系统的颜色输出不随 LED 功率、带隙宽度和发光材料厚度而有很大变化。发光材料这个术语包含以散装或包装的粉末形式(荧光材料)和以固态晶体形式(闪烁体)的发光材料。

25 如果系统发射的白光缺少由辐射源, 如 LED, 发射的任何明显的可见成分, 则系统的颜色输出将不随发光材料的厚度有显著变化。所以, LED 辐射透射过发光材料如荧光材料的数量, 不影响系统的颜色输出。这可以通过至少两种方式实现。

30 一种避免影响系统颜色输出的方式是通过使用以一个人眼不可见的波长射线发射的辐射源。例如, 可构建一种 LED, 发射具有人眼完全

不可见的波长为 380nm 或更小的紫外 (UV) 射线。而且, 人眼对波长为 380 到 400nm 间的 UV 射线和波长为 400 到 420nm 间的紫光比较不敏感。所以, 不管发射的 LED 射线是否透射过荧光材料, 具有波长为 420nm 或更小的由 LED 发射的射线将基本不影响 LED-荧光材料系统的颜色输出, 因为具有波长约 420nm 或更小的射线对人眼是不太可见的。

第二种避免影响系统颜色输出的方式是通过使用不允许来自辐射源的射线穿过的厚发光材料。例如, 如果 LED 发射 420 到 650nm 间的可见光, 则为了保证荧光材料厚度不影响系统的颜色输出, 荧光材料应足够厚以防止任何大量的由 LED 发射的可见光穿透荧光材料。但是, 虽然这种避免影响系统颜色输出的方式是可能的, 但不是优选的, 因为它降低了系统的输出效率。

在上述两种情况下, 由系统发射的可见光的颜色只依赖于所用发光材料的类型。所以, 为了使 LED-荧光材料系统发射白光, 荧光材料在受到 LED 射线照射时应该发射白光。

本发明家已经发现, 当一起使用具有峰值发射波长为约 570 到约 620nm 间的第一桔黄光发射荧光材料和具有峰值发射波长为约 480 到约 500nm 间的第二蓝绿光发射荧光材料时, 观察者感觉到它们的组合发射为白光。任何发光材料, 例如具有峰值发射波长为 570 到 620nm 间和 480 到 500nm 间的荧光材料, 都可与辐射源组合使用以形成白光照明系统。优选地, 发光材料在辐射源的特定发射波长具有高量子效率。而且, 每一种发光材料, 优选地对其它发光材料发射的可见光波长透明。

图 1 示意地示出上述原理。图 1 中, 辐射源 1, 如一个 LED, 发射出射线 2, 入射到两种发光材料, 如第一荧光材料 3 和第二荧光材料 4。两种荧光材料 3、4 由图 1 中示意的对角线分开, 以表明两种荧光材料可混合在一起, 或两种荧光材料可包括离散的叠加层。对角线只用于清晰的目的, 不用于表明在荧光材料间必须的对角界线。

射线 2 可具有人眼对其不敏感的波长, 如 420nm 或更低。可供选择地, 荧光材料 3、4 可过厚而不允许辐射 2 穿透到达另一侧。吸收入射的射线 2 后, 第一荧光材料 3 发射具有峰值发射波长为 570 到 620nm 的桔黄光 5, 而第二荧光材料 4 发射具有峰值发射波长为 480 到 500nm 的蓝绿光 6。观察者 7 感觉到的桔黄光 5 和蓝绿光 6 的组合为白光 8。

图 1 示意地示出桔黄光 5 和蓝绿光 6 从离散的荧光材料区域发出, 以举例说明颜色混杂的概念。但是, 应该认为是整体荧光材料 3 发射光 5, 且整体荧光材料 4 发射光 6。如果第一和第二荧光材料 3、4 混合在一起形成单一的混合荧光材料层, 则桔黄光 5 和蓝绿光 6 都可从同一区域发射。

辐射源 1 可包括任何能引起从第一 3 和第二 4 荧光材料发射的辐射源。优选地, 辐射源 1 包括一个 LED。但是, 辐射源 1 也许还包括一种气体, 例如荧光灯或高压汞蒸气灯中的汞, 或一种惰性气体, 如等离子显示中的 Ne、Ar 和/或 Xe。

例如, 辐射源 1 可包括任何 LED, 当 LED 发射的射线 2 被引导到第一 3 和第二 4 荧光材料上时, 引起第一 3 和第二 4 荧光材料发射出对观察者 7 呈现白色的射线 8。因此, LED 可包括一个基于任何合适的 III-V, II-VI 或 IV-VI 半导体层的半导体二极管, 并具有 360 到 420nm 发射波长。例如 LED 可包含至少一种基于 GaN、ZnSe 或 SiC 半导体的半导体层。如果需要, LED 也可在有源区包含一个或多个量子阱。优选地, LED 有源区可包括一个 p-n 结, 其包括 GaN, AlGaN 和/或 InGaN 半导体层。该 p-n 结可被一个薄的未掺杂的 InGaN 层或一个或多个 InGaN 量子阱分开。LED 可具有一个 360 到 420nm 的发射波长, 优选地为 370 到 405nm, 最优选地为 370 到 390nm。但是, 具有发射波长大于 420nm 的 LED 可与厚荧光材料使用, 其厚度防止发自 LED 的光穿透荧光材料。例如 LED 可具有下列波长: 370、375、380、390 或 405nm。

白光照明系统的辐射源 1 如上述为半导体发光二极管。但是, 本发明的辐射源不限于半导体发光二极管。例如, 辐射源可包括一个激光二极管或一个有机发光二极管 (OLED)。上述优选的白光照明系统包含一个单一的辐射源 1。但是, 如果需要, 为了改善发射的白光或把发射的白光与不同颜色的光组合, 系统可采用多辐射源。例如, 在显示装置中, 白光发射系统可与红、绿、和/或蓝色发光二极管组合使用。

第一发光材料可以是任何荧光材料 3, 其响应来自辐射源 1 的入射的射线 2, 发射具有峰值发射波长为 570 到 620nm 间的可见光。如果辐射源 1 包括一个具有峰值发射波长为 360 到 420nm 间的 LED, 则第一荧光材料 3 优选地包括 $\text{APO: Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。最优选地, 第一荧光材料 3 包括铕和锰掺杂的碱土金

属磷酸盐荧光材料, $A_2P_2O_7: Eu^{2+}, Mn^{2+}$, 其可写作 $(A_{1-x-y}Eu_xMn_y)_2P_2O_7$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba、Mg 中至少一种, $0 < x < 0.2$, 且 $0 < y < 0.2$. 优选地, A 包括铈。这种荧光材料优选地用于 LED 辐射源, 因为这种荧光材料发射具有峰值发射波长为 575 到 595nm 间的可见光, 并且因为对于具有峰值波长为 360 到 420nm 间的, 如 LED 发射的, 入射射线, 这种荧光材料具有高效能和高量子效率。可供选择地, 第一荧光材料可包括 $A_3P_2O_8: Eu^{2+}, Mn^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

在 Eu^{2+} 和 Mn^{2+} 掺杂的碱土金属磷酸盐荧光材料中, Eu 离子通常作为敏化剂, Mn 离子通常作为活化剂。因此, Eu 离子吸收由辐射源发射的入射能量 (即光子) 并把吸收的能量传递给 Mn 离子。Mn 离子由吸收的传递来的能量激活到激发态, 并发射宽的辐射带, 其具有依赖于处理条件从约 575 到 590nm 变化的峰值波长。

第二发光材料可以是任何荧光材料 4, 其响应来自辐射源 1 的入射的射线 2, 发射具有峰值发射波长为 480 到 500nm 间的可见光。如果辐射源 1 包括一个具有峰值发射波长为 360 到 420nm 间的 LED, 则第二荧光材料可包括任何从商业上可得到的荧光材料, 其具有为 480 到 500nm 间的峰值发射波长, 和对于具有峰值波长为 370 到 420nm 间的入射射线的高效能和量子效率。例如, 下列 5 种荧光材料符合这一标准:

- a) $A_4D_{14}O_{25}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;
- b) $(2AO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3): Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种;
- c) $AD_8O_{13}: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种, 并且 D 包括 Al 或 Ga 中至少一种;
- d) $A_{10}(PO_4)_6Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种; 或
- e) $A_2Si_3O_8 \cdot 2A Cl_2: Eu^{2+}$, 其中 A 包括 Sr、Ca、Ba 或 Mg 中至少一种。

对上述 5 种荧光材料, 优选地, 从商业上可得到的组合物为:

- a) $Sr_4Al_{14}O_{25}: Eu^{2+}$, (也就是公知的 SAE 荧光材料);
- b) $(2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3): Eu^{2+}$;

c) BaAl_2O_7 : Eu^{2+} ;

d) $(\text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$: Eu^{2+} ; 或

e) $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2$: Eu^{2+} .

5 这些具有峰值发射波长范围从 480 到 493nm 的荧光材料在 S. Shionoya 和 W.M. Yen 编辑的, CRC 出版社 (1987, 1999) 的《荧光材料手册》一书 389-432 页中有述, 在此引入作为参考。所以, 第二荧光材料 4 可包括以一种或多种荧光材料 a) 到 e) 的任意组合。SAE 荧光材料为优选, 是因为它对具有波长为 340 到 400nm 的入射射线有至少 90% 的量子效率, 并且具有可见光的很少或无选择的吸收。

10 但是, 其它具有峰值发射波长为 570 到 620nm 间或 480 到 500nm 间的荧光材料可代替或与上述荧光材料一起使用。例如, 对于除 LED 以外的辐射源, 对于具有峰值波长为 254nm 和 174nm 的入射射线有高效能和量子效率的荧光材料, 可分别用于荧光灯和等离子体显示应用。在荧光灯中, 汞蒸气的发射具有 254nm 的峰值发射波长, 并且等
15 离子体显示中, Xe 等离子放电具有 147nm 的峰值发射波长。

根据本发明的优选方面, 把第一荧光材料 3 和第二荧光材料 4 分散。最优选地, 第一荧光材料 3 和第二荧光材料 4 混合在一起形成均匀的共混物。共混物中每一种荧光材料的量取决于所用荧光材料的种类和辐射源的种类。但是, 第一 3 和第二 4 荧光材料的混合应使得来自第一荧光材料 3 的发射 5 和来自第二荧光材料 4 的发射 6 的组合 8
20 对观察者 7 呈现白色。

可供选择地, 第一和第二荧光材料 3、4 可包括形成于辐射源 1 上方的离散层。但是, 上荧光材料层应对下荧光材料所发射的射线基本透明。而且, 两种荧光材料 3、4 之一可包括嵌入另一荧光材料层的离散
25 的颗粒。如果需要, 第一 3 和第二 4 荧光材料中的一种或两者一起可由一种单晶闪烁体替代, 其具有 570 到 620nm 间和/或 480 到 500nm 间的峰值发射波长。

根据本发明第一优选实施方案, 第一和第二荧光粉被放入包含 LED 辐射源的白光照明系统中。根据本发明优选方面的白光照明系统可具
30 有各种不同的结构。

第一优选结构在图 2 示意地示出。照明系统包含一个发光二极管芯片 11 和电气附连到 LED 芯片上的引线 13。引线 13 可包括由较厚的引

线架 15 支撑的细导线，或引线可包括自支撑电极，则引线架可省略。引线 13 给 LED 芯片 11 提供电流，从而使得 LED 芯片 11 发射射线。

LED 芯片 11 被封装在封有 LED 芯片和封装材料 19 的壳体 17 中。封装材料优选地包括一种 UV 抗性环氧基树脂。壳体 17 可以是，例如
5 玻璃或塑料。封装材料可以是，例如环氧基树脂或聚合物材料，如硅树脂。但是，一个单独的壳体 17 可被省略，而封装材料 19 的外表面可包括壳体 17。LED 芯片 11 可由，例如，引线架 15、自支撑电极、壳体 17 底部或安装在壳体或引线架上的基座来支撑。

照明系统的第一优选结构包含荧光材料层 21，其包括第一荧光材料 3 和第二荧光材料 4。荧光材料层 21 可通过于 LED 芯片 11 上涂覆和
10 干燥一种含第一 3 和第二 4 荧光粉的悬浮体，而形成于 LED 芯片 11 的发光表面上方或直接形成于发光表面上。干燥后，荧光粉 3、4 形成一个固态荧光材料层或涂层 21。壳体 17 和封装材料 19 都应透明以允许白光 23 透射过这些元件。荧光材料发射白光 23，其包括由第一荧光材料 3 发射的桔黄光 5 和由第二荧光材料 4 发射的蓝绿光 6。
15

图 3 示出根据本发明的第一优选实施方案的系统的第二优选结构。除了第一 3 和第二 4 荧光粉分散在封装材料 19 中，而不是形成于 LED 芯片 11 上方之外，图 3 结构与图 2 结构相同。第一 3 和第二 4 荧光粉可分散在封装材料 19 的单一区域或遍及封装材料的整个体积中。
20 荧光粉在封装材料 19 中的分散是通过，例如，把粉末加到一种聚合物母体中，然后固化聚合物母体而凝固聚合物材料。可供选择地，荧光粉可混杂进入封装的环氧基树脂。其它荧光材料分散方法也可使用。第一荧光粉 3 和第二荧光粉 4 可在这些粉末 3、4 的混合物加入到封装材料 19 以前预先混杂，或者荧光材料 3、4 可分别地加入到封装材料
25 19 中。可供选择地，如果需要，包括第一和第二荧光材料 3、4 的固态荧光材料层 21 可插入到封装材料 19 中。在这种结构中，荧光材料层 21 吸收由 LED 发射的射线 25，并且作为响应发射出白光 23。

图 4 示出根据本发明第一优选实施方案的系统的第三优选结构。除了含第一和第二荧光材料 3、4 的荧光材料层 21 形成于壳体 17 上，而不是形成于 LED 芯片 11 上方之外，图 4 的结构与图 2 的相同。荧光材料层 21 优选地形成于壳体 17 的内表面，不过，如果需要，荧光材料层可形成于壳体的外表面。荧光材料层 21 可涂覆于整个壳体表面或只
30

涂覆壳体 17 表面的顶部。

当然，图 2-4 的实施方案可以组合起来，荧光材料可位于任何两个或所有的三个位置或任何一个其它合适的位置，例如与壳体分开或集成进 LED。

- 5 根据本发明的第二优选实施方案，第一和第二荧光粉 3、4 被放入含有荧光灯辐射源的白光照明系统。荧光灯的一部分在图 5 中示意地示出。灯 31 在灯罩表面 33，优选为内表面上，含有荧光材料涂层 35，其包括第一 3 和第二 4 荧光材料。荧光灯 31 优选地，还含灯座 37 和阴极 39。灯罩 33 封有气体，如汞，其响应施加于阴极 39 上的电压发射 UV 射线。

- 根据本发明的第三优选实施方案，第一 3 和第二 4 荧光粉被放入含等离子显示装置的白光照明系统。任何等离子显示装置，例如 AC 或 DC 等离子显示面板都可使用，如 S. Shionoya 和 W. M. Yen 编辑的，CRC 出版社（1987，1999）的《荧光材料手册》一书 623-639 页中所述的装置，在此引入作为参考。图 6 示意地示出 DC 等离子体显示装置 41 的一个单元。该单元含一个第一玻璃板 42、一个第二玻璃板 43、至少一种阴极 44、至少一种阳极 45、一个包括第一 3 和第二 4 荧光材料的荧光材料层 46、阻挡肋 47 和惰性气体空间 48。在 AC 等离子显示装置中，一个额外的电介质层加在阴极和气体空间 48 之间。在阳极 45 和阴极 15 44 间施加电压引起空间 48 中的惰性气体发射短波长的真空紫外射线（VUV），该射线激发荧光材料层 46 使其发射白光。

单独的荧光材料 3 和 4 可通过，例如，任何陶瓷粉末法如湿化学法或固态法而制成。优选地，制成包括铕和锰掺杂的磷酸铈荧光材料的第一荧光材料 3 的方法包含下列步骤。

- 25 首先，第一荧光材料的初始（starting）化合物在坩埚内人工地混合或混杂或在其它合适的容器如球磨机中机械地混合或混杂，以形成初始粉末混合物。初始化合物可包括任何的氧化物、磷酸盐、氢氧化物、草酸盐、碳酸盐和/或硝酸盐的初始荧光化合物。优选的初始荧光化合物包括磷酸氢铈 SrHPO_4 、碳酸锰 MnCO_3 、氧化铕 Eu_2O_3 ，和磷酸 30 氢氨 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 粉末。 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 粉末优选地以包括超过产出的第一荧光材料每摩尔的化学计量比率 2% 的量被加入。如果需要，小过量的铈化合物也可被加入。如果希望用钙、钡和/或镁取代一些或所有的

锶，钙、钡和镁初始化合物也可被加入。

然后初始的粉末混合物在大约 300 到 800℃ 的空气中加热 1-5 小时，优选为 600℃。然后把所得的粉末再混合，并随后在大约 1000 到 1250℃ 的还原气氛中焙烧，优选为 1000℃，以形成煅烧的荧光材料体或块。优选地，初始粉末混合物在火炉中含氮气和 0.1 - 10% 氢气的气氛下煅烧 4 到 10 小时，优选为 8 小时，并随后关闭火炉在同样气氛下冷却。

为了容易地把荧光粉末涂覆到白光照明系统的某部分上，固态煅烧的荧光材料体可转化成第一荧光粉 3。该固态荧光材料体可利用任何压碎、磨碎或粉碎法，如湿法磨碎、干法磨碎、喷射磨碎或压碎转化成第一荧光粉。优选地，该固体在丙醇、甲醇和/或水中湿法磨碎，并随后干燥。

第二荧光材料 4 可从下列 5 种荧光材料中的一个或多个的任意组合中选出：

- 15 a) $\text{Al}_4\text{D}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ，优选地为 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ (“SAE”)；
- b) $(2\text{AlO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{2+}$ ，优选地为 $(2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{2+}$ ；
- c) $\text{Al}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ ，优选地为 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ ；
- d) $\text{Al}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ，优选地为 $(\text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ；或
- 20 e) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{AlCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ，优选地为 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 。

制成这些荧光材料的方法在本领域是公知的，如 S. Shionoya 和 W. M. Yen 编辑的，CRC 出版社 (1987, 1999) 的《荧光材料手册》一书 389-432 页中所述，在此引入作为参考。例如，SAE 荧光材料的制备方法，包括把 α 氧化铝、氧化锕和碳酸锶与硼酸盐助熔剂混杂，在 1200℃ 焙烧混合物几个小时并随后在合成气体 (98% N_2 /2% H_2) 中冷却共混物，粉碎并筛分煅烧体，在 1300℃ 湿 H_2 / N_2 气混合物下对所得的粉末再焙烧，然后再次粉碎再焙烧体而形成第二粉末 4。优选地 SAE 荧光材料的组合物是 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ，其中 x 范围为 0.1 到 0.01，且具有优选值 0.1。用碳酸钡代替碳酸锶，相似的方法可用于形成 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料。

对于 $(2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3):\text{Eu}^{2+}$ 荧光材料，初始材料是

SrHPO₄、SrCO₃、Eu₂O₃和H₃BO₃(99.5%)。焙烧在1100到1250℃下，微还原气氛中进行几小时。荧光材料优选地包含2-3%mol的Eu。用于(Sr, Mg, Ca)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺荧光材料，初始材料为BaHPO₄、BaCO₃、CaCO₃、MgO、NH₄Cl和Eu₂O₃。焙烧在800℃空气中进行，再次粉碎后，在微还原气氛中进行。用于Sr₂Si₃O₈*2SrCl₂:Eu²⁺荧光材料，初始材料是具有0.1Eu₂O₃的SrCO₃、SiO₂和SrCl₂以2:3:2比例混合的荧光材料。该初始材料与水混杂，在空气中850℃下焙烧3小时，粉碎，950℃微还原气氛中再焙烧并再次粉碎。然后再次粉碎的煅烧体用水洗以除去残余的SrCl₂。但是，5种第二荧光材料4粉中任何一种均可从商业中得到，因而制造它们的确切方法并不重要。

然后，第一3和第二4荧光粉被混合或混杂在一起而形成一种荧光粉共混物或混合物。粉末3、4可在坩埚中人工地混合，也可在另一合适的容器如球磨机中机械地混合。当然，如果需要，荧光粉共混物可包含多于两种的粉末。可供选择地，第一和第二煅烧体可被粉碎并混合在一起。

荧光粉共混物的合成可基于第一3和第二4荧光材料的组合和辐射源1的峰值发射波长得到优化。例如，对于峰值发射波长为405nm的辐射源，荧光粉共混物优选地含重量占89%的(Sr_{0.8}Eu_{0.1}Mn_{0.1})₂P₂O₇，和重量占11%的SAE。相反，对于峰值发射波长为380nm的辐射源，荧光粉共混物优选地含重量占77%的(Sr_{0.8}Eu_{0.1}Mn_{0.1})₂P₂O₇和重量占23%的SAE。

然后，荧光粉共混物被放入白光照明系统中。例如，荧光粉共混物可放在LED芯片上方，分散在封装材料中或涂覆在壳体表面上，如关于本发明的第一优选实施方案所述。

如果荧光粉共混物涂覆于LED芯片或壳体上，则优选地，荧光粉共混物和液体的悬浮体用于涂覆LED芯片或壳体表面。悬浮体也可选地在溶剂中包含一种粘合剂。优选地，粘合剂在溶剂，如乙酸丁酯或二甲苯，中包括一种有机材料，如硝化纤维或乙基纤维。粘合剂增强了粉末颗粒彼此间的、以及与LED或壳体的附着力。但是，如果需要，粘合剂可被省略以简化处理。涂覆后，悬浮体被干燥并可被加热以蒸发粘合剂。干燥溶剂后，荧光粉共混物作为荧光材料层21。

如果荧光材料共混物要分散在封装材料19中，则荧光材料共混物

可加入到聚合物母体中，然后聚合物母体可被固化以凝固聚合物材料。可供选择的，荧光材料共混物可混杂进入封装的环氧基树脂。其它荧光材料分散法也可使用。

5 如果荧光共混物被放入荧光灯或等离子体显示器中，则荧光粉共混物和液体的悬浮体用于涂覆灯或等离子体显示器内表面。如上所述，悬浮体也可选地在溶剂中包含一种粘合剂。

虽然荧光材料的涂覆方法已经被描述为一种荧光材料共混物的涂覆，第一 3 和第二荧光材料 4 可在白光照明系统的表面上形成叠加的单独的层。而且，如果需要，发光材料可包括替代所述荧光材料或与
10 荧光材料一起使用的单晶闪烁体材料。闪烁体可用任何闪烁体制造的方法制成。例如，闪烁体形成可用 Czochralski、浮区(float zone)，或其它晶体生长方法形成。然后，闪烁体可放在 LED 芯片上方或用做壳体或白光照明系统的壳体的顶部部分。

15 下列实例仅仅是举例说明，不对本发明权利要求范围构成任何限制。

例 1

第一荧光材料材料 $(\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的制备经由混合 SrHPO_4 、 MnCO_3 、 Eu_2O_3 和 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 粉末以形成初始粉末混合物。 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ 以包括超过产出的第一荧光材料每摩尔的化学计量比率 2% 的量被加
20 入。然后初始粉末混合物在约 600℃ 空气中加热 1 小时。然后所得的粉末再混合，并随后在包括氮和 0.5% 氢的还原气氛下约 1000℃ 焙烧 8 小时，以形成煅烧荧光材料体或块。固态荧光材料块通过湿法磨碎和随后的干燥转化成第一荧光粉。

25 第一荧光粉与商业上得到的 SAE 荧光粉以 89: 11 的重量比率混合，得到荧光粉共混物或混合物。荧光粉共混物被峰值发射波长为 405nm 的光源照射。荧光材料发射呈现白色，并且其 CIE 色坐标从光度计算中确定为 $x=0.39$, $y=0.42$ 。色坐标指示对观察者的颜色输出呈现白色。

例 2

30 除了辐射源的峰值发射波长为 380nm，荧光粉共混物含重量比率为 77: 23 的磷酸铈和 SAE 外，重复例 1 的实验。荧光材料发射呈现白色，并且其 CIE 色坐标从光度计算中确定为 $x=0.39$, $y=0.42$ 。色坐标

指示对观察者的颜色输出呈现白色。

为了举例说明的目的，优选实施方案在这里已经给出。但是，不应认为这一描述是对本发明范围的限制。所以，不偏离申请专利的发明概念的精神和范围的各种改变、调整、和替换对本领域的技术人员是

5 可进行的。

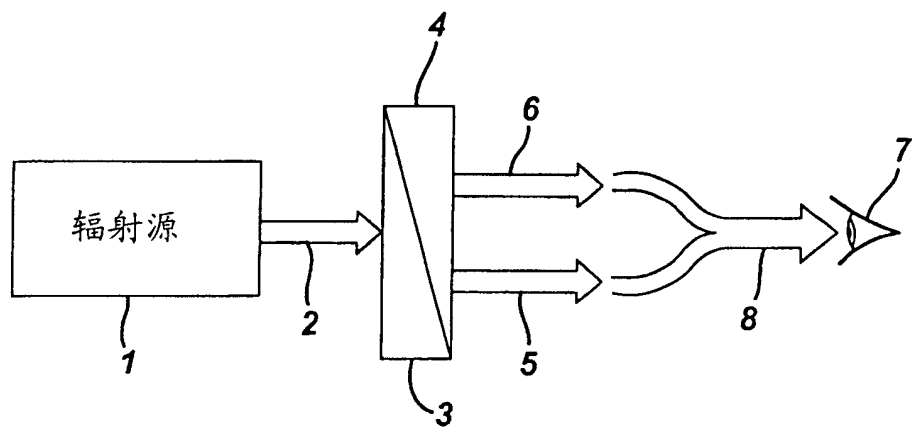


图 1

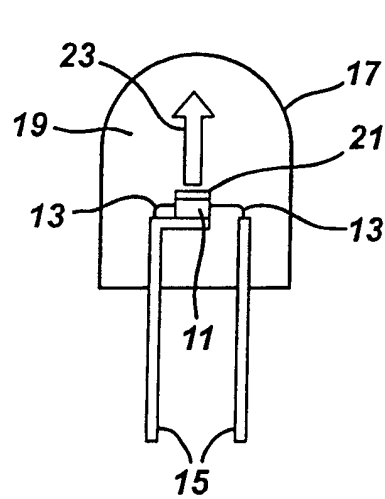


图 2

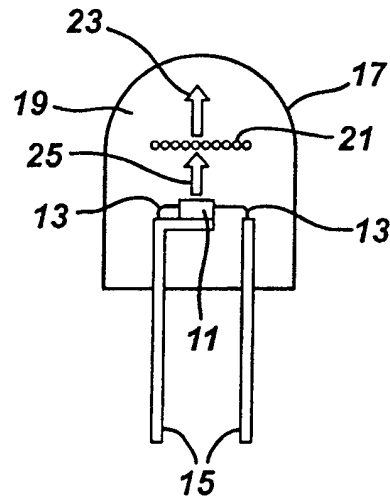


图 3

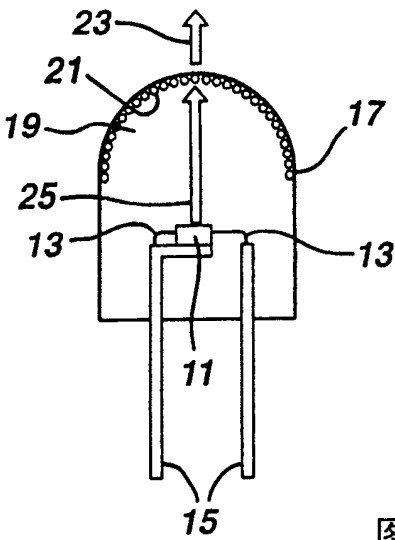


图 4

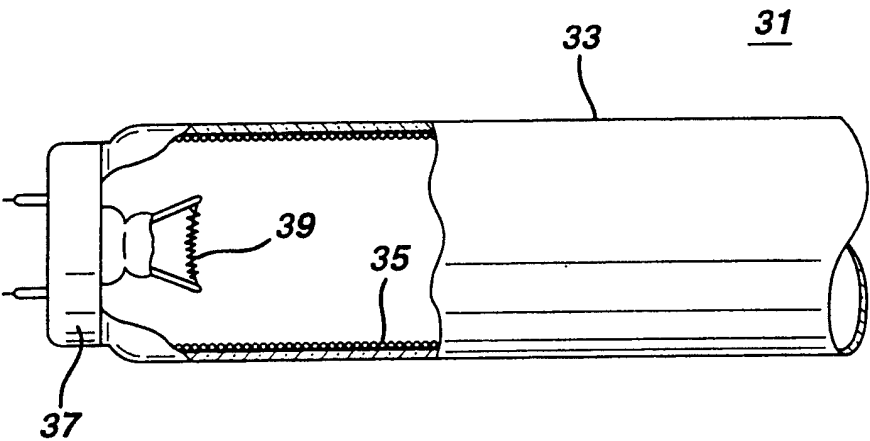


图 5

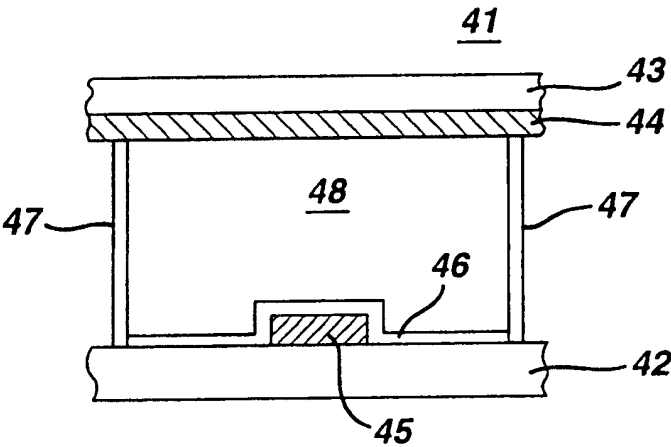


图 6