

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/78 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710161319.2

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101157855A

[22] 申请日 2003.6.27

[21] 申请号 200710161319.2

分案原申请号 03148051.9

[30] 优先权

[32] 2002.6.28 [33] US [31] 10/064285

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 A·A·塞特卢尔

A·M·斯里瓦斯塔瓦

H·A·科曼佐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温大鹏 廖凌玲

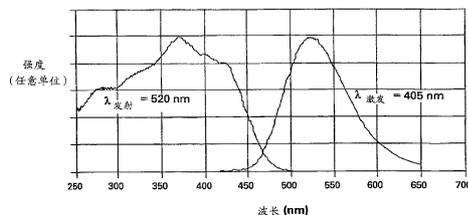
权利要求书5页 说明书9页 附图4页

[54] 发明名称

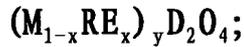
含有碱土金属和 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉和光源

[57] 摘要

一种荧光粉包括选自锶、钡、钙及其组合的至少一种碱土金属和选自铝、镓、铟及其组合的至少一种 IIIB 族金属的氧化物，该荧光粉是用至少包括铈的稀土金属离子激活的。该荧光粉的特征在于正离子和负离子的比例是偏离化学计量的。该荧光粉可有效地在近 UV 到蓝光范围内被激发。含有这些荧光粉的至少之一并结合至少一种个发光二极管 (100) 的混合物可提供具有高亮度和高彩色再现指数的光源 (10)。



1. 一种包括至少一种碱土金属的氧化物和至少一种 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉, 其中所述碱土金属选自锶、钡、钙、及其组合, 所述 IIIB 族金属选自铝、镓、铟及其组合, 所述荧光粉是用至少包括铕的至少一种稀土金属的离子激活的, 所述荧光粉具有以下通式:



其中 M 是所述至少一种碱土金属; RE 是至少包括铕的所述稀土金属; D 是所述至少一种 IIIB 族的金属; $0.001 < x < 0.3$, 并且 y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

2. 根据权利要求 1 的荧光粉, 其中所述荧光粉吸收在从约 350 到约 480nm 的波长范围内的电磁辐射, 并具有在从约 500 到约 600nm 的波长范围内的发射峰值。

3. 根据权利要求 1 的荧光粉, 其中所述荧光粉还可用至少一种附加稀土金属掺杂, 该稀土金属选自铈、镨、钕、钐、钷、铽、铈、铟、铪、铌、和钽。

4. 根据权利要求 3 的荧光粉, 其中所述至少一种附加稀土金属包括所述至少一种碱土金属、所述铕和所述至少一种附加稀土金属的总量的约 0.001 到约 30 原子百分比。

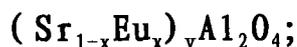
5. 根据权利要求 3 的荧光粉, 其中所述至少一种附加稀土金属包括所述至少一种碱土金属、所述铕和所述至少一种附加稀土金属的总量的约 0.001 到约 20 原子百分比。

6. 根据权利要求 3 的荧光粉, 其中所述至少一种附加稀土金属包括所述至少一种碱土金属、所述铕和所述至少一种附加稀土金属的总量的约 0.001 到约 10 原子百分比。

7. 根据权利要求 1 的荧光粉, 其中所述荧光粉还包括镁。

8. 根据权利要求 7 的荧光粉, 其中所述镁包括所述至少一种碱土金属的约 0.001 到约 20 原子百分比。

9. 一种荧光粉, 包括锶和铝的氧化物并用铕离子激活, 所述荧光粉具有以下通式:



其中 $0.001 < x < 0.3$, y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

10. 一种荧光粉的制造方法, 所述方法包括:

(a) 提供以下成分的适量的含氧化合物：至少包括铕的至少一种稀土金属；至少选自铈、钡、钙及其组合的至少一种碱土金属；和选自铝、镓、铟及其组合的至少一种 IIIB 族金属；

(b) 将所述含氧化合物混合在一起形成混合物；和

(c) 在一定温度下和时间内、在还原气氛中焙烧所述混合物，其中焙烧温度和时间足以使所述混合物转换成具有以下通式的所述荧光粉：



其中 M 是所述至少一种碱土金属；RE 是至少包括铕的所述稀土金属；D 是所述至少一种 IIIB 族的金属； $0.001 < x < 0.3$ ，并且 y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

11. 根据权利要求 10 的方法，还包括添加选自稀土金属、铈、钡、钙、铝、镓、铟及其组合的至少一种金属的至少一种卤化物。

12. 根据权利要求 10 的方法，其中所述含氧化合物是氧化物。

13. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在约 900 到约 1300°C 范围内的温度下进行的。

14. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在约 1000 到约 1100°C 范围内的温度下进行的。

15. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在基本上恒定的温度下进行的。

16. 根据权利要求 10 的方法，其中所述温度从环境温度升高到最终温度。

17. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在从约 1 分钟到约 10 小时的时间内进行的。

18. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在包括选自氢气和一氧化碳的气体的气氛中进行的。

19. 根据权利要求 10 的方法，其中所述焙烧是在氮气中包括从约 1 到约 3 体积百分比的氢的气氛中进行的。

20. 一种制造荧光粉的方法，所述方法包括：

(a) 提供以下成分的适量的化合物：至少包括铕的至少一种稀土金属；至少选自铈、钡、钙及其组合的至少一种碱土金属；和至少一种选自铝、镓、铟及其组合的 IIIB 族金属；

(b) 将所述化合物混合在一起形成混合物;

(c) 加热所述混合物以将所述混合物转换成氧化物的混合物;

和

(d) 在一定温度和时间内在还原气氛中焙烧所述氧化物混合物, 所述温度和时间足以保证将所述化合物转换成具有以下通式的所述荧光粉:



其中 M 是所述至少一种碱土金属; RE 是至少包括钕的所述稀土金属; D 是所述至少一种 IIIB 族的金属; $0.001 < x < 0.3$, 并且 y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述化合物选择碳酸盐、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、亚硫酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、卤氧化物、乙酸盐、柠檬酸盐、有机酸盐以及其组合。

22. 根据权利要求 20 的方法, 还包括添加选自稀土金属、锶、钡、钙、铝、镓、铟及其组合的至少一种金属的至少一种卤化物。

23. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述加热是在约 400 到约 900°C 范围内的温度下进行的。

24. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述加热是在含氧气体中进行的。

25. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是在约 900 到约 1300°C 范围内的温度下进行的。

26. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是在约 1000 到约 1100°C 范围内的温度下进行的。

27. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是基本上恒定的温度下进行的。

28. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述温度从环境温度升高到最终温度。

29. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是在从约 1 分钟到约 10 小时的时间内进行的。

30. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是在含有选自氢气和一氧化碳的气体的气氛中进行的。

31. 根据权利要求 20 的方法, 其中所述焙烧是在氮气中含有从

约 1 到约 3 体积百分比的氢的气氛中进行的。

32. 一种荧光粉的制造方法，所述方法包括：

(a) 提供包含以下成分的化合物的第一溶液：至少包括铕的至少一种稀土金属；选自铈、钡、钙及其组合的至少一种碱土金属；和至少一种选自铝、镓、铟及其组合的 IIIB 族金属，所述化合物选自硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、卤氧化物、含有 1-6 个碳原子的有机酸盐、含有 1-6 个碳原子的二羧酸酯、具有 1 或 2 个芳香环的芳香酸盐、乙酰丙酮化合物、醇盐、酚盐及其组合；

(b) 提供包括选自氢氧化铵、碳酸铵、草酸铵、甲醇胺、乙醇胺、丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、三甲醇胺、三乙醇胺或三丙醇胺及其混合物的材料的第二溶液；

(c) 向所述第一溶液中添加所述第二溶液以形成沉淀物；和

(d) 在一定温度和时间内在还原气氛中焙烧所述沉淀物，所述温度和所述时间足以保证将所述混合物转换成具有以下通式的所述荧光粉：



其中 M 是所述至少一种碱土金属；RE 是至少包括铕的所述稀土金属；D 是所述至少一种 IIIB 族的金属； $0.001 < x < 0.3$ ，并且 y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

33. 根据权利要求 32 的方法，还包括添加选自稀土金属、铈、钡、钙、铝、镓、铟及其组合的至少一种金属的至少一种卤化物。

34. 根据权利要求 32 的方法，还包括在焙烧步骤之前在约 400 到约 900°C 范围内的温度下加热所述沉淀物。

35. 根据权利要求 34 的方法，其中所述加热是在含氧气体中进行的。

36. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是在约 900 到约 1300°C 范围内的温度下进行的。

37. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是在约 1000 到约 1100°C 范围内的温度下进行的。

38. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是基本上恒定的温度下进行的。

39. 根据权利要求 34 的方法，其中所述温度从环境温度升高到最终温度。

40. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是在从约 1 分钟到约 10 小时的时间内进行的。

41. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是在包括选自氢气和一氧化碳的气体的气氛中进行的。

42. 根据权利要求 34 的方法，其中所述焙烧是在氮气中包括从约 1 到约 3 体积百分比氢的气氛中进行的。

含有碱土金属和 IIIB 族金属的 氧化物的荧光粉和光源

技术领域

本发明涉及用稀土离子激活的、含有碱土金属和 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉。特别是，本发明涉及用至少镧离子激活的、含有碱土金属和 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉，其中正离子和负离子的比例是偏离化学计量的。本发明还涉及具有这种荧光粉的光源。

背景技术

荧光粉是吸收一部分电磁波谱中的辐射能量并发射在另一部分电磁波谱内的能量的发光材料。一种重要分类的荧光粉是具有非常高化学纯度和控制成分的晶体无机化合物，其中已经添加了少量的其它元素（称为“激活剂”）以将它们转换成有效的荧光材料。通过激活剂和无机化合物的正确组合，可控制发射光的颜色。最有用和公知的荧光粉响应由可见光范围外的电磁辐射的激发而发射在电磁波谱的可见部分内的辐射。公知的荧光粉已经用在汞蒸气放电灯中以将由受激汞蒸气发射的紫外（“UV”）辐射转换成可见光。其它荧光粉通过被电极（用在阴极射线管中）或 X 射线（例如在 X 射线检测系统中的闪烁器）激发而发射可见光。

采用荧光粉的发光器件的效率随着激励辐射的波长和发射辐射的波长之间的差变窄而增加。因此，在提高白光光源的效率问题上，已经尽了很大的努力发现了具有在近 UV 到可见蓝光范围内的波长和响应这种波长的荧光粉的激励辐射光源。术语“近 UV”指的是具有在约 315nm 到约 400nm 范围内的波长的 UV 辐射。近年来发光二极管（“LED”）技术的发展已经研制了在近 UV 到蓝光范围内发射的有效 LED。发射在近 UV 到蓝光范围内的辐射的这些 LED 以下将称为“UV/蓝 LED”。如这里使用的，UV/蓝 LED 可发射具有在近 UV 范围内、在蓝光范围内、或在从近 UV 到蓝光的宽范围内的波长的辐射。光源技术的趋势是提供可以由从这些 UV/蓝 LED 辐射源发射的辐射激发的荧光粉范围，以便允许在使用用于产生各种颜色 LED 的荧光粉时的灵活性。这种荧光粉当与来自 UV/蓝 LED 的发射组合时可提供消耗较少功率的有效的和

长的持久发光器件。

近年来已经出现了很多以铟、铝、和镓的氮化物的组合物为基础的近 UV / 蓝 LED。例如，美国专利 US5777350 公开了一种 LED，其包括铟和镓的氮化物和 p 型和 n 型 AlGaIn 的多层，它们在约 380 到约 420nm 的波长范围内发射。这种 LED 的有源层可用其它材料掺杂以使 LED 峰值发射在 UV 到蓝光波长范围内偏移。峰值发射在蓝光波长内并与用铈激活的发射黄光的钇铝石榴石荧光粉 (YAG:Ce) 的涂层组合以产生白光的 LED 在美国专利 US5998925 中公开了。虽然白光器件所需要的基本部分可用 LED 基器件填充，但是 UV / 蓝 LED 与荧光粉组合的能力受到限制，因为 YAG:Ce 是仅有的可由蓝光范围内的辐射激发的公知发黄光的荧光粉。

还可以通过混合蓝、绿和红光而产生白光。因此，希望提供一种新的有效的荧光粉，可以在近 UV 到蓝光范围内被激发并发射这些颜色的光。特别希望提供一种有效的发绿光的荧光粉，因为公知的发绿光的荧光粉主要在中 UV 波长范围内 (约 200 - 300nm) 被激发。还希望提供一种可与 UV / 蓝 LED 组合的新的荧光粉混合物以产生高效和 / 或高彩色再现指数 ("CRI") 的白光。

发明概述

本发明提供用稀土金属离子激活的、含有碱土和 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉，该荧光粉可由具有在近 UV 到蓝光范围内 (从约 315 到约 480nm) 的波长的辐射激发，以便有效地在从约 480 到约 600nm 的绿色到黄色可见光范围内发射。通常，本发明的荧光粉是碱土和 IIIB 族金属的氧化物并用至少铕离子掺杂的，其中铕离子用作激活剂。一种或多种稀土金属离子可作为共激活剂包含在其中，其它稀土金属离子选自铈、镨、钕、钐、钷、铽、铈、镱、镱、镱、镱、镱、镱、镱、和镱的离子。本发明的荧光粉具有以下通式：



其中 M 是选自 Sr、Ba、Ca 及其组合的碱土金属；RE 是至少包括铕的稀土金属；D 是选自铝、镓、铟及其组合的周期表中 IIIB 族的至少一种金属； $0.001 < x < 0.3$ ，y 满足选自 $0.75 < y < 1$ 和 $1 < y < 1.1$ 的一种条件。

在本发明的一个方案中，荧光粉可进一步包括铕。

在本发明的另一方案中，提供一种包含至少一种碱土金属和至少用铕激活的至少一种 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉的制造方法，该方法包括以下步骤：(a) 提供适量的以下化合物：至少包括铕的至少一种稀土金属；至少选自锶、钡、钙及其组合的碱土金属；以及至少选自铝、镓、铟及其组合的 IIIB 族金属；它们的量选择成可实现荧光粉的最后成分；(b) 任选地添加至少选自锶、钡、钙、铝、镓、铟和稀土金属的金属卤化物的至少一种助熔剂；(c) 将这些化合物混合在一起；(d) 在一定温度下和时间内、在还原气氛中进行焙烧，其中焙烧温度和时间足以使该混合物转换成至少用铕激活的、包括至少一种碱土金属和至少一种 IIIB 族金属的氧化物的荧光粉。

在本发明的又一方案中，该方法还包括在还原气氛中进行焙烧之前将混合物的化合物转换成含氧化物的步骤。

在本发明的再一方案中，辐射可见光的光源包括 UV / 蓝 LED 和至少所述荧光粉，该荧光粉包括至少一种碱土金属和至少一种 IIIB 族金属的氧化物并用至少铕激活。

参照本发明的下述详细说明和附图使本发明的其它特征和优点更明显，其中附图中相同的标记表示相同的部件。

附图的简要说明

图 1 表示荧光粉 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的激发和发射光谱。

图 2 表示由 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ 、 Eu^{2+} 、和 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 构成的荧光粉混合物的吸收光谱。

图 3 表示图 2 的荧光粉混合物的发射光谱。

图 4 表示包括 LED 和至少本发明的荧光粉的光源的实施例。

具体实施方式

本发明提供可由具有在近 UV 到蓝光范围内(从约 315 到约 480nm)的波长的辐射有效地激发并有效地在从约 480 到约 600nm 的绿到黄色可见光范围内发射的荧光粉。术语“电磁辐射”、“辐射”以及“光”这里可互换使用，指的是具有在从 UV 到深红(从约 100 到约 800nm)范围内的波长的电磁辐射。特别是，本发明的荧光粉具有在人眼的最大灵敏度范围内的峰值发射。在本公开中，金属以与相反离子组合的形式存在而不是作为零价金属存在。本发明的荧光粉包括至少一种碱土金属和至少一种 IIIB 族金属的氧化物并用至少一种稀土金属离子

钡、钆、镨、铈、铟、和镱的离子。

在优选实施例中，含氧化合物是氧化物。

在本发明的又一方案中，含氧化合物可以是可分解成氧化物的化合物，如碳酸盐、硝酸盐、氮化物、硫酸盐、亚硫酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、卤氧化物、乙酸盐、柠檬酸盐、有机酸盐及其组合。含氧化合物优选选择成使得它们在约 400°C 到约 900°C 范围内的温度下分解。该分解是在还原气氛中的焙烧步骤之前，通常在空气中或在空气和惰性气体的混合物中进行，其中惰性气体选自氮、氦、氩、氖、氙、氪、及其混合物。

可通过任何机械方法将该化合物混合在一起，包括（但不限于）在高速混料机或螺旋叶片式混合机中搅拌或混合。含氧化合物可在球磨机、锤式粉碎机、喷射研磨机中组合和研磨在一起。该混合可通过湿研磨进行，尤其是在含氧化合物的混合物被制成为用于后续沉淀反应的溶液。用于湿研磨的溶剂可以是醇，如甲醇、乙醇或丙醇。如果混合物是湿的，可以在焙烧步骤之前首先进行干燥。

含氧化合物的混合物或分解氧化物产物在约 900 到 1300°C、优选从约 1000°C 到约 1200°C 范围内的温度下焙烧，焙烧时间足以将该混合物转换成最终荧光粉。焙烧可以在间歇或连续工艺中进行，优选使用搅拌或混合动作以促进良好的气体-固体接触。焙烧时间取决于要焙烧的混合物的量、通过焙烧设备引入的气体的速率以及焙烧设备中的气-固接触的品质。通常，焙烧时间为约 1 分钟到约 10 小时是合适的。还原气氛通常包括还原气体，如氢气、一氧化碳、或其混合物，任选地用惰性气体如氮、氦、氩、氙、氪、氙或其组合物稀释。合适的还原气氛是在氮气中包括约 1-3 体积百分比的氢。或者，含有该混合物的坩埚被封装在含有高纯碳颗粒的第二封闭坩埚中并在限制量的空气中焙烧，以便碳颗粒与空气中的氧反应，由此产生提供还原气氛所需要的一氧化碳。焙烧可在基本上恒定温度下进行，或者温度可以从室温开始升高，然后保持在最终焙烧温度用于持续焙烧。或者，焙烧可以在两个或多个温度下的阶段中进行，每个阶段可在不同的还原气氛中进行。

图 1 表示由固态反应制造的荧光粉 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的激发和发射光谱，如前所述。在这个样品的制造中，氟化铝用作助熔剂，其量为混

合物总重量的约 2 重量百分比。将该混合物在包括氮气中的 1 体积百分比氢的气氛下以约 1100°C 在第一坩锅中焙烧，其中第一坩锅设置在用碳颗粒封装的第二坩锅中。注意该荧光粉有效地在从约 350 到约 430nm 的波长内被激发。该荧光粉具有 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 (“SAE”) 的约 65 - 70% 的相对量子效率、约 80% 的在 405nm 的吸收率以及 $x=0.276$ 和 $y=0.571$ 的 CIE 坐标。

或者，荧光粉可用湿方法制造。下列一种或多种化合物可以是可溶于水溶液中的氧化物以外的氧化物：至少包括铕的稀土金属；选自铈、钡、钙、及其组合的碱土金属；和至少选自铝、镓、铟、及其组合的 IIIB 族金属，其中所述水溶液例如为硝酸盐、硫酸盐、柠檬酸盐、氯酸盐、高氯酸盐、卤氧化物、或有机化合物。有机化合物的非限制例子是含有 1 - 6 个碳原子的一和二羧酸的金属盐、含有 1 - 6 个碳原子的二羧酸的酯、具有 1 或 2 个芳族环的芳香酸的金属盐、金属乙酰丙酮化物、含有 1 - 6 个碳原子的金属醇盐、和金属酚盐。例如，包括铕的至少一种稀土金属；选自铈、钡、钙、及其组合的至少一种碱土金属；和选自铝、镓、铟、及其组合的至少一种 IIIB 族金属的化合物在酸如硝酸溶液中混合和溶解。在本发明的一个实施例中，化合物的至少一种、优选 IIIB 族金属是卤化物，优选是氟化物。选择酸溶液的强度以快速溶解该化合物并在本领域技术人员范围内进行选择。然后以增量向含有这些金属的酸性溶液中添加氢氧化铵，同时搅拌以使含有选择元素的氢氧化物的混合物沉淀，直到沉淀完全为止。通常，当溶液的混合物的 PH 值升高到 8 以上时完成了这个步骤。其它铵化物如碳酸铵、或草酸铵也可用于被选元素的化合物的沉淀。可使用有机碱，如甲醇胺、乙醇胺、丙醇胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、三甲醇胺、三乙醇胺或三丙醇胺代替氢氧化铵。该沉淀物被过滤、清洗和任选地在空气中干燥。沉淀物可以任选地在空气中或在空气和惰性气体的混合物中在约 400°C 和约 900°C 之间的温度下加热，加热时间足以保证材料基本上完全脱水和使用的任何有机材料分解。希望在该加热之前研磨或粉碎该干燥沉淀物。分解之后，该混合物基本上包括至少铕、至少碱土金属和至少 IIIB 族金属的氧化物。然后在还原气氛中焙烧干燥沉淀物或分解沉淀物，如前面所述。

本发明的荧光粉可与用在具有高亮度和 CRI 的光源中的其它荧光

粉混合。表 1 比较了包括本发明的荧光粉 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 的混合物和包括现有技术的荧光粉的混合物的模拟结果。在表 1 中，“HALO”、“SAE”、“SECA”、以及“BAMn”分别表示荧光粉 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} (在黄-红区域发射)、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ (在蓝-绿区域辐射)、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ (在蓝光区域辐射) 以及 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Mg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ (分别在绿光区域发射)。

表 1

混合物	亮度($\text{lm/W}_{\text{电}}$)	CRI	红 (%)	绿 (%)	蓝 (%)
HALO / SAE	296	75	15.1	6.92	2.95
HALO/SECA / BAMn	306	93	15.7	6.54	7.97
HALO/SECA/ $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	318	87	14.1	9.25	7.8

本发明的 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 与 HALO 和 SECA 荧光粉的另一混合物的光谱功率分布的模拟表明 HALO 荧光粉的约 90% 的量子效率、约 77% 的在 405nm 的吸收率、约 340 $\text{lm/W}_{\text{电}}$ 的亮度、82 的 CRI、约 4000K 的相关色温、以及 $x=0.387$ 和 $y=0.395$ 的 CIE 坐标, 这将该光源近似放在黑体色点上。这种混合物的吸收率和发射光谱示于图 2 和 3 中。这种荧光粉混合物的光谱功率分布可提供近似于荧光灯的亮度。

LED 基发白光器件

包括本发明的荧光粉和在蓝、黄和红光区发射的其它选择的荧光粉在器件中的结合应该提供有效地应用电功率的白光光源, 其中该器件包括发射在约 350 到约 450nm 范围内的近 UV 到蓝光的 LED。这种混合物可以是前面所述的混合物。发射蓝光的荧光粉(峰值发射在约 400 到约 480nm 范围内)的非限制性例子是 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 和 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 。发射蓝绿光的荧光粉(峰值发射在约 480 到 500nm 范围内)的非限制性例子是 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ (“SAE”)、 $2\text{SrO}\cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 MgWO_4 、 BaTiP_2O_8 、和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}):\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 。发射绿光的荧光粉(峰值发射在约 500 到约 550nm 范围内)的非限制性例子是 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (“LAP”)、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ 、和 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ (“CBT”)。发射橙色光的荧光粉(峰值发射在约 550 到约 630nm 范围内)的非限制性例子是

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (“YAG:Ce”) 和 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca},)_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$ 。发射红光的荧光粉(峰值发射在约 610 到 700nm 范围内)的非限制性例子是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、和 $3.5\text{MgO}\cdot 0.5\text{MgF}_2\cdot \text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ 。

可通过采用一种 UV/蓝 LED 制造白光光源以提供点光源, 或通过采用多个 UV/蓝 LED 提供大面积发光器件。术语“大面积”指的是比约 10cm^2 大的面积。

在图 4 所示的本发明的一个实施例中, 白光光源 10 包括在约 350 到约 450nm 范围内的近 UV 到蓝光区域发射的 LED100 和包括本发明的荧光粉的荧光粉混合物。LED100 安装在具有与 LED100 相邻的反射表面 140 的杯状物 120 中。适合于发射白光器件的 UV/蓝 LED 是 InGaN 半导体基 LED, 如在前述美国专利 US5777350 中公开的, 这里引入其内容供参考。也可以采用其它 UV/蓝 LED, 如以用各种金属掺杂的 GaN 半导体为基础的 LED 以提供大的带隙。提供电引线 150 和 152 以向 LED100 输送电功率。透明铸件 160 包括其中基本上均匀分散了本发明的荧光粉混合物的颗粒 200 的环氧树脂、硅酮或玻璃 180。或者, 荧光粉颗粒可涂敷在 LED100 上或只分散在一部分透明铸件 160 中。也可采用其它透明聚合物, 如聚碳酸酯以形成透明铸件。此外, 荧光粉颗粒当中在透明铸件中可包含光散射材料如 TiO_2 或 Al_2O_3 的颗粒, 以便提高从光源 10 发射的光的均匀性。LED 的 InGaN 有源层的成分和实际在铸件中应用的荧光粉的量可以如此选择, 使得由 LED 发射的且没有被荧光粉吸收的一部分蓝光和由荧光粉混合物发射的宽光谱光组合以提供所希望的色温和 CRI 的白光光源 10。如这里公开的白光光源适用于背照光源或一般照明目的。

用于一般照明的大面积白光光源可通过以下步骤制造: 在反射面板上设置多个蓝光 LED, 给各个 LED 提供合适的电引线, 施加包括本发明的荧光粉混合物和聚合物粘接剂如环氧树脂的涂层, 然后在透明和气密密封中密封整个组合结构。荧光粉混合物/聚合物涂层可直接涂敷在各个 LED 上或可以涂敷在整个面板表面上。在前种情况下, 可以在已经将荧光粉混合物涂敷在 LED 上之后在整个面板表面上涂敷附加的聚合物涂层。此外, 光散射固体的颗粒如 TiO_2 或 Al_2O_3 可设置在聚合物基底中以增强从器件发射的光的均匀性。

这里已经介绍了各种实施例，应该理解，通过上述说明在所附权利要求书限定的本发明的范围内本领域技术人员可对元件、改型、等效形式或改进作各种组合。

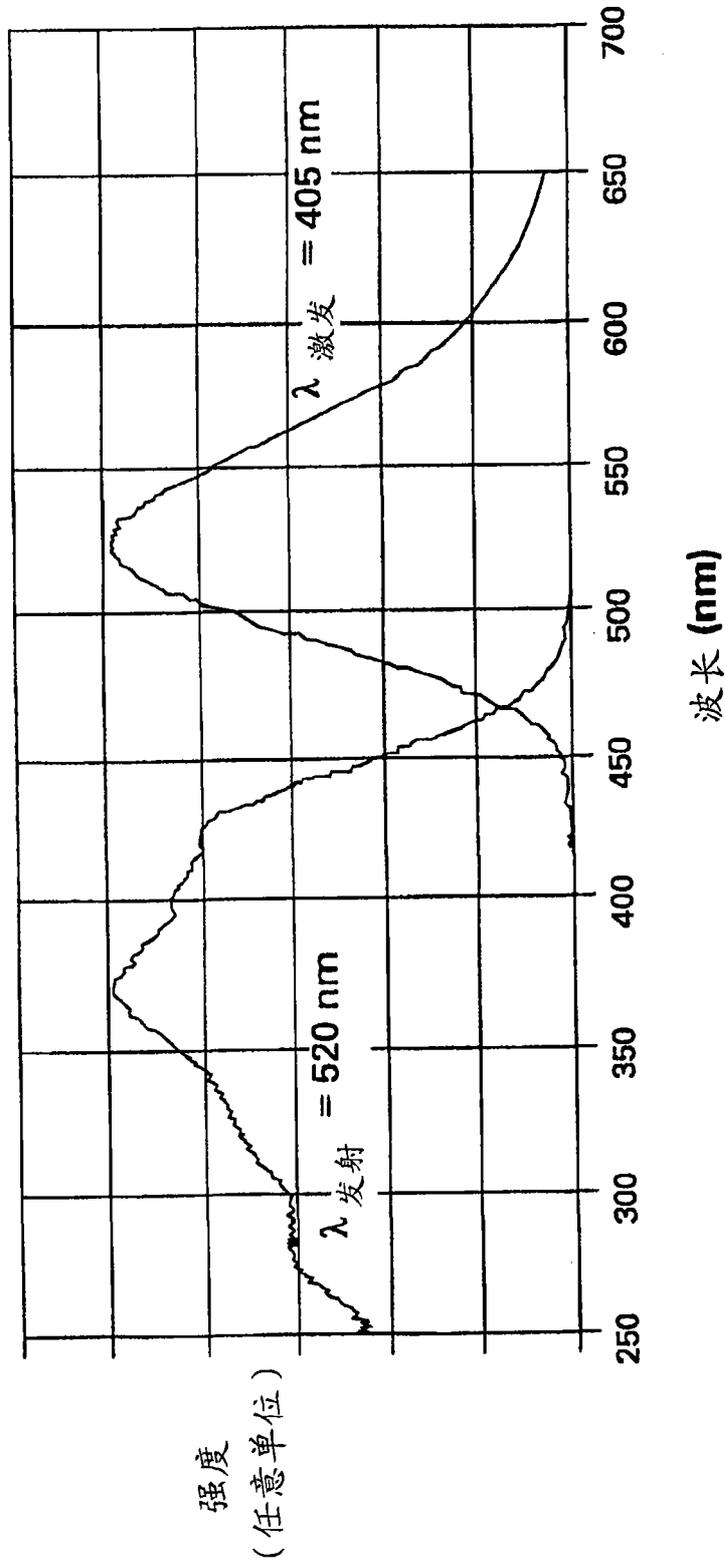


图 1

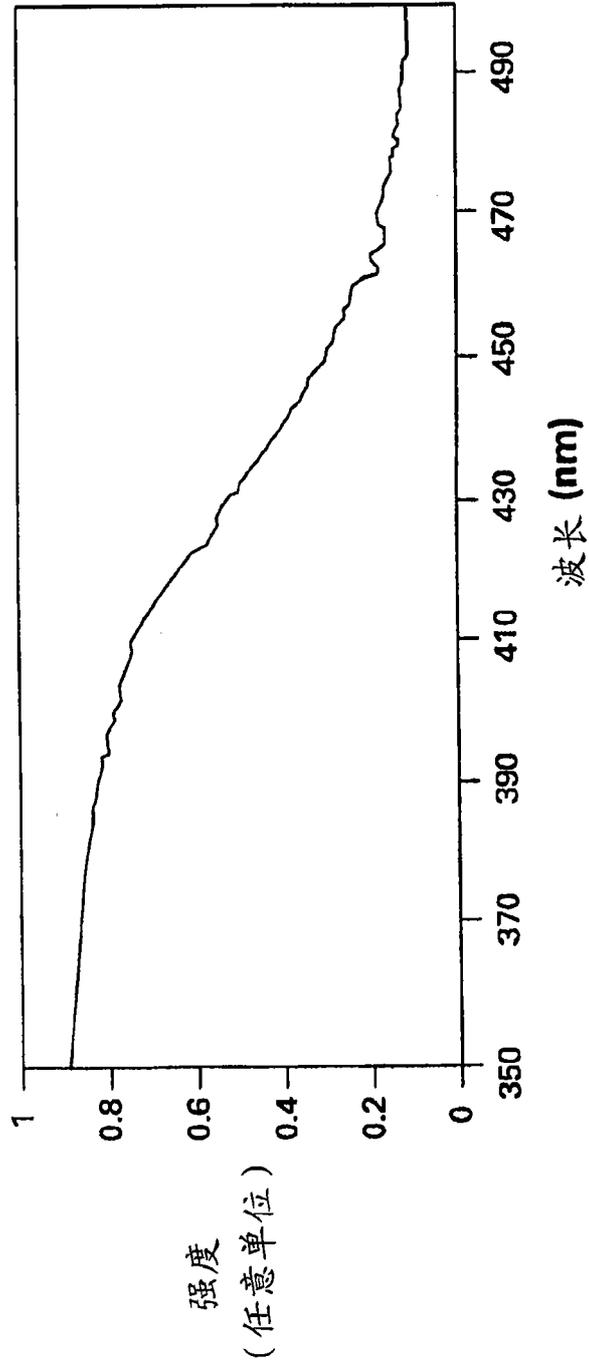


图 2

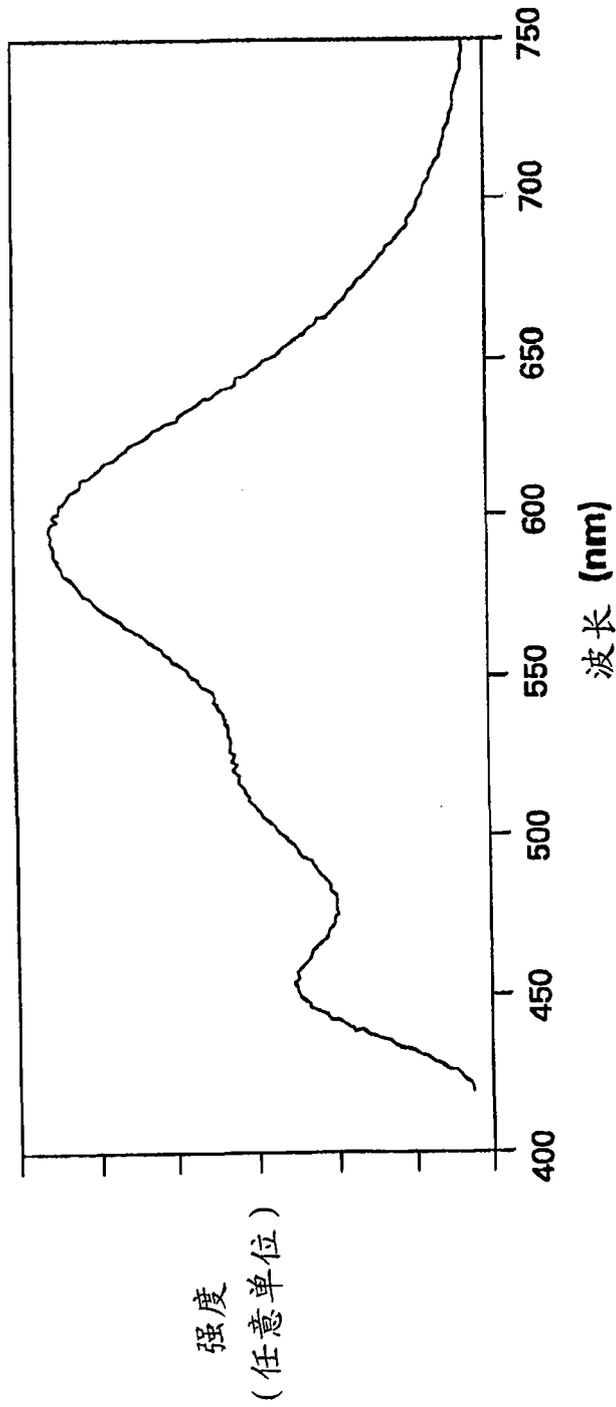


图 3

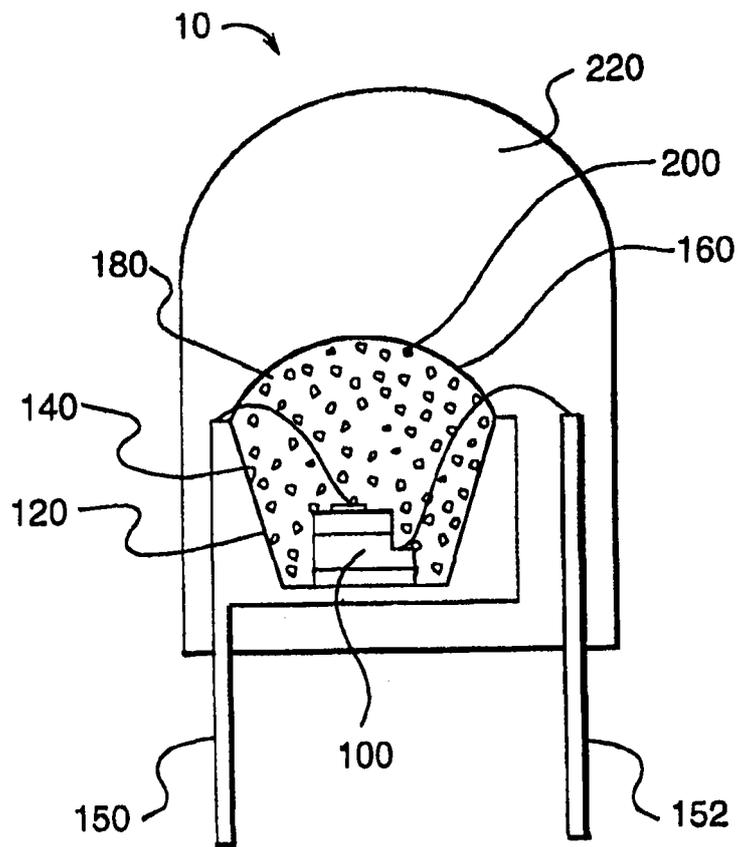


图 4