



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101171663 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200680015914.9

(22) 申请日 2006.05.03

(30) 优先权数据

05103953.5 2005.05.11 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.11.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/051391 2006.05.03

(87) PCT申请的公布数据

W02006/120613 EN 2006.11.16

(73) 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72) 发明人 J·迈耶 P·施米特 R·希尔比格

H·施赖恩马切

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 龚海军 谭祐祥

(51) Int. Cl.

H01J 61/44 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0993020 A1, 2000.04.12, 说明书第
14-21 段、图 1.

CN 1394354 A, 2003.01.29, 全文.

CN 1440046 A, 2003.09.03, 全文.

审查员 孙重清

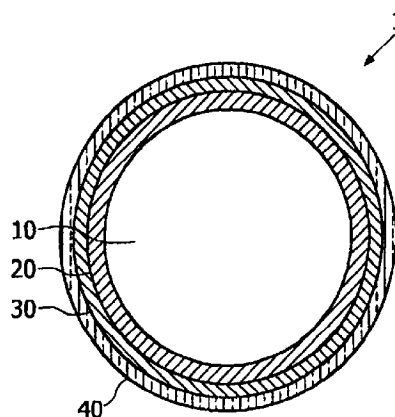
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有单片陶瓷彩色变换器的放电灯

(57) 摘要

本发明涉及发光装置,尤其是具有内或者外电极或者无电极的放电灯,其中借助于单片陶瓷发光变换器增强红光的发射。



1. 一种发光装置,具有内或者外电极或者无电极,包括至少一个单片陶瓷发光变换器,该变换器是由掺杂材料 $M^I_2O_3:M^{II}$ 构成的,其中 M^I 选自于包括 Y、La、Gd、Lu 和 Sc 或者其混合物的组中, M^{II} 选自于包括 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Sb 或者其混合物的组中,并且在主晶格中活化剂 M^{II} 相对于 M^I 的摩尔量为 ≥ 0.01 且 $\leq 15\%$ 。

2. 根据权利要求 1 的发光装置,其中该至少一个单片陶瓷发光变换器是半透明和 / 或透明的。

3. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,其中该至少一个单片陶瓷发光变换器的厚度是 $\geq 50 \mu m$ 且 $\leq 100mm$ 。

4. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,其中该单片陶瓷发光变换器的厚度和主晶格中活化剂 M^{II} 相对于 M^I 的摩尔量的乘积 $\geq 0.02mm$ 且 $\leq 0.5mm$ 。

5. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,其中该单片陶瓷发光变换器的激发光入射表面的表面粗糙度 $\geq 0.001 \mu m$ 且 $\leq 100 \mu m$ 。

6. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,其中该单片陶瓷发光变换器的比表面积是 $\geq 10^{-7}m^2/g$ 且 $\leq 1m^2/g$ 。

7. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,还包括放电气体,其发射具有平均波长 $\geq 120nm$ 且 $\leq 1000nm$ 的光。

8. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,还包括反射器,其是由反射具有波长为 $\geq 120nm$ 且 $\leq 10 \mu m$ 的光的材料构成的。

9. 根据权利要求 1 或者 2 的发光装置,其中所述发光装置包括放电灯。

10. 一种制备根据权利要求 1-8 的任一项所述的发光装置的单片陶瓷发光变换器的方法,包括下述步骤:

在去离子水中混合 M^I 的盐,这些盐选自包括卤化物、硫化物、氮化物、高氯酸盐或其混合物的组中;添加 M^{II} 的盐,这些盐选自包括卤化物、硫化物、氮化物、高氯酸盐或其混合物的组中;添加选自包括脲、草酸、碳酸铵和其混合物的组中的碳酸盐或者氢氧化物源;搅拌,直到得到均质混合物;通过加热,获得干燥的沉淀物;对沉淀物煅烧;混合前躯体和粘合剂;通过粉浆浇注和 / 或注射模塑法,使前躯体材料成所需的形状;通过陶瓷技术形成单片陶瓷发光变换器,

其中在主晶格中活化剂 M^{II} 相对于 M^I 的摩尔量为 ≥ 0.01 且 $\leq 15\%$ 。

11. 根据权利要求 10 所述的制备发光装置的单片陶瓷发光变换器的方法,其中所述陶瓷技术包括真空烧结、热等静压或者单轴热压。

具有单片陶瓷彩色变换器的放电灯

技术领域

[0001] 本发明涉及发光装置领域,尤其是具有内或者外电极或者无电极的放电灯。

背景技术

[0002] 放电灯通常包括气体放电和一个或者几个彩色变换器,其转换气体发射的光和/或辐射的一部分。在某些情况中,这些彩色变换器掺杂有三价稀土金属,因为众所周知这些是有效的线发射器。然而,通过具有相当低吸收系数的本征 f-f 跃迁的激发导致低的光输出(也就是量子产量(quantum yield)乘以吸收),因此这些彩色变换器的激发通常必须通过主晶格的带隙或者电荷传递状态来产生。因此,放电发射必须在电磁光谱的 UV-B/UV-C 区域中,以便于得到所需的最小变换,其还意味着大的 stroks 频移导致最终放电灯的高量子损失,从而限制了总效率。

发明内容

[0003] 因此本发明的目的是提供一种放电灯,其包括能够高效能地转换入射光的彩色变换器。

[0004] 因此,提供了一种发光装置,尤其是具有内或者外电极或者无电极的放电灯,其包括至少一种单片陶瓷发光变换器,其基本上是由掺杂材料 $M^I_2O_3:M^{II}$ 构成的,其中 M^I 选自于包括 Y、La、Gd、Lu 和 Sc 或者其混合物的组中, M^{II} 选自于包括 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Sb 或者其混合物的组中,并且掺杂级为 ≥ 0.01 且 $\leq 15\%$ 。

[0005] 通过选择用本发明定义的单片陶瓷发光变换器,可以显著地增强彩色变换器对于入射光的吸收。

[0006] 和通常的粉末磷光体相比,其中由于散射所以入射光的光路径长度限制为最大几 μm ,通过根据本发明的单片陶瓷发光变换器该路径长度可以增加几个数量级。由于吸收是光路径长度和吸收种类的吸收系数的乘积,对于所给的吸收器(在给定浓度)提高了光子穿过吸收材料行进的距离的尺寸。

[0007] 在本发明意义中的单片陶瓷发光变换器是特殊的材料,其采用下述的一个或者多个特征:肉眼可见的横向尺寸(也就是陶瓷体的最短横向尺寸为 $\geq 50 \mu m$ 且 $\leq 100mm$ 长度);低表面面积, $\leq 1m^2/g$ 且 $\geq 10^{-7}m^2/g$;密度为 $\geq 95\%$ 且 $\leq 100\%$ 理论密度;宏观均匀,杂质 $\geq 0\%$ 且 $\leq 10\%$ (以不属于标准成分的元素摩尔比例表示的含量);相纯(phasepure),相纯度为 $\geq 90\%$ 且 $\leq 100\%$;为半透明或者透明的。

[0008] M^I 选自于 Y、La、Gd、Lu 和 Sc 或者其混合物的组中。在本发明的应用中这些元素的氧化物已经表现出是最适合的载流子(carrier)材料。

[0009] M^{II} 选自于包括 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Sb 或者其混合物的组中。由于它们有通过本征 f-f 跃迁发光或者激活这种发射的能力,所以这些材料已经表现出适用于本发明。

[0010] 掺杂级,即主晶格中活化剂(activator)(M^{II})相对于 M^I 的摩尔量 ≥ 0.01 且

$\leq 15\%$ 。优选地,掺杂级 ≥ 0.1 且 $\leq 12\%$,更优选地 ≥ 1 且 $\leq 10\%$,再更优选地 ≥ 2 且 $\leq 9\%$,最优选地 ≥ 3 且 $\leq 8\%$ 。

[0011] 在本发明的意义中,术语“基本上由...构成”意味着 wt% 含量 $\geq 90\%$,优选 $\geq 95\%$,更优选 $\geq 98\%$,最优选 $\geq 99\%$ 且 $\leq 100\%$ 。

[0012] 根据本发明的优选实施例,至少一个单片陶瓷发光变换器是半透明的和/或透明的。

[0013] 本发明意义中的半透明特别意味着入射光的 $\geq 50\%$ 优选 $\geq 60\%$,更优选 $\geq 70\%$,最优选 $\geq 90\%$ 且 $\leq 100\%$ 的一个波长的入射光通过样品传输(以任意角度),这些不能被材料吸收。这种波长优选在 $\geq 400\text{nm}$ 且 $\leq 1000\text{nm}$,优选 $\geq 450\text{nm}$ 且 $\leq 900\text{nm}$,并最优选 $\geq 500\text{nm}$ 且 $\leq 700\text{nm}$ 的区域中。

[0014] 本发明意义中的透明特别意味着入射光束在离开具有平行平面的透明物体时,具有相比进入物体时 $\leq \pm 5^\circ$ 的角度,也就说在该样品中存在非常少量的散射中心。

[0015] 通过应用透明单片陶瓷彩色变换器,可以增加光路径长度,使得可以相当弱的吸收跃迁(transition)可以用于激发发光中心。由具有平均粒径 $5\mu\text{m}$ 的微粒组成的典型磷光体发光层将具有大约 $20\mu\text{m}$ 的厚度,这导致了大约 $40\mu\text{m}$ 的光路径长度,1mm 厚的透明或者半透明陶瓷将该值增加至少 25 倍。在可见的放电发射情况中,一个附加优点是未被吸收的光的透射率从对于粉末层的大约 30% 增加到对于半透明或者透明陶瓷的 $\geq 50\%$ 。

[0016] 根据本发明的优选实施例,至少一个单片陶瓷发光变换器的最短横向尺寸是 $\geq 50\mu\text{m}$ 且 $\leq 100\text{mm}$ 。优选地,至少一个单片陶瓷发光变换器的最短横向尺寸是 $\geq 100\mu\text{m}$ 且 $\leq 10\text{mm}$,更优选地 $\geq 150\mu\text{m}$ 且 $\leq 5\text{mm}$,仍然更优选地 $\geq 200\mu\text{m}$ 且 $\leq 2\text{mm}$,并且最优选地 $\geq 250\mu\text{m}$ 且 $\leq 1\text{mm}$ 。

[0017] 对于单片陶瓷发光变换器通过选择这种最短的横向尺寸,可以保证发光变换器内的光路径足够长,产生足够的吸收效率。

[0018] 根据本发明的优选实施例,单片陶瓷发光变换器的厚度(以 mm)和掺杂级(以%)的乘积是 $\geq 0.02\text{mm}$ 且 $\leq 0.5\text{mm}$ 。优选地,至少一个单片陶瓷发光变换器的厚度(以 mm)和掺杂级(以%)的乘积是 $\geq 0.04\text{mm}$ 且 $\leq 0.4\text{mm}$,更优选 $\geq 0.05\text{mm}$ 且 $\leq 0.3\text{mm}$,仍更优选 $\geq 0.075\text{mm}$ 且 $\leq 0.25\text{mm}$,最优选 $\geq 0.1\text{mm}$ 且 $\leq 0.2\text{mm}$ 。

[0019] 通过同时调节厚度和掺杂级,可以获得具有高可再现吸收特性的材料。样品厚度的微调(例如通过研磨)将使得比通过粉末磷光体更能影响吸收(以及由此还影响光输出)。

[0020] 根据本发明的优选实施例,至少一个单片陶瓷发光变换器具有的密度为 $\geq 95\%$ 且 $\leq 100\%$ 的理论密度。

[0021] 根据本发明的优选实施例,至少一个单片陶瓷发光变换器具有 $\geq 90\%$ 且 $\leq 100\%$ 的相纯度。

[0022] 根据本发明的优选实施例,对于单片陶瓷发光变换器的入射光来说,入射表面的表面粗糙度 RMS(表面平面的破裂;测量为最高和最深表面特征之间的差的几何平均) $\geq 0.001\mu\text{m}$ 且 $\leq 100\mu\text{m}$ 。优选地,至少一个单片陶瓷发光变换器的入射表面的表面粗糙度是 $\geq 0.01\mu\text{m}$ 且 $\leq 10\mu\text{m}$,更优选地 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 且 $\leq 5\mu\text{m}$,仍然更优选地 $\geq 0.15\mu\text{m}$ 且 $\leq 3\mu\text{m}$ 以及最优选地 $\geq 0.2\mu\text{m}$ 且 $\leq 2\mu\text{m}$ 。通过这样做,保证了入射光将正确地进入发光

变换器,这产生了更高的发射率。

[0023] 根据本发明的优选实施例,至少一个单片陶瓷发光变换器的外表面由外耦合(outcoupling)层构成或者被其覆盖,该外耦合层优选是由粉末层构成的。最优选的是外耦合磷光体粉末层,其进一步将没有被单片陶瓷发光变换器转换的光转换成可见光。优选地,该磷光体粉末基本上是由选自于掺杂有铕的铝酸钡镁 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、掺杂有铕的氧氮铝硅酸钡锶 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_{x+y}:\text{Eu}$ ($0 \leq y \leq 1$)、掺杂有铕的石榴石铝钇钪 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、掺杂有铕的正硅酸钡锶 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 、掺杂有铕的氧氮硅酸锶钡 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ 或者其混合物的组中的材料构成的。

[0024] 根据本发明的优选实施例,单片陶瓷发光变换器的比表面积是 $\geq 10^{-7}\text{m}^2/\text{g}$ 且 $\leq 1\text{m}^2/\text{g}$ 。减小的比表面积增加了单片陶瓷发光变换器对于化学和物理侵蚀的稳定性。这些结构对于例如放电或者强 UV 发射的惰性表面面积的函数并和该材料特性成比例。

[0025] 根据本发明的优选实施例,发光装置包括放电气体,其发射具有平均波长 $\geq 120\text{nm}$ 且 $\leq 1000\text{nm}$ 的光。

[0026] 在本发明的含义中,术语“平均波长”特别定义如下:

[0027] 从测量的发光光谱来看,通过光子的数量 N_{phot} 确定单位波长的光谱能量 $[h:\text{普朗克常数}, c:\text{光速}]$

$$[0028] \quad P(\lambda) = N_{\text{phot}}(\lambda) \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

[0029] 在波长范围中通过积分 $P(\lambda)$ 给出发射的总光能量 P_{tot} 。还可以使用该能量定义平均发射波长 λ_{mean} :

$$[0030] \quad P_{\text{tot}} = \int P(\lambda) d\lambda = h \cdot \frac{c}{\lambda_{\text{mean}}} \cdot \int N_{\text{phot}}(\lambda) d\lambda$$

[0031] 优选地,放电发射的光具有平均波长 $\geq 200\text{nm}$ 且 $\leq 900\text{nm}$,更优选 $\geq 250\text{nm}$ 且 $\leq 800\text{nm}$,更优选 $\geq 275\text{nm}$ 且 $\leq 750\text{nm}$,最优选 $\geq 280\text{nm}$ 且 $\leq 700\text{nm}$ 。通过这样,可以最小化发射对于灯元件的破坏,另外还减小了磷光体转换时的量子损失,致使灯的发光效率更高。

[0032] 根据本发明的优选实施例,发光装置包括反射器,其是由反射具有 $\geq 120\text{nm}$ 且 $\leq 10\mu\text{m}$ 波长的光的材料构成的。这允许构成这样的发光装置,具有至少一个孔径形式的单片陶瓷发光变换器,这将在下面描述。

[0033] 根据本发明的发光装置可以应用内部或外电极或者无电极。然而,对于一些应用,由于对内部灯电极发射的光没有遮挡,所以没有内部灯电极(也就是无电极)的灯的操作是有利的。

[0034] 根据本发明的发光装置可以在运行中提供白色或者彩色光。由放电发射的一些光激发该单片陶瓷发光变换器,使得它发射不同波长的光。然而,还有一种可能是由放电发射的 UV 到蓝光穿过彩色变换器,并由它发射的光混合在一起。观众将这种光的混合感知为白色或彩色的光。因此根据颜色的量和比例,例如由附加的三色组比如蓝色、绿色和红色,可以形成多色白光。通过适当选择彩色变换器的数和量同样可以形成彩色光源。

[0035] 根据本发明的发光装置可以广泛应用于很多系统和/或应用中,它们之中的一个或者多个如下所述:办公室照明系统、家庭应用系统、商场照明系统、家庭照明系统、重点照明系统、点照明系统、剧院照明系统、光纤应用系统、投影系统、自点亮显示系统、和像素有

关的显示系统、分段显示系统、警告标志系统、医学照明应用系统、指示器标志系统和装饰照明系统、便携系统、自动应用、温室照明系统。

[0036] 本发明还涉及制备如上所述的单片陶瓷发光变换器的方法,包括下述步骤:在去离子水中混合 M^I 的盐,这些盐优选选自包括卤化物、硫化物、氮化物、高氯酸盐或其混合物的组中;添加 M^{II} 的盐,这些盐优选选自包括卤化物、硫化物、氮化物、高氯酸盐或其混合物的组中;任意地添加选自包括脲、草酸、碳酸铵和其混合物的组中的碳酸盐或者或者氢氧化物源;搅拌,直到得到均质混合物;通过任意地加热,获得干燥的沉淀物;对沉淀物煅烧;任意地混合前躯体 and 粘合剂;优选地通过粉浆浇注和/或注射模塑法,使前躯体材料成所需的形状;通过陶瓷技术,例如通过真空烧结、热等静压或者单轴热压形成单片陶瓷发光变换器。

[0037] 该方法被证明是获得用于根据本发明的发光装置所需的单片陶瓷发光变换器的适当方法。

[0038] 前述的元件、以及所要求保护的元件和在所述实施例中根据本发明使用元件的尺寸、形状、材料选择以及技术概念没有任何特别的例外,所以可以不受限制地使用相关领域中已知的选择标准。

[0039] 在从属权利要求、附图以及下面对各个图和实例的描述中公开了本发明目的的另外的细节、特征和优点,它们以典型的方式示出了根据本发明的发光装置的几个优选实施例。

[0040] 附图的简要说明

[0041] 图 1 示出了根据本发明的第一个实施例的发光装置的示意性截面图;

[0042] 图 2 示出了根据本发明的第二个实施例的发光装置的示意性截面图;

[0043] 图 3 示出了在本发明中使用的单片陶瓷发光变换器的激发光谱和根据比较示例的发光变换器的激发光谱的曲线图;以及

[0044] 图 4 示出了在本发明中使用的单片陶瓷发光变换器的反射光谱和根据比较示例的发光变换器的反射光谱的曲线图。

[0045] 具体描述

[0046] 图 1 示出了根据本发明的第一个实施例的发光装置的示意性截面图。发光装置 1 是具有内电极或者外电极或者无电极的气体放电灯,并包括第一内壳体 20 内的气体 10。该壳体是由玻璃构成的,包括内壁磷光体粉末涂层,其包含放电管。根据本发明,第一内壳体 20 由第一单片陶瓷变换层 30 (例如 $Y_2O_3:Er(8\%)$, 厚度 3mm) 包围,其本身又被根据本发明的第二单片陶瓷变换层 40 (例如 $Y_2O_3:Eu(8\%)$, 厚度 1mm) 所包围。

[0047] 应该注意的是,由于层 30 和 40 是半透明的,所以还可以将外壳 20 设置在层 40 周围或者两层之间。层 20、30 和 40 的顺序是可以变化的,这是本发明的另一个优点。

[0048] 图 2 示出了根据本发明的第二个实施例的发光装置的示意性截面图。该发光装置 1' 也是具有内电极或者外电极或者无电极的放电灯。第一和第二个实施例的区别在于在该实施例中使用了反射层 50,其或者用反射材料涂覆在内侧上或者由反射材料构成,该反射材料至少反射放电发射的光,也就是 UV-A 光。反射层通常被另一层 70 围绕,其是可变化的。在大多数应用中,层 70 将简单地由玻璃构成。

[0049] 形成根据本发明的单片陶瓷发光变换器,并安装在孔径 60 中。由于反射层 50,所

以由放电发射的光只能通过该孔径离开灯。像这种布置在现有技术中基本上是已知的,例如在 EP04104722.6 中,其在这里引入作为参考。像本发明的第二个实施例的布置带来了这样的优点,光的出射区域是可以控制的;另外和上面的布置相比可以使制造单片陶瓷发光变换器变得更简单、紧凑和小型化,然而其对于其它应用也是有利的。

[0050] 另外仅仅以示例的方式,通过下述的实例说明根据本发明的单片陶瓷发光变换器及其制造方法:

[0051] 实施例 I:

[0052] 在 40L 的玻璃衬里的容器中,将 1.35L 的 0.5M YCl₃ 溶液(去离子水中)、33.46g Eu(NO₃)₃ * 6H₂O 和 1.4625kg 脲溶解在水中同时用力搅拌。将水添加到体积为最终的 30L。将溶液加热到沸腾(100°C),并在出现第一次混浊之后,另外加热 2 个小时。将沉淀物收集在 Büchner 漏斗中,并清洗以去除掉氯化物。然后干燥,并随后在 800°C 煅烧 2 小时。

[0053] 得到的前躯体粉末是由平均尺寸为 250nm 的球形颗粒构成的。通过已知的陶瓷技术将其处理成生坯。在玛瑙研钵中研磨粉末和 10wt% 的粘合剂(5% 的聚乙烯乙醇(polyvinylalcohol)水溶液)。将它通过 500 μm 的滤网并借助于粉末压实工具压成生坯,接下来以 3200 巴进行冷均衡压缩。在 1700°C 的真空中将生坯烧结成透明的单片陶瓷。

[0054] 比较示例 I

[0055] 在 40L 的玻璃衬里的容器中,将 1.35L 的 0.5M YCl₃ 溶液(去离子水中)、33.46g Eu(NO₃)₃ * 6H₂O 和 1.4625kg 脲溶解在水中同时用力搅拌。将水添加到体积为最终的 30L。将溶液加热到沸腾(100°C),并在出现第一次混浊之后,另外加热 2 个小时。将衬底物收集在 Büchner 漏斗中,并清洗以去除掉氯化物。然后干燥,并随后在 800°C 煅烧 2 小时。

[0056] 得到的前躯体粉末是由平均尺寸为 250nm 的球形颗粒构成的。

[0057] 图 3 示出了本发明中的实例 I(表示为“激发陶瓷”)结构的激发光谱和根据比较示例 I(表示为“激发粉末”)发光变换器的激发光谱的曲线图。图 4 示出了本发明实例 I(表示为“激发陶瓷”)的结构的反射光谱和根据比较例 I(表示为“激发粉末”)发光变换器的反射光谱的曲线图。

[0058] 可以看出的是,和常规粉末磷光体相比,UVA 和蓝色光谱区域中陶瓷的激发和吸收能力得到了显著增强。

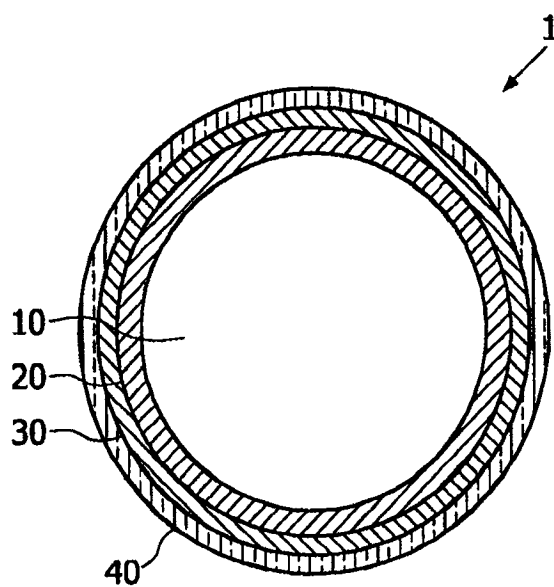


图 1

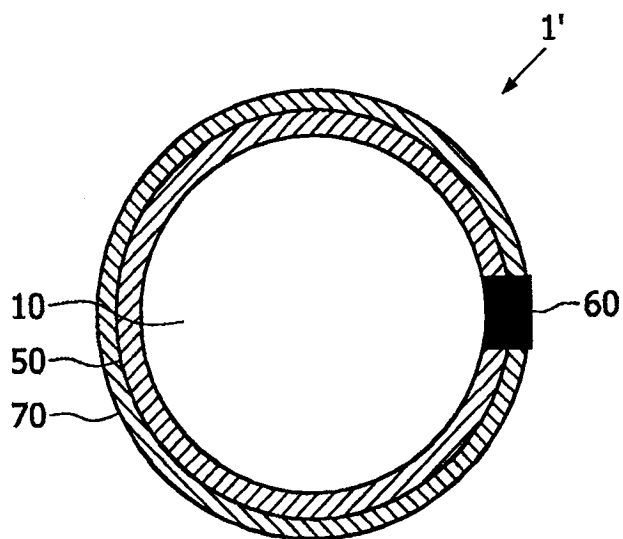


图 2

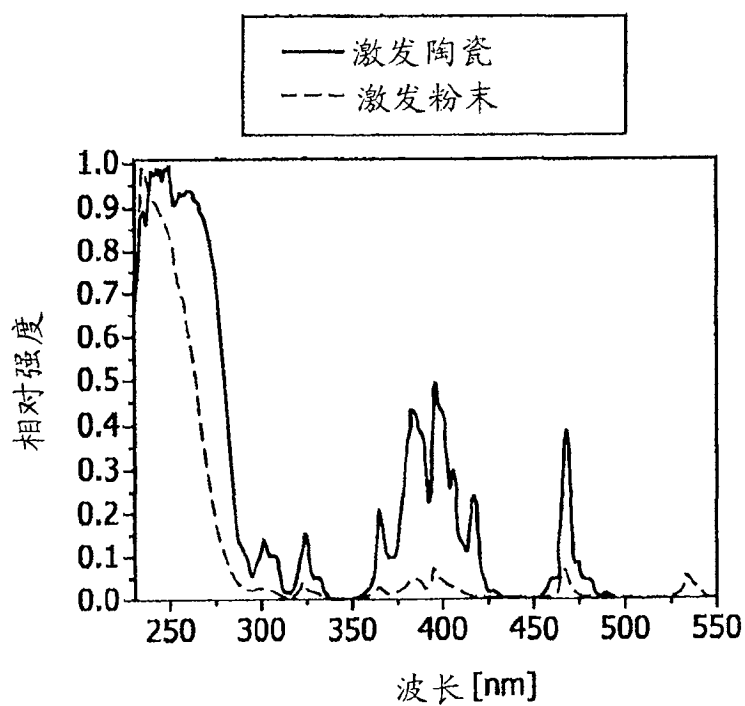


图 3

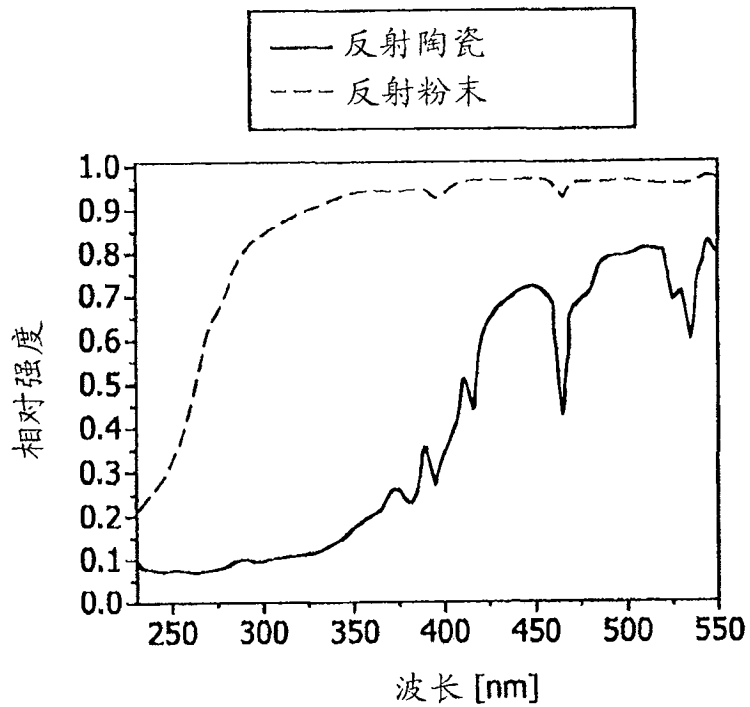


图 4