



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101855317 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 200880115677. 2

(56) 对比文件

(22) 申请日 2008. 10. 14

US 2006/0152139 A1, 2006. 07. 31,

(30) 优先权数据

审查员 王富强

102007053770. 2 2007. 11. 12 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/008685 2008. 10. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/062579 DE 2009. 05. 22

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 H·温克勒 R·鲁格

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭飞

(51) Int. Cl.

C09K 11/77(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

具有折光指数适应性的涂布荧光物质粒子

(57) 摘要

本发明涉及包含发光粒子和至少一个优选基本透明的金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物涂层的涂布磷光体粒子及其制造方法。

1. 涂布荧光物质粒子, 包含发光粒子和至少两种具有不同折光指数的金属氧化物或半金属氧化物的至少一个涂层, 该涂布荧光物质粒子能够如下获得: 将至少两种原材料与至少一种掺杂剂混合, 随后煅烧产生荧光物质粒子, 用金属氧化物或半金属氧化物通过湿化学法涂布并再次煅烧, 其中所述涂层具有从内向外的折光指数梯度, 内侧具有较高折光指数, 外侧具有较低折光指数。

2. 根据权利要求 1 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于该涂布荧光物质粒子的表面是多孔的。

3. 根据权利要求 1 或 2 的涂布荧光物质粒子, 其中该涂布粒子各自包含由至少一种选自下列化合物的发光化合物构成的发光粒子: 含或不含 Pr 的 $(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 、 $YSiO_2N : Ce$ 、 $Y_2Si_3O_3N_4 : Ce$ 、 $Gd_2Si_3O_3N_4 : Ce$ 、含或不含 Mn 的 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2 : Eu$ 、 $SrSiAl_2O_3N_2 : Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)SiN_2 : Eu$ 、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4 : Eu$ 和其它硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钽酸盐、第 III 族氮化物、氧化物, 它们在每种情况下独自地或以与一种或多种活化剂离子的混合物使用。

4. 根据权利要求 1 或 2 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于该荧光物质粒子的粒度为 1-40 微米。

5. 根据权利要求 3 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于该荧光物质粒子的粒度为 1-40 微米。

6. 根据权利要求 1、2 或 5 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于金属氧化物或半金属氧化物涂层对于所用的各荧光物质的激发光谱和发射光谱具有 90-100% 的透明度。

7. 根据权利要求 3 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于金属氧化物或半金属氧化物涂层对于所用的各荧光物质的激发光谱和发射光谱具有 90-100% 的透明度。

8. 根据权利要求 4 的涂布荧光物质粒子, 其特征在于金属氧化物或半金属氧化物涂层对于所用的各荧光物质的激发光谱和发射光谱具有 90-100% 的透明度。

9. 用至少两种金属氧化物或半金属氧化物制造根据权利要求 1-8 任一项的涂布荧光物质粒子的方法, 其特征在于下列步骤:

a) 通过将至少两种原材料和至少一种掺杂剂混合并在温度 $T_1 > 150^\circ C$ 下热处理该混合物, 制备预煅烧的荧光物质前体悬浮液,

b) 该预煅烧的荧光物质前体混合物随后在温度 $T_2 > 800^\circ C$ 下煅烧产生荧光物质粒子,

c) 在湿化学法中用至少两种金属氧化物或半金属氧化物涂布该荧光物质粒子并随后煅烧。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于金属氧化物或半金属氧化物对于所用的各荧光物质的激发光谱和发射光谱具有 90-100% 的透明度。

11. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其特征在于所用金属氧化物或半金属氧化物是氧化铝、氧化锆、氧化锌、二氧化钛、氧化硅或其组合的纳米粒子。

12. 根据权利要求 9 或 10 的方法, 其特征在于通过湿化学法由有机和 / 或无机的金属和 / 或半金属盐借助溶胶-凝胶法和 / 或沉淀法制备荧光物质。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其特征在于所述金属盐是稀土金属盐。

14. 根据权利要求 9、10 或 13 的方法, 其特征在于荧光物质前体的湿化学制备选自下列

方法之一：

- 与 NH_4HCO_3 溶液共沉淀、
- 使用柠檬酸和乙二醇的溶液的 Pecchini 法、
- 使用尿的燃烧法、
- 分散的原材料的喷雾干燥、
- 分散的原材料的喷雾热解。

15. 根据权利要求 14 的方法,其特征在于通过与 NH_4HCO_3 溶液共沉淀来进行荧光物质前体的湿化学制备。

16. 根据权利要求 9、10、13 或 15 的方法,其特征在于通过添加非挥发性盐和 / 或有机金属化合物的水溶液或非水溶液来用至少两种金属氧化物或半金属氧化物进行涂布。

17. 根据权利要求 9、10、13 或 15 的方法,其特征在于原材料和掺杂剂是无机和 / 或有机物质,它们溶解和 / 或悬浮在无机和 / 或有机液体中。

18. 根据权利要求 17 的方法,其特征在于原材料和掺杂剂是金属和 / 或半金属的硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、羧酸盐、醇化物、卤化物、硫酸盐、有机金属化合物、氢氧化物和 / 或氧化物。

19. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于所述金属是过渡金属和 / 或稀土金属。

20. 根据权利要求 18 的方法,其特征在于所述羧酸盐选自乙酸盐和草酸盐组成的组。

21. 根据权利要求 9、10、13、15、18、19 或 20 的方法,其特征在于荧光物质粒子由至少一种下列荧光物质材料构成：

含或不含 Pr 的 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Th}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Bi})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、

含或不含 Mn 的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 和其它硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钽酸盐、第 III 族氮化物、氧化物,它们在每种情况下独自地或以与一种或多种活化剂离子的混合物使用。

22. 根据权利要求 21 的方法,其特征在于所述活化剂离子选自自由 Ce、Eu、Mn、Cr、Tb 和 Bi 组成的组。

23. 具有至少一个发射最大值为 250–530 纳米的一次光源的照明单元,其中一部分或所有的这种辐射被根据权利要求 1–8 任一项的涂布荧光物质粒子转换成更长波长的辐射。

24. 根据权利要求 23 的照明单元,其特征在于光源是发光的氮化镓铝镓。

25. 根据权利要求 23 的照明单元,其特征在于光源是基于 ZnO、透明导电氧化物、ZnSe 或 SiC 的发光化合物。

26. 根据权利要求 23 的照明单元,其特征在于光源是基于有机发光层的材料。

27. 根据权利要求 23 的照明单元,其特征在于光源是表现出电致发光和 / 或光致发光的源。

28. 根据权利要求 23 的照明单元,其特征在于光源是等离子体或放电源。

29. 根据权利要求 1–8 任一项的涂布荧光物质粒子用于发光二极管发出的蓝光或近紫外光的部分或完全转换的用途。

具有折光指数适应性的涂布荧光物质粒子

[0001] 本发明涉及具有改进的折光指数的涂布荧光物质粒子及其制造方法。

[0002] LED 转换荧光物质,如 YAG:Ce、TAG:Ce、 Al_2O_3 :Ce 等具有大约 1.8 或更大的高折光指数。在 LED 中,荧光物质通常嵌在粘合剂(通常是聚硅氧烷或环氧树脂)中;这种混合物代表转换层。该粘合剂具有在 1.4–1.5 范围内的折光指数。粘合剂和荧光物质之间折光指数的 0.4 单位的跳跃造成该转换层中相当大比例的光在粘合剂/荧光物质界面处散射。这特别与光的耦合输入(coupling-in)(即旨在激发荧光物质的来自 LED 芯片的光)和耦合输出(coupling-out)(即在荧光物质内产生并旨在由此发射的荧光)有关。综合考虑,大的和突然的折光指数跳跃造成转换效率降低,因为较少的激发光以吸收形式与荧光物质相互作用。此外,荧光物质中产生的荧光以同样的方式通过全反射阻碍从荧光物质中耦合输出。在最不利的情况下,发生完全内部反射的光在瑕疵处被吸收并转换成热,因此不再可供随后发生的耦合输出的荧光辐射。这再次降低荧光物质的效率。

[0003] 为了减轻损害整个系统的效率的这些不利现象,必须降低粘合剂和荧光物质之间界面处的折光指数差或至少从阶梯式过渡转化成逐渐过渡。

[0004] 根据现有技术,已经尝试通过向粘合剂中加入具有高折光指数的无色微细粒子来提高粘合剂的折光指数。但是,由于通过粘合剂和高折光指数微细粒子的体积平均折光指数总和给出该粘合剂的所得有效折光指数,因此只可能实现折光指数的不足的小提高。由于不能按需要提高添加的微细粒子的浓度——否则会发生粘合剂混合物加工性能的不利变化,情况尤为如此。

[0005] 提高粘合剂的折光指数的另一方式在于将特定官能团,特别是芳族基团,整合到例如聚硅氧烷骨架中。但是,这经证实是不利的,因为由此改性的聚硅氧烷具有比未改性的聚硅氧烷低的耐辐射和耐热性。由此改性的粘合剂不能用在高功率 LED 中,因为在仅工作几百小时后就可能发生粘合剂的降解,这可能表现为灰化形式。这与高达 100,000 小时工作时间的 LED 芯片的长寿命不一致。

[0006] US2007/0036988 公开了包含荧光物质粒子的陶瓷的玻璃涂层,其中该荧光物质粒子具有 50 至 250 纳米,优选 150 微米的粒度。通过传统固态合成(“混合和烧制”)制造该荧光物质粒子。

[0007] US5220243 公开了 ZnS 基荧光物质粒子的涂层,其中该涂层由三甲基铝或三乙基铝构成并通过 CVD(化学气相沉积)法施加到荧光物质粒子上。CVD 法在工艺和装置方面非常复杂:在整个过程中需要极高纯度的(惰性)气体气氛,而且必须设计该流程以使各气流可均匀送至要涂布的材料。

[0008] 本发明的目的在于实现光耦合输入和输出荧光物质的改进而在不损害其它性质,如 LED 系统的寿命。

[0009] 令人惊讶地,通过在湿化学法中用无机涂层将荧光物质转化成改进光的耦合输入和输出的新型荧光物质材料,实现该目的。在最简单的情况下,这是使用中等或高折光指数材料的多孔涂层。

[0010] 本发明因此涉及包含发光粒子和至少一个金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属

氧化物涂层的涂布荧光物质粒子,其可如下获得:将至少两种原材料与至少一种掺杂剂混合,随后煅烧,优选多步煅烧产生荧光物质粒子,用金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物通过湿化学法涂布并再次煅烧。

[0011] 所述金属、过渡金属或半金属涂层优选基本透明,即其对所用的各转换荧光物质的激发光谱和发射光谱而言都必须确保 90-100% 的透明度。另一方面,对不符合该激发和发射波长的所有波长而言,本发明的涂层的透明度也可以为小于 90-100%。

[0012] 由于该涂层向外递增的孔隙率,由此形成的本发明荧光物质材料具有随与原始荧光物质表面的距离增加而降低的有效折光指数(参见图 1 和 2)。通过悬浮本发明荧光物质材料,折光指数从原始荧光物质的本体折光指数值向粘合剂(例如环氧树脂或聚硅氧烷树脂)的折光指数不断下降。在此不发生折光指数跳跃,亦即,在经过粘合剂/新型荧光物质材料界面时的光散射降低。进入和离开的光于是不再产生会在此发生反射的鲜明相界面(见图 2)。

[0013] 术语“孔隙率或多孔”是指材料表面上的平均孔隙大小。本发明的涂布荧光物质表面优选是介孔或大孔的,其中“介孔”描述 2-50 纳米的孔隙大小,“大孔”描述 > 50 纳米的孔隙大小。

[0014] 这些多孔涂层另外提供进一步降低单层的折光指数的可能性。

[0015] 本发明的荧光物质的粒度为 50 纳米至 40 微米,优选 1-20 微米。

[0016] 本发明的涂层的厚度为 10-200 纳米,优选 15-100 纳米。该金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物涂层的初级粒子的粒度为 5-50 纳米。

[0017] 下列化合物特别适合作为本发明的荧光物质粒子的材料:

[0018] $(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb, Th, Ir, Sb, Bi)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ (含或不含 Pr)、

[0019] $YSiO_2N:Ce$ 、 $Y_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、 $Gd_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、

[0020] $(Y, Gd, Tb, Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ (含或不含 Mn)、

[0021] $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$ 、 $SrSiAl_2O_3N_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$ 、 $CaAlSiN_3:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2SiO_4:Eu$ 和其它硅酸盐、钼酸盐、钨酸盐、钼酸盐、第 III 族氮化物、氧化物,它们在每种情况下独自地或以与一种或多种活化剂离子如 Ce、Eu、Mn、Cr、Tb 和 / 或 Bi 的混合物使用。

[0022] 在另一优选实施方案中,所述金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物涂层由至少两种具有不同折光指数的组分 A 和 B 构成。该层以从内向外出现折光指数梯度的方式构造,内侧具有较高折光指数,外侧具有较低折光指数。这种类型的涂层基本由在荧光物质粒子表面上的具有较高折光指数的物质 A 和在涂层外侧上的具有较低折光指数的物质 B 构成。具有组成梯度的 A 和 B 的混合物位于它们之间。

[0023] A 和 B 的实例是:

[0024] Al_2O_3 和 SiO_2 , ZnO 和 SiO_2 , 或 ZrO_2 和 SiO_2

[0025] 多于两种组分的混合物的实例是 ZnO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 , 以及 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 。A 和 B 的优选组分是 Al_2O_3 和 SiO_2 。该涂层可以是不可透并且连续或多孔的,其中后者是优选的。其可通过组分的混合沉淀或组分的交替沉淀施加。在另一实施方案中,该减反射涂层仅由中等折光指数的材料构成,该材料的光学厚度为入射或发射光的波长的 1/4 或其奇数倍数。该涂层的最佳折光指数由下列公式计算 $n = \sqrt{n_1 * n_2}$, 其中 n_1 是荧光物质的折光指

数, n_2 是粘合剂的折光指数。这种类型的层例如由硅酸铝构成或由氧化铝和 SiO_2 的混合物构成。可以经由高和低折光指数组分的比率控制该涂层的折光指数。

[0026] 在另一实施方案中, 该减反射涂层由高和低折光指数的交替层的多层布置构成。调节这些层的光学厚度以使在用于激发发光的入射光波长和 / 或发光波长下的反射最小。例如层的光学厚度相当于光波长的 $1/4$ 时情况即如此。随后由公式 $d = k * (\lambda / 4n_g)$ 得出这些层的最佳几何厚度, 其中 d 是层厚度, λ 是光波长, n_g 是该层的折光指数, k 是奇整数, 优选 1。优选优化层厚度以在激发波长和在发射波长下都大大降低反射。为了优化整体结果, 层厚度可以不同于针对特定激发和发射波长的最佳层厚度。

[0027] 在这种实施方案中, 高折光指数层优选由二氧化钛、 SnO_2 或 ZrO_2 构成, 低折光指数层优选由 SiO_2 或 MgF_2 构成。

[0028] 荧光物质粒子优选通过湿化学法通过金属氧化物或氢氧化物在水悬浮液中的沉淀来涂布。为此, 在反应器中将未涂布的荧光物质悬浮在水中, 并通过在搅拌下同时计量加入金属盐和沉淀剂来用金属氧化物或氢氧化物涂布。

[0029] 作为金属盐的替代品, 也可以计量加入有机金属化合物, 例如金属醇盐, 其随后通过水解形成金属氧化物或氢氧化物。涂布粒子的另一可能方式是通过在有机溶剂, 例如乙醇或甲醇中的溶胶-凝胶法涂布。这种方法特别适用于水敏材料和适用于酸敏或碱敏物质。

[0030] 本发明因此还涉及用至少一种基本透明的金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物制造涂布荧光物质粒子的方法, 其特征在于下列步骤:

[0031] a. 通过将至少两种原材料和至少一种掺杂剂混合并在温度 $T_1 > 150^\circ\text{C}$ 下热处理该混合物, 制备预煅烧的荧光物质前体悬浮液。

[0032] b. 该预煅烧的荧光物质前体混合物随后在温度 $T_2 > 800^\circ\text{C}$ 下煅烧产生荧光物质粒子。

[0033] c. 在湿化学法中用至少一种优选基本透明的金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物涂布该荧光物质粒子并随后煅烧。

[0034] 用于制备荧光物质的原材料如上所述由基料 (例如铝、钇和铈的盐溶液) 和至少一种掺杂剂, 优选铈或铈, 以及任选的其它含 Gd、Lu、Sc、Sm、Tb、Pr 和 / 或 Ga 的材料构成。合适的原材料是无机和 / 或有机物质, 如所述金属、半金属、过渡金属和 / 或稀土金属的硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、羧酸盐、醇化物、乙酸盐、草酸盐、卤化物、硫酸盐、有机金属化合物、氢氧化物和 / 或氧化物, 它们溶解和 / 或悬浮在无机和 / 或有机液体中。优选使用以必需的化学计量比包含相应元素的混合硝酸盐溶液、氯化物或氢氧化物溶液。

[0035] 用于该涂层的基本透明的氧化物优选是氧化铝、氧化锌、二氧化钛、氧化锆或氧化硅, 或它们的组合。特别优选使用氧化铝。

[0036] 湿化学制备通常具有优于传统固态扩散 (混合和烧制) 法的优点, 即所得材料在用于制备本发明的荧光物质的粒子的化学计量组成、粒度和形态方面具有更高的均匀性。

[0037] 关于例如由硝酸钇、硝酸铝和硝酸铈溶液的混合物构成的水性荧光物质前体 (= 荧光物质前体) 的湿化学预处理, 下列已知方法是优选的:

[0038] • 与 NH_4HCO_3 溶液共沉淀 (参见例如 Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. *präp.* anorg. Chem. [Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem.] 2002)

[0039] • 使用柠檬酸和乙二醇的溶液的 Pecchini 法（参见例如 Annual Review of Materials Research 第 36 卷：2006，281-331）

[0040] • 使用脲（urea）的燃烧法

[0041] • 水溶液或有机盐溶液（原材料）的喷雾干燥

[0042] • 水溶液或有机盐溶液（原材料）的喷雾热解

[0043] 在根据本发明特别优选的上述共沉淀中，例如向相应荧光物质原材料的氯化物或硝酸盐溶液中加入 NH_4HCO_3 溶液，从而形成荧光物质前体。

[0044] 在 Pecchini 法中，例如在室温下向相应荧光物质原材料的上述硝酸盐溶液中加入由柠檬酸和乙二醇构成的沉淀剂，随后加热该混合物。提高粘度导致形成荧光物质前体。

[0045] 在已知燃烧法中，将相应荧光物质原材料的上述硝酸盐溶液例如溶解在水中，随后在回流下沸腾并用脲（urea）处理，从而缓慢形成荧光物质前体。

[0046] 喷雾热解是气溶胶法之一，其特征在于将溶液、悬浮液或分散体喷到以各种方式加热的反应空间（反应器）中并形成和沉积固体粒子。与使用热气体温度 $< 200^\circ\text{C}$ 的喷雾干燥相比，在作为高温法的喷雾热解中，除溶剂蒸发外，还发生所用原材料（例如盐）的热分解和物质（例如氧化物、混合氧化物）的再形成。

[0047] 上述五种方法变体详细描述在 W02007/004488 (Merck) 中，其完全经此引用并入本申请。

[0048] 本发明的荧光物质可以通过各种湿化学法如下制备

[0049] 1) 均匀沉淀成分，随后分离出溶剂，接着单步或多步热后处理，其中这些步骤之一可以在还原气氛中进行，

[0050] 2) 例如借助喷雾法，精细碎化该混合物，除去溶剂，接着单步或多步热后处理，其中这些步骤之一可以在还原气氛中进行，或

[0051] 3) 例如借助喷雾法，精细碎化该混合物，与热解联合地除去溶剂，接着单步或多步热后处理，其中这些步骤之一可以在还原气氛中进行，

[0052] 4) 随后借助湿化学法 1-3 涂布所得荧光物质。

[0053] 优选通过沉淀和 / 或溶胶 - 凝胶法进行荧光物质的湿化学制备。

[0054] 在上述热后处理中，优选煅烧至少部分在还原条件（例如使用一氧化碳、合成气体、纯氢、氢与惰性气体的混合物或至少真空或缺氧气氛）下进行。

[0055] 通常，也可以通过固态扩散法制备本发明的未涂布的荧光物质，但这造成已提到的缺点。

[0056] 上述方法能够制造荧光物质粒子的任何所需外形，如球粒、薄片或结构化材料和陶瓷。

[0057] 此外，可以在大约 250-560 纳米，优选 380 至大约 500 纳米的宽范围内激发本发明的荧光物质。这些荧光物质因此适合用发射紫外光或蓝光的一次光源，如 LED，或传统放电灯（例如基于 Hg）激发。

[0058] 本发明还涉及具有至少一个发射最大值为 380-530 纳米，优选 430 至大约 500 纳米，特别优选 440-480 纳米的一次光源的照明单元，其中一部分或所有的初级辐射被本发明的涂布荧光物质转换成更长波长的辐射。这种照明单元优选发射白光或发射具有特定色点的光（按需选色原理）。

[0059] 在本发明的照明单元的优选实施方案中,光源是发光的氮化镓铝镓,其特别具有式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$, 其中 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$, 且 $i+j+k = 1$ 。这种类型的光源的可能形式是本领域技术人员已知的。它们可以是具有各种结构的发光 LED 芯片。

[0060] 在本发明的照明单元的进一步优选的实施方案中,光源是基于 ZnO、TCO (透明导电氧化物)、ZnSe 或 SiC 的发光构造,或基于有机发光层 (OLED) 的构造。

[0061] 在本发明的照明单元的进一步优选的实施方案中,光源是表现出电致发光和 / 或光致发光的源。该光源还可以是等离子体或放电源。

[0062] 本发明的荧光物质可以分散在树脂 (例如环氧或聚硅氧烷树脂) 中,直接置于一次光源上,或根据用途,远离一次光源布置 (后一布置也包括“远程荧光物质技术”)。远程荧光物质技术的优点是本领域技术人员已知的并例如在下列出版物中揭示: Japanese Journ. of Appl. Phys. 第 44 卷,第 21 期 (2005), L649-L651。

[0063] 在另一实施方案中,优选借助光导装置实现该照明单元在涂布的荧光物质和一次光源之间的光耦合。这能使一次光源安装在中心位置并借助光导元件,如光导纤维光耦合至荧光物质。由此,可以获得配合照明愿望并仅由一种或不同的荧光物质 (可布置形成光幕) 和耦合到一次光源上的光导体构成的灯。由此,可以在有利于电气安装的位置安装强一次光源,并无需进一步架设电缆而是仅通过铺设光导体来在任何所需位置安装包含与光导体耦合的荧光物质的灯。

[0064] 本发明还涉及本发明的荧光物质用于发光二极管发出的蓝光或近紫外光的部分或完全转换的用途。

[0065] 本发明的荧光物质还优选用于将蓝光或近紫外光发射转换成可见白光辐射。本发明的荧光物质还优选用于通过“按需选色”概念将初级辐射转换成特定色点。

[0066] 本发明还涉及本发明的荧光物质在电致发光材料,如电致发光膜 (也称作发光膜或光膜) 中的用途,其中例如使用硫化锌或 Mn^{2+} 、 Cu^+ 或 Ag^+ 掺杂的硫化锌作为发射体,其在黄绿区内发光。该电致发光膜的应用领域是例如:广告、液晶显示屏 (LC 显示器) 和薄膜晶体管 (TFT) 显示器中的显示背光灯、自发光车辆执照牌、地板图案 (与抗压和防滑层压材料结合)、在显示和 / 或控制元件中,例如在汽车、火车、轮船和飞机中,或家庭用具、花园设施、测量仪器或运动和休闲器材。

[0067] 下列实施例旨在例证本发明。但是,它们无论如何不应被视为限制。组合物中可用的所有化合物或组分是已知和可购得的,或可通过已知方法合成。实施例中指出的温度始终以℃计。无须说,在说明书和在实施例中,组合物中组分的添加量都始终合计为 100%。所给出的百分比数据应始终在给定背景下考虑。但是,它们通常总是涉及所示分量或总量的重量。

实施例

[0068] 实施例 1: 用氧化铝涂布红宝石薄片 $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3:\text{Cr}_{0.009}$

[0069] 将 223.8 克十八水合硫酸铝、114.5 克硫酸钠、93.7 克硫酸钾和 2.59 克 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (铬钒) 在大约 75℃ 下溶解在 450 毫升去离子水中。向该混合物中加入 2.0 克 34.4% 硫酸钛溶液,产生水溶液 (a)。将 0.9 克十二水合磷酸三钠和 107.9 克碳酸钠溶解在 250 毫升去离子水中,产生水溶液 (b)。将这两种水溶液 (a) 和 (b) 在搅拌下经 15 分

钟同时添加到 200 毫升去离子水中。将该混合物再搅拌 15 分钟。

[0070] 将所得溶液蒸发至干并在空气气氛中在 800℃ 的温度下处理 1 小时,产生红宝石薄片。

[0071] 将包含 50 克铬掺杂的氧化铝粒子(红宝石荧光物质)和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下经 2.5 小时向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时,随后冷却至室温,滤出荧光物质,用水洗涤并干燥。最后,该干燥的荧光物质在 750℃ 下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0072] 不经进一步处理,将产物碎裂产生细粉,其在短时间内穿过所述筛子落下,几乎无残留,产生 61 克涂布荧光物质,为理论值的大约 98%。

[0073] 实施例 2 :用氧化铝和氧化硅涂布红宝石薄片 $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3:\text{Cr}_{0.009}$

[0074] 将包含 50 克铬掺杂的氧化铝粒子(红宝石荧光物质)和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下以 4 毫升/分钟的速率向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时,随后将 pH 值调节至 7.5,并以 0.75 毫升/分钟计量加入 80 克钠水玻璃(调节至 12.5 重量%的 SiO_2)。在此添加过程中,使用盐酸使 pH 值保持恒定。当已计量加入水玻璃时,将该混合物在沉淀温度下再搅拌 1 小时并冷却至室温。滤出所得产物,用水洗涤并干燥。最后,将该干燥的荧光物质在 750℃ 下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。不经进一步处理,将产物碎裂产生细粉,其在短时间内穿过所述筛子落下,几乎无残留,产生 70 克荧光物质,其为理论值的大约 96.5%。

[0075] 实施例 3 :用二氧化硅涂布红宝石薄片 $\text{Al}_{1.991}\text{O}_3:\text{Cr}_{0.009}$

[0076] 在带有毛玻璃盖、加热夹套和回流冷凝器的 2 升反应器中将 50 克来自 实施例 1 的产物悬浮在 1 升乙醇中。加入 17 克氨水(25 重量%的 NH_3) 在 170 克水中的溶液。在 65℃ 下在搅拌下逐滴缓慢加入(大约 1 毫升/分钟)48 克原硅酸四乙酯(TEOS) 在 48 克无水乙醇中的溶液。在添加完成时,将该悬浮液再搅拌 2 小时,达到室温并过滤。残留物用乙醇洗涤,干燥,随后煅烧并筛分,产生 63 克(理论值的大约 98%)具有浅紫色的无光泽粉末。

[0077] 实施例 4 :用氧化铝涂布荧光物质 $\text{YAG}:\text{Ce}$

[0078] 将包含 50 克 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下经 2.5 小时向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时,随后冷却至室温,滤出荧光物质,用水洗涤并干燥。将干燥的荧光物质最后在 750℃ 下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0079] 实施例 5 :用氧化铝涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$

[0080] 将包含 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下经 2.5 小时向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量

加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃下再搅拌 1 小时,随后冷却至室温,滤出荧光物质,用水洗涤并干燥。最后,将该干燥的荧光物质在 750℃下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0081] 实施例 6 :用氧化铝涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}$

[0082] 将包含 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_2\text{N}_8:\text{Eu}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃下在搅拌下经 2.5 小时向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃下再搅拌 1 小时,随后冷却至室温,滤出荧光物质,用水洗涤并干燥。最后,将该干燥的荧光物质在 750℃下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0083] 实施例 7 :用 SiO_2 涂布荧光物质 $\text{YAG}:\text{Ce}$

[0084] 在带有毛玻璃盖、加热夹套和回流冷凝器的 2 升反应器中将 50 克 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 悬浮在 1 升乙醇中。加入 17 克氨水 (25 重量%的 NH_3) 在 170 克水中的溶液。在 65℃下在搅拌下逐滴缓慢加入 (大约 1 毫升 / 分钟) 48 克原硅酸四乙酯 (TEOS) 在 48 克无水乙醇中的溶液。在添加完成时,将该悬浮液再搅拌 2 小时,达到室温并过滤。残留物用乙醇洗涤,干燥,随后煅烧并筛分。

[0085] 实施例 8 :用 SiO_2 涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$

[0086] 在带有毛玻璃盖、加热夹套和回流冷凝器的 2 升反应器中将 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 悬浮在 1 升乙醇中。加入 17 克氨水 (25 重量%的 NH_3) 在 170 克水中的溶液。在 65℃下在搅拌下逐滴缓慢加入 (大约 1 毫升 / 分钟) 48 克原硅酸四乙酯 (TEOS) 在 48 克无水乙醇中的溶液。在添加完成时,将该悬浮液再搅拌 2 小时,达到室温并过滤。残留物用乙醇洗涤,干燥,随后煅烧并筛分。

[0087] 实施例 9 :用 SiO_2 涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

[0088] 在带有毛玻璃盖、加热夹套和回流冷凝器的 2 升反应器中将 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 悬浮在 1 升乙醇中。加入 17 克氨水 (25 重量%的 NH_3) 在 170 克水中的溶液。在 65℃下在搅拌下逐滴缓慢加入 (大约 1 毫升 / 分钟) 48 克原硅酸四乙酯 (TEOS) 在 48 克无水乙醇中的溶液。在添加完成时,将该悬浮液再搅拌 2 小时,达到室温并过滤。残留物用乙醇洗涤,干燥,随后煅烧并筛分。

[0089] 实施例 10 :用 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物涂布荧光物质 $\text{YAG}:\text{Ce}$

[0090] 将包含 50 克 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃下在搅拌下以 4 毫升 / 分钟的速率向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃下再搅拌 1 小时,随后将 pH 值调节至 7.5,并以 0.75 毫升 / 分钟计量加入 80 克钠水玻璃 (调节至 12.5 重量%的 SiO_2)。在此添加过程中,使用盐酸使 pH 值保持恒定。当已计量加入水玻璃时,将该混合物在沉淀温度下再搅拌 1 小时并冷却至室温。滤出所得产物,用水洗涤并干燥。干燥的荧光物质随后在 750℃下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0091] 实施例 11 :用 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$

[0092] 将包含 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套

的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下以 4 毫升 / 分钟的速率向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时,随后将 pH 值调节至 7.5,并以 0.75 毫升 / 分钟计量加入 80 克钠水玻璃 (调节至 12.5 重量%的 SiO_2)。在此添加过程中,使用盐酸使 pH 值保持恒定。当已计量加入水玻璃时,将该混合物在沉淀温度下再搅拌 1 小时并冷却至室温。滤出所得产物,用水洗涤并干燥。干燥的荧光物质随后在 750℃ 下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0093] 实施例 12 :用 Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物涂布荧光物质 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$

[0094] 将包含 50 克 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 和 25 克残留水分的 75 克滤饼在带有加热夹套的玻璃反应器中悬浮在 925 克去离子水中。在 80℃ 下在搅拌下以 4 毫升 / 分钟的速率向该悬浮液中计量加入每千克溶液包含 98.7 克 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 600 克水溶液。在此添加过程中,通过计量加入氢氧化钠溶液,使 pH 值保持恒定在 6.5。当计量加料完成时,将该混合物在 80℃ 下再搅拌 1 小时,随后将 pH 值调节至 7.5,并以 0.75 毫升 / 分钟计量加入 80 克钠水玻璃 (调节至 12.5 重量%的 SiO_2)。在此添加过程中,使用盐酸使 pH 值保持恒定。当已计量加入水玻璃时,将该混合物在沉淀温度下再搅拌 1 小时并冷却至室温。滤出所得产物,用水洗涤并干燥。干燥的荧光物质随后在 750℃ 下煅烧 30 分钟,最后经 50 μ 筛子筛分。

[0095] 附图描述

[0096] 下面参照许多实施例更详细解释本发明,其中 :

[0097] 图 1 显示在湿化学法 (2) 中涂上向外越发多孔的涂层 (3) 的荧光物质粒子 (1)。(1)+(3) 的总和代表该新型荧光物质材料。

[0098] 图 2 在左侧显示在树脂基质 (4) 中的未涂布荧光物质 (1);在折光指数 $n = 1.38-1.5$ 的传统聚硅氧烷树脂的情况下,在树脂和荧光物质之间的界面处出现从低折光指数树脂 (n_4) 向高折光指数荧光物质 (n_1) 的折光指数跳跃。这导致大比例的激发光在该界面处散射,并由于全反射而阻碍该荧光物质中产生的大比例的光耦合输出。在右侧部分描绘本发明的新型荧光物质材料:该新型荧光物质材料由荧光物质 (1) 通过经由化学键使多孔涂层 (3) 牢固键合到表面上而形成。该涂层造成高折光指数荧光物质的折光指数 (n_1) 和低折光指数树脂的折光指数 (n_4) 之间的逐渐过渡。因此,散射较少的激发光,并降低全反射,即该荧光物质可以吸收更多光并耦合输出更多荧光。

[0099] 图 3 显示具有多孔表面的氧化铝涂布荧光物质 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 的 SEM 照片。

[0100] 图 4 显示用 Al_2O_3 和 SiO_2 混合沉淀涂布的荧光物质 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 的 SEM 照片,其中折光指数梯度从纯氧化铝 (大约 1.78) 至 SiO_2 (大约 1.4)。

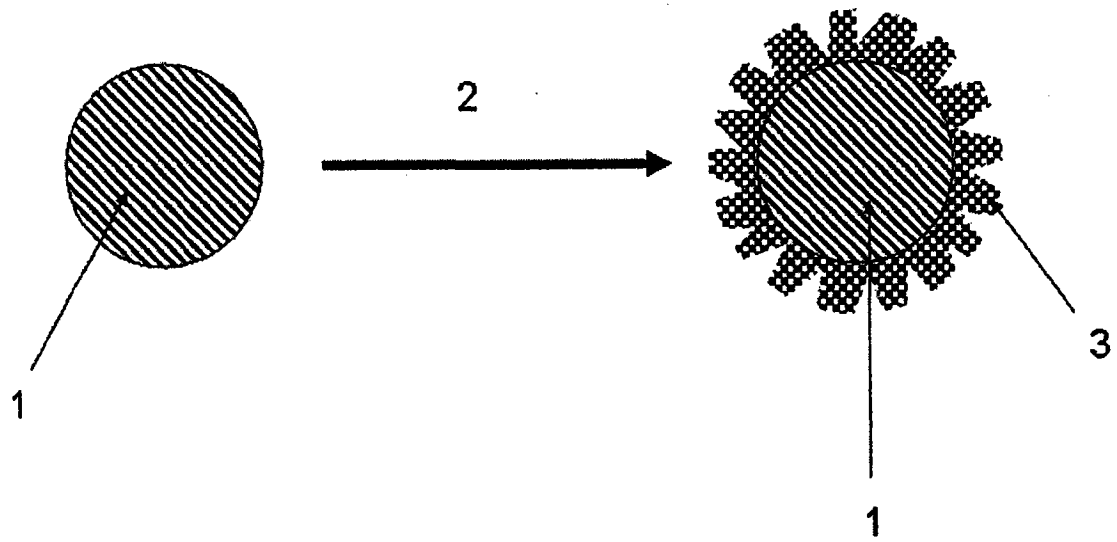


图 1

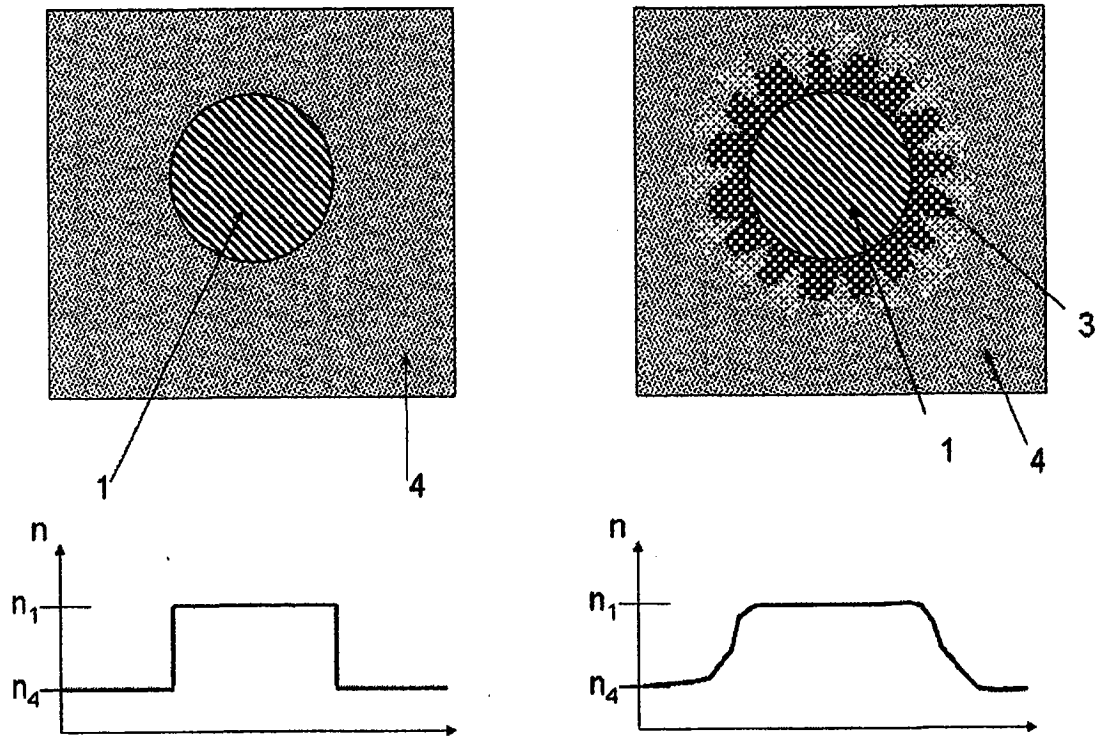


图 2

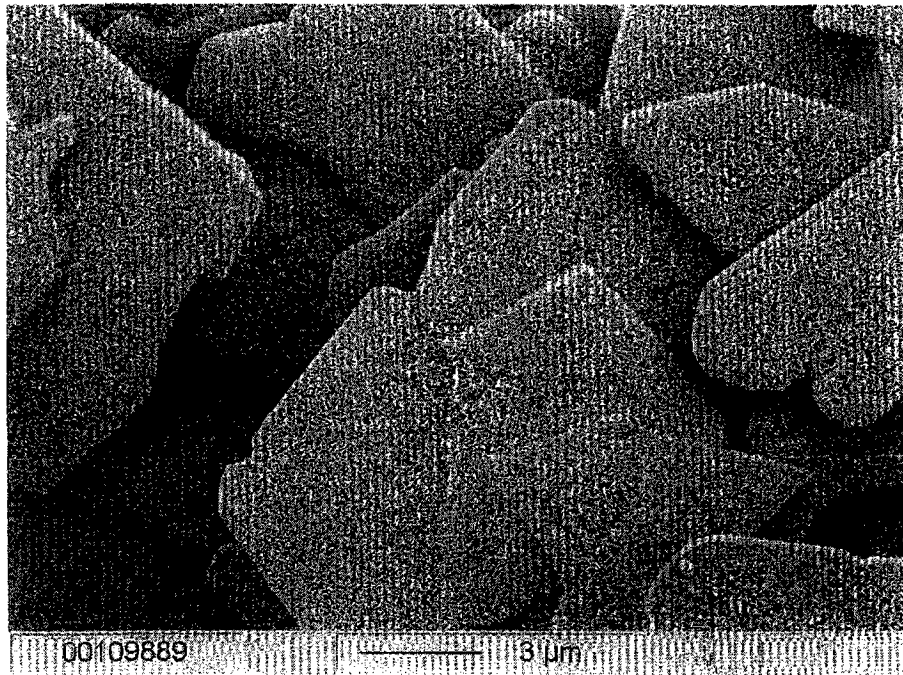


图 3

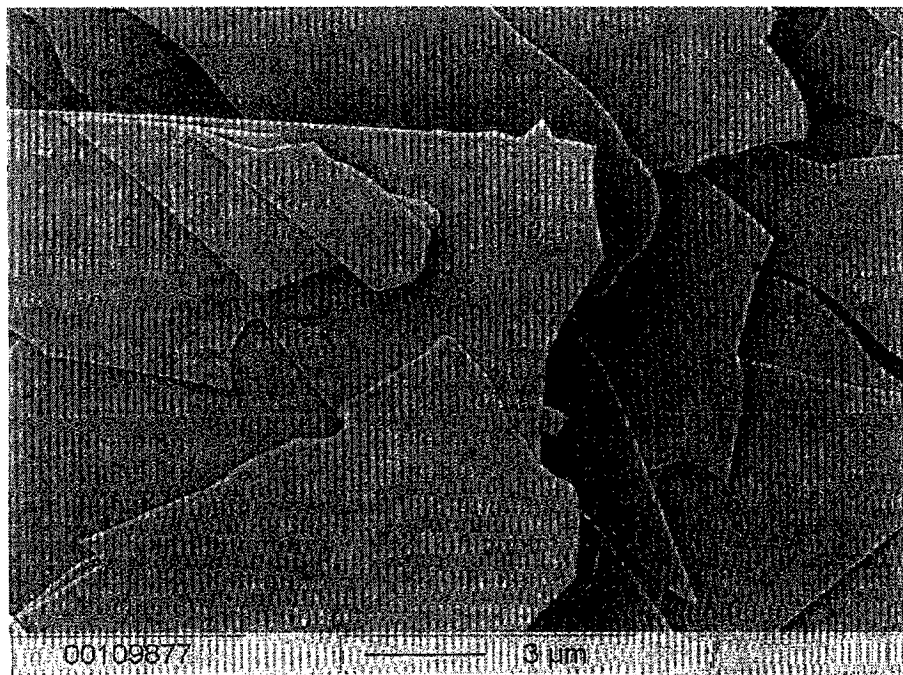


图 4