

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 12 月 13 日 (13.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/223544 A1

(51) 国际专利分类号:

C04B 35/119 (2006.01) **C04B 35/44** (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/100562

(22) 国际申请日: 2017 年 9 月 5 日 (05.09.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201710433530.9 2017年6月9日 (09.06.2017) CN

(71) 申请人: 深圳市光峰光电技术有限公司 (APPOTRONICS CORPORATION LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路63号高新区联合总部大厦21楼、22楼, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 李乾 (LI, Qian); 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路63号高新区联合总部大厦21楼、22楼, Guangdong 518000 (CN)。 陈雨叁 (CHEN, Yusan); 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路63号高新区联合总部大厦21楼、22楼, Guangdong 518000 (CN)。 许颜正 (XU, Yanzheng); 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路63号高新区联合总部大厦21楼、22楼, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家

保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区

保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(54) Title: LUMINOUS CERAMIC AND PREPARATION PROCESS THEREOF

(54) 发明名称: 一种发光陶瓷及其制备方法

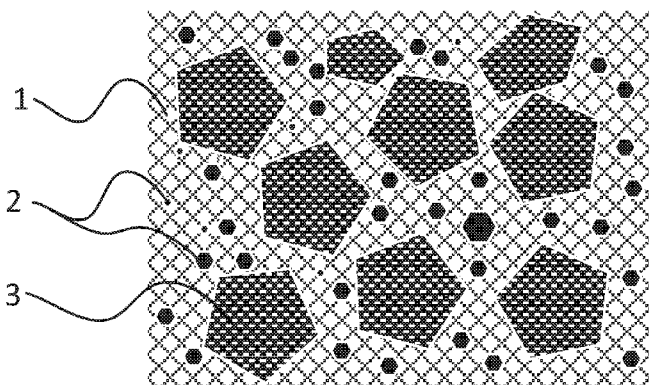


图 1

(57) Abstract: The present invention provides a luminous ceramic and a preparation process thereof. The luminous ceramic comprises Al_2O_3 matrixes, ZrO_2 particles and phosphor particles, and can be obtained by a solid phase method or a liquid phase method.

(57) 摘要: 一种发光陶瓷及其制备方法, 包括 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒, 可通过固相法或液相法获得。



WO 2018/223544 A1

一种发光陶瓷及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种发光陶瓷及其制备方法。

5

背景技术

蓝色激光激发荧光材料获得可见光的技术，作为一种全新的光源技术，在激光显示领域中的应用获得了显著的进展，并受到了市场的认可，相关技术不断获得重视。当前研究的热点和难点主要是针对激光激发荧光粉的特性来开发新型的荧光材料(波长转换材料、发光材料)，这些材料必须拥有优秀的性能，比如光学转换效率高，亮度高，单位发光面积能够承受更大功率激光照射，具有高导热性能，寿命长等。

随着要求的提高，传统的硅胶封装荧光粉技术和玻璃封装荧光粉技术已经不能满足高端产品需要，硅胶的承受温度往往不能超过200-250℃，长时间工作在高温环境下很容易老化，寿命不长；硅胶封装和玻璃封装的材料，其热导率一般不超过2W/(m·k)，在固定式激发方案中(与之对应的是旋转式激发方案)，无法承受大功率甚至超大功率的激光照射。

发光陶瓷是一个很理想的选择，因为发光陶瓷的耐热和热导率等性能都高于硅胶和玻璃封装荧光粉。但是，传统的YAG(即钇铝石榴石($Y_3Al_5O_{12}$))纯相发光陶瓷在发光性能上还弱于硅胶和玻璃封装；特别是超薄封装时，界面全反射造成的光效损失很大。因此，使用其他高导热率陶瓷材料对荧光粉进行封装，如 Al_2O_3 封装YAG荧光粉制备YAG- Al_2O_3 (PIA, Phosphor In Alumina)，能够获得比纯相YAG发光陶瓷更优秀的性能，是值得深入研究的方向。

由于发光陶瓷更趋向于精密化应用，因此在制备出 Al_2O_3 封装荧光粉的

发光陶瓷后，还需要经过一系列的切割、磨平、抛光、分割、镀膜、焊接等工艺，从而对发光陶瓷的机械性能要求很高，特别是对其强韧性能的要求很高。

因此，如何获得兼具光学性能与机械性能的发光陶瓷是研究的重要课题。

发明内容

发明要解决的问题

为了解决上述问题而进行本发明。因此，本发明的目的是提供能够同时满足发光陶瓷的韧性得到提高而又不显著影响发光陶瓷的光学性能的发光陶瓷。

用于解决问题的方案

本发明提供一种发光陶瓷，其特征在于，其包括 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述荧光粉颗粒与所述 ZrO_2 颗粒均匀地分散于所述 Al_2O_3 基质中。进一步，所述 ZrO_2 颗粒分散于所述 Al_2O_3 基质的晶界之间。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的含量为所述 Al_2O_3 基质质量的0.05~5质量%，优选0.2~3质量%，更优选0.5~1质量%。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述荧光粉颗粒与所述 Al_2O_3 基质的质量比为1:4~9:1，优选1:4~3:1，更优选1:3~1:1。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的粒径为0.05~1 μm 、优选0.05~0.7 μm 、特别优选为0.05~0.35 μm ，所述荧光粉颗粒的粒径为10~50 μm 、优选10~30 μm 、特别优选10~25 μm ，所述 Al_2O_3 基质的晶粒的粒径为0.05~5 μm ，优选0.15~5 μm ，特别优选为0.15~3 μm ；和/或，所述 ZrO_2 颗粒的原料粉末的

粒径为0.05~0.7 μm ，优选0.05~0.2 μm ，所述荧光粉颗粒的原料粉末的粒径为10~25 μm 、优选15~17 μm ，所述 Al_2O_3 原料粉末的粒径为0.05~1 μm 、优选0.1~0.3 μm 。

根据本发明所述的发光陶瓷，其进一步包括烧结助剂，且所述烧结助剂
5 选自 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaO 、 CaF_2 、 BaF_2 的至少一种，优选 Y_2O_3 和/或 MgO ，更优选 Y_2O_3 。

另外，本发明还提供发光陶瓷的制备方法，其特征在于，其包括以下步骤：
步骤：

步骤1：包含 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒的混合粉末的制备步骤；

10 步骤2：将上述混合粉末压制、烧结，以获得发光陶瓷的步骤。

根据本发明所述的制备方法，其中所述步骤1包括以下步骤：

步骤a：所述 Al_2O_3 基质与所述 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末的制备步骤；

步骤b：将上述混合粉末与所述荧光粉颗粒混合、球磨、干燥、过筛的
15 步骤。

根据本发明所述的制备方法，其中所述步骤a可采用步骤a'代替，所述步骤a'包括：将所述 Al_2O_3 基质的原料粉末的悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和任选的烧结助剂的前体的溶液混合并共沉淀的步骤；以及将获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧和过筛的步骤。

20 根据本发明所述的制备方法，其中所述步骤1包括以下步骤：

步骤I：将 Al_2O_3 原料粉末和荧光粉的混合悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和任选的烧结助剂的前体的溶液混合、然后共沉淀的步骤；

步骤II：将步骤I获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧、过筛的步骤。

发明的效果

25 本发明中，通过在 Al_2O_3 封装荧光粉的发光陶瓷中添加适量小粒径 ZrO_2 ，

使得荧光粉颗粒和 ZrO_2 颗粒均匀分散于 Al_2O_3 基质中，不仅能够提高发光陶瓷的韧性，而且不会不利地影响发光陶瓷的光学性能。并且， ZrO_2 还可以作为散射颗粒，起到匀化入射光的作用。因此，本发明的发光陶瓷具有高光效、高热导率、蓝光透过率可调的优异特性，并且可应用于高性能激光光源，特别是精密化的激光光源系统。

附图说明

图1为本发明的发光陶瓷的结构示意图。

图2为实施例1中获得的样品的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

以下通过具体实施方案更详细地说明本发明的发光陶瓷及其制备方法。

本发明的发光陶瓷包括 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒。其中，粒径大的荧光粉颗粒均匀分散于 Al_2O_3 基质中，粒径小的 ZrO_2 颗粒位于 Al_2O_3 基质的晶界之间。

图1为本发明的发光陶瓷的结构示意图。其中1表示 Al_2O_3 基质，2表示 ZrO_2 颗粒，3表示荧光粉颗粒。由图1所示可知，本发明的发光陶瓷的结构特征在于，以晶粒细小的 Al_2O_3 相为基质，较大的荧光粉颗粒均匀分散于 Al_2O_3 基质中，较小的 ZrO_2 颗粒位于 Al_2O_3 基质的晶界之间。并且，荧光粉颗粒被 Al_2O_3 基质的晶粒连续包围。陶瓷中的荧光粉颗粒能够吸收激发光发出受激发光；具体的可以收到蓝光的激发发出黄色可见光；致密且晶粒细小的 Al_2O_3 基质有良好的透光性能，被激发的可见光可以穿过 Al_2O_3 基质出射到陶瓷外面。较小的 ZrO_2 颗粒能够起到提高发光陶瓷的韧性的作用，并且不会不利地影响发光陶瓷的发光性能。并且， ZrO_2 还可以作为散射颗粒，起到匀化入射光的作用。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的粒径为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$ ，优选 $0.05\sim 0.7\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.05\sim 0.35\mu\text{m}$ 。

根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述荧光粉颗粒的粒径为 $10\sim 50\mu\text{m}$ ，优选 $10\sim 30\mu\text{m}$ ，特别优选 $10\sim 25\mu\text{m}$ 。

5 根据本发明所述的发光陶瓷，其中所述 Al_2O_3 基质的晶粒的粒径为 $0.05\sim 5\mu\text{m}$ ，优选 $0.15\sim 5\mu\text{m}$ ，特别优选为 $0.15\sim 3\mu\text{m}$ 。

以下说明本发明的发光陶瓷兼具光学性能与机械性能的机理。本发明中，在制备 Al_2O_3 封装荧光粉的发光陶瓷时，添加适量的 ZrO_2 纳米粉末，利用 ZrO_2 晶粒在升温 and 降温过程中，四方晶相 $t\text{-ZrO}_2$ 和单斜晶相 $m\text{-ZrO}_2$ 的可逆
10 转化产生的体积变化特性，通过微裂纹相变增韧对发光陶瓷进行增韧。即加热过程中温度经过约 1200°C 时， $m\text{-ZrO}_2$ 转变为 $t\text{-ZrO}_2$ ，体积收缩；冷却过程中温度经过约 1000°C 时， $t\text{-ZrO}_2$ 转变为 $m\text{-ZrO}_2$ ，体积膨胀。 ZrO_2 体积收缩和膨胀的过程，会在陶瓷基体中产生微小的裂纹或者弹性后效应力，当陶瓷受力断裂或者快要断裂时，微裂纹或应力会吸收或抵消导致陶瓷断裂的应力，
15 因此使陶瓷可以承受更大的应力而不易断裂，从而增强了陶瓷的强韧性。 ZrO_2 颗粒的小粒径化和分散化，是增韧效果实现的关键。另外， ZrO_2 是透光的 Al_2O_3 基质中的白色不透明成分，通常情况下会影响 Al_2O_3 基质的透光性。本发明中，出人意料地通过使 ZrO_2 的粒径较小且添加量较少，对蓝光入射和黄光出射的影响都很小。另外， ZrO_2 作为白色颗粒，能够起到对入射光进行
20 散射从而使入射光均匀的作用，并且其基本上不会对光进行吸收，不会造成光的损失。因此，最终效果是 ZrO_2 颗粒的添加不会显著影响发光陶瓷的光学性能， ZrO_2 又可以明显增强发光陶瓷的机械性能并且可以作为散射颗粒起到匀化入射光的作用。

本发明的发光陶瓷中， ZrO_2 的含量为 Al_2O_3 基质质量的 $0.05\sim 5$ 质量%，优
25 选 $0.2\sim 3$ 质量%，更优选 $0.5\sim 1$ 质量%。当 ZrO_2 的含量小于 0.05 质量%时，其增

韧作用不明显。当 ZrO_2 的含量高于5质量%时，发光陶瓷中的 ZrO_2 相会更明显，会使入射的蓝光受到的反射更显著，这时黄色发光陶瓷发出的光中蓝光含量会提高，黄光含量会降低，会导致发光陶瓷的整体光效下降。当 ZrO_2 的含量在0.05~5质量%，优选为0.2~3质量%时，不仅能够起到增韧效果，不会不利地影响发光陶瓷的光效，而且还可以作为散射颗粒，起到匀化入射光的作用。

另外，需要说明的是，当需要发出均匀白光的陶瓷时，可以增加 ZrO_2 的含量以增加白点的数量。此时， ZrO_2 的含量可以为上述范围内的较高值，如4~5质量%。 ZrO_2 起到了散射粒子的作用，能够使得出射的白光更均匀。

关于荧光粉，没有特别限定，可使用发光陶瓷领域常用的荧光粉。本发明中，优选使用的荧光粉为选自 $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Sc})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_2\text{O}_{12}$ 中的至少一种且掺杂 Ce^{3+} 的荧光粉，其中优选 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 掺杂 Ce^{3+} 的荧光粉即YAG: Ce^{3+} 荧光粉。

荧光粉颗粒与 Al_2O_3 基质的质量比为1:4~9:1，优选1:4~3:1，更优选1:3~1:1。另外，荧光粉颗粒的含量为 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒、荧光粉颗粒和如果存在的烧结助剂的总量的15~90质量%，优选15~50质量%。

如上所述， ZrO_2 颗粒的小粒径化是增韧效果实现的关键因素之一。本发明中， ZrO_2 原料粉末的粒径为0.05~0.7 μm ，优选0.05~0.2 μm ，特别优选0.05~0.1 μm 。如果 ZrO_2 原料粉末的粒径过大，会在发光陶瓷中形成白点，同时增韧效果不好。需要说明的是，这里的 ZrO_2 原料粉末的粒径范围略小于发光陶瓷中 ZrO_2 的粒径范围；可以理解，当作为原料的 ZrO_2 原料粉末在整个制备过程中，可能会出现部分团聚现象，并且在烧结过程中，部分 ZrO_2 晶粒会不受抑制的异常长大；因此，发光陶瓷中 ZrO_2 的粒径范围可能会略大于 ZrO_2 原料粉末的粒径；但是基于分散的均匀性， ZrO_2 粒径的变化不会过于显著。

另外， Al_2O_3 原料粉末的粒径为0.05~1 μm ，优选0.1~0.3 μm 。荧光粉原料

粉末的粒径为10~25 μm ，优选15~17 μm 。需要说明的是，细晶粒的 Al_2O_3 在发光陶瓷中具有良好的机械性能，其强度和韧性优于大晶粒的 Al_2O_3 基质。通常，由于团聚和烧结过程中晶粒的异常长大现象，部分 Al_2O_3 原料粉末粒径会增大3~5倍。可以理解，这一现象同样适用于本发明中的其他成分。但是，
5 本发明中，采用粒径较小的 Al_2O_3 原料粉末在制备过程中，添加的 ZrO_2 同时起到抑制 Al_2O_3 过度（异常）长大的作用，因此对增强发光陶瓷强度和韧性有积极的影响。

氧化铝晶粒大小落于本发明范围中的时候，有利于烧结在较低温度进行。例如，当使用 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉作为本发明的荧光粉时，YAG的熔点为
10 1970 $^{\circ}\text{C}$ ， Al_2O_3 的熔点为2000 $^{\circ}\text{C}$ ，要形成上述的发光陶瓷材料，要求 Al_2O_3 先进入液相烧结，产生主要的物相迁移，YAG不进入或很少量进入液相烧结，只产生极小量的物相迁移。因此原料中 Al_2O_3 粉体选用纳米级高比表面积
超细粉体，平均粒径为0.05~1 μm ，优选0.1~0.3 μm 。选用小粒径的纳米 Al_2O_3 粉末，在热压烧结的条件下，可以在1500 $^{\circ}\text{C}$ 左右烧成致密的 Al_2O_3 陶瓷，远
15 低于大颗粒YAG的熔点，可实现 Al_2O_3 完成烧结而YAG不参与烧结，因此主要颗粒形貌不变的目的。

另外，本发明的发光陶瓷可以包括烧结助剂。烧结助剂的例子不特别限定，可使用本领域常用的助剂。例如，烧结助剂可为选自 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 的至少一种。其中，优选 Y_2O_3 和/或 MgO 、更优选 Y_2O_3 作为本发明的烧
20 结助剂。烧结助剂的含量为 Al_2O_3 基质质量的0.05~5质量%，优选0.05~3质量%，更优选0.5~1质量%。

当使用 Y_2O_3 粉末颗粒作为助剂时，既可以作为发光陶瓷的烧结助剂，促进液相烧结，也可以作为 ZrO_2 的稳定剂，使 ZrO_2 的相变行为不那么剧烈，为相对缓和的体积变化。

25 MgO 和 Y_2O_3 一起可以作为发光陶瓷烧结的助剂，可以显著提高液相烧

结,降低烧结温度。 Y_2O_3 、 MgO 都是微量含量的助剂,如果它们的含量相对于 Al_2O_3 基质质量低于0.05质量%,则助剂作用减少;如果它们的含量高于5质量%,则会影响 Al_2O_3 基质的透明度。 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 MgO 这三种粉末颗粒都需要与 Al_2O_3 纳米粉末颗粒充分地混合,才能最有效地发挥作用。

5 另外,本发明的发光陶瓷的相对致密度为 $4.1\sim 4.3\text{g/cm}^3$ 。相对致密度越高,热导率、光效、机械性能均会有所提高,特别是热导率会得到很大提高。

以下进一步说明本发明的发光陶瓷的制备方法。

如上所述,需要使 ZrO_2 和如果存在的烧结助剂与 Al_2O_3 基质粉末充分均匀地混合才能最有效地发挥作用。因此,本发明的发光陶瓷的制备方法不特别限定,只要能够使粉末均匀混合即可。

10

具体地,本发明的发光陶瓷的制备方法包括以下步骤:

步骤1: 包含 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒的混合粉末的制备步骤;

步骤2: 将上述混合粉末压制、烧结,以获得发光陶瓷的步骤。

步骤1

15 其中,步骤1可以采用固相法,也可采用液相法。液相法又包括溶胶-凝胶法、共沉淀法、醇盐水解法等,其中特别优选共沉淀法。

下面分别以固相法和共沉淀法为例说明上述步骤1。

<固相法>

本发明中,通过固相法制备包含 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒的混合粉末的方法包括以下步骤:

20

步骤a: Al_2O_3 基质与 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末的制备步骤;

步骤b: 将上述混合粉末与荧光粉混合、球磨、干燥、过筛的步骤。

步骤a

Al_2O_3 基质与 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末的制备可以通过以下方法获得,所述方法包括: 将 Al_2O_3 基质的原料粉末与 ZrO_2 颗粒的原料和

25

任选的烧结助剂的原料的粉末混合并进行球磨(称为第一次球磨)的步骤。

具体地, 将 Al_2O_3 基质的原料粉末与 ZrO_2 颗粒的原料和任选的烧结助剂的原料的粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中, 添加适量的乙醇作为研磨溶剂, 添加适量的陶瓷分散剂作为分散剂, 用超低磨失率的氧化锆球进行球磨, 球磨
5 时间为1~72h, 优选为24~36h。由此, 获得 Al_2O_3 基质与 ZrO_2 和任选的烧结助剂的混合粉末。第一次球磨是使 Al_2O_3 基质的原料粉末与 ZrO_2 颗粒的原料和任选的烧结助剂的原料粉末混合和磨细, 因此对球磨的转速没有特别限定。

其中, 分散剂不特别限定, 可使用本领域常用的分散剂。其例子包括: 无机盐类如硅酸钠、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠等; 低级有机物如硬脂酸钠、
10 柠檬酸钠、烷基磺酸钠等; 聚合物如聚丙烯酸及其盐、聚乙烯醇等。

步骤b

将通过上述步骤a获得的 Al_2O_3 基质与 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末与荧光粉颗粒混合, 然后在低速下进行球磨(称为第二次球磨), 球磨
15 时间为10~120min, 优选为30~50min。球磨的转数为30-100r/min。需要说明的是, 采用低速的主要目的在于控制球磨时对荧光粉颗粒的冲击力度, 避免对荧光粉颗粒表面形态的破坏。

第一次球磨时间较长, 是为了充分混合 Al_2O_3 粉末与 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂粉末, ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的粉末必须和 Al_2O_3 粉末进行充分的混合, 保证扩散均匀。第二次球磨时间较短, 是因为荧光粉的颗粒较大,
20 较易于分散, 如果球磨时间过长, 容易损坏荧光粉的晶粒表面形态, 影响发光性能。

球磨结束后, 采用真空恒温干燥获得干粉。干粉在马弗炉中在500~650℃下进行煅烧, 以除去粉末中的有机成分。然后, 将煅烧后的粉末过80目、150目、200目筛, 得到高流动性的原料粉末。

25 上述的步骤a即 Al_2O_3 基质与 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末的

制备也可通过共沉淀法获得。该方法包括以下步骤(称为步骤a')：将 Al_2O_3 基质的原料粉末的悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和任选的烧结助剂的前体的溶液混合并使 Al_2O_3 基质与 ZrO_2 和任选的烧结助剂共沉淀的步骤；以及将获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧和过筛的处理步骤。

- 5 首先，配制 Al_2O_3 基质的原料粉末的悬浮液。具体地，将 Al_2O_3 基质的原料粉末与PEG水溶液混合，然后超声1~3h后备用。超声是为了破坏颗粒之间的二次团聚，让粉末在溶液中尽可能地分散。其中，PEG水溶液的浓度可为1~3质量%。

- 然后，将 ZrO_2 的前体与如果存在的助剂的前体一起配制成混合盐溶液。
10 溶液浓度可为0.01~1mol/L。其中， ZrO_2 的前体可使用 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 。在助剂包含 Y_2O_3 时，可使用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为助剂前体；在助剂包含 MgO 时，可使用无机镁盐如 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等。当 MgO 和 Y_2O_3 一起作为发光陶瓷烧结的助剂时， MgO 前体与 Y_2O_3 前体的质量百分比比例可为1:2~3:1。

- 15 进一步，将 Al_2O_3 基质的原料粉末的悬浮液与 ZrO_2 和可能存在的助剂的前体溶液混合、搅拌，然后通过使用氨水或碳酸氢铵溶液调节混合溶液的pH，以获得共沉淀的复合粉体悬浮液。然后，将获得的复合粉体悬浮液离心分离，对获得的粉体进行水洗2~8次，在50~150℃真空干燥1~10个小时。然后，将获得的干粉煅烧以去除杂质，之后随炉空冷，过80目、150目、200目筛造粒，
20 从而得到高流动性的 Al_2O_3 基质与 ZrO_2 颗粒和任选的助剂的混合粉末。煅烧温度和煅烧时间不特别限定，可根据不同的助剂进行选择，但通常煅烧温度为200~500℃，煅烧时间为1~5小时。

 上述搅拌时的温度设置为20~80℃，优选40~60℃，转速为100~300r/m，优选为170~250r/m。

- 25 共沉淀时使用的氨水溶液或碳酸氢铵溶液的浓度可为0.01~0.1mol/L。溶

液的PH值可控制在8~10左右,优选为9~9.5。合适的PH值对于 Al_2O_3 超细粉体颗粒的分散和解絮凝非常重要。保持合适的PH值后搅拌时间可为1~5h,优选为2~3h。

在调节溶液pH值时,可采用正向滴定法,即在混合溶液中滴入氨水或碳酸氢铵溶液,以使 ZrO_2 和烧结助剂的纳米颗粒析出。这些纳米颗粒会有部分附着在荧光粉颗粒的表面以及 Al_2O_3 颗粒的表面,在磁力搅拌的作用下,这些析出的悬浮颗粒会与悬浮液中的 Al_2O_3 纳米颗粒非常均匀地混合在一起。这种方式添加的助剂剂量可以更小,混合更均匀,效果更显著。

<共沉淀法>

本发明中,通过共沉淀法制备发光陶瓷的方法包括以下步骤:

步骤I: 将 Al_2O_3 原料粉末与荧光粉的混合悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和任选的烧结助剂的前体的溶液混合、然后共沉淀的步骤;

步骤II: 将以上步骤获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧、过筛的步骤。

步骤I

首先,配制柠檬酸-NaOH溶液,然后加入PEG4000,超声溶解后,加入荧光粉和纳米 Al_2O_3 粉末,超声分散后,置于磁力搅拌器上不停搅拌,从而获得荧光粉- Al_2O_3 混合悬浮液。其中,荧光粉与 Al_2O_3 的质量比为荧光粉: Al_2O_3 =1:4~9:1。

将 ZrO_2 的前体与如果存在的烧结助剂的前体一起配制成混合盐溶液。溶液浓度可为0.01~1mol/L。其中, ZrO_2 的前体和烧结助剂的前体的例子与上述相同。

将上述获得的荧光粉- Al_2O_3 混合悬浮液与 ZrO_2 和任选的烧结助剂的前体溶液混合、搅拌,然后通过使用氨水或碳酸氢铵溶液调节混合溶液的pH,以获得共沉淀的复合粉体悬浮液。该步骤与上述固相法中记载的步骤a'中的相

同。

步骤II

以上步骤I中获得的产物离心分离、干燥、煅烧、过筛的步骤与上述固相法中记载的步骤a'中的相同。由此，获得荧光粉颗粒、 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和如果存在的烧结助剂的混合粉末。

另外，虽然上述共沉淀法中，首先制备荧光粉与 Al_2O_3 基质的混合悬浮液，然后再与 ZrO_2 的前体和如果存在的烧结助剂的前体的混合溶液混合。但是，原料的添加顺序并不限于此，也可以将 Al_2O_3 基质的混合悬浮液与 ZrO_2 的前体和如果存在的烧结助剂的前体的混合溶液混合之后，再与荧光粉的悬浮液混合。

步骤2

称取适量步骤1中获得的荧光粉颗粒、 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末装入耐高温模具如石墨模具中进行压制，然后进行烧结，之后随炉冷却，从而获得本发明的发光陶瓷复合材料。

烧结方法可采用直接烧结法、热压烧结法或放电等离子烧结SPS(spark plasma sintering)法。

当采用直接烧结法时，将步骤1中获得的混合粉末装入模具中，在20~40MPa的压力下进行压片，将所得样片再经过200MPa冷等静压处理，然后将样片放入烧结炉内，在氮气、氩气、氢气等保护气氛下烧结。烧结温度可为1450~1750℃，优选1550~1650℃。烧结时间可为30min~20h，优选60min-10h。

热压烧结法可以通过一边施加压力，一边烧结的方式，可极大地降低材料的烧结温度，是制备上述材料的理想工艺方法。同时热压法的升温速度快，可以使用真空气氛或者保护气体气氛，能够适用于多种类型的材料烧结。

当采用热压烧结法时，将步骤1中获得的混合粉末装入模具中，在

5-15MPa压强下进行预压制，然后将模具放入热压烧结炉内，在真空条件或氩气气氛下进行烧结。烧结温度可为1250~1650℃，优选1350~1550℃；烧结压力优选30~200MPa，优选40~100MPa，更优选40~75MPa；烧结时间可为5min~6h，优选30min~3h。

5 放电等离子烧结SPS技术除了具有热压烧结的特点外，还具有自己的特点，主要是可以通过脉冲电流对样品加热，使样品快速烧结。一般认为SPS、存在以下几种致密化途径：(1)晶粒间的放电及电离化产生局部高温，在粉末颗粒表面引起蒸发和熔化,直接促进了致密化的过程；(2)在脉冲电流的作用下，粉末颗粒表面容易活化，各种扩散作用都得到加强，从而促进了致密化
10 的过程。放电等离子烧结体内每个颗粒均匀地自身发热使颗粒表面活化，因而具有很高的热效率，可在相当短的时间内使烧结体致密，并能很有效地降低细粉的烧结温度。

当采用SPS法烧结时，将步骤1中获得的混合粉末装入模具中，在5-15MPa压强下进行预压制，然后将模具放入SPS烧结炉内在真空气氛下进行
15 烧结。烧结温度可为1250~1550℃，优选1350~1450℃；烧结时间为30min~6h，优选60min~4h；烧结压力为30~200MPa，优选40~100MPa。

如上所述，通过在含有Al₂O₃基质的发光陶瓷中添加ZrO₂，并且使ZrO₂与Al₂O₃基质和荧光粉充分均匀地混合，不仅能够提高发光陶瓷的强韧性能，而且不会不利地影响发光陶瓷的光学性能。由此，使得本发明的发光陶瓷具
20 有高光效、高热导率、蓝光透过率可调的优异特性，并且可应用于高性能激光光源，特别是精密化的激光光源系统。

实施例

以下通过实施例进一步详细说明本发明，但本发明不限于以下实施例。

首先描述实施例中获得的发光陶瓷的结构特征和物理性质的表征。

25 (1)扫描电子显微镜照片的拍摄

本发明的发光陶瓷的扫描电子显微镜照片通过日立扫描电子显微镜Hitachi S-3400N (由日本Hitachi公司生产)在15.0kv的加速电压下拍摄。

(2)断裂韧性的测量

本发明中,通过单边切口梁法测量所得发光陶瓷的断裂韧性。试样尺寸为高度×宽度×长度=5mm×2.5mm×25mm。将试样沿高度方向切割出深度为2.5mm、宽度小于0.2mm的切口后,进行三点弯曲试验,跨距为20mm,压头下压速率为0.05mm·min⁻¹。试验在DCS-5000型岛津材料试验机上进行。记录断裂载荷P,并根据下式计算断裂韧性值K_{ic}:

$$K_{ic}=PL/BW^{3/2}\cdot f(a/W)$$

在试样高宽比W/B=2,高跨比W/L=1/4的条件下,f(a/W)的值为2.665。

实施例1:

原料选用高纯度超细Al₂O₃纳米粉末,粉末粒径为0.08~0.2μm;选用高纯度超细纳米ZrO₂粉末,粒径为0.05~0.1μm;选用高纯商用YAG:Ce³⁺荧光粉,粒径为15~17μm。

称取一定数量的Al₂O₃粉末和ZrO₂粉末,以使ZrO₂粉末的含量为Al₂O₃粉末的1质量%。将两种粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中,添加适量的乙醇作为研磨溶剂,添加适量的硅酸钠作为分散剂,用超低磨失率的氧化锆球进行球磨,球磨的转数为120r/min,球磨时间为36h。

第一次球磨结束后,添加YAG:Ce荧光粉到球磨罐中,以使荧光粉颗粒的质量百分比占总粉料的20质量%,低速进行第二次球磨,球磨的转数为60r/min,球磨时间为40min。总粉料为Al₂O₃粉末、ZrO₂粉末和荧光粉粉末的总和。

两次球磨结束后,在60℃下真空恒温干燥获得干粉。将干粉在马弗炉中进行500℃的煅烧,除去粉末中的有机成分,时间为5小时。

煅烧后的粉末过80目、150目、200目筛造粒,得到高流动性的原料粉末。

称取适量原料粉末装入石墨模具中，在5MPa压强下进行预压制，然后将石墨模具放入热压烧结炉内，在氩气气氛下烧结，烧结温度1500℃，保温10min，烧结压力为40MPa。烧结完成后，卸除压力并随炉冷却。由此，获得YAG-Al₂O₃-ZrO₂发光陶瓷复合材料，即PIA-ZrO₂。

5 所得发光陶瓷的扫描电镜照片示于图2中。图中的圆形为YAG:Ce荧光粉颗粒，黑色区域为氧化铝区域，氧化铝的颗粒尺寸很小，在此显示为连续的相。

另外，本实施例中获得的发光陶瓷的断裂韧性值为5.56MPa·m^{1/2}。

实施例2：

10 本实施例使用的Al₂O₃纳米粉末和YAG:Ce荧光粉均与实施例1中相同。使用的Y₂O₃粉末为高纯度超细纳米Y₂O₃粉末，粒径为0.05~0.1μm。

称取适量Al₂O₃粉末、ZrO₂粉末和Y₂O₃粉末，以使ZrO₂粉末的含量为Al₂O₃粉末的0.2质量%，使Y₂O₃粉末的含量为Al₂O₃粉末的0.5质量%。将三种粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中，添加适量的乙醇作为研磨溶剂，添加适量的
15 硅酸钠作为分散剂，用超低磨失率的氧化锆球进行球磨，球磨的转数为120r/min，球磨时间为36小时。

第一次球磨结束后，添加适量YAG:Ce荧光粉到球磨罐中，以使荧光粉颗粒的质量百分比占总粉料的50质量%。低速进行第二次球磨，球磨的转数为60r/min，球磨时间为40min。总粉料为Al₂O₃粉末、ZrO₂粉末、Y₂O₃粉末和
20 荧光粉粉末的总和。

两次球磨结束后，在60℃下真空恒温干燥获得干粉。干粉在马弗炉中进行650℃的煅烧，除去粉末中的有机成分，时间为1小时。

煅烧后的粉末过80目、150目、200目筛造粒，得到高流动性的原料粉。

称取适量原料粉末装入石墨模具中，在15MPa压强下进行预压制，然后将石墨模具放入热压烧结炉内，在氩气气氛下烧结，烧结温度1250℃，保温
25

6h, 烧结压力为100MPa。烧结完成后, 卸除压力并随炉冷却。由此, 获得YAG-Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃发光陶瓷复合材料, 即PIA-ZrO₂-Y₂O₃。

实施例3:

本实施例使用的Al₂O₃纳米粉末和YAG:Ce荧光粉均与实施例1中相同。

5 按荧光粉:Al₂O₃=1:3的质量比, 称取适量荧光粉和高纯Al₂O₃纳米粉末。

配制pH值为5.0的柠檬酸-NaOH溶液, 浓度为1.0mol/L, 然后加入1.5质量%的PEG4000, 超声溶解后, 加入称量好的YAG:Ce³⁺荧光粉颗粒和纳米Al₂O₃粉末, 超声分散后, 加磁力搅拌子, 置于磁力搅拌器上不停搅拌, 获得荧光粉-Al₂O₃混合悬浮液, 即为溶液一。

10 按ZrO₂:Al₂O₃=0.5质量%:100质量%的比例, 称取适量的ZrOCl₂·8H₂O, 按Y₂O₃:Al₂O₃=1质量%:100质量%的比例, 称取适量的Y(NO₃)₃·6H₂O, 将两种硝酸盐水合物一起配制成浓度为0.05mol/L的硝酸盐混合溶液, 即为溶液二。

将溶液二加入溶液一中, 获得溶液三, 为YAG:Ce荧光粉颗粒和纳米Al₂O₃粉末悬浮液+硝酸盐的混合溶液, 继续使用磁力搅拌器不停搅拌。温度
15 设置为40℃, 转速为250r/m。

配制0.05mol/L的氨水溶液, 缓慢滴入被不断搅拌的混合悬浮液三, 直到将混合悬浮液的PH值控制在9左右。保持该PH值后继续搅拌2.5h, 获得共沉淀的复合粉体悬浮液四。

将悬浮液离心分离, 对获得的粉体进行水洗4次, 然后在80℃真空干燥5
20 小时。获得的干粉在500℃下煅烧以去除杂质, 保温5h, 之后随炉空冷, 得到YAG-Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃混合粉末, 之后过80目、150目、200目筛造粒, 得到高流动性的原料粉。

称取适量原料粉末装入模具中, 在40MPa压力下进行压片, 所得样片再经过200MPa冷等静压处理, 然后将样片放入氢气烧结炉内, 在氢气气氛下
25 烧结, 烧结温度1750℃, 保温20h, 烧结完成后随炉冷却, 获得发光复合陶

瓷材料YAG-Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃，即PIA-ZrO₂-Y₂O₃。

实施例4:

本实施例使用的Al₂O₃纳米粉末和YAG:Ce荧光粉均与实施例1中相同。

配制1.5质量%的PEG水溶液，将适量的Al₂O₃纳米粉末与PEG水溶液混合，将Al₂O₃溶液超声1.5h后备用，此为溶液一。超声是为了破坏颗粒之间的二次团聚，让粉末在溶液中尽可能地分散。

按ZrO₂:Al₂O₃=3质量%:100质量%的比例，称取适量的ZrOCl₂·8H₂O，按(MgO+Y₂O₃):Al₂O₃=3质量%:100质量%的比例，称取适量的Mg(NO₃)₂·6H₂O和Y(NO₃)₃·6H₂O，其中Mg(NO₃)₂·6H₂O与Y(NO₃)₃·6H₂O的质量百分比比例为1:2。三种硝酸盐一起溶于去离子水，配制成浓度为0.05M的硝酸盐溶液，此外溶液二。

将溶液一与溶液二混合得到混合悬浮液三，放置于磁力搅拌器之上不断搅拌，温度设置为60℃，转速为250r/m。

以碳酸氢铵作为沉淀剂，配成约0.05mol/L的水溶液，缓慢滴入被不断搅拌的混合悬浮液三，直到将混合悬浮液的PH值控制在9左右。保持合适的PH值后继续搅拌2.5h，获得共沉淀的复合粉体悬浮液。

将悬浮液离心分离，对获得的粉体进行水洗4次，然后在80℃真空干燥5小时。获得的干粉在500℃下煅烧以去除杂质，保温5h，之后随炉空冷，得到Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃-MgO混合粉末，之后过80目、150目、200目筛造粒。

称取适量的Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃-MgO混合粉和YAG:Ce荧光粉，以使总粉料:YAG:Ce荧光粉的质量比为2:1。将两种粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中，添加适量的乙醇作为研磨溶剂，不再使用任何分散剂，用超低磨失率的氧化锆球进行球磨，球磨时间为30min。总粉料为Al₂O₃粉末、ZrO₂粉末、Y₂O₃粉末、MgO粉末和荧光粉粉末的总和。

球磨结束后，在60℃下真空恒温干燥获得干粉，之后过80目、150目、

200目筛造粒，得到高流动性的原料粉。

称取适量原料粉末装入石墨模具中，在5MPa压强下进行预压制，然后将石墨模具放入SPS烧结炉内，在真空气氛下烧结，烧结温度1450℃，保温3h，烧结压力为80MPa。烧结完成后，卸除压力并随炉冷却，获得发光复合陶瓷材料YAG-Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃-MgO，即PIA-ZrO₂-Y₂O₃-MgO。

实施例5：

除了使荧光粉颗粒的质量百分比占总粉料的90质量%之外，以与实施例1相同的方法制备实施例5的发光陶瓷。

对比例1：

除了没有添加ZrO₂之外，以与实施例1相同的方法制备对比例1的发光陶瓷。对比例1中获得发光陶瓷的断裂韧性值K_{IC}=4.59MPa·m^{1/2}。

将实施例1的发光陶瓷的断裂韧性值与对比例1的发光陶瓷的断裂韧性值比较可知，实施例1的断裂韧性值比对比例1的断裂韧性值高约20%。由此可知，通过使ZrO₂颗粒和荧光粉充分与Al₂O₃基质混合并均匀地分散于Al₂O₃基质中，极大地提高了发光陶瓷的强韧性能，不会不利地影响发光陶瓷的光学性能，并且ZrO₂作为散射颗粒能够起到匀化入射光的作用。

虽然已参考示例性实施方案对本申请进行了详细说明，但应理解本发明不限于此。对于所属技术领域的技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下进行的改变或改进都应当视为属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种发光陶瓷，其特征在于，其包括 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒。

2. 根据权利要求1所述的发光陶瓷，其中所述荧光粉颗粒均匀地分散于所述 Al_2O_3 基质中；所述 ZrO_2 颗粒分散于所述 Al_2O_3 基质的晶界之间。

3. 根据权利要求1或2所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的含量为所述 Al_2O_3 基质质量的0.05~5质量%。

4. 根据权利要求1所述的发光陶瓷，其中所述荧光粉颗粒与所述 Al_2O_3 基质的质量比为1:4~9:1。

5. 根据权利要求1所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的粒径为0.05~1 μm ；所述荧光粉颗粒的粒径为10~50 μm ；所述 Al_2O_3 基质的晶粒的粒径为0.05~5 μm ；

和/或，

所述 ZrO_2 颗粒的原料粉末的粒径为0.05~0.7 μm ；所述荧光粉颗粒的原料粉末的粒径为10~25 μm ；所述 Al_2O_3 原料粉末的粒径为0.05~1 μm 。

6. 根据权利要求5所述的发光陶瓷，其中所述 ZrO_2 颗粒的粒径为0.05~0.35 μm 。

7. 根据权利要求1所述的发光陶瓷，其进一步包括烧结助剂，且所述烧结助剂选自 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 BaO 、 CaF_2 、 BaF_2 中的至少一种。

8. 一种根据权利要求1所述的发光陶瓷的制备方法，其特征在于，其包括以下步骤：

步骤1：包含 Al_2O_3 基质、 ZrO_2 颗粒和荧光粉颗粒的混合粉末的制备步骤；

步骤2：将上述混合粉末压制、烧结，以获得发光陶瓷的步骤。

9. 根据权利要求8所述的制备方法，其中所述步骤1包括以下步骤：

步骤a：所述 Al_2O_3 基质与所述 ZrO_2 颗粒和任选的烧结助剂的混合粉末的

制备步骤；

步骤b：将上述混合粉末与所述荧光粉颗粒混合、球磨、干燥、过筛的步骤。

10. 根据权利要求9所述的制备方法，其中所述步骤a可采用步骤a'代替，
5 所述步骤a'包括：将所述 Al_2O_3 基质的原料粉末的悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和任选的烧结助剂的前体的溶液混合并共沉淀的步骤；以及将获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧和过筛的步骤。

11. 根据权利要求8所述的制备方法，其中所述步骤1包括以下步骤：

步骤I：将 Al_2O_3 原料粉末和荧光粉的混合悬浮液与 ZrO_2 的前体的溶液和
10 任选的烧结助剂的前体的溶液混合、然后共沉淀的步骤；

步骤II：将步骤I获得的产物离心分离、洗涤、干燥、煅烧、过筛的步骤。

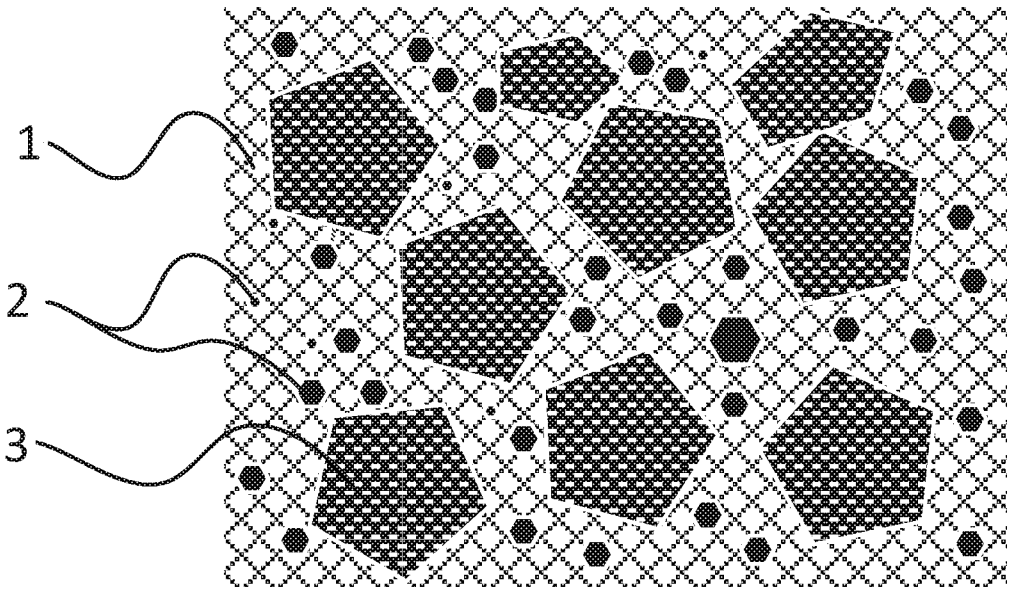


图 1

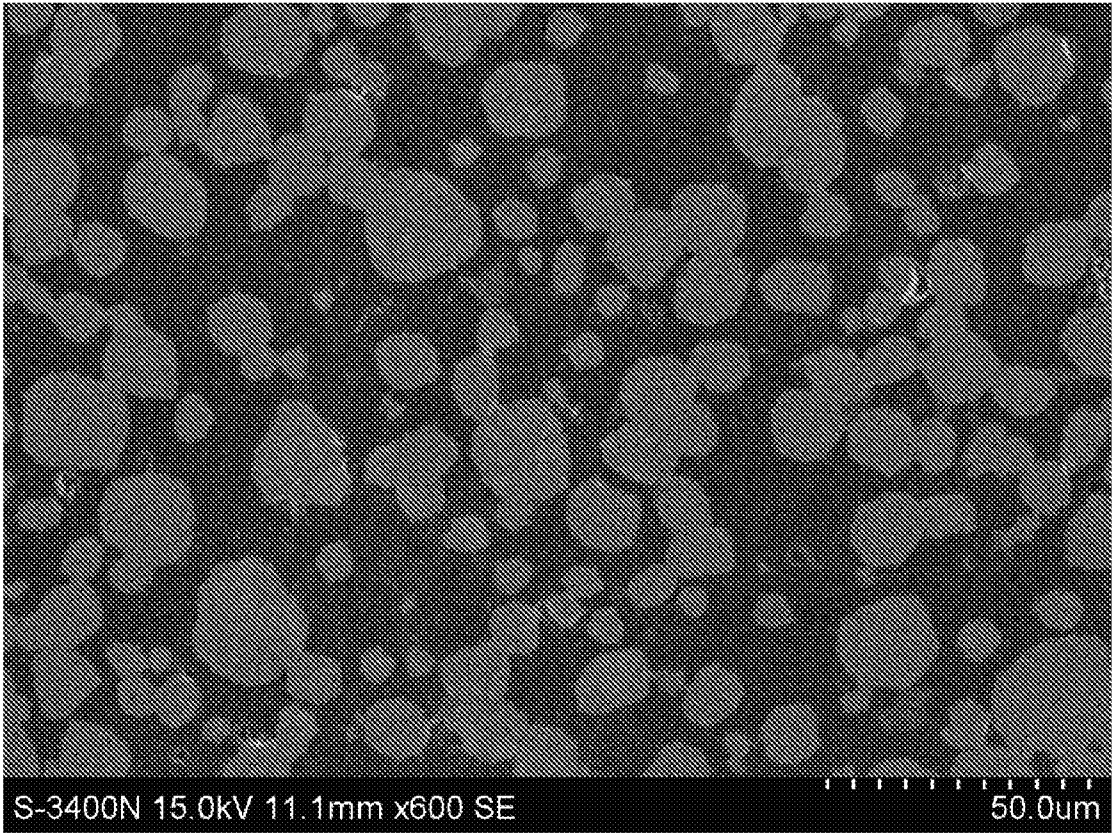


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/100562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/119 (2006.01) i; C04B 35/622 (2006.01) i; C04B 35/44 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CNABS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI WEB OF KNOWLEDGE, ELSEVIER SCIENCE DIRECT: 深圳市光峰光电技术有限公司, 李乾, 氧化铝, 氧化锆, 发光, 荧光, 钇铝石榴石, 陶瓷, aluminum oxide, Al₂O₃, yttrium aluminum garnet, ceramic, zirconia, alumina, ZrO₂, fluorescen+, YAG, phosphor

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104291796 A (SHANGHAI SANSI TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 21 January 2015 (21.01.2015), description, paragraphs 13-22	1-11
Y	CN 104446428 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 25 March 2015 (25.03.2015), description, paragraphs 13-16	1-11
Y	江东亮等, 中国材料工程大典第 8 卷无机非金属材料工程上, 31 March 2006 (31.03.2006), page 68, left-hand column, paragraph 1, and figures 2.3-53, ISBN 7-5025-7310-0, non-official translation (JIANG, Dongliang et al., China Materials Engineering Canon, vol. 8, Inorganic Non-metallic Materials Engineering, Volume one)	1-11
Y	CN 106145922 A (JIANGSU LUO HUAXIN MATERIALS CO., LTD.), 23 November 2016 (23.11.2016), claims 1-10	1-11
A	CN 102718492 A (SUZHOU JINGPIN OPTICAL-ELECTRONICAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 10 October 2012 (10.10.2012), claims 1-10	1-11
A	JP 2-14874 A (KASEI OPTONIX LTD.), 18 January 1990 (18.01.1990), abstract	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 08 February 2018	Date of mailing of the international search report 23 February 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer YANG, Min Telephone No. (86-10) 53962695

International application No.
PCT/CN2017/100562

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/100562

A. 主题的分类

C04B 35/119(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/44(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B35/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, Elsevier Science Direct:深圳市光峰光电技术有限公司, 李乾, 氧化铝, 氧化锆, 发光, 荧光, 钇铝石榴石, 陶瓷, aluminum oxide, Al2O3, yttrium aluminum garnet, ceramic, zirconia, alumina, ZrO2, fluorescent+, YAG, phosphor

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104291796 A (上海三思电子工程有限公司 等) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第13-22段	1-11
Y	CN 104446428 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第13-16段	1-11
Y	江东亮等. 中国材料工程大典 第8卷 无机非金属材料工程 上, 2006年 3月 31日 (2006 - 03 - 31), 第68页左栏第1段, 图2.3-53, ISBN 7-5025-7310-0	1-11
Y	CN 106145922 A (江苏罗化新材料有限公司) 2016年 11月 23日 (2016 - 11 - 23) 权利要求1-10	1-11
A	CN 102718492 A (苏州晶品光电科技有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 权利要求1-10	1-11
A	JP 平2-14874 A (KASEI OPTONIX LTD.) 1990年 1月 18日 (1990 - 01 - 18) 摘要	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 2月 8日

国际检索报告邮寄日期

2018年 2月 23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

杨敏

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53962695

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/100562

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104291796	A	2015年 1月 21日	无			
CN	104446428	A	2015年 3月 25日	CN	104446428	B	2017年 2月 15日
CN	106145922	A	2016年 11月 23日	无			
CN	102718492	A	2012年 10月 10日	无			
JP	平2-14874	A	1990年 1月 18日	JP	平4-48749	B2	1992年 8月 7日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)