

(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
2017年7月6日 (06.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/114281 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09K 11/80 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/111495
- (22) 国际申请日: 2016年12月22日 (22.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201511031442.3 2015年12月31日 (31.12.2015) CN
- (71) 申请人: 有研稀土新材料股份有限公司 (GRIREM ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。
- (72) 发明人: 庄卫东 (ZHUANG, Weidong); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 郑亚玲 (ZHENG, Yaling); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 刘荣辉 (LIU, Ronghui); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 钟继有 (ZHONG, Jiyou); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 徐会兵 (XU, Huibing); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 李彦峰 (LI, Yanfeng); 中国北京市新街口外大街2

号, Beijing 100088 (CN)。 刘元红 (LIU, Yuanhong); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。 陈磊 (CHEN, Lei); 中国北京市新街口外大街2号, Beijing 100088 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座16层, Beijing 100098 (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, 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,

[见续页]

(54) Title: PHOSPHOR POWDER OF GARNET-TYPE STRUCTURE AND LIGHT-EMITTING DEVICE PREPARED THEREWITH

(54) 发明名称: 石榴石型结构的荧光粉及其制成的发光装置

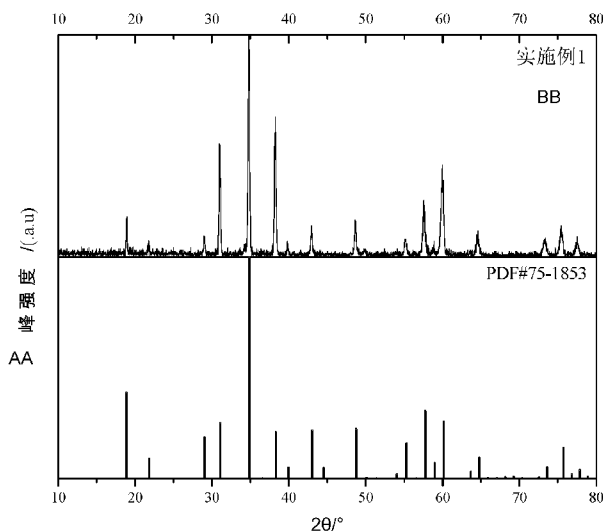


图 1

AA Peak intensity (a.u.)
BB Example 1

(57) Abstract: The present invention provides a phosphor powder with garnet-type structure and a light-emitting device prepared therewith. The phosphor powder has the chemical formula $\text{Ca}_a\text{Ln}_b\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$, wherein Ln represents a trivalent rare earth element, the trivalent rare earth element being at least one of Lu, Y and Gd; M^1 represents at least one of Zr and Hf; M^2 represents at least one of Ge and Si; $1.8 \leq a \leq 2.2$; $0.78 \leq b \leq 1.2$; $0.8 < c < 1.2$; $0.8 < d < 1.2$; $1.8 \leq e < 2.2$; $0.8 < f < 1.2$; and $0 < k \leq 0.15$. An emission peak wavelength and a spectral coverage area of the phosphor powder can be adjusted by modifying the identity and ratio of the trivalent rare earth elements and by modifying the concentration of a luminescence center element Ce, thereby allowing the phosphor powder to meet practical requirements of different light-emitting devices with respect to the photochromic properties of light-emitting materials.

(57) 摘要: 本发明提供了一种石榴石型结构的荧光粉及其制成的发光装置。该荧光粉的化学式为 $\text{Ca}_a\text{Ln}_b\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$, 其中, Ln 表示三价稀土元素, 三价稀土元素为 Lu、Y 以及 Gd 中的至少一种; M^1 表示 Zr 和 Hf 中至少一种; M^2 表示 Ge 和 Si 中至少一种; $1.8 \leq a \leq 2.2$; $0.78 \leq b \leq 1.2$; $0.8 < c < 1.2$; $0.8 < d < 1.2$; $1.8 \leq e < 2.2$; $0.8 < f < 1.2$; $0 < k \leq 0.15$ 。该荧光粉通过调节三价稀土元素的种类、比例以及发光中心元素 Ce 的浓度, 实现了荧光粉的发射峰值波长

和光谱覆盖面积的可调节, 从而使荧光粉满足不同发光器件对发光材料光色性能的应用要求。



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))。

石榴石型结构的荧光粉及其制成的发光装置

技术领域

本发明涉及荧光材料领域，具体而言，涉及一种石榴石型结构的荧光粉及其制成的发光装置。

背景技术

1993 年，日本日亚化学公司成功开发出蓝光 GaN 发光二极管 (LED)，引导了半导体照明时代的到来。半导体白色发光二极管照明设备具有组件体积小、反应速度快、高光效、节能、环保、寿命长等优点，是最具发展前景的照明光源。实现白光 LED 有 3 种方案：荧光转换型、多芯片组合型、单芯片多量子阱型。(1) 荧光转换型：按半导体芯片发光波长为蓝光或近紫外光又划分为两种，一种是蓝光 LED 芯片激发黄光荧光粉组合成白光，另一种是近紫外光 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉组合成白光。(2) 多芯片组合型：红、绿、蓝三基 LED 芯片组装实现白光。(3) 单芯片多量子阱型：同一半导体芯片发射多种颜色的可见光并组合成白光。

目前，荧光转换型白光 LED 是固体白光照明发展的主流。最早商业化的白光 LED 是由日本的日亚公司运用 GaN 基蓝光 LED 芯片与黄色荧光粉组合实现白光 LED 照明器件。很重要的原因在于，具有石榴石结构的 YAG 黄粉具有极其稳定的物化性能和难以比拟的高光效。但是这样一种蓝光芯片与黄色荧光粉的组合存在显色性差，即显色指数低色温高，且在其制成的照明器件存在蓝色光的峰值强度较高、容易引起睡眠障碍等问题，也就是所谓的“蓝光问题”。

近年来，使用近紫外芯片与三基色荧光粉的组合的发光器件，光色性能好，可调范围大，且可选的荧光粉范围更多。现阶段，传统的三基色荧光粉中，发射蓝光部分的荧光粉主要是 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 以及 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ，然而这两种荧光粉一直存在近紫外激发效率低的问题。因而，从基质材料入手，寻找与紫外芯片匹配且化学稳定性好、发光强度和效率高的白色 LED 用的蓝色荧光粉是一种很好的研发思路。

此外，具有石榴石结构的荧光粉基质材料由于其突出的物化稳定性一直备受研究者的青睐。特别是 Ce^{3+} 离子作为激活剂，其在石榴石结构中分别在紫外区和蓝光区有很强的激发峰，能够很好地匹配紫外、近紫外或蓝光芯片。石榴石结构通式为 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ ，A、B、X 通常分别为代表八个氧原子配位的十二面体结构、六个氧原子配位的八面体结构、四个氧原子配位的四面体结构。对于以石榴石结构为基的荧光粉材料而言，B 格位通常有二价金属元素（如 $\text{Lu}_2\text{CaMg}_2(\text{Si,Ge})_3\text{O}_{12}$ 荧光粉中的 Mg）、三价金属元素（如 YAG 荧光粉中的 Al； $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉中的 Sc）、四价金属元素（如 $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Al}_{5-x}(\text{Zr/Hf})_x\text{O}_{12}$ 荧光粉中的 Zr、Hf； $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 荧光粉中的 Zr）、五价金属元素（如 $\text{Li}_5\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 荧光粉中的 Ta）。也有文献中报道，在 B 位

同时掺入二价金属元素以及四价金属元素，如采用 Zr-Mg 替换(Y/La/Lu)₃Al₅O₁₂ 荧光粉中的 (Y/La/Lu)和 Al。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种石榴石型结构的荧光粉及其制成的发光装置，以提供发射峰值波长可调范围广性能优异的荧光粉，以用于与紫外芯片进行匹配制备白光 LED。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种石榴石型结构的荧光粉，该荧光粉的化学式为 $\text{Ca}_a\text{Ln}_{b-k}\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$ ，其中，Ln 表示三价稀土元素，三价稀土元素为 Lu、Y 以及 Gd 中的至少一种；M¹ 表示 Zr 和 Hf 中至少一种；M² 表示 Ge 和 Si 中至少一种； $1.8 \leq a \leq 2.2$ ； $0.78 \leq b \leq 1.2$ ； $0.8 < c < 1.2$ ； $0.8 < d < 1.2$ ； $1.8 \leq e < 2.2$ ； $0.8 < f < 1.2$ ； $0 < k \leq 0.15$ 。

进一步地，Ln 为 Lu。

进一步地，M¹ 为 Zr。

进一步地， $a+b+k=3$ ， $c+d=2$ ， $e+f=3$ 。

进一步地， $a=2$ ， $b+k=1$ ， $c=1$ ， $d=1$ ， $e=2$ ， $f=1$ 。

进一步地， $0.01 \leq k \leq 0.04$ 。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，提供了一种发光装置，发光装置包括光源和荧光粉，荧光粉包括上述任一种石榴石型结构的荧光粉。

进一步地，荧光粉为上述任一种石榴石型结构的荧光粉。

进一步地，光源为在 325nm~480nm 的波长范围内具有发射峰的半导体固体发光元件。

进一步地，荧光粉为在光源的激发下发射出波长为 450nm~550nm 的发射峰的荧光粉。

应用本发明的技术方案，通过利用 Ca-(Zr/Hf)，Ca-Sc-(Ge/Si)替换(Y/La/Gd)₃Al₅O₁₂ 中的部分 (Y/La/Gd)和 Al，便于通过调节上述 Ln 所代表的三价稀土元素 Lu、Y 或 Gd 稀土元素的种类和比例以及发光中心元素 Ce 元素的浓度，来实现荧光粉的发射峰值波长和光谱覆盖面积的可调节。由于发光中心元素在紫外区和蓝光区都有很强的激发峰，能够很好地匹配紫外光、近紫外光或蓝光的芯片，而且在荧光粉中引入 Ge 和/或 Si，Ge 离子的电负性较大且其半径与 Al 离子极为接近，使荧光粉结构更为稳固与紧凑，加入 Si 能够大幅度提高荧光粉的发光效率。从而能够使荧光粉满足不同发光器件对发光材料光色性能的应用要求。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图 1 示出了本发明的实施例 1 所制备的荧光粉的 XRD 图；

图 2 示出了本发明的实施例 1 所制备的荧光粉的激发光谱图；

图 3 示出了本发明的实施例 1 所制备的荧光粉的发射光谱图；

图 4 示出了本发明的实施例 2 至 5 所制备的荧光粉的发射光谱图；

图 5 示出了本发明的实施例 6 至 10 所制备的荧光粉的发射光谱图；

图 6 示出了本发明的实施例 12 所制备的荧光粉的发射光谱图；以及

图 7 示出了本发明的实施例 13 所制备的荧光粉的发射光谱图。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

如背景技术部分所提到的，现有技术中与紫外芯片匹配的白光 LED 用荧光粉仍难以满足市场的需求，在本发明一种典型的实施方式中，提供了一种石榴石结构的荧光粉，该荧光粉的化学式为 $\text{Ca}_a\text{Ln}_{b-k}\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$ ，其中，Ln 表示三价稀土元素，三价稀土元素为 Lu、Y 以及 Gd 中至少一种；M1 表示 Zr 和 Hf 中至少一种；M2 表示 Ge 和 Si 中至少一种； $1.8 \leq a \leq 2.2$ ； $0.8 \leq b \leq 1.2$ ； $0.8 < c < 1.2$ ； $0.8 < d < 1.2$ ； $1.8 \leq e < 2.2$ ； $0.8 < f < 1.2$ ； $0 < k \leq 0.15$ 。

本发明提供的荧光粉，通过利用 Ca-(Zr/Hf)，Ca-Sc-(Ge/Si) 替换 $(\text{Y/La/Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中的部分 (Y/La/Gd) 和 Al，使得调节上述 Ln 所代表的三价稀土元素 Lu、Y 或 Gd 稀土元素的种类和比例以及发光中心元素 Ce 元素的浓度即可实现荧光粉的发射峰值波长和光谱覆盖面积的可调节。由于发光中心元素在紫外区和蓝光区都有很强的激发峰，能够很好地匹配紫外光、近紫外光或蓝光的芯片，而且在荧光粉中引入 Ge 和/或 Si，Ge 离子的电负性较大且其半径与 Al 离子极为接近，使荧光粉结构更为稳固与紧凑，加入 Si 能够大幅度提高荧光粉的发光效率，从而能够使荧光粉满足不同发光器件对发光材料光色性能的应用要求。

上述通式中 Ln 所代表的三价稀土元素 Lu、Y 或 Gd，随着 Lu 元素含量的减少和 Y 元素含量的增多，能够使得荧光粉的发射峰值波长逐渐向长波方向移动，发光颜色趋向于蓝绿色。将 Ce^{3+} 的浓度 (k 值) 提高至超过 0.02 时，该荧光粉的发光将出现浓度淬灭效应，此时继续增加 Ce^{3+} 浓度反而容易使得荧光粉的发光强度降低。

上述荧光粉中，Ln 优选为 Lu，对于石榴石结构 $\text{A}_3\text{B}_2\text{X}_3\text{O}_{12}$ ，B 位元素所在的八面体结构与 A 位元素所在的十二面体结构共棱相连，因此 A、B 元素半径不宜相差太大，在 B 位选定为 Zr(或 Hf)、Sc 两种元素的情况下，从半径匹配度的角度，A 位选择 Lu 使荧光粉的结构更为稳固，进而可以改善荧光粉的温度特性。同时，也可以用其它稀土元素如 La 等替换 Ln，调谐发光性能。

上述荧光粉组分中，在引入 Sc 的同时引入 Zr 或者 Hf 中一种或两种，这三种元素之间在离子半径上比较匹配，特别是 Zr，Zr 与 Sc 在离子半径上更为接近，在晶体结构中引起的晶格畸变更小，更容合成纯相化合物。

本发明提供的荧光粉中引入 Ge 或者 Si，Ge 离子的电负性较大且其半径与 Al 离子极为接近，这样会使荧光粉结构更为稳固与紧凑。但是 Ge 的引入可能会影响 Ce^{3+} 离子的发光效率，因而，加入 Si 能够大幅度提高荧光粉的发光效率。因此，在上述荧光粉中， M^2 优选 Ge 与 Si 同时引入，将利于获得结构更为稳定且发光效率较好的荧光粉。

本发明提供的荧光粉是基于石榴石结构而构建的，以 X 元素（包括 Ce 和 Tb）为发光中心。其中，X（包括 Ce 和 Tb）中必含有 Ce^{3+} ，在该新型石榴石结构基质中， Ce^{3+} 在紫外区和蓝光区都有很强的激发峰，能够很好地匹配紫外光、近紫外光或蓝光的芯片。而且，Ce 和 Tb 两种元素共掺杂有利于增强荧光粉对激发光辐射能量的吸收，并能将吸收的能量传递给荧光粉中的发光中心而提高发光亮度，且不会产生与发光中心进行竞争吸收或重吸收的现象，从而保证荧光粉具有优越的发光效率。但是 X 元素（包括 Ce 和 Tb）的加入量 k 最好在 $0.02 \leq k \leq 0.15$ 的范围内。在该范围内，使得荧光粉的发光亮度较高，而加入量过大则容易产生不发光的杂相，损害发光亮度。

上述荧光粉中，在成分含量上，优选 $a+b+k=3$ ， $c+d=2$ ， $e+f=3$ 时，所获得的荧光粉的稳定性较好。更优选 $a=2$ ， $b+k=1$ ， $c=1$ ， $d=1$ ， $e=2$ ， $f=1$ ，在该条件下，荧光粉的稳定性更好。

在本发明另一种典型的实施方式中，还提供了一种发光装置，该发光装置包括光源和荧光粉组合，荧光粉组合中包括荧光粉，其中，荧光粉包括上述任一种石榴石型结构的荧光粉。更优选，荧光粉为上述任一种石榴石型结构的荧光粉。采用上述荧光粉，能够使上述发光装置通过控制荧光粉的用量更好地调谐蓝光的强度以及白光 LED 的显色指数。

本发明提供的含有上述荧光粉的发光装置，其中光源为在 325nm~480nm 或者 325nm~410nm 的波长范围内具有发射峰的半导体固体发光元件，而上述第一荧光粉为在上述光源的激发下在 450nm~550nm 区域具有发射峰的荧光粉。

本发明提供的含有上述荧光粉的发光装置采用上述波长范围的光源与上述波长范围的荧光粉，使得该发光装置具有较低的色温以及较高的显色指。

本发明上述荧光粉的制备方法，可采用高温固相法来制备。具体地，以分别含化学表达式 $\text{Ca}_a\text{Ln}_{b-k}\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$ 中各元素的化合物为原料，荧光粉的原料为分别含有化学表达式中各元素的化合物，可根据化学表达式中含有的各种元素选取含有该元素的化合物作为原料。按上述化学表达式中各元素的摩尔比例称取相应的原料；将上述各元素的原料固体粉末研磨混合均匀得到前驱体；将前驱体放在还原性气氛中，升温至 900°C ~ 1450°C 温度下焙烧 1~2 次，得到最终焙烧产物，每次焙烧时间为 3~6 小时，每次焙烧后自然冷却至室温进行研磨处理，还原气氛为氢气（体积含量为 5~15%）与氮气的混合气体，或者还原气氛为含一氧化碳（体积含量为 5~15%）的空气混合气。最终焙烧产物经破碎、粒径分级、磨细、洗涤、烘干等后处理制得上述石榴石结构荧光粉。

上述研磨可在玛瑙研钵或球磨机中进行。上述粒径分级的方法为沉降法、筛分法或气流法中的一种或几种。最终焙烧产物经破碎、磨细、粒径分级，是指采用手工破碎后再以球磨的方式使烧结体的颗粒尺寸磨细，经沉降法、筛分法或气流法分级，取粒度为 3~10 微米的固体粉末。上述洗涤、烘干是依次用水、酒精洗涤，过滤分离出固相于 100~110℃烘干。

下面将结合具体的实施例来进一步说明本发明的有益效果。

需要说明的是，下列实施例中，XRD 图谱采用 Co 靶 ($\lambda=1.78892\text{nm}$) 进行 X 射线衍射。激发光谱和发射光谱采用采用 Horiba 公司的 FluoroMax-4 型号的高灵敏一体式荧光光谱仪采集得到；发光强度和色坐标采用杭州远方 HAAS-2000 高精度快速光谱辐射计检测得到。色域范围和显色指数和色温的检测采用中为公司的 ZWL-600 型号的光电测试系统检测得到。

实施例 1: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{ZrScAl}_2\text{GeO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取含有各元素的原料。以上各原料的纯度均在 99%以上。将上述各原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳气体的还原气氛下，以 5℃/min 升温速度进行升温至 1400℃，并在 1400℃下焙烧 4 小时，然后将焙烧产物冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间，发射峰值波长 480nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的 X 射线衍射谱图（上排）与标准卡片 PDF#75-1853（下排）对比如图 1 所示。从图 1 可以看出，所制得的荧光粉为石榴石结构。

本实施例制得荧光粉的激发光谱 ($\lambda_{\text{em}}=480\text{nm}$) 如图 2 所示，该荧光粉可被波长在 325nm~425nm 范围内的光激发，是紫外或近紫外 LED 芯片激发的白光 LED 应用的新型荧光粉。该荧光粉的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 如图 3 所示。从图 3 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射光的波长在 450nm 到 550nm 之间，发射光的峰值波长为 480nm。

实施例 2: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{ZrScAl}_2\text{Ge}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间，发射峰值波长 483nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的荧光粉的发射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间，发射峰值波长 483nm。

实施例 3: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{ZrScAl}_2\text{Ge}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧

光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间, 发射峰值波长 485nm, 相对发光强度见表 1。

本实施例制得的荧光粉的发射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间, 发射峰值波长 485nm。

实施例 4: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{ZrScAl}_2\text{Ge}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中, 研磨均匀后, 装入刚玉坩埚中, 以一氧化碳为还原气氛, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 以 1400°C 焙烧 4 小时, 冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后, 用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间, 发射峰值波长 486nm, 相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 550nm 之间, 发射峰值波长 486nm。

实施例 5: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{ZrScAl}_2\text{SiO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中, 研磨均匀后, 装入刚玉坩埚中, 以一氧化碳为还原气氛, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 以 1400°C 焙烧 4 小时, 冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后, 用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间, 发射峰值波长 500nm, 相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出, 该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间, 发射峰值波长 500nm。

实施例 6: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.01}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中, 研磨均匀后, 装入刚玉坩埚中, 以一氧化碳为还原气氛, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 以 1400°C 焙烧 4 小时, 冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后, 用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 425nm 到 600nm 之间, 发射峰值波长 481nm, 相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出, 该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 425nm 到 600nm 之间, 发射峰值波长 481nm。

实施例 7: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 425nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 487nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 425nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 487nm。

实施例 8: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.04}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 493nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 493nm。

实施例 9: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.1}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 499nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 499nm。

实施例 10: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_{1.8}\text{Ge}_{1.2}\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.15}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99%以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 5℃/min，以 1400℃焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 501nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 5 所示。从图 5 可以看出，该荧光粉在 400nm 的近紫外光 ($\lambda_{\text{ex}}=400\text{nm}$) 的激发下发射波长在 450nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 501nm。

实施例 11: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{ScAl}_2\text{GeO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，以 1400°C 焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 580nm 之间，发射峰值波长 475nm，相对发光强度见表 1。

实施例 12: $\text{Ca}_{1.8}\text{Y}_{0.78}\text{Lu}_{0.4}\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Al}_2\text{GeO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，以 1400°C 焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 430nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 650nm 之间，发射峰值波长 517nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 6 所示。从图 6 可以看出，该荧光粉在 430nm 的近紫外光的激发下发射波长在 450nm 到 650nm 之间，发射峰值波长 517nm。

实施例 13: $\text{Ca}_{2.2}\text{Gd}_{0.68}\text{Lu}_{0.3}\text{Zr}_{1.2}\text{Sc}_{0.8}\text{Al}_2\text{GeO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，以 1400°C 焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 455nm 的近紫外光的激发下发射波长在 425nm 到 700nm 之间，发射峰值波长 546nm，相对发光强度见表 1。

本实施例制得的掺 Ce^{3+} 的石榴石结构荧光粉的发射光谱如图 7 所示。从图 7 可以看出，该荧光粉在 455nm 的近紫外光的激发下发射波长在 425nm 到 700nm 之间，发射峰值波长 546nm。

实施例 14: $\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.98}\text{Zr}_{1.2}\text{Sc}_{0.8}\text{Al}_{2.2}\text{GeO}_{12}:\text{Ce}_{0.02}$ 荧光粉的制备

按化学式配比称取原料。以上原料纯度均在 99% 以上。将上述原料混合物在玛瑙研钵中，研磨均匀后，装入刚玉坩埚中，以一氧化碳为还原气氛，升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，以 1400°C 焙烧 4 小时，冷却至室温。得到的烧结产品经研碎后，用球磨磨细等后处理工艺后得到样品。该荧光粉在 400nm 的近紫外光的激发下发射波长在 425nm 到 600nm 之间，发射峰值波长 488nm，相对发光强度见表 1。

实施例 15

将实施例 1 得到的蓝色荧光粉和 β -SiAlON:Eu 绿色荧光粉、CaAlSiN₃:Eu 红色荧光粉按质量比 3: 6: 1 比例分散在树脂中, 调浆后涂敷在 405nm 的紫外 LED 芯片上, 固化, 并焊接好电路, 用树脂封结, 即可得到发白光的发光装置, 其色坐标为(0.3956, 0.3779), 色再现范围为 80%NTSC。

实施例 16

将实施例 5 得到的蓝色荧光粉和实施例 12 得到的绿色荧光粉、(Sr,Ca)₂Si₅N₈:Eu 红色荧光粉按质量比 2: 8: 1 比例分散在树脂中, 调浆后涂敷在 405nm 的紫外 LED 芯片上, 固化, 并焊接好电路, 用树脂封结, 即可得到发白光的发光器件, 其色坐标为(0.3796, 0.3589), 显色指数 86.1, 相关色温 4198K。

表 1 实施例 1-14 所制备的荧光粉的最佳激发光波长以及发射峰值波长位置、相对发光强度 (选取在 400nm 光激发下, Ca₂Lu_{0.98}ZrScAl₂GeO₁₂:Ce_{0.02} 的发光强度为 100%)

编号	荧光粉化学式	发射峰值 波长(nm)	激发光 (nm)	相对 发光 强度 (%)
实施例 1	Ca ₂ Lu _{0.98} ZrScAl ₂ GeO ₁₂ : Ce _{0.02}	480	400	100
实施例 2	Ca ₂ Lu _{0.98} ZrScAl ₂ Ge _{0.9} Si _{0.1} O ₁₂ : Ce _{0.02}	483	400	103
实施例 3	Ca ₂ Lu _{0.98} ZrScAl ₂ Ge _{0.7} Si _{0.3} O ₁₂ : Ce _{0.02}	485	400	118
实施例 4	Ca ₂ Lu _{0.98} ZrScAl ₂ Ge _{0.4} Si _{0.6} O ₁₂ :Ce _{0.02}	486	400	144
实施例 5	Ca ₂ Lu _{0.98} ZrScAl ₂ SiO ₁₂ :Ce _{0.02}	500	400	445
实施例 6	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al _{1.8} Ge _{1.2} O ₁₂ : Ce _{0.01}	481	400	79
实施例 7	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al _{1.8} Ge _{1.2} O ₁₂ : Ce _{0.02}	487	400	95
实施例 8	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al _{1.8} Ge _{1.2} O ₁₂ : Ce _{0.04}	493	400	82
实施例 9	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al _{1.8} Ge _{1.2} O ₁₂ : Ce _{0.1}	499	400	59
实施例 10	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al _{1.8} Ge _{1.2} O ₁₂ : Ce _{0.15}	501	400	42
实施例 11	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{0.8} Hf _{0.2} ScAl ₂ GeO ₁₂ : Ce _{0.02}	475	400	82
实施例 12	Ca _{1.8} Y _{0.78} Lu _{0.4} Zr _{0.8} Sc _{1.2} Al ₂ GeO ₁₂ : Ce _{0.02}	517	430	83
实施例 13	Ca _{2.2} Gd _{0.68} Lu _{0.3} Zr _{1.2} Sc _{0.8} Al ₂ GeO ₁₂ : Ce _{0.02}	546	455	53
实施例 14	Ca ₂ Lu _{0.98} Zr _{1.2} Sc _{0.8} Al _{2.2} Ge _{0.8} O ₁₂ :Ce _{0.02}	488	400	90

由上述内容可知, 本发明上述的实施例实现了如下技术效果: 通过利用 Ca-(Zr/Hf), Ca-Sc-(Ge/Si)替换(Y/La/Gd)₃Al₅O₁₂中的部分(Y/La/Gd)和 Al, 调节上述 Ln 所代表的三价稀土元素 Lu、Y 或 Gd 稀土元素的种类和比例以及发光中心元素 Ce 元素的浓度即可实现荧光粉的发射峰值波长和光谱覆盖面积的可调节。由于发光中心元素在紫外区和蓝光区都有很强的激发峰, 能够很好地匹配紫外光、近紫外光或蓝光的芯片, 而且在荧光粉中引入 Ge 和/或 Si, Ge 离子的电负性较大且其半径与 Al 离子极为接近, 使荧光粉结构更为稳固与紧凑, 加入 Si 能够大幅度提高荧光粉的发光效率。从而能够使荧光粉满足不同发光器件对发光材料光色性能的应用要求。

由上表 1 中可以看出,与现有技术中的 $Y_{3-x}Ca_xAl_{5-x}(Zr/Hf)_xO_{12}$ 荧光粉的发射峰值波长的调节范围在 530nm~560nm 相比,本发明的荧光粉的发射峰值波长的可调范围更广,且更偏向于蓝光区域。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种石榴石型结构的荧光粉，其特征在于，所述荧光粉的化学式为 $\text{Ca}_a\text{Ln}_{b-k}\text{M}^1_c\text{Sc}_d\text{Al}_e\text{M}^2_f\text{O}_{12}:\text{Ce}_k$ ，其中，Ln 表示三价稀土元素，所述三价稀土元素为 Lu、Y 以及 Gd 中的至少一种； M^1 表示 Zr 和 Hf 中至少一种； M^2 表示 Ge 和 Si 中至少一种； $1.8 \leq a \leq 2.2$ ； $0.78 \leq b \leq 1.2$ ； $0.8 < c < 1.2$ ； $0.8 < d < 1.2$ ； $1.8 \leq e < 2.2$ ； $0.8 < f < 1.2$ ； $0 < k \leq 0.15$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的荧光粉，其特征在于，Ln 为 Lu。
3. 根据权利要求 1 所述的荧光粉，其特征在于， M^1 为 Zr。
4. 根据权利要求 1 所述的荧光粉，其特征在于， $a+b+k=3$ ， $c+d=2$ ， $e+f=3$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的荧光粉，其特征在于， $a=2$ ， $b+k=1$ ， $c=1$ ， $d=1$ ， $e=2$ ， $f=1$ 。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的荧光粉，其特征在于， $0.01 \leq k \leq 0.04$ 。
7. 一种发光装置，所述发光装置包括光源和荧光粉，所述荧光粉包括权利要求 1 至 5 中任一项所述的石榴石型结构的荧光粉。
8. 根据权利要求 7 所述的发光装置，其特征在于，所述荧光粉为权利要求 1 至 5 中任一项所述的石榴石型结构的荧光粉。
9. 根据权利要求 8 所述的发光装置，其特征在于，所述光源为在 325nm~480nm 的波长范围内具有发射峰的半导体固体发光元件。
10. 根据权利要求 9 所述的发光装置，其特征在于，所述荧光粉为在所述光源的激发下发射出波长为 450nm~550nm 的发射峰的荧光粉。

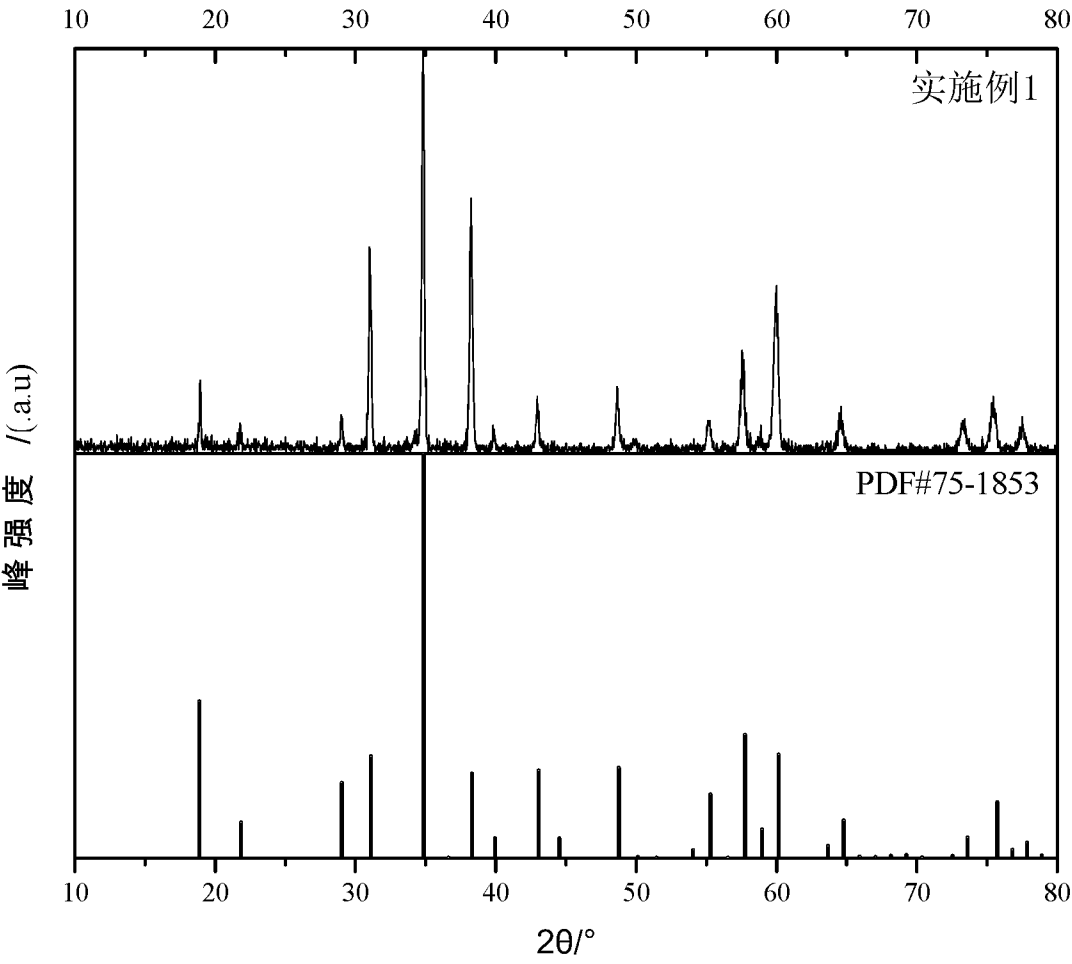


图 1

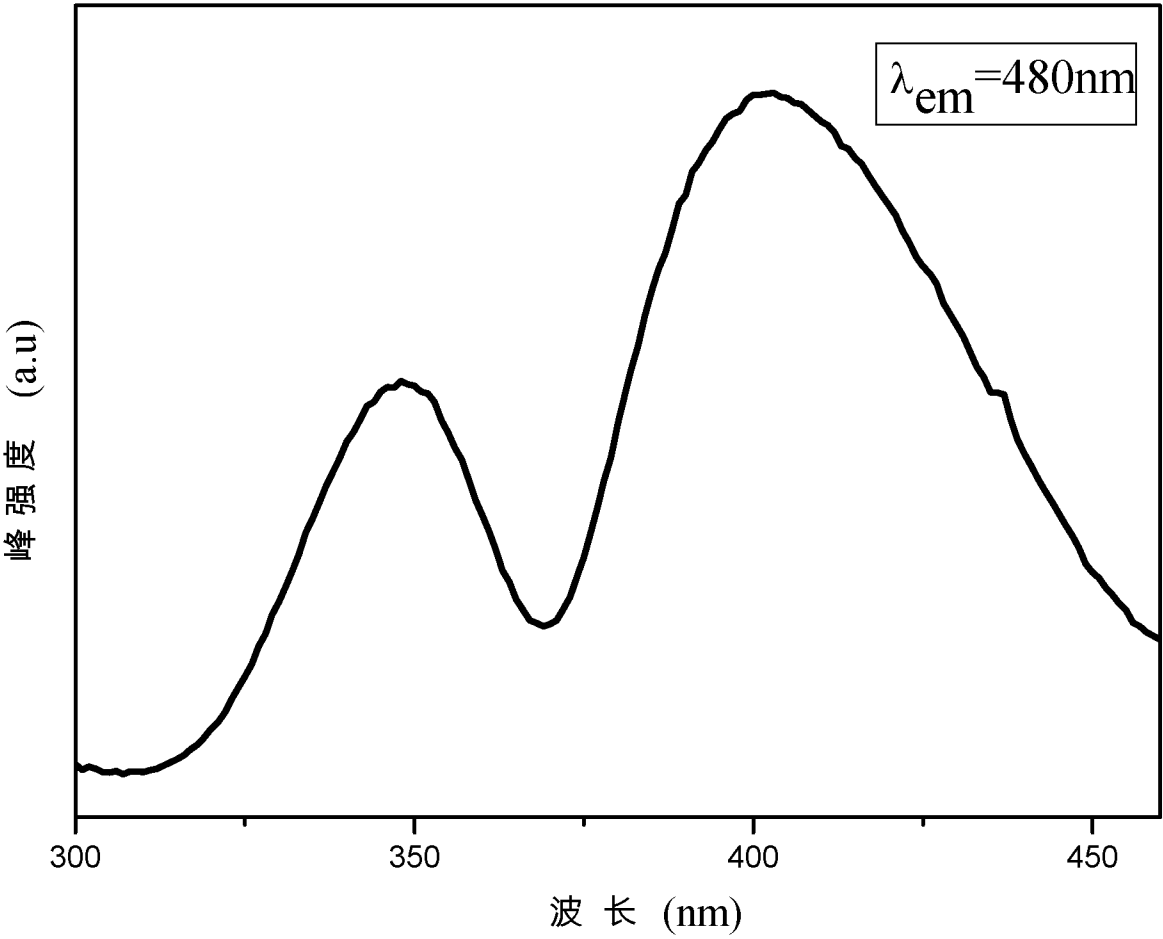


图 2

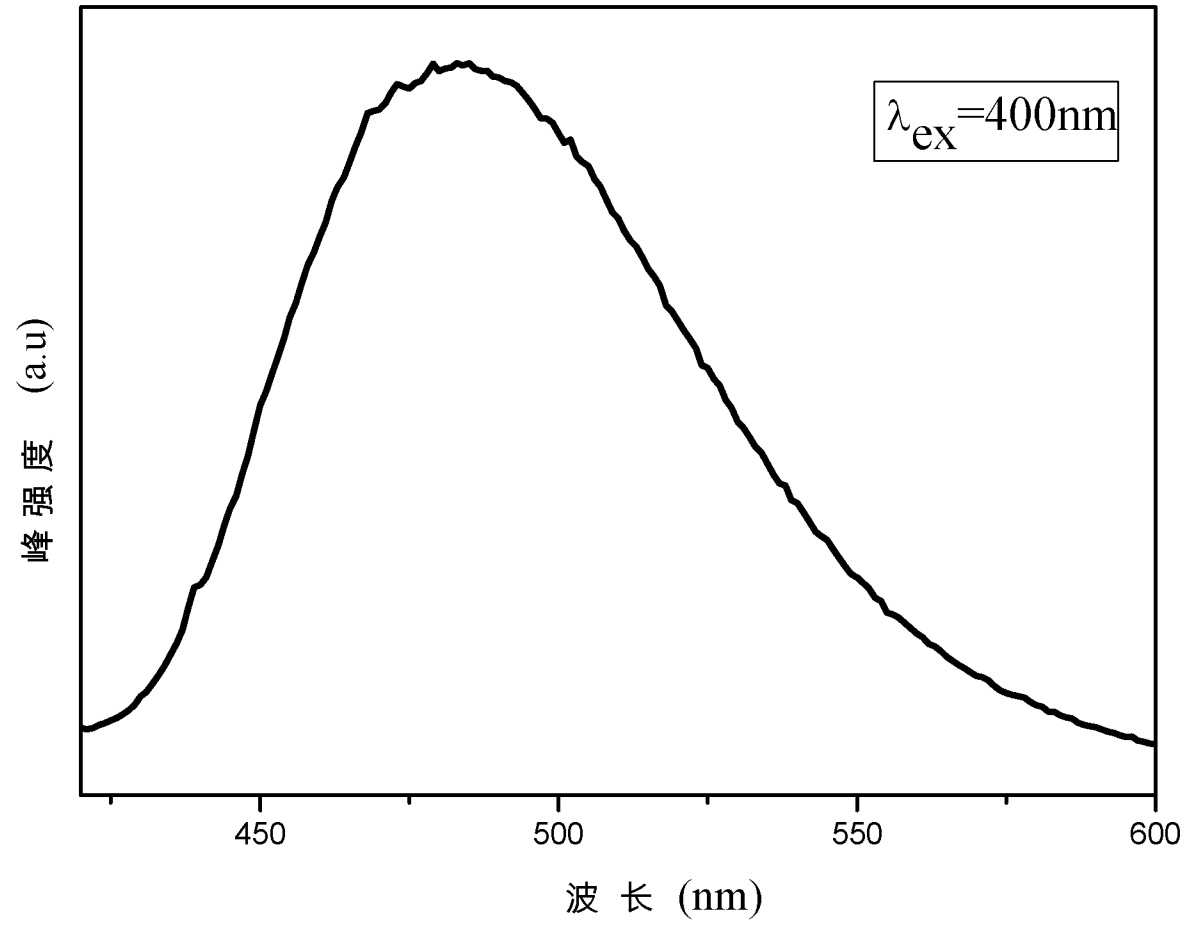


图 3

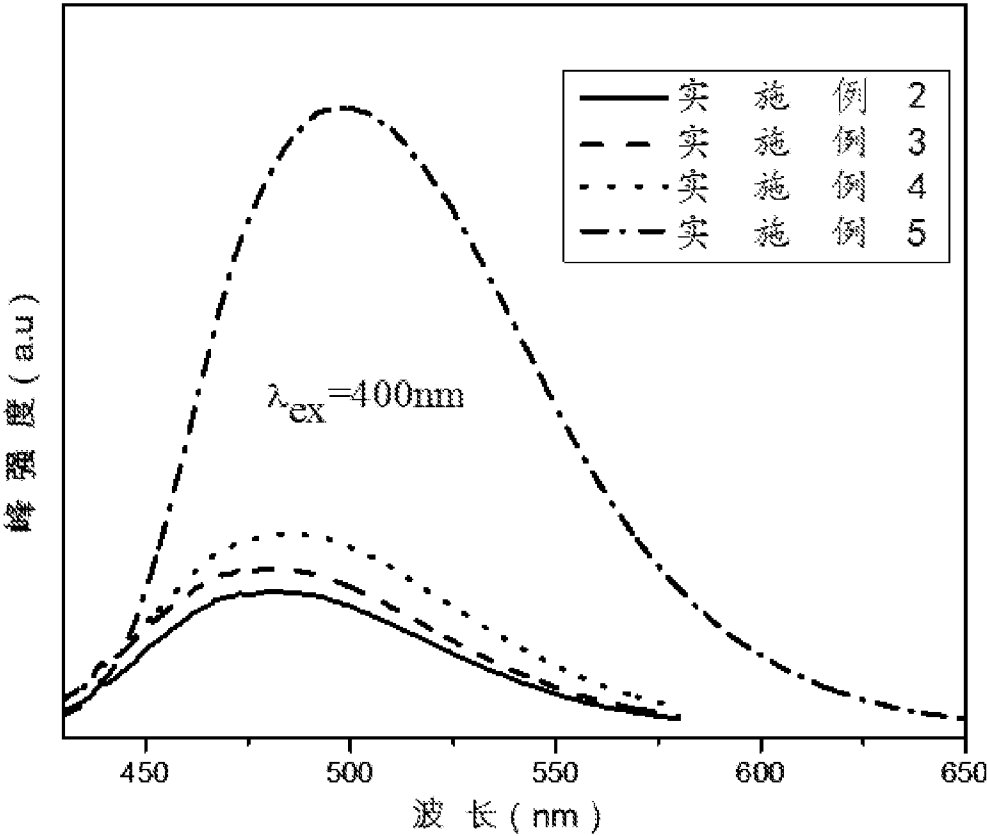


图 4

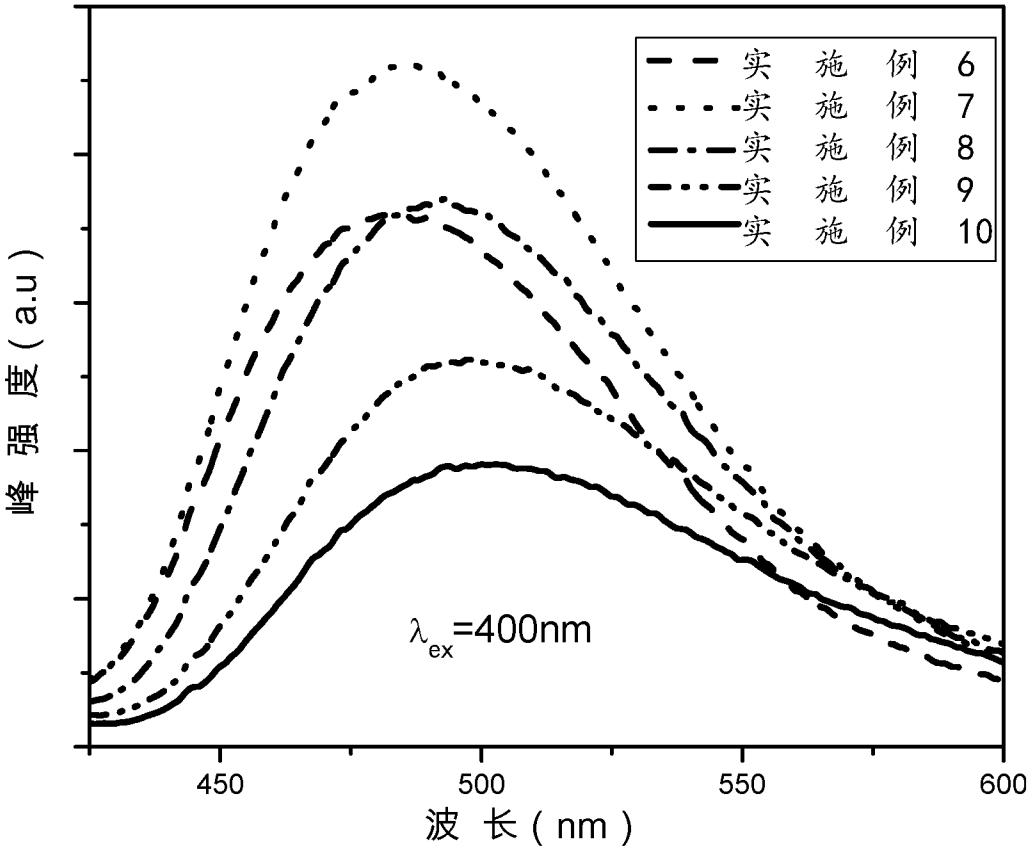


图 5

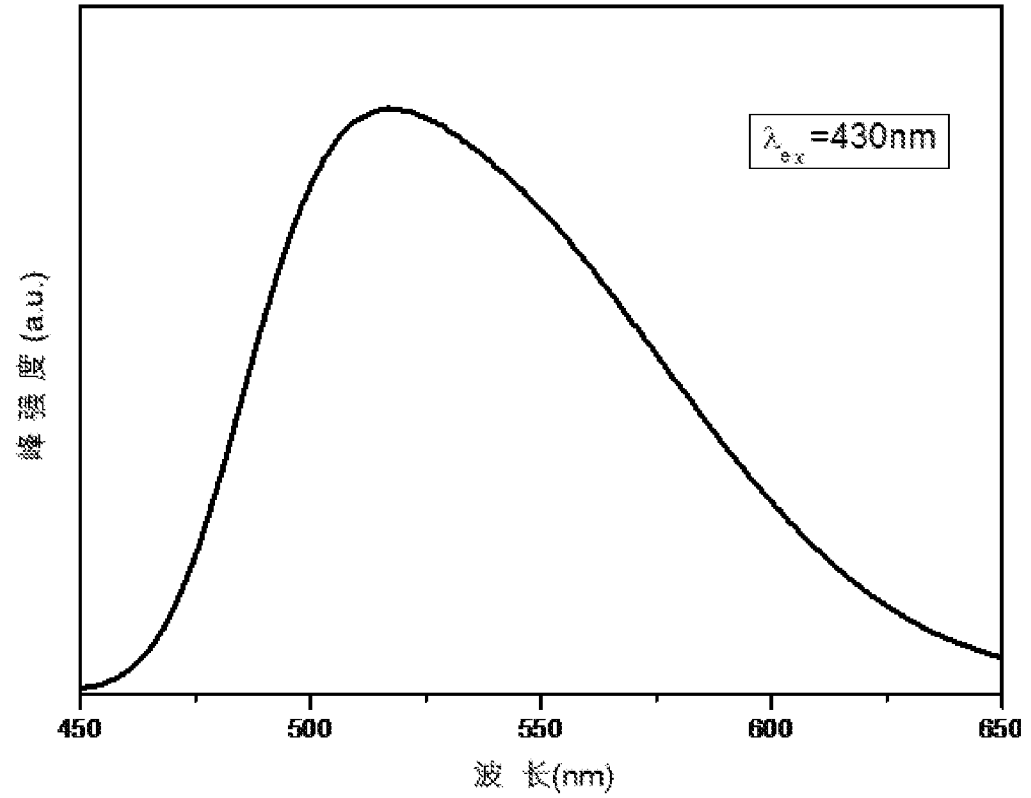


图 6

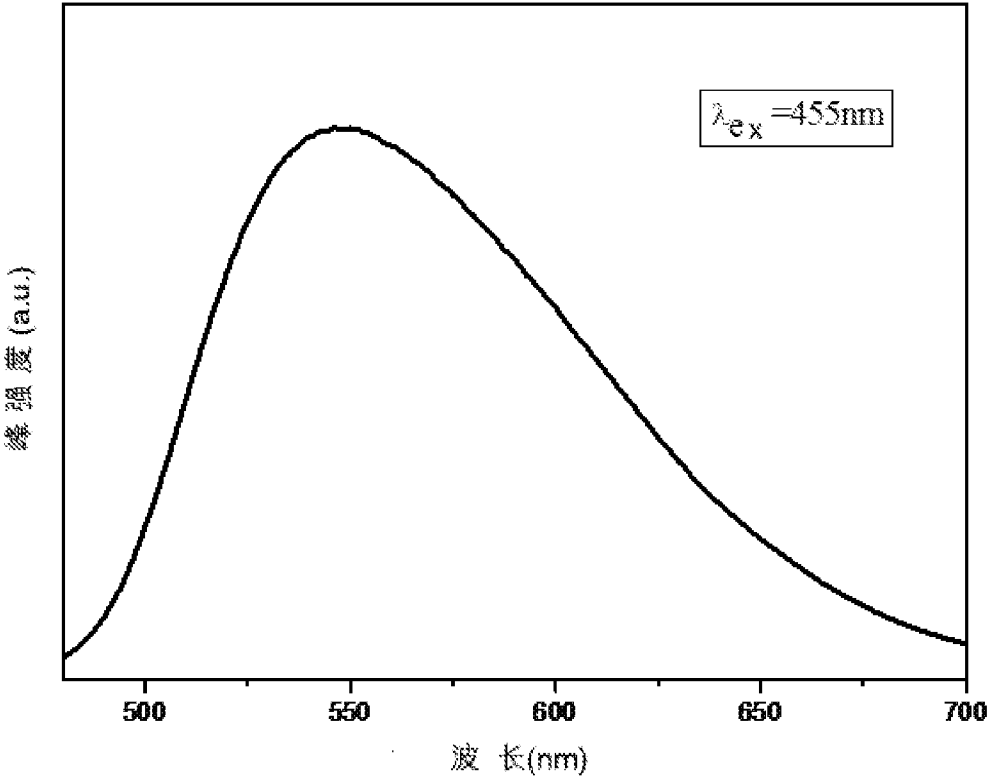


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/111495

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/80 (2006.01) i; H01L 33/50 (2010.01) 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)

C09K 11/-; H01L 33/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: fluorescence, luminescence, Ca, Lu, Y, Gd, Zr, Hf, Sc, Al, Si, Ge, O, Ce, garnet, fluophor, phosphor, calcium, lutetium, yttrium, gadolinium, zirconium, hafnium, germanium, silicium, cerium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	ZHENG, Yaling et al., "Synthesis, Structure and Luminescent Properties of a New Blue-Green-Emitting Garnet Phosphor Ca ₂ LuScZrAl ₂ GeO ₁₂ : Ce ³⁺ ", POYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, vol. 6, 13 July 2016 (13.07.2016), figure 6	1-10
Y	GONG, Xinghong et al., "Novel Garnet-Structure Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄), 3:Ce ³⁺ Phosphor and Its Structural Tuning of Optical Properties", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 53, no. 13, 10 June 2014 (10.06.2014), abstract, table 1, and figure 5	1-10
Y	CN 1955116 A (FUJIFILM CORPORATION), 02 May 2007 (02.05.2007), claims 1-3, and description, page 5, paragraph 6	1-10

☐ 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 28 February 2017 (28.02.2017)	Date of mailing of the international search report 07 March 2017 (07.03.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 ZHANG, Dan Telephone No.: (86-10) 62086317

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/111495

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1955116 A	02 May 2007	JP 2007112951 A	10 May 2007
		EP 1777281 A3	03 October 2007
		EP 1777281 A2	25 April 2007
		US 2007091950 A1	26 April 2007

A. 主题的分类 C09K 11/80(2006.01)i; H01L 33/50(2010.01)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) C09K11/-; H01L33/- 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)) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 石榴石, 荧光, 发光, Ca, Lu, Y, Gd, Zr, Hf, Sc, Al, Si, Ge, O, Ce, garnet, fluophor, phosphor, calcium, lutetium, yttrium, gadolinium, zirconium, hafnium, germanium, silicium, cerium														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>Yaling Zheng等. "Synthesis, Structure and Luminescent Properties of a New Blue-Green-Emitting Garnet Phosphor Ca₂LuScZrAl₁₂GeO₁₂:Ce³⁺" Poyal Society of Chemistry, 第6卷, 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13), 图6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>Xinghong Gong等. "Novel Garnet-Structure Ca₂GdZr₂(AlO₄)₃:Ce³⁺ Phosphor and Its Structural Tuning of Optical Properties" Inorganic Chemistry, 第53卷, 第13期, 2014年 6月 10日 (2014 - 06 - 10), 摘要, 表1, 图5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1955116 A (富士胶片株式会社) 2007年 5月 2日 (2007 - 05 - 02) 权利要求1-3, 说明书第5页第6段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	Yaling Zheng等. "Synthesis, Structure and Luminescent Properties of a New Blue-Green-Emitting Garnet Phosphor Ca ₂ LuScZrAl ₁₂ GeO ₁₂ :Ce ³⁺ " Poyal Society of Chemistry, 第6卷, 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13), 图6	1-10	Y	Xinghong Gong等. "Novel Garnet-Structure Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce ³⁺ Phosphor and Its Structural Tuning of Optical Properties" Inorganic Chemistry, 第53卷, 第13期, 2014年 6月 10日 (2014 - 06 - 10), 摘要, 表1, 图5	1-10	Y	CN 1955116 A (富士胶片株式会社) 2007年 5月 2日 (2007 - 05 - 02) 权利要求1-3, 说明书第5页第6段	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	Yaling Zheng等. "Synthesis, Structure and Luminescent Properties of a New Blue-Green-Emitting Garnet Phosphor Ca ₂ LuScZrAl ₁₂ GeO ₁₂ :Ce ³⁺ " Poyal Society of Chemistry, 第6卷, 2016年 7月 13日 (2016 - 07 - 13), 图6	1-10												
Y	Xinghong Gong等. "Novel Garnet-Structure Ca ₂ GdZr ₂ (AlO ₄) ₃ :Ce ³⁺ Phosphor and Its Structural Tuning of Optical Properties" Inorganic Chemistry, 第53卷, 第13期, 2014年 6月 10日 (2014 - 06 - 10), 摘要, 表1, 图5	1-10												
Y	CN 1955116 A (富士胶片株式会社) 2007年 5月 2日 (2007 - 05 - 02) 权利要求1-3, 说明书第5页第6段	1-10												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 <table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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										
* 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 2017年 2月 28日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 7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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 张丹 电话号码 (86-10)62086317												

国际申请号
PCT/CN2016/111495

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	1955116	A	2007年 5月 2日	JP	2007112951	A	2007年 5月 10日
				EP	1777281	A3	2007年 10月 3日
				EP	1777281	A2	2007年 4月 25日
				US	2007091950	A1	2007年 4月 26日