



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103154196 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201180048184. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 09. 16

C09K 11/77(2006. 01)

(30) 优先权数据

102010047474. 6 2010. 10. 06 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/004652 2011. 09. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02012/045393 DE 2012. 04. 12

(71) 申请人 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 T·朱斯特尔

A·布莱斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

权利要求书1页 说明书9页 附图12页

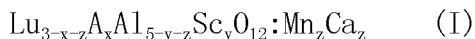
(54) 发明名称

Mn 活化的磷光体

(57) 摘要

本发明涉及通式(I)的化合物：
 $\text{Lu}_{3-x-z}\text{A}_x\text{Al}_{5-y-z}\text{Sc}_y\text{O}_{12}:\text{Mn}_z\text{Ca}_z$ ，其中A表示Y、Gd或Tb，x表示0-2.90范围内的值，y表示0-0.50范围内的值，z表示0.005-0.05范围内的值，本发明还涉及制备这些磷光体的方法以及它们作为转化磷光体或在灯中的用途。

1. 式 I 的化合物



其中

A 表示 Y、Gd 或 Tb,

x 表示 0-2.90 范围内的值,

y 表示 0-0.50 范围内的值,

z 表示 0.005-0.05 范围内的值。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物,其特征在于 x 表示 0-2.0 范围内的值,优选 0.10-0.90 范围内的值。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的化合物,其特征在于 y 表示 0.10-0.45 范围内的值,优选 0.20-0.40 范围内的值。

4. 制备根据权利要求 1-3 中任一项所述的化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 混合含镨、含钕、含钙、含铝、含锰、含钇、含铽和 / 或含钆的材料,
- b) 加入至少一种另外的无机和 / 或有机物质,
- c) 热处理该混合物。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于所述无机或有机物质(方法步骤 b)选自卤化铵,碱土金属氟化物,如氟化钙、氟化锶或氟化钡,碱土金属硼酸盐或碱金属硼酸盐,硼酸,碱土金属碳酸盐或碱金属碳酸盐或碳酸氢铵,柠檬酸,醇化物,以及草酸盐和 / 或硅酸盐,例如 TEOS。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的方法,其特征在于混合物的热处理在多个步骤,优选在两步中进行。

7. 光源,其特征在于其包括半导体和至少一种根据权利要求 1-3 中任一项所述的式 I 的化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的光源,其特征在于所述半导体是发光镧铝镓氮化物,特别是式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 的发光镧铝镓氮化物,其中 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$, 并且 $i+j+k=1$ 。

9. 发光装置,其特征在于其含有至少一个根据权利要求 7 或 8 所述的光源。

10. 根据权利要求 9 所述的发光装置,其特征在于,磷光体和半导体之间的光耦合通过光导布置来获得。

11. 显示设备,特别是液晶显示设备(LC 显示器),其特征在于其包括至少一个根据权利要求 9 或 10 所述的发光装置。

12. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的至少一种化合物作为转化磷光体用于部分或全部转化来自发光二极管的蓝或近紫外发射的用途。

Mn 活化的磷光体

[0001] 本发明涉及 Mn^{4+} 活化的磷光体,还涉及用于制备这些化合物的方法以及它们作为转化磷光体或在灯中的用途。

[0002] 发光材料用在荧光光源、发射显示屏中以及作为闪烁器晶体用于将不可见辐射或高能粒子转化为可见光。已发现的广泛用于此用途的一类材料是 Ce^{3+} 掺杂的石榴石,尤其是 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG) 和 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAGaG:Ce),其中进一步掺杂如 Lu^{3+} 或 Tb^{3+} 已被用于光谱的优化。

[0003] 早在 1996 年,即,在具有高能量效率和若干坎德拉光通量的蓝光 InGaN LEDs 的工业化实现后不久,使用 YAG:Ce 或 YAGaG:Ce 通过部分转化蓝光获得了白光 LEDs,由于这些磷光体的黄-橙发射颜色与 LEDs 的蓝发射颜色互补,由此可以加合地获得白光。

[0004] 直到现在,所有市售的白光 LEDs 已经含有发射蓝光的 InGaN 芯片,所述芯片被一层 YAG:Ce 或 YAGaG:Ce 所覆盖。这种方法的实质缺陷是,一方面发射颜色依赖于视角,其是芯片的不均质涂层的结果。另一方面,在基于二色光谱(蓝+黄-橙)的光源依赖于色温和低色温 ($T_c < 5000\text{K}$) 情况下,不能获得具有足够高的颜色再现 ($\text{CRI} > 80$) 的颜色再现。

[0005] 那就是为什么,为了扩展产品光谱和为了提高白光 LEDs 的颜色再现,目前的主要目标是获得三色 LEDs。为此目的,必须提供具有高量子产额和高流明当量,在蓝色光谱区具有高吸收的发射绿光或黄光和红光的磷光体。

[0006] 在众多专利申请中已经为此目的提出了一系列合适的发射红光的磷光体,例如, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 和 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 或这些发光体的混合物。

[0007] 迄今为止应用的发射红光的磷光体的缺点是它们相对低的稳定性,这部分可归因于对硫化物或氮化物主晶格水解的敏感性以及部分可归因于 Eu^{2+} 活化剂的氧化还原不稳定性。此外,200-270lm/W 的流明当量,由于宽的发射带,不如已知的 Eu^{3+} 磷光体在 280-360lm/W 的流明当量高。因此对具有高流明当量的用于 LEDs 的高效和稳定的发射红光的磷光体的研究并未减少。

[0008] 本发明的目的是开发含镨的石榴石磷光体,其具有红色发光,并且特别适于在用于产生暖白光的大功率 pcLEDs 中使用。

[0009] 令人惊讶的是,现已发现, Mn^{4+} 活化的含镨的石榴石磷光体实现了上述目的。

[0010] 四价锰在三价铝的晶格格位处的结合此处必须通过二价离子如 Ca^{2+} 或 Sr^{2+} 在 Lu^{3+} 格位处的结合来补偿。

[0011] 因此本发明的第一实施方案是式 I 的化合物,

[0012] $\text{Lu}_{3-x-z}\text{A}_x\text{Al}_{5-y-z}\text{Sc}_y\text{O}_{12}:\text{Mn}_z\text{Ca}_z$ (I)

[0013] 其中

[0014] A 表示 Y、Gd 或 Tb

[0015] x 表示 0-2.90 范围内的值

[0016] y 表示 0-0.50 范围内的值

[0017] z 表示 0.005-0.05 范围内的值。

[0018] x 优选表示 0-2.0 范围内的值,并且特别优选 0.10-0.90 范围内的值。

[0019] y 优选表示 0.10–0.45 范围内的值,并且特别优选 0.20–0.40 范围内的值。

[0020] 根据本发明的式 I 的化合物在下文中也被简称为磷光体。

[0021] 根据本发明的磷光体给出了良好的 LED 品质,甚至当少量使用时。LED 品质通过常规参数,例如,显色指数(Colour Rendering Index)或在 CIE x 和 CIE y 坐标中的颜色点的方式来描述。

[0022] 显色指数或 CRI 是本领域技术人员所熟知的无量纲照明质量,其比较的是人造光源的色彩再现忠实度和太阳光或灯丝光源的色彩再现忠实度(后两者具有 100 的 CRI)。

[0023] CIE x 和 CIE y 表示本领域技术人员所熟知的在标准 CIE 色彩图表中的坐标(这里标准观察者 1931),通过所述 CIE x 和 CIE y 的方式来描述光源的色彩。

[0024] 以上提及的所有量都是通过本领域技术人员所熟知的方法由光源的发射光谱计算的。

[0025] 在本申请的上下文中,术语红色光是指其最大强度位于 600 至 680nm 之间的波长处的光。

[0026] 本发明还涉及制备式 I 的化合物的方法,所述方法包括以下步骤:

[0027] a) 混合含镨、含铈、含钙、含铝、含锰、含钇、含铽和 / 或含钕的材料

[0028] b) 加入至少一种另外的无机和 / 或有机物质

[0029] c) 热处理该混合物。

[0030] 在上述提及的热处理的情况中,通常在 800°C 以上的温度下实施该反应。优选在 多步法,特别优选在两步法中实施热处理,所述两步法即首先在 >900° C 的温度下在空气中进行煅烧,和随后优选在 >1500° C 的温度下,特别优选在 T=1600–1800° C 下进行煅烧。或者,还可以在还原条件下进行煅烧(例如使用一氧化碳、合成气体(Formiergas)或氢气或贫氧气氛)。

[0031] (步骤 c 中)使用的无机或有机物质是选自如下的物质:卤化铵,碱土金属氟化物,诸如氟化钙、氟化锶或氟化钡,碱土金属硼酸盐或碱金属硼酸盐,硼酸,碱土金属碳酸盐或碱金属碳酸盐或碳酸氢铵,柠檬酸,醇化物,以及草酸盐和 / 或硅酸盐,例如 TEOS。优选添加柠檬酸和草酸盐。草酸盐可任选地已在步骤 a) 中添加。

[0032] 根据本发明的磷光体可以通过常规固态扩散法(从相应碱土金属、半金属、金属或稀土元素的氧化物、硝酸盐、碳酸盐或卤化物起始)或通过湿化学法由无机和 / 或有机金属和 / 或稀土元素盐通过溶胶-凝胶法、共沉淀法和 / 或干燥法制备。根据本发明,优先的是湿化学法,特别优选记住添加柠檬酸的湿化学法。

[0033] 在藉由磷光体的含水前体的湿化学法中,以下方法是已知的:

[0034] ● 与 NH_4HCO_3 溶液共沉淀(参见,例如, Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. *präp.* anorg. Chem. 2002 [Blasius' s Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem. 2002])

[0035] ● 用柠檬酸和乙二醇的溶液的 Pecchini 法(参见,例如, Annual Review of Materials Research Vol. 36:2006, 281–331)

[0036] ● 使用脲的燃烧法

[0037] ● 含水或有机盐溶液(起始物质)的喷雾干燥法

[0038] ● 含水或有机盐溶液(起始物质)的喷雾热解法

[0039] ●硝酸盐溶液的蒸发和残余物的热转化

[0040] ●用含有柠檬酸或草酸盐的溶液沉淀

[0041] 在以上提及的共沉淀法中,将 TEOS/ NH_4HCO_3 溶液添加到,例如,相应磷光体起始物质的氯化物溶液中,导致形成磷光体前体,随后通过一步或多步热处理将其转化为磷光体。

[0042] 在 Pecchini 法中,在室温下将由柠檬酸和乙二醇组成的沉淀剂添加到,例如,相应磷光体起始物质的硝酸盐溶液中,并随后加热该混合物。粘度的增加导致磷光体前体的形成。

[0043] 在已知的燃烧法中,将硝酸盐溶液,例如,相应起始物质的硝酸盐溶液溶解在水中,然后回流该溶液,并加入脲,导致磷光体前体的缓慢形成。

[0044] 喷雾热解法是气溶胶法的一种,其特征在于将溶液、悬浮液或分散体喷入以各种方式加热的反应空间(反应器)中,形成和沉积固体颗粒。与在 $<200^\circ\text{C}$ 的热气体温度下的喷雾干燥法相比,喷雾热解法,作为高温方法,除了溶剂的挥发之外,还涉及所使用的起始物质(例如盐类)的热分解和物质(例如氧化物或混合氧化物)的再形成。

[0045] 在使用柠檬酸或草酸盐的溶液进行沉淀的情况中,将氧化物或碳酸盐溶液,例如,相应起始物质的氧化物或碳酸盐溶液,溶解在浓 HNO_3 中,并随后加入上述溶液,然后蒸发或过滤该混合物。根据本发明,该方法是优选的。

[0046] WO2007/144060 (Merck) 中详细描述了上述方法变体中的前六种,通过引用的方式将该文献的全部内容并入到本申请内。

[0047] 按照本发明的发射橙 / 红光的磷光体也可以与发射绿光的磷光体混合,使得这样的混合物极其适于在一般照明(例如用于暖白 LEDs) 和 LCD 背光中的应用。

[0048] 因此,本发明的另一实施方案是包含至少一种式 I 的化合物和至少一种发射绿光的磷光体的混合物,其中后者优选选自 Ce 掺杂的石榴石,优选 LuAG:Ce 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ 或 $\text{CaSc}_2\text{O}_4\text{:Ce, Na}$ 。

[0049] 按照本发明,式 I 的化合物(或磷光体)和所述至少一种发射绿光的磷光体通常以 20:1-1:1 的重量比存在。根据本发明,所述至少一种式 I 的磷光体和所述至少一种发射绿光的磷光体优选以 10:1-3:1 的重量比存在,并且特别优选 6:1-4:1。

[0050] 根据本发明的磷光体的粒度通常在 50nm 至 $30\mu\text{m}$ 之间,优选在 $1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 之间。

[0051] 在进一步优选的实施方案中,颗粒形式的磷光体具有由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物组成的连续表面涂层。此表面涂层具有的优点是,通过涂层材料折光指数的适当分级,折光指数可以与环境匹配。在这种情况下,在磷光体表面处的光散射减少,并且更大比例的光可以穿入磷光体并被吸收和在其中被转化。此外,由于总的内反射减少,折光指数匹配的表面涂层使更多的光从该磷光体中耦合输出。

[0052] 此外,如果磷光体必须被封装的话,连续层是有利的。为了对抗磷光体或其部件对媒介环境中的扩散水或其它材料的敏感性,这可能是必须的。用封闭的壳进行封装的另一原因是来自芯片中产生的热量的实际磷光体的热去耦。这种热导致磷光体荧光产额减少,并且还可能影响荧光的颜色。最后,这种类型的涂层通过防止磷光体中出现的晶格振动传播至环境能够使磷光体的效率增加。

[0053] 此外,对磷光体而言,优选具有由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合

氧化物或磷光体组合物组成的多孔表面涂层。这些多孔涂层提供了进一步减小单层折光指数的可能性。这种类型的多孔涂层可以通过如在 W003/027015 中所描述的三种常规方法产生：玻璃的蚀刻（例如钠钙玻璃（参见 US4019884）），施涂多孔层，以及多孔层和蚀刻操作的组合，该文献通过引用的方式将其全部范围并入本申请中。

[0054] 在另一优选的实施方案中，磷光体颗粒具有带有促进化学键合到（优选由环氧或有机硅树脂构成的）环境上的官能团的表面。这些官能团可以是例如经由氧基（Oxogruppen）键合并能与基于环氧化物和 / 或有机硅的粘合剂的组分形成连接的酯或其它衍生物。这种类型的表面具有促进磷光体均匀并入粘合剂中的优点。此外，可由此将磷光体 / 粘合剂体系的流变性质以及适用期调节至特定程度。由此简化该混合物的加工。

[0055] 由于施加至 LED 芯片的磷光体层优选由有机硅和均匀磷光体颗粒的混合物组成，所述混合物通过本体流延施加，并且所述有机硅具有表面张力，因此这种磷光体层在显微水平上是不均匀或者所述层的厚度在各处并非处处恒定。如果磷光体不通过本体流延施加而是在所谓的芯片级转换法（其中借助静电法将高浓缩的薄磷光体层直接施加到芯片表面上）中施加，情况通常也如此。

[0056] 籍助于上述方法，可生产任何期望外部形状的磷光体颗粒，诸如球形颗粒、片状和结构化材料和陶瓷。

[0057] 作为另一优选实施方案的薄片状磷光体的制备由相应的金属和 / 或稀土元素盐通过常规方法来进行。EP763573 和 DE102006054331 中详细描述了制备方法，将这两篇文献的全部范围通过引用的方式并入本申请中。这些薄片状磷光体可以如下制备：通过在水分散体或悬浮液中的沉淀反应，用磷光体层涂布具有极大长宽比、原子级平滑表面和可调厚度的天然或合成制得的高度稳定的载体或基底，包括例如云母、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、玻璃或 TiO_2 薄片。除云母、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、玻璃或 TiO_2 或其混合物外，薄片也可以由磷光体材料本身构成或由另一种材料组成。如果薄片本身仅充当磷光体涂层的载体，则其必须由可透过 LED 的一次辐射或吸收该一次辐射并将这种能量传递给磷光体层的材料构成。将该薄片状磷光体分散在树脂（例如有机硅或环氧树脂）中并将该分散体施加到 LED 芯片上。

[0058] 可以在大工业规模上制备厚度为 50nm 至约 20 μm ，优选在 150nm 和 5 μm 之间的薄片状磷光体。这里的直径为 50nm 至 20 μm 。

[0059] 其通常具有 1:1 至 400:1，特别是 3:1 至 100:1 的长宽比（直径与颗粒厚度之比）。

[0060] 薄片尺寸（长 × 宽）取决于布置。薄片还适于在转化层内作为散射的中心，尤其是如果它们具有特别小的尺寸时。

[0061] 可以在本发明的薄片状磷光体的朝向 LED 芯片的表面上提供对 LED 芯片发出的一次辐射具有抗反射作用的涂层。这导致该一次辐射的反向散射降低，从而能将一次辐射更好耦合到本发明的磷光体中。

[0062] 适用于此用途的是例如，折光指数匹配的涂层，其必须具有下列厚度 d ： $d = [\text{LED 芯片的一次辐射的波长} / (4 * \text{磷光体陶瓷的折光指数})]$ ，参见例如 Gerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag, 第 18 版, 1995。这种涂层也可以由光子晶体构成，其也包括薄片状磷光体表面的结构化以实现特定功能。

[0063] 陶瓷体形式的根据本发明的磷光体的制造与 DE 102006037730 (Merck)（其整个范围经此引用并入本申请中）中描述的方法类似地进行。在这种方法中，通过湿化学法如

下制备磷光体：混合相应的起始材料和掺杂剂，随后施以等静压制并以均匀、薄和无孔的薄片形式直接施加到芯片表面上。因此不存在该磷光体的激发和发射的位置依赖性变化，这意味着带有该磷光体的 LED 发射颜色一致的均匀光锥并具有高的光输出。可以在大的工业规模下制造陶瓷磷光体，例如以厚度几百纳米至大约 500 微米的薄片形式制造。薄片尺寸(长 × 宽)取决于布置。在直接施加到芯片上的情况下，薄片尺寸应根据芯片尺寸(大约 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 至数平方毫米)来选择，在合适的芯片布置(例如倒装芯片布置)下或相应地，尺寸超出芯片表面的大约 10%-30%。如果该磷光体薄片安装在成品 LED 上，则所有发出的光锥都穿过该薄片。

[0064] 可以用轻金属或贵金属，优选铝或银涂布该陶瓷磷光体的侧表面。该金属涂层的作用在于，光不会从该磷光体侧向射出。侧向射出的光可降低从 LED 中耦合输出的光通量。在等静压制产生棒或薄片后的工艺步骤中进行陶瓷磷光体的金属涂布，其中可任选在金属涂布之前将该棒或薄片切至所需尺寸。为此，例如用包含硝酸银和葡萄糖的溶液润湿侧表面，随后在升高的温度下暴露在氨气氛中。在该方法中在侧表面上形成例如银涂层。

[0065] 或者，无电金属化法也是合适的，参见例如 Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag, 或 Ullmanns **Enzyklopädie** der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology]。

[0066] 如果必要，陶瓷磷光体可以使用水玻璃溶液固定到 LED 芯片的基板上。

[0067] 在另一实施方案中，陶瓷磷光体在与 LED 芯片相反的那侧具有结构化(例如，锥体形)表面。这能从该磷光体中耦合输出尽可能多的光。磷光体上的结构化表面通过使用具有结构化压板的压模进行等静压制并由此将结构压印到该表面中来制造。如果目的是制造尽可能薄的磷光体或薄片，则结构化表面是需要的。压制条件是本领域技术人员已知的(参见 J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], 第 4 章, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998)。重要的是，所用压制温度为要压制的物质的熔点的 $2/3$ 至 $5/6$ 。

[0068] 此外，根据本发明的磷光体可以在大约 410nm 至 530nm，优选 430nm 至大约 500nm 的宽范围内激发。这些磷光体因此不仅适合被发射紫外或蓝光的光源，如 LED 或常规的(例如基于 Hg 的)放电灯激发，也适用于诸如利用在 451nm 的蓝色 In^{3+} 线的那些光源。

[0069] 本发明进一步涉及光源，其特征在于，其包括半导体和至少一种式 I 的化合物或磷光体。

[0070] 本发明进一步涉及光源，其特征在于，其包括半导体和至少一种式 I 的化合物以及至少一种发射绿光的磷光体。这种发光装置优选发射白光或发射具有某种色点的光(按需选色原理)。

[0071] 按需选色概念用来表示使用一种或多种磷光体，使用 pcLED (= 磷光体转化的 LED)，产生具有某种色点的光。这个概念例如，被用于产生某种企业设计，例如用于发光的公司标志、商标等。

[0072] 在根据本发明的光源的优选实施方案中，所述半导体是发光镧铝镓氮化物，特别是具有式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 的那些，其中 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ ，并且 $i+j+k=1$ 。

[0073] 在根据本发明的光源的另一优选实施方案中，所述光源是基于 ZnO 、TCO (透明传

导性氧化物)、ZnSe 或 SiC 的发光布置,或基于有机发光层(OLED)的布置。

[0074] 在根据本发明的光源的另一优选实施方案中,所述光源是呈现电致发光和/或光致发光的光源。所述光源也可以进一步是等离子体源或放电源。

[0075] 这种类型的光源的可能形式对本领域技术人员而言是已知的。它们可以是各种结构的发光 LED 芯片。

[0076] 根据本发明的磷光体可以被分散在树脂(例如环氧或有机硅树脂)中,或者,在合适尺寸比例的情况中,被直接布置在光源上,或根据用途,远离光源布置(后一种布置也包括“远程磷光体技术”)。远程磷光体技术的优点对本领域技术人员而言是已知的,并例如有以下出版物揭示:Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005) L649-L651。

[0077] 本发明还涉及发光装置,特别是用于显示设备的背光的发光装置,其特征在于其包括至少一个如上所述的光源,和涉及具有背光的相应显示设备,特别是液晶显示设备(LC 显示器),其特征在于它们包括至少一个这种类型的发光装置。

[0078] 进一步优选特征在于其 CRI (= 显色指数) > 60, 优选 > 70, 更优选 > 85 的发光装置,尤其是用于一般照明的该发光装置。然而, CRI 值 > 85 仅当根据本发明的式 I 的红光磷光体与绿光磷光体在 LED 中额外地结合时才可以实现。

[0079] 在进一步的实施方案中,发光装置在磷光体和半导体之间的光耦合优选通过光导布置实现。

[0080] 这使得半导体被安装在中心位置并借助光导设备,诸如,光纤被光学耦合至磷光体是可能的。由此,可以获得适合发光意图的仅由一种或多种磷光体(它们可布置形成光幕)和耦合到光源上的光波导构成的灯。由此,可以将强光源安装在有利于电安装的位置并且无需进一步使用电缆而是仅通过铺设光波导就可以在任何所需位置安装包含耦合到光波导管上的磷光体的灯。

[0081] 本发明还涉及根据本发明的磷光体用于部分或完全转化来自发光二极管的蓝光或近紫外光发射的用途。

[0082] 还优选根据本发明的磷光体用于将蓝光或近紫外光发射转化成可见白光辐射的用途。还优选本发明的磷光体用于根据“按需选色”概念将一次辐射转换成特定色点的用途。

[0083] 本发明还涉及根据本发明的磷光体在电致发光材料,如电致发光薄膜(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。该电致发光薄膜的应用领域是,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、自发光车辆牌照、地板图案(与抗压和防滑层压材料组合)、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。

[0084] 下列实施例旨在举例说明本发明。但是,它们无论如何不应被视为限制。该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。实施例中的温度始终以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。此外,不言自明的是,在说明书和在实施例,该组合物中的组分的添加量始终合计为 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份量或总量的重量。

[0085] 即使没有进一步的说明,假定本领域技术人员也将能够在以上说明的最宽范围内

利用以上说明。因此优选的实施方案应当仅被视为说明性公开,其完全不以任何方式限制。通过引用将上文中提及的所有申请和公开的全部公开内容并入本申请。

实施例

[0086] 实施例 1 : $\text{Lu}_{2.995}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12}:\text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$ 的制备

[0087] 在加温下将 5.0125g (0.0126mol) 的 Y_2O_3 、0.0042g 的 CaCO_3 ($4.2115 \times 10^{-5}\text{mol}$) 和 0.0075g ($4.2115 \times 10^{-5}\text{mol}$) 的 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在浓 HNO_3 中。将在 300ml 水中的 15.7827g (0.0427mol) 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入到该溶液中,并随后加入 10g 的柠檬酸,搅拌 30 分钟。在 150°C 下在干燥箱中将该溶液干燥过夜,并精细研磨所得柠檬酸盐前体。该粉末在 1000°C 下煅烧 3h,然后在 1750°C 下在空气中煅烧 5h。

[0088] 实施例 2 : $\text{Lu}_{2.995}\text{Al}_{4.495}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$ 的制备

[0089] 在加温下将 5.0125g 的 Lu_2O_3 和 0.5808g 的 Sc_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中,然后加入 0.0042g 的 CaCO_3 。

[0090] 将 14.2028 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.0075g 的草酸锰溶解在蒸馏水中并加入先前的溶液中。

[0091] 在加温下将 10g 的柠檬酸加入到该溶液中并搅拌 30 分钟。在 130°C 下在干燥箱中使该溶液蒸发过夜,并精细研磨所得柠檬酸盐前体。该粉末在 1000°C 下煅烧 3h,然后在 1700°C 下在空气中煅烧 4h。

[0092] 实施例 3 : $\text{Lu}_{1.4975}\text{Y}_{1.4975}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12}:\text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$ 的制备

[0093] 在加温下将 2.507g 的 Lu_2O_3 和 1.4226g 的 Y_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中并加入 4.2mg 的 CaCO_3 。将 15.783g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 7.5mg 的草酸锰溶解在蒸馏水中并加入先前的溶液中。在加温下将 10g 的柠檬酸加入到该溶液中并搅拌 30 分钟。在 130°C 下在干燥箱中使该溶液蒸发过夜,并研磨所得柠檬酸盐前体。该粉末在 1000°C 下煅烧 3h,然后在 1700°C 下在空气中煅烧 4h。

[0094] 实施例 4 : $\text{Lu}_{1.4975}\text{Gd}_{1.4975}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12}:\text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$ 的制备

[0095] 在加温下将 23.507g 的 Lu_2O_3 和 2.284g 的 Gd_2O_3 溶解在浓 HNO_3 中,然后向该溶液中加入 4.2mg 的 CaCO_3 。

[0096] 将 15.783g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 7.5mg 的草酸锰溶解在蒸馏水中并加入先前的溶液中。在加温下将 10g 的柠檬酸加入到该溶液中并搅拌 30 分钟。在 130°C 下在干燥箱中使该溶液蒸发过夜,并研磨所得柠檬酸盐前体。该粉末在 1000°C 下煅烧 3h,然后在 1700°C 下在空气中煅烧 4h。

[0097] 实施例 5 :发光二极管的生产

[0098] 在转鼓混合器中以如下方式使实施例 1-4 的磷光体与 2 组分有机硅(来自 Dow Corning 的 OE6550)混合:将相同量的磷光体分散在有机硅的两种组分中,在有机硅中磷光体混合物的总浓度以重量计为 8%。

[0099] 将各 5ml 的两种含磷光体的有机硅组分彼此均匀混合并转移到分配器中。借助于分配器装填含有 $100\mu\text{m}^2$ GaN 芯片的空 LED 容器(来自 OSAoptoelectronics, Berlin)。然后将该 LEDs 放置在加热室中以便在 150°C 下固化该有机硅超过 1h。

[0100] 表 1 显示了根据本发明的磷光体的光学性能

[0101]

组成	最大发射 [nm]	CIE 1931
Lu_{2.995}Ca_{0.005}Al_{4.995}Mn_{0.005}O₁₂	664 637	X:0.713 Y:0.283
Lu_{2.995}Ca_{0.005}Al_{4.495}Mn_{0.005}Sc_{0.5}O₁₂	664 651 637	X:0.713 Y:0.283
Lu_{1.4975}Y_{1.4975}Ca_{0.005}Al_{4.995}Mn_{0.005}O₁₂	671 641	X:0.720 Y:0.277
Lu_{1.4975}Gd_{1.4975}Ca_{0.005}Al_{4.995}Mn_{0.005}O₁₂	674	X:0.717 Y:0.282

[0102] CIE x 和 CIE y 表示本领域技术人员所熟知的在标准 CIE 色彩图表中的坐标(这里标准观察者 1931),通过所述 CIE x 和 CIE y 来描述光源的色彩。

[0103] 以上提及的所有量都是通过本领域技术人员所熟知的方法由光源的发射光谱计算的。

附图说明

[0104] 应当指出的是,在以下 16 个附图说明中的磷光体组成在每种情况中由在激光物理学中常用的缩写记号表示。这意味着,例如, Lu_{2.995}Al_{4.995}O₁₂:Mn_{0.005}Ca_{0.005} 以缩写记号表示为“Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺(0.1%), Ca²⁺(0.1%)”。

[0105] 图 1a :显示了组成 Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺(0.1%), Ca²⁺(0.1%) 的磷光体的 X 射线衍射图案与参照物 Lu₃Al₅O₁₂ 的衍射图案的对比。使用 Cu-K-alpha 辐射,用 Rigaku Miniflux II 记录所述 X 射线衍射图案。测量范围 2θ 为 10 - 60°。

[0106] 图 1b :显示了 Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺(0.1%), Ca²⁺(0.1%) 的激发光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0107] 图 1c :显示了 Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺(0.1%), Ca²⁺(0.1%) 的标准化发射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0108] 图 1d :显示了 Lu₃Al₅O₁₂:Mn⁴⁺(0.1%), Ca²⁺(0.1%) 的反射光谱。

[0109] 在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器在 Ulbricht 球中用 Edinburgh Instruments FS920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0110] 图 2a :显示了组成 Lu₃Al_{4.5}Sc_{0.5}O₁₂:Mn(0.1%), Ca(0.1%) 的磷光体的 X 射线衍射图案与参照物 Lu₃Al₅O₁₂ 的衍射图案的对比。使用 Cu-K-alpha 辐射,用 Rigaku Miniflux II 记录所述 X 射线衍射图案。测量范围 2θ 为 10 - 60°。

[0111] 图 2b :显示了 $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的激发光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0112] 图 2c :显示了 $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的标准化发射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0113] 图 2d :显示了 $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的反射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器在 Ulbricht 球中用 Edinburgh Instruments FS920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0114] 图 3a :显示了组成 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的磷光体的 X 射线衍射图案与参照物 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的衍射图案的对比。使用 Cu-K-alpha 辐射,用 Rigaku Miniflux II 记录所述 X 射线衍射图案。测量范围 2θ 为 $10 - 60^\circ$ 。

[0115] 图 3b :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%) \text{Ca}(0.1\%)$ 的激发光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0116] 图 3c :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的标准化发射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0117] 图 3d :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的反射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器在 Ulbricht 球中用 Edinburgh Instruments FS920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0118] 图 4a :显示了组成 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的磷光体的 X 射线衍射图案与参照物 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的衍射图案的对比。使用 Cu-K-alpha 辐射,用 Rigaku Miniflux II 记录所述 X 射线衍射图案。测量范围 2θ 为 $10 - 60^\circ$ 。

[0119] 图 4b :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的激发光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0120] 图 4c :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的标准化发射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器,用 Edinburgh Instruments FL920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

[0121] 图 4d :显示了 $(\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}(0.1\%), \text{Ca}(0.1\%)$ 的反射光谱。在室温下使用 Xe 高压灯和 Hamamatsu 光电倍增器在 Ulbricht 球中用 Edinburgh Instruments FS920 光谱仪在半无限厚度粉末层上记录该光谱。

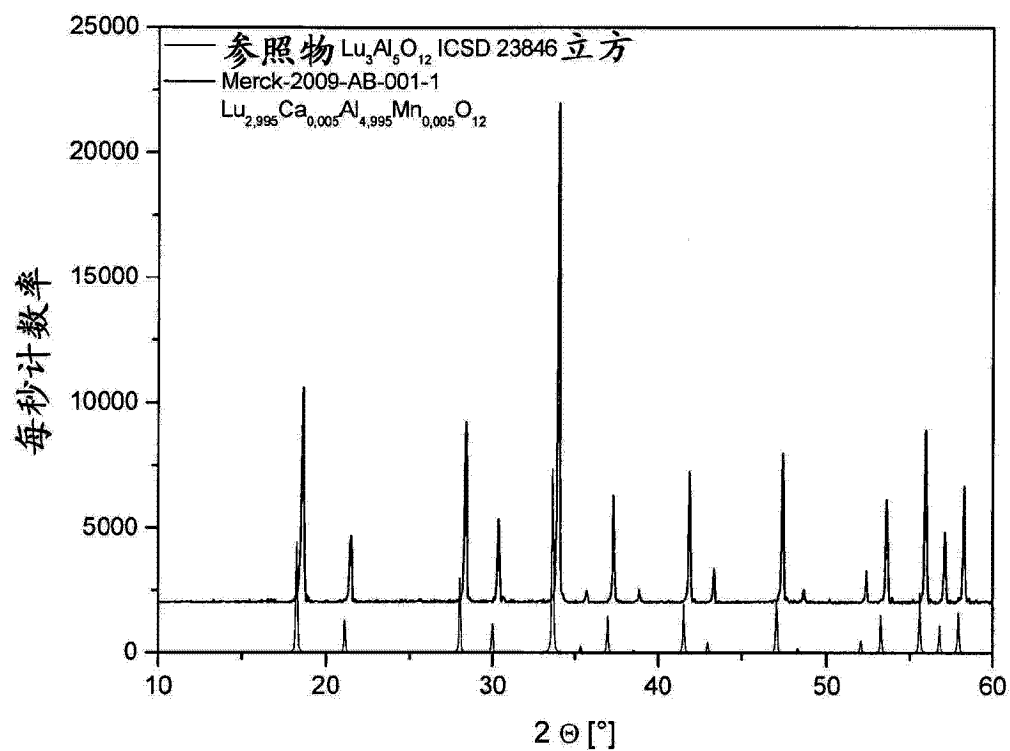


图 1a

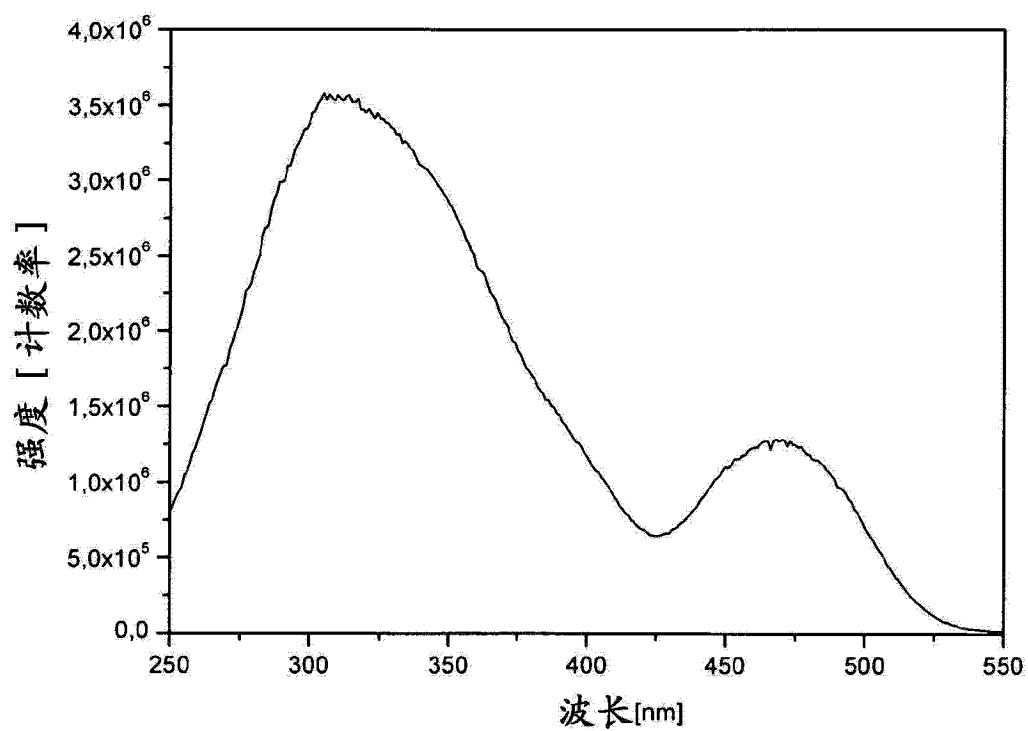


图 1b

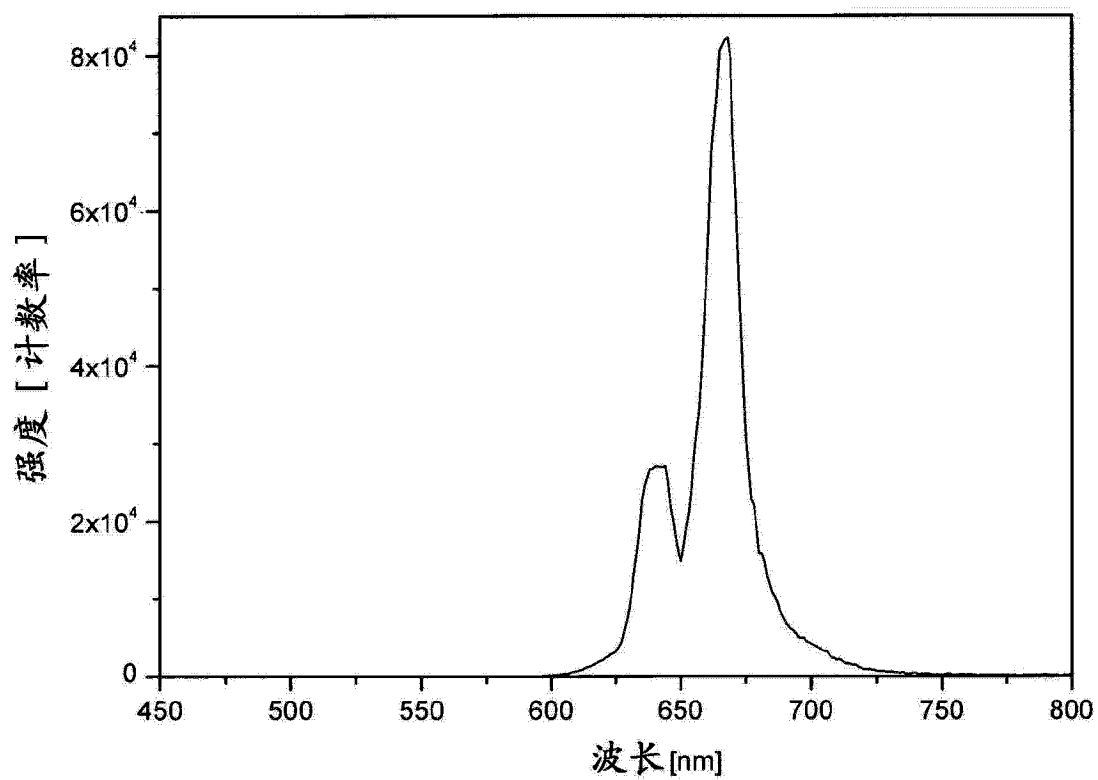


图 1c

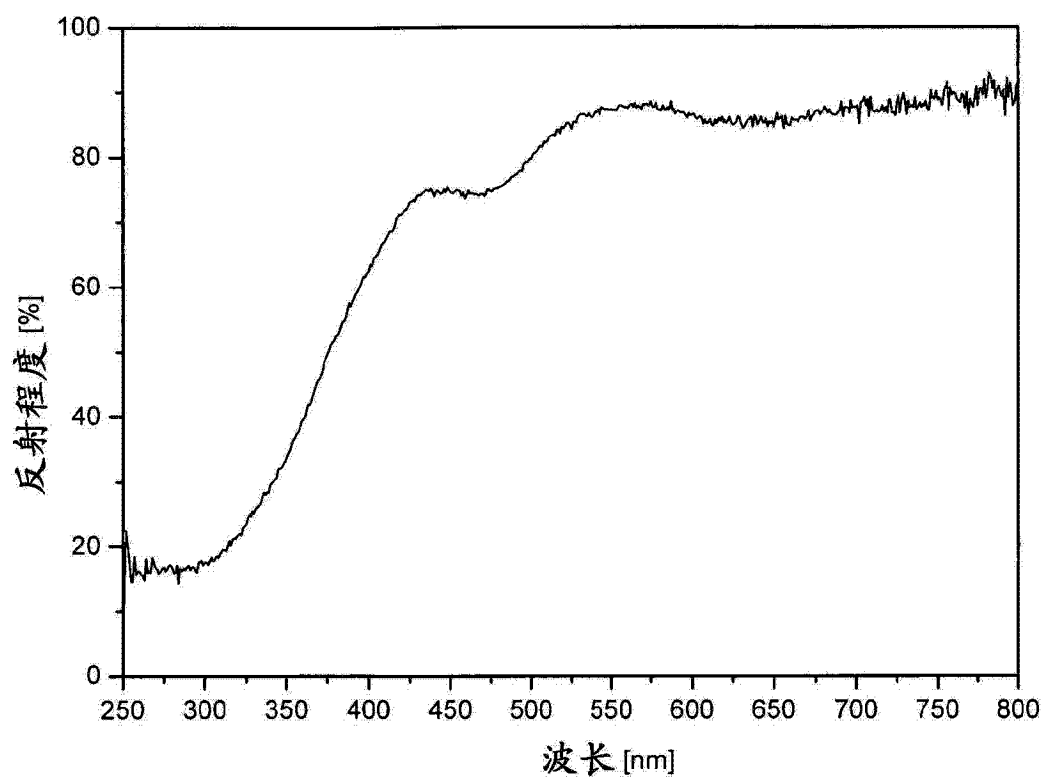


图 1d

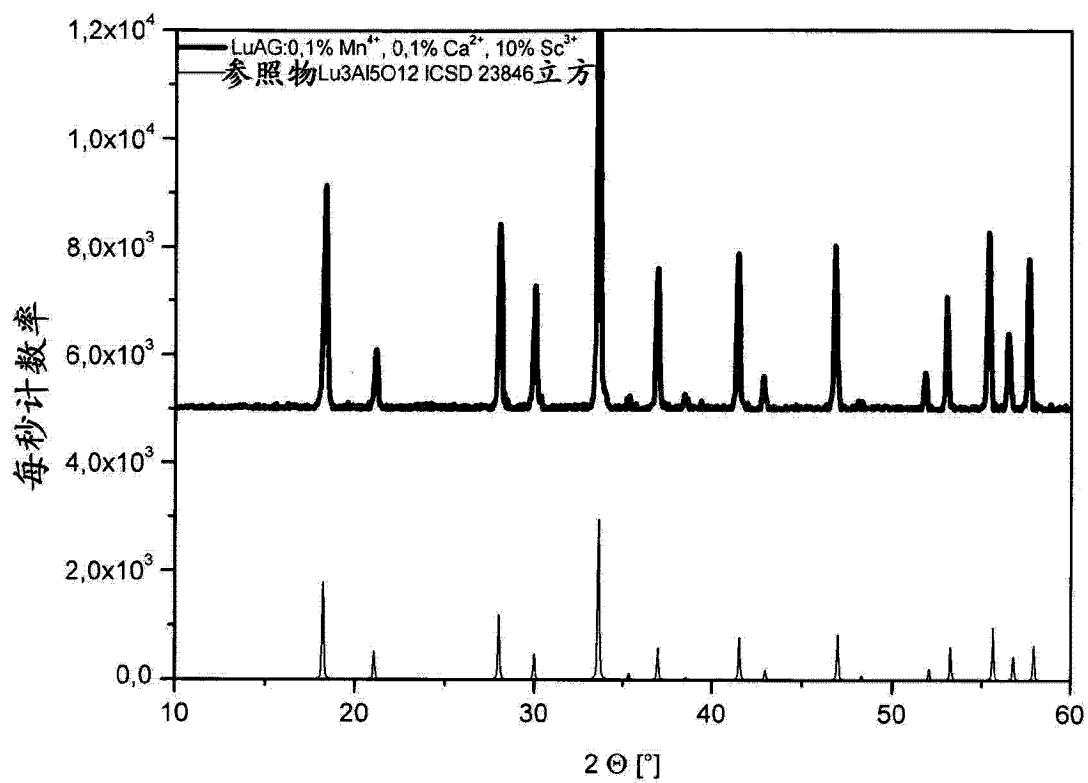


图 2a

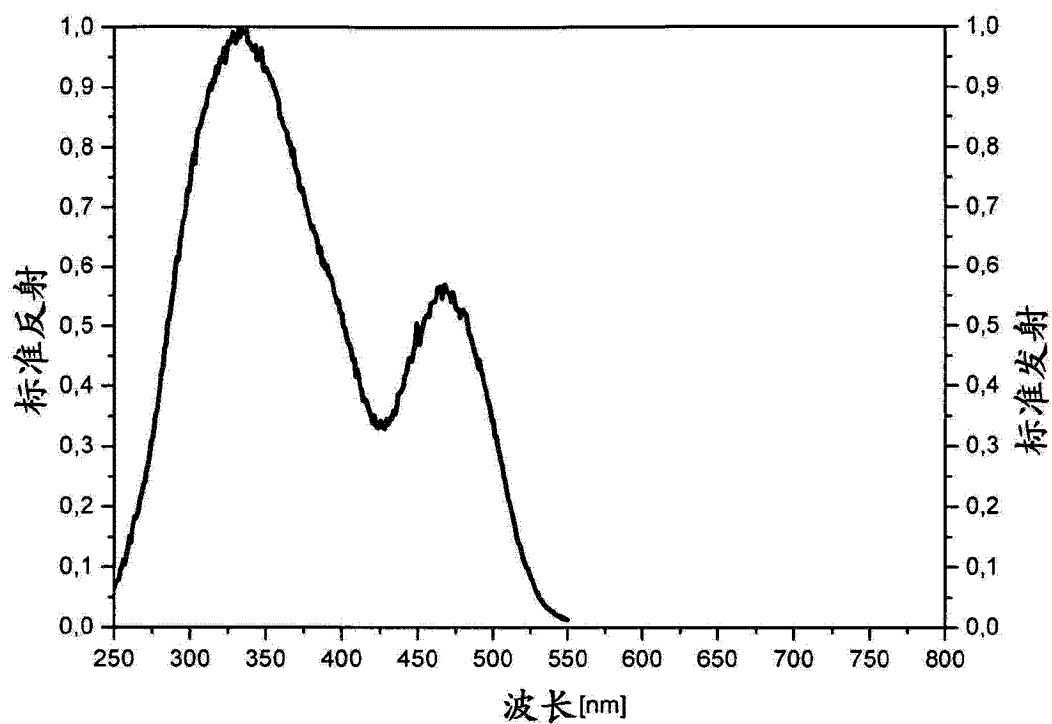


图 2b

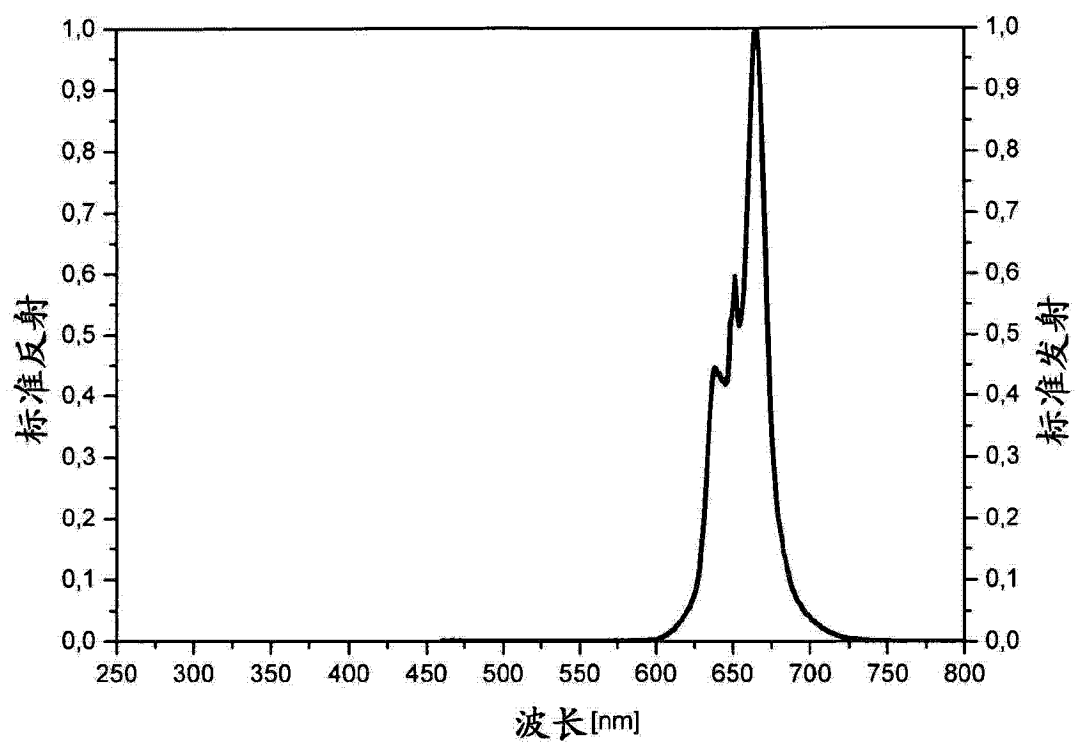


图 2c

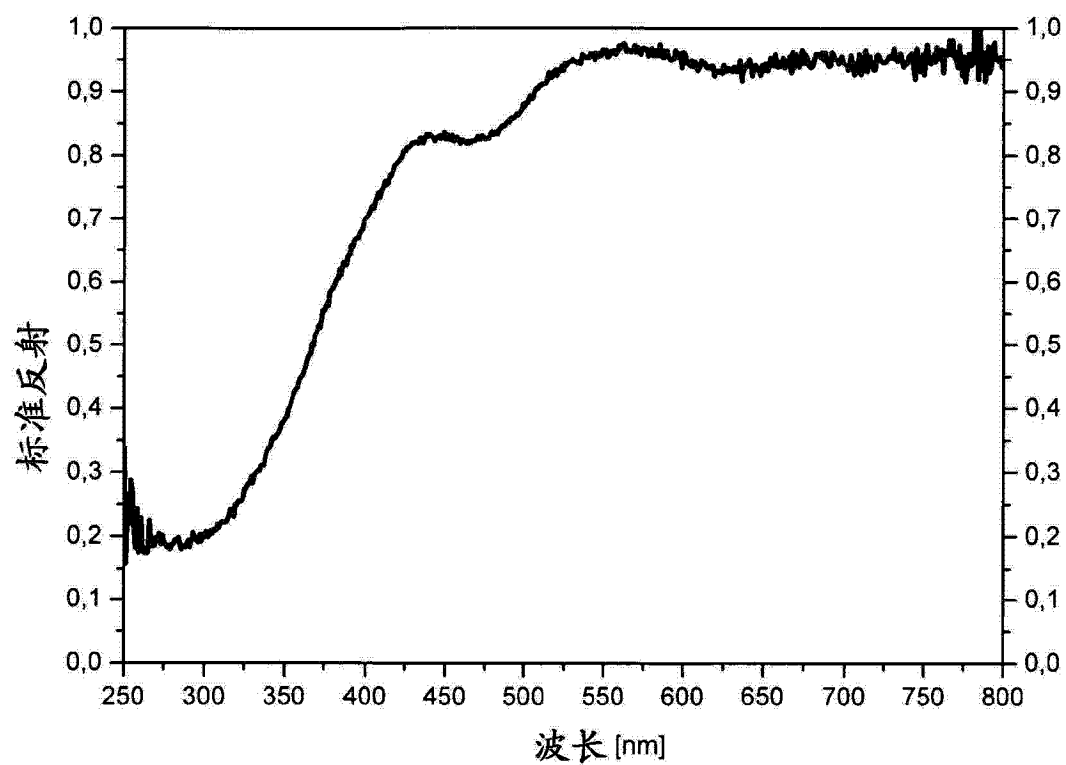


图 2d

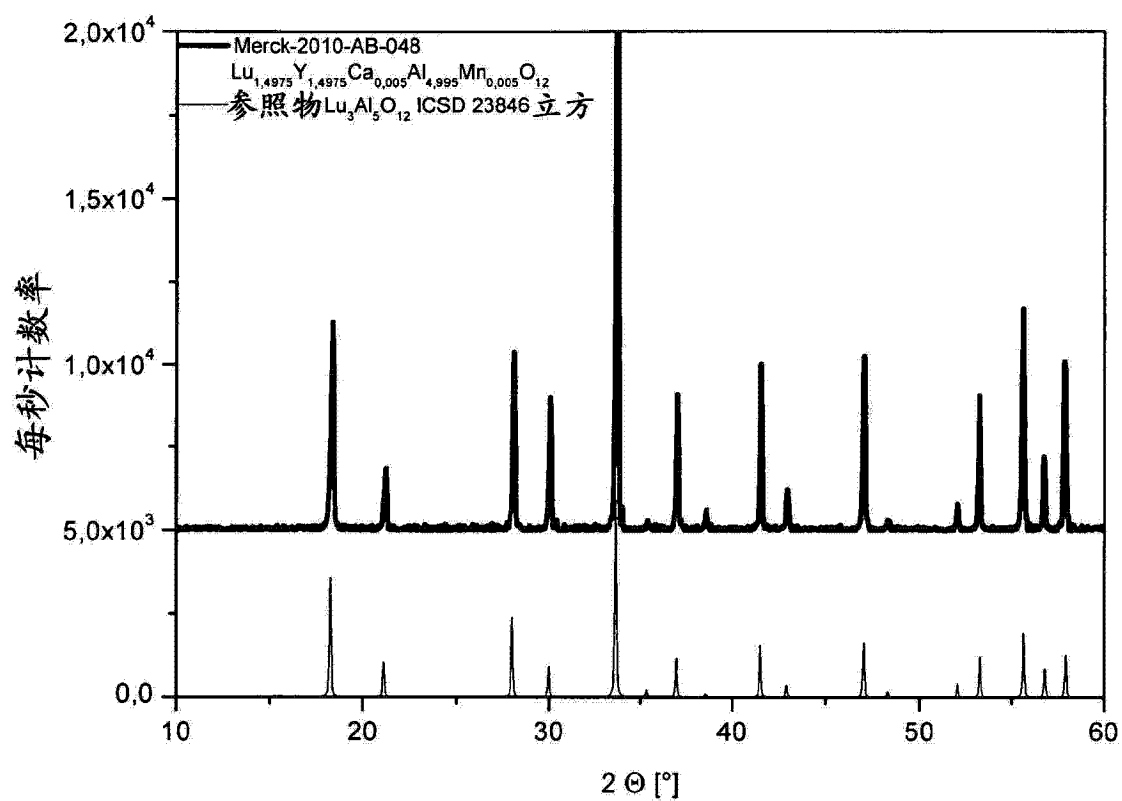


图 3a

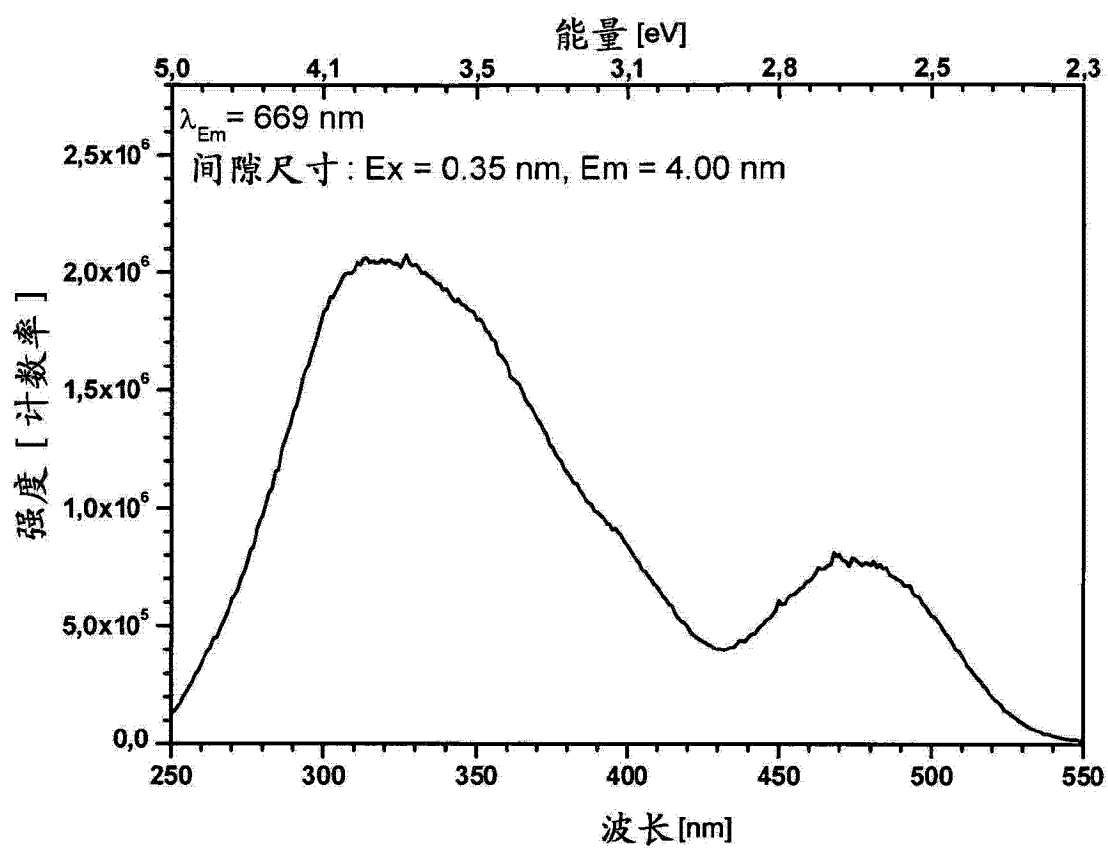


图 3b

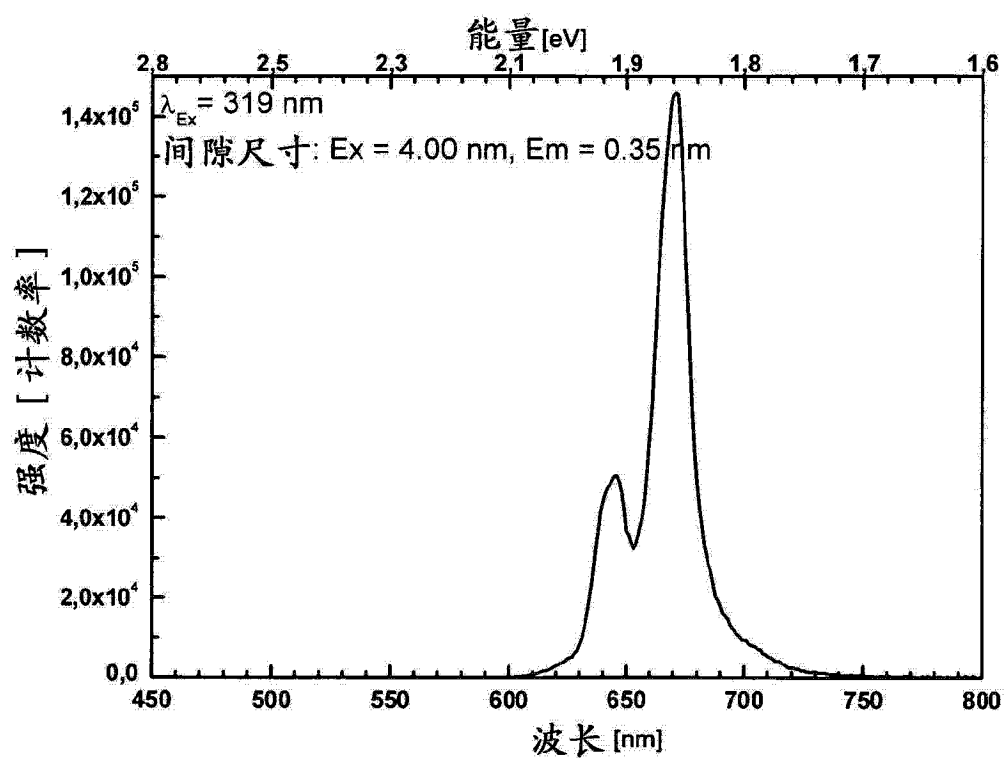


图 3c

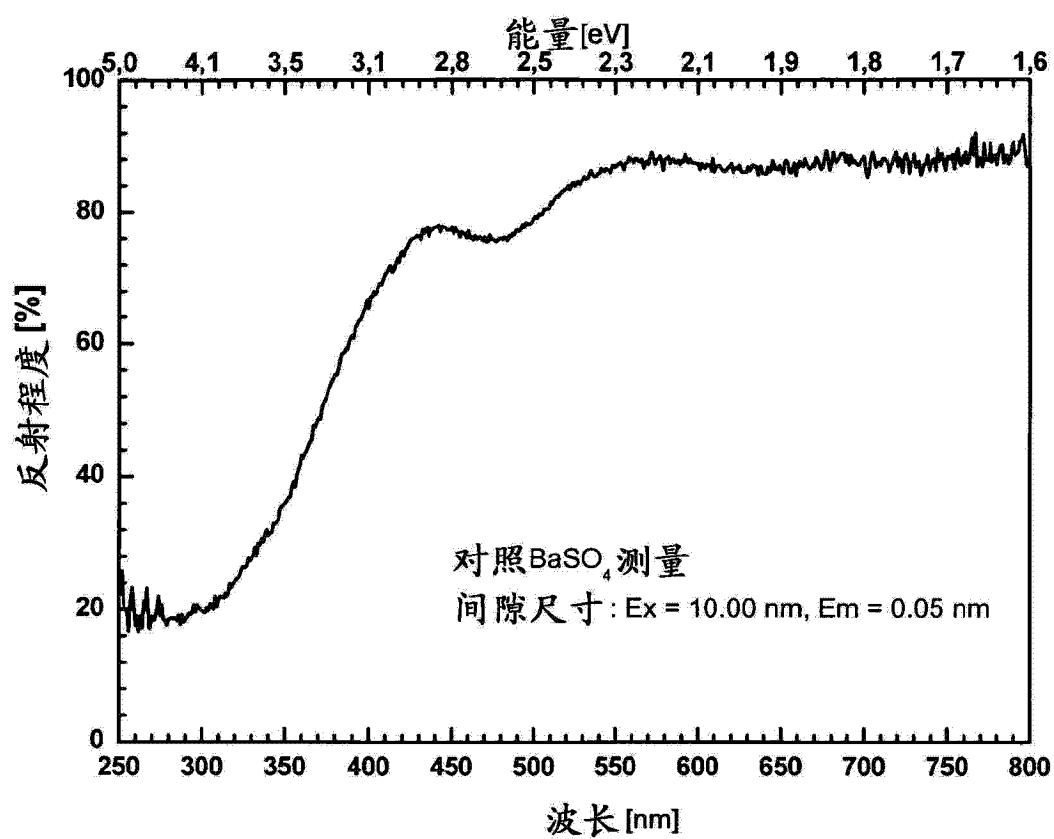


图 3d

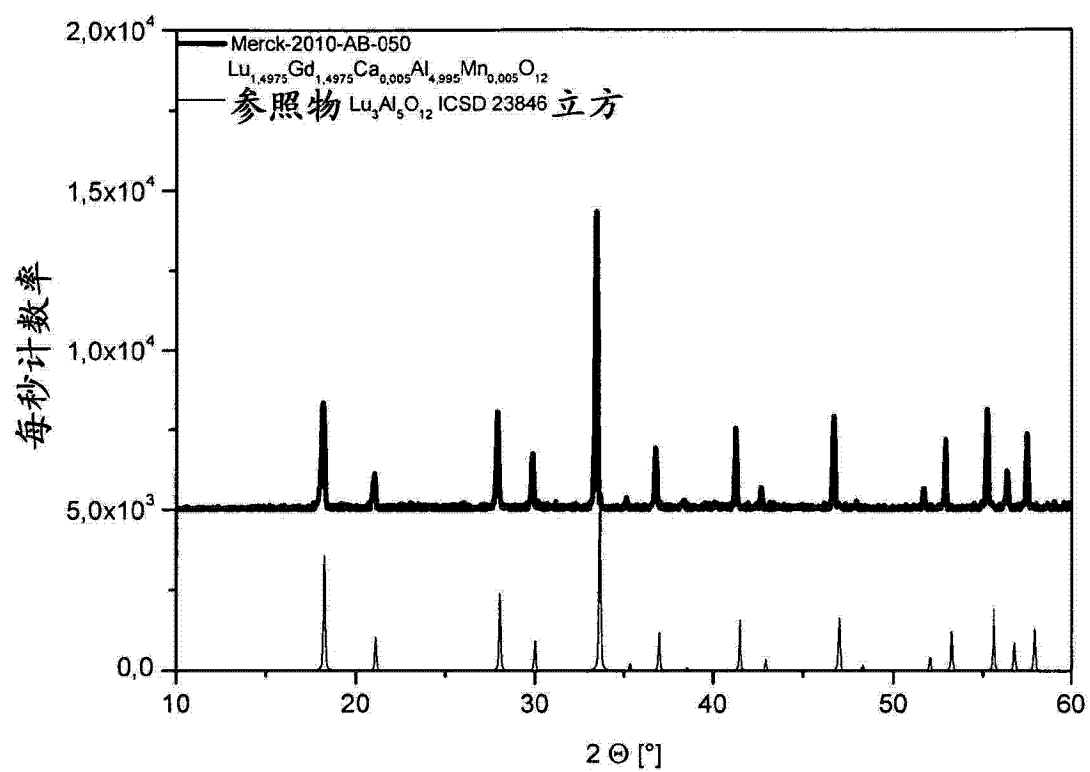


图 4a

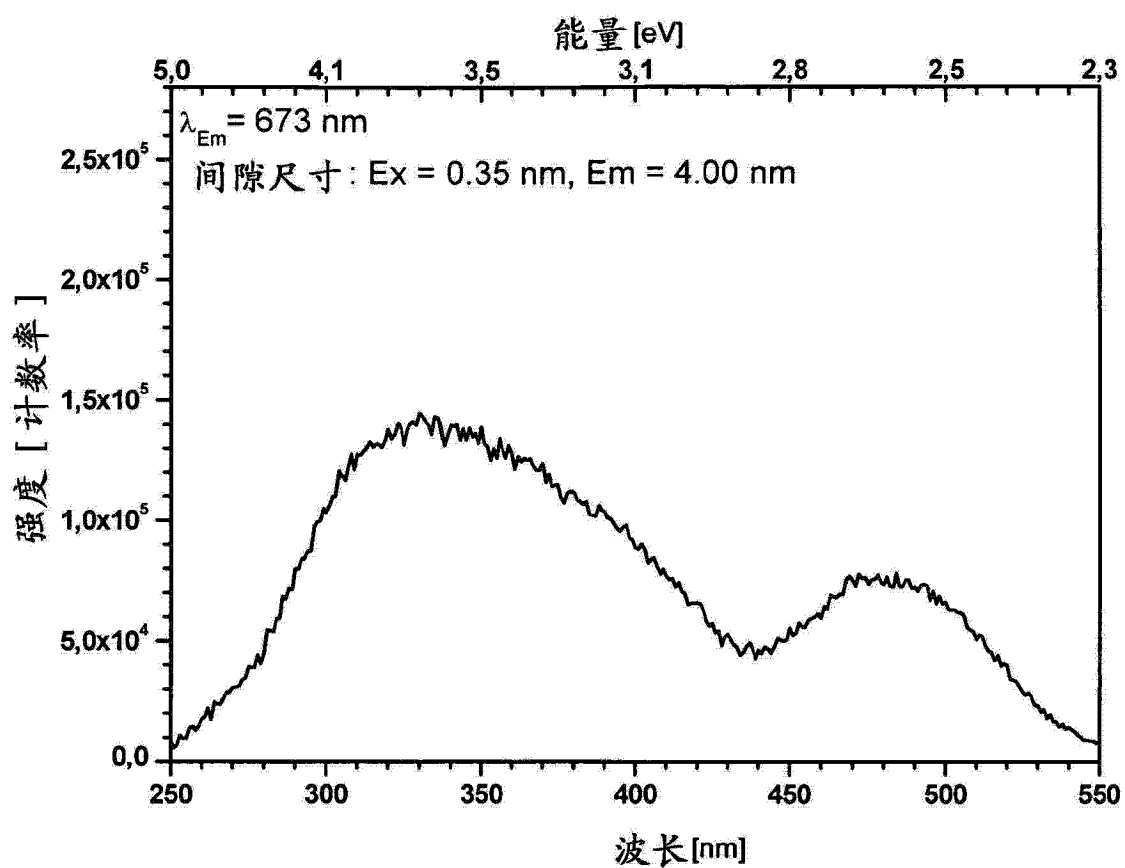


图 4b

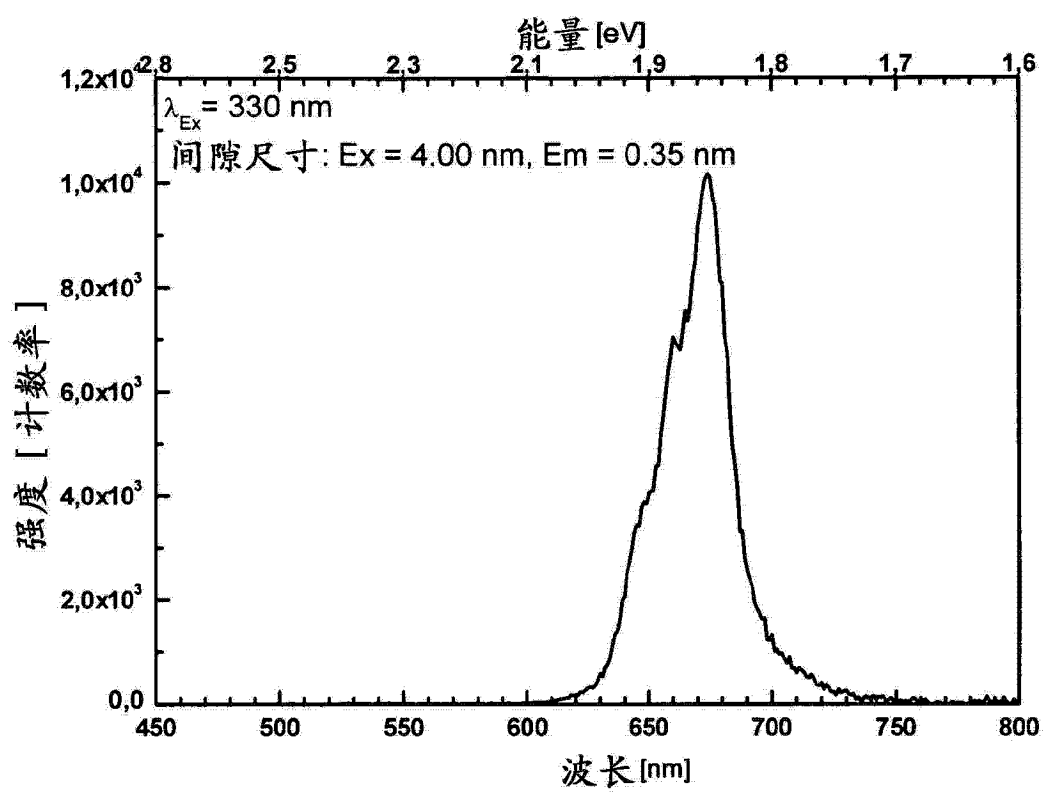


图 4c

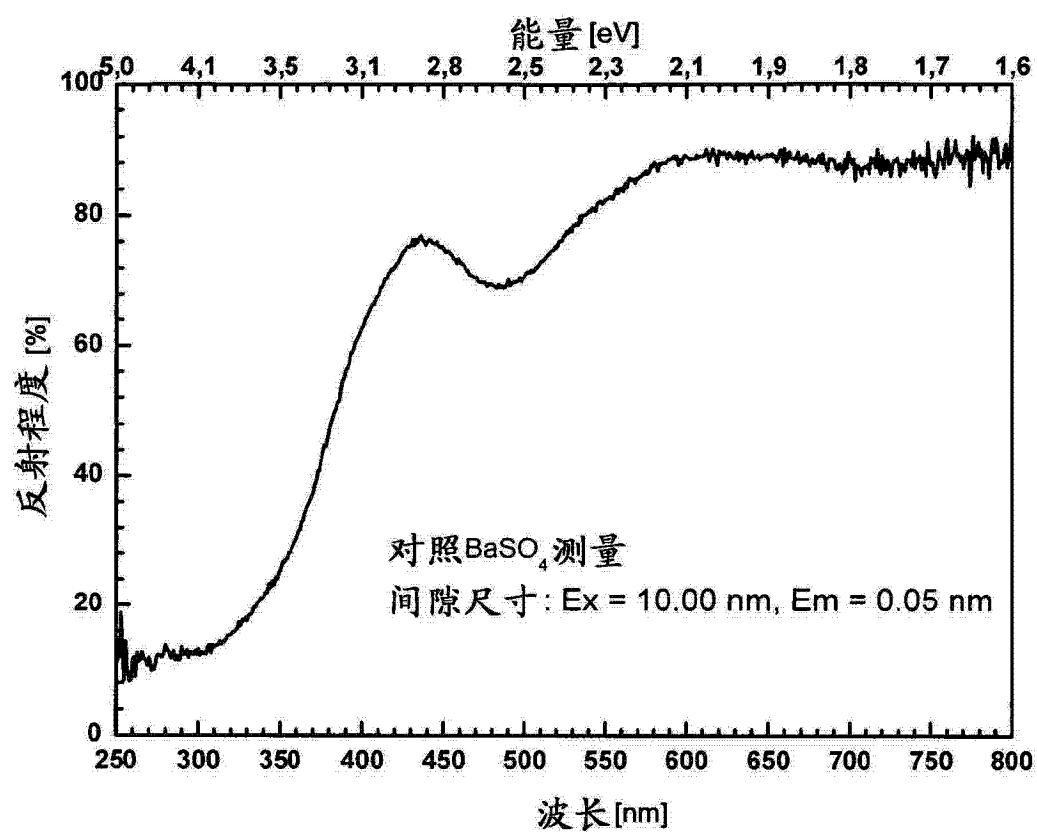


图 4d