

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 313**

51 Int. Cl.:  
**C09K 11/79** (2006.01)  
**H01L 33/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07721210 .8**  
96 Fecha de presentación: **25.05.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2036967**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **MATERIAL LUMINISCENTE QUE CONTIENE SILICATO, MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MISMO Y DISPOSITIVO EMISOR DE LUZ EN EL QUE SE UTILIZA.**

30 Prioridad:  
**26.05.2006 CN 200610082355**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.02.2012**

73 Titular/es:  
**DALIAN LUMINLIGHT SCIENCE AND  
TECHNOLOGY CO., LTD.  
1 GAONENG STREET  
QIXIANLING HIGH-TECH INDUSTRIA, CN**

72 Inventor/es:  
**XIA, Wei;  
XU, Jing;  
LIN, Guangxu;  
WANG, Xifeng y  
XIAO, Zhiguo**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

ES 2 375 313 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material luminiscente que contiene silicato, método de preparación del mismo y dispositivo emisor de luz en el que se utiliza

5

**Campo técnico**

La invención se refiere a fósforo, particularmente a fósforo utilizado para un dispositivo emisor de luz blanca y multicolor que utiliza elementos semiconductores emisores de luz (LEDs), que es capaz de ser excitado por un elemento emisor de luz, tal como una fuente de radiación lumínica con un espectro de emisión de 240 a 510 nm, que es de la región del ultravioleta al verde, que absorbe por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica y que emite un espectro de 420 a 700 nm que presenta por lo menos un pico comprendido en el intervalo de entre 430 y 630 nm. La presente invención se refiere al campo técnico de la óptica electrónica y la iluminación.

10

**Antecedentes de la técnica**

Con la irrupción de la tercera generación de materiales semiconductores, del nitruro de galio, y el nacimiento del diodo emisor de luz, el LED (diodo emisor de luz) azul, verde y blanco, alabado como "una técnica que iluminará el futuro", está entrando gradualmente en nuestra vida diaria, conduciéndonos a un futuro más brillante. Utilizando la tercera generación de materiales semiconductores, el nitruro de galio como fuente lumínica semiconductor, el consumo de energía eléctrica es sólo 1/10 del de la lámpara incandescente con la misma luminosidad, y la vida útil puede alcanzar las 80.000 horas o más. Una lámpara semiconductor puede utilizarse durante 50 años o más bajo condiciones normales. La nueva tecnología de iluminación LED iniciará una revolución en el campo de la iluminación debido a sus ventajas, tales como la versatilidad de aplicación, su carácter respetuoso con el medio ambiente y su comodidad de adaptación. La aparición de la luz LED blanca es un paso adelante sustancial de la función de señalización a la función de iluminación. La luz LED blanca es la más similar a la luz solar y puede reflejar el color real de los objetos irradiados con más precisión. Desde el punto de vista técnico, la luz LED blanca es con seguridad la tecnología punta en el campo de los LEDs. El mercado de aplicación de la luz LED blanca será muy amplio. Por lo tanto, existe una necesidad de un fósforo de alta eficiencia capaz de convertir con eficacia la luz ultravioleta a verde emitida por un elemento emisor de luz, incluyendo LEDs, en luz visible, de manera que se consiga un dispositivo de sistema de iluminación de luz blanca y multicolor.

15

20

25

30

En la actualidad, de la técnica anterior, se consigue un LED de luz blanca principalmente mediante un método de excitación del fósforo que utiliza un chip de luz ultravioleta o de luz azul. Sin embargo, el método se encuentra limitado por las limitaciones del fósforo.

35

Por ejemplo, las patentes US nº 5.998.925 y nº 6.998.771 y nº ZL00801494.9 utilizan un chip de luz azul para excitar fósforo de granates de tierras raras activado por cerio (por ejemplo  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ ,  $(Y,Gd)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ , abreviadamente YAG; o granate de Tb, abreviadamente TAG), en las que el fósforo resulta excitado por un chip de luz azul, emitiendo luz amarilla que se mezcla con parte de la luz azul del chip de luz azul, formando luz blanca. Durante este proceso, los fósforos utilizados se encuentran muy restringidos con respecto a su aplicación y rendimiento de luz LED blanca. En primer lugar, la excitación de dicho fósforo se produce dentro del intervalo de 420 a 490 nm; la excitación más efectiva se produce dentro del intervalo de 450 a 470 nm, no se excita dentro de la región de la luz ultravioleta ni en la región de longitudes de onda cortas de la luz visible, incluyendo la región de la luz verde; en segundo lugar, el espectro de emisión del fósforo de la estructura el granate de tierras raras sólo puede alcanzar como máximo aproximadamente 540 nm, careciendo de componente rojo, y resultando, de esta manera, en un LED de luz blanca con un índice de rendimiento cromático más bajo.

40

45

Por ejemplo, las patentes nº US 6.649.946, nº US 2004/0135504, nº CN1522291A, nº CN1705732A, nº CN1596292A, nº CN1596478A y nº US 6.680.569A se refieren a nitruro u oxinitruro de fósforo activado de tierra rara capaz de ser efectivamente excitado en la región de luz UV-azul. El intervalo efectivo de longitudes de onda de excitación del fósforo en este proceso se incrementa en cierta medida, y el intervalo de emisión también puede ser de entre luz verde y luz roja, pero el brillo luminiscente del fósforo es bajo; además, su coste de producción es elevado. Por lo tanto, los fósforos se encuentran restringidos en gran medida a prácticos polvos fluorescentes para LEDs.

50

55

Por ejemplo, la patente nº US 6.351.069 se refiere a sulfuros de fósforos de color rojo. El fósforo puede añadirse a LED de luz blanca como componente cromático complementario para compensar el índice de rendimiento cromático y para reducir la temperatura cromática. Sin embargo, los sulfuros de fósforos presentan un brillo luminiscente bajo, aunque mejoran el índice de rendimiento cromático, también reducen la eficiencia de lúmenes del LED; además, presentan una estabilidad química y características de envejecimiento pobres, y corroen los chips, acortando la vida útil del LED.

60

Por ejemplo, las patentes nº US 2006/0027781, nº US 2006/0028122 y nº US 2006/0027785 se refieren a fósforo silicato, aunque los materiales se encuentran confinados dentro de la estructura de metasilicatos que contienen bario. Además, su espectro de excitación se encuentra comprendido dentro del intervalo de 280 a 490 nm; el espectro de emisión se encuentra comprendido dentro del intervalo de 460 a 590 nm, y presentan luminosidad

65

únicamente dentro del intervalo de color verde a color amarillo, no presentando tampoco luz roja. Además, los fósforos presentan una pobre intensidad luminiscente y no pueden igualar el fósforo YAG.

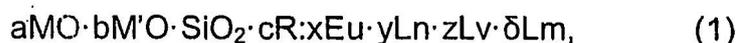
5 Por ejemplo, la patente nº CN1585141A se refiere a halofósforo silicato de color verde y a disilicato y metafósforo silicato de color rojo. El fósforo de color verde indicado en dicha patente presenta un espectro de excitación amplio, aunque unitario en su color luminiscente; además, dicho fósforo en color rojo presenta una intensidad luminiscente pobre y no puede igualar los polvos fluorescentes de la técnica anterior, y por lo tanto presenta una aplicación práctica muy restringida.

10 A partir de la publicación de la literatura no de patentes de J.M. Lee *et al.* (Advanced Materials 15(24):2081-2084, diciembre de 2003), DOI: 10.1002/adma.200305291) es conocido el fósforo  $\text{Eu}_{0,14}\text{Mg}_{0,18}\text{Ca}_{0,07}\text{Ba}_{0,12}\text{B}_{0,17}\text{Si}_{0,32}\text{O}$ .

**Descripción resumida de la invención**

15 Un objetivo de la invención es proporcionar un fósforo silicato que presente un intervalo de excitación amplio (240 a 510 nm), un intervalo de emisión amplio (430 a 630 nm), una elevada eficiencia de conversión óptica y excelentes propiedades de envejecimiento; otro objetivo de la invención es proporcionar un método para preparar el fósforo silicato; y todavía otro objetivo de la invención es proporcionar un dispositivo emisor de luz que comprenda el fósforo silicato indicado en la invención, particularmente un LED de luz blanca.

20 La composición química esencial del fósforo silicato de la invención se expresa mediante la fórmula (1):



25 en la que: M es un elemento o una combinación de elementos seleccionados de entre el grupo que consiste de Sr, Ca, Ba y Zn; M' es un elemento o una combinación de elementos seleccionados de entre el grupo que consiste de Mg, Cd y Be; R es uno o dos de entre  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; Ln es un elemento o una combinación de elementos seleccionados de entre el grupo que consiste de Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb; Lv es un elemento o una combinación de elementos seleccionados de entre el grupo que consiste de Cl, F, Br, I y S; Lm es un elemento o una combinación de elementos seleccionados de entre el grupo que consiste de Li, Na y K; ya, b, c, x, y, z y  $\delta$  son coeficientes molares, en los que  $0,5 \leq a \leq 5,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$ , en los que  $1 < (a+b) \leq 6$ , y en el caso de que  $(a+b)=2$ , entonces  $\text{M}' \neq \text{Mg}$ ; el material es capaz de ser excitado por un elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica que presenta un espectro de emisión de entre 240 y 510 nm que es la región entre luz ultravioleta y luz verde, que absorbe por lo menos una parte de la luz de emisión de la fuente de radiación lumínica, y que emite un espectro de emisión de entre 420 y 700 nm que presenta por lo menos un pico comprendido en el intervalo de 430 a 630 nm; el color de luminiscencia es azul, azul-verde, verde, amarillo-verde, amarillo, amarillo-rojo, rojo o blanco.

35 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en el que, con el fin de obtener una luminiscencia de color azul, en el caso de que  $1 < (a+b) < 2$  y  $a > b$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$  y  $\text{M}' \neq \text{Ca}$ ; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 4$  y  $a \leq b$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 2,0$ ,  $1,0 \leq b \leq 2,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$ ; la longitud de onda del pico principal de emisión varía con la composición en el intervalo de 440 a 475 nm.

45 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en el que, con el fin de obtener una luminiscencia de color azul-verde, en el caso de que  $1 < (a+b) < 2$  y  $a > b$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$ , y la proporción de contenidos molares de Ca a Sr es de entre 0,2 y 0,5; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 4$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 3,0$ ,  $0,5 \leq b \leq 1,5$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$  y  $\text{M}' \neq \text{Ba}$ ; la longitud de onda del pico principal de emisión varía con la composición en el intervalo de 470 a 490 nm.

50 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en el que, con el fin de obtener una luminiscencia de color verde, en el caso de que  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,2 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq b < 0,2$ , y la proporción de contenidos molares de Ca a Sr es de entre 0,6 y 1,5; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 5,5$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ;  $0 \leq \delta < 0,2$ ; y el contenido molar de Ba es superior al contenido molar de Sr y/o de Ca.

55 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en la que, con el fin de obtener una luminiscencia de color amarillo-verde, en el caso de que  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ , y la proporción de contenidos molares de Ca a Sr es de entre 2,8 y 3,3; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \geq b$ , entonces  $1,5 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ ; en el caso de que  $(a+b)=2$ , entonces  $1 \leq a \leq 2,0$ ,  $0 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ , y en el caso de que  $b \neq 0$ , entonces  $\text{M}' \neq \text{Mg}$ ; en el caso de que  $b=0$ , la proporción de contenidos molares de Sr a Ba es de entre 0,8 y 1,6.

60 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en la que, con el fin de obtener una luminiscencia de color amarillo, en el caso de que  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,

$0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$  y  $M \neq Sr$ ; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \geq b$ , entonces  $2 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ ; en el caso de que  $(a+b)=2$ , entonces  $1 \leq a \leq 2$ ,  $0 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ , y en el caso de que  $b \neq 0$ , entonces  $M' \neq Mg$ , en el caso de que  $b=0$ , el contenido molar de Ba es inferior o igual al contenido molar de Sr y/o de Ca.

5 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en la que, con el fin de obtener una luminiscencia de color amarillo-rojo, en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 5$  y  $a > b$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 4,0$ ,  $0 \leq b \leq 1,5$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ , y en el caso de que  $b \neq 0$ , la proporción entre a y b es superior a 2; en el caso de que  $b=0$ , la proporción de contenidos molares de Sr y/o Ca a Ba es superior a 2; en el caso de que  $(a+b)=2$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 2$ ,  $0 \leq b \leq 1,0$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ , y en el caso de que  $b \neq 0$ , entonces  $M' \neq Mg$ ; en el caso de que  $b=0$ , el contenido molar de Ba es inferior al contenido molar de Sr y/o de Ca; el color de luminiscencia es amarillo-rojo tras la excitación.

15 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en la que, con el fin de obtener una luminiscencia de color rojo, en el caso de que  $1 < (a+b) < 1,5$ ,  $0,2 \leq a \leq 1,2$ , entonces  $0,2 \leq b \leq 1,2$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ ; en el caso de que  $1,5 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,8$ ,  $0 \leq b \leq 1,8$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ ; en el caso de que  $2 < (a+b) \leq 5$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3$ ,  $0 \leq c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z \leq 0,5$ ,  $0 \leq \delta < 0,2$ .

20 El fósforo silicato según una realización preferente de la presente invención, en la dicho fósforo silicato resulta excitado por una luz de una fuente de radiación lumínica que presenta un pico de emisión entre 240 y 510 nm, y en la que la longitud de onda del pico de emisión del fósforo es más larga que la longitud de onda del pico de emisión lateral de onda larga de la fuente de radiación lumínica.

25 En la invención, las longitudes de onda anchas del pico de excitación y del pico de emisión del fósforo se consiguen ajustando con precisión el contenido y la combinación del metal alcalino-térreo M y/o M' del fósforo silicato. Las características de transición entre los niveles energéticos de los iones de tierra rara dependen sustancialmente de la estructura cristalina. La longitud de onda de absorción o de emisión de los iones de tierra rara se regula mediante la utilización de esta relación para producir una luminiscencia en diferentes colores. En particular, una longitud de onda con una zona de excitación de entre 450 y 510 nm es el intervalo de longitudes de onda que excita el fósforo del chip semiconductor adecuado para la iluminación de LED de luz blanca. En la invención, se modifica el campo cristalino de los iones de Eu y de Ln, consiguiendo de esta manera regular con precisión la longitud de onda de emisión en la región comprendida entre la luz ultravioleta y la luz roja.

35 Por otra parte, el cambio de concentración del ión Eu afecta al desplazamiento del pico principal de la luz de emisión del fósforo. El valor del pico principal de emisión del fósforo puede regularse con precisión mediante el ajuste de la proporción entre las concentraciones de los iones Eu y Ln.

40 En la invención, el propósito de la introducción de Ln es: mediante la utilización de la transferencia energética entre los iones de tierra rara, es decir, tras excitarse un centro luminiscente, puede transferirse energía de excitación desde un sitio de un cuerpo luminoso a otro sitio del mismo, o de un centro luminiscente a otro centro luminiscente, de manera que se obtiene un fósforo de elevada luminancia.

45 La introducción de R puede reducir la temperatura de síntesis de la matriz, estimular la dispersión y formación de fases de las partículas del material en el fósforo, permitiendo que los activadores entren con facilidad en la matriz para formar centros luminiscente y centros de atrapamiento, lo que estimula a que la matriz forme microcristales; la introducción de Lv puede ampliar sustancialmente el espectro de excitación del fósforo, incrementar la adaptabilidad de la banda de longitudes de onda de excitación del fósforo, en particular puede estimular significativamente el incremento de la intensidad del fósforo  $Eu^{2+}$  en la banda de emisión del rojo cercano; la introducción de Lm permite que  $Eu^{2+}$  produzca diferencias mayores en el ambiente reticular de diferentes matrices mediante la utilización de la propiedad de que el radio iónico de los metales alcalinos es notablemente menor que el radio iónico de los metales alcalino-térreos. Al entrar en la red  $Eu^{2+}$  que sustituye a iones de metal alcalino, la distancia entre  $Eu^{2+}$  y  $O^{2-}$  es inferior a la distancia entre  $Eu^{2+}$  y  $O^{2-}$  en una matriz alcalino-térreo, lo que incrementa el nivel de energía 5d del  $Eu^{2+}$ , es decir, se incrementa la diferencia entre el límite inferior del nivel de energía 5d del  $Eu^{2+}$  y su energía de estado base, incrementando de esta manera la intensidad luminiscente del fósforo.

60 Durante la fabricación del fósforo silicato según la presente invención, las materias primas utilizadas son los compuestos de diversos elementos en la fórmula (1). En las materias primas utilizadas habitualmente, los compuestos de los elementos representados por M, M', Ln, Lm y Eu son carbonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, boratos, acetatos, oxalatos o citratos de los elementos representados o los óxidos, hidróxidos o haluros de los mismos; los compuestos de los elementos representados por Lv son haluros, sales haloideas, sulfuros, oxisulfuros o sulfatos; los compuestos de los elementos representados por Si son  $SiO_2$ , ácido silícico, gel de sílice, silicatos o nitrato de silicio; los compuestos de los elementos representados por R son compuestos de boro y fósforo; las proporciones molares de los elementos en las materias primas utilizadas son:

M: 0,5 a 5;

M': 0 a 3,0;

Si: 1,0;  
 R: 0 a 2,0;  
 Eu: 0,001 a 0,2;  
 Ln: 0 a 0,5;  
 Lv: 0 a 0,5;  
 Lm: 0 a 0,2;

en las que:

M representa uno o más elementos de entre Sr, Ca, Ba y Zn,

M' representa uno o más elementos de entre Mg, Cd y Be, R representa uno o dos elementos de entre B y P,

Si representa Si,

Eu representa Eu,

Ln representa uno o más elementos de entre Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb,

Lv representa uno o más elementos de entre Cl, F, Br, I y S.

Su procedimiento de fabricación comprende un método de reacción en estado sólido a alta temperatura. La materia prima de cada elemento se pesa basándose en su proporción molar y se mezcla; la mezcla se sinteriza bajo atmósfera oxidante a una temperatura de entre 700°C y 1.100°C durante 2 a 6 horas, y después se sinteriza bajo atmósfera reductora (la atmósfera reductora es de hidrógeno, amonio y nitrógeno, o en presencia de partículas de carbono, o que comprende adicionalmente no más de 10% de H<sub>2</sub>S) a una temperatura de entre 1.000°C y 1.300°C durante 2 a 6 horas.

Con el fin de mejorar la calidad del material, opcionalmente se añade una cantidad reducida (no superior a 30% en peso de materia prima) de otros compuestos, tales como NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>F, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, glucosa, urea, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, ZnF<sub>2</sub>, ZnS, SrS, CaS, SrSO<sub>4</sub>, SrHPO<sub>4</sub> o CaHPO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a las materias primas para particular en la reacción en estado sólido. Tras la sinterización, la mezcla sinterizada se enfría, se pulveriza y se tamiza en materias particuladas de diversos tamaños, dependiendo de las necesidades de la aplicación.

La presente invención también se refiere a un dispositivo emisor de luz que presenta un elemento emisor de luz, tal como una fuente de radiación lumínica, y un fósforo capaz de convertir por lo menos una parte de la luz de la fuente de radiación lumínica, caracterizado porque: la fuente de radiación lumínica se configura para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de la región de luz ultravioleta a luz verde de 240 a 510 nm, y porque el fósforo permite convertir por lo menos una parte de la longitud de onda del primer espectro luminiscente de dicho elemento emisor de luz en un segundo espectro de emisión que presenta por lo menos un pico en el intervalo de 430 a 630 nm, en el que por lo menos uno o más de los fósforos es el fósforo silicato según la presente invención.

El dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica, presenta por lo menos una longitud de onda pico de emisión en el intervalo de la región de luz ultravioleta a luz verde de 240 a 510 nm en el que el fósforo absorbe del elemento luminiscente.

En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, la capa luminiscente del elemento emisor de luz es un semiconductor nitruro o un semiconductor nitruro que comprende Ln.

En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el fósforo utilizado es cualquiera de los fósforos silicato según la presente invención.

En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica presenta un valor del pico del espectro de emisión comprendido en el intervalo de la luz ultravioleta; el fósforo utilizado es uno o una combinación de dos de los fósforos silicato según la presente invención; el fósforo absorbe por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica, y/o otro fósforo en la combinación, convirtiendo por lo menos una parte de la longitud de onda del espectro luminiscente del elemento emisor de luz en diferentes espectros de emisión que presentan por lo menos una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de entre 430 y 630 nm, de manera que se obtiene una luz blanca mixta, azul, azul-verde, verde o amarilla-verde, amarilla o amarilla-roja, o roja.

En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica presenta un valor del pico del espectro de emisión comprendido en el intervalo de la luz azul a verde; el fósforo utilizado es uno o una combinación de dos de los fósforos silicato según la presente invención; el fósforo absorbe por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica, y/o otros polvos fluorescentes en la combinación, convirtiendo por lo menos una parte de la longitud de onda del espectro luminiscente del elemento emisor de luz en diferentes espectros de emisión que presentan por lo menos una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de entre 430 y 630 nm, de manera que se obtiene una luz blanca mixta, o luz azul, o luz azul-verde, o luz verde o luz amarilla-verde, o luz amarilla, o luz amarilla-roja, o luz roja.

5 En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el fósforo utilizado comprende además un segundo fósforo y/o un tercer fósforo y/o un cuarto fósforo que se utilizan conjuntamente con uno o más de los fósforos silicato según la presente invención; el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo convierte por lo menos una parte de las longitudes de onda de la luz procedente de la fuente de radiación lumínica y/o por lo menos una parte de las longitudes de onda de la luz procedente del fósforo silicato según la presente invención y presenta un espectro de emisión que presenta por lo menos una longitud de onda de pico de emisión comprendida en la región de luz visible entre la luz azul y la luz roja.

10 En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica presenta un valor de pico del espectro de emisión comprendido en el intervalo de la luz ultravioleta, mezclando por lo menos dos tipos de luz, incluyendo por lo menos una parte de luz procedente del fósforo silicato según la presente invención y la luz procedente del segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo, con el fin de obtener una luz blanca, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja.

15 En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica presenta un valor de pico del espectro de emisión comprendido en el intervalo de la luz ultravioleta, mezclando por lo menos dos tipos de luz, incluyendo por lo menos una parte de luz procedente del fósforo silicato según la presente invención y la luz procedente del segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo, con el fin de obtener una luz blanca, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja.

20 El dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, en el que el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo son: fósforos oxinitruro activado por elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos nitruro activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos halosilicato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos de estructura de granate activados por elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos sulfuro activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos óxido activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos óxido de azufre activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos aluminato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos fluoroarsenato (germanato) de magnesio activados con Mn dopante, y/o fósforos borato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos fosfato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos halofosfato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos titanato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos tiogalato activados con elementos de tierra rara dopantes.

25 El dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, en el que el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo convierten la longitud de onda de una parte de la luz procedente de la fuente de radiación lumínica y/o por lo menos una parte de las longitudes de onda de la luz procedente del fósforo silicato según la presente invención, y presentan un espectro de emisión que presenta por lo menos un pico de emisión en la región de la luz visible entre la luz azul y la luz roja.

35 En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el dispositivo emisor de luz es una LED con conversión por material luminiscente en el que el fósforo entra en contacto directa o indirectamente con el chip.

40 En el dispositivo emisor de luz según una realización preferente de la presente invención, el dispositivo emisor de luz es un dispositivo de iluminación que comprende por lo menos un LED que utiliza fósforo.

45 El espectro de excitación y el espectro de emisión del fósforo según la invención se sometieron a ensayo utilizando un espectrómetro fluorescente F-4500.

50 Se sometieron a ensayo la distribución relativa del flujo luminoso en el espectro y las coordenadas de cromaticidad del LED utilizando un sistema analítico espectral ultravioleta-visible-infrarrojo cercano PMS-50.

### Breve descripción de las figuras

(los ejemplos señalados con un asterisco \* son ejemplos comparativos)

- 55 Fig. 1 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 1\*, que presenta luminiscencia de color azul.  
 Fig. 2 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 9\*, que presenta luminiscencia de color azul-verde.  
 Fig. 3 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 13\*, que presenta luminiscencia de color verde.  
 60 Fig. 4 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 17\*, que presenta luminiscencia de color amarillo-verde.  
 Fig. 5 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 20\*, que presenta luminiscencia de color amarillo-verde, en el que el espectro de emisión se obtuvo mediante la utilización de una fuente de radiación lumínica de 470 nm como longitud de onda de ensayo.  
 65 Fig. 6 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 21\*, que presenta luminiscencia de color amarillo-verde.

Fig. 7 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 26\*, que presenta luminiscencia de color amarillo.

Fig. 8 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 28\*, que presenta luminiscencia de color amarillo.

5 Fig. 9 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 31\*, que presenta luminiscencia de color amarillo, en el que el espectro de emisión se obtuvo mediante la utilización de una fuente de radiación lumínica de 470 nm como longitud de onda de ensayo.

Fig. 10 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 32\*, que presenta luminiscencia de color amarillo.

10 Fig. 11 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 33\*, que presenta luminiscencia de color amarillo-rojo.

Fig. 12 Espectros de excitación y emisión del fósforo del Ejemplo 41\*, que presenta luminiscencia de color rojo; el espectro de emisión es un espectro de emisión en la región de la luz roja.

Fig. 13 Figura esquemática que muestra un tipo de LED.

15 Fig. 14 Diagrama de la distribución relativa del flujo luminoso en el espectro del LED de luz blanca del Ejemplo 46.

Fig. 15 Coordenadas de cromaticidad del LED de luz blanca del Ejemplo 47 en la escala CIE.

Fig. 16 Diagrama de la curva de atenuación óptica del LED de luz blanca de los Ejemplos 46\*, 47 y 48.

20 **Realizaciones de la invención**

A continuación se describen ejemplos de la presente invención (los ejemplos señalados con un asterisco \* son ejemplos comparativos). Debe indicarse que la presente invención no se encuentra limitada por dichos ejemplos.

**Ejemplo 1\***

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	147,63
MgO	24,19
SiO <sub>2</sub>	60,09
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5,28
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,28
NH <sub>4</sub> Cl	13,375

25 Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 900°C durante 4 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases consistente de 95% de hidrógeno, 3% de nitrógeno y 2% de sulfuro de hidrógeno, y se mantuvo a 1.100°C durante 4 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presenta luminiscencia de color azul: SrO·0,6MgO·SiO<sub>2</sub>·0,02 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0,03Eu<sup>2+</sup>·0,25Cl, con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 450 nm, con un valor del pico principal de excitación a 358 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 420 a 560 nm, con un valor del pico principal de emisión de 467 nm.

**Ejemplos 2\* a 8\***

40 El fósforo con luminiscencia de color azul de los Ejemplos 2\* a 8\* se preparó mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 1\*; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 450 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 350 a 410 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 420 a 560 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 440 a 475 nm). Las composiciones de los Ejemplos 2\* a 8\* se listan en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
2*	1,3SrO·0,4MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,08B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,003Eu <sup>2+</sup> ·0,05Tm <sup>3+</sup> ·0,005Cl <sup>-</sup>
3*	0,8SrO·0,5MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,01B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,02Eu <sup>2+</sup> ·0,001Ce <sup>3+</sup> ·0,05F <sup>-</sup>
4*	SrO·0,9MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,02B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,1 Eu <sup>2+</sup> ·0,002Tm <sup>3+</sup> ·0,2K <sup>+</sup>
5*	SrO·0,5BaO·1,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,001Eu <sup>2+</sup> ·0,0001I <sup>-</sup>

6*	0,6SrO·0,4 BaO·0,05CaO·1,2MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,2Eu <sup>2+</sup> ·0,001S <sup>-</sup> ·0,1Na <sup>+</sup>
7*	SrO·BaO·2,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,02B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,003Eu <sup>2+</sup> ·0,45Cl <sup>-</sup>
8*	0,5SrO·2,0BaO·1,0MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,02B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,05Eu <sup>2+</sup> ·0,45Br <sup>-</sup>

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color azul, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es:

- 5 si  $1 < (a+b) < 2$ , M≠Ca y Ba parcialmente sustituido por Sr, la longitud de onda de emisión de excitación de los polvos fluorescentes se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ba, y la longitud de onda de emisión de excitación de los polvos fluorescentes se desplaza hacia ondas más cortas con el incremento del contenido de Sr, y cuando mayor es la proporción entre los coeficientes a y b ( $a > b$ ), más significativo es el desplazamiento de la longitud de onda de emisión de excitación hacia ondas más cortas.
- 10 Si  $2 < (a+b) \leq 4$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre los contenidos de Ba y Sr y la proporción entre a y b. La longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más cortas al incrementarse el contenido de Ba, y la longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse la proporción entre a y b.
- 15 La fig. 1 muestra el espectro de emisión de excitación del fósforo del Ejemplo 1\*. Puede observarse en la fig. 1 que el fósforo que presenta luminiscencia de color azul según la presente invención presentaba un amplio espectro de excitación y una excitación efectiva en la región del espectro de UV de onda larga a luz azul-violeta. El intervalo de excitación efectivo del mismo era bastante más amplio que el intervalo de excitación del fósforo que presenta luminiscencia azul de la técnica anterior, y presentaba una elevada eficiencia luminiscente. De esta manera, el
- 20 fósforo según la presente invención resulta muy adecuado para preparar un LED con un chip ultravioleta o un chip de luz violeta como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica.

#### Ejemplo 9\*

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	88,58
CaCO <sub>3</sub>	20,02
MgO	20,16
SiO <sub>2</sub>	60,09
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,47
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	52,82
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76

- 25 Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 800°C durante 6 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó gas hidrógeno, y se mantuvo a 1.300°C durante 4 horas para la sinterización. Tras enfriar el
- 30 producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presenta luminiscencia de color azul-verde: 0,6SrO·0,2CaO·0,5 MgO·SiO<sub>2</sub>·0,02 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0,01Eu<sup>2+</sup>, con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 250 a 470 nm, con un valor del pico principal de excitación a 362 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 420 a 590 nm, con un valor del pico principal de emisión de 485 nm.

#### 35 Ejemplos 10\* a 14\*

- El fósforo con luminiscencia de color azul-verde de los Ejemplos 10\* a 14\* se preparó mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 9; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 250 a 470 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 360 a 420 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 420 a 590 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 470 a 490 nm). Las composiciones de los Ejemplos 10\* a 14\* se listan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
10*	0,7SrO·0,3CaO·0,4 MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,008B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,005Eu <sup>2+</sup> ·0,005Mn <sup>2+</sup> ·0,005Cl <sup>-</sup>

11*	0,7SrO·0,2 BaO· 0,2CaO·0,6 MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,01B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,03Eu <sup>2+</sup> ·0,001Ho <sup>3+</sup> ·0,05F <sup>-</sup> ·0,15Li <sup>+</sup>
12*	SrO·0,2CaO·0,7 MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,02P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,02Eu <sup>2+</sup> ·0,002Nd <sup>3+</sup>
13*	SrO·2,2CaO·0,5MgO·SiO <sub>2</sub> :0,02Eu <sup>2+</sup> ·0,005Ce <sup>3+</sup>
14*	3,0CaO·1,5MgO·SiO <sub>2</sub> :0,14Eu <sup>2+</sup>

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color azul-verde, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es:

Si  $1 < (a+b) < 2$ , bajo la condición de que la proporción entre el contenido molar del elemento Ca y el contenido molar del elemento Sr se encontrarse entre 0,2 y 0,5, al sustituir parcialmente Ba y/o Ca por Sr, la longitud de onda de emisión de excitación de los polvos fluorescentes se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ba y/o de Ca.

Si  $2 < (a+b) \leq 4$ ,  $M \neq Ba$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre los contenidos de Ca y Sr y la proporción entre a y b. La longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca, y la longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse la proporción entre a y b.

La fig. 2 muestra el espectro de emisión de excitación del fósforo del Ejemplo 9\*. Puede observarse en la fig. 2 que el fósforo que presenta luminiscencia de color azul-verde presentaba una excitación efectiva en el espectro de excitación en la región del espectro entre la luz UV de onda larga y la luz azul, y puede resultar adecuado para preparar un LED utilizando un chip ultravioleta o un chip de luz violeta o un chip de luz azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica.

#### Ejemplo 15\*

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	73,82
CaCO <sub>3</sub>	50,05
MgO	12,09
SiO <sub>2</sub>	60,09
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1,24
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,076

Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1.000°C durante 2 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó gas hidrógeno, y se mantuvo a 1.000°C durante 6 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presentaba luminiscencia de color verde: 0,5SrO·0,5CaO·0,3MgO·SiO<sub>2</sub>·0,01B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,01Eu<sup>2+</sup>·0,001Mn<sup>2+</sup>, con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 260 a 480 nm, con un valor del pico principal de excitación a 422 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 430 a 600 nm, con un valor del pico principal de emisión de 499 nm.

#### Ejemplos 16\* a 19\*

El fósforo con luminiscencia de color verde de los Ejemplos 16\* a 19\* se preparó mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 15\*; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 260 a 480 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 370 a 430 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 430 a 600 nm (el valor del pico principal de emisión variaba con la composición en el intervalo de 490 a 510 nm). Las composiciones de los Ejemplos 16\* a 19\* se listan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
16*	0,4SrO·0,4CaO·0,5 MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,008B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,03Eu <sup>2+</sup> ·0,005Tb <sup>3+</sup> ·0,05Cl <sup>-</sup>
17*	0,4SrO·0,6CaO·0,2 MgO·SiO <sub>2</sub> :0,06Eu <sup>2+</sup> ·0,001Sm <sup>2+</sup> ·0,0075F <sup>-</sup>

18*	$2,0\text{BaO}\cdot 2,08\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,002\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,3\text{Mn}^{2+}\cdot 0,2\text{La}^{3+}\cdot 0,45\text{Cl}^-$
19*	$0,5\text{SrO}\cdot 0,1\text{CaO}\cdot 2,0\text{BaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,001\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,03\text{Eu}^{2+}\cdot 0,0005\text{F}^- \cdot 0,0001\text{Li}^+$

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color verde, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es:

5 Si  $1 < (a+b) < 2$ , bajo la condición de que la proporción entre el contenido molar del elemento Ca y el contenido molar del elemento Sr se encontrarse entre 0,6 y 1,5, la longitud de onda de emisión de excitación de los polvos fluorescentes se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca. Si  $2 < (a+b) \leq 5$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre el contenido de Ba y de Sr. La longitud de onda de emisión de excitación se desplazaba hacia ondas más cortas al incrementarse el contenido de Ba, y la longitud de onda de emisión de excitación se desplazaba hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Sr.

15 La fig. 3 muestra el espectro de emisión de excitación del fósforo del Ejemplo 15\*. Puede observarse en la fig. 3 que el fósforo que presenta luminiscencia de color verde según la presente invención presentaba una excitación efectiva en el espectro de excitación en la región del espectro entre la luz UV de onda larga y la luz azul-verde, y puede resultar adecuado para preparar un LED utilizando un chip ultravioleta o un chip de luz violeta o un chip de luz azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica.

**Ejemplo 20\***

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	29,53
CaCO <sub>3</sub>	60,05
MgO	16,12
SiO <sub>2</sub>	60,09
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1,24
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,52
CeO <sub>2</sub>	0,172
NH <sub>4</sub> F	0,22

20 Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1.000°C durante 3 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía de nitrógeno e hidrógeno, y se mantuvo a 1.300°C durante 2 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de 25 bolas, y después se recogió el fósforo, que presentaba luminiscencia de color amarillo-verde, se recogió 0,2SrO·0,6CaO·0,4MgO·SiO<sub>2</sub>·0,02B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,02Eu<sup>2+</sup>·0,001Ce<sup>3+</sup>·0,006F<sup>-</sup> con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 500 nm, con un valor del pico principal de excitación a 430 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 450 a 600 nm, con un valor del pico principal de emisión de 512 nm.

**Ejemplos 21\* a 25\***

35 El fósforo con luminiscencia de color amarillo-verde de los Ejemplos 21\* a 25\* se preparó mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 20\*; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 510 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 370 a 440 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 450 a 600 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 505 a 525 nm). Las composiciones de los Ejemplos 21\* a 25\* se listan en la Tabla 4.

Tabla 4

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
21*	$\text{CaO}\cdot 0,7\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,003\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0,13\text{Eu}^{2+}\cdot 0,005\text{Dy}^{3+}\cdot 0,005\text{I}^-$
22*	$0,36\text{SrO}\cdot 1,05\text{CaO}\cdot 0,2\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,001\text{Sn}^{2+}\cdot 0,0005\text{S}^-$
23*	$\text{SrO}\cdot \text{BaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,01\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,008\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,05\text{F}^-$

24*	2,0BaO·2MgO·SiO <sub>2</sub> :0,025Eu <sup>2+</sup> ·0,5Cl <sup>-</sup>
25*	0,25SrO·1,5BaO·0,25CaO·2MgO·SiO <sub>2</sub> :0,16Eu <sup>2+</sup> ·0,01Mn <sup>2+</sup> ·0,01Ce <sup>3+</sup> ·0,075F <sup>-</sup>

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo-verde según la invención, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es:

Si  $1 < (a+b) < 2$ , bajo la condición de que la proporción entre el contenido molar del elemento Ca y el contenido molar del elemento Sr se encontrarse entre 2,8 y 3,3, la longitud de onda de emisión de excitación del fósforo se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca.

Si  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \geq b$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre los contenidos de Ba y Sr, y la proporción entre a y b. La longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ba y Ca, y la longitud de onda de emisión de excitación se desplaza más notablemente hacia ondas más cortas al incrementarse la proporción entre a y b ( $a > b$ ).

Las figs. 4, 5 y 6 muestran los espectros de emisión de excitación del fósforo de los Ejemplos 20\*, 23\* y 24\*, respectivamente. Se obtuvo el espectro de emisión de la fig. 5 utilizando la fuente de radiación lumínica de 470 nm como longitud de onda de ensayo. Puede observarse mediante análisis del diagrama del espectro que el fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo-verde según la presente invención presentaba una excitación efectiva en el espectro de excitación en la región del espectro entre la luz UV de onda larga y la luz azul-verde, y puede resultar adecuado para preparar un LED utilizando un chip ultravioleta o un chip de luz violeta o un chip de luz azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica.

**Ejemplo 26\***

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	214,06
BaCO <sub>3</sub>	124,32
SiO <sub>2</sub>	60,09
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,19
CaF <sub>2</sub>	4,68
NH <sub>4</sub> Cl	2,67
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,85

Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1.000°C durante 4 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía de nitrógeno e hidrógeno en una proporción de volúmenes de 97:3, y se mantuvo a 1.230°C durante 6 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presentaba luminiscencia de color amarillo: 1,45SrO·0,63BaO·0,06CaO·SiO<sub>2</sub>:0,1Eu<sup>2+</sup>·0,05Cl<sup>-</sup>·0,12F<sup>-</sup>·0,05Li<sup>+</sup>, con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 520 nm, con un valor del pico principal de excitación a 430 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 450 a 630 nm, con un valor del pico principal de emisión de 543 nm.

**Ejemplos 27\* a 30,31,32\***

El fósforo con luminiscencia de color amarillo de los Ejemplos 27\* a 30,31,32\* se preparó mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 26\*; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 520 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 400 a 470 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 450 a 640 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 515 a 540 nm). Las composiciones de los Ejemplos 27\* a 30\*,31,32\* se listan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
27*	CaO·0,158aO·0,6MgO·SiO <sub>2</sub> :0,05P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,03Eu <sup>2+</sup>
28*	1,3SrO·0,6CaO·0,5BaO·0,4MgO·SiO <sub>2</sub> :0,002B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,005P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :0,2Eu <sup>2+</sup> ·0,028Mn <sup>2+</sup> ·0,035Dy <sup>3+</sup> ·0,3Cl <sup>-</sup>

29*	0,25SrO·0,25CaO·1,5BaO·2,0MgO·SiO <sub>2</sub> : 0,14Eu <sup>2+</sup> ·0,078Mn <sup>2+</sup> ·0,035Bi <sup>3+</sup> ·0,08Cl <sup>-</sup>
30*	0,25SrO·0,25CaO·1,5BaO·2,0MgO·SiO <sub>2</sub> : 0,14Eu <sup>2+</sup> ·0,078Mn <sup>2+</sup> ·0,035Ce <sup>3+</sup>
31	1,3SrO·0,78aO·SiO <sub>2</sub> ·0,01B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,0076P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 0,023Eu <sup>2+</sup> ·0,05F <sup>-</sup> ·0,01Li <sup>+</sup>
32*	0,85CaO·0,55MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,02B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0,015Eu <sup>2+</sup> ·0,0013Ce <sup>3+</sup> ·0,006F <sup>-</sup> ·0,4Cl <sup>-</sup>

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es:

Si  $1 < (a+b) < 2$ , bajo la condición de que  $M \neq Sr$ , la longitud de onda de emisión de excitación de los polvos fluorescentes se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca.

Si  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \geq b$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre los contenidos de Ba, Sr y Ca y la proporción entre a y b. La longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más cortas al incrementarse el contenido de Ba, y la longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Sr; y la longitud de onda de emisión de excitación se desplaza hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca. El orden de la intensidad de las influencias del efecto de Ba, Sr y Ca sobre la longitud de onda de emisión de excitación hacia ondas más largas era  $Ca > Sr > Ba$ .

La longitud de onda de emisión de excitación se desplaza más notablemente hacia ondas más largas al incrementarse la proporción entre a y b ( $a > b$ ).

Las figs. 7, 8, 9 y 10 muestran los espectros de emisión de excitación del fósforo de los Ejemplos 26\*, 28\*, 31 y 32\*, respectivamente. Se obtuvo el espectro de emisión de la fig. 9 utilizando la fuente de radiación lumínica de 470 nm como longitud de onda de ensayo. Puede observarse a partir del análisis de los diagramas de espectro que el fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo según la presente invención presentaba una excitación efectiva en la región del espectro de excitación entre la luz UV de onda larga y la luz azul-verde, presentando especialmente una intensidad de excitación más alta en la región del espectro de la luz azul. El fósforo según la presente invención puede resultar adecuado para preparar un LED utilizando un chip de luz ultravioleta o un chip de luz violeta como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica, y que resulta particularmente adecuado para preparar un LED de luz blanca utilizando un chip de luz azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica. En el LED de luz blanca, el fósforo según la presente invención se utilizó para absorber parte de la emisión de la fuente de radiación lumínica azul y que se excitaba; además, las radiaciones azules emitidas y restantes se mezclaron en la luz blanca. Dicho LED de luz blanca presentaba buenas eficiencia luminosa e índice de color.

### Ejemplo 33\*

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	295,26
BaCO <sub>3</sub>	15,78
CaCO <sub>3</sub>	3
MgO	34,26
SiO <sub>2</sub>	60,09
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,56
NH <sub>4</sub> Cl	16,05

Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1.100°C durante 3 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía de nitrógeno e hidrógeno en una proporción de 95:5, y se mantuvo a 1.250°C durante 5 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presentaba luminiscencia de color azul: 2,0SrO·0,08BaO·0,03CaO·SiO<sub>2</sub>:0,06Eu<sup>2+</sup>·0,3Cl<sup>-</sup>, con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 200 a 530 nm, con un valor del pico principal de excitación a 432 nm y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 480 a 640 nm, con un valor del pico principal de emisión de 558 nm.

### Ejemplos 34\*, 35, 36, 37\*, 38, 39\* y 40

El fósforo con luminiscencia de color amarillo-rojo de los Ejemplos 34\*, 35, 36, 37\*, 38, 39\* y 40 se prepararon mediante el método de mezcla de las materias primas y el método de sinterización del Ejemplo 33\*; el fósforo

presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 200 a 530 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 400 a 485 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 480 a 640 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 535 a 580 nm). Las composiciones de los Ejemplos 34\*, 35, 36, 37, 38, 39\* y 40 se listan en la Tabla 6.

5

Tabla 6

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
34*	1,9SrO·0,06CaO·0,6MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,4B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0,003P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,08Eu <sup>2+</sup> ·0,02Mn <sup>2+</sup> ·0,004Dy <sup>3+</sup>
35	2,3SrO·0,2BaO·0,26CaO·MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,06Eu <sup>2+</sup> ·0,01 Na <sup>+</sup> ·0,25F <sup>-</sup>
36	1,5SrO·0,5BaO·0,1CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,1 Eu <sup>2+</sup> ·O,15F <sup>-</sup> ·0,08Cl <sup>-</sup> ·0,05Li <sup>+</sup> ·0,005K <sup>+</sup>
37*	1,9SrO·0,088aO·0,2CaO·0,6MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,06Eu <sup>2+</sup> ·0,2Cl <sup>-</sup>
38	1,6SrO·0,4BaO·0,06CaO·0,1MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,08Eu <sup>2+</sup> ·0,5F <sup>-</sup> ·0,18Cl <sup>-</sup> ·0,1Li <sup>+</sup>
39*	2,0SrO·0,3CaO·SiO <sub>2</sub> ·0,06Eu <sup>2+</sup> ·0,25Cl <sup>-</sup>
40	2,24SrO·2,06CaO·0,7MgO·SiO <sub>2</sub> ·0,482O <sub>3</sub> ·0,003P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,08Eu <sup>2+</sup> ·0,05Li <sup>+</sup> ·0,005K <sup>+</sup> ·0,001Na <sup>+</sup> ·0,05F <sup>-</sup> ·0,002Br <sup>-</sup>

Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo-verde según la invención, la ley del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión es: Si  $2 < (a+b) \leq 5$ , la longitud de onda de emisión de excitación resulta afectada por la proporción entre los contenidos de Ba, Sr y Ca. La longitud de onda de emisión de excitación se desplazó hacia ondas más cortas al incrementarse el contenido de Ba; la longitud de onda de emisión de excitación se desplazó hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Sr; y la longitud de onda de emisión de excitación se desplazó hacia ondas más largas al incrementarse el contenido de Ca. El orden de la intensidad de las influencias del efecto de Ba, Sr y Ca sobre la longitud de onda de emisión de excitación hacia ondas más largas era  $Ca > Sr > Ba$ .

10

15

La fig. 11 muestra el espectro de emisión de excitación del fósforo del Ejemplo 33\*. Puede observarse en el diagrama del espectro que el fósforo que presenta luminiscencia de color amarillo-rojo presentaba excitación efectiva en el intervalo del espectro de excitación entre la luz UV de onda larga y la región del espectro de la luz verde, presentando especialmente una intensidad de excitación más alta en el intervalo de longitudes de onda de entre 360 y 480 nm y siendo sustancialmente paralela al eje de abscisas. El fósforo según la presente invención puede resultar adecuado para preparar un LED utilizando un chip de luz ultravioleta o un chip de luz violeta como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica, y que resulta particularmente adecuado para preparar un LED de luz blanca utilizando un chip de luz azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica. En el LED de luz blanca, el fósforo según la presente invención se utilizó para absorber parte de la emisión de la fuente de radiación lumínica azul y resultar excitado; además, las radiaciones azules emitidas y restantes se mezclaron en la luz blanca. Debido a que el pico principal de emisión del fósforo se localizaba entre la región amarilla del espectro y la región roja del espectro, el LED de luz blanca fabricado presentaba un buen índice de color y una temperatura de color baja.

20

25

30

**Ejemplo 41\***

Materia prima	Peso (g)
SrCO <sub>3</sub>	36,91
BaCO <sub>3</sub>	246,64
MgO	60,47
SiO <sub>2</sub>	60,09
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,62
NH <sub>4</sub> Cl	26,75

Las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 1.000°C durante 6 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía de nitrógeno e hidrógeno en una proporción de 95:5, y se

35

5 mantuvo a 1.300°C durante 5 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presentaba luminiscencia de color rojo:  $0,25\text{SrO}\cdot 1,25\text{BaO}\cdot 1,5\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,025\text{Eu}^{2+}\cdot 0,1\text{Mn}^{2+}\cdot 0,5\text{Cl}^-$ , con un tamiz de malla 325. El material presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de entre 230 y 500 nm, con un pico principal de excitación a 429 nm; el espectro de emisión presentaba dos picos principales de emisión en las regiones de luz roja y de luz azul; el espectro de emisión en la región de luz roja se encontraba comprendido en el intervalo de entre 480 y 640 nm, y el pico principal de la emisión de luz roja se encontraba en 609 nm.

**Ejemplos 42\* a 44\***

10 El fósforo con luminiscencia de color amarillo-rojo de los Ejemplos 42\* a 44\* se preparó mediante los métodos de mezcla de las materias primas y de sinterización del Ejemplo 41\*; el fósforo presentaba un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 200 a 530 nm (la posición del pico principal de excitación variaba según la composición en el intervalo de 400 a 485 nm) y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 480 a 640 nm (el valor del pico principal de emisión variaba según la composición en el intervalo de 580 a 630 nm). Las composiciones de los Ejemplos 42\* a 44\* se listan en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo nº	Composición de los Ejemplos
42*	$1,5\text{BaO}\cdot 2,0\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,01\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0,2\text{Eu}^{2+}\cdot 0,4\text{Mn}^{2+}\cdot 0,002\text{Pr}^{3+}\cdot 0,1\text{Cl}^-$
43*	$0,88\text{aO}\cdot 0,5\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,0011\text{P}_2\text{O}_5\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,03\text{Mn}^{2+}\cdot 0,25\text{F}^-$
44*	$0,9\text{BaO}\cdot 0,9\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 0,003\text{Eu}^{2+}\cdot 0,006\text{Mn}^{2+}\cdot 0,005\text{F}^-$

20 Para la composición del fósforo que presenta luminiscencia de color rojo según la invención, las leyes del efecto de la variación de la composición sobre el cambio de la longitud de onda de emisión son:

25 además de utilizar la modificación del contenido de metales alcalino-térreos para producir enlaces iónicos de metal alcalino-térreo de naturaleza diferente y ajustar los espectros de excitación y emisión de  $\text{Eu}^{2+}$ , también se controló el espectro y la energía de emisión utilizando con efectividad la energía de transferencia entre los iones  $\text{Eu}^{2+}$  y Ln (especialmente  $\text{Mn}^{2+}$ ). en el caso de una cantidad fija de  $\text{Mn}^{2+}$ , a medida que se incrementa el contenido de  $\text{Eu}^{2+}$ , se incrementa la intensidad del pico principal de emisión roja del espectro de emisión, pero se reduce la intensidad del pico principal de emisión en la región de la luz azul; en el caso de una cantidad fija de  $\text{Eu}^{2+}$ , a medida que se incrementa el contenido de  $\text{Mn}^{2+}$ , se reduce la intensidad del pico principal de emisión roja del espectro de emisión.

30 La fig. 12 muestra el espectro de emisión de excitación del fósforo del Ejemplo 41\*; el espectro de emisión se encuentra en la región de la luz roja. Puede observarse a partir del análisis del diagrama del espectro que el fósforo que presenta luminiscencia de color rojo presentaba una excitación efectiva en el intervalo de longitudes de onda de excitación de entre 280 y 475 nm. En el LED de luz blanca con un chip de luz ultravioleta, violeta o azul como elemento emisor de luz de la fuente de radiación lumínica, la luz de emisión del mismo en la región de la luz roja mejoró el índice de color y redujo la temperatura del color, ajustándose mejor a la sensibilidad del ojo humano.

40 Los inventores descubrieron que el brillo relativo de la luminiscencia y el espectro de emisión de excitación de los materiales podía mejorarse en diversos grados mediante la adición de aditivos, tales como  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , glucosa, urea,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , and  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{SrHPO}_4$  o  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y similares en una cantidad de entre 0% y 30% en peso basada en el peso total de las materias primas; esto se explica a título de ejemplo posteriormente en la presente memoria.

**Ejemplo 45**

Materia prima	Peso (g)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	253,96
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	14,8
$\text{BaCO}_3$	157,85
$\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{MgCO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,07
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	96
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,12
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2,64
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	16,9

MnO <sub>2</sub>	0,87
CeO <sub>2</sub>	8,6
NH <sub>4</sub> Cl	2,68
ZnS	0,49

Tras la adición de 14% de BaF<sub>2</sub> y 0,3% de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, basado en el peso total de las materias primas, las materias primas de la composición anteriormente indicada se pasaron por un molino de bolas, se mezclaron homogéneamente, se vertieron en un crisol y se introdujeron en un horno eléctrico; posteriormente se sinterizaron en atmósfera oxidante a 700°C durante 6 horas, y tras enfriar, el producto sinterizado se sinterizó en un horno a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía de nitrógeno, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno en una proporción de volúmenes de 95:3:2, y se mantuvo a 1.150°C durante 5 horas para la sinterización. Tras enfriar el producto sinterizado, se pulverizó y se molió en un molino de bolas, y después se recogió el fósforo que presentaba luminiscencia de color amarillo según la presente invención: 1,2SrO·0,8BaO·0,2CaO·0,1MgO·SiO<sub>2</sub>·0,001B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0,01P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·0,05Eu<sup>2+</sup>·0,01Mn<sup>2+</sup>·0,05Ce<sup>3+</sup>·0,05Cl·0,005S<sup>2-</sup>·0,45F<sup>-</sup>·0,05Li<sup>+</sup>, con un tamiz de malla 325. El espectro de excitación del material se encontraba comprendido en el intervalo de entre 240 y 520 nm, con un pico principal de excitación en 436 nm (se observó un fuerte espectro de excitación entre 430 y 475 nm); el espectro de emisión del material se encontraba comprendido en el intervalo de entre 450 y 630 nm, con el pico principal de emisión en 537 nm.

En el procedimiento de fabricación según la invención, el modo y método de adición de las diversas materias primas adicionales eran similares a los del Ejemplo 45, aunque el tipo y cantidad de la adición de materias primas se seleccionaron basándose en el intervalo del espectro de emisión de excitación y el brillo relativo del fósforo que debía fabricarse.

La presente invención también se refiere a un dispositivo de iluminación que utiliza uno o más de los fósforos según la invención, particularmente a un LED semiconductor que utiliza un elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica, encontrándose comprendido el pico principal de emisión del elemento emisor de luz dentro del intervalo de entre 240 y 510 nm, especialmente el LED emisor de luz blanca. El alcance de protección de la invención se explica mediante ejemplos concretos posteriormente en la presente memoria.

Haciendo referencia a la fig. 13, el LED según la presente invención comprende un chip 1 luminiscente semiconductor, un electrodo negativo 2, un electrodo positivo 3, clavijas 4, fósforo 5, material de empaquetamiento 6, un cable de conexión 7 y una copa reflectora 8. El chip luminiscente del semiconductor es un chip de GaInN o de GaN. El fósforo comprende por lo menos un fósforo silicato según la invención. El material de empaquetamiento es resina transparente, y puede ser resina epoxi transparente, gel de sílice transparente y similares.

La fig. 13a muestra un modo en que el fósforo entra en contacto directo con el chip luminiscente semiconductor, mezclando el fósforo con una resina transparente, y después aplicándolo uniformemente sobre el chip luminiscente semiconductor dentro de la copa reflectora.

La fig. 13b muestra un modo en que el fósforo entra en contacto indirectamente con el chip luminiscente semiconductor, distribuyendo uniformemente el fósforo sobre la capa superficial de resina epoxi. La fig. 13c muestra un modo en que el fósforo entra en contacto indirectamente con el chip luminiscente semiconductor, distribuyendo el fósforo uniformemente en la resina epoxi y sobre el chip luminiscente semiconductor.

#### Ejemplo 46\*

Se fabricó un LED de luz blanca utilizando el método de ensamblaje del LED mostrado en la fig. 13a. El procedimiento de empaquetamiento concretamente fue el siguiente: el chip que presentaba una longitud de onda correspondiente al pico principal de emisión se seleccionó basándose en el intervalo efectivo de longitud de onda de excitación de los polvos fluorescentes. En el presente Ejemplo, la longitud de onda del pico principal de emisión del chip luminiscente semiconductor era de 460 nm, seleccionando el fósforo tal como en el Ejemplo 33\*. El chip seleccionado se sometió a fijación cristalina, revestimiento y secado. Se pesaron varios gramos de los polvos fluorescentes y se mezclaron con resina epoxi transparente en una proporción apropiada homogéneamente, y se aplicaron uniformemente sobre el chip semiconductor (encolado). La copa del cable de conexión encolado se introdujo en un horno de vacío y se solidificó, se insertó en un molde relleno de resina epoxi, se solidificó en el horno de vacío y se desmoldó. La distribución relativa del flujo luminoso en el espectro del LED de luz blanca se muestra en la fig. 14; las coordenadas de color eran X=0,3191, Y=0,3292, la temperatura del color era de 6.160°K y el índice de color, de 85. El espectro de emisión del LED de luz blanca se formó mezclando el espectro luminiscente amarillo-rojo de los polvos fluorescentes emitido mediante excitación de la parte de la luz azul emitida por el chip de luz azul y la parte restante del espectro de luz azul emitido por el chip de luz azul.

#### Ejemplo 47

Se fabricó un LED de luz blanca utilizando el método de ensamblaje del LED mostrado en la fig. 13b. En el presente

5 Ejemplo, la longitud de onda del pico principal de emisión del chip luminiscente semiconductor era de 385 nm; el fósforo comprendía los fósforos de los Ejemplos 1\*, 13\*, 26\* y 41\*, que se mezclaron en una proporción apropiada. El procedimiento de ensamblaje fue similar al descrito en el Ejemplo 46, aunque el fósforo se distribuyó uniformemente sobre la capa superficial de la resina epoxi. El espectro de emisión del LED de luz blanca se formó mezclando los espectros luminiscentes de colores azul, verde, amarillo y rojo emitidos por los cuatro polvos fluorescentes anteriormente indicados, respectivamente, excitados por parte de la luz ultravioleta emitida por el chip de luz ultravioleta y/o parte de la luz emitida por el fósforo y la parte restante del espectro de luz emitida por los polvos fluorescentes. Sus coordenadas de color eran X=0,3747, Y=0,3403, y la temperatura de color era de 3.874°K. La fig. 15 es un diagrama CIE de dicho LED de luz blanca. en el que el punto F es la coordenada de color del LED de luz blanca en el ejemplo.

**Ejemplo 48\***

15 Se fabricó un LED de luz blanca utilizando el método de ensamblaje del LED mostrado en la fig. 13c. En el presente Ejemplo, la longitud de onda del pico principal de emisión del chip luminiscente semiconductor es de 470 nm; el fósforo comprende una mezcla del fósforo del Ejemplo 34\*, con una longitud de onda del pico principal de emisión de 556 nm, y polvos fluorescentes YAG de estructura de granate activados por elementos de tierras raras dopantes ((Y<sub>0,33</sub>Gd<sub>0,63</sub>Ce<sub>0,04</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, siendo la longitud de onda del pico principal de emisión de 532 nm) y los polvos fluorescentes de sulfuros activados por elementos de tierras raras dopantes (CaS:Eu, siendo la longitud de onda del pico principal de emisión de 606 nm) en una proporción apropiada. El procedimiento de ensamblaje era similar al descrito en el Ejemplo 46\*, aunque los fósforos se distribuyeron uniformemente en la resina epoxi, y sobre el chip luminiscente semiconductor. El espectro de emisión del LED de luz blanca se formó mezclando los espectros luminiscentes de colores amarillo, amarillo-rojo y rojo emitidos por los tres polvos fluorescentes anteriormente indicados, respectivamente, excitados por parte de la luz azul emitida por el chip de luz azul y/o parte de la luz emitida por el fósforo y la parte restante del espectro de luz emitida por el fósforo. Sus coordenadas de color eran X=0,3288, Y=0,3525; la temperatura de color era de 5.637°K y el índice de color, de 80.

Puede producirse un LED mediante la utilización del procedimiento de ensamblaje de LED mostrado en las figs. 13a, 13b y 13c. El procedimiento de ensamblaje fue similar al proporcionado en los Ejemplos 46, 47 y 48. Sin embargo, el fósforo puede combinarse de una pluralidad de modos. Los principios son:

- 30 (1) (1) El intervalo efectivo de longitudes de onda de excitación de los polvos fluorescentes corresponde a la longitud de onda del pico principal de emisión del chip semiconductor y/o a la longitud de onda del pico principal de emisión de los demás polvos fluorescentes utilizados conjuntamente.
- (2) Bajo la precondition de que la longitud de onda del pico principal de emisión del chip semiconductor se había determinado, se seleccionaron los fósforos basándose en el color luminiscente requerido para los productos LED.
- 35 (3) Bajo la precondition de que se utilizase por lo menos uno de los fósforos silicato según la invención, se seleccionó el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo no según la invención basándose en el color luminiscente requerido para los productos LED.

40 El fósforo que puede utilizarse como el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo comprende: fósforos oxinitruro activado por elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos nitruro activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos halosilicato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos de estructura de granate activados por elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos sulfuro activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos óxido activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos óxido de azufre activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos aluminato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos fluoroarsenato (germanato) de magnesio activados con Mn dopante, y/o fósforos borato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos fosfato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos halofosfato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos titanato activados con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforos tiogalato activados con elementos de tierra rara dopantes.

El color luminiscente del LED producido se determinó a partir del espectro de emisión y el brillo relativo del chip semiconductor utilizado y el espectro de emisión y brillo relativo de los polvos fluorescentes utilizados.

Los Ejemplos 49 a 57 ilustran la selección de chips concretos y polvos fluorescentes y del color luminiscente del LED; se proporcionan los resultados en la Tabla 8.

Tabla 8

Ejemplo n°	Tipo de chip	Longitud de onda del pico principal de emisión del chip (nm)	Modo de combinación de los polvos fluorescentes	Color luminiscente del LED

			Longitud de onda del pico principal de emisión del fósforo según la invención (nm)	Composición de los demás fósforos	Longitud de onda del pico principal de emisión de los demás fósforos (nm)	
49	GaN	450	500	$(Y_{0,29}Tb_{0,67}Ce_{0,04})_3Al_5O_{12}$	570	Blanco
				$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu,Mn$	507	
50	GaN	430	480	$(Y_{0,79}Tb_{0,17}Ce_{0,04})_3Al_5O_{12}$	555	Blanco
51	GaN	455	490	$SrSi_2O_2N_2:Eu$	560	Blanco
			523			
			605			
52	GaN	462	508	$Ca_2Si_5N_8:Eu$	620	Blanco
			533			
53	GaN	458	485	$Ba_{0,9}Eu_{0,1}Al_{1,7}Si_{0,3}O_{3,7}N_{0,3}$ $CaSi_2O_3N_2:Eu$	530	Blanco
			600		570	
54	GaN	485	560			Blanco
			620			
55	GaN	400	470	$3,5MgO \cdot 0,5MgF_2 \cdot GeO_2:$ $Mn^{4+}$	655	Blanco
			530			
56	GaN	460	510	$(Y_{0,95}Ce_{0,05})_3Al_5O_{12}$	550	Blanco
			535			
57	GaN	410	570			Amarillo-rojo

5 Los fósforos silicato según la invención presentan una resistencia a la atenuación ventajosa. Se llevó a cabo un ensayo destructivo de envejecimiento con el LED de luz blanca producido en los Ejemplos 46, 47 y 48. Las condiciones del ensayo fueron: temperatura ambiental: 25°C; intensidad eléctrica: 100 mA; tiempo de envejecimiento: 1.008 horas. Se muestra la curva de atenuación del brillo en la fig. 16. Puede observarse a partir de la figura que, en el ensayo destructivo bajo dichas condiciones, la atenuación óptica del LED fue inferior al 26%. Los fósforos silicato según la invención presentan una resistencia a la atenuación ventajoso y presentan una excelente estabilidad térmica.

## REIVINDICACIONES

1. Fósforo, en particular un fósforo utilizado en un dispositivo emisor de luz, incluyendo un LED, que comprende silicato e ion activador, y su composición química esencial se expresa mediante la fórmula:



en la que:

M es un elemento o una combinación de elementos seleccionada de entre el grupo que consiste de Sr, Ca, Ba y Zn; M' es un elemento o una combinación de elementos seleccionada de entre el grupo que consiste de Mg, Cd y Be; R es uno o dos de entre  $B_2O_3$  y  $P_2O_5$ ; Ln es un elemento o una combinación de elementos seleccionada de entre el grupo que consiste de Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb:

Lv es un elemento o una combinación de elementos seleccionada de entre el grupo que consiste de Cl, F, Br, I y S; Lm es un elemento o una combinación de elementos seleccionada de entre el grupo que consiste de Li, Na y K; y a, b, c, x, y, z y  $\delta$  son coeficientes molares, en los que  $0,5 \leq a \leq 5,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ,  $0 < c \leq 0,5$ ,  $0,001 \leq x \leq 0,2$ ,  $0 \leq y \leq 0,5$ ,  $0 \leq z < 0,5$ ,  $0 < \delta < 0,2$ , en donde  $1 < (a+b) \leq 6$  y  $(a+b) \neq 2$ :

siendo el material capaz de resultar excitado por un elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica que presenta un espectro de emisión de entre 240 y 510 nm, que es la región de luz ultravioleta a luz verde, que absorbe por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica, y que emite un espectro de emisión de entre 420 y 700 nm, que presenta por lo menos un pico de emisión de longitud de onda comprendida en el intervalo de entre 430 y 630 nm, siendo la luminiscencia de color azul, azul-verde, verde, amarillo-verde, amarillo, amarillo-rojo, rojo o blanco.

2. Fósforo según la reivindicación 1, en el que  $0 < z < 0,5$ .
3. Fósforo según la reivindicación 1, en el que  $0 < y < 0,5$ .
4. Fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que  $0 < z < 0,5$  y  $0 < y \leq 0,5$ .
5. Fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los intervalos de dichos coeficientes molares son:

(1) si  $1 < (a+b) < 2$  y  $a > b$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$  y  $M \neq Ca$ ; si  $2 < (a+b) \leq 4$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 2,0$ ,  $1,0 \leq b \leq 2,0$ ; y la luminiscencia es de color azul tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 440 y 475 nm;

(2) si  $1 < (a+b) < 2$  y  $a > b$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$  y la proporción entre el contenido molar de Ca y de Sr es de entre 0,2 y 0,5; si  $2 < (a+b) \leq 4$ , then  $1,0 \leq a \leq 3,0$ ,  $0,5 \leq b \leq 1,5$ , and  $M \neq Ba$ , y la luminiscencia es de color azul-verde tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 470 y 490 nm;

(3) si  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,2 \leq b \leq 1,0$  y la proporción entre el contenido molar de Ca y de Sr es de entre 0,6 y 1,5; si  $2 < (a+b) \leq 5$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ , y el contenido molar de Ba es superior al contenido molar de Sr y/o de Ca, y la luminiscencia es de color verde tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 490 y 510 nm;

(4) si  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0 \leq b \leq 1,0$  y la proporción entre el contenido molar de Ca y de Sr es de entre 2,8 y 3,3; si  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \geq b$ , entonces  $1,5 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ , y la luminiscencia es de color amarillo-verde tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 505 y 525 nm;

(5) si  $1 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,5$ ,  $0,4 \leq b \leq 1,0$  y  $M \neq Sr$ ; si  $2 < (a+b) \leq 6$  y  $a \leq b$ , entonces  $2 \leq a \leq 4$ ,  $0 \leq b \leq 3,0$ ; la luminiscencia es de color amarillo tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 515 y 540 nm;

(6) si  $2 < (a+b) \leq 5$  y  $a > b$ , entonces  $1,0 \leq a \leq 4,0$ ,  $0 \leq b \leq 1,5$ , y si  $b \neq 0$ , entonces la proporción entre a y b es superior a 2; si  $b=0$ , entonces la proporción entre el contenido molar de Sr y/o Ca y el de Ba es superior a 2, y el color de la luminiscencia es amarillo-rojo tras la excitación; la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 535 y 580 nm; o

(7) si  $1 < (a+b) < 1,5$ , entonces  $0,2 \leq a \leq 1,2$ ,  $0,2 \leq b \leq 1,2$ ; si  $1,5 < (a+b) < 2$ , entonces  $0,5 \leq a \leq 1,8$ ,  $0 \leq b \leq 1,8$ ; si  $2 < (a+b) \leq 5$ ; entonces  $1,0 \leq a \leq 3,0$ ,  $0 \leq b \leq 3$ ; y la luminiscencia es de color rojo tras la excitación, y la longitud de onda del pico principal de emisión varía según la composición en el intervalo de entre 580 y 630 nm;

6. Fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que fósforo resulta excitado por la luz de la fuente de radiación lumínica que presenta una longitud de onda del pico de emisión de entre 240 y 510 nm, y la longitud de onda del pico de emisión del fósforo es más larga que la longitud de onda del lado de ondas

largas del pico de emisión de la fuente de radiación lumínica.

7. Dispositivo emisor de luz que comprende un elemento emisor de luz como fuente de radiación lumínica y un fósforo capaz de convertir por lo menos una parte de la luz de la fuente de radiación lumínica, en el que:
- 5 la fuente de radiación lumínica se configura para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de la región de luz ultravioleta a luz verde de 240 a 510 nm, y porque el fósforo permite convertir por lo menos una parte de la longitud de onda del primer espectro luminiscente de dicho elemento emisor de luz en un segundo espectro de emisión que presenta por lo menos un pico en el intervalo de 430 a 630 nm, en el que por lo menos uno de los fósforos es el fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 10 8. Dispositivo emisor de luz según la reivindicación 7, en el que la fuente de radiación lumínica se configura para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de la luz ultravioleta, y el fósforo utilizado es un fósforo, o una combinación
- 15 de dos o más de los fósforos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, el fósforo absorbe por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica y/o los demás fosforos en la combinación, convirtiendo por lo menos una parte de la longitud de onda del espectro luminiscente del elemento emisor de luz en diferentes espectros de emisión que presentan por lo menos un pico con una longitud de onda comprendida en el intervalo de entre 430 y 630 nm, con el fin de obtener una luz blanca mixta, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja.
- 20 9. Dispositivo emisor de luz según la reivindicación 7, en el que una fuente de radiación lumínica se configura para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de luz azul a luz verde, siendo el fósforo utilizado un fósforo o una combinación de dos o más fósforos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, absorbiendo el fósforo por lo menos una parte de la luz emitida por la fuente de radiación lumínica y/o los demás fósforos en la combinación, convirtiendo por lo menos una parte de la longitud de onda del espectro luminiscente del elemento emisor de luz en diferentes espectros de emisión
- 25 que presentan por lo menos un pico con una longitud de onda comprendida en el intervalo de entre 430 y 630 nm, con el fin de obtener una luz blanca mixta, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja, tras la mezcla con una parte de la luz procedente de la fuente de radiación lumínica.
- 30 10. Dispositivo emisor de luz según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el fósforo comprende además un segundo fósforo y/o un tercer fósforo y/o un cuarto fósforo, que se utilizan conjuntamente con uno o más de los fósforos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, convirtiendo el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo por lo menos una parte de la longitud de onda de la luz procedente de la fuente de radiación lumínica y/o por lo menos una parte de la longitud de onda de la luz procedente del fósforo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y emitiendo luz que presenta por lo menos una longitud de onda de emisión pico comprendida dentro de la región de luz visible entre la luz azul y la luz
- 35 roja.
- 40 11. Dispositivo emisor de luz según la reivindicación 7, 8 ó 10, en el que se configura una fuente de radiación lumínica para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de la luz ultravioleta, en el que se mezclan por lo menos dos tipos de luz, incluyendo por lo menos una parte de luz procedente del fósforo silicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y la luz procedente del segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo, con el fin de obtener una luz blanca, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja.
- 45 12. Dispositivo emisor de luz según la reivindicación 7, 9 ó 10, en el que se configura una fuente de radiación lumínica para emitir radiación que presenta una longitud de onda pico comprendida en el intervalo de la luz azul a la luz verde, en el que se mezclan por lo menos dos tipos de luz, incluyendo por lo menos una parte de luz procedente de la fuente de radiación lumínica, por lo menos una parte de la luz procedente del fósforo silicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y la luz procedente del segundo fósforo y/o del tercer fósforo y/o del cuarto fósforo, con el fin de obtener una luz blanca, azul, azul-verde, verde, amarilla-verde, amarilla, amarilla-roja o roja.
- 50 13. Dispositivo emisor de luz según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en el que el segundo fósforo y/o el tercer fósforo y/o el cuarto fósforo son: fósforo oxinitruro activado por elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo nitruro activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo halosilicato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo de estructura de granate activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo sulfuro activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo óxido activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo óxido de azufre activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo aluminato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo fluoroarsenato (germanato) de magnesio activado con Mn dopante, y/o fósforo borato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo fosfato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo halofosfato activado con elementos de tierra rara dopantes, y/o fósforo titanato activado con elementos de tierra rara
- 55

dopantes, y/o fósforo tiogalato activado con elementos de tierra rara dopantes.

- 5
14. Dispositivo emisor de luz según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el dispositivo emisor de luz es un LED de conversión luminiscente en el que el fósforo entra en contacto directa o indirectamente con un chip, en el que dicho fósforo por lo menos contiene uno o dos o más tipos de fósforo silicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
  15. Dispositivo emisor de luz según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el dispositivo emisor de luz es un dispositivo de iluminación que comprende por lo menos un LED que utiliza dicho fósforo silicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

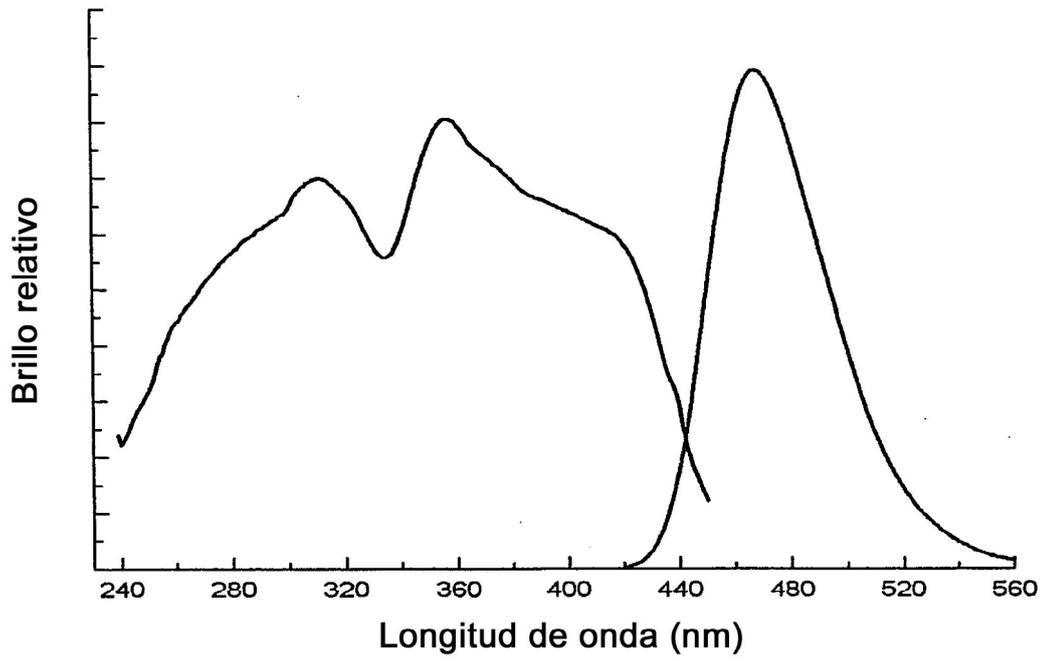


FIG. 1

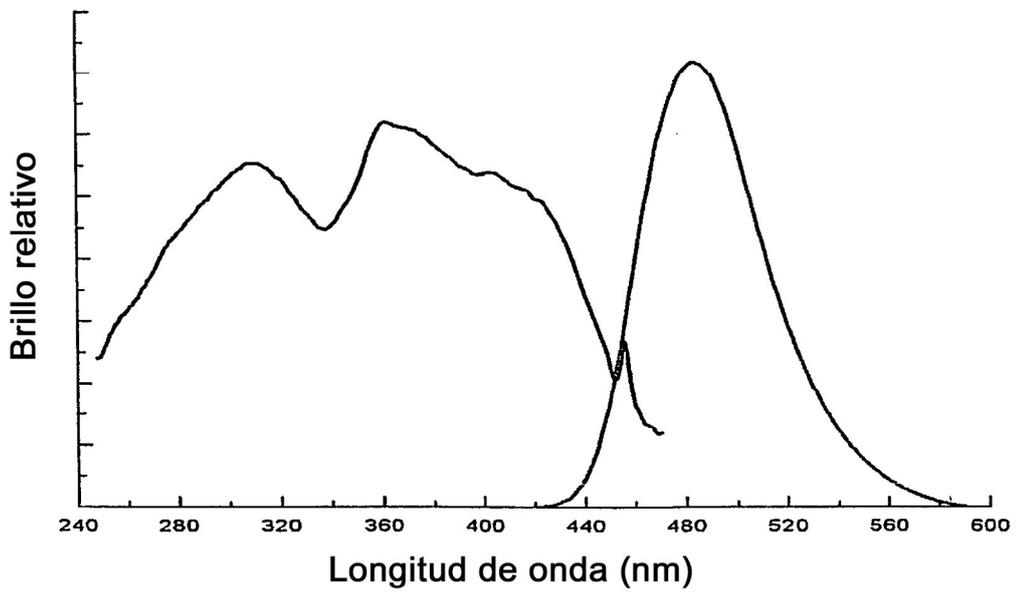


FIG. 2

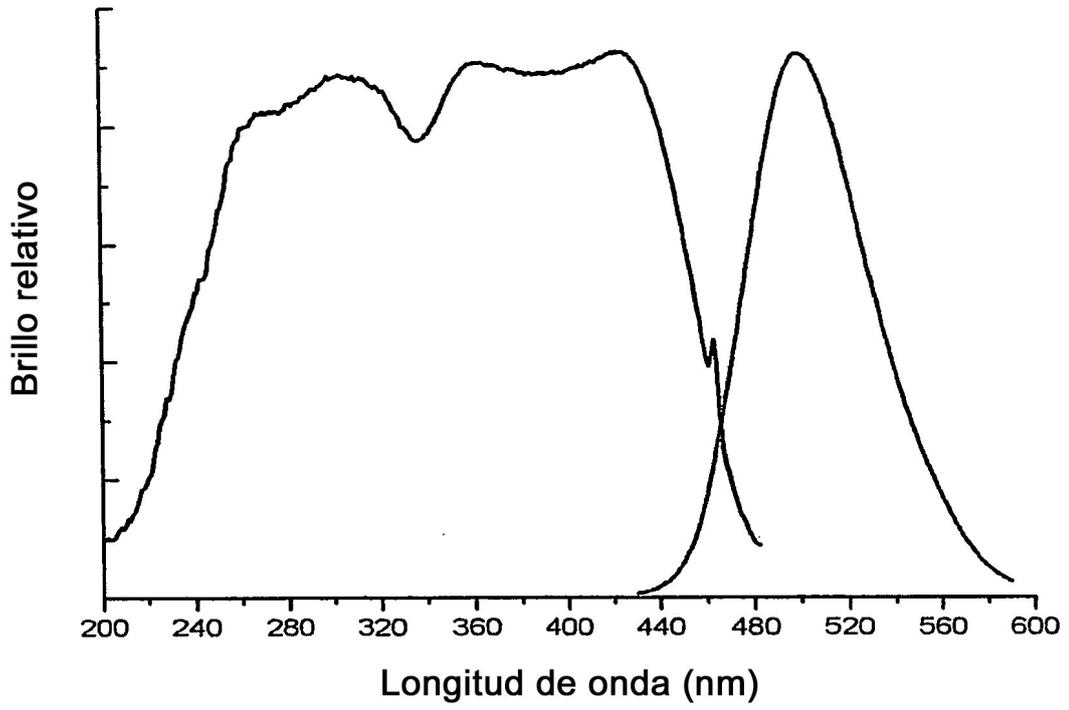


FIG. 3

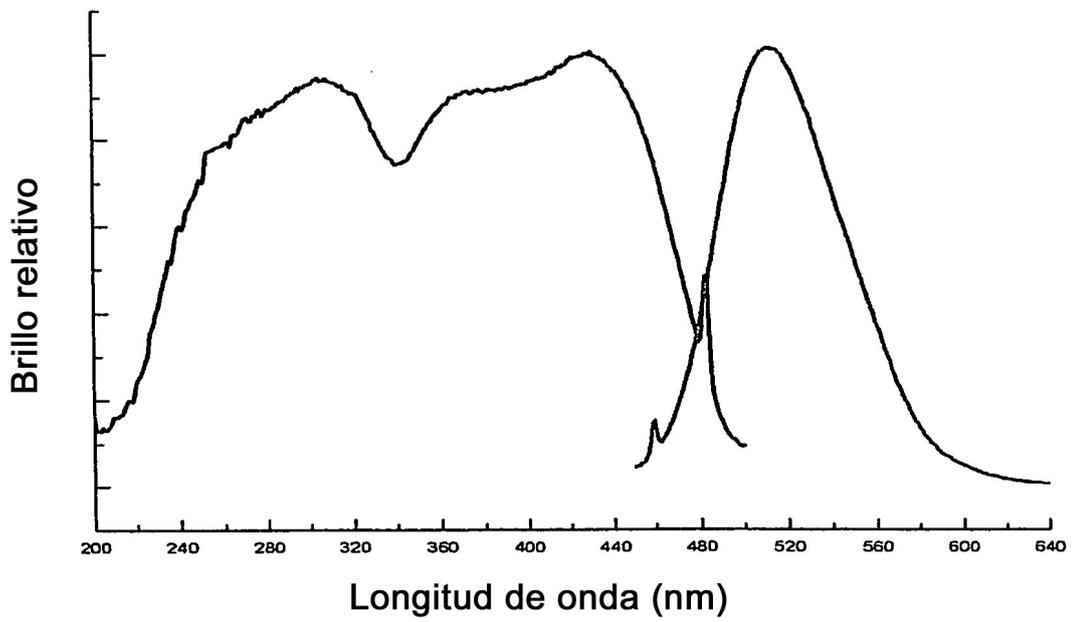


FIG. 4

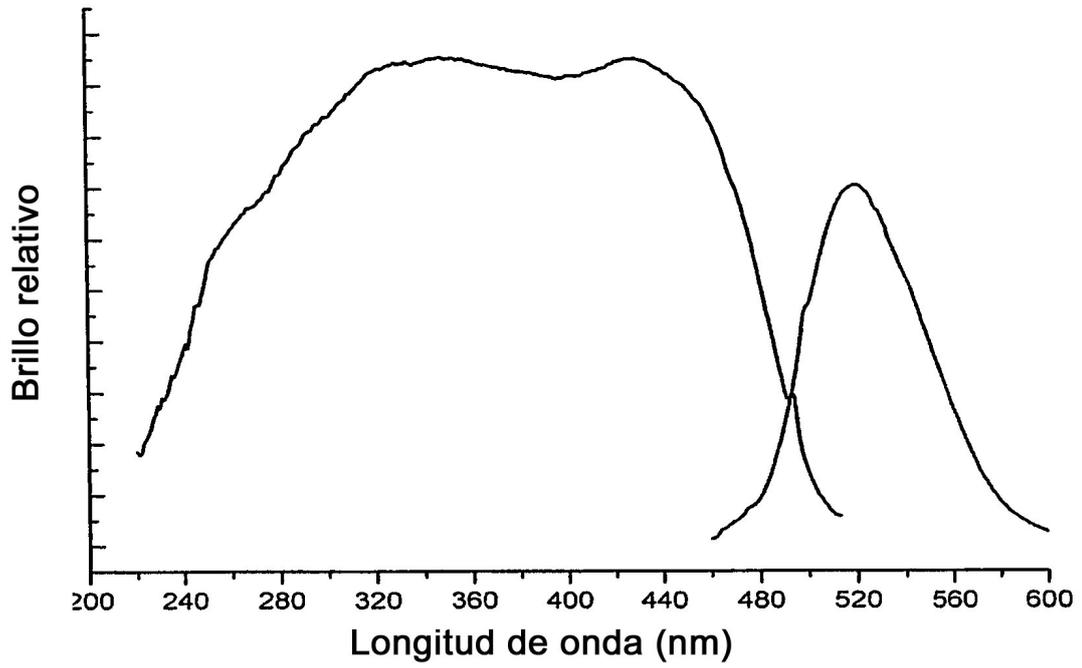


FIG. 5

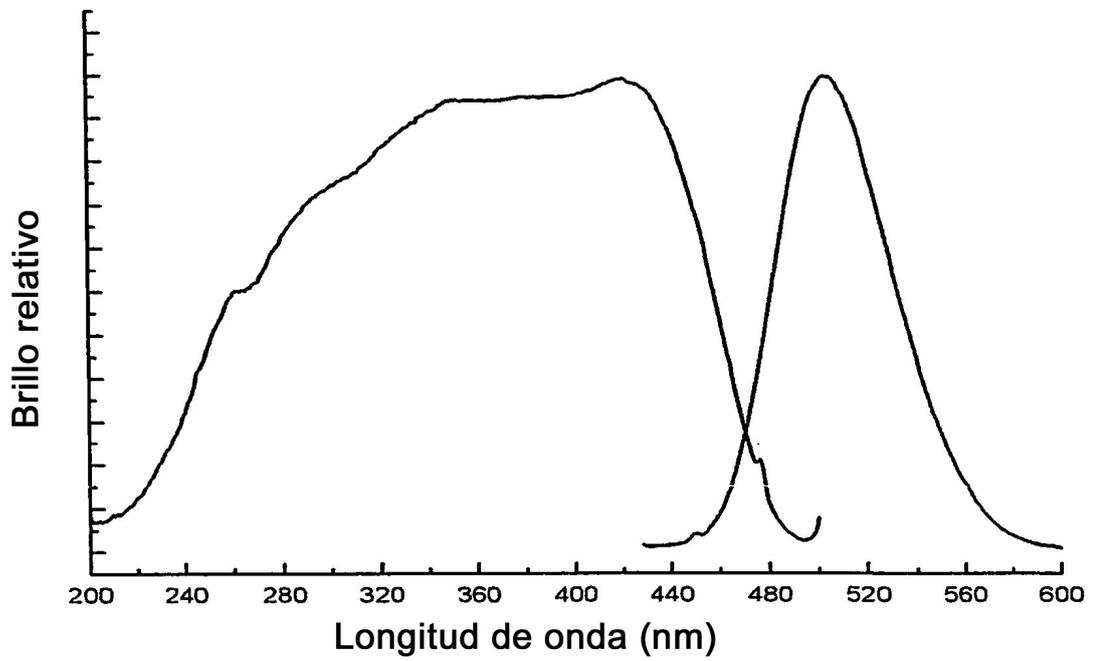


FIG. 6

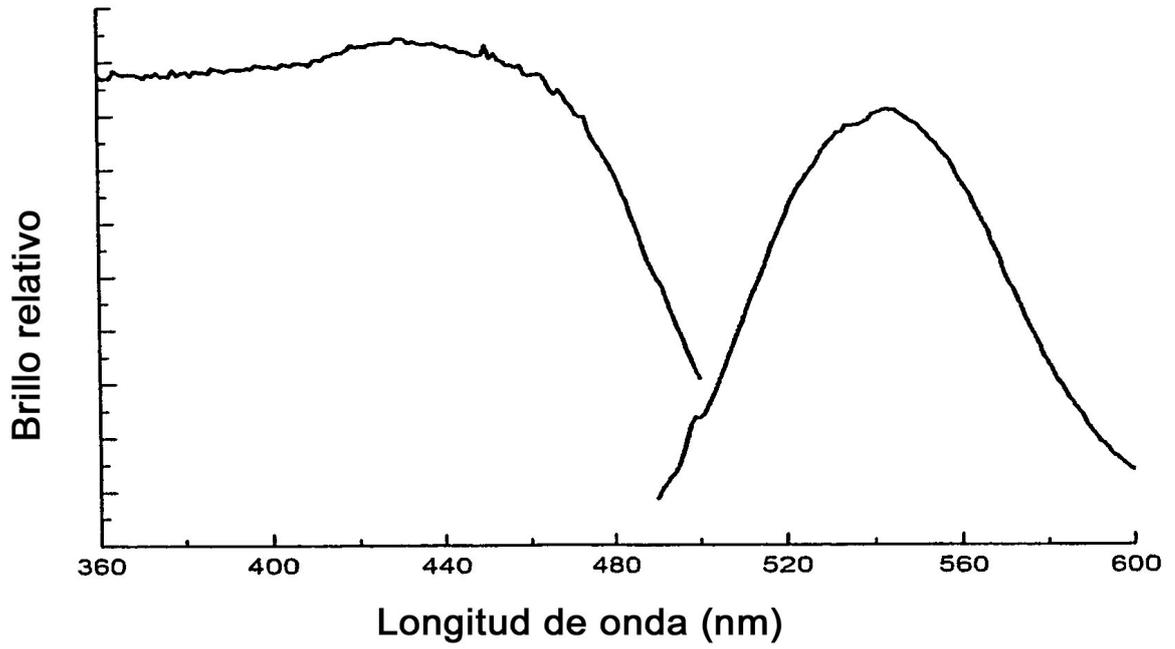


FIG. 7

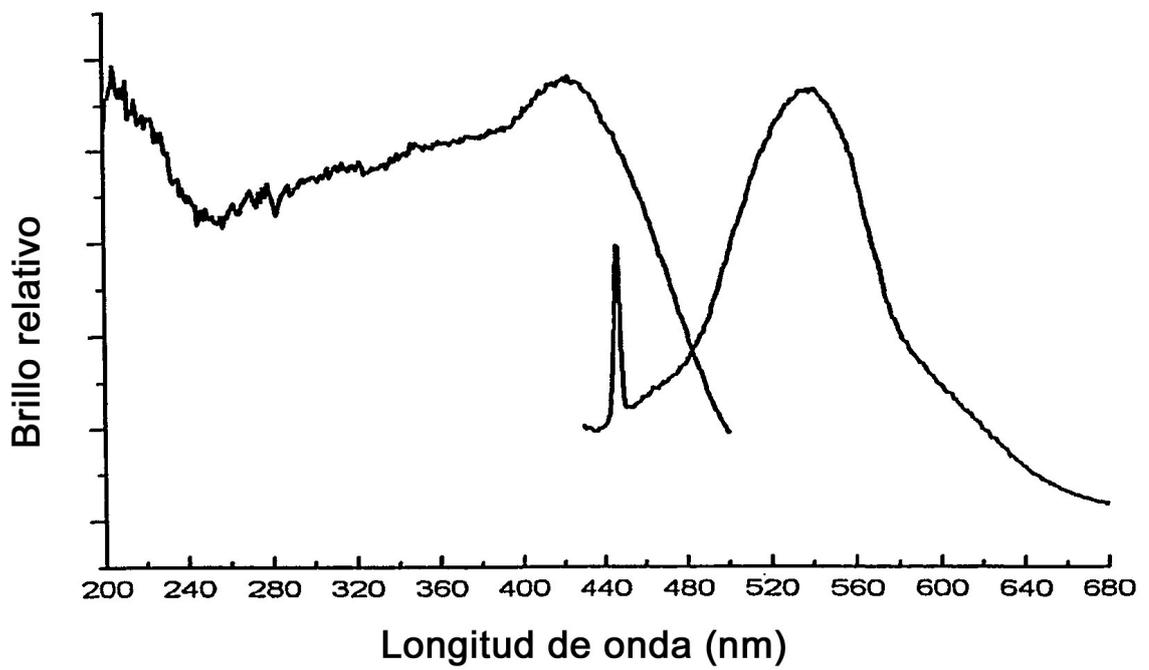


FIG. 8

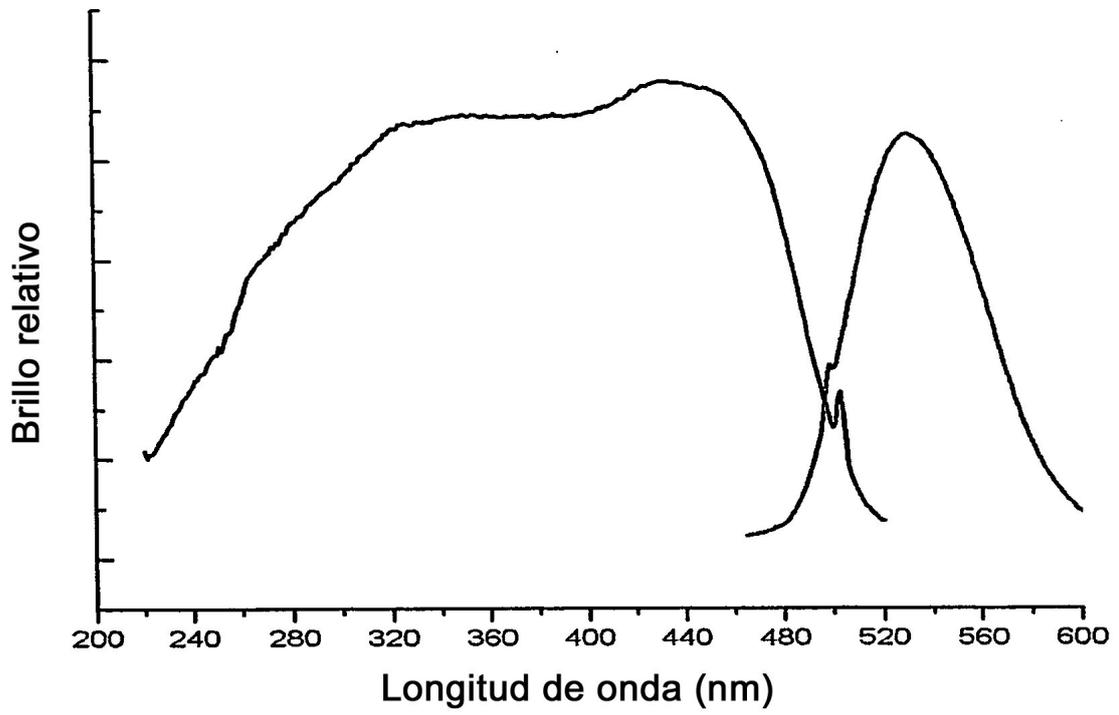


FIG. 9

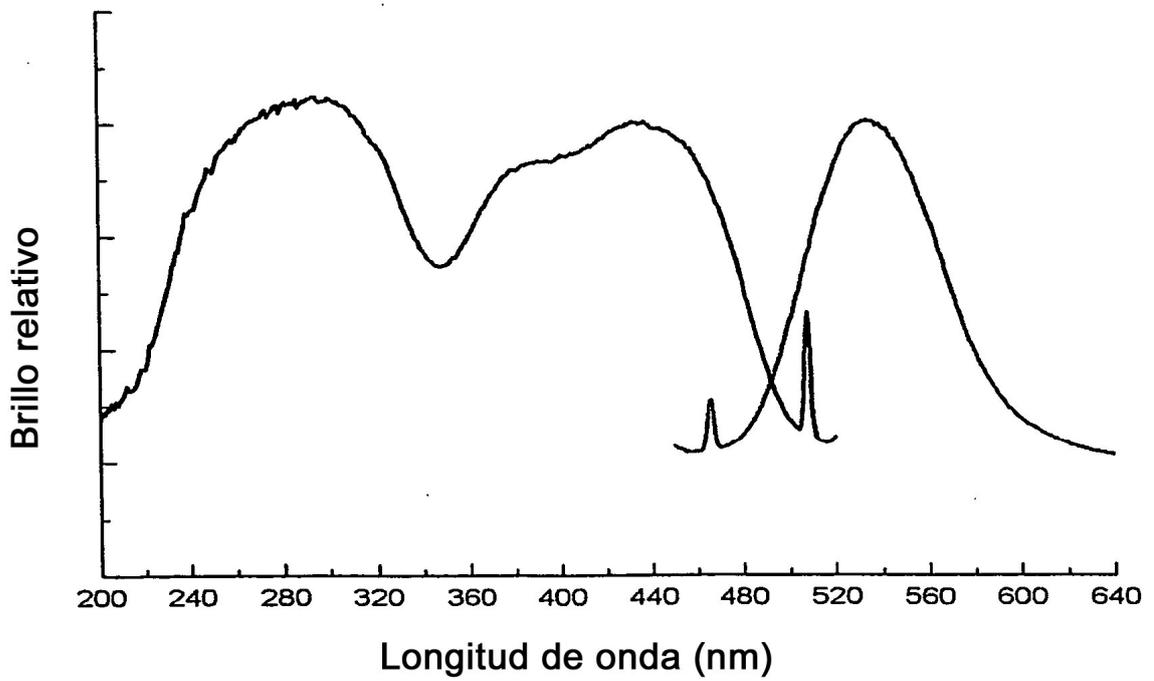


FIG. 10

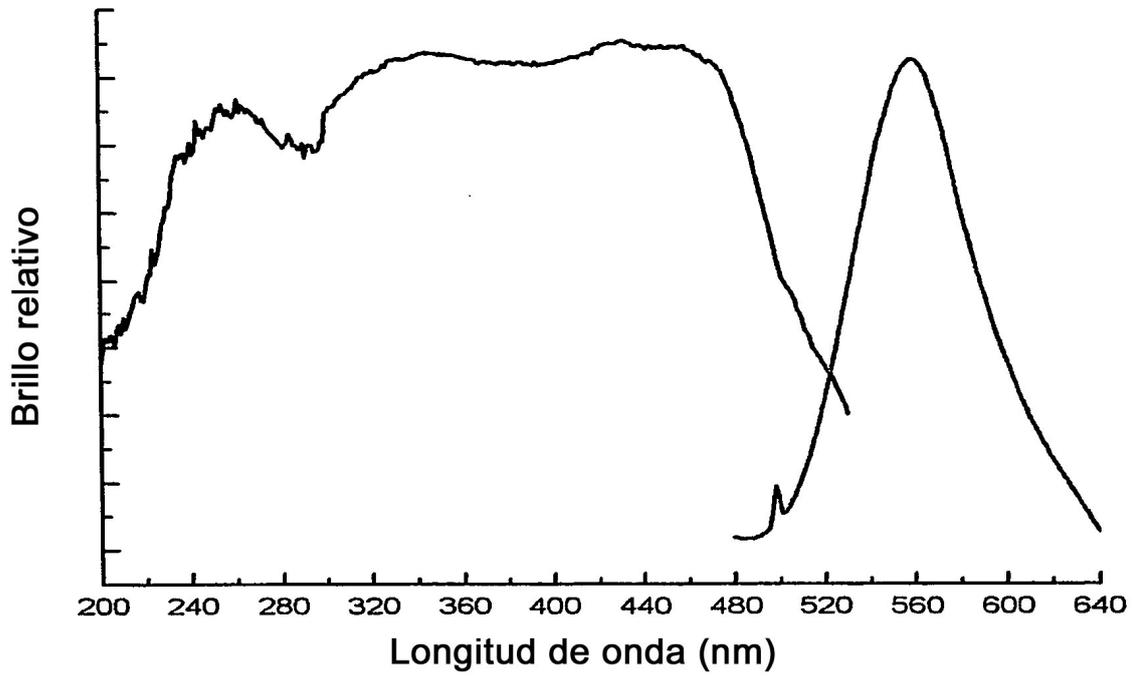


FIG. 11

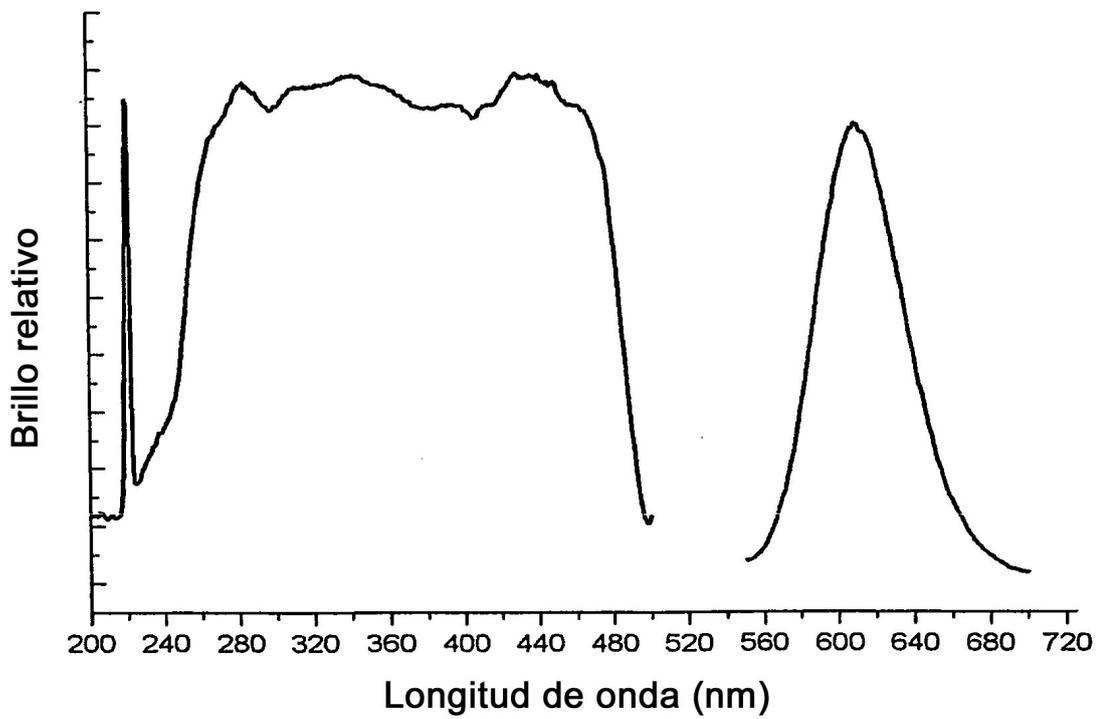


FIG. 12

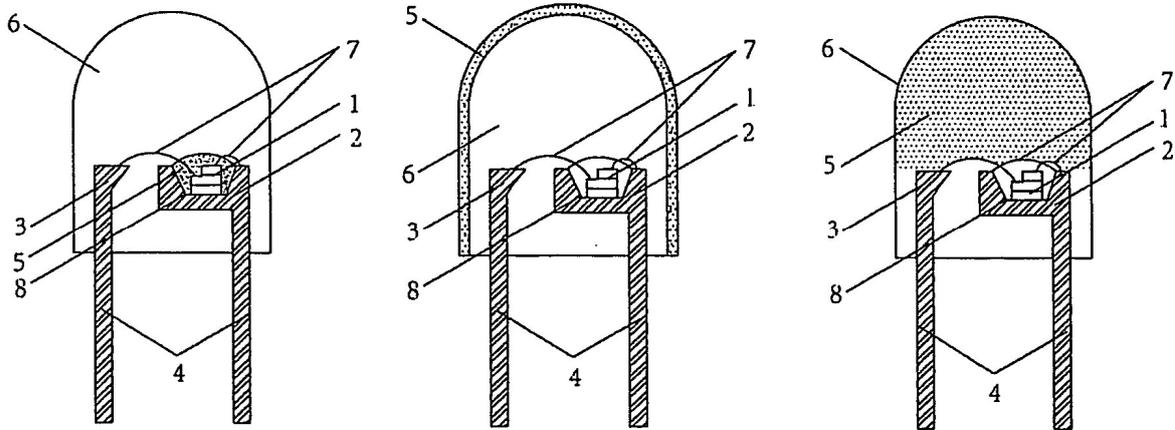


Fig.13a

Fig.13b

Fig.13c

FIG. 13

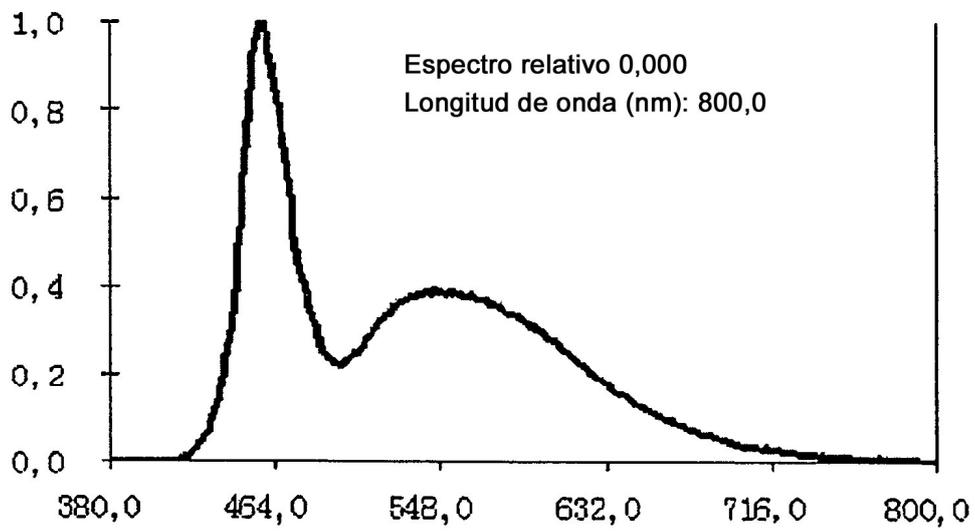


FIG. 14

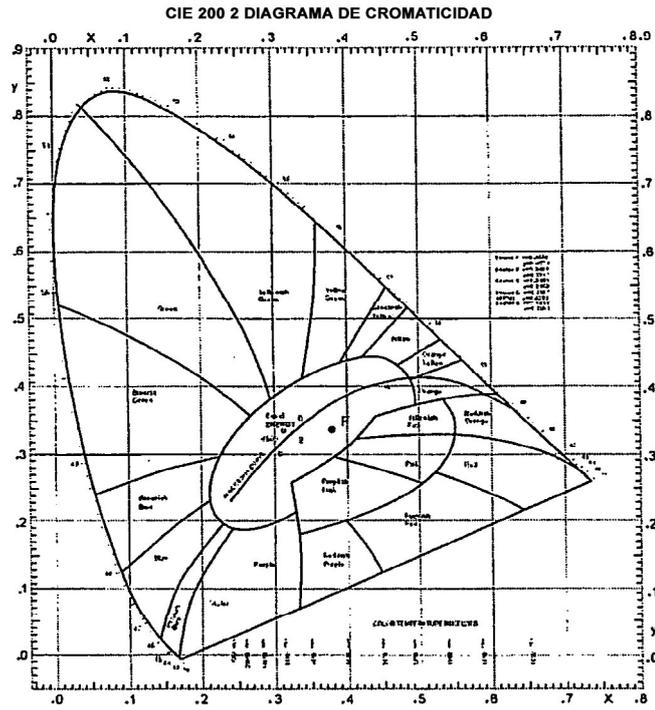


FIG. 15

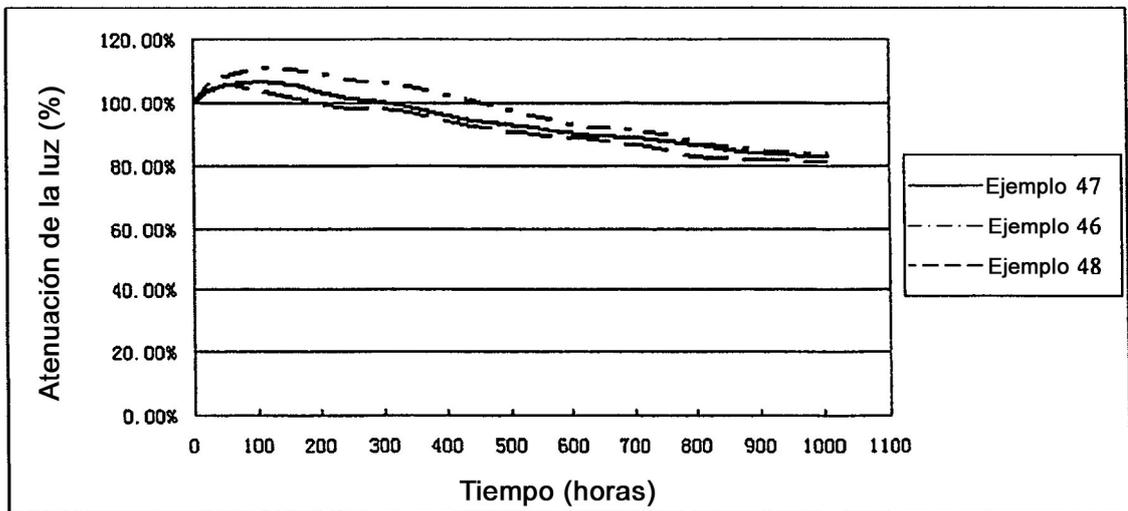


FIG. 16