

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 586**

51 Int. Cl.:
C09K 11/59 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07785354 .7**
96 Fecha de presentación: **15.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2062960**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.05.2009**

54 Título: **Materiales luminiscentes basados en silicato que tienen múltiples picos de emisión, procedimientos para su preparación y uso de los mismos en dispositivos de emisión de luz**

30 Prioridad:
15.08.2006 CN 200610047460

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
**DALIAN LUMINGLIGHT CO., LTD. (100.0%)
No.1 Gaoneng Street Qixianling High-Tech
Industrial Zone Dalian
Liaoning 116025, CN**

72 Inventor/es:
**XIA,WEI;
XIN, YI;
HU, DAQIANG y
XIAO, ZHIGUO**

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 391 586 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

Materiales luminiscentes basados en silicato que tienen múltiples picos de emisión, procedimientos para su preparación y uso de los mismos en dispositivos de emisión de luz

5

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de la iluminación por fotoelectrones y semiconductores, y se refiere a un material luminiscente, en particular, a un material luminiscente usado en dispositivos de emisión de luz blanca, entre los que se incluyen elementos semiconductores de emisión de luz (tales como los LED), y a su uso en un dispositivo de emisión de luz.

10

Antecedentes de la invención

La aparición de los LED de luz blanca representa un avance sustancial para los LED, cuya función pasa del marcaje a la iluminación. La luz emitida por un LED de luz blanca es la más cercana a la luz solar, y puede reflejar mejor el verdadero color del objeto sometido a la radiación. Desde el punto de vista tecnológico, el LED de luz blanca es, sin duda, la técnica más avanzada de LED, debido a otras características destacables tales como que no es contaminante, tiene una larga vida útil, es resistente a descargas eléctricas y a impactos, por lo que se convertirá en una nueva generación de fuentes luminosas: la cuarta generación de fuentes de luz eléctrica del siglo XXI. Los LED de luz blanca tendrán una selección muy amplia de aplicaciones.

20

En la actualidad, el LED de luz blanca se realiza principalmente en la técnica anterior mediante los procedimientos de excitar un material fluorescente con un chip emisor de luz UV o un chip emisor de luz azul. Sin embargo, estos procedimientos están algo limitados por el material fluorescente.

25

Por ejemplo, las patentes US 5.998.925, US 6.998.771 y ZL00801494.9 revelan el uso de un chip emisor de luz azul para excitar un material fluorescente de granate de tierra rara activado por cerio (por ejemplo, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (Y,Gd) $_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$, abreviado como YAG; o granate de Tb, abreviado como TAG) y la mezcla de la luz amarilla emitida por un material fluorescente excitado por el chip emisor de luz azul con una porción de la luz azul del chip emisor de azul para producir luz blanca. Los materiales fluorescentes usados en este procedimiento restringen enormemente la aplicación y el rendimiento de los LED de luz blanca. En primer lugar, el intervalo de longitudes de onda de excitación de dichos materiales fluorescentes es de 420 a 490 nm, siendo su intervalo de longitudes de onda de excitación más eficaz de 370 a 470 nm, pero no son excitados por la luz de la región de luz UV, ni de la región de longitudes de onda cortas o de la región de luz verde de la luz visible. En segundo lugar, los espectros de emisión de dichos materiales fluorescentes en polvo de la estructura de granate de tierras raras sólo pueden alcanzar aproximadamente 540 nm como máximo y carecen de componente de luz roja, haciendo por tanto que el LED de luz blanca tenga un índice de reproducción cromática relativamente bajo.

30

Por ejemplo, las patentes US 6.649.946, US 20040135504, CN 1522291A, CN 1705732A, CN 1596292A, CN 1596478A y US 6.680.569 se refieren a materiales fluorescentes de nitrato u oxinitrato activados con tierras raras que pueden excitarse eficazmente en la región comprendida entre la luz UV y la luz azul. El intervalo de longitudes de onda de excitación eficaces de dichos materiales fluorescentes es algo mayor y el intervalo de emisión puede abarcar de la luz verde a la luz roja, pero la luminancia de estos materiales fluorescentes es relativamente baja, siendo el coste de producción de los mismos relativamente elevado. Así pues, el uso de estos materiales fluorescentes como fósforos para los LED comerciales todavía está bastante restringido.

40

Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 6.351.069 se refiere a un material fluorescente de sulfuro emisor de luz roja que se puede añadir como componente compensador cromático a los LED de luz blanca para aumentar el índice de reproducción cromática y disminuir la temperatura cromática. En cualquier caso, la luminancia del material fluorescente de sulfuro es baja, de manera que, aunque aumente el índice de reproducción cromática, reduce la eficacia luminosa del LED. Además, dicho material fluorescente tiene una baja estabilidad química y resistencia al envejecimiento, y corroe el chip, acortando así el tiempo de vida útil del LED.

50

El documento US 2006/0081814A1 revela un ortosilicato alcalinotérreo fosforoactivado por Eu^{2+} , que comprende además al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en La, Gd, Cs y K.

55

En las patentes anteriormente mencionadas, los procedimientos de fabricación de los LED de luz blanca implican el uso de la luz violeta para excitar dos o más fósforos, o el uso de un chip emisor de luz azul para excitar uno o más fósforos, con el fin de producir luz blanca. En concreto, el uso de varios fósforos tiene como requisito muy importante la compatibilidad de las propiedades de aplicación tales como la estabilidad química, la propiedad de luminiscencia y la propiedad de envejecimiento de los diferentes tipos de fósforos, y la manipulación de los fósforos para las preparaciones de la industria del envasado tiene unas restricciones muy rigurosas.

60

65

Revelaciones de la invención

5 Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un material luminiscente de silicato caracterizado por un amplio espectro de excitación y múltiples picos de emisión, que tiene un amplio intervalo de longitudes de onda de excitación (de 240 a 475 nm), al menos dos picos de emisión en el intervalo de longitudes de onda de 370 a 760 nm, una alta eficacia de conversión de la luz y una excelente resistencia al envejecimiento. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un dispositivo de emisión de luz que comprenda un material luminiscente de silicato según la invención, en particular, un LED de luz blanca.

10 La composición química principal del material luminiscente de silicato según la invención se puede expresar mediante la siguiente fórmula (1):



15 en la que A se selecciona del grupo que consiste en Sr, Ca, Ba y sus combinaciones; A' se selecciona del grupo que consiste en Mg, Zn y sus combinaciones; Ln es ión/es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb; M se selecciona del grupo que consiste en Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻ y sus combinaciones; N se selecciona del grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺ y sus combinaciones; a, b, c, d, x, y, z y δ son coeficientes molares, $1,0 \leq a \leq 5,0$; $0 \leq b \leq 2,0$; $0,5 \leq c \leq 2,5$; $0,001 \leq x \leq 0,2$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 < z < 0,5$; $0 < \delta < 0,2$; y en la que $1 \leq (a+b)/c \leq 4$. Bajo la excitación de un elemento emisor de luz como una fuente de luz de excitación que tiene un espectro de emisión en la región comprendida entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, el material luminiscente absorbe al menos una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación y genera así un espectro de emisión que tiene al menos dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm, combinándose las emisiones para dar luz blanca.

25 Según una realización preferida de la invención, el material fluorescente de silicato tiene una composición química expresada por la fórmula (1), en la que A se selecciona del grupo que consiste en Sr, Ca, Ba y sus combinaciones; A' se selecciona del grupo que consiste en Mg, Zn y sus combinaciones; Ln es ión/es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Sm, Lu, Ga, Bi, Sb, Tb y Mn; M se selecciona del grupo que consiste en Cl⁻, F⁻ y sus combinaciones; N es Li⁺ y/o Ag⁺; y en la que $1,0 \leq a \leq 4,0$; $0 \leq b \leq 2,0$; $0,7 \leq c \leq 2,2$; $0,001 \leq x \leq 0,1$; $0,0 \leq y \leq 0,25$; $0,001 \leq z \leq 0,2$; $0,001 \leq \delta < 0,1$; y en la que $1,5 \leq (a+b)/c \leq 3$.

30 Según una realización preferida de la invención, el material luminiscente de silicato es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz violeta azulada de 240 a 455 nm, y genera un espectro de emisión que tiene dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

35 Según una realización preferida de la invención, el material luminiscente de silicato es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz violeta azulada de 240 a 455 nm, y genera un espectro de emisión que tiene tres picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

40 Según una realización preferida de la invención, el material luminiscente de silicato es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en la región de luz azul de 455 a 475 nm, y genera un espectro de emisión que tiene dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

45 Según una realización preferida de la invención, el material luminiscente de silicato es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en la región de luz azul de 455 a 475 nm, y genera un espectro de emisión que tiene tres picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

50 Según una realización preferida de la invención, el material luminiscente de silicato es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, y la longitud de onda del pico de emisión del material luminiscente es mayor que la longitud de onda del pico de emisión del lado de longitudes de onda largas de la fuente de luz de excitación.

55 En la presente invención, los amplios intervalos de las longitudes de onda de los picos de excitación y de emisión del material luminiscente se consiguen ajustando con precisión las cantidades y la combinación de los elementos metálicos A y/o A' en el material luminiscente de silicato. Las características de transición entre los niveles de energía de un ión de tierras raras depende notablemente de su estructura cristalina, y esto se utiliza para ajustar la longitud de onda de absorción o de emisión del ión de tierras raras, generando así luz de diferentes colores. En la presente invención, el entorno del campo cristalino que rodea los iones de Eu y Ln usados en el cristal ejerce una notable influencia en el estado energético de 5d y en la transición de 4f a 5d de estos iones, de manera que la absorción máxima de la transición y la posición del pico de emisión varían sustancialmente a medida que cambia el entorno de la red cristalina del sustrato, y la longitud de onda de emisión se puede ajustar con exactitud en un intervalo de la región comprendida entre la luz UV y la luz roja. Además, ajustando con exactitud las cantidades y la combinación de los elementos metálicos A y/o A' en el material luminiscente de silicato, para algunos compuestos aloméricos, la posición del pico de emisión se puede desplazar a una longitud de onda más larga o a una longitud de onda más corta de manera regular a medida que va cambiando la composición química del sustrato. En la presente

invención, mediante el uso de la transición de la transferencia de carga (CTS), es decir, la transferencia de un electrón de un orbital molecular completamente ocupado de un ligando (oxígeno, M, etc.) a una capa 4f parcialmente ocupada de un ión de tierras raras, se alcanza un espectro de transferencia de carga relativamente amplio, de manera que la posición de una banda varía a medida que cambia el entorno.

5 Además, el cambio de la concentración de ión de Eu afecta a la posición del pico principal de la luz emitida por el material fluorescente según la presente invención. La posición del pico principal de la luz emitida por el material luminiscente también se puede ajustar con precisión ajustando las concentraciones de iones de Eu y Ln.

10 El objeto de La incorporación de Ln en la presente invención consiste en hacer uso de la transferencia de energía entre los iones de tierras raras, es decir, una vez excitados los centros emisores de luz, la energía de excitación puede transferirse en el luminóforo de un sitio a otro o de un centro emisor de luz a otro centro emisor de luz, produciendo así un material luminiscente que tenga una alta luminancia y múltiples picos de emisión. Se puede producir una eficiente transferencia de energía libre de radiación entre un ión de Eu y un ión de Ln implicados en la
15 presente invención, tales como ión de Mn, ión de Ce, ión de Bi o similares.

La incorporación de M y N supone un importante descubrimiento y una innovación en la presente invención. La incorporación de M puede ampliar notablemente el intervalo del espectro de excitación del material luminiscente y aumentar la adaptabilidad de la banda de excitación del material luminiscente y, concretamente, puede aumentar
20 notablemente la fuerza de la banda de emisión del lado de luz roja del Eu^{2+} del material luminiscente. La incorporación de N puede hacer que los entornos de la red cristalina que rodean los iones de Eu^{2+} en diferentes sustratos sean notablemente diferentes entre sí debido a que los radios iónicos de los metales alcalinos son muy inferiores a los radios iónicos de los metales alcalinotérreos. Cuando Eu^{2+} entra en una red cristalina mediante la sustitución de un ión de metal alcalino, la distancia entre Eu^{2+} y O^{2-} que hay en la misma es menor que la distancia
25 que hay entre Eu^{2+} y O^{2-} en el sustrato de metal alcalinotérreo, de manera que la energía de 5d de Eu^{2+} aumenta, es decir, la diferencia de energía entre el nivel de energía más bajo de 5d de Eu^{2+} y su nivel base se vuelve mayor, y la intensidad luminiscente del material luminiscente aumenta. La incorporación de Ag^+ también puede aumentar notablemente la intensidad luminiscente del material luminiscente, pero tiene un efecto potenciador de la luminiscencia diferente del efecto del ión de metal alcalino. Entretanto, la incorporación de N tiene además el efecto
30 de compensar la carga.

En la producción del material luminiscente de silicato según la invención, las materias primas usadas son compuestos de elementos individuales de fórmula (1). En general, entre las materias primas usadas, los compuestos de A, A', Ln, N o Eu son carbonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos, boratos, acetatos, oxalatos, citratos, óxidos,
35 hidróxidos o haluros de los elementos representados respectivamente por A, A', Ln, N o Eu; los compuestos de M son haluros, sales de ácidos halogenados, sulfuros, sulfuros de óxidos o sulfatos de los elementos representados por M; y los compuestos de Si son SiO_2 , ácido silícico, gel de sílice, nitruro de silicio o silicatos. Las proporciones molares de cada elemento de las materias primas usadas son los siguientes:

40 A: 1,0 a 5;
A': 0 a 2,0;
Si: 0,5 a 2,5;
Eu: 0,001 a 0,2;
Ln: 0,0 a 0,5;
45 M: 0 a 0,5;
N: 0 a 0,2;

en las que A representa compuestos de uno o más de Sr, Ca y Ba; A' representa compuestos de uno o dos de Mg y Zn; Si representa compuestos de Si; Eu representa compuestos de Eu; Ln representa compuestos de uno o más de
50 Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb; M representa compuestos de uno o más de Cl, F, Br e I; y N representa compuestos de uno o más de Li, Na, K y Ag.

Se usa un procedimiento de reacción en fase sólida a alta temperatura, en el que las materias primas que contienen los elementos individuales se pesan según las proporciones molares, se mezclan homogéneamente y se sinterizan
55 bajo una atmósfera reductora (es decir, en presencia de gas de hidrógeno, gas de amoníaco, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno o partículas de carbono) a una temperatura de 1.000 a 1.300°C durante 2 a 16 horas, en función del volumen del horno, del peso de los materiales, y del tipo y de la formulación de los materiales; y luego se enfría el material resultante, se machaca y se tamiza.

60 Para mejorar la calidad del material, se puede añadir una cantidad traza (no superior al 30% en peso de las materias primas) de otros compuestos tales como NH_4Cl , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, glucosa, urea, BaF_2 , CaF_2 , ZnF_2 , ZnS , SrS , CaS , SrSO_4 , SrHPO_4 , CaHPO_4 , Li_2CO_3 , KNO_3 o Na_2CO_3 , a las materias primas para participar en la reacción en fase sólida.

65 La presente invención se refiere además a un dispositivo de emisión de luz que comprende un elemento emisor de luz usado como fuente de luz de excitación y materiales luminescentes capaces de convertir al menos una parte de

la luz procedente de la fuente de luz de excitación, en el que:

- 5 el elemento emisor de luz tiene un espectro de emisión con un pico en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, al menos una parte de las longitudes de onda del primer espectro de emisión del elemento emisor de luz se modifica para dar un segundo espectro de emisión de los materiales luminescentes que tienen al menos dos picos en un intervalo de longitudes de onda de 370 a 760 nm y al menos uno de los materiales luminescentes es el material luminiscente que tiene una composición química expresada por la fórmula (1).
- 10 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el elemento emisor de luz que actúa como la fuente de luz de excitación tiene al menos un pico de emisión en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, en el que el material luminiscente tiene una banda de absorción.
- 15 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, la capa luminiscente del elemento emisor de luz está compuesta por un semiconductor de nitruro o un semiconductor de nitruro que contiene In.
- 20 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el material luminiscente usado es cualquier material luminiscente de silicato de la presente invención.
- 25 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el elemento emisor de luz que actúa como la fuente de luz de excitación tiene un espectro de emisión que tiene un pico en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, y el material luminiscente usado es uno o una combinación de los materiales luminescentes de silicato de la presente invención; en el que el material luminiscente absorbe al menos una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación y/o de otro fósforo de la combinación y la convierte para modificar al menos una parte de las longitudes de onda del espectro de emisión del elemento emisor de luz, dando un espectro emisión diferente que tiene al menos dos picos en el intervalo de longitudes de onda de 370 a 760 nm, dando así luz blanca.
- 30 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el material luminiscente usado comprende además un segundo material luminiscente y/o un tercer material luminiscente y/o un cuarto material luminiscente, que se usa/n junto con uno o más de los materiales luminescentes de silicato de la presente invención. El segundo y/o tercero y/o cuarto material luminiscente convierte/n una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación y/o al menos una parte de la luz procedente del material luminiscente de silicato de la presente invención, dando así luz blanca.
- 35 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el elemento emisor de luz que actúa como la fuente de luz de excitación tiene un espectro de emisión que tiene un valor máximo en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul, y al menos dos haces de luz que incluyen al menos una parte de la luz procedente del material luminiscente de silicato de la presente invención y la luz procedente del segundo y/o tercer y/o cuarto material luminiscente se combinan, formando así luz blanca.
- 40 En un dispositivo de emisión de luz según una realización preferida de la invención, el segundo y/o tercer y/o cuarto material luminiscente es/son: un fósforo de oxinitruro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de nitruro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de halosilicato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de estructura de granate activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de sulfuro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de óxido activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de sulfuro de óxido activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de aluminato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de fluoroarsen(german)ato de magnesio activado por Mn dopante y/o un fósforo de borato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de fosfato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de halofosfato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de titanato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de tiogalato activado por un elemento de tierras raras dopante.
- 45 En una realización preferida de la presente invención, el dispositivo de emisión de luz es un LED de conversión de la luminiscencia que comprende un material luminiscente en contacto directo o indirecto con un chip.
- 50 En una realización preferida de la presente invención, el dispositivo de emisión de luz es un dispositivo de iluminación que comprende al menos un LED que usa el material luminiscente de la presente invención.
- 55 En la presente invención, los espectros de excitación y los espectros de emisión de los materiales luminescentes se determinan usando un espectrofotómetro de fluorescencia F-4500.
- 60 Las distribuciones de las potencias espectrales relativas y las coordenadas cromáticas de los LED se determinan usando el analizador espectral de UV-visible-IR cercano modelo PMS-50.
- 65

Breve descripción de las figuras

- La Fig. 1 muestra el espectro de emisión que tiene tres picos de emisión del material luminiscente del Ejemplo 1.
- 5 La Fig. 2 muestra el espectro de excitación del material luminiscente del Ejemplo 1.
- La Fig. 3 muestra el espectro de emisión que tiene dos picos de emisión del material luminiscente del Ejemplo 2.
- La Fig. 4 muestra el espectro de emisión que tiene dos picos de emisión del material luminiscente del Ejemplo 5.
- 10 La Fig. 5 muestra esquemáticamente la estructura de los LED que usan un material luminiscente.

Modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se describen los ejemplos de la invención. Se entiende que la invención no se limita a estos ejemplos.

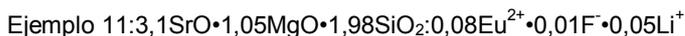
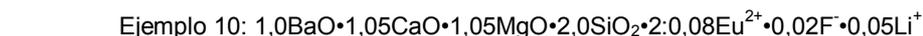
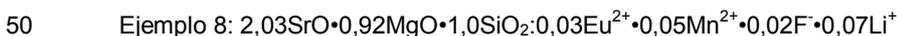
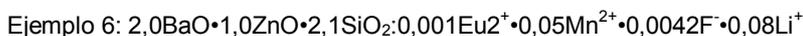
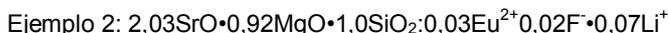
Ejemplo 1

Materias primas	Peso (g)
BaCO ₃	586,10
MgO	41,11
SiO ₂	120,78
Eu ₂ O ₃	1,76
Mn ₃ O ₄	3,81
NH ₄ F	0,19
Li ₂ CO ₃	0,18

Se mezclaron suficientemente las materias primas según la composición anterior con un molino de bolas y luego se colocaron en un crisol. Tras enfriar, se sinterizó la mezcla en un horno, a través del que se pasó una mezcla de gases que consistía en nitrógeno al 95% e hidrógeno al 5% a 1.200°C durante 6 horas. Tras enfriar, se machacó el cuerpo sinterizado resultante, se trituroó con un molino de bolas y luego se tamizó a través de un tamiz de malla 325, dando un material luminiscente de la invención que tenía una composición química de 2,97BaO•1,02MgO•2,01SiO₂:0,01Eu²⁺•0,05Mn²⁺•0,005F⁻•0,005Li⁺. El material tenía un espectro de excitación comprendido en el intervalo de 240 a 450 nm, y un espectro de emisión comprendido en el intervalo de 400 a 760 nm con tres picos de emisión con longitudes de onda de 438 nm, 502 nm y 617 nm, respectivamente.

Ejemplos 2 a 36

Los materiales luminescentes de los Ejemplos 2 a 36 se prepararon según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, siendo los tipos y las cantidades de los elementos A y A' de la composición base cambiados según las posiciones deseadas de los picos de emisión. La temperatura de sinterización varió en el intervalo de 1.000 a 1.300°C en función del volumen del horno, del peso de los materiales, y del tipo y de la formulación de los materiales. La atmósfera reductora se proporcionó mediante gas de hidrógeno, gas de amoníaco, una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, o partículas de carbono. Se obtuvieron materiales luminescentes que tenían dos picos de emisión con las siguientes composiciones químicas:



ES 2 391 586 T3

Ejemplo 12: $1,5\text{SrO}\cdot 0,5\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,08\text{Mn}^{3+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,19\text{Li}^+$

Ejemplo 13: $1,2\text{BaO}\cdot 1,5\text{SrO}\cdot 0,3\text{CaO}\cdot 1,05\text{MgO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,01\text{Eu}^{2+}\cdot 0,05\text{Mn}^{2+}\cdot 0,001\text{F}^- \cdot 0,015\text{Li}^+$

5 Ejemplo 14: $2,0\text{CaO}\cdot 0,98\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,12\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Ejemplo 15: $2,0\text{BaO}\cdot 0,5\text{MgO}\cdot 0,5\text{ZnO}\cdot 1,8\text{SiO}_2\cdot 0,008\text{Eu}^{2+}\cdot 0,05\text{Mn}^{2+}\cdot 0,04\text{F}^- \cdot 0,05\text{Li}^+$

10 Ejemplo 16: $0,5\text{BaO}\cdot 1,5\text{CaO}\cdot 1,03\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,1\text{Eu}^{2+}\cdot 0,23\text{Mn}^{2+}\cdot 0,03\text{Cl}^- \cdot 0,03\text{Ag}^+$

Ejemplo 17: $2,0\text{BaO}\cdot 0,98\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Ejemplo 18: $1,5\text{BaO}\cdot 1,5\text{SrO}\cdot 0,98\text{MgO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,07\text{Eu}^{2+}\cdot 0,3\text{Mn}^{2+}\cdot 0,3\text{F}^- \cdot 0,15\text{Li}^+$

15 Ejemplo 19: $2,0\text{BaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,13\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Ejemplo 20: $0,1\text{SrO}\cdot 1,9\text{CaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,04\text{Eu}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

20 Ejemplo 21: $2,0\text{CaO}\cdot 0,96\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Ejemplo 22: $2,3\text{SrO}\cdot 0,7\text{BaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,1\text{F}^- \cdot 0,001\text{Ag}^+$

Ejemplo 23: $0,2\text{BaO}\cdot 0,5\text{SrO}\cdot 1,3\text{CaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,01\text{Mn}^{2+}\cdot 0,09\text{F}^- \cdot 0,1\text{Li}^+$

25 Ejemplo 24: $1,3\text{BaO}\cdot 3,7\text{CaO}\cdot 1,25\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,13\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,08\text{Li}^+$

Ejemplo 25: $0,8\text{BaO}\cdot 1,3\text{SrO}\cdot 1,01\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Eu}^{2+}\cdot 0,07\text{Mn}^{2+}\cdot 0,07\text{F}^- \cdot 0,05\text{Li}^+$

30 Ejemplo 26: $2,0\text{CaO}\cdot 0,96\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,001\text{Ce}^{3+}\cdot 0,001\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{K}^+$

Ejemplo 27: $0,2\text{BaO}\cdot 0,5\text{SrO}\cdot 1,3\text{CaO}\cdot 1,0\text{ZnO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,01\text{Mn}^{2+}\cdot 0,05\text{F}^- \cdot 0,001\text{K}^+ \cdot 0,005\text{Na}^+ \cdot 0,001\text{Li}^+$

Ejemplo 28: $1,5\text{CaO}\cdot 0,5\text{MgO}\cdot 1,5\text{SiO}_2\cdot 0,2\text{Eu}^{2+}\cdot 0,05\text{Tm}^{3+}\cdot 0,12\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Ag}^+ \cdot 0,5\text{La}^{3+}$

35 Ejemplo 29: $3,0\text{BaO}\cdot 1,8\text{SiO}_2\cdot 0,15\text{Eu}^{2+}\cdot 0,008\text{Pr}^{3+}\cdot 0,008\text{Bi}^{3+}\cdot 0,05\text{Mn}^{2+}\cdot 0,04\text{F}^- \cdot 0,05\text{Li}^+$

Ejemplo 30: $1,4\text{BaO}\cdot 1,3\text{SrO}\cdot 0,1\text{CaO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Eu}^{2+}\cdot 0,06\text{Mn}^{2+}\cdot 0,5\text{F}^- \cdot 0,015\text{Li}^+ \cdot 0,4\text{Ag}^+$

40 Ejemplo 31: $2,0\text{BaO}\cdot 0,98\text{ZnO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,02\text{Cl}^- \cdot 0,03\text{Br}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Ejemplo 32: $1,7\text{BaO}\cdot 1,2\text{SrO}\cdot 0,98\text{ZnO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,03\text{Eu}^{2+}\cdot 0,3\text{Mn}^{2+}\cdot 0,02\text{F}^- \cdot 0,15\text{Na}^+$

Ejemplo 33: $0,6\text{SrO}\cdot 1,4\text{CaO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,04\text{Eu}^{2+}\cdot 0,001\text{Sm}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Ag}^+$

45 Ejemplo 34: $0,2\text{BaO}\cdot 1,3\text{CaO}\cdot 0,4\text{SrO}\cdot 0,98\text{MgO}\cdot 1,0\text{SiO}_2\cdot 0,06\text{Eu}^{2+}\cdot 0,13\text{Mn}^{2+}\cdot 0,04\text{F}^- \cdot 0,02\text{Ag}^+$

Ejemplo 35: $1,9\text{SrO}\cdot 1,1\text{BaO}\cdot 2,0\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,1\text{F}^- \cdot 0,003\text{K}^+$

50 Ejemplo 36: $1,2\text{BaO}\cdot 1,3\text{CaO}\cdot 1,0\text{MgO}\cdot 0,5\text{ZnO}\cdot 2,5\text{SiO}_2\cdot 0,05\text{Eu}^{2+}\cdot 0,13\text{Mn}^{2+}\cdot 0,06\text{F}^- \cdot 0,06\text{Li}^+$

Para los materiales luminescentes de la presente invención que tienen múltiples picos de emisión, sus composiciones influyen en sus longitudes de onda de emisión según las siguientes reglas:

55 Cuando $1 \leq (a+b)/c \leq 1,5$, los elementos metálicos alcalinotérreos influyen en las longitudes de onda de emisión de los materiales luminescente en el siguiente orden de magnitud: $\text{Ca} > \text{Ba} > \text{Sr}$. Cuanto mayor sea la cantidad de Ca, más notable será el desplazamiento de las longitudes de onda máximas de los materiales luminescentes que tienen dos o tres picos de emisión hacia la longitud de onda más larga. El efecto de Ba ocupa el segundo lugar. Las longitudes de onda máximas son las más cortas si se usa Sr. La influencia de estos elementos en las longitudes de onda máximas de los espectros de excitación sigue la misma regla.

60 Cuando $1,5 < (a+b)/c \leq 2$, los elementos metálicos alcalinotérreos influyen en las longitudes de onda de emisión de los materiales luminescente en el siguiente orden de magnitud: $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. Cuanto mayor sea la cantidad de Ca, más notable será el desplazamiento de las longitudes de onda máximas de los materiales luminescentes que tienen dos o tres picos de emisión hacia la longitud de onda más larga. El efecto de Sr ocupa el segundo lugar. Las longitudes de onda máximas son las más cortas si se usa Ba. La influencia de estos elementos en las longitudes de onda máximas de los espectros de excitación sigue la misma regla.

ES 2 391 586 T3

5 Cuando $2 < (a+b)/c < 5$, los elementos metálicos alcalinotérreos influyen en las longitudes de onda de emisión de los materiales luminiscente en el siguiente orden de magnitud: Ba>Sr>Ca. Cuanto mayor sea la cantidad de Ba, más notable será el desplazamiento de las longitudes de onda máximas de los materiales luminescentes que tienen dos o tres picos de emisión hacia la longitud de onda más larga. El efecto de Sr ocupa el segundo lugar. Las longitudes de onda máximas son las más cortas si se usa Ca. La influencia de estos elementos en las longitudes de onda máximas de los espectros de excitación sigue la misma regla.

10 Además, el aumento de la cantidad de Mg provocará el desplazamiento de las longitudes de onda de excitación y emisión hacia la longitud de onda más corta. Si se usa Zn para sustituir una parte de Mg, las longitudes de onda de excitación y emisión se desplazarán hacia la longitud de onda más larga a medida que aumenta la cantidad de Zn.

15 Si se ignoran las influencias individuales de los elementos A y A', el aumento de la proporción entre $(a+b)/c$ provocará el desplazamiento de las longitudes de onda máximas de excitación y emisión hacia la longitud de onda más larga. En concreto, para los dos o tres picos de emisión de los espectros de emisión de los materiales luminescentes de la invención, cada pico se desplaza según esta regla.

20 En la Tabla 1, se enumeran las posiciones de los múltiples picos de emisión en los espectros de emisión que se obtuvieron usando una fuente de luz de excitación de la región comprendida entre la luz UV y la luz azul, y usando la longitud de onda del pico de excitación más potente como la longitud de onda de control de los materiales luminescentes de los Ejemplos 1-36.

Tabla 1

N.º	Longitud de onda del primer pico de emisión (nm)	Longitud de onda del segundo pico de emisión (nm)	Longitud de onda del tercer pico de emisión (nm)
Ejemplo 1	438	502	617
Ejemplo 2	461	556	
Ejemplo 3	457	522	637
Ejemplo 4	447	526	
Ejemplo 5	401		660
Ejemplo 6	417	485	
Ejemplo 7	468		696
Ejemplo 8	461	556	679
Ejemplo 9	439	503	
Ejemplo 10	433	530	
Ejemplo 11	456	520	
Ejemplo 12	458	568	670
Ejemplo 13	462	558	672
Ejemplo 14	446	545	662
Ejemplo 15	426	512	593
Ejemplo 16	451	547	667
Ejemplo 17	475	569	
Ejemplo 18	448	536	
Ejemplo 19	473	566	681
Ejemplo 20	439	519	
Ejemplo 21	447	545	
Ejemplo 22	460	553	
Ejemplo 23	435	510	598
Ejemplo 24	470	526	685
Ejemplo 25	463	559	681
Ejemplo 26	452	531	613
Ejemplo 27	426	517	687
Ejemplo 28	370	423	583
Ejemplo 29	439	521	596
Ejemplo 30	391	489	618
Ejemplo 31	427	515	
Ejemplo 32	446	531	654
Ejemplo 33	401	483	

N.º	Longitud de onda del primer pico de emisión (nm)	Longitud de onda del segundo pico de emisión (nm)	Longitud de onda del tercer pico de emisión (nm)
Ejemplo 34	450	547	667
Ejemplo 35	461	482	
Ejemplo 36	434	516	597

Se descubrió que, en la preparación de los materiales luminescentes mediante la adición de NH_4Cl , NH_4F , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, glucosa, urea, BaF_2 , CaF_2 , ZnF_2 , ZnS , SrS , CaS , SrSO_4 , SrHPO_4 , CaHPO_4 , Li_2CO_3 , o similar en una cantidad del 0 al 30% en peso de las materias primas para formar parte de la reacción en fase sólida, se pudo mejorar la luminancia relativa de los materiales en diversos grados.

5 Ejemplo 37

Materias primas	Peso (g)
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	253,96
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	14,8
BaCO_3	157,85
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	10,07
H_4SiO_4	96
H_3BO_3	0,12
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	16,9
MnO_2	0,87
NH_4Cl	2,68

10 Se mezclaron suficientemente las materias primas según la composición anterior, así como el 15% en peso de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, en base al peso de las materias primas, con un molino de bolas y luego se colocaron en un crisol. Se introdujo el crisol en otro crisol más grande lleno de partículas de carbono, y luego se colocó el crisol grande en un horno eléctrico para sinterizar la mezcla a 1.250°C durante 5 horas. Tras enfriar, se machacó el cuerpo sinterizado resultante, se trituró con un molino de bolas y luego se tamizó a través de un tamiz de malla 325, dando un material luminescente de la invención emisor de luz amarilla:

15 $1,2\text{SrO} \cdot 0,8\text{BaO} \cdot 0,2\text{CaO} \cdot 0,1\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,05\text{Eu}^{2+} \cdot 0,01\text{Mn}^{2+} \cdot 0,05\text{Cl}^- \cdot 0,45\text{F}^- \cdot 0,05\text{Li}^+$. Bajo la excitación de una fuente de luz UV de 386 nm, el material produjo un espectro de emisión con los picos principales situados a 537 nm y 660 nm.

20 En el procedimiento de producción según la presente invención, si se desea, la manera de añadir las diversas materias primas adicionales es similar a la descrita en el Ejemplo 37, mientras que los tipos y las cantidades de las materias primas se seleccionan según los intervalos espectrales de excitación y emisión, y la luminancia relativa del material luminescente que se vaya a producir.

25 La presente invención se refiere además a un dispositivo de iluminación que usa uno o más de los materiales luminescentes de la presente invención, particularmente, un LED semiconductor, especialmente, un LED de luz blanca, que usa un elemento emisor de luz que tiene un pico de emisión principal en el intervalo de 240 a 475 nm como fuente de luz de excitación. El ámbito de protección reivindicado en la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos concretos.

30 Con referencia a la Fig. 5, un LED según la invención comprende un chip semiconductor de emisión de luz 1, un cátodo 2, un ánodo 3, clavijas 4, un material luminescente 5, un material de empaquetado 6, cables 7, una taza reflectante 8 y una película 9. El chip semiconductor de emisión de luz es un chip de GaInN o un chip de GaN . El material luminescente comprende uno o más de los materiales luminescentes de silicato de la presente invención. El material de empaquetado es una resina transparente y puede ser resina epoxi transparente, silicona transparente y similares.

35 Entre las figuras, la Fig. a muestra una manera en la que un material luminescente está en contacto directo con un chip semiconductor de emisión de luz, en la que el material luminescente se mezcla con una resina transparente y luego se usa para revestir homogéneamente el chip semiconductor de emisión de luz y llenar la taza reflectante. La Fig. b muestra una manera en la que un material luminescente está en contacto indirecto con un chip semiconductor de emisión de luz, en la que el material luminescente se distribuye homogéneamente en una capa superficial de resina epoxi. La Fig. c muestra una manera en la que un material luminescente está en contacto indirecto con un chip semiconductor de emisión de luz, en la que el material luminescente se distribuye homogéneamente en una resina epoxi sobre el chip semiconductor de emisión de luz. La Fig. d muestra una manera en la que un material luminescente está en contacto indirecto con un chip semiconductor de emisión de luz, en la que el material luminescente se mezcla con un medio transparente y se forma en una película, y luego se usa la película para cubrir el chip semiconductor de emisión de luz.

Ejemplo 38

Se preparó un LED de luz blanca según la manera de empaquetado de LED mostrada en la Fig. 5.a.

Específicamente, el procedimiento de empaquetado se realizó de la siguiente manera: se seleccionó un chip con una longitud de onda del pico de emisión principal coincidente según el intervalo de longitudes de onda de excitación eficaz del material luminiscente. En este ejemplo, el chip semiconductor de emisión de luz tenía una longitud de onda del pico de emisión principal de 390 nm, y el material luminiscente se obtuvo del Ejemplo 1. Se sometió el chip
 5 seleccionado a un montaje en cristal, cableado y secado. Se pesó el material luminiscente y se mezcló homogéneamente con una resina epoxi transparente en una proporción apropiada, y luego se usó la mezcla resultante para revestir homogéneamente el chip semiconductor de emisión de luz (aplicando pegamento). Se curó en un horno de vacío la copa de plomo a la que se había aplicado el pegamento y luego se insertó en un molde lleno de resina epoxi y se curó en el horno de vacío, tras lo que se retiró del molde. El dispositivo obtenido tenía la
 10 coordenada cromática $X = 0,3293$ y la $Y = 0,3317$, una temperatura cromática de $5363,84^{\circ}\text{C}$ y un índice de reproducción cromática de 90. Bajo la excitación de la luz UV procedente del chip de UV, el material luminiscente emitió luz blanca, cuyo espectro tenía tres picos en la región de luz azul, la región de luz verde y la región de luz roja, respectivamente.

15 Ejemplo 39

Se preparó un LED de luz blanca según la manera de empaquetado de LED mostrada en la Fig. 5.b. En este ejemplo, el chip semiconductor de emisión de luz tenía una longitud de onda del pico de emisión principal de 400 nm, y el material luminiscente se obtuvo mezclando los materiales luminiscentes obtenidos en los Ejemplos 7 y 10
 20 en una proporción apropiada. El procedimiento de empaquetado fue similar al descrito en el Ejemplo 38, a excepción de que el material luminiscente se distribuyó homogéneamente en una capa superficial de resina epoxi. El espectro de emisión de este LED de luz blanca consistió en los espectros de luz azul, luz verde y luz roja emitidos por el material luminiscente tras ser excitado con luz UV procedente del chip de UV. El LED de luz blanca tenía la
 25 coordenada cromática $X = 0,3457$ y la $Y = 0,3493$, y una temperatura cromática de $4688,84^{\circ}\text{C}$.

30 Ejemplo 40

Se preparó un LED de luz blanca según la manera de empaquetado de LED mostrada en la Fig. 5.c. En este ejemplo, el chip semiconductor de emisión de luz tenía una longitud de onda del pico de emisión principal de 380 nm, y el material luminiscente se obtuvo mezclando el material luminiscente obtenido en el Ejemplo 6, el material
 35 luminiscente obtenido en el Ejemplo 10 y un fósforo de borato de magnesio y gadolinio activado con un elemento de tierras raras dopante ($\text{Gd}_{0,65}\text{MgB}_9\text{O}_{16}:\text{Eu}_{0,35}$, que tenía una longitud de onda del pico de emisión principal de 623 nm) en una proporción apropiada. El procedimiento de empaquetado fue similar al descrito en el Ejemplo 38, a excepción de que el material luminiscente se distribuyó homogéneamente en la resina epoxi sobre el chip semiconductor de
 40 emisión de luz. El espectro de emisión de este LED de luz blanca consistió en los espectros de luz azul y una parte de luz verde emitidos respectivamente emitidos por el material luminiscente del Ejemplo 6 y el del Ejemplo 10 tras ser excitados, y el espectro de luz roja emitido por el fósforo de borato de magnesio y gadolinio tras ser excitado mediante la absorción de una parte de la luz verde del material luminiscente del Ejemplo 7. El LED de luz blanca
 tenía la coordenada cromática $X = 0,2947$ u la de $Y = 0,3013$, y una temperatura cromática de $7822,84^{\circ}\text{C}$.

Los LED se pueden preparar según la manera de empaquetado de LED mostrada en la Fig. 5.a, b, c y d. Los procedimientos de empaquetado son similares a los descritos en los Ejemplos 38, 39 y 40. Sin embargo, el material
 45 luminiscente se puede seleccionar según los siguientes principios:

- 45 (1) El intervalo de longitudes de onda de excitación eficaz del material luminiscente ha de coincidir con la longitud de onda del pico de emisión principal del chip semiconductor de emisión de luz y/o la longitud de onda del pico de emisión principal de otro/s fósforo/s usado/s en combinación.
- 50 (2) En el caso de haberse determinado la longitud de onda del pico de emisión principal del chip semiconductor de emisión de luz, el material luminiscente se puede seleccionar según el color deseado de la luz emitida por el producto de LED.
- 55 (3) En el caso de usar al menos uno de los materiales luminescentes de silicato de la presente invención, se pueden seleccionar un segundo material luminiscente y/o un tercer material luminiscente y/o un cuarto material luminiscente distinto de los de la presente invención según el color de la luz emitida por el producto de LED que se desee.

Los ejemplos del material luminiscente que se pueden usar como segundo material luminiscente y/o como tercer material luminiscente y/o como cuarto material luminiscente son: fósforos dopantes de oxinitruro activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de nitrato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de halosilicato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de estructura de granate activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de sulfuro activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de óxido activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de sulfuro de óxido activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de aluminato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de fluoroarsen(german)ato de magnesio activados por Mn, fósforos dopantes de borato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de fosfato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de halofosfato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de titanato activados por un elemento de tierras raras, fósforos dopantes de tiogalato activados por un elemento de tierras raras.

El color de la luz emitida por el LED preparado se determina mediante el espectro de emisión y la luminancia relativa del chip semiconductor de emisión de luz usado, así como los espectros de emisión y la luminancia relativa del/de los material/es luminiscente/s y el/los fósforo/s usado/s.

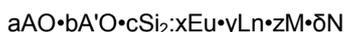
5 En comparación con la técnica anterior, los materiales luminiscente de silicato de la presente invención tienen las siguientes característica destacables: bajo excitación de un elemento emisor de luz que tiene emisiones en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, los materiales luminescentes pueden dar espectros de emisión que tengan dos o más picos de emisión en el intervalo de 370 a 760 nm. Además, mediante el control preciso de las cantidades y las proporciones de los sustratos, los agentes de activación, los agentes sensibilizantes y los aditivos, se pueden controlar con precisión las longitudes de onda y las intensidades máximas de los dos o tres picos de emisión de los materiales luminescentes, de manera que también se pueden controlar con exactitud los parámetros cromáticos de la luz tales como la eficacia luminiscente, la temperatura cromática y el índice de reproducción cromática de la luz blanca producida. Entretanto, como los materiales luminescentes de silicato de la presente invención tienen múltiples picos de emisión, se puede reducir enormemente el tipo y el número de materiales luminescentes usados en los procedimientos de empaquetado de LED de luz blanca.

10

15

REIVINDICACIONES

1. Un material luminiscente, en particular, un material luminiscente usado en dispositivos de emisión de luz, incluyendo los LED, **caracterizado por que** el material luminiscente comprende principalmente un silicato y un ión de agente de activación y tiene una composición química principal expresada por la siguiente fórmula:



10 en la que A se selecciona del grupo que consiste en Sr, Ca, Ba y sus combinaciones; A' se selecciona del grupo que consiste en Mg, Zn y sus combinaciones; Ln es ión/es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb; M se selecciona del grupo que consiste en Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻ y sus combinaciones; N se selecciona del grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺ y sus combinaciones; a, b, c, d, x, y, z y δ son coeficientes molares, $1,0 \leq a \leq 5,0$; $0 \leq b \leq 2,0$; $0,5 \leq c \leq 2,5$; $0,001 \leq x \leq 0,2$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 < z < 0,5$; $0 < \delta < 0,2$; y en la que $1 \leq (a+b)/c \leq 4$; **y por que** bajo la excitación de un elemento emisor de luz que actúa como fuente de luz de excitación que tiene un espectro de emisión en la región comprendida entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, el material luminiscente absorbe al menos una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación, generando así un espectro de emisión que tiene al menos dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm, combinándose las emisiones para dar luz blanca.

20 2. El material luminiscente material la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la fórmula que expresa la composición química, A se selecciona del grupo que consiste en Sr, Ca, Ba y sus combinaciones; A' se selecciona del grupo que consiste en Mg, Zn y sus combinaciones; Ln es ión/es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Sm, Lu, Ga, Bi, Sb, Tb y Mn; M se selecciona del grupo que consiste en Cl⁻, F⁻ y sus combinaciones; N es Li⁺ o Arg⁺, o una de sus combinaciones; y en la que $1,0 \leq a \leq 4,0$; $0 \leq b \leq 2,0$; $0,7 \leq c \leq 2,2$; $0,001 \leq x \leq 0,1$; $0 \leq y \leq 0,25$; $0,001 < z < 0,2$; $0,001 < \delta < 0,1$; y en la que $1,5 \leq (a+b)/c \leq 3$.

30 3. El material luminiscente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el material luminiscente es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz violeta azulada de 240 a 455 nm, y genera un espectro de emisión que tiene dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

35 4. El material luminiscente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el material luminiscente es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz violeta azulada de 240 a 455 nm, y genera un espectro de emisión que tiene tres picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

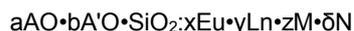
40 5. El material luminiscente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el material luminiscente es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en la región de la luz azul de 455 a 475 nm, y genera un espectro de emisión que tiene dos picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

6. El material luminiscente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el material luminiscente es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en la región de la luz azul de 455 a 475 nm, y genera un espectro de emisión que tiene tres picos en un intervalo de 370 a 760 nm.

45 7. El material luminiscente según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** el material luminiscente es excitado por luz procedente de una fuente de luz de excitación que tiene un pico de emisión en la región comprendida entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, y la longitud de onda del pico de emisión del material luminiscente es más larga que la longitud de onda del pico de emisión del lado de longitudes de onda largas de la fuente de luz de excitación.

50 8. Un dispositivo de emisión de luz que comprende un elemento emisor de luz usado como fuente de luz de excitación y materiales luminescentes capaces de convertir al menos una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación, **caracterizado por que:**

55 el elemento emisor de luz tiene un espectro de emisión con un pico en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, al menos una parte de las longitudes de onda del primer espectro de emisión del elemento emisor de luz se modifica para dar un segundo espectro de emisión de los materiales luminescentes que tiene al menos dos picos en un intervalo de longitudes de onda de 370 a 760 nm y al menos uno de los materiales luminescentes es un material que tiene una composición química expresada por la fórmula:



60 en la que A se selecciona del grupo que consiste en Sr, Ca, Ba y sus combinaciones; A' se selecciona del grupo que consiste en Mg, Zn y sus combinaciones; Ln es ión/es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Nd, Dy, Ho, Tm, La, Ce, Er, Pr, Bi, Sm, Sn, Y, Lu, Ga, Sb, Tb, Mn y Pb; M se selecciona del grupo que consiste en Cl⁻, F⁻, Br⁻, I⁻ y sus combinaciones; N se selecciona del grupo que consiste en Li⁺, Na⁺, K⁺ y sus combinaciones;

a, b, c, d, x, y, z y δ son coeficientes molares, $1,0 \leq a \leq 5,0$; $0 \leq b \leq 2,0$; $0,5 \leq c \leq 2,5$; $0,001 \leq x \leq 0,2$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 < z < 0,5$; $0 < \delta < 0,2$; y en la que $1 \leq (a+b)/c \leq 4$.

- 5 9. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el elemento emisor de luz que actúa como la fuente de luz de excitación tiene al menos un pico de emisión en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm, en el que el material luminiscente tiene una banda de absorción.
- 10 10. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado por que** la capa luminiscente del elemento emisor de luz está compuesta por un semiconductor de nitruro o un semiconductor de nitruro que contiene In.
- 15 11. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado por que** el material luminiscente usado es el material luminiscente de silicato reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 20 12. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el elemento emisor de luz tiene un espectro de emisión que tiene un pico en el intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul de 240 a 475 nm; el material luminiscente es uno o una combinación de los materiales luminescentes de silicato reivindicados en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; y el material luminiscente absorbe al menos una parte de la luz procedente de la fuente de luz de excitación y/o procedente de otro material luminiscente de la combinación y la convierte para modificar al menos una parte de las longitudes de onda del espectro de emisión del elemento emisor de luz, dando un espectro de emisión diferente que tiene al menos dos picos en el intervalo de longitudes de onda de 370 a 760 nm, dando así luz blanca.
- 25 13. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, 9 ó 12, **caracterizado por que** el material luminiscente comprende además un segundo material luminiscente y/o un tercer material luminiscente y/o un cuarto material luminiscente, que se usa/n junto con al menos uno de los materiales luminescentes de silicato según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, convirtiendo el segundo material luminiscente y/o el tercer material luminiscente y/o el cuarto material luminiscente una parte de la luz procedente del material luminiscente de silicato según lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, dando así luz blanca.
- 30 14. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, 9 ó 12, **caracterizado por que** el elemento emisor de luz que actúa como fuente de luz de excitación tiene un espectro de emisión que tiene un valor máximo en un intervalo comprendido entre la luz UV y la luz azul, y se combinan al menos dos haces luminosos que incluyen una parte de la luz procedente del material luminiscente de silicato y de luz procedente del segundo y/o del tercer y/o del cuarto material luminiscente, formando así luz blanca.
- 35 15. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, 9 ó 12, **caracterizado por que** el segundo y/o el tercer y/o el cuarto material luminiscente es/son: un fósforo de oxinitruro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de nitruro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de halosilicato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de estructura de granate activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de sulfuro activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de óxido activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de sulfuro de óxido activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de aluminato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de fluoroarsen(german)ato de magnesio activado por Mn dopante y/o un fósforo de borato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de fosfato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de halofosfato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de titanato activado por un elemento de tierras raras dopante y/o un fósforo de tiogalato activado por un elemento de tierras raras dopante.
- 40 16. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, 9 ó 12, **caracterizado por que** es un LED de conversión de la luminiscencia en el que el material luminiscente está en contacto directo o indirecto con un chip.
- 45 17. El dispositivo de emisión de luz según la reivindicación 8, 9 ó 12, **caracterizado por que** es un dispositivo de iluminación que comprende al menos un LED que usa el material luminiscente.
- 50

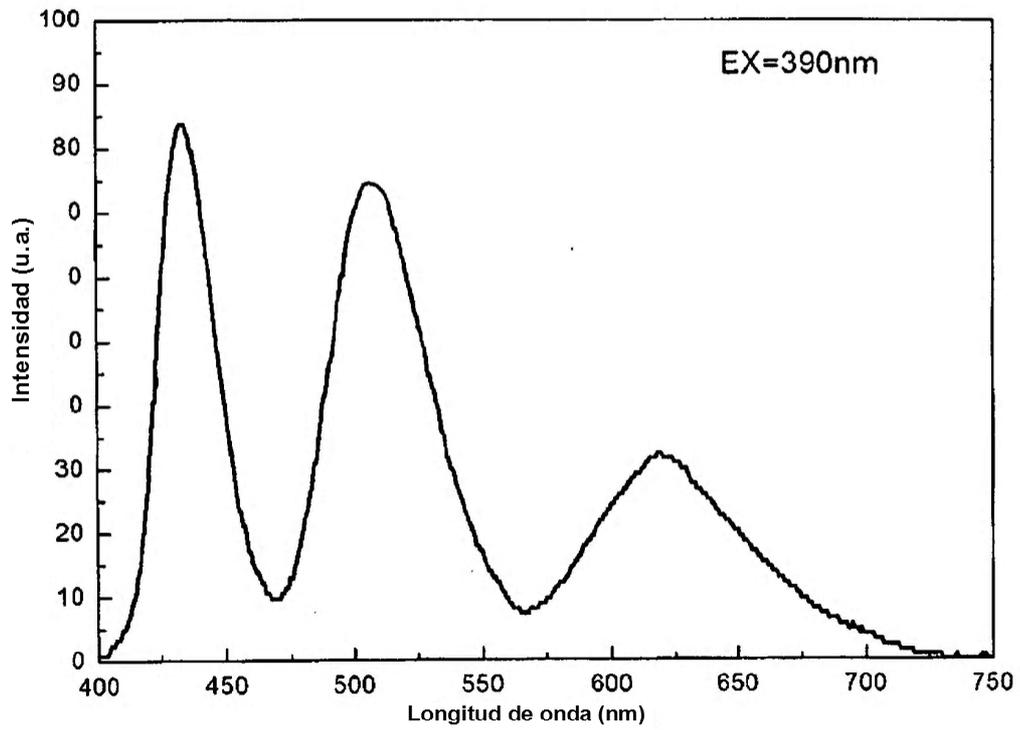


FIG. 1

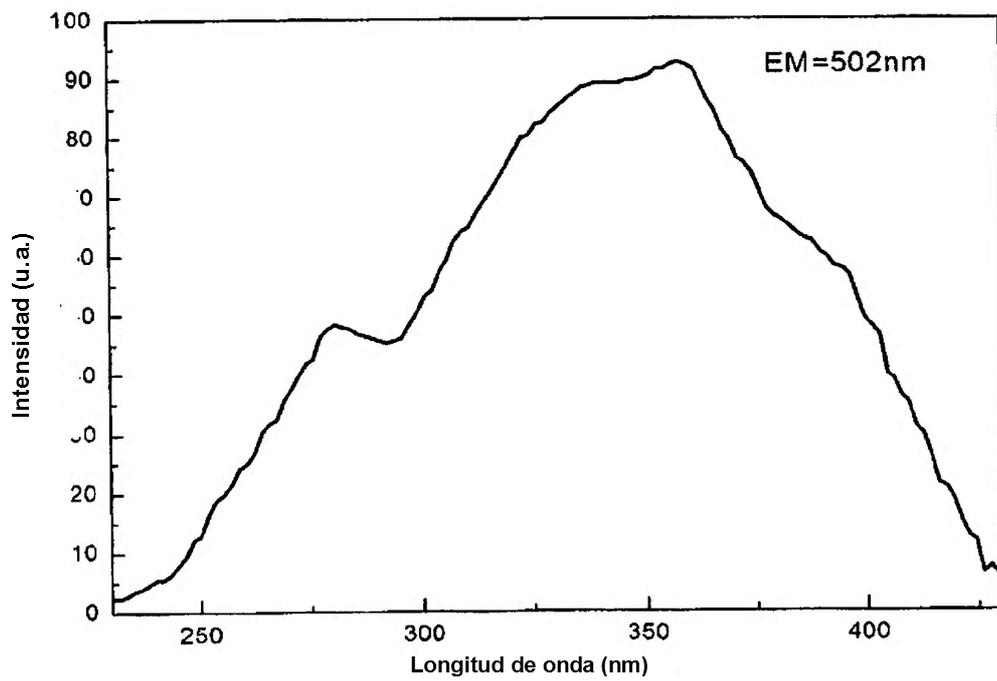


FIG. 2

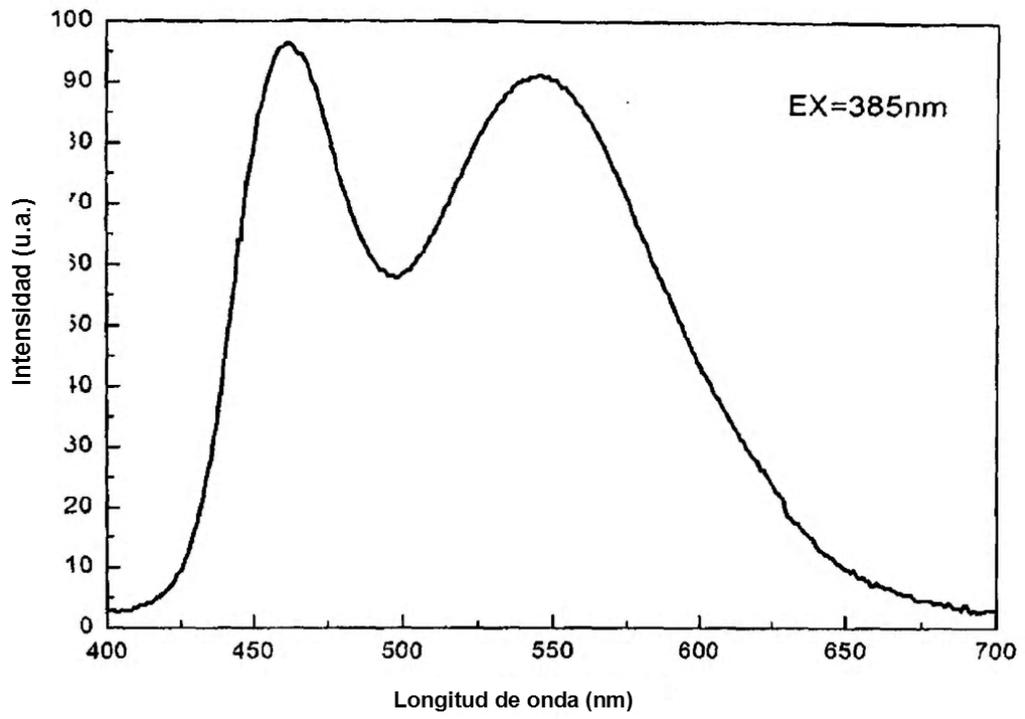


FIG. 3

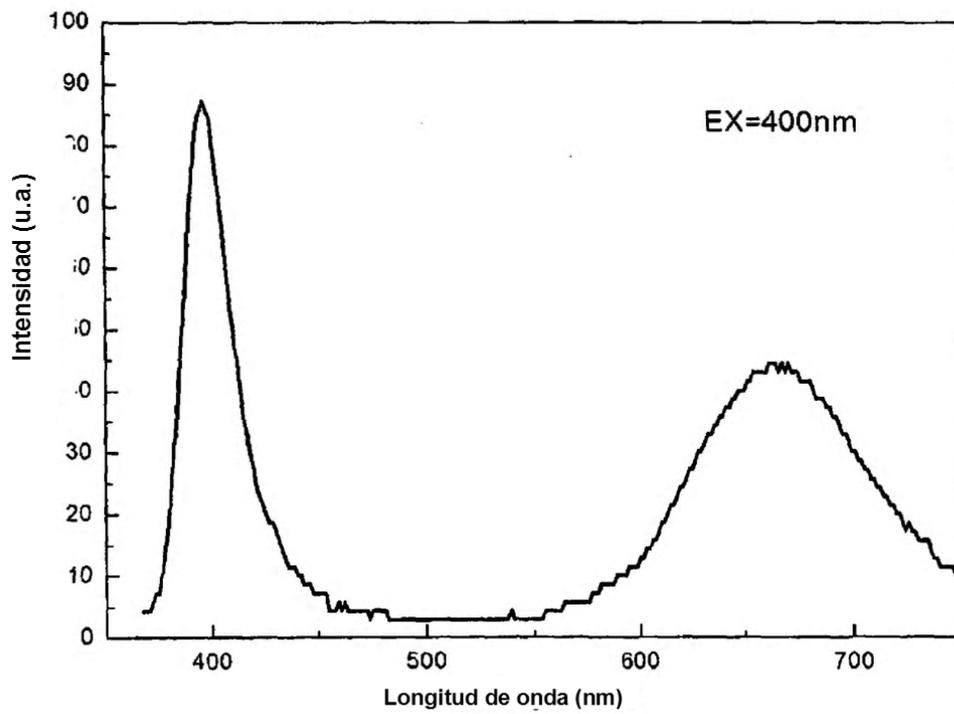


FIG. 4

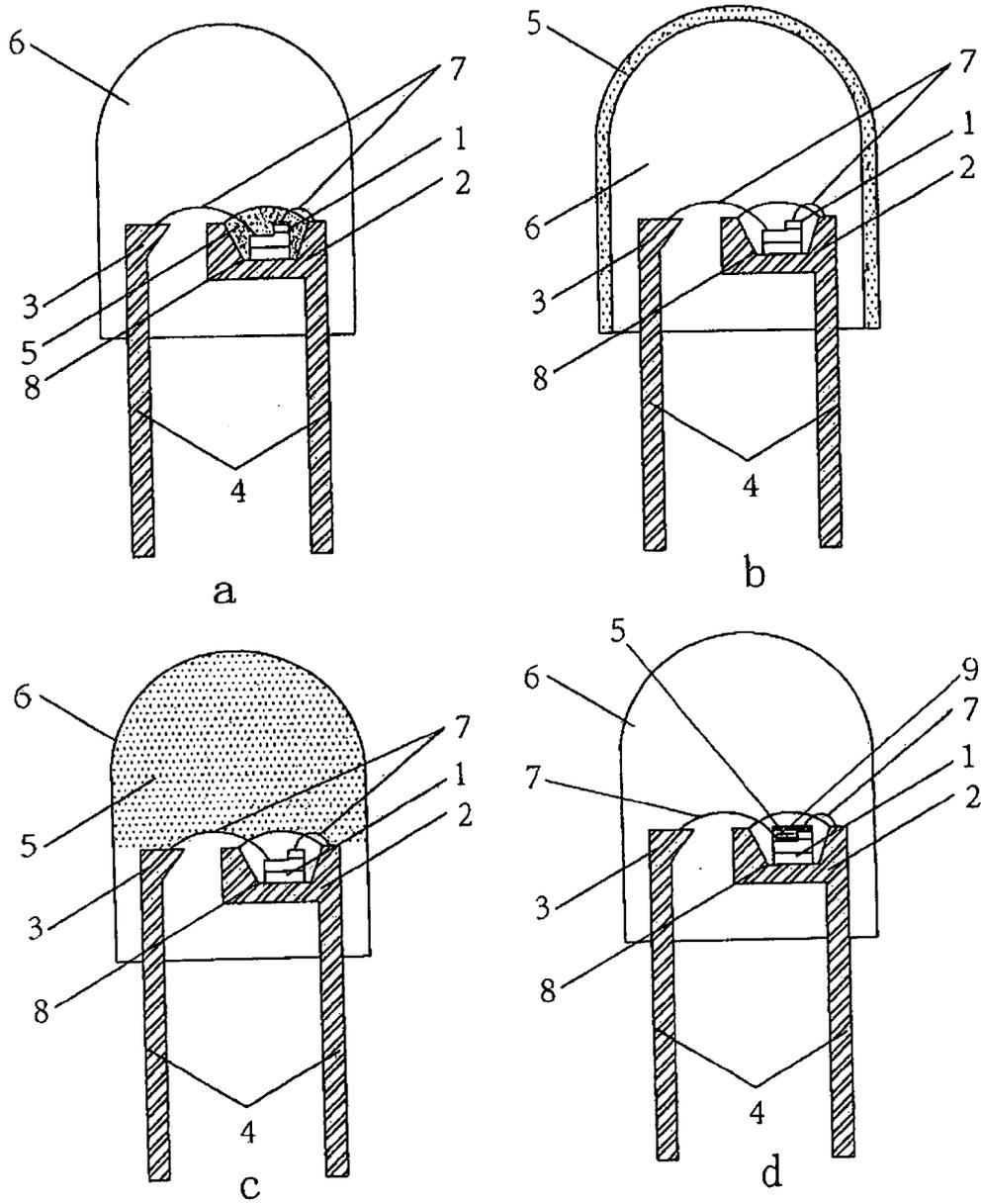


FIG. 5