

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 659**

51 Int. Cl.:

C09K 11/64 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2009 E 09167926 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2180032**

54 Título: **Fósforos azul-verde y verde para aplicaciones de iluminación**

30 Prioridad:

22.10.2008 US 256142

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.01.2014

73 Titular/es:

**GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 RIVER ROAD
SCHENECTADY, NY 12345, US**

72 Inventor/es:

**SETLUR, ANANT ACHYUT;
CHANDRAN, RAMACHANDRAN GOPI;
HENDERSON, CLAIRE SUSAN;
NAMMALWAR, PRASANTH KUMAR y
RADKOV, EMIL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 436 659 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

Fósforos azul-verde y verde para aplicaciones de iluminación.

5 Las presentes técnicas se refieren, en general, a nuevas composiciones de fósforo. Más específicamente, las presentes técnicas describen fósforos que retienen una parte sustancial de su eficiencia cuántica a temperatura ambiente a temperaturas elevadas. Los fósforos pueden ser usados en diodos emisores de luz, lámparas fluorescentes basadas en Hg, lámparas de descarga de gas, láseres ultravioleta, violetas y/o azules, así como otras fuentes de luz blanca o de color para diferentes aplicaciones.

10 Un fósforo es un material luminiscente que absorbe la energía de radiación en una porción del espectro electromagnético y emite energía en otra porción del espectro electromagnético. Una clase importante de fósforos incluye compuestos inorgánicos cristalinos de muy alta pureza química y de composición controlada, a los que se han añadido pequeñas cantidades de otros elementos, llamados "activadores", para la emisión fluorescente. Con la combinación adecuada de activadores y compuestos inorgánicos, puede controlarse el color de la emisión de estos fósforos cristalinos. Los fósforos más útiles emiten radiación en la porción visible del espectro electromagnético en respuesta a una excitación por una energía electromagnética fuera del intervalo visible. Por ejemplo, los fósforos han sido usados en lámparas de descarga de vapor de mercurio para convertir la radiación ultravioleta (UV), emitida por el mercurio excitado, a la luz visible. Además, los fósforos pueden ser usados en los diodos emisores de luz (LEDs) para generar colores que, generalmente, no pueden obtenerse desde el propio chip LED.

20 Los diodos emisores de luz (LED) son emisores de luz semiconductores que pueden ser usados como sustitutos de otras fuentes de luz, tales como lámparas incandescentes. Son particularmente útiles como luces de pantalla, luces de advertencia y luces indicadoras o en otras aplicaciones en las que se desea una luz de color. El color de la luz producida por un LED depende del tipo de material semiconductor usado en su fabricación.

25 Los dispositivos semiconductores emisores de luz de color, incluyendo diodos emisores de luz y láseres semiconductores (denominándose ambos, en la presente memoria, como LEDs), han sido producidos a partir de aleaciones del grupo III-V, tales como nitruro de galio (GaN). Para formar los LED, las capas de las aleaciones son depositadas, típicamente, de manera epitaxial, sobre un sustrato, tal como carburo de silicio o zafiro, y pueden ser dopadas con una diversidad de dopantes de tipo n y p para mejorar sus propiedades, tales como la eficiencia de emisión luz. Con referencia a los LED basados en GaN, la luz se emite generalmente en el intervalo de UV a verde del espectro electromagnético. Hasta hace muy poco, los LEDs no han sido adecuados para usos de iluminación cuando se necesita una luz blanca y brillante, debido al color inherente de la luz producida por el LED.

30 Sin embargo, se han desarrollado técnicas para convertir la luz emitida desde los LEDs en luz útil para la iluminación y otros propósitos. En una técnica, el LED puede ser revestido o cubierto con una capa de fósforo. Al interponer un fósforo excitado por la radiación generada por el LED, puede generarse luz de una longitud de onda diferente, tal como en el intervalo visible del espectro. Frecuentemente, los LEDs de colores se usan en juguetes, luces indicadoras y otros dispositivos. Los fabricantes buscan continuamente nuevos fósforos de colores para su uso en dichos LEDs, para producir colores personalizados y una mayor luminosidad.

40 La producción de luz desde los LEDs y otras fuentes de luz, genera calor como un subproducto. Los fósforos pueden responder a este calor con una disminución en la eficiencia cuántica, que es el número de fotones emitidos por el fósforo en función del número de fotones absorbidos por el fósforo. En consecuencia, debido a que la eficiencia cuántica de los diferentes fósforos puede cambiar a velocidades diferentes conforme aumenta la temperatura, la luz emitida por el dispositivo puede atenuarse o el color puede cambiar conforme el dispositivo entra en un funcionamiento estacionario.

45 De esta manera, hay una demanda continua de composiciones de fósforo que puedan usarse como componentes, individualmente o como parte de una mezcla de fósforos, en la fabricación de LEDs y otras fuentes de luz. Dichas composiciones de fósforo deberían permitir una gama más amplia de fuentes de luz con propiedades deseables, que incluyen una buena calidad de color (CRI > 80), un amplio intervalo de temperaturas de color, y una relativa insensibilidad a los cambios de temperatura.

50 El documento US 2007/0182309 divulga un fósforo de fórmula $M_{3-a}YO_{5-b}aCe$, en la que Me es calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), europio (Eu), terbio (Tb) o sus combinaciones; Y es silicio (Si), boro (B), aluminio (Al) o sus combinaciones; X es flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) o nitrógeno (N); a está comprendido entre 0,001 y 0,5 y b está comprendido entre 0 y 5.

Breve descripción

La presente invención proporciona un aparato de iluminación que comprende: una fuente de luz configurada para emitir radiación con un pico de intensidad a una longitud de onda de entre 250 nm a y 550 nm; y

una composición de fósforo que comprende un fósforo azul-verde a verde que tiene una longitud de onda de emisión de pico entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm, configurada para estar acoplada radiativamente a la fuente de luz, de fórmula $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos.

Otra realización proporciona un fósforo que comprende una fórmula general de $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos; y la luz emitida por el fósforo tiene un color entre azul-verde y verde, que tiene una longitud de onda de emisión de pico entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm.

Una última realización proporciona un procedimiento para producir un fósforo, en el que el procedimiento incluye: proporcionar cantidades de compuestos de aluminio, cerio y silicio, que contienen oxígeno, y al menos un metal alcalino-térreo seleccionado de entre el grupo que consiste en Sr, Ba, Ca y sus combinaciones; mezclar los compuestos que contienen oxígeno con un compuesto que contiene fluoruro para formar una mezcla; y, a continuación, calentar la mezcla a una temperatura entre 900°C y 1.700°C bajo una atmósfera reductora durante un período de tiempo suficiente para convertir la mezcla a un fósforo que comprende una fórmula general de $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos; y la luz emitida por el fósforo es de un color entre azul-verde y verde, que tiene una longitud de onda de emisión de pico de entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm.

Dibujos

Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor tras la lectura de la descripción detallada siguiente con referencia a los dibujos adjuntos, en los que los caracteres similares representan partes similares a lo largo de los dibujos, en los que:

La Fig. 1 es una vista esquemática en sección transversal de un sistema de iluminación según una realización;

La Fig. 2 es una vista esquemática en sección transversal de otro sistema de iluminación según una realización;

La Fig. 3 es una vista esquemática en sección transversal de un tercer sistema de iluminación según una realización;

La Fig. 4 es una vista esquemática en sección transversal de un cuarto sistema de iluminación según una realización;

La Fig. 5 es una vista esquemática en sección transversal de un quinto sistema de iluminación según una realización;

La Fig. 6 es un gráfico de los espectros de emisión de cinco fósforos usando una longitud de onda de excitación de 405 nm, según las realizaciones;

La Fig. 7 es un gráfico de un espectro de emisión calculado para una mezcla de fósforos que contiene los fósforos SECA, "Naranja" y el fósforo C de las presentes técnicas;

La Fig. 8 es un gráfico de un espectro de emisión calculado para una fuente de emisión y una mezcla de fósforos que contiene los fósforos PFS y el fosforo D de las presentes técnicas; y

La Fig. 9 es un gráfico de un espectro de emisión calculado para una fuente de emisión y una mezcla de fósforos que contiene los fósforos SASI, PFS y el fósforo D de las presentes técnicas.

Descripción detallada

Las realizaciones de las presentes técnicas proporcionan fósforos que pueden ser usados en sistemas de iluminación para generar luz azul o azul-verde. Los fósforos incluyen sistemas que tienen una fórmula general de: $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$ (I), en la que $0 < x \leq 0,10$ y $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K, o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg, o cualquier combinación de los mismos. De manera ventajosa, los fósforos realizados según estas formulaciones pueden mantener la intensidad de la emisión (eficiencia cuántica) en un amplio intervalo de temperaturas. Los fósforos pueden ser usados en sistemas de iluminación, tales como LEDs y tubos fluorescentes, entre otros, para producir luz azul y azul/verde. Además, otras realizaciones proporcionan mezclas de fósforos que pueden ser usadas para generar otros colores, tales como luz blanca adecuada para iluminación general y otros propósitos.

En la fórmula general I, mostrada anteriormente, la adición de los iones de Ce^{3+} y Si^{4+} es equilibrada en términos de carga, lo que resulta en un sistema de carga cero, usando tanto una adición de un metal alcalino como una modificación de la cantidad de iones óxido y fluoruro en la formulación. Sin embargo, si la adición de iones Ce^{3+} es

equilibrada en términos de carga solo mediante la inclusión del metal alcalino, tal como Li, Na o K, la fórmula anterior se reduce a una fórmula general de $((\text{Sr}_{1-y}\text{M}_y)_{1-2x}\text{A}_x\text{Ce}_x)_3\text{AlO}_4\text{F}$ (II), en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos. De manera alternativa, si la adición de los iones de Ce^{3+} es equilibrada en términos de carga ajustando la cantidad de iones de óxido y fluoruro en la fórmula, la fórmula resultante es $((\text{Sr}_{1-z}\text{M}_z)_{1-x}\text{Ce}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y)\text{O}_{4+y+3x}\text{F}_{1-y-3x}$ (III), en la que $0 < x \leq 0,10$ y $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos.

En cualquiera de los fósforos de las fórmulas generales I-III, una parte o la totalidad de los Al^{3+} pueden ser reemplazados con otros iones cargados de manera equivalente. Por ejemplo, Al^{3+} puede ser sustituido parcial o totalmente con B^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} o Y^{3+} , entre otros, o cualquier combinación de los mismos. Esto puede permitir ajustar el espectro obtenido desde los fósforos. Además, además de con Ce^{3+} , los fósforos indicados anteriormente pueden ser dopados con otros iones activadores. Dichos iones pueden incluir Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm, Er, Ho, Nd, Bi, Yb, Pb, Yb, Mn, Ag o Cu o cualquiera de sus combinaciones.

Los fósforos de las presentes técnicas tienen la ventaja de un menor amortiguamiento de la luminiscencia a altas temperaturas, por ejemplo, con una eficiencia cuántica a aproximadamente 150°C que es al menos de aproximadamente el 80% de la eficiencia cuántica medida a temperatura ambiente, tal como entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 25°C. Por el contrario, muchos fósforos actuales tienen una eficiencia cuántica a 150°C, que es sólo de aproximadamente el 60% de la eficiencia cuántica a temperatura ambiente. En consecuencia, los presentes fósforos mantienen su intensidad de emisión a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, lo que puede mitigar las pérdidas de intensidad o los cambios de color de la lámpara conforme la temperatura de un sistema de iluminación aumenta durante el uso.

Producción de los fósforos de las presentes técnicas

Los fósforos descritos anteriormente, y otros fósforos usados para hacer mezclas con estos fósforos, se pueden producir mezclando polvos de compuestos que contienen oxígeno de los metales pertinentes y una especie de fluoruro y, a continuación, sometiendo a cocción la mezcla bajo una atmósfera reductora. Por ejemplo, el fósforo ejemplar $(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,23}\text{Na}_{0,01}\text{Ce}_{0,01})(\text{Al}_{0,75}\text{Si}_{0,25})\text{O}_{4,25}\text{F}_{0,75}$, descrito más adelante en los ejemplos a continuación, puede ser producido mezclando las cantidades apropiadas de compuestos de estroncio, calcio, sodio, cerio, aluminio y silicio, que contienen oxígeno, con la cantidad apropiada de un compuesto que contiene fluoruro y, a continuación, sometiendo a cocción la mezcla bajo una atmósfera reductora. Después de la cocción, el fósforo puede ser triturado en un molino de bolas, o sino molido, para romper cualquier conglomerado que pueda haberse formado durante el procedimiento de cocción. El molido puede realizarse tras completar todas las etapas de cocción, o puede intercalarse con etapas de cocción adicionales.

Los ejemplos no limitativos de compuestos adecuados que contienen oxígeno incluyen óxidos, hidróxidos, alcóxidos, carbonatos, nitratos, aluminatos, silicatos, citratos, oxalatos, carboxilatos, tartratos, estearatos, nitritos, peróxidos y combinaciones de estos compuestos. En realizaciones que contienen carboxilatos, los carboxilatos usados pueden tener, generalmente, de uno a cinco átomos de carbono, tales como los formiatos, etanoatos, propionatos, butiratos y pentanoatos, aunque pueden usarse carboxilatos que tienen un mayor número de átomos de carbono.

La mezcla de materiales de partida para producir el fósforo puede comprender también un fundente, tal como ácido bórico, tetraborato de litio, un carbonato alcalino, un fosfato alcalino o una mezcla de estos compuestos. El fluoruro y otros compuestos haluro pueden funcionar también como un fundente. El fundente puede reducir la temperatura y/o el tiempo de cocción para el fósforo. Si se usa un fundente, puede ser deseable lavar el producto de fósforo final con un disolvente adecuado para eliminar las impurezas solubles residuales que puedan haberse originado a partir del fundente.

Los compuestos que contienen oxígeno pueden mezclarse entre sí mediante cualquier procedimiento mecánico. Dichos procedimientos pueden incluir agitar o mezclar los polvos en un mezclador de alta velocidad o un mezclador de cinta, o combinar y pulverizar los polvos en un molino de bolas, molino de martillo o un molino de chorro. Cualquier número de otras técnicas pueden ser también adecuadas para la fabricación de una mezcla de polvos bien mezclada. Si la mezcla está húmeda, puede ser secada primero antes de ser cocida. El secado puede ser realizado en atmósfera ambiente o bajo vacío.

En general, la mezcla de polvos de óxidos y fluoruro es cocida en una atmósfera reductora a una temperatura de entre 900°C y 1.400°C durante un tiempo suficiente para convertir la mezcla en fósforo. La cocción puede realizarse en un procedimiento por lotes o continuo. El tiempo de cocción requerido puede variar desde aproximadamente una a veinte horas, dependiendo de la cantidad de la mezcla sometida a cocción, el grado de contacto entre el sólido y el gas de la atmósfera, y el grado de mezclado mientras la mezcla es cocida o calentada. La mezcla puede ser llevada rápidamente a la temperatura final y mantenida a dicha temperatura, o la mezcla puede ser calentada a la temperatura final a una velocidad inferior, tal como de aproximadamente 2°C/minuto a aproximadamente 200°C/minuto. Generalmente, la temperatura puede ser elevada hasta la temperatura final a velocidades de aproximadamente 2°C/minuto a

aproximadamente 100°C/minuto.

La cocción se realiza bajo una atmósfera reductora, que puede incluir reactivos tales como hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, hidracina o una mezcla de estos reactivos con un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón, etc. Por ejemplo, puede usarse una mezcla de hidrógeno y nitrógeno que contiene hidrógeno en una cantidad de aproximadamente el 0,5 por ciento en volumen a aproximadamente el 10 por ciento en volumen, o desde aproximadamente el 0,75 por ciento en volumen a aproximadamente el 2 por ciento en volumen, como un gas reductor. De manera alternativa, el gas reductor puede ser monóxido de carbono, generado *in situ* en la cámara de cocción mediante la reacción entre el oxígeno residual y las partículas de carbono colocadas en la cámara de cocción. La atmósfera reductora puede ser generada también por la descomposición de amoníaco o hidrazina en la cámara de cocción. Después de la cocción, el fósforo puede ser molido en una suspensión de disolvente orgánico para romper los agregados que se puedan haber formado durante la cocción.

Aunque el procedimiento descrito anteriormente usa una única etapa de cocción, las etapas de cocción pueden ser alternadas con las etapas de molienda para ayudar en la formación de pequeñas partículas. Las personas con conocimientos en la materia reconocerán que las condiciones precisas necesarias para la síntesis de una composición de fósforo particular dependerán del fósforo elegido y están dentro del ámbito de las condiciones anteriores.

Además, los fósforos indicados anteriormente pueden fabricarse en soluciones sólidas con fósforos basados en composiciones con estructuras similares. Un procedimiento para hacer esto podría ser preparando cada uno de los fósforos individuales y, a continuación, cocinando una mezcla cruda de los dos o más fósforos juntos. Por ejemplo, pueden fabricarse fósforos que contienen soluciones sólidas de fósforos que tienen las fórmulas generales I a III con composiciones que tienen las fórmulas generales: $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_3\text{SiO}_5$, $\text{Sr}_2(\text{Gd}, \text{La}, \text{Y})\text{AlO}_5$, $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_3\text{SiO}_4\text{N}$, o cualquier combinación de los mismos. Puede usar cualquiera de los agentes dopantes indicados anteriormente en estos fósforos para obtener el espectro de emisión deseado.

Además de los procedimientos de síntesis descritos anteriormente, muchos de los fósforos que pueden ser usados en las mezclas descritas a continuación pueden estar disponibles comercialmente. Por ejemplo, el fósforo $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3$ (Cl, F, Br, OH): Eu^{2+} (SECA), usados en los cálculos de mezclado con los fósforos descritos en la presente memoria, puede estar disponible comercialmente.

Cabe señalar que en la presente memoria se describen diversos fósforos, en los cuales los diferentes elementos están encerrados entre paréntesis y separados por comas, tal como en el caso de $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4$: Eu^{2+} . Tal como entenderán las personas con conocimientos en la materia, este tipo de notación significa que el fósforo puede incluir cualquiera o todos aquellos elementos especificados en la formulación, en cualquier proporción. Es decir, este tipo de notación para el fósforo anterior, por ejemplo, tiene el mismo significado que $(\text{Ba}_a\text{Sr}_b\text{Ca}_{1-a-b})_2\text{SiO}_4$: Eu^{2+} , en la que a y b pueden variar entre 0 y 1, incluyendo los valores 0 y 1.

Mezclas de fósforos

Los fósforos de las presentes técnicas pueden mezclarse con otros fósforos para crear otros colores, tales como luz blanca para aplicaciones de iluminación. Pueden usarse otras mezclas para crear diferentes colores, tales como amarillo, verde, rojo, etc. Los sistemas de iluminación que usan los fósforos de las presentes técnicas para generar luz de color azul o azul/verde pueden ser combinados con sistemas de iluminación que usan otros fósforos que generan la luz roja para formar una fuente de luz blanca. Por ejemplo, en realizaciones contempladas, fluoruros complejos dopados con Mn^{4+} (por ejemplo, $(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4)_2[(\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Si}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{F}_6]$: Mn^{4+} y similares), que emiten luz roja, pueden ser mezclados con los fósforos de las presentes técnicas para obtener luz blanca. Un ejemplo no limitativo de un fluoruro complejo dopado con Mn^{4+} es $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$: Mn^{4+} (PFS) usado más adelante en algunos ejemplos de mezcla ilustrativos. Otros ejemplos no limitativos de fósforos que pueden ser usados en las mezclas con los fósforos de las presentes técnicas incluyen: Amarillo $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3$ (Cl, F, Br, OH): Eu^{2+} , Mn^{2+} , $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5$: Eu^{2+} , Mn^{2+} , $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 \times \text{B}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} (en la que $0 < x \leq 1$); $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \times 2\text{SrCl}_2$: Eu^{2+} , $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: Eu^{2+} , Mn^{2+} , $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}$: Eu^{2+} , $2\text{SrO} \times 0,84\text{P}_2\text{O}_5 \times 0,16\text{B}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} , $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$: Eu^{2+} , $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3$: Ce^{3+} , Tb^{3+} ; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{4-2x}$: Eu^{2+} (en la que $0 \leq x \leq 0,2$) (SASI), $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4$: Eu^{2+} , $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Sc}, \text{Al}, \text{Ga})_{5-a}\text{O}_{12-3/2a}$: Ce^{3+} (en la que $0 \leq a \leq 0,5$), $(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb})_{2-x-y}\text{Ce}_y\text{Ca}_{1+x}\text{Li}_z\text{Mg}_{2-z}\text{P}_z$ (Si, Ge) $_{3-z}\text{O}_{12-x/2}$ (en la que $0,5 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 0,1$, y $0 \leq z \leq 0,2$); $(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} , Ce^{3+} , $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ; $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7$: Ce^{3+} , Tb^{3+} ; $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3$: Eu^{3+} , Bi^{3+} ; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}$: Eu^{3+} , Bi^{3+} ; $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4$: Eu^{3+} , Bi^{3+} ; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}$: Eu^{2+} , Ce^{3+} ; ZnS : Cu^+ , Cl^- ; ZnS : Cu^+ , Al^{3+} ; ZnS : Ag^+ , Cl^- ; ZnS : Ag^+ , Al^{3+} ; SrY_2S_4 : Eu^{2+} ; CaLa_2S_4 : Ce^{3+} ; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7$: Eu^{2+} , Mn^{2+} ; $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6$: Eu^{3+} , Mo^{6+} ; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_y\text{N}_z$: Eu^{2+} , Ce^{3+} (en la que $2x+4y=3z$), $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$: Eu^{2+} ; $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_{2-x}\text{Ca}_x\text{Si}_4\text{N}_{6+x}\text{C}_{1-x}$: Ce^{3+} , (en la que $0 \leq x \leq 0,5$), $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})$ alfa-SiAlON: Eu^{2+} , Ce^{3+} ; $3,5\text{MgO} \times 0,5\text{MgF}_2 \times \text{GeO}_2$: Mn^{4+} (Mg-fluorogermanato); $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{1-x}\text{N}_3$, (en la que $0 < x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 0,2$); $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Eu}_y\text{Al}_{1-x}(\text{Mg}, \text{Zn})_x\text{SiN}_3$, (en la que $0 < x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 0,2$); $\text{Ca}_{1-2x-y}\text{Ce}_x(\text{Li}, \text{Na})_x\text{Eu}_y\text{AlSiN}_3$, (en la que $0 \leq x \leq 0,2$, $0 \leq y \leq 0,2$, $x+y > 0$); $\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Ce}_x(\text{Li}, \text{Na})_y\text{Eu}_z\text{Al}_{1+x-y}\text{Si}_{1-x-y}\text{N}_3$, (en la que $0 \leq x \leq 0,2$, $0 < y \leq 0,4$, $0 \leq z \leq 0,2$); o cualquier combinación de los mismos. Cada una de las fórmulas generales que figuran en la presente memoria es independiente de todas las demás fórmulas generales listadas. Específicamente, x, y, z, y

otras variables que pueden ser usadas como variables en una fórmula no están relacionados con ningún uso de x, y, z y otras variables que pueden encontrarse en otras fórmulas o composiciones.

Los fósforos indicados anteriormente no pretende ser limitativos. Cualquier otro fósforo, comercial y no comercial, que forme mezclas no reactivas con los fósforos de las presentes técnicas, puede ser usado en las mezclas y debe considerarse que está dentro del alcance de las presentes técnicas.

Para los fines de las presentes técnicas, debería entenderse que cuando una formulación de fósforo indica la presencia de dos o más iones dopantes (es decir, los iones después de los dos puntos en las composiciones anteriores), esto significa que el fósforo tiene al menos uno (pero no necesariamente todos) de esos iones dopantes dentro del material. De esta manera, como comprenderán las personas con conocimientos en la materia, este tipo de notación significa que el fósforo puede incluir cualquiera o la totalidad de esos iones especificados como dopantes en la formulación.

Además de las mezclas de fósforos, puede usarse una combinación de la luz procedente de una fuente de luz y la luz procedente de un fósforo o mezcla de fósforos para producir luz blanca. Por ejemplo, un LED blanco puede estar basado en un chip de InGaN que emite luz azul. El chip emisor de luz azul puede estar revestido con un fósforo o una mezcla de fósforos para convertir parte de la radiación azul a un color complementario, por ejemplo, una emisión de color amarillo-verde.

La luz emitida desde el sistema de iluminación puede ser caracterizada usando cualquier número de mediciones estándar. Esta caracterización puede normalizar los datos y hacer que la comparación de la luz emitida por los diferentes sistemas de iluminación sea más fácil de determinar. Por ejemplo, la luz total desde un fósforo y desde un chip LED proporciona un punto de color con coordenadas de color (x e y) correspondientes en el diagrama de cromaticidad CIE 1931 y una temperatura de color correlacionada (CCT), y su distribución espectral proporciona una capacidad de reproducción de color, medida por el índice de reproducción cromática (CRI). El CRI se define comúnmente como un valor medio de 8 muestras de color estándar (R1-8), al cual se hace referencia normalmente como el índice de representación de color general, o R_a . Un valor más alto de CRI produce un aspecto más "natural" de los objetos iluminados. Por definición, una luz incandescente tiene un CRI de 100, mientras que una luz fluorescente compacta típica puede tener un CRI de aproximadamente 82. Además, la luminosidad o brillo aparente de una fuente puede ser determinada también a partir del espectro de la luz emitida. La luminosidad se mide en lm/W_{opt} , que representa el número de lúmenes que representaría 1 vatio de luz que tiene una distribución espectral particular. Un mayor valor de lm/W_{opt} indica que una fuente particular parecería más brillante para un observador.

Debido a que la luz emitida desde los componentes de un sistema de iluminación combinado es generalmente aditiva, pueden predecirse los espectros finales de las mezclas de fósforos y/o los sistemas de iluminación. Por ejemplo, la cantidad de luz emitida desde cada fósforo en una mezcla puede ser proporcional a la cantidad de ese fósforo dentro de la mezcla. En consecuencia, el espectro de emisión resultante desde la mezcla puede ser modelado y las propiedades espectrales, por ejemplo, la CCT, el CRI, las coordenadas del color (x, y) y lm/W_{OPT} pueden calcularse a partir del espectro de emisión predicho. En los ejemplos a continuación se describen diversas mezclas que pueden ser fabricadas usando los fósforos de las presentes técnicas.

Sistemas de iluminación que usan los fósforos de las presentes técnicas

Ahora, con referencia a las figuras, la Fig. 1 ilustra una luz 10 basada en LED ejemplar que puede incorporar los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas. La luz 10 basada en LED incluye una fuente de radiación UV o visible, basada en semiconductor, tal como un chip 12 diodo emisor de luz (LED). Los cables 14 de alimentación que están conectados eléctricamente al chip 12 LED proporcionan la corriente que hace que el chip 12 LED emita radiación. Los conductores 14 pueden incluir hilos finos soportados en conductores 16 de conexión de encapsulado, más gruesos. De manera alternativa, los conductores 16 de conexión de encapsulado pueden estar unidos directamente al chip 12 LED.

La luz 10 basada en LED puede incluir cualquier chip 12 LED que sea capaz de producir luz visible o UV y que pueda producir la luz de color o blanca cuando su radiación emitida es mezclada con la luz emitida por una composición de fósforo. El pico de emisión del chip 12 LED puede ser seleccionado, al menos en parte, dependiendo de la identidad de los fósforos en la mezcla, por ejemplo, seleccionado para que coincida con el máximo de absorbancia de los fósforos. Por ejemplo, la luz emitida desde el chip 12 puede presentar un pico en el intervalo de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 550 nm. Generalmente, sin embargo, la emisión del LED estará en la región del UV cercano a azul y tendrá una longitud de onda de pico en el intervalo de aproximadamente 350 a aproximadamente 500 nm.

Típicamente, el chip 12 LED es un semiconductor que ha sido dopado con diversas impurezas y puede incluir un diodo semiconductor basado en cualquier capa de semiconductor III-V, II-VI o IV-IV adecuada. En algunas realizaciones, el chip 12 LED puede contener al menos una capa semiconductor que comprende GaN, ZnO o SiC. En otras realizaciones, el chip 12 LED puede comprender un semiconductor de compuesto de nitruro representado por la fórmula $In_jGa_kAl_lN$ (en la que $0 \leq j$; $0 \leq k$; $0 \leq l$ y $j + k + l = 1$) que tiene una longitud de onda de pico de emisión mayor

de aproximadamente 250 nm y menor de aproximadamente 550 nm. Dichos chips 12 LED son conocidos en la técnica. Aunque la fuente de radiación se describe como un LED, el término pretende abarcar todas las fuentes de radiación basadas en semiconductores, incluyendo los diodos láser semiconductores, entre otros.

5 Además de los semiconductores inorgánicos, el chip 12 LED puede ser remplazado por una estructura orgánica emisora de luz u otra fuente de radiación. Pueden usarse otros tipos de fuentes de luz como una fuente de radiación en el lugar de los LEDs, tales como los tubos de descarga de gas descritos con respecto a la Fig. 5, a continuación.

10 El chip 12 LED puede estar encapsulado dentro de una carcasa 18, que encierra el chip LED y un material 20 encapsulante. La carcasa 18 puede ser de vidrio o de plástico. El encapsulante 20 puede ser un epoxi, plástico, vidrio de baja temperatura, polímero, termoplástico, material termoestable, resina, silicona, epoxi silicona, o cualquier otro tipo de material de encapsulación de LED. Además, el encapsulante 20 puede ser un vidrio depositado mediante centrifugación o algún otro material de alto índice de refracción. Típicamente, el material 20 encapsulante es una resina epoxi o un material polimérico, tal como silicona. La carcasa 18 y el encapsulante 20 son transparentes, es decir, sustancialmente transmisores ópticos, con respecto a la longitud de onda de la luz producida por el chip 12 LED y un material 22 de fósforo, tales como los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas. Sin embargo, si el chip 12 LED emite una luz que está dentro del espectro UV, el encapsulante 20 puede ser transparente sólo a la luz emitida desde el material 22 de fósforo. La luz 10 basada en LED puede incluir un encapsulante 20 sin una cubierta 18 exterior. En esta aplicación, el chip 12 LED puede estar soportado por los conductores 16 de conexión de encapsulado o por un pedestal (no mostrado) montado a los conductores 16 de conexión de encapsulado.

20 La estructura del sistema de iluminación incluye además un material 22 de fósforo acoplado radiativamente al chip 12 LED. Acoplado radiativamente significa que los elementos están asociados entre sí de manera que la radiación desde uno de ellos es transmitida al otro. En consecuencia, un fósforo que está acoplado radiativamente al chip 12 LED puede absorber la radiación, tal como luz azul o ultravioleta, emitida por el chip 12 LED, y emitir longitudes de onda más largas, tal como luz azul azul-verde, roja o de otros colores.

25 Este material 22 de fósforo puede ser depositado sobre el chip 12 LED mediante cualquier procedimiento apropiado. Por ejemplo, puede formarse una suspensión basada en disolvente de un fósforo o fósforos, y puede ser aplicada como una capa sobre la superficie del chip 12 LED. En una realización contemplada, una suspensión de silicona, en la que las partículas de fósforo están suspendidas aleatoriamente, puede ser colocada sobre el chip 12 LED. De esta manera, el material 22 de fósforo puede ser revestido sobre o directamente en la superficie emisora de luz del chip 12 LED revistiendo y secando la suspensión de fósforo sobre el chip 12 LED. Debido a que la carcasa 18 y el encapsulante 20 serán generalmente transparentes, la luz 24 emitida desde el chip 12 LED y el material 22 de fósforo será transmitida a través de esos elementos.

30 En la sección transversal de la Fig. 2 se ilustra una segunda estructura que puede incorporar los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas. La estructura en la Fig. 2 es similar a la de la Fig. 1, excepto que el material 22 de fósforo está intercalado dentro del encapsulante 20, en lugar de estar formado directamente sobre el chip 12 LED. El material 22 de fósforo puede estar intercalado dentro de una única región del encapsulante 20 o a lo largo de todo el volumen del encapsulante 20. La radiación 26 emitida por el chip 12 LED se mezcla con la luz emitida por el material 22 de fósforo, y la luz mezclada puede ser visible a través del encapsulante 20 transparente, que aparece como la luz 24 emitida.

40 El encapsulante 20, con el material 22 de fósforo intercalado, puede estar formado mediante cualquier número de técnicas adecuadas de procesamiento de plástico. Por ejemplo, el material 22 de fósforo puede ser combinado con un precursor de polímero, moldeado alrededor del chip 12 LED y, a continuación, puede ser curado para formar el encapsulante 20 sólido con el material 22 de fósforo intercalado. En otra técnica, el material 22 de fósforo puede ser mezclado en un encapsulante 20 fundido, tal como un policarbonato, formado alrededor del chip 12 LED, y se deja enfriar. Las técnicas de procedimiento para el moldeado de plásticos que pueden ser usadas, tales como moldeo por inyección, son conocidas en la técnica.

50 La Fig. 3 es una sección transversal de otra estructura que puede incorporar el material 22 de fósforo de las presentes técnicas. La estructura mostrada en la Fig. 3 es similar a la de la Fig. 1, excepto que el material 22 de fósforo puede ser revestido sobre una superficie de la carcasa 18, en lugar de ser formada sobre el chip 12 LED. Generalmente, el material 22 de fósforo es revestido sobre la superficie interior de la carcasa 18, aunque el material 22 de fósforo puede ser revestido sobre la superficie exterior de la carcasa 18, si se desea. El material 22 de fósforo puede ser revestido sobre toda la superficie de la carcasa 18 o sólo una parte superior de la superficie de la carcasa 18. La radiación 26 emitida por el chip 12 LED se mezcla con la luz emitida por el material 22 de fósforo, y la mezcla de luz aparece como la luz 24 emitida.

55 Las estructuras descritas con respecto a las Figs. 1-3 pueden ser combinadas, con el fósforo situado en cualquiera de entre dos o en las tres ubicaciones o en cualquier otra ubicación adecuada, tal como separado de la carcasa o integrado en el LED. Además, pueden usarse diferentes fósforos en diferentes partes de la estructura. Por ejemplo, un

fósforo según la fórmula I puede ser incorporado en el encapsulante 20, mientras que un fósforo complementario, tal como uno de entre la lista de fósforos descritos anteriormente, puede ser revestido sobre la carcasa 18. Esto puede proporcionar una técnica conveniente para combinar colores complementarios, por ejemplo, para formar una fuente de luz blanca.

5 En cualquiera de las estructuras anteriores, la luz 10 basada en LED puede incluir también una pluralidad de partículas (no mostradas) para dispersar o difundir la luz emitida. Generalmente, estas partículas estarían incluidas en el encapsulante 20. Las partículas de dispersión pueden incluir, por ejemplo, partículas realizadas en Al_2O_3 (alúmina) o TiO_2 . Las partículas de dispersión pueden dispersar, de manera eficiente, la luz emitida desde el chip 12 LED, y generalmente, se seleccionan para que tengan una cantidad de absorción insignificante.

10 Además de las estructuras anteriores, el chip 12 LED puede estar montado en una copa 28 reflectante, tal como se ilustra mediante la sección transversal mostrada en la Fig. 4. La copa 28 reflectante puede estar realizada en o revestida con un material reflectante, tal como alúmina, titanio u otro polvo dieléctrico conocido en la técnica. Generalmente, la superficie reflectante puede estar realizada en Al_2O_3 . El resto de la estructura de la luz 10 basada en LED de la Fig. 4 es la misma que la de la figura anterior, e incluye dos cables 16, un hilo 30 conductor que conecta eléctricamente el chip 12 LED con uno de los cables 16, y un encapsulante 20. La copa 28 reflectante puede conducir corriente para suministrar energía al chip 12 LED, o se puede usar un segundo hilo conductor 32. El material 22 de fósforo puede ser dispersado a lo largo de todo el encapsulante 20, tal como se ha descrito anteriormente, o puede ser dispersado en una carcasa 34 transparente más pequeña formada dentro de la copa 28 reflectante. Generalmente, la carcasa 34 transparente puede estar realizada en los mismos materiales que el encapsulante 20. El uso de la carcasa 34 transparente dentro del encapsulante 20 puede ser ventajoso en el sentido de que se requiere una menor cantidad de material 22 de fósforo que si el fósforo tuviera que ser dispersado a lo largo de todo el encapsulante 20. El encapsulante 20 puede contener partículas (no mostradas) de un material de dispersión de luz, tal como se ha descrito previamente, para difundir la luz 24 emitida.

25 Aunque las realizaciones descritas anteriormente se centran en una luz 10 basada en LED, los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas pueden ser usados con otras fuentes de radiación. Por ejemplo, la fuente de radiación puede ser un dispositivo de descarga de gas. Los ejemplos de dispositivos de descarga de gas incluyen lámparas de descarga de mercurio, de baja, media y alta presión.

30 La Fig. 6 es una vista en perspectiva de una fuente 36 de luz basada en un dispositivo de descarga de gas, tal como una lámpara fluorescente, que puede usar los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas. La fuente 36 de luz puede incluir una carcasa 38 evacuada sellada, un sistema 42 de excitación para generar radiación UV y situado dentro de la carcasa 38, y un material 22 de fósforo dispuesto dentro de la carcasa 38. Las copas 40 de extremo se fijan a cada extremo de la carcasa 30 para sellar la carcasa 38.

35 En una lámpara fluorescente típica, el material 22 de fósforo, tal como los fósforos y las mezclas de fósforos de las presentes técnicas, puede ser dispuesto en una superficie interior de la carcasa 38. El sistema 42 de excitación para generar la radiación UV puede incluir un generador 44 de electrones para generar electrones de alta energía y un gas 46 de relleno configurado para absorber la energía de los electrones de alta energía y emitir luz ultravioleta. Por ejemplo, el gas 46 de relleno puede incluir vapor de mercurio, que absorbe la energía de los electrones de alta energía y emite luz UV. Además del vapor de mercurio, el gas 46 de llenado puede incluir un gas noble, tal como argón, kriptón y similares. El generador 46 de electrones puede ser un filamento de un metal que tiene una función de trabajo baja (por ejemplo, menor de 4,5 eV), tal como tungsteno, o un filamento revestido con óxidos de metales alcalinotérreos. Los conectores 48 pueden ser proporcionados para suministrar energía eléctrica al generador 46 de electrones. El filamento está acoplado a una fuente de alto voltaje para generar electrones desde la superficie del mismo.

45 En relación a la luz 10 basada en LED, el material 22 de fósforo está acoplado radiativamente a la luz UV del sistema 42 de excitación. Tal como se ha descrito anteriormente, acoplado radiativamente significa que el material 22 de fósforo está asociado con el sistema 42 de excitación de manera que la radiación desde la luz UV del sistema 42 de excitación es transmitida al material 22 de fósforo. De esta manera, un fósforo que está acoplado radiativamente al sistema 42 de excitación puede absorber la radiación, tal como la luz UV emitida por el sistema 42 de excitación y, en respuesta, puede emitir longitudes de onda más largas, tales como luz azul, azul-verde, verde, amarilla o la roja. La longitud de onda más larga de la luz puede ser visible como luz 24 emitida transmitida a través de la carcasa 38. Generalmente, la carcasa 38 se realiza en un material transparente tal como vidrio o cuarzo. El vidrio es usado comúnmente como la carcasa 38 en las lámparas fluorescentes, ya que el espectro de transmisión del vidrio puede bloquear una parte sustancial de la radiación UV de "onda corta", es decir, luz que tiene una longitud de onda de menos de aproximadamente 300 nm.

55 Tal como se ha descrito anteriormente, el material 22 de fósforo puede ser una mezcla de fósforos configurada para producir colores de luz particulares, por ejemplo, para producir luz blanca. Un material en partículas, tal como TiO_2 o Al_2O_3 , puede ser usado en conjunción con el material 22 de fósforo para difundir la luz generada por la fuente 36 de luz. Dicho un material de dispersión de luz puede ser incluido con el material 22 de fósforo o puede ser dispuesto, de

manera separada, como una capa entre la superficie interior de la carcasa 38 y el material 22 de fósforo. Para un tubo fluorescente, puede ser ventajoso que el tamaño medio de las partículas del material de dispersión esté comprendido en el intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 400 nm.

5 Aunque la fuente 36 de luz mostrada en la Fig. 7 tiene una carcasa 38 recta, pueden usarse otras formas de carcasa. Por ejemplo, una lámpara fluorescente compacta puede tener una carcasa 38 que tiene una o más mezclas o en una forma de espiral, con conectores 48 de alimentación eléctrica que están dispuestos en un extremo de la fuente 36 de luz.

10 Las aplicaciones de aparatos de iluminación que usan los fósforos de la invención descritos en la presente memoria no se limitan a los propósitos de iluminación general particularmente preferidos. Pueden incluir, entre otros, aplicaciones de retroiluminación (tal como en los teléfonos celulares, PDAs, monitores de ordenador y aparatos de televisión), así como aplicaciones de pantalla, tráfico, automoción, señalización y otras aplicaciones especiales de iluminación.

Ejemplos y cálculos de mezclas

15 Las técnicas descritas anteriormente se usaron para sintetizar cinco fósforos que tienen la fórmula general I. Los componentes químicos usados para producir cada uno de los fósforos se muestran en la Tabla 1. Las fórmulas resultantes se presentan en la Tabla 2.

20 Para cada uno de los primeros cuatro fósforos A-D, las cantidades de los componentes listados se mezclaron en forma de polvo y se colocaron en un crisol abierto de alúmina de alta pureza. A continuación, el crisol que contenía la mezcla en polvo fue sometido a cocción bajo una atmósfera de N₂ a la que se añadió entre aproximadamente el 0,75 por ciento en volumen y aproximadamente el 1,5% en volumen de H₂. La cocción se realizó en seis etapas, y entre cada etapa de cocción, el fósforo se retiró del horno y se pasó a través de una etapa de molienda. Los fósforos fueron sometidos a cocción durante aproximadamente 10 horas a 750°C, 10 horas a 850°C, 10 horas a 950°C, 10 horas a 1.100° C, 10 horas a 1.200°C, y 6 horas a 1.300°C.

Tabla 1: Resumen de los componentes de fósforo usados en la síntesis¹

	Fósforo A	Fósforo B	Fósforo C	Fósforo D	Fósforo E
SrCO₃	4,836	4,988	5,142	3,808	6,3574
CaCO₃	0,0	0,0	0,0	1,018g	3,8031
SrF₂	0,843	0,767	0,640	0,926 (exceso del 33% ²)	1,6905 (exceso del 25% ²)
NaF	0,017	0,017	0,017	0,019	0
CeO₂	0,069	0,070	0,070	0,076	0,0817
Al(NO₃)₃*9H₂O	5,036	4,581	3,820	4,247	0
SiO₂	0,0	0,082	0,204	0,221	0,7611
Al₂O₃	0	0	0	0	0,9685

¹Todos los valores son en gramos

²Las cantidades en exceso de compuestos fluorados pueden añadirse como fundente, tal como se ha descrito anteriormente.

25 El fósforo E se produjo usando una técnica más nueva para determinar si los procedimientos descritos anteriormente podrían ser simplificados. Para el fósforo E, los polvos componentes se mezclaron en seco usando medios ZrO₂ y, a continuación, se colocaron en un crisol de alúmina de alta pureza. La mezcla de polvo se sometió a cocción a aproximadamente 850°C durante aproximadamente 10 horas en una atmósfera de N₂ que contenía aproximadamente el 1% en volumen de H₂. Después de la 1^a cocción, la muestra se volvió a moler usando un mortero y, a continuación, se sometió a cocción por segunda vez a 1.200°C durante 8 horas en una atmósfera de N₂ que contenía aproximadamente el 1% en volumen de H₂. Después de la segunda cocción, la muestra se molió y se pasó a través de un tamiz de malla 270.

Tabla 2. Fórmulas de los fósforos ejemplares producidos

Nombre	Fórmula
Fósforo A	$(\text{Sr}_{0,98}\text{Na}_{0,01}\text{Ce}_{0,01})_3\text{AlO}_4\text{F}$
Fósforo B	$(\text{Sr}_{0,98},\text{Na}_{0,01}\text{Ce}_{0,01})_3(\text{Al}_{0,9}\text{Si}_{0,1})\text{O}_{4,1}\text{F}_{0,9}$
Fósforo C	$(\text{Sr}_{0,98},\text{Na}_{0,01}\text{Ce}_{0,01})_3(\text{Al}_{0,8}\text{Si}_{0,2})\text{O}_{4,2}\text{F}_{0,8}$
Fósforo D	$(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,23}\text{Na}_{0,01}\text{Ce}_{0,01})_3(\text{Al}_{0,75}\text{Si}_{0,25})\text{O}_{4,25}\text{F}_{0,75}$
Fósforo E	$(\text{Sr}_{0,595}\text{Ca}_{0,4}\text{Ce}_{0,005})_3(\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{0,4})\text{O}_{4,415}\text{F}_{0,585}$

5 Los espectros de emisión para los cinco fósforos descritos anteriormente se muestran en el gráfico 50 presentado en la Fig. 6. En el gráfico 50, el eje y 52 representa la intensidad de la emisión en unidades relativas y el eje x 54 representa la longitud de onda en nanómetros (nm). La longitud de onda de excitación para todos los cinco espectros fue de 405 nm. El espectro de emisión del fósforo A se indica mediante el número de referencia 56, para el fósforo B por el número de referencia 58, para el fósforo C por el número de referencia 60, para el fósforo D con el número de referencia 62 y para el fósforo E por el número de referencia 64. En todos los casos, la emisión es, generalmente, de azul-verde a verde-amarilla, por ejemplo, con una longitud de onda de pico de emisión entre aproximadamente 485 nm y aproximadamente 540 nm.

10 La eficiencia cuántica a una longitud de onda de 405 nm de cada uno de los cinco fósforos se midió en comparación con un fósforo conocido, $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ (SAE) con los resultados mostrados en la columna titulada QE/Abs en la Tabla 2, en el que la eficiencia relativa del fósforo de ejemplo en comparación con SAE es el primer número (antes de la barra) y la absorbancia a la longitud de onda de excitación (aproximadamente 405 nm) es el segundo número. Con la excepción de fósforo A, la eficiencia cuántica de los fósforos de ejemplo estaba incluida al menos dentro de aproximadamente el 10% con respecto al fósforo estándar (SAE).

15 También se midió la disminución de la eficiencia cuántica a 150°C en función de la temperatura ambiente (de aproximadamente 20°C a 25°C) con los resultados mostrados en la Tabla 2. Tal como puede verse, la eficiencia cuántica se mantuvo dentro de aproximadamente el 20% de la eficiencia cuántica a temperatura ambiente para todos los fósforos de ejemplo. Por el contrario, la eficiencia cuántica del estándar SAE disminuye aproximadamente el 40% a 150°C

Tabla 2: Características ópticas de los fósforos de ejemplo

Fósforo	Qe/Abs (a 405 nm)	Reducción térmica a 150°C	x	y
A	81 / 90	18%	0,230	0,394
B	91 / 89	15%	0,293	0,495
C	95 / 92	15%	0,331	0,534
D	90 / 90	16,5%	0,387	0,544
E	103 / 74	13%	0,384	0,537

25 Los espectros de emisión de los fósforos de ejemplo, tal como se muestra en la Fig. 6, pueden ser usados para calcular las características espectrales que pueden ser obtenidas para las mezclas con otros fósforos. Por ejemplo, los espectros de fósforos que tienen las fórmulas indicadas en la Tabla 3 se usaron en los cálculos con los espectros de emisión de los fósforos de ejemplo para predecir los espectros de emisión para las mezclas. Además, los cálculos incluyeron también cualquier luz visible emitida por la fuente. Los ejemplos de espectros predichos se muestran en las Figs. 7-9, que corresponden a las mezclas en las filas 3 (espectro 56), 24 (espectro 58) y 30 (espectro 60) de la Tabla 4. Las características espectrales calculadas a partir de los espectros predichos para estas mezclas y varias otras mezclas de los fósforos listados en la Tabla 3 con los fósforos A-D de las presentes técnicas se presentan en la Tabla 4. Cabe señalar que la concentración precisa de los fósforos que pueden ser usados en las mezclas físicas reales

depende de la eficiencia cuántica absoluta de los diversos fósforos. Debido a que la eficiencia de los fósforos individuales puede variar ampliamente, las cantidades necesarias de cada fósforo se determinan mejor empíricamente, tal como mediante técnicas estándar de diseño de experimentos (DOE), u otras técnicas experimentales conocidas en la técnica.

5 Tabla 3: Fórmulas de fósforos adicionales usados en los cálculos de mezclas

Nombre	Fórmula
Naranja	$\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$
SECA	$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}): \text{Eu}^{2+}$
Amarillo	$\text{Ca}_{1,5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$
PFS	$\text{K}_2[\text{SiF}_6]: \text{Mn}^{4+}$
SASI	$(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{4-2x}: \text{Eu}^{2+}$ (en la que $0 \leq x \leq 0,2$)

10 Tal como se ha descrito anteriormente, las coordenadas (x, y) de color CIE de la luz emitida son una característica medida que puede ser usada en la elección de los fósforos y mezclas de fósforos para aplicaciones de iluminación. Además, los valores más bajos para las temperaturas de color (CCT) indican que la luz tiene mayor intensidad en longitudes de onda rojas, mientras que los valores más altos pueden indicar luz que tiene una mayor intensidad en longitudes de onda azules. La distribución espectral puede ser usada también para determinar el CRI, así como los valores de luminosidad.

15 Tal como puede verse a partir de los valores de la Tabla 4, los fósforos de las presentes técnicas podrían ser usados para obtener mezclas que generan luz blanca con una CCT baja. Los cálculos indican también que los presentes fósforos podrían ser usados para obtener mezclas que generan luz blanca con un CRI elevado, por ejemplo, mayor de aproximadamente 80 o mayor de aproximadamente 90. En consecuencia, los fósforos de las presentes técnicas pueden ser usados en mezclas para formar sistemas de iluminación que son útiles en sistemas de iluminación generales, tales como lámparas de luz blanca. Además, su débil reducción térmica puede ayudar a prevenir la atenuación de intensidad o el cambio de color conforme aumenta la temperatura del fósforo en los sistemas de iluminación.

20 Además, tal como se indica mediante los cálculos mostrados en las filas 23-32, pueden obtenerse también resultados favorables combinando la emisión desde una fuente de luz, por ejemplo, un chip LED azul que tiene una longitud de onda de pico de 450 nm, con los fósforos de las presentes técnicas o sus mezclas. De manera ventajosa, esta combinación puede producir luz blanca que tiene un alto CRI y una CCT ajustable, por ejemplo, de 2.700K a 6.500K.

25 Tabla 4. Características espectrales de las mezclas de fósforo de ejemplo

Nº	Componentes de fósforo	CCT	CRI	Lm/Wopt	CIE x	CIE y
1	Fósforo A / Naranja / Fósforo C	2.700K	84	300	0,460	0,411
2	SECA / Naranja / Fósforo C	2.700K	82	310	0,460	0,411
3	SECA / Naranja / Fósforo C	3.000K	85	312	0,437	0,405
4	Fósforo A / Naranja / Fósforo C	3.000K	86	298	0,437	0,405
5	SECA / Naranja / Fósforo C	4.100K	89	308	0,376	0,375
6	SECA / Naranja / Fósforo B	4.100K	91	301	0,376	0,375
7	SECA / Naranja / Fósforo B	5.000K	93	293	0,345	0,352
8	SECA / Naranja / Fósforo C	5.000K	91	300	0,345	0,352
9	SECA / Naranja / Fósforo C	6.500K	92	287	0,314	0,323
10	SECA / Naranja / Fósforo B / Fósforo C	6.500K	95	281	0,314	0,323

ES 2 436 659 T3

11	SECA / Amarillo / Fósforo C	2.700K	56	379	0,460	0,411
12	SECA / Amarillo / Fósforo C	3.000K	62	373	0,437	0,405
13	SECA / Amarillo / Fósforo C	3.500K	68	363	0,406	0,392
14	SECA / Amarillo / Fósforo C	4.100K	73	350	0,376	0,375
15	SECA / Amarillo / Fósforo C	5.000K	77	332	0,345	0,352
16	SECA / Amarillo / Fósforo C	6.500K	81	311	0,314	0,323
17	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	2.700K	80	316	0,460	0,411
18	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	3.000K	82	318	0,437	0,405
19	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	3.500K	84	319	0,406	0,392
20	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	4.100K	86	316	0,376	0,375
21	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	5.000K	86	308	0,345	0,352
22	Fósforo A / Naranja / Fósforo D	6.500K	87	295	0,314	0,323
23	Chip Azul/ Fósforo D / PFS	2.700K	84	330	0,460	0,411
24	Chip Azul / Fósforo D / PFS	3.000K	88	332	0,437	0,405
25	Chip Azul / Fósforo D / PFS	3.500K	92	331	0,406	0,392
26	Chip Azul / Fósforo D / PFS	4.100K	93	327	0,376	0,375
27	Chip Azul / Fósforo D / PFS	5.000K	91	319	0,345	0,352
28	Chip Azul / Fósforo D / PFS	6.500K	87	305	0,314	0,323
29	Chip Azul / SASI / Fósforo D / PFS	2.700K	95	330	0,460	0,411
30	Chip Azul / SASI / Fósforo D / PFS	3.000K	95	332	0,437	0,405
31	Chip Azul / SASI / Fósforo D / PFS	3.500K	94	332	0,406	0,392
32	Chip Azul / SASI / Fósforo D / PFS	4.100K	93	327	0,376	0,375

REIVINDICACIONES

1. Un aparato de iluminación que comprende:

una fuente de luz configurada para emitir radiación con una intensidad de pico a una longitud de onda entre 250 nm y 550 nm; y

5 una composición de fósforo que comprende un fósforo de azul-verde a verde que tiene una longitud de onda de emisión de pico entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm, configurado para ser acoplado radiativamente a la fuente de luz, de fórmula $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K, o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos.

10 2. Aparato de iluminación según la reivindicación 1, en el que la fuente de luz es un diodo emisor de luz (LED) semiconductor.

3. Aparato de iluminación según la reivindicación 2, en el que el LED comprende un semiconductor compuesto de nitruro representado por la fórmula $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$, en la que $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$, e $i+j+k=1$.

15 4. Aparato de iluminación según la reivindicación 1, en el que la fuente de luz comprende un dispositivo de descarga de vapor de gas que emite luz que tiene una intensidad de pico a una longitud de onda entre 250 y 400 nm.

5. Aparato de iluminación de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de fósforo está revestida sobre la superficie de la fuente de luz.

6. Aparato de iluminación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de fósforo es dispersada en un encapsulante que rodea la fuente de luz y la composición de fósforo.

20 7. Aparato de iluminación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de fósforo comprende uno o más fósforos adicionales.

8. Aparato de iluminación según la reivindicación 7, en el que el uno o más fósforos adicionales comprenden: un fluoruro complejo dopado con Mn^{4+} ; $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})$; Eu^{2+} ; $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$; Ce^{3+} , Eu^{2+} , $(\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y})_{1,5}\text{Al}_3\text{Si}_9\text{N}_{16}$; Eu^{2+} , Ce^{3+} o $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{4-2x}$; Eu^{2+} (en la que $0 \leq x \leq 0,2$), o cualquier combinación de los mismos.

25 9. Un fósforo que comprende una fórmula general de $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_y\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en el que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos; y la luz emitida por el fósforo es de color azul-verde a verde, con una longitud de onda de emisión de pico entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm.

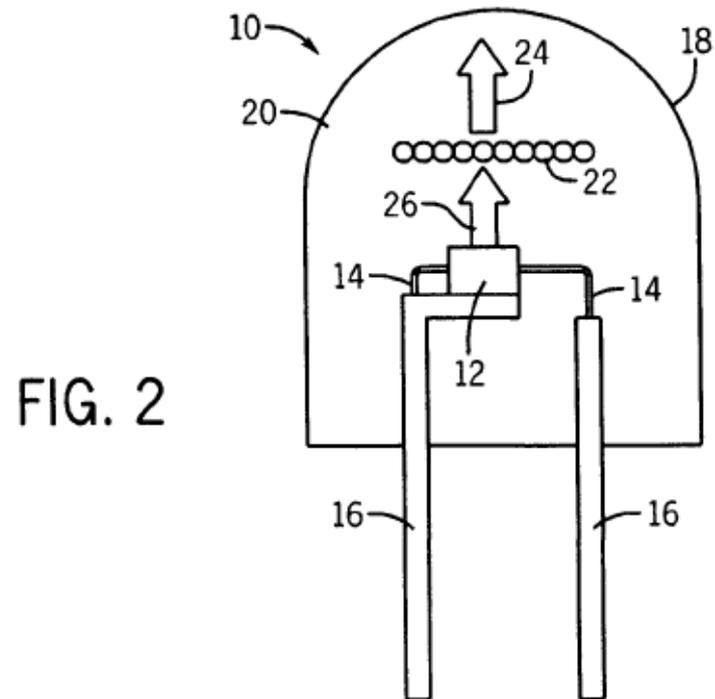
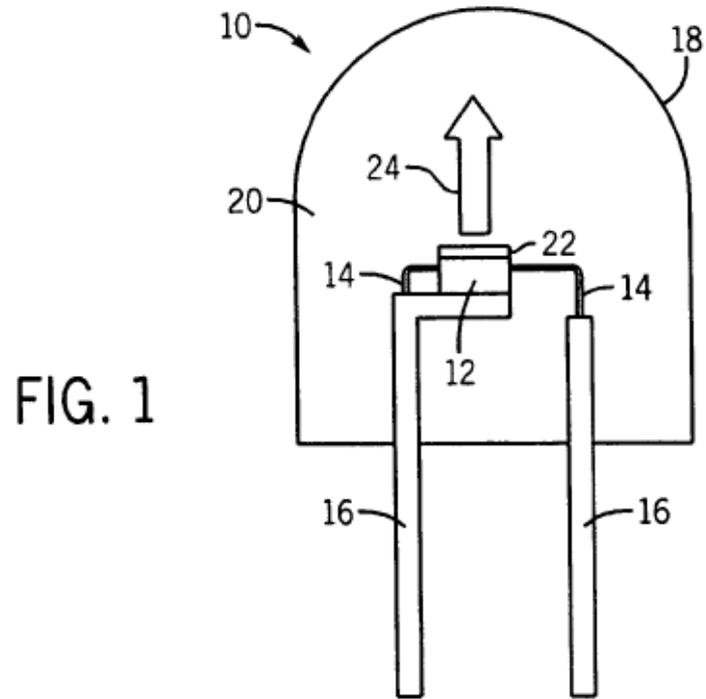
10. Un procedimiento para producir un fósforo, en el que el procedimiento comprende:

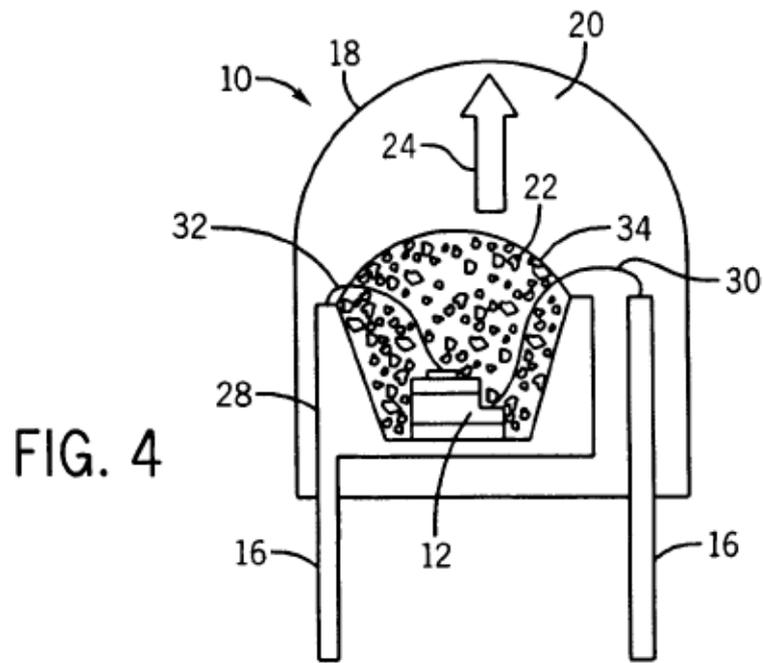
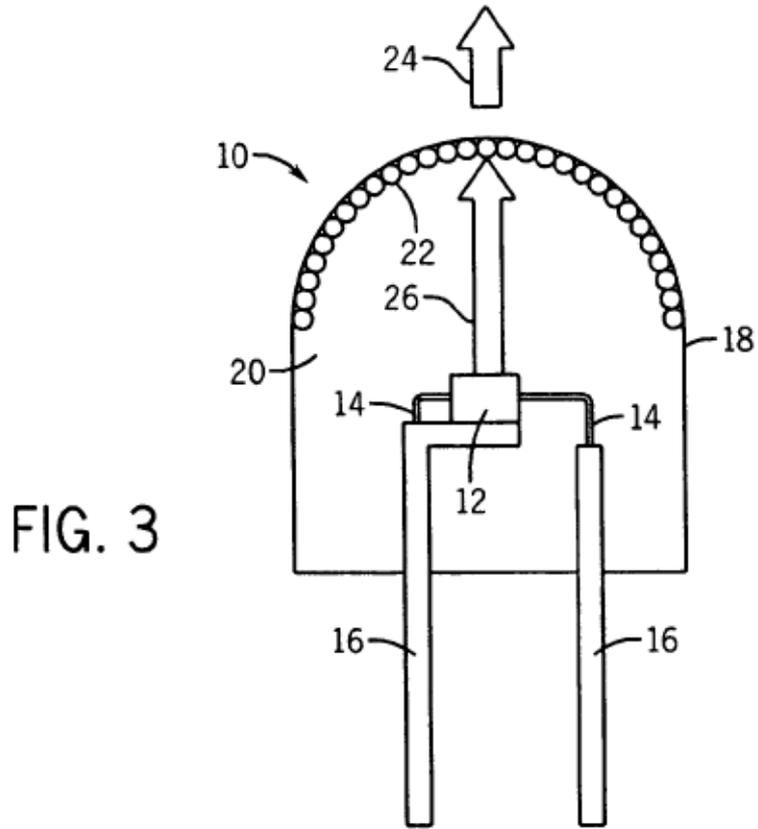
30 proporcionar cantidades de compuestos de aluminio, cerio, silicio, que contienen oxígeno, y al menos un metal alcalino-térreo seleccionado de entre el grupo que consiste en Sr, Ba, Ca y sus combinaciones;

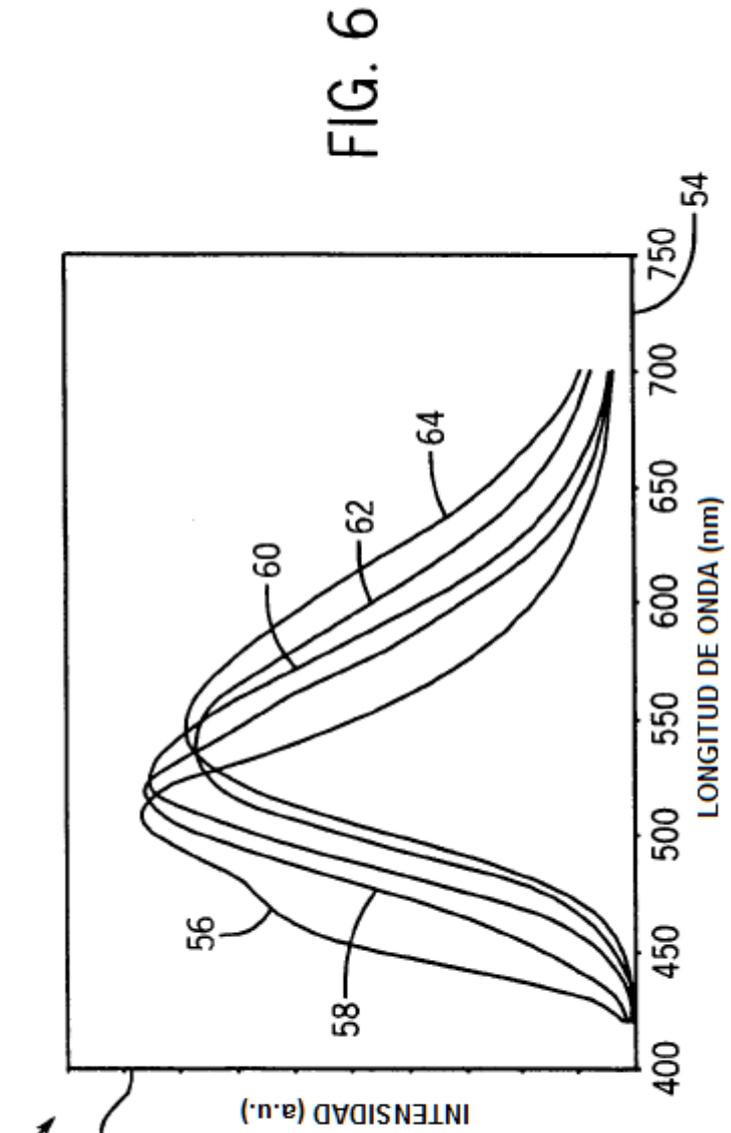
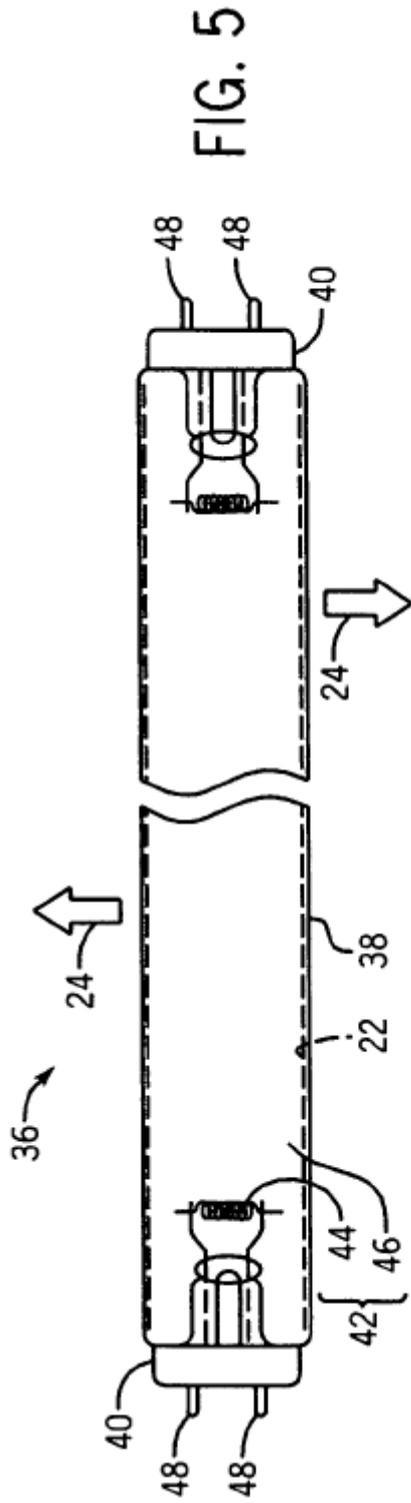
mezclar entre sí los compuestos que contienen oxígeno con un compuesto que contiene fluoruro para formar una mezcla; y

35 a continuación, cocer la mezcla a una temperatura entre 900°C y 1.700°C bajo una atmósfera reductora durante un período de tiempo suficiente para convertir la mezcla en un fósforo que comprende una fórmula general de $((\text{Sr}_{1-z}\text{Mz})_{1-(x+w)}\text{A}_w\text{Ce}_x)_3 (\text{Al}_{1-y}\text{Si}_y) \text{O}_{4+y+3(x-w)}\text{F}_{1-y-3(x-w)}$, en la que $0 < x \leq 0,10$, $0 \leq y \leq 0,5$, $0 \leq z \leq 0,5$, $0 \leq w \leq x$, A es Li, Na, K o cualquier combinación de los mismos, y M es Ca, Ba, Mg o cualquier combinación de los mismos; y la luz emitida por el fósforo es de color azul-verde a verde, que tiene una longitud de onda de emisión de pico entre 485 nm y 540 nm, usando una longitud de onda de excitación de 405 nm.

40







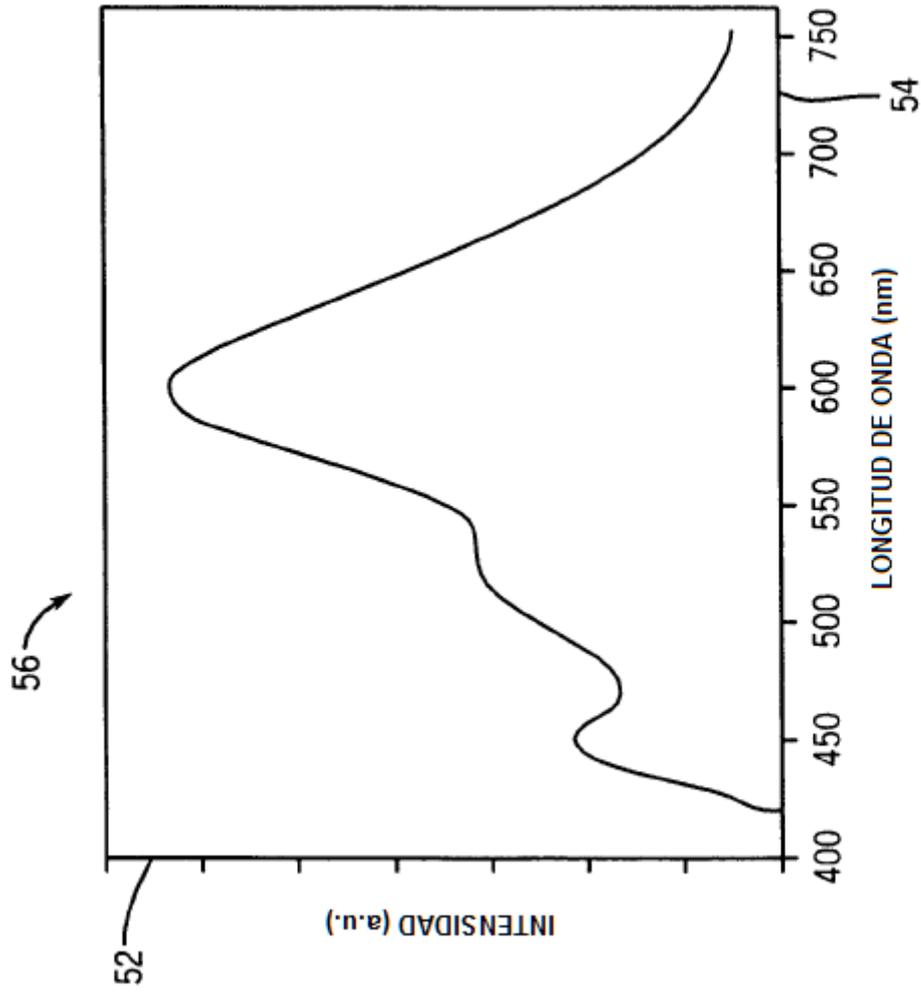


FIG. 7

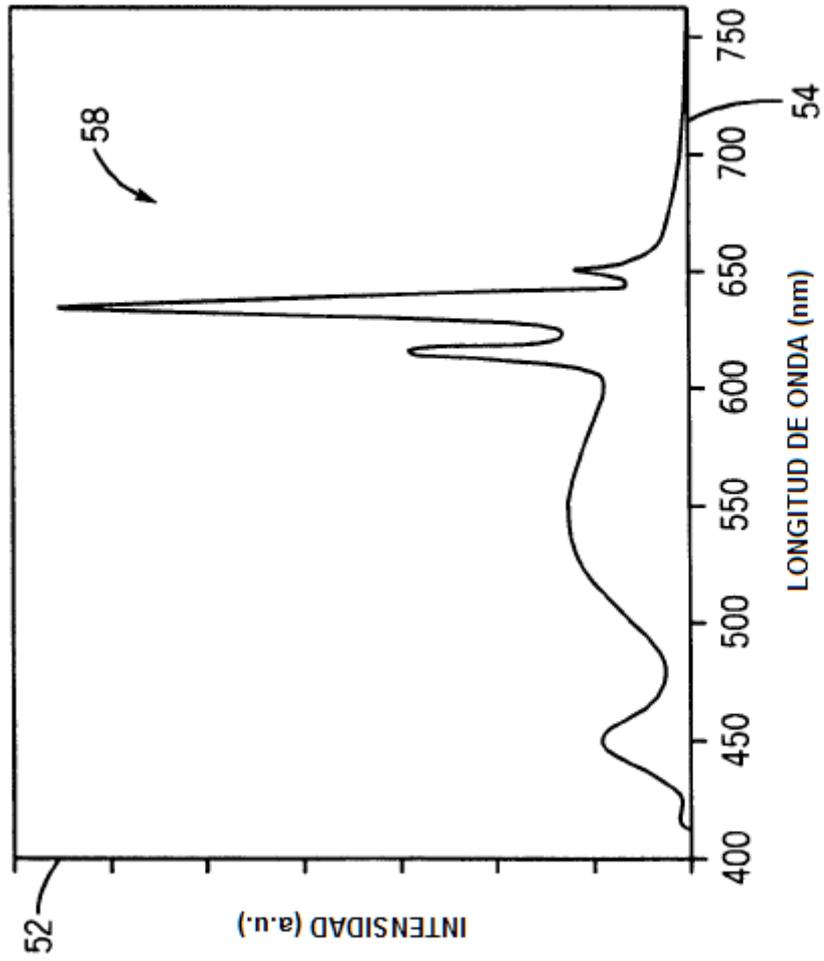


FIG. 8

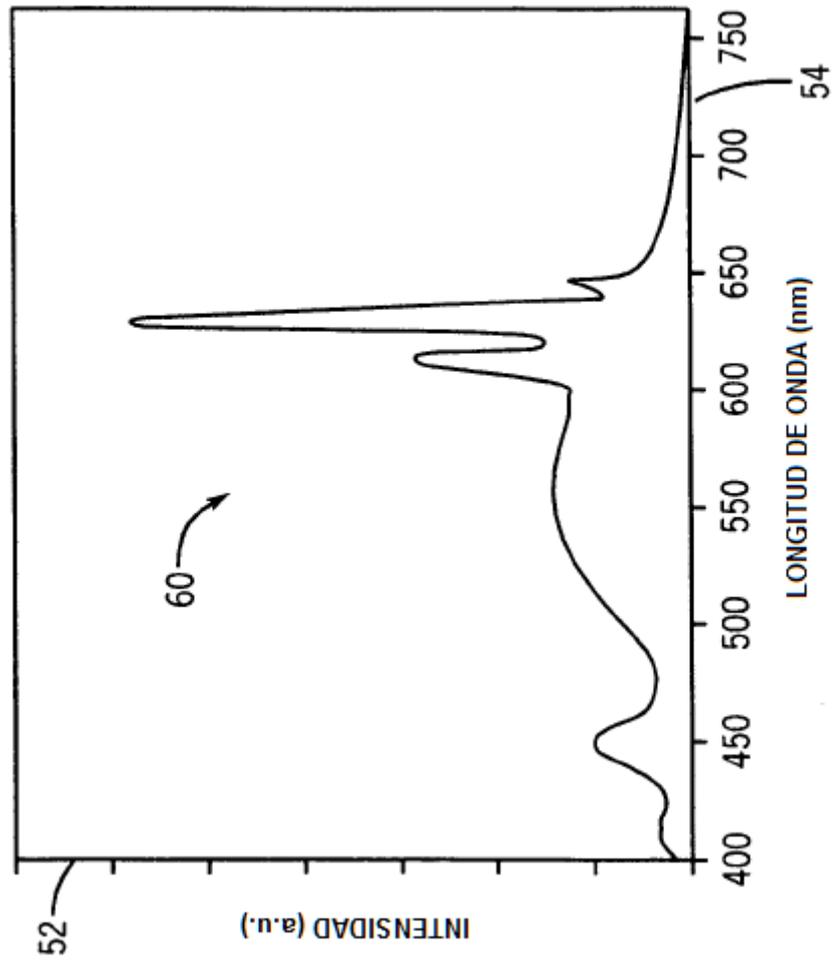


FIG. 9