

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510107656.4

[43] 公开日 2006年5月10日

[11] 公开号 CN 1769370A

[22] 申请日 2005.9.29

[21] 申请号 200510107656.4

[30] 优先权

[32] 2004.9.30 [33] US [31] 10/711682

[71] 申请人 奥斯拉姆施尔凡尼亚公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 周仲年

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 庞立志

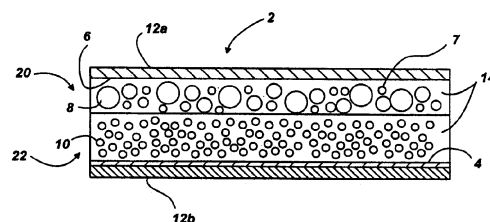
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

高 CRI 电致发光灯

[57] 摘要

高 CRI 电致发光灯一种具有高显色指数 (CRI) 的电致发光灯可以用一种荧光粉共混物制成, 所述荧光粉共混物包含一种电致发光荧光粉和一种铕 - 活化的碱土硅氮化物荧光粉的混合物, 其中所述电致发光荧光粉选自发蓝光的电致发光荧光粉、发蓝 - 绿光的电致发光荧光粉或它们的组合物。优选该灯的 CRI 至少约 75, 更优选至少约 80。一种优选的共混物含有约 10 重量% - 20 重量% 的铕 - 活化的碱土硅氮化物荧光粉。



1. 一种电致发光灯，包括一种由电致发光荧光粉和铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉的混合物组成的荧光粉共混物，该电致发光荧光粉选自发蓝光的电致发光荧光粉、发蓝-绿光的电致发光荧光粉或它们的组合。

2. 权利要求 1 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $M_xSi_yN_z:Eu$ 表示，其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba，以及其中 $z=2x/3+4y/3$ 。

3. 权利要求 1 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $M_2Si_5N_8:Eu$ 表示，其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。

4. 权利要求 1 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $MSi_7N_{10}:Eu$ 表示，其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。

5. 权利要求 1 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉是 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 。

6. 权利要求 1 的灯，其中所述共混物含有约 10 重量%-约 20 重量%的铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉。

7. 权利要求 1 的灯，其中发蓝光的电致发光荧光粉是 $ZnS:Cu$ 以及发蓝-绿光的电致发光荧光粉是 $ZnS:Cu,Cl$ 。

8. 权利要求 1 的灯，其中发蓝光的电致发光荧光粉在约 400 nm-约 470 nm 波长发射以及发蓝-绿光的电致发光荧光粉在约 470 nm-约 550 nm 波长发射。

9. 权利要求 8 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉在约 200 nm-约 500 nm 波长被激发以及在约 600 nm-约 680 nm 波长呈现最大发射。

10. 权利要求 1 的灯，其中该灯的 CRI 至少为约 75。

11. 权利要求 1 的灯，其中该灯的 CRI 至少为约 80。

12. 权利要求 5 的灯，其中该灯的 CRI 为约 85。

13. 权利要求 1 的灯，其中该灯的 x 色坐标为约 0.29-约 0.39 以及 Y 色坐标为约 0.35-约 0.39。

14. 权利要求 13 的灯，其中所述共混物含有约 10 重量%-约 20 重量%的铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉。

15. 权利要求 14 的灯，其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉是 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 。

16. 权利要求 2 的灯, 其中铕相对于碱土离子的浓度为 1-10 原子%。

17. 一种荧光粉共混物, 它包含: 电致发光荧光粉和铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉的混合物, 所述电致发光荧光粉选自发蓝光的电致发光荧光粉、发蓝-绿光的电致发光荧光粉或它们的组合。

18. 权利要求 17 的荧光粉共混物, 其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $M_xSi_yN_z:Eu$ 表示, 其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba, 以及其中 $z=2x/3+4y/3$ 。

19. 权利要求 17 的荧光粉共混物, 其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $M_2Si_5N_8:Eu$ 表示, 其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。

20. 权利要求 17 的荧光粉共混物, 其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉由通式 $MSi_7N_{10}:Eu$ 表示, 其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。

21. 权利要求 17 的荧光粉, 其中铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉是 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 。

22. 权利要求 17 的荧光粉共混物, 其中该共混物含有约 10 重量%-约 20 重量%的铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉。

23. 权利要求 18 的荧光粉共混物, 其中发蓝光的电致发光荧光粉是 $ZnS:Cu$ 和发蓝-绿光的电致发光荧光粉是 $ZnS:Cu, Cl$ 。

24. 权利要求 17 的荧光粉共混物, 其中发蓝光的电致发光荧光粉在约 400 nm-约 470 nm 波长发射和发蓝-绿光的电致发光荧光粉在约 470 nm-约 550 nm 波长发射, 以及铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉在约 200 nm-约 500 nm 波长被激发并在约 600 nm-约 680 nm 波长呈现最大发射。

25. 权利要求 18 的荧光粉共混物, 其中铕相对于碱土离子的浓度为 1-10 原子%。

26. 一种荧光粉共混物, 它包含电致发光荧光粉和 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 荧光粉的混合物, 所述电致发光荧光粉选自发蓝光的 $ZnS:Cu$ 荧光粉、发蓝-绿光的 $ZnS:Cu, Cl$ 荧光粉或它们的组合。

27. 权利要求 26 的荧光粉共混物, 其中铕相对于碱土离子的浓度是 1-10 原子%。

28. 权利要求 26 的荧光粉共混物, 其中该共混物含有约 10 重量%-约 20 重量%的 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 荧光粉。

高 CRI 电致发光灯

技术领域

- 5 本发明一般地涉及电致发光灯和荧光粉 (phosphor)，以及，更具体地说，涉及产生白光的电致发光灯。

背景技术

- 10 电致发光 (EL) 是在电场激发下的光发射。基于该机理，EL 灯因消费电子产品如蜂窝式电话和便携式计算机日益增长的需求而在平板显示领域内获得越来越多的应用。EL 灯也提供不依赖于视角的均匀光发射，而且它们对机械冲击和振动不敏感。它们很容易以 1.5-9 伏的直流电驱动，方法是使用在 50-1000Hz 的频率下产生约 100-300 V (峰对峰) 的交流电压的转换器。

- 15 两种主要的 EL 灯结构一般叫作薄膜和厚膜。薄膜 EL 灯的制造方法是，用蒸气沉积法如 CVD 在一块玻璃基体上交替地沉积薄层介电材料、荧光粉和导电氧化物。厚膜灯的制造方法是，将粉末材料悬浮在树脂材料内，然后用传统的丝网印刷技术将悬浮料一层层涂布到塑料薄膜上。因此，厚膜 EL 灯可以是薄、柔性和牢固的，因而使它们适用于
20 于宽阔范围的照明应用。

- 厚膜 EL 灯可用的荧光粉主要由已掺杂多种活化剂如 Cu、Au、Ag、Mn、Br 和 Cl 的硫化锌组成。这类荧光粉的实例已描述在 U.S. 专利 5,009,808, 5,702,643, 6,090,311 和 5,643,496 中。商品 EL 荧光粉的实例包括：OSRAM SYLVANIA 型 813，一种发蓝光的 ZnS:Cu 荧光
25 粉；OSRAM SYLVANIA 型 723，一种发蓝-绿光的 ZnS:Cu,Cl 荧光粉和 OSRAM SYLVANIA 型 523，一种发黄-橙光的 ZnS:Cu,Mn 荧光粉。一般而言，EL 荧光粉的各颗粒都被无机涂层所包封，目的是提高它们的耐湿-引发降解性。这类涂层的实例描述在 U.S. 专利 5,220,243, 5,244,750, 6,309,700 和 6,064,150 中。

- 30 对于涉及多色信息显示的信号和背景照明，重要的是要能产生具有高显色指数 (CRI) 的白光。但是，最亮的电致发光荧光粉主要在约 400 nm-约 550 nm 波长的蓝-绿光谱区发射。这就难以用 EL 灯获得高 CRI

的白光，尤其因为迄今尚未开发出令人满意的用于厚膜 EL 灯的发红光的电致发光荧光粉。目前，两种最主要的发白光的 EL 技术包括(1)使一种发蓝-绿光的电致发光荧光粉与一种绕丹宁染料组合以及(2)使一种发蓝-绿光的电致发光荧光粉和一种发橙光的 ZnS: Cu, Mn 电致发光

5 荧光粉共混。在第一种情况下，蓝-绿电致发光荧光粉与绕丹宁染料的组合能产生 CRI 约为 79 以及 x 色坐标约为 0.27 和 Y 色坐标约为 0.34 的灯。但是，绕丹宁染料使未点亮的灯具有一种不理想的粉红色，这使它对于信号应用不够理想。在第二种情况下，共混的 EL 荧光粉产生的 CRI 只有约 69 以及 x 色坐标约为 0.34 和 y 色坐标约为 0.38。此外，

10 由于使用两种不同的 EL 荧光粉，会在灯的使用寿命期间因荧光粉的亮度衰减速率不同而存在色移问题。

中国专利出版物 CN 1340590A 描述了将发蓝光的和发蓝-绿光的 EL 荧光粉与一种铈-活化的钇铝石榴石荧光粉 $Y_3Al_5O_{12}: Ce$, (YAG: Ce) 进行混合。YAG: Ce 荧光粉是一种受蓝和蓝-绿 EL 荧光粉发射波长激发的

15 光致发光荧光粉。YAG: Ce 荧光粉发射的黄光与 EL 荧光粉发射的蓝或蓝-绿光产生白光。但是由这种组合发射的白光缺少明显的红组分，其结果，使 CRI 小于约 70。

发明内容

20 本发明的一个目的是要避免先有技术中的缺点。

本发明的另一个目的是要提供一种具有高 CRI 的发白光的电致发光灯。

已经发现，高 CRI 电致发光灯可通过使一种发蓝光的或发蓝-绿光的 EL 荧光粉与一种铈-活化的碱土硅氮化物荧光粉组合而获得。优选

25 发蓝光的电致发光荧光粉在约 400 nm-约 470 nm 发射以及发蓝-绿光的电致发光荧光粉在约 470 nm-约 550 nm 发射。铈-活化的碱土硅氮化物荧光粉是光致发光材料，它们在约 200 nm-约 500 nm 波长下被激发并在黄-红光谱区内发射，且最大发射在约 600 nm-约 680 nm 波长。

在一个实施方案中，铈-活化的碱土硅氮化物荧光粉可以用通式

30 $M.Si_zN_z: Eu$ 表示，其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba 以及其中 $z=2x/3+4y/3$ 。这类碱土硅氮化物荧光粉已描述在 U. S. 专利 6, 682, 663 和 6, 649, 946 中，其在这里引入作为参考。在一个优选的实施方案中，碱土硅氮化

物荧光粉由通式 $M_2Si_5N_8:Eu$ 表示, 其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。一种更加优选的荧光粉是 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 。在另一个实施方案中, 碱土荧光由通式 $MSi_7N_{10}:Eu$ 表示, 其中 M 选自 Ca, Sr 和 Ba。优选 Eu 相对于碱土离子的浓度范围为 1-10 原子%。

- 5 当在电致发光灯中组合在一起时, 来自电致发光和光致发光荧光粉的发射组合在一起产生具有高 CRI 的白光。优选灯的 CRI 至少约 75。更优选 CRI 至少约 80。优选的共混物含有电致发光荧光粉和约 10 重量%-20 重量%的铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉。其中电致发光荧光粉选自发蓝光的电致发光荧光粉、发蓝-绿光的电致发光荧光粉或它们的混合物。
- 10

附图说明

图 1 是按照本发明的厚膜电致发光灯的横截面示意图。

- 图 2 是两种电致发光荧光粉, 即 YAG:Ce 荧光粉和铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉的发射光谱的比较。
- 15

图 3 是 CIE x, y 色度图, 示意从多种荧光粉组合可获得的色点。

具体实施方式

- 为更好地理解本发明及其另外的和更进一步的目的、优点及能力, 要结合上述附图参考下述公开和所附权利要求。
- 20

参考图 1, 它示意按照本发明的一种厚膜电致发光灯 2 的横截面。灯 2 有两层介电层 20 和 22。一种第一导电材料 4, 例如铝或石墨, 涂在塑料膜 12b 上, 形成灯 2 的第一电极, 而一薄层透明导电材料 6, 如铟锡氧化物, 涂在第二塑料薄膜 12a 上, 形成第二电极。夹在两个导电电极 4 和 6 之间的是两层介电材料 14 的层 20 和层 22, 它们可以是, 例如, 氰乙基纤维素或氰乙基淀粉。与第一电极 4 毗邻的一层介电材料 14 中包埋有铁电材料 10 的颗粒, 优选钛酸钡, 与第二电极 6 毗邻的一层介电材料 14 中包埋有发蓝光的或发蓝-绿光的电致发光荧光粉 8 和铕-活化的碱土硅氮化物荧光粉 7。

25

- 30 几种荧光粉的发射光谱在图 2 中进行比较: 一种 OSRAM SYLVANIA 型 813 发蓝光的电致发光荧光粉、一种 OSRAM SYLVANIA 型 723 发蓝-绿光的电致发光荧光粉、一种铕-活化的钇铝石榴石 (YAG:Ce) 荧光粉和

OSRAM 型 L350 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 荧光粉。 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 荧光粉的最大发射出现在约 600 nm, 其大大高于 YAG: Ce 荧光粉约 530 nm 的最大发射。而且 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 荧光粉的发射扩展到约 680 nm。

制成含 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 荧光粉和发蓝光的发蓝-绿光的电致发光荧光粉的电致发光灯能产生高于约 75 的 CRI 值。而制成含相同的电致发光荧光粉和 YAG: Ce 的灯只能产生小于 70 的 CRI 值。表 1 特地给出了从这类组合获得的 CRI 值的计算范围。

表 1

荧光粉共混物	CRI 范围
813 型 (ZnS: Cu) & L350 型 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	74-85
723 型 (ZnS: Cu, Cl) & L350 型 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	75-85
813 型 (ZnS: Cu) & YAG: Ce	56-68
723 型 (ZnS: Cu, Cl) & YAG: Ce	53-62

10

图 3 示意发蓝光的 (813) 和发蓝-绿光的 (723) 电致发光荧光粉与 YAG: Ce 荧光粉 (分别为曲线 21 和 22) 和 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (L350) 荧光粉 (分别为曲线 31 和 32) 的共混物所能达到的 CIE x, y 色坐标范围。含 L350 荧光粉的共混物的曲线 31, 32 与含 YAG: Ce 荧光粉的共混物的相应曲线 21, 22 相比, 前者更靠近黑体曲线且更接近于日光 (0.333, 0.333)、冷白 (0.380, 0.380) 和温白 (0.440, 0.400) 的白色点。(本文所说的 x, y 色坐标是按 1931 Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) Standard Observer (2°))。

用含约 10 重量%-约 20 重量% L350 荧光粉的共混物可获得约 85 的 CRI 值。这种共混物的色坐标, 对于 x 值, 为约 0.29-约 0.39, 对于 y 值, 为约 0.35-约 0.39。表 2 比较了用含 20 重量%的电致发光荧光粉, 即 YAG: Ce (OSRAM SYLVANIA 251 型) 和 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (L350) 的共混物制造的几种 EL 灯的数据。

25

表 2

荧光粉	亮度 (ft-L)	效率 (流明/瓦)	x	y	CRI
813 (对比)	20.3	2.92	0.170	0.250	30
813/251	17.8	3.19	0.217	0.345	55
813/L350	16.7	3.44	0.295	0.356	85
723 (对比)	31.9	4.18	0.188	0.423	40
723/L350	18.8	4.29	0.314	0.490	75

虽然已示出并描述了目前认为是本发明的优选实施方案，但对本领域内的技术人员来说，显然在其中可以做各种变更和修改而不偏离
5 所附权利要求所定义的本发明的范围。

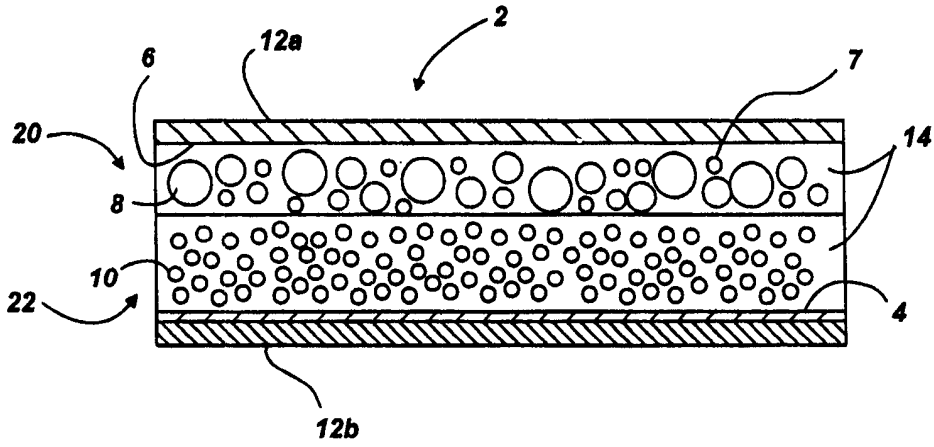


图 1

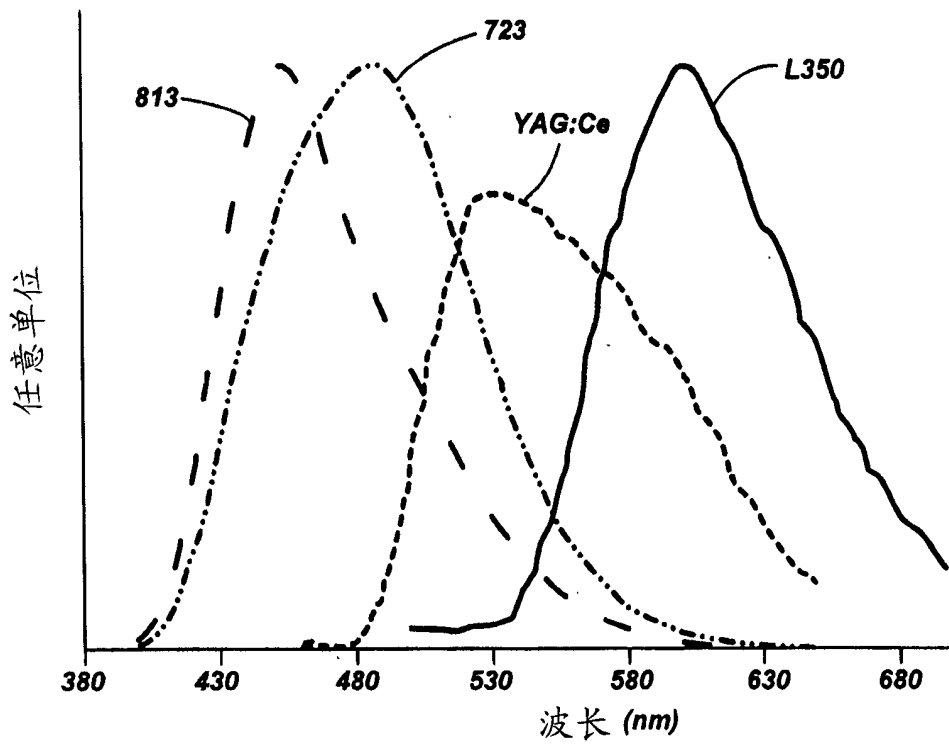


图 2

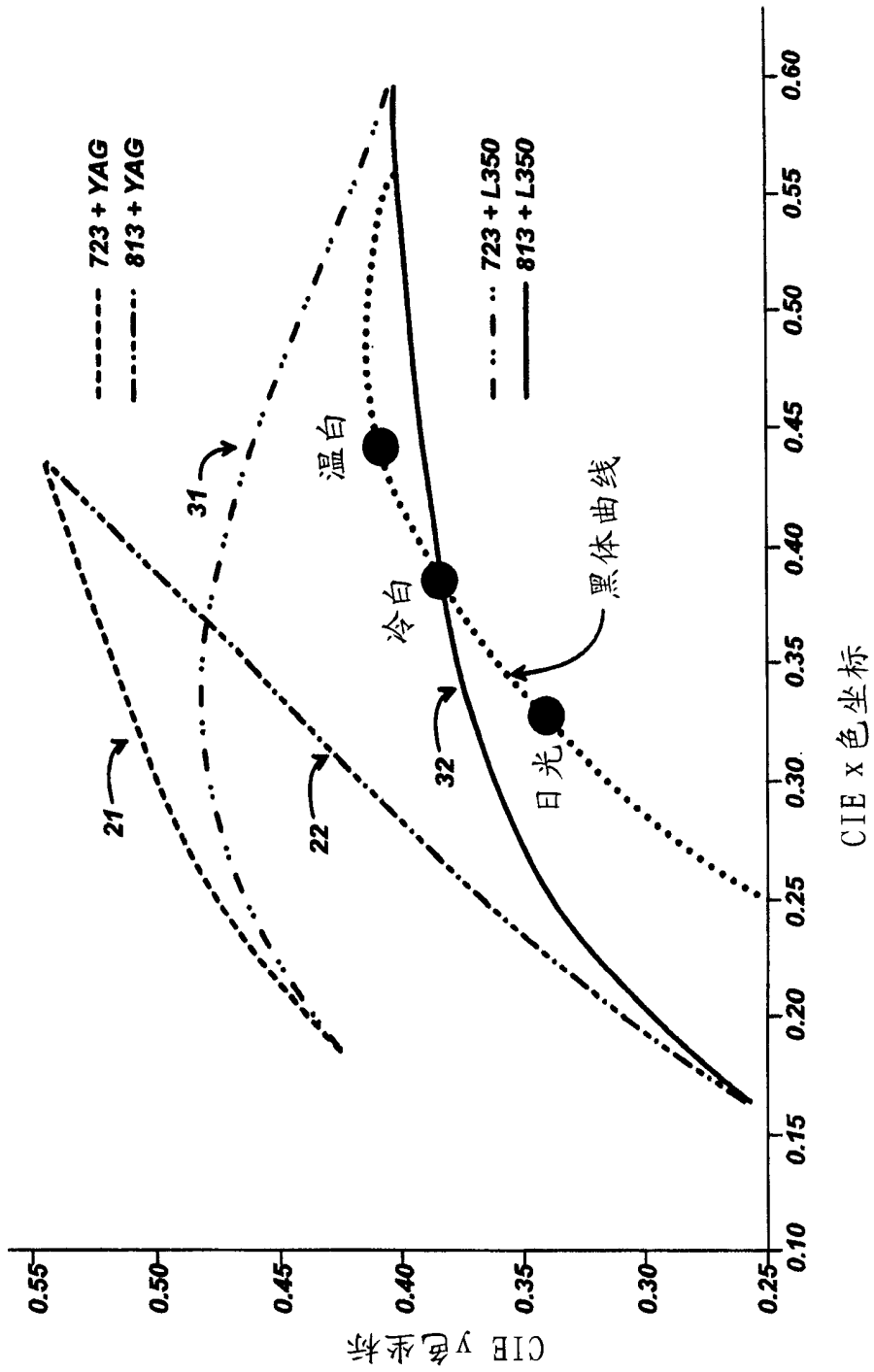


图 3