



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101641425 B

(45) 授权公告日 2013.05.01

(21) 申请号 200880007397.X

第 6 段.

(22) 申请日 2008.02.13

W0 2006/006099 A1, 2006.01.19, 说明书第 7 页第 1-2 段.

(30) 优先权数据

102007010719.8 2007.03.06 DE

CN 1654594 A, 2005.08.17, 说明书第 2 页第 5 段至第 3 页第 5 段.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.09.07

W0 2004/055910 A1, 2004.07.01, 说明书第 4 页第 4 段.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2008/001074 2008.02.13

CN 1513209 A, 2004.07.14, 说明书第 3 页第 1 段至第 4 页第 2 段.

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/107062 DE 2008.09.12

审查员 严艳

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 H·温克勒 T·沃斯格罗内

T·朱斯特尔 S·默勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-27056 A, 2003.01.29, 说明书

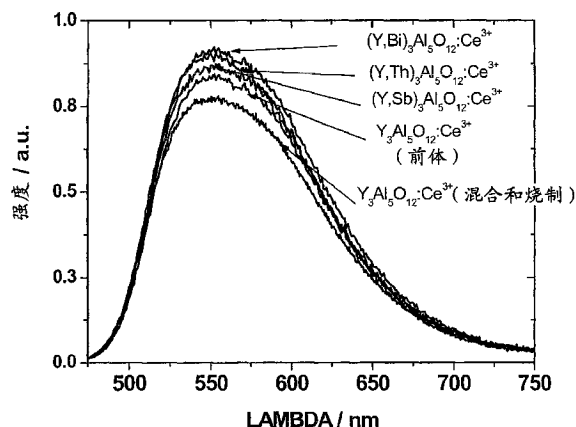
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 6 页

(54) 发明名称

由掺杂石榴石组成用于 pcLED 的磷光体

(57) 摘要

本发明涉及具有 (I) 式的石榴石结构的磷光体 $(Y_a, Gd_b, Lu_c, Se_d, Sm_e, Tb_f, Pr_g, Th_h, Ir_i, Sb_j, Bi_k)_{3-x}(Al_l, Ga_m)_5O_{12}:Ce_x$ (I) 其中 $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k=1$, $l+m=1$, 且 $x=0.005$ 到 0.1 , 并且涉及上述磷光体的制备方法, 以及其用于来自 LED 的蓝射或近 UV 发射光的转换的转换磷光体的用途。



1. 一种具有式 I 的石榴石结构的磷光体



其中

$$a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k = 1$$

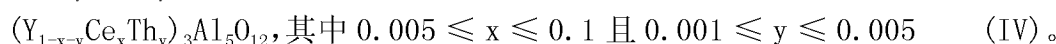
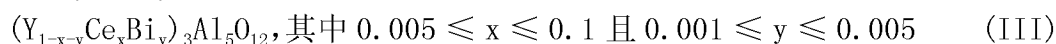
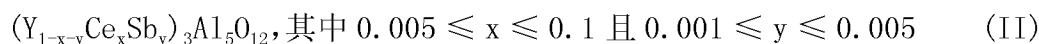
其中 Th^{3+} 、 Sb^{3+} 和 / 或 Bi^{3+} 中至少一种作为共掺杂剂存在,

$$l+m = 1 \text{ 且}$$

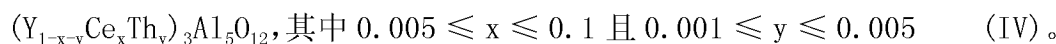
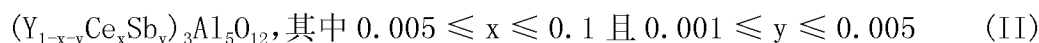
$$x = 0.005 \text{ 到 } 0.1。$$

2. 根据权利要求 1 的磷光体,其特征在于 $x = 0.02$ 到 0.05 。

3. 根据权利要求 1 的磷光体,其特征在于式 I 的化合物是选自式 II 到 IV 的化合物:



4. 根据权利要求 2 的磷光体,其特征在于式 I 的化合物是选自式 II 到 IV 的化合物:



5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其特征在于其具有结构化的表面。

6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其特征在于其具有粗糙的表面,所述粗糙的表面带有含有 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物的纳米颗粒或含有磷光体组合物的颗粒。

7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其特征在于其具有由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物所组成的连续表面涂层。

8. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其特征在于其具有由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物所组成的多孔表面涂层。

9. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其特征在于表面带有促进化学粘合到周围环境的官能团。

10. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的磷光体,其可通过将含铝、钇和铈的起始原料与至少一种含 Sb 、 Bi 、 Ir 和 / 或 Th 的共掺杂剂和另外任选的含 Gd 、 Lu 、 Sc 、 Sm 、 Tb 、 Pr 和 / 或 Ga 的材料由湿化学法混合并随后进行热处理。

11. 一种制备具有式 I 的石榴石结构的磷光体的方法,其包括以下步骤:

a) 由湿化学法通过将至少三种选自含 Y 、 Al 、 Ce 、 Gd 、 Lu 、 Sc 、 Sm 、 Tb 、 Pr 和 / 或 Ga 的材料起始原料混合从磷光体前体悬浮液或溶液制备铈活化的用含铈、铋、铱和 / 或钍的材料共掺杂的磷光体,

b) 热处理铈、铋、铱和 / 或钍共掺杂磷光体。

12. 根据权利要求 11 的方法,其特征在于在步骤 a) 中由湿化学法从有机和 / 或无机金属和 / 或稀土盐借助溶胶-凝胶方法、沉淀方法和 / 或干燥方法制备磷光体前体。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于磷光体的表面用 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物的纳米颗粒或用磷光体组合物的纳米颗粒涂布。

14. 根据权利要求 11 或 12 的方法,其特征在于对磷光体的表面被提供有 SiO_2 、 TiO_2 、

Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物的连续涂层。

15. 根据权利要求 11 或 12 的方法, 其特征在于对磷光体的表面被提供有 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物的或磷光体组合物的多孔涂层。

16. 一种照明装置, 其具有至少一个初级光源, 所述初级光源的最大发射值在 410nm 到 530nm, 其中该辐射由根据权利要求 1 至 10 中任一项的磷光体被部分或全部地转换成更长波长的辐射。

17. 根据权利要求 16 的照明装置, 其特征在于光源是发光镧铝镓氮化物。

18. 根据权利要求 16 的照明装置, 其特征在于光源是基于 ZnO 、 TCO (透明传导氧化物)、 ZnSe 或 SiC 的发光化合物。

19. 根据权利要求 16 的照明装置, 其特征在于光源是基于有机发光层的材料。

20. 根据权利要求 16 的照明装置, 其特征在于光源是显示电致发光和 / 或光致发光的光源。

21. 根据权利要求 16 的照明装置, 其特征在于光源是等离子体或放电源。

22. 根据权利要求 16 至 21 中任一项的照明装置, 其特征在于磷光体直接布置在初级光源上和 / 或远离初级光源。

23. 根据权利要求 16 至 21 中任一项的照明装置, 其特征在于通过光传导装置的方法在磷光体和初级光源之间获得光耦合。

24. 根据权利要求 22 的照明装置, 其特征在于通过光传导装置的方法在磷光体和初级光源之间获得光耦合。

25. 至少一种根据权利要求 1 至 10 中任一项的式 I 的磷光体的用途, 用作用于将来自发光二极管的蓝或近 UV 发射光部分或全部转换的转换磷光体。

26. 至少一种根据权利要求 1 至 10 中任一项的式 I 的磷光体的用途, 用作用于将初级辐射由按照需求提供颜色概念转换至某色点的转换磷光体。

27. 至少一种根据权利要求 1 至 10 中任一项的式 I 的磷光体的用途, 用作用于将蓝或近 UV 发射光转换成可见白色发射光的转换磷光体。

由掺杂石榴石组成用于 pcLED 的磷光体

[0001] 本发明涉及由 Th^{4+} -, Sb^{3+} -, Ir^{3+} - 和 / 或 Bi^{3+} - 共掺杂石榴石组成的磷光体, 其制备方法, 以及用在白色 LED 中作为 LED 转换磷光体或所谓按照需求提供颜色领域的用途。

[0002] 按照需求提供颜色的概念指的是使用一个或多个磷光体通过 pcLED (= phosphor converted LED, 磷光体转换 LED) 来产生某色点的光。这个概念用于例如得到某种企业标志, 例如被照亮的公司徽标、商标等等。

[0003] 具有石榴石结构的常规磷光体, 例如纯 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 或其衍生物, 在使用中, 尤其是在高功率 LED 中没有表现出优化光谱特性。它的原因如下:

[0004] - 磷光体表面散射了大部分的初级辐射, 即这部分不能被磷光体所吸收,

[0005] - 磷光体颗粒中的离子尤其是活化剂离子分布不均匀, 导致了内量子产率的减少,

[0006] - 小于 300nm 的小单晶体尺寸导致表面效应起到决定性作用: 一方面表面上存在的缺陷导致晶格间无辐射复合 (recombination), 而另一方面接近表面的活化剂离子存在于晶格的不均匀晶体场中, 不能用来获得转换效果或通过能量迁移到表面而阻止转换, 而这与无辐射复合有关,

[0007] - 在磷光体中产生的一部分荧光不能离开磷光体, 因为在内表面其完被全反射到光学稀薄环境并经由波传导过程迁移入磷光体中并通过再吸收最终消失,

[0008] - 进入磷光体的大部分初级辐射不能被吸收, 因为磷光体由于其激发态寿命长 (衰变时间 $\tau_{1/e} \text{YAG}:\text{Ce} = 63\text{--}67\text{ns}$, 依赖于 Ce^{3+} 浓度, 见 Weber M. J., Solid State commun. (1973) 12, 741) 而被饱和。

[0009] EP-0142931 公开一种显示装置, 其中利用了具有石榴石结构的磷光体, 而且基质组成基本是 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

[0010] EP-1095998 公开了组成为 $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:(\text{Ce}, \text{Pr})$ 的磷光体, 其中 A 是选自 Y, Tb, La 和 / 或 Lu 的稀土金属, B 代表 Al 和 / 或 Ga。

[0011] W02005/061659 描述了一种具有 $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:(\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Eu})$ 型石榴石结构的磷光体, 其中 A = 稀土金属, B = Al, Ga, 其中一部分成分 B 已经被 Si 所代替。

[0012] 现在用于含有蓝光发射芯片作为初级辐射的白色 pcLED 的磷光体主要是 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 或其衍生物, 或也可以是用 Eu^{2+} 掺杂的正硅酸盐 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$ 。由固态扩散法 (也就是“混合并烧制”或“混合和焙烧”) 通过将呈粉末状的氧化起始材料混合, 研磨混合物, 然后在任选的还原气氛下将混合物在温度高达 1700°C 的炉子中优选在还原气氛下煅烧几天, 制备出磷光体。这得到了与形态、颗粒度分布和发光活化剂离子在基质体积中分布有关的非均匀性的磷光体粉末。此外通过常规工艺所制得的这些磷光体的形态、颗粒度分布和其他性质很难调整并且难以重复。因此这些颗粒有很多缺点, 例如用这些具有非优化和不均匀形态和颗粒度分布的磷光体在 LED 芯片上形成的不均匀涂层, 其由于散射导致高损耗。此外在生产这些 LED 时损耗会上升, 这是基于这样的事实, 即 LED 芯片上的磷光体涂层不仅仅不均匀, 而且不能从一个 LED 到另一个 LED 重复产生。这就导致即使在一个批次中, 从 pcLED 来的发射光的色点 (colour point) 也存在差异。这就需要有一个复杂的 LED 分拣过程 (所谓的重新分级 (binning))。

[0013] 由此本发明的一个目标是为白色 LED 或按照需求提供颜色应用提供转换磷光体,其没有一种或多种上面提及的缺点并产生暖白光。

[0014] 令人惊奇的是,通过规避上面提及的缺点可以实现本目标,原因在于用铈活化的由 Th^{3+} -, Sb^{3+} - 和 / 或 Bi^{3+} - 共掺杂的石榴石所组成的转换磷光体,其中优选掺杂剂的浓度为至少 100ppm。

[0015] 存在于本发明的磷光体另一令人惊奇的效果是比由固态扩散法所制得的非共掺杂 YAG:Ce 磷光体具有更高的照度(参照图 1 和 2)。

[0016] 由此本发明涉及具有式 I 石榴石结构的磷光体

[0017] $(\text{Y}_a, \text{Gd}_b, \text{Lu}_c, \text{Se}_d, \text{Sm}_e, \text{Tb}_f, \text{Pr}_g, \text{Th}_h, \text{Ir}_i, \text{Sb}_j, \text{Bi}_k)_{3-x}(\text{Al}_l, \text{Ga}_m)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ (I)

[0018] 其中

[0019] $a+b+c+d+e+f+g+h+i+j+k = 1$

[0020] $l+m = 1$ 以及

[0021] $x = 0.005$ 到 0.1 。

[0022] 此处石榴石结构自然也指有瑕疵或晶格缺陷的结构,其和理想状况的石榴石稍微不同,只要该晶体还保留典型的石榴石结构即可。典型的石榴石结构通常是指 $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{D}$, 其中 A = 稀土金属 (RE); B = Al, Ga; D = 替代 RE 的活化剂例如铈。

[0023] 优选铈的掺杂浓度在 0.5 和 10 重量%之间。尤其优选在 2.0 和 5.0 重量%之间并最优选在 3.0 和 3.5 重量%之间。在铈的浓度位于 3.0 和 3.5%之间时通常会出现磷光体吸收提高从而提高光产率或更大的亮度。更高的铈浓度将会降低量子产率,从而导致光产率下降。

[0024] 式 I 发光材料的吸收和发射光谱、热淬灭行为和衰变时间 $\tau_{1/e}$ 高度依赖于三价阳离子的精确组成。上面所提到的光谱特性的一个关键因素是位于 Ce^{3+} 上的十二面体位置的晶体场强度或 Ce-O 键共价特征,即氧阴离子的有效负电荷以及阴离子和金属轨道的重叠。

[0025] 一般,随着提高晶体场强度或提高共价特性,可以观察到 Ce^{3+} 发射带 ($[\text{Xe}]5d^1 \rightarrow [\text{Xe}]4f^1$ 跃迁) 移进红光谱区。上述式 I 的组合物或用富电子(“易氧化”)三价阳离子掺杂由此导致在这个方向上光谱特性受到影响。

[0026] 尤其优选式 I 的磷光体,其中式 I 的化合物是选自式 II 到 IV 的化合物:

[0027] $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Sb}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 其中 $0.005 \leq x \leq 0.1, 0.001 \leq y \leq 0.005$ (II)

[0028] $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Bi}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 其中 $0.005 \leq x \leq 0.1, 0.001 \leq y \leq 0.005$ (III)

[0029] $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Th}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 其中 $0.005 \leq x \leq 0.1, 0.001 \leq y \leq 0.005$ (IV)

[0030] 提高石榴石结构中一种或多种组分 Bi、Sb 或 Th 的比例,使得本发明磷光体的发射波长向红色移动。这对于产生暖白光尤其重要。为了获得高颜色重复性的舒适光,使用不同磷光体即向绿色移动的磷光体例如 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 和本发明的磷光体以及红磷光体(例如红色谱带或线发射器,它可以提供高流明当量,例如铈掺杂的钨酸盐,钼酸盐和 / 或磷酸盐)的混合物是有益的。此外,也可以混合蓝-绿磷光体例如 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (LUAG:Ce)。这导致长生近似连续发射光谱,和太阳可见光光谱非常类似。

[0031] 本发明磷光体的颗粒度在 50nm 和 30 μm 之间,优选 1 μm 和 20 μm 之间。

[0032] 在另外一个实施方案中,式 I 磷光体可额外含有至少一种其他的下列磷光体材料:氧化物、钼酸盐、钨酸盐、钒酸盐、III 族氮化物,(氧)氮化物,各自单独的或其与一种

或多种活化剂例如 Ce、Eu、Mn、Cr 和 / 或 Bi 的离子的混合物。

[0033] 如果要建立某个色空间,这是特别有利的。

[0034] 在另外一个优选的实施方案中,磷光体在 LED 芯片的对面侧具有结构化(例如金字塔形)的表面(见 DE102006054330.0, Merck,其全文通过引用并入本文)。这使得尽可能多的光被耦合出(couple out)磷光体。

[0035] 磷光体上的结构化的表面通过后来用已经具有结构的适合材料进行涂覆,或在随后的步骤中,使用能量或物质束或机械力的作用,通过光刻工艺,蚀刻工艺或通过使用写入工艺得到。

[0036] 在另一个优选的实施方案中,本发明磷光体在 LED 对面侧具有粗糙的表面,其带有 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO_2 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或这些材料的组合的或含有磷光体组合物的颗粒的纳米颗粒。此处粗糙表面的粗糙度可达几个 100nm。涂覆表面具有的好处是可降低或防止全反射并更好地将光从本发明磷光体中耦合出来(见 DE102006054330.0 (Merk),其全文通过引用并入本文)。

[0037] 此外优选本发明磷光体远离芯片的表面具有折射率适应层,其可简化初级辐射和 / 或由磷光体单元发射的射线的耦合出。

[0038] 在另一个优选的实施方案中,磷光体具有连续表面涂层,其由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 ,或其混合氧化物所组成。这个表面涂层的优点是通过涂层材料折射率的适合分级,可获得适应环境的折射率。在这种情形中,磷光体表面的光散射降低,更大比例的光可透入磷光体并在那里被吸收和转换。另外折射率适应表面涂层能够使更多的光耦合出磷光体,因为全内反射减少了。

[0039] 另外,如果磷光体必须被封闭,连续层是有好处的。为了应付磷光体或其部分对与之直接临近的扩散水或其他材料上的敏感性,这是有必要的。用连续的套进行封闭的另一个原因是将实际的磷光体与从芯片中所产生的热隔离。该热会导致磷光体荧光产率的下降,同时也会影响荧光的颜色。最后,通过防止磷光体中所形成的晶格振动向周围环境传播,这类涂层能够提高磷光体的效率。

[0040] 另外,优选磷光体具有多孔表面涂层,其由 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 和 / 或 Y_2O_3 或其混合氧化物或由磷光体组合物所组成。这些多孔涂层可提供进一步降低单层折射率的可能性。

[0041] 这类多孔涂层可通过三个常规方法来制备,如 W003/027015 中所述,其全文通过引用并入本文:玻璃(例如钠钙玻璃(见 US 4019884))的蚀刻,多孔层的应用,及多孔层的组合和蚀刻工艺。

[0042] 在另一个优选实施方案中,磷光体具有这样的表面,即其带有官能团,便于化学粘合到周围环境,优选由环氧树脂或硅树脂组成。这些官能团可以是酯类或其他衍生物,它们可以,例如可经由氧基团粘合上并能够与基于环氧化物和 / 或硅氧烷的粘合剂的构分形成连接。这类表面的好处是便于将磷光体均匀混合到粘合剂中。此外,磷光体 / 粘合剂体系的流变特性以及有效期可以在某种程度上调整。混合物的处理得以简化。

[0043] 由于被应用到 LED 芯片的本发明磷光体层优选由硅氧烷和均匀磷光体颗粒的混合物所组成,并且硅氧烷具有表面张力,该磷光体层在微观水平上是不均一的,或整个涂层的厚度是不恒定的。

[0044] 由此本发明涉及可通过将含铝、钇和铈的起始原料与至少一种含铟、铋、铋和 / 或钽的共掺杂剂和另外任选的含钷、镨、钆、铽、镱和 / 或镱的材料通过湿化学法混合并随后进行热处理所得到的具有石榴石结构的磷光体。

[0045] 如上面所提到的,用于制备磷光体的起始原料由基本材料(例如铝、钇、铈的盐溶液)和至少一种含有 Sb、Bi、Ir 和 / 或 Th 的掺杂剂和另外任选的含 Gd、Lu、Sc、Sm、Tb、Pr 和 / 或 Ga 的材料所组成。适合的起始原料有无机和 / 或有机材料,例如金属、半金属、过渡金属和 / 或稀土的硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、磷酸盐、羧酸盐、醇盐、醋酸酯、草酸酯、卤化物、硫酸盐、有机金属化合物、氢氧化物和 / 或氧化物,其溶解和 / 或悬浮于无机和 / 或有机液体中。优选使用按所要求的化学比例含有相应元素的混合硝酸盐溶液,氯化物或氢氧化物溶液。

[0046] 此外本发明还涉及具有下列工艺步骤的制备磷光体的方法:

[0047] a) 由湿化学法通过将至少三种选自含 Y、Al、Ce、Gd、Lu、Sc、Sm、Tb、Pr 和 / 或 Ga 的材料的起始原料混合从磷光体前体悬浮液或溶液制备铈活化的用含 Sb、Bi 和 / 或 Th 的材料共掺杂的磷光体,

[0048] b) 热处理 Sb、Bi 和 / 或 Th 共掺杂磷光体。

[0049] 一般湿化学制备方法优于常规固态扩散方法之处在于,得到的材料在用来制备本发明磷光体的颗粒的化学计量组成、颗粒度和颗粒形态方面具有更大的均匀性。

[0050] 对于由例如硝酸铈、硝酸铝、硝酸铈和硝酸铋溶液所组成的磷光体含水前体(磷光体前体)的湿化学预处理,优选下面已知的方法:

[0051] - 用 NH_4HCO_3 溶液共沉淀(见例如 Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. **präp.** Anorg. Chem. [分析和制备有机化学教程]2002)

[0052] - 使用柠檬酸和乙二醇溶液的 Pecchini 方法(见例如 Annual Review of Materials Research Vol. 36 :2006,281-331)

[0053] - 使用尿素的燃烧法

[0054] - 喷雾干燥水或有机盐溶液(起始原料)

[0055] - 喷雾热解水或有机盐溶液(起始原料)

[0056] - 蒸发硝酸盐溶液并热转化残留物

[0057] 在上面提及的共沉淀中,将 NH_4HCO_3 溶液添加到例如相应磷光体起始原料的硝酸盐溶液中,形成了磷光体前体。

[0058] 在 Pecchini 方法中,在室温下,将由柠檬酸和乙二醇组成的沉淀试剂添加到例如上面提及的相应磷光体起始原料的硝酸盐溶液中,随后加热混合物。粘度的上升导致了磷光体前体的形成。

[0059] 在已知的燃烧法中,将上面提及的相应磷光体起始原料的硝酸盐溶液溶解于例如水中,然后回流沸腾并用尿素处理,结果缓慢形成磷光体前体。

[0060] 喷雾热解法是气溶胶法的一种,其特征是将溶液,悬浮液或分散液喷雾到通过各种方法加热的反应空间(反应器)中,形成并沉积固体颗粒。与使用热气体温度小于 200°C 的喷雾干燥不同,在作为高温过程的喷雾热解中,除了蒸发溶剂外,还发生所用起始原料(例如盐)的热分解和基质(例如氧化物,混合氧化物)的再形成。

[0061] 上面所提到的 6 种方法差异在 DE102006027133.5(Merck) 中有详细叙述,其全文

通过引用并入本文。

[0062] 通过各种湿化学方法可以制备本发明磷光体,通过

[0063] 1) 成分均匀沉淀,然后分离溶剂,接着一步或多步热后处理,其中这些步骤之一可在还原气氛下实施,

[0064] 2) 将混合物精细分割,例如借助喷雾工艺,并将溶剂除去,接着是一步或多步热后处理,其中这些步骤之一可在还原气氛下实施,或

[0065] 3) 将混合物精细分割,例如借助喷雾工艺,并将溶剂除去,伴随着热解,接着是一步或多步热后处理,其中这些步骤之一可在还原气氛下实施,

[0066] 4) 随后借助 1-3 的方法涂布制得的磷光体以便得到对它们环境的折射率适应。

[0067] 优选通过沉淀和 / 或溶胶-凝胶法来湿化学制备磷光体。

[0068] 在上面提及的热后处理中,优选至少部分在还原条件下实施煅烧(例如使用一氧化碳,合成气,纯氢气或至少真空或贫氧气氛)。

[0069] 通常也可通过固态扩散法来制备本发明磷光体,但这会导致上面提及的缺点。

[0070] 上面提及的工艺能够制得任何希望的磷光体颗粒外形,例如球状颗粒,薄片或结构材料和陶瓷。

[0071] 作为另一个优选的实施方案,通过常规工艺,从相应的金属和 / 或稀土盐来制备薄片状磷光体。在 EP763573 和 DE102006054331.9 中详细描述了制备工艺,其全文通过引用并入本文。这些薄片状磷光体可以这样地制备,即通过在水分散液或悬浮液中的沉淀反应,用磷光体层涂布具有大长径比、原子光滑表面并可调整厚度的天然或合成制备的高稳定性载体或基质例如云母薄片、 SiO_2 薄片、 Al_2O_3 薄片、 ZrO_2 薄片或 TiO_2 薄片。除了云母、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、玻璃或 TiO_2 或其混合物外,薄片也可以由磷光体材料自身组成或从材料制成。如果薄片本身仅仅作为磷光体涂层载体,则后者必须是由对从 LED 来的初级辐射透明或吸收初级辐射并将该能量输送到磷光体层的材料。将薄片状磷光体分散到树脂中(例如硅树脂或环氧树脂),并将这个分散液应用到 LED 芯片上。

[0072] 薄片状磷光体可以大规模工业生产,厚度在 50nm 到约 20 μm ,优选在 150nm 和 5 μm 之间。此处的直径是从 50nm 到 20 μm 。

[0073] 一般长径比(颗粒的直径和厚度的比值)从 1 : 1 到 400 : 1 并特别是 3 : 1 到 100 : 1。

[0074] 薄片大小(长 $\times$ 宽)依赖于设计。薄片也适合作为转换层中的散射中心,特别是如果其尺寸特别小。

[0075] 面朝 LED 芯片的本发明薄片状磷光体的表面可具有涂层,其对由 LED 芯片发出的初级辐射有减少反射的作用。这导致初级辐射反散射(backscattering)的减少,增强后者进入本发明磷光体元件的耦合。

[0076] 适合于这个目的是例如折射率适应的涂层,其必须具有以下厚度 d : $d = [\text{从 LED 芯片发射的初级辐射的波长} / (4 * \text{磷光体陶瓷的折射率})]$,见例如 Gerthsen, Physik[物理学], Springer Verlag, 第 18 版, 1995。这个涂层也可以由光子晶体(photononic crystal)所组成,它可促使包围薄片状磷光体的表面结构化以获得某种功能。

[0077] 陶瓷元件形式的本发明磷光体的制备可以按类似于 DE102006037730(Merck) 中所述的工艺实施,其全文通过引用并入本文。此处磷光体通过将相应的起始原料和掺杂剂

通过湿化学法混合,随后均匀压制混合物并直接施用到均匀、薄且非多孔薄片形式的芯片的表面上来制备。激发没有依赖于位置的变化并由此出现了磷光体的发射,于是导致提供的 LED 发出恒定颜色的均匀的光锥并具有高发光能力。陶瓷磷光体元件可以大规模工业生产,例如作为厚度从几百纳米到约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的薄片。薄片大小(长 $\times$ 宽)依赖于设计。在直接应用到芯片的情形中,薄片的大小应该根据芯片的大小(从约 $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 到几 mm^2)来选择,在适合的芯片设计(例如倒装芯片设计)的情形下或相应地,薄片大小超过芯片表面约 10%–30%。如果磷光体薄片装在成品 LED 的顶部,所有发出的光锥都将撞击薄片。

[0078] 陶瓷磷光体元件的侧表面可以用轻或贵金属镀金属,优选铝或银。镀金属起这样的作用,即光不能横向从磷光体元件出来。光从横向出来会降低要耦合出 LED 的光通量。陶瓷磷光体元件的镀金属可在均匀压制以得到棒状或片状的工艺步骤之后进行,其中,如果希望,在镀金属之前,可将棒或薄片切成所需要的大小。为此,将侧表面润湿,例如使用硝酸银和葡萄糖溶液,随后在升高的温度下暴露到氨气氛中。在这个操作过程中,在侧表面上就形成了例如银涂层。

[0079] 或者,非电镀镀金属工艺也是适宜的,见例如 Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie[无机化学教程],Walter de Gruyter Verlag,或者 Ullmanns **Enzyklopädie**, der chemischen Technologie[Ullmann 化学技术百科全书]。

[0080] 如果必要,可使用水-玻璃溶液,将陶瓷磷光体元件安装在 LED 芯片的基质上。

[0081] 在另一个实施方案中,在 LED 芯片相对侧上,陶瓷磷光体元件具有结构(例如金字塔形)表面。这能够使尽可能多的光被耦合出磷光体元件。磷光体元件上的结构化的表面可通过使用具有结构压板的模具进行均匀压制从而将结构压制入表面而得到。如果目标是得到尽可能最薄的磷光体元件或薄片,希望结构化的表面。压制条件对本领域技术人员来说是已知的(见 J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe[工业陶瓷材料],第 4 章,Deutscher Wirtschaftsdienst,1998)。重要的是所用的压制温度是需要压制的材料的熔点的 $2/3$ 到 $5/6$ 。

[0082] 此外,本发明磷光体可以在很宽的范围里激发,其从约 410nm 到 530nm,优选 430nm 到约 500nm。因此这些磷光体不仅适合用 UV 或发蓝光的初级光源例如 LED 或常规放电灯(例如基于 Hg)来激发,而且也适合用类似那些利用在 451nm 的蓝 In^{3+} 线的光源来激发。

[0083] 本发明进一步涉及具有至少一个初级光源,其最大发射或峰值在 410nm 到 530nm,优选 430nm 到约 500nm,尤其优选 440 到 480nm 的照明装置,其中初级辐射由本发明磷光体被部分或全部地转换成更长波长的辐射。这个照明装置优选发出白光或发出具有某个色点的光(按照需求提供颜色原理)。依照本发明优选的照明装置实施方案示于图 3 到 14 中。

[0084] 在优选的本发明照明装置的实施方案中,光源是发光铟铝镓氮化物,尤其是式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 的,其中 $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$, 以及 $i+j+k=1$ 。这类光源的可能形式对于本领域技术人员来说是已知的。它们可以是具有各种结构的发光 LED 芯片。

[0085] 在另一个优选的本发明照明装置的实施方案中,光源是基于 ZnO 、 TCO (透明传导氧化物)、 ZnSe 或 SiC 的发光装置或基于有机发光层(OLED)的装置。

[0086] 在另一个优选的本发明照明装置的实施方案中,光源是显示电致发光和/或光致发光的光源。光源另外还可以是等离子体或放电源。

[0087] 本发明磷光体可被分散于树脂（例如环氧树脂或硅树脂）中或，给定适合的尺寸比，直接布置在初级光源上或，依赖于应用，远离初级光源（后一装置也包括“远距离磷光体技术”）。远距离磷光体技术的优点对于本领域技术人员来说是已知的并被公开在例如下列的出版物中：Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651。

[0088] 在另外的实施方案中，优选通过光传导装置的方法在磷光体和初级光源之间获得照明装置的光耦合。这使得初级光源能够被安装在中心位置并通过光传导设备例如光传导纤维被光耦合到磷光体。这样就可以获得符合照明要求并仅由一种或不同的磷光体组成、可以布置成光幕的灯，以及可和初级光源耦合的光导管。这样可能在一个方便安装电的位置放置强初级光源并可能在任何希望的位置安装含有可与光导管耦合的磷光体的灯而没有其他电线、仅敷设光导管。

[0089] 本发明进一步涉及本发明磷光体用于将从发光二极管而来的蓝或近 UV 发射光部分或全部转换。

[0090] 进一步优选使用本发明磷光体将蓝或近 UV 发射光转换成可见白色发射光。

[0091] 进一步优选使用本发明磷光体将初级辐射由“按照需求提供颜色”概念转换至某色点。

[0092] 本发明进一步涉及本发明磷光体在电致发光材料中的使用，例如，电致发光膜（也称作发光膜或光膜），其中例如使用硫化锌或用 Mn^{2+} 、 Cu^{+} 或 Ag^{+} 掺杂的硫化锌作为发光体，它在黄-绿区域发光。电致发光膜的应用领域在例如广告，液晶显示屏（LC 显示）和薄膜晶体管（TFT）显示器的背光显示、自照明车辆牌照板、地板图案（结合耐撞击和防滑层压材料），在显示和 / 或控制元件中，例如在汽车、火车、轮船和飞机，或家电，花园设备，测量仪器或体育和休闲设备中。

[0093] 下面实施例是意图阐明本发明。然而，它们不能被理解为限制。可用于组合物中所有化合物或成分是已知的和可商业获得的或可通过已知的方法合成的。在实施例中所标明的温度总是为℃。理所当然地，在说明书以及在实施例中，组合物中所添加成分的量总是加到 100%。所给出的百分比数据应始终与上下文有关。但是，它们通常相对于所标明重量的部分或总量。

实施例

[0094] 实施例 1：由湿化学方法制备磷光体 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Th_{0.001})_3Al_5O_{12}$

[0095] 将 537.6g 碳酸氢铝溶解在 3 升去离子水中。将 205.216g 六水合氯化铝、151.522g 六水合氯化钇、3.617g 六水合氯化铈和 0.191g 氯化钍（IV）溶解在约 400ml 去离子水中并快速滴加到碳酸氢盐溶液中。在此加入过程中，pH 必须通过添加浓氨水维持在 pH 8。随后将混合物再搅拌一小时。老化后，将沉淀滤出并在干燥箱中在约 120℃ 下干燥。

[0096] 将干燥的沉淀在研钵中研磨并随后在 1000℃ 下在空气中煅烧 4 小时。随后将产物在研钵中再研磨并在在 1700℃ 下在氢 / 氩气氛中煅烧 8 小时。

[0097] 实施例 2：由湿化学方法制备磷光体 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Bi_{0.001})_3Al_5O_{12}$

[0098] 将 537.6g 碳酸氢铝溶解在 3 升去离子水中。将 205.216g 六水合氯化铝、151.522g 六水合氯化钇、3.617g 六水合氯化铈和 0.161g 氯化铋（III）溶解在约 400ml 去离子水中并快速滴加到碳酸氢盐溶液中。在此加入过程中，pH 必须通过添加浓氨水维持在 pH 8。随后

将混合物再搅拌一小时。老化后,将沉淀滤出并在干燥箱中在约 120℃ 下干燥。

[0099] 将干燥的沉淀在研钵中研磨并随后在 1000℃ 下在空气中煅烧 4 小时。随后将产物在研钵中再研磨并在在 1700℃ 下在氢 / 氩气氛中煅烧 8 小时。

[0100] 实施例 3 : 由湿化学方法制备磷光体 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Sb_{0.001})_3Al_5O_{12}$

[0101] 将 537.6g 碳酸氢铝溶解在 3 升去离子水中。将 205.216g 六水合氯化铝、151.522g 六水合氯化钇、3.617g 六水合氯化铈和 0.116g 氯化铋 (III) 溶解在约 400ml 去离子水中并快速滴加到碳酸氢盐溶液中。在此加入过程中,pH 必须通过添加浓氨水维持在 pH 8。随后将混合物再搅拌一小时。老化后,将沉淀滤出并在干燥箱中在约 120℃ 下干燥。

[0102] 将干燥的沉淀在研钵中研磨并随后在 1000℃ 下在空气中煅烧 4 小时。随后将产物在研钵中再研磨并在在 1700℃ 下在氢 / 氩气氛中煅烧 8 小时。

[0103] 实施例 4 : 由混合和烧制方法 (固态扩散) 制备 YAG:Ce (Ce 掺杂浓度 2%, $Y_{2.94}Al_5O_{12}:Ce_{0.06}^{3+}$)

[0104] 称出 3.44g 二氧化铈 (CeO_2)、33.646g 氧化钇 (Y_2O_3) 和 25.491g 氧化铝 (Al_2O_3), 用水形成料浆。将混合物在研钵中用少量水湿研磨。随后将料浆送入箱式炉中, 在合成气氛中在 1200℃ 下煅烧 6 小时。冷却后, 将材料在此精细研磨并在 1700℃ 的炉中还原煅烧 8 小时。

[0105] 实施例 5 : 由湿化学方法制备磷光体 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Bi_{0.001})_3Al_5O_{12}$

[0106] 将 537.6g 碳酸氢铝溶解在 3 升去离子水中。将 205.216g 六水合氯化铝、151.522g 六水合氯化钇、3.617g 六水合氯化铈和 0.161g 氯化铋 (III) 溶解在约 400ml 去离子水中并快速滴加到碳酸氢盐溶液中。在此加入过程中,pH 必须通过添加浓氨水维持在 pH 8。随后将混合物再搅拌一小时。老化后,将沉淀滤出并在干燥箱中在约 120℃ 下干燥。

[0107] 将干燥的沉淀在研钵中研磨并随后在 1000℃ 下在空气中煅烧 4 小时。随后将产物在研钵中再研磨并在在 1700℃ 下在氢 / 氩气氛中煅烧 8 小时。

[0108] 实施例 6-8 : 由混合和烧制方法 (固态扩散) 制备 $Y_{0.98-x}Ce_{0.02}Th_x)_3Al_5O_{12}$

[0109] 称出 12.5mmol γ -氧化铝 Al_2O_3 、7.35mmol- x 氧化钇 Y_2O_3 、0.3mmol 二氧化铈 CeO_2 和 $0.015mmol \leq x \leq 0.075mmol$ 氧化钍 ThO_2 。随后将起始材料用丙酮形成料浆并在研磨中充分研磨。在第一煅烧步骤中, 将样品在一氧化碳下加热到 1200℃ 2 小时。将材料在研钵中精细研磨后, 进行第二煅烧步骤, 其中将物料也在一氧化碳气氛下加热到在 1650℃ 下加热 8 小时。

[0110] 在研钵中最后研磨后, 用 X- 射线粉末衍射、发射光谱和反射光谱分析样品。

附图说明

[0111] 以下将参照一系列实施例更详细地解释本发明, 其中 :

[0112] 附图 1 : 本发明的磷光体 $(Y,Bi)Al_5O_{12}:Ce$, $(Y,Th)_3Al_5O_{12}:Ce$ 和 $(Y,Sb)Al_5O_{12}:Ce$ 与可作为商品获得的由固态扩散反应 (混合和烧制) 制备的含 2% Ce 的纯 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 以及由湿化学方法制备的纯 YAG:Ce (前体) 的发射光谱的比较。激发波长为 450nm (x 轴 : LAMDA / nm = 以纳米为单位的波长 ; y 轴 : 强度 / nm = 以设定的单位为单位的荧光强度)。

[0113] 附图 2a : 发射光谱的放大图, 用于更好地显示发射峰值的不同。与由固态扩散反应制备的纯 YAG:Ce 和由湿化学方法制备的纯 YAG:Ce 相比, 根据本发明由湿化学方法制备

并用 Bi, Th 或 Sb 掺杂的磷光体令人惊讶地具有更高的荧光强度。

[0114] 在 (x, y) CIE 1937 色度图上的色点 :

[0115] $(Y_{0.969}Ce_{0.02}X_{0.001})_3Al_5O_{12}$),

[0116] $X = Sb : (x/y) = 0.438/0.541$

[0117] $X = Bi : (x/y) = 0.440/0.539$

[0118] $X = Th : (x/y) = 0.439/0.541$

[0119] 商品 YAG:Ce, 由固态扩散反应制备 :

[0120] $(x/y) = 0.435/0.541$

[0121] 商品 YAG:Ce, 由湿化学方法制备 :

[0122] $(x/y) = 0.435/0.541$

[0123] 附图 2b : 由固态扩散反应 (混合和烧制) 制备的本发明的磷光体 $(Y, Bi)Al_5O_{12}:Ce$ 和 $(Y, Th)_3Al_5O_{12}:Ce$ 和未掺杂的 YAG:Ce 的比较。

[0124] 附图 3 : 以图解描述了具有含磷光体涂层的发光二极管。元件包括芯片状发光二极管 (LED) 1 作为辐射源。发光二极管安装在由调节框夹持的杯状反射器中。芯片 1 通过片平电缆 7 与第一接点 6 接触, 并直接与第二电接点 6' 接触。包含本发明的转换磷光体的涂层已经被施于反射碗曲面的内侧。磷光体被各自分开或作为混合物使用。(部件编号清单 : 1 发光二极管, 2 反射器, 3 树脂, 4 转换磷光体, 5 漫射器, 6 电极, 7 扁平电缆)。

[0125] 附图 4 : 显示了作为白光光源 (LED) 的 InGaN 类型的 COB (chip onboard, 板上芯片) 封装 (1 = 半导体芯片 ; 2, 3 = 电接点 ; 4 = 转换磷光体 ; 7 = 板)。磷光体分布在同时代表次级光学元件并作为透镜影响光发射的的粘合剂透镜里。

[0126] 附图 5 : 显示了作为白光光源 (LED) 的 InGaN 类型的 COB (chip onboard, 板上芯片) 封装 (1 = 半导体芯片 ; 2, 3 = 电接点 ; 4 = 转换磷光体 ; 7 = 板)。磷光体位于、分布于薄粘合剂层中, 直接位于 LED 芯片上。由透明材料组成的次级光学元件可以放置于其上。

[0127] 图 6 : 显示了作为白光光源 (LED) 的 Golden **Dragon**[®] 封装 (1 = 半导体芯片 ; 2, 3 = 电接点 ; 4 = 带有反射器的在空穴中的转换磷光体)。磷光体分散于粘合剂中, 其中以混合物填充空穴。

[0128] 图 7 : 显示了 **Luxeon**[®] 封装, 其中 1 = 外壳 ; 2 = 电接点 ; 3 = 透镜 ; 4 = 半导体芯片。该设计具有为倒装芯片设计的优点, 其中来自芯片的光的较大部分可以被用于通过位于基底上的反射器和透明基质的光照目的。另外, 在此设计中, 散热是有利的。

[0129] 图 8 : 显示了一种封装, 其中 1 = 外壳 ; 2 = 电接点 ; 4 = 半导体芯片 ; 并且透镜下面的空穴用本发明的转换磷光体完全充满。该封装具有可以使用较大量的转换磷光体的优点。也可以作为远端 (remote) 磷光体。

[0130] 图 9 : 显示了 SMD 封装 (surface mounted package, 表面安装封装), 其中 1 = 外壳 ; 2, 3 = 电接点 ; 4 = 转换层。半导体芯片用本发明的磷光体完全覆盖。SMD 封装具有物理尺寸小并因此可安装在常规灯内的优点。

[0131] 图 10 : 显示了一个 T5 封装, 其中 1 = 转换磷光体 ; 2 = 芯片 ; 3, 4 = 电接点 ; 5 = 具有透明树脂的透镜。转换磷光体位于 LED 芯片背面上, 其具有磷光体通过金属连接得到冷却的优点。

[0132] 图 11 : 以图解描述了一个发光二极管, 其中 1 = 半导体芯片 ; 2, 3 = 电接点 ; 4 = 转

换磷光体 ;5 = 接合线 ;其中磷光体作为粘合剂中的顶罩 (topglobe) 使用。这种形式的磷光体 / 粘合剂层可以作为次级光学元件并影响例如光传播。

[0133] 图 12 :以图解描述了一个发光二极管,其中 1 = 半导体芯片 ;2,3 = 电接点 ;4 = 转换磷光体 ;5 = 接合线 ;其中磷光体作为粘合剂中的薄层分散使用。另一作为次级光学元件的元件 (例如透镜) 可以被容易地施于该薄层上。

[0134] 图 13 :显示了另一应用的例子,其原理已在 US-B 6,700,322 中已知。本发明的磷光体在此与 OLED 一起使用。光源为由实际的有机层 30 和透明基质 32 组成的有机发光二极管 31。膜 30 例如通过 PVK:PBD :香豆素 (PVK :聚 (N- 乙烯基咔唑) 的缩写 ;PBD :2-(4- 联苯)-5-(4- 叔丁基苯)-1,3,4- 噁二唑的缩写) 发射光,特别是蓝色初级光。发射光部分被由本发明磷光体的层 33 形成的覆盖层转换为黄色次级发射光,从而通过初级和次级发射光的颜色混合获得总的白色发射光。OLED 基本由两个电极之间的至少一层发光聚合物或所谓小分子组成,所述电极由本身已知的材料组成,例如以 ITO (氧化铟锡的缩写) 作为阳极,并且高活性金属例如 Ba 或 Ca 作为阴极。经常在电极间使用作为空穴传输层或者在小分子的情况下也作为电子传输层的多个层。所使用的发光聚合物例如聚芴或聚螺环材料。

[0135] 图 14 : (以图解) 显示了具有无汞气体填充 21 (包括铟填充和缓冲气体) 的低压灯 20,类似于 W02005/061659,其中使用本发明的磷光体的层 22。

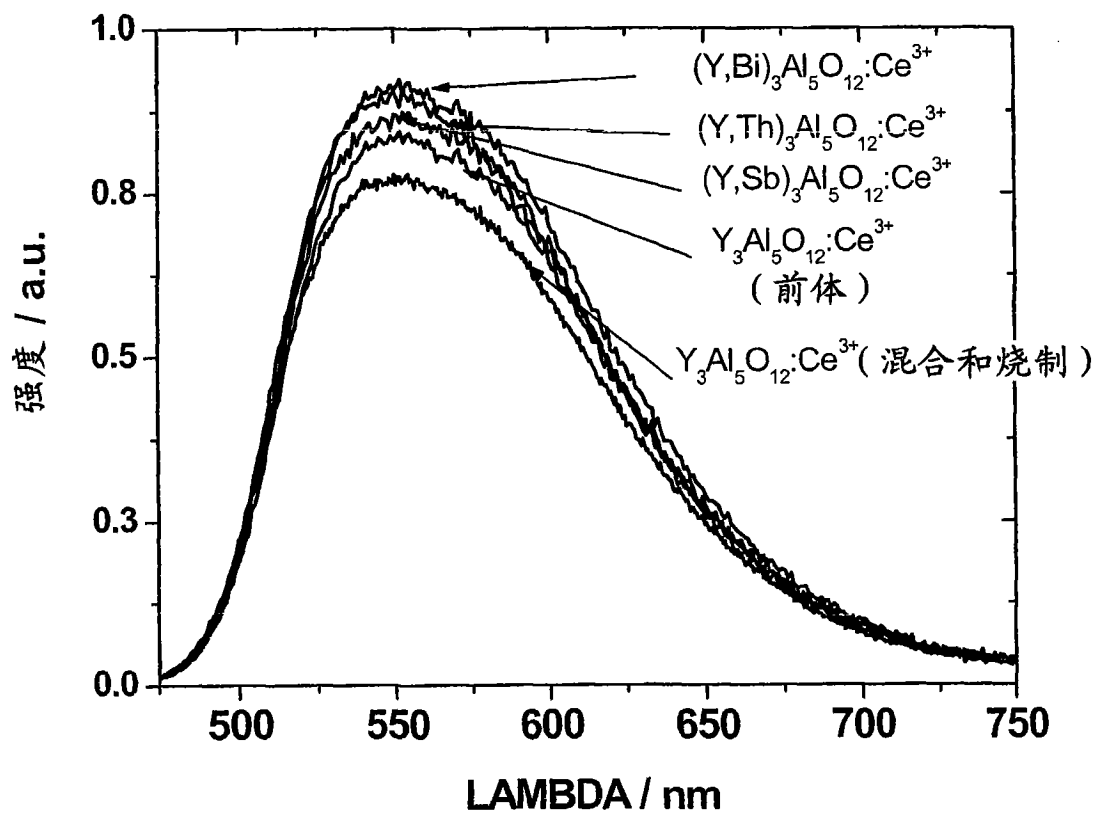


图 1

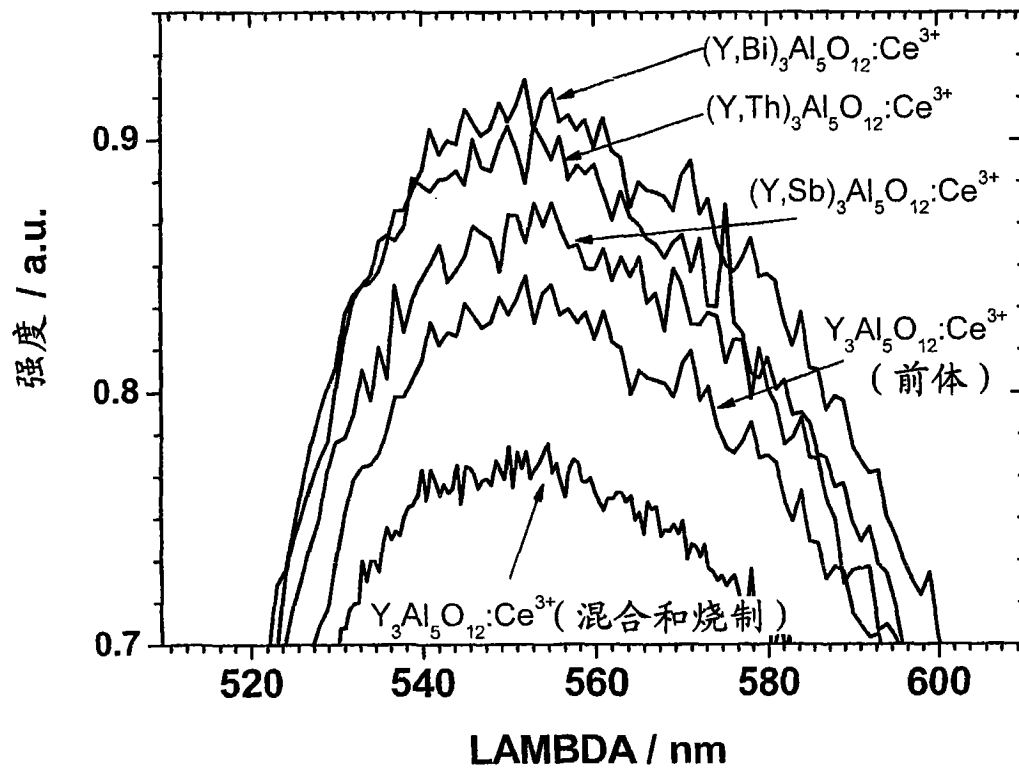


图 2a

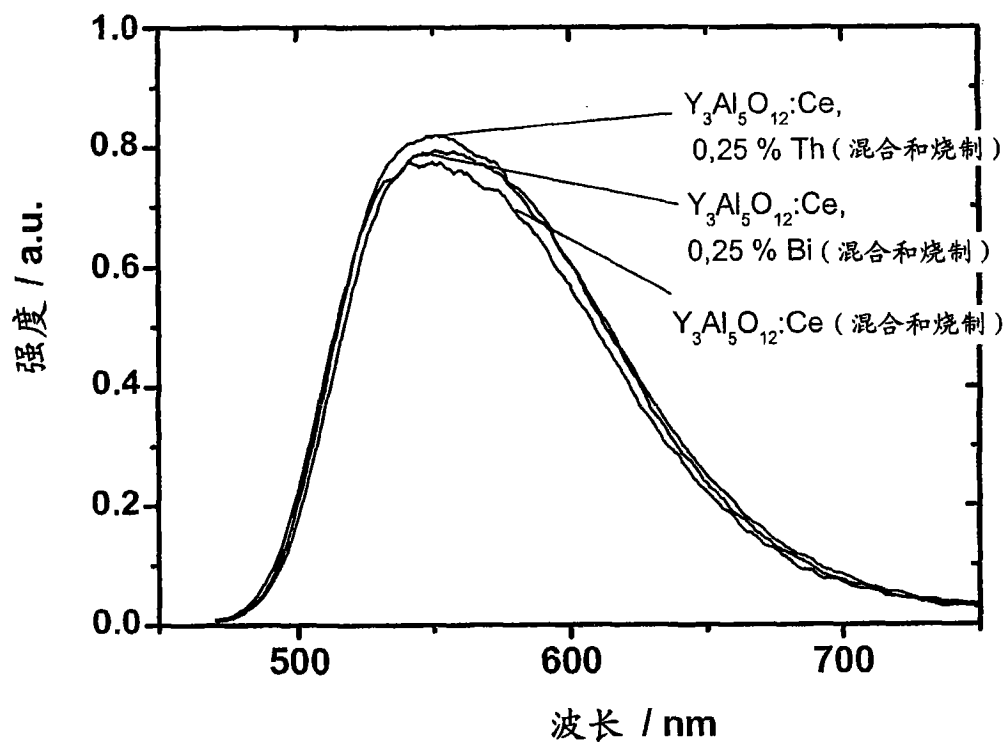


图 2b

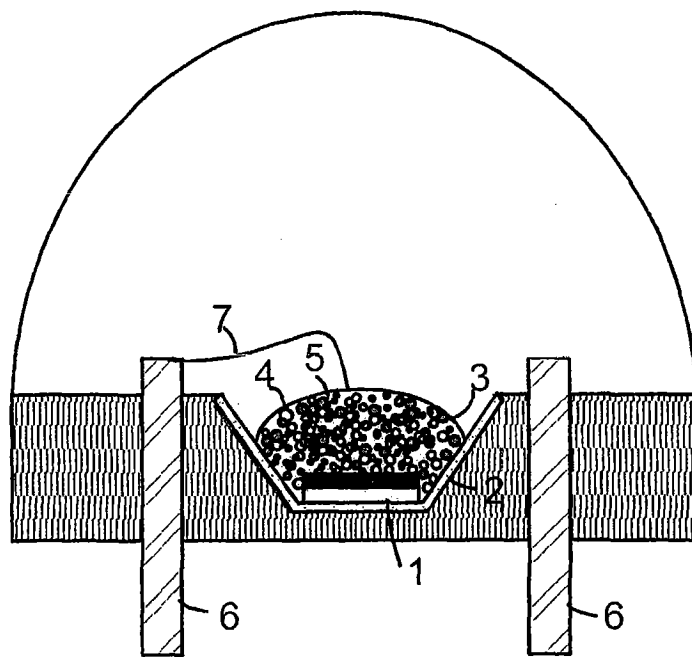


图 3

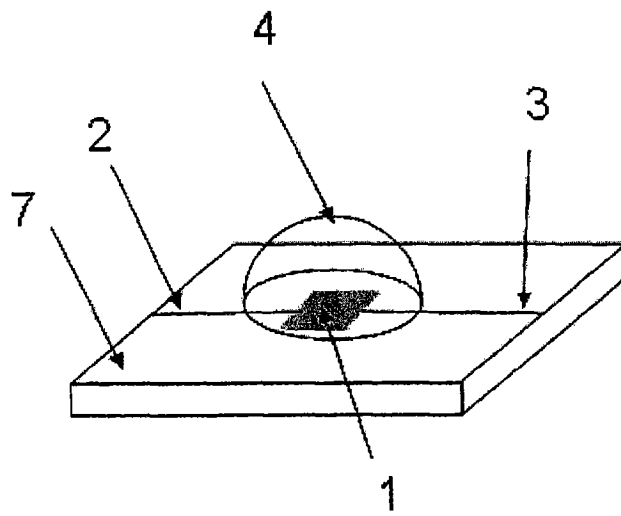


图 4

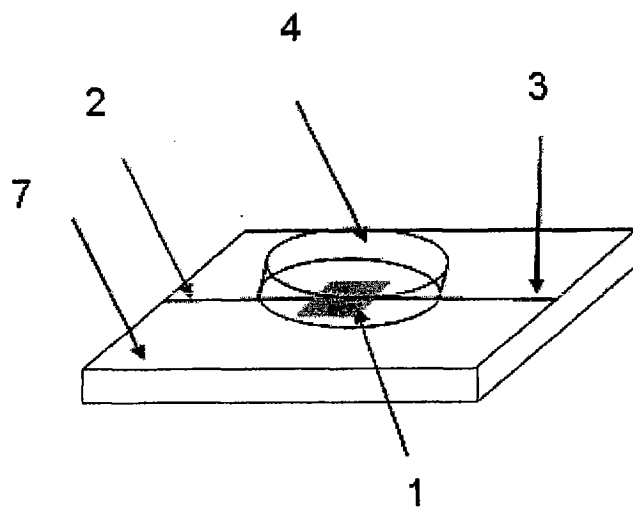


图 5

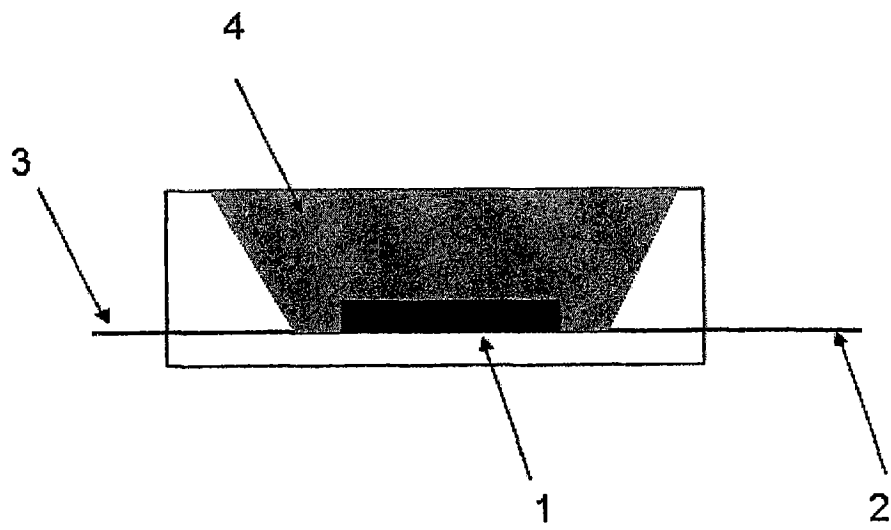


图 6

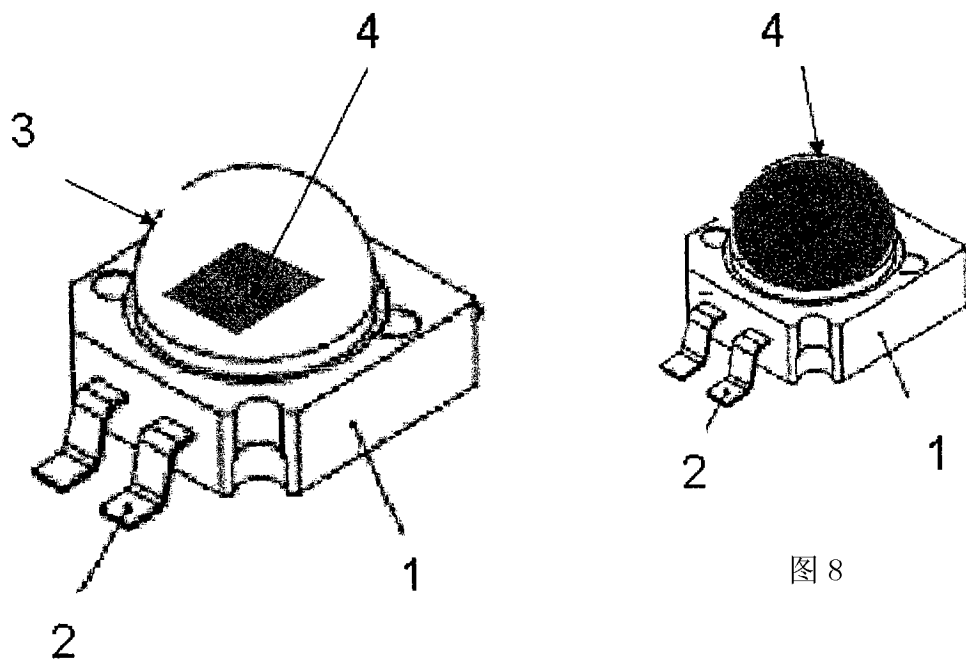


图 7

图 8

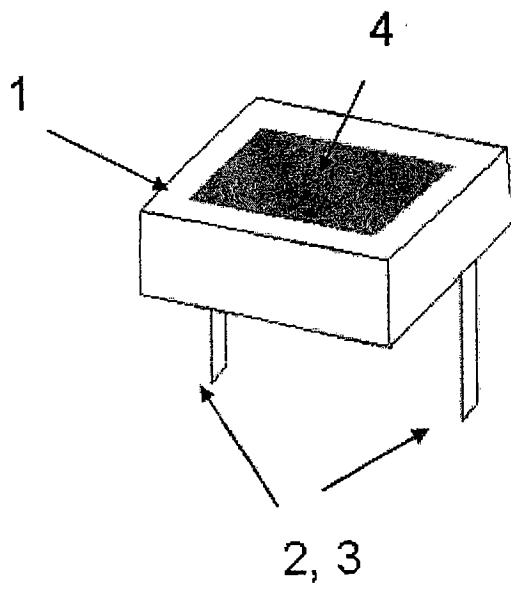


图 9

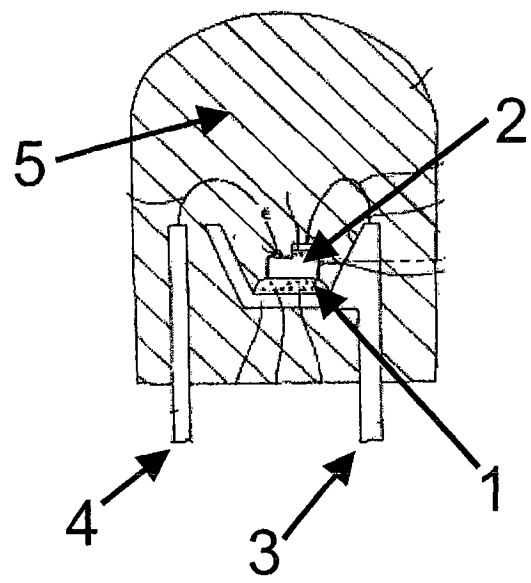


图 10

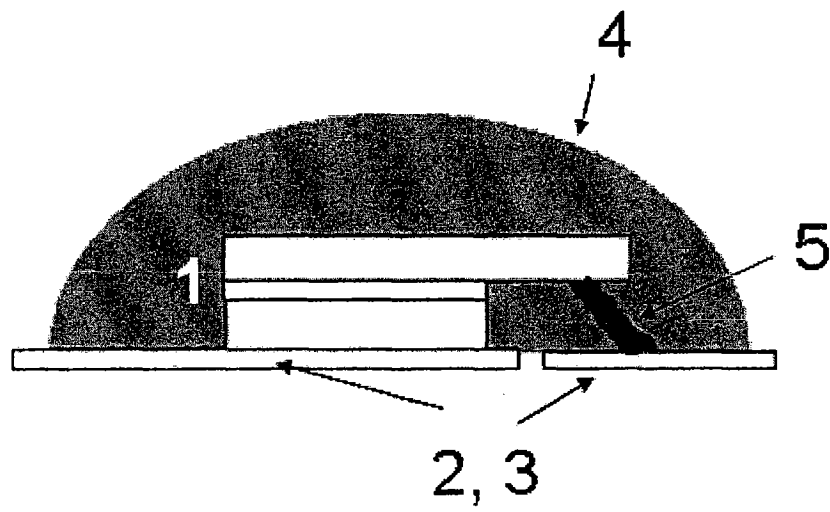


图 11

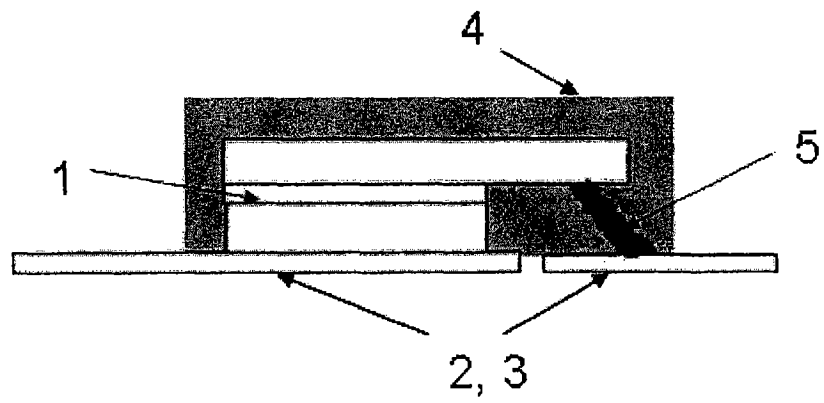


图 12

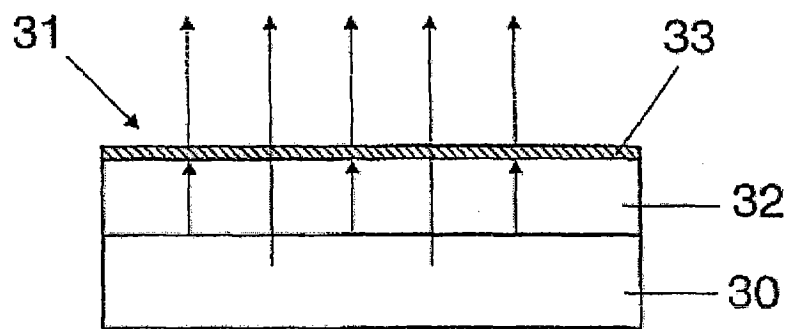


图 13

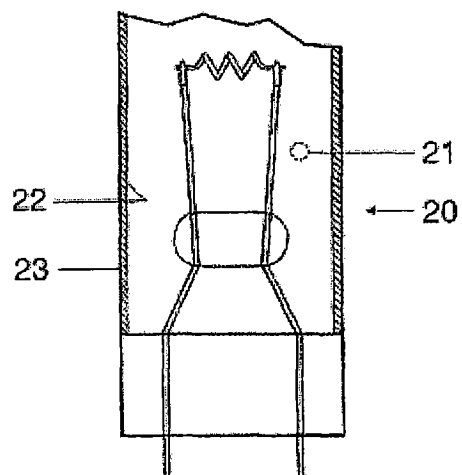


图 14