



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101438425 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 27

(21) 申请号 200780015844. 1

(22) 申请日 2007. 04. 26

(30) 优先权数据

06113391. 4 2006. 05. 02 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2007/051553 2007. 04. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02007/125493 EN 2007. 11. 08

(73) 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72) 发明人 V·D·希尔登布兰德 V·默西尔

R·J·亨德里克斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 周红力 谭祐祥

(51) Int. Cl.

H01L 33/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1164005 A1, 2001. 12. 19,

WO 0039203 A2, 2000. 07. 06,

US 2002043926 A1, 2002. 04. 18,

GB 1041083 A, 1966. 09. 01,

DE 10316769 A1, 2004. 10. 28,

WO 02089175 A1, 2002. 11. 07,

EP 1403934 A2, 2004. 03. 31,

US 2002185965 A1, 2002. 12. 12,

US 2005022697 A1, 2005. 02. 03,

US 5728758 A, 1998. 03. 17,

审查员 刘博

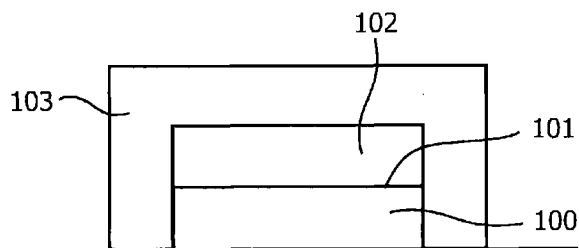
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

颜色稳定的磷光体转换 LED

(57) 摘要

提供了一种发光器件,其包括至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管(100)以及设置在所述至少一个发光二极管上以便接收至少一部分由所述发光二极管发出的光的发光材料(102)。所述发光器件还包括设置成接收由所述发光二极管(100)发出并且透过所述发光材料(102)的光并且吸收具有所述第一颜色的光的滤波器(103)。所述滤波器包括分布在具有硅和氧原子的基质中的色素化合物,在所述基质中至少一部分所述硅原子直接键合到碳氢基团。



1. 一种发光器件,包括至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管(100;200;300)以及设置在所述至少一个发光二极管上以便接收至少一部分由所述发光二极管发出的光的发光材料(102;202;302),

其特征在于,所述发光器件还包括滤波器(103;203;303),其设置成接收由所述发光二极管(101;201;301)发出并且透过所述发光材料(102;202;302)的光并且吸收具有所述第一颜色的光;以及

所述滤波器(103;203;303)包括分布在具有硅和氧原子的基质中的色素化合物,在所述基质中至少一部分所述硅原子直接键合到碳氢基团,其中所述碳氢基团从烷基和芳基中选择,并且其中所述基质是聚合包括R¹-三烷氧基硅烷的组成物的结果,其中R¹选自包括烷基和芳基的组,并且所述组成物还包括四烷氧基硅烷。

2. 依照权利要求1的发光器件,其中在所述具有硅和氧原子的基质中至少10%的所述硅原子直接键合到碳氢基团。

3. 依照权利要求1的发光器件,其中所述具有硅和氧原子的基质中至少95%的所述硅原子直接键合到碳氢基团。

4. 依照权利要求1的发光器件,其中R¹从甲基、乙基、丙基和苯基中选择。

5. 依照权利要求1的发光器件,其中所述R¹-三烷氧基硅烷选自包括R¹-三甲氧基硅烷和R¹-三乙氧基硅烷的组。

6. 依照前面的权利要求1-5中任何一项的发光器件,其中所述色素化合物基本上不发光。

7. 依照前面的权利要求1-5中任何一项的发光器件,其中所述色素化合物呈平均粒径小于250nm的微粒的形式。

8. 依照前面的权利要求1-5中任何一项的发光器件,其中所述色素化合物选自包括贵金属胶微粒、无机色素、有机色素及其中两种或多种的任意组合的组。

9. 依照前面的权利要求1-5中任何一项的发光器件,其中所述滤波器(103)还包括填充物材料微粒。

10. 一种用于制造发光器件的方法,包括:

- 提供至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管(100),在所述发光二极管(100)上,发光材料(102)设置成接收至少一部分由所述发光二极管发出的光;

- 通过在所述发光材料上设置并且聚合可聚合组成物来在所述发光材料(102)上设置滤波器(103),所述可聚合组成物至少包括具有通式为R¹-三烷氧基硅烷的有机改性硅烷以及液体介质中的色素化合物,其中R¹选自包括芳基和烷基的组,所述组成物还包括四烷氧基硅烷,其中摩尔比R¹-三烷氧基硅烷:四烷氧基硅烷处于从1:9到10:0的范围内,并且其中所述色素化合物吸收具有所述第一颜色的光。

11. 依照权利要求10的方法,其中所述R¹-三烷氧基硅烷选自包括甲基-、乙基-、丙基和苯基-三甲氧基硅烷和-三乙氧基硅烷及其中的两种或多种的任意组合的组。

12. 依照权利要求10或11的方法,其中所述色素化合物基本上不发光。

13. 依照权利要求10或11的方法,其中所述色素化合物呈平均粒径小于250nm的微粒的形式。

14. 依照权利要求10或11的方法,其中所述色素化合物选自包括贵金属胶微粒、无机

色素、有机色素及其中两种或多种的任意组合的组。

15. 依照权利要求 10 或 11 的方法,其中所述滤波器还包括填充物材料微粒。

颜色稳定的磷光体转换 LED

技术领域

[0001] 本发明涉及发光器件,该发光器件包括至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管,以及设置在所述至少一个发光二极管上以便接收至少一部分由所述发光二极管发出的光的发光材料。本发明还涉及用于制造这种器件的方法。

背景技术

[0002] 目前,LED(发光二极管)被考虑用于照明的若干方面,例如普通环境照明、信号照明(例如交通灯)、汽车照明(例如闸灯)等,以及用于显示器件照明,例如用于 LCD 显示器的背光灯。

[0003] LED 目前具有不同的颜色,从 UV 二极管经过可见光范围到 IR 二极管。特别是红色和琥珀色 LED 的问题在于,光输出以及色点分别对于温度的强烈依赖性。作为结点温度函数的光输出对于红色、琥珀色、绿色和蓝色 LED 是不同的。特别是在汽车的尾灯和闪光指示器中,这种效应限制了功率密度并且增大了对于环境温度变化的灵敏度。

[0004] 为了部分地克服这种温度依赖性,已经提出了所谓的磷光体转换 LED,即配备有磷光体化合物(即发光化合物)的发光二极管,所述磷光体化合物吸收二极管的光并且将其转换成不同的颜色。例如,可以向蓝色二极管提供红色磷光体,该红色磷光体吸收蓝光的至少一部分并且因而发出红光。

[0005] 磷光体转换的蓝色和紫色以及 UV 二极管的温度依赖性较小,但是特别是色点和相关色温强烈依赖于所使用的磷光体的层厚度。LED 上小的层厚度变化甚至可能导致观察角相关的色点变化。此外,磷光体转换的蓝色以及特别是 UV-LED 的问题在于,减少通过磷光体层的蓝色和 UV 泄漏是非常困难的。蓝色和 UV 泄漏辐射还使得磷光体的基质材料、周围的硅树脂以及塑封部件退化。

[0006] Izuno 等人的美国专利申请 2004/0061433 中描述了一种改进磷光体转换发光二极管的方法,其中磷光体化合物包含在基于溶胶凝胶(sol gel-based)的基质中。该文献宣称其中提出的方法克服了厚度变化的问题。

[0007] 然而,磷光体转换 LED 的余留缺点在于,需要几十甚至几百微米的厚磷光体层以便发出的光达到高饱和度或者防止 UV 或蓝光的高泄漏。厚的磷光体层增大了光向后朝芯片的反射以及磷光体 LED 组合中的光的有效路径长度,这意味着功效的降低。

[0008] 此外,美国专利申请 2004/0061433 中描述的基于溶胶凝胶的基质的另一个缺点在于,它是相当不灵活的,并且它的热膨胀系数与典型 LED 的热膨胀系数截然不同。工作时,LED 散出热量,导致 LED 结构的热膨胀。这使得 LED 与磷光体层之间的界面受到应力,并且磷光体层剥离的风险很大。而且,由于依照现有技术的基于溶胶凝胶的基质缺乏柔性,因而溶胶凝胶粘合的磷光体层内可能出现裂纹,导致疲劳。如果所述层的孔隙度如此高,使得热应力并不通过移动磷光体微粒来积累或消除,那么所述层的机械稳定性是不足的并且所述界面不是轮廓分明以及平滑的。

[0009] 因此,需要具有色点的改进的发光二极管,其对于磷光体层的厚度的依赖性较小。

[0010] 还需要改进的发光二极管,其允许来自较薄磷光体层的高颜色饱和度。

发明内容

[0011] 本发明的一个目的是,克服现有技术的至少一个上述缺陷并且提供一种包括至少一个具有色点的磷光体转换 LED 的发光器件,其不像常规磷光体转换 LED 中那样依赖于磷光体层的厚度并且允许来自薄磷光体层的高颜色饱和度。

[0012] 本发明的发明人已经发现,这个目的可以通过在磷光体转换发光二极管上设置滤波器来实现。该滤波器设置成接收由发光二极管发出并且透过磷光体材料的光,吸收由发光二极管发出的颜色的光。这个滤波器设置在发光二极管和观察者之间。

[0013] 结果,未被磷光体材料转换的光在滤波器材料中被吸收,而被磷光体材料转换的光在滤波器材料中不被吸收,而是基本上不受影响地透过滤波器材料。

[0014] 因此,来自二极管的全部光(即未转换光和转换光的组合)的色点对于磷光体层厚度的依赖性变得更少,并且可以使用更薄的磷光体层,同时仍然获得具有更加饱和的转换颜色的光。

[0015] 此外,将滤波器材料选择为分布在包含硅和碳原子的基质中的色素化合物,其中基质中的至少一部分硅原子直接键合到碳氢基团(group)。这种材料是相当柔软的材料,并且因而当发光二极管的温度变化时不那么易于剥离和破裂。

[0016] 因此,在第一方面中,本发明涉及一种发光器件,该发光器件包括至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管以及设置在所述至少一个发光二极管上以便接收至少一部分由所述发光二极管发出的光的发光材料。该发光器件还包括设置成接收由所述发光二极管发出并且透过所述发光材料的光并且吸收具有所述第一颜色的光的滤波器。该滤波器包括分布在具有硅和氧原子的基质中的色素化合物,在所述基质中至少一部分所述硅原子直接键合到碳氢基团。

[0017] 典型地,具有第一颜色的第一光是蓝色或 UV 光。

[0018] 典型地,10-95%范围的所述硅原子直接键合到碳氢基团,以便得到具有希望的弹性、孔隙度以及保持色素化合物的能力的基质。

[0019] 直接键合到硅原子的碳氢基团典型地从烷基和芳基中选择,优选地从甲基、乙基和苯基中选择。碳氢基团的选择影响例如基质的折射率。

[0020] 基质典型地是聚合包括烷基-或芳基-三烷氧基硅烷(trialkoxysilane)(例如-三甲氧基硅烷(trimethoxysilane)和-三乙氧基硅烷(triethoxysilane))的组成物(composition)的结果。来自这种聚合反应的结果是具有保持色素化合物的良好能力并且具有希望的弹性的多孔基质。

[0021] 为了增大基质的弹性模量,待聚合的组成物还可以包括四烷氧基硅烷(tetraalkoxysilane)。

[0022] 在本发明的实施例中,所述色素化合物呈平均粒径小于 250nm 的微粒的形式。在这样的微粒尺寸下,所述色素化合物对于未被色素吸收的波长的光仅仅轻微散射或者甚至是透明的。色素化合物的实例包括贵金属胶微粒、无机色素、有机色素及其中两种或多种的任意组合。

[0023] 在本发明的实施例中,所述滤波器还包括填充物材料微粒,其可以用来增大滤波

器层的厚度。

[0024] 在本发明的一些实施例中,所述滤波器设置在 LED 上的所述发光材料的顶部上。在本发明的其他实施例中,所述器件还包括设置成接收由所述发光二极管发出的光的光学元件,其中所述滤波器设置在所述光学元件上。

[0025] 在第二方面中,本发明提供了一种用于制造发光器件的方法,该方法包括:提供至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管,在所述发光二极管上,发光材料设置成接收至少一部分由所述发光二极管发出的光;以及通过在所述发光材料上设置并且聚合可聚合组成物来在所述发光材料上设置滤波器,所述可聚合组成物至少包括具有通式 R^1 -三烷氧基硅烷的有机改性硅烷以及液体介质中的色素化合物,其中 R^1 选自包括芳基和烷基的组,并且其中所述色素化合物吸收具有所述第一颜色的光。

[0026] 可替换地,本发明的第二方面还可以提供一种用于制造发光器件的方法,该方法包括:提供至少一个用于发出具有第一颜色的光的发光二极管,在所述发光二极管上,发光材料设置成接收至少一部分由所述发光二极管发出的光;提供光学元件;通过在所述光学元件上设置并且聚合组成物来在所述光学元件上设置滤波器,所述组成物至少包括具有通式 R^1 -三烷氧基硅烷的有机改性硅烷以及液体介质中的色素化合物,其中 R^1 选自包括芳基和烷基的组,并且其中所述色素化合物吸收具有所述第一颜色的光;设置所述光学元件,使得所述滤波器接收由所述发光二极管发出并且透过所述发光材料的光。

附图说明

[0027] 根据本发明的以下详细描述以及以下说明性附图,本发明的这些和其他方面及优点将是清楚的。

[0028] 图 1 以截面图示意性地说明了依照本发明第一实施例的发光器件。

[0029] 图 2 以截面图示意性地说明了依照本发明第二实施例的发光器件。

[0030] 图 3 以截面图示意性地说明了依照本发明第三实施例的发光器件。

[0031] 图 4a 和 b 示出了来自以下描述的实验之一的实验结果。

具体实施方式

[0032] 当在本文中定义时,术语“发光二极管”(缩写为“LED”)指的是本领域技术人员已知的任何类型的发光二极管,例如但不限于基于无机的 LED、基于聚合的 LED(polyLED)、基于有机小分子的 LED(smOLED) 等等。此外,激光发射二极管由术语“发光二极管”涵盖。

[0033] 对于本发明的目的而言,LED 原则上可以适于发出具有任何颜色的光,所述光可从紫外(UV)光,经可见光,到红外(IR)光。

[0034] 图 1 中示意性地说明了第一个示例性实施例,其示出了本发明的发光器件包括具有发光表面 101(即二极管中产生的光通过其离开二极管的表面)的发光二极管 100。工作时,LED100 发出具有第一波长或者波长间隔(即颜色)的光。对于本发明的目的而言,该光将称为“泵浦光(pump-light)”,从而具有“泵浦波长范围”或“泵浦颜色”。

[0035] 在所述发光表面上设置有发光材料 102(也称为磷光体层)。发光材料 102 的目的是接收至少一部分通过发光表面 101 发出的光(泵浦光)并且将至少一部分泵浦光转换成具有更高波长的转换光。

[0036] 当在本文中使用时,术语“发光”既指的是荧光又指的是磷光,即由于受激电子的弛豫 (relaxation) 而引起的光子发射。

[0037] 在磷光体层 102 的顶部设置有滤波器 103。该滤波器层 103 的目的是接收至少一部分由磷光体层 102 发出的转换光以及至少一部分来自二极管 100 的泵浦光,所述泵浦光无转换地透过磷光体层 102。

[0038] 该滤波器 103 的主要目的是吸收至少一部分泵浦光,而所述转换光基本上透过该滤波器 103。

[0039] 结果,甚至当磷光体层为薄的时候,来自所述器件的全部光,即滤波器 103 之后的光的总和,具有高含量的转换光以及低含量的泵浦光。

[0040] 图 2 中示意性地说明的发光器件的第二个实施例包括具有发光表面 201 的发光二极管 200 以及设置成接收至少一部分由 LED200 发出的光的发光材料 (磷光体层) 202。

[0041] 滤波器 203 设置在光学元件 204 (这里通过举例绘成凸透镜) 上。滤波器 203 和光学元件 204 的设置使得该滤波器位于磷光体层 202 和光学元件 204 之间的至少部分光线路径上。

[0042] 图 3 中示意性地说明的发光器件的第三个实施例包括具有发光表面 301 的发光二极管 300 以及设置成接收至少一部分由 LED300 发出的光的发光材料 (磷光体层) 302。

[0043] 滤波器 303 设置在光学元件 304 (这里通过举例绘成凸透镜) 上。滤波器 303 和光学元件 304 的设置使得该光学透镜位于磷光体层 302 和滤波器 303 之间的至少部分射线路径上。因此,滤波器材料位于光学元件的顶部,即位于其远离发光二极管的表面上。

[0044] LED (100 ; 200 ; 300) 典型地为发出 UV 或可见光范围内的光的 LED。优选地,该 LED 为 UV、蓝色或绿色 LED,这取决于应用以及希望的总体颜色。

[0045] 发光材料 (102 ; 202 ; 302) 可以是本领域技术人员已知的任何发光材料。通常,该发光材料对于泵浦光的发射波长峰值处或附近的波长具有高的吸收系数,从而即使在低浓度下发光材料也会吸收高强度的光。

[0046] 此外,发光材料的发光量子产额高 (即吸收的泵浦光与发出的转换光之比),这允许在发光材料中高效地转换泵浦光。

[0047] 适合用于本发明的发光器件中的发光化合物 (磷光体) 取决于泵浦颜色和转换光的希望颜色,包括但不限于:发出黄光的磷光体,例如 YAG :Ce 和 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$;发出红光的磷光体,例如 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, $(\text{Gd}, \text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Bi}, \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}, \text{Bi}$;发出绿光的磷光体,例如 $\text{Sr}_2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$, $\text{LuAG}:\text{Ce}$, $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 。

[0048] 可以单独使用这些磷光体,或者可以使用两种或多种这样的磷光体的混合物,从而能够产生红色、绿色或琥珀色的转换颜色。

[0049] 所述发光材料典型地为发光 (磷光体) 化合物微粒的形式,可选地分布在载体材料中。这样的载体材料的实例包括硅-碳基质,例如溶胶-凝胶材料或凝聚硅树脂或添加剂固化的 (addition-cured) 硅树脂。一种适合用于本发明中的优选载体材料是硅-碳基质类型,其以后将作为用于所述滤波器的基质进行描述。该基质允许调节应力并且在应用寿命内相对不受 UV 或蓝光和温度的影响。

[0050] 用于向发光二极管提供发光材料的方法在本领域中是众所周知的,例如通过喷溅、分布以及使用适当掩模的刮板涂布。

[0051] 滤波器 (103 ;203 ;303) 设置在发光器件的发光材料与潜在观察者之间的射线路径上。该滤波器的主要性质在于,它应当 (i) 对于具有泵浦颜色的光具有高吸收系数,同时基本上不发光 (即吸收泵浦光,而作为其结果没有任何的光发射);以及 (ii) 对于具有转换颜色的光具有高透射系数。

[0052] 结果,转换光比在没有滤波器层的情况下对所述全部光起着更大的作用,从而所述全部光因为转换光而更加饱和。因此,泵浦光的泄漏与空间光分布无关地大大降低了。

[0053] 结果还得到一种发光器件,其中发光层的厚度和 / 或浓度不与没有滤波器层的发光器件相同程度地影响所述全部光的色点。

[0054] 滤波器材料包括分布在基质中的色素化合物。

[0055] 适合用于本发明中的色素化合物包括但不限于:

[0056] 贵金属胶,例如 Au 和 Ag 胶;无机色素,例如金属氧化物以及金属氮氧化物,所述金属氧化物例如 Fe、Zn、Ti、Sb、Cr、Co、Bi 和 / 或 V 的氧化物,例如 Fe_2O_3 (PR101)、 FeOOH (PY42)、掺 P 的 Fe_2O_3 、 ZnFe_2O_4 (PB119)、(Fe, Zn, Cr) 氧化物 (PB33)、(Ti, Sb, Cr) 氧化物 (PB24)、 BiVO_4 (PY184)、(Zr, Si, Fe) 氧化物 (PR232)、(Co, Al, Cr, Ti) 氧化物 (PG26)、(Ti, Zn, Co, Ni) 氧化物 (PG50),所述金属氮氧化物例如从 Mg、Ca、Fe、Mn、Co、Ni、In、Cr、Sr、Ba、Zn、Ln、Bi、Ak、V、Nb、Ta、Mo、W、Ti、Zr、Hf、Sn、Ge、Si、Ta 中选择的一种或多种金属的氮氧化物,例如 TaO_xN_y (有关这样的基于金属氮氧化物的色素的实例,参见 EP1160833);以及

[0057] 有机色素,例如黄色二芳基 (PY83)、黄色异吲哚啉酮 (isoindolinone) (PY110- 克劳莫夫塔尔 (Cromophtal) 黄 3RT 或 依尔加净 (Irgazin) 黄 2RLT)、黄色偶氮凝聚物 (azo-condensation) (PY93- 克劳莫夫塔尔黄 3G)、黄色基二氢异吲哚 (isoindoline) (PY139, PY185) 橙色异吲哚啉酮 (isoindolinone) (P061- 克劳莫夫塔尔橙 2G)、二萘嵌苯 (perylene) (PR149-PV 坚牢红 Fast Red, PR179, PR224, PV29)、蒽醌 (PR177- 依尔加净红 A2BN)、喹吖啶酮 (quinacridone) (PR122 或 / 和 PV19)、Ni- 基二氢异吲哚 (Ni-isoindoline) (PR257)、硫靛蓝 (thioindigo) (PR88)、perinone (PR54)、二酮-吡咯 (doketo-pyrrole) (PR254, PR272, PR264)、铜酞菁 (copper phthalocyanines) (PB15, PB16, PG7, PG36)、红色偶氮凝聚物 (PR221, PR166)、色淀红 C (Lake RedC) (Ba) (PR53 :1)、良芳基酰胺 (bonarylamide) (PR2)。

[0058] 例如, Fe_2O_3 、二萘嵌苯 (PR149-PV Fast Red) 以及蒽醌 (PR177- 依尔加净红 A2BN) 特别适用于吸收蓝光。

[0059] 这些色素可以单独使用,或者以两种或多种不同色素的组合使用。色素的选择将考虑其抗温度负荷和 UV/ 蓝光的性能。

[0060] 一般而言,色素化合物对于泵浦光应当具有高吸收系数,并且对于转换光应当具有低吸收系数 (高透射率)。

[0061] 通常,色素化合物作为微粒存在于基质中,所述微粒具有纳米级量级的平均原生粒径,例如直径小于 $1\ \mu\text{m}$,诸如直径小于 500nm,典型地直径小于 250nm。对于弱散射微粒而言,直径优选地小于大约 200nm。对于透明微粒而言,直径优选地小于大约 100nm。

[0062] 色素化合物分布于其中的基质是包含硅和氧原子的基质,其中至少一部分硅原子直接键合到碳氢基团 (hydrocarbon group)。

[0063] 通常,基质中至少 10% (诸如至少 50%,比如大于 95%) 的硅原子直接键合到碳

氢基团。

[0064] 对于本发明的目的而言,措辞“直接键合到有机基团的硅原子”涉及通过 Si-C 键键合到有机基团的硅原子。因此,甲氧基团不是“直接键合到硅原子的有机基团”,因为甲氧基团通过 Si-O 键键合到硅原子。

[0065] 通常,基质具有总化学式 $\text{Si-R}_x^1\text{-O}_{2-x/2}$, 其中 x 低于 1, 典型地处于 0.1-0.95 的范围内。

[0066] 这种硅-氧基质典型地通过至少部分地水解包含通式为 $\text{R}^1\text{-Si}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 的有机改性硅烷的组成物来获得,所述组成物可选地还包含通式为 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 的硅烷,其将在下面描述。

[0067] 在上面的化学式中, R^1 对应于烷基基团或芳基基团,所述烷基基团诸如直接或分支 C_{1-8} -烷基基团,例如甲基、乙基、丙基、n-丁基、t-丁基、i-丁基、戊基等等,所述芳基基团例如苯基基团。

[0068] 这种基质可以例如借助于溶胶-凝胶工艺通过聚合通式为 $\text{R}^1\text{-Si}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 的有机改性硅烷可选地在具有通式为 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 的硅烷的混合物中制备。

[0069] R^1 如上定义。

[0070] R^2 、 R^3 和 R^4 可以独立地为任何烷基,诸如直接和分支 C_{1-8} -烷基,例如甲基、乙基、丙基等等。

[0071] 适合用于本发明中的 R^1 -三烷氧基硅烷 (trialkoxysilanes) 的实例包括但不限于:甲基三甲氧基硅烷 (MTMS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTES)、乙基三甲氧基硅烷 (ETMS)、乙基三乙氧基硅烷 (ETES)、苯基三甲氧基硅烷 (PTMS) 以及苯基三乙氧基硅烷 (PTES)。

[0072] 在适合于本发明的通式为 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 的硅烷中,对于每种发生的情况而言, R' 通常独立地从碳氢基团中选择但不限于碳氢基团,所述碳氢基团诸如直接和分支 C_{1-8} -烷基,例如甲基、乙基、丙基等等。这样的硅烷的实例包括四甲氧基硅烷 (TMOS) 以及四乙氧基硅烷 (tetraethoxysilane) (TEOS)。

[0073] 在反应混合物中 $\text{Si}(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)(\text{OR}^4)$ 与 $\text{Si}(\text{OR}')_4$ 之比典型地处于从 1:9 到 10:0 的范围内,典型地等于 95:5。

[0074] 下面描述一种用于制造基质的方法。本领域技术人员应当理解,使用不同试剂和/或反应条件的该方法的变体可以用来获得本发明的滤波器。

[0075] 因此,水解混合物通过在溶剂中溶解有机硅烷(例如 MTMS 以及可选地 TEOS)来制备。该水解混合物典型地还包括催化剂和/或反应引发剂。典型的催化剂和/或反应引发剂例如但不限于水和乙酸。在反应期间,有机硅烷被水解。该水解反应导致 -OH 基团置换可用的 (OR) 基团。

[0076] 色素化合物作为分散物添加到水解的混合物中以便形成涂敷组成物,所述分散物例如 H_2O :乙醇中的分散物,可选地包含分散剂。

[0077] 所述涂敷组成物沉积在基底(例如发光二极管上的磷光体层表面,或者诸如透镜之类的光学元件的表面)上,并且凝聚反应被启动。在凝聚反应期间,相邻的 SiOH 基团通过 H_2O 的凝聚而形成 Si-O-Si 桥。

[0078] 取决于试剂和反应引发剂,所述凝聚反应可以以不同的方式来启动,例如借助于热、UV 辐射、反应化合物的添加等等来启动。一种优选的凝聚机制是加热。

[0079] 可选地,剩余的溶剂通常通过蒸发来去除。

[0080] 通过这种方法获得的基质可能变得相当薄。为了获得具有更大厚度的基质,可以将微粒(填充物材料)添加到反应混合物中。填充物可以是透明的或者轻微散射的材料,例如 SiO_2 、 Al_2O_3 或者其他适当的材料。这些填充物可以是散射性的,其平均原发粒径(mean primary particle size)不足 $1\mu\text{m}$,对于非散射微粒降至 $<100\text{nm}$,甚至 $<50\text{nm}$ 。

[0081] 例如, SiO_2 可以降低在制造期间所述层的收缩。通常,直径小于大约 100nm (例如小于大约 50nm) 的氧化硅(silica)微粒可以用来增大基质层的厚度。填充物材料的一个实例是 LUDOX™,其用于增大所述厚度并且减小厚膜中的应力。

[0082] 可以将有用的添加剂添加到反应混合物中,其例如附加的溶剂、浸润(wetting)剂、防沉剂(anti-sedimentation)、防下垂剂(anti-sagging)、流变改性剂(rheology-modifier)(作为变厚剂或变薄剂)等等。这个可能的添加剂的列表是非穷尽的,可以从涂料开发商处获悉。

[0083] 由于至少一部分硅原子与 3 个氧原子和 1 个碳氢基团配价,所以获得的基质是相当柔软的结构,具有低弹性模量。作为比较,其中基本上每个硅原子与 4 个氧原子配价的基质坚硬得多,具有 73GPa 的更高弹性模量,所述基质例如为通过聚合(水解并且凝聚)四乙氧基硅烷(tetraethoxysilane)(TEOS)而获得的基质。

[0084] 由于本发明的基质的相对柔软的性质,该基质在其上设置了所述基质的基底的热膨胀方面具有更高的强度。因此,本发明的基质可以比例如基于 TEOS 的基质承受更高的基底温度变化。

[0085] 这种基质的柔性的另一个益处是可以在从 1 到 4 微米并且在添加了附加的填充物情况下高达 20 微米的合理滤波器层厚度内插入大量的色素。

[0086] 这些有机改性硅烷提供了透明的、在高功率 LED 的正常结温下为温度稳定的以及抗 UV- 蓝色的层。

[0087] 在本发明中,发光材料(磷光体)层典型地设置在 LED 上。滤波器材料设置在发光层的顶部,并且因而可能受益于相似基质材料的使用,因为键合性能提高了。

[0088] 工作时,LED 散出热量,这导致许多情况下由蓝宝石制成的发光表面的热膨胀。在发光表面上设置了非柔性材料的情况下,该材料易于破裂、破碎或者从所述表面剥离,但是在诸如本发明的基质之类的柔性材料的情况下,这些有害的事件发生的可能性要小得多。

[0089] 所述色素化合物均匀地分布在基质中。该色素化合物的浓度取决于所用色素化合物的性质、滤波器的厚度、磷光体层的厚度以及因而取决于待切断的 UV 和蓝光的数量等,并且根据最终的干滤波器层(即任何溶剂等蒸发之后)典型地处于从 1 到 65%(体积)的范围内。

[0090] 如上所述,除了滤波器层之外,这种类型的基质也适合作为用于发光层的基质。

[0091] 除了以上介绍的柔性之外,使用当前类型的基质的一个优点在于,该基质与例如给出高比表面积的基于 TEOS 的基质相比将具有低比表面积。高比表面积给出其上诸如水和硅树脂化合物之类的杂质可能吸收的大区域。因此,本发明的基质材料是有利的。

[0092] 本发明的发光器件可以例如用于照明系统中,其中尤其在大的温度范围上需要对发出的光的色点进行高度的控制以及需要大的稳定性。

[0093] 例如,本发明的发光器件可以用于诸如车辆的暂停(break)灯、交通灯之类的信

号灯中。所述器件还可以用于其他类型的照明应用中,例如普通照明、用于液晶显示器的背光中、作为基色光源用于 LED 的显示器件中,等等。

[0094] 实验

[0095] 实验 1:滤波器材料的制备(滤波器层的实例 1)

[0096] 第一色素分散物通过使用 Disperbyk190 作为分散剂将粒径为 40-70nm 的 10 克 ZnFe_2O_4 分散到水:乙醇比例为 50:50 的混合物中来制备。

[0097] 第二色素分散物通过使用 Disperbyk190 作为分散剂将粒径为 35-40nm 的 3 克 Fe_2O_3 分散到水:乙醇比例为 50:50 的混合物中来制备。

[0098] 水解混合物通过混合 40 克 MTMS、0.6 克 TEOS、32 克水、4 克乙醇以及 0.15 克冰醋酸来制备。然后,水解的 MTMS 溶液在室温下保持 48 小时。

[0099] 涂敷液通过将 10 克所述 ZnFe_2O_4 分散物与 6 克 Fe_2O_3 分散物混合以及将 10 克 MTMS/TEOS 水解混合物与 4 克甲氧基丙醇混合来制备。

[0100] 该涂敷液沉积在适用于进行透射测量的要涂敷的玻璃基底上,然后在 250℃ 下固化 10 分钟。这是在适用于透射测量的玻璃基底上进行的。

[0101] 所得到的光吸收涂层具有高达 2.7 微米的厚度。它呈琥珀色、透明并且无散射。其在 CIE 1931 中的色点为 ($x = 0.589$, $y = 0.405$),具有 52% 的总透射。

[0102] 实验 2:滤波器材料的制备(滤波器材料的实例 2)

[0103] 色素分散物通过使用 Disperbyk190 作为分散剂将 3 克 Fe_2O_3 (粒径为 35-40nm) 分散到水:乙醇比例为 50:50 的混合物中来制备。

[0104] 水解混合物通过混合 40 克 MTMS、0.6 克 TEOS、32 克水、4 克乙醇以及 0.15 克冰醋酸来制备。然后,水解的 MTMS 溶液在室温下存储 48 小时。

[0105] 涂敷液通过将 20 克 Fe_2O_3 分散物和 10 克 MTMS/TEOS 水解混合物与 4 克二丙酮醇(DAA) 混合来制备。

[0106] 该涂敷液沉积在要涂敷的玻璃基底表面上,然后在 250℃ 下固化 5 分钟。

[0107] 它呈琥珀色、透明并且无散射。波长函数的谱测量是使用 UV- 可见分光光度计来进行的。其色点在 CIE1931 中参照 D65 灯来计算,并且色坐标为 ($x = 0.5504$, $y = 0.4286$)。

[0108] 实验 3:磷光体厚度对色点的影响

[0109] 由于磷光体层厚度的可靠确定对于薄玻璃板上的涂层比对于 LED 上的涂层更容易实现,因而图 4 中示出的特殊组装用来测量色点的层厚度依赖性。

[0110] 将平均直径 (D_{50}) 为 3 微米的 YAG:Ce (QUMK58UF-D1, 磷光体技术有限公司) 分散到 HTF 漆 (Philips/Eques Coatings Oss) 中并且喷溅到玻璃基底上。层厚度在参考金属板上利用 Fischer ISOSCOPE® 来测量并且在 6 和 45 微米之间变化,所述参考金属板以与玻璃板相同的方式进行涂敷。

[0111] 基座 (submount) 上的 LED (1 瓦蓝色 LED) 由紧配合铝镜围绕。

[0112] 厚度对光强和色点的影响通过逐个地在 LED 上放置不同的玻璃基底 (具有不同的 YAG:Ce 厚度) 并且在积分球中测量 LED 的发射来测量。

[0113] 图 4a 和图 4b 中示出了来自该实验的数据,图 4a 以 CIE1931 曲线图示出了作为厚度的函数的色点,图 4b 示出了作为厚度的函数的强度 (可见光功率)。

[0114] 图 4a 示出了 LED 的色点,所述 LED:(i) 具有厚度变化的磷光体层但是不带滤波器(用“磷光体”表示)以及(ii)与(i)中相同的 LED 和磷光体组合但是除了磷光体层之外还带有如实验 2 中所描述的滤波器层(用“磷光体+滤波器”表示)。磷光体层的厚度沿着箭头方向从 $6\mu\text{m}$ 增加到 $45\mu\text{m}$ 。

[0115] 这里,显然可见,对于没有任何滤波器的器件而言,色点随着厚度的变化而发生的变化很大,而对于具有本发明的滤波器的器件而言,色点随着厚度的变化而发生的变化小得多。

[0116] 图 4b 示出了(i)具有磷光体层而没有任何滤波器的 LED 的测量强度与磷光体层厚度的关系(用“磷光体”表示),(ii)除了磷光体层之外还具有如实验 2 中所描述的滤波器层的 LED 的测量强度与磷光体层厚度的关系(用“磷光体+滤波器”表示),以及(iii)没有任何磷光体或滤波器层的测量强度(用“LED”表示)。

[0117] 这里,显然可知,对于具有磷光体但是没有滤波器的器件而言,强度随着 YAG:Ce 层的厚度的增大而减小。另一方面,对于具有滤波器层的器件而言,在大约 $30\mu\text{m}$ 的磷光体厚度下达到最大强度。结合图 4a 的教导,显然可知,当使用了本发明的滤波器层时,即使可见光强度仍然受到 YAG:Ce 的厚度的影响,但是色点受到的影响要小得多。

[0118] 根据图 4a 还可知,即使对于薄层的发光材料而言,高的颜色饱和度也是可能的。

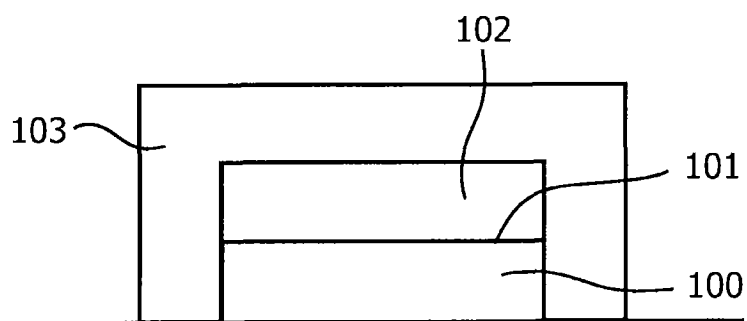


图 1

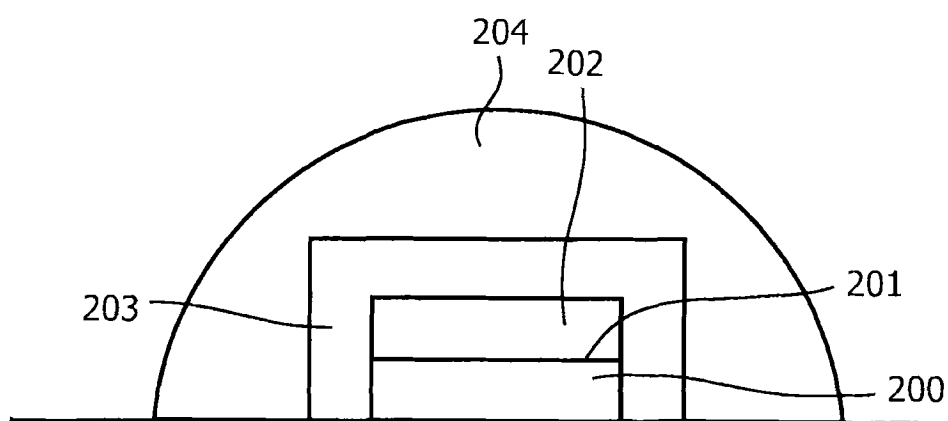


图 2

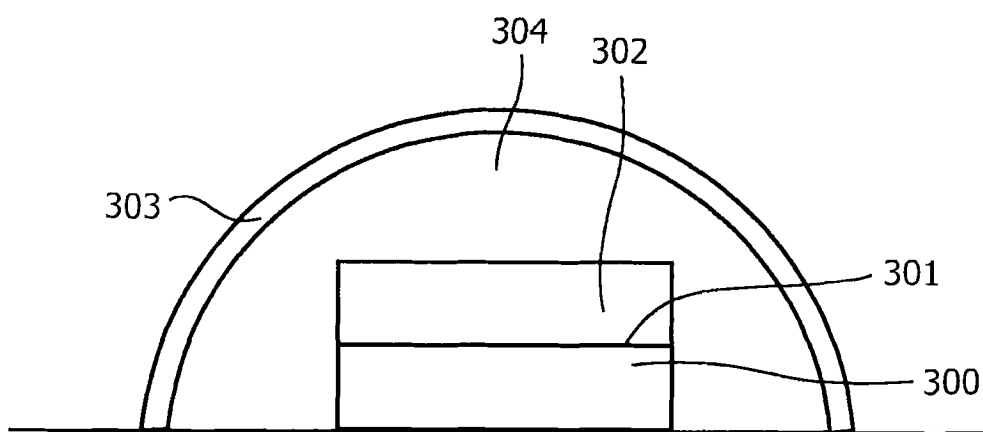


图 3

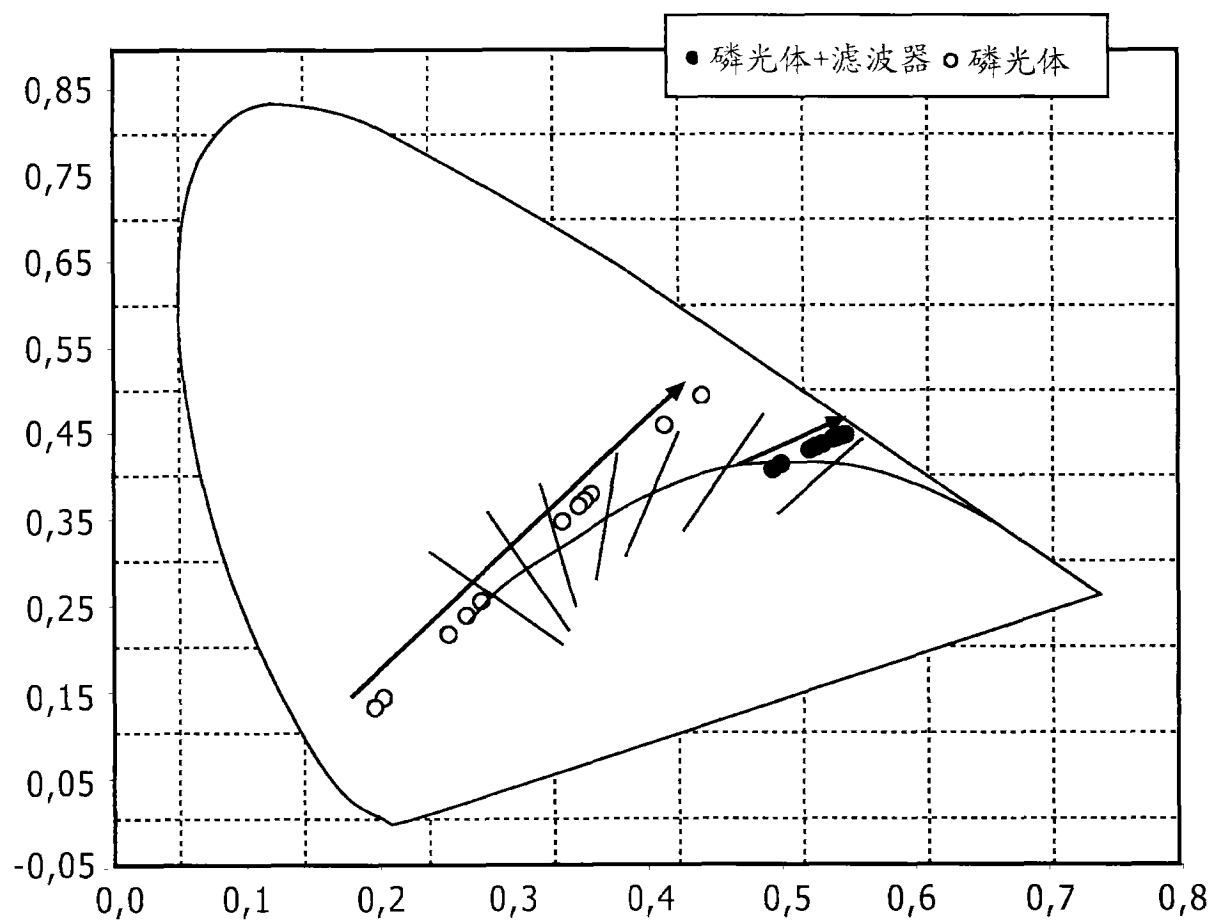


图 4a

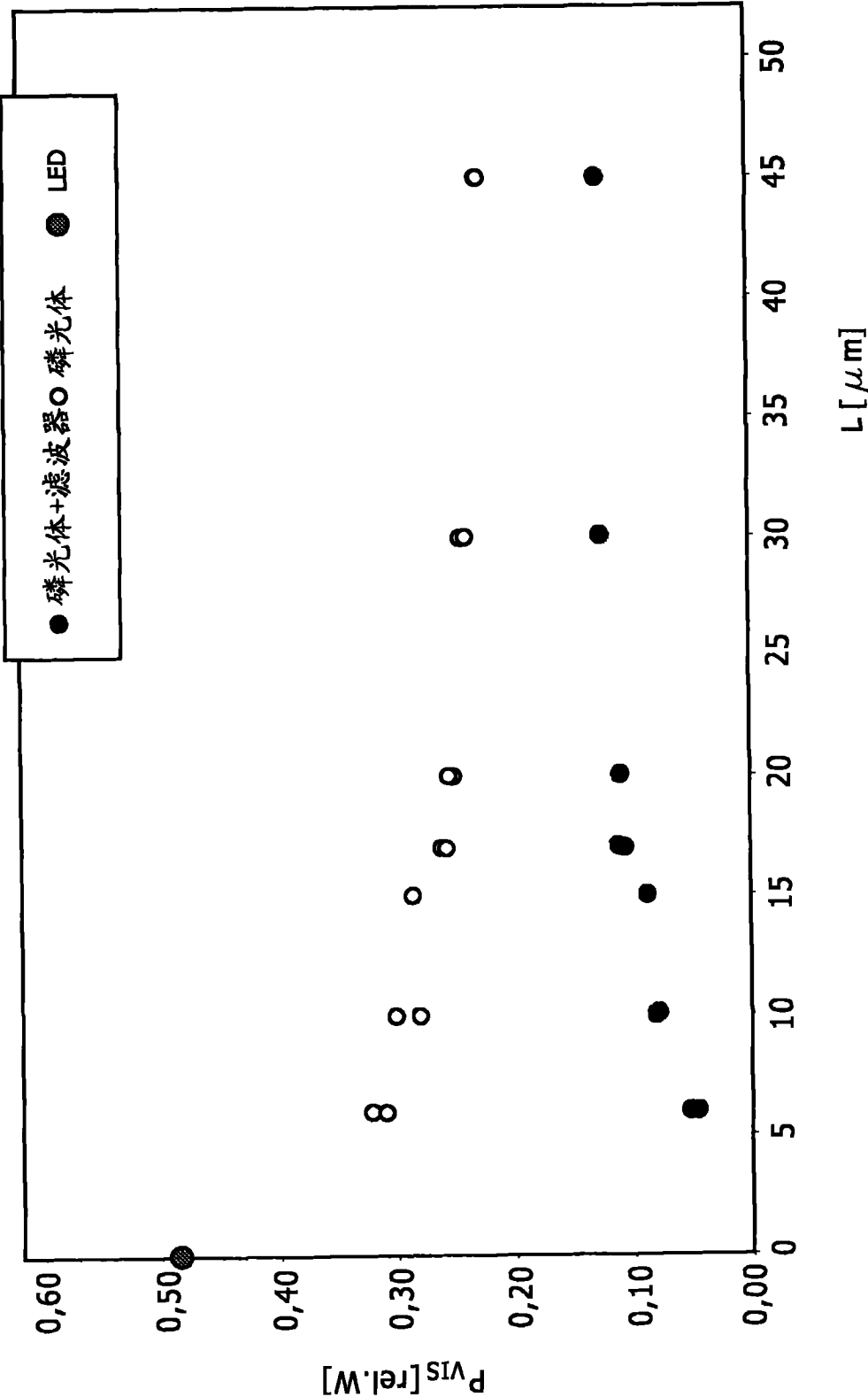


图 4b