

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97 1 4 6 9 6 2

69K 11/80 (2006.01)

※ 申請日期： 97.12.03

※IPC 分類：

11/80 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L33/00 (2006.01)

包含一綠色發光以矽鋁氧氮化合物為基礎之材料的發光裝置

LIGHT EMITTING DEVICE COMPRISING A GREEN EMITTING
SIALON-BASED MATERIAL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J L 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN,

THE NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 彼得 J 史密特
SCHMIDT, PETER J.
2. 渥特 梅爾
MAYR, WALTER
3. 爵格 梅爾
MEYER, JOERG
4. 朱莉安 安潔莉卡 琪雪兒
KECHELE, JULIANE ANGELIKA
5. 伍爾夫剛 席尼克
SCHNICK, WOLFGANG
6. 奧利佛 麥可 歐克勒
OECKLER, OLIVER MICHAEL

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY
5. 德國 GERMANY
6. 德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2007年12月03日；07122138.6

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於發光裝置，尤其係LED之領域。

【先前技術】

磷光體廣為人知，其包含矽酸鹽、磷酸鹽(例如磷灰石)及鋁酸鹽作為主體材料，添加過渡金屬或稀土金屬作為活化材料至該等主體材料。特別隨著近年來藍光LED投入應用，正積極進行與此類磷光體材料組合來利用此類藍光LED的白光光源之研發。伴隨陶瓷冷光材料的出現，藍光LED也可幾乎完全地轉換成綠色及紅色。

尤其，基於所謂"SiAlON"系統的冷光材料由於其較佳光學特徵而正成為此領域內的關注焦點。

然而，仍不斷需要可用於廣泛應用範圍內並尤其允許製造具有最佳發光效率與演色性之磷光體暖白光pcLED的冷光材料。

尤其在綠色發光磷光體領域內，數個材料已成為研究的對象。

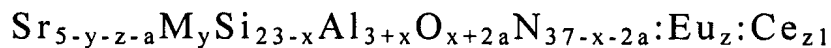
例如，在US 7061024 B2中，提出成分 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 的一材料，其易於產生並具有一可調諧色點。然而，此化合物缺少色點飽和度並對於一些應用具有一過寬光譜。

在US 6555958 B1中提議另一化合物 $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 。此處之優點也在於較佳可生產性與色點可調諧性。然而，此處光譜對於許多應用過寬且已顯示此化合物在潮濕空氣中略微具有一退化傾向。

【發明內容】

本發明之一目地係提供一種具有一材料之發光裝置，其具有改良光學特徵以及一較佳可生產性及穩定性。

此目地係藉由依據本發明之請求項1之發光裝置來加以解決。據此，提供一種發光裝置，尤其係一LED，其包含基本上以下成分的一綠色發光材料：



其中M係選自包含Ca、Ba、Mg及其混合物之群組，

且x係 ≥ 0 至 ≤ 7 ，y係 ≥ 0 至 ≤ 5 ，a係 ≥ 0 至 ≤ 1.5 ，z係 ≥ 0.0001 至 ≤ 0.5 且z1係 ≥ 0 至 ≤ 0.5 。

術語"綠色發光"尤其意指及/或包括(在適當激發時)該材料顯示在可見範圍內的一發射，其具有在500與600之間的一最大值。

術語"基本上"尤其意指 $\geq 95\%$ ，較佳的係 $\geq 97\%$ 且最佳的係 $\geq 99\%$ 的該材料具有所需成分。

此一材料對於在本發明內的廣泛應用範圍中已顯示具有下列優點之至少一者：

與先前技術的材料相比，該材料之穩定性通常得到改良。該材料通常具有一極高熱(尤其光熱)穩定性。

此材料之光譜通常相當銳利，從而允許用於本發明內的許多應用中。

可"調諧"光譜(如稍後所繼續說明)。

應注意，在本獨創材料中還可能存在Ce(III)。然而，由於Ce(III)通常併入Eu(II)-或其他二價離子之位置，額外正

電荷必須藉由偏離純材料之計量來加以補償。此處數個選項可供使用，其均為習知此項技術者所瞭解：

1. 陽離子空位
2. 改變SiAlON相內的O/N比
3. 改變Si/Al比
4. 共摻雜單價陽離子(諸如Na)

因此依據由於併入Ce(III)所引起之變化的材料偏差會被習知此項技術者注意到且其亦歸入以上所給出之公式內。

依據本發明之一具體實施例， y 係 ≥ 0.5 至 ≤ 3 。已顯示，藉由如此操作，可為許多應用"調諧"光譜。例如，藉由Ca取代一部分Sr引起該發射之一紅色偏移而藉由Ba取代一部分Sr引起該發射之一藍色偏移。

此外，頃發現在本申請案之許多應用中，降低鹼土陽離子濃度(增加因數 a)或增加 $(\text{Si}, \text{N}) \rightarrow (\text{Al}, \text{O})$ 取代比(增加因數 x)也會引起該發射頻帶之一藍色偏移，故此處另一"調諧"選項係可行。

在此背景下，依據一較佳具體實施例， a 係設定為 $0 \leq a < 1$ 。

依據另一較佳具體實施例， x 係設定為 $1 \leq x < 4$ ，更佳的係 X 設定為 $1.5 \leq x < 3$ 。

依據本發明之一較佳具體實施例，該綠色發光材料具有一斜方晶系晶體結構。頃發現，對於在本發明內的許多應用，藉由如此操作，可進一步增強該材料之性質(尤其係發射輪廓)。

依據本發明之一較佳具體實施例，在該綠色發光材料之晶體結構中，Eu(II)及/或Ce(III)係定位於一6或7次配位層內。未受任何理論束縛，本發明相信藉由如此設定該材料，可為許多應用變窄該材料之發射頻帶。

依據本發明之一較佳具體實施例，在可見範圍內該發射頻帶之半寬度係 ≤ 90 nm。

依據本發明之另一具體實施例，該材料係提供作為一陶瓷材料。

在本發明之意義上的術語"陶瓷材料"尤其意指及/或包括具有一控制數量細孔或無細孔之結晶或多晶緊湊材料或複合材料。

在本發明之意義上的術語"多晶材料"尤其意指及/或包括具有主要組分之大於90百分比之一體積密度的一材料，該主要組分由超過80百分比的單晶域組成，每一域直徑大於 $0.5\ \mu\text{m}$ ，且該材料可能具有不同結晶定向。該等單晶域可藉由非晶或玻璃材料或藉由額外結晶組分來加以連接。

依據本發明之一較佳具體實施例，該陶瓷材料之光熱穩定性在一光功率強度 $10\ \text{W}/\text{cm}^2$ 與一平均光子能量 $2.75\ \text{eV}$ 下在 200°C 下持續曝光該陶瓷材料達1000小時之後為 $\geq 80\%$ 至 $\leq 100\%$ 。

在本發明之意義上的術語"光熱穩定性"尤其意指及/或包括在同時施加熱及高強度激發下冷光強度之保存，即一100%的光熱穩定性指示該材料實際上不受同時輻射及加熱的影響。

依據本發明之一較佳具體實施例，該陶瓷材料之光熱穩定性在一光功率強度 10 W/cm^2 與一平均光子能量 2.75 eV 下在 200°C 下持續曝光該陶瓷材料達1000小時之後為 $\geq 82.5\%$ 至 $\leq 95\%$ ，較佳的係 $\geq 85\%$ 至 $\leq 97\%$ 。

依據本發明之一較佳具體實施例，該陶瓷材料之導熱性為 $\geq 0.04\text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 至 $\leq 0.15\text{ W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

依據本發明之一具體實施例，該陶瓷材料對於在從 $\geq 550\text{ nm}$ 至 $\leq 1000\text{ nm}$ 之波長範圍內的光對於空氣法線入射顯示 $\geq 10\%$ 至 $\leq 85\%$ 的一透明度。

較佳的係，對於法線入射的透明度對於在從 $\geq 550\text{ nm}$ 至 $\leq 1000\text{ nm}$ 之波長範圍內的光為空氣中 $\geq 20\%$ 至 $\leq 80\%$ ，對於在從 $\geq 550\text{ nm}$ 至 $\geq 1000\text{ nm}$ 之波長範圍內的光更佳的係 $\geq 30\%$ 至 $\leq 75\%$ 且最佳的係 $> 40\%$ 至 $< 70\%$ 。

在本發明之意義上的術語"透明度"尤其意指 $\geq 10\%$ ，較佳的係 $\geq 20\%$ ，更佳的係 $\geq 30\%$ ，最佳的係 $\geq 40\%$ 且 $\leq 85\%$ 的不被該材料吸收的一波長之入射光對於空氣法線入射(在一任意角度下)透過樣本透射。此波長較佳的係在 $\geq 550\text{ nm}$ 且 $\leq 1000\text{ nm}$ 之範圍內。

依據本發明之一較佳具體實施例中，該陶瓷材料具有理論密度之 $\geq 95\%$ 且 $\leq 101\%$ 的一密度。

依據本發明之一較佳具體實施例中，該陶瓷材料具有理論密度之 $\geq 97\%$ 且 $\leq 100\%$ 的一密度。

依據本發明之所說明較佳具體實施例低於 100% 的密度較佳的係藉由燒結該陶瓷至其中細孔仍存在於陶瓷基材內

的一階段來加以獲得。更佳的係在 $\geq 98.0\%$ 且 $\leq 99.8\%$ 範圍內的密度，在陶瓷基材內的總細孔體積在 ≥ 0.2 至 $\leq 2\%$ 範圍內。一較佳平均細孔直徑係在 ≥ 400 至 ≤ 1500 nm範圍內。

依據本發明之一發光裝置以及使用本方法所產生之一陶瓷材料可用於各式各樣系統及/或應用，其中具有下列之一或者者：

辦公室照明系統、
家庭應用系統、
商店照明系統、
住宅照明系統、
重點照明系統、
聚光照明系統、
劇院照明系統、
光纖應用系統、
投影系統、
自我照明顯示系統、
像素化顯示系統、
分段顯示系統、
警告標誌系統、
醫學照明應用系統、
指示燈標誌系統、以及
裝飾照明系統、
可攜式系統、
汽車應用、

溫室照明系統。

該等前述組件、以及該等聲明組件及在所說明具體實施例中依據本發明欲使用之該等組件在其大小、形狀、材料選擇及技術概念方面不受任何特殊例外影響，使得可無限地應用所屬領域內習知的選擇準則。

【實施方式】

範例 I

連同範例 I 一起將會更清楚地明白本發明，該範例僅以一解說性方式作為一獨創綠色發光材料之一範例。

範例 I 參考 $\text{Sr}_{4.9}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{O}_2\text{N}_{35}:\text{Eu}_{0.1}$ ，其係以下列方式來製造：在一塑料盒內在一惰性氣體大氣下混合 16.4 g AlN (98.5%)、35.14 g SrH_2 (98.5%)、1.41 g Eu_2O_3 (99.99%) 及 82.3 g SiN_xO_y ($x = 1.66$, $y = 0.02$) 並在 1550°C 下燒灼兩次，中間進行碾磨。

用水清洗所得粉末並乾燥。

圖 1 顯示該 SiAlON 磷光體之 XRD 圖案，其由於在該等晶體內的堆疊無序而包含銳利反射及漫反射。無序度可能受燒灼輪廓之暫留時間與冷卻速率的影響。令人吃驚的係，發現該層堆疊之無序度對該冷光材料之效率沒有任何影響。該等銳利反射(由紅線指示)可使用具有 $a = 7.47\text{\AA}$ ， $b = 9.05\text{\AA}$ 及 $c_{\text{sharp}} = 2.95\text{\AA}$ 的一斜方晶系子單元來索引。包括該等漫反射之完整圖案係使用在該 $\text{M}_5\text{Si}_{23-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_x\text{N}_{37-x}$ 結構之 c 方向($c_{\text{diff}} = 23.61\text{\AA}$)上的八倍伸長單元來加以說明。

圖 2 顯示範例 I 之材料之發射(EM, 450 nm 激發)及激發

(EXC，在 525 nm 下監控)光譜。發現該磷光體之 CIE 色點為： $x=0.27$ ， $y=0.63$ 。因而，此材料單獨對於綠色發光應用係極有用；然而，使用另外紅色發光磷光體，諸如 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_2\text{Si}_{5-x}\text{Al}_x\text{N}_{8-x}\text{O}_x:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{4-x}\text{N}_{7-x}\text{O}_x:\text{Eu}$ 或 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Mg})\text{Si}_{1-x}\text{Al}_{1+x}\text{N}_{3-x}\text{O}_x:\text{Eu}$ ，可提供用於許多應用的 Ce 白光。

為了理解本發明之獨創性質，使用圖 3 至 5 進一步解釋範例 I 之材料之晶體結構，該等圖顯示該決定結構之數個詳細視圖。

如在圖 3 中可見，該材料在一複雜結構中結晶化，該複雜結構係由具有 Si 作為主要中心陽離子之邊角連接 $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4$ 四面體之波狀層與具有 Al 作為主要中心陽離子之邊角及邊緣連接 $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4$ 四面體之更多平面層的堆疊來加以構造。圖 2 顯示邊角及邊緣連接 $(\text{Si},\text{Al})(\text{O},\text{N})_4$ 四面體之平面層之一部分。該邊緣共用四面體較佳的係由 Al 原子佔據，然而在藉由調整 N/O 比來適當進行電荷補償時還可內建 Si 原子。

在該圖中，該 $\text{Al}(\text{N},\text{O})_4$ -四面體係使用索引 I 來標記，該 $\text{Si}(\text{N},\text{O})_4$ 四面體係使用索引 II 來標記。該 "Sr 部位" (其也由 Eu 佔據) 係使用索引 III 來標記。

該結構之單位單元係使用索引 IV 來標記。在一化學式單位中，存在僅可由 N 原子佔據的 30 個 3 次連接陰離子部位與可由 N 與 O 兩者佔據的 7 個 2 次連接陰離子部位。

如圖 4 中可見，該結構包含一邊緣及渦流連接四面體

層。頃發現，通常該等邊緣共用四面體部位係由Al佔據，但此非"必須"。

圖5顯示在本發明之材料之結構中存在三個結晶獨立陽離子部位之配位(其係標記為Sr1、Sr2、Sr3，但當然Eu也會佔據此部位)。所有部位均顯示具有6或7次配位(短於3Å的接觸)的一類似配位層，其(儘管不受此解讀束縛)可有助於解釋該Eu(II)摻雜磷光體材料之相當窄發射頻帶。

圖6顯示範例I之材料之巨觀結構之一照片。令人吃驚的係，該材料以相當大板狀微晶自發生長。

範例I之材料之此特徵尤其有用於生長具有較高光學品質之陶瓷。

在以上詳細說明之具體實施例中的元件及特徵之特定組合僅為範例性；還明確預期使用此專利案及以引用形式併入之該等專利案/申請案中的其他教導來互換及取代該些教導。習知此項技術者應認識到，習知此項技術者可想到本文所說明內容之變更、修改及其他實施方案而不脫離所聲明之本發明之精神及範疇。據此，前述僅藉由範例方式而並非意在限制。本發明之範疇係定義於隨附申請專利範圍及其等效內容內。此外，於本說明書與申請專利範圍中使用之參考符號不限制所聲明的本發明之範疇。

【圖式簡單說明】

在該等附屬項、該等圖示及該等個別圖示及範例之以上說明中已揭示本發明之目地之額外細節、特徵、特性及優點，該等圖示及範例僅以一範例性方式顯示用於依據本發

明之一發光裝置內之一材料之數個具體實施例及範例。

圖1顯示用於依據本發明之範例I之一材料之一XRD圖案。

圖2顯示依據範例I之材料之一發射及激發光譜。

圖3顯示說明本發明之範例I之材料之晶體結構之一第一態樣的一圖片。

圖4顯示說明本發明之範例I之材料之晶體結構之一第二態樣的一圖片。

圖5顯示一圖片，其顯示在範例I之材料中該等冷光離子之配位位置。

圖6顯示範例I之材料之巨觀結構之一照片。

【主要元件符號說明】

Sr1 配位

Sr2 配位

Sr3 配位

五、中文發明摘要：

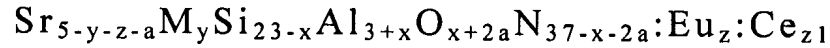
本發明係關於一種發光裝置，尤其係一LED，其包含成分 $\text{Sr}_{5-y-z-a}\text{M}_y\text{Si}_{23-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{x+2a}\text{N}_{37-x-2a}:\text{Eu}_z:\text{Ce}_z$ 的一綠色發光材料。頃發現此材料在綠色波長範圍內具有一較窄發射以及一較佳可生產性及穩定性。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a light emitting device, especially a LED comprising a green emitting material of the composition $\text{Sr}_{5-y-z-a}\text{M}_y\text{Si}_{23-x}\text{Al}_{3+x}\text{O}_{x+2a}\text{N}_{37-x-2a}:\text{Eu}_z:\text{Ce}_z$. This material has been found to have a narrow emission in the green wavelength range together with a good producibility and stability.

十、申請專利範圍：

1. 一種發光裝置，尤其係一LED，其包含基本上為以下成分的一綠色發光材料：



其中M係選自包含Ca、Ba、Mg及其混合物之群組，

且x係 ≥ 0 至 ≤ 7 ，y係 ≥ 0 至 ≤ 5 ，a係 ≥ 0 至 ≤ 1.5 ，z係 ≥ 0.0001 至 ≤ 0.5 且z1係 ≥ 0 至 ≤ 0.5 。

2. 如請求項1之發光裝置，其中y係 ≥ 0.5 至 ≤ 3 。
3. 如請求項1或2之發光裝置，其中a係 ≥ 0 至 ≤ 1 。
4. 如請求項1至3中任一項之發光裝置，其中x係 ≥ 1 至 ≤ 4 。
5. 如請求項1至4中任一項之發光裝置，其中該綠色發光材料具有一斜方晶系晶體結構。
6. 如請求項1至5中任一項之發光裝置，其中在該綠色發光材料之晶體結構中，Eu (II)及/或Ce (III)係定位於一6或7次配位層內。
7. 如請求項1至6中任一項之發光裝置，其中在可見範圍內該材料之發射頻帶之半寬度係 ≤ 90 nm。
8. 如請求項1至7中任一項之發光裝置，其中該材料係提供作為一陶瓷材料。
9. 如請求項1至8中任一項之發光裝置，其中在一光功率強度 10 W/cm^2 與一平均光子能量 2.75 eV 下在 200°C 下持續曝光該陶瓷材料達1000小時之後，該陶瓷材料之光熱穩定性為 $\geq 80\%$ 至 $\leq 100\%$ 。
10. 一種包含如請求項1至9中任一項之發光裝置之系統，該

系統係用於下列應用之一或多者：

辦公室照明系統、

家庭應用系統、

商店照明系統、

住宅照明系統、

重點照明系統、

聚光照明系統、

劇院照明系統、

光纖應用系統、

投影系統、

自我照明顯示系統、

像素化顯示系統、

分段顯示系統、

警告標誌系統、

醫學照明應用系統、

指示燈標誌系統、以及

裝飾照明系統、

可攜式系統、

汽車應用、

溫室照明系統。

十一、圖式：

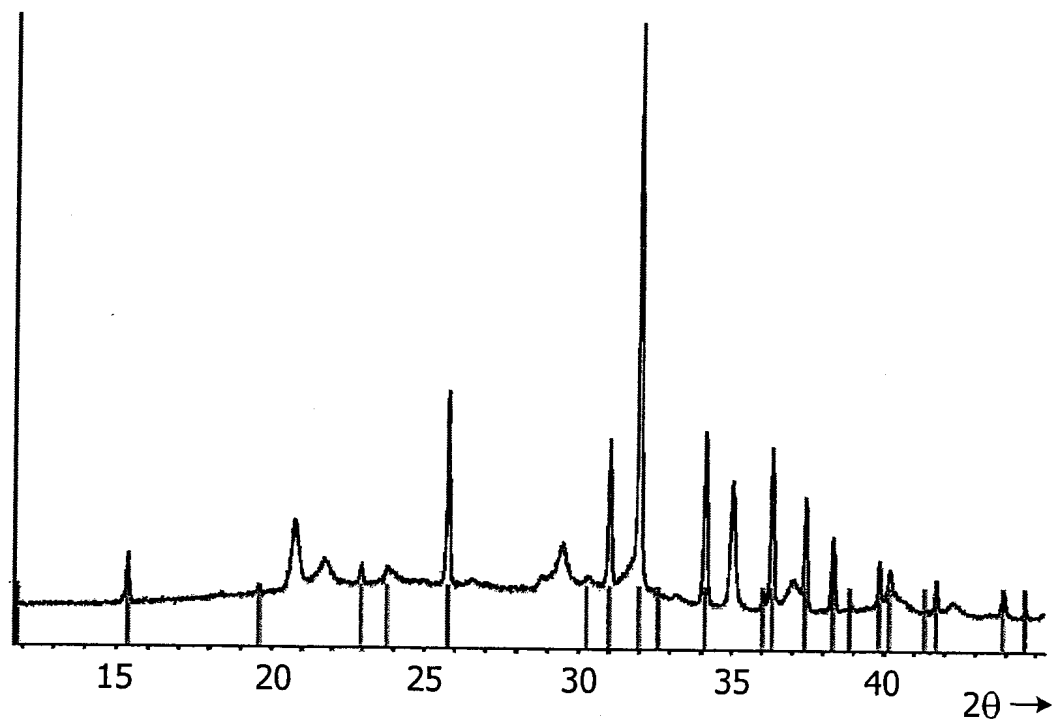


圖 1

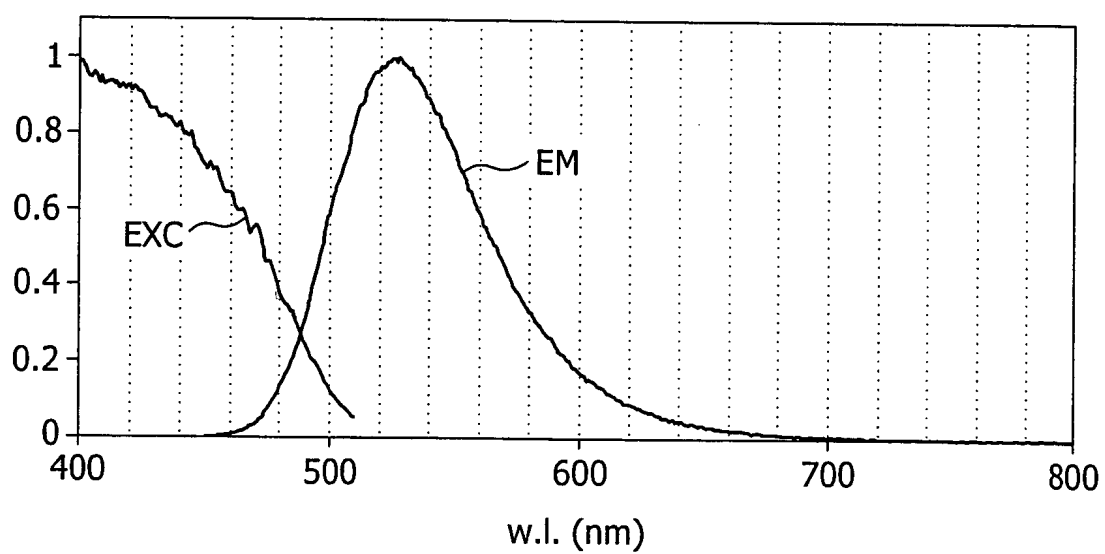


圖 2

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)