



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102741376 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201180008414. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 01. 27

C09K 11/77(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

10152489. 0 2010. 02. 03 EP

审查员 肖西祥

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 08. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/050362 2011. 01. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/095915 EN 2011. 08. 11

(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 P. J. 施米特 H - H. 贝奇特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 徐厚才 汪扬

权利要求书2页 说明书5页 附图4页

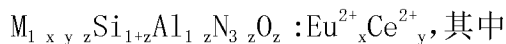
(54) 发明名称

磷光体转换 LED

(57) 摘要

本发明涉及发光器件,其包含发蓝光 LED、在所述 LED 的发射波长被激发的第一磷光体层,所述磷光体具有 500nm 到 560nm 范围的发射波长,和第二磷光体层,该第二磷光体层具有 0.24 到 0.35 的色点 u' 和磷光体层的发光光谱的峰值发射 $\lambda_p > 600\text{nm}$,特别是包含发绿光的发光陶瓷材料和具有宽发射光谱的第二磷光体材料的组合的 pcLED。所述第二磷光体材料可以包含通式 $M_{1-x-y-z}Si_{1+z}Al_{1-z}N_3O_z:Eu^{2+}_xCe^{2+}_y$ 的化合物,其中 M 选自由 Ca、Sr 或它们的混合物组成的组,并且 $0.0001 \leq x \leq 0.005, 0.001 \leq y \leq 0.05$ 和 $0 \leq z \leq 0.25$ 。

1. 发光器件,其包含发蓝色光的 LED,在所述 LED 的发射波长被激发的第一磷光体层,该磷光体的发射波长在 500nm 到 560nm 范围,和第二磷光体层,该第二磷光体层具有在 0.24 到 0.35 范围的色点 u' 和该磷光体层的发射光谱的峰值发射 $\lambda_p > 600\text{nm}$,特征在于所述第二磷光体层包含具有以下通式的材料



M 选自由 Ca、Sr 或它们的混合物组成的组;和其中 $0.0001 \leq x \leq 0.005$; $0.001 \leq y \leq 0.05$ 和 $0 \leq z \leq 0.25$ 。

2. 权利要求 1 的发光器件,其中 $y \geq 0.005$ 且 ≤ 0.04 。

3. 权利要求 1 的发光器件,其中 $z \geq 0.05$ 且 ≤ 0.25 。

4. 权利要求 2 的发光器件,其中 $z \geq 0.05$ 且 ≤ 0.25 。

5. 权利要求 1 到 2 任意一项的发光器件,其中 M 中 Ca 的含量为 $\geq 80\%$ (mol/mol)。

6. 权利要求 1 到 2 任意一项的发光器件,其中 M 中 Sr 的含量为 $\geq 80\%$ (mol/mol)。

7. 权利要求 1 的发光器件,其中所述磷光体层包含至少两种发光材料,其中第一发光材料是发红光材料和第二发光材料是发绿光 / 黄光材料。

8. 权利要求 5 的发光器件,其中所述磷光体层包含至少两种发光材料,其中第一发光材料是发红光材料和第二发光材料是发绿光 / 黄光材料。

9. 根据权利要求 1、7 或 8 的发光器件,其中所述发蓝光 LED 的峰值发射波长在 400nm 到 480nm 范围。

10. 权利要求 1 的发光器件,其中至少一个磷光体层是具有 $80\mu\text{m} < D < 300\mu\text{m}$ 的厚度 D 的陶瓷体。

11. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

办公室照明体系。

12. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

家庭应用体系。

13. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

商店照明体系。

14. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

家庭照明体系。

15. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

重点照明体系。

16. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用中:

聚光照明体系。

17. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

剧场照明体系。

18. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

光纤应用体系。

19. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

投影体系。

20. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

自点亮显示体系。

21. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

像素化显示体系。

22. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

分段显示体系。

23. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

警告标志体系。

24. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

医学照明应用体系。

25. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

指示标志体系。

26. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

装饰照明体系。

27. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

便携体系。

28. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

汽车应用。

29. 包含根据权利要求 1 到 10 任意一项的发光器件的体系,所述体系被用于以下应用

中：

温室照明体系。

磷光体转换 LED

技术领域

[0001] 本发明涉及包含发光层叠层 (a stack of luminescent layers) 的新型发光器件,特别是包含发绿光的发光陶瓷材料和发橙色光的发光层的组合的 pcLED。

技术背景

[0002] 包含硅酸盐、磷酸盐(例如磷灰石)和铝酸盐作为基质材料(host materials)并加入过渡金属或稀土金属作为所述基质材料的激活材料的磷光体已广为人知。特别地,因为蓝色 LED 近年来已经变得实用,所以目前正在积极寻求开发采用此类蓝色 LED 并与此类磷光体材料结合的白色光源。

[0003] 目前的暖白色磷光体转换 LED (pcLED) 通过例如将 YAG 磷光体与红色磷光体粉末层组合而制造。磷光体层厚度的变化通常导致白色 LED 色点变化偏离普朗克轨迹(Planckian locus),而普朗克轨迹通常是目标。与两种磷光体层的粉末混合物相比,层化的磷光体组合的一个优点是减少的所述磷光体的相互作用,即绿色磷光体发出的光被发红光的磷光体吸收。由于红色磷光体层厚度的变化,所导致的颜色改变离开普朗克轨迹并且获得的发光颜色不再是白色。

[0004] 发出不同颜色的光的发光材料已经成为关注的焦点,并且已经提议了几种材料,例如在 Journal of Materials Science, 2009, V 44, p 4763 - 4775 中。

[0005] 然而,对于在广泛范围的应用内可用的具有优化的发光效率和显色性(color rendering)的暖白色磷光体转换 LED 仍存在持续需求。

[0006] W0 2007/052200 A1 公开了发光器件,其具有用于发射初级光的光源和用于将至少部分所述初级光(primary light)转换为次级光(secondary light)的光转换层,所述光转换层包含 CaAlSiN 光转换材料,其对于在 >580 到 $\leq 1000\text{nm}$ 的波长范围内的光具有 $>10\%$ 到 $\leq 80\%$ 的透射率。

[0007] W02008/0116467A1 公开了包含波长转换材料的陶瓷体,所述波长转换材料被配置在由半导体结构的发光区域发出的光的光路中,所述半导体结构包含配置在 n 型区域和 p 型区域之间的发光区域。将透明材料的层也配置在由所述发光区域发出的光的光路中。所述透明材料可以将所述陶瓷体连接到所述半导体结构。构造为散射由所述发光区域发出的光的颗粒被配置在粘合材料层中。在一些实施方案中,所述颗粒是磷光体;在一些实施方案中,所述颗粒不是波长转换材料。

[0008] W0 03/080763 A1 涉及用于产生白色光的包含磷光体组合物的三色灯,所述磷光体组合物包含通式 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_z$ 的磷光体,其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 且 $0 < z < 1$ 。所述磷光体组合物还可以包含红色磷光体。所述两种磷光体能够吸收由发光二极管,特别是蓝色 LED 发出的辐射。这种设置提供了三种光源的混合—从所述两种磷光体发出的光和来自所述 LED 的未被吸收的光。本发明还涉及绿色 LED 的替代物,其包含通式 $(\text{Ba}_{1-x-y-z}\text{Sr}_x\text{Ca}_y)_2\text{SiO}_4:\text{Eu}_z$ 的单一绿色磷光体,其中 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 且 $0 < z < 1$, 其吸收来自蓝色 LED 的辐射。获得的器件提供了高吸收效率的绿色光和高发光等效值。

[0009] WO 2008/007232 A3 公开了发光器件,其包含辐射源、含有发光材料的无机层;和含有散射颗粒的散射层。所述散射层位于所述辐射源和所述无机层之间,其由陶瓷材料组成。

发明内容

[0010] 本发明的一个目的是提供具有优化的发光效率和显色性的暖白色 (warm white) pcLED。

[0011] 这一目的通过根据本发明权利要求 1 的发光器件得以实现。因此,提供了发光器件,其包含发蓝色光的 LED,在所述 LED 的发射波长被激发的第一磷光体层,该陶瓷磷光体的发射波长在 500nm 到 560nm 范围,和第二磷光体层,该第二磷光体层的色点 u' 在 0.24 到 0.35 范围和该磷光体层的峰值发射的 $\lambda_p > 600\text{nm}$ 。

[0012] 应该理解, u' 由均匀色度空间 (uniform color space) CIE 1976 的定义规定。根据 CIE 1976 和 CIE Standard S 014-5/E:2009, u' 被定义为:

$$[0013] \quad u' = \frac{4x}{-2x + 12y + 3}.$$

[0014] 在根据本发明的一个实施方案中,具有 0.24 到 0.35 的色点 u' 和磷光体层的峰值发射的 $\lambda_p > 600\text{nm}$ 的所述磷光体包含根据以下通式的材料

[0015] $M_{1-x-y-z}Si_{1+z}Al_{1-z}N_3O_z:Eu^{2+}_xCe^{2+}_y$, 其中

[0016] M 选自 Ca、Sr 或它们的混合物组成的组;和其中 $0.0001 \leq x \leq 0.005$; $0.001 \leq y \leq 0.05$ 且 $0 \leq z \leq 0.25$ 。

[0017] 应该注意,通过术语“ $M_{1-x-y-z}Si_{1+z}Al_{1-z}N_3O_z:Eu^{2+}_xCe^{2+}_y$ ”特别和 / 或另外是指和 / 或包括基本上具有该组成的任何材料。

[0018] 所述术语“基本上”特别地是指 $\geq 95\%$, 优选地 $\geq 97\%$ 和最优选地 $\geq 99\%$ wt-%。

[0019] 对于本发明内的广泛应用此类材料已经显示具有至少一个以下的优点:

[0020] 使用所述材料作为发光层,可以构造显示出改善的发光特征的 LED,特别是在暖白色磷光体转换 LED 中的显色性。

[0021] 已经发现所述材料具有特别适合白色 pcLED 的宽带发射和适当的红光发射。

[0022] 已经发现所述材料能够补偿由于 pcLED 中红色磷光体层的层厚度变化而导致的颜色变化。

[0023] 根据本发明的一个优选实施方案, x 是 ≥ 0.0001 且 ≤ 0.005 , 优选 ≥ 0.0002 且 ≤ 0.0005 。已经发现这对于许多应用是有利的,因为当 x 过高时,所述材料的色点不在补偿由 pcLED 中的红色磷光体层厚度变化导致的颜色变化的范围内。如果 x 过低,所述显色性能变差。

[0024] 根据本发明的一个优选实施方案,所述发光材料是陶瓷体 (ceramic body)。术语“陶瓷”在本发明的意义上特别是指和 / 或包括具有受控量的孔隙或无孔隙的结晶或多晶致密材料或复合材料 (crystalline or polycrystalline compact material or composite material)。

[0025] 根据本发明的一个优选实施方案, y 是 ≥ 0.001 且 ≤ 0.04 , 优选 ≥ 0.002 且

≤ 0.005 , 更优选 ≥ 0.02 且 ≤ 0.03 。在以上所限定的材料中, Ce 被认为起到第二发射材料的作用。Ce 掺杂使所述材料在绿色到橙色范围发光, 而 Eu 掺杂使所述材料在深红色范围发光。出人意料的是, 用两种稀土元素掺杂所述材料使所述材料以本发明的方式发光。

[0026] 根据本发明的一个优选实施方案, z 是 ≥ 0.05 且 ≤ 0.25 , 优选 ≥ 0.1 且 ≤ 0.15 。通常, 认为所述材料中的氧含量是基础材料的杂质导致的。然而, 如果所述材料中氧含量过高, 则发光的红色成分将会过低。这使得所述材料在黄色范围发射, 而不是在预期的颜色范围发射。

[0027] 根据一个优选实施方案, M 中 Ca 的含量为 $\geq 80\%$ (mol/mol), 更优选 $\geq 90\%$ 。

[0028] 根据另一优选实施方案, M 中 Sr 的含量为 $\geq 80\%$ (mol/mol), 更优选 $\geq 90\%$ 。

[0029] 所述材料具有在 CIE 色度图中在 0.24 到 0.35 范围的色点 u' 。已经发现这对于许多应用是有利的, 因为该色点适合于补偿 pLED 中红色磷光体层的颜色变化。

[0030] 所述第二磷光体层的峰值发射 $\lambda_p > 600\text{nm}$, 优选 $\lambda_p > 610\text{nm}$ 。已经发现这对于许多应用是有利的, 因为其使得能够提供 CRI > 75 的充分的显色性。

[0031] 根据本发明的一个实施方案, 所述发蓝色光的 LED 可以具有 400nm 到 480nm 范围内的峰值发射波长。已经发现这对于很多应用而言是有利的, 因为这样的发射波长以能够实现优化的发光效率和显色性的方式激发所述陶瓷发绿色光磷光体以及具有 0.24 到 0.35 范围的色点 u' 和磷光体层的峰值发射 $\lambda_p > 600\text{nm}$ 的所述磷光体层。

[0032] 根据本发明的一个实施方案, 所述第一磷光体层是烧结的多晶陶瓷体。所述陶瓷体可以具有 80 μm 到 300 μm 的层厚度。在一个优选的实施方案中, 所述第一磷光体层是陶瓷体, 如例如 lumiramic™。

[0033] 在根据本发明的一个进一步的实施方案中, 所述具有 0.24 到 0.35 范围中的色点 u' 且磷光体层的峰值发射 $\lambda_p > 600\text{nm}$ 的磷光体层是不同磷光体材料的混合物, 该混合物导致关于所述色点和发光光谱的峰值发射波长具有所述性能的磷光体层。在一个实施方案中, 所述混合物包含具有通式 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 或 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 的第一发光材料和第二发光材料, 所述第二发光材料可以是常规红色磷光体材料, 如例如 $\text{CaAlSi}(\text{N}, \text{O})_3:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 或 $\text{Sr}_2\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 。

[0034] 本发明进一步涉及发光材料, 特别是 LED, 其包含至少一种上述材料。

[0035] 根据本发明的发光器件可以用于许多不同的体系和 / 或应用, 它们中尤其是以下一种或多种:

[0036] 办公照明体系

[0037] 家庭应用体系

[0038] 商店照明体系,

[0039] 家庭照明体系,

[0040] 重点照明体系,

[0041] 局部照明体系,

[0042] 剧场照明体系,

[0043] 光纤应用体系,

[0044] 投影体系,

[0045] 自点亮显示体系(self-lit display systems),

- [0046] 像素化显示体系,
- [0047] 分段显示体系,
- [0048] 警告标志体系,
- [0049] 医学照明应用体系,
- [0050] 指示标志体系,和
- [0051] 装饰照明体系
- [0052] 便携体系
- [0053] 汽车应用
- [0054] 温室照明体系。

[0055] 上述组件,以及所要求保护的组件和在描述的实施方案中待根据本发明使用的组件在它们的尺寸、形状、材料选择和技术概念方面没有任何特别例外,因此能够无限制地应用相关领域中已知的选择标准。

附图说明

[0056] 在从属权利要求、附图和各个附图和实施例的以下说明中公开了本发明的目的的另外的细节、特征、特性和优点,所述附图和实施例以举例的方式示出了根据本发明的材料的几个实施方案和实例。

[0057] 图 1 示出了包含红色磷光体的现有技术 pcLED 和包含根据本发明的一个实施方案的发光材料的 pcLED 的 CIE 1976 颜色坐标;和

[0058] 图 2 示出了蓝色 LED、绿色发光陶瓷(lumiramic™)和根据本发明的一个实施方案的橙色发光材料的色点的 CIE 1976 颜色坐标;和

[0059] 图 3 示出了根据本发明的一个实施方案的发光材料的发射光谱与现有技术的红色磷光体的发射光谱的对比。

[0060] 图 4 示出了根据本发明的另一实施方案的发射光谱。

具体实施方式

[0061] 通过附图和以下说明将进一步理解本发明。

[0062] 图 1 示出了包含红色磷光体的现有技术 pcLED 和包含根据本发明的一个实施方案的发光材料的 pcLED 的 CIE 1976 颜色坐标,所述根据本发明的一个实施方案的发光材料具有通式 $\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Si}_{1+z}\text{Al}_{1-z}\text{N}_3\text{O}_z:\text{Eu}^{2+}_x\text{Ce}^{2+}_y$, 其中 x 为 0.004, y 为 0.01 和 z 为 0.06。图 1 给出了 lumiramic 与红色磷光体的现有技术组合在红色磷光体层厚度不断增加(厚度从左向右增加)时色点的变化。如所能看见的那样,所述色点强烈依赖于所述红色磷光体层的层厚度。在另一方面,根据本发明的发光材料的色点对于变化的红色 / 橙色磷光体层厚度几乎只沿着普朗克轨迹(Planckian)变化。这是由于本发明的发光材料的宽带发射,其使得对于白色 LED 实现了 CRI>75 的良好显色性。

[0063] 图 2 示出了蓝色 LED、绿色发光陶瓷(Lumiramic™)和根据本发明的一个实施方案的橙色发光材料的色点的 CIE 1976 颜色坐标。为了实现对于可行 LED 制造具有优异层厚度容限并保持良好显色性的红色和绿色磷光体组合,选择本发明的发光材料(橙色磷光体)并在 pcLED 器件中与绿色发光陶瓷 (Lumiramic™) 组合。如图 2 中所示,对于变化的红色 /

橙色磷光体层厚度,白色点沿着普朗克轨迹变化。因此,根据本发明的发光材料的使用使得基于发蓝色光 LED 的白色 pcLED 的制造更加可靠,因为磷光体层厚度对所述色点的影响被显著降低。

[0064] 图 3 示出了对于 450nm 激发,根据通式 $\text{Ca}_{1-x-y-z}\text{Si}_{1+z}\text{Al}_{1-z}\text{N}_{3-z}\text{O}_z:\text{Eu}^{2+}_x\text{Ce}^{2+}_y$ 的发光材料(CECAS)的发射光谱,其中 x 为 0.004, y 为 0.01 和 z 为 0.06,发射最大值在约 625nm 和 FWHM(半峰值全宽)大于 120nm。这种宽发射使得能够在宽范围补偿磷光体层的层厚度变化。为了比较,示出了常规红色磷光体的发射光谱。

[0065] 图 4 示出了根据本发明的另一实施方案的发射光谱。这里,将两种不同的绿色磷光体与常规红色磷光体混合以获得想要的色点。第一绿色磷光体是根据通式 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 的发光材料,而第二绿色磷光体是根据通式 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 的发光材料。将所述绿色磷光体作为粉末单独地与红色磷光体粉末以 1:2 的重量比混合。将 16.2% vol.-% 的混合的磷光体粉末加入到硅酮中。使用硅酮-磷光体混合物的厚度为约 25 μm 的层测量了光谱。如从所述光谱中可看见的那样,所获得的磷光体混合物的 $\lambda_p > 600\text{nm}$ 。

[0066] 以上详细描述的实施中的要素和特征的特定组合仅仅是示例性的;还明确设想了在本申请和通过引用合并的专利/申请中的其它教导与这些教导的互换和对这些教导的替代。如本领域技术人员将认识到的那样,本领域技术人员能想到本文所描述的内容的改变、改动和其它实施而不背离所要求保护的本发明主旨和范围。因此,以上描述仅仅是作为举例而非意在限制。在权利要求中,术语“包含(包括,含有)”不排除其它要素或步骤,而不定冠词“a”或“an”并不排除复数。某些措施在彼此不同的从属权利要求中叙述的事实并不表示不能有利地使用这些措施的组合。本发明的范围在以下权利要求和它们的等同方式中限定。此外,在说明书和权利要求中使用的附图标记并不限制要求保护的本发明的范围。

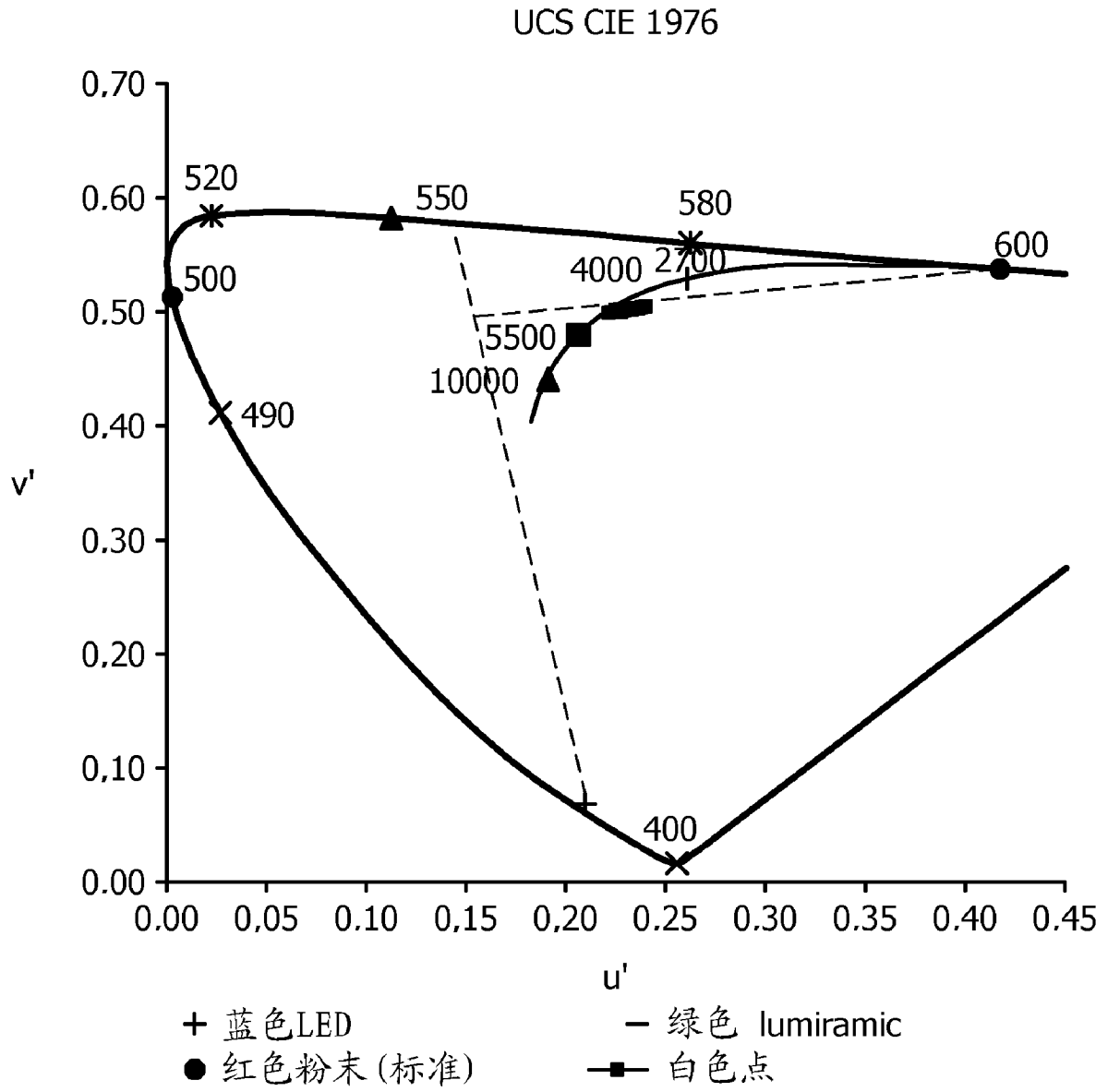


图 1

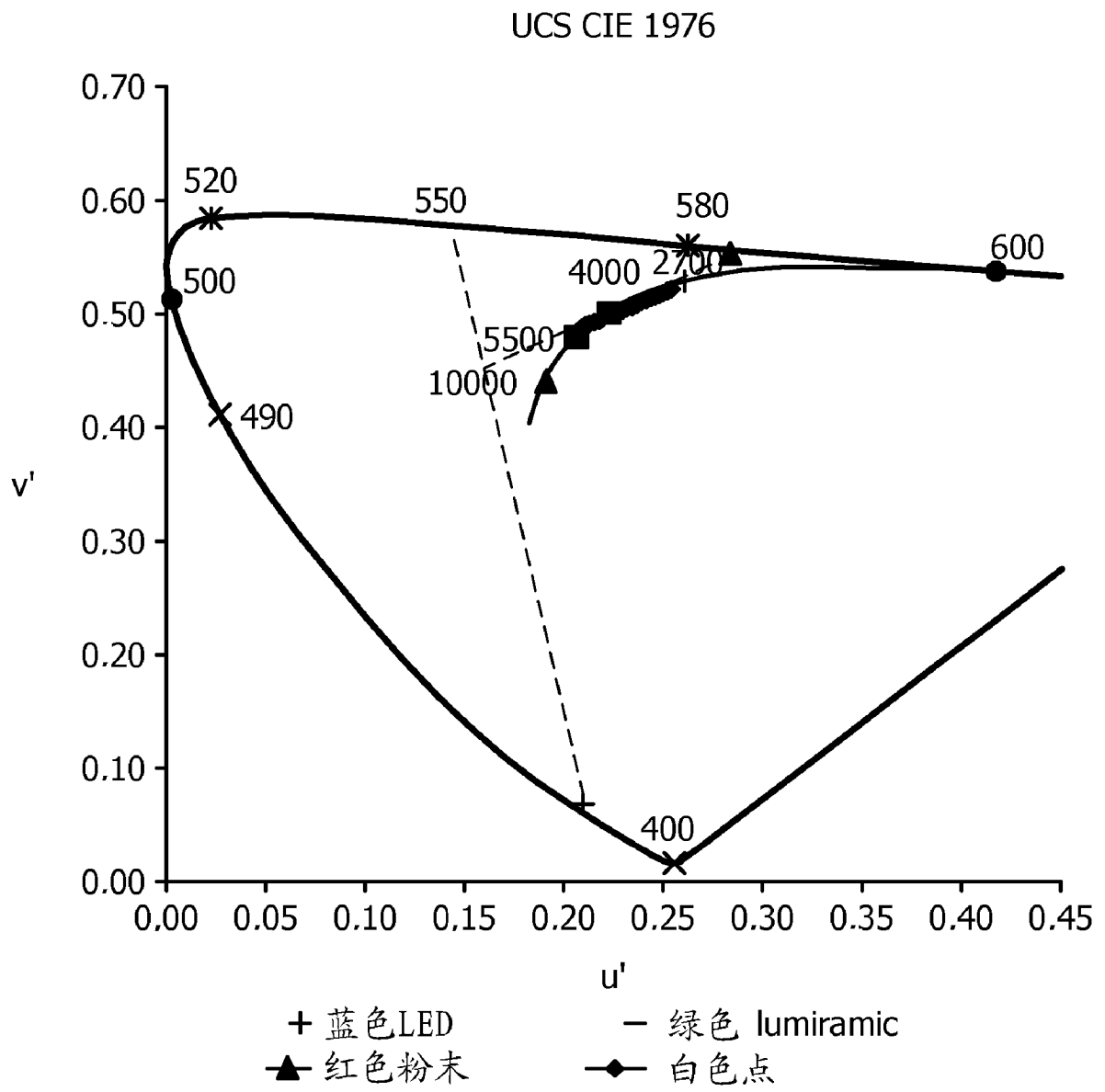


图 2

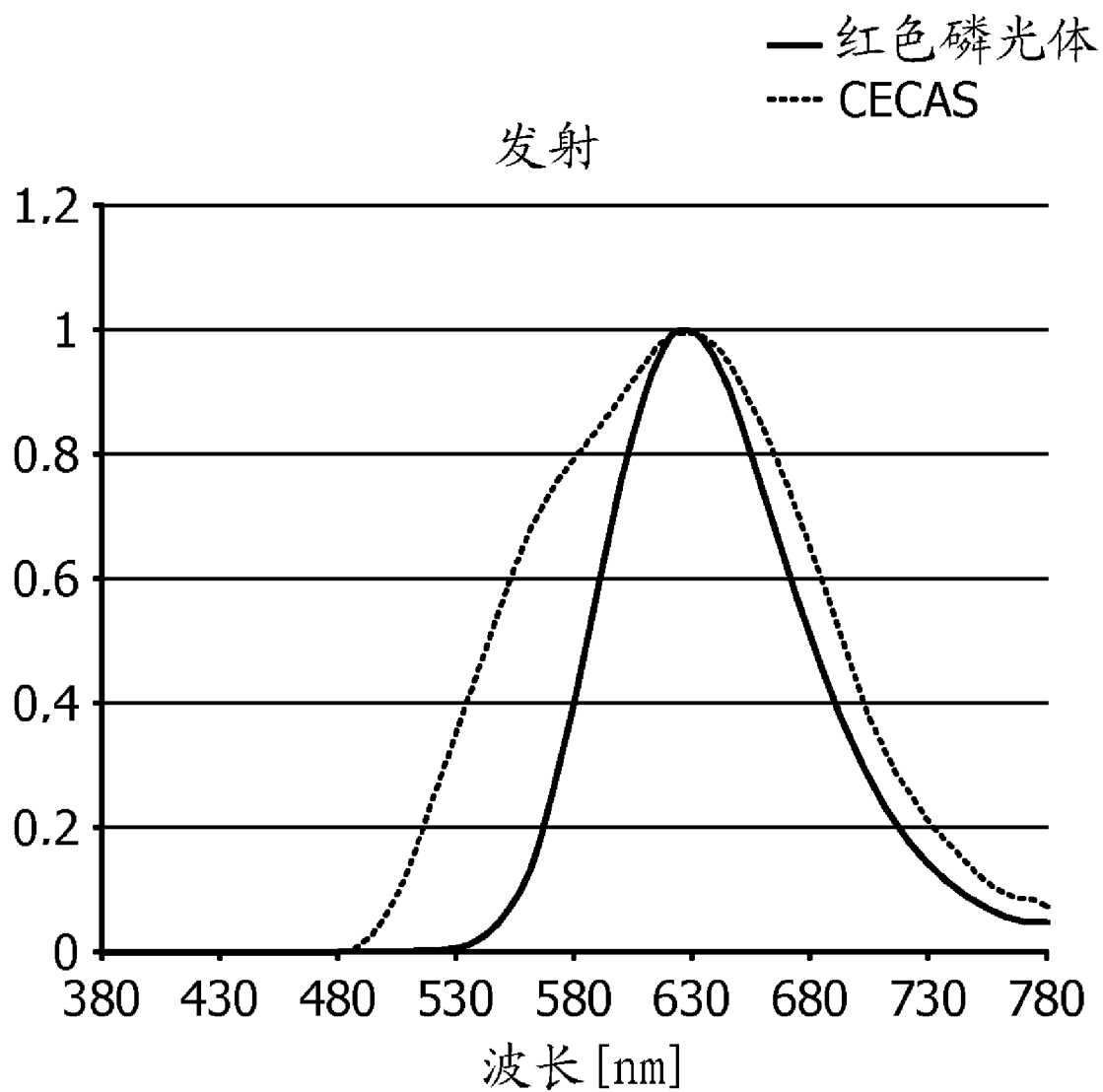


图 3

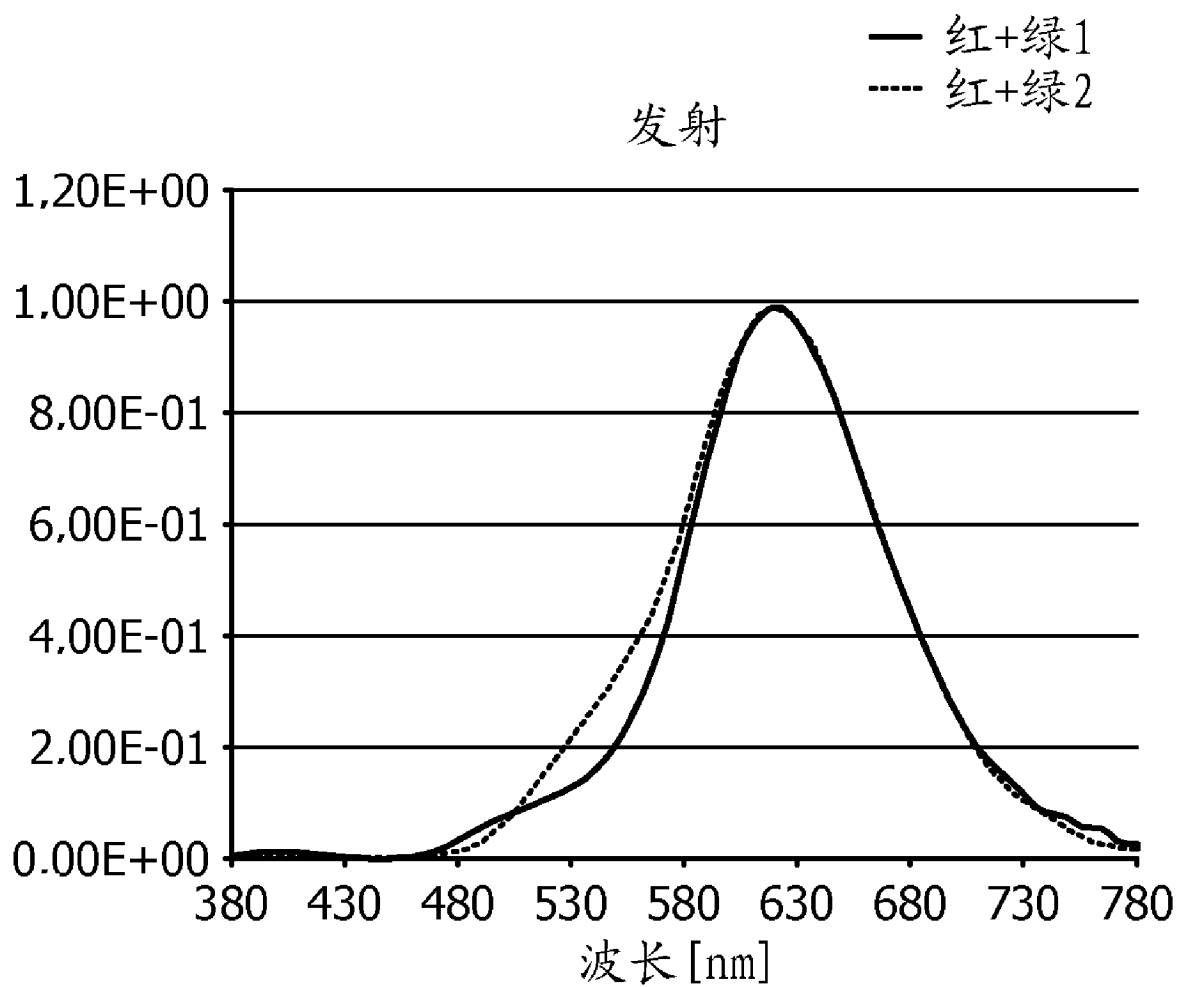


图 4