

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 33/00

C09K 11/79 C09K 11/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03801600.1

[43] 公开日 2005 年 3 月 16 日

[11] 公开号 CN 1596478A

[22] 申请日 2003.9.23 [21] 申请号 03801600.1

[30] 优先权

[32] 2002.9.24 [33] EP [31] 02021172.8

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010599 2003.9.23

[87] 国际公布 WO2004/030109 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.24

[71] 申请人 奥斯兰姆奥普托半导体有限责任公司

地址 德国雷根斯堡

[72] 发明人 A·C·A·德尔辛 H·T·辛岑

李元强

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

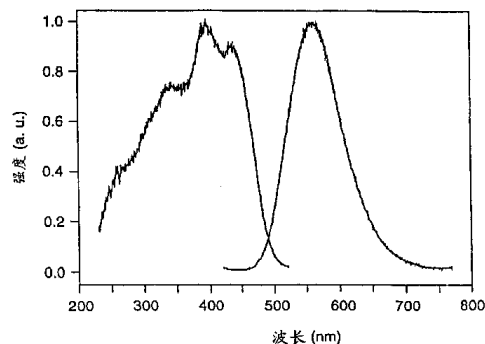
代理人 韦欣华 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

[54] 发明名称 发光材料,可特别用于 LED 用途

[57] 摘要

公开了由 Eu 掺杂的、一般组成为 $MSi_2O_2N_2$ 的氧氮化物主体晶格组成的紫外 - 蓝光激发的绿光发光材料,其中 M 是选自 Ca、Sr、Ba 的至少一种碱土金属。



ISSN 1008-4274

- 1、发光材料，特别是一种LED用磷光体，其可在380-470nm的紫外-蓝光区域被激发，其特征在于掺杂Eu的一般组成为 $MSi_2O_2N_2$ 的主体晶格，其中M是选自Ca、Sr、Ba的至少一种碱土金属，Eu占M的比例为0.1-30%。
- 5 2、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中M是钙以获得绿光发射。
- 3、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中M是至少两种这些金属的混合物。
- 10 4、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中M还包含Zn，优选最高为40mol%。
- 5、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中Si被Ge全部或部分地替换，优选最高为25mol%。
- 6、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中的主体材料进一步用Mn掺杂，Mn的量优选为至多高达Eu掺杂量的50%。
- 15 7、权利要求1的紫外-蓝光激发的发光材料，其中的SiN部分地被AlO替换，得到由 $MSi_{2-x}Al_xO_{2-x}N_{2-x}$ 表示的通式组合物。
- 8、含有前述权利要求之一的紫外-蓝光激发的发光材料的光源(20)。
- 20 9、权利要求8的光源，其中一级发射光是蓝色的，并且将权利要求1-7的紫外-蓝光激发的发光材料与其它磷光体，特别是红光发射磷光体组合，将部分一级发射光转化为较长波长的二级发射光，从而发射出白光。
- 10、权利要求8的光源，其中一级发射辐射是紫外的，并且将权利要求1-7的紫外-蓝光激发的发光材料与其它磷光体，特别是红光发射磷光体组合，将部分一级发射光转化为较长波长的二级发射光，从而发射出白光。
- 25 11、权利要求8的光源，其中该光源是包含至少一个LED的照明装置。

发光材料，可特别用于LED用途

技术领域

5 本发明涉及发光材料，其可在光谱区的紫外-蓝色部分受激发光，更具体而言，但不只限于，涉及光源用磷光体，特别是9用于发光二极管(LED)的磷光体。所述磷光体属于稀土活化的硅氧氮化物类。

背景技术

10 迄今为止，通过将发蓝光的二极管与发黄光的磷光体组合实现了白光LEDs。这种组合的色泽稳定性差，但是，可以通过采用红-绿-蓝体系(RGB)将其显著改进。这种体系采用例如红和蓝发射体，与发射绿光的铝酸盐磷光体如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 或 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 组合起来，可能要向Eu中加入Mn，其发射最大值在约520nm处，参见US-A 6 278 135。然而，这些铝酸盐的激发和发射谱带的位置不是最佳的。必须用330-15 400nm的短波紫外线来激发它们。

另一方面，已知一些从 MSiON 类衍生而来的磷光体，参见例如Van Kreveld的“On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials”，TU Eindhoven 2000，ISBN 90-386-2711-4，Chapter 6。它们掺杂了Tb。在365nm或254nm激发实现了发射。

20 发明内容

本发明的一个目的是提供一种新型的发光材料。另一个目的是提供一种具有精细调制的发射绿光的磷光体，其可以由紫外/蓝色辐射高效率地激发。另一个目的是提供一种磷光体，其用于具有至少一个LED作为光源的照明装置中，该LED发出380-470nm的一级辐射，通过暴露于该LED的一级辐射的此类磷光体将该辐射部分或全部地转变为较长波长的辐射。另一个目的是提供一种照明装置，该装置发出白光，而且特别是具有高色泽稳定性。另一个目的是提供一种高效率的照明装置如LED装置，其在380-470nm内具有良好的吸收并且易于制造。

25 这些目的通过权利要求1和8表明的特征而分别获得了实现。在从属权利要求中提供了特别有优势的构型。

至少借助于源自Eu-或Eu、Mn-共活化的硅氧烷氧氮化物类材料实现了所述转变。更具体而言，通过用Eu离子掺杂 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

主体晶格产生了一种新型磷光体材料。得到的磷光体表现出高度的化学和热稳定性。

所有相关性能的更大范围的精细调制可以通过用 (AlO) 部分地替换 (SiN) 来实现, 特定的百分比用 x 表示, 最高为 40%, 得到了由
5 $MSi_{2-x}Al_xO_{2+x}N_{2-x}$ 表示的通式组合物, 优选范围是 1-15% ($x=0.01-0.15$)。

对于可在蓝光辐射下被高效率地激发的绿光发射材料而言, 金属 M 优选是 Ca 或至少主要是 Ca, 添加少量的 Ba 和/或 Sr。氮的引入提高了共价键合的程度和配位场的分裂。结果是与氧化物晶格相比, 这导
10 致了激发和发射谱带向较长波长发生位移。得到的磷光体表现出高度的化学和热稳定性。

所有相关性能的更大范围的精细调制可以通过采用阳离子 M 来实现, 通过组合几种所述的 M 金属并包含 Zn 作为部分阳离子 M, 优选高达 5-40mol% 的 M, 和/或用 Ge 至少部分替换 Si 来获得阳离子 M。掺杂
15 到阳离子 M 中的 Eu 的量为 M 的 0.1-25% 的部分替换, 优选 2-15% 的 M。此外, 在假设 Eu 量给定的情况下, 进一步掺杂 Mn 可以精细调制相关性能, 优选为所述给定 Eu 掺杂量的至多 50%。

由于这些材料有低能量激发谱带而能将紫外-蓝光辐射转变为绿光, 可以将它们用于例如白光光源 (例如灯) 中, 特别是基于主要发蓝光的 LEDs (一般是基于在约 430-470nm 发射的 GaN 或 InGaN) 与红光
20 发射磷光体组合的光源。合用的红光发射磷光体是掺杂了 Eu 的氮化硅材料, 如 $M_2Si_5N_8$ ($M=Ca, Sr, Ba$), 参见例如 WO 01/40403。也可以应用于彩色光源。

附图简述

25 在下文中, 参考多个示范性实施方案更详细地说明本发明。在附图中:

图 1 显示了一个半导体组件 (LED), 其用作白光光源, 其含有铸模树脂 (图 1a) 和不含有铸模树脂 (图 1b);

图 2 显示了具有本发明磷光体的照明装置;

30 图 3-5 显示了本发明磷光体的发射光谱和反射光谱。

具体实施方式

以举例的方式, 描述了与用于 WO 01/40403 中的相似结构, 该结

构与 InGaN 晶片一起用于白光 LED 中。此类白光光源的结构具体地示于图 1a 中。该光源基于最大发射波长为 400nm 的 InGaN 型半导体组件（晶片 1），具有第一和第二电连接 2、3，其包埋在不透明基底罩 8 的凹穴 9 区域中。其中一个电连接 3 经由连接导线 4 与晶片 1 相连。凹穴具有一个用作晶片 1 的蓝光一级辐射反射器的壁 7。凹穴 9 填充了电器内密封胶 5，其含有作为主要成分（优选至少 80 重量%）的聚硅氧烷铸模树脂（或环氧铸模树脂），还含有磷光体颜料 6（优选少于 15 重量%）。还特别含有少量的甲基醚和高分散硅胶。磷光体颜料是发出蓝、绿和红光的三种颜料与本发明的绿色磷光体的混合物。

图 1b 显示了具有半导体组件 10 的光源的实施方案，其中，向白光的转化是通过直接施用在单独的晶片上的磷光体转化层 16 实现的。在基底 11 的顶部有接触层 12、镜层 13、LED 晶片 14、滤光片 15 和磷光体层 16，该磷光体层受到 LED 的一级辐射的激发并将其转化为可见的长波辐射。该结构单元被塑料透镜 17 所包围。只显示了两个欧姆接触中的上部接触 18。LED 的一级紫外辐射在 400nm 附近，二级辐射由采用 $\text{BaSi}_2\text{O}_7\text{N}_2:\text{Eu}$ 的本发明第一磷光体（在 500nm 附近发射）来发射并由采用氮化物硅酸盐的第二磷光体（发射出橙红色光）来发射。

图 2 显示了照明装置 20。其包含一个通用支持体 21，一个立方体形的外罩 22 与其粘合。其顶部一侧装有通用盖板 23。该立方体形外罩上有多个切槽，其中安放着一个的半导体组件 24。它们是最大发射在 450-470nm 附近的发蓝光的发光二极管。向白光的转化借助于转化层 25 进行，转化层 25 安置在可接受到蓝光辐射的所有表面上。这包括所述外罩侧壁、盖板和支撑体的内表面。转化层 25 由在红光光谱区域发射的磷光体、本发明的在绿光光谱区域发射的磷光体组成，与未被吸收的一级蓝光辐射混合在一起成为白光。

采用 Eu_2O_3 （纯度 99.99%）、 BaCO_3 （纯度 >99.0%）、 SrCO_3 （纯度 >99.0%）、 CaCO_3 （纯度 >99.0%）、 SiO_2 和 Si_3N_4 作为制造本发明新型磷光体的商购原料。通过行星式球磨机，在异丙醇中，将原料以适当的量均质地湿法混合 4-5 小时。混合后，将混合物在炉中干燥并在玛瑙研钵中研磨，接着在水平管式炉中，在还原性氮气/氢气气氛下，将粉末在钨坩锅中于 1100-1400℃ 下煅烧。煅烧后用粉末 X-光散射法（铜 K- α 线）测定材料。

在紫外-蓝光激发下，所有样品都显示出高效率发光效应，最大发射在蓝绿区域(M=Ba的情况下)、绿色区域(M=Ca)或黄绿区域(M=Sr)。发射和激发光谱的典型实例可见于图3(M=Ca)、图4(M=Sr)和图5(M=Ba)。对于CaSi₂O₂N₂:Eu来说，获得了一种绿光发射磷光体(560nm有最大发射)，其可以在光谱的蓝色部分(激发最大值在约440nm处)被高效率地激发。通过采用M=(Ba, Sr)的混合复合物并变化Ba和Sr的比例，发射可以在500nm-570nm内移动，激发谱带的顶部可以从400nm移至高达430nm。观测到的向较长波长的移动可归因于Eu 5d波段在较低能量下的重心和Eu 5d谱带较强的配位场分裂。通过用(A10)至少部分地替换(例如高达15mol%)(SiN)，可以实现另外的操作，得到优选结构MSi_{2-x}O_{2+x}Al_xN_{2-x}:Eu(例如x=0.15)。

由于这些材料有低能激发谱带而能将紫外-蓝光转化成绿光，可以将它们用于白光源，例如基于主要发射蓝光的LEDs(一般为GaN或InGaN)并结合红光发射磷光体的白光源。

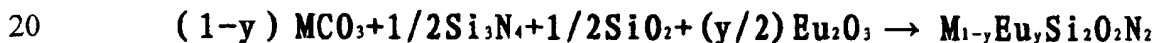
15 通过引入Zn作为阳离子M的补充，优选不超过30%，并用Ge至少部分替换Si，优选不超过25%可以实现其它的精细调制。

表1

原料	级别
MCO ₃ (M = Ca, Sr, Ba)	99.0%
SiO ₂	Aerosil OX50
γ-Al ₂ O ₃	> 99.995
Si ₃ N ₄	β含量: 23.3%, O ~ 0.7%
Eu ₂ O ₃	99.99%

以下给出了合成方法。可能的原料示于表1中。

按照以下反应方程可以合成所有的氧氮化物磷光体:



其中(M=Ca、Sr、Ba)。例如y=0.1。

在水平管式炉中，在主要为 N_2 辅以少量 H_2 (10%) 的还原性气氛下，将粉末混合物在 Mo 坩锅中于 1100-1400℃ 煅烧几个小时。

随着原子半径由 Ba 减小至 Ca，发现通过该反应用 $(AlO)^+$ 替换 $(SiN)^+$ 变得更为容易。

5 图 3 显示了 $CaSi_2O_2N_2:Eu$ 的典型发射/激发光谱。

图 4 显示了 $SrSi_2O_2N_2:Eu$ 的典型发射/激发光谱。

图 5 显示了 $BaSi_2O_2N_2:Eu$ 的典型发射/激发光谱。

在所有实施方案中，所掺杂的 Eu 为阳离子 M 的 10%。

M=Ca 时的最大发射在 560nm 附近，M=Sr 时在 570nm 附近，M=Ba
10 时在 500nm 附近。

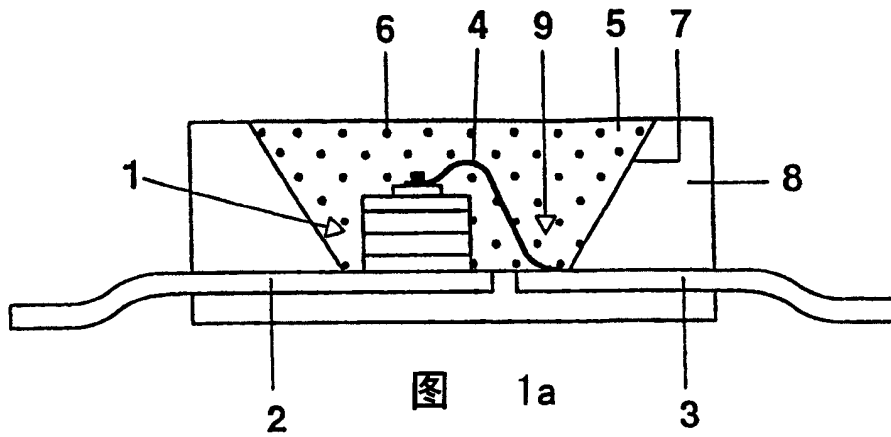


图 1a

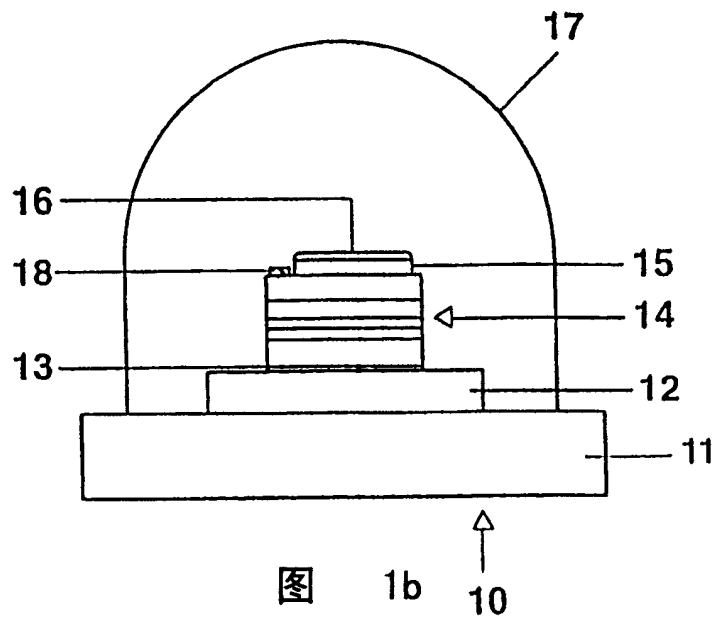


图 1b

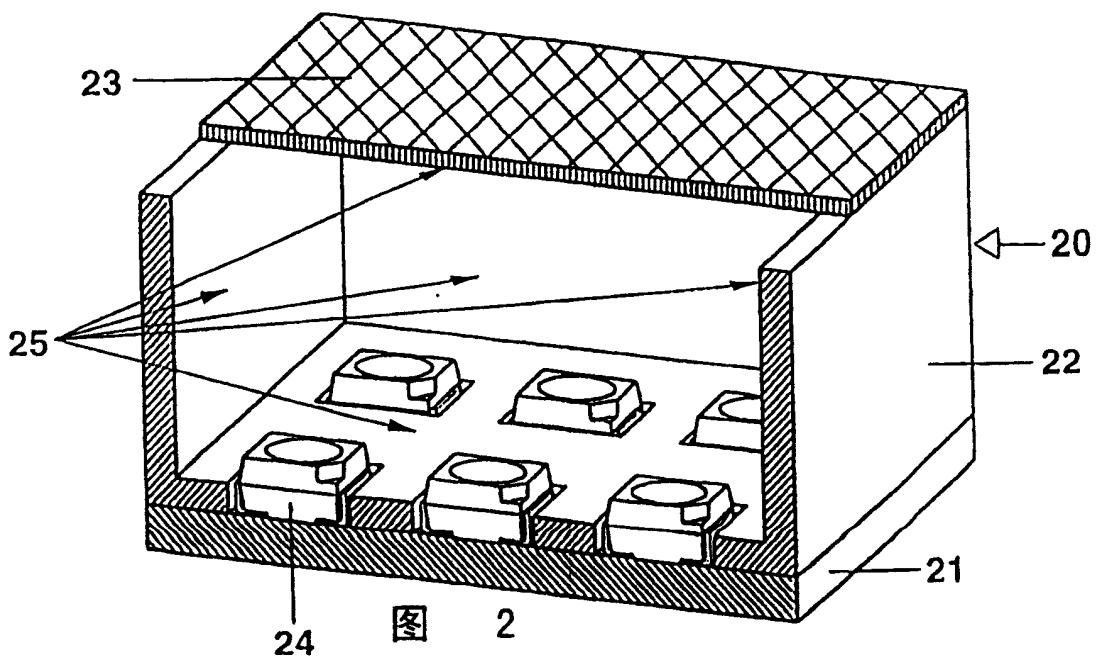


图 2

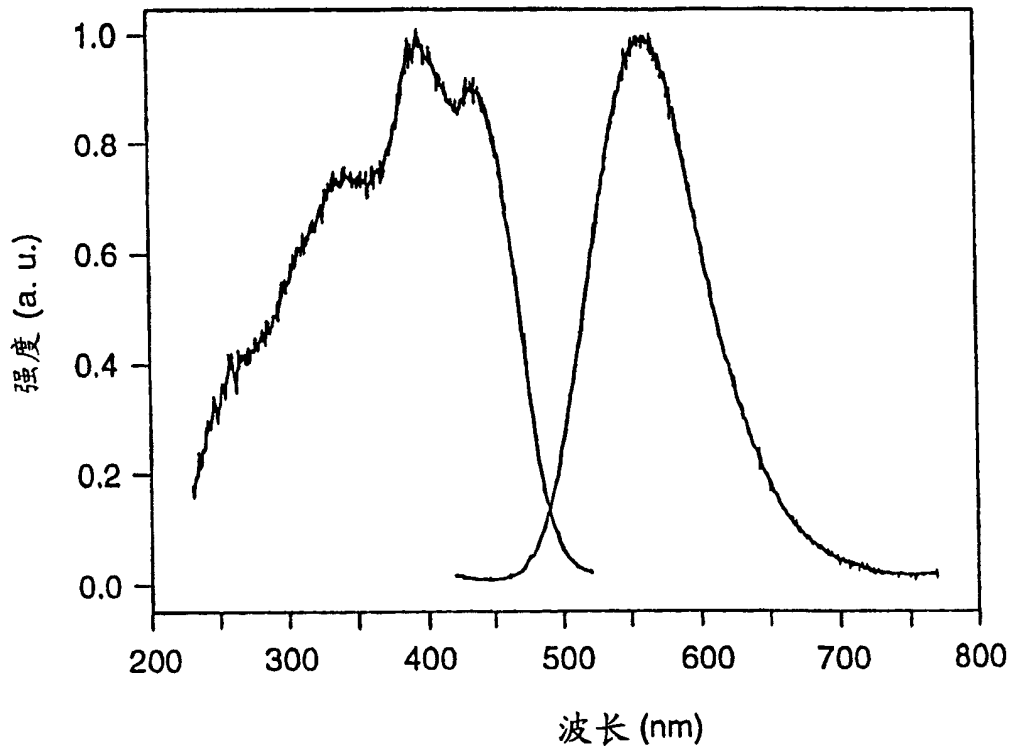


图 3

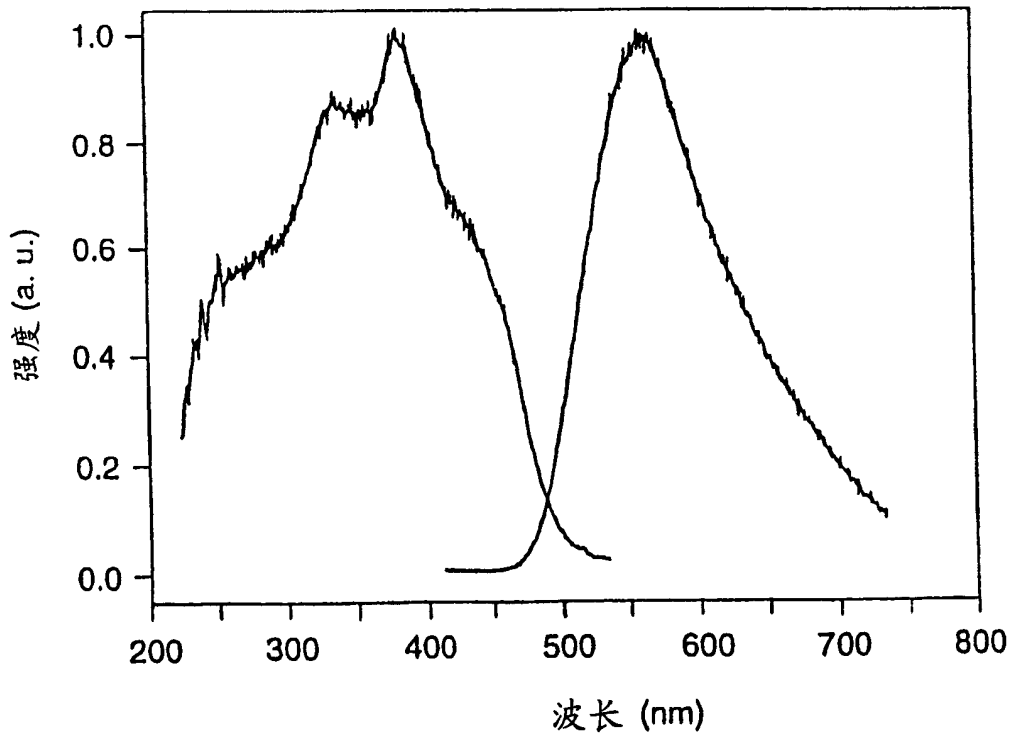


图 4

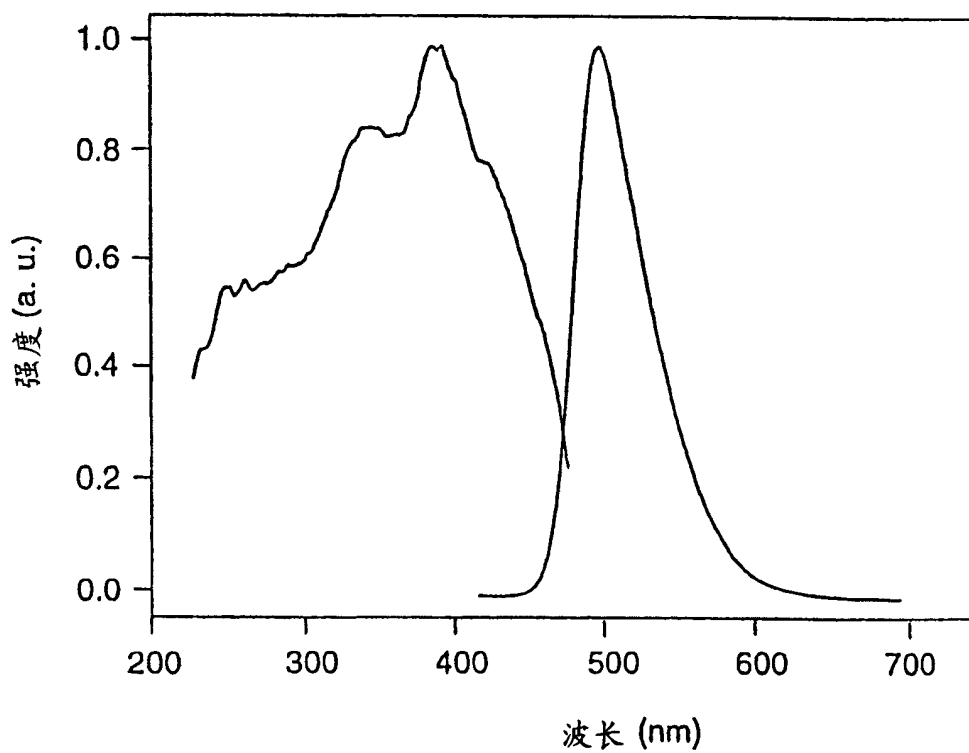


图 5