



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104508082 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201380019190. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 04

C09K 11/80(2006. 01)

H01L 33/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/607, 361 2012. 03. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/028943 2013. 03. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/134163 EN 2013. 09. 12

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

申请人 张彬 宫川浩明 中村年孝

(72) 发明人 张彬 宫川 浩明 中村 年孝

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理
有限责任公司 11204

代理人 王达佐 安佳宁

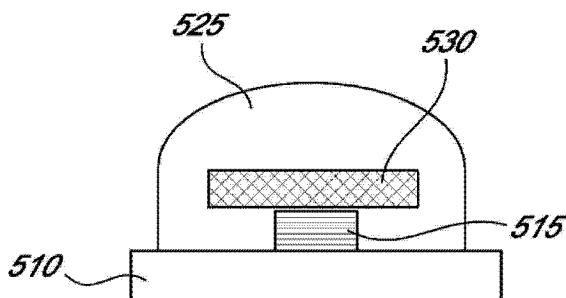
权利要求书3页 说明书13页 附图11页

(54) 发明名称

用于发光装置的陶瓷体

(57) 摘要

本文公开的一些实施方案包括包含第一区和第二区的陶瓷体。第一区可包含主体材料及有效产生发光的第一浓度的掺杂剂。第二区可包含主体材料及第二浓度的掺杂剂。在一些实施方案中，第一区的平均粒径大于第二区的平均粒径。在一些实施方案中，陶瓷体可呈现优异的内部量子效率(IQE)。本文公开的一些实施方案包括本文公开的陶瓷体的制备方法与使用方法。此外，本文公开的一些实施方案包括照明设备，其包含本文公开的陶瓷体。



1. 陶瓷体,包括:
第一区,其包含主体材料及第一浓度的掺杂剂,其中所述第一浓度有效地产生发光;和
第二区,其包含所述主体材料及第二浓度的所述掺杂剂,其中所述第二浓度小于所述第一浓度;并且
其中所述第一区的平均粒径大于所述第二区的平均粒径。
2. 如权利要求 1 所述的陶瓷体,其中所述主体材料以通式 $A_3B_5O_{12}$ 表示,其中:
A 选自 Y、Lu、Ca、La、Tb、Gd 及其组合;并且
B 选自 Al、Mg、Si、Ga、In 及其组合。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的陶瓷体,其中所述主体材料选自 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Tb)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $Lu_2CaMg_2Si_3O_{12}$ 、 $Lu_2CaAl_4SiO_{12}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 La_2O_2S 、 $SrGa_2S_4$ 、 $CaAlSiN_3$ 、 $Ca_2Si_5N_8$ 和 $CaSiAlON$ 。
4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的陶瓷体,其中所述主体材料是 $Y_3Al_5O_{12}$ 。
5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂是稀土金属。
6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂选自 Ce、La、Tb、Pr、Eu 及其组合。
7. 如权利要求 1-6 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂是 Ce。
8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第一区具有约 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $100\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。
9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第二区具有小于约 $30\ \mu\text{m}$ 的平均粒径。
10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂的所述第二浓度为不超过约 0.2at%。
11. 如权利要求 1-10 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂的所述第一浓度与所述掺杂剂的所述第二浓度的比例在约 4:1 至约 1:1 的范围内。
12. 如权利要求 1-11 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第一区包括所述陶瓷体的中央核心。
13. 如权利要求 1-12 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第二区包括所述陶瓷体的外部周边部分。
14. 如权利要求 1-13 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第一区邻近所述第二区。
15. 如权利要求 1-11 中任一项所述的陶瓷体,所述陶瓷体还包括第三区,所述第三区包含所述主体材料及第三浓度的所述掺杂剂,其中所述第三浓度小于所述第一浓度,所述第一区的平均粒径大于所述第三区的平均粒径,且所述第一区位于所述第二区和所述第三区之间。
16. 如权利要求 15 所述的陶瓷体,其中:
所述第二区包括所述陶瓷体的第一表面;
所述第三区包括所述陶瓷体的第二表面;并且
所述第一表面和所述第二表面位于所述陶瓷体的相对侧。
17. 如权利要求 15-16 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第一区、所述第二区以及所述

第三区是分开的层。

18. 如权利要求 15-17 中任一项所述的陶瓷体,其中所述第三区具有小于约 30 μm 的平均粒径。

19. 如权利要求 15-18 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂的所述第三浓度不超过约 0.2at%。

20. 如权利要求 15-19 中任一项所述的陶瓷体,其中所述掺杂剂的所述第一浓度与所述掺杂剂的所述第三浓度的比例在约 4:1 至约 1:1 的范围内。

21. 如权利要求 1-20 中任一项所述的陶瓷体,其中所述陶瓷体当暴露于具有约 455nm 波长的辐射时,呈现至少约 0.80 的内部量子效率 (IQE)。

22. 形成陶瓷体的方法,包括:

形成装置,其中形成所述装置包括:

提供包含主体材料、主体材料前体或其组合的第一非掺杂层,其中所述第一非掺杂层的厚度在约 40 μm 至约 800 μm 的范围内;和

将掺杂层布置在所述第一非掺杂层上,其中所述掺杂层的厚度在约 10 μm 至约 400 μm 的范围内,且所述掺杂层包含所述主体材料、所述主体材料前体或其组合,以及掺杂剂;以及

烧结装置,以形成包括第一区及第二区的陶瓷体,其中所述第一区的平均粒径大于所述第二区的平均粒径;

其中所述第一区包含有效产生发光的第一浓度的所述掺杂剂,且所述第二区包含第二浓度的所述掺杂剂,所述第二浓度小于所述掺杂剂的所述第一浓度。

23. 如权利要求 22 所述的方法,还包括将第二非掺杂层布置在所述掺杂层的上方,其中所述第二非掺杂层包含所述主体材料、所述主体材料前体或其组合,且其中所述第一非掺杂层和所述第二非掺杂层各自独立地具有在约 40 μm 至约 400 μm 范围内的厚度。

24. 如权利要求 22-23 中任一项所述的方法,其中在减压下烧结所述装置。

25. 如权利要求 24 所述的方法,其中所述减压为不超过约 100Torr。

26. 如权利要求 22-25 中任一项所述的方法,其中烧结所述装置包括在约 1000 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1950 $^{\circ}\text{C}$ 范围的温度下加热所述装置至少约 2 小时。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其中所述温度在约 1300 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1800 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

28. 如权利要求 26-27 中任一项所述的方法,其中所述装置在所述温度下加热至少约 5 小时。

29. 如权利要求 26-28 中任一项所述的方法,其中所述装置在所述温度下加热不超过约 60 小时。

30. 如权利要求 22-29 中任一项所述的方法,其中所述掺杂层具有在约 40 μm 至约 80 μm 范围内的厚度。

31. 如权利要求 23-30 中任一项所述的方法,其中:

所述第一非掺杂层的厚度与所述第二非掺杂层的厚度大致相同;并且

所述第一非掺杂层的厚度和所述第二非掺杂层的厚度均大于所述掺杂层的厚度。

32. 如权利要求 22-31 中任一项所述的方法,其中所述装置的总厚度在约 100 μm 至约 1mm 的范围内。

33. 如权利要求 22-32 中任一项所述的方法,其中所述掺杂层包含约 0.1at% 至约 5at% 的所述掺杂剂。

34. 如权利要求 22-33 中任一项所述的方法,其中所述主体材料以通式 $A_3B_5O_{12}$ 表示,其中:

A 选自 Y、Lu、Ca、La、Tb、Gd 及其组合;并且

B 选自 Al、Mg、Si、Ga、In 及其组合。

35. 如权利要求 22-34 中任一项所述的方法,其中所述主体材料选自 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Tb)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $Lu_2CaMg_2Si_3O_{12}$ 、 $Lu_2CaAl_4SiO_{12}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 La_2O_2S 、 $SrGa_2S_4$ 、 $CaAlSiN_3$ 、 $Ca_2Si_5N_8$ 和 $CaSiAlON$ 。

36. 如权利要求 22-35 中任一项所述的方法,其中所述主体材料是 $Y_3Al_5O_{12}$ 。

37. 如权利要求 22-35 中任一项所述的方法,其中所述主体材料是 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 。

38. 如权利要求 22-37 中任一项所述的方法,其中掺杂剂是稀土金属。

39. 如权利要求 22-38 中任一项所述的方法,其中所述掺杂剂选自 Ce、Gd、La、Tb、Pr、Eu 及其组合。

40. 如权利要求 22-39 中任一项所述的方法,其中所述掺杂剂是 Ce。

41. 陶瓷体,其是根据权利要求 22-40 中任一项所述的方法制备的。

42. 如权利要求 41 所述的陶瓷体,其中所述陶瓷体当暴露于具有约 455nm 波长的辐射时,呈现出至少约 0.80 的内部量子效率 (IQE)。

43. 照明设备,包括:

光源,其经设置以发出蓝光辐射;和

权利要求 1-21、41 和 42 中任一项所述的陶瓷体,其中所述陶瓷体经设置以接收至少一部分所述蓝光辐射。

44. 产生光的方法,包括将权利要求 1-21、41 和 42 中任一项所述的陶瓷体暴露于蓝光辐射。

用于发光装置的陶瓷体

[0001] 发明背景

[0002] 领域

[0003] 本申请涉及具有磷成分的发光陶瓷材料。

[0004] 描述

[0005] 如发光二极管 (LED)、有机发光二极管 (OLED) 或有时被称为有机电致发光装置 (OEL)、无机电致发光装置 (IEL) 的固态发光装置已被广泛用于许多应用,例如平板显示器、各种仪器的显示器、招牌及装饰照明等。随着这些发光装置的发光效率持续增加,可使得如汽车前灯及一般照明设备的需要更高发光强度的应用很快变得可行。而在这些应用中,白光 LED 是有希望的候选者之一且备受大量关注。

[0006] 内部量子效率 (IQE) 是发光材料所产生的光子与由该发光材料吸收的光子的比例。提高的 IQE 值可以改善照明设备的能量效率;然而,目前仍没有可靠的方法,使得在提高 IQE 的同时,不会降低其发光效率。因此,需要开发可以克服关于 IQE 的这些限制的新发光材料。

[0007] 发明简述

[0008] 本文公开的一些实施方案包括陶瓷体,其包括:包含主体材料及第一浓度的掺杂剂的第一区,其中第一浓度可有效产生发光;以及包含主体材料及第二浓度的掺杂剂的第二区,其中第二浓度小于第一浓度,其中第一区的平均粒径大于第二区的平均粒径。

[0009] 本文公开的一些实施方案包括形成陶瓷体的方法,其包括:形成装置,其中形成装置包括:提供包含主体材料、主体材料前体或其组合的第一非掺杂层,其中所述第一非掺杂层的厚度在约 40 μm 至约 800 μm 的范围内;以及将掺杂层布置在所述第一非掺杂层上,其中所述掺杂层的厚度在约 10 μm 至约 400 μm 的范围内,且所述掺杂层包含所述主体材料、所述主体材料前体或其组合,以及掺杂剂;以及烧结装置,以形成平均粒径大于陶瓷体第二区的平均粒径的陶瓷体第一区;其中所述第一区包含可有效产生发光的第一浓度的所述掺杂剂,且所述第二区包含第二浓度的所述掺杂剂,所述第二浓度小于所述掺杂剂的所述第一浓度。

[0010] 本文公开的一些实施方案包括根据本文公开的任何方法所制备的陶瓷体。

[0011] 本文公开的一些实施方案包括照明设备,其包括:经设置以发射蓝光辐射的光源;以及本文公开的任何陶瓷体,其中陶瓷体经设置以接收至少一部分所述蓝光辐射。

[0012] 本文公开的一些实施方案包括产生光的方法,其包括将本文公开的任何陶瓷体暴露于蓝光辐射下。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1A-B 分别示出在本申请范围内的陶瓷体的一实例的俯视图与侧视图。

[0015] 图 2A-B 分别示出在本申请范围内的陶瓷体的另一实例的俯视图与侧视图。

[0016] 图 3A-B 图示出可根据本文公开的方法烧结的装置的一实例。

[0017] 图 4 示出用于形成陶瓷体的包括层压的一实施方案的制备流程图。

[0018] 图 5 是照明设备的一实例,其可包括本文公开的陶瓷体。

[0019] 图 6 示出实施例 1 所公开的经加工以获得陶瓷体的装置的结构。

[0020] 图 7 是如何可测定内部量子效率 (IQE) 的实例。

[0021] 图 8A-C 示出根据实施例 1 制备的陶瓷体的横截面的背向散射电子式扫描电子显微镜 (SEM-BSE) 图像, 分别包括左部边缘区、中间区以及右部边缘区。

[0022] 图 9 示出根据实施例 1 制备的陶瓷体的飞行时间二次离子质谱 (TOF SIMS) 分析。

[0023] 图 10A-C 示出根据比较例 1 制备的陶瓷体的横截面的背向散射电子式扫描电子显微镜 (SEM-BSE) 图像, 分别包括左部边缘区、中间区以及右部边缘区。

[0024] 图 11A-B 示出实施例 2 所公开的经加工以获得陶瓷体的装置的结构。

[0025] 发明详述

[0026] 本文公开的一些实施方案包括包含第一区以及第二区的陶瓷体。第一区可包含主体材料及第一浓度的掺杂剂, 其中第一浓度的掺杂剂可有效地产生发光。第二区可包含主体材料及第二浓度的掺杂剂。在一些实施方案中, 第一区的平均粒径大于第二区的平均粒径。在一些实施方案中, 陶瓷体可呈现优异的内部量子效率 (IQE)。本文公开的一些实施方案包括本文公开陶瓷体的制备和使用方法。本文公开的一些实施方案还包括包含所公开陶瓷体的照明设备。

[0027] 例如, 可通过烧结装置来制备陶瓷体。因此, “陶瓷体” 一般是指可用作照明目的的最终发光材料, 而 “装置” 是指可经烧结以形成可发光陶瓷的复合材料。在下文中将更进一步地探讨, 烧结装置是获得具有第一区和第二区的陶瓷体的一种方法。

[0028] 图 1A 及图 1B 分别示出在本申请范围内陶瓷体的一实例的俯视图与侧视图。陶瓷体 100 包括第一区 110 以及第二区 120。第一区 110 可包含主体材料及可以有效产生发光的第一浓度的掺杂剂。第二区 120 可包含主体材料以及第二浓度的掺杂剂。第二区 120 中的掺杂剂的第二浓度可以小于第一区 110 中的掺杂剂的第一浓度。第一区 110 的平均粒径可以大于第二区 120 的平均粒径。

[0029] 如图所示, 第一区 110 大致上位于接近陶瓷体 100 中心处。因此, 在一些实施方案中, 第一区可以包括陶瓷体的中央核心。如图所示, 第二区 120 大致上位于或接近陶瓷体 100 的外部表面。在一些实施方案中, 第二区可包括陶瓷体的至少一部分外部表面。在一些实施方案中, 第二区可以包括陶瓷体的基本上所有外部表面。

[0030] 在一些实施方案中, 第一区和第二区可以一起包括陶瓷体的全部体积。也就是说, 第一区的体积和第二区的体积之和可以与陶瓷体的体积大致相同。例如, 如图 1A 及图 1B 所示, 第一区 110 和第二区 120 一起形成整个陶瓷体 100。在一些实施方案中, 陶瓷体由第一区和第二区组成。在一些实施方案中, 陶瓷体基本上由第一区和第二区组成。在一些实施方案中, 陶瓷体 100 中第一区 110 基本上被第二区 120 环绕。

[0031] 图 2A 和图 2B 分别示出在本申请范围内陶瓷体的另一实例的俯视图与侧视图。陶瓷体 200 包括第一区 210、第二区 220 以及第三区 230。第一区 210 可包含主体材料及可以有效产生发光的第一浓度的掺杂剂。第二区 220 可包含主体材料以及第二浓度的掺杂剂。第三区 230 可包含主体材料以及第三浓度的掺杂剂。第二区 220 中的掺杂剂的第二浓度和第三区 230 中的掺杂剂的第三浓度可以各自小于第一区中的掺杂剂的第一浓度。第一区 210 的平均粒径可以大于第二区 220 的平均粒径和第三区 230 的平均粒径中的每一个。

[0032] 第二区和第三区 (例如如图 2A 和图 2B 中的第二区 220 和第三区 230) 的掺杂剂的

相对浓度并没有特别地限制。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度和第三区中的掺杂剂的第三浓度大致相同。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度大于第三区中的掺杂剂的第三浓度。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度小于第三区中的掺杂剂的第三浓度。

[0033] 第二区和第三区(例如如图 2A 和图 2B 中的第二区 220 和第三区 230)的相对平均粒径也并没有特别地限制。在一些实施方案中,第二区的平均粒径和第三区的平均粒径大致相同。在一些实施方案中,第二区的平均粒径小于第三区的平均粒径。在一些实施方案中,第二区的平均粒径大于第三区的平均粒径。

[0034] 在一些实施方案中,第一区、第二区和第三区可以一起包括陶瓷体的全部体积。也就是说,第一区的体积、第二区的体积和第三区的体积之和可以与陶瓷体的体积大致相同。例如,如图 2A 及图 2B 所示,第一区 210、第二区 220 和第三区 230 一起形成整个陶瓷体 200。在一些实施方案中,第一区、第二区和第三区可以一起包括陶瓷体的实质体积。在一些实施方案中,陶瓷体由第一区、第二区和第三区组成。在一些实施方案中,陶瓷体基本上由第一区、第二区和第三区组成。

[0035] 根据本申请的教导,本领域技术人员可以了解,陶瓷体的几何形状并没有特别地限制,且可容易地改变。因此,本申请的范围包括各种其他几何形状,而非受限于图 1 及图 2 中所示的一般长方体。同样地,陶瓷体中的区的几何形状也并没有特别限制。例如,区可以有弯曲的轮廓(如图 1 所示)或形成多层(如图 2 所示)。本申请范围内陶瓷体的区还包括各种其他几何形状。

[0036] 第一区的体积并没有特别地限制。例如,第一区的体积相对于陶瓷体总体积可为至少约 10%、至少约 25%、至少约 40%、至少约 50%、至少约 60%、至少约 75%、至少约 90%或至少约 95%。例如,第一区的体积相对于陶瓷体总体积可以为不超过约 98%、不超过约 95%、不超过约 90%、不超过约 80%、不超过约 70%、不超过约 50%或不超过约 40%。在一些实施方案中,第一区的体积相对于陶瓷体总体积在约 10%至约 98%的范围内。在一些实施方案中,第一区的体积相对于陶瓷体总体积在约 25%至约 90%的范围内。

[0037] 第二区的体积也并没有特别地限制。例如,第二区的体积相对于陶瓷体总体积可为至少约 1%、至少约 5%、至少约 10%、至少约 20%、至少约 25%或至少约 40%。例如,第二区的体积相对于陶瓷体总体积可以为不超过约 90%、不超过约 75%、不超过约 50%、不超过约 40%、不超过约 30%、不超过约 20%或不超过约 10%。在一些实施方案中,第二区的体积相对于陶瓷体总体积在约 10%至约 98%的范围内。在一些实施方案中,第二区的体积相对于陶瓷体总体积在约 25%至约 90%的范围内。在一些实施方案中,第二区的体积小于第一区的体积。

[0038] 任选的第三区的体积也并没有特别地限制。例如,第三区可以为上述与第二区相关的任何体积百分比。在一些实施方案中,第三区的体积和第二区的体积大致相同。在一些实施方案中,第三区的体积大于第二区的体积。在一些实施方案中,第三区的体积小于第二区的体积。在一些实施方案中,第一区的体积大于第一区的体积。

[0039] 陶瓷体的区(例如陶瓷体中第一区、第二区和任选的第三区)中的主体材料可包括各种已知主体材料。在一些实施方案中,主体材料以通式 $A_3B_5O_{12}$ 表示,其中 A 选自 Y、Lu、Ca、La、Tb、Gd 及其组合;并且 B 选自 Al、Mg、Si、Ga、In 及其组合。在一些实施方案中,A 包括

Y。在一些实施方案中,A 包括 Gd。在一些实施方案中,A 包括 Y 和 Gd。在一些实施方案中,A 包括 Lu。在一些实施方案中,B 包括 Al。可被包括于陶瓷体的区中的主体材料的非限制性实例包括: $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Tb)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ 、 $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $Lu_2CaMg_2Si_3O_{12}$ 、 $Lu_2CaAl_4SiO_{12}$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 La_2O_2S 、 $SrGa_2S_4$ 、 $CaAlSiN_3$ 、 $Ca_2Si_5N_8$ 以及 $CaSiAlON$ 。在一些实施方案中,主体材料为石榴石。在一些实施方案中,主体材料为 $(Y_{1-y}Gd_y)_3Al_5O_{12}$, 其中 $0.05 < y < 0.40$ 。在一些实施方案中,主体材料为 $(Y_{1-y}Gd_y)_3Al_5O_{12}$, 其中 $0.05 < y < 0.15$ 。在一些实施方案中,主体材料为 $(Y_{0.90}Gd_{0.10})_3Al_5O_{12}$ 。在一些实施方案中,主体材料为 $Y_3Al_5O_{12}$ 。

[0040] 在一些实施方案中,陶瓷体的掺杂剂可为稀土金属。掺杂剂的非限制性实例包括 Nd、Er、Eu、Cr、Yb、Sm、Tb、Ce、Pr、By、Ho、Lu 及其组合。在一些实施方案中,掺杂剂为 Ce。例如,陶瓷体中经掺杂的钇铝石榴石 (yttrium aluminum garnet) 区可用通式 $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ 表示, 其中 $0 < x \leq 1$ 。在另一实例中,陶瓷体中经掺杂的钇铝石榴石区可用通式 $(Y_{1-y-x}Gd_yCe_x)_3Al_5O_{12}$ 表示, 其中 $0 < y+x \leq 1$ 。在一些实施方案中, $0.05 < y < 0.40$ 和 / 或 $0.0001 < x < 0.02$ 。在一些实施方案中, $0.5 < y < 0.15$ 和 / 或 $0.002 < x < 0.005$ 。

[0041] 第一区中的第一浓度掺杂剂可以改变。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度可为至少约 0.01 原子% (at%)、至少约 0.05at%、至少约 0.1at%、至少约 0.2at%、至少约 0.3at%、至少约 0.5at%、至少约 0.8at%、至少约 1at%、至少约 1.5at% 或至少约 2at%。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度可为不超过约 10at%、不超过约 5at%、不超过约 4at%、不超过约 2at%、不超过约 1.5at%、不超过约 1at%、不超过约 0.8at% 或不超过约 0.5at%。在一些实施方案中,第一区中的掺杂剂的第一浓度可以在约 0.01at% 至约 10at% 的范围内。在一些实施方案中,第一区中的掺杂剂的第一浓度可以在约 0.2at% 至约 1at% 的范围内。

[0042] 第二区中的掺杂剂的第二浓度可小于第一区中的掺杂剂的第一浓度。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度不超过约 0.2at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度不超过约 0.1at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度不超过约 0.05at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度为至少约 0.001at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度为至少约 0.005at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度为至少约 0.01at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度为至少约 0.05at%。在一些实施方案中,第二区中的掺杂剂的第二浓度在约 0.001at% 至约 0.2at% 的范围内。

[0043] 第一区中的掺杂剂的第一浓度与第二区中的掺杂剂的第二浓度的比例可以改变。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第二区中的掺杂剂的第二浓度的比例可以为大于 1:1、至少约 1.2:1、至少约 1.5:1、至少约 1.7:1、至少约 2:1 或至少约 3:1。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第二区中的掺杂剂的第二浓度的比例可以不超过约 4:1、不超过约 3.5:1、不超过约 3:1、不超过约 2:1 或不超过约 1.5:1。在一些实施方案中,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第二区中的掺杂剂的第二浓度的比例可在约 4:1 至 1:1 的范围内。

[0044] 第三区中的掺杂剂的第三浓度可小于第一区中的掺杂剂的第一浓度。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度与第二区中的掺杂剂的第二浓度大致相同。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度小于第二区中的掺杂剂的第二浓度。在一些实

实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度可大于第二区中的掺杂剂的第二浓度。在一些实施方案中,第三区的平均粒径小于第二区的平均粒径,且第三区中的掺杂剂的第三浓度小于第二区中的掺杂剂的第二浓度。在一些实施方案中,第三区的平均粒径大于第二区的平均粒径,且第三区中的掺杂剂的第三浓度大于第二区中的掺杂剂的第二浓度。

[0045] 在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度不超过约 0.2at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度不超过约 0.1at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度不超过约 0.05at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度为至少约 0.001at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度为至少约 0.005at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度为至少约 0.01at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度为至少约 0.005at%。在一些实施方案中,第三区中的掺杂剂的第三浓度在约 0.001at%至约 0.2at%的范围内。

[0046] 第一区中的掺杂剂的第一浓度与第三区中的掺杂剂的第三浓度的比例可以改变。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第三区中的掺杂剂的第三浓度的比例可以大于 1:1、至少约 1.2:1、至少约 1.5:1、至少约 1.7:1、至少约 2:1 或至少约 3:1。例如,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第三区中的掺杂剂的第三浓度的比例可以不超过约 4:1、不超过约 3.5:1、不超过约 3:1、不超过约 2:1 或不超过约 1.5:1。在一些实施方案中,第一区中的掺杂剂的第一浓度与第三区中的掺杂剂的第三浓度的比例可为约 4:1 至 1:1。

[0047] 只要大于第二区的平均粒径,则第一区的平均粒径并没有特别地限制。例如,第一区的平均粒径可以为至少约 5 μm 、至少约 10 μm 、至少约 20 μm 、至少约 30 μm 、至少约 40 μm 、至少约 50 μm 或至少约 75 μm 。例如在一些实施方案中,第一区的平均粒径可为不超过约 100 μm 、不超过约 75 μm 、不超过约 50 μm 、不超过约 40 μm 或不超过约 30 μm 。在一些实施方案中,第一区的平均粒径可在约 5 μm 至约 100 μm 的范围内。在一些实施方案中,第一区的平均粒径可在约 10 μm 至约 80 μm 的范围内。

[0048] 只要小于第一区的平均粒径,则第二区的平均粒径在并没有特别地限制。例如,第二区的平均粒径可为不超过约 30 μm 、不超过约 20 μm 、不超过约 10 μm 或不超过约 5 μm 。例如,第二区的平均粒径可为至少约 1 μm 、至少约 5 μm 、至少约 10 μm 或至少约 20 μm 。在一些实施方案中,第二区的平均粒径可为不超过约 30 μm 。在一些实施方案中,第二区的平均粒径可在约 1 μm 至约 30 μm 的范围内。在一些实施方案中,第二区的平均粒径可在约 5 μm 至约 30 μm 的范围内。

[0049] 只要小于第一区的平均粒径,则任选的第三区的平均粒径并没有特别地限制。例如,第三区的平均粒径可为不超过约 30 μm 、不超过约 20 μm 、不超过约 10 μm 或不超过约 5 μm 。例如,第三区的平均粒径可为至少约 1 μm 、至少约 5 μm 、至少约 10 μm 或至少约 20 μm 。在一些实施方案中,第三区的平均粒径可为不超过约 30 μm 。在一些实施方案中,第三区的平均粒径可在约 1 μm 至约 30 μm 的范围内。在一些实施方案中,第三区的平均粒径可在约 5 μm 至约 30 μm 的范围内。在一些实施方案中,任选的第三区的平均粒径与第二区的平均粒径大致相同。在一些实施方案中,任选的第三区的平均粒径约大于第二区的平均粒径。在一些实施方案中,任选的第三区的平均粒径小于第二区的平均粒径。

[0050] 如上文所公开,本文公开的陶瓷体的一优势在于其可呈现优异的内部量子效率。在一些实施方案中,当陶瓷体暴露于波长约 455nm 的辐射下,陶瓷体可呈现出至少约 0.80

的内部量子效率 (IQE)。在一些实施方案中,当陶瓷体暴露于波长约 455nm 的辐射下,陶瓷体可呈现出至少约 0.85 的内部量子效率 (IQE)。在一些实施方案中,当陶瓷体暴露于波长约 455nm 的辐射下,陶瓷体可呈现出至少约 0.90 的内部量子效率 (IQE)。

[0051] 制备发光陶瓷体的方法

[0052] 本文公开的一些实施方案包括形成陶瓷体(如任何上文公开的陶瓷体)的方法。在一些实施方案中,所述方法可包括烧结装置,其中该装置包括在两层非掺杂层之间插入的掺杂层。

[0053] 领域内已知许多用于烧结装置以形成陶瓷体的方法。例如,根据美国专利第 7,514,721 号、美国专利公开第 2009/0108507 号、美国专利申请第 61/446,346 号和美国专利申请第 13/306,797 号的公开内容,可以层压并烧结两个或更多个铸带。作为另一实例,美国专利公开第 2009/0212697 和美国专利申请第 61/315,763 号公开了可以通过模制(molding)和烧结磷光体(phosphor)混合物来制备陶瓷体。

[0054] 图 3A 和图 3B 图示出可根据本文公开的方法烧结的装置的实施方案。图 3A 为装置 300 的侧视图,装置 300 具有插入于第一非掺杂层 320 和第二非掺杂层 330 之间的掺杂层 310。图 3B 示出装置 300 的透视图。例如,通过在适当的条件下设置和烧结装置 300,可以制得具有第一区、第二区和第三区(如图 2A 和图 2B 所示)的陶瓷体。

[0055] 装置的掺杂层可以包含主体材料、主体材料前体或其组合。主体材料可以为上文与陶瓷体相关的任何主体材料。例如,主体材料可为钇铝石榴石。主体材料前体可为任何在制程(如烧结)中将会形成主体材料的成分。例如,钇铝石榴石的前体可为化学计量比为 3:5 的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的混合物,其在烧结过程中形成钇铝石榴石。在一些实施方案中,掺杂层包括至少约 50% 的主体材料和/或与主体材料等价量的主体材料前体。在一些实施方案中,掺杂层包括至少约 80% 的主体材料和/或与其等价量的前体。在一些实施方案中,掺杂层包括至少约 90% 的主体材料和/或与其等价量的前体。在一些实施方案中,掺杂层基本上由主体材料和所需的掺杂剂组成。

[0056] 掺杂层还包括掺杂剂,例如 Nd、Er、Eu、Cr、Yb、Sm、Tb、Ce、Pr、Dy、Ho、Lu 及其组合。在一些实施方案中,掺杂剂为 Ce。掺杂层中的掺杂剂的量可为在烧结完成后有效引起发光陶瓷体发光的量。在一些实施方案中,掺杂层包括约 0.1at% 至约 10at% 的掺杂剂。例如,掺杂层可包括至少约 0.5at%、至少约 1at%、至少约 1.5at% 或至少约 2at% 的掺杂剂。例如,掺杂层可包括不超过约 5at%、不超过约 4at%、不超过约 3.5at%、不超过约 3at%、不超过约 2at%、不超过约 1.5at% 或不超过约 1at% 的掺杂剂。例如,掺杂层可包括至少约 0.01at%、至少约 0.05at%、至少约 0.1at%、至少约 0.5at% 或至少约 1at% 的掺杂剂。在一些实施方案中,掺杂层包括大致均匀分布的掺杂剂。

[0057] 装置中的非掺杂层也可包含主体材料、主体材料前体或其组合。非掺杂层中的主体材料可与掺杂层中的主体材料相同或不同。在一些实施方案中,主体材料可为钇铝石榴石。在一些实施方案中,非掺杂层包括至少约 50% 的主体材料和/或与其等价量的前体。在一些实施方案中,非掺杂层包括至少约 80% 的主体材料和/或与其等价量的前体。在一些实施方案中,非掺杂层包括至少约 90% 的主体材料和/或与其等价量的前体。在一些实施方案中,非掺杂层基本上由主体材料和/或与其等价量的前体组成。然而,非掺杂层中可以基本上没有掺杂剂。在一些实施方案中,非掺杂层可包括无法有效引起发光陶瓷体发光

的掺杂剂的量。在一些实施方案中,非掺杂层可包括少于 0.05at% 的掺杂剂。在一些实施方案中,非掺杂层可包括少于 0.01at% 的掺杂剂。在一些实施方案中,非掺杂层可包括少于 0.001at% 的掺杂剂。

[0058] 在一些实施方案中,掺杂层和非掺杂层的相对厚度可影响掺杂剂在陶瓷体的不同区中的分布。例如,对于较薄的掺杂层,掺杂层内的掺杂剂可以扩散进入相邻的非掺杂层,这降低了最大掺杂剂浓度。

[0059] 在一些实施方案中,掺杂层的厚度被设置成能够降低掺杂层内的初始掺杂剂浓度。在一些实施方案中,掺杂层的厚度被设置成在烧结过程中,能够实现从掺杂层扩散出并扩散入非发光层或非掺杂层。在一些实施方案中,掺杂层的厚度在约 10 μm 至约 400 μm 的范围内。在一些实施方案中,掺杂层的厚度在约 40 μm 至约 200 μm 的范围内。例如,掺杂层的厚度可为至少约 20 μm 、至少约 30 μm 、至少约 40 μm 、至少约 50 μm 、至少约 100 μm 、至少约 150 μm 或至少约 200 μm 。例如,掺杂层的厚度也可不超过约 400 μm 、不超过约 300 μm 、不超过约 250 μm 、不超过约 200 μm 、不超过约 150 μm 、不超过约 120 μm 、不超过约 100 μm 、不超过约 80 μm 或不超过约 70 μm 。

[0060] 非掺杂层的厚度可各自独立地在约 40 μm 至约 800 μm 的范围内。在一些实施方案中,非掺杂层的厚度可各自独立地在约 40 μm 至约 400 μm 的范围内。例如,非掺杂层的厚度可各自独立地为至少约 40 μm 、至少约 80 μm 、至少约 100 μm 或至少约 200 μm 。例如,非掺杂层的厚度可各自独立地为不超过约 400 μm 、不超过约 300 μm 、不超过约 250 μm 、不超过约 200 μm 或不超过约 150 μm 。在一些实施方案中,至少一层非掺杂层(例如一层或两层非掺杂层)的厚度可小于或等于掺杂层的厚度。在一些实施方案中,至少一层非掺杂层(例如一层或两层非掺杂层)的厚度可大于或等于掺杂层的厚度。

[0061] 装置可基本上由一层掺杂层和两层非掺杂层组成(如图 3A 和 3B 中的装置 300)。换句话说,装置包括一层掺杂层和两层非掺杂层,而不包括任何其他可形成发光区的层。第一非掺杂层和第二非掺杂层的厚度可各自独立地为诸如上文所公开厚度的任何厚度。例如,第一非掺杂层的厚度可在约 40 μm 至约 400 μm 的范围内,且第二非掺杂层的厚度可在约 40 μm 至约 400 μm 的范围内。在一些实施方案中,第一非掺杂层比掺杂层更厚。在一些实施方案中,第二非掺杂层比掺杂层更厚。在一些实施方案中,第一非掺杂层和第二非掺杂层均比掺杂层更厚。在一些实施方案中,第一非掺杂层和第二非掺杂层的厚度不相同。在一些实施方案中,第一非掺杂层和第二非掺杂层的厚度大致相同。

[0062] 装置的总厚度不受特别地限制。在一些实施方案中,装置的厚度可在约 10 μm 至约 1mm 的范围内。例如,装置的厚度可为至少约 10 μm 、至少约 50 μm 、至少约 100 μm 、至少约 200 μm 或至少约 250 μm 。例如,装置的厚度可为不超过约 1mm、不超过约 800 μm 、不超过约 600 μm 、不超过约 400 μm 或不超过约 300 μm 。

[0063] 图 4 示出包括层压的形成陶瓷体的一实施方案的制备流程图。首先,可任选地调整原材料(例如基于硝酸盐或氧化物的原材料,诸如用于形成 YAG 的 Y_2O_3 和 Al_2O_3) 的粒径,以降低铸带在溶剂挥发时因毛细作用力产生的破裂。例如,可通过对原材料颗粒进行预退火来调整粒径,以获得所需的粒径。可以在约 800 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1800 $^{\circ}\text{C}$ (或更优选为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 至约 1500 $^{\circ}\text{C}$) 的温度范围内进行原材料颗粒的预退火,以得到所需的粒径。预退火可于真空、空气、 O_2 、 H_2 、 H_2/N_2 或惰性气体(例如 He、Ar、Kr、Xe、Rn 或其组合)中进行。在一实施方案中,

将各原材料（例如用于形成 YAG 的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 ）调整成有大致相同的粒径。在另一实施方案中，颗粒的 BET 表面积在约 $0.5m^2/g$ 至约 $20m^2/g$ 、约 $1.0m^2/g$ 至约 $10m^2/g$ 或约 $3.0m^2/g$ 至约 $6.0m^2/g$ 的范围内。

[0064] 接着，可制备陶瓷浆料 (slurry)，以用于后续浇铸成带。预制的磷光体（例如通过本文公开的基于流动的热化学合成途径制备的磷光体）和 / 或化学计量的原材料可与各种成分混合以形成混合物。用作混合物的成分的实例包括但不限于：掺杂剂、分散剂、塑化剂、粘合剂、烧结助剂以及溶剂。

[0065] 在一些实施方案中，若需要时，可使用少量的助熔剂材料（例如烧结助剂），以改善装置的烧结特性。在一些实施方案中，烧结助剂可包括但不限于：正硅酸四乙酯 (TEOS)、胶态二氧化硅、氧化锂、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钡、氧化钙、氧化锶、氧化硼、或氟化钙。其他烧结助剂包括但不限于：碱金属卤化物（例如 NaCl 或 KCl）和有机化合物（例如尿素）。在一些实施方案中，装置包括介于约 0.01wt% 至约 5wt% 之间、介于约 0.05wt% 至约 5wt% 之间、介于约 0.1wt% 至约 4wt% 之间或介于约 0.3wt% 至约 1wt% 之间的助熔剂材料或烧结助剂。烧结助剂可与原材料混合。例如，在一些实施方案中，可加入正硅酸四乙酯 (TEOS) 于原材料中，以提供所需量的烧结助剂。在一实施方案中，在装置中提供约 0.05wt% 至约 5wt% 的 TEOS。在一些实施方案中，TEOS 的量可介于约 0.3wt% 至约 1wt% 之间。

[0066] 在一些实施方案中，也可包括各种塑化剂，以降低玻璃转换温度和 / 或提高陶瓷的柔韧性 (flexibility)。塑化剂的非限制性实例包括：基于二羧酸酯 / 三羧酸酯的塑化剂，如邻苯二甲酸双 (2-乙基己基) 酯、邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸双 (正丁基) 酯、邻苯二甲酸丁基苄酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯及邻苯二甲酸二正己酯；基于己二酸酯的塑化剂，如己二酸双 (2-乙基己基) 酯、己二酸二甲酯、己二酸单甲酯及己二酸二辛酯；基于癸二酸酯的塑化剂，如癸二酸二丁酯及顺丁烯二酸酯；顺丁烯二酸二丁酯；顺丁烯二酸二异丁酯；聚亚烷基二醇，如聚乙二醇、聚丙二醇及其共聚物；苯甲酸酯；环氧化植物油；磺酰胺，如 N-乙基甲苯磺酰胺、N-(2-羟丙基) 苯磺酰胺及 N-(正丁基) 苯磺酰胺；有机磷酸酯，如磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯；乙二醇 / 聚醚类，如二己酸三甘醇酯、二庚酸四甘醇酯；柠檬酸烷基酯，如柠檬酸三乙酯、柠檬酸乙酰基三乙酯、柠檬酸三丁酯、柠檬酸乙酰基三丁酯、柠檬酸三辛酯、柠檬酸乙酰基三辛酯、柠檬酸三己酯、柠檬酸乙酰基三己酯、柠檬酸丁酰基三己酯及柠檬酸三甲酯；烷基磺酸苯酯；以及上述的混合物。

[0067] 在一些实施方案中，间或向原料粉末中加入粘合剂树脂和溶剂，可使制程更容易进行。粘合剂为任何促进组合物中颗粒的粘附性的物质，其中所述组合物待经加热而形成复合材料。粘合剂的一些非限制性实例包括：聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯、聚乙二醇、聚乙烯氢吡咯酮、聚乙酸乙烯酯以及聚丁酸乙烯酯等。在一些但非所有的情况下，粘合剂足够的挥发性是有用的，粘合剂可于烧结阶段从前体混合物中完全移除或消除。可使用的溶剂包括但不限于：水，低级烷醇例如但不限于变性乙醇、甲醇、异丙醇及其混合物，优选是变性乙醇、二甲苯、环己酮、丙酮、甲苯及甲基乙基酮，以及上述的混合物。在一优选实施方案中，溶剂为二甲苯与乙醇的混合物。

[0068] 在一些实施方案中，分散剂可以是 Flowen、鱼油、长链聚合物、硬脂酸、氧化鲱鱼

油、二羧酸类如琥珀酸、失水山梨醇单油酸酯 (orbitan monooleate)、乙二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸及它们的混合物。

[0069] 然后,例如在约 0.5 小时至约 100 小时(优选是约 6 小时至约 48 小时,或更优选是约 12 小时至约 24 小时)的时间范围内通过球磨混合物,使混合物粉碎以形成浆料。球磨可利用包含除在混合物中混合的成分以外的材料的磨球(例如对形成 YAG 的混合物而言,磨球可为 ZrO_2)。在实施方案中,球磨包括在一段时间后以过滤或其他已知分离方法分离磨球。在一些实施方案中,浆料的粘度在约 10cP 至约 5000cP(优选为约 100cP 至约 3000cP,或更优选为约 400cP 至约 1000cP) 的范围内。

[0070] 第三,可把浆料浇铸于离型基板(例如是涂覆有硅酮的聚对苯二甲酸乙二酯基板)上以形成带。例如,可使用刮刀将浆料浇铸于移动载体上并使其干燥以形成带。可通过改变刮刀和移动载体之间的空隙来调整铸带的厚度。在一些实施方案中,刮刀和移动载体之间的空隙在约 0.125mm 至约 1.25mm、约 0.25mm 至约 1.00mm,或约 0.375mm 至约 0.75mm 的范围内。同时,移动载体的速度可在约 10cm/min 至约 150cm/min、约 30cm/min 至约 100cm/min,或在约 40cm/min 至约 60cm/min 的速率范围内。通过调整移动载体速度和刮刀与移动载体之间的空隙,带的厚度可在约 20 μm 至 300 μm 之间。浇铸后,可任选地将带切割成所需的形状。

[0071] 层压两个或更多个带以形成装置。层压步骤可包括叠置两个或更多个带(例如叠置 2 至 100 个带),然后对叠置的带施加热和单向压力(例如垂直于带表面的压力)。例如,将叠置的带加热到超过带中包含的粘合剂的玻璃化转变温度(T_g),然后用金属模具进行单向压缩。在一些实施方案中,单向压力在约 1Mpa 至约 500Mpa、或约 30Mpa 至约 60Mpa 的范围内。在一些实施方案中,加热和施加压力的时间在约 1min 至约 60min 的范围内、在约 15min 至约 45min 的范围内,或为约 30min。层压步骤可任选地包括使用例如成形模具,以在装置上形成各种形状(例如孔或柱)或图案。

[0072] 叠置的带可经布置以获得所需的装置和层厚度。例如,可将带叠置以获得如图 3A 和 3B 所示的配置。可通过改变装置中带的数目来调整掺杂层的厚度和一层或多层非掺杂层的厚度。例如,若要得到较厚的非掺杂层,可将额外的带层加入装置。

[0073] 在烧结之前,可完成任选的脱粘制程。脱粘制程包括分解装置内至少一部分的有机成分(例如使装置内的粘合剂和塑化剂挥发)。作为实例,可在空气中以约 0.1 $^{\circ}C/min$ 至约 10 $^{\circ}C/min$ 、约 0.3 $^{\circ}C/min$ 至约 5 $^{\circ}C/min$ 或约 0.5 $^{\circ}C/min$ 至约 1.5 $^{\circ}C/min$ 的速率加热装置至在约 300 $^{\circ}C$ 至约 1200 $^{\circ}C$ 的范围内、在约 500 $^{\circ}C$ 至约 1000 $^{\circ}C$ 的范围内或约 800 $^{\circ}C$ 的温度。加热步骤也可包括将温度维持约 30min 至约 300min 的时间段,这可根据装置的厚度来选择。

[0074] 本文公开的方法可包括烧结装置以获得陶瓷体。在本申请的教导下,本领域技术人员可选择适当的装置配置和烧结条件,以获得发光陶瓷,例如本文所公开的具有第一区和第二区的发光陶瓷。

[0075] 不受任何特定的理论所限制,应了解本文所公开的制程会使得掺杂剂从掺杂层扩散出并扩散入非掺杂层。根据烧结条件和装置配置,可调整陶瓷体中的掺杂剂的分布(profile)。同样地,烧结条件可影响陶瓷体中晶粒边界的大小和分布。

[0076] 特别地,装置制备期间利用的一些制程因素可用于控制或调整在最终陶瓷体中的

粒径与晶粒分布。这些因素包括起始粉末尺寸、烧结温度、压力以及时间。更具体地,为了使两个区均具有较大的平均粒径,优选的是较小的起始粉末尺寸、较高的烧结温度和真空、以及延长烧结的时间。例如,当烧结包括高温(如 1700°C)时,接近陶瓷体表面的晶粒边界会小于陶瓷体中央核心的晶粒边界。此外,还可通过施用层压结构(例如掺杂层和掺杂层的厚度)来控制粒径的分布。

[0077] 装置可在约 1200°C 至约 1950°C、约 1300°C 至约 1900°C、约 1350°C 至约 1850°C,或约 1500°C 至约 1800°C 范围内的温度下,于真空、空气、O₂、H₂、H₂/N₂或惰性气体(例如 He、Ar、Kr、Xe、Rn 或其组合)中烧约 1 小时至约 20 小时、约 2 小时至约 10 小时,或约 2 小时至约 5 小时的时间范围。在一些实施方案中,脱粘制程和烧结制程在单一步骤中完成。

[0078] 为了减少装置的变形(例如翘曲、拱起、弯曲等),可在加热步骤期间将装置夹于覆盖板之间。覆盖板可包括熔点高于加热步骤期间所施加的温度的材料。此外,覆盖板可是足够多孔的,以允许挥发性成分传输穿过覆盖板。例如,覆盖板可为孔隙度约 40% 的二氧化锆。

[0079] 使用陶瓷体的照明设备及方法

[0080] 一些实施方案提供了照明设备,其具有光源以及陶瓷体,陶瓷体设置为接收光源发出的至少一部分辐射。陶瓷体可包括第一区和第二区,例如上文所公开的任何陶瓷体。

[0081] 在一些实施方案中,光源可设置为发出蓝光辐射。例如,蓝光辐射的峰值发射波长介于约 360nm 至约 500nm 之间。在一些实施方案中,光源发出的辐射具有介于约 450nm 至约 500nm 之间的峰值发射波长。一些实施方案包括半导体 LED 光源。作为实例,光源可为与电源耦合的基于 AlInGaN 的单晶半导体材料。

[0082] 图 5 是照明设备的实例,其可包括一个或多个本文所公开的陶瓷体。照明设备 500 包括基座 510 以及安置于其上的光源 515(例如常规基级 LED)。光源 515 和陶瓷体 530 相邻接,而陶瓷体 530 接收光源 515 所发出的至少一部分光。任选的封装树脂 525 放置在光源 515 和陶瓷体 530 的上方。陶瓷体 530 可包括本申请所公开的任何陶瓷体。

[0083] 虽然描述了一些包括 LED 的设备并用作实例,但这些 LED 仅代表本申请的一些实施方案。其他适用于包括经烧结的陶瓷板的光学装置包括但不限于 OLED 和 IEL。

[0084] 本文还公开了产生发光的方法,包括将本申请所公开的任何陶瓷体暴露于蓝光辐射下。例如,蓝光辐射的峰值发射波长可介于约 360nm 和约 500nm 之间。在一些实施方案中,蓝光辐射的峰值发射波长介于约 450nm 和约 500nm 之间。

实施例

[0085] 以下实施例中将进一步详细公开其他实施方案,其并非以任何形式来限制权利要求的范围。

[0086] 实施例 1

[0087] (a) (Y_{0.99}Ce_{0.01})₃Al₅O₁₂ 固态反应粉末:使用 2.817g 的 BET 表面积为 4.6m²/g 的 Y₂O₃ 粉末(99.99%, Nippon Yttrium Company Ltd.)、2.141g 的 BET 表面积为 5.6m²/g 的 Al₂O₃ 粉末(99.99%, AKP-30 等级, Sumitomo Chemicals Company Ltd.)以及 0.109g 的硝酸铈(III)六水合物(纯度 99.99%, Sigma-Aldrich)作为前体,以于加热期间(如烧结期间)形成 (Y_{0.99}Ce_{0.01})₃Al₅O₁₂。

[0088] (b) $Y_3Al_5O_{12}$ 固态反应粉末: 使用 2.853g 的 BET 表面积为 $4.6\text{ m}^2/\text{g}$ 的 Y_2O_3 粉末 (99.99%, Nippon Yttrium Company Ltd.) 和 2.147g 的 BET 表面积为 $5.6\text{ m}^2/\text{g}$ 的 Al_2O_3 粉末 (99.99%, AKP-30 等级, Sumitomo Chemicals Company Ltd.) 作为前体以形成 $Y_3Al_5O_{12}$, 从而于加热期间 (如烧结期间) 形成 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$ 。

[0089] (c) 形成装置: 将 50ml 的高纯度 Al_2O_3 球磨罐用 20g 的直径 3mm 的 Y_2O_3 稳定化 ZrO_2 球填满。然后, 向球磨罐中添加 5g 的上述准备的一种 SSR 粉末混合物、0.10g 的分散剂 (Flowlen G-700, Kyo-eisha)、0.35g 的乙烯缩丁醛-乙烯醇-乙酸乙烯酯共聚物 (Aldrich)、0.175g 的邻苯二甲酸苄基正丁酯 (98%, Alfa Aesar)、0.175g 的聚乙二醇 ($M_n = 400$, Aldrich)、作为烧结助剂的 0.025g 正硅酸四乙酯 (Fluka)、1.583g 的二甲苯 (Fisher Scientific, 实验室级) 和 1.583g 的乙醇 (Fisher Scientific, 试剂酒精)。通过球磨上述混合物 24 小时产生浆料。

[0090] 当球磨完成时, 使用注射器使陶瓷浆料通过孔径为 0.05mm 的金属筛网过滤器。利用可调式膜涂布器 (Paul N. Gardner Company Inc.) 以 30cm/min 的浇铸速率将获得的浆料浇铸于离型基板上, 例如涂覆有硅酮的 Mylar[®] 承载基板 (Tape Casting Warehouse)。膜涂布器上的刀片间隙经设定以得到所需的厚度。每一铸带在环境大气下干燥整夜, 以产生生片 (green sheet)。

[0091] 利用金属打孔机将包括 SSR $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$ 或 $Y_3Al_5O_{12}$ 的干燥铸带切割成直径 13mm 的圆形。一次层压中, 五片 SSR $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_3Al_5O_{12}$ (1.0at% Ce) 经切割铸带 (各为 $40\text{ }\mu\text{m}$) 的每一侧上分层堆积有两片 SSR YAG 经切割的铸带 (每片为 $100\text{ }\mu\text{m}$)。将分层堆积的复合材料放置于具有镜面抛光表面的圆模之间且于加热板上加热至 80°C , 之后使用液压机以 5 吨的单向压力压缩约 5 分钟。最终装置具有如图 6 所示的介于两层非掺杂层之间的层掺杂层。

[0092] (d) 烧结: 将装置夹在 ZrO_2 覆盖板 (厚度为 1mm, 42510-X 等级, ESL Electroscience Inc.) 之间, 且放置在厚度为 5mm 的 Al_2O_3 板上。之后, 在管形炉内于空气中以 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热该装置至 800°C , 并保持 2 小时, 以从装置中移除有机成分。

[0093] 在脱粘合之后, 在 10^{-1} Torr 的真空中在 1500°C 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率使装置退火 5 小时, 以完成将层中的非石榴石相 YAG 转换成钇铝石榴石 (YAG) 相并且增加 YAG 的粒径, 所述非石榴石相 YAG 包括但不限于: 非晶氧化钇、YAP、YAM 或 Y_2O_3 及 Al_2O_3 。

[0094] 在第一次退火之后, 在 10^{-3} Torr 的真空下在约 1700°C 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率使装置进一步烧结 5 小时, 且以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率冷却至室温, 以产生透明/半透明的 YAG 陶瓷片。当层压的生片在具有石墨加热器的炉中退火时, 装置嵌入粒径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的牺牲 YAG 粉末 (sacrifice YAG powders) 中, 以防止样品因强还原性环境而被部分地还原为组成金属。分别以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率以及 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率使褐色的烧结的陶瓷体在炉内、在真空下、于 1400°C 再氧化 2 小时。陶瓷体在 800nm 呈现大于 70% 的透射率。

[0095] (d) 光学性能测量: 用切块机 (MTI, EC400) 将每个陶瓷片切成 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。利用具有所需的光学组件如光纤 (Otsuka Electronics)、直径 12 英寸的积分球 (Gamma Scientific, GS0IS12-TLS)、设置为测量总通量的校正光源 (Gamma Scientific, GS-IS12-0P1) 以及激发光源 (Cree 蓝光-LED 芯片, 主波长为 455nm, C455EZ1000-S2001) 的 Otsuka Electronics MCPD 7000 多通道光检测器系统来进行光学测量。

[0096] 将根据上述公开的方法制备的陶瓷体置于峰值波长为 455nm 的发光二极管 (LED) 以及折射率约 1.45 的丙烯透镜上。将带有陶瓷体的 LED 设置于积分球中。以 100mA 的驱动电流由 LED 对陶瓷体进行辐射。记录带有陶瓷体的蓝光 LED 的光辐射。接着,从 LED 移除陶瓷体,并测量仅有蓝光 LED 和丙烯透镜的辐射。如图 7 所示,通过对仅有蓝光 LED 与蓝光 LED/陶瓷体组合之间的辐射差作积分来计算 IQE。根据实施例 1 方法制备的陶瓷体呈现约 93 的 IQE。

[0097] 图 8A-C 示出根据实施例 1 方法制备的陶瓷体的横截面的背向散射电子式扫描电子显微镜 (SEM-BSE) 图像,包括左部边缘区、中间区以及右部边缘区。如图 8A-C 所示,两个边缘上的粒径均小于中间区的粒径。粒径较小区域的厚度为约 40 μm 。在粒径为约 40 μm 的区域外,其他区域的粒径更大并且相当均匀。

[0098] 图 9 示出根据实施例 1 方法制备的陶瓷体的飞行时间二次离子质谱仪 (TOF SIMS) 分析。这些结果显示沿着陶瓷体横切面的元素浓度分布。从元素浓度分布中可观察到 Ce 扩散,并且位于陶瓷体表面(包括平均粒径较小的区域)的 Ce 离子量明显地少于其他区域。在该实施例中,粒径较小区域中的 Ce^{3+} 浓度约为粒径较大区域中的 Ce^{3+} 峰值浓度的四分之一。

[0099] 比较例 1

[0100] 将五片来自实施例 1 的 SSR($\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (1.0at% Ce) 经切割的铸带分层堆积一起以得到总厚度约 200 μm 的装置。装置中不包括其他层。使用大致与实施例 1 相同的加工条件将装置制备成陶瓷体。

[0101] 图 10A-C 示出根据比较例 1 制备的陶瓷体的横截面的 SEM-BSE 图像,包括左部边缘区、中间区以及右部边缘区。如图 10A-C 所示,两个边缘上的粒径均小于中间区的粒径。而且,粒径较小区域的厚度约为 40 μm 。在粒径约为 40 μm 的区域外,其他区域的粒径更大并且相当均匀。

[0102] 使用与实施例 1 所描述的大致相同的程序,以测定根据比较例 1 所制备的陶瓷体的 IQE。与实施例 1 陶瓷体的约 93 的 IQE 相比,比较例 1 陶瓷体呈现约 86 的 IQE。

[0103] 预期比较例 1 中陶瓷体的 Ce 离子有大致均匀的分布,以使大量的 Ce 离子位于平均粒径较小的区域。因此,这些结果指示,当 Ce 离子倾向于位于平均粒径较大的区域时, IQE 可增加。

[0104] 实施例 2

[0105] (a) ($\text{Y}_{0.985}\text{Ce}_{0.015}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 固态反应粉末:使用 2.799g 的 BET 表面积为 4.6 m^2/g 的 Y_2O_3 粉末 (99.99%, Nippon Yttrium Company Ltd.)、2.139g 的 BET 表面积为 5.6 m^2/g 的 Al_2O_3 粉末 (99.99%, AKP-30 等级, Sumitomo Chemicals Company Ltd.) 以及 0.164g 的硝酸铈 (III) 六水合物 (纯度 99.99%, Sigma-Aldrich) 作为前体,以于加热期间(如烧结期间)形成 ($\text{Y}_{0.985}\text{Ce}_{0.015}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

[0106] (b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 固态反应粉末:使用 2.853g 的 BET 表面积为 4.6 m^2/g 的 Y_2O_3 粉末 (99.99%, Nippon Yttrium Company Ltd.) 以及 2.147g 的 BET 表面积为 5.6 m^2/g 的 Al_2O_3 粉末 (99.99%, AKP-30 等级, Sumitomo Chemicals Company Ltd.) 作为前体,以形成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 从而于加热期间(如烧结期间)形成 ($\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}$) $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

[0107] (c) 制备陶瓷体:使用与实施例 1 所述的大致相同的程序制备两个陶瓷体,但所述

装置包括图 11A-B 所示的配置。

[0108] 使用与实施例 1 所述的大致相同的程序,以测定根据实施例 2 所制备的陶瓷体的 IQE。从图 11A 所示装置制备的陶瓷体的 IQE 为约 85。从图 11B 所示装置制备的陶瓷体的 IQE 为约 93。从图 11A 所示装置制备的陶瓷体包括较薄的非掺杂层,因此预期有较大量的 Ce 离子扩散到平均粒径较小的表面区域附近。因此,这些结果更进一步地支持了:当 Ce 离子倾向于位于平均粒径较大的区域时, IQE 可增加。

[0109] 比较例 2

[0110] 将五片来自实施例 2 的 SSR($Y_{0.985}Ce_{0.015}$) $_3Al_5O_{12}$ (1.5at% Ce) 经切割的浇带分层堆积在一起以得到总厚度约 200 μm 的装置。装置中不包括其他层。使用大致与实施例 1 相同的加工条件将装置制备成陶瓷体。

[0111] 使用与实施例 1 所描述的大致相同的程序,以测定根据比较例 2 所制备的陶瓷体的 IQE。与实施例 2 陶瓷体的约 85 和约 93 的 IQE 相比,比较例 2 陶瓷体呈现约 77 的 IQE。

[0112] 预期比较例 2 中陶瓷体的 Ce 离子有大致均匀的分布,以使更大比例的 Ce 离子位于平均粒径较小的区域。因此,这些结果指示,当 Ce 离子倾向于位于平均粒径较大的区域时, IQE 可增加。

[0113] 实施例 3

[0114] (a) ($Y_{0.897}Gd_{0.10}Ce_{0.003}$) $_3Al_5O_{12}$ 固态反应粉末:使用 2.472g 的 BET 表面积为 4.6m²/g 的 Y₂O₃粉末 (99.99%, Nippon Yttrium Company Ltd.)、2.074g 的 BET 表面积为 5.6m²/g 的 Al₂O₃粉末 (99.99%, AKP-30 等级, Sumitomo Chemicals Company Ltd.)、0.442g 的 Gd₂O₃粉末 (99.99% Pangea Ltd) 以及 0.032g 的硝酸铈 (III) 六水合物 (纯度 99.99%, Sigma-Aldrich) 作为前体,以于加热期间 (如烧结期间) 形成 ($Y_{0.897}Gd_{0.10}Ce_{0.003}$) $_3Al_5O_{12}$ 。

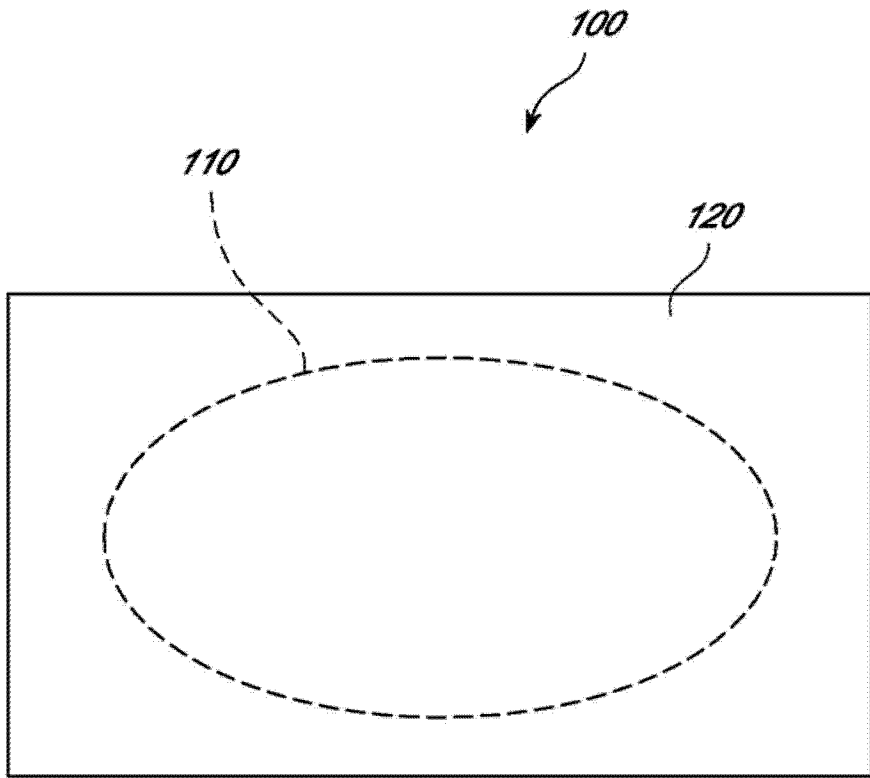


图 1A

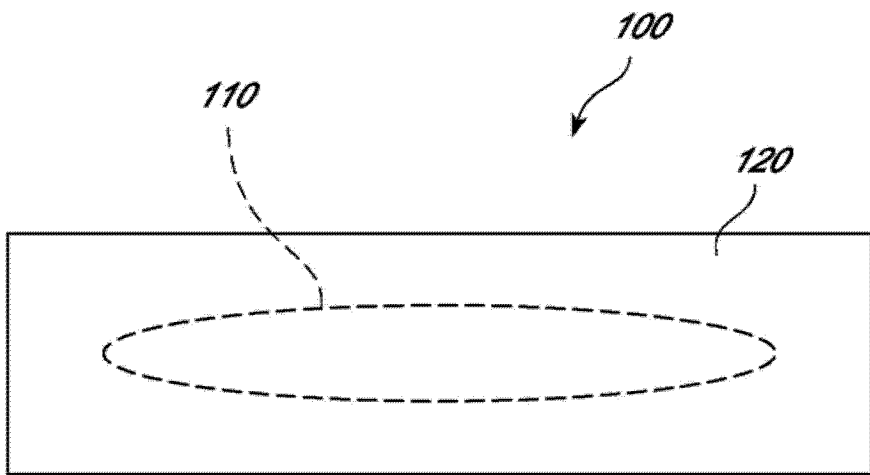


图 1B

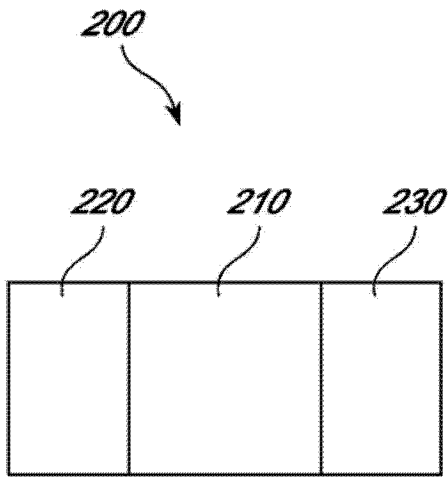


图 2A

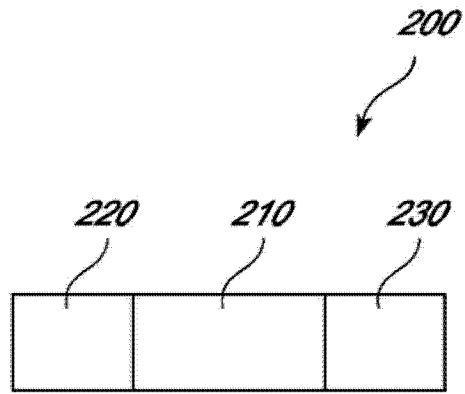


图 2B

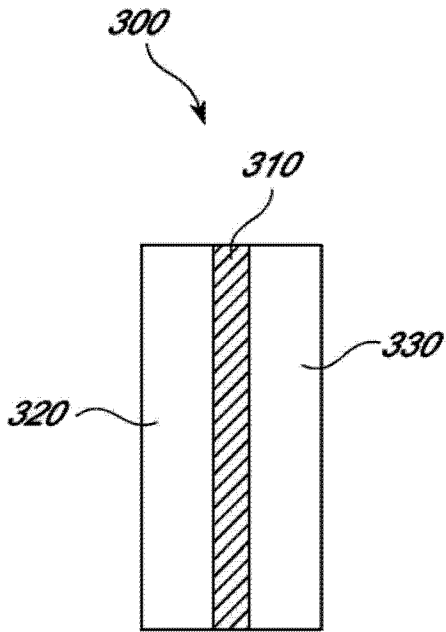


图 3A

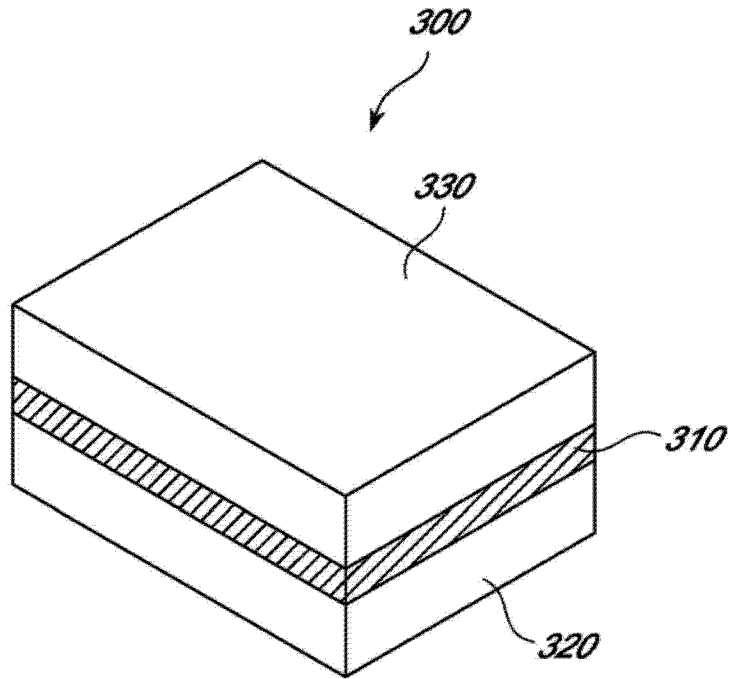


图 3B

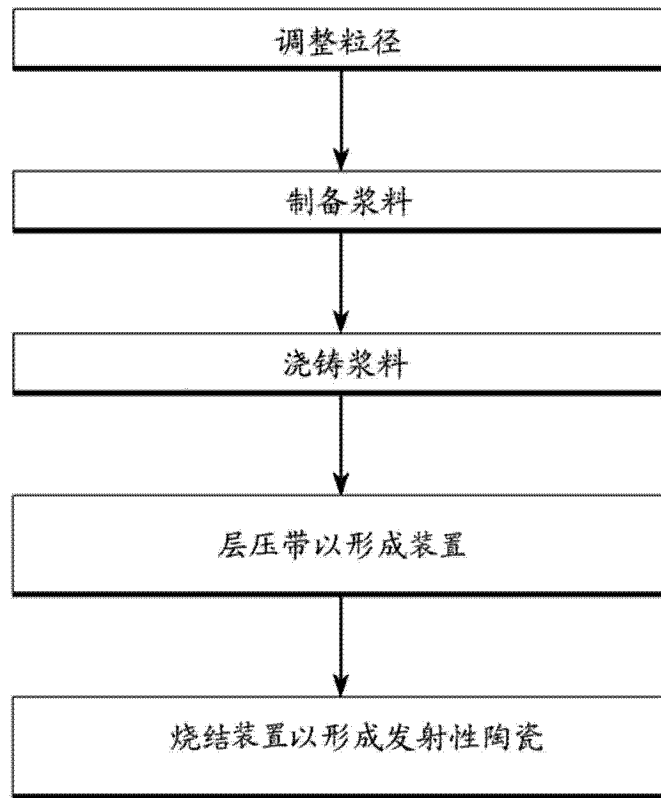


图 4

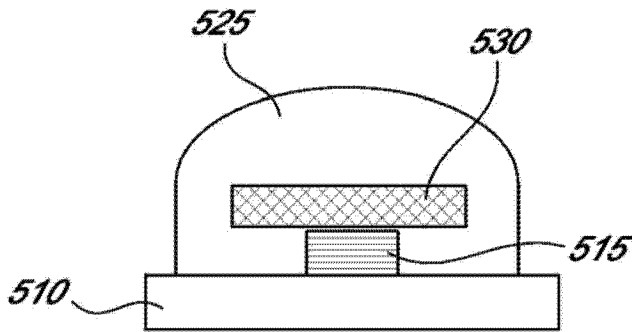


图 5

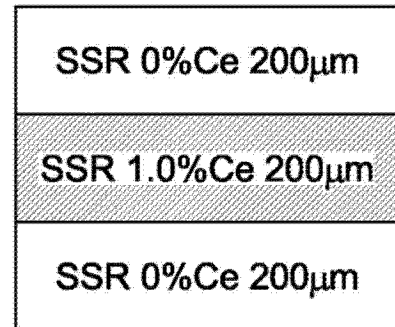


图 6

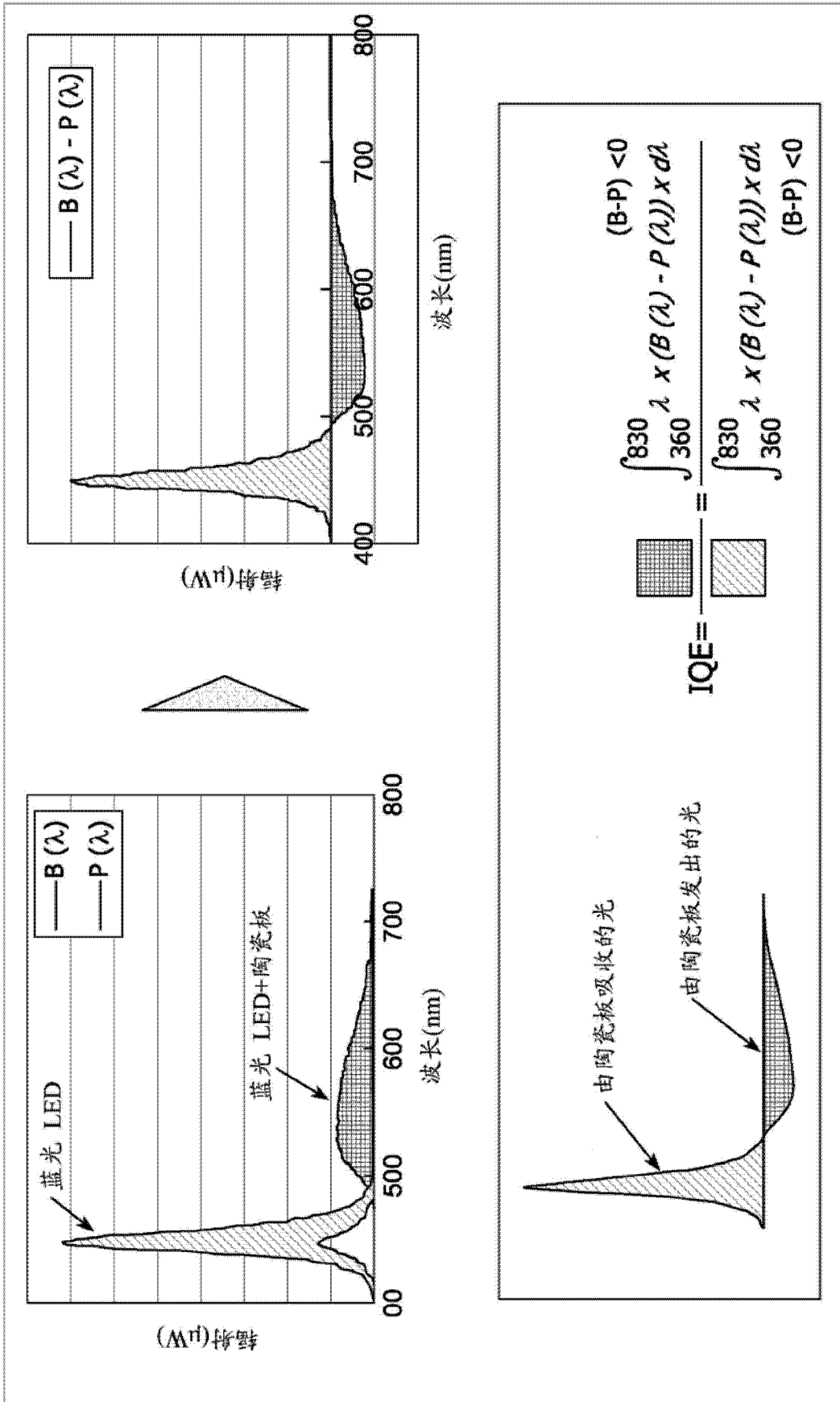


图 7

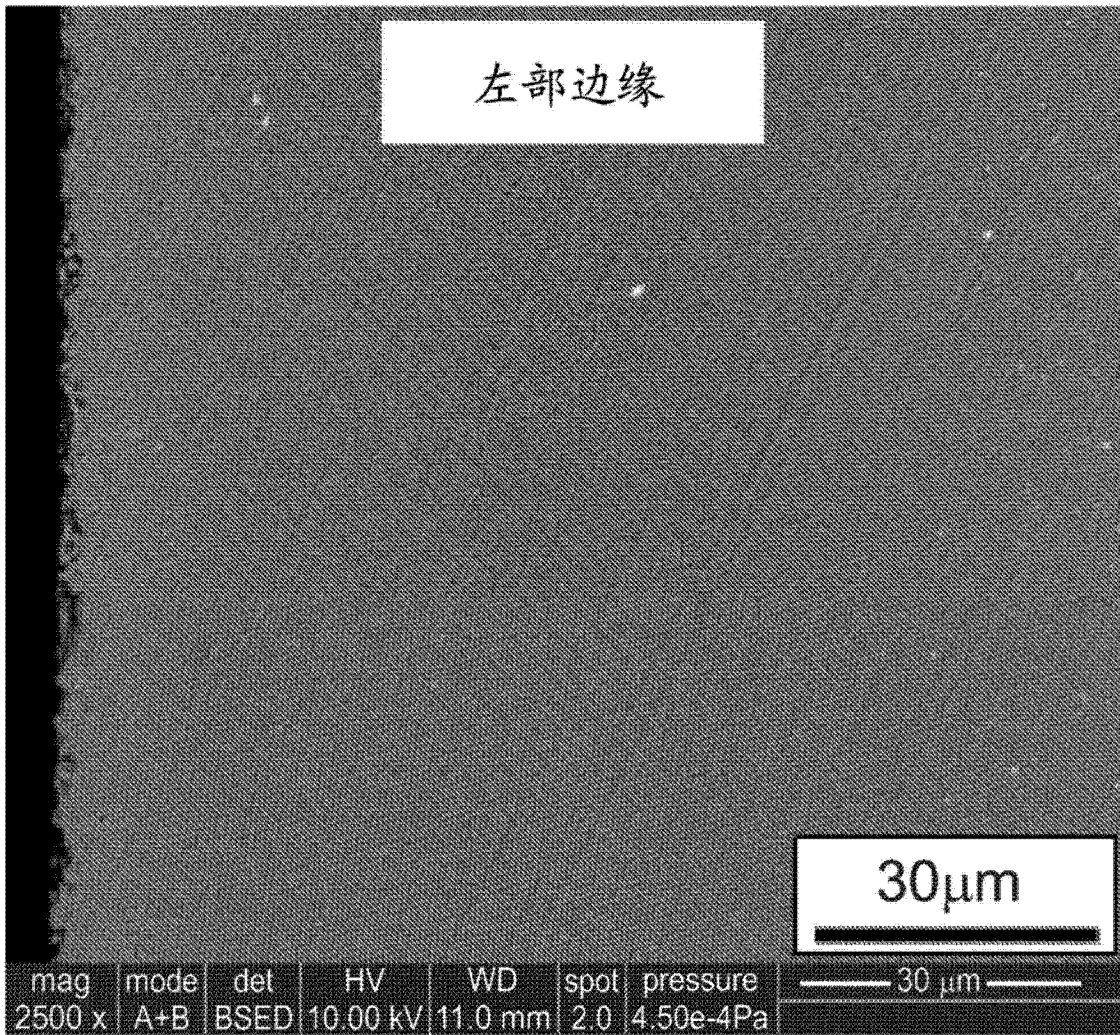


图 8A

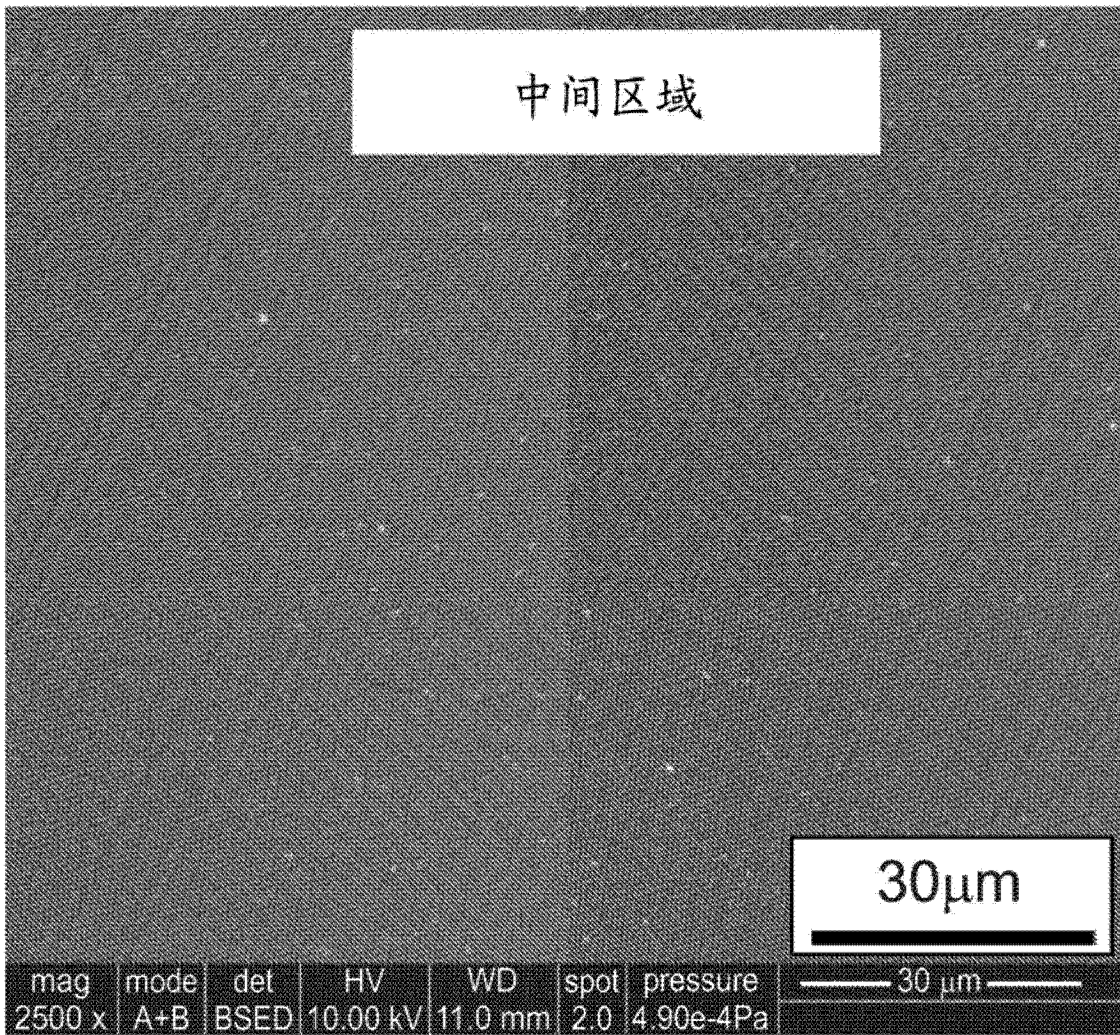


图 8B

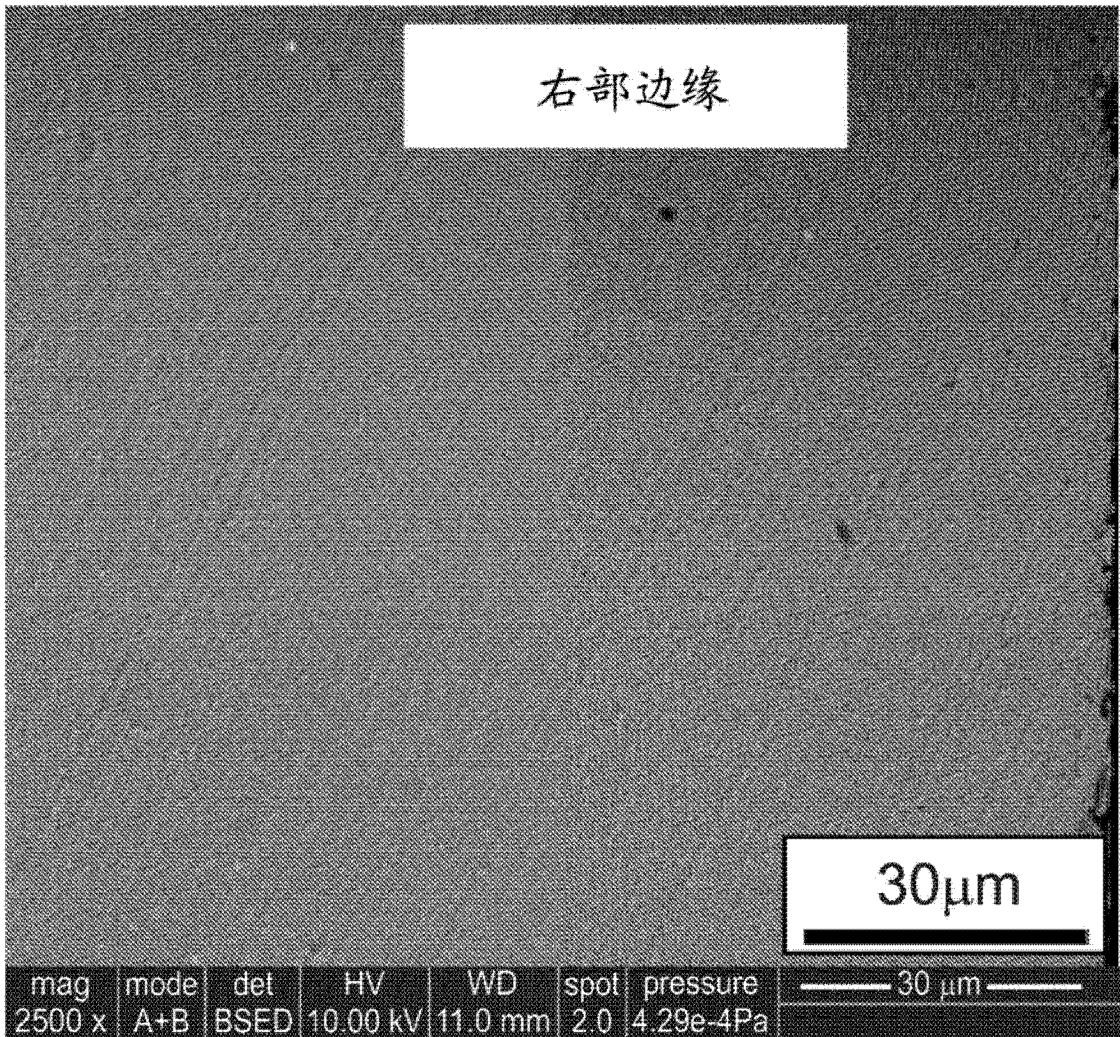


图 8C

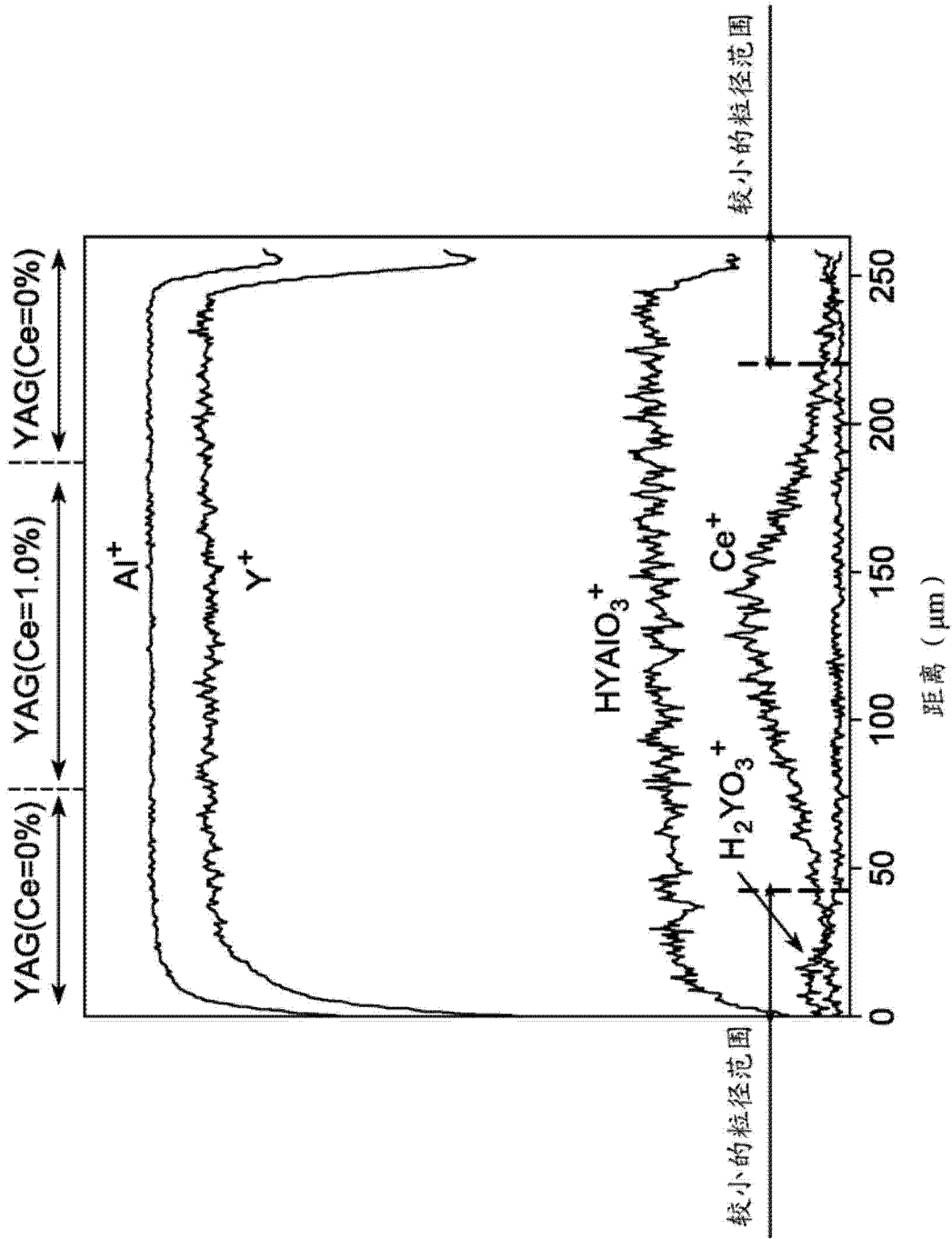


图 9

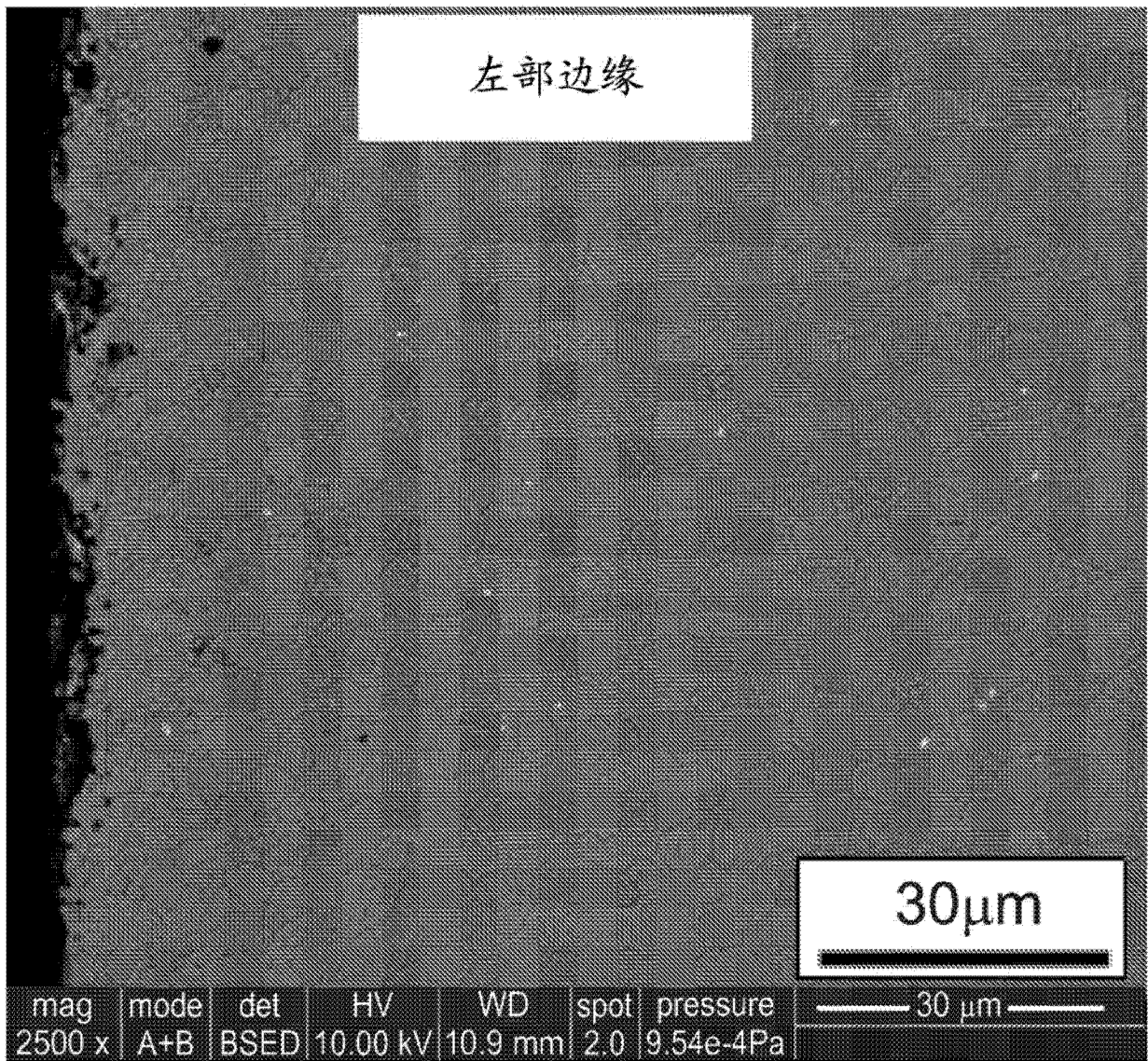


图 10A

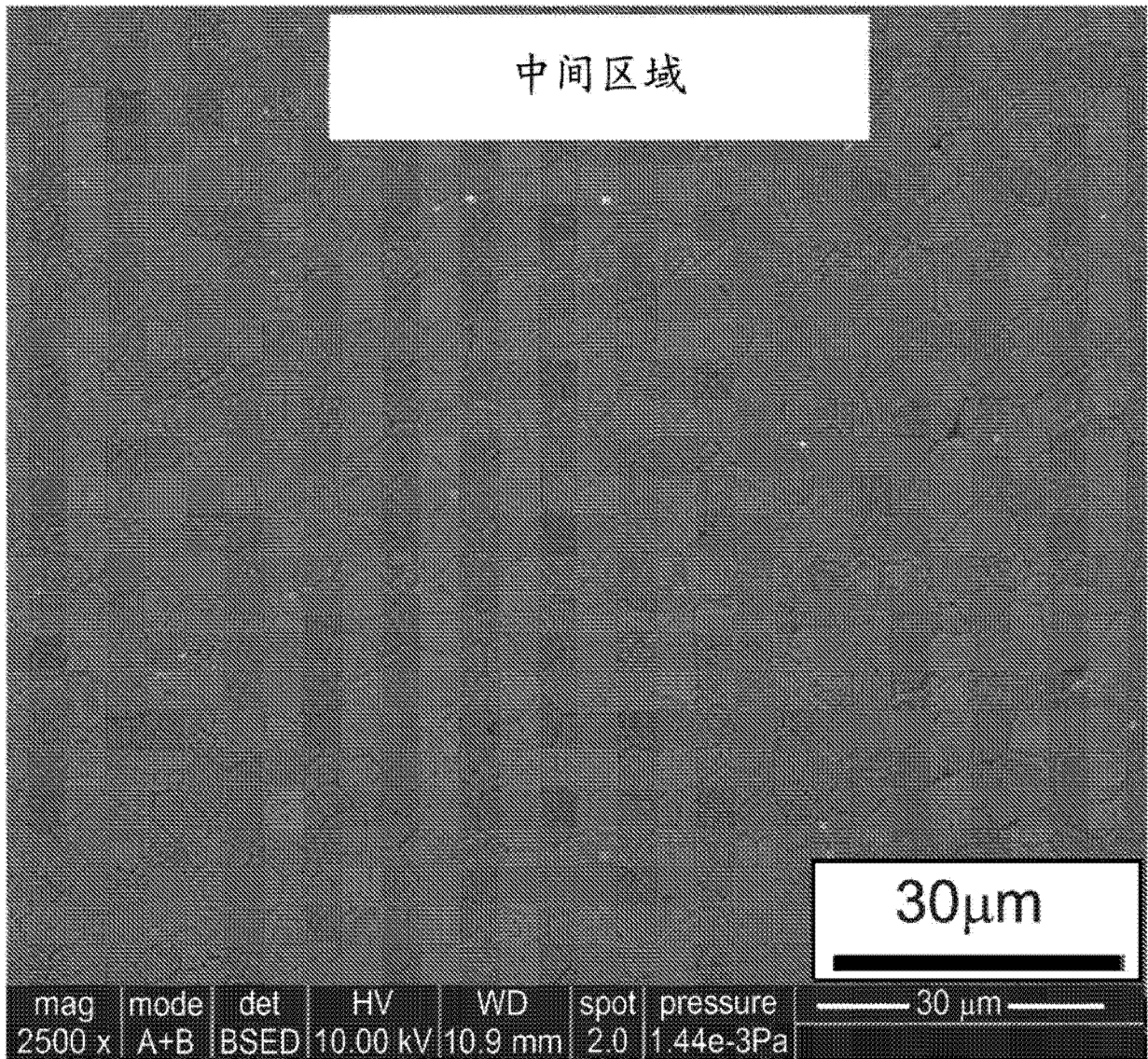


图 10B

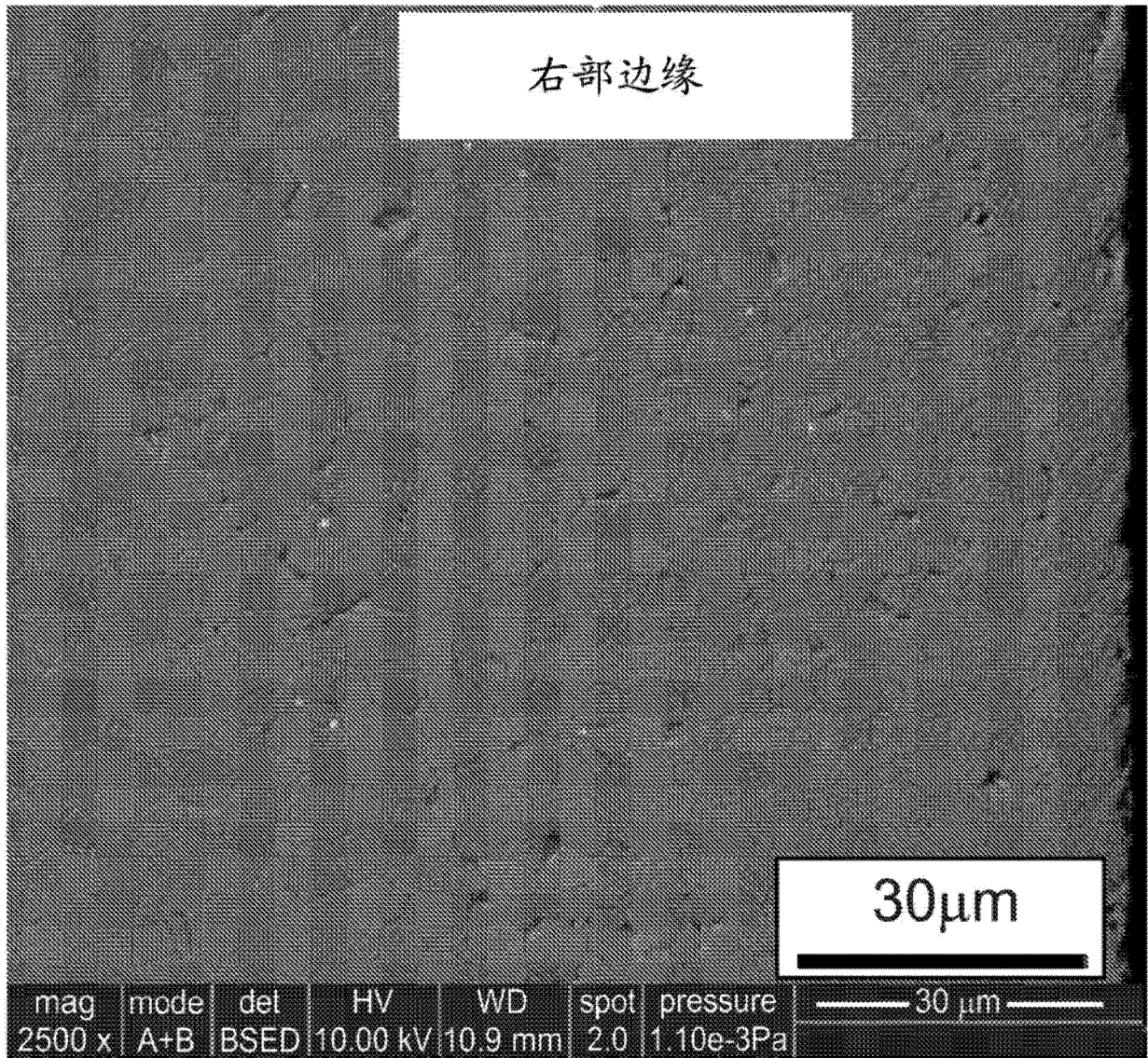


图 10C

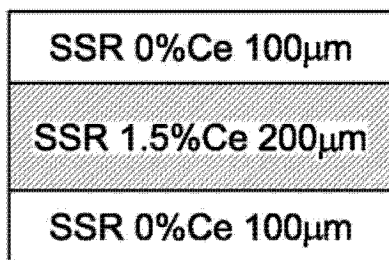


图 11A

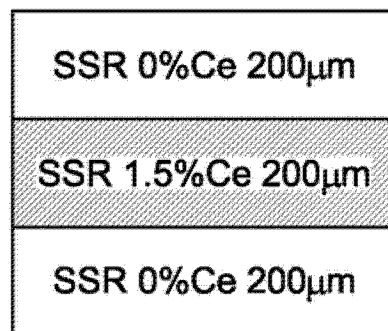


图 11B