



(21)申請案號：099144785

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : C09K11/81 (2006.01)

C09K11/08 (2006.01)

H01L33/26 (2010.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳登銘 CHEN, TENGMING (TW)；黃健豪 HUANG, CHIENHAO (TW)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：11 共 34 頁

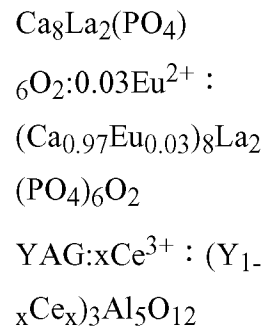
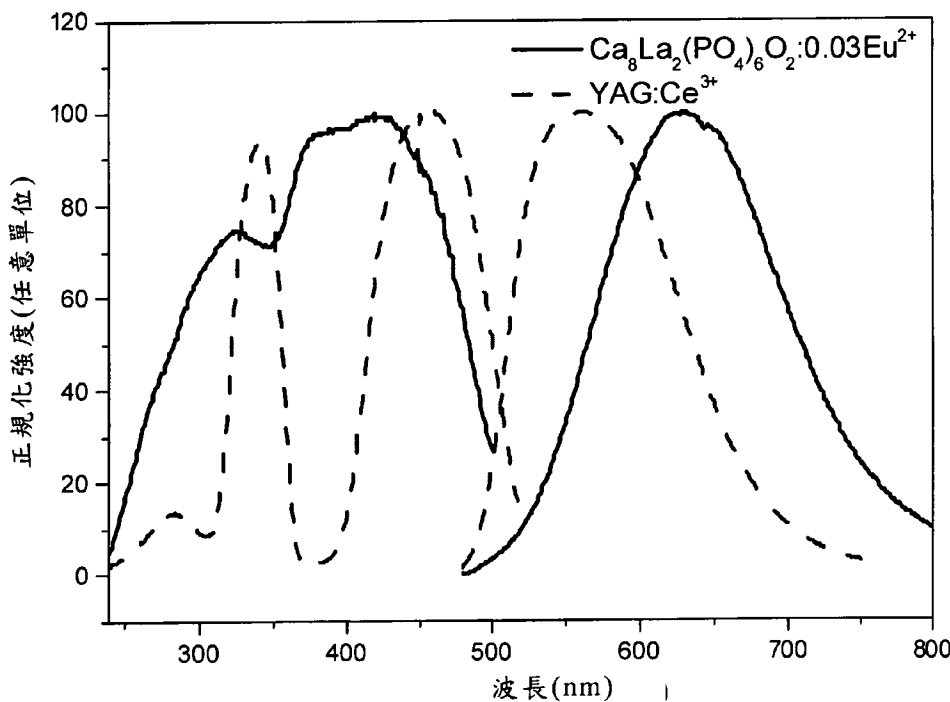
(54)名稱

具有氧磷灰石結構之黃光螢光材料、製備方法與其白光二極體裝置

YELLOW PHOSPHOR HAVING OXYAPATITE STRUCTURE, PREPARATION METHOD AND WHITE LIGHT-EMITTING DIODE THEREOF

(57)摘要

在此提供一種具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料、製備方法與其白光二極體裝置。前述之黃色螢光材料具有(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO₄)_{6-y}(SiO₄)_y(O_{1-z}S_z)₂的化學通式，其中A與Eu為二價金屬離子，B為三價金屬離子，且0<x≤0.6，0≤y≤6與0≤z≤1。前述之A可為鹼土金屬、Mn或Zn，B可為IIIA族金屬、稀土金屬或Bi。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99144785 C09K 31/08 (2006.01)

※申請日： 99.12.20. ※IPC 分類： C09K 31/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) H01K 33/26 (2006.01)

具有氧磷灰石結構之黃光螢光材料、製備方法與其白光二極體裝置

Yellow Phosphor Having Oxyapatite Structure,

Preparation Method and White Light-Emitting Diode Thereof

二、中文發明摘要：

在此提供一種具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料、製備方法與其白光二極體裝置。前述之黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$ 的化學通式，其中 A 與 Eu 為二價金屬離子，B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。前述之 A 可為鹼土金屬、Mn 或 Zn，B 可為 IIIA 族金屬、稀土金屬或 Bi。

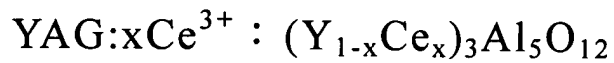
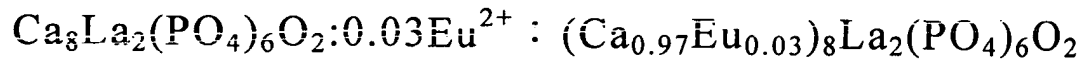
三、英文發明摘要：

A yellow phosphor having oxyapatite structure, preparation method and white light-emitting diode thereof are disclosed. The yellow phosphor has a chemical formula of $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$, wherein A and Eu are divalent metal ions, B is a trivalent metal ion, $0 < x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 6$, and $0 \leq z \leq 1$. A can be an alkaline earth metal, Mn or Zn. B can be a IIIA metal, a rare earth meal or Bi.

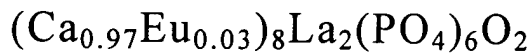
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(6)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：



五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種黃光螢光材料，且特別是有關於一種氧磷灰石型態之黃光螢光材料。

【先前技術】

自從在 20 世紀初期發明以 InGaN 為基礎之光致放光晶片後，商業應用上之白光二極體 (white light-emitting diodes; WLEDs) 已經有了長足的進展。靠著結合 InGaN 晶片所發出的藍光以及以 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 為主之材料所發出的黃光，所得到的白光已經超越了白熱燈泡，甚至可以與傳統螢光燈來相比較。與傳統光源比起來，白光二極體為一種節能長壽又環保的光源。但是，白光二極體的光色品質在白光色調調整 (white hue tunability)、色溫及演色 (color rendering) 性質上仍待改進，而且這些性質皆與日常的照明有關。

目前白光二極體在使用之大部分螢光材料，皆無法達到白光之最適要求，而且在紅光區域的演色性質相當不足。因此，需要為白光二極體找到新材料來滿足對白光品質的要求。

【發明內容】

因此，本發明之一態樣是在提供一種具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料，其具有 $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$ 的化學通式，其中 A

[S]

與 Eu 為二價金屬離子，B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。前述之 A 可為鹼土金屬、Mn 或 Zn，B 可為 IIIA 族金屬、稀土金屬或 Bi。

依據本發明一實施例，當 $y=z=0$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6O_2$ 的化學通式。

依據本發明另一實施例，當 $y=6$ 且 $z=0$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6O_2$ 的化學通式。

依據本發明又一實施例，當 $y=0$ 且 $z=1$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6S_2$ 的化學通式。

依據本發明再一實施例，當 $y=6$ 且 $z=1$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6S_2$ 的化學通式。

本發明之另一態樣為提供一種白光二極體，其包含一種藍光螢光材料，以及前述之任一種黃光螢光材料。

本發明之又一態樣為提供前述黃光螢光材料的製備方法，其包含下面各步驟。先秤取合乎計量化學比例之所需元素的原料，其中該黃光螢光材料的金屬原料為金屬氧化物或金屬碳酸鹽，磷酸根原料為磷酸氫二銨或磷酸二氫銨，矽酸根原料包含氧化矽，及硫原料包含硫粉。然後均勻地混合秤取之該些原料，再鍛燒混合好之該些原料，直至得到具有純氧磷灰石晶相的產物，鍛燒環境含有氧，鍛燒溫度為 $1200 - 1400^\circ\text{C}$ 。在氬氣及 $900 - 1200^\circ\text{C}$ 的溫度下，將 Eu^{3+} 還原成 Eu^{2+} ，以得到前述之黃光螢光材料。

依據本發明一實施例，在還原步驟前，還可以均質化鍛燒後之產物。

前述之黃光螢光材料的主要放光區域的波長較長，較為偏向紅光區域。因此，使用上述之黃色螢光材料來製造 [S]

白光二極體時，可改善白光二極體所放出白光在紅光區域的演色性質，而得到較佳品質之白光。

上述發明內容旨在提供本揭示內容的簡化摘要，以使閱讀者對本揭示內容具備基本的理解。此發明內容並非本揭示內容的完整概述，且其用意並非在指出本發明實施例的重要/關鍵元件或界定本發明的範圍。在參閱下文實施方式後，本發明所屬技術領域中具有通常知識者當可輕易瞭解本發明之基本精神及其他發明目的，以及本發明所採用之技術手段與實施態樣。

【實施方式】

銻(Europium; Eu)為鐳系元素，通常會形成三價的化合物，因為其具有 $4f^7$ 之相對穩定的電子組態，但其激發與放光都為線性，因此在螢光材料上的應用有限。而二價銻之激發與放光都為寬帶，因此已經被廣泛應用於發光二極體上。在放光應用上，二價銻離子會因為所處晶格結構的不同，而有不同顏色的放光，通常是偏向藍光。

在放光應用上，磷灰石(apatite)為一種高效的主體(host)材料，而且目前已經合成出含有各種稀土金屬的氧磷灰石(oxyapatite)材料，其具有 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的化學通式，其中 M 為三價的稀土金屬離子。這一系列 $\text{Ca}_8\text{M}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的化合物中，可利用不同的三價稀土金屬離子來做為各種不同波長的光源，例如可為可見光或近紅外光的光源。

此外，前述氧磷灰石結構中之磷酸根的部分，也可以被矽酸根部分取代至全取代。被矽酸根全取代之氧磷灰石

結構稱為矽酸氧磷灰石 (silicate oxyapatite) 結構，具有 $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的化學通式，其中 M 為三價的稀土金屬離子，通常也是由三價稀土金屬離子來負責放光。在 $\text{Ca}_2\text{M}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 的結構中，有 6 個 Ca^{2+} 被 6 個 M^{3+} 取代，以平衡 6 個矽酸根所增加的 6 個負電荷。

具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料

在此提供一種具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料，其具有 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_{8-y}\text{B}_{2+y}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y(\text{O}_{1-z}\text{S}_z)_2$ 的化學通式。其中 Eu 為二價離子，A 也為二價金屬離子，兩者取代前面氧磷灰石結構中之鈣離子。因此，A 可為鹼土金屬、Zn 或 Mn。B 為三價金屬離子，取代前面氧磷灰石結構中之稀土金屬離子。因此，B 可為 IIIA 族金屬、稀土金屬或 Bi，其中 IIIA 族金屬例如可為 Al、Ga、In，稀土金屬例如可為 Sc、Y 及鐳系元素，如 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。在上面的化學式中，x、y 與 z 的數值範圍分別為 $0 < x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。而磷酸根與矽酸根佔據晶格中之相同位置，O 與 S 也佔據晶格中之相同位置。

在某些特殊情況下，可以簡化 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_{8-y}\text{B}_{2+y}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y(\text{O}_{1-z}\text{S}_z)_2$ 的化學式，請見下面表一。

表一：具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料的種類

y	z	化學式	結構
0	0	$(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6O_2$	氧磷灰石
0-6	0	$(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_yO_2$	矽酸根取代 部分磷酸根
6	0	$(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6O_2$	矽酸氧 磷灰石
0	1	$(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6S_2$	氧磷灰石
0-6	1	$(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_yS_2$	矽酸根取代 部分磷酸根
6	1	$(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6S_2$	矽酸氧 磷灰石

由於有些文獻會將上述氧磷灰石結構的化學通式 $Ca_8M_2(PO_4)_6O_2$ 中之每種元素的個數除以 2，而簡化成 $Ca_4M(PO_4)_3O$ 的化學通式，所以上述之具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料的化學通式亦可以相同方法來簡化之。簡化後之通式可以 $(A_{1-x}Eu_x)_{4-d}B_{1+d}(PO_4)_{3-d}(SiO_4)_d(O_{1-z}S_z)_2$ 來表示之，x 與 z 的數值範圍與上面相同，亦為 $0 < x \leq 0.6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ ，而 d 的數值範圍為 $0 \leq d \leq 3$ 。

具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料的製備方法

在此亦提供上述 $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$ 黃色螢光材料的製備方法，請參考第 1 圖，其係繪示具有

氧磷灰石結構之黃色螢光材料的製備流程圖。

在第 1 圖之步驟 110 中，依據想要合成之上述黃色螢光材料的化學式，分別秤取合乎計量化學比例的原料。Eu、A 與 B 之金屬離子方面，可以選擇對應之金屬氧化物做為其來源。若 Eu、A 與 B 之金屬離子有碳酸鹽，亦可選擇對應之金屬碳酸鹽為其來源。舉例來說，鈣離子就可以選擇氧化鈣或碳酸鈣為其來源，鎔離子可以選擇 Eu_2O_3 為其來源。磷酸根方面，可以選擇磷酸氫二銨或磷酸二氫銨為其來源。矽酸根方面，可以選擇氧化矽為其來源。硫則可以直接選擇硫粉為其來源。

然後在步驟 120 中，將所需原料混合均勻，混合方法例如可為研磨。在步驟 130 中，在含氧環境下(例如空氣)，將混合好的原料置於 $1200 - 1400^\circ\text{C}$ 溫度下進行鍛燒 (calcine)，直至得到具有純氧磷灰石晶相的產物為止。由於步驟 130 之鍛燒是在含氧環境下進行的，所以產物中所有的鎔離子皆為 Eu^{3+} ，因此需要將佔據在氧磷灰石結構中之鈣離子位置的 Eu^{3+} 還原成 Eu^{2+} 。

在步驟 140 中，為了讓後續還原反應能較完全及較快速，因此需將步驟 130 所得之產物再均質化一次，例如為可再研磨一次。然後在步驟 150 中，讓均質化後之產物在氮氣及 $900 - 1200^\circ\text{C}$ 的溫度下進行還原，約需 10 小時左右。

實施例一：在 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 摻入不同比例之 Eu^{2+}

首先，在 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 摻入不同比例之 Eu^{2+} 來取代 [S]

Ca^{2+} ，形成一系列之 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光材料(在此實施例中，記做 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : x\text{Eu}^{2+}$)，觀測其光致放光性質如何。在此實驗例中， $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_{8-y}\text{B}_{2+y}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y(\text{O}_{1-z}\text{S}_z)_2$ 中之 A^{2+} 為 Ca^{2+} ， B^{3+} 為 La^{3+} ，且 $y=z=0$ ，而 x 分別為 0、0.001、0.003、0.005、0.007、0.010、0.020、0.030、0.050、0.070 及 0.100。

第 2、3、4 與 5 圖分別為此系列化合物的粉末 X 光繞射光譜圖、光致激發光譜圖、光致放光光譜圖與 UV-Vis 之固態反射光譜圖。由第 2 圖可知， Eu^{2+} 摻雜量直至 10 mol%，皆不會改變 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的晶格結構。

第 3 圖之光致激發光譜圖係在 630 nm 監控而得。由第 3 圖可知，在 450 nm 之藍光處，當 x 值為 0.030 (亦即 Eu^{2+} 摻雜比例為 3 mol% 時) 時有吸收最大值。第 4 圖的光致放光光譜圖係在 450 nm 處激發而得。由第 4 圖可知，當 x 為 0.030 時，在 625 nm 附近有最大的放光強度。而由第 5 圖可知，在小於 500 nm 以下的區域，摻雜 Eu^{2+} 之 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 皆有相當強的吸收強度。反之，未摻雜 Eu^{2+} 之 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ，在小於 500 nm 以下的區域則幾乎沒有任何吸收光的現象。

第 6 圖為 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 與黃光商品 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$ (在此記做 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$) 之光致激發與光致放光光譜的比較，其中實線為 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 的光譜，虛線為 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 的光譜。由第 6 圖可知， $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : 0.03\text{Eu}^{2+}$ 具有較寬的光致激發光譜與光致放光光譜，而且放光波長較偏向紅光區域，因此可解決習知 $\text{YAG} : \text{Ce}^{3+}$ 在紅光區域的演色不足的問題。

實施例二：使用不同的 A^{2+} 來合成 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6O_2$

當 $y=z=0$ 時，可得 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6O_2$ 的化學通式。在此合成出來之實驗例有 A^{2+} 有 0.89 mol% 的 Ca^{2+} ，及 10 mol% 之 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} ，而 Eu^{2+} 的摻雜比例為 1 mol%。 B^{3+} 則皆為 La^{2+} 。

在表二中，列出上述之 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 的八配位離子半徑以及上述實驗例的相關光致放光數據。從表二的數據中可知，雖然替換之 A^{2+} 的離子半徑從 89 pm 到 142 pm 不等，但是其放光範圍以及放光處的波長皆大致相同。此結果顯示替換不同之 A^{2+} 離子，對 $(Ca_{0.89}A_{0.1}Eu_{0.01})_8La_2(PO_4)_6O_2$ 的光致激發與光致放光性質影響不大。

在第 7A – 7E 圖中，分別顯示實驗例 1 – 5 之光致激發與光致放光光譜。從第 7A – 7E 圖可知，除了實驗例 3 之 $(Ca_{0.89}Mn_{0.1}Eu_{0.01})_8La_2(PO_4)_6O_2$ 的光致激發與光致放光光譜較特別之外，實驗例 1、2、4、5 的光致激發與光致放光光譜形狀皆差不多。此結果再次顯示替換不同之 A^{2+} 離子，對 $(Ca_{0.89}A_{0.1}Eu_{0.01})_8La_2(PO_4)_6O_2$ 的光致激發與光致放光性質影響不大。

表二： $(\text{Ca}_{0.89}\text{A}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的相關光致放光數據

實驗例		A ²⁺ 離子半徑 (pm)	激發區域 (激發處) (nm)	放光區域 (放光處) (nm)	色度座標 (x, y)
1	$(\text{Ca}_{0.89}\text{Mg}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	89	240-500 (450)	480-800 (628)	(0.550, 0.441)
2	$(\text{Ca}_{0.89}\text{Zn}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	90	240-500 (450)	480-800 (631)	(0.561, 0.432)
3	$(\text{Ca}_{0.89}\text{Mn}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	96	240-500 (370)	420-800 (651)	(0.373, 0.329)
4	$(\text{Ca}_{0.89}\text{Sr}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	126	240-500 (450)	480-800 (623)	(0.544, 0.445)
5	$(\text{Ca}_{0.89}\text{Ba}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$	142	240-500 (450)	480-800 (623)	(0.532, 0.454)

實施例三：使用不同的 B³⁺ 來合成 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{B}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$

當 $y=z=0$ 時，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{B}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的化學通式。在此合成出來之實驗例中，A²⁺ 皆為 Ca²⁺，Eu²⁺ 的摻雜比例為 1 mol%。B³⁺ 部分，有 90 mol% 為 La³⁺，有 10 mol% 分別為 Al³⁺、Ga³⁺、Sc³⁺、In³⁺、Lu³⁺、Y³⁺ 或 Gd³⁺。

在表三中，列出上述之 Al³⁺、Ga³⁺、Sc³⁺、In³⁺、Lu³⁺、Y³⁺ 及 Gd³⁺ 的六配位離子半徑以及上述實驗例的相關光致放光數據。從表二的數據中可知，雖然替換之 B³⁺ 的離子半

徑從 53.5 pm 到 103 pm 不等，但是其放光範圍以及放光處的波長皆大致相同。此結果顯示替換不同之 B^{3+} 離子，對 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}B_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$ 的光致激發與光致放光性質影響不大。

表三： $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}B_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$ 的相關光致放光數據

實驗例	B^{3+} 離子半徑 (pm)	激發範圍 (激發處) (nm)	放光範圍 (放光處) (nm)	色度座標 (x, y)
6 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Al_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	53.5	240-500 (450)	480-800 (626)	(0.558, 0.435)
7 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Ga_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	62	240-500 (450)	480-800 (632)	(0.561, 0.431)
8 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Sc_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	74.5	240-500 (450)	480-800 (633)	(0.548, 0.441)
9 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}In_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	80	240-500 (450)	480-800 (631)	(0.564, 0.430)
10 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Lu_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	86.1	240-500 (450)	480-800 (638)	(0.558, 0.434)
11 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Y_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	90	240-500 (450)	480-800 (630)	(0.542, 0.445)
12 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Gd_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	93.8	240-500 (450)	480-800 (633)	(0.553, 0.438)
13 $(Ca_{0.99}Eu_{0.01})_8(La_{0.9}Bi_{0.1})_2(PO_4)_6O_2$	103	240-400 (298)	400-750 (458)	(0.214, 0.266)

[5]

在第 8A - 8H 圖中，分別顯示實驗例 6 - 13 之光致激發與光致放光光譜。從第 8A - 8H 圖可知，除了實驗例 13 之 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_8(\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 光致激發與光致放光光譜較特別之外，實驗例 6-12 的光致激發與光致放光光譜形狀皆差不多，也與前面實驗例 2-5 差不多。此結果再次顯示替換不同之 B^{3+} 離子，對 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_8(\text{La}_{0.9}\text{B}_{0.1})_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 的光致激發與光致放光性質影響不大。

實施例四：矽酸根取代之 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_{8-y}\text{B}_{2+y}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y\text{O}_2$

當 $z=0$ 時，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_{8-y}\text{B}_{2+y}(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{SiO}_4)_y\text{O}_2$ 的化學通式。在此合成出來之實驗例中， A^{2+} 為 Ca^{2+} ， Eu^{2+} 的摻雜比例為 1 mol%， B^{3+} 為 La^{3+} ，且 $y=1$ 。因此，所得的化學式為 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ ，其相關光致放光數據列在表四中。第 9 圖顯示實驗例 14 之光致激發與光致放光光譜。

由表四及第 9 圖可知， $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ 與前面實驗例 1-13 的光致放光數據差異不大，顯示由矽酸根取代磷酸根之後，對此系列化合物的光致激發與光致放光性質影響不大。

表四： $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ 的相關光致放光數據。

實驗例		激發範圍 (激發處) (nm)	放光範圍 (放光處) (nm)	色度座標 (x, y)
14	$(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}_2$	240-500 (410)	480-800 (612)	(0.456, 0.448)

實施例五： S^{2-} 取代之 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{B}_2(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{1-z}\text{S}_z)_2$

當 $y=0$ 時，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Eu}_x)_8\text{B}_2(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{1-z}\text{S}_z)_2$ 的化學通式。在此合成出來之實驗例中， A^{2+} 為 Ca^{2+} ， Eu^{2+} 的摻雜比例為 1 mol%， B^{3+} 為 La^{3+} ，且 $z=0.1$ 。因此，所得的化學式為 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_3(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{0.9}\text{S}_{0.1})_2$ ，其相關光致放光數據列在表五中。第 10 圖顯示實驗例 15 之光致激發與光致放光光譜。

表五： $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_7\text{La}_3(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ 的相關光致放光數據。

實驗例		激發範圍 (激發處) (nm)	放光範圍 (放光處) (nm)	色度座標 (x, y)
15	$(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{0.9}\text{S}_{0.1})_2$	240-500 (375)	480-800 (624)	(0.568, 0.427)

由表五及第10圖可知， $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_8\text{La}_3(\text{PO}_4)_6(\text{O}_{0.9}\text{S}_{0.1})_2$ 與前面實驗例1-13的光致放光數據差異不大，顯示由 S^{2-} 取代 O^{2-} 之後，對此系列化合物的光致激發與光致放光性質影響不大。

**實施例六：不同濃度之 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$
在白光二極體的應用**

在此實施例中，使用可發出460 nm藍光之InGaN藍光晶片，在其封膠中摻入不同濃度之 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ ，形成白光二極體。白光二極體之 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 摻雜濃度列於表六中。

表六：成白光二極體之 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 摻雜濃度及其所發出白光之色座標值。

實驗例	摻雜濃度(wt%)	色度座標(x, y)
16	50	(0.586, 0.405)
17	45	(0.557, 0.406)
18	40	(0.512, 0.385)
19	35	(0.473, 0.325)
20	30	(0.430, 0.325)
21	25	(0.376, 0.280)
22	20	(0.346, 0.256)
23	15	(0.306, 0.225)
24	10	(0.277, 0.192)

在第 11 圖中，顯示實驗例 16-24 之白光二極體的放光光譜圖，在表六中列出實驗例 16-24 白光二極體所放出白光之色度座標值。從第 11 圖以及表六的數據中可知，當封膠中之 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 螢光粉摻雜濃度遞減時，在 460 nm 附近之藍光晶片的相對放光強度會遞增，而在 625 nm 附近之黃光螢光粉的相對放光強度會遞減。因此，使得白光二極體所放出白光之色度座標值可從(0.586, 0.405)橘黃光隨著螢光粉摻雜重量減少而調至(0.277, 0.192)冷白光。

整體來說，由於上述各實驗例之具有氧磷灰石結構的黃色螢光材料的主要放光區域的波長較長，較為偏向紅光區域。因此，使用上述之黃色螢光材料來製造白光二極體時，可改善白光二極體所放出白光在紅光區域的演色性質，而得到較佳品質之白光。

雖然本發明已以實施方式揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、優點與實施例能更明顯易懂，所附圖式之說明如下：

第 1 圖係繪示具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料的製備流程圖。

第 2、3、4 與 5 圖分別為 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2 : x\text{Eu}^{2+}$ 的粉 [S]

末 X 光繞射光譜圖、光致激發光譜圖、光致放光光譜圖與 UV-Vis 之固態反射光譜圖。

第 6 圖為 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2:0.03\text{Eu}^{2+}$ 與黃光商品 YAG: Ce^{3+} 之光致激發與光致放光光譜的比較。

第 7A – 7E 圖分別顯示實驗例 1 – 5 之光致激發與光致放光光譜。

第 8A – 8H 圖分別顯示實驗例 6 – 13 之光致激發與光致放光光譜。

第 9 圖顯示實驗例 14 之光致激發與光致放光光譜。

第 10 圖顯示實驗例 15 之光致激發與光致放光光譜。

第 11 圖顯示實驗例 16-24 之白光二極體的放光光譜圖

【主要元件符號說明】

110、120、130、140、150：步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種具有氧磷灰石結構之黃色螢光材料，其具有 $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$ 的化學通式，其中 A 與 Eu 為二價金屬離子，B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。

2. 如請求項 1 所述之黃色螢光材料，其中當 $y=z=0$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6O_2$ 的化學通式。

3. 如請求項 1 所述之黃色螢光材料，其中當 $y=6$ 且 $z=0$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6O_2$ 的化學通式。

4. 如請求項 1 所述之黃色螢光材料，其中當 $y=0$ 且 $z=1$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_8B_2(PO_4)_6S_2$ 的化學通式。

5. 如請求項 1 所述之黃色螢光材料，其中當 $y=6$ 且 $z=1$ 時，該黃色螢光材料具有 $(A_{1-x}Eu_x)_2B_8(SiO_4)_6S_2$ 的化學通式。

6. 如請求項 1-5 任一項所述之黃色螢光材料，其中 A 為鹼土金屬、Mn 或 Zn。

7. 如請求項 1-5 任一項所述之黃色螢光材料，其中 B [S]

為 IIIA 族金屬、稀土金屬或 Bi。

8. 一種白光二極體，包含：

一藍光螢光材料；以及

一黃光螢光材料，其具有 $(A_{1-x}Eu_x)_{8-y}B_{2+y}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_y(O_{1-z}S_z)_2$ 的化學通式，其中 A 與 Eu 為二價金屬離子，B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 6$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。

9. 如請求項 8 所述之白光二極體，其中 A 為鹼土金屬、Mn 或 Zn。

10. 如請求項 8 所述之白光二極體，其中 B 可為 IIIA 族金屬、稀土金屬或 Bi。

11. 一種如請求項 1 所述之黃光螢光材料的製備方法，包含：

秤取合乎計量化學比例之所需元素的原料，其中該黃光螢光材料的金屬原料為金屬氧化物或金屬碳酸鹽，磷酸根原料為磷酸氫二銨或磷酸二氫銨，矽酸根原料包含氧化矽，及硫原料包含硫粉；

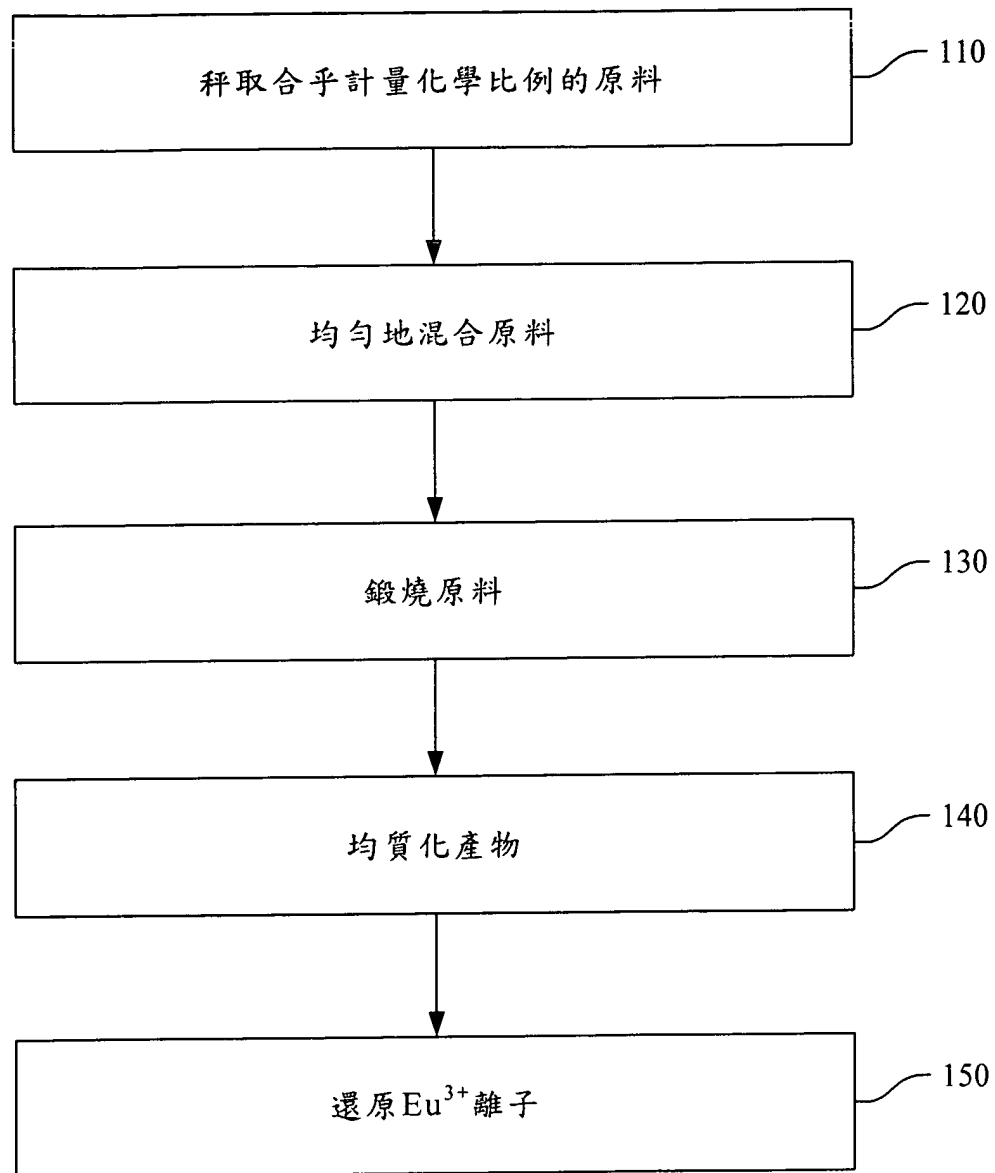
均勻地混合秤取之該些原料；

鍛燒混合好之該些原料，直至得到具有純氧磷灰石晶相的產物，鍛燒環境含有氧，鍛燒溫度為 $1200 - 1400^\circ\text{C}$ ；以及

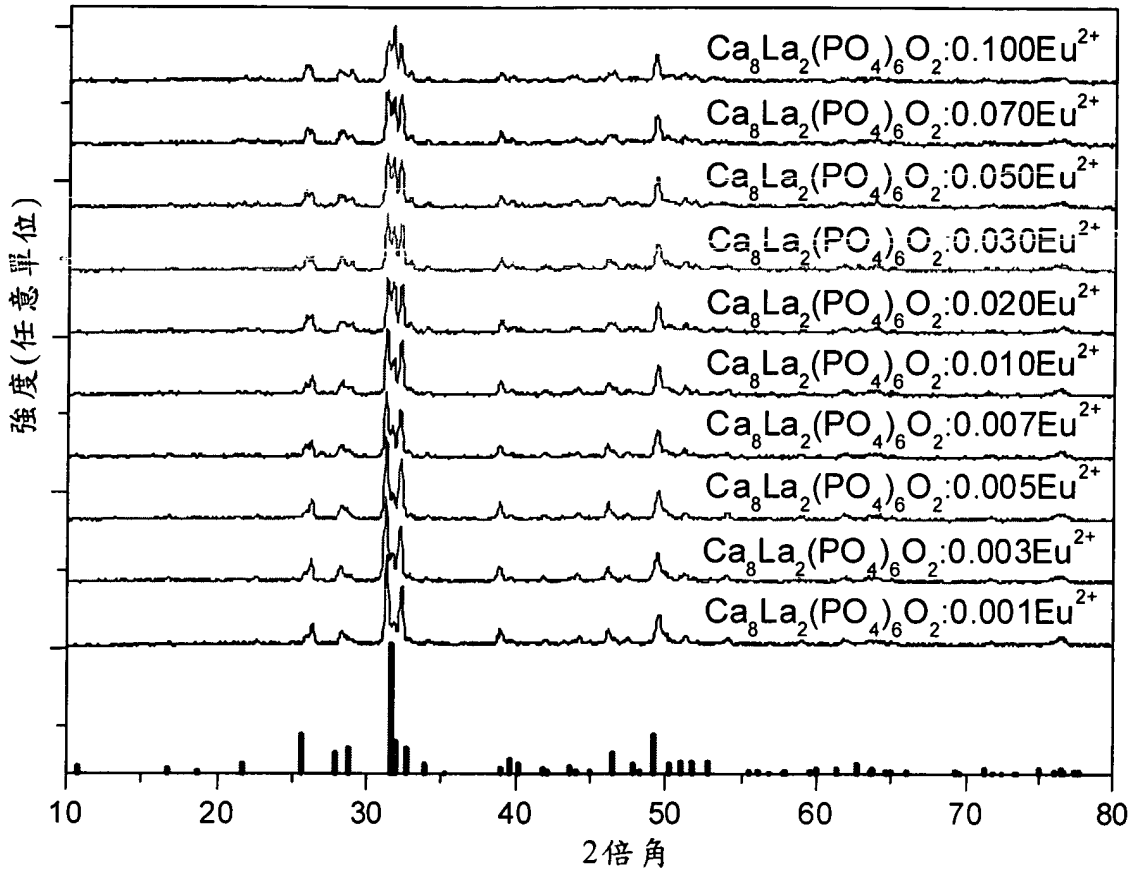
在氮氣及 $900 - 1200^\circ\text{C}$ 的溫度下，將 Eu^{3+} 還原成 [S]

Eu²⁺，以得到如請求項 1 所述之黃光螢光材料。

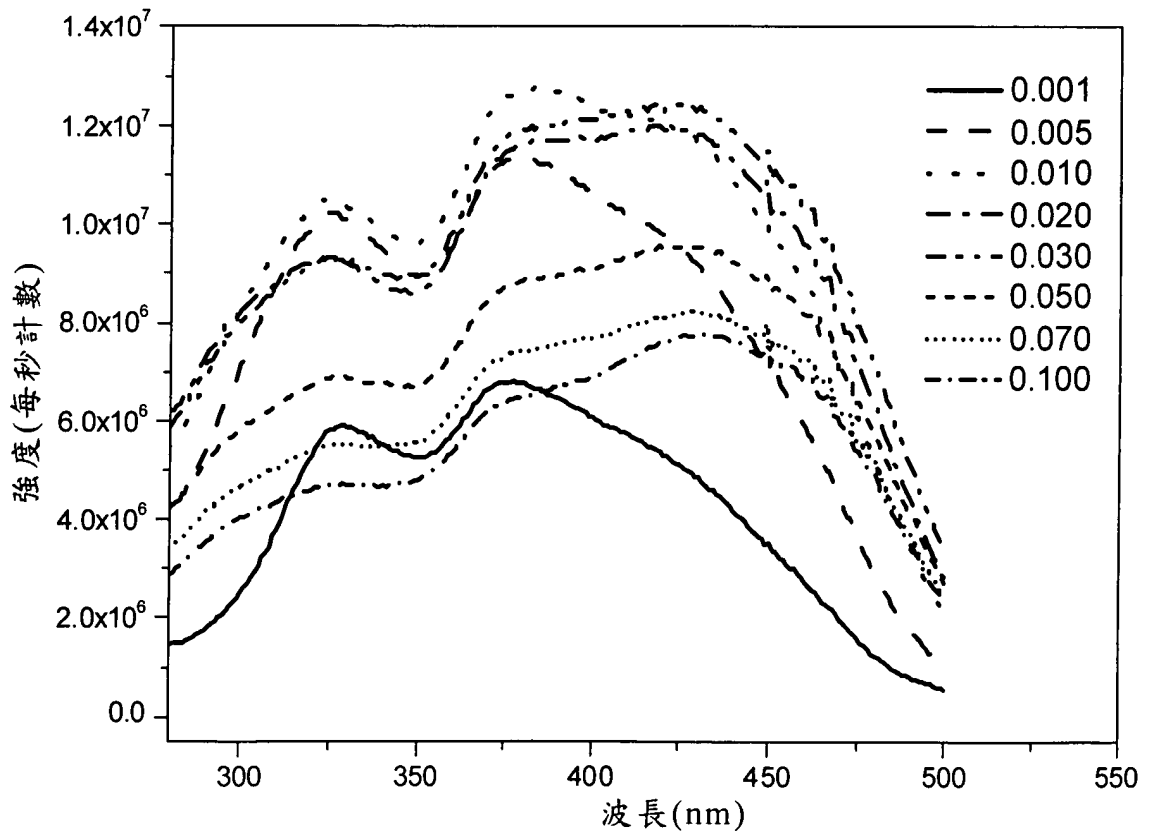
12. 如請求項 11 所述之製備方法，其中在還原步驟前，更包含均質化鍛燒後之產物。



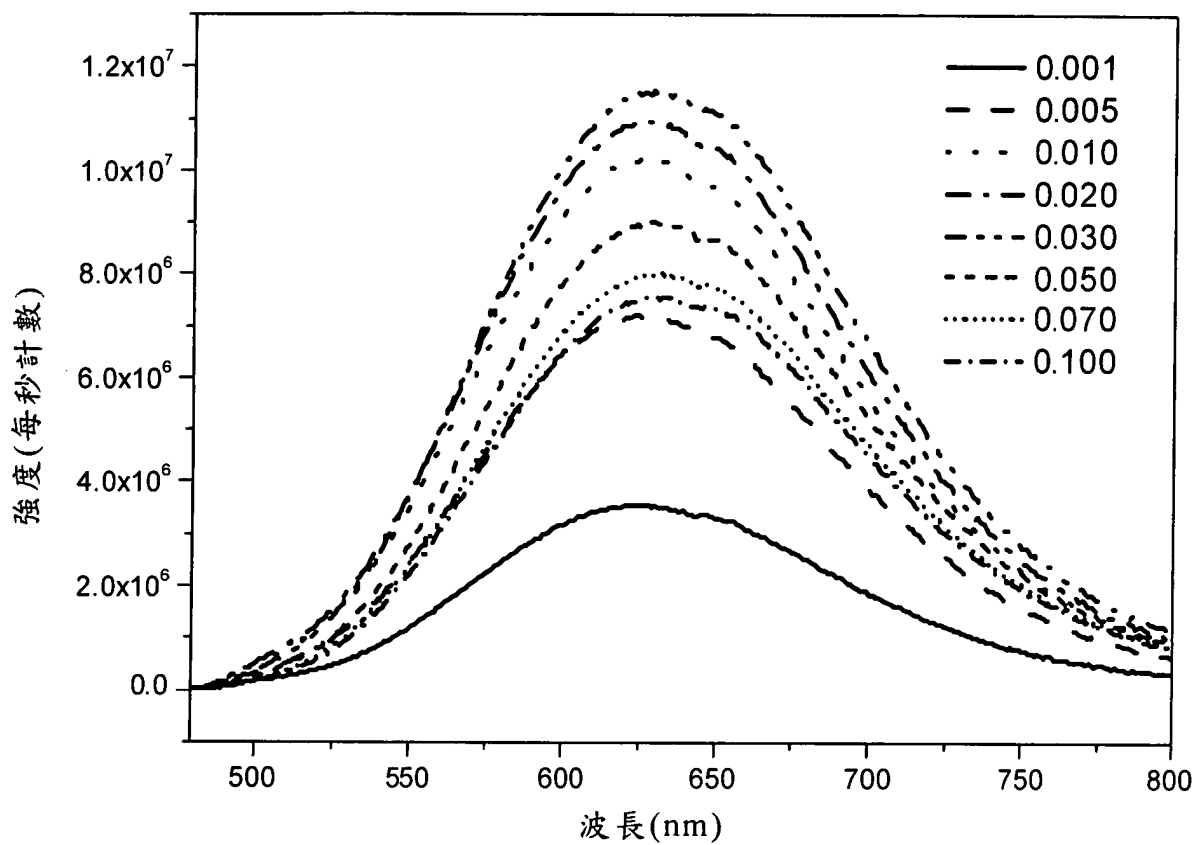
第 1 圖



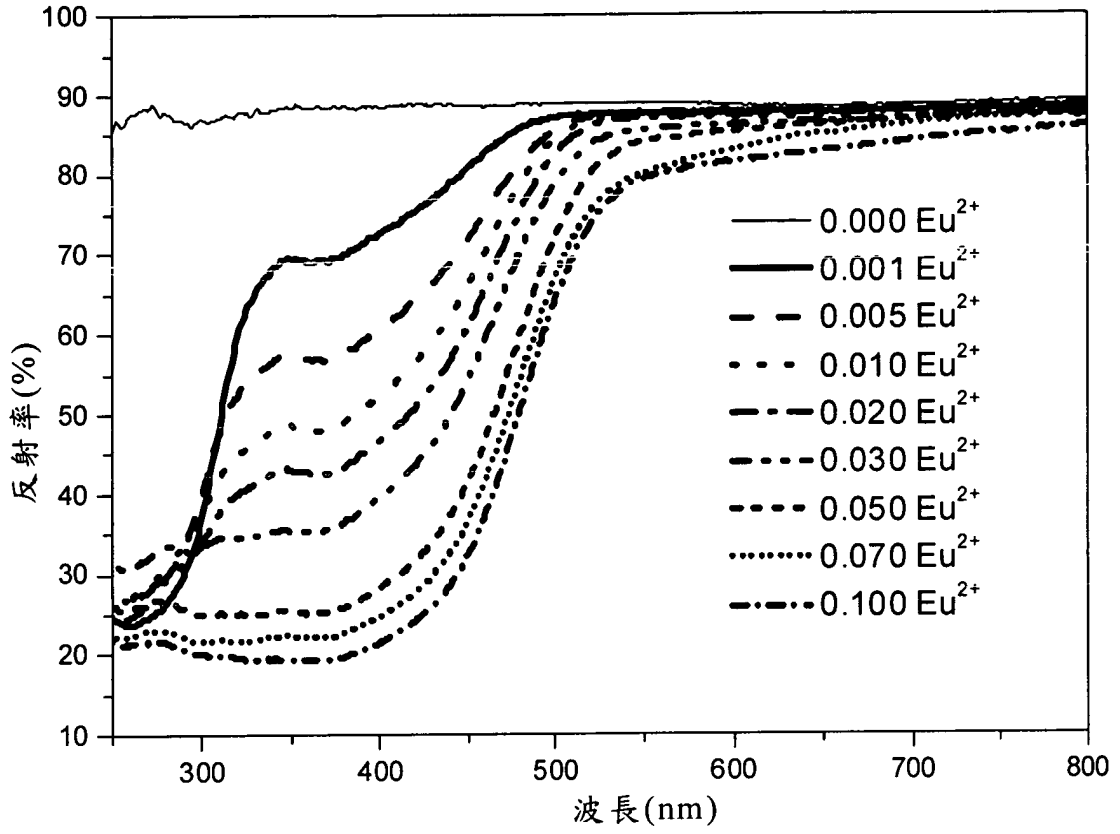
第 2 圖



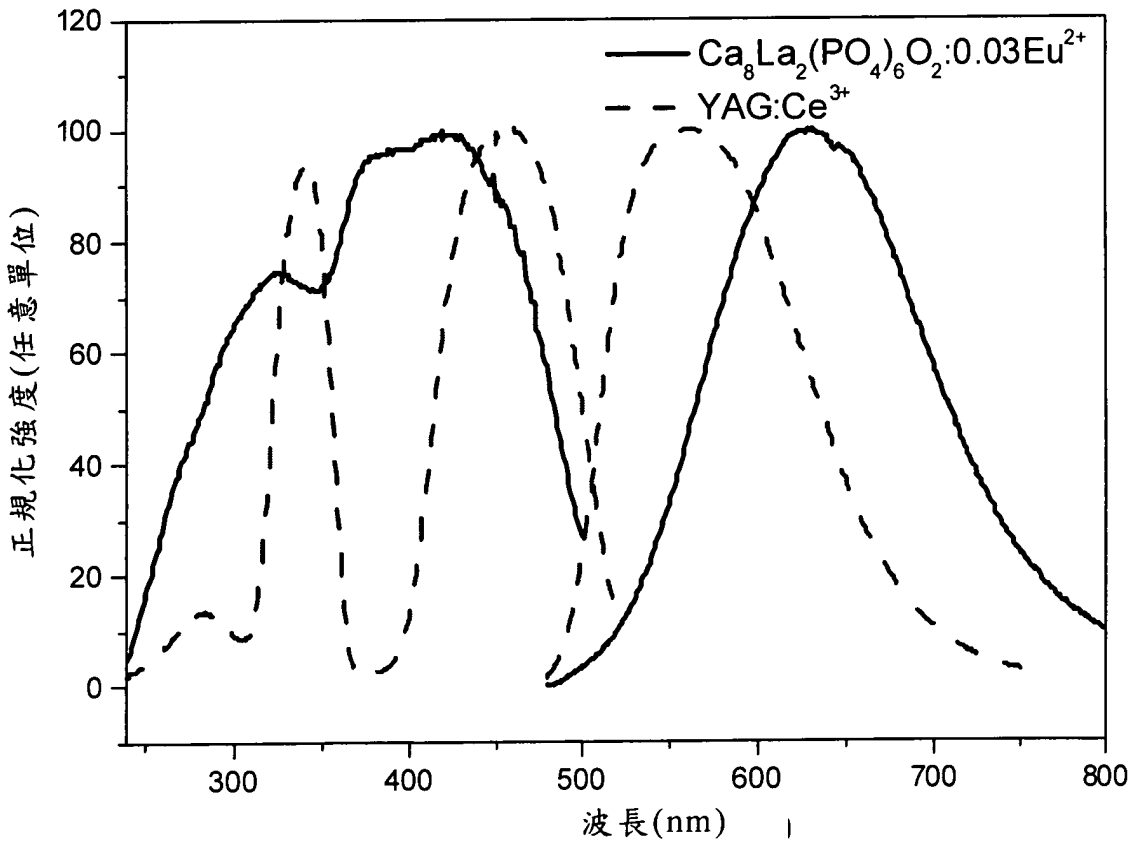
第 3 圖



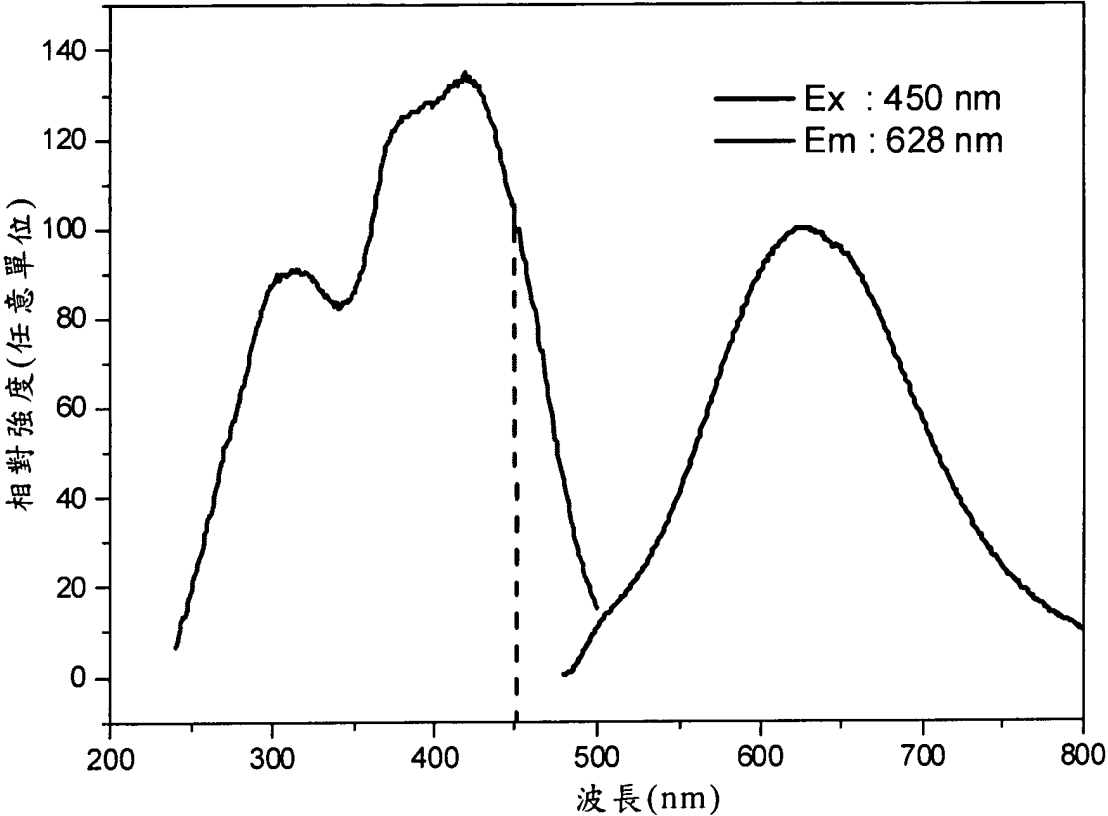
第 4 圖



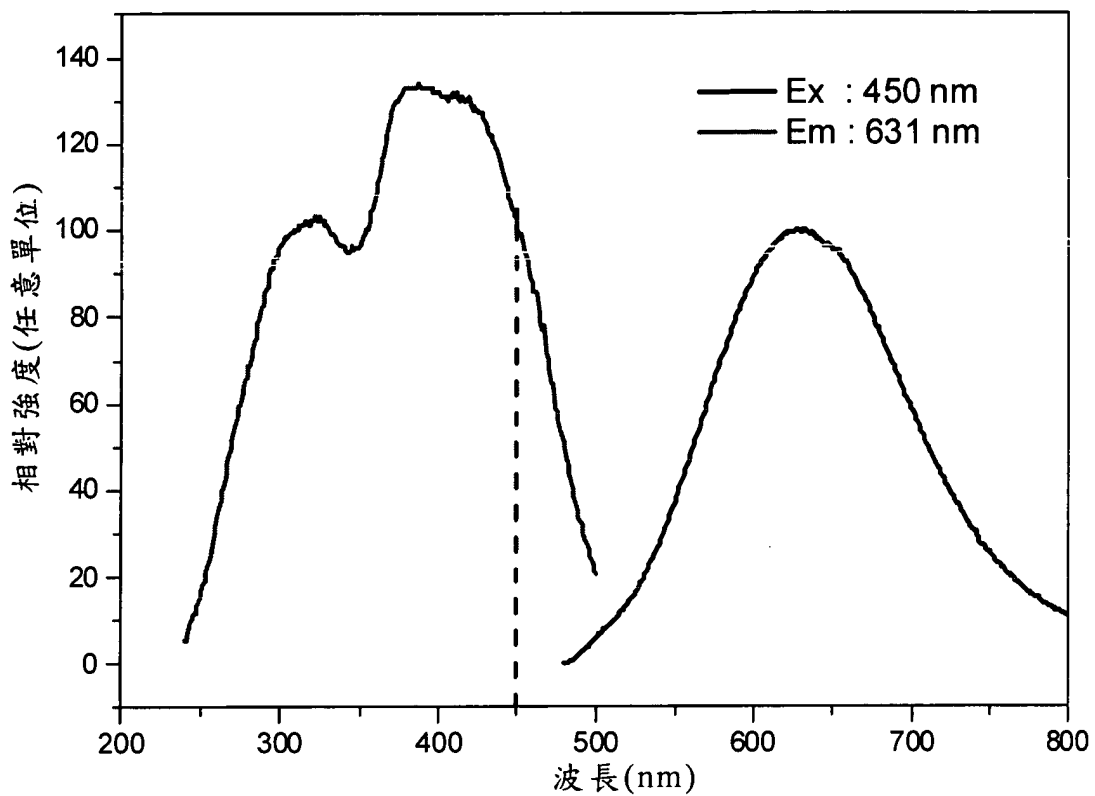
第 5 圖



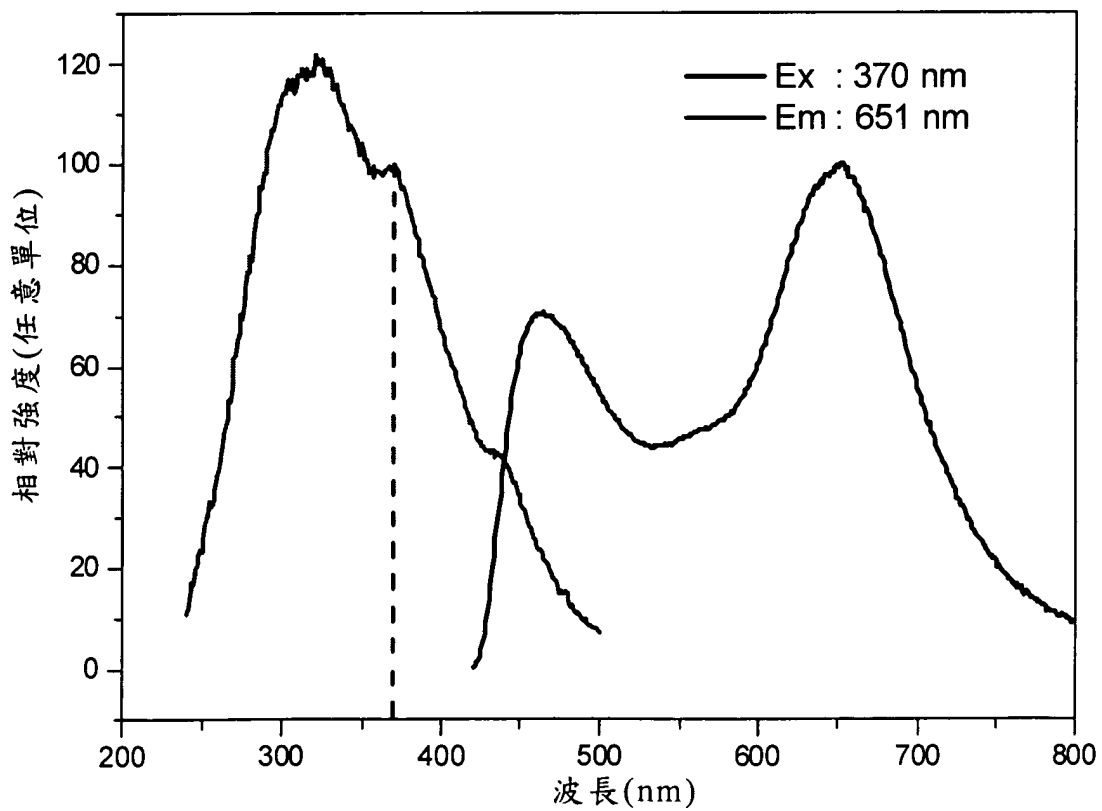
第 6 圖



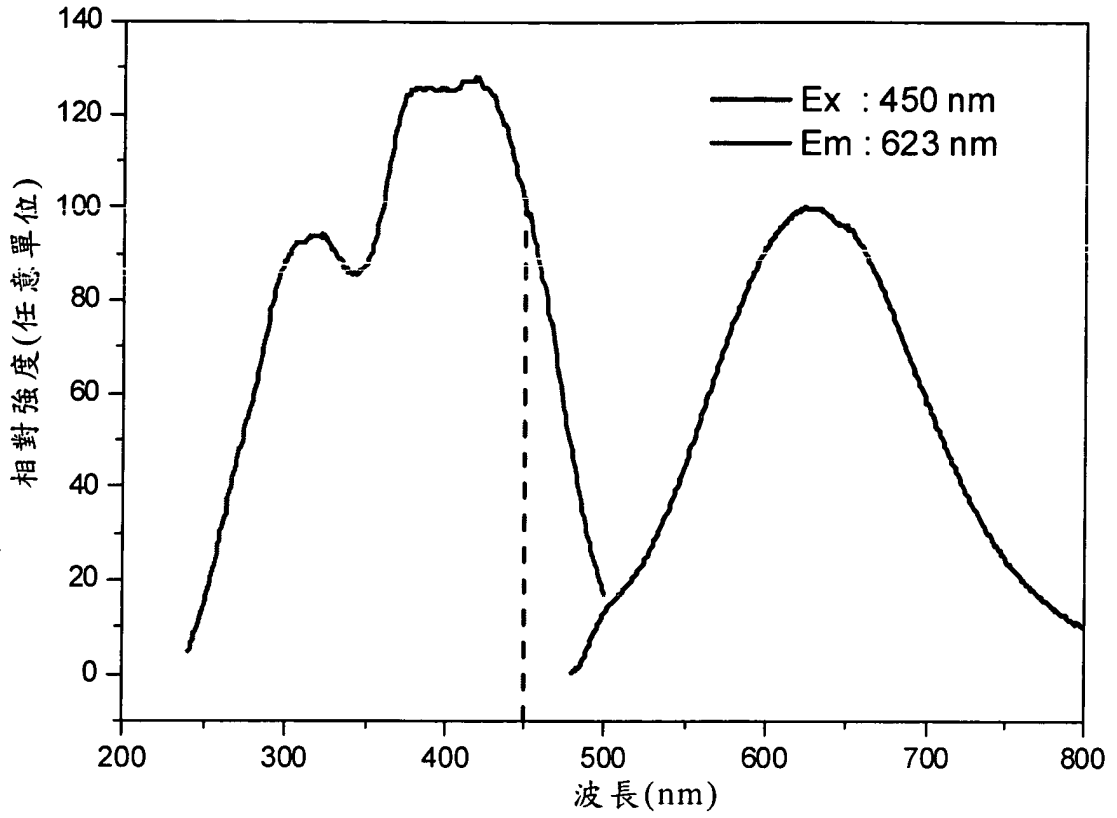
第 7A 圖



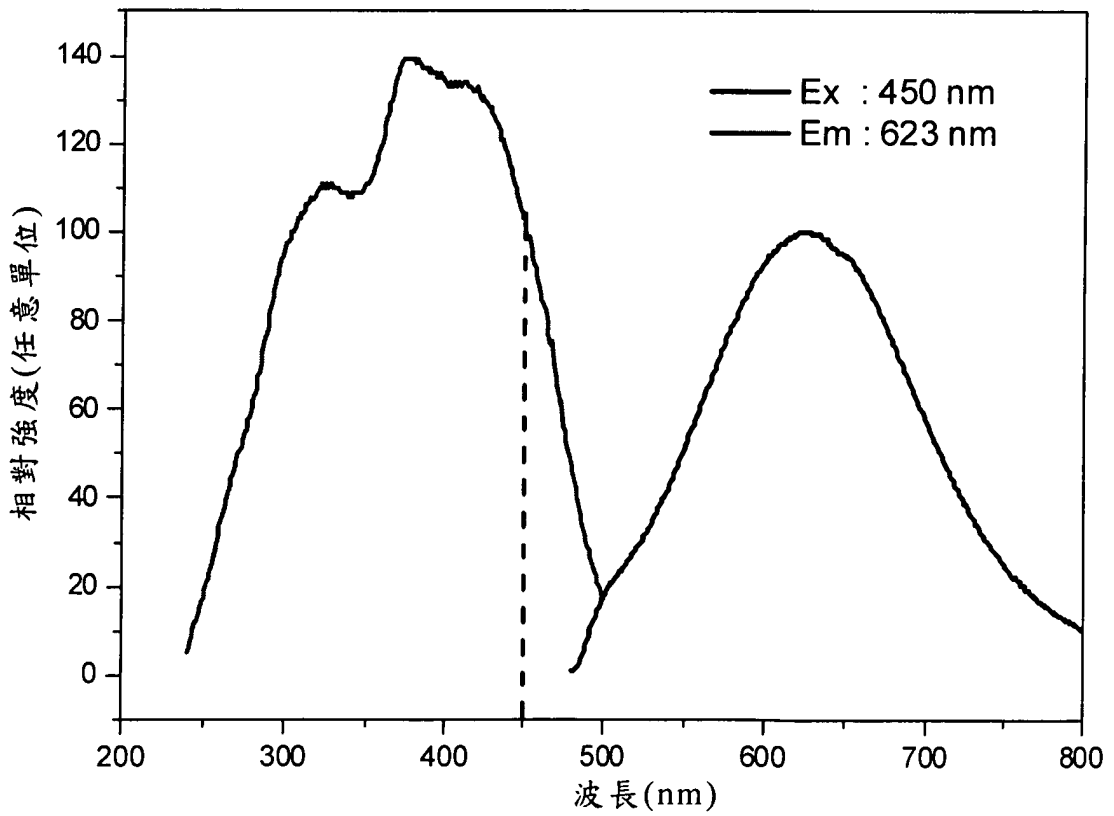
第 7B 圖



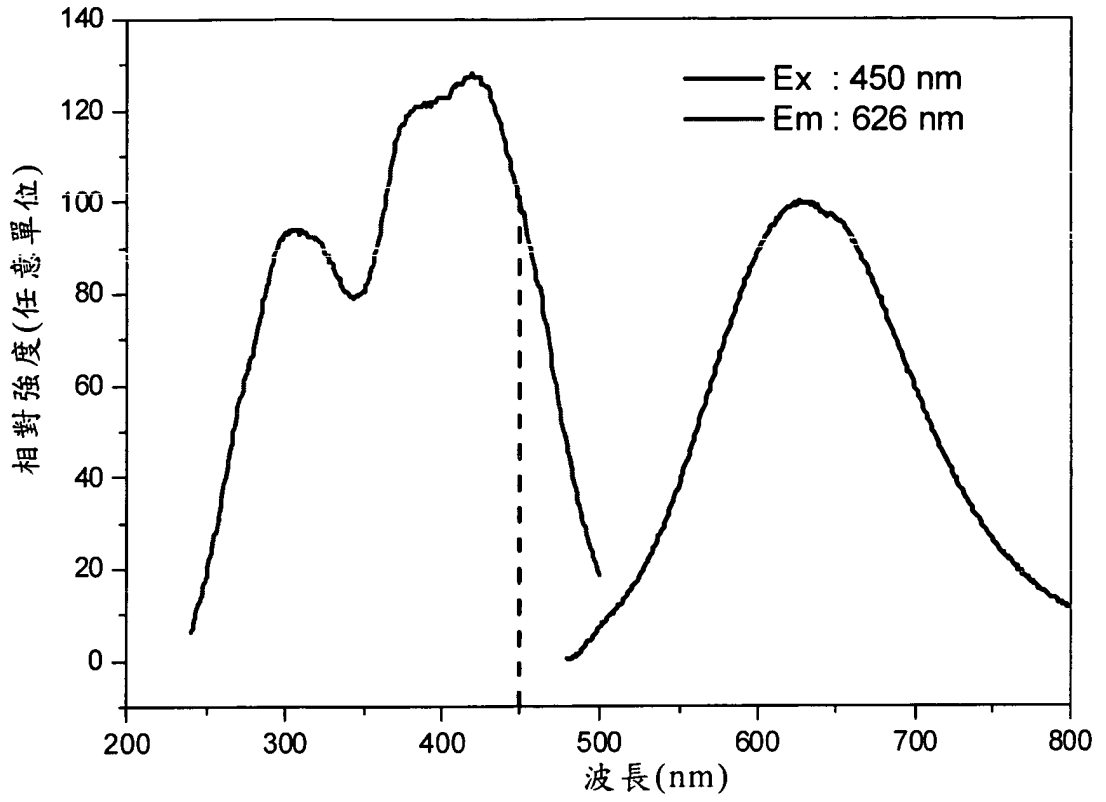
第 7C 圖



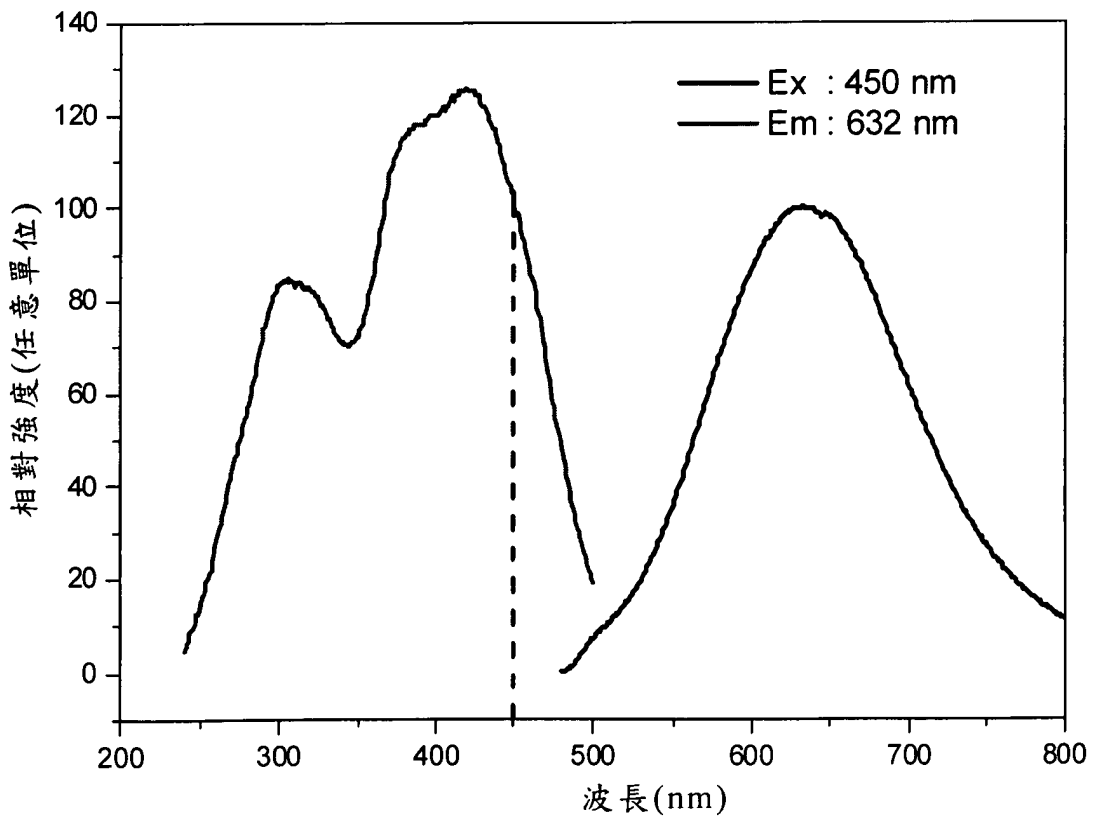
第 7D 圖



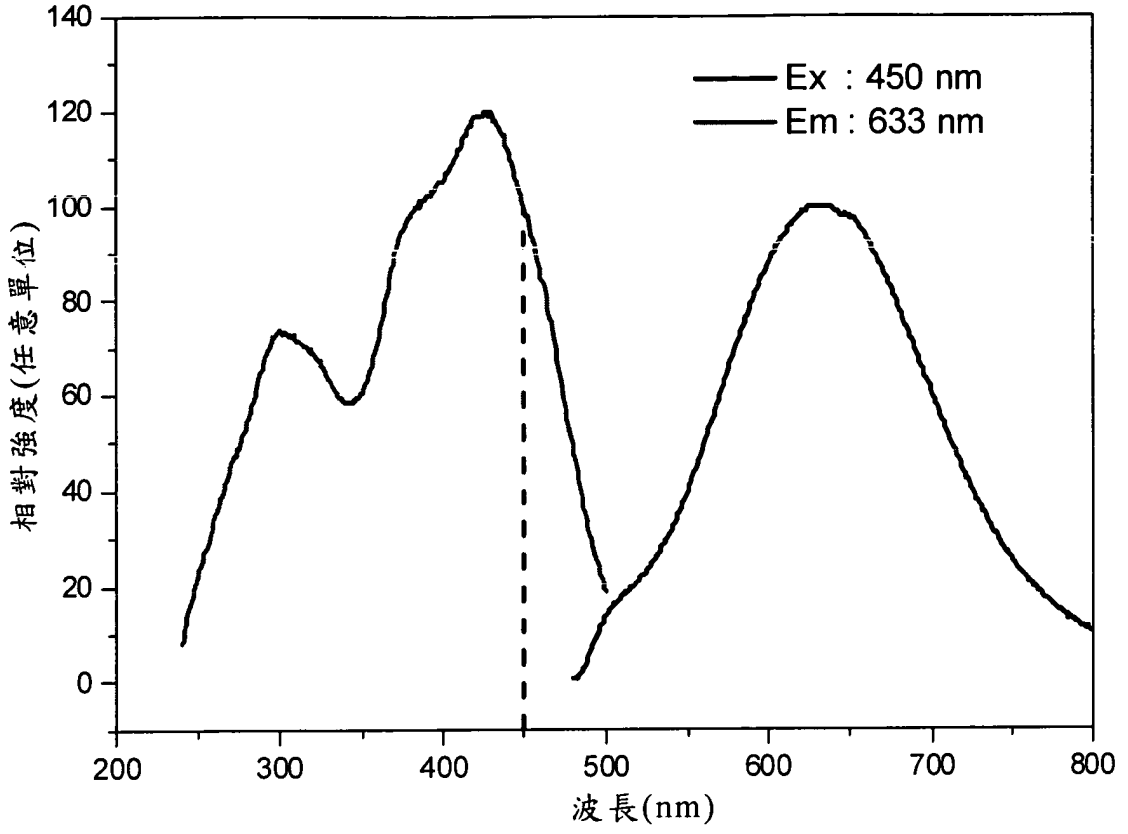
第 7E 圖



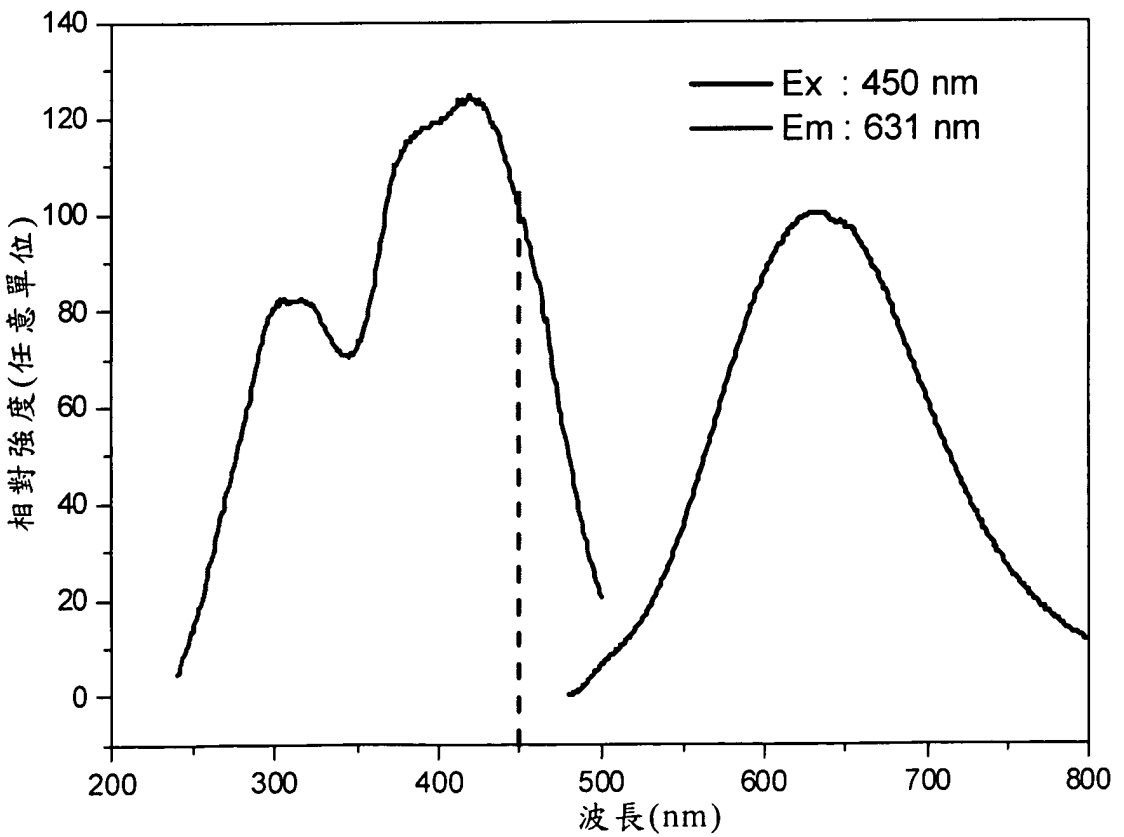
第 8A 圖



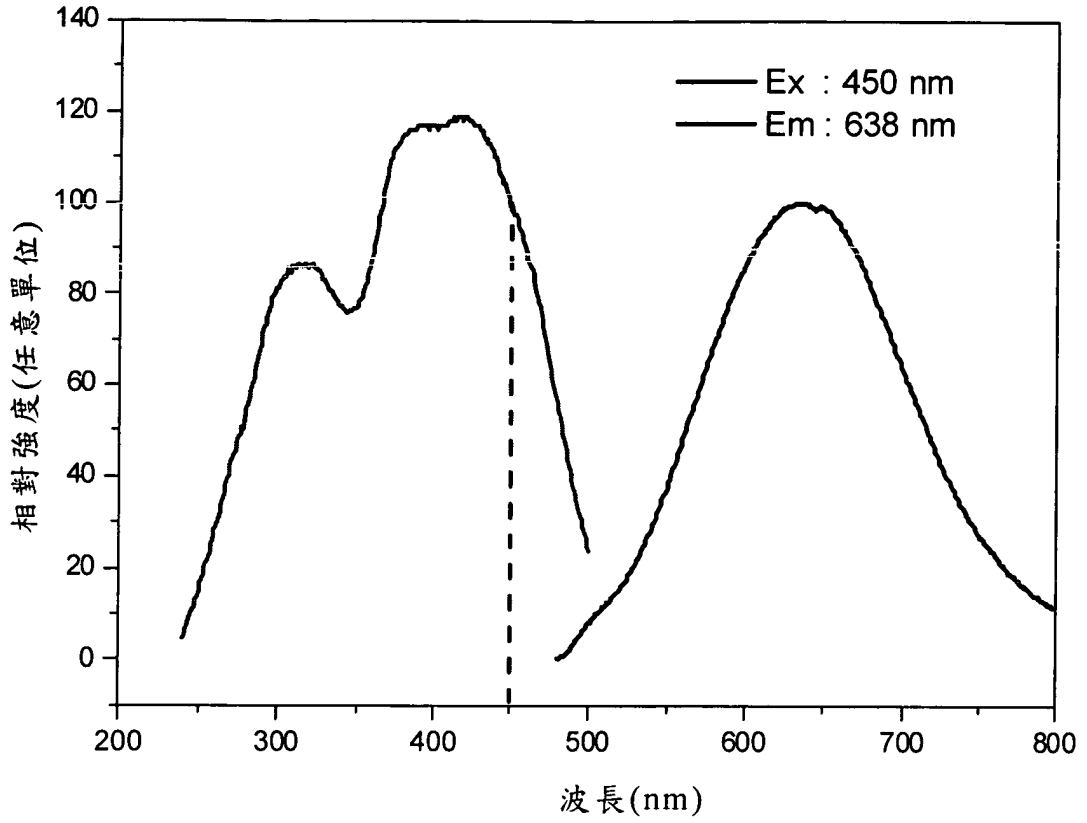
第 8B 圖



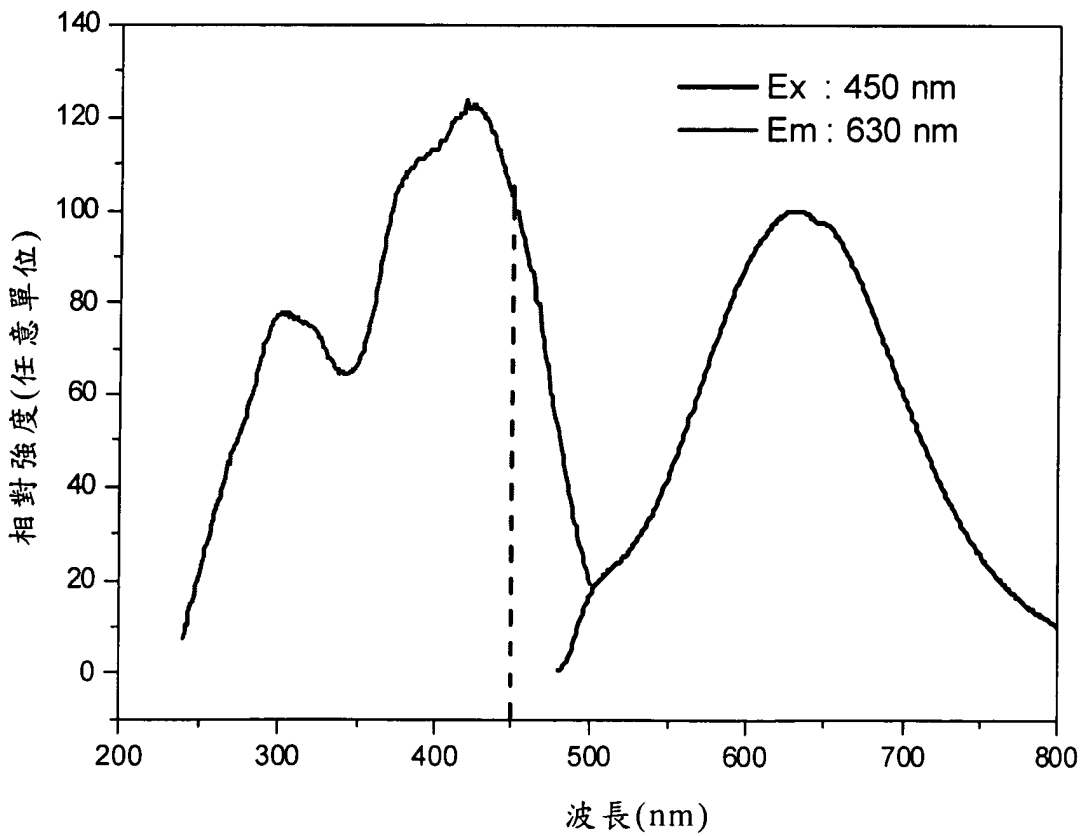
第 8C 圖



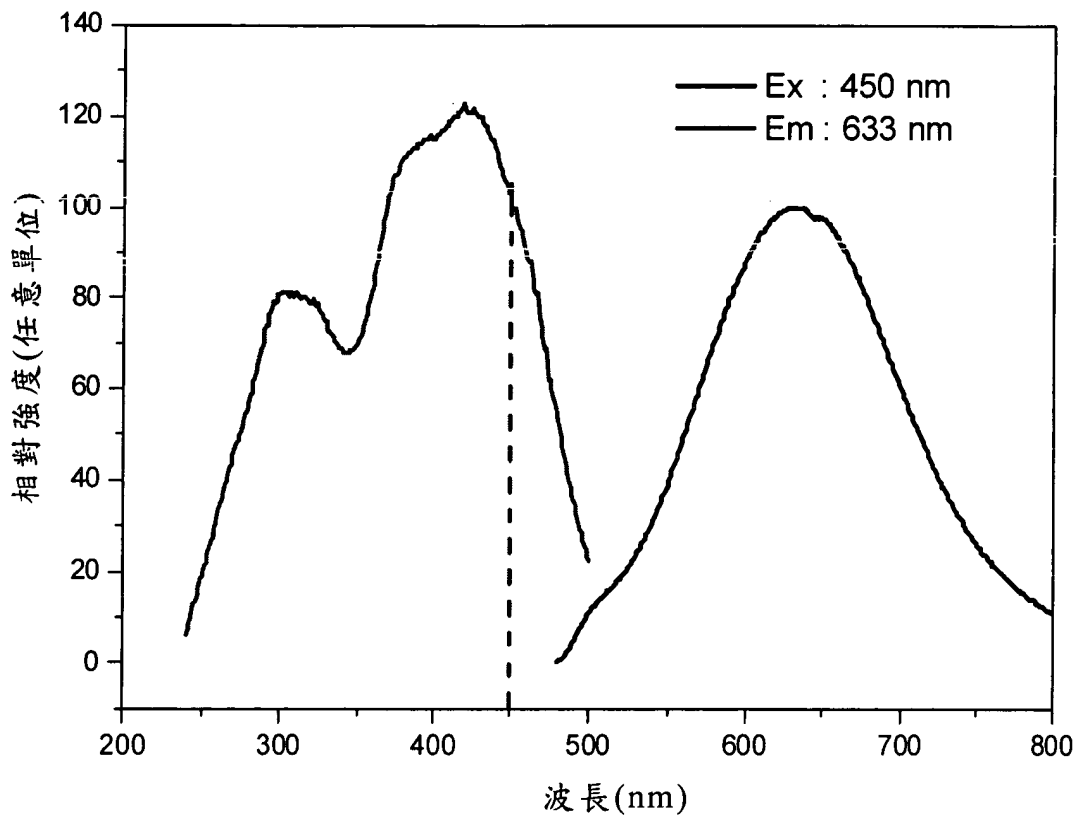
第 8D 圖



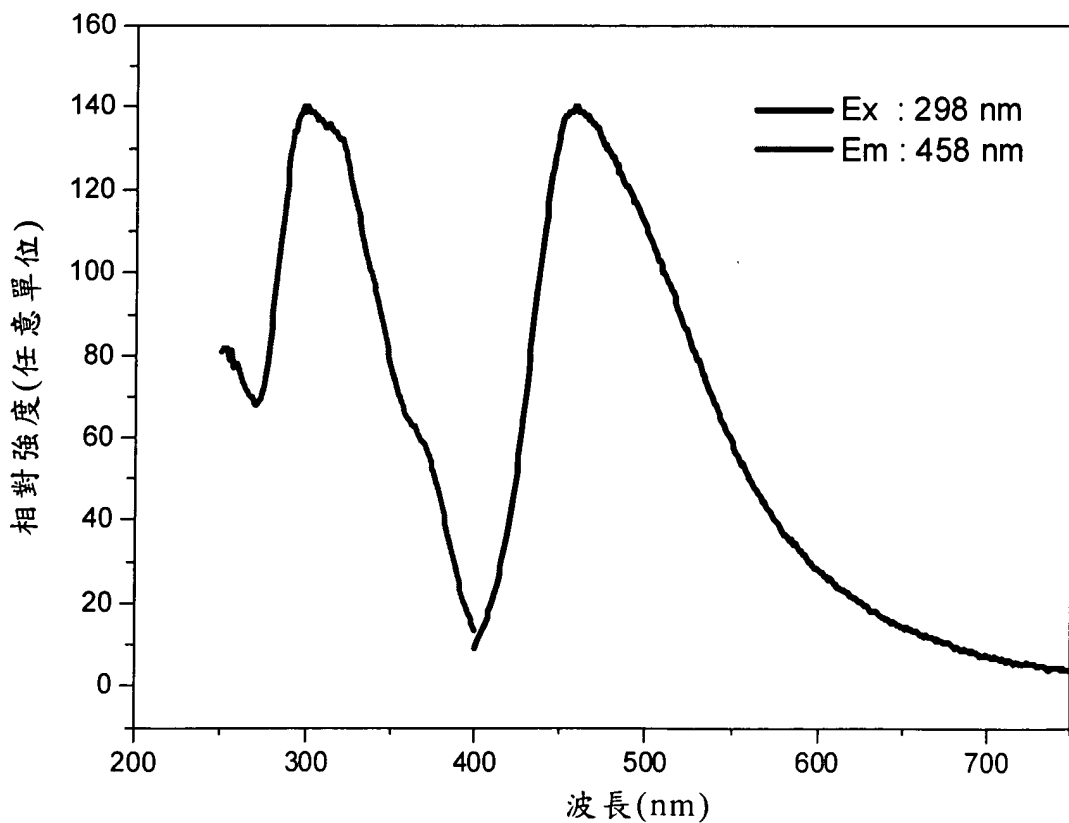
第 8E 圖



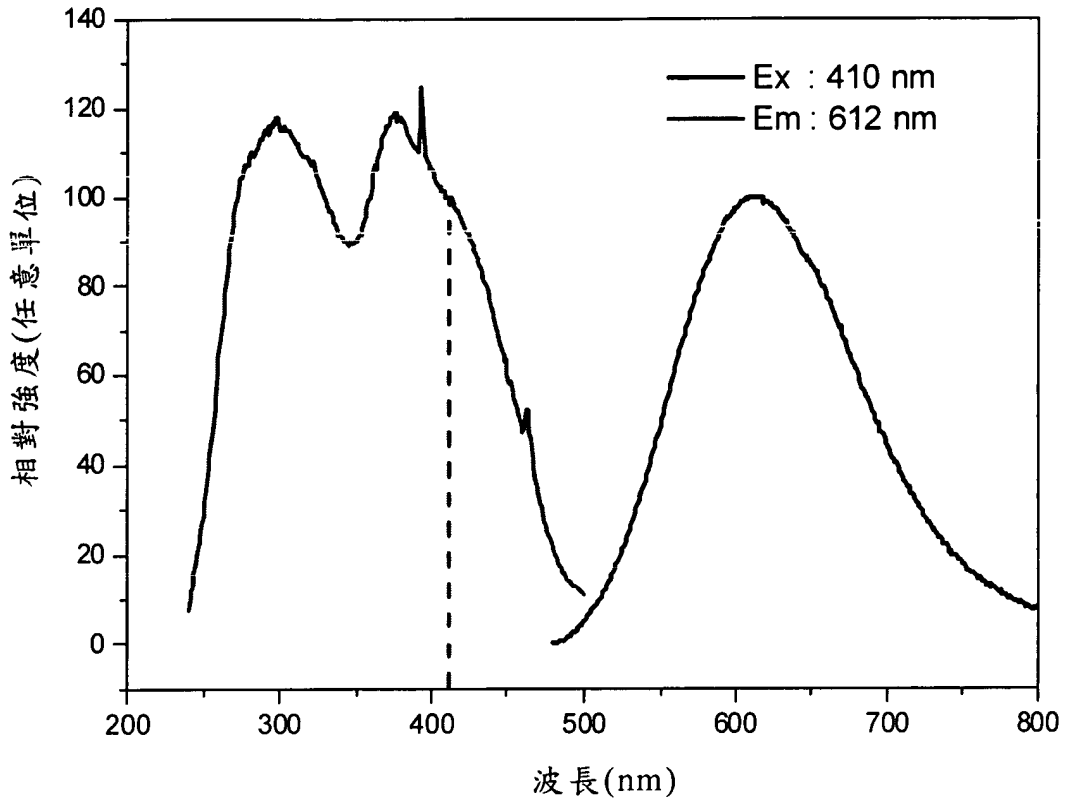
第 8F 圖



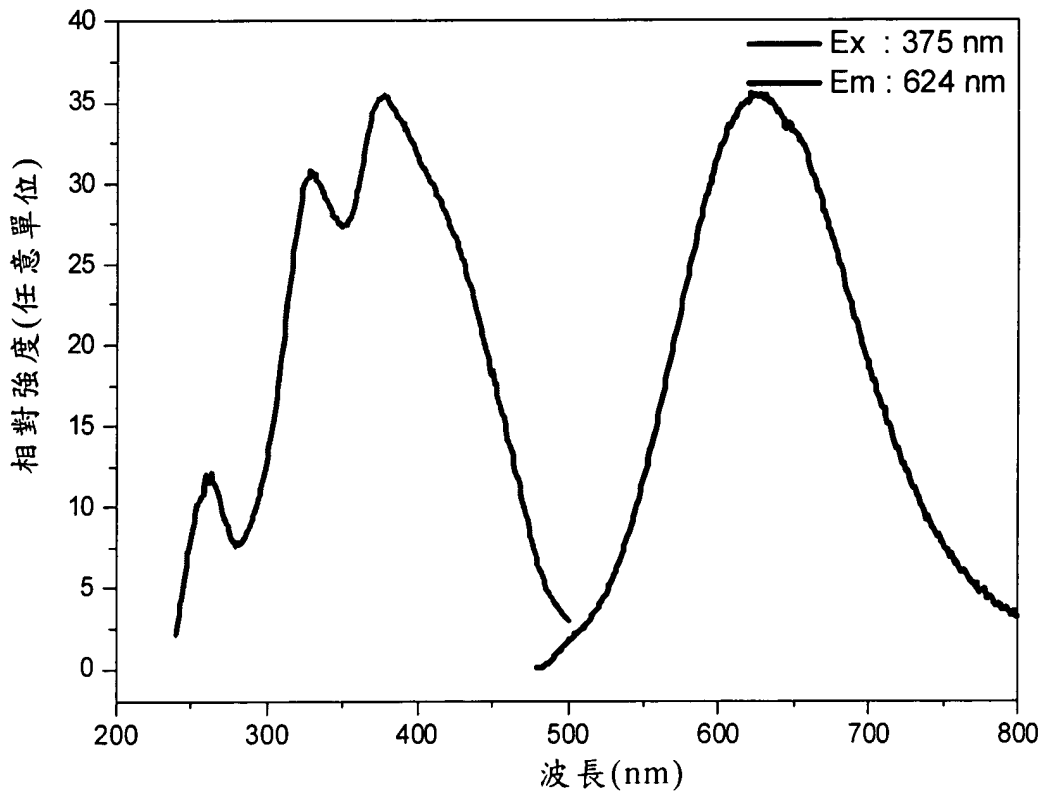
第 8G 圖



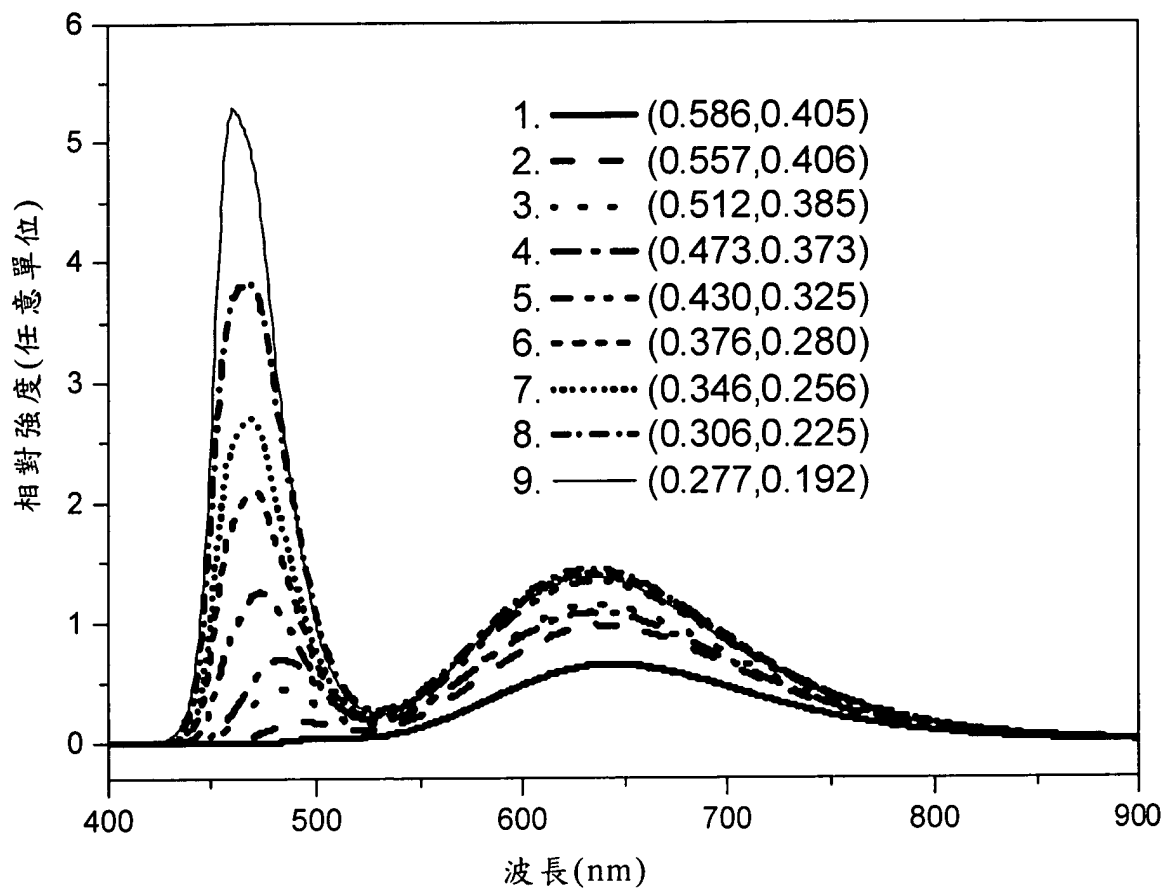
第 8H 圖



第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖