

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：97/100986

※ 申請日期：97.1.10

※IPC 分類：G09K 11/81 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

螢光材料與發光裝置/Phosphors and lighting apparatus

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

國立交通大學/National Chiao Tung University

代表人：(中文/英文) 吳重雨/ Wu, Chung- Yu

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號/ No.1001, Dasyue Rd., East District, Hsinchu City 300,
Taiwan (R.O.C.)

國 籍：(中文/英文) 中華民國 R.O.C.

三、發明人：(共2人)

姓 名：(中文/英文)

1.陳登銘/Teng-Ming Chen

2.戴筱萍/Hsiao-Ping Tai

國 籍：(中文/英文)

1.中華民國/R.O.C

2.中華民國/R.O.C

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：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明提供一系列螢光材料，其化學通式如下： $A_m(Ba_{1-x}Eu_x^{2+})_nP_yO_z$ ；其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y = 3/4 z$ ； $0.001 < x < 0.8$ 。

六、英文發明摘要：

A phosphor has the general formula: $A_m(Ba_{1-x}Eu_x^{2+})_nP_yO_z$, wherein A is at least one of the group consisting of Li, Na and K, $0 < m < 10$, $0 < n < 10$, $0 < y < 10$, $m+n+y = 3/4 z$, and $0.001 < x < 0.8$.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(4)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種螢光材料，特別是可供應用於發光裝置的螢光材料

【先前技術】

半導體發光裝置包括了發光二極體(light emitting diodes, LEDs) 以及雷射二極體(laser diodes)。利用半導體發光裝置提供紫外光(ultraviolet)或近紫外光(near ultraviolet)，並搭配不同的螢光材料可以供製作各式光源所使用。

白光發光二極體是 LED 產業中最具商品化與普遍化潛力的新興產品，可應用於民生照明，並可望取代日光燈、平面顯示器的背光源，以及具有體積小、低熱量、低耗電、使用壽命長等優點。所謂的白光是多種顏色混合而成的光，人眼可見的白光形式至少要有兩種光混合，例如藍色光與黃色光的組合，或是綠色光、藍色光與紅色光的組合。

目前商品化的白光發光裝置多使用藍光 LED 轉換黃光螢光粉 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce)以產生白光。此商品化之黃光螢光粉係以固態燒結合成法於 1400°C 至 1600°C 高溫反應得之。以波長 467nm 之藍光 LED 激發此黃光螢光粉，可獲得發射波長為 550nm 之黃光，其 CIE 色度座標為(0.48, 0.50)。

此種搭配藍光 LED 使用的黃光螢光粉的合成條件嚴苛，需要在較高溫度進行固態燒結，並且發光部份缺乏藍光部分的貢獻，若應用於白光照明裝置，則有演色性較差的缺點。

目前市面上的藍光螢光粉商品以 Kasei Optonix 公司的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (簡稱 BAM)應用最為廣泛，除了可應用於半導體發光裝置外，亦為電漿顯示器所不可或缺。但 BAM 具有壽命較短，且在紫外光環境下穩定性不足的缺點，並且其最大放光波長在製程時會向長波長移動，使色彩表現偏向綠光，造成色純度不佳的缺點。

【發明內容】

本發明之主要目的係提供一系列具有新穎的化學組成螢光材料。

本發明之另一目的係提供一系列螢光材料，可為紫外光、近紫外光與藍光所激發，激發後可提供藍光輻射源。

本發明之又一目的係提供一種發光裝置，藉由半導體光源與螢光材料的配合，可應用於手機面板、汽車頭燈與日常生活照明。

根據以上目的，本發明提供一系列螢光材料，其化學通式如下： $A_m(Ba_{1-x}Eu_x^{2+})_nP_yO_z$ ；其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y = 3/4 z$ ； $0.001 < x < 0.8$ 。

本發明接著提供一種發光裝置，包括一半導體光源以及一種螢光材料，此種螢光材料的化學通式如下： $A_m(Ba_{1-x}Eu_x^{2+})_nP_yO_z$ ；其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y = 3/4 z$ ； $0.001 < x < 0.8$ 。

【實施方式】

以下係藉由具體實施例進一步詳述本發明，熟習此項技藝之人士，可由本說明書所揭示之內容輕易了解本發明之特點及功效。本發明亦可藉由其他不同實施例加以實行或應用，本說明書中各項細節，亦可基於不同觀點在不悖離本發明之精神下，進行各種修飾與變更。

本發明之螢光材料係利用固態法於高溫所製備，以 $Na(Ba_{1-x}Eu_x^{2+})PO_4$ 為較佳實施例，其製備方法包括下列步驟：依化學計量秤取碳酸鋇($BaCO_3$)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、三氧化二鎔(Eu_2O_3)、磷酸氫二氫((NH_4) $_2$ HPO $_4$) 均勻混合後研磨 10 分鐘，放入坩鍋中再置入高溫爐，於空氣中約 1000°C~約 1300°C 燒結數小時後，再置入氧化鋁舟型坩鍋中，送入石英管狀高溫爐內，在氫氣和氬氣之混合氣氛下，以 700°C~950°C 之溫度進行 4 小時至 7 小時燒成數小時後，即可得到本發明揭露之螢光材料。

以上方法中的碳酸鈉(Na_2CO_3)可以改用碳酸鋰(Li_2CO_3)或碳酸鉀(K_2CO_3)等各種不同的金屬鹽類；選用不同的金屬鹽類可以得到本發明所揭露之螢光材料 $\text{A}_m(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x^{2+})_n\text{P}_y\text{O}_z$ ，其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y=3/4 z$ ； $0.001 < x < 0.8$ 。

根據上述製程所製備的 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ ，其 X 光粉末繞射圖譜如第 1 圖至第 3 圖所示，利用 X 光繞射方法進行晶相鑑定的結果與文獻資料庫比對，可確定本發明中所合成之主體為確實為 LiBaPO_4 、 NaBaPO_4 與 KBaPO_4 的晶相結構。

如第 4 圖所示，係利用螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer) 所偵測本發明之一較佳實施例所製備 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料之吸收及放射光譜，結果顯示本發明所提供之 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料的吸收範圍在約 250nm 至約 420nm 左右，最大吸收峰波長約 346nm；而放射波段約為 400nm 至約 600nm，且最大放射波峰波長約 475nm；由第 4 圖可確認本螢光材料可為紫外光、近紫外光與藍光所激發，且受激發後會放射藍光。

如第 5 圖所示，係利用螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer) 所偵測本發明之一較佳實施例所製備 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料之吸收及放射光譜，結果顯示本發明所提供之 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料的吸收範圍在約 250nm 至約 420nm 左右，最大吸收峰波長約 352nm；而放射波段約為 400nm 至約 550nm，且最大放射波峰波長約 434nm；由第 5 圖可確認本螢光材料可為紫外光、近紫外光與藍光所激發，且受激發後會放射藍光。

如第 6 圖所示，係利用螢光光譜儀 (Fluorescence Spectrophotometer) 所偵測本發明之一較佳實施例所製備 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料之吸收及放射光譜，結果顯示本發明所提供之 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 螢光材料的吸收範圍在約 250nm 至約 420nm 左右，最大吸收峰波長約 348nm；而放射波段約為 400nm 至約 500nm，且最大放射波峰波長約 419nm；由第 6 圖可確認本螢光材料可為紫外光、近紫外光與藍光所激發，且受激發後會放射藍光。

第 7 圖至第 9 圖所示為本發明較佳實施例所提供三種螢光材料 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與 Kasei Optonix 公司商品化的螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之吸收及放射光譜比較。結果顯示本發明所製備之三種螢光材料的發光強度、輝度值都與商品化之 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 有相類似的表現，且本發明所提供螢光材料之激發頻寬範圍較寬，有利於搭配藍光激發光二極體使用。

第 10 圖則是本發明較佳實施例所提供三種螢光材料 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與 Kasei Optonix 公司商品化的螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之 CIE 色度座標比較圖。結果顯示本發明所提供之材料較商品化的螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 有更佳的色純度。

本發明所揭露之螢光材料，可應用於發光裝置，發光裝置係包括一半導體光源，例如：發光二極體或雷射二極體，此半導體光源可發出紫外光、近紫外光或藍光之光源。當半導體光源搭配本發明之螢光材料時，可放射藍光。

若發光裝置進一步包含一紅光螢光材料以及一綠光螢光材料時，此發光裝置可發出白光或近似於白光之光源，其中的紅光材料可使用 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Y},\text{La},\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Y},\text{La},\text{Gd},\text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 或 $\text{ZnCdS}:\text{AgCl}$ 等。其中該綠光螢光材料可選用 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ， $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 。

綜上所述，本發明所提供的螢光材料不僅具有新穎的化學組成，且具有寬廣的激發範圍(從紫外光到藍光區域)，可搭配市面上易取得之紫外光 LED 晶片。此外，本發明所提供之螢光材料，可供應用於製作各式發光裝置，當搭配紅光螢光材料與藍光螢光材料，適用於白光發光裝置。

以上所述僅為本發明較佳實施例而已，並非用以限定本發明申請專利權利；同時以上的描述對於熟之本技術領域之專門人士應可明瞭與實施，因此其他未脫離本發明所揭示之精神下所完成的等效改變或修飾，均應包含於下述之申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ X 光繞射圖譜。

第 2 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ X 光繞射圖譜。

第 3 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ X 光繞射圖譜。

第 4 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 發光與激發光譜。

第 5 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 發光與激發光譜。

第 6 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 發光與激發光譜。

第 7 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與商品螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之激發與放光光譜之比較。

第 8 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{Na}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與商品螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之激發與放光光譜之比較。

第 9 圖係本發明之一較佳實施例之 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與商品螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之激發與放光光譜之比較。

第 10 圖係本發明之較佳實施例之 $\text{Li}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 、 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與 $\text{K}(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}^{2+})\text{PO}_4$ 與商品螢光材料 $(\text{Ba}_{0.8}\text{Eu}_{0.2})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 之 CIE 色度座標之比較。

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種螢光材料，其化學通式如下：



其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；

且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y = 3/4 z$ ；

$0.001 < x < 0.8$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之螢光材料，其中該螢光材料係可為紫外光、近紫外光或藍光所激發。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之螢光材料，其中該螢光材料受激發後，發光波段為藍光範圍。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之螢光材料，其中該螢光材料可為波長約 250nm 至約 430nm 輻射源所激發，且受激發後的發光波段為約 400nm 至約 600nm。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之螢光材料，其中該螢光材料受激發後發出藍光。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之螢光材料，其中該螢光材料係由兩階段固態法製備，第一階段係空氣下燒結溫度約 1000°C~約 1300°C；第二階段係氫氣和氫氣之混合環境燒結溫度約 700°C~950°C。
7. 一種螢光材料，其化學通式如下：



其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光材料，其中該螢光材料係可為紫外光、近紫外光或藍光所激發。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之螢光材料，其中該螢光材料受激發後，發光波段為藍光範圍。
10. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光材料，其中該螢光材料可為波長約

250nm 至約 430nm 輻射源所激發，且受激發後的發光波段為約 400nm 至約 600nm。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之螢光材料，其中該螢光材料受激發後發出藍光。
12. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光材料，其中該螢光材料係由兩階段固態法製備，第一階段係空氣下燒結溫度約 1000°C~約 1300°C；第二階段係氫氣和氬氣之混合環境燒結溫度約 700°C~950°C。
13. 一種發光裝置，包括：
一半導體光源；以及
一種螢光材料，可為該半導體光源所激發，其化學通式如下：



其中 A 係選自由 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；

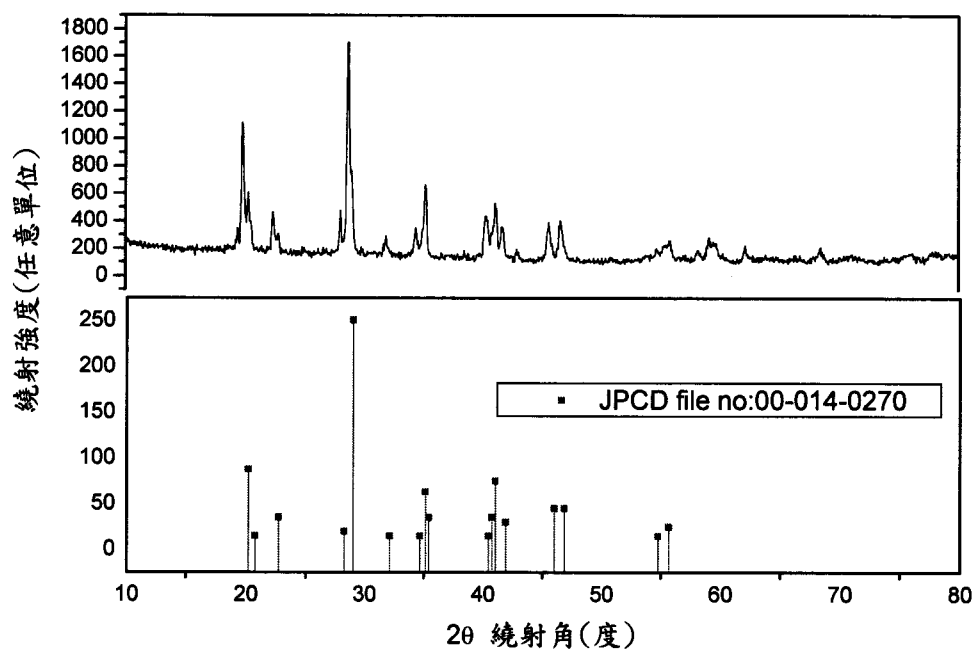
且 $0 < m < 10$ ； $0 < n < 10$ ； $0 < y < 10$ ； $m+n+y=3/4 z$ ；

$0.001 < x < 0.8$ 。

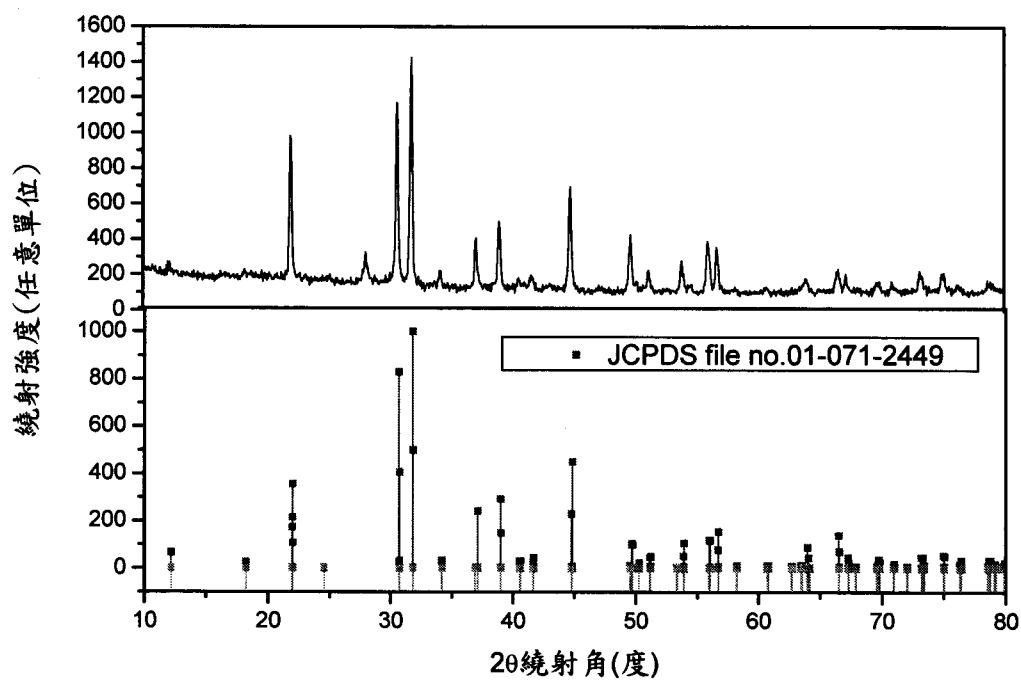
14. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該螢光材料係可為紫外光、近紫外光或藍光所激發。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之發光裝置，其中該螢光材料受激發後，發光波段為藍光範圍。
16. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該螢光材料可為波長約 250nm 至約 430nm 輻射源所激發，且受激發後的發光波段為約 400nm 至約 600nm。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之發光裝置，其中該螢光材料受激發後發出藍光。
18. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該螢光材料係由兩階段固態法製備，第一階段係空氣下燒結溫度約 1000°C~約 1300°C；第二階段係氫氣和氬氣之混合環境燒結溫度約 700°C~950°C。

19. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該半導體光源包括一發光二極體。
20. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該半導體光源包括一雷射二極體。
21. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中該半導體光源係可發出紫外光、近紫外光或藍光之光源。
22. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中更進一步包含一紅光螢光材料以及一綠光螢光材料。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之發光裝置，其中該紅光螢光材料包括 $(\text{Sr,Ca})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Y,Lu,Gd,Lu})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 、 $(\text{Y,Lu,Gd,Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+},\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 或 $\text{ZnCdS}:\text{AgCl}$ 。
24. 如申請專利範圍第 22 項所述之發光裝置，其中該綠光螢光材料可選用 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 或 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{Eu}^{2+}$ 。
25. 如申請專利範圍第 13 項所述之發光裝置，其中螢光材料的 X 值為 0.01。

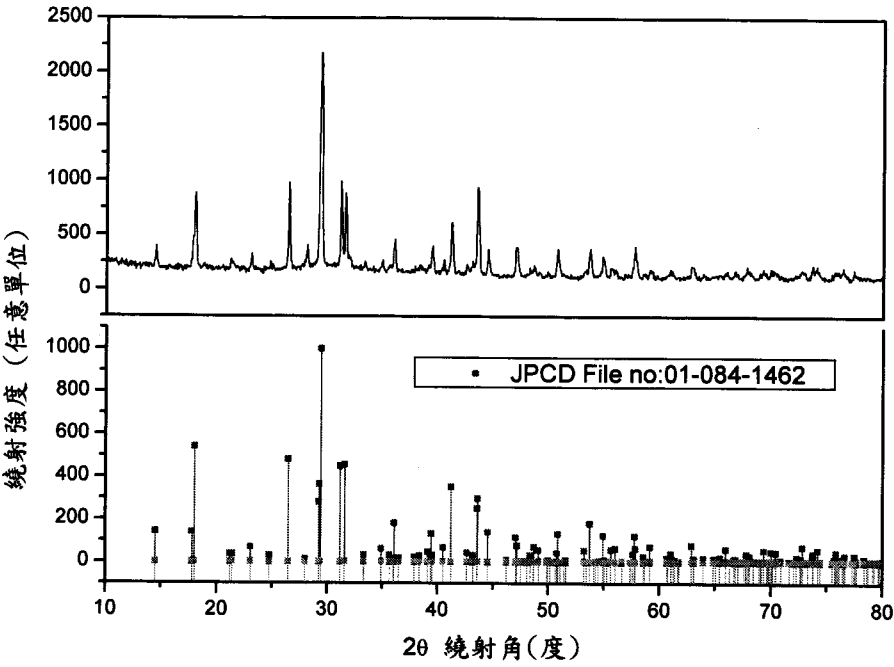
十一、圖式：



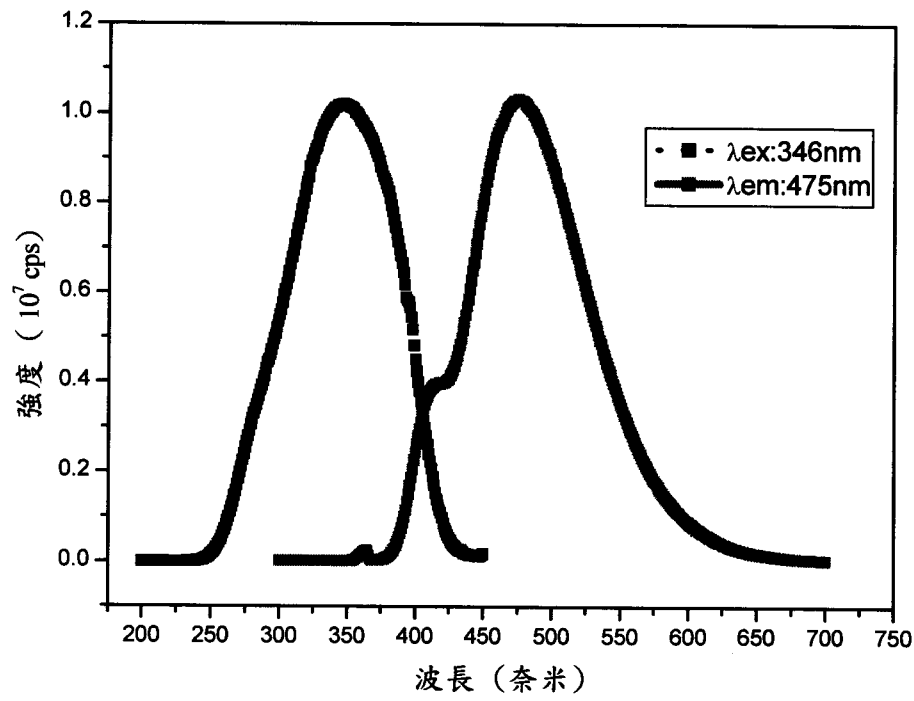
第 1 圖



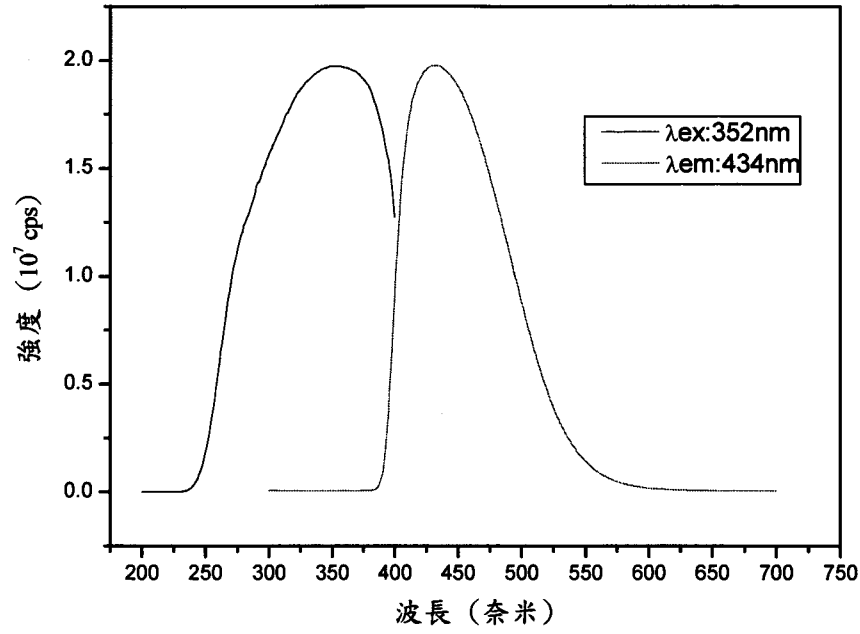
第 2 圖



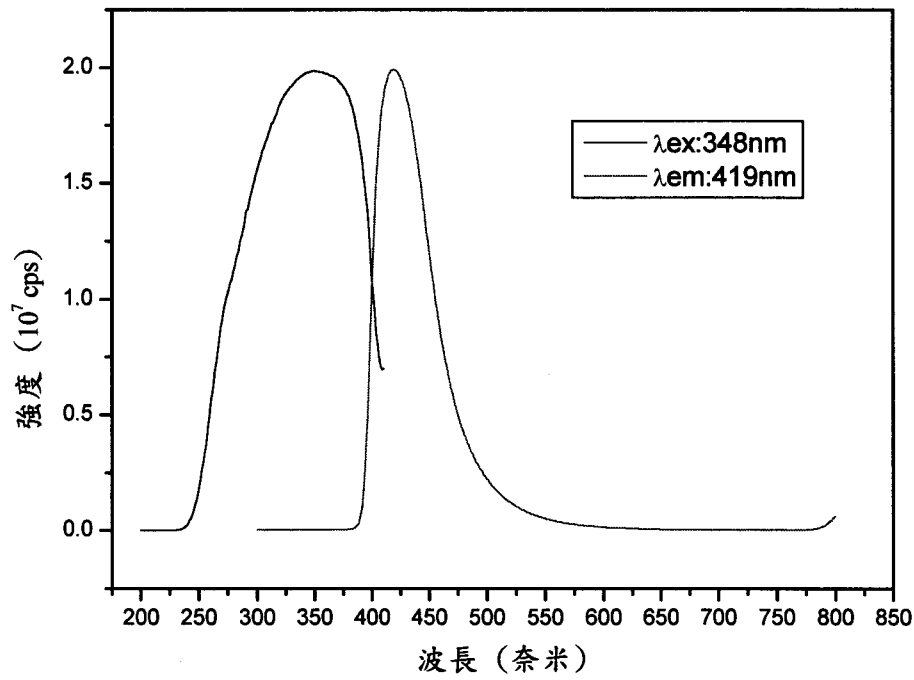
第 3 圖



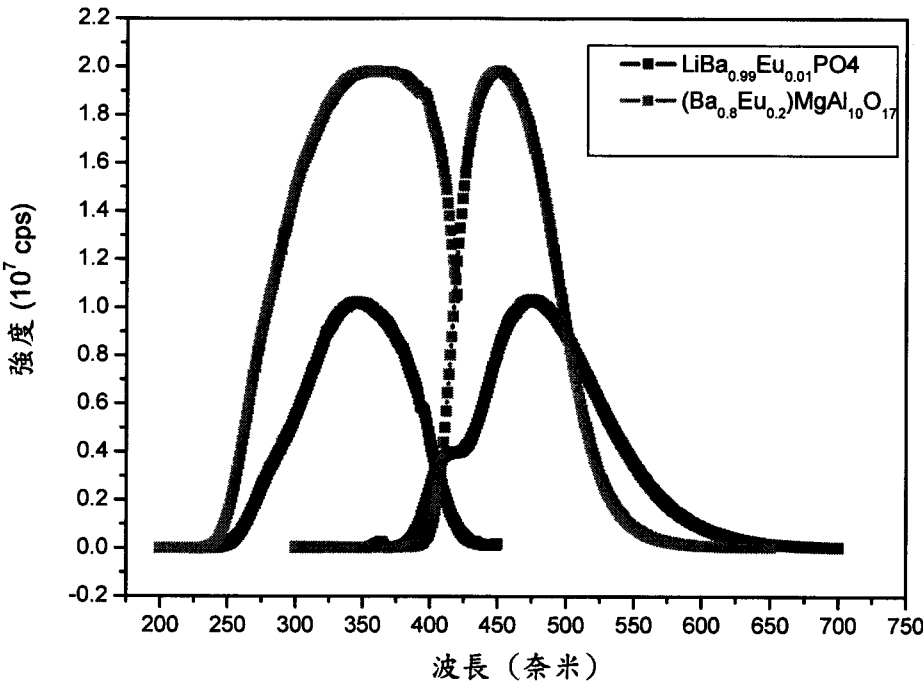
第 4 圖



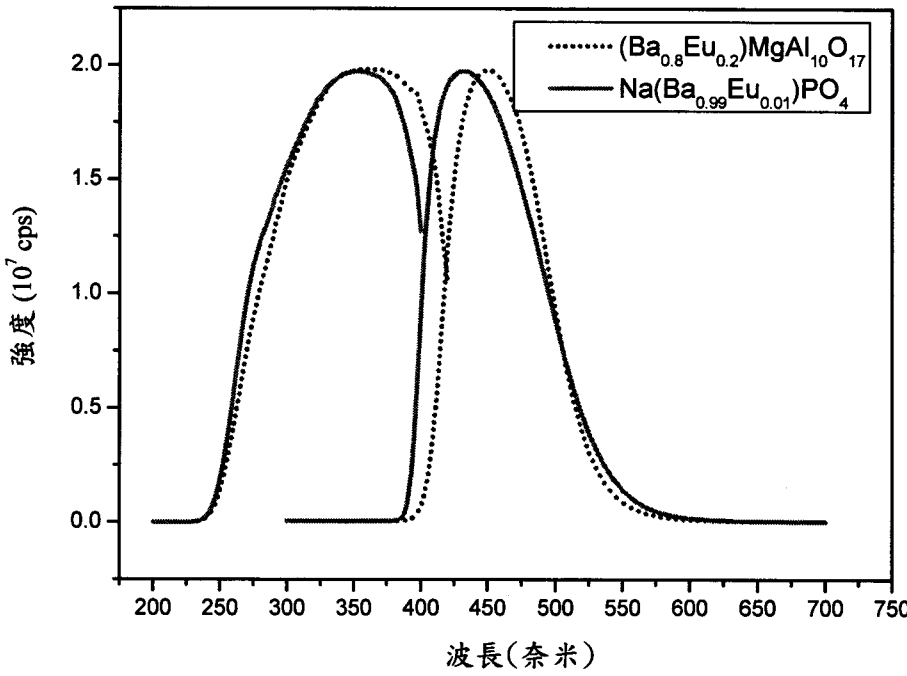
第 5 圖



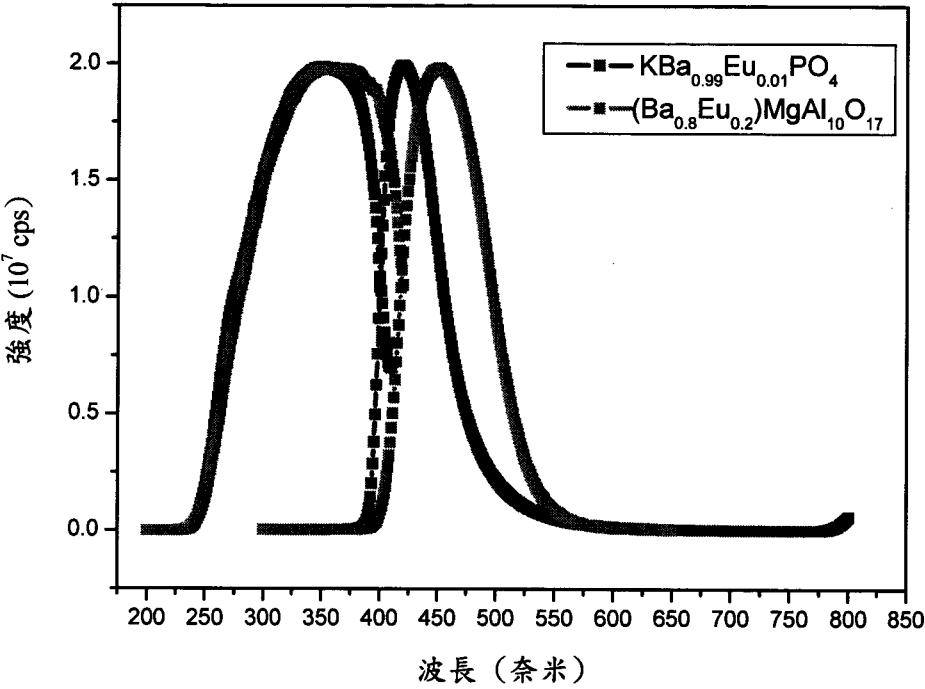
第 6 圖



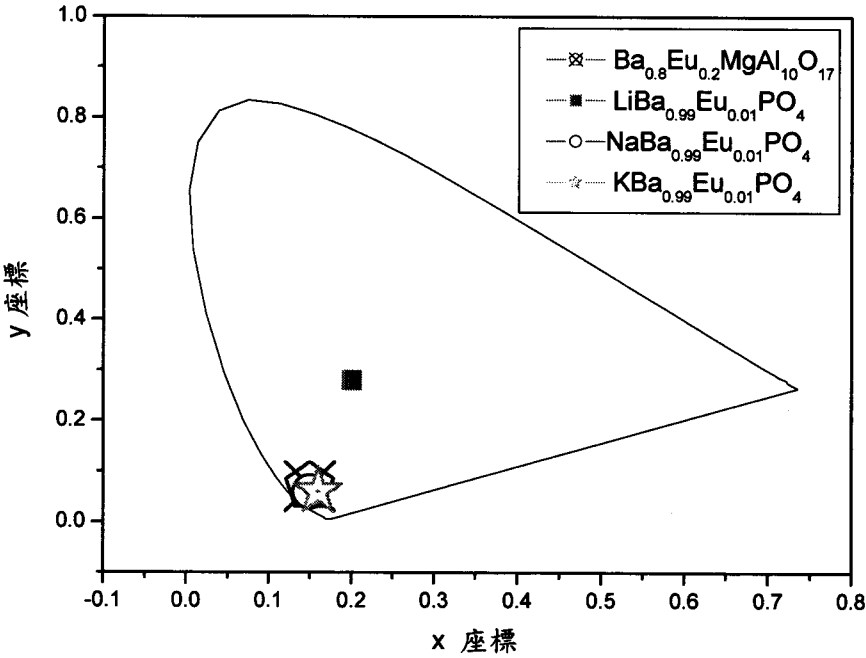
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖