

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：P614P066

※申請日期：P6.12.20

※IPC 分類：C09K 11/63 (2006.01)

H01L 51/50 (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. 陳伯儒/ Po-Ju Chen

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：

一種螢光材料，其化學通式如下： $(A_{1-m}Eu_m)_4B(BO_3)_3$ ；其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；X 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；其中 $0 < m \leq 0.5$ 。

六、英文發明摘要：

A phosphor has the general formula: $(A_{1-m}Eu_m)_4B(BO_3)_3$, wherein A is at least one of the group consisting of Ca, Sr and Ba, B is at least one of the group consisting of Li, Na and K, and $0 < m \leq 0.5$.

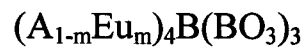
七、指定代表圖：

(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)，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 產業中最被看好的新興產品，可以應用在取代日光燈、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。所謂的白光是多種波長色光所混合而成的，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 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce)來產生白光。此商品化之黃光螢光粉係以固態燒結合成法於 $1400^{\circ}C$ 至 $1600^{\circ}C$ 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，應用在白光發光裝置有演色性較差的缺點。

【發明內容】

本發明之主要目的係提供一系列螢光材料，具有新穎的組成成分。

本發明之另一目的係提供一系列螢光材料，受激發後會發射黃光與黃橘光。

本發明之再一目的係提供一系列螢光材料，可經由調整成分改變色調。

本發明之又一目的係提供一系列螢光材料，利用中低溫進行製備。

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，可應用於發光裝置。

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： $(A_{1-m}Eu_m)_4B(BO_3)_3$ ；其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；B 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；其中 $0 < m \leq 0.5$ 。

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為 $(A_{1-m}Eu_m)_4B(BO_3)_3$ ；其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；B 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；其中 $0 < m \leq 0.5$ 。

【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 $(Ba_{0.98}Eu_{0.02})_4Na(BO_3)_3$ 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 $(BaCO_3)$ 、三氧化二鎔 (Eu_2O_3) 、碳酸鈉 (Na_2CO_3) 、硼酸 $B(OH)_3$ ，均勻混合並研磨以上原料後，放入坩堝中再置入高溫爐，於空氣中以約 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 燒結數小時後，即可得到本發明揭露之螢光材料。

以上方法中的碳酸鋇 $(BaCO_3)$ 可以改用碳酸鈣 $(CaCO_3)$ 或碳酸鋇 $(SrCO_3)$ 等各種不同的金屬鹽類；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揭露之各種螢光材料 $(A_{1-m}Eu_m)_4B(BO_3)_3$ ；其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；B 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；

其中 $0 < m \leq 0.5$ 。

根據以上方法所製備的 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 、 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ ，其 X 光粉末繞射圖譜如第 1 圖、第 2 圖與第 3 圖所示，利用 X 光繞射方法進行晶相鑑定的結果顯示，本發明中所合成之螢光材料為單相結構，其中並無觀察到任何其他雜質存在。

第 4 圖係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜，觀察後可得激發之波段約為 300nm 至約 450nm 之間，跨越紫外光、近紫外光與藍光的範圍，最適激發波長約為 412nm，屬於紫藍光；而發光波段約為 500nm 至約 650nm 之間，主發射波峰波長約為 608nm，屬於黃橘光。

第 5 圖係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜，觀察後可得激發之波段約為 300nm 至約 450nm 之間，跨越紫外光、近紫外光與藍光的範圍，最適激發波長約為 370nm，屬於紫外光範圍；而發光波段約為 500nm 至約 650nm 之間，主發射波峰波長約為 601nm，屬於黃橘光。

第 6 圖係本發明一較佳實施例 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜，觀察後可得激發之波段約為 300nm 至約 450nm 之間，跨越紫外光、近紫外光與藍光的範圍，最適激發波長約為 410nm，屬於藍光範圍；而發光波段約為 500nm 至約 650nm 之間，主發射波峰波長約為 546nm，屬於黃光。

第 7 圖、第 8 圖與第 9 圖則分別為本發明所提供之螢光材料 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 、 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 、 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 與商品 YAG:Ce 的激發與發光光譜之比較，此圖中之發光強度經過標準化(normalized)，目的在可以比較其發光之波型與發光波長之差異。由第 7 圖、第 8 圖與第 9 圖可觀察到，本發明所提供的螢光材料，發光範圍與商品 YAG:Ce 相似，並可利用調整成分比例進行調色；就激發範圍而言，本發明所提供之螢光材料，可激發範圍約在 300nm 至約 450nm 之間，且波形完整，因此可以搭配市面上易取得之紫外光或藍光波段的半導體輻射源作為發光

裝置的應用。

本發明所提供之螢光材料，受到藍光、近紫外光或紫外光激發後可放出黃光或黃橘光，且 CIE 色度座標值之 x 值約為 0.43-0.58，y 值約為 0.38-0.50。如第 10 圖所示，本發明較佳實施例所提供之螢光材料 CIE 色度座標比較圖， $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 在 412nm 輻射源激發下，色度座標為(0.58, 0.39)，係黃橘光； $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 在 370nm 輻射源激發下，色度座標為(0.54, 0.38)，係黃橘光； $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 在 410nm 輻射源激發下，色度座標為(0.43, 0.50)，係黃光。

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。選用適當半導體光源搭配本發明之螢光材料時，半導體光源與螢光材料發光混合，可發出白光，適合應用於白光發光裝置。

綜上所述，本發明所提供的螢光材料不僅具有新穎的組成成分，且可於低溫燒結(小於 1000°C)，具有寬廣的可激發範圍(從紫外光到藍光區域)，可搭配易取得之紫外光或藍光晶片組成發光裝置。此外，本發明所提供之螢光材料可以經由調整組成成分比例改變發光波段，可跨越黃光至黃橘光，與 YAG:Ce 商品相較，可提供高演色性白光發光裝置使用。

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 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 之 X 光繞射圖譜
- 第 2 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之 X 光繞射圖譜
- 第 3 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之 X 光繞射圖譜
- 第 4 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜圖

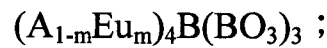
- 第 5 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜圖
- 第 6 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 之激發與發光光譜圖
- 第 7 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Li}(\text{BO}_3)_3$ 與商品 YAG:Ce 激發與發光光譜比較圖
- 第 8 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Sr}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 與商品 YAG:Ce 激發與發光光譜比較圖
- 第 9 圖 係本發明一較佳實施例 $(\text{Ba}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_4\text{Na}(\text{BO}_3)_3$ 與商品 YAG:Ce 激發與發光光譜比較圖
- 第 10 圖 係本發明較佳實施例所提供之螢光材料 CIE 色度座標比較圖

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

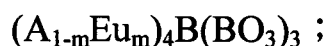
1. 一種螢光材料，其化學通式如下：



其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；B 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；其中

$$0 < m \leq 0.5$$

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 1 項所述之螢光材料，其中該螢光材料係可為波長約 300nm 至約 450nm 輻射源所激發。
4. 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，發光波段可為黃光到黃橘光的範圍。
5. 如申請專利範圍第 2 項所述之螢光材料，其中該螢光材料激發後，發光波段約為 500nm 至約 650nm 之間
6. 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，其色度座標值之 x 值約為 0.43-0.54，y 值約為 0.38-0.50。
7. 如申請專利範圍第 3 項所述之螢光材料，其中該螢光材料受激發後之發射光與該輻射源混合後放出白光，色度座標值之 x 值約為 0.43-0.58，y 值約為 0.38-0.50。
8. 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固態法製備，空氣下燒結溫度約 800°C~約 1000°C。
9. 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：

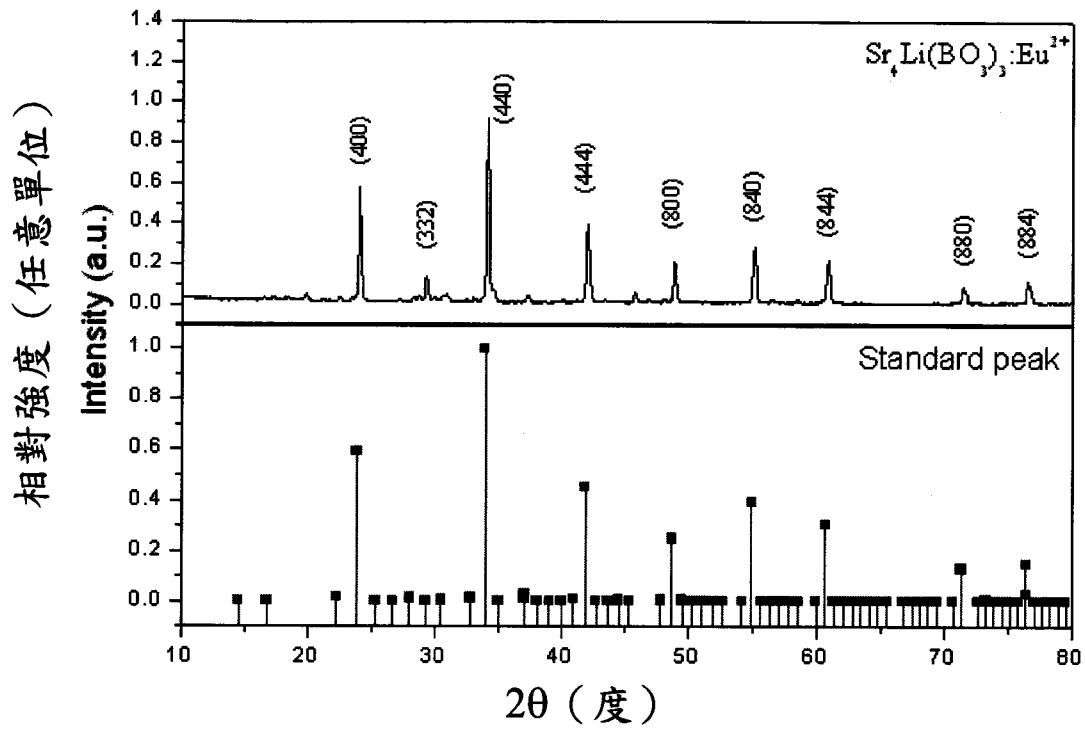


其中 A 係選自由 Ca、Sr 及 Ba 所組成之族群至少其中之一；B 係選自 Li、Na 及 K 所組成之族群至少其中之一；其中

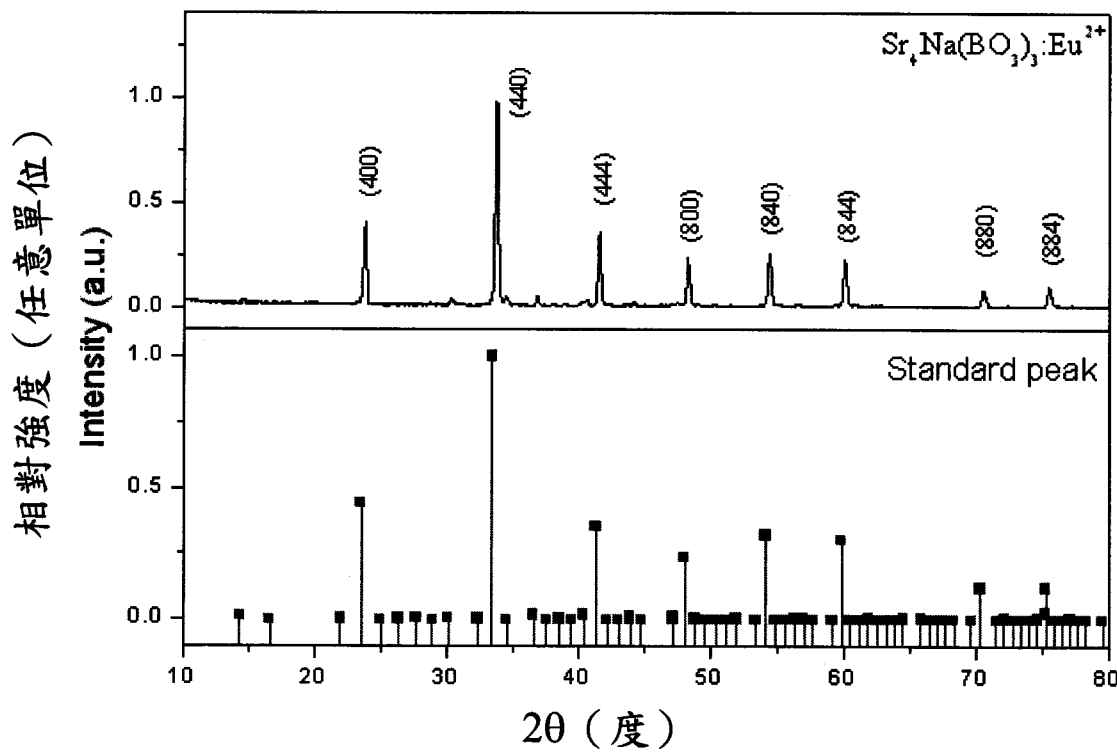
$$0 < m \leq 0.5$$

10. 如申請專利範圍第 9 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。
11. 如申請專利範圍第 9 項所述之發光裝置，其中該螢光材料係可為波長約 300nm 至約 450nm 輻射源所激發。
12. 如申請專利範圍第 10 項所述之發光裝置，其中該螢光材料受激發後，發光波段可為黃光到黃橘光的範圍。
13. 如申請專利範圍第 10 項所述之發光裝置，其中該螢光材料激發後，發光波段約為 500nm 至約 650nm 之間
14. 如申請專利範圍第 10 項所述之發光裝置，其中該螢光材料受激發後發光，其色度座標值之 x 值約為 0.43-0.54，y 值約為 0.38-0.50。
15. 如申請專利範圍第 11 項所述之發光裝置，其中該螢光材料受激發後之發射光與該輻射源混合後放出白光，色度座標值之 x 值約為 0.43-0.54，y 值約為 0.38-0.50。
16. 如申請專利範圍第 9 項所述之發光裝置，其中該螢光材料係由固態法製備，空氣下燒結溫度約 800°C~約 1000°C。
17. 如申請專利範圍第 9 項所述之發光裝置，其中該半導體光源包括一發光二極體。
18. 如申請專利範圍第 9 項所述之發光裝置，其中該半導體光源包括一雷射二極體。
19. 如申請專利範圍第 9 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。

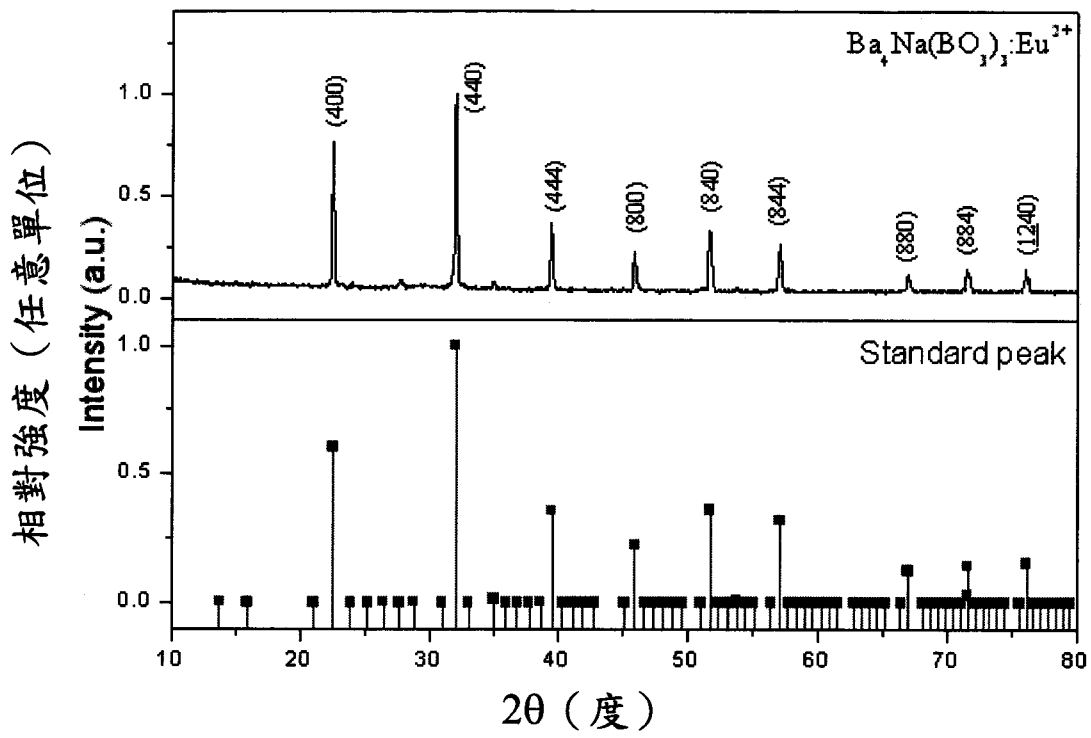
十一、圖式：



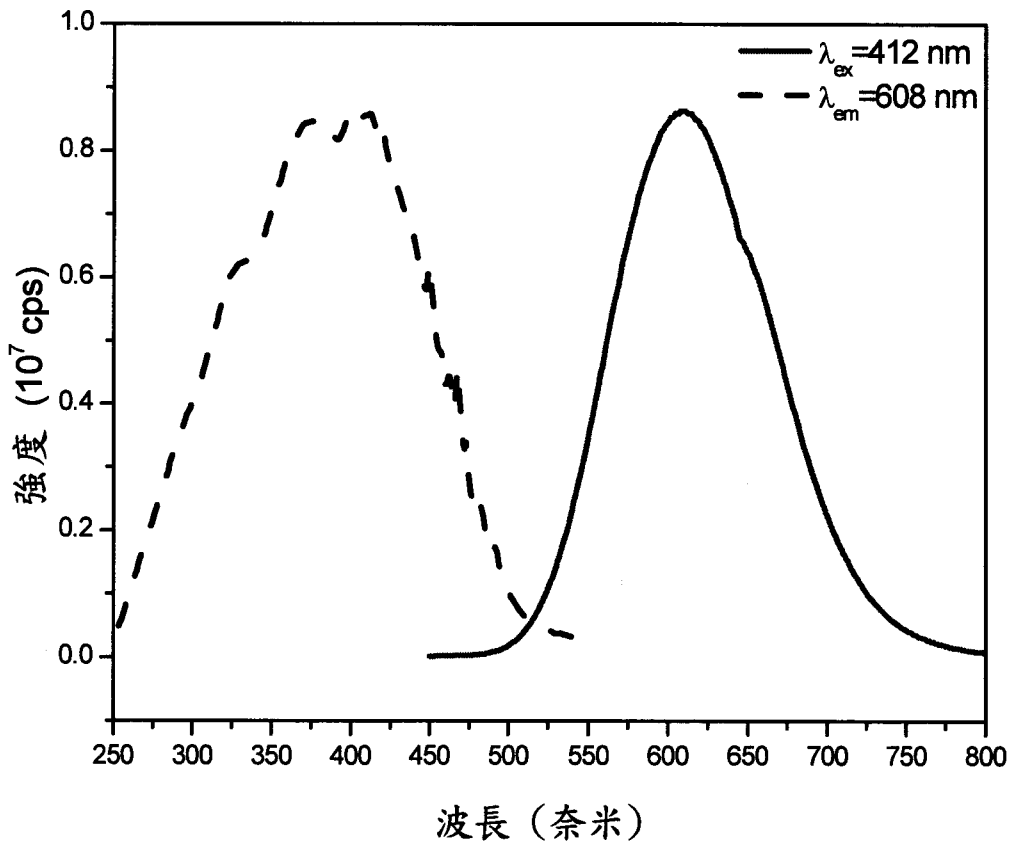
第 1 圖



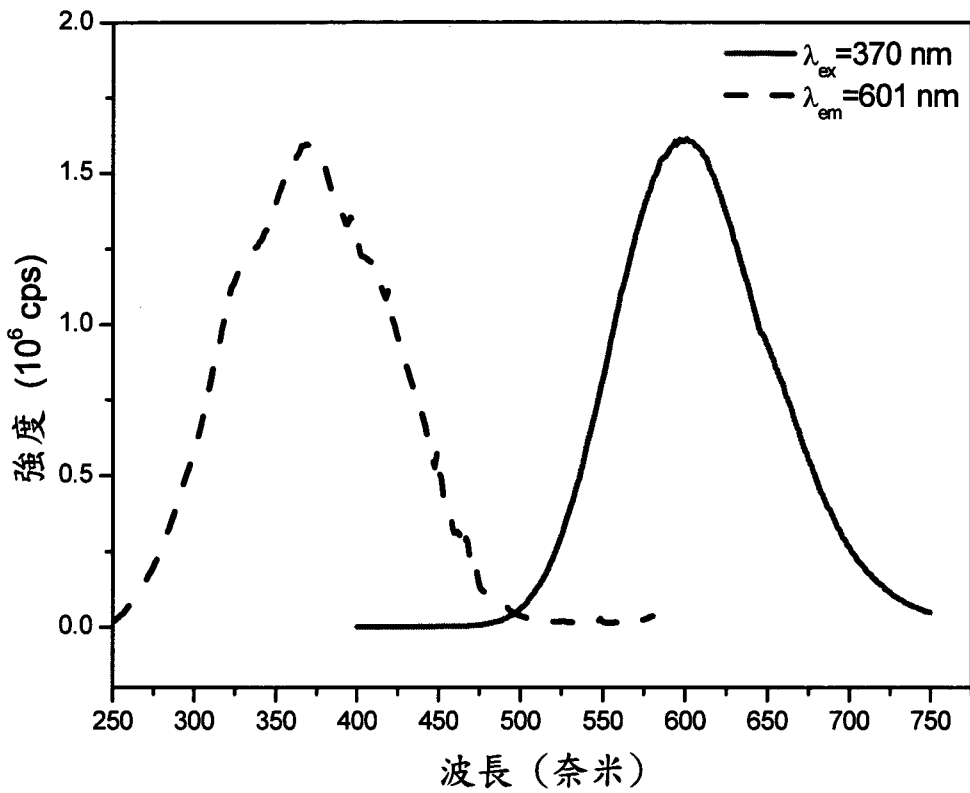
第 2 圖



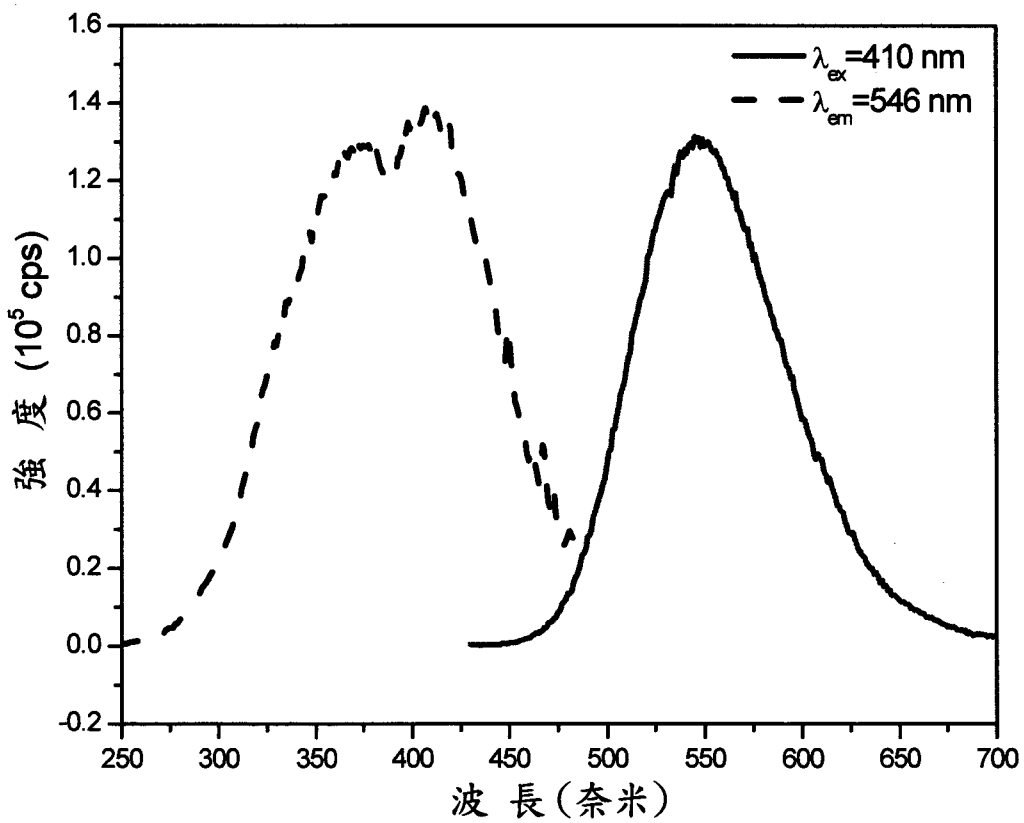
第 3 圖



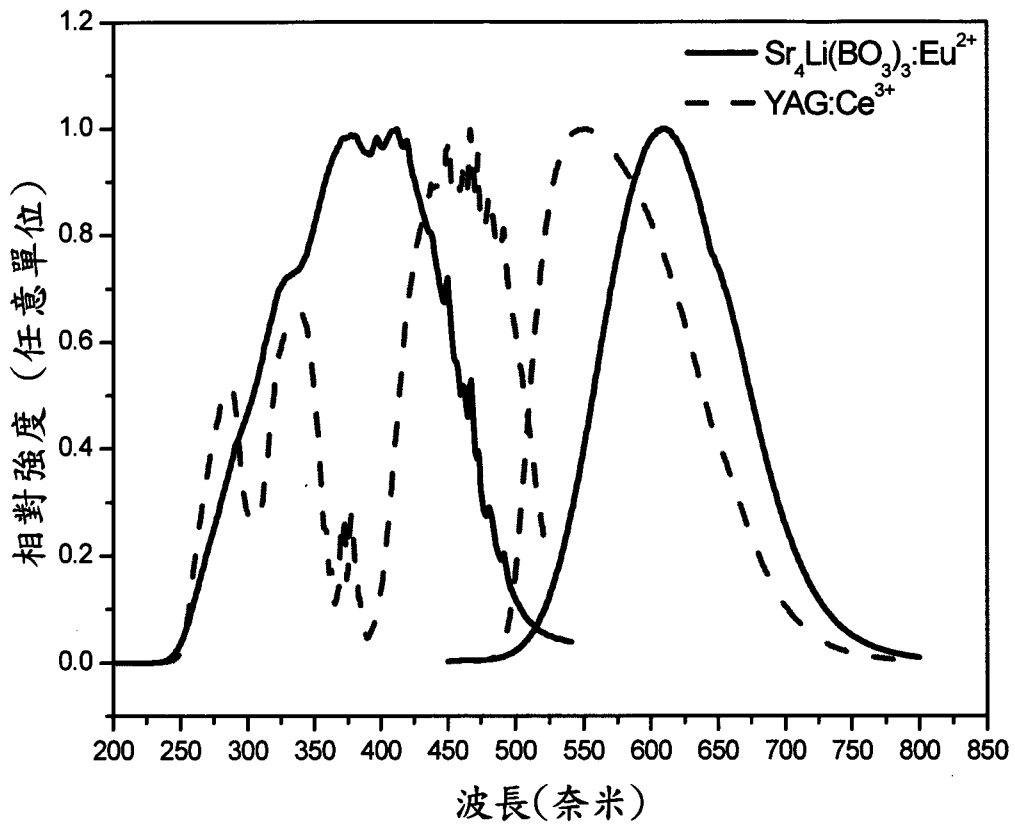
第 4 圖



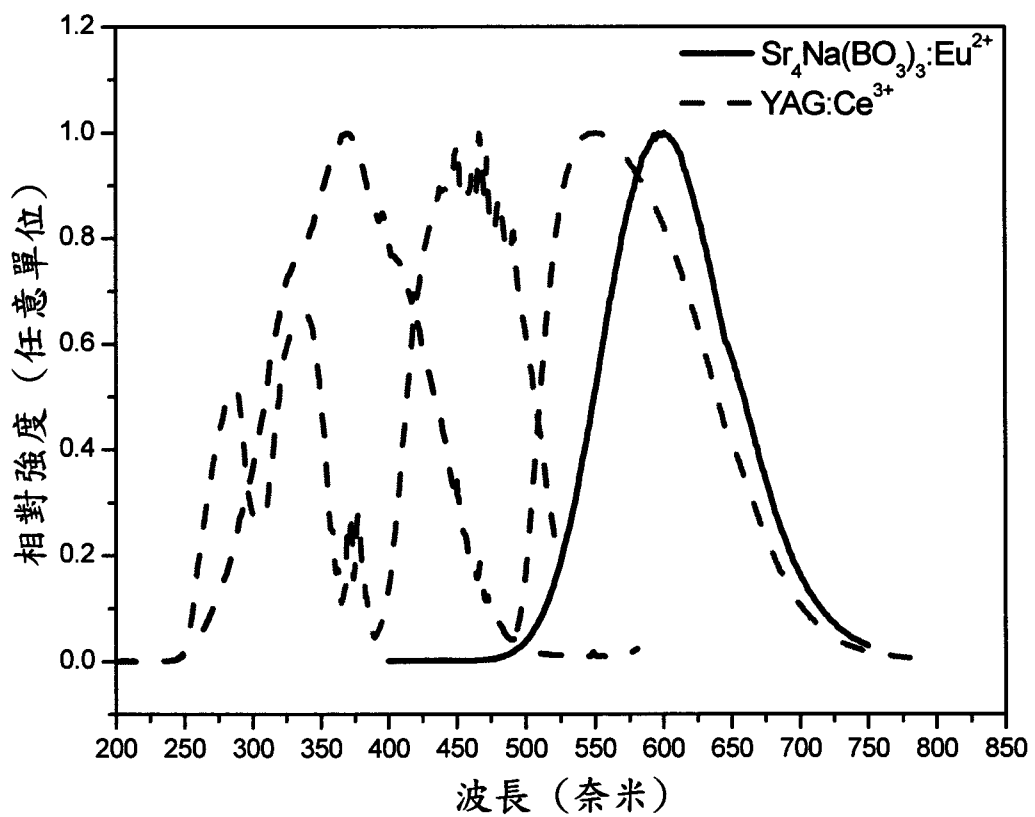
第 5 圖



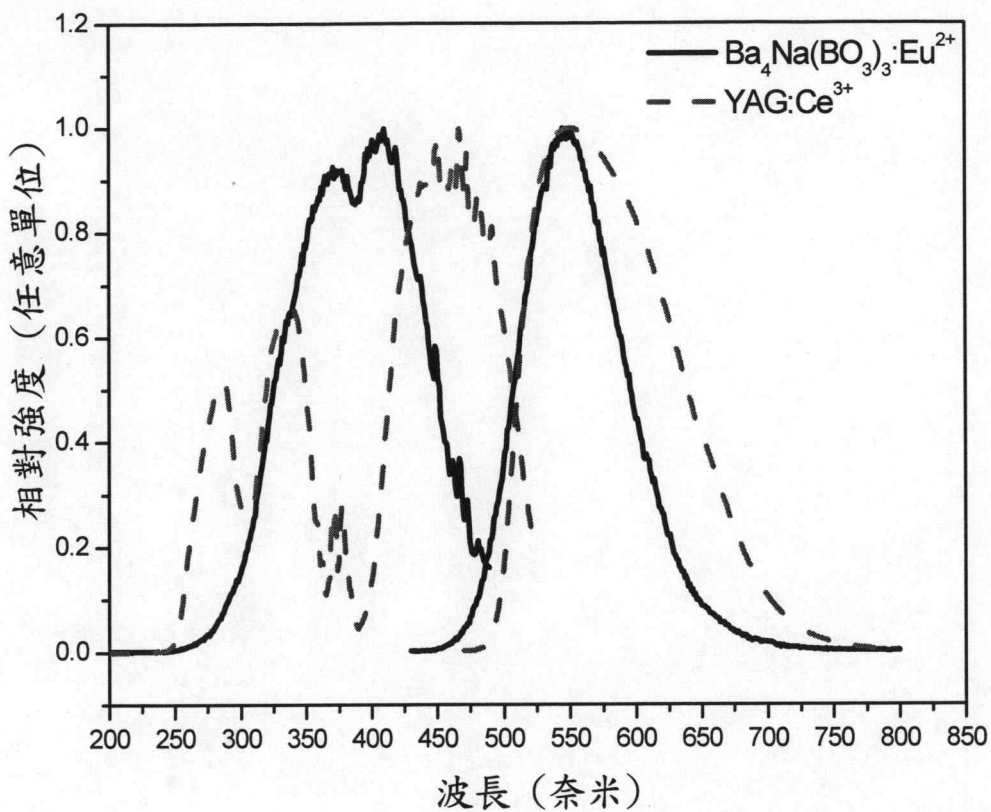
第 6 圖



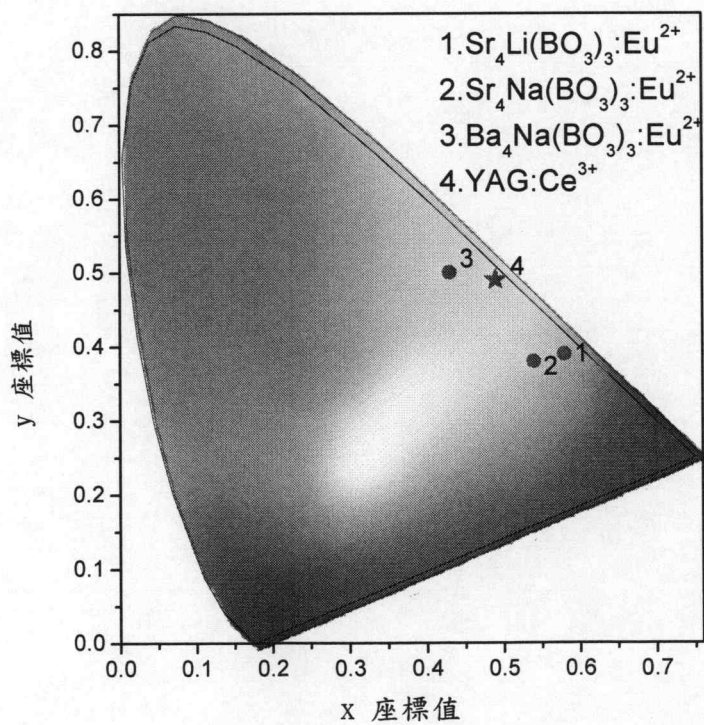
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖