

發明專利說明書

PD1071824

(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： 96105034

※ 申請日期： 96.2.12

※IPC 分類： C09K11/84
H01L33/00

一、發明名稱：(中文/英文)

白色發光二極體用之新穎螢光組成物及其製造方法

A NOVEL PHOSPHOR FOR WHITE LIGHT-EMITTING DIODES AND METHOD OF
FABRICATING THE SAME

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)

黃威/HUANG, WEI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市大學路 1001 號

1001 TA-HSUEH RD., HSINCHU, 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/CHEN, TENG-MING

2. 楊婉甄/YANG, WOAN-JEN

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 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：
本案未在國外申請專利

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：

本發明係提供一種白色發光二極體用之新穎螢光組成物，其係可轉換且發射波長由黃綠光調變至紅光，且同時具有金屬硫化物 $Ba_{2-x}D_xES_3$ 化學組成之螢光組成物，其中 D 為 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或者該等二離子之組合；E 為 Mg、Zn 或該等二元素之組合。並且其中 x 之數值範圍為 $0.0001 \leq x \leq 1$ 。而且，本發明之螢光組成物於 380-450nm 波長光源的激發下，其色度座標值為 $0.25 \leq x \leq 0.70$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ 之範圍內。

六、英文發明摘要：

This invention provides a novel phosphor for white LEDs. The novel phosphor comprises a convertible green-yellow-to-red emitting phosphor consisting of the metal sulfide type $Ba_{2-x}D_xES_3$, wherein D is Ce^{3+} , Eu^{2+} , or combinations thereof; E is Mg, Zn, or combinations thereof. The value of x ranges from 0.0001 to 1 inclusive. Furthermore, the CIE chromaticity coordinates of the novel phosphor locate in the range of $0.25 \leq x \leq 0.70$ and $0.20 \leq y \leq 0.50$.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 3 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

本發明係提供一種新穎螢光組成物及其製法，特別是用於發光裝置上之螢光組成物。

【先前技術】

利用發光二極體 (light-emitting diode, LED)，產生與太陽光色相似之白光，以大幅取代傳統日光燈等白光照明，是本世紀照明光源科技領域積極研發的目標，因為與傳統光源相比，而且，發光二極體比傳統照明設備高出 10 倍以上的使用壽命，而且體積小、亮度高，在製作過程與廢棄處理上更較傳統光源環保等許多優點，而被視為下一世代的光源。

目前單晶片白光 LED 的技術主要有兩種方式：第一種是以發光波長小於 400nm 的紫外光發光二極體 (UV-LED) 的晶片當作激發光源激發紅、綠、藍 (RGB) 三種不同光色的螢光體 (phosphor) 來混合形成白光；第二種是以藍光發光二極體的晶片激發黃光螢光組成物而產生白光。在第一種方法中，需要尋找數種在品質、劣化程度搭配得宜的螢光組成物以控制白光光源品質；在第二種方法中，尋找適當品質的黃光螢光劑十分重要，除了已知的鈮鋁石榴石結構的 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ge) 螢光組成物 (日本專利公告第 10-56208 號) 以外，還未有其他有效的黃光材料或者其他材料出現。此外，白光的產生一直是藉著兩種以上螢光物質發出不同波長的冷光 (luminescence) 混合達成，如果使用直接發白光的單一物質，將大幅簡化製程，是產業界追求的目標

然而在照明的運用上，白光發光二極體便扮演了積極取代傳統照明的重要角色；一般而言，我們將白光發光二極體結構分為使用螢光組成物與未使用螢光組成物兩種，而使用螢光組成物的結構又可分為（1）藍光發光二極體激發 YAG 螢光組成物、（2）藍光發光二極體激發 YAG 與紅色螢光組成物，以及（3）紫外光(UV)發光二極體激發螢光組成物等三種。

就人類的視覺觀點而言，感覺上同樣的色彩實際上卻有可能是由不同波長的色光所混合產生的效果，而紅、藍、綠三原色光按照不同比例的搭配，可以在視覺上感受不同色彩的光，此乃三原色原理（水野博之著，”光電工學的基礎”，第五章，復漢出版社，民國 82 年）。國際照明委員會(CIE, Commission Internationale de l'Eclairage)確定了原色當量單位，標準的白光光通量比為： $\Phi_r : \Phi_g : \Phi_b = 1 : 4.5907 : 0.0601$

原色光單位確定後，白光 F_w 的配色關係為：

$$F_w = 1[R] + 1[G] + 1[B]$$

其中 R 代表紅光，G 代表綠光，B 代表藍光。

對任意一彩色光 F 而言，其配方程式為 $F_w = r[R] + g[G] + b[B]$ ，其中 r、g、b 為紅、藍、綠三色係數（可由配色實驗測得），其對應的光通量(Φ)為： $\Phi = 680(R + 4.5907G + 0.0601B)$ 流明(lumen，簡稱 lm，為照度單位)，其中 r、g、b 的比例關係決定了所配色的光之色彩度(色彩飽和程度)，

它們的數值則決定了所配成彩色光的亮度。 $r[R]$ 、 $g[G]$ 、 $b[B]$ 通稱為物理三原色，三色係數間的關係，可以利用矩陣加以表示，經過標準化(normalization)之後可以寫成： $F = X[X] + Y[Y] + Z[Z] = m\{x[X] + y[Y] + z[Z]\}$ ，其中 $m = X + Y + Z$ 且 $x = (X/m)$ 、 $y = (Y/m)$ 、 $z = (Z/m)$ 。每一個發光波長都有特定的 r 、 g 、 b 值，將可見光區範圍的合為 X ， g 值相加總合為 Y ， b 值相加總合為 Z ，因此我們可以使用 x 、 y 直角座標來表示螢光組成物發光的色度，這就是我們所謂 C.I.E.1931 標準色度學系統，簡稱 C.I.E.色度座標。當量測光譜後，計算各個波長光線對光譜的貢獻，找出 x 、 y 值後，在色度座標圖上標定出正確的座標位置，也就可以定義出螢光組成物所發出光之顏色。

然而，目前白光 LED 最多的作法，利用互補色調配白光的原理，以波長 460nm 的 InGaN 藍光晶粒塗上一層 YAG 螢光物質，利用藍光 LED 照射螢光物質產生與藍光互補的黃光，再利用透鏡原理將互補的藍光、黃光混合，即可得到肉眼所見的白光，只需用單一晶粒，因此成本較低，不過這種方法會使得光譜中缺乏紅色，使得在照射紅色物體時，會顯示出偏黃色的紅色，無法獲得真實的色彩演光性。因此，目前亦有開發數種紅光螢光組成物與 YAG:Ce 所產生之黃光混合，加以改善並且獲得較佳光源演色係數。但是，由於兩種不同的主體螢光組成物間，其劣化的程度差異甚大，因此容易產生色彩的偏差，而無法產生自然的白光。

有鑑於此，提供一種可以改善光源演色係數，同時達到

高穩定之白光單一主體之螢光組成物，並使其能應用於白光發光二極體裝置之螢光層，則可以用以取代現今發光二極體的轉換螢光組成物商品的潛力，且對於白光發光二極體的暖色性與演色性上更能有所提升。

【發明內容】

本發明係提供一種白色發光二極體用之新穎螢光組成物，其係為可轉換的且發射波長由黃綠光調變至紅光，且同時具有金屬硫化物 $Ba_{2-x}D_xES_3$ 化學組成之螢光組成物，其中 D 為 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或者該等二離子之組合；E 為 Mg、Zn 或該等二元素之組合。並且其中 x 之數值範圍為 $0.0001 \leq x \leq 1$ 。而且，本發明之螢光組成物於 380-450nm 波長光源的激發下，其色度座標值為 $0.25 \leq x \leq 0.70$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ 之範圍內。

其次，本發明之新穎螢光組成物，藉由紫外光或藍光發光二極體的之激發下，使其可與激發光源混合產生高穩定度、高演色性之白光。

本發明之 $Ba_{2-x}D_xES_3$ 化學組成之螢光組成物之合成係將均勻混合的反應物粉末放入氧化鋁舟中加熱至 $850^\circ C \sim 1050^\circ C$ 進行燒結 2~8 小時，再將所得之粉末進行螢光光譜、CIE 色度座標測定、全反射光譜等系列特性鑑定。

【實施方式】

為使該所屬技術領域中具有通常知識者能更進一步瞭解本發明之組成成分及其機械特性，茲配合具體實施例、圖式與表格詳加說明，當更容易瞭解本發明之目的、技術內容

、特點及其所達成之功效。

本發明係關於新穎螢光組成物與使用該新穎螢光組成物之發光裝置。其主要目的係為能開發夠被近紫外光及藍光激發且同時擁有可調變黃綠光至紅光螢光組成物。

螢光轉換材料(螢光轉換組成物)係可將所產生的紫外光或藍色光轉換為不同波長的可見光。而其所產生的可見光顏色則取決於螢光組成物的特定成份。該螢光組成物可能僅含有單一種螢光組成物或者兩種或兩種以上的螢光組成物。而要將 LED 作為光源，則需要能夠產生更亮更白的光線才可以作為 LED 燈具使用。因此，在本發明之一實施例中，其將螢光組成物塗佈於 LED 上以產生白光。而每一種螢光組成物在不同的波長激發下均可轉換為不同的顏色的光，例如在紫外光或藍光 LED 之 250nm~500nm 波長下，則可轉換為可見光。而由激發螢光組成物轉換而成的可見光具有高強度與高亮度的特性。

本發明之較佳實施例中其中之一，係為一種發光裝置或燈，該發光裝置係包括一半導體光源，也就是發光二極體晶片，以及連接於該發光二極體晶片上之電性導引線。該電性導引線可由薄片狀電板予以支持，其係用以提供電流給予發光二極體而使之發出輻射線。

該發光裝置係可包含任何一種半導體藍光或者紫外光光源，其所產生的輻射線係直接照射在螢光組成物上而產生白光。在本發明之一較佳實施例中，該半導體藍色發光二極體係可摻雜各種雜質。因此該發光二極體(LED)係可包含各

種適合的 III-V、II-VI 或 IV-IV 半導體層，且其發射之輻射波長較佳為 250~500nm。該發光二極體包括至少由 GaN、ZnSe 或 SiC 所構成之半導體層。例如，由通式 $In_iGa_jAl_kN$ （其中 $0 \leq i$ ； $0 \leq j$ ； $0 \leq k$ 而 $i+j+k=1$ ）氮化物所組成之發光二極體，其所激發的波長範圍大於 250nm 而小於 500nm。這種發光二極體半導體係已為習知之技術，而本發明係可以利用這樣的發光二極體作為激發光源。然而本發明所能使用的激發光源不僅限定於上述發光二極體，所有半導體所能激發的光源均可以使用，包括半導體雷射光源。

此外，一般而言，所討論的發光二極體係指無機發光二極體，但所屬技術領域中具有通常知識應可以輕易的瞭解前述之發光二極體晶片係可由有機發光二極體或者其他輻射來源所取代。

本發明係提供一種發光裝置，其係包含一半導體光源，該半導體光源之發光波長係介於 250nm~500nm；以及一螢光材料組成物，該螢光材料組成物會受該半導體光源所發出的光而激發；其中該螢光組成物係為一種白色發光二極體用之新穎螢光組成物，其係可轉換且發射波長由黃綠光調變至紅光，且同時具有金屬硫化物 $Ba_{2-x}D_xES_3$ 化學組成之螢光組成物，其中 D 為 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或者該等二離子之組合；E 為 Mg、Zn 或該等二元素之組合。並且其中 x 之數值範圍為 $0.0001 \leq x \leq 1$ 。而且，本發明之螢光組成物於 380-450nm 波長光源的激發下，其色度座標值為 $0.25 \leq x \leq 0.70$ ， $0.20 \leq y \leq 0.50$ 之範圍內。

而該半導體光源係可為發光二極體光源，且亦可為有機發光二極體光源。本發明之螢光組成物係塗佈於該發光二極體上，並利用發光二極體光源作為激發光源，而產生出白光。

[實施例 1]

本發明之新穎螢光組成物係利用固態法於高溫中製備，以製造 $(\text{Ba}_{2-x}\text{Eu}_x)\text{ZnS}_3$ 為例，其包括下列步驟：依化學計量秤取硫化鋇、硫化鋅、及氧化銻，將之研磨並均勻混合後，置入氧化鋁舟中，送入石英管狀爐內，在硫化氫和氫氣之混合氣氛下，以 $850\sim 1050^\circ\text{C}$ 之溫度進行 2~8 小時燒結。

本發明之螢光組成物係於主體晶格中摻雜 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 或二離子共摻之組合，其組成之比例為 $0.0001 \leq x \leq 1$ 。當 x 之數值小於 0.0001 時，發光效率過低；當 x 之數值大於 1 時，濃度消光效應使得發光效率隨 x 值增加而呈逐漸下降。

[實施例 2]

藉由前述固態法於高溫製備 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物，其中 x_1 係為 0 至 0.002 的範圍，而 x_2 為 0 至 0.016 的範圍內，其起始材料為純度高達 99.99% 之硫化鋇、硫化鋅、氧化銻與氧化銻 (BaS 、 ZnS 、 CeO_2 、 Eu_2O_3 ；購自於美國 Aldrich 化學公司)，依化學計量秤取所需並將之混合在含有 30% 之 $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ 的環境下，於高溫 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 下進行 2~7 小時燒結。隨後利用 Brucker AXS D8 對於該粉末產物進行 X 光繞射分析（未顯示於圖式中），並且收集在 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 範圍內的產物。由於藍光發光二極體之發光波長係介

於 250 nm~500 nm，其較佳為 420 nm，因此亦可以使用具有相同波長之氙燈光源來進行測試前述所產生之新穎螢光組成物。因此利用配備有 450 W 的氙燈之 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀（S.A.設備公司）來測量其螢光光譜與激發光譜，請參見第 1 圖與第 2 圖，第 1 圖為本發明之較佳實施例 $(\text{Ba}_{1.994}\text{Ce}^{3+}_{0.002}\text{Eu}^{2+}_{0.004})\text{ZnS}_3$ 螢光組成物之激發光譜圖，其係利用監控放光波長 498 nm 所得，而從圖中可知此螢光組成物在近紫外光與藍光的範圍有良好的激發效率；第 2 圖為本發明之較佳實施例 $(\text{Ba}_{1.994}\text{Ce}^{3+}_{0.002}\text{Eu}^{2+}_{0.004})\text{ZnS}_3$ 螢光組成物之螢光光譜圖，其係利用激發波長 420 nm 所得，而從圖中可得知此螢光組成之放光波長涵蓋綠光至紅光的範圍，其中綠光至黃橘光的範圍則主要是由 Ce^{3+} 所貢獻，橘黃光至紅光的範圍則主要是由 Eu^{2+} 所貢獻。而 CIE 色度座標則利用 DT-100 色度分析儀來檢測所合成之螢光組成物（Laiko 公司，日本）。其五個不同成分計量之螢光組成物之色度座標之測試結果，如表 1 所示。

表 1

| Sample No. | x1 | x2 | (x,y) |
|------------|-------|-------|--------------|
| 1 | 0.002 | 0 | (0.34, 0.49) |
| 2 | 0.002 | 0.004 | (0.43, 0.45) |
| 3 | 0.002 | 0.008 | (0.49, 0.42) |
| 4 | 0.002 | 0.012 | (0.57, 0.37) |
| 5 | 0 | 0.016 | (0.64, 0.33) |

因此，可以從表 1 的結果中可以得知 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物的色度座標係分別介於 (0.34, 0.49) 與 (0.64, 0.33) 之間，也就是落入黃綠至紅光之間，請參見第 3 圖。而當固定 Ce^{3+} 之摻雜量，逐漸增加 Eu^{2+} 的摻雜含量時，其 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物所產生的色調則由黃色轉移至橘色。因此可以得知， $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 為一種發光波長可由黃綠至紅光調變之螢光組成物，由於其可產生多樣性之色調，因此當其由藍光發光二極體激發所產生之白光色溫，將較單一黃光 YAG:Ce 螢光組成物所產生之白光色溫更為多元。由於 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物包含了紅光的波段，因此由藍色發光二極體激發 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物所產生的白光相較於 YAG:Ce 螢光組成物所產生的白光有最佳的演色性，也更適合應用於白色發光二極體，亦更符合專利要件。 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 由於其有效之激發波長涵蓋於近紫外光與藍光之範圍，且其螢光特性為可調變之黃綠光至紅光，所以本發明便利用這樣之特性予以分析並加以利用。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例，當無法據此限定本發明之實施範圍，而所屬技術領域中具有通常知識者依據本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之修飾與變化，皆應屬於本發明專利涵蓋之範圍。

【圖式簡單說明】

第 1 圖 本發明之較佳實施例 ($\text{Ba}_{1.994}\text{Ce}^{3+}_{0.002}\text{Eu}^{2+}_{0.004}$) ZnS_3

螢光組成物之激發光譜。

第 2 圖 本發明之較佳實施例 $(\text{Ba}_{1.994}\text{Ce}^{3+}_{0.002}\text{Eu}^{2+}_{0.004})\text{ZnS}_3$ 螢光組成物之螢光光譜。

第 3 圖 本發明之 $\text{Ba}_{1-x_1-x_2}\text{Ce}^{3+}_{x_1}\text{Eu}^{2+}_{x_2}\text{ZnS}_3$ 螢光組成物之色度座標圖。(1) $x_1=0.002$, $x_2=0$; (2) $x_1=0.002$, $x_2=0.004$; (3) $x_1=0.002$, $x_2=0.008$; (4) $x_1=0.002$, $x_2=0.012$; (5) $x_1=0$, $x_2=0.016$ 。

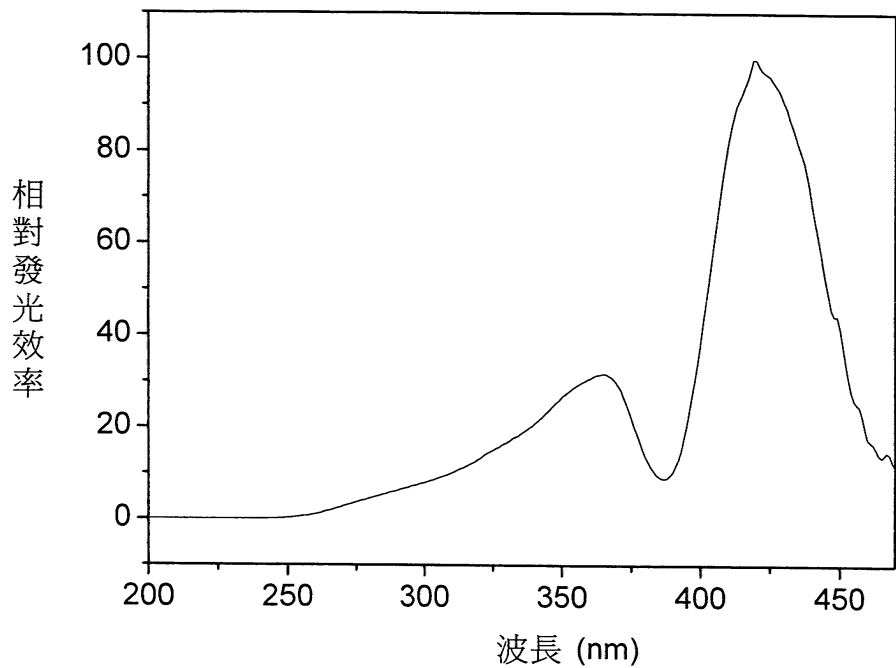
【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

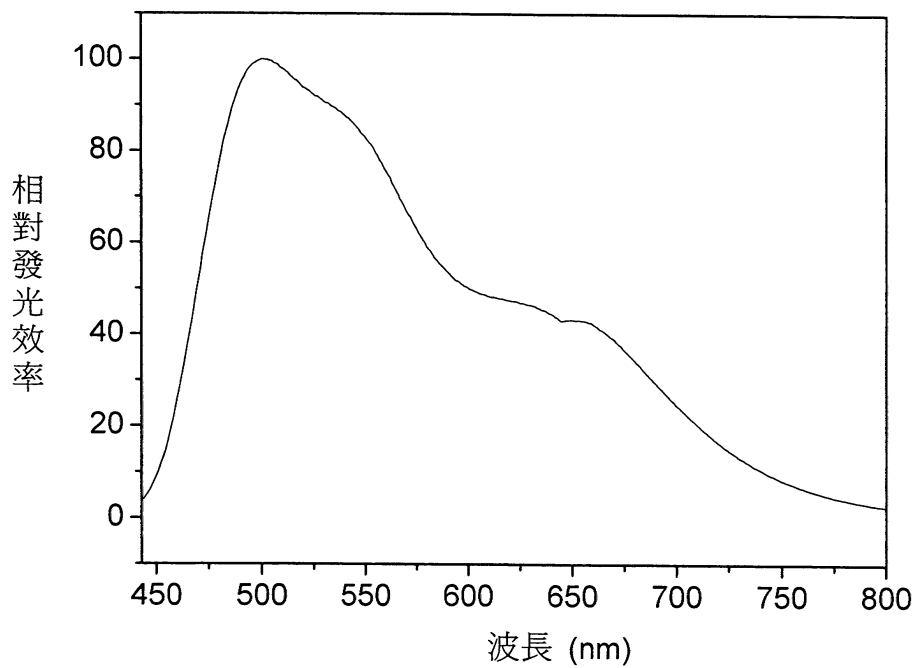
1. 一種發光波長可由黃綠至紅光調變之螢光組成物，其特徵在於該種螢光組成物具有金屬硫化物型 $Ba_{2-x}D_xES_3$ 之主要組成，其中 D 為 Ce^{3+} 、 Eu^{2+} 、或該二離子共摻之組合；E 為 Mg、Zn、或該二元素之組合。並且其中 x 之數值範圍為 $0.0001 \leq x \leq 1$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光組成物，其中發光二極體發射一次輻射，並且該一次輻射激發螢光組成物產生二次輻射。
3. 如申請專利範圍第 2 項之螢光組成物，其中一次輻射為紫外光，以介於 300 和 380 nm 之間。
4. 如申請專利範圍第 2 項之螢光組成物，其中一次輻射為紫藍光，以介於 380 和 410 nm 之間，並且與二次輻射相結合，以及視情況地與至少一種螢光組成物之二次輻射結合，以獲得白光。
5. 如申請專利範圍第 2 項之螢光組成物，其中一次輻射為藍光，以介於 410 和 450 nm 之間，並且與二次輻射相結合，以及視情況地與至少一種螢光組成物之二次輻射結合，以獲得白光。
6. 如申請專利範圍第 3 項之螢光組成物，其發光色調係於 CIE 色度座標 (x,y) 之中，其中 x 之數值範圍為 $0.30 \leq x \leq 0.70$ ，y 之數值範圍為 $0.25 \leq y \leq 0.50$ 。
7. 如申請專利範圍第 4 項之螢光組成物，其發光色調係於 CIE 色度座標 (x,y) 之中，其中 x 之數值範圍為 $0.25 \leq x \leq$

- 0.70， y 之數值範圍為 $0.20 \leq y \leq 0.50$ 。
8. 如申請專利範圍第 5 項之螢光組成物，其發光色調係於 CIE 色度座標 (x,y) 之中，其中 x 之數值範圍為 $0.25 \leq x \leq 0.70$ ， y 之數值範圍為 $0.20 \leq y \leq 0.50$ 。
 9. 一種發光裝置，其係包含一半導體光源，該半導體光源之發光波長係介於 250nm~500nm；以及一螢光材料組成物，該螢光材料組成物會受該半導體光源所發出的光而激發；其中該螢光組成物係選自於如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之螢光組成物。
 10. 如申請專利範圍第 9 項之發光裝置，其中該光源係為一發光二極體。
 11. 如申請專利範圍第 9 項之發光裝置，其中該光源係為一有機發光結構。
 12. 如申請專利範圍第 9 項之發光裝置，其中該螢光組成物係塗佈於光源表面的上方。
 13. 一種製造用於如申請專利範圍第 1 項至 8 項中任一項之螢光組成物的方法，其係利用固態合成法於 850°C 至 1200°C 予以熔融燒結合成。
 14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其合成時間需反應 2~10 小時。

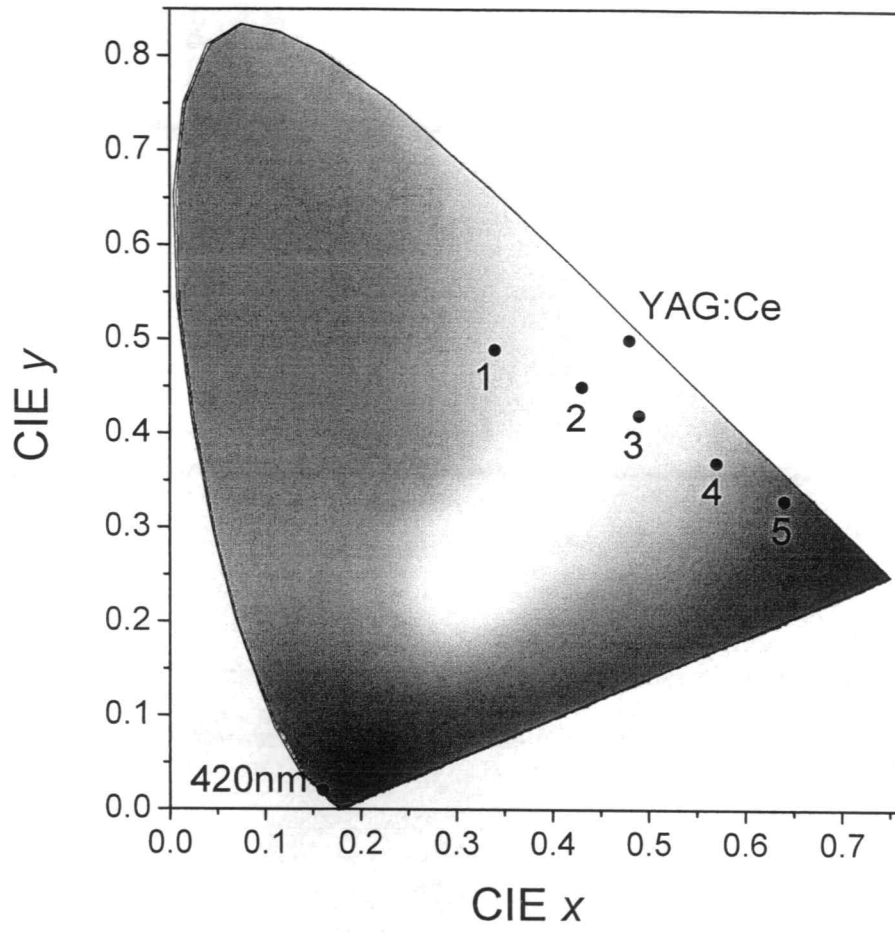
十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖