

# 發明專利說明書

200722503

(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：94142908

※申請日期：94, 12, 06

※IPC 分類：C09K11/62  
(2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

可用於發光二極體的白光螢光材料

LIGHT EMITTING DIODE AND WHITE LIGHT  
PHOSPHORS FOR 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) 張俊彥/CHUN-YEN CHANG

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., HSINCHU CITY, 300,  
TAIWAN (R. O. C.)

國 籍：(中文/英文) 中華民國/TW

## 三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳登銘/TENG-MING CHEN

2. 邱創弘/CHUANG-HUNG CHIU

國 籍：(中文/英文) 1-2. 中華民國/TW

#### 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：

一種可用於發光二極體的白光螢光材料，其特徵為由單一組成的主體摻雜適當活化離子所構成，主體的材質是選自包括  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$ 、 $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ 、 $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  以及  $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$  其中之一。這些白光螢光材料成分簡單，元素比例易控制。

## 六、英文發明摘要：

A white light phosphor composed of a host with single component as a characteristics for a light emitting diode (LED) is provided. The material of the host is chosen from one of  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$ ,  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ ,  $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  and  $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$ . The constituents of these white light phosphors are simple and the compositions of the constituent elements of those are well-controlled.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無指定代表圖。

(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：

無。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種螢光材料，且特別是有關於一種可用於發光二極體（LED）的白光螢光材料。

### 【先前技術】

發光二極體屬於一種半導體元件，其發光晶片之材料主要使用Ⅲ-V族化學元素，其發光原理是將電能轉換為光，也就是對化合物半導體施加電流，透過電子與電洞的結合，將過剩的能量以光的形式釋出，而達到發光的効果。

其中最值得注意的當屬白光發光二極體，尤其近年來因為發光二極體之發光效率不斷地提昇，使得白光發光二極體在某些應用領域上，如掃描器之光源、液晶螢幕之背光源，或是照明設備等，已逐漸取代傳統之日光燈與白熱燈泡，並被預測在2010年後將成為照明主流，因此新穎螢光材料具有相當大的開發價值。

而白光是一種多色光的混合，人眼所能看見的白光至少是由兩種以上波長的色光所形成。目前製作白光發光二極體的方式大致有下列三種：(1)以紅(780~630 nm)、綠(560~490 nm)、藍(490~470 nm)光三個發光二極體晶片搭配(三波長型)，並藉由調整通過三個發光二極體晶片的電流以產生均勻的白光；(2)以藍光與黃光(590~560 nm)兩個發光二極體晶片搭配(二波長型)，並藉由調整通過兩個發光二極體晶片的電流以產生均勻的白光；以及(3)以一個藍光二極體所產生的藍光為基礎，激發黃色螢光材料產生黃

光，並藉由光混成的方式產生白光。

傳統上，白光螢光材料通常使用數種螢光材料共摻雜而產生。而在近年來的發明中，美國專利第 6853131 號所揭露之單一螢光材料，其化學組成為  $A_{2-2X}Na_{1+X}E_XD_2V_3O_{12}$  ( $A=Ca,Sr,Ba$ ;  $E=Eu,Dy,Sm,Tm,Er$ ;  $D=Mg,Zn$ )，搭配近紫外波長光源即可發射白光。但此種螢光材料成分結構極為複雜，而且元素比例較難控制。

### 【發明內容】

有鑑於此，本發明的目的就是在提供一種可用於發光二極體的白光螢光材料，此種螢光材料成分簡單，元素比例易控制。

本發明提出一種可用於發光二極體的白光螢光材料，其特徵為由單一組成的主體摻雜適當活化劑離子所構成，主體的材質是選自包括  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$ 、 $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ 、 $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  或  $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$ 。

依照本發明之一實施例所述，上述之  $0 < x < 1$ 、 $0 < a \leq 0.5\%$  (本發明中的“%”均為莫耳百分比)、 $0 < b \leq 5\%$ 、 $0 < c \leq 1\%$ 、 $0 < d \leq 1\%$ 、 $0 < e \leq 5.5\%$ 、 $0 < f \leq 1.5\%$ 。R 例如是由  $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$  組成的物質群中選擇的一種物質，而  $0 < y < 1$ 。另外， $0 < z < 1$ 、 $0 < g \leq 4\%$ 、 $0 < h \leq 1\%$ 。

本發明以四種含不同發光中心活化離子共摻，合成出同時摻雜適當活化劑單一主體的螢光材料，此種螢光材料

光轉換效率高，且螢光材料成分簡單，元素比例易控制，因製作容易故可以將低成本。另外，不需要多種螢光材料摻混，即可由單一螢光材料發射出白光，且此白光發光色度控制容易且色彩度亦佳。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖示，作詳細說明如下。

### 【實施方式】

本發明所提出的白光螢光材料適用於發光二極體中，而本發明的特徵為此種螢光材料是由單一組成的主體經摻雜適當活化劑所構成，主體的材質例如是選自 $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$ 、 $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ 、 $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  或  $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$ 。其中， $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  中的  $0 < x < 1$ 、 $0 < a \leq 0.5\%$ 、 $0 < b \leq 5\%$ 、 $0 < c \leq 1\%$ 。 $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  中  $0 < d \leq 1\%$ 、 $0 < e \leq 5.5\%$ 、 $0 < f \leq 1.5\%$ 。 $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  中  $R$  例如是由  $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$  組成的物質群中選擇的一種物質，而  $0 < y < 1$ 。另外， $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$  中的  $0 < z < 1$ 、 $0 < g \leq 4\%$ 、 $0 < h \leq 1\%$ 。

上述四種材料例如是以高溫固態法(solid-state method)配合弱還原條件所製備，以下特舉實驗例說明其製備方法，然而本發明並非限定於此。

**實驗例 1：** $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  之合成

依化學計量秤取 $(1-x)/2$  莫耳  $Y_2O_3$ 、1 莫耳  $H_3BO_3$  與  $x/2$  莫耳  $Gd_2O_3$ ，並將具有不同比例(a:b:c)的  $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  三摻雜活化劑離子氧化物加入，均勻混合研磨 20-30 分鐘後，放入外坩盛裝石墨粉之雙層氧化鋁坩堝中，於  $900\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  空氣中燒結 6-10 小時，即可合成化學組成為  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  ( $0 < x < 1$ 、 $0 < a \leq 0.5\%$ 、 $0 < b \leq 5\%$ 、 $0 < c \leq 1\%$ ) 螢光材料，再針對上述產物進行螢光光譜分析與色度座標測量。反覆上述步驟，可以調變並獲得產生白光的最適化共摻稀土離子組成。

本實驗例得到之  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  螢光材料，主要是以近紫外光(390-410 nm)或更短為激發波長，其螢光與激發光譜圖如圖 1 所示，圖中 X 軸為波長(奈米, nm)，Y 軸為光的吸收或放射強度。利用光譜儀光源模擬不同紫外光波長激發  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  螢光材料，分別在 540 nm 偵測放射得到曲線 1(圓形)的激發光譜圖，以及在 590 nm 偵測放射得到曲線 2(三角形)的激發光譜圖，由其吸收強度分佈可得到此螢光材料之較佳激發波長。因此，以光譜儀光源模擬最適化的 361 nm 紫外光波長激發  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  螢光材料，得到曲線 3(正方形)的螢光光譜圖，由其放射強度分佈可知，此螢光材料可發射白光。

#### 實驗例 2： $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ 之合成

依化學計量秤取 $(1-d-e-f)$ 莫耳  $Y_2O_3$ 、1 莫耳  $SiO_2$  及重量百分比約 5 (wt%) 之  $B_2O_3$  為助熔劑，並將具有不同莫耳



比例(d:e:f)的  $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$  三摻雜活化劑離子氧化物加入，均勻混合研磨 20-30 分鐘後，放入外坩盛裝石墨粉之雙層氧化鋁坩堝中，於  $1200^{\circ}C \sim 1400^{\circ}C$  空氣中燒結 8-10 小時，即可合成  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  ( $0 < d \leq 1\%$ 、 $0 < e \leq 5.5\%$ 、 $0 < f \leq 1.5\%$ )，所得產物再以去離子水洗滌加以純化後烘乾，即可合成化學組成為  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  ( $0 < d \leq 1\%$ 、 $0 < e \leq 5.5\%$ 、 $0 < f \leq 1.5\%$ ) 螢光材料，再針對上述產物進行螢光光譜分析與色度座標測量。反覆上述步驟，可以調變並獲得產生白光的最適化共摻稀土離子組成。

本實驗例得到之  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  螢光材料，主要是以近紫外光(390-410 nm)或更短為激發波長，其螢光與激發光譜圖如圖 2 所示，圖中 X 軸為波長(奈米, nm)，Y 軸為光的吸收或放射強度。利用光譜儀光源模擬不同紫外光波長激發  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  螢光材料，在 609 nm 偵測放射得到曲線 4(三角形)的激發光譜圖，由其吸收強度分佈可知此螢光材料之較佳激發波長。因此，以光譜儀光源模擬最適化的 358 nm 紫外光波長激發  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$ ，得到曲線 5(圓形)的螢光光譜圖，由其放射強度分佈可知，此螢光材料可發射白光。

### 實驗例 3 : $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$ 之合成

在手套箱中依化學計量秤取 (1-y)莫耳  $SrS$ 、y 莫耳  $BaS$ 、1 莫耳  $Al_2S_3$  及重量百分比約 5 (wt%)之  $NaCl$  為助熔劑。並將所需不同比例摻雜活化劑離子( $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$ )的氧化物或氯化物加入，均勻混合研磨 20-30 分鐘後，將上述反

應混合物置入石英管玻璃管中，於動態抽真空之下，以氫氧焰將石英管密封，於  $950^{\circ}\text{C}$  在密閉石英管玻璃管中進行高溫固態反應。將上述製程所製備之螢光材料，置入外坩盛裝石墨粉之雙層氧化鋁坩堝中，於  $1100^{\circ}\text{C}$  燒結 8 小時即可以製備化學組成為  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)\text{Al}_2\text{S}_4:\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$  組成的物質群中選擇的一種物質) 螢光材料，再針對上述產物進行螢光光譜分析與色度座標測量。反覆上述步驟，可以調變並獲得產生白光的最適化共摻稀土離子組成。

本實驗例得到之  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)\text{Al}_2\text{S}_4:\text{R}$  螢光材料，主要是以近紫外光 (390-410 nm) 或更短為激發波長，其螢光與激發光譜圖如圖 3 所示，圖中 X 軸為波長 (奈米, nm)，Y 軸為光的吸收或放射強度。利用光譜儀光源模擬不同紫外光波長激發  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)\text{Al}_2\text{S}_4:\text{R}$  螢光材料，在 656 nm 偵測放射得到曲線 6 (星形) 的激發光譜圖，由其吸收強度分佈可知此螢光材料之較佳激發波長。因此，以光譜儀光源模擬最適化的紫外光波長激發  $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)\text{Al}_2\text{S}_4:\text{R}$  螢光材料，即分別是以 365 nm 激發得到曲線 7 (正方形) 的螢光光譜圖、以 395 nm 激發得到曲線 8 (圓形) 的螢光光譜圖，以及以 467 nm 激發得到曲線 9 (三角形) 的螢光光譜圖，由上述三曲線的放射強度分佈可知，此螢光材料可發射白光。

#### 實驗例 4 : $(\text{Sr}_{1-z}\text{Mg}_z)_3(\text{PO}_4)_2:g\text{Sn}^{2+},h\text{Cu}^+$ 之合成

依化學計量秤取  $3(1-z)$  莫耳 SrO、 $3z$  莫耳 MgO、2 莫耳  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ，並將具有不同莫耳比例 (g:h) 的  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$  雙摻雜活化劑離子氧化物加入均勻混合研磨 20-30 分鐘

後，放入氧化鋁坩堝中於  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  燒結 8 小時後，將所合成  $(\text{Sr}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})_3(\text{PO}_4)_2:\text{gSn}^{2+},\text{hCu}^+$  粉體，置入管狀爐中使用 5% 氫氣進行高溫還原 3-5 小時，即可以製備化學組成為  $(\text{Sr}_{1-z}\text{Mg}_z)_3(\text{PO}_4)_2:\text{gSn}^{2+},\text{hCu}^+$  ( $0 < z < 1$ 、 $0 < g \leq 4\%$ 、 $0 < h \leq 1\%$ ) 螢光材料，再針對上述產物進行螢光光譜分析與色度座標測量。反覆上述步驟，可以調變並獲得產生白光的最適化共摻稀土離子組成。

本實驗例得到之  $(\text{Sr}_{1-z}\text{Mg}_z)_3(\text{PO}_4)_2:\text{gSn}^{2+},\text{hCu}^+$  螢光材料，主要是以近紫外光(390-410 nm)或更短為激發波長，其螢光與激發光譜圖如圖 4 所示，圖中 X 軸為波長(奈米, nm)，Y 軸為光的吸收或放射強度。利用光譜儀光源模擬不同紫外光波長激發  $(\text{Sr}_{1-z}\text{Mg}_z)_3(\text{PO}_4)_2:\text{gSn}^{2+},\text{hCu}^+$  螢光材料，分別在 483 nm 偵測放射得到曲線 10(三角形) 的激發光譜圖，以及在 601 nm 偵測放射得到曲線 11(星形)，由其吸收強度分佈可知此螢光材料之較佳激發波長。因此，以光譜儀光源模擬最適化的紫外光波長激發  $(\text{Sr}_{1-z}\text{Mg}_z)_3(\text{PO}_4)_2:\text{gSn}^{2+},\text{hCu}^+$  螢光材料，即分別以 275 nm 激發得到曲線 12(正方形) 的螢光光譜圖，以及以 299 nm 激發得到曲線 13(倒三角形) 的螢光光譜圖，由上述兩曲線的放射強度分佈可知，此螢光材料可發射白光。

另外，為證實本發明之四種螢光材料可發白光，更提供白光與以上四種螢光材料的色度座標圖，如圖 5 所示。以光譜儀光源模擬最適化的紫外光波長激發本發明之四種螢光材料，其中，a 座標標示為以最適化波長 361 nm 紫外

光激發， $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  的色度座標值為(0.30,0.29)；b 座標標示為以最適化波長 358 nm 紫外光激發， $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  的色度座標值為(0.29,0.30)；c 座標標示為以最適化波長 395 nm 可見光激發， $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  的色度座標值為(0.35,0.33)；d 座標標示為以最適化波長 299 nm 紫外光激發， $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$  的色度座標，其座標值為(0.35,0.33)。另外，e 座標標示為理想白光色度座標，其座標值為(0.33,0.33)。由此圖可見，上述四種材料之螢光材料的色度座標，都非常接近純白光的色度值。

因此，當本發明的螢光材料形成的發光層應用於發光二極體，可發射非常接近純白色度值的白光。

綜上所述，在本發明之四種含不同活化離子共摻，合成出單一主體的螢光材料，此種螢光材料光轉換效率高，且螢光材料成分簡單，元素比例易控制，因此可以降低成本。而上述螢光材料不需經其他螢光材料摻雜，將其形成的發光層應用於發光二極體中，即可以發出白光，而所有白光都來自於本發明螢光材料的貢獻，光源本身並未參與，因此發光色度控制容易，且色彩度佳。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，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，當可作些許之更動與潤飾，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】

圖 1：本發明之  $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:aCe^{3+},bTb^{3+},cEu^{3+}$  螢光材料的螢光與激發光譜圖。

圖 2：本發明之  $Y_2SiO_5:dCe^{3+},eTb^{3+},fEu^{3+}$  螢光材料的螢光與激發光譜圖。

圖 3：本發明之  $(Sr_{1-y}Ba_y)Al_2S_4:R$  螢光材料的螢光與激發光譜圖。

圖 4：本發明之  $(Sr_{1-z}Mg_z)_3(PO_4)_2:gSn^{2+},hCu^+$  螢光材料的螢光與激發光譜圖。

圖 5：本發明之四種螢光材料與白光的色度座標圖。

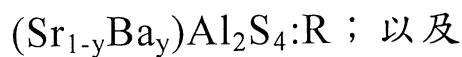
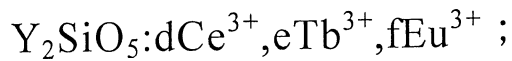
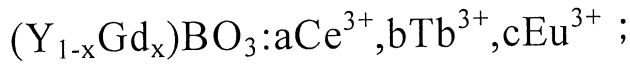
【主要元件符號說明】

1~12：曲線

a~e：座標

## 十、申請專利範圍：

1. 一種可用於發光二極體的白光螢光材料，其特徵為由單一組成的一主體經摻雜適當的活化劑所構成，該主體的材質是選自包括：



2. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中 R 是選自包括  $Eu^{2+}$ 、 $Eu^{3+}$  及其組合族群其中之一。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < x < 1$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < y < 1$ 。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < z < 1$ 。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < a \leq 0.5\%$  (莫耳百分比)。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < b \leq 5\%$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < c \leq 1\%$ 。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之可用於發光二極體

的白光螢光材料，其中  $0 < d \leq 1\%$ 。

10. 如申請專利範圍第1項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < e \leq 5.5\%$ 。

11. 如申請專利範圍第1項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < f \leq 1.5\%$ 。

12. 如申請專利範圍第1項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < g \leq 4\%$ 。

13. 如申請專利範圍第1項所述之可用於發光二極體的白光螢光材料，其中  $0 < h \leq 1\%$ 。

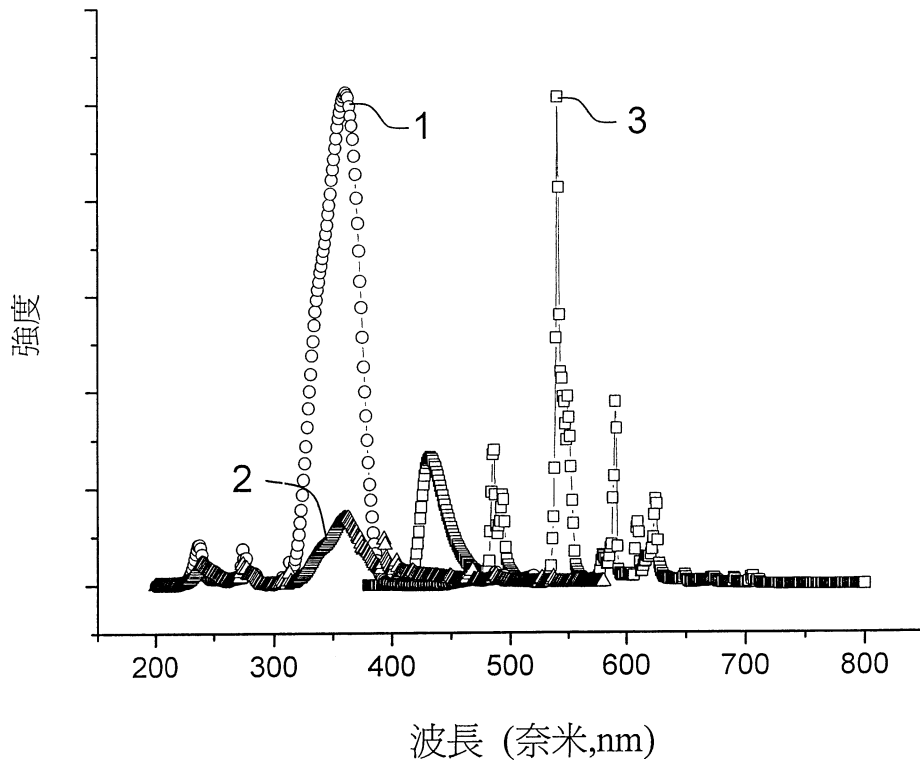


圖 1

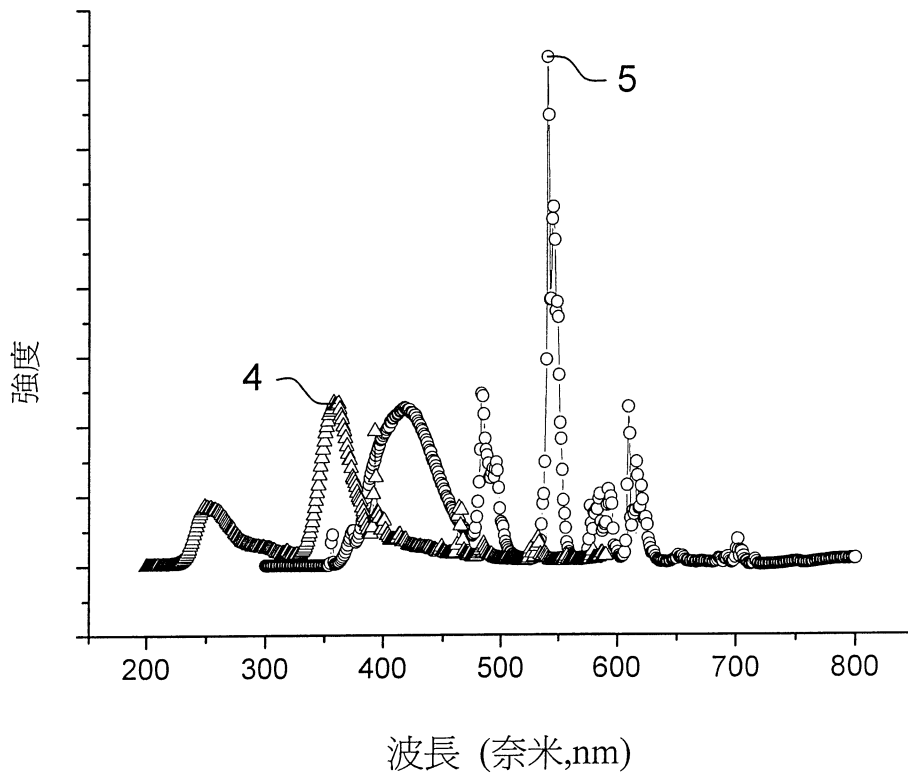


圖 2



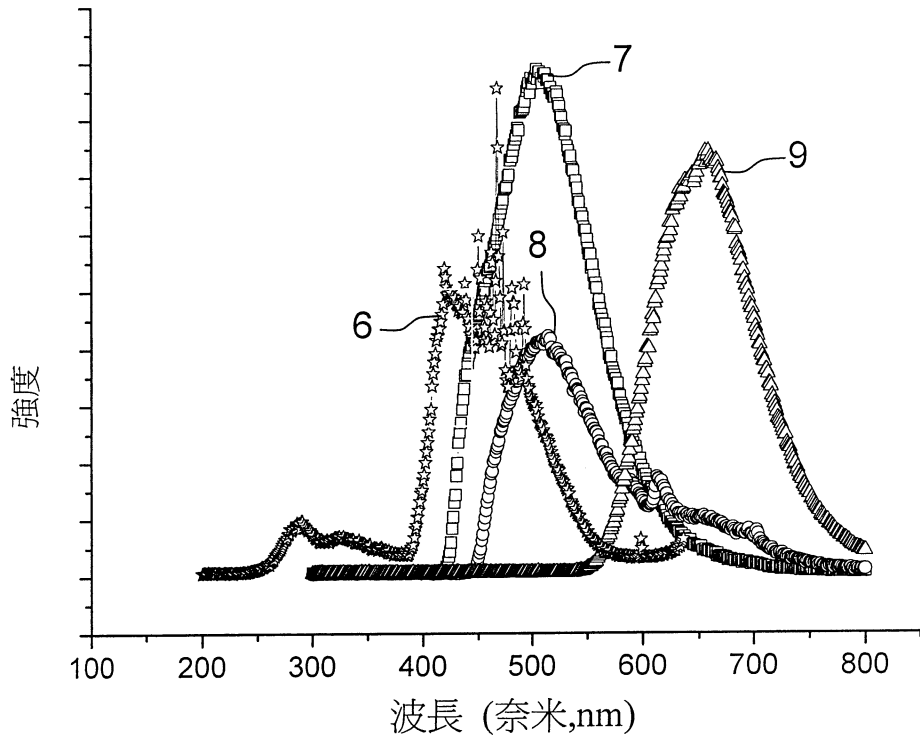


圖 3

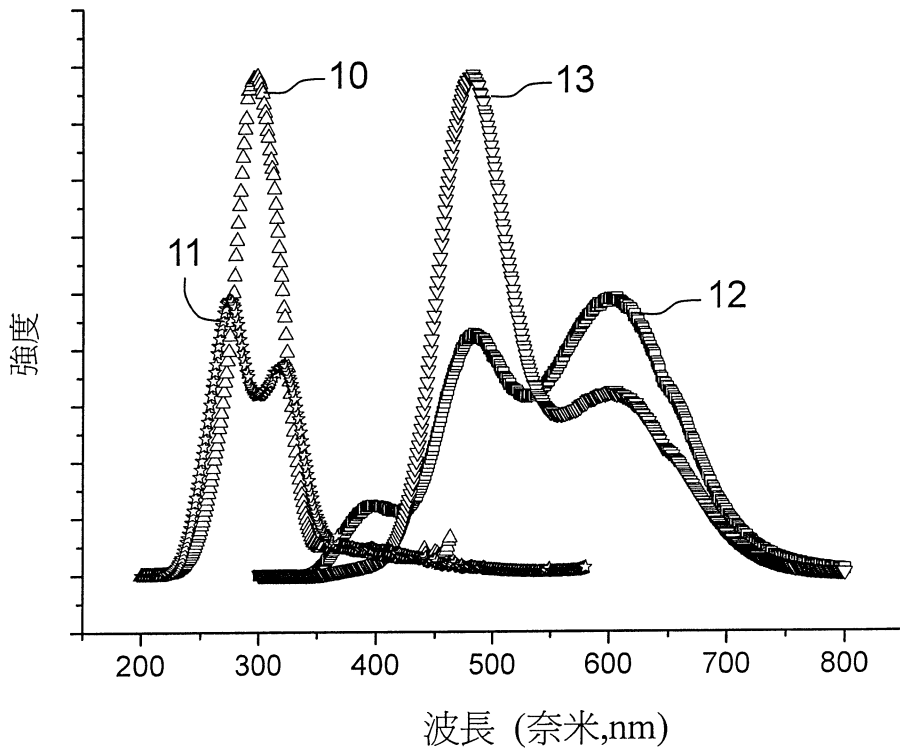


圖 4

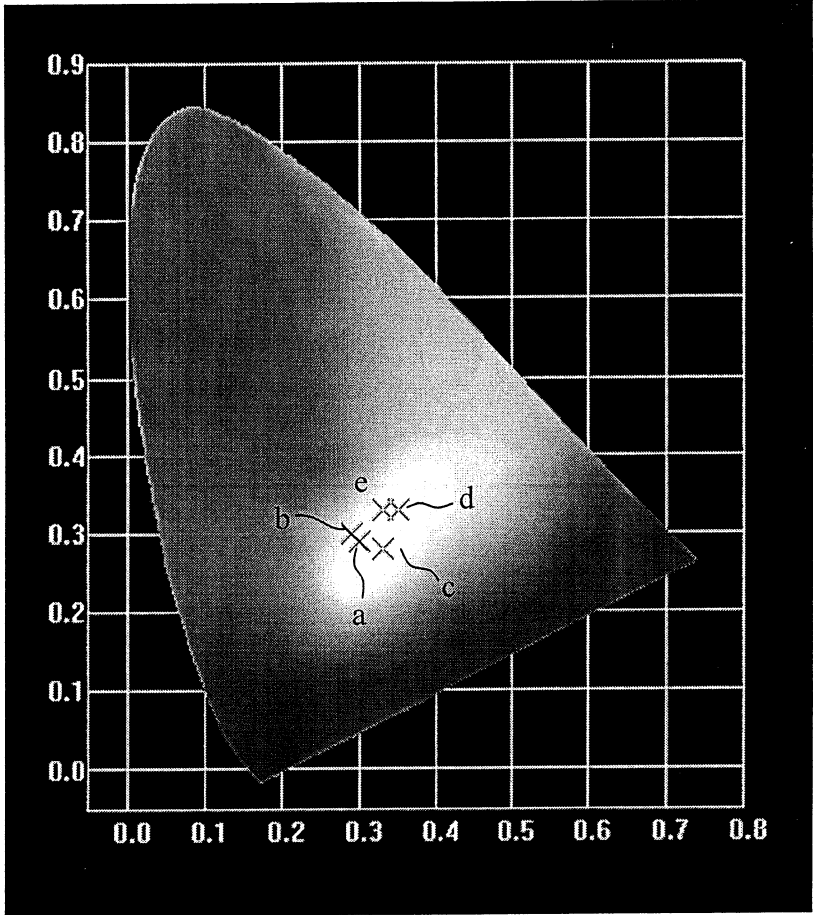


圖 5