

|     |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

# 發明專利說明書

PD1071921

(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：96111611

※申請日期：96.4.2

※IPC 分類：G09K11/29, H2005/00

一、發明名稱：(中文/英文)

11/08 H2005/00

可發綠光之螢光體及其製法

GREEN-EMITTING PHOSPHORS AND PROCESS FOR PRODUCING 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)

吳重雨

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

2. 邱奕禎

國籍：(中文/英文)

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：

本發明之可發綠光螢光體，化學式為  $M(\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ，其中 M 包括 Ca、Sr 或其組合，且  $0 < x < 1$ ，依適當配比混合後，含氧氣氛下高溫燒結而成；將所製得之螢光體經 378 nm 之近紫外光激發後，可放射主峰為 541 nm 之綠光，其綠光放射之 CIE 座標之 x 值介於 0.34-0.37 之間，且 y 值介於 0.52-0.55 之間。本發明可發綠光螢光體之製作步驟包括：秤量與混勻材料粉體，於氣體氛圍下經高溫燒結而成。

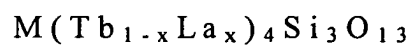
## 六、英文發明摘要：

This invention relates to a green-emitting phosphor and a process for producing the same, wherein the phosphor is represented as the formula:  $M(\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ , where M includes at least one of Ca and Sr, and  $0 < x < 1$ . When the phosphor is irradiated by a near ultra-violet light of 378 nm in wavelength and a green light of 541 nm can be emitted in its main peak of wavelength with the CIE coordinates (x,y) values being in the range of (0.34-0.37,0.52-0.55). The phosphor can be prepared by sequential steps of weighing and mixing the starting materials required, and performing the calcination for the prerequisite composition in the atmosphere at high temperature.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 2 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：**

其中 M 包括 Ca、Sr 或其組合，且  $0 < x < 1$ 。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種利用光線激發而產生預期色光之螢光體及其製法，特別是利用近紫外光來激發螢光體而可發綠光搭配紅藍螢光粉而製作白光發光二極體元件。

### 【先前技術】

目前白光發光二極體(LED)的封裝上，商用化技術包括了利用紅綠藍(RGB)三色晶片、藍光 LED+黃色螢光粉、藍光 LED+綠色及紅色螢光粉、UV LED+RGB 螢光粉，及較特殊的使用 ZnSe 材料散發出白光，因此，目前利用藍光 LED 加上螢光粉來達到產生白光的效果，是所有技術中主流，因為容易，且無論是在價格成本、壽命、亮度，及可靠度等等，都是最具技術優勢與產業競爭力。

就螢光粉材料部分，日亞化學所擁有鈹鋁石榴石(YAG)螢光粉搭配藍光 LED 這項專利所表現的發光效率甚佳，其他亦有 Osram 的鈹鋁石榴石(TAG)搭配藍光 LED 等的發光技術。

關於螢光粉發光原理，係因螢光粉材料中之摻雜物所形成發光中心，其含摻雜物的離子或格子缺陷而產生電子躍遷，例如 YAG 螢光粉搭配藍光 LED 專利中的 YAG 螢光粉，其中 YAG 螢光粉「 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ ；鈹鋁石榴石」結構，是由三種不同的多面體組合而成，是屬於立方晶系，鋁是由氧原子所構成的 4 面體中心與 8 面體中心，而鈹則是處在 12 面體中心。再者，因為 8 面體與 12 面體中心的

原子容易被稀土族元素取代而形成固溶體，例如 Ce、Eu、Tb、Nd 等元素，如此利用摻雜不同的元素可以達到產生不同顏色的光，舉例而言，摻入  $Ce^{3+}$  時，會產生黃光，摻入  $Eu^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$  等則會產生紅光、綠光等色光。

惟為區隔日亞化學所擁有之 YAG 螢光粉系列以及期待更優異及多元之色光組合，新近在文獻發表與專利公告之研發正日新月異，特別是綠光與紅光螢光體技術部份。例如，國本 崇等 (T. Kunimoto et al.) 所發表之 "Ca(La,Gd)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Tb<sup>3+</sup> Green PDP Phosphor for Xe<sub>2</sub> Excimer Band Excitation" (*Phosphors Research Society, The 311<sup>th</sup> Meeting technical Digest, Feb. 10, 2006*)，係探討有關 Ca(La,Gd)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub>:Tb<sup>3+</sup> 於真空紫外 (Vacuum Ultraviolet) 波段激發而可發綠色可見光的特性而應用於 LED；其製造方式，係於空氣中 1200~1400℃ 下燒結 3 小時而得。再者，山田健一等 (K. Yamada et al.) 等所發表之 "Ca(Eu<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>13</sub> Red Phosphor and its Application to Three-Band Type White LEDs" (*J. Illum. Engng. Inst. Jpn. Vol.88 No.5 2004*)，係提供一種可發紅色可見光特性而應用於 LED 之螢光體；其製造方式，係於空氣中 1500℃ 下燒結 5 小時而得。不過其應用上受到演色性與發光效率不及日亞化學所擁有之 YAG 螢光粉系列的限制，應有繼續突破的空間

#### 【發明內容】

接續更優異及多元色光組合之期待，以及改良上述綠色

可見光螢光體之光學特性，因此本發明主要目的在於提供一種可發綠光之螢光體材料，其特徵在於包括矽酸鹽類之陰離子，二價元素之陽離子以及搭配包括 Tb 和 La 之三價元素之化合物。如此之 Tb 和 La 三價元素化合物，不同於國本 崇等之摻雜元素組合，且其與日亞化學商用品 ZnS:Cu,Al 之色飽和度相近，螢光發射強度亦達 75% 以上。

如上述之可發綠光之螢光體組成物，特徵在於該組合物具有化學式  $M(\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ，其中 M 包括 Ca、Sr 或其組合，且  $0 < x < 1$ 。

其中關於該  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的莫耳比例，較佳地以 0.2-0.25 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.75-0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ ，最佳地，以 0.20 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ 。

本發明之另一目的在於提供一種可發綠光螢光體之製法，特徵在於係依適當配比混合包括 Ca 及 / 或 Sr 之二價離子、矽酸鹽類、及三價 Tb 和 La 之氧化物，然後於含氧氣氛中經高溫燒結而成。

如上述本發明可發綠光螢光體之製法，於混合步驟之後、高溫燒結步驟之前，更包括將該混合物研磨成均勻粉體之步驟。

如上述本發明可發綠光螢光體之製法，其中高溫燒結步驟，係於 1300-1400°C 空氣中燒結約 8-12 小時。

上述本發明及製法所完成之螢光體經約  $378 \pm 15$  nm 之近紫外光激發後，可放射主峰為 541 nm 之綠光，其綠光放射光之 CIE 座標之 x 值介於 0.34-0.37 之間，且 y 值介於

0.52-0.55 之間。

### 【實施方式】

有關本發明之技術內容及實施手段概以下列之具體實施例描述之。

本發明螢光體之製作係利用高溫固態合成法，合成所有螢光體之後經 X 光繞射儀確認樣品晶相，再以紫外-可見光光譜儀、螢光光譜儀與色彩分析儀等進行螢光體發光特性的研究。

### [螢光體之製備]

秤取以下成份及配比之螢光體組成物，包括：

(1) 150 毫克之  $Tb_4O_7$  (商品來源：Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A 99.99% MW=747.69)

(2) 1.04 公克之  $La_2O_3$  (商品來源：Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A 99.99% MW=325.81)

(3) 100 毫克之  $CaCO_3$  (商品來源：Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A >99% MW=100.09)，以及

(4) 180 毫克之  $SiO_2$  (商品來源：Aldrich Chemicals Company Inc., U.S.A 99.6% MW=60.08)

經過均勻混合後研磨，放入坩鍋並移置高溫爐中，於 1200-1400°C 下燒結約 8-12 小時後，即得 1.45 g 之螢光體  $Ca(Tb_{0.2}La_{0.8})_4Si_3O_{13}$  (產率 98.64%，理論產值 1.47 g)。

### [結果與測試]

上述螢光體產物經  $378 \pm 15$  nm 之紫外光激發後，可產生  $7.26860 \times 10^6$  cps 強度之綠光。其全光譜見第 1 圖，400 nm



以下主要為 f-f 轉移帶及 f-d 轉移帶，而可見光主峰為 541 nm 之綠光。如第 2 圖所示之測試結果分析，本發明之螢光體實例經激發後所發綠光之色度座標示意，在  $378 \pm 15$  nm 近紫外光激發下，可產生主峰為 541 nm 之綠光，其色度座標值分別為介於 (0.34, 0.55) 與 (0.31, 0.57) 之間。而第 1 圖中另表示目前日亞化學商用品 ZnS:Cu,Al 之色度座標為 (0.26, 0.54)，主峰為 522 nm 之綠光，可見與本發明實施例接近。

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，任何熟悉本技藝之人士，在不脫離本發明之精神與範圍內，當可做些許之更動與潤飾，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】

第 1 圖 係本發明較佳實施例中， $\text{Ca}(\text{Tb}_{0.2}\text{La}_{0.8})_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  經激發後之發光全光譜。

第 2 圖 表示本發明實施例製得之螢光體經激發後所發射綠光之色度座標示意圖。

#### 【主要元件符號說明】

第 096111611 號「可發綠光之螢光體及其製法」專利案

(2012 年 6 月 4 日修正)

## 十、申請專利範圍：

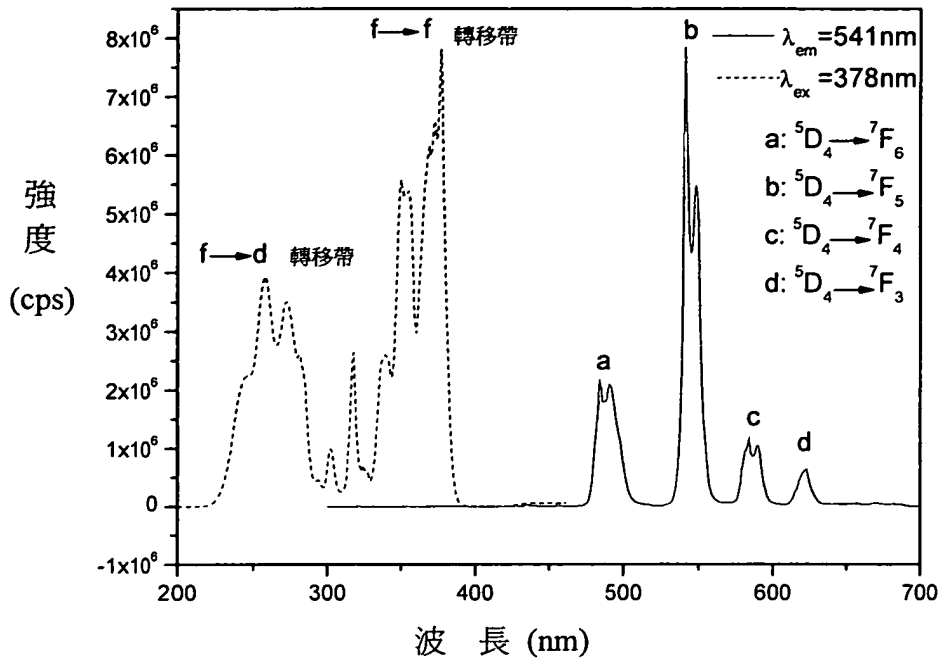
1. 一種可發綠光之螢光體化合物，其特徵在於該化合物具有化學式  $M(\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$ ，其中 M 包括 Ca、Sr 或其組合，且  $0 < x < 0.8$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體化合物，其中該  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的莫耳比例，以 0.2-0.25 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.75-0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ 。
3. 如申請專利範圍第 1 項之螢光體化合物，其中該  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的莫耳比例，以 0.20 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ 。
4. 一種可發綠光螢光體之製法，其特徵在於係依適當配比混合包括 Ca 及 / 或 Sr 之二價離子、矽酸鹽類、及三價 Tb 和 La 之氧化物，然後於含氧氣體環境中經 1300-1400°C 燒結而成具有化學式  $M(\text{Tb}_{1-x}\text{La}_x)_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  之組合物，其中 M 包括 Ca、Sr 或其組合，且  $0 < x < 0.8$ 。
5. 如申請專利範圍第 4 項可發綠光螢光體之製法，其中該  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的莫耳比例，以 0.2-0.25 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.75-0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ 。
6. 如申請專利範圍第 4 項可發綠光螢光體之製法，其中該  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的莫耳比例，以 0.20 莫耳份之  $\text{Tb}^{3+}$  相對 0.8 莫耳份之  $\text{La}^{3+}$ 。
7. 如申請專利範圍第 4 項可發綠光螢光體之製法，於混合

步驟之後、高溫燒結步驟之前，更包括將該混合物研磨成均勻粉體之步驟。

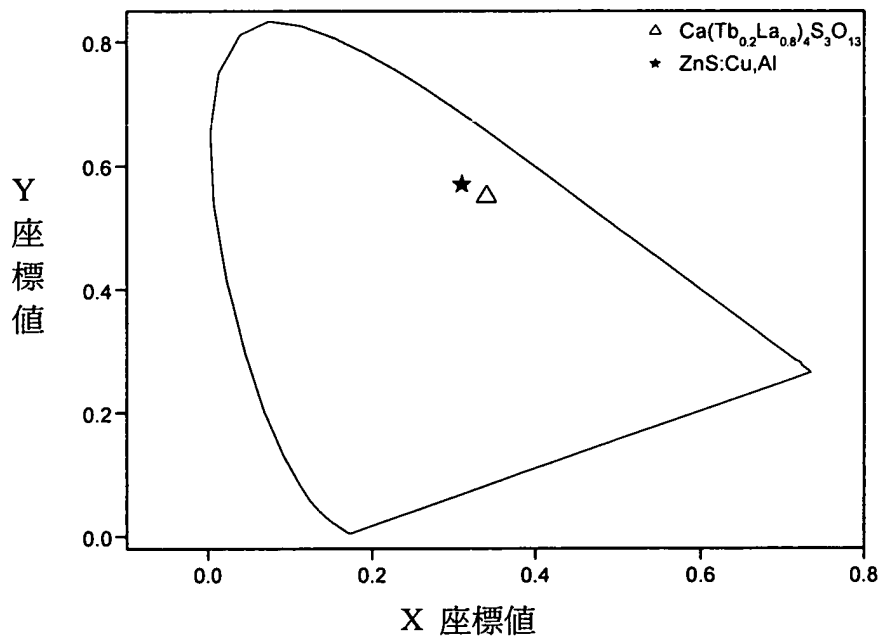
8. 如申請專利範圍第 4 項可發綠光螢光體之製法，其中該高溫燒結步驟，係於 1300-1400°C 空氣中燒結約 8-12 小時。

9. 一種可發綠光之螢光體，其係根據申請專利範圍第 4 項之製法所製成，經約  $378 \pm 15$  nm 之近紫外光激發後，可放射主峰為 541 nm 之綠光，其綠光放射光線之 CIE 座標之 x 值介於 0.34-0.37 之間，且 y 值介於 0.52-0.55 之間。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖