

發明專利說明書

PD1072436

(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：96124849

※ 申請日期：96.7.9

※IPC 分類：C09K11/86

一、發明名稱：(中文/英文)

真空紫外線激發綠光螢光材料與其製造方法

GREEN-EMITTING PHOSPHORS EXCITED BY VACUUM ULTRAVIOLET RADIATION
AND A METHOD FOR MANUFACTURING 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/WU, CHUNG-YU

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. 吳佳蓁/WU, CHIA-CHIN

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】

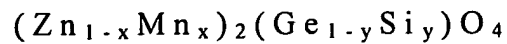
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

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：

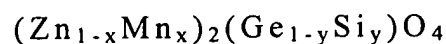
本發明係揭露一種真空紫外線激發之綠光螢光材料與其製造方法，該綠光螢光材料可為下列化學式所表示：



其中 $0.002 \leq x \leq 0.01$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，該綠光螢光材料可應用於電漿電視、綠色環保無汞背光源、無汞照明燈具、無汞發光裝置等。

六、英文發明摘要：

This invention discloses green-emitting phosphors excitable by vacuum ultraviolet radiation and a manufacturing method. The phosphor series can be represented as the following formula:

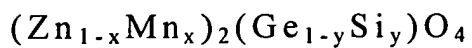


wherein $0.002 \leq x \leq 0.01$, $0 \leq y \leq 1$, which could be applied for plasma display panels (PDPs), mercury-free backlighting, lamp or lighting device.

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：

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】

本發明係關於一種真空紫外線激發之綠光螢光材料與其製造方法，特別是關於適用於發光裝置或平面顯示元件之綠光螢光材料。

【先前技術】

隨著多媒體時代的來臨，使得人類生活型態產生重大的變革，而對於大畫面薄型之數位顯示裝置的需求也日益增加，因此在薄型化顯示裝置中除了液晶顯示裝置外，電漿顯示裝置是目前大畫面（40吋以上）薄型顯示裝置的主要產品，而且其畫面效果、色溫、亮度與對比等特性亦已接近傳統CRT顯示裝置的品質，特別是電漿顯示裝置的廣視角特性，更是目前高階顯示市場之主流。

電漿顯示裝置之發光原理係與日光燈的發光原理相似，都是利用在兩片前後玻璃基板所形成的真空中注入惰性氣體、稀有氣體或水銀氣體，再施加電壓使該等氣體產生電漿效應而放出短波長之真空紫外線（vacuum ultraviolet light），再藉由真空紫外線激發塗佈於玻璃基板上阻隔壁所形成表面上之螢光材料，此時螢光材料就會被激發出可見光，而可見光的顏色則取決於螢光材料的種類。

而電漿顯示裝置則可想像成有數十萬個以上被縮小化的螢光燈聚集在一起放電，每一個放電空間稱為一個格體（cell），在這些放電空間中所封入的氣體通常包括氖氣

(Ne)、氙氣(Xe)與氦氣(He)等種類混合之惰性氣體。這些氣體經施加高壓電後會產生放電現象(電漿效應)，此放電現象所釋放之真空紫外線波長為140nm至200nm。而在放電格體內側所塗佈的螢光材料經過紫外線的激發則會發出可見光。而彩色電漿顯示裝置則是塗佈可發出紅、藍與綠三原色光之不同螢光材料。將這三種不同顏色之螢光材料配製成直線狀或馬賽克狀，當分別施加電壓於放電格體上之顯示與定位電極時，就會造成放電效應而產生真空紫外線，進而激發螢光材料產生三原色之可見光，這時搭配驅動電路之設計與影像訊號處理則可將所發出之三原色光加以混合產生各種顏色，以形成彩色的顯示畫面。

而該螢光材料，亦即所謂的螢光體(螢光轉換化合物；phosphors)係可將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體化合物的特定成份。該螢光體化合物可能僅含有單一種螢光體組成物或者兩種或兩種以上的螢光體化合物。而每一種螢光材料在不同的波長激發下均可轉換為不同的顏色的光，例如在真空紫外光之140nm至200nm波長下，則可轉換為可見光。

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。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：

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

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 $x = (X/m)$ 、 $y = (Y/m)$ 、 $z = (Z/m)$ 。每一個發光波長都分別有對應的 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粉發光的色度，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。當光譜量測後，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粉所發出光之色度值。

通常電漿顯示裝置以全色域顯示時，其所需要的紅、藍與綠三原色之螢光材料，包含 Y、Gd、B、O 及活化劑 Eu 之 $(Y, Gd)BO_3 : Eu$ 紅光螢光材料；包含 Ba、Mg、Al、O

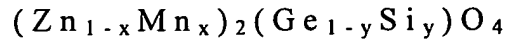
及活化劑 Eu 之 $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 藍光螢光材料；包含 Zn、Si、O 及活化劑 Eu 之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 綠光螢光材料。其中，綠光螢光材料中係以日本化成公司所合成之 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 螢光材料(型錄編號 P1-G1S)最為常用，但是其卻有殘光時間過長與發光強度不足等缺點。

有鑑於此，若能提供一種可以改善光演色係數、殘光時間短，同時達到高穩定、成本低廉之螢光材料，並使其能應用於電漿電視、無汞背光源、照明燈具、發光裝置等，則可以用以取代現今常用之商品，且更能對其所顯示顏色之色溫進行調控，並有效提升其演色性。

【發明內容】

本發明之應用亦不侷限於下列敘述或者在圖式中，所舉例說明之化學式或組成等細節所作之說明中。本發明更具有其他的實施例，且可以各種不同的方式予以實施或進行。而且，在本發明中所使用之措辭和術語均爲了說明本案爲目的，而不應視爲本案之限制。在本發明中所使用之“包括”、“包含”、“具有”與“含有”，以及其他具有類似涵義的字，其意指包含下述所列出的所有項目、同等物以及其他的物。

本發明係揭露一種成本低廉、材料穩定，且具有新穎化學配方之綠光螢光材料，其可供半導體光源、發光二極體、雷射二極體、有機發光裝置或真空紫外線所激發，而產生具有高演色性之綠光。其中該螢光材料係可由下列化學式所表示：



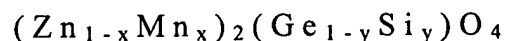
其中 $0.002 \leq x \leq 0.01$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，其可藉由一發光元件所發射之一次輻射而激發該螢光材料產生二次輻射，且該發光元件可為半導體光源、發光二極體、雷射二極體、有機發光裝置或真空紫外線，而發光元件所發射之一次輻射的波長係在 $120\text{nm} \sim 180\text{nm}$ 之間。該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射之波長較該一次輻射之波長更長，該一次輻射所激發該螢光材料產生之二次輻射波長為 $500\text{nm} \sim 600\text{nm}$ ，主要的波長為 $510\text{nm} \sim 540\text{nm}$ ，而產生之二次輻射的 CIE 色度座標 (x, y) 值為 $0.10 \leq x \leq 0.25$ ， $0.65 \leq y \leq 0.80$ ，落入綠光之範圍內。

此外，本發明更提供一種製造前述螢光材料之方法，係包括下列步驟，先依化學劑量秤取氧化鋅、氧化鋻、二氧化矽及氧化錳，並加入 $2 \sim 8\text{wt}\%$ 之氯化銨粉末之助熔劑後，將之研磨並均勻混合後，置入坩鍋中放入高溫爐，於 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 予以固態熔融燒結反應 $6 \sim 8$ 小時後合成。

【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。

本發明係提供一種螢光材料，且為下列一般式所示：



其中 $0.002 \leq x \leq 0.01$ ， $0 \leq y \leq 1$ ，其可藉由一發光元件所發

射之一次輻射而激發該螢光材料產生二次輻射，且該發光元件可為半導體光源、發光二極體、雷射二極體、有機發光裝置或真空紫外線，而發光元件所發射之一次輻射的波長係在 120nm~180nm 之間。該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射之波長較該一次輻射之波長更長，該一次輻射所激發該螢光材料產生之二次輻射波長為 500nm~600nm，主要的波長為 510nm~540nm，而產生之二次輻射的 CIE 色度座標 (x,y) 值為 $0.2500 \leq x \leq 0.3000$ ， $0.6500 \leq y \leq 0.7000$ ，落入綠光之範圍內。

而該螢光材料係依據合成時，秤取 1.618 克氧化鋅、0.418 克氧化鋇、0.361 克二氧化矽及 0.0086 克氧化錳，並加入 0.0481 至 0.192 克之氯化銨粉末為助熔劑後，將之研磨並均勻混合後，置入坩鍋中放入高溫爐，於 1000°C ~ 1300°C 予以固態高溫燒結反應 6~8 小時後即可合成。

隨後將所合成之螢光材料，利用 X 光繞射儀 (Bruker AXS D8 advance type) 進行分析。此外，利用發光波長介於 120nm~180nm 進行測試本發明之螢光材料的發光特性。而在本發明中係利用配備有 450W 的氙燈之 Spex Fluorolog-3 螢光光譜儀 (美國 Jobin-Yvon Spex S.A. 公司) 進行其螢光光譜與激發光譜之測量，且利用 U-3010 紫外-可見光光譜儀 (日本 hitachi 公司製造) 以 100 至 300nm 的波長掃瞄本發明之螢光材料，而得到其全反射光譜；再利用色彩分析儀 (DT-100 color Analyzer 日本 LAIKO 公司製造) 搭配螢光光譜儀及可測得螢光材料之輝度與色

度；而針對本發明之螢光材料所進行的上述測試，同樣將市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ （化成光學股份有限公司製造，型錄編號 P1-G1S；Kasei Optonix, LTD., Japan）進行測試以作為對照比較。

在第 1 圖中係顯示本發明之一較佳實施例 $\text{Zn}_2(\text{Ge},\text{Si})\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 之 X 光繞射圖譜，其可以得知所合成之螢光材料具有相當良好結晶性且高純度之晶相。隨後將本發明之螢光材料進行發光光譜與激發光譜測試，其所利用之激發光波長較佳為 $120\text{nm} \sim 180\text{nm}$ ，實線部分係利用波長 147nm 激發本發明之螢光材料所產生之光譜，虛線部分係為利用波長 172nm 激發本發明之螢光材料所產生之光譜，而點虛線部分係為本發明之螢光材料的發光光譜，請參見第 2 圖。因此，從第 2 圖中可以得知，分別利用波長 147nm 與波長 172nm 的光激發本發明之螢光材料時，其可以被激發出 $500\text{nm} \sim 600\text{nm}$ 波長的光。第 3 圖係為本發明之螢光材料與日本化成之商品的激發光譜之比較，其監控波長為 530nm 。然而，在第 4 圖中係利用波長為 172nm 的光激發本發明之螢光材料（實線部份）與市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ （虛線部份）的發光光譜圖，其可以發現本發明之螢光材料的發射光譜強度比市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發射光譜強度為強。另外，在第 5 圖中係利用波長為 147nm 的光激發本發明之螢光材料（實線部份）與市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ （虛線部份）的發光光譜圖，其可以發現本發明之螢光材料的發射光譜強度比市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 發射光譜強度為強。隨後，再分別

以波長為 172nm 與 147nm 的紫外光激發本發明之螢光材料與市售之 $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 的 CIE 色座標圖，從第 6 圖中可以得知，本發明之螢光材料不論是以波長為 172nm 的光或 147nm 的光激發時，其所得到的色飽和度均較市售之商品更為優異。

因此，從前述之實施例中可以發現，本發明所揭露之新穎螢光材料，其在 120nm~180nm 波長的光的激發下，其所表現之強度，以 147nm 激發時放射強度為市售商品的 126%，而利用 172nm 激發時放射強度為市售商品的 146%，且色飽和度更佳。

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。

在本發明說明書中所出現的任一數量、濃度、或者其他數值、參數等範圍、較佳之範圍、或較佳值的上限與較佳值的下限等，從任何一對範圍所得知的上限或其較佳值，或範圍的下限或其較佳值，均應被視為特定已揭露的範圍，且不論該範圍是否被獨立的揭露。其中在本發明中所揭露的任何數值之範圍內，除非特別敘明，否則該範圍係包含其所有端點數字以及在該範圍內之所有的整數或分數。而本發明之範疇並非限定於這些特定其所定義之數值範圍。

【圖式簡單說明】

第 1 圖 本發明之一較佳實施例的 X 光繞射圖譜。

第 2 圖 本發明之一較佳實施例的發光光譜與激發光譜圖。

第 3 圖 本發明之一較佳實施例的市售商品之激發光譜圖的比較。

第 4 圖 本發明之一較佳實施例的與市售商品發射光譜強度之比較圖。

第 5 圖 本發明之一較佳實施例的與市售商品發射光譜強度之比較圖。

第 6 圖 本發明之一較佳實施例的與市售商品 CIE 色座標之比較。

【主要元件符號說明】

無。

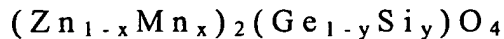
第 096124849 號「真空紫外線激發綠光螢光材料與其製造方法」專利案

100年6月1日修正替換頁

(2011年6月21日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種螢光材料，其由下列化學式所表示：



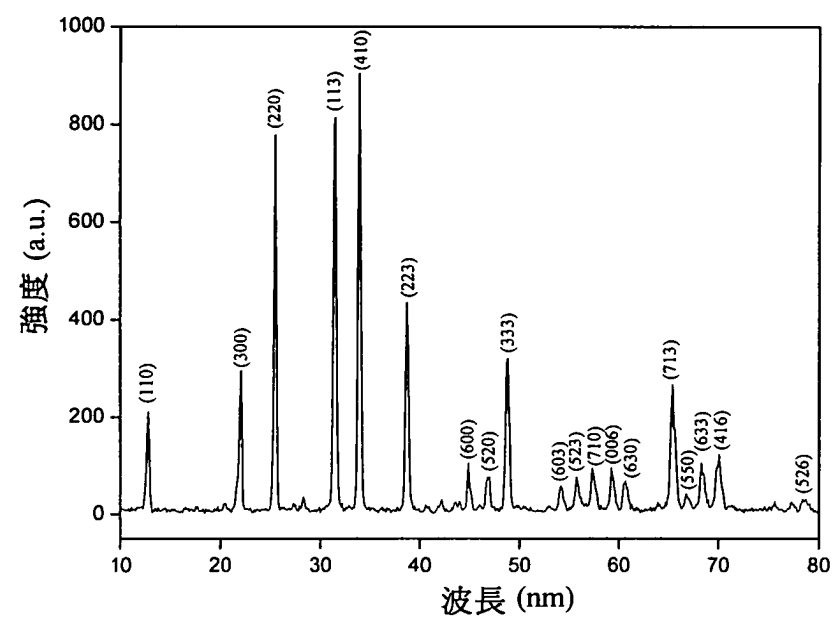
其中 $0.002 \leq x \leq 0.01$ ， $0 < y \leq 0.4$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之螢光材料，其可藉由一發光元件所發射之一次輻射而激發該螢光材料產生二次輻射。
3. 如申請專利範圍第 2 項之螢光材料，其中該發光元件可為半導體光源、發光二極體、雷射二極體、有機發光裝置或真空紫外線。
4. 如申請專利範圍第 2 項或第 3 項之螢光材料，其中該發光元件所發射之一次輻射的波長係在 120nm~180nm 或 250-400nm 之間。
5. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之螢光材料，其中該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射之波長較該一次輻射之波長更長。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之螢光材料，其中該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射波長為 500nm~600nm。
7. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之螢光材料，其中該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射之 CIE 色度座標 (x,y) 值為 $0.2500 \leq x \leq 0.3000$ ， $0.6500 \leq y \leq 0.7000$ 。
8. 如申請專利範圍第 7 項之螢光材料，其中 x 值的範圍為

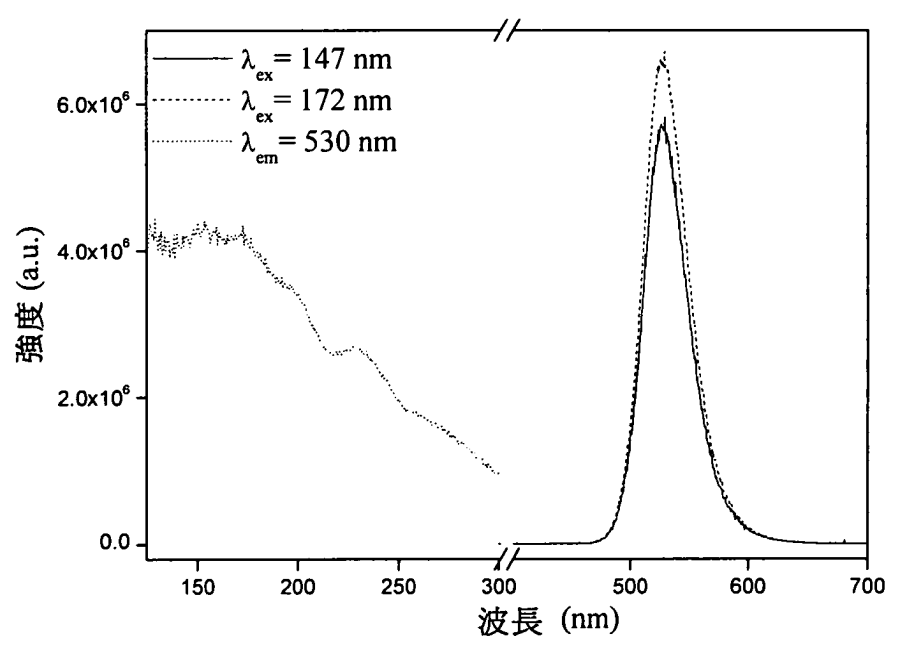
$$0.2500 \leq x \leq 0.3000。$$

9. 如申請專利範圍第 7 項之螢光材料，其中 y 值的範圍為 $0.6500 \leq y \leq 0.7000$ 。
10. 如申請專利範圍第 6 項之螢光材料，其中該螢光材料被一次輻射所激發產生之二次輻射主要波長係為 $510\text{nm} \sim 540\text{nm}$ 。
11. 如申請專利範圍第 6 項之螢光材料，其中該螢光材料被一次輻射所激發產生二次輻射係為綠光。
12. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之螢光材料，其可供電漿電視、綠色環保無汞背光源、無汞照明燈具或發光裝置使用之螢光材料。
13. 一種製造如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項之螢光材料的方法，係包括下列步驟：
依化學計量秤取氧化鋅、氧化鋇、二氧化矽及氧化錳，並加入助熔劑後，將之研磨並均勻混合後，置入坩堝中放入高溫爐，於 $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 予以固態熔融燒結合成。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中固態熔融燒結合成時間需反應 6~8 小時。
15. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該助熔劑為 2~8 wt% 之氯化銨粉末。

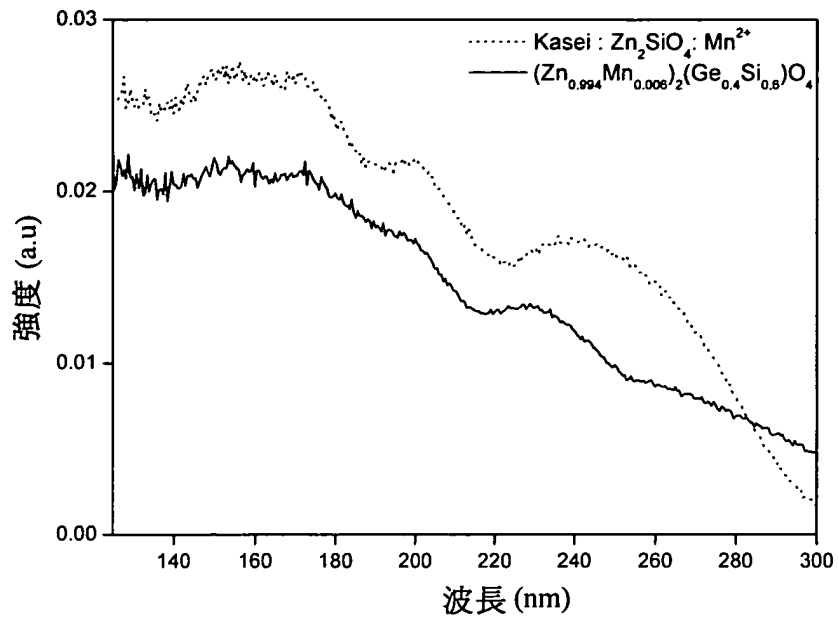
十一、圖式：



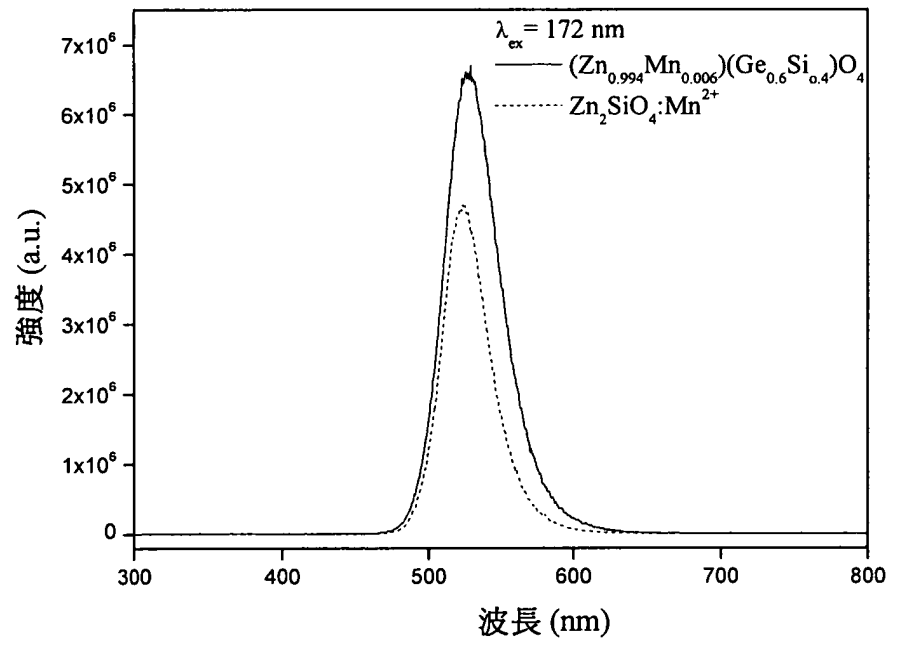
第 1 圖



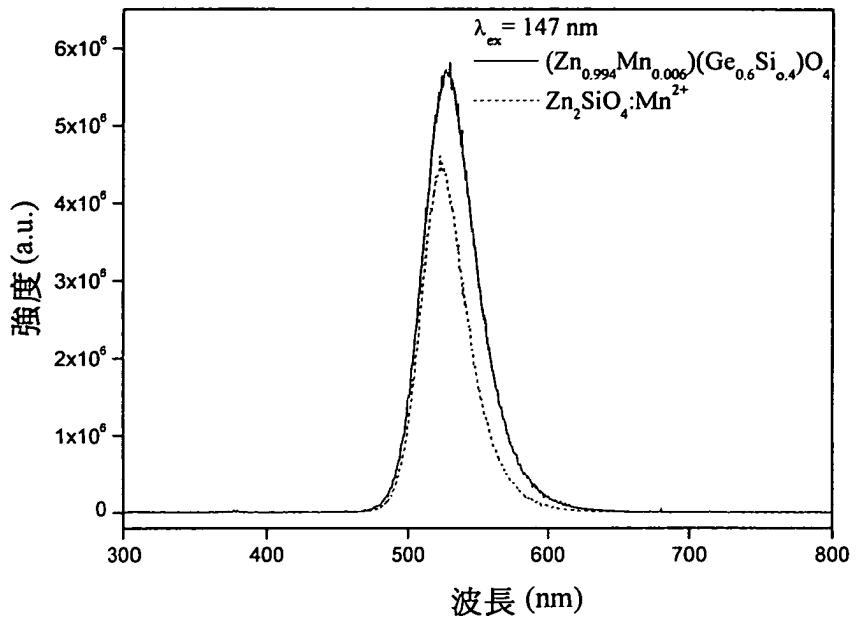
第 2 圖



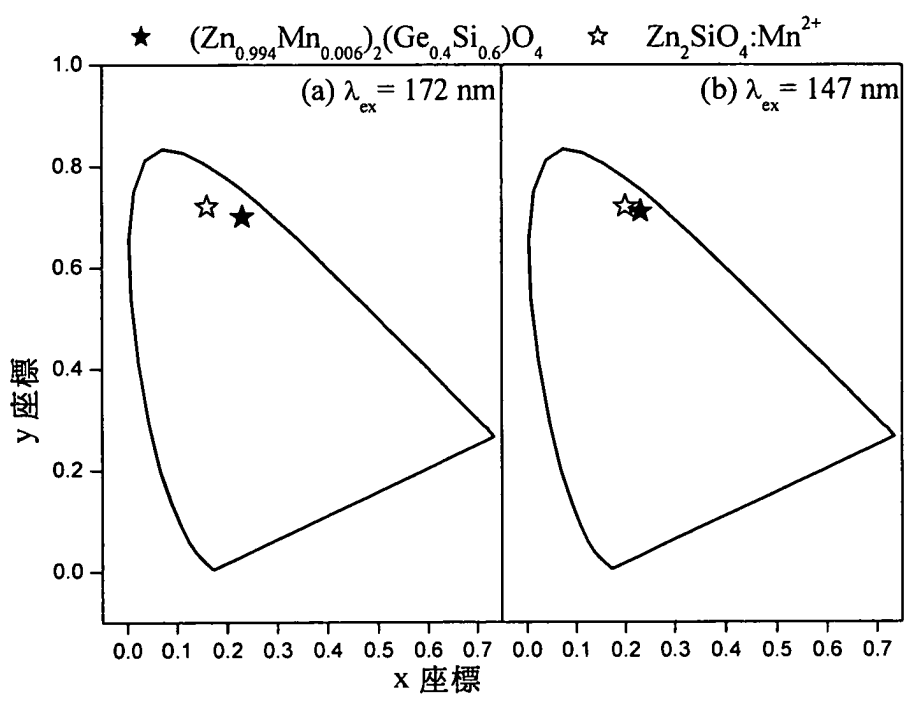
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖