

發明專利說明書

PD1060924

(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：95173622

※申請日期：95.9.12

※IPC 分類：H01L31/00 (2006.01)
C09K 11/57, 11/78, 11/88

一、發明名稱：(中文/英文)

高紅色光飽和度 Mn(IV)摻雜之螢光材料及其製法

HIGHLY SATURATED RED-EMITTING Mn(IV) ACTIVATED PHOSPHORS 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. 羅巨澤/LUO, JUIH-TZER

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 中華民國/ Republic of China

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：95 年 6 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：

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；以及一系列螢光材料組成物，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可選自於 $\text{Mg}_{14}(\text{Ge}_{(5-a)}\text{Mn}_a)\text{O}_{24}$ 、 $\text{Sr}(\text{Ge}_{(4-b)}\text{Mn}_b)\text{O}_9$ 、 $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{(1-c)}\text{Mn}_c)\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_{(1-d)}\text{Mn}_d)\text{O}_4$ 、 $\text{SrMg}(\text{Al}_{(10-e)}\text{Mn}_e)\text{O}_{17}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Ga}_{(5-f)}\text{Mn}_f)\text{O}_{12}$ 等化學式所組成之群組中其中之一。

六、英文發明摘要：

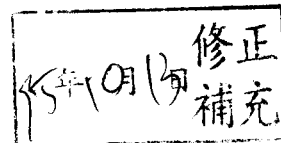
The present invention provides a lighting apparatus for emitting light comprising a semiconductor light source emitting radiation at from about 250 nm ~ 500 nm; and a phosphor composition radiationally coupled to the semiconductor light source, wherein the phosphor composition is selected one from the group consisting of $\text{Mg}_{14}(\text{Ge}_{(5-a)}\text{Mn}_a)\text{O}_{24}$ 、 $\text{Sr}(\text{Ge}_{(4-b)}\text{Mn}_b)\text{O}_9$ 、 $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{(1-c)}\text{Mn}_c)\text{O}_4$ 、 $\text{Zn}_2(\text{Ti}_{(1-d)}\text{Mn}_d)\text{O}_4$ 、 $\text{SrMg}(\text{Al}_{(10-e)}\text{Mn}_e)\text{O}_{17}$ 、 $\text{Y}_3(\text{Ga}_{(5-f)}\text{Mn}_f)\text{O}_{12}$.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 30 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：

煩請委員明示，本案修正後是否變更原

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於螢光組成物，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，LED白光的產生具有零汞污染、耗電量低、發光效率高等多方面的優點。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劑而產生白光。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劑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，除了已知的鉍鋁石榴石結構的YAG螢光劑(製作技術由日本日亞化學公司專利)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。

發光二極體(Light emitting diode; LED)光源具有節省

能源、環保與堅固耐用等優點，從汽車用光源、行動電話、面板背光源與交通號誌等，一直到日常生活所需要的照明，均可以使用發光二極體光源，甚至具有取代傳統照明的潛力。發光二極體所消耗的電力只有傳統燈泡的 10~15%；以美國為例，美國每年的電力成本約為 600 億美元，其中有 21% 的電力消耗於照明上，其中白熾燈泡(效率約 5%，7~10lm/W)佔 8%，日光燈管(效率約 20%，35~40 lm/W)，平均照明的發光效率約為 14%，如果使用具有 30% 效率的 LED 取代所有的照明設備，將可減少 10% 的全國總電力消耗，據此美國光電工業發展委員會 (Optoelectronics Industry Development Association) 推估，2000~2020 年間將可因此節省 1150 億美元的電力費用、760GW 的電能、減少 2 億 5 千 8 百萬立方米的碳排放、減少 133 座電廠(每座發電量 1000MW)的需求。此外，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。

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。

其中以 GaN 為基本架構的近紫外發光二極體誕生可由 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{ZnS} : \text{Cu}$, Al 和 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 等紅綠藍三基色螢光粉混合成白光 (T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, J. Lumin., 114, 207 (2005))，而白光發光二極體所使用的紅光螢光粉 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ 其色飽和度有所不足，而影響了白光發光二極體的演色性，其最高演色係數 Ra 值為 83 左右，雖然白光 LED 發光效率是傳統燈泡的 2~3 倍，但若欲取代傳統燈泡，則要在暖色性和演色性上有所提升。

(螢光組成物之光譜特性)

在螢光組成物實驗得到的光譜結構中，會發現到有些光譜呈現線狀、有些卻是寬帶狀，一般研究可利用組態座標圖 (R. B King, "Encyclopedia of Inorganic Chemistry", 4, John Wiley & Sons (1994)) 的觀念來說明電子躍遷與能階的關係來解釋。橫座標為陽離子與陰離子團間的平衡距離 (R_0)，縱軸為能量 E，其間的關係可用振子 (oscillator) 中能量與位移的關係式 $E = 1/2kr^2$ 來描述，其中 k 為力常數。根據 Franck-Condon 原理，因為原子核的質量比外層電子質量還要大，因此其振動頻率相對也慢得多，因此在電子的迅速躍遷過程中，晶體中原子間的相對位置和振動頻率可以近似地看做不變。換句話說，就是當電子由基態 (ground state) 躍升至激發態 (excited state) 時，物質內部原子核的間距 (R) 可視為未曾改變；而躍遷產生時，以基態的電子發生機率最高，也就是 R_0 位置處為主，請參照第 1 圖。而當

該躍遷的 $\Delta R = 0$ ($\Delta R = R_0 - R$) 時，稱之為零點躍遷 (zero-transition) 或稱為非聲子躍遷 (non-phonon transition)，此一情況所展現的吸收或放射光譜的波峯皆為陡峭的波峯 (sharp peak)。

但是有些躍遷並不是零點躍遷，當主體晶格與活化中心產生聲子波傳遞 (phonon wave propagation)，而引起電子與晶格振動耦合 (vibronic-coupling) 時，使得 ΔR 不等於零，激發態的化學鍵與基態的化學鍵不同，通常前者較弱，此時基態能階不再與激發態能階平行，而有一明顯的距離改變 (ΔR)，此時所展現的光譜為寬帶峯。當 $\Delta R \gg 0$ 時，電子遷移與聲子 (phonon) 或晶格振動耦合作用強，而當 $\Delta R = 0$ 時耦合作用最弱。因此 ΔR 與應用能量效率的關係 (G. Blasse and A. Bril, J. Electrochem. Soc., 115, 1067(1968))，發現當 ΔR 愈大，其應用效率就愈差。螢光組成物放射光的過程中通常會伴隨一些非輻射或熱緩解的行為在內，使得吸收與放射的能量有所差異，而兩者相對應的波長位置當然也就隨之不同，而有一位移的差距存在，這個差距稱之為 Stokes shift (G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1994))。

Stokes shift 可以下列方程式表示：

$$\text{Stokes shift} = 2Sh\nu$$

其中 S 為 Huang-Rhys 耦合常數，代表電子 - 晶格振動耦合之積分因子； $h\nu$ 為兩振動能階間的能量差。當 $S < 1$ 時，稱為弱耦合； $1 < S < 5$ 時，稱為中度耦合； $S > 5$ 時，稱為強偶

合。而 Stokes shift 與 $(\Delta R)^2$ 成正比，所以 ΔR 越大，Stokes shift 就越大，光譜上所展現的放射峰也就越寬廣。

（過渡金屬發光中心）

過渡金屬離子通常有一個未填滿的 d 軌域，其電子組態是 $d^n (0 < n < 10)$ 。其能階由 Tanabe 與 Sugano 兩位學者，考慮 d 電子在不同強度的結晶場中互相作用而計算出來所得。大致上來說，過渡金屬離子在紫外光區有一寬而且強的吸收帶，此為配位基到金屬離子的電荷轉移 (Ligand to metal charge-transfer, LMCT)；此外，也有一些選擇律允許的結晶場躍遷的吸收。

以 Cr^{3+} 為例，再解除了電荷轉移之外，在紫外光區或可見光區還有其他的吸收。就放光機制而言，結晶場對於過渡金屬離子發光行為的影響比較大，不同強度的晶場會改變放射光的波長。在不同的主體晶格中，活化劑離子所處的環境也有所不同，因此其所表現的發光特性也有所差異。若能夠了解主體晶格對發光特性的影響，就能預測螢光材料發光的性質。在不同的主體晶格中，主要有兩個影響光譜特性的因子：一為主體共價性；另一則是主體結晶場的強度。對共價性的因素而言，當共價性增加時，則電子間的作用力會呈現減弱。在不同能階間，電子的躍遷之能量是取決於電子間的作用力，所以當共價性增加則會促使其對應的電子躍遷往低能量偏移。而主體晶格具較高的共價性時，意味著其陰陽離子間的陰電性差異變小，所以所對應的電荷轉移 (charge-transfer) 躍遷能量，亦往低能

量偏移。

對結晶場強度因素而言，不同的主體晶格具有不同結晶場的強度，所以會造成不同能階差的分裂，最常見的例子為具有 d 價軌域的過渡金屬離子，其電子的躍遷對應波長取決於結晶場強弱，不同電子組態的過渡金屬離子，其受結晶場強度影響而造成能階的差異。例如：在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 和 Cr_2O_3 中，兩者結構相同但在外觀顏色兩有明顯的不同： $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 為紅色而 Cr_2O_3 則為綠色。這是因為在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 中， Cr^{3+} 離子佔據較小的 Al^{3+} 格位，因為結晶場強度增強，使得躍遷的能量較 Cr_2O_3 中 Cr^{3+} 之電子躍遷來得高。因此，也可以利用此一類發光中心，來觀察晶格格位的環境。在稀土離子中，因為 $5s$ 和 $5p$ 軌域電子的蔽障效應 (shielding effect) 的關係，內層 $4f$ 軌域電子受到結晶場的影響是較微弱的。

(螢光組成物之量子效率)

螢光組成物的發光量子效率 QE (Quantum Efficiency)，可以利用下列的方程式來定義：

$$\text{QE} = \text{放射光子數} / \text{吸收光子數}$$

若以能量的觀點而言，則為放射能量總合與吸收能量總合的比值。此時 QE 可以表示為：

$$\text{QE} = \{ (I d \lambda)_{\text{emission}} / (I d \lambda)_{\text{absorption}} \} \{ (1-R)_{\text{absorption}} / (1-R)_{\text{emission}} \}$$

其中 I 為強度、 λ 為波長、 R 為反射率，可由比對吸收光譜中得出反射能量大小得知。

而所謂的優良的螢光組成物，其 QE 值一般約為 80% 或

更高。若將 S 定義為標準樣品，U 為未知樣品，則未知樣品之量子效率為：

$$(QE)_U = (QE)_S \times \{(\sum E d \lambda_{ex})_S\} / \{(\sum E d \lambda_{ex})_U\} \times \{(\sum E d \lambda_{em})_U\} / \{(\sum E d \lambda_{em})_S\} \times \{(1-R)_S\} / \{(1-R)_U\}$$

其中 E 為能量， λ_{ex} 、 λ_{em} 分別代表激發與發射波長， $E d \lambda_{ex}$ 可以用吸收值代表。

(色度座標)

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 Fw 的配色關係為： $Fw = 1[R] + 1[G] + [B]$

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 $Fw = r[R] + g[G] + b[B]$ ，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。

(Mn^{4+} 螢光組成物)

1947 年 Williams (F. E. Williams, J. Opt. Soc. Am., 37, 302, 1947) 首次發現鍺酸鎂螢光組成物，對原組成為 $2MgO \cdot GeO_2 : 0.01Mn$ 紅色螢光組成物中的 MgO 比例進行調整，而發現以 $4MgO \cdot GeO_2 : 0.01Mn$ 組成所形成的螢光組成物發光效率為最佳，且其發光效率更多了 5 倍。

Patten 與 Williams 等人 (S.H. Patten and F.E. Williams, J. Opt. Soc. Am., 39, 702, 1949) 於 1949 年發表了不同溫度下鍺酸鎂螢光組成物的光譜分析，建立了放射峰寬化與不同溫度的二分之一次方正比之定量關係，更提出活化劑在放射線狀態的電子或然率與溫度有關。

隸屬於荷蘭飛利浦公司的科學家和 Kroeger Boomgaard (F.A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, J. Electrochem. Soc., 97, 377, 1950) 在 1950 年曾對鍺酸鎂 $4MgO \cdot GeO_2$:

0.01Mn 螢光組成物的製程與進行螢光行研究，若使用固態合法、先用氮氣預燒後再於空氣中燒結而成螢光粉，其發光強度最強；而放射光譜則顯示放光由七個強度不同；形狀狹窄的波峰構成，並推測前三者是來自於同一能階、後四者來自另一能階，最後以輻射方式緩解到基態的不同振動能階。從光譜形狀狹窄而非寬廣來看，可判斷此 Mn 活化劑應該為四價。

Travnicsek(F.A. Kroger, TH. P.J. Botden and P. Zalm, Physica., 18, 33, 1952)在 1952 年發表的論文中提及 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物的螢光特性，Travnicsek 探討不同計量 MgO 在主體中對放光的影響，得到 MgO 比 As_2O_5 為 6 比 1 時螢光組成物的量子效率最高。由 X-ray 數據上來發現 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 與 $3\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 結構上的不同；並且發現 $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 在近紫外光的激發下會得到由五個狹窄的附屬峰形成的紅光光譜。

1960 年 Kemeny 和 Haake (G. Kemeny and C.H. Haake, J. Chem. Phys., 33, 783, 1960) 曾對於 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物的發光中心做了研究，指出 Mn^{4+} 活化劑佔據氧原子建構的八面體中心，與 Kroeger 和 Boomgaard (F.A. Kroeger and J. Van Den Boomgaard, J. Electrochem. Soc., 97, 377, 1950) 發現相同的是，該螢光組成物放射光譜由七個狹窄的波峰組成，並試圖以 d^3 過渡金屬的 Tanabe-Sugano diagram 來解釋其能量傳遞，在晶場強度參數 Dq 為 $2,400 \text{ cm}^{-1}$ 的情形下，吸收光譜中位於

* $35,000\text{ cm}^{-1}$ 與 $24,000\text{ cm}^{-1}$ 的兩吸收波峰分別源自於 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的能階躍遷。

1971 年 Riseberg 和 Weber (L.A. Riseberg, M.J. Weber, Solid State Commun, 9, 791, 1971) 對 $Y_3Al_5O_{12} : Mn^{4+}$ 的螢光光譜中 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 能階躍遷與溫度的關係建構了一個模式，並測量了 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 能階躍遷的非輻射衰減速率。

1971 年 Bergstein 與 White (A. Bergstein and W.B. White, J. Electrochem. Soc., 118, 1166, 1971) 兩人對於 $SrAl_{12}O_{19} : Mn$ 和 $CaAl_{12}O_{19} : Mn$ 的螢光組成物做了製程的研究，當在燒結過程中使用氧化氣氛時，所生成螢光組成物發光為紅色，當在燒結過程中使用還原氣份時所產生的螢光組成物發光為綠色 Mn^{2+} ，並且推測 Mn^{4+} 佔據 octahedral 格位， Mn^{2+} 佔據了 tetrahedral 格位。

1972 年 Kostiner 和 Bless (E. Kostiner and P.W. Bless, J. Electrochem. Soc., 119, 548, 1972) 對於 $6MgO \cdot As_2O_5 : Mn^{4+}$ 螢光組成物的合成方法做了改良，並建議使用 PbO 為助熔劑，且將此螢光組成物與 $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2 : Mn^{4+}$ 螢光組成物螢光特性做了比較。

英國學者 Paulusz (A.G. Paulusz, J. Electrochem. Soc., 120, 942, 1973) 曾在 1973 年所發表的論文中指出，由 F 的配位和 MnF_6^{2-} 的化學鍵結特性來探討 Mn^{4+} 螢光組成物的效率，並用位形座標來解釋，強調當 e_g 軌域上的 σ -antibonding 程度下降時，在 t_{2g} 軌域上的 π -antibonding 程度則增加，因而造成優越的發光效率和較高的淬滅溫度

；同時將 $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{K}_2\text{GeF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ ， $\text{K}_2\text{TiF}_6 : \text{Mn}^{4+}$ 等氟化物與氧化物做比較。

Stade 等人 (J. Stade, D. Hahn and R. Dittmann, J. Lumin., 8, 318, 1974) 在 1974 年曾對 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物的發光特性提出解釋；此螢光組成物的發光不單單牽涉 Mn^{4+} ，還與由未知缺陷形成的 N-centres 有關，其中牽涉系統吸收紫外光後，能量從 2E 能階傳送到 N-centres，然而當系統吸收 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{E}$ 能階躍遷能量時，此能量適於用來激發 N-centres，且發現到製程中的光譜窄化程度會隨著退火條件增加。同時也推測放射光譜中位於 697.8 nm 與 699.4 nm 的放射峰源自於系統中少量的 $\text{MgTiO}_3 : \text{Mn}^{4+}$ 。

1996 年 Srivastava 與 Beers (A. M. Srivastava and W.W. Beers, J. Electrochem. Soc., 143, 203, 1996) 曾研究 Mn^{4+} 在扭曲的鈣鈦礦結構 $\text{Gd}_2\text{MgTiO}_6$ 中對放光的影響，在激發光譜中發現 $31,700 \text{ cm}^{-1}$ 吸收代表 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ 的電荷轉移躍遷，而放射峰 $14,685 \text{ cm}^{-1}$ 位置對應於 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的零聲子躍遷；且在長波長伴隨著附屬波峰，作者推測可能是由於 Mn^{4+} 處在不同的格位中而造成的，提及六配位 Mn^{4+} 佔據 octahedral 格位，推測其晶場強度 Dq 為 $2,066 \text{ cm}^{-1}$ ，八面體的振動模式中 ν_3 與 ν_4 振動模式偶合使的對稱選擇律放鬆，而且當 Mn^{4+} 濃度較低時，可以發現在 310 nm 具有 Gd^{3+} 本身的 $^8\text{S} \rightarrow ^6\text{P}$ 放射，此恰巧與 Mn^{4+} 的電荷轉移躍遷重疊。

Shamshurin (A.V. Shamshurin, N.P. Efryushina and A.V. Repin, Inorg. mater., 36, 629, 2000) 等人在 2000 年

發表的論文中描述， Mn^{4+} 在 $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2$ 與 $2\text{MgO} \cdot \text{GeO}_2 \cdot \text{MgF}_2$ 兩主體中所呈現的衰減生命期長短有別，後者會出現深層電子捕獲現象，而使得衰減生命期增加，離子半徑比較結果顯示 Ge^{4+} 的半徑 $0.44 \text{ \AA}$ 相對於 Mg^{2+} 半徑 $0.74 \text{ \AA}$ 來得接近 Mn^{4+} 的半徑 $0.52 \text{ \AA}$ ，所以推測 Mn^{4+} 進入半徑接近且相同電荷的 Ge^{4+} 格位。其將 633 與 660nm 兩放射峰歸於 ${}^2\text{T}_1 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 與 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 的能階躍遷，兩者分裂的波峰可能是由於 Mn^{4+} 佔據非等價或是扭曲的格位所產生的。

2000 年俄國科學家 Bryknar (Z. Bryknar, V. Trepakov, Z. Potucek and L. Jastrabik, J. Lumin., 87, 605, 2000) 等人對 $\text{SrTiO}_3 : \text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物做了一系列的研究，並解釋 $13,826.8 \text{ cm}^{-1}$ 放射峰與其附屬峰為 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 零聲子躍遷所造成，其位置會隨著溫度改變而產生不尋常的位移，且與不同溫度下的介電性值相關。激發光譜中兩個寬廣的 $18,182 \text{ cm}^{-1}$ 、 $23,585 \text{ cm}^{-1}$ 吸收帶為 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 與 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 能階躍遷。其亦將 Mn^{4+} 和 Cr^{3+} 做了比較後發現 Cr^{3+} 取代 Ti^{4+} 格位時會有負電荷產生，而前者所帶的正電荷較多使得 Mn^{4+} 與 O^{2-} 的距離較近，所以 Mn^{4+} 會和 O^{2-} 波函數產生較大重疊，造成 Mn^{4+} 和晶格的互相作用增強。先前提到的溫度效應也會影響螢光組成物發光強度，當光子能量大於 1.9 eV ，溫度在 100 K 以下時，因為螢光組成物被激發時電子在淺層的能階被捕獲而形成 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$ 的電荷轉移，此進一步區域 Mn^{4+} 濃度下降，導致發光強度下降；反之，當溫度大於 100 K 時，具有足夠的能量幫助電子從淺層能階逃出

而使發光變強。

2003 年 Bulyarskii(S.V. Bulyarskii, A.V. Zhukov and V.V. Prikhod'ko, Opt. spectrosc., 94, 538, 2003) 等人曾計算 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中四重態 $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$ 躍遷的機率，並與 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的躍遷機率作一比較，指出 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物有應用在雷射材料上的潛力。

2005 年 Murata (T. Murata, T. Tanoue, M. Iwasaki, K. Morinaga and T. Hase, J. Lumin., 114, 207, 2005) 等人發表了可應用在白光 LED 的紅光螢光組成物 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ ，作者利用傳統固態法合成，並認為 656 nm 的放光波長與其附屬的三個小峰為 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 的能階躍遷，並且將 CaF_2 與 MgF_2 共摻入其中以解決價荷補償問題，由一對的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 交換一個 Mn^{4+} 加上 Al^{3+} 來避免 Mn^{2+} 的生成，結果顯示發光強度增加兩倍，且色度座標呈現 (0.728, 0.269) 極飽和值。

一般而言， Mn^{4+} 在晶格中選擇取代具有六配位的環境，而以離子半徑(L.H. Ahrens., Geochim. Cosmochim. Acta, 2, 155, 1952) 與 Mn^{4+} 半徑相似度的高低順序為 $\text{Ge}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{As}^{5+} > \text{Ga}^{3+} > \text{Si}^{4+}$ ，故在螢光組成物的主體設計上係以 Ge^{4+} 、 Al^{3+} 與 Ti^{4+} 最適合取代 Mn^{4+} 的格位。

因此，若能開發能被紫外光激發且同時能具有高色飽和度的紅色螢光組成物，則可以用以取代現今發光二極體的轉換螢光粉商品的潛力，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】

因此，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 $250\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ；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以 Mn^{4+} 螢光組成物為主體設計選擇開始，搭配 Mn^{4+} 作為活化劑，並運用固態合成螢光組成物，並進行 X-ray 的繞射晶相與結構分析，再以螢光光譜、CIE 色度座標測定、全反射光譜、電子能譜與量子效率等系列特性鑑定，利用 Mn^{4+} 所處不同格位環境而造成不同晶場對於其發光特性與機制影響的差異，合成具有高色飽和度的紅色螢光組成物。

因此在主體選擇的設計重點上係以提升螢光組成物的量子效率，並增加主體剛性來避免能量傳遞過程中能量以非輻射方式散失，搭配選擇原子量較小的陽離子作為主體架構，使其在主體剛性尚有明顯之效果，因此，本發明所使用之 Mn^{4+} 螢光組成物設計規則在於：

1. Mn^{4+} 會進入離子半徑接近的主體離子格位。
2. Mn^{4+} 在主體中適合的環境為六配位。
3. 可以使用 d^3 自由離子的 Tanabe-Sugano diagram 來解釋 Mn^{4+} 的激發與放射光譜並推算主體晶場強度 (Dq) 與 Racah parameter (B)。
4. 使用原子量較小的陽離子做為 Mn^{4+} 螢光組成物主體以提升量子效率。

利用此設計規則，設計合成具有高色飽和度的 Mn^{4+}

螢光組成物，並使用於發光裝置中。其中本發明所用之 Mn^{4+} 螢光組成物係可選自於 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_{(5-a)}\text{O}_{24}:\text{aMn}^{4+}$ 、 $\text{SrGe}_{(4-c)}\text{O}_9:\text{cMn}^{4+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ti}_{(1-d)}\text{O}_4:\text{dMn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Ti}_{(1-e)}\text{O}_4:\text{eMn}^{4+}$ 、 $\text{SrMgAl}_{(10-f)}\text{O}_{17}:\text{fMn}^{4+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Ga}_{(5-g)}\text{O}_{12}:\text{gMn}^{4+}$ 其中之一。而在上述 Mn^{4+} 螢光組成物的化學組成中 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 與 g 分別在下列的範圍中： $0.0025 < a < 0.05$ ， $0.01 < c < 0.08$ ， $0.0005 < d < 0.02$ ， $0.0005 < e < 0.02$ ， $0.005 < f < 0.15$ 與 $0.0025 < g < 0.075$ 。而該 Mn^{4+} 螢光組成物最佳的化學組成爲 (1) $\text{Mg}_{14}(\text{Ge}_{4.9875}\text{Mn}_{0.0125})\text{O}_2$ ，(2) $\text{Sr}(\text{Ge}_{3.96}\text{Mn}_{0.04})\text{O}_9$ ，(3) $\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.9975}\text{Mn}_{0.0025})\text{O}_4$ ，(4) $\text{Zn}_2(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_4$ ，(5) $\text{SrMg}(\text{Al}_{9.975}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_{17}$ ，(6) $\text{Y}_3(\text{Ga}_{4.9875}\text{Mn}_{0.0125})\text{O}_{12}$ 。

本發明之 Mn^{4+} 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坩鍋中加熱至 $1000^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 進行燒結 8 小時，再將所得之粉末進行 X-ray 的繞射晶相與結構分析，再以螢光光譜、CIE 色度座標測定、全反射光譜、電子能譜與量子效率等系列特性鑑定。

【實施方式】

爲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。

本發明係關於發光裝置與使用新穎螢光組成物之發光裝置。其主要目的係爲能開發夠被近紫外光激發且同時擁

有高色飽和度的紅色螢光組成物。

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材可以作為 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，例如在近紫外光或藍光 LED 之 $250\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 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 $250 \sim 500\text{nm}$ 。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

$\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ (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可選自於

$\text{Mg}_{14}\text{Ge}_{(5-a)}\text{O}_{24}:a\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{SrGe}_{(4-b)}\text{O}_9:b\text{Mn}^{4+}$ 、

$\text{Mg}_2\text{Ti}_{(1-c)}\text{O}_4:c\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{Ti}_{(1-d)}\text{O}_4:d\text{Mn}^{4+}$ 、

$\text{SrMgAl}_{(10-e)}\text{O}_{17}:e\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Ga}_{(5-f)}\text{O}_{12}:f\text{Mn}^{4+}$ 等化學通式所組成之群組中其中之一。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。

該螢光組成物之設計係依據 Mn^{4+} 在主體中最適合的環境應為六配位之原理，以 Mn^{4+} 提升螢光體的量子效率為

目標最爲設計目的，並以下列 Mn^{4+} 摻雜螢光組成物爲設計的重要規則，完成本發明：

1. Mn^{4+} 會進入離子半徑接近的主離子格位。
2. Mn^{4+} 在主體中適合的環境爲六配位。
3. 可以使用 d^3 自由離子的 Tanabe-Sugano diagram 來解釋 Mn^{4+} 的激發與放射光譜並推算主體晶場強度 (Dq) 與 Racah parameter (B)。
4. 使用原子量較小的陽離子作爲 Mn^{4+} 螢光組成物主體以提升量子效率。

以下即配合實施例詳細說明，組成物編號 1~7 爲本發明之成份範疇，而本發明用以合成與量測螢光組成物之儀器包括：高溫爐組、高溫管狀通氣爐、X 光繞射儀 (Bruker AXS D8)、螢光光譜儀 (Spex Fluorog-3; Jobin Yvon-Spex Instruments)、色彩分析儀 (DT-100 color analyzer; LAIKO) 與紫外光-可見光光譜儀 (U-3010; Hitachi) 等。

【螢光組成物之合成】

- (1) $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:x\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量 ($x=0.15\sim 2.5\%$) 秤取 MgO 、 GeO_2 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1000^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結之後的淡黃色粉末，進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。
- (2) $\text{SrGe}_4\text{O}_9:x\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量

($x=0.15 \sim 2.5\%$) 秤取 SrCO_3 、 GeO_2 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結之後的粉紅色粉末，進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。

(3) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:x\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量 ($x=0.05 \sim 2\%$) 秤取 MgO 、 TiO_2 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1300^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結之後的粉末，進行退火程序，使用氣體爐通氧氣下 570°C 燒結 16 小時；最後得到橙色粉末，在針對該粉末進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。

(4) $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:x\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量 ($x=0.05 \sim 2\%$) 秤取 ZnO 、 TiO_2 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結之後的粉末，進行退火程序，使用氣體爐通氧氣下 570°C 燒結 16 小時；最後得到橙色粉末，在針對該粉末進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。

(5) $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量 ($\text{x}=0.05\sim 1.5\%$) 秤取 SrCO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1300^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結後得到之橙色粉末，進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。

(6) $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物之合成，依化學計量 ($\text{x}=0.05\sim 1.5\%$) 秤取 Y_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MnO_2 均勻混合並研磨 30 分鐘，隨後將之放入氧化鋁坩堝中燒結 $1000^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ ，反應時間 8 小時。再針對燒結後得到之粉紅色粉末，進行相關之物理光學測定，包括 X-ray 繞射晶相與結構分析、螢光光譜與 CIE 色度座標測定等。

【螢光組成物之物理光學測定】

【組成物編號 1】

($\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之物理特性)

本發明係以固態法合成 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物，當合成溫度為 1200°C 時，可得到單相且結晶性良好之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物，而當合成溫度為 1100°C 時，燒結而得的產物中會殘留 MgO 與 GeO_2 起始物，且結晶性不佳。而在合成溫度於 1300 時，會有輕微的熔融狀態以及反應物揮發的情況發生。第 1 圖係顯示不同溫度下所燒結而成的 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ ，在 1200°C 所合成的晶相經比對

確認為精純且無雜相。第 2 圖係顯示摻雜 0.05~1.0 莫耳百分率不同濃度 Mn^{4+} 系列樣品的 XRD 圖譜。從該結果中可以得知低濃度摻雜時，X-光繞射圖譜變化不大；而摻雜濃度到達 0.5 莫耳百分率以上時，米勒指數（520）的晶面成長率下降，（422）的晶面成長成為優選取項。

（ $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光學特性）

第 3 圖係顯示在 1200℃ 所合成的 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光致發光光譜。該圖中之虛線部份代表激發光譜，其顯示較佳之激發波長為 327nm 與 419nm，其中又以 419nm 為最佳。而實線的部分係代表由六個形狀窄化的波峰組表示的放射光譜，其中又以紅光區域之 659nm 的放射峰強度為最高，且激發與放射峰波長不會因為 Mn^{4+} 摻雜量而有所改變。因此， $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物從激發到放射的過程中，激發為 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ ，其放射為 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ ，其中又以 ^2E 為晶場能級中最低激發態， $^4\text{A}_2$ 為基態，通常螢光組成物激發躍遷 $^4\text{T}_1$ 或 $^4\text{T}_2$ 後再鬆弛到 ^2E 而產生 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 放射。

第 4 圖係顯示不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物濃度效應。如圖所示，其螢光光譜的強度隨著 Mn^{4+} 摻雜量增加而增強，並於 0.25 莫耳百分率到達最高點，而 Mn^{4+} 摻雜量高於 0.5 莫耳百分率時，則因 Mn^{4+} 濃度過高而產生濃度淬滅效應，使得發光強度降低。放射光譜積分面積隨 Mn^{4+} 含量的變化趨勢與放射光譜強度相同。

第 5 圖係為 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度

座標圖。如圖所示，以 419nm 波長激發 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品，其中星號代表 Mn^{4+} 摻雜量為 0.05~0.5 莫耳百分率樣品的色度座標值 (0.71, 0.27)，三角形係代表 Mn^{4+} 摻雜量為 1 莫耳百分率樣品的色度座標值 (0.72, 0.27)，遠遠優於目前市面上常見之商品 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 色度座標值 (0.64, 0.35)。然而色度座標會隨著發光強度下降而右移，以肉眼觀察到的是大紅色的發光，以光致發光波長 652nm 來看，如此高色飽和度是合理的結果。表 1 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標值之比較。

表 1

Mn^{4+} mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.72	0.27
0.15	0.72	0.27
0.25	0.72	0.27
0.5	0.72	0.27
1.0	0.71	0.27

【組成物編號 2】

($\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之物理特性)

本發明係以固態法合成 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物，起初燒結溫度為 900℃ 時並未得到單相；而 1000℃ 時即可發現到 SrGe_4O_9 雛形出現，但是結晶度不佳；而在 1200℃ 時則會得到熔融狀態之產物。如第 6 圖所示，其係在不同燒結溫度下所合成的樣品。從第 6 圖中可以發現直到溫度升至 1100℃ 才能得到結晶度頗佳與單相的 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物。

第 7A 圖與第 7B 圖為摻雜不同濃度 Mn^{4+} 之 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 系列樣品的 XRD 圖。 Mn^{4+} 在 0.15 ~ 2.5 莫耳百分率的摻雜濃度範圍內， SrGe_4O_9 的結構不因 Mn^{4+} 濃度的不同而有所改變。

($\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光學特性)

第 8 圖係顯示 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光致發光光譜。該圖中左側虛線部份代表激發光譜，其顯示較佳的激發波長光譜為 290nm，這部分的吸收係源自於 $\text{O}^{2-}\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+}3\text{d}$ 所產生的電荷轉移帶。而位於電荷轉移帶的旁邊的小突起 312nm 應源自於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 躍遷，而 325nm 與 419nm 分別源自於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 的躍遷，而由於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_1$ 是為自旋禁戒的，所以相對於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 其強度較弱。此外，該圖中實線的部分係代表 620nm ~ 700nm 測得與 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物相似的線形放射，其在 655nm 的放射峰係源自於 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 。

第 9 圖係顯示不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物濃度效應。如圖所示，其 Mn^{4+} 摻雜濃度為 1 莫耳百分率時，其螢光強度最強。而 Mn^{4+} 摻雜濃度超過 1 莫耳百分率時，其過多能量傳遞則造成濃度淬滅，其螢光的強度亦隨之降低。此外，由放射光譜積分面積或亮度值同樣係在 1 莫耳百分率時到達最大量。

第 10 圖係為 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。如圖所示，以 419nm 波長激發 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品，其中黑色圓點部分座標為 (0.73, 0.26)，而

從 0.15 ~ 2.5 莫耳百分率的 Mn^{4+} 摻雜濃度均不影響其色度座標，且其色飽和度更明顯優於市面上常見之商品 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 色度座標 (0.64, 0.35)。

表 2 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標值之比較。

表 2

Mn^{4+} mol %	x 座標值	y 座標值
0.15	0.73	0.26
0.25	0.73	0.26
0.5	0.73	0.26
1.0	0.73	0.26
1.5	0.73	0.26
2.0	0.73	0.26
2.5	0.73	0.26

【組成物編號 3】

($\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之物理特性)

第 11 圖係顯示 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物在不同合成溫度下的 XRD 圖譜，然而在本實施例中 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物必須在 1300℃ 的高溫下才能成功合成，雖然 1400℃ 與 1500℃ 的合成溫度所得到的主體結晶性較高，但經由 ICSD(Inorganic Crystal Structure Database) 所提供的資料比對後發現 XRD 圖譜中不同繞射峰之間的強度比例較為接近 1300℃ 所合成的組成物，故其較佳之合成溫度為 1300℃。

第 12A 與 B 圖係顯示為摻雜不同濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品的 XRD 圖。 Mn^{4+} 在 0.05 ~ 2 莫耳百分率的摻雜濃度範圍內， $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物的結構不

因 Mn^{4+} 濃度的不同而有所改變。

($\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光學特性)

第 13 圖係為顯示在 1300°C 所合成的 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光致發光圖譜。該圖中，在虛線部份的 300nm 位置的小突起為 $\text{O}^{2-}2\text{P} \rightarrow \text{Mn}^{4+}3\text{d}$ 軌域所產生的電荷轉移帶。而 352nm 、 400nm 與 478nm 處的波峰分別對應於 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ 、 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 與 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 的躍遷，其中 ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ 受到自旋禁戒造成強度較弱。另右側實線部份係為放射光譜，其主要由 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 所構成。

第 14 圖係顯示不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物濃度效應。其放射光譜與積分面積值在 0.25 莫耳百分率達到最大值，但在低濃度時其變化不大，高濃度大於 1 莫耳百分率時則發現濃度淬滅現象。

第 15 圖係為 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。如圖所示，三角形標示係為 0.05~1.0 莫耳百分率摻雜濃度的 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物色度座標值，其係趨於接近飽和之 (0.73, 0.26) 座標值，而放射強度較低的 1.5~2.0 莫耳百分率摻雜濃度的 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物色度座標值則以星形表示。同樣的是，0.05~1.0 莫耳百分率摻雜濃度的 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物色度座標值亦優於市面上常見之商品 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 色度座標 (0.64, 0.35)。

表 3 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物色度座標值之比較。

表 3

Mn ⁴⁺ mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.73	0.26
0.15	0.73	0.26
0.25	0.73	0.26
0.5	0.73	0.26
1.0	0.73	0.26
1.5	0.65	0.28
2.0	0.65	0.28

【組成物編號 4】

(Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物之物理特性)

Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物之結構係與前述 Mg₂TiO₄ 螢光組成物為等結構化合物，如第 16 圖所示，Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物在不同合成溫度下的 XRD 圖譜。其中 Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物大致可以在 1200℃ 下形成，但以在 1300℃ 所合成的產物結晶性最佳且無雜相，而在 1400℃ 下所得的產物結晶性有下降的趨勢。此外，如第 17A 圖與第 17B 圖所示，Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物在摻雜不同 Mn⁴⁺濃度之 Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物系列樣品的 XRD 圖。Mn⁴⁺在 0.05 ~ 2.0 莫耳百分率的摻雜濃度範圍內，Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物的結構不因 Mn⁴⁺濃度的不同而有所改變。

(Zn₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物之光學特性)

第 18 圖係顯示在 1300℃ 所合成的 Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺螢光組成物之光致發光光譜。該圖中左側虛線部份係代表激發光譜，其顯示在 300nm 的位置為 O²⁻2P → Mn⁴⁺3d 軌域所產

生的電荷轉移帶，而 362nm 與 486nm 分別為對應 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的躍遷。右邊實線部份係表示放射光譜，其中又以紅色區域之 672nm 放射峰強度為最高。

第 19 圖係顯示在不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $Zn_2TiO_4:Mn^{4+}$ 螢光組成物濃度效應。其螢光光譜的強度隨著 Mn^{4+} 摻雜濃度增加而增強，並於 0.5 莫耳百分率到達最高點，超過 0.5 莫耳百分率便開始下降。

第 20 圖係顯示 $Zn_2TiO_4:Mn^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。如圖所示，以三角形代表 0.25~1.0 mol % 的 Mn^{4+} 摻雜濃度、星形代表 0.05~0.15 mol % 的 Mn^{4+} 摻雜濃度、正方形係代表 1.5 mol % 的 Mn^{4+} 摻雜濃度與實心圓形係代表 2.0 mol % 的 Mn^{4+} 摻雜濃度。其係以 0.25~1.0 莫耳百分率的 Mn^{4+} 摻雜濃度所形成的 $Zn_2TiO_4:Mn^{4+}$ 螢光組成物為最佳。座標值越偏左放射強度越弱，其光色也越不飽和（空心圓形係代表市面上常見之商品 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 色度座標）。

表 4 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $Zn_2TiO_4:Mn^{4+}$ 螢光組成物之色度座標值比較。

表 4

Mn^{4+} mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.72	0.26
0.15	0.72	0.26
0.25	0.72	0.27
0.5	0.72	0.27
1.0	0.72	0.27
1.5	0.71	0.26
2.0	0.7	0.26

（ $SrMgAl_{10}O_{17}:Mn^{4+}$ 螢光組成物之物理特性）

如第 21 圖所示， $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之最佳合成溫度係為 1600°C ，雖然在 1300°C 時即發現 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 晶相，而依據結晶性與螢光組成物發光強度成正比理論，。而在先前技術中 (N. Iyi and M. Gobbels, J. Solid State Chem., 122, 46, 1996) 表示 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 結構最佳的合成溫度為 1700°C 以上，然而受限於本發明所使用高溫爐功率上之限制，本發明則選擇能夠得到較佳結晶性的 1600°C 作為較佳之結晶溫度。

第 22A 圖與第 22B 圖係顯示不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 XRD 圖譜。當 Mn^{4+} 摻雜濃度高於 1.5 莫耳百分率時， Mn^{4+} 濃度上升而影響結晶性。
($\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光學特性)

第 23 圖係為 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光致發光光譜，圖中虛線的右側的激發光譜顯示波長 340nm 吸收峰源自於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 的躍遷，而 396nm 與 468nm 的兩個小吸收分別對應於 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^2\text{T}_2$ 與 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 的躍遷。右側實線的放射峰 658nm 源自於的 $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 躍遷所造成的紅光放射。

第 24 圖係顯示為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光譜放射強度比較，其中以位於 658nm 放射波峰在 0.25 莫耳百分率下所得到的放射強度與光譜積分面積值為最高。

第 25 圖係顯示 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。如圖所示，三角形所代表的色度座標為 (0.73, 0.27)， $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物在 340nm 波長

激發下產生 658nm 深紅色的發光波長，其呈現極為飽和的色度。表 5 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標值之比較，在 0.05~1.5 莫耳百分率的 Mn^{4+} 濃度摻雜下皆不影響其色度座標值。

表 5

Mn^{4+} mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.73	0.27
0.15	0.73	0.27
0.25	0.73	0.27
0.5	0.73	0.27
1.0	0.73	0.27
1.5	0.73	0.27

【組成物編號 6】

($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之物理特性)

$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之合成係同樣以固態法予以合成，如第 26 圖所示，當合成溫度到達 1100℃ 時 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶相就已經出現，但是隨著溫度升至 1400℃ 時其所得之產物結晶性最佳，一直到加熱到 1500℃ 時，則會獲得熔融玻璃態產物，故本發明 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物最佳之合成溫度為 1400℃。

第 27A 圖與第 27B 圖係顯示摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 XRD 圖譜，從該圖中可知 Mn^{4+} 離子進入主體後並不會影響主體的結構。

($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光學特性)

第 28 圖係顯示所合成的 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之光致激發與發光光譜。在左側虛線部份的 293nm 位置係為

$O^{2-}2P \rightarrow Mn^{4+}3d$ 軌域所產生的電荷轉移帶。而 395nm 與 492nm 吸收波峰分別對應於 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 與 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 的躍遷。而右側實線 600~750nm 放射峰係源自於 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 。

第 29 圖係為顯示 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光組成物在不同 Mn^{4+} 摻雜濃度的放光強度與積分面積之比較，而由該圖可知其在摻雜量為 0.25 莫耳百分率時達到最大值。

如第 30 圖所示為 $Y_3Ga_5O_{12}:Mn^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖，其中三角形所代表的為 0.25 莫耳百分率 Mn^{4+} 摻雜濃度的樣品最佳色度座標為 (0.72,0.27)，而星形所代表的係為 0.25 莫耳百分率 Mn^{4+} 摻雜濃度的樣品，正方形所代表係為 0.5~1.5 莫耳百分率 Mn^{4+} 摻雜濃度的樣品。其中以 0.25 莫耳百分率 Mn^{4+} 摻雜濃度的樣品為最佳。

表 6 係為不同 Mn^{4+} 摻雜濃度 $SrMgAl_{10}O_{17}:Mn^{4+}$ 螢光組成物之色度座標值之比較。

表 6

Mn^{4+} mol %	x 座標值	y 座標值
0.05	0.68	0.28
0.15	0.7	0.27
0.25	0.72	0.27
0.5	0.68	0.28
1.0	0.68	0.28
1.5	0.68	0.28

綜上所述，本發明係成功的合成 $Mg_{14}Ge_5O_{24}:xMn^{4+}$ 、 $SrGe_4O_9:xMn^{4+}$ 、 $Mg_2TiO_4:xMn^{4+}$ 、 $Zn_2TiO_4:xMn^{4+}$ 、 $SrMgAl_{10}O_{17}:xMn^{4+}$ 與 $Y_3Ga_5O_{12}:xMn^{4+}$ 等螢光組成物，其均

可用於本發明之發光裝置上。在表 7 中係顯示本發明之螢光組成物的最佳合成成分比例、物理與光學特性之特徵：

表 7

組成物 編號	化學式	成分比例	合成溫度	光學特性	
				CIE 座標	波長
1.	$\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$	$\text{Mg}_{14}(\text{Ge}_{4.9875}\text{Mn}_{0.0125})\text{O}_2$	1200°C	0.73,0.27	$\lambda_{\text{em}} = 659\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 419\text{nm}$
2.	SrGe_4O_9	$\text{Sr}(\text{Ge}_{3.96}\text{Mn}_{0.04})\text{O}_9$	1100°C	0.73,0.26	$\lambda_{\text{em}} = 655\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 290\text{nm}$
3.	Mg_2TiO_4	$\text{Mg}_2(\text{Ti}_{0.9975}\text{Mn}_{0.0025})\text{O}_4$	1300°C	0.73,0.26	$\lambda_{\text{em}} = 656\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 352\text{nm}$
4.	Zn_2TiO_4	$\text{Zn}_2(\text{Ti}_{0.995}\text{Mn}_{0.005})\text{O}_4$	1300°C	0.72,0.27	$\lambda_{\text{em}} = 675\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 362\text{nm}$
5.	$\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$	$\text{SrMg}(\text{Al}_{9.975}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_{17}$	1600°C	0.73,0.27	$\lambda_{\text{em}} = 658\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 340\text{nm}$
6.	$\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	$\text{Y}_3(\text{Ga}_{4.9875}\text{Mn}_{0.0125})\text{O}_{12}$	1400°C	0.72,0.27	$\lambda_{\text{em}} = 673\text{nm}$ $\lambda_{\text{ex}} = 373\text{nm}$

其中， λ_{ex} 係表示螢光體較佳的激發波長， λ_{em} 係表示螢光體受激發所發光的波長。本發明之發光裝置係運用上述發光組成物所構成，整體而言該發光組成物之紅光色飽和度相當高，其 CIE 色度 x 座標與 y 座標分佈於 0.72~0.73 與 0.26~0.27 之間，而上述之螢光組成物不僅可應用於藍光-近紫外光發光二極體的轉換光源上，且其放射波段位於 660nm 與目前市面上醫療光源之波段相符合，更具備其他應用之潛力，更符合專利要件。

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 不同燒結溫度所合成之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 螢光組成物 XRD 圖譜之比較。

第 2 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜之比較。

第 3 圖 1200°C 所合成之 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 4 圖 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 5 圖 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標圖。

第 6 圖 不同燒結溫度所合成之 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物 XRD 圖譜之比較。

第 7A 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜之比較。

第 7B 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜之比較。

第 8 圖 1100°C 所合成的 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 9 圖 不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{xMn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 10 圖 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。

第 11 圖 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物在不同合成溫度

下的 XRD 圖譜之比較。

第 12A 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜之比較。

第 12B 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜之比較。

第 13 圖 1300°C 所合成的 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 14 圖 不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 15 圖 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之 CIE 色度座標圖。

第 16 圖 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物在不同合成溫度下的 XRD 圖譜。

第 17A 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 17B 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 18 圖 1300°C 所合成的 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 19 圖 不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 20 圖 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標圖。

第 21 圖 不同燒結溫度所合成 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物樣品 XRD 圖譜。

第 22A 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 22B 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 23 圖 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 24 圖 不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 25 圖 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標圖。

第 26 圖 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物在不同合成溫度下的 XRD 圖譜。

第 27A 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 27B 圖 摻雜不同 Mn^{4+} 濃度 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物系列樣品 XRD 圖譜。

第 28 圖 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之激發與螢光光譜。

第 29 圖 不同的 Mn^{4+} 摻雜濃度之 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之濃度效應。

第 30 圖 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物之色度座標圖。

【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 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 $250\text{nm} \sim 500\text{nm}$ ；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可選自於 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 等化學式所組成之群組中其中之一。
2. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，其中該光源係為一發光二極體。
3. 如申請專利範圍第2項之發光裝置，其中該發光二極體係為含有氮化物之半導體。
4. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，其中該光源係為一無機發光結構。
5. 如申請專利範圍第1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。
6. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，該 $\text{Mg}_{14}\text{Ge}_5\text{O}_{24}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中 Mn 取代 Ge 之計量為 $0.05 \sim 1$ 莫耳百分率。
7. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，該 $\text{SrGe}_4\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中 Mn 取代 Ge 之計量為 $0.25 \sim 2$ 莫耳百分率。
8. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，該 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中 Mn 取代 Ti 之計量為 $0.05 \sim 2$ 莫耳百分率。
9. 如申請專利範圍第1項之發光裝置，該 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$

螢光組成物中 Mn 取代 Ti 之計量為 0.05 ~ 2 莫耳百分率。

10.如申請專利範圍第 1 項之發光裝置，該 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中 Mn 取代 Al 之計量為 0.05 ~ 1.5 莫耳百分率。

11.如申請專利範圍第 1 項之發光裝置，該 $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物中 Mn 取代 Ga 之計量為 0.05 ~ 1.5 莫耳百分率。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之發光裝置，其中螢光材料組成物會受該半導體光源所發出的光而激發光之 CIE 色度座標 x 值範圍由 0.63 至 0.73，y 值範圍由 0.26 至 0.34。

13.如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之發光裝置，其中螢光材料組成物會受該半導體光源所發出的光而激發光之放光波長介於 600nm 至 680nm。

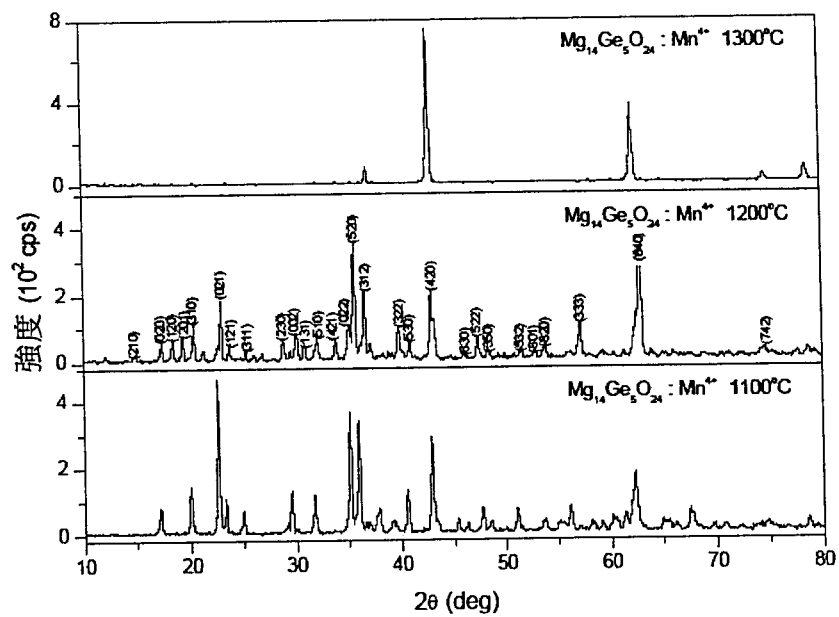
14.一種製造用於如申請專利範圍第 1 項至 13 項中任一項之發光裝置之螢光組成物的方法，其係利用固態合成法於 1000℃ 至 1600℃ 予以熔融合成。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其合成時間需反應 6 ~ 10 小時。

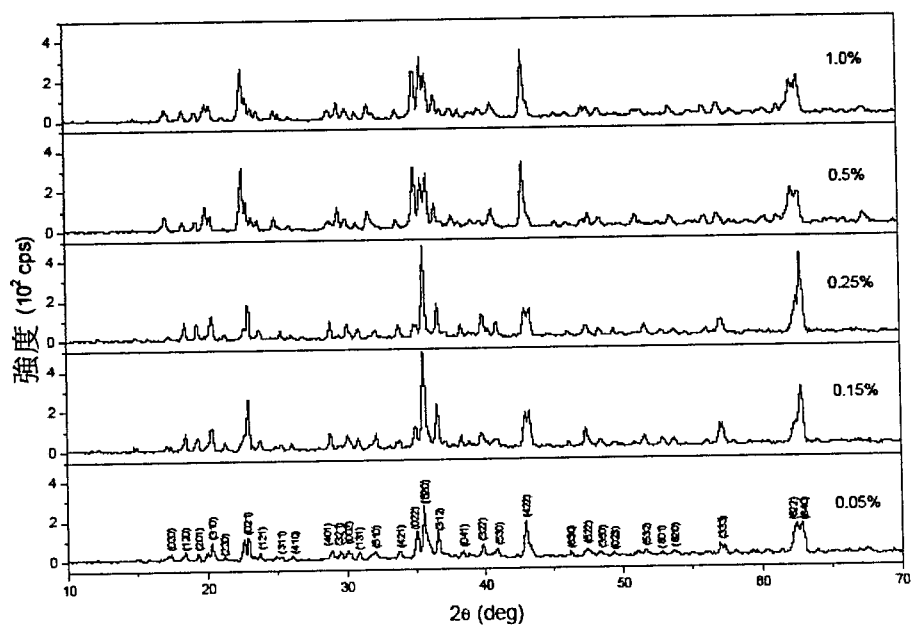
16.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中 $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物及 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ 螢光組成物係需進一步在氧氣的環境下於 490℃ ~ 590℃ 環境下燒結。

17.如申請專利範圍第 16 項之方法，其所需之進一步燒結之反應時間為 14 ~ 18 小時。

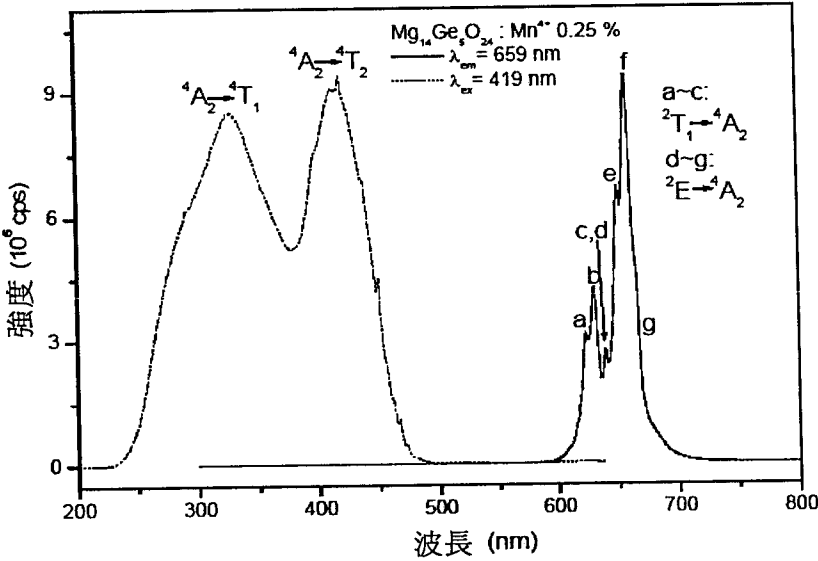
十一、圖式：



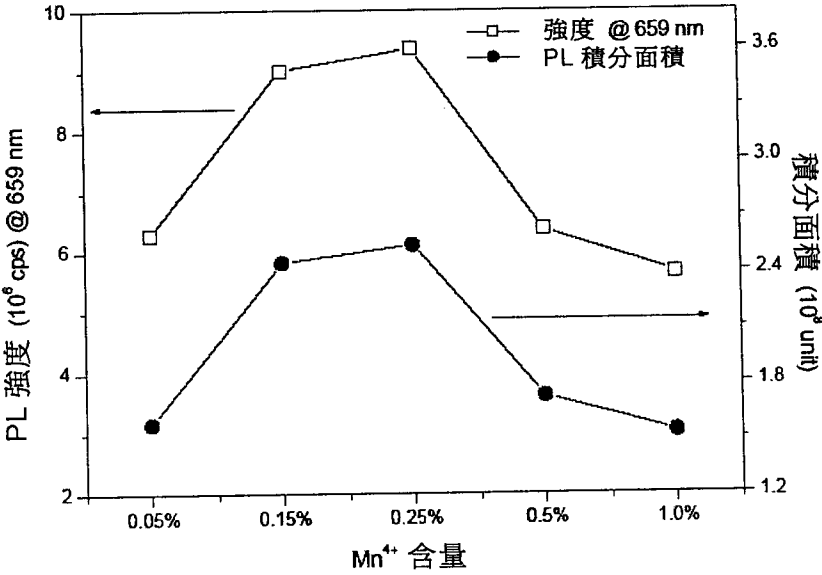
第 1 圖



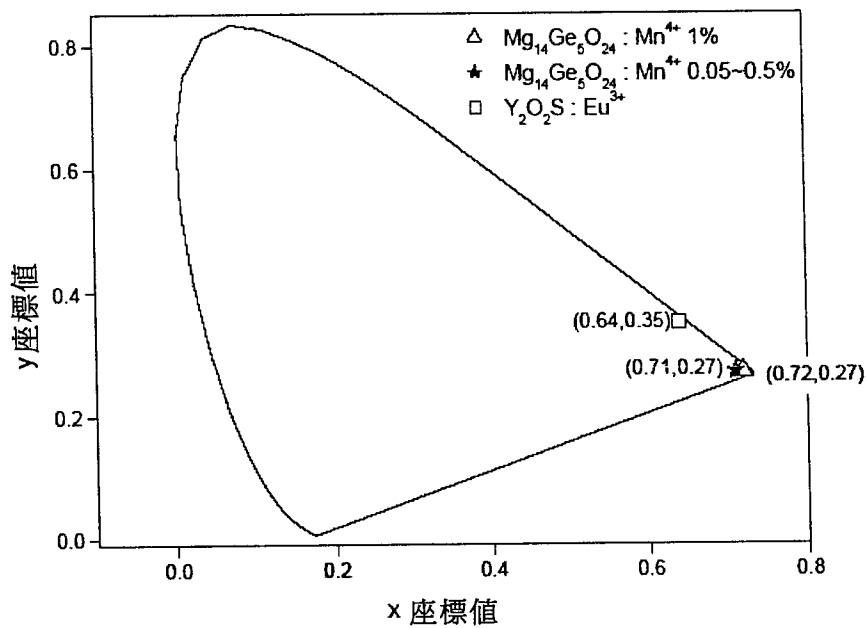
第 2 圖



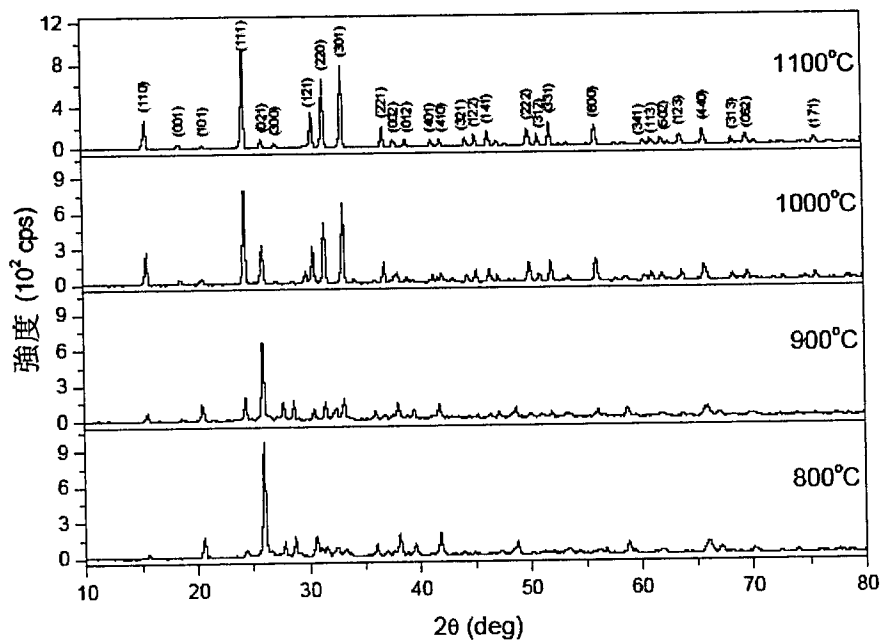
第 3 圖



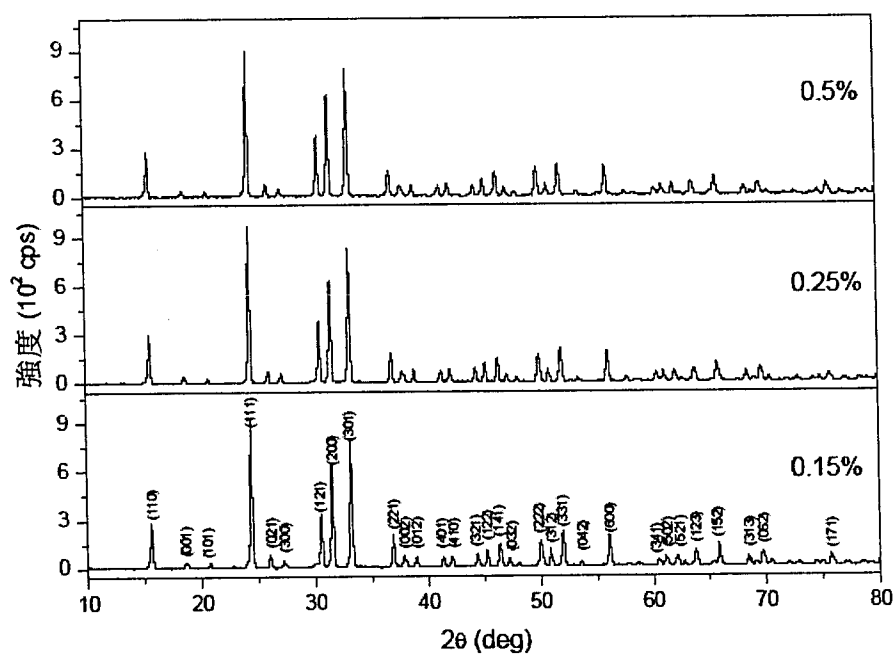
第 4 圖



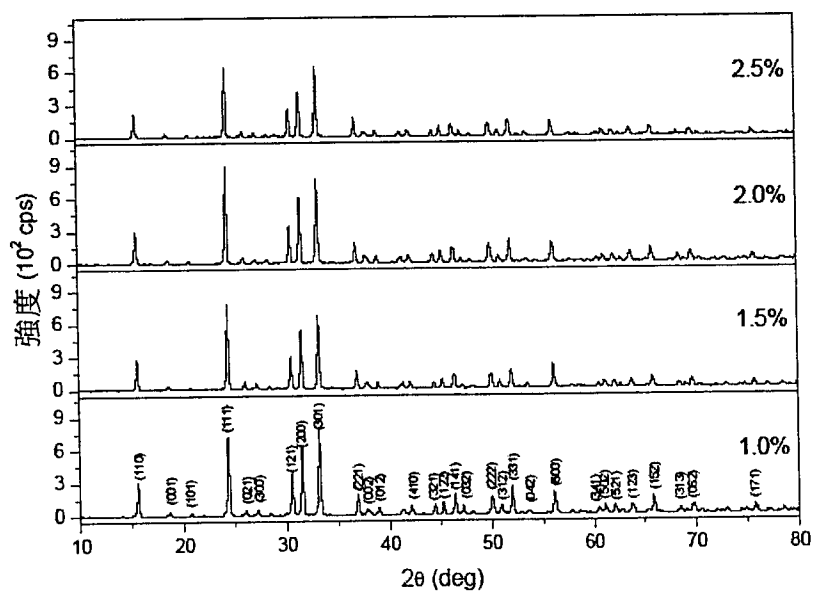
第 5 圖



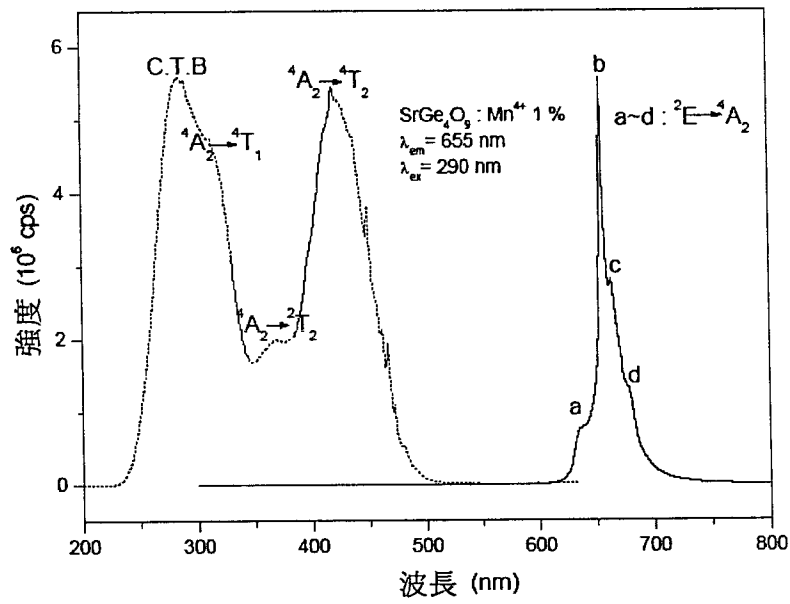
第 6 圖



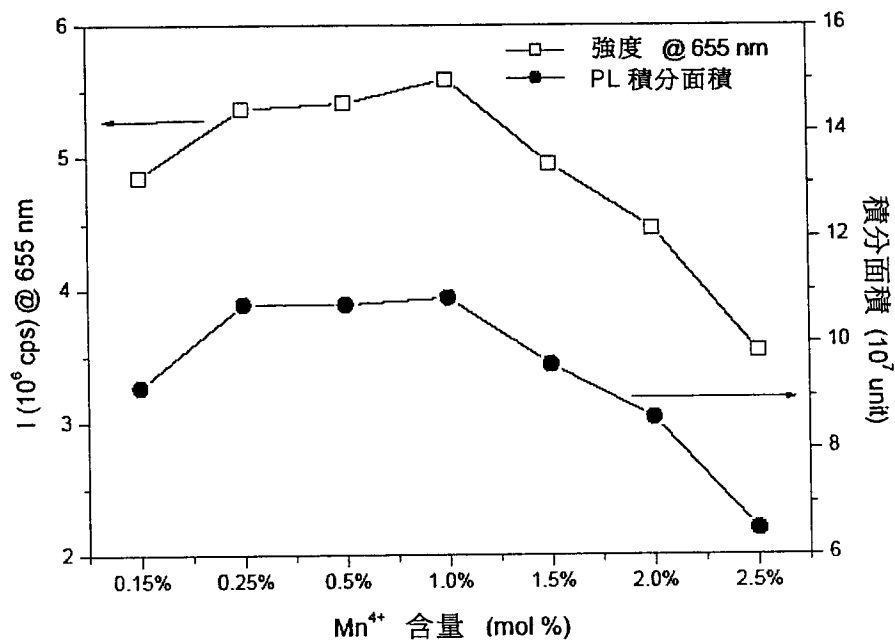
第 7A 圖



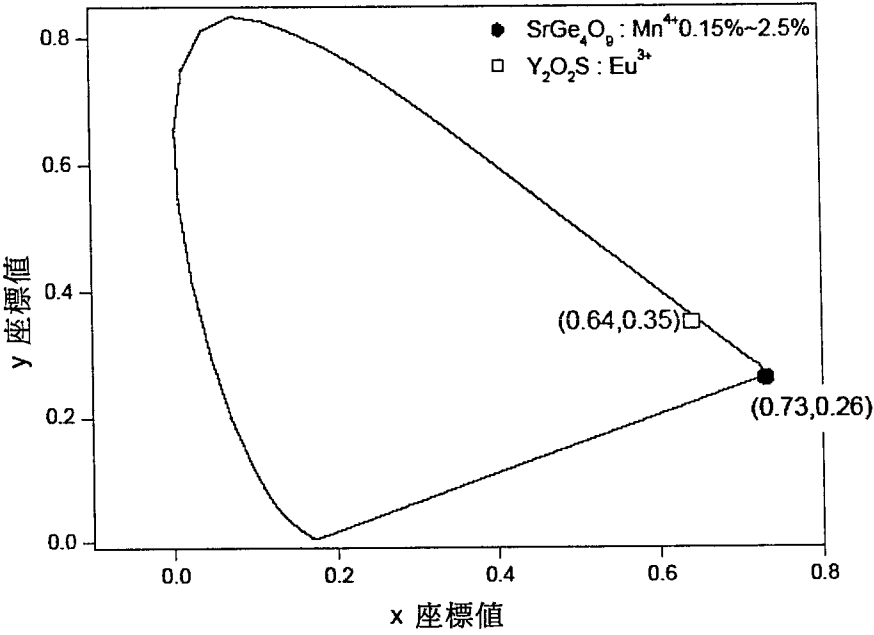
第 7B 圖



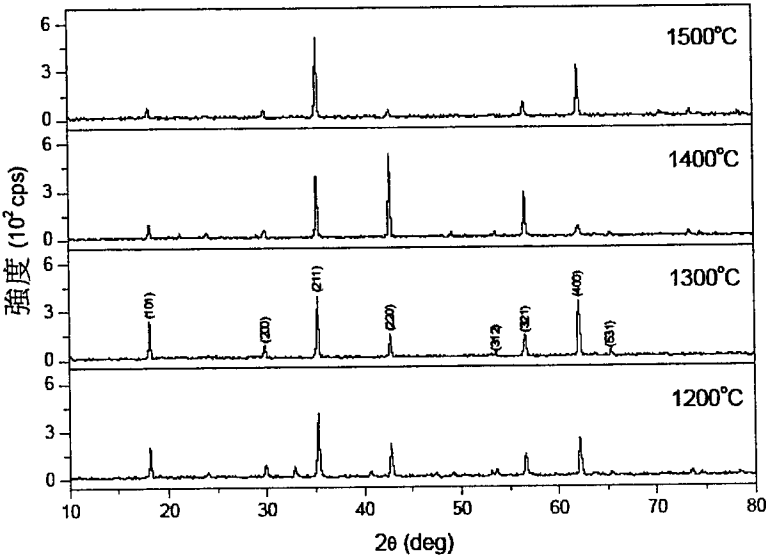
第 8 圖



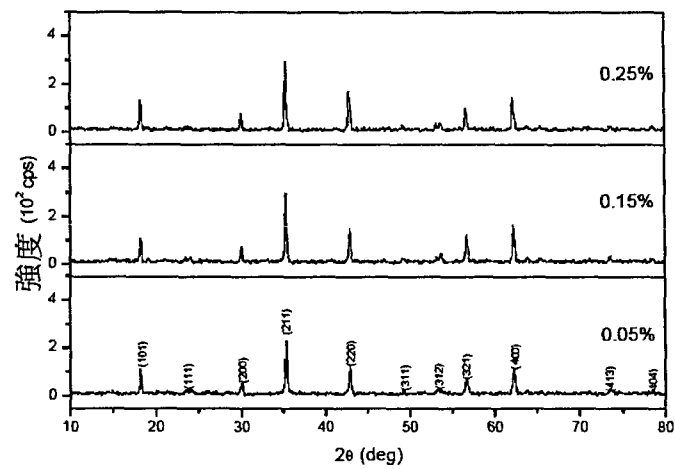
第 9 圖



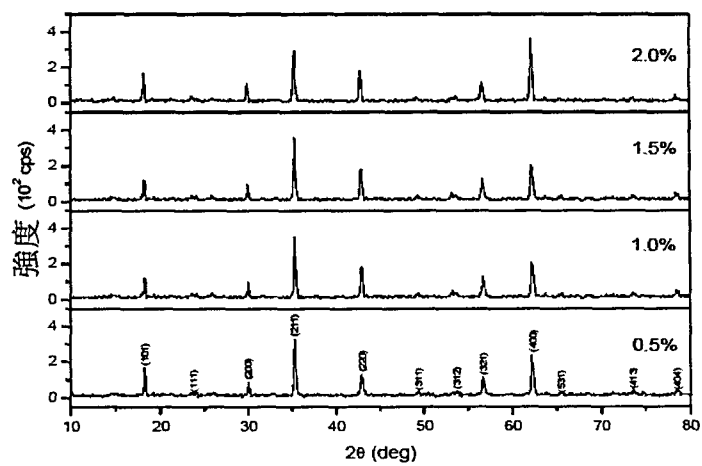
第 10 圖



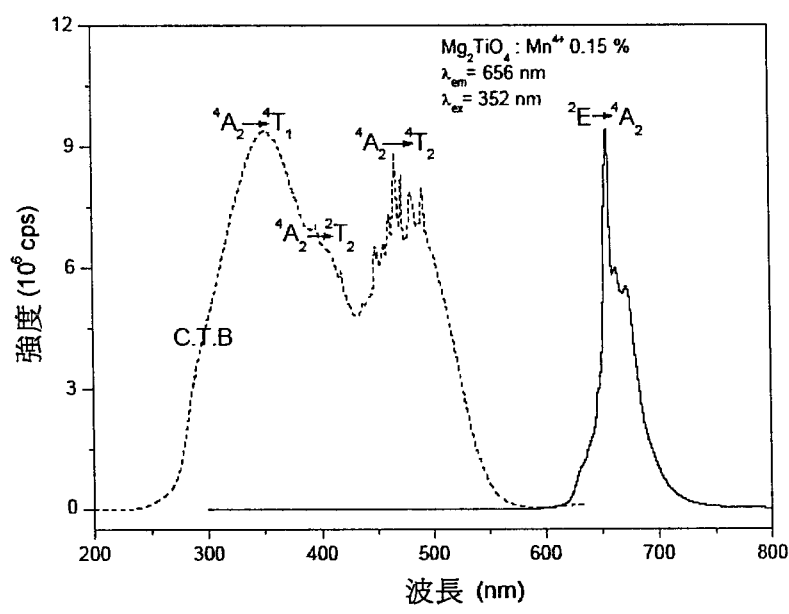
第 11 圖



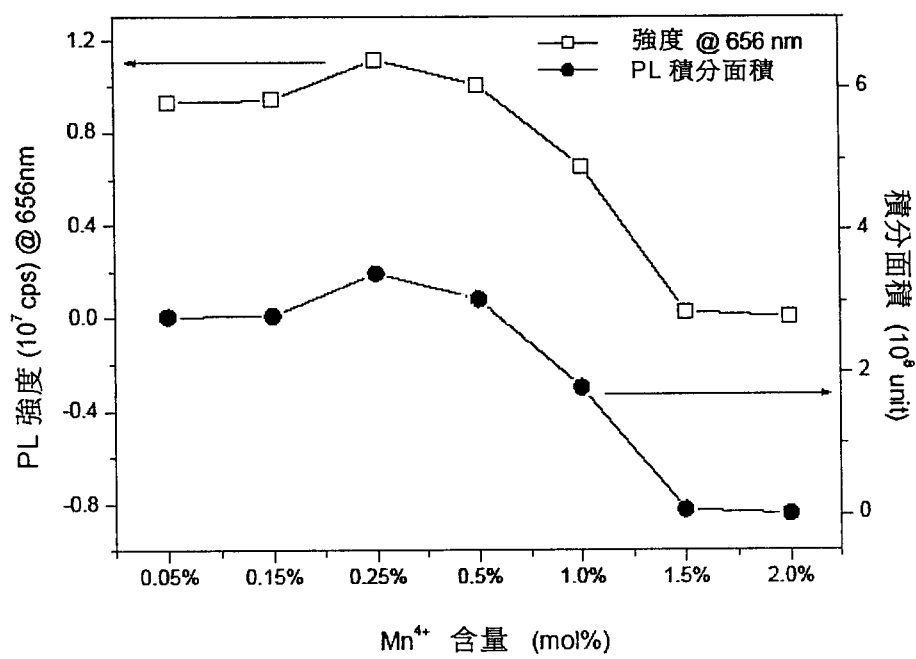
第 12A 圖



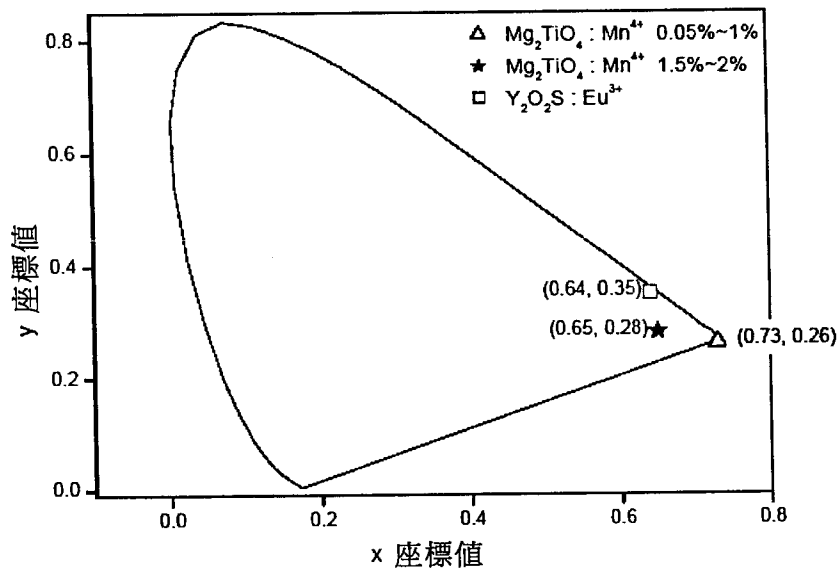
第 12B 圖



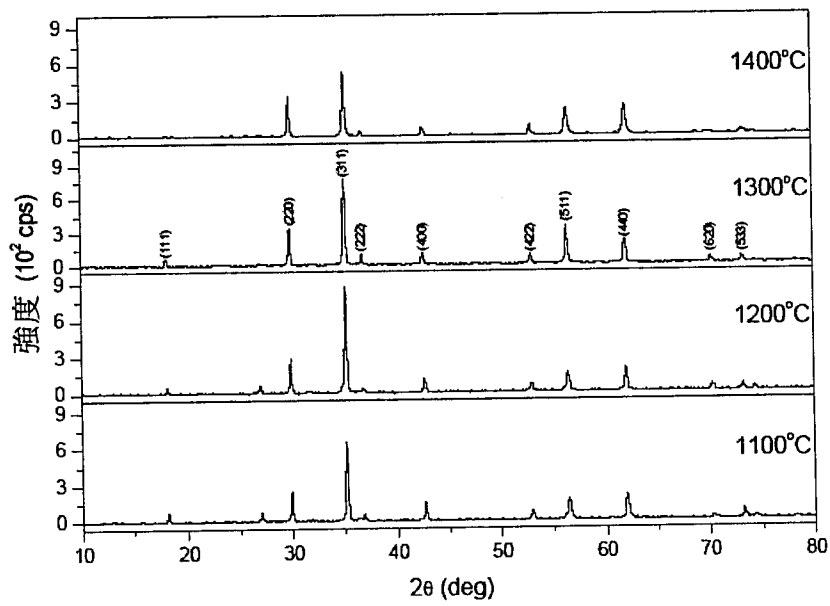
第 13 圖



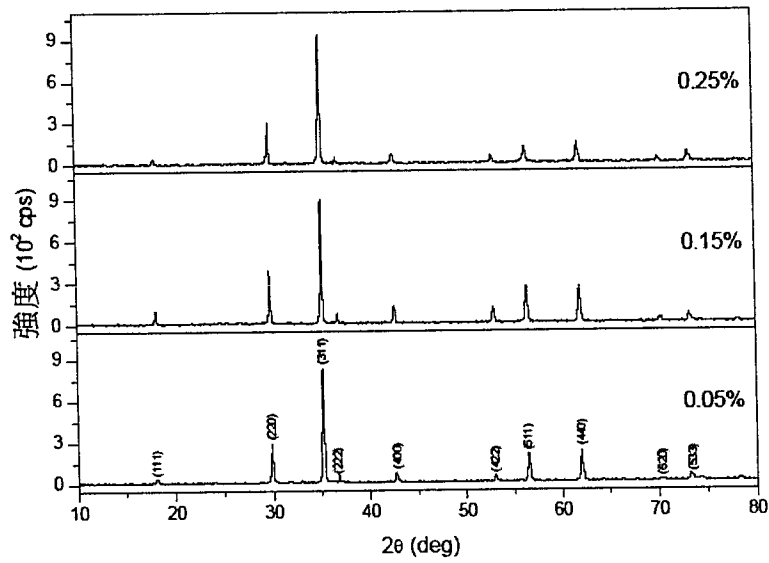
第 14 圖



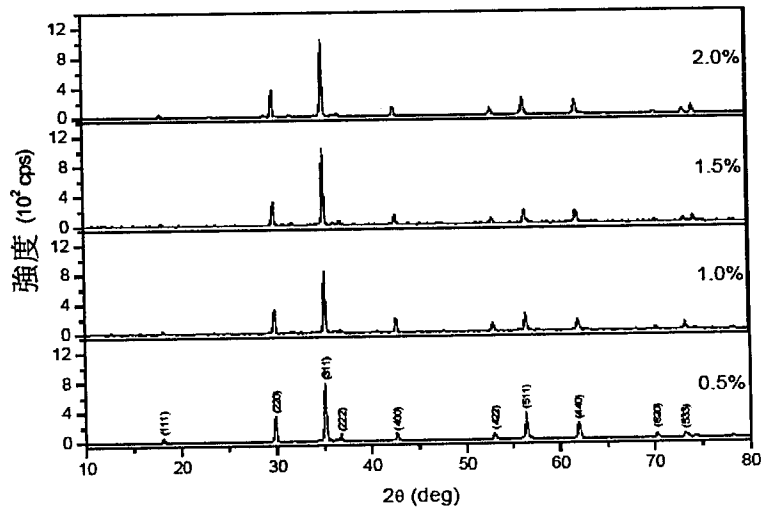
第 15 圖



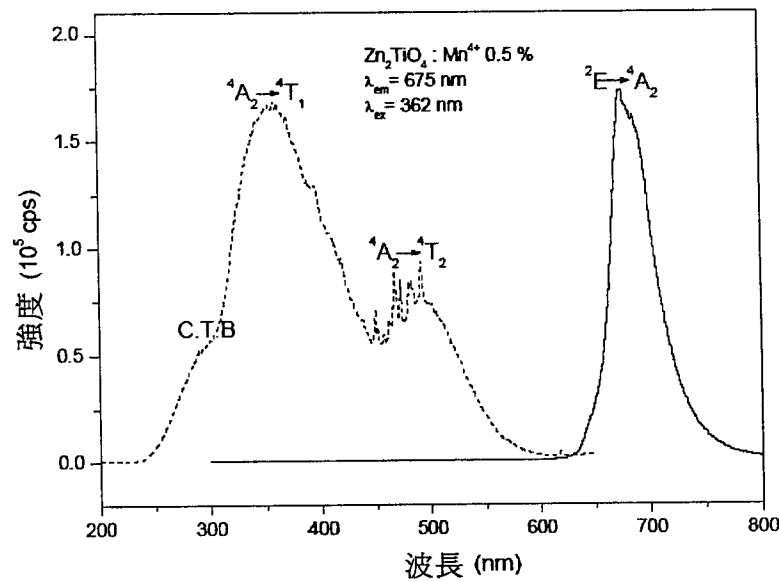
第 16 圖



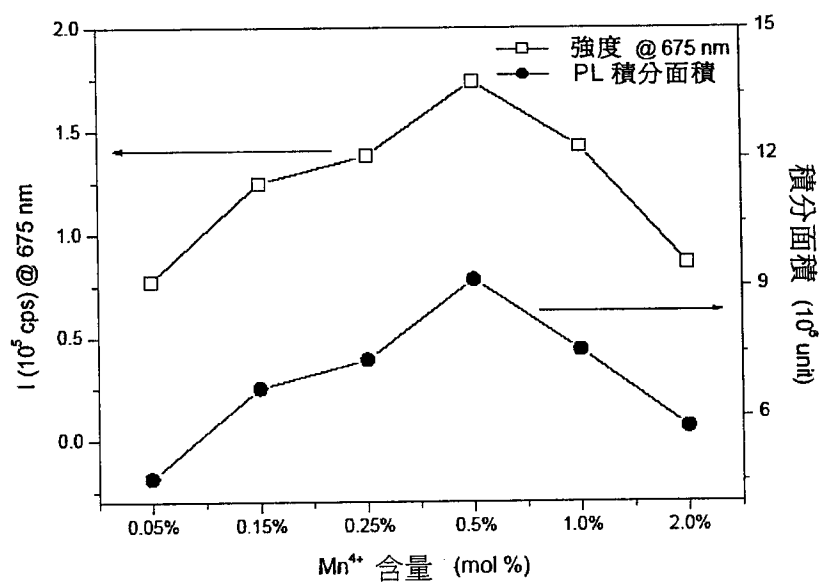
第 17A 圖



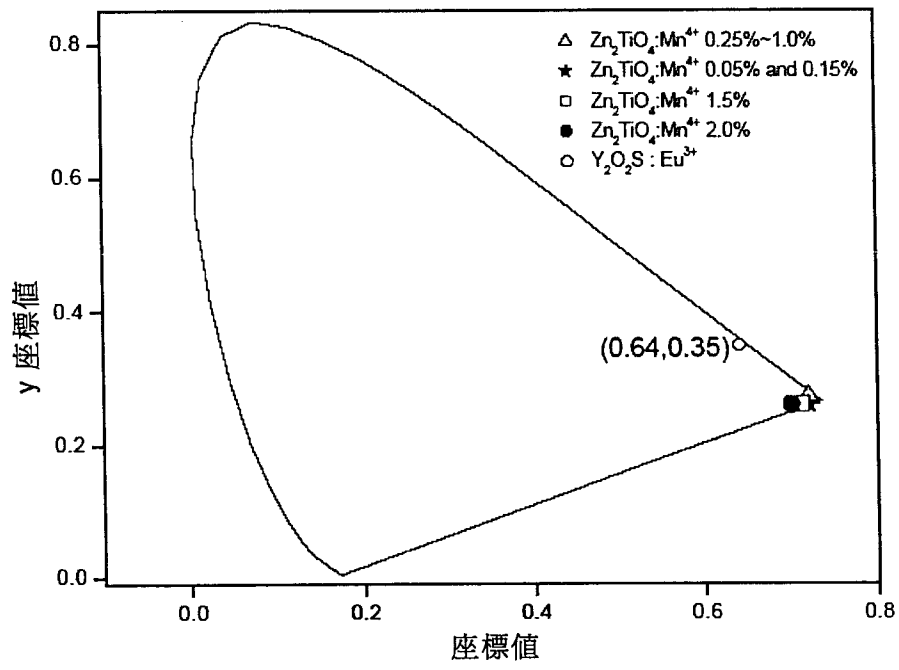
第 17B 圖



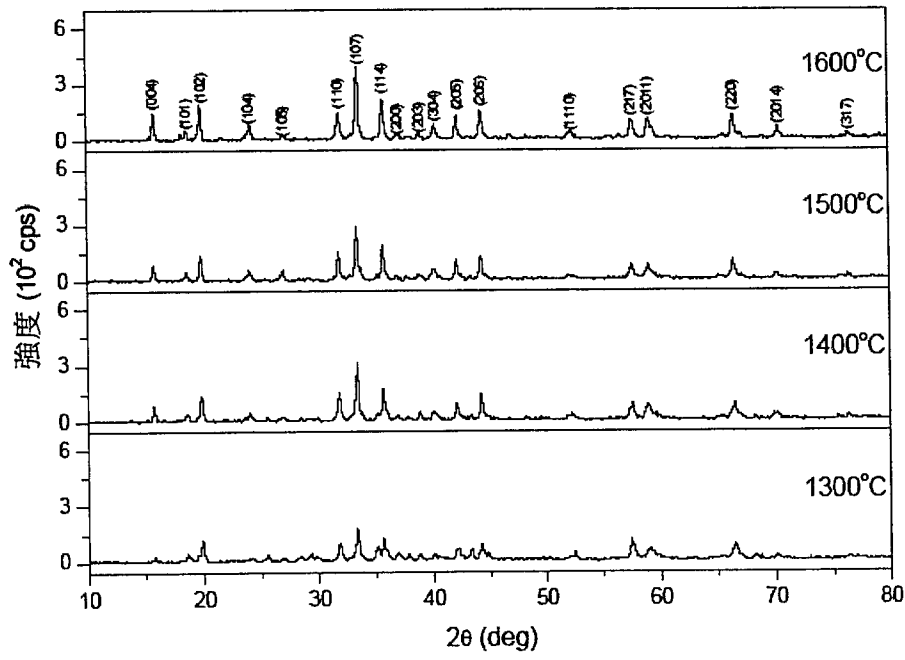
第 18 圖



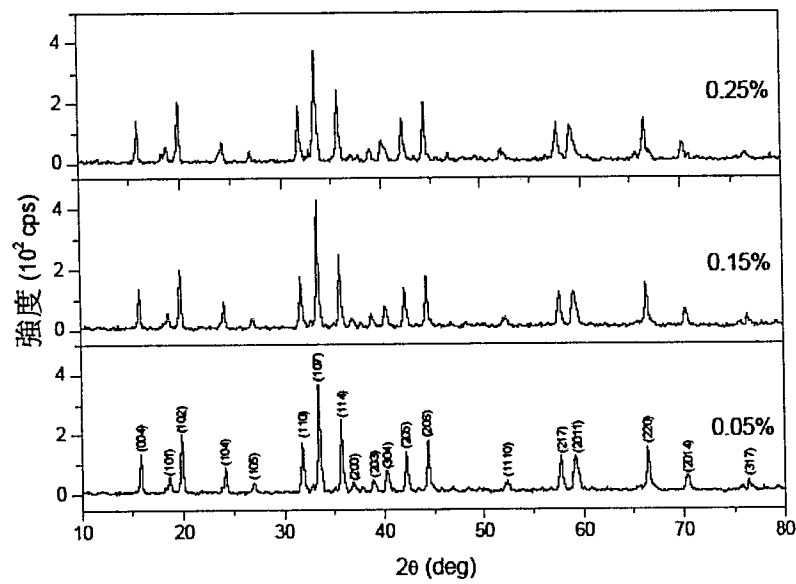
第 19 圖



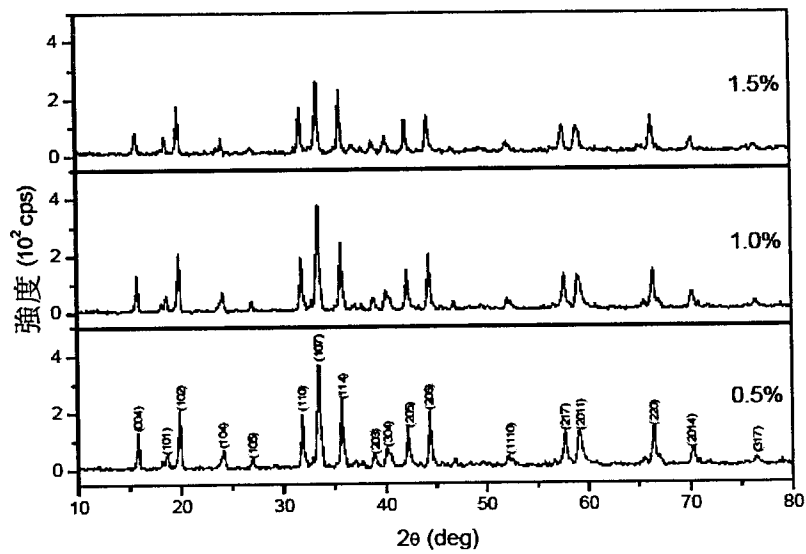
第 20 圖



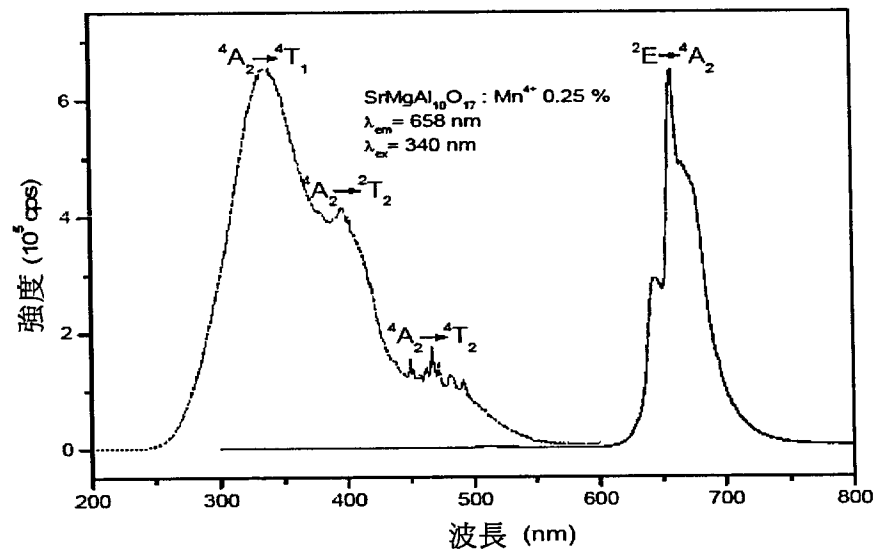
第 21 圖



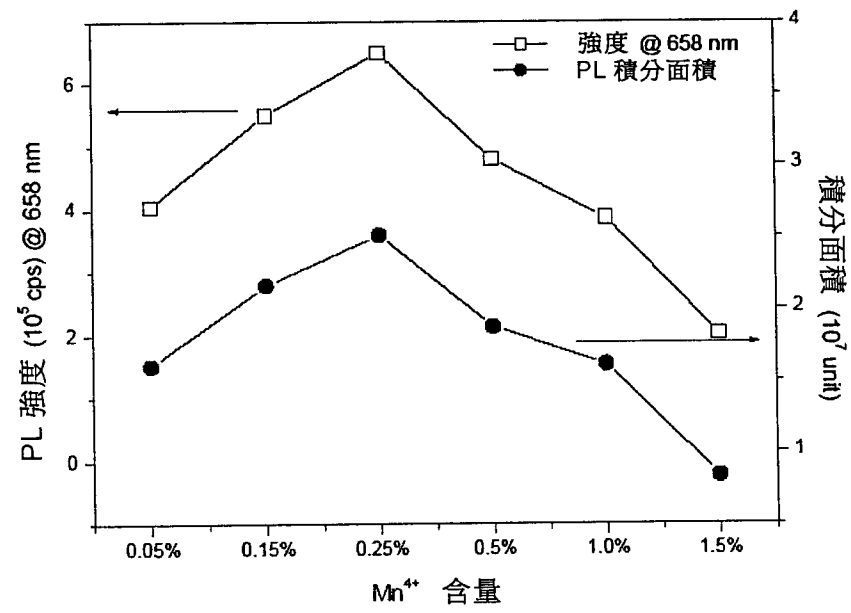
第 22A 圖



第 22B 圖



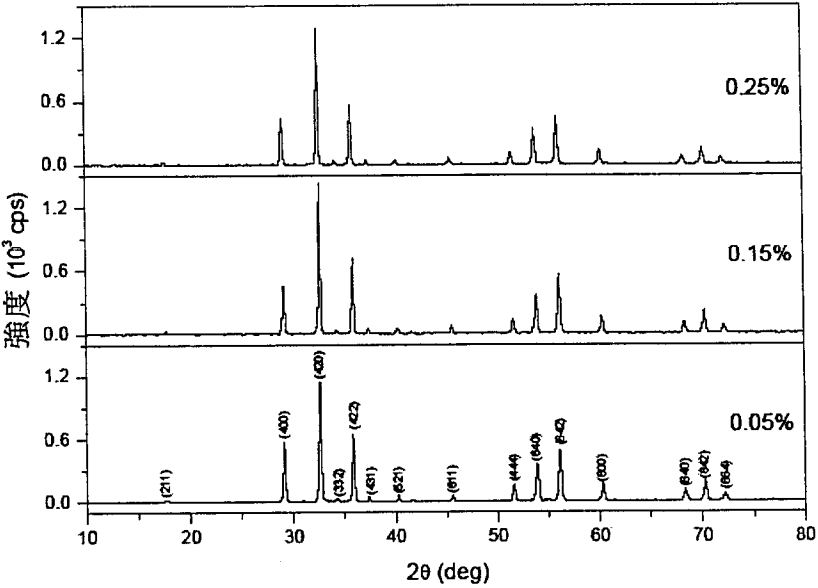
第 23 圖



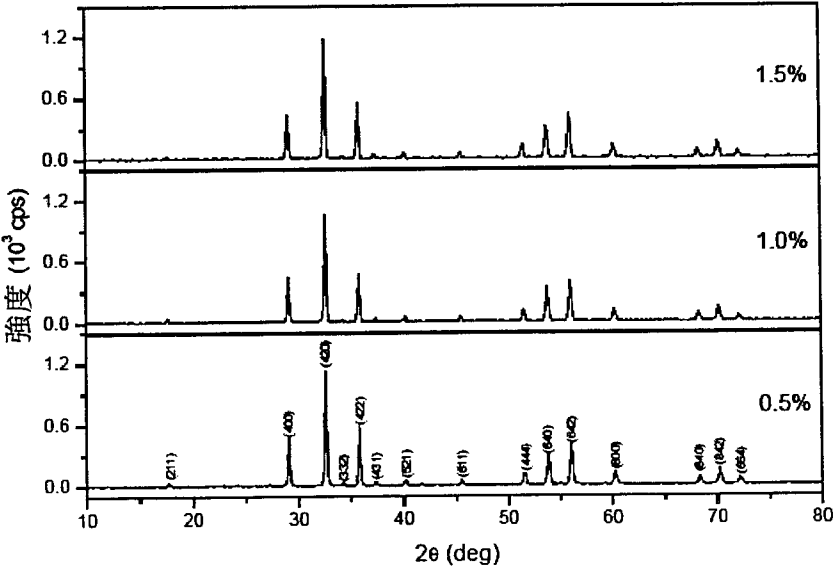
第 24 圖



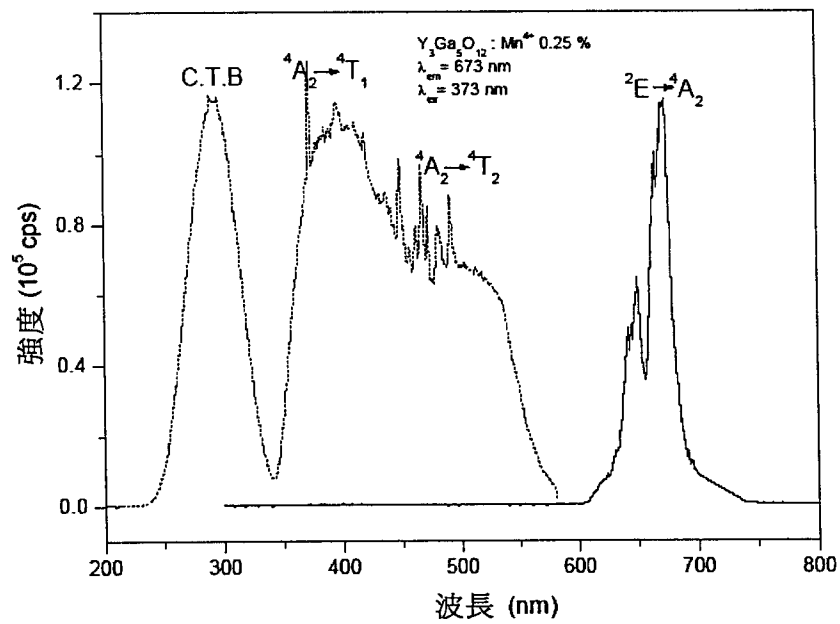
第 26 圖



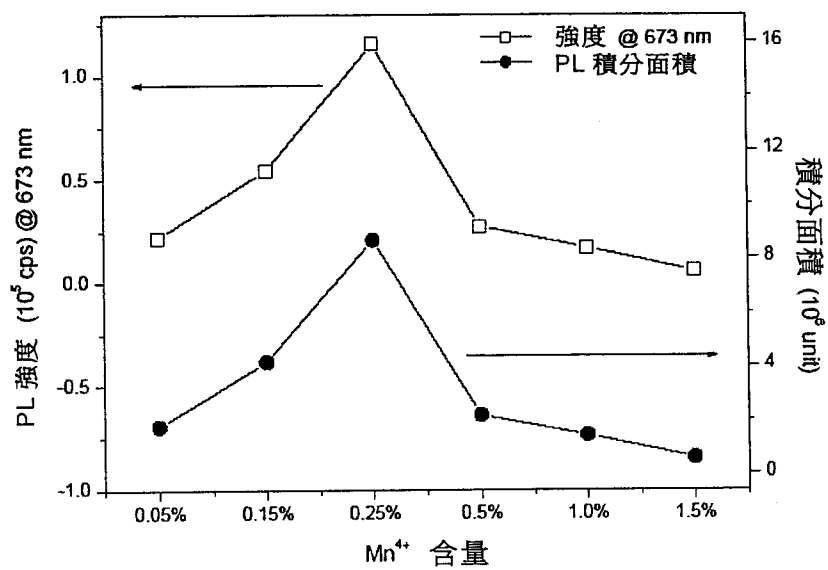
第 27A 圖



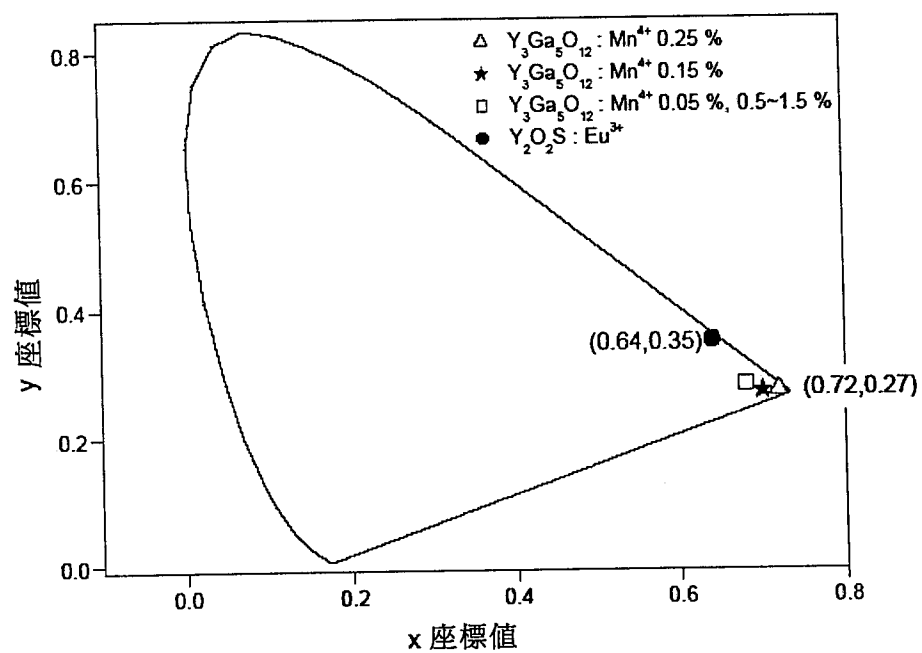
第 27B 圖



第 28 圖



第 29 圖



第 30 圖