

(21)申請案號：102147621

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/80 (2006.01)

C09K11/86 (2006.01)

C09K11/77 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/28

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/087751

(71)申請人：英特曼帝克司公司(美國) INTEMATIX CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：顧景濤 GU, JINGTAO (CN)；段成軍 DUAN, CHENGJUN (CN)；李依群 LI, YI-QUN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：23 共 51 頁

(54)名稱

以含鈹鋁酸鹽為主之黃綠至黃的發光磷光體

YELLOW-GREEN TO YELLOW-EMITTING PHOSPHORS BASED ON TERBIUM-CONTAINING ALUMINATES

(57)摘要

本文揭示含鈹(Tb)的以鋁酸鎳為主之黃綠至黃發光磷光體，其用於白光 LED、一般照明及 LED 及背光顯示器中。該磷光體可進一步含釷(Gd)。在本發明之一實施例中，該磷光體包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 之經鈷激活之以鋁酸鎳為主之黃綠至黃發光磷光體，其中 A 係 Gd 及 Tb 中之至少一者，且 $0.1 \leq x \leq 1.0$ ，其中該磷光體經組態以發射峰發射波長在約 550nm 至約 565nm 範圍內之光，且其中該磷光體含有至少一些 Tb。

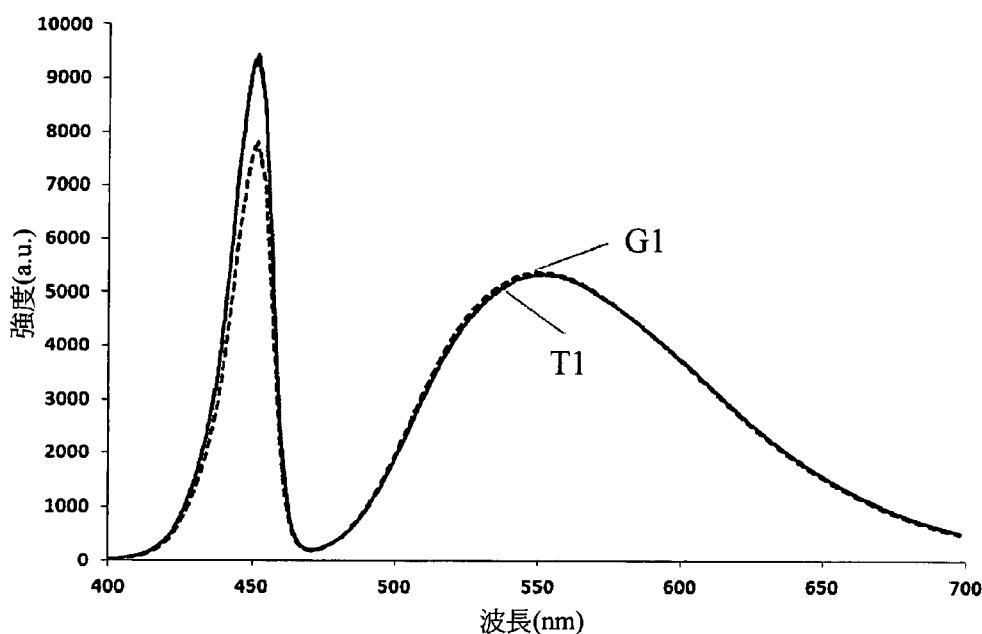


圖 18

(21)申請案號：102147621

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/80 (2006.01)

C09K11/86 (2006.01)

C09K11/77 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/28

世界智慧財產權組織

PCT/CN2012/087751

(71)申請人：英特曼帝克司公司 (美國) INTEMATIX CORPORATION (US)

美國

(72)發明人：顧景濤 GU, JINGTAO (CN)；段成軍 DUAN, CHENGJUN (CN)；李依群 LI, YI-QUN (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：23 共 51 頁

(54)名稱

以含銻鋁酸鹽為主之黃綠至黃的發光磷光體

YELLOW-GREEN TO YELLOW-EMITTING PHOSPHORS BASED ON TERBIUM-CONTAINING ALUMINATES

(57)摘要

本文揭示含銻(Tb)的以鋁酸鎳為主之黃綠至黃發光磷光體，其用於白光 LED、一般照明及 LED 及背光顯示器中。該磷光體可進一步含釷(Gd)。在本發明之一實施例中，該磷光體包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 之經銻激活之以鋁酸鎳為主之黃綠至黃發光磷光體，其中 A 係 Gd 及 Tb 中之至少一者，且 $0.1 \leq x \leq 1.0$ ，其中該磷光體經組態以發射峰發射波長在約 550nm 至約 565nm 範圍內之光，且其中該磷光體含有至少一些 Tb。

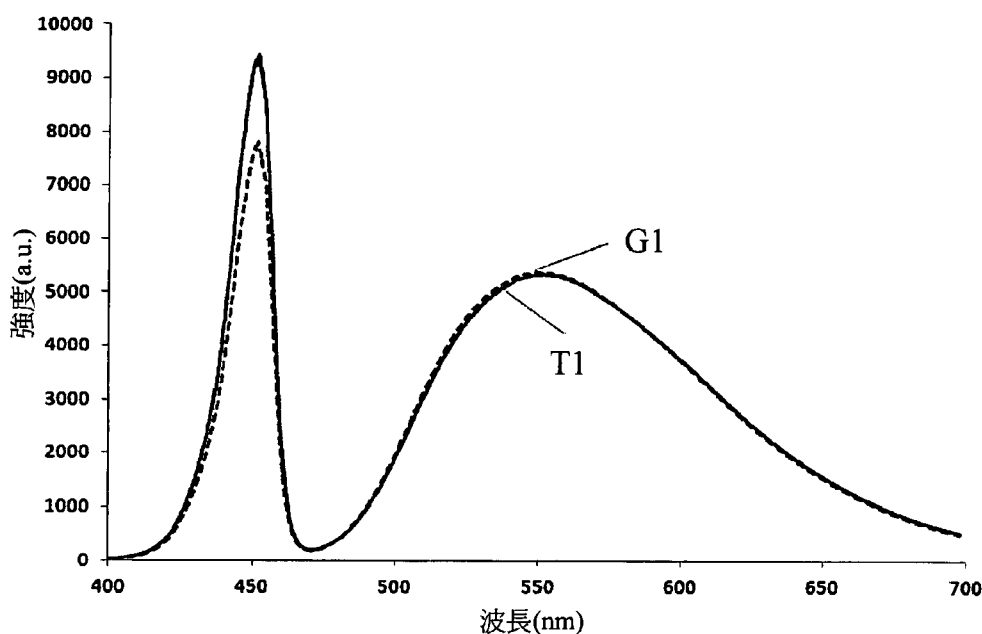


圖 18

發明摘要

※ 申請案號：102147621

※ 申請日：102.12.20

※IPC 分類：C09K

C09K11/80(2006.01)C09K11/86(2006.01)C09K11/77(2006.01)H01L33/50(2010.01)

【發明名稱】

以含銩鋁酸鹽為主之黃綠至黃的發光磷光體

YELLOW-GREEN TO YELLOW-EMITTING PHOSPHORS BASED
ON TERBIUM-CONTAINING ALUMINATES

○ 【中文】

本文揭示含銩(Tb)的以鋁酸銩為主之黃綠至黃發光磷光體，其用於白光LED、一般照明及LED及背光顯示器中。該磷光體可進一步含釷(Gd)。在本發明之一實施例中，該磷光體包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 之經銻激活之以鋁酸銩為主之黃綠至黃發光磷光體，其中A係Gd及Tb中之至少一者，且 $0.1 \leq x \leq 1.0$ ，其中該磷光體經組態以發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍內之光，且其中該磷光體含有至少一些Tb。

○ 【英文】

Yellow-green to yellow-emitting, lutetium aluminate-based terbium (Tb) containing phosphors for use in white LEDs, general lighting, and LED and backlighting displays are disclosed herein. The phosphor may further contain gadolinium (Gd). In one embodiment of the present invention, the phosphor comprises a cerium-activated, yellow-green to yellow-emitting lutetium aluminate-based phosphor having the formula $(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ wherein A is at least one of Gd and Tb and $0.1 \leq x \leq 1.0$, wherein the phosphor is configured to emit light having a peak emission wavelength ranging from about 550 nm to about 565 nm, and wherein the phosphor contains at least some Tb.

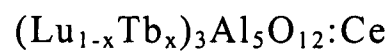
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（18）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

以含銻鋁酸鹽為主之黃綠至黃的發光磷光體

YELLOW-GREEN TO YELLOW-EMITTING PHOSPHORS BASED
ON TERBIUM-CONTAINING ALUMINATES

【技術領域】

本發明之實施例係關於以含有稀土銻(Tb)之鋁酸鹽為主之黃綠至黃的發光磷光體。該等磷光體可應用於諸多不同技術領域，包括一般照明系統、以白光LED為主之白光照明系統、信號燈、指示燈等，以及顯示器應用，例如顯示器背光、電漿顯示面板、以LED為主之顯示面板及諸如此類。

【先前技術】

本發明之實施例係關於在由鈾激活並在摻雜有稀土銻(Tb)時發射位於電磁光譜之黃綠至黃部分中之可見光的以鋁酸鹽為主之磷光體。磷光體亦可包括稀土鎳(Lu)及/或釷(Gd)。片語「位於電磁光譜之黃綠至黃部分中之可見光」係經定義以指峰發射波長為約550 nm至約600 nm之光。該等磷光體可用於商業市場，其中白光係使用所謂的「白光LED」產生，應注意，作為題外話，此術語多少為誤稱，此乃因發光二極體發射具體單色光而非由人眼視為白色之波長的組合。但該術語仍然盤踞在照明工業之詞彙中。

過去，曾使用YAG:Ce (經鈾激活之釷鋁酸鹽石榴石)來提供上文所提及照明系統中之光的黃色成份。與其他磷光體主體、尤其彼等以矽酸鹽、硫酸鹽、次氮基矽酸鹽及側氧基-次氮基矽酸鹽為主者相比，YAG:Ce在由藍光激發時具有相對較高之吸收效率，在高溫度及

濕度環境中穩定，且具有高量子效率(QE>95%)，所有白色均顯示寬發射光譜。

除在一些情況下色彩再現不充分外，使用YAG:Ce為主之磷光體之一缺點在於，此磷光體之峰發射太長，即朝向用作例如背光應用中之發光光源之橙色或紅光太深。對YAG:Ce之替代係摻雜鈾之 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物(LAG:Ce)，其具有與YAG:Ce相同之結晶結構、與以釔為主之化合物相似之溫度及濕度穩定性以及相同量子效率。儘管具有該等相似性，但LAG:Ce呈現與其YAG對應物不同之峰發射波長；在鎔情形下，此峰波長為約540 nm。然而，此發射波長仍不足夠短以致於無法在適當情形下理想地用於某些應用，例如背光應用及一般照明應用。

因此，業內、尤其在與背光技術及一般照明相關之領域中需要就溫度及濕度穩定性而言與石榴石結構相當但同時具有在約550 nm至約600 nm範圍內之峰發射波長的磷光體。根據本發明實施例，該等挑戰可藉由提供包括稀土鈹(Tb)之以鋁酸鎔(Lu)為主之磷光體來解決。磷光體亦可包括稀土釔(Gd)。

【發明內容】

本發明之實施例係關於含有鈹(Tb)之以鋁酸鎔為主之黃綠及黃的發光磷光體，且在一些實施例中除Tb外亦含釔(Gd)。該等磷光體可用於白光LED、一般照明應用及LED及背光顯示器中。

在本發明之一實施例中，磷光體可包含經鈾激活之包含鈹(Tb)、鋁(Al)及氧(O)的以鋁酸鎔為主之黃綠至黃發光磷光體，其中磷光體經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射，且發射峰發射波長在約550 nm至約600 nm範圍內之光。以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體可藉由波長在約420 nm至約480 nm範圍內之輻射來激發。磷光體可具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，其中x在約0.1至小於1.0範

圍內，且其中磷光體經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射，且發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍內之光。磷光體可進一步包括稀土元素釷 (Gd) 且具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，其中 x 在約0.1至小於1.0範圍內， y 大於0，且 $x+y<1$ 。此外，含Tb磷光體在在20°C至220°C範圍內之溫度內可具有對於 x 及 y 坐標二者小於0.005之CIE坐標位移 - 該等磷光體之具體實例包括 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

在本發明之另一實施例中，磷光體包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 的經鈾激活之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體；其中A為Tb；B係Mg、Sr、Ca及Ba中之至少一者；C係F、Cl、Br及I中之至少一者； $0.001 \leq x \leq 1.0$ ； $0.001 \leq y \leq 0.2$ ；且 $0 \leq z \leq 0.5$ 。

在本發明之另一實施例中，磷光體包含由式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 表示的經鈾激活之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體。在此處，A為Tb，且可進一步包括Gd；且 x 在約0.001至約1.0範圍內。

根據本發明之其他實施例，白光照明系統可包含：發射波長在200 nm至480 nm範圍內之激發源；發紅光磷光體或發綠光磷光體中之至少一者；及經鈾激活之以含鉍鋁酸鎂為主之黃綠至黃發光磷光體，其中磷光體經組態以發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍內之光。經鈾激活之以鋁酸鎂為主之黃綠至黃發光磷光體可經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射。經鈾激活之以鋁酸鎂為主之黃綠至黃發光磷光體可進一步包含釷。

【圖式簡單說明】

在結合附圖審閱對本發明之具體實施例之以下描述後，彼等熟習此項技術者將明瞭本發明之該等及其他態樣及特徵。

圖1展示具有不同MgF₂添加劑濃度之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的SEM形貌，其圖解說明隨MgF₂添加劑之量增加，粒徑變大且更均勻；

圖2係一系列具有不同MgF₂添加劑濃度之實例性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的x射線繞射(XRD)圖案；

圖3係一系列具有不同MgF₂添加劑濃度之例示性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的x射線繞射(XRD)圖案；

圖4係一系列具有5 wt% MgF₂添加劑及5 wt% SrF₂添加劑之實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的x射線繞射(XRD)圖案；

圖5係一系列具有不同MgF₂添加劑含量之實例性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之發射光譜，該發射光譜係藉由用藍光LED激發磷光體獲得；

圖6係在藍光LED激發下一系列具有不同MgF₂添加劑濃度之實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的正規化發射光譜；

圖7是在藍光LED激發下具有不同MgF₂添加劑濃度之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的發射光譜；

圖8係在藍光LED激發下具有不同MgF₂添加劑含量之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的正規化發射光譜；結果展示利用某一量之MgF₂添加劑，Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂之發射峰移位至較短波長，且MgF₂添加劑之量越大，發射峰波長越短；

圖9係具有5 wt% MgF₂及5 wt% SrF₂添加劑之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之正規化發射光譜，其中磷光體已經藍光LED激發；比較結果與不含鹵化鹽添加劑之對照樣品；結果說明MgF₂合成化合物之發射峰移位至比SrF₂合成化合物之發射峰短之波長；

圖10展示隨SrF₂添加劑之濃度增加，一系列實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之發射波長如何減小；

圖11係一系列具有不同MgF₂添加劑濃度之實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之正規化激發光譜，其展示隨MgF₂添加劑濃

度增加，激發光譜變得較窄；

圖12展示與商業Ce:YAG磷光體相比，含有5 wt% MgF_2 添加劑之實例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體之溫度依賴性；

圖13展示包括實例性以鋁酸鹽為主之發綠光磷光體之白光LED的光譜，該發綠光磷光體具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 且含有5 wt% SrF_2 添加劑；該白光LED亦包括具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 之紅光磷光體，且在用發射藍光之InGaN LED激發綠光及紅光磷光體二者時，所得白光具有色彩性質CIE $x=0.24$ ，且CIE $y=0.20$ ；

圖14係具有以下組份之白光LED的光譜：藍光InGaN LED、分別具有3 wt%或5 wt% MgF_2 或 SrF_2 添加劑且具有式 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的綠光石榴石、具有式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 的紅光氮化物或具有式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的矽酸鹽，其中白光具有色坐標CIE ($x=0.3$, $y=0.3$)；

圖15係圖14之白光LED系統之光譜，此情況下係在3,000 K下量測；

圖16A-B展示，該等鹵化鋁酸鹽之峰發射波長隨Gd含量增加而總體在約550 nm至約580 nm範圍內，其中對於Ba系列，Ba含量按化學計量固定在0.15，且其中Sr含量按化學計量固定在0.34；

圖17A-B係Ba系列及Sr系列磷光體二者之x射線繞射圖案，其發光度數據繪示於圖16A-B中；

圖18-20係根據本發明實施例由藍光光源激發之代表性含Tb及/或含Gd磷光體之光發射光譜；該光譜繪製隨光發射波長變化之光致發光強度；

圖21係峰發射波長對Gd或Tb濃度之曲線，且因此展示Gd及/或Tb內含物之量對峰光發射波長之效應；

圖22係對於具有圖21中所研究之不同Gd濃度及Tb濃度之同一系

列磷光體，光致發光強度對峰發射波長之曲線；且

圖23係對於一系列經歷溫度增加之實例性磷光體針對CIE x坐標繪製之CIE y坐標之圖；數據展示溫度增加會減小CIE y坐標之值且增加CIE x坐標之值。

【實施方式】

現將參考圖式詳細闡述本發明之實施例，該等圖式經提供作為本發明之說明性實例以使彼等熟習此項技術者能夠實踐本發明。應注意，下文之圖及實例並不意欲將本發明之範疇限於單一實施例，但其他實施例可藉助所闡述或所說明之元件中之一些或全部進行互換。此外，在可使用已知組件部分或完全地實施本發明之某些元件時，僅闡述該等已知組件之為理解本發明所必需之彼等部分，且省略該等已知組件之其他部分之詳細闡述以免模糊本發明。除非本文中另有明確陳述，否則在本發明說明書中，不應將展示單數組件之實施例視為限制性；而是，本發明意欲涵蓋包括複數個相同組件之其他實施例，且反之亦然。此外，申請人並不意欲將說明書或申請專利範圍中之任一術語視為不常見或特殊含義，除非明確地如此指出。此外，本發明涵蓋與文中以說明方式稱為已知組件之當前及未來已知之等效物。

過去，經稀土鈾激活之鈮鋁石榴石化合物(YAG:Ce)係磷光體材料之最常用選擇之一，若期望應用係高功率LED照明或非具體的一般性冷白光照明，則可製造YAG:Ce。如可預期，在供應所得白光之藍光組份之LED晶片及磷光體之激發輻射二者之情形下，在一般照明中需要高效組份，其中磷光體通常供應所得產物白光之黃/綠成份。

如本揭示內容之前述部分中所論述，YAG:Ce證實有此期望高效率，具有大於約95%之量子效率，且因此改良此數字看起來將係一個艱巨的任務。但業內已知LED晶片之效率隨發射波長之減小而增加，且因此，無論如何在理論上看起來，若與在較短波長下發射之LED晶

片配對之磷光體可由彼等較短波長激發，則將增強一般照明系統之效率。不幸地，伴隨此策略之問題係，當YAG:Ce磷光體之藍光激發輻射之波長降至低於約460 nm之程度時，其發射效率會減小。

當然，此反彈係YAG:Ce實際上僅與具有不小於約450 nm至460 nm之發射波長的LED晶片配對之情形。但業內亦已知，磷光體之激發輻射之光子能強烈地取決於圍繞激活劑陽離子(鈾)之陰離子多面體之結構(在此情形下包含氧原子)。因而斷定，若以石榴石為主之磷光體之激發範圍相對於YAG:Ce磷光體可朝向較短波長延伸，則可增強系統之效率。因此，本發明之目標包括改變此陰離子多面體之結構及性質以使激發範圍發生移位，磷光體「期望」在維持(或甚至改良)許多石榴石顯示之增強性質的同時可見比傳統YAG:Ce短之波長。

本發明將分成以下部分：首先，將給出本發明鹵化鋁酸鹽之化學描述(使用化學計量式)，然後簡單描述可用於產生其之可行合成方法。其後將論述本發明鹵化鋁酸鹽之結構、以及其與實驗數據之關係，該實驗數據包含在納入某些鹵素摻雜劑後之波長及光致發光變化。最後，利用實例性數據呈遞該等黃綠及黃發光磷光體可在白光照明、一般照明及背光應用中所發揮之作用。

以鹵化鋁酸鹽為主之本發明磷光體之化學描述

本發明之以鋁酸鹽為主之黃至綠發光磷光體含有鹼土及鹵素成份二者。該等摻雜劑用於達成期望光電發射強度及光譜性質，但鹼土及鹵素同時取代提供一種自給電荷平衡之事實亦係偶然的。此外，可存在與晶胞尺寸的總體變化相關之其他有利補償：儘管用Sc、La、Gd及/或Tb中之任一者取代Lu (呈個別或組合形式)往往可擴大或縮小晶胞之尺寸，但用鹵素取代氧時可出現相反效應。

使用若干方式闡述本發明磷光體之式。在一實施例中，摻雜鈾之以鋁酸鹽為主之發綠光磷光體可由式 $\text{Lu}_{1-a-b-c}\text{Y}_a\text{Tb}_b\text{Ac}_c)_3(\text{Al}_{1-d}\text{B}_d)_5(\text{O}_{1-e}$

$C_e)_{12}:Ce, Eu$ 來闡述，其中A係選自由Mg、Sr、Ca及Ba組成之群；B係選自由Ga及In組成之群；C係選自由F、Cl及Br組成之群； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 \leq b \leq 1$ ； $0 < c \leq 0.5$ ； $0 \leq d \leq 1$ ；且 $0 < e \leq 0.2$ 。單獨或組合使用之「A」元素可為鹼土元素Mg、Sr、Ca和Ba中之任一者，其極有效地使發射波長移位至較短值。該等化合物在本發明中可稱為「以鹵化LAG為主」之鋁酸鹽，或簡稱為「鹵化鋁酸鹽」。

在替代實施例中，本發明之以鋁酸鹽為主之黃至綠發光磷光體可由式 $(Y,A)_3(Al,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ 來闡述，其中A係Tb、Gd、Sm、La、Lu、Sr、Ca及Mg中之至少一者，包括彼等元素之組合，其中彼等元素對Y之取代量按化學計量在約0.1%至約100%範圍內。B係Si、Ge、B、P及Ga中之至少一者，包括其組合，且該等元素以在約0.1至約100化學計量百分比範圍內之量取代Al。C係F、Cl、N及S中之至少一者，包括其組合，以在約0.1至約100化學計量百分比範圍內之量取代氧。

在替代實施例中，本發明之以鋁酸鹽為主之黃至綠發光磷光體可由式 $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ 來闡述，其中x及y各自在約0.001至約0.2之範圍內。

在替代實施例中，以鋁酸鹽為主之發綠光磷光體可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 來闡述，其中A係選自由Y、Sc、Gd、Tb及Lu組成之群；B係選自由Mg、Sr、Ca及Ba組成之群；C係選自由F、Cl及Br組成之群； $0 \leq x \leq 0.5$ ； $0 < y \leq 0.5$ ； $2 \leq m \leq 4$ ；且 $10 \leq n \leq 14$ 。(段落A)

在替代實施例中，以鋁酸鹽為主之黃綠至綠發光磷光體可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 來闡述，其中A係選自由Y、Sc、Gd、Tb及Lu組成之群；B係選自由Mg、Sr、Ca及Ba組成之群；C係選自由F、Cl及Br組成之群； $0 \leq x \leq 0.5$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2 \leq m \leq 4$ ；且10

$\leq n \leq 14$ ；前提條件係m不等於3。

在替代實施例中，以鋁酸鹽為主之黃綠至綠發光磷光體可由式 $(A_{1-x}^{3+}B_x^{2+})_mAl_5(O_{1-y}^{2-}C_y^{1-})_n:Ce^{3+}$ 來闡述，其中A係選自由Y、Sc、Gd、Tb及Lu組成之群；B係選自由Mg、Sr、Ca及Ba組成之群；C係選自由F、Cl及Br組成之群； $0 \leq x \leq 0.5$ ； $0 \leq y \leq 0.5$ ； $2 \leq m \leq 4$ ；且 $10 \leq n \leq 14$ ；前提條件係n不等於12。

在替代實施例中，以鋁酸鹽為主之黃至綠發光磷光體可由式 $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_{2z}$ 來闡述，其中A係Sc、La、Gd及Tb中之至少一者；B係鹼土Mg、Sr、Ca及Ba中之至少一者；C係鹵素元素F、Cl、Br及I中之至少一者；且參數x、y、z之值係 $0 \leq x \leq 0.5$ ； $0.001 \leq y \leq 0.2$ ；且 $0.001 \leq z \leq 0.5$ 。應注意，對於本發明中之該等式，「.....中之至少一者」意指該群組中之元素可以個別或組合形式出現在磷光體中，其中在群組中該等元素中任一者之任何組合均為允許的，條件係該群組之總量就總體化學計量而言滿足指定給其之規定。

熟習此項技術者將瞭解，若將C及B組份添加至呈鹼土鹽(例如 $B^{2+}C_2$)形式之材料之起始混合物中，則在諸如燒結等處理步驟後，C鹵素與B鹼土之量之間的關係無法總是以2:1之預期比率(按化學計量來說)存在於磷光體產物中。此乃因已知鹵素組份具有揮發性，且在一些情況下，一些C相對於B有所損失以使最終磷光體產物中B對C之比率小於2:1。因此，在本發明之替代實施例中，在段落A之式中C之量比2z小以數值計至多5%之量。在各個其他實施例中，C之量比2z小按化學計量至多10%、25%及50%之量。

合成

可使用任一種方法來合成本發明之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體，方法可涉及固態反應機制以及液體混合技術二者。液體混合包括諸如共沈澱及溶膠-凝膠技術等方法。

製備之一實施例涉及固態反應機制，其包含以下步驟：

(a) 組合期望量之起始材料 CeO_2 、 Y_2O_3 、鎳鹽(包括鎳之硝酸鹽、碳酸鹽、鹵化物及/或氧化物)、其他稀土Sc、La、Gd及Tb之鹽及 M^{2+}X_2 (其中M係選自由Mg、Sr、Ca及Ba組成之群之二價鹼土金屬，且X係選自由F、Cl、Br及I組成之群之鹵素)以形成起始粉末之混合物；

(b) 使用任一習用方法(例如球磨)乾式混合步驟(a)之起始粉末混合物，且使用球磨之典型混合時間大於約2小時(在一實施例中約8小時)；

(c) 在約 1400°C 至約 1600°C 之溫度下在還原氣氛(此氣氛之目的係還原以氫為主之化合物)中將步驟(b)之混合起始粉末燒結約6至約12小時；

(d) 壓碎步驟(c)之燒結產物，並用水將其洗滌；及

(e) 乾燥步驟(d)之洗滌產物，其中乾燥條件可為在約 150°C 之溫度下約12小時之時間。

本發明鋁酸鹽可藉由液體混合技術來合成。使用共沈澱合成具有式 $\text{Lu}_{2.985}\text{Ce}_{0.015}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之非鹵化LAG化合物的實例已由H.-L. Li等人闡述於標題為「Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes,」*J. Am. Ceram. Soc.***89** [7] 2356-2358 (2006)之論文中。該等非鹵化LAG化合物不含鹼土成份。該論文之全文併入本文中，如所預計一樣，可使用相似共沈澱方法來產生本發明具有鹼土成份之鹵化LAG。

使用溶膠-凝膠技術合成鹵化YAG化合物之實例已闡述於E. McFarland等人，美國賽美科技(Symyx Technologies)，標題為「Phosphor materials」之美國專利6,013,199中。該等(可能)鹵化YAG化合物不含鹼土成份。此專利之全文併入本文中，如所預計一樣，相

似溶膠-凝膠方法可用於產生本發明具有鹼土成份之鹵化YAG化合物。

圖1展示實例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體之SEM形貌，該磷光體具有不同 MgF_2 添加劑濃度，係經由上文所闡述之固態機制合成。由掃描電子顯微鏡(SEM)揭露之形貌展示隨 MgF_2 添加劑之量增加，粒徑變大且更均勻。磷光體之粒徑為約10微米至15微米。

本發明黃綠至黃發光鋁酸鹽之晶體結構

本發明黃綠至黃鋁酸鹽之晶體結構與鈮鋁石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 相似，且與此充分研究之YAG化合物一樣，本發明鋁酸鹽可屬於 $\text{Ia}3\text{d}$ 空間群(第230號)。關於YAG之此空間群已由Y. Kuru等人論述於標題為「Yttrium Aluminum Garnet as a Scavenger for Ca and Si,」*J. Am. Ceram. Soc.***91** [11] 3663-3667 (2008)之論文中。如Y. Kuru等人所闡述，YAG具有由160個原子(8個式單位)/單位晶胞組成之複晶體，其中 Y^{3+} 佔據多重度24、威科夫(Wyckoff)字母「c」及位點對稱2.22之位置，且 O^{2-} 原子佔據多重度96、威科夫字母「h」及位點對稱1之位置。兩個 Al^{3+} 離子位於八面體16(a)位置上，而剩餘三個 Al^{3+} 離子位於四面體24(d)位點上。

YAG晶胞之晶格參數係 $a=b=c=1.2008\text{ nm}$ 且 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。而期望用鎢取代鈮以擴大晶胞之尺寸，不期望改變晶胞軸之間之角度，且該材料將保留其立方體特徵。

圖2展示一系列具有不同 MgF_2 添加劑濃度之實例性 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體的x射線繞射(XRD)圖案，其展示鹼土金屬及鹵素(MgF_2)組份之添加如何使高角度繞射峰移位至較高 2θ 值。此意味著晶格常數相對於無鹼土/鹵素之YAG組份變小，且進一步指示 Mg^{2+} 被納入晶格中，佔據 Y^{3+} 位置。

圖3以類似於圖2之方式展示一系列實例性磷光體之x射線繞射

(XRD)圖案，只是此時化合物系列係具有不同 MgF_2 添加劑濃度之 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體，其中研究以鎳為主之化合物而非以釔為主之化合物。

圖4展示一系列具有5 wt% MgF_2 及5 wt% SrF_2 添加劑之實例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體的x射線繞射(XRD)圖案：此實驗展示Mg成份對Sr成份之比較。數據展示在 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶格中具有 MgF_2 添加劑之情況下，高角度繞射峰移動至較大 2θ 值，此意味著晶格常數變小。或者，在具有 SrF_2 添加劑之情況下，高角度繞射峰移動至較小 2θ 值，此意味著晶格常數增加。彼等熟習此項技術者應明瞭， Mg^{2+} 及 Sr^{2+} 二者均納入 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 晶格中且佔據 Lu^{3+} 位置。該等峰發生移位，此乃因離子半徑為 $0.72\text{\AA}$ 之 Mg^{2+} 小於 Lu^{3+} ($0.86\text{\AA}$)，而 Sr^{2+} ($1.18\text{\AA}$)大於 Lu^{3+} 。

鹼土及鹵素對光學性質之影響的機制

在本發明之一實施例中， Ce^{3+} 係以鋁酸鹽為主之磷光體中之發光激活劑。 Ce^{3+} 離子之4f與5d能階之間的躍遷對應於用藍光激發磷光體；自磷光體發射綠光係相同電子躍遷之結果。在鋁酸鹽結構中， Ce^{3+} 位於由6個氧離子之多陰離子結構形成之八面體位點之中心處。彼等熟習此項技術者應瞭解，根據晶體場理論，周圍陰離子(其亦可闡述為配體)引起中心陽離子之5d電子上之靜電勢。5d能階分裂係 $10Dq$ ，其中已知 Dq 取決於特定配體物質。從光譜化學系列可觀察到，鹵化物之 Dq 小於氧之 Dq ，且因此斷定，當氧離子由鹵離子替代時， Dq 將相應地減小。

此暗示帶隙能量(即，4f與5d電子能階之間之能量差)將隨在圍繞激活劑離子之多陰離子籠中氧離子經鹵離子取代而增加。此係為何發射峰隨鹵素取代而移位至較短波長的原因。同時，在形成八面體位點之氧多陰離子結構中引入鹵離子的情況下，相應陽離子亦可替代一部

分Lu (及/或Sc、La、Gd及Tb)含量。若替代Lu (及/或其他稀土)之陽離子係較小陽離子，則結果為發射峰朝向光譜之藍端移位。所發射螢光具有比原本可發生之波長短之波長。相反，若替代Lu之陽離子係較大陽離子(例如Sr或Ba)，則結果為發射峰朝向光譜之紅端移位。在此情形下，所發射螢光具有較長波長。

與鹵化物之效應組合，若期望藍移，則作為鹼土取代物之Mg為比Sr更好之選擇，且此將以實驗方式展示於本發明之以下部分中。亦已知LAG發射峰由於自旋軌道耦合為雙峰。在發生藍移時，具有較短波長之發射偏移且其強度相應增加。此趨勢不僅有助於發射之藍移，而且亦增強光致發光。

圖5係一系列具有不同MgF₂添加劑含量之實例性Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之發射光譜，該發射光譜係藉由用藍光LED激發磷光體獲得。此數據展示隨MgF₂之量增加，光致發光強度增加且峰發射波長移位至較短值。儘管在圖5上未展示，但本發明者具有針對在起始粉末中添加5 wt% BaF₂之數據：此磷光體展示相對於該三個含鎂磷光體光致發光強度顯著增加，且峰發射波長與1 wt%樣品之峰發射波長大約相同。

圖5數據之正規化版本展示於圖6中。圖6係在藍光LED激發下相同系列之具有不同MgF₂添加劑濃度之實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體的正規化發射光譜，但其中將光致發光強度正規化至單一值以突出Y_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂之發射峰隨MgF₂添加劑之量增加而移位至短波長。MgF₂添加劑之量越大，發射峰波長越短。此係與由Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體證實相同之趨勢，如其後將證實。

圖7係一系列具有不同MgF₂添加劑含量之實例性Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂磷光體之發射光譜，該發射光譜係藉由用藍光LED激發磷光體獲得。此數據類似於圖5之數據，只是研究以鎳為主而非

以釔爲主之化合物。與釔數據一樣，鎳之此數據展示發射波長之移位的相似趨勢，但光致發光強度之彼等趨勢可能不相似。

圖7之 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 發射光譜已經正規化以強調添加鹵素鹽對峰發射波長之效應；數據之正規化版本展示於圖8中。如在釔之情形下，隨 MgF_2 添加劑之量增加，峰發射移位至較短波長；即， MgF_2 添加劑之量越大，發射峰波長越短。在 MgF_2 添加劑之量自0（無添加劑）增加至約5 wt%添加劑時，觀察到波長移位之量爲約40 nm；自約550 nm移位至約510 nm。

圖5至圖8中之每一圖表將其各自光譜繪製爲具有增加添加劑濃度之一系列磷光體組合物(以無添加劑開始，且以5 wt%之系列之最高濃度結束)。爲強調 SrF_2 添加劑與 MgF_2 添加劑之比較；換言之，具有Sr鹼土及氟含量之磷光體與具有Mg鹼土及氟含量之磷光體，磷光體已一起繪製於圖9中：無添加劑之磷光體、具有5 wt% SrF_2 之磷光體及具有5 wt% MgF_2 之磷光體。磷光體係以樣品 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 爲主。

圖9中之發射光譜數據已經正規化以更好地強調對因納入鹵素及鹼土產生之光學性質的效應。在用藍光LED激發時，結果闡釋在添加 MgF_2 及 SrF_2 下，發射峰移位至較短波長。無添加劑之 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 樣品在約550 nm下展示峰發射波長；具有5 wt% SrF_2 添加劑之峰發射波長移位至約535 nm，且具有5 wt% MgF_2 添加劑之波長甚至進一步移位至約510 nm。

圖10展示隨 SrF_2 添加劑之濃度增加，一系列實例性 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 磷光體之發射波長如何減小。峰發射波長已繪製爲隨 SrF_2 添加劑之量變化；測試具有1 wt%、2 wt%、3 wt%及5 wt%之 SrF_2 添加劑含量的樣品。結果展示對於1 wt%及2 wt%樣品，峰發射波長大約相同，波長爲約535 nm；隨 SrF_2 添加劑增加至3 wt%，峰發射

波長減小至約533 nm。在SrF₂添加劑進一步增加至5 wt%下，峰波長急劇下降至約524 nm。

激發光譜及溫度依賴性

圖 11 係一系列具有不同 MgF₂ 添加劑濃度之實例性 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 磷光體的正規化激發光譜，其展示在 MgF₂ 添加劑濃度增加時，激發光譜變更窄。數據展示，本發明之以鋁酸鹽為主之綠發光磷光體呈現在約380 nm至約480 nm範圍內之寬波長頻帶，在該範圍內磷光體可被激發。

本發明石榴石磷光體之熱穩定性係由具有5 wt% MgF₂ 添加劑之含鎳化合物 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 例示；在圖 12 中比較其與市售磷光體 Ce³⁺:Y₃Al₅O₁₂ 之熱穩定性。可觀察到，Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 化合物之熱穩定性甚至比 YAG 更好。

背光及白光照明系統應用

根據本發明之其他實施例，本發明之以鋁酸鹽為主之發綠光磷光體可用於白光照明系統(通常稱為「白光LED」)及背光組態中以用於顯示應用。該等白光照明系統包含：輻射源，其經組態以發射波長大於約280 nm之輻射；及摻雜鹵陰離子之綠光鋁酸鹽磷光體，該磷光體經組態以吸收至少一部分來自輻射源之輻射且發射峰波長在480 nm至約650 nm範圍內之光。

圖 13 展示白光 LED 之光譜，該白光 LED 包括具有式 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 且具有5 wt% SrF₂ 添加劑之實例性以鋁酸鹽為主之發綠光磷光體。此白光LED進一步包括具有式 (Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺ 之紅光磷光體。當用發射藍光之 InGaN LED 激發綠光鋁酸鹽及紅光氮化物磷光體二者時，所得白光顯示色坐標 CIE x=0.24，且 CIE y=0.20。

圖 14 係具有以下組份之白光 LED 之光譜：藍光 InGaN LED、具有 3 wt% 或 5 wt% 添加劑且具有式 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 之綠光石榴石、具有

式 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 之紅光氮化物或具有式 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 之矽酸鹽，其中白光具有色坐標CIE ($x=0.3$, $y=0.3$)。展示最明顯雙重峰之樣品係標記「EG3261 + R640」者，其中EG3261標識表示與在約640 nm下發射之紅光R640 $(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.8})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 磷光體組合之 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 磷光體。標記LAG (3 wt% MgF_2) + R640及LAG (5 wt% SrF_2) + R640之兩個峰證實在500 nm至650 nm之波長範圍內所感知白光更均勻發射，此為業內所期望屬性。

圖15係圖14之白光LED系統之光譜，此情況下係在3,000 K下量測。

在本發明之實施例中，可與綠光鋁酸鹽結合使用之紅光氮化物可具有通式 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ ，其中紅光氮化物可進一步包含可選鹵素，且其中紅光氮化物磷光體中之氧雜質含量可小於等於約2重量%。黃綠矽酸鹽可具有通式 $(\text{Mg},\text{Sr},\text{Ca},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ，其中鹼土可個別地或以任一組合出現在化合物中，且其中磷光體可經F、Cl、Br或I (再次，呈個別地或任一組合形式)鹵化。

呈表形式之光學及物理數據

實例性數據之概述製表於表1及表2中。表1中係具有3種不同 MgF_2 添加劑含量之以 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 為主之磷光體的測試結果。表2匯總具有四種不同 SrF_2 添加劑之以 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 為主之化合物的測試結果。該等結果概述並確認 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中之 MgF_2 及 SrF_2 添加劑將發射峰波長移位至較短波長，其中發射強度隨 MgF_2 及 SrF_2 濃度之增加而增加。粒徑亦隨 MgF_2 及 SrF_2 添加劑濃度之增加而增加。

表1. 具有不同MgF₂添加劑含量之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的測試結果

MgF ₂ (wt %)	CIE x	CIE y	發射峰波長(nm)	相對強度(%)	粒徑 D50 (μm)
1	0.3635	0.5862	526.88	58.04	4.01
2	0.3554	0.5778	529.56	78.47	7.38
3	0.3336	0.5776	514.22	105.13	9.30

表2 具有不同SrF₂添加劑含量之Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂的測試結果

SrF ₂ (wt%)	CIE x	CIE y	發射峰波長(nm)	相對強度(%)	粒徑 D50 (μm)
1	0.3677	0.5732	534.64	71.65	3.84
2	0.3677	0.5732	534.64	85.82	5.24
3	0.3555	0.5718	532.43	112.40	9.90
5	0.3405	0.5748	523.44	107.67	11.38

以鋁酸鹽為主之摻雜有稀土之黃綠至黃發光磷光體

本發明者測試了具體系列之黃綠至黃發光鹵化鋁酸鹽之稀土摻雜，其中磷光體具有通式(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)₃B_zAl₅O₁₂C_{2z}。如上文所揭示，A係Sc、La、Gd及Tb中之至少一者；B係鹼土Mg、Sr、Ca及Ba中之至少一者；C係鹵素元素F、Cl、Br及I中之至少一者；且參數x、y、z之值係0 ≤ x ≤ 0.5；0.001 ≤ y ≤ 0.2；且0.001 ≤ z ≤ 0.5。在此系列磷光體中，稀土摻雜劑係Gd，且鹼土係Ba或Sr。在此系列實驗中測試之所有化合物中之鹵素均為F。所測試具體鋁酸鹽之式展示於表3中。

表3. B=Ba且B=Sr且x、y及z值不同之(Lu_{1-x-y}Gd_xCe_y)₃B_zAl₅O₁₂F_{2z}的測試結果

組合物	CIE x	CIE y	發射峰 波長 (nm)	相對光 致發光 強度 (%)	粒徑 D50 (μm)
$(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.424	0.543	554	114	12.02
$(\text{Lu}_{0.80}\text{Gd}_{0.17}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.453	0.525	565	111	11.15
$(\text{Lu}_{0.64}\text{Gd}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$	0.480	0.505	576	101	9.59
$(\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.03}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.413	0.550	551	132	15.61
$(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.429	0.545	555	138	12.94
$(\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.13}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.436	0.537	558	122	14.44

對於本發明而言，發綠光定義為具有約500 nm至約550 nm之峰發射波長。發射自約550 nm延伸至約600 nm可闡述為含有自黃綠色變成黃色之波長。在所闡述實驗中，添加Gd摻雜使磷光體自實質上發綠光之樣品轉化成實質上黃光樣品；儘管未展示，但增加Gd濃度(對於Ba樣品自約0.33，且對於Sr樣品自約0.13)甚至進一步使發射進一步朝向電磁光譜之黃色區域移位及移位至黃色區域中。使之一般化可較為困難，此乃因峰發射波長不僅取決於除鋁外所存在之稀土摻雜物(例如，除Lu之外的Gd)之選擇及含量，且亦取決於所納入鹼土及鹵素之選擇及量。在本發明中，鹵化鋁酸鹽定義為在約550 nm至約600 nm之波長下在電磁光譜之黃綠至黃色區域中發射。發綠光鹵化鋁酸鹽在實質上在約500 nm至約550 nm範圍內之峰波長下發射。對於發綠光鋁酸鹽，參見2011年7月12日提出申請之美國專利申請案第13/181,226號，其與本申請案授予同一受讓人，且其全文以引用方式併入本文中。

表3及圖16A-B中之數據展示，該等鹵化鋁酸鹽之峰發射波長隨Gd含量增加而總體在約550 nm至約580 nm範圍內，其中對於Ba系列，Ba含量按化學計量固定在0.15，且其中對於Sr系列，Sr含量按化學計量固定在0.34（該濃度係化學計量，或以數值計，而非以重量計）。對於所有樣品，Ce激活劑含量亦按化學計量固定在0.03。具體而言，對於Ba樣品，隨Gd的量按化學計量自0.07增加至0.17增加至0.33，峰發射波長分別自554 nm增加至565 nm增加至576 nm。對於Sr樣品，隨Gd的量按化學計量自0.03增加至0.07增加至0.13，峰發射波長分別自551 nm增加至555 nm增加至558 nm。

Ba系列中之實際化合物分別為 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 、 $(\text{Lu}_{0.80}\text{Gd}_{0.17}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 及 $(\text{Lu}_{0.64}\text{Gd}_{0.33}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.30}$ 。Sr系列中之所測試實際化合物分別為 $(\text{Lu}_{0.94}\text{Gd}_{0.03}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 、 $(\text{Lu}_{0.90}\text{Gd}_{0.07}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 及 $(\text{Lu}_{0.84}\text{Gd}_{0.13}\text{Ce}_{0.03})_3\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$ 。

應注意，Sr系列在與Ba系列比較時發射相對較高之光致發光強度，但熟習此項技術者瞭解應謹慎作出結論，此乃因若干其他變量（例如，Gd含量、鹼土量及鹵素濃度）同時變化。

圖17A-B中展示Ba系列及Sr系列磷光體二者之x射線繞射圖案，其發光度數據繪示於圖16A-B中。

特徵在於銩(Tb)及/或釷(Gd)之以鋁酸鹽為主之發黃光磷光體

根據本發明實施例，在某些組合物中，黃綠至黃發光鹵化鋁酸鹽之特徵在於稀土元素銩(Tb)。本發明者已實施實驗比較組合物 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 中銩與釷之相對效應，其中A表示呈個別或組合形式之Gd及Tb中之至少一者。銩在週期表中毗鄰釷：前者(Tb)具有原子序65及電子結構 $[\text{Xe}]4f^96s^2$ ，而後者(Gd)具有原子序64及電子結構 $[\text{Xe}]4f^75d6s^2$ 。式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 展示用銩及釷二者取代具

有原子序71、電子結構[Xe]4f¹⁴5d6s²之稀土鎳(Lu)。

除使用上文所闡述之方法來製造以鋁酸鹽為主之磷光體外，亦可使用以下方法。製造本文所揭示之以鋁酸鹽為主之新穎磷光體的方法並不限於任一製造方法，但可以例如包括以下各項之三步製程來合成：1)摻和起始材料，2)焙燒起始材料混合物，及3)對所焙燒材料實施多個製程，包括磨碎及乾燥。在一些實施例中，起始材料可包含多種粉末，例如鹼土金屬化合物、鋁化合物及鎳化合物。鹼土金屬化合物之實例包括鹼土金屬碳酸鹽、硝酸鹽、氫氧化物、氧化物、草酸鹽、鹵化物等。含鋁化合物之實例包括硝酸鹽、氟化物及氧化物。鎳化合物之實例包括氧化鎳、氟化鎳及氯化鎳。以達成期望最終組合物之方式摻和起始材料。在一些實施例中，以適宜比率摻和鹼土、含鋁化合物及鎳化合物且然後焙燒以達成期望組合物。可在第二步中焙燒所摻和之起始材料，且可使用助熔劑來增強所摻和材料之反應性(在焙燒之任一或各不同階段)。助熔劑可包含多種鹵化物及硼化合物，其實例包括氟化鋇、氟化鋇、氯化鋇、氯化鋇及其組合。含硼助熔劑化合物之實例包括硼酸、硼氧化物、硼酸鋇、硼酸鋇及硼酸鈣。

在一些實施例中，助熔劑化合物係以莫耳%值在約0.01莫耳%至0.2莫耳%範圍內之量使用，其中值通常可在約0.01莫耳%至0.1莫耳%範圍內且包括0.01莫耳%及0.1莫耳%。

用於混合起始材料(含或不含助熔劑)之多種技術包括(但不限於)使用研鉢、使用球磨機混合、使用V形混合器混合、使用正交旋轉混合器混合、使用噴射磨機混合及使用攪拌機混合。起始材料可經乾式混合或濕式混合，其中乾式混合係指不使用溶劑之混合。可用於濕式混合製程之溶劑包括水或有機溶劑，其中有機溶劑可為甲醇或乙醇。起始材料之混合物可藉由業內已知之多種技術來焙燒。諸如電爐或燃氣爐等加熱器可用於焙燒。加熱器並不限於任何特定類型，只要在期

望溫度下將起始材料混合物焙燒期望時間長度即可。在一些實施例中，焙燒溫度可在約800℃至1600℃範圍內。在其他實施例中，焙燒時間可在約10分鐘至1000小時範圍內。焙燒氣氛可尤其選自空氣、低壓氣氛、真空、惰性氣體氣氛、氮氣氛、氧氣氛及氧化氣氛。在一些實施例中，可在還原性氣氛中在介於約100℃至約1600℃之間將組合物焙燒約2小時至約10小時。本文所揭示之磷光體可使用溶膠-凝膠方法或固體反應方法來製備。在一些實施例中，使用金屬硝酸鹽來提供磷光體之二價金屬組份以及以鋁酸鹽為主之磷光體之鋁組份。在一些實施例中，供應二價金屬組份之金屬硝酸鹽可係 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ，且提供鋁之金屬硝酸鹽可係 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 。

此方法可進一步包括使用金屬氧化物來提供以鋁酸鹽為主之磷光體之氧組份的步驟。該方法之實例包括以下步驟：a) 提供選自由以下組成之群之原材料： $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 及 Lu_2O_3 ；b) 將 Lu_2O_3 溶解於硝酸溶液中，且然後混合期望量之金屬硝酸鹽以形成以水為主之硝酸鹽溶液；c) 加熱步驟b)之溶液以形成凝膠；d) 將步驟c)之凝膠加熱至介於約500℃與約1000℃之間以使硝酸鹽混合物分解成氧化物混合物；及e) 在還原性氣氛中在介於約1000℃與約1500℃之間之溫度下燒結步驟d)之粉末。

表4. 特徵在於鈹(Tb)及/或釓(Gd)之以鋁酸鹽為主之發黃光磷光體

樣品編號	Gd	Tb	Ce	CIE X	CIE Y	發射波長 (nm)	光致發 光(%)
T1	0	0.3	0.09	0.415	0.549	550.1	135.6
T2	0	0.5	0.09	0.433	0.539	555.8	132.5
TG1	0.2	0.3	0.09	0.442	0.534	558.4	128.3
G1	0.2	0	0.09	0.413	0.550	550	131
G2	0.3	0	0.09	0.436	0.537	556	125

G3	0.5	0	0.09	0.448	0.530	560	121
YAG1	0	0	0.09	0.427	0.548	550	140
YAG2	0	0	0.09	0.442	0.537	557	135

表5. Gd濃度

Gd濃度	CIE _x	CIE _y	發射波長 /nm	相對光致 發光	D50/μm
0	0.375	0.564	541.2	140	12.8
0.1	0.394	0.556	545.4	135	13.2
0.2	0.418	0.547	551.0	130	13.0
0.3	0.434	0.538	556.1	127	13.0
0.4	0.445	0.532	559.2	125	13.5
0.5	0.452	0.528	562.8	121	13.3

表6. Tb濃度

Tb濃度	CIE _x	CIE _y	發射波長 /nm	相對光致 發光	D50/μm
0	0.375	0.564	541.2	140	12.8
0.1	0.384	0.563	542.4	138	14.0
0.3	0.415	0.549	550.1	136	13.4
0.4	0.424	0.545	552.3	134	13.6
0.5	0.430	0.541	554.8	132	13.8
0.6	0.436	0.539	556.4	131	13.5
0.75	0.444	0.533	558.3	130	13.4
0.9	0.449	0.530	560.1	129	13.0
1.0	0.453	0.528	562.0	125	13.0

參考表4，彼等熟習此項技術者將意識到，表中之所有組合物均發射峰發射波長在約550 nm至約560 nm範圍內之光。標記為T1及T2之前兩個實體各自不含Gd，且分別具有 $x = 0.3$ 及 0.5 之Tb濃度。因此，其組成分別為 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。其以除YAG1及YAG2外表4中化合物之最高

相對光致發光強度發射，。

自表4頂部之第三組合物含有濃度分別為0.2及0.3之Gd及Tb，且因此其化學計量為 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。具有標識TG1之此化合物係以幾乎與 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 一樣高之峰發射波長(分別為555.4 nm對555.8 nm)發射，但其光致發光強度並不如僅含Tb及不含Gd之兩種化合物高。後兩種化合物 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 顯示小於 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之色度坐標CIE x及較大CIE y色度坐標。

在表4之第四填充列(populated row)中展示名為G1之化合物 $(\text{Lu}_{0.71}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之數據。此化合物發射峰波長為約550 nm之光，此係表4所列示化合物之群中除YAG1外之最短波長。其亦顯示該群中最低之色度坐標CIE x。此化合物之CIE y坐標在該群中最高。含Gd且不含Tb但Gd含量較高之名為G3之相似化合物發射峰波長在該群中最高之光。此化合物具有式 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。對 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 與先前所論述之 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物之比較展示，含Gd化合物發射長於含Tb化合物之波長，但含Tb化合物以較高光致發光強度發射。

表4中標記「YAG1」及「YAG2」之兩種組合物係以釔(Y)而非鐳(Lu)為主，包括該等以Y為主之組合物以供比較。其各自具有適當式 $(\text{Y}_{0.91}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。該等化合物亦在550 nm至560 nm範圍內發射。

表4之數據可如圖18-20中所展示以圖表形式來展示，圖18-20之圖亦展示用於激發本發明磷光體組合物(藍光光源及提供「白光」光源之黃光磷光體)之藍光光源(例如GaN LED)。圖18係標記「G1」及「T1」之兩種化合物之光致發光強度。前者具有Gd濃度為 $x = 0.2$ 以使式為 $(\text{Lu}_{0.71}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之組成。峰發射波長係約550 nm。在此處，含Gd化合物($x = 0.2$ ，上方曲線)具有與標記「T1」之樣品(下

方曲線)幾乎一致的光致發光強度及峰發射波長。

圖19中之兩種化合物具有與圖18中之化合物大致相同的光致發光強度，但圖19中之峰發射波長略微移位至較長波長。圖19中之上方曲線圖為「T2」，且其具有 $x = 0.5$ 之Tb濃度，以使其組成為 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Tb}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。圖19中之下方曲線圖為樣品「G2」，且其具有 $x = 0.3$ 之Gd濃度，以使其組成為 $(\text{Lu}_{0.61}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。當比較該兩種化合物時，觀察到含Tb化合物($x = 0.5$)具有略高於「G2」化合物之光致發光強度及極短峰發射波長。

具有相對於圖19及圖18略長之發射波長之化合物展示於圖20中。參考圖20，曲線圖中之上方曲線對應於標記「TG1」之樣品，其中Gd濃度為0.2且Tb濃度為0.3，以使磷光體具有式 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.3}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。曲線圖中之下方曲線對應於標記「G3」之樣品，其中Gd濃度為0.5。此化合物不含Tb，因此式為 $(\text{Lu}_{0.41}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。在此處，含有Gd及Tb二者之化合物顯示高於含有等量但僅呈Gd形式之稀土($x = 0.5$)之化合物的光致發光強度；含有Tb及Gd之化合物發射略短於僅含Gd之化合物之波長。

改變具有通式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之化合物中之Gd濃度或Tb濃度的效應展示於圖21中。(在此實驗中，A為Gd或Tb，但其強調根據本發明之實施例，Gd及Tb可以個別或組合形式存在)。參考圖21，熟習此項技術者可觀察到，將Gd濃度自 $x = 0$ 增加至 $x = 0.5$ 使峰發射波長比將Tb濃度自約 $x = 0$ 增加至約 $x = 1.0$ 之一系列化合物之峰發射波長增加更快。換言之，為使發射波長自約542 nm (其中在 $x = 0$ 時磷光體僅含Lu)增加至約562 nm，需要用Tb (對於Tb， $x = 1$)完全替代所有Lu，而此波長增加係在為該值一半之Gd濃度($x = 0.5$ ，以使得在Gd系列中僅一半Lu經替代)下達成。

含Gd系列化合物對含Tb系列化合物所具有之光致發光強度與峰

發射波長之間之關係展示於圖22中。在此曲線圖中，針對峰發射波長(以nm表示，在x軸上)繪製縱坐標(y軸)上之相對光致發光強度。對於該兩系列化合物，相對光致發光強度隨Gd或Tb濃度增加(且同時隨峰發射波長增加)而減小，且光致發光強度在含Gd系列樣品中比在含Tb樣品中減小更快。

用於構成圖21及圖22中曲線之具體數據提供於上表5及上表6中。

含Tb以及含Tb及Gd之實例性化合物之熱穩定性展示於圖23中。亦展示含有Gd但不含Tb之含Gd磷光體化合物以供比較。參考圖23，針對x軸上之CIE x色度坐標繪製y軸上之CIE y色度坐標。以20度溫度間隔自20°C至220°C(包括用於大多數應用之磷光體材料之操作溫度之溫度範圍)收集數據點。數據展示於表7(i)及表7(ii)中。小於0.005之CIE坐標位移在所測試之溫度範圍內較佳，值得注意的是，僅含Tb之材料展示對於x及y坐標在此範圍內之CIE坐標位移。具體而言，僅T1、T2及TG1呈現較佳溫度穩定性。與含釷且不含鉍之磷光體材料相比，含鉍磷光體材料之較佳溫度穩定性為出乎意料之結果。

表7(i). 含Tb及Gd化合物之CIE之溫度依賴性

	G1		G3		T1	
溫度(°C)	CIE X	CIE Y	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
20	0.4156	0.5483	0.4441	0.5344	0.4215	0.5454
40	0.4163	0.5479	0.444	0.5342	0.4218	0.5447
60	0.4165	0.5477	0.4446	0.5347	0.4227	0.5449
80	0.4167	0.5474	0.4451	0.5352	0.4229	0.5447
100	0.4187	0.5492	0.4442	0.5353	0.4226	0.544
120	0.4185	0.5492	0.4432	0.5354	0.4244	0.5456
140	0.4182	0.5493	0.4438	0.5359	0.4243	0.546
160	0.4175	0.5495	0.4429	0.5364	0.4241	0.546

180	0.4191	0.5515	0.442	0.5369	0.42365	0.5461
200	0.4182	0.5531	0.4399	0.5381	0.4232	0.5462
220	0.4174	0.5534	0.4408	0.5395	0.4226	0.5462
最大變化	$\Delta\text{CIE X}$ = 0.0035	$\Delta\text{CIE Y}$ = 0.0060	$\Delta\text{CIE X} =$ 0.0043	$\Delta\text{CIE Y}$ = 0.0053	$\Delta\text{CIE X}$ = 0.0021	$\Delta\text{CIE Y}$ = 0.0022

表7(ii). 含Tb及Gd化合物之CIE之溫度依賴性

	T2		TG1	
溫度(°C)	CIE x	CIE y	CIE x	CIE y
20	0.4357	0.5375	0.4444	0.5325
40	0.4379	0.5379	0.4451	0.5322
60	0.4385	0.5373	0.4454	0.5318
80	0.4384	0.5364	0.4458	0.5321
100	0.4395	0.537	0.4455	0.5319
120	0.4388	0.5364	0.4449	0.5322
140	0.4392	0.5366	0.4457	0.5333
160	0.4389	0.5366	0.4462	0.5335
180	0.4384	0.5365	0.4461	0.5342
200	0.4381	0.5366	0.4449	0.5344
220	0.4404	0.5385	0.4455	0.5351
最大變化	$\Delta\text{CIE X} = 0.0047$	$\Delta\text{CIE Y} = 0.0020$	$\Delta\text{CIE X} = 0.0018$	$\Delta\text{CIE Y} = 0.0033$

應注意，本發明中所論述之原理、實施例及概念可應用於特徵在於鉕(Tb)及釓(Gd)之此部分。例如，在本發明之一實施例中，磷光體可包含具有式 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{A}_x\text{Ce}_y)_3\text{B}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}$ 之經鈾活化之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體；其中A係Sc、La、Gd及Tb中之至少一者；B係Mg、Sr、Ca及Ba中之至少一者；C係F、Cl、Br及I中之至少一者； $0.001 \leq x \leq 1.0$ ； $0.001 \leq y \leq 0.2$ ；且 $0 \leq z \leq 0.5$ ，且本實施例中之磷光體含有至少一些Tb。

在本發明之另一實施例中，磷光體包含具有式

$(\text{Lu}_{1-x}\text{A}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 之經鈾激活之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體，其中A係至少一種由選自呈個別或組合形式之Gd及Tb組成之群之稀土；x在約0.001至約1.0範圍內；且磷光體含有至少一些Tb。

在本發明之另一實施例中，磷光體包含由式 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{A}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 表示的經鈾激活之以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體。在此處，A係至少一種選自由Gd及Tb組成之群之稀土；且x在約0.001至約1.0範圍內。正如先前段落中所論述之實施例，此磷光體亦含有至少一些Tb。

儘管已參考以鋁酸鹽為主之黃綠至黃發光磷光體來特定闡述本發明，但本發明之教示內容及原理亦適用於Al完全或部分經Ga、Si或Ge替代之磷光體，例如以矽酸鹽、鎳酸鹽及鎳酸鹽為主之磷光體。

含有鹵素之磷光體材料之實施例可具有下列鹵素：(1) 以取代方式含於晶體內；(2) 含於晶體之間隙內；及/或(3) 含於分離晶粒、結晶區域及/或晶相之晶界內。

根據本發明之其他實施例，如上文所闡述製造並測試表8中之Lu鋁酸鹽材料。提供用於製造具有式 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Ce}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 之化合物之代表性程序之實例。使用混合器將 Lu_2O_3 (272.664 g)、 CeO_2 (7.295 g)、 Al_2O_3 (120.041 g)及助熔劑(20.000 g)混合4小時至20小時且然後添加至坩堝中。將坩堝置於連續爐中且在還原氣氛下在 1500°C 與 1700°C 之間燒結2小時至10小時。使用壓碎機將所燒結材料轉化成粉末。用酸及去離子水洗滌粉末，且然後在烘箱中在 120°C 與 180°C 之間乾燥12小時至24小時。最後，經由 $20\text{ }\mu\text{m}$ 目篩分粉末以提供 $\text{Lu}_{2.945}\text{Ce}_{0.055}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 並表徵(即，發射波長、強度及CIE值、粒徑分佈等)。

表8. 綠及黃光鋁酸鎳磷光體之其他實例

編號	組成	ClEx	ClEy	發射峰 (nm)	相對光致發光強度	D50 (μm)
1	$\text{Lu}_{2.70}\text{Gd}_{0.21}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.424	0.543	554	114	12
2	$\text{Lu}_{2.40}\text{Gd}_{0.51}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.453	0.525	565	111	11
3	$\text{Lu}_{1.92}\text{Gd}_{0.99}\text{Ce}_{0.9}\text{Ba}_{0.15}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.3}$	0.480	0.505	576	101	10
4	$\text{Lu}_{2.82}\text{Gd}_{0.09}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.413	0.555	551	132	16
5	$\text{Lu}_{2.70}\text{Gd}_{0.21}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.429	0.545	555	138	13
6	$\text{Lu}_{2.52}\text{Gd}_{0.39}\text{Ce}_{0.09}\text{Sr}_{0.34}\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{F}_{0.68}$	0.436	0.537	558	122	14
7	$\text{Lu}_{2.975}\text{Ce}_{0.025}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.327	0.578	515	135	13
8	$\text{Lu}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.334	0.577	520	135	13
9	$\text{Lu}_{2.965}\text{Ce}_{0.035}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.340	0.576	525	135	13
10	$\text{Lu}_{2.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.347	0.573	530	135	13
11	$\text{Lu}_{2.96}\text{Ce}_{0.04}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.354	0.573	530	115	5.5
12	$\text{Lu}_{2.945}\text{Ce}_{0.055}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.354	0.569	534	137	13
13	$\text{Lu}_{2.93}\text{Ce}_{0.07}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.372	0.564	540	135	11
14	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.392	0.556	543	135	14
15	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.395	0.555	545	130	10
16	$\text{Lu}_{2.84}\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.393	0.557	545	120	7
17	$\text{Lu}_{2.64}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.415	0.549	550	135	13
18	相等比例之： $\text{Lu}_{2.64}\text{Gd}_{0.3}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 及 $\text{Lu}_{2.44}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.431	0.540	555	125	13
19	$\text{Lu}_{2.44}\text{Gd}_{0.5}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$	0.447	0.532	560	120	13

根據本發明之其他態樣，白光照明系統可包含：發射波長在200 nm至480 nm之範圍內之激發源；發紅光磷光體或發綠光磷光體中之至少一者；及經鈾激活之包含鈹的以鋁酸鎳為主之黃綠至黃發光磷光體，其中磷光體經組態以發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍

內之光。(參見上文滿足此要求之具體化合物之實例亦及進一步滿足以下要求之實例)。此外，經鈾激活之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體可經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射。此外，發紅光磷光體可具有在600 nm至660 nm範圍內之發射波長。此外，發綠光磷光體可具有在500 nm至545 nm範圍內之發射波長。此外，發紅光磷光體可為氮化物。此外，氮化物可係 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{N}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 及 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中之至少一者。此外，發綠光磷光體可為矽酸鹽。此外，矽酸鹽可具有式 $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。

儘管已參考本發明之某些實施例特定闡述了本發明，但彼等熟習此項技術者應容易地明瞭，可在不背離本發明之精神及範疇下對形式及細節作出各種變化及修改。

【符號說明】

無

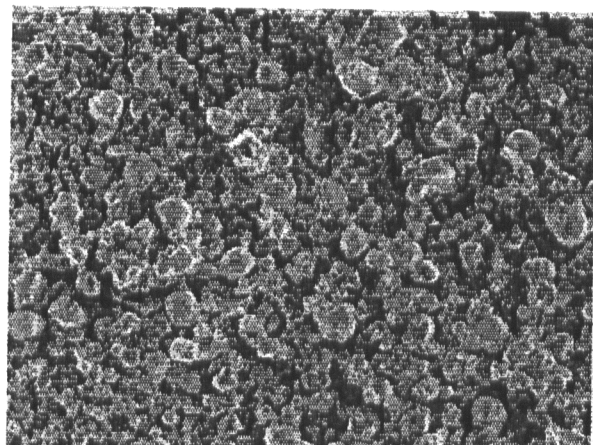
申請專利範圍

1. 一種經鈾激活之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，其中 x 在約0.1至小於1.0範圍內，且其中該磷光體經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射，且發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍內之光。
2. 如請求項1之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中 x 在約0.3至小於1.0範圍內。
3. 如請求項1之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該激發輻射之波長在約420 nm至約480 nm範圍內。
4. 如請求項1之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該式為 $(\text{Lu}_{0.91-x}\text{Tb}_x\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。
5. 如請求項3之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中 x 在約0.3至小於0.5範圍內且包含端點。
6. 如請求項1之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其進一步包括稀土元素釷(Gd)。
7. 如請求項6之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該式為 $(\text{Lu}_{1-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ，且其中 x 在約0.1至小於1.0範圍內， y 大於0，且 $x+y<1$ 。
8. 如請求項6之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該式為 $(\text{Lu}_{0.91-x-y}\text{Tb}_x\text{Gd}_y\text{Ce}_{0.09})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ，且其中 y 大於0，且 $x+y<1$ 。
9. 如請求項8之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中 $x=0.3$ 且 $y=0.2$ 。
10. 如請求項1之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其進一步包括鹵素。

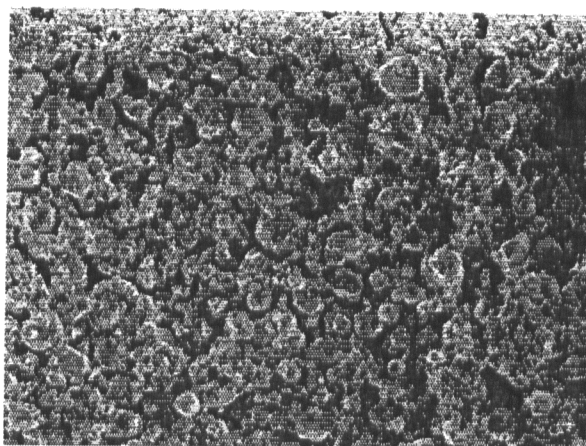
11. 如請求項10之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該鹵素以取代方式含於晶體內。
12. 如請求項10之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該鹵素含於該晶體間隙內。
13. 一種經鈾激活之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其具有式 $(\text{Lu}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{A}_z\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{C}_{2z}:\text{Ce}$ ，且其中：
A係Mg、Sr、Ca及Ba中之至少一者；
B係F、Cl、Br及I中之至少一者；
 $0.001 \leq x < 1.0$ ；且
 $0 < z \leq 0.5$ 。
14. 如請求項13之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其進一步包括稀土元素釷(Gd)。
15. 一種白光照明系統，其包含：
發射波長在200 nm至480 nm範圍內之激發源；
發紅光磷光體或發綠光磷光體中之至少一者；及
經鈾激活之包含鉍的以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體，其中該磷光體經組態以發射峰發射波長在約550 nm至約565 nm範圍內之光。
16. 如請求項15之白光照明系統，其中該經鈾激活之以鋁酸鎰為主之黃綠至黃發光磷光體經組態以吸收波長在約380 nm至約480 nm範圍內之激發輻射。
17. 如請求項15之白光照明系統，其中該發紅光磷光體之發射波長在600 nm至660 nm範圍內。
18. 如請求項15之白光照明系統，其中該發綠光磷光體之發射波長在500 nm至545 nm範圍內。
19. 如請求項15之白光照明系統，其中該發紅光磷光體為氮化物。

20. 如請求項 19 之白光照明系統，其中該氮化物係 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{N}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 及 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSi}_4\text{N}_7:\text{Eu}^{2+}$ 中之至少一者。
21. 如請求項 15 之白光照明系統，其中該發綠光磷光體為矽酸鹽。
22. 如請求項 21 之白光照明系統，其中該矽酸鹽具有式 $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 。

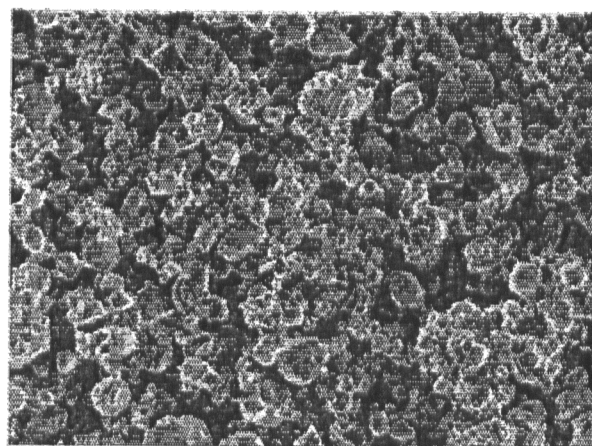
圖式



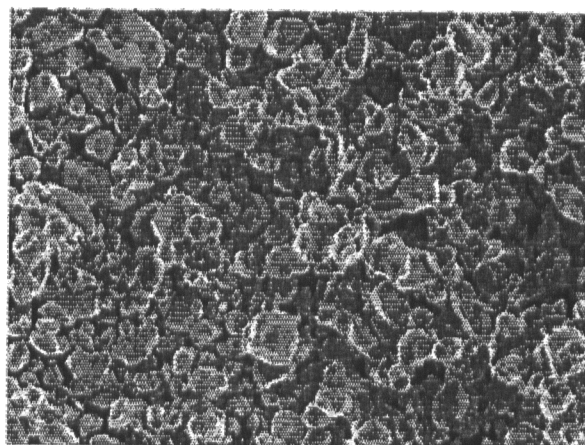
2 wt% MgF_2



3 wt% MgF_2



4 wt% MgF_2



5 wt% MgF_2

具有不同 MgF_2 添加劑濃度之 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$
之 SEM 形貌

圖 1

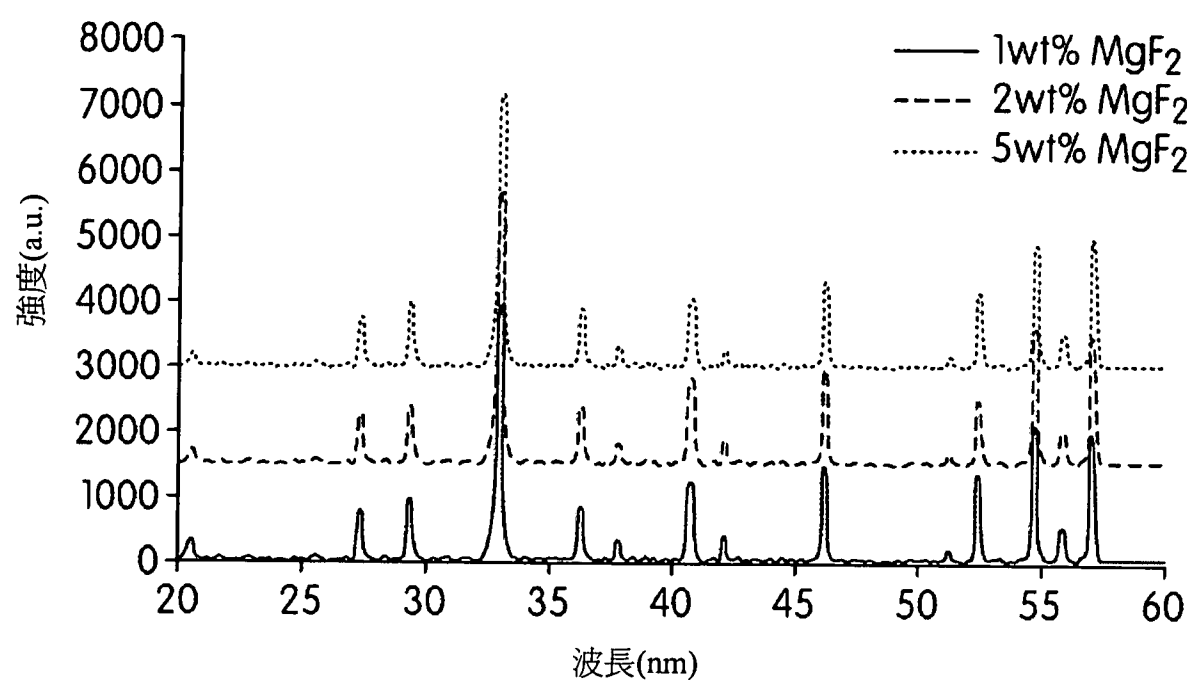


圖 2

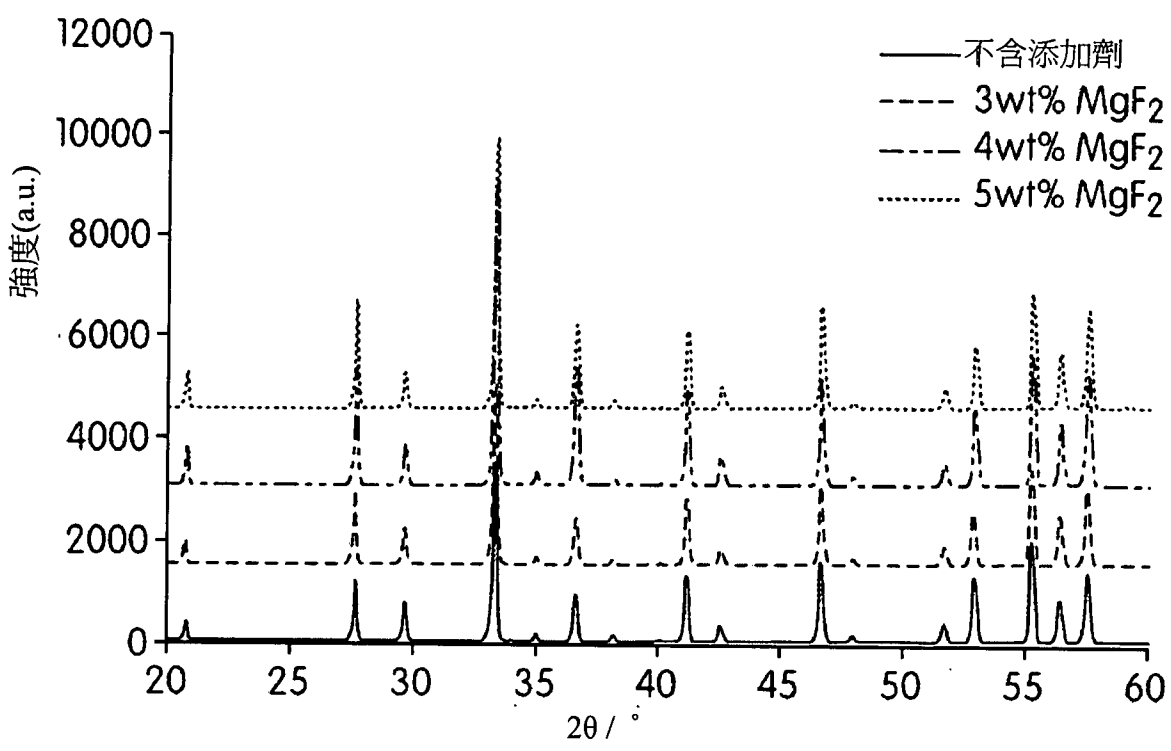


圖 3

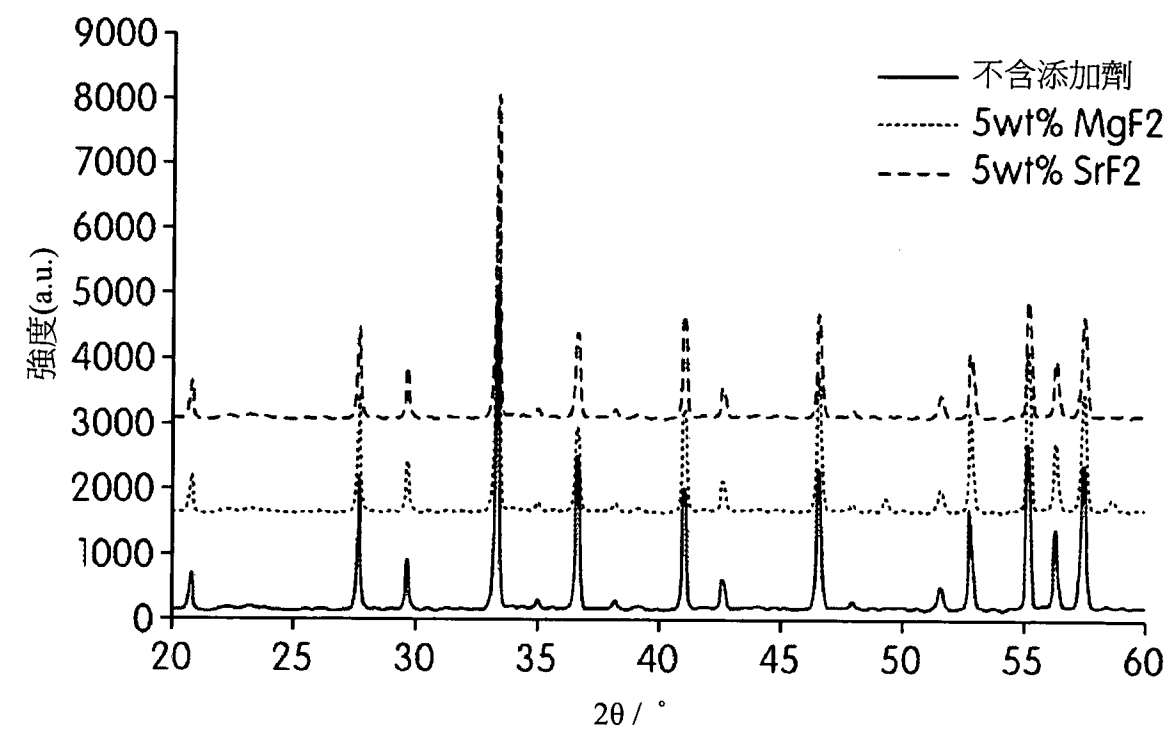


圖 4

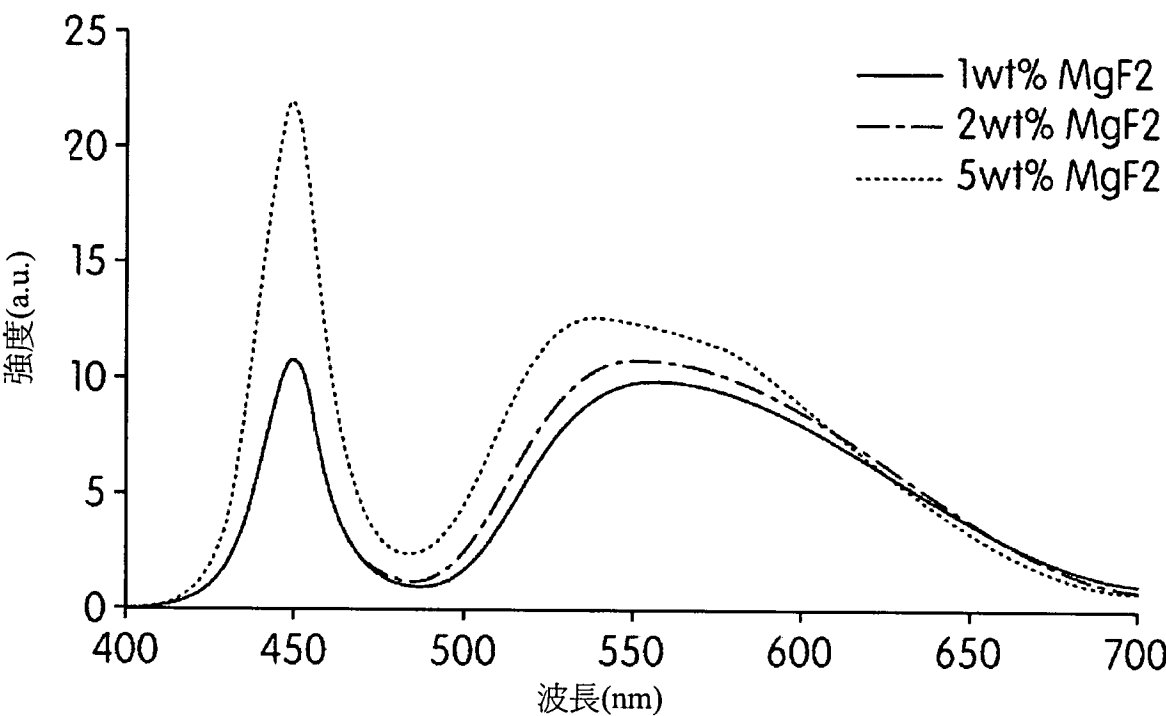


圖 5

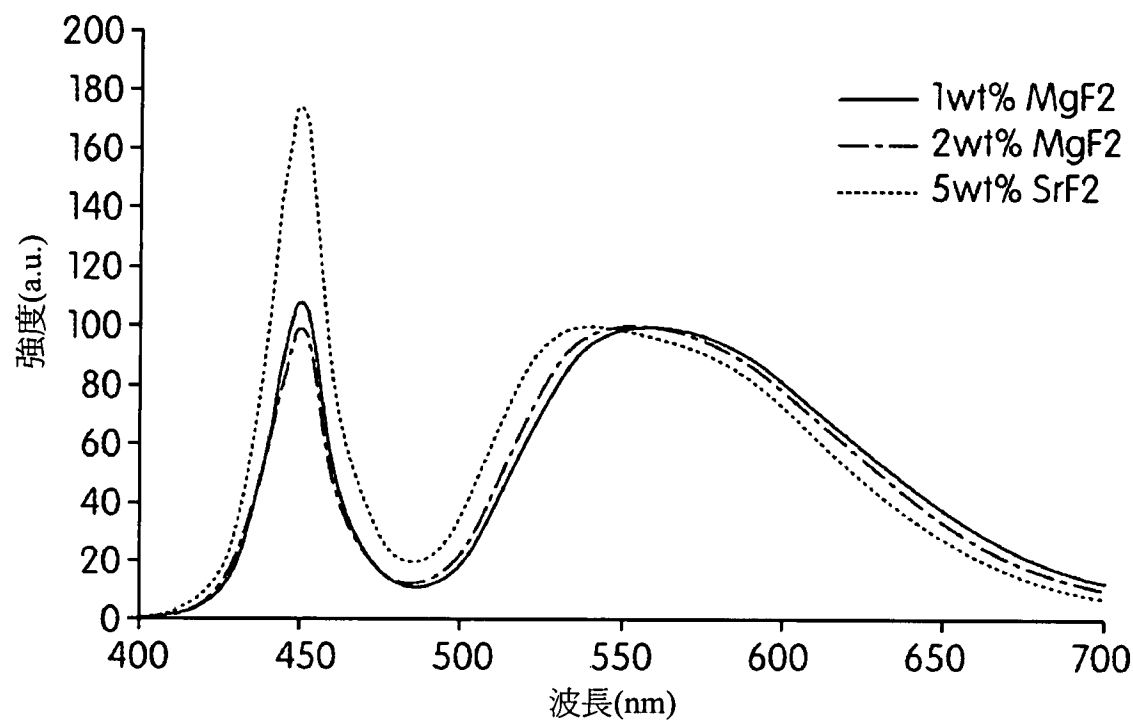


圖 6

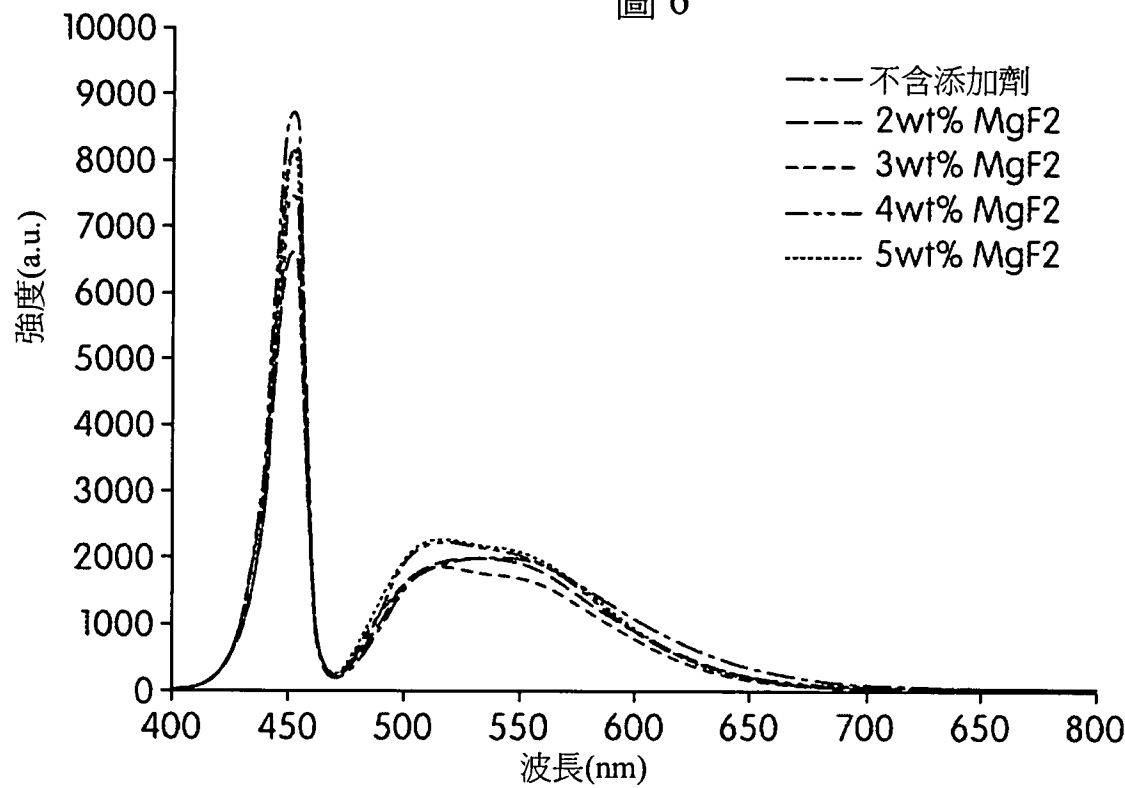


圖 7

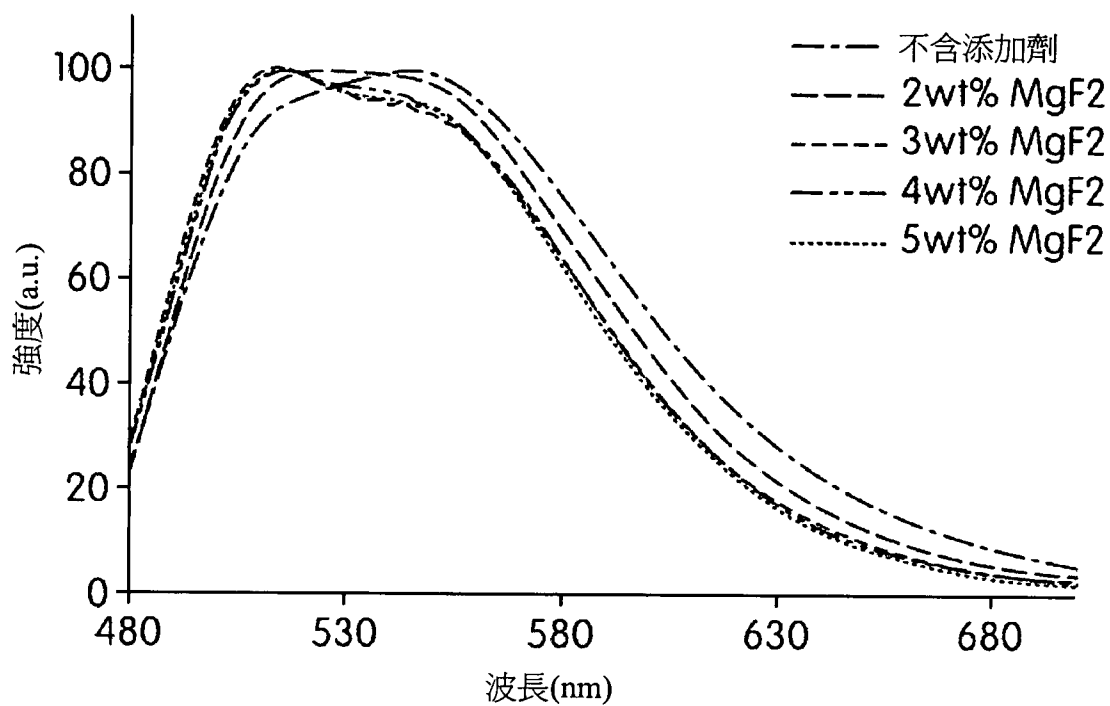


圖 8

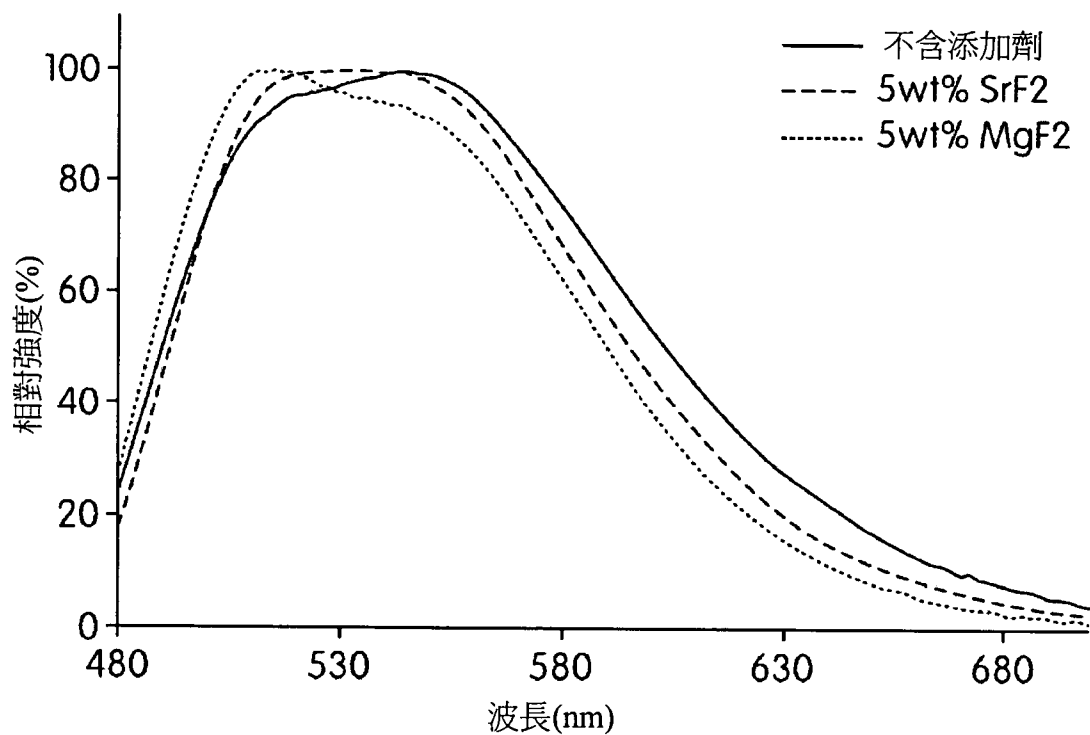


圖 9

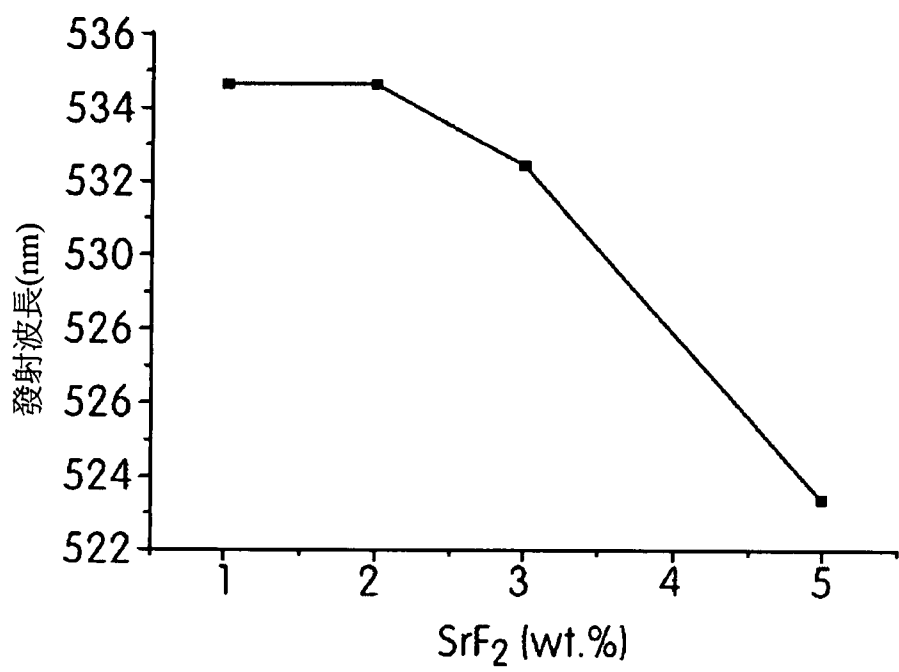


圖 10

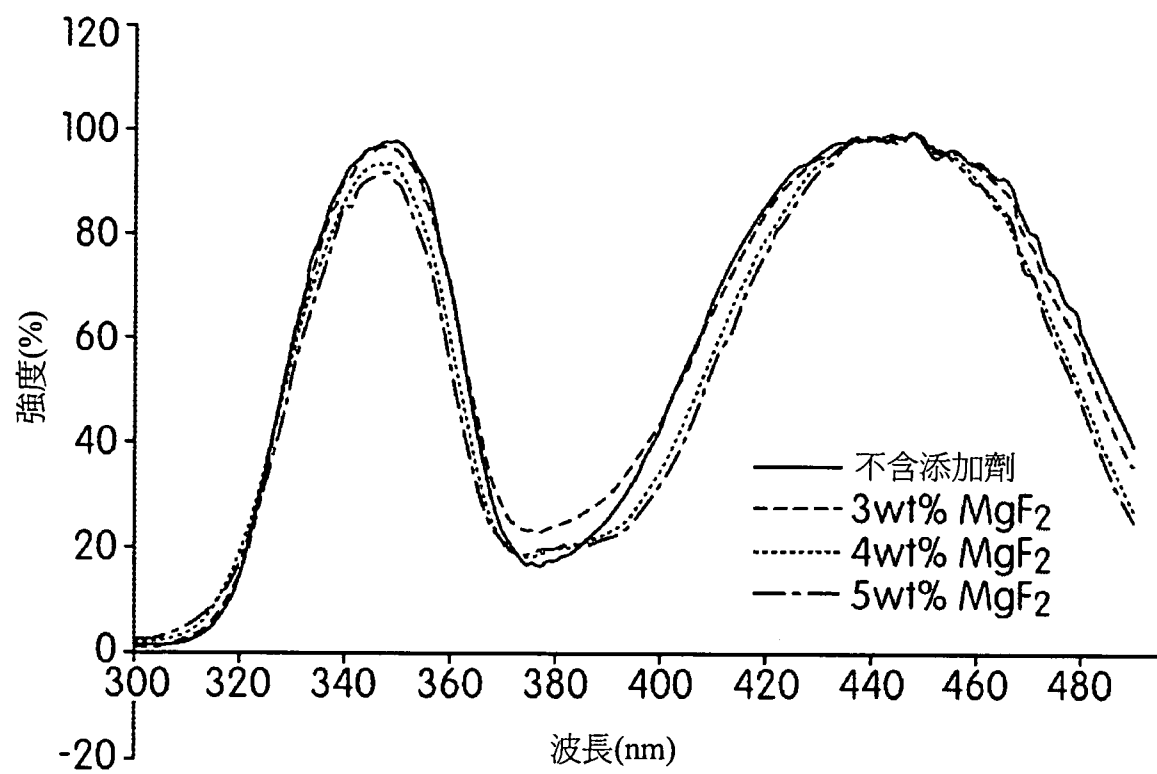


圖 11

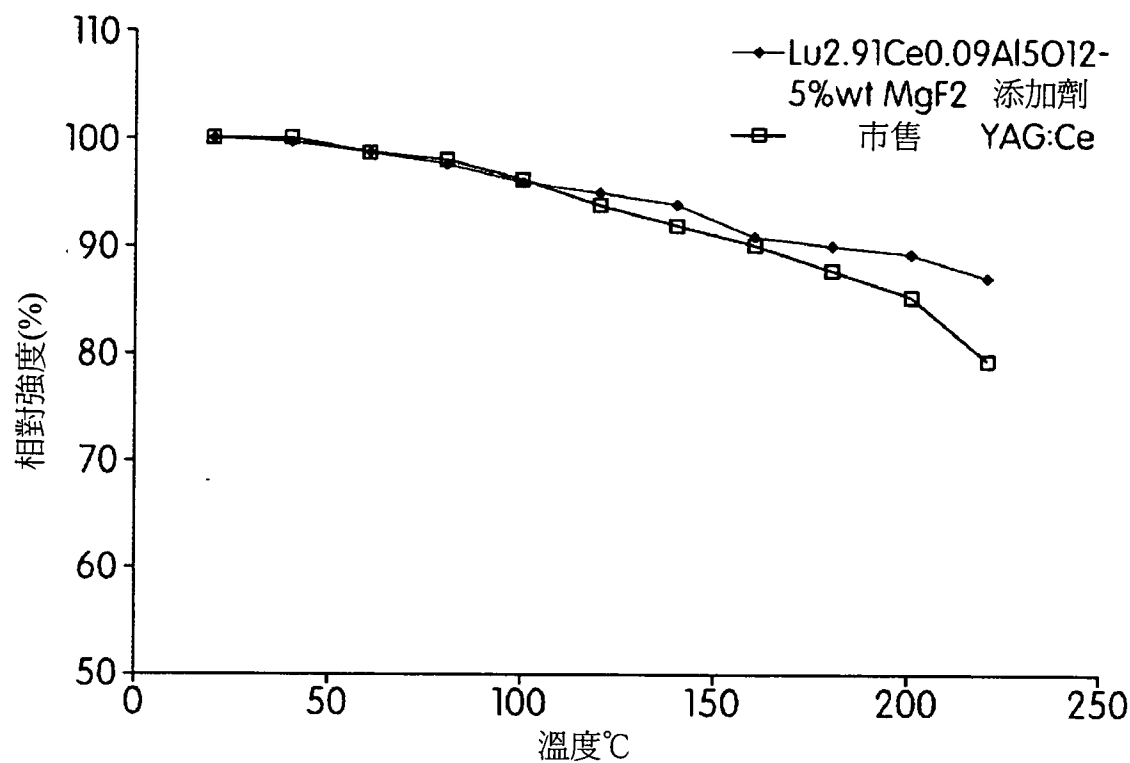


圖 12

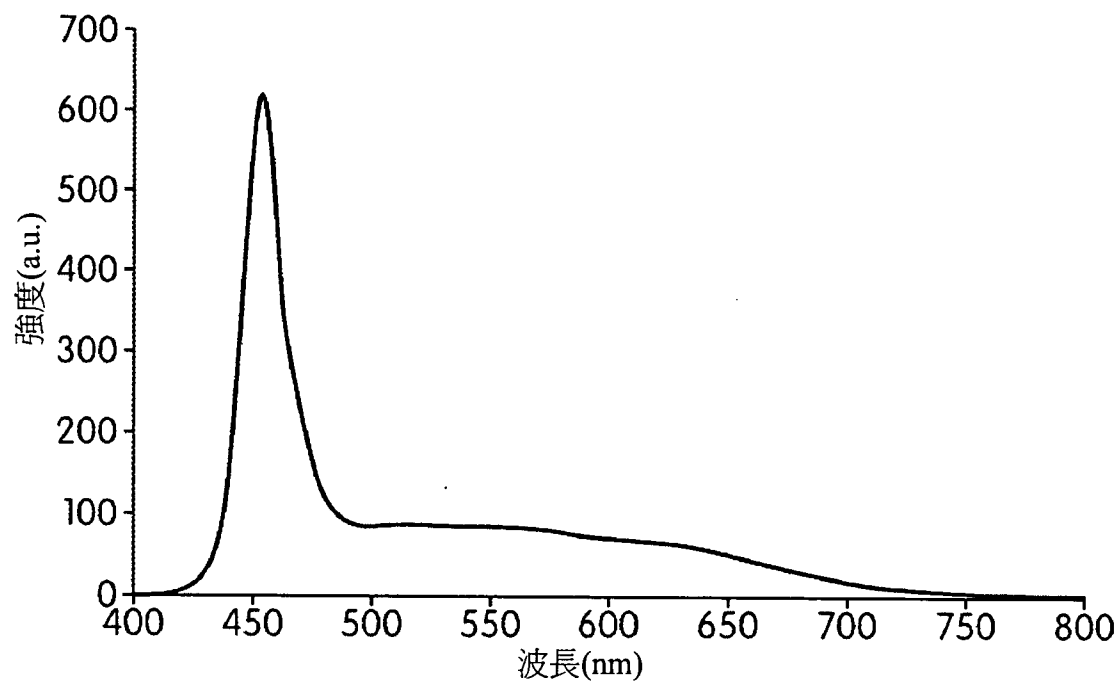


圖 13

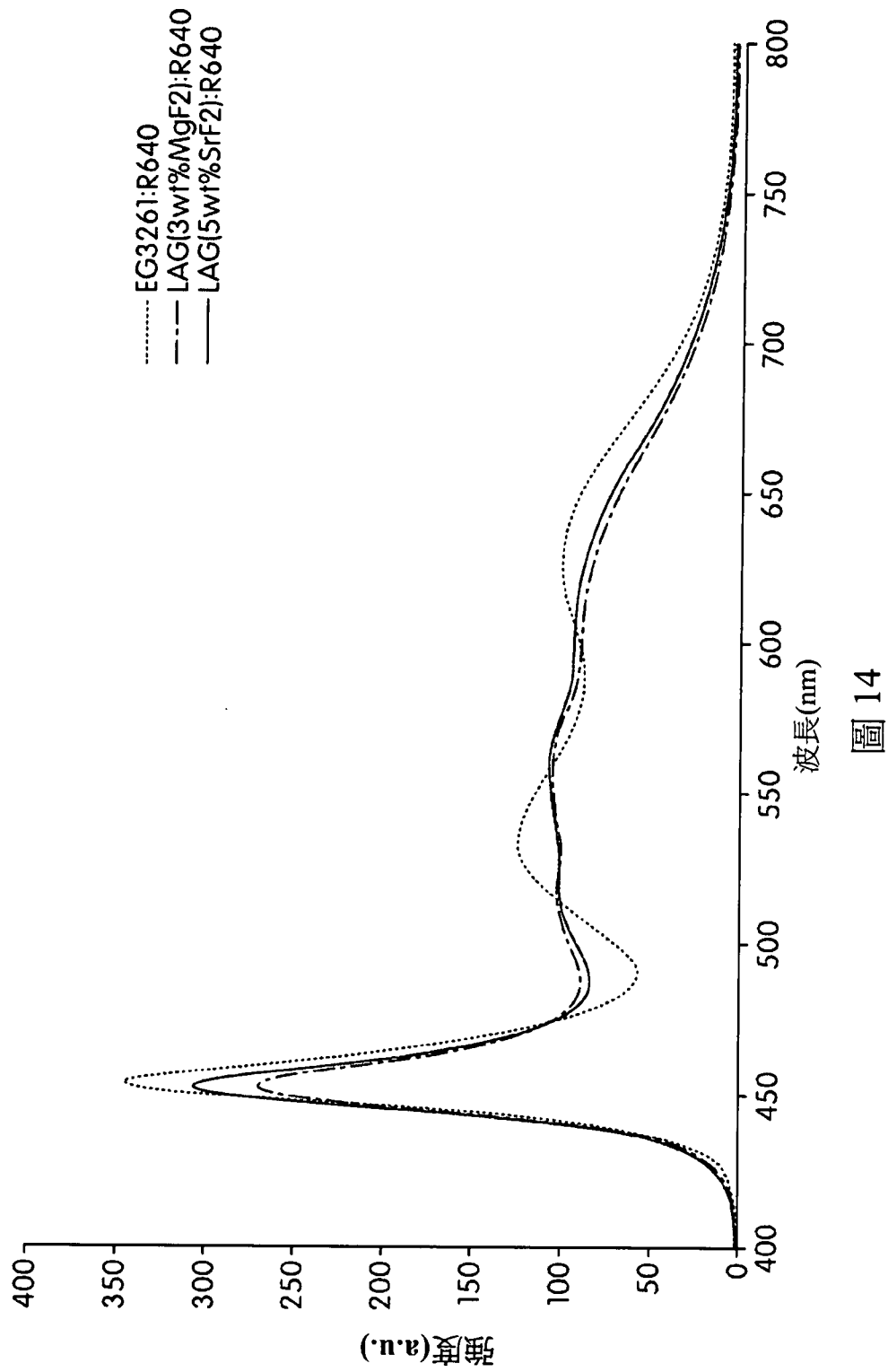


圖 14

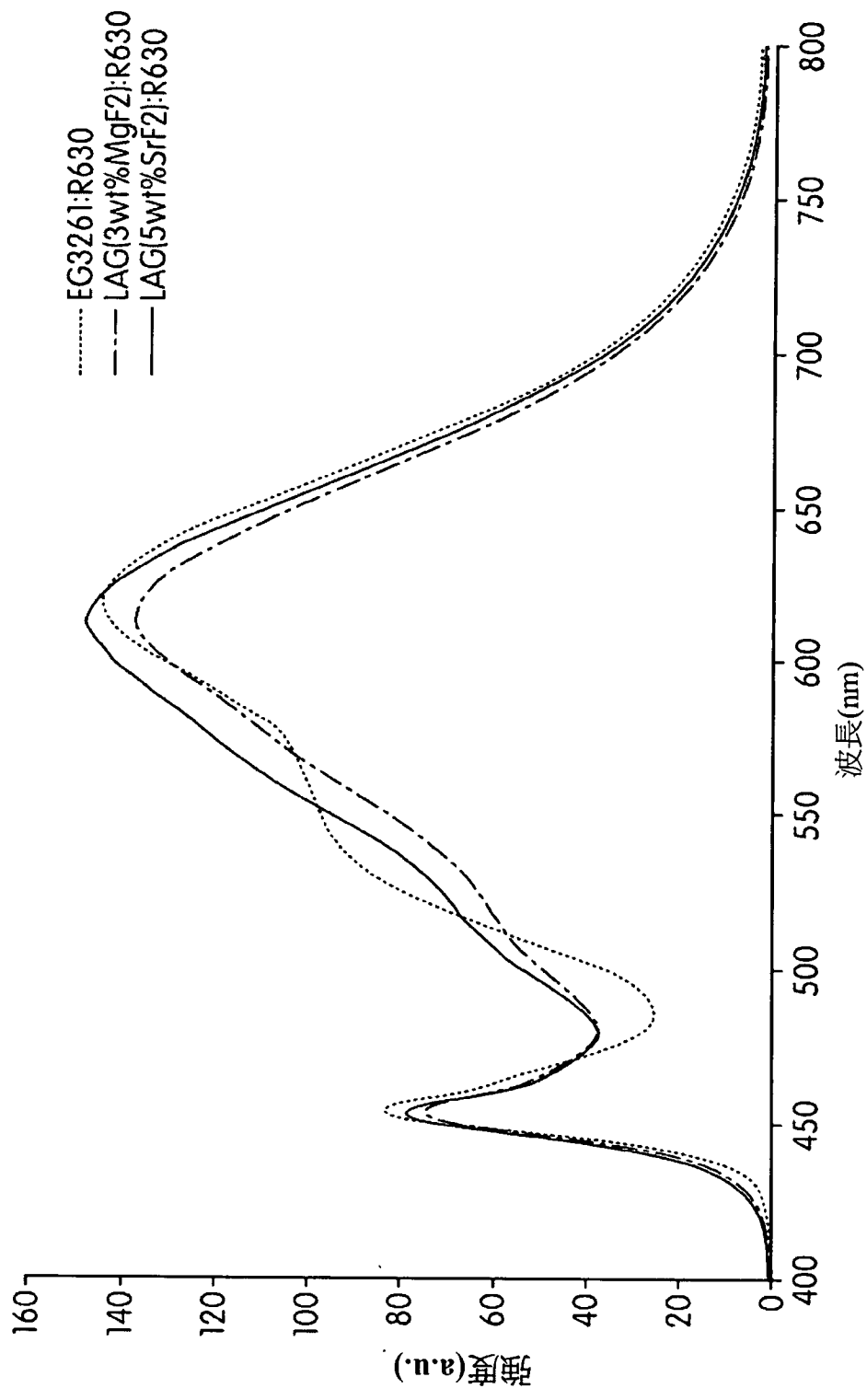
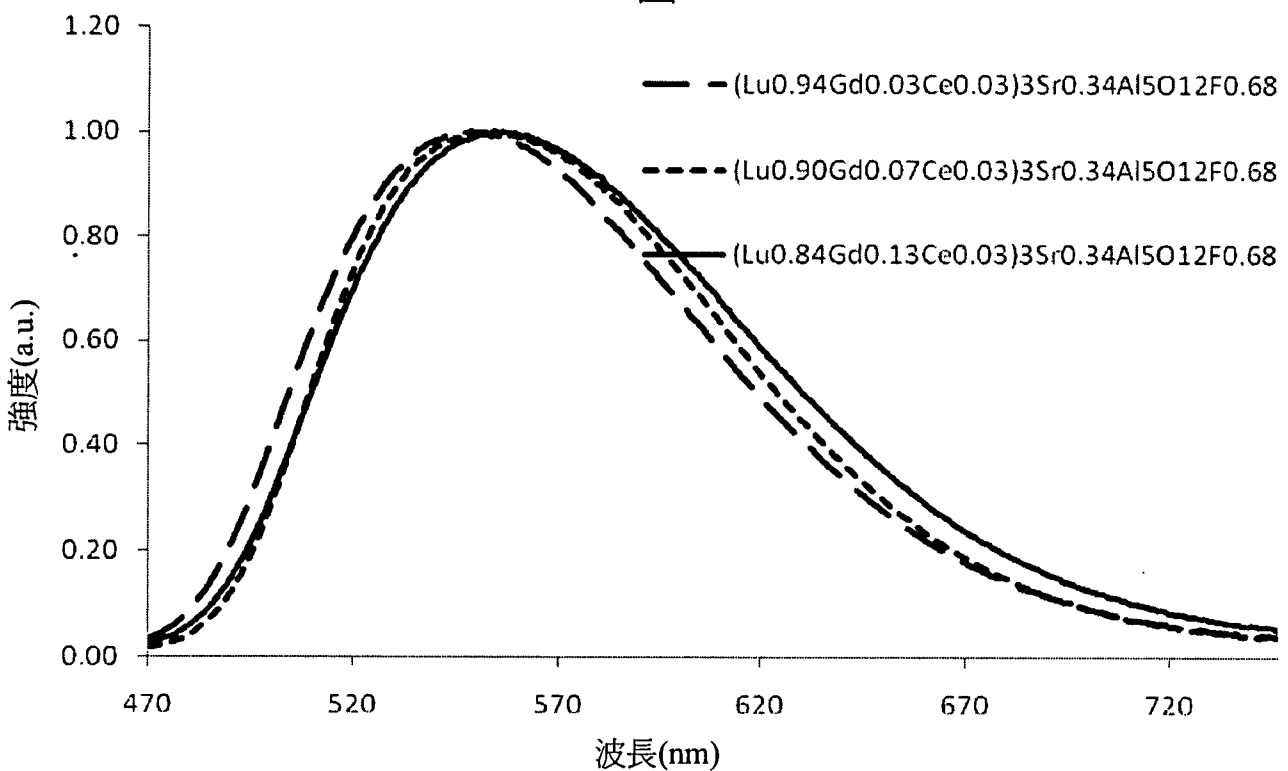
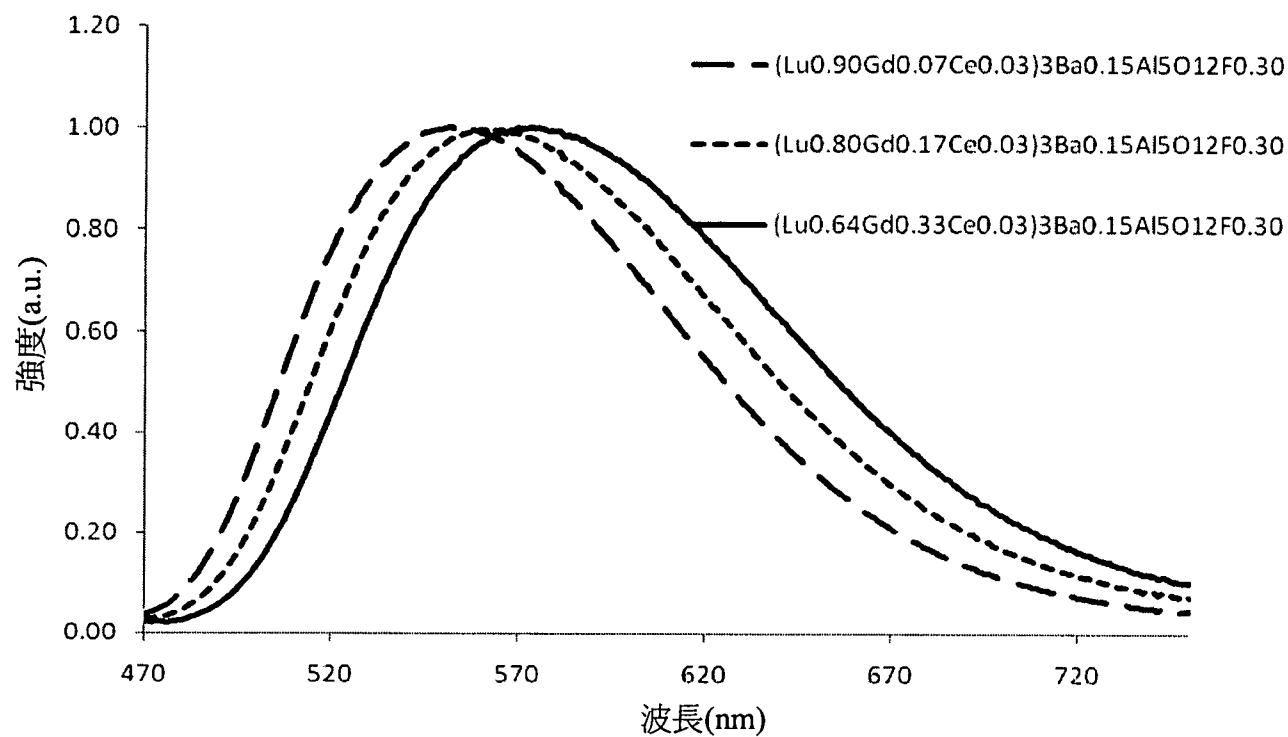


圖 15



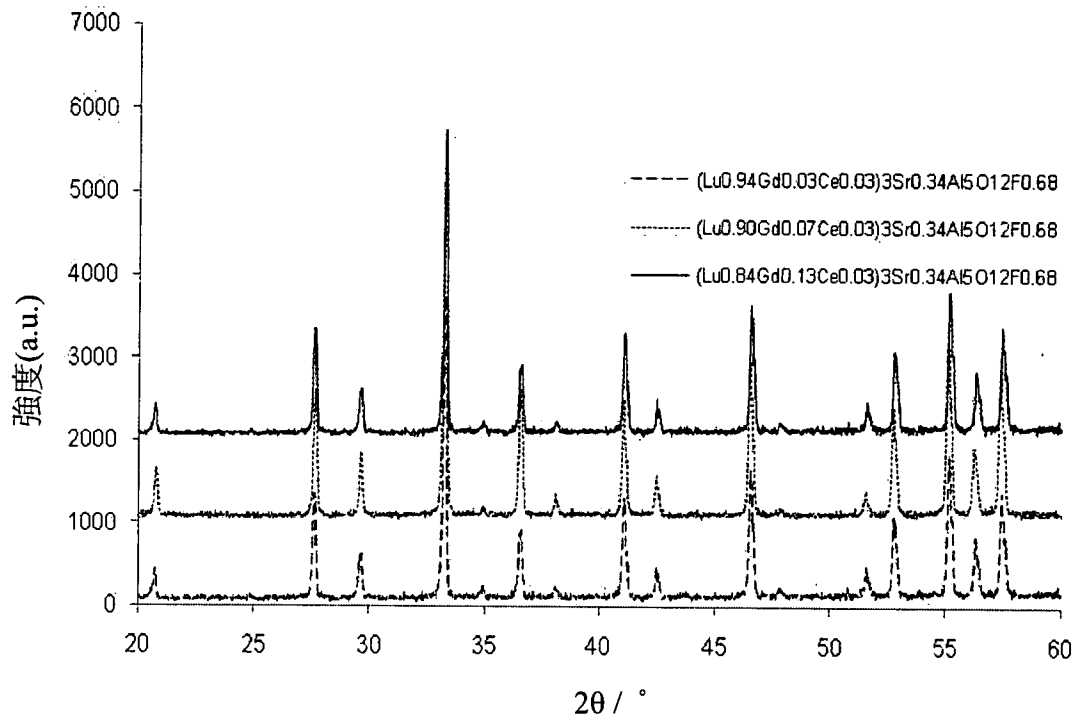


圖 17A

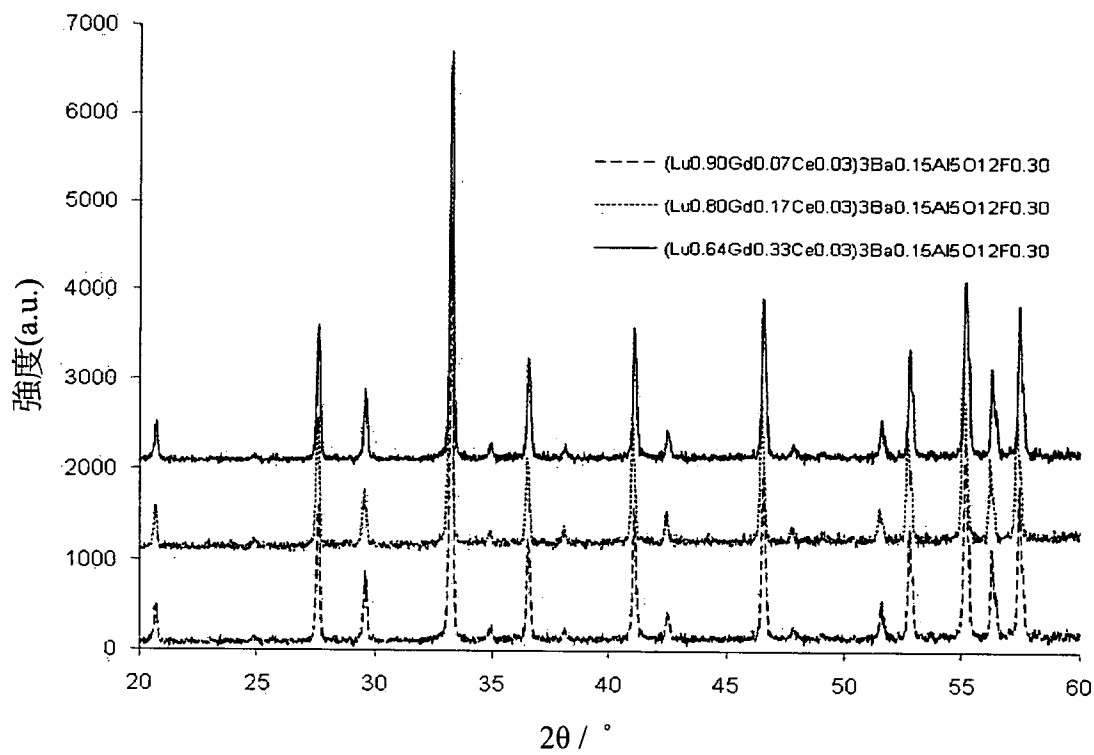


圖 17B

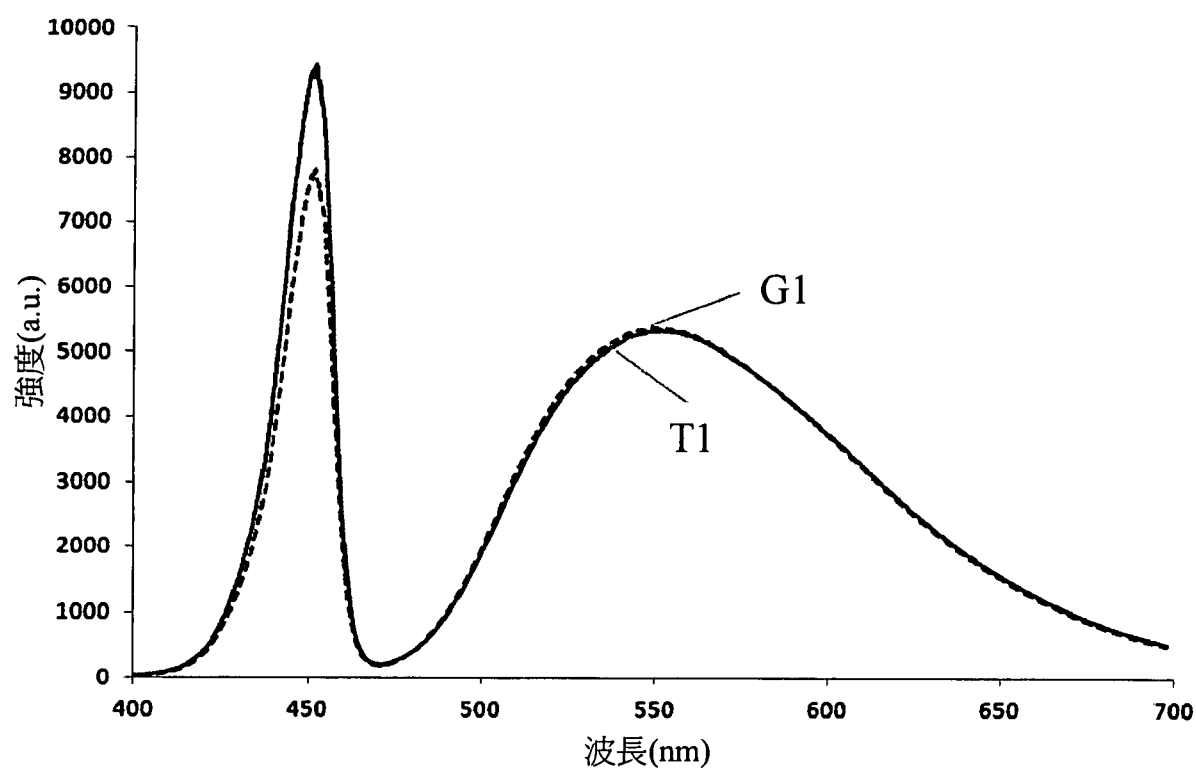


圖 18

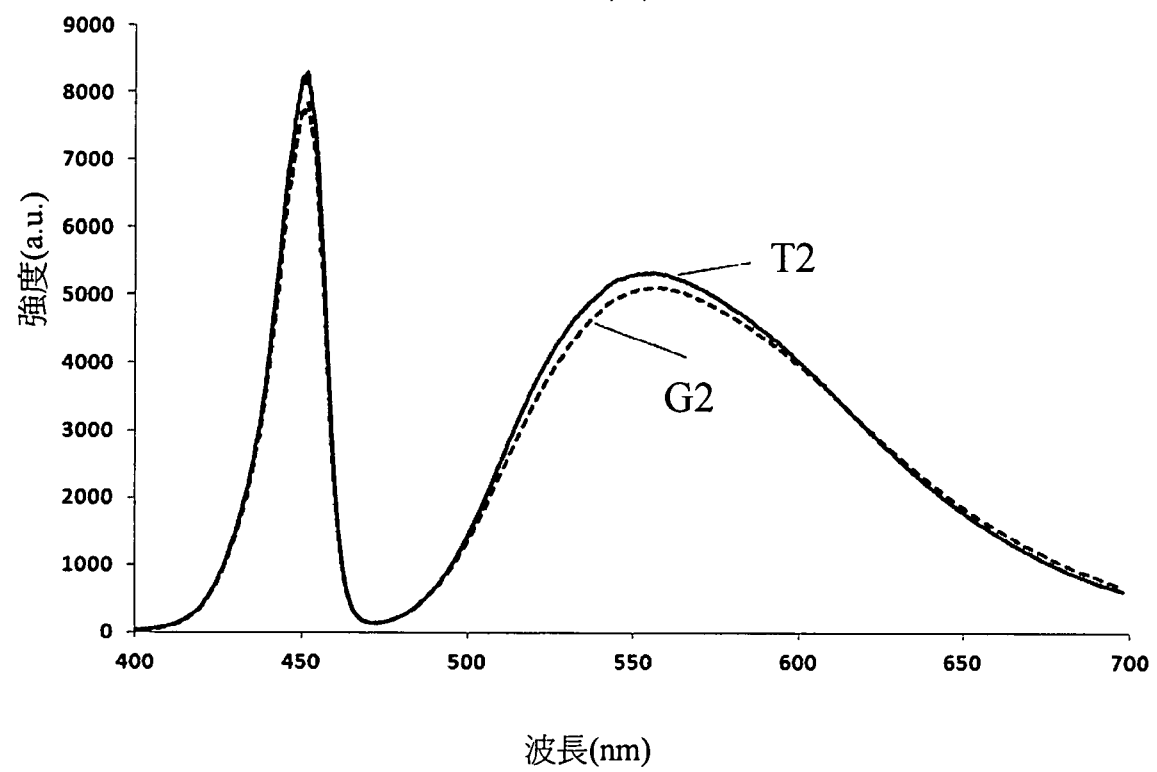


圖 19

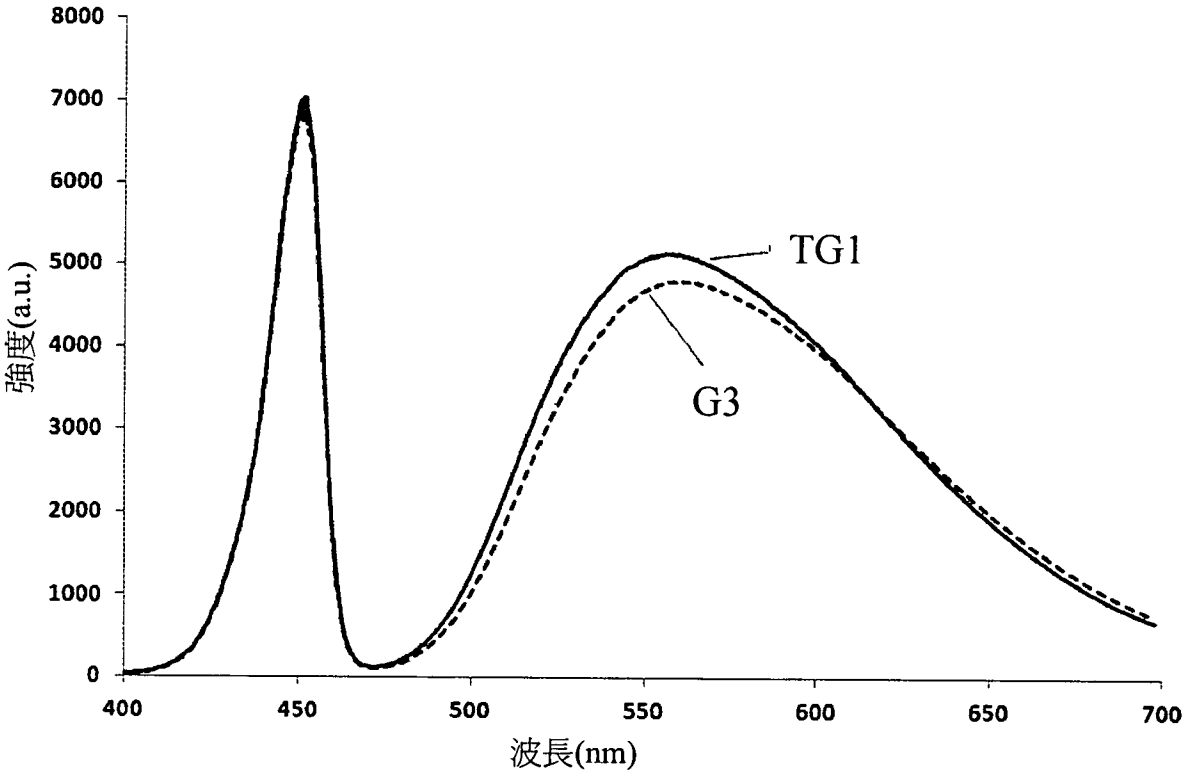


圖 20

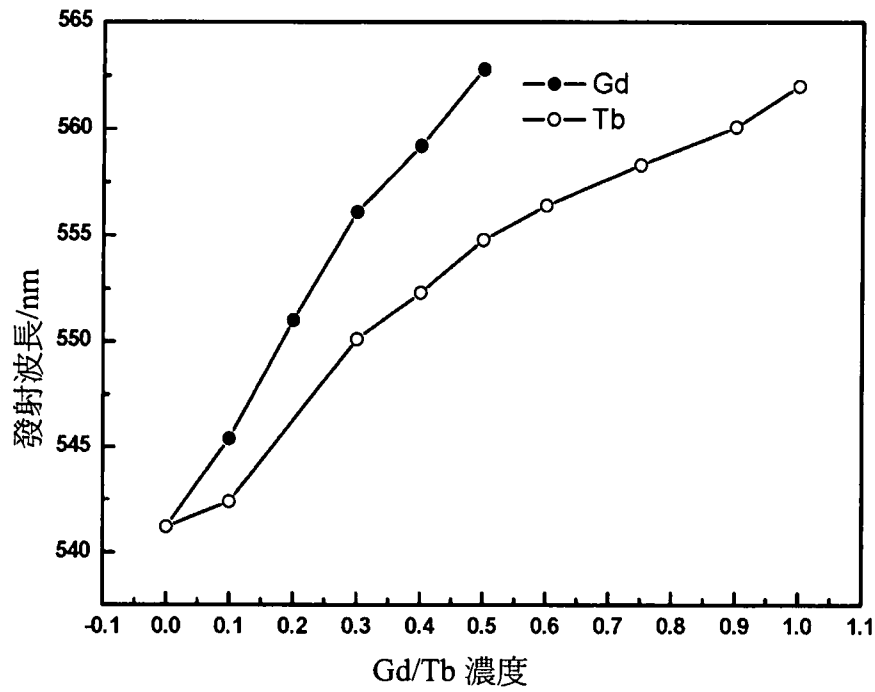


圖 21

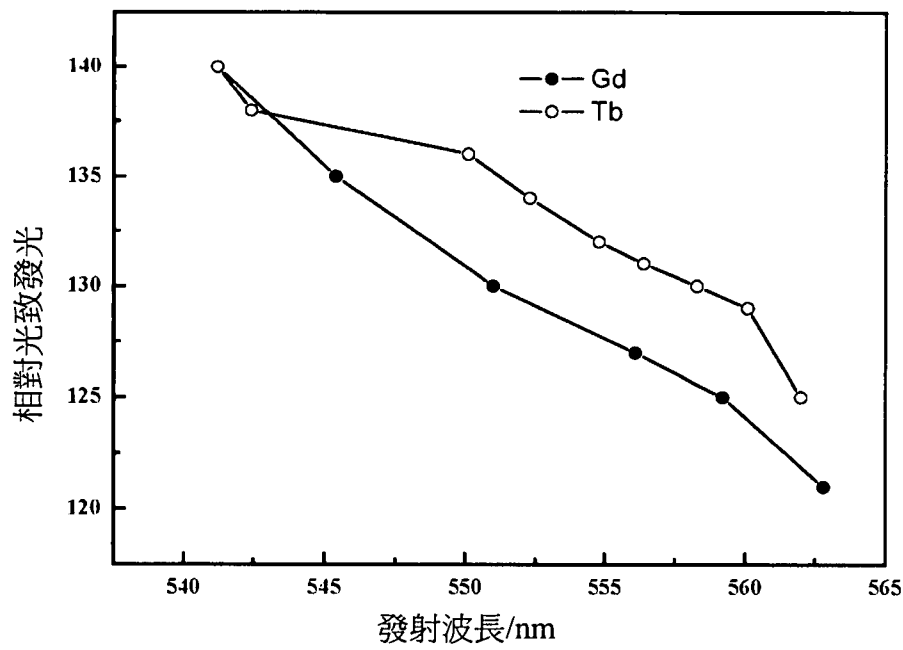


圖 22

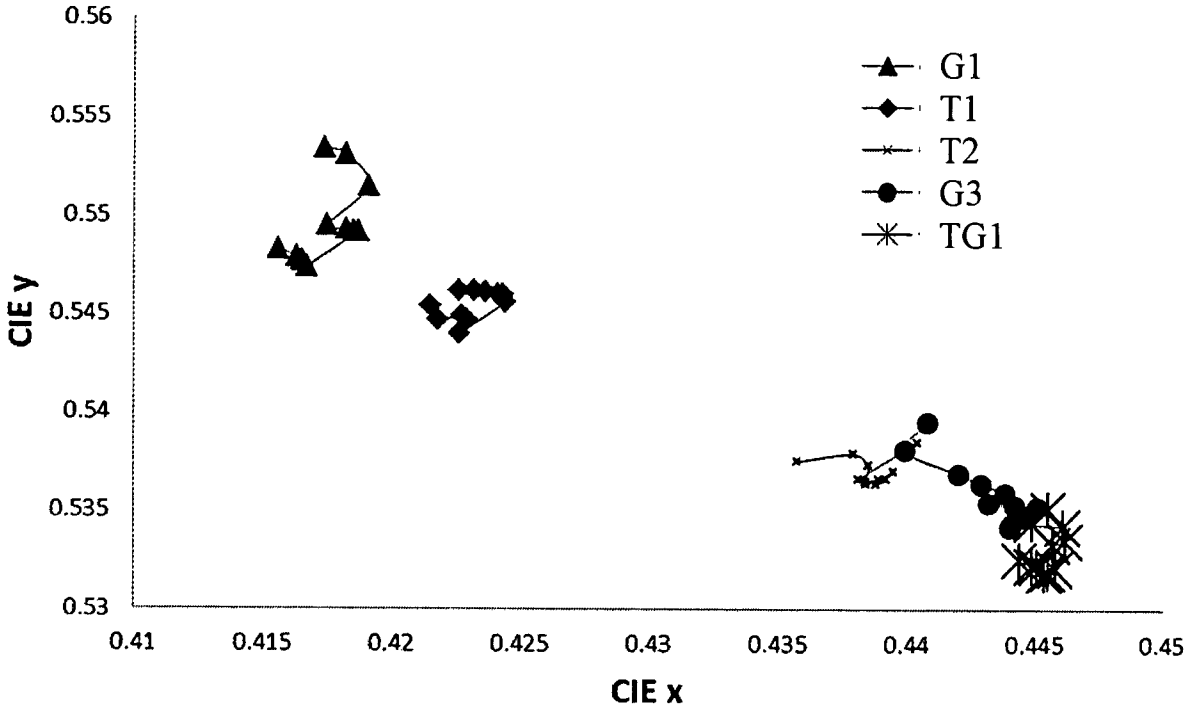


圖 23